

CaO