



FeO-SiO₂系スラグ粉末の被還元性に及ぼす CaO添加の影響

中里 英樹*・米澤 俊也*²・碓井 建夫*

Effect of CaO Addition on the Reducibility of FeO-SiO₂ Based Slag Powder

Hideki ONO-NAKAZATO, Toshinari YONEZAWA and Tateso USUI

Synopsis : Recently, it is strongly desired to lower slag content of iron ore sinter. In the sintering of the low slag ratio, one of the problems is the decrease of melt, which is needed to agglomerate the iron ores. As one of the methods to solve the problem, the use of silicate melt mainly composed of Fe_xO-SiO₂ is considered. However, the reducibility of the sinter tends to become worse by increasing Fe_xO content. In the present study, the method is examined to improve the reducibility by adding CaO in the silicate melt and by precipitating the mineral phases composed of CaO and SiO₂. In the examination, it is important to know the reducibility of Fe_xO in CaO-SiO₂-Fe_xO slag. The hydrogen reduction rate of Fe_xO in the formed slag and the precipitated phases by the addition of CaO to Fe_xO-SiO₂ melt at 1573K was measured at 1173K; the effect of CaO on the reducibility of Fe_xO in CaO-SiO₂-Fe_xO slag has been investigated. From the results, it is found that the composition of the equilibrated slag at 1573K largely affects the reducibility of the slag at 1173K. The reducibility is improved by the precipitation of 2CaO·SiO₂ after CaO addition. The reducibility of both 2FeO·SiO₂ and CaO·FeO·SiO₂ are very low. Accordingly, it is important to prevent the formation of 2FeO·SiO₂ and CaO·FeO·SiO₂ to attain the higher final fractional reduction. The reducibility of the slag containing 5 mass% Al₂O₃ is a little better than that of the Al₂O₃-free slag, and the dependence of the reducibility on slag composition shows the same tendency as that of the Al₂O₃-free slag.

Key words : ironmaking; slag volume; reducibility; iron ore sinter; iron oxide; 2FeO·SiO₂; CaO·FeO·SiO₂.

1. 緒言

近年の原料事情から豪州産の高SiO₂、高Al₂O₃鉄鉱石を積極的に利用する必要がある一方、高炉スラグ需要の低迷や高炉内通気性の改善から焼結鉱のスラグ量低減の要求が強い。低スラグ比における焼結では、融液量低下によって塊成化が十分に進行せず、その対策の一つとして、酸化鉄-SiO₂系を主体としたシリケート融液により融液量を確保し、塊成化する方法が考えられる¹⁾。しかしながら一般に、FeO成分の利用(高FeO化)は、歩留や強度を維持するのに効果的である一方、微細気孔減少につながり、被還元性が大幅に低下することが知られている²⁾。そこで、例えば高FeOによる低スラグ化と高結晶水鉱石配合増による微細気孔の確保を組み合わせ、被還元性の低下をミニマムにする方法などが模索されている。このとき、CaO-SiO₂-Fe_xO系スラグ中Fe_xOの被還元性を把握することが重要となる。以前に、CaO-SiO₂-Fe_xO系スラグから生成する化合物の中で、2FeO·SiO₂およびCaO·FeO·SiO₂のH₂還元反応速度を測定し、これらの化合物は還元の化学反応速度定数が非常に小さく、還元が非常に困難であることを明らかにした³⁾。本研究では、融液をシリケート系スラグに

より確保し、それをCaOと反応させCaO-SiO₂系鉱物相を析出させることによって2FeO·SiO₂、CaO·FeO·SiO₂等の難還元性鉱物の生成を回避し、被還元性を改善する方法について検討するため、Fe_xO-SiO₂系融液にCaOを添加した際に生じるスラグ、析出相のH₂還元反応速度を測定し、その被還元性に及ぼすCaO添加の影響を調べた。また、Al₂O₃の生産率や成品歩留、焼結鉱品質などへの悪影響が数多く報告されており⁴⁾、Al₂O₃比が高い豪州産鉄石を積極的に利用する上では、その被還元性に及ぼすAl₂O₃の影響を把握することも重要である。そこで、Al₂O₃を5 mass%添加したCaO-SiO₂-Fe_xO系スラグについて同様の実験を行い、被還元性に及ぼすAl₂O₃の影響について調べた。

2. 実験方法

実験を行ったスラグ組成をTable 1に示す。Table 1の各組成を、Fig. 1に示すFe飽和CaO-SiO₂-Fe_xO状態図^{5,6)}の1573Kにおける等温断面図上にプロットした。実験は2FeO·SiO₂の組成と、2FeO·SiO₂にCaOを添加した組成であるNo. 1~3(1573Kにおいて均一液相領域)およびNo.

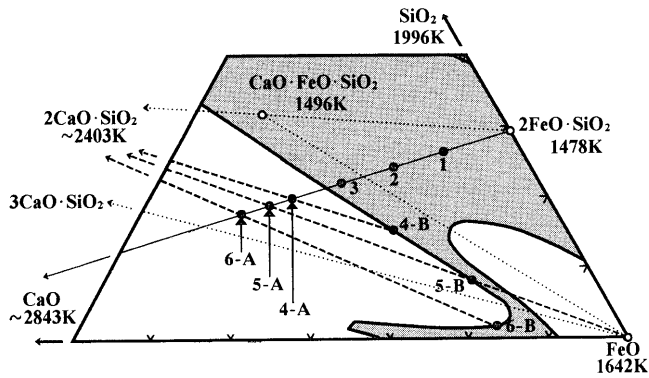
平成14年9月4日受付 平成14年12月6日受理 (Received on Sep. 4, 2002; Accepted on Dec. 6, 2002)

* 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565-0871)

*2 大阪大学大学院生 (現: ダイハツ工業(株))(Graduate Student, Osaka University, now Daihatsu Motor Co., Ltd.)

Table 1. The chemical compositions of CaO-SiO₂-Fe_xO slag samples.

Sample	(mass%)		
	CaO	SiO ₂	Fe _x O
2FeO·SiO ₂	—	29.5	70.5
No.1	10.0	26.5	63.5
No.2	17.5	24.3	58.2
No.3	25.0	22.1	52.9
No.4-A	32.5	19.9	47.6
No.5-A	35.5	19.0	45.5
No.6-A	40.0	17.7	42.3
No.4-B	21.8	15.3	62.9
No.5-B	15.5	8.2	76.3
No.6-B	15.5	1.7	82.8

Fig. 1. The experimental compositions plotted on the isothermal section of CaO-SiO₂-Fe_xO phase diagram equilibrated with Fe at 1573K.

4-A~6-A (1573Kにおいて固液共存領域)で行った。また Fig. 1 に示すように、No. 4-A~6-A に対して、それぞれ 1573K における状態図上の液相組成 (No. 4-B~6-B) においても実験を行い、それらの還元挙動を比較した。さらに Al₂O₃ を 5 mass% 添加したスラグについて、実験を行ったスラグ組成を Table 2 に示す。

これらの試料は以下のようにして作製した。Fe₂O₃ (純度 99% 以上)、電解鉄粉、SiO₂ (JIS 試薬特級) を 2FeO·SiO₂ の組成になるよう秤量、混合して、鉄るつぼに入れ、1573K, Ar 雰囲気の中で 30 min 以上保持した。その後 CaO (粒度 0.3~1.0 mm) を添加し、所定時間保持後に炉内から試料を取り出し Ar を吹きつけながらるつぼ側面からの水冷により試料を急冷した。CaO 添加後の保持時間は No. 4-A の実験を 1~15 min の範囲で保持時間を変化させて行い、還元挙動に変化がみられなくなる 15 min とした。No. 4-B, 5-B, 6-B の試料は鉄るつぼに Fe₂O₃、電解鉄粉、SiO₂、CaO を所定量混合し、1573K, Ar 雰囲気の中で 30 min 以上保持した後、上記と同様の方法で試料を急冷した。

それらのスラグ試料 30 g を 150 μm 以下に粉碎し、ムライト製反応管 (外径 25 mm, 内径 20 mm, 高さ 1000 mm)

Table 2. The chemical compositions of CaO-SiO₂-Fe_xO-Al₂O₃ slag samples.

Sample	(mass%)			
	CaO	SiO ₂	Fe _x O	Al ₂ O ₃
No.1'	9.5	25.2	60.3	5.0
No.2'	16.6	23.1	55.3	5.0
No.3'	23.7	21.0	50.3	5.0
No.4'	30.9	18.9	45.2	5.0
No.5'	33.7	18.1	43.2	5.0
No.6'	38.0	16.8	40.2	5.0

に充填した。粉末充填層は円柱状で高さ約 50 mm である。Ar 雰囲気中で 1173K に昇温し、温度が一定となった後、Ar ガスを H₂ ガスに切り替え、反応管内に流量 180 cm³/min (s.t.p.) で導入し還元実験を開始した。実験開始後、反応管から排出される H₂ と H₂O の混合ガスは、リボンヒーターにより 393K に加熱された銅パイプ中を流れ、捕集管の直前でガス中の水蒸気を冷却して水とし、捕集した。さらに排出ガスを硫酸の入ったガス洗浄瓶の中に通すことにより水分を 2 次捕集し、その捕集量は硫酸の重量変化から求めた。捕集された水の合計から、試料中酸化鉄の還元量を計算により求めた。また、還元前試料スラグ中金属鉄の含有量および鉄の 2 価、3 価比を調べるため、スラグ中全 Fe 量を誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析、金属 Fe を Br メタノール溶解-EDTA 滴定法、FeO をニクロム酸カリウム滴定法により分析した。

3. 結果と考察

3.1 CaO-SiO₂-Fe_xO 系スラグの被還元性

本研究では、焼結の際にシリケート系スラグ融液が生じた場合に、そのまま凝固する場合とその融液を CaO と反応させ、CaO-SiO₂ 系鉱物相を析出させた場合において、その凝固スラグ、析出相の被還元性の変化について検討する。そこで 1573K において Fe_xO-SiO₂ 系融液に CaO を添加した際に生じるスラグ、析出相の 1173K における被還元性を調べる実験を行った。以前に、1573K における CaO-SiO₂-Fe_xO 系均一スラグ融液を凝固させ、1173K における被還元性を調べた際、スラグは 1173K における平衡相である 2FeO·SiO₂、CaO·FeO·SiO₂ および FeO からなることを確認した⁷⁾。本研究では、1573K において固液共存組成を有するスラグについての実験が中心となるが、その被還元性から、1173K において実験中試料に存在する相について考察した。

1573K において作成した、2FeO·SiO₂ および 2FeO·SiO₂ に CaO を添加した試料 (No. 1~3, 4-A~6-A) の 1173K における還元挙動を Fig. 2 に示す。横軸 n_g/n_{Fe}^0 は充填層内全鉄モル数に対する導入 H₂ ガスの累積モル数の比であり、以下の式で表される。

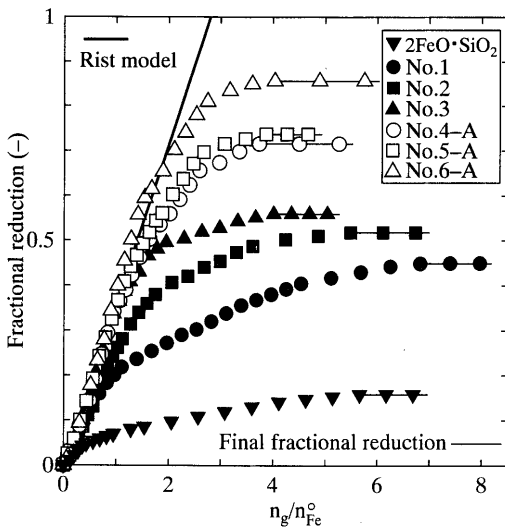


Fig. 2. Hydrogen reduction behavior of the CaO added samples of 2FeO·SiO₂ at 1173K.

$$\frac{n_g}{n_{Fe}^0} = \frac{P_{H_2} \cdot \bar{V} \times t}{RT} \times \frac{M_{Fe}}{w_{Fe}} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 M_{Fe} :鉄の原子量 (g), P_{H_2} :水素ガス分圧 (atm), R :気体定数 [82.1 (cm³·atm/K·mol)], T :気体温度 (K), t :還元時間 (s), \bar{V} :ガス流量 (cm³/s (s.t.p.)), w_{Fe} :充填試料中Feの質量 (g)である。したがって、一定流量では時間に比例する値をとる。また Fig. 2 中の直線は反応速度無限大を仮定した固定層に対するリストモデル^{8,9)}に基づく線であり、反応がFe₃O/Fe界面でのみ起こり、界面の進行とともに反応が進むときの還元挙動を表す。還元反応速度が十分に大きい場合、還元率の実測値はこの線に一致し、反応速度が小さい場合、この線から遅れる¹⁰⁾。したがって、この線から遅れ始める時間で、被還元性を評価することができる。Fig. 2 から、CaO添加により被還元性が良くなり、その効果は 2FeO·SiO₂ にCaOを添加した場合 (2FeO·SiO₂→No. 1) と、スラグ組成が液相領域から固液共存領域になるとき (No. 3→No. 4-A) に特に大きいことがわかる。

次に、2FeO·SiO₂ に固液共存組成になる (2CaO·SiO₂ が析出する) まで、CaOを添加した試料 (No. 4-A~6-A) と、それらの試料に対して、それぞれ1573Kにおける状態図上の液相組成の試料 (No. 4-B~6-B) との還元挙動の比較を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、いずれの場合も液相のみの試料 (No. 4-B~6-B) の方が若干還元は速い。しかしながら状態図上の液相線の精度などを考慮すると、それぞれの還元挙動はおおよそ等しいと考えられる。このことから、固液共存組成のスラグの1173Kにおける被還元性は、1573Kにおいて2CaO·SiO₂と平衡する液相の組成に依存することがわかる。すなわち、還元実験中の相について、1573Kにおいて生成した2CaO·SiO₂は反応せず非平衡のまま存在し、1573Kにおいて2CaO·SiO₂と共存した液相が1173Kにおける平衡相になっているとおおよそ考えることができる。

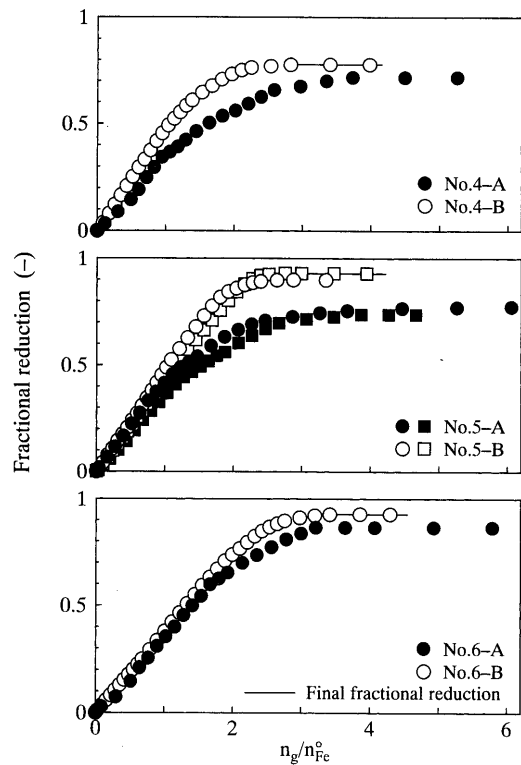


Fig. 3. Hydrogen reduction behavior of the CaO added samples of 2FeO·SiO₂ and the CaO-SiO₂-Fe_xO slag at 1173K.

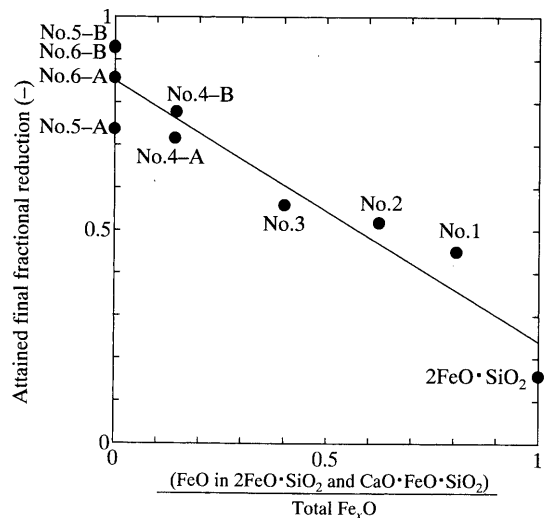


Fig. 4. Dependence of the attained final fractional reductions on the ratio of (FeO in 2FeO·SiO₂ and CaO·FeO·SiO₂) against (Total Fe_xO).

これらの被還元性が変化する要因の一つとして、2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂の生成が挙げられる。すなわちスラグの凝固時に難還元性の2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂が析出すると被還元性が悪化すると考えられる。そこで各試料のスラグ組成から、生成すると考えられる2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂量を計算し、最終到達還元率との関係を調べた結果を Fig. 4 に示す。最終到達還元率は、本測定において約40分間水の生成量に変化がみられなくなったときの還

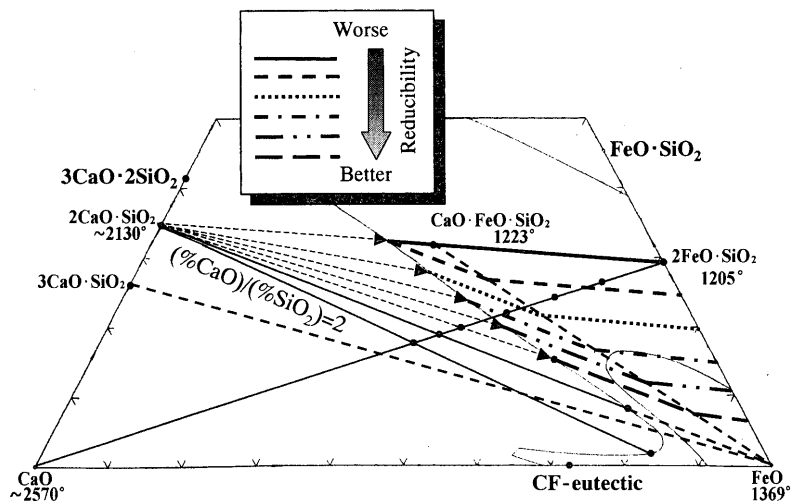


Fig. 5. The reducibility of CaO-SiO₂-Fe_xO slag summarized on the isothermal section of the phase diagram at 1573K.

Table 3. Composition of M.Fe, FeO and Fe₂O₃ and the reducible oxygen content of each sample.

Sample	(mass%)				
	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Reducible oxygen content
No.1	49.6	2.8	53.4	7.6	14.2
No.2	45.3	2.8	49.3	6.0	12.8
No.3	41.5	3.6	41.4	8.2	11.7
No.4-A	37.3	4.1	33.6	10.1	10.5
No.5-A	36.4	4.8	31.2	10.5	10.1
No.6-A	32.6	5.4	21.8	14.7	9.3
No.4-B	49.4	6.3	45.1	11.5	13.5
No.5-B	59.1	6.4	57.9	11.0	16.2
No.6-B	63.8	8.3	58.0	14.9	17.4
2FeO·SiO ₂	54.5	1.1	65.0	4.1	15.7

元率であり、Fig. 2 および3中にそのレベルを示している。No. 5, No. 6 のスラグ組成においては、2CaO·SiO₂ と FeO が共存し、2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂ は生成しないと考えられるが、最終到達還元率は1にはならず、最終到達還元率と 2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂ 量は完全には対応しない。しかしながら Fig. 4 において、2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂ 量が増加するほど最終到達還元率が小さくなる傾向は確認でき、2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂ の生成を防ぐことが被還元性の改善に重要であることがわかる。

以前に 2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂ と FeO を結ぶ擬三元系内で、CaO-SiO₂-Fe_xO系スラグ中 Fe_xO の被還元性を調べ、2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂ の生成割合に応じて被還元性が悪化することを示した⁷⁾。本研究においても、最終到達還元率が難還元の 2FeO·SiO₂ と CaO·FeO·SiO₂ の生成量に依存している。このことと 2FeO·SiO₂ 融液に固液共存組成になるまで CaO を添加した試料 (No. 4-A~6-A) とそのときに平衡する熔融スラグ (No. 4-B~6-B) の被還元性がほぼ等しいことから、1573K で熔融しているスラグの 1173K での平

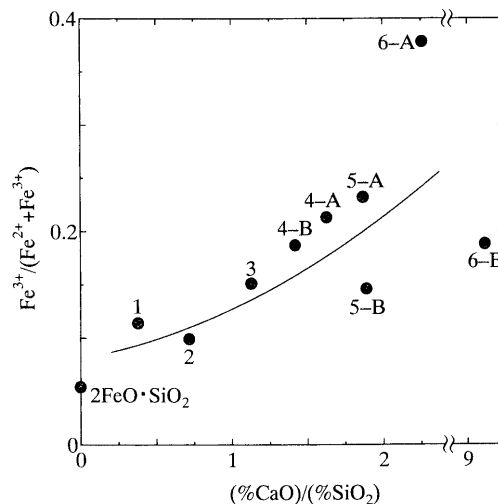


Fig. 6. Relation between the molar ratio of Fe³⁺ to the amount of Fe²⁺+Fe³⁺ and (%CaO)/(%SiO₂) for the samples prepared in the present study.

衡相が被還元性に強い影響を及ぼすことがわかる。このことに基づいて描いた、CaO-SiO₂-Fe_xO 系スラグの被還元性のスラグ組成依存性を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、2FeO·SiO₂ 融液に CaO を添加することにより被還元性が良くなり、またスラグ組成が固液共存領域に入ることにより、被還元性がさらに非常に良くなるのがわかる。

スラグ中酸化鉄の被還元性に影響を及ぼすもう一つの因子として、鉄の 2 価、3 価の影響が考えられる。熔融スラグのガス還元において、2 価の鉄の増大に伴い、還元速度が低下することが知られている¹¹⁻¹⁴⁾。そこで、還元前各試料の Fe, Fe²⁺, Fe³⁺ 分析を行い、スラグ組成による Fe²⁺, Fe³⁺ 変化および鉄の 2 価、3 価の還元挙動への影響を調べた。その分析値を Table 3 に、また Fe³⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺) と (%CaO)/(%SiO₂) の関係を Fig. 6 に示す。CaO の添加 ((%CaO)/(%SiO₂) の上昇) により、Fe³⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺) は増大する傾向がある。また Table 3 から CaO 添加により (Table

1参照), Fe₂O₃が増えるとともに金属Feも増え, FeOが減少していることがわかる。Fig. 7に最終到達還元率, 還元曲線がリストの線からずれるときの還元率, Fe₂O₃のみが還元すると仮定した場合に計算される還元率と (%CaO)/(%SiO₂) の関係を示す。Fe³⁺は (%CaO)/(%SiO₂) の上昇により増大し, ゆえに3価のFeが多いほど最終到達還元率, 還元曲線がリストの線からずれるときの還元率とともに大きくなる。また, 3価のFeのみが還元すると仮定した場合に計算される還元率よりも, 還元曲線がリストの線からずれるときの還元率は大きく, 還元曲線がリストの線からずれる前の段階で2価のFeの一部も還元されていることがわかる。

3.2 Al₂O₃の影響

Al₂O₃を5mass%添加したスラグについて同様の実験を行い, 被還元性に及ぼすAl₂O₃の影響について調べた。1573KにおけるCaO-SiO₂-Fe_xO系の液相線 (Fe平衡^{5,6})とP_{O₂}=1.8×10⁻⁸atm¹⁵) およびCaO-SiO₂-Fe_xOに5mass%Al₂O₃を

添加した場合の液相線¹²) (P_{O₂}=1.8×10⁻⁸atm)をFig. 8に示す。図中No. 1'~6' (Table 2参照)に示すスラグ組成においてH₂還元実験を行った。得られた還元挙動をFig. 9に示す。Al₂O₃なしの場合と同様にCaOの含有量が増大するにつれて被還元性が良くなることがわかる。またAl₂O₃なしの場合との被還元性の比較をFig.10に, 還元曲線がリストの線からずれるときの還元率と (%CaO)/(%SiO₂) の関係をFig.11に示す。Al₂O₃は融液の融点を上昇させ, 成品歩留, 焼結鉱品質などへ悪影響を及ぼすことが報告されている⁴)。本研究においても, 2CaO·SiO₂と平衡する液相の組成がAl₂O₃添加により低FeO側にシフトすることからAl₂O₃は被還元性について悪化要因となる可能性も考えられた。しかしながら, 本実験結果によると被還元性はむしろ少し良くなり, また被還元性のスラグ組成依存性はAl₂O₃なしの場合とほぼ同様の傾向を示すことがわかる。このことから, スラグの被還元性に及ぼす影響に対しては, 5mass%のAl₂O₃は悪影響因子とはならないと考えられる。

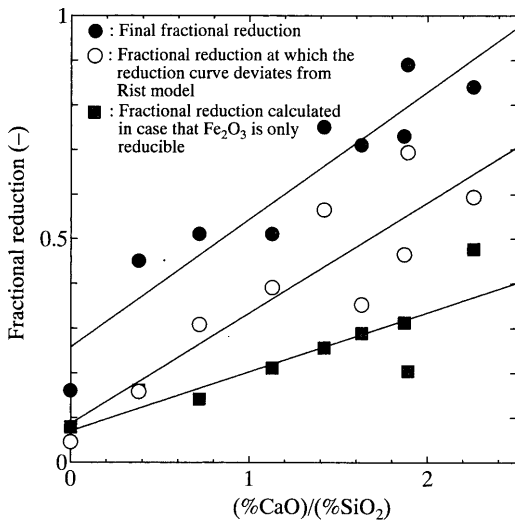


Fig. 7. Relation between three kinds of fractional reductions and (%CaO)/(%SiO₂).

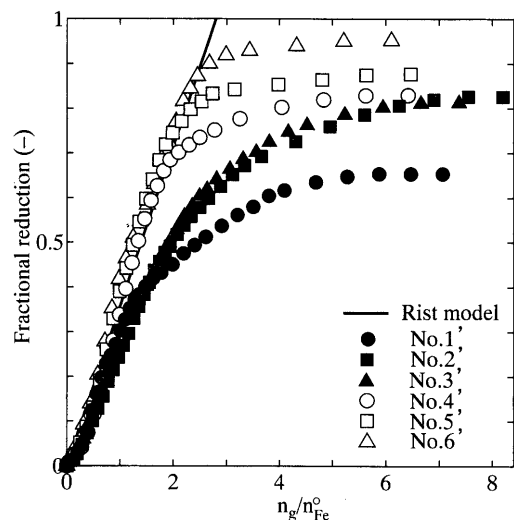


Fig. 9. Hydrogen reduction behavior of the CaO-SiO₂-Fe_xO-5mass%Al₂O₃ slag at 1173K.

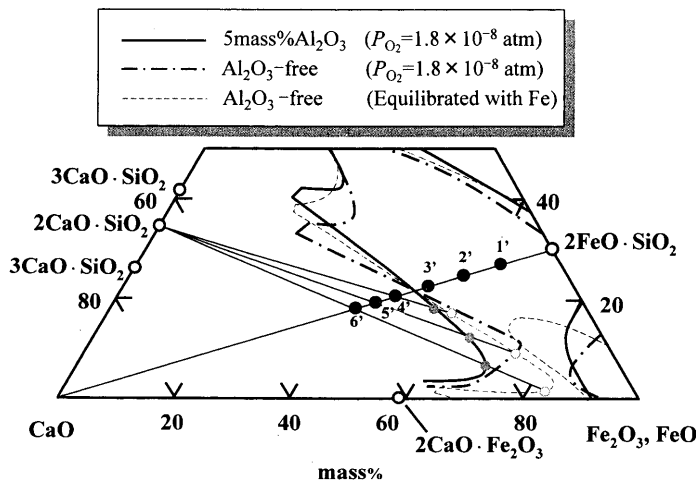


Fig. 8. The variation of liquidus for the CaO-SiO₂-Fe_xO system with the Al₂O₃ addition and the oxygen partial pressure at 1573K.

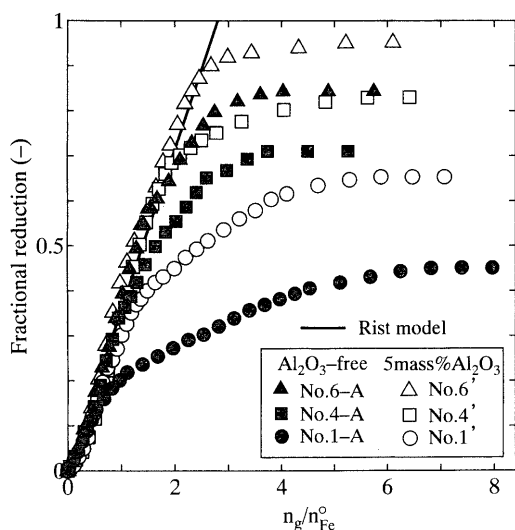


Fig. 10. Difference of hydrogen reduction behavior among several samples with or without Al_2O_3 .

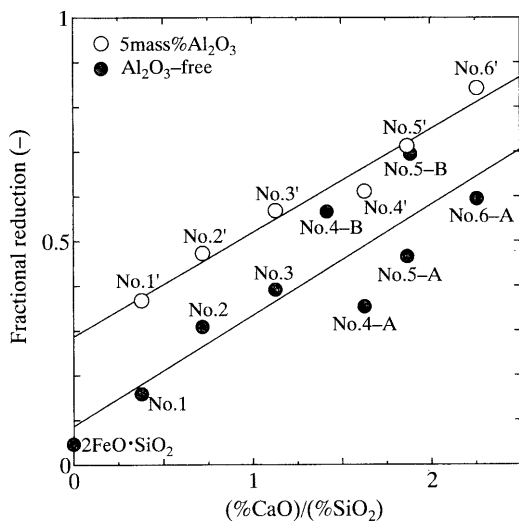


Fig. 11. Dependence of the fractional reduction at which the reduction curve deviates from Rist model on $(\%CaO)/(\%SiO_2)$.

4. 結論

1573Kにおいて Fe_xO-SiO_2 系融液に CaO を添加した際に生じるスラグ、析出相の 1173K における被還元性について調べるため、 $CaO-SiO_2-Fe_xO(-Al_2O_3)$ 系スラグ粉末の H_2 還元を 1173K において行い、以下の結論を得た。

(1) Fe_xO-SiO_2 系融液に CaO を添加することにより被

還元性が良くなる。その効果はスラグ組成が液相領域から固液共存領域になるとき、すなわち $2CaO \cdot SiO_2$ が析出する量の CaO を添加したとき、非常に大きい。

(2) 1573K で溶融しているスラグの 1173K での平衡相が被還元性に影響を及ぼし、最終到達還元率の向上には難還元性の化合物である $2FeO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$ の生成を防ぐことが重要である。

(3) CaO 添加によりスラグ中の Fe^{2+} が Fe^{3+} になり、また同時に金属 Fe が増え、スラグ中の全被還元酸素量は変わらない。 Fe^{2+} が Fe^{3+} になることが被還元性が良くなる要因の一つであると考えられるが Fe^{2+} の一部も同時に還元される。

(4) Al_2O_3 を 5 mass% 含む融液について、 Al_2O_3 の存在により被還元性は少し良くなり、また被還元性のスラグ組成依存性は Al_2O_3 なしの場合と同様の傾向を示す。

生石灰を提供いただいた新見化学工業 (株) に感謝いたします。

文 献

- 1) 葛西栄輝：多孔質メソモザイク組織焼結への展開、難焼結性鉄鉱石の塊成化プロセス工学調査研究会編、日本鉄鋼協会、東京、(2001)、39.
- 2) 稲角忠弘：焼結鉄、日本鉄鋼協会、東京、(2000)、111.
- 3) H.Ono-Nakazato, Y.Tsubone, Y.Takaki and T.Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 320.
- 4) Y.Hosotani, N.Konno, S.Kabuto, M.Kitamura and T.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 347.
- 5) E.F.Osborn and A.Muan: Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, plate 7, American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation, Columbus, OH, (1960), 204.
- 6) A.Muan and E.F.Osborn: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, (1965), 112.
- 7) 碓井建夫、小野英樹：Advanced Approach to Intelligent Agglomeration—新たな鉄石接合技術へのプロローグ—、日本鉄鋼協会、東京、(1999)、146.
- 8) A.Rist and G.Bonnivard: *Rev. Métall. Cah. Inf. Tech.*, **60** (1963), 23.
- 9) A.Rist and G.Bonnivard: *Rev. Métall. Cah. Inf. Tech.*, **63** (1966), 197; 296.
- 10) H.Ono-Nakazato, Y.Tsubone and T.Usui: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 482.
- 11) Y.Sasaki, S.Hara, D.R.Gaskell and G.R.Belton: *Metall. Trans. B*, **15B** (1984), 563.
- 12) T.Nagasaka, Y.Iguchi and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 74.
- 13) M.Mori, K.Morita and N.Sano: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 624.
- 14) T.Nagasaka, M.Hino and S.Ban-ya: *Metall. Mater. Trans. B*, **31B** (2000), 945.
- 15) 月橋文孝：多孔質メソモザイク組織焼結への展開、難焼結性鉄鉱石の塊成化プロセス工学調査研究会編、日本鉄鋼協会、東京、(2001)、49.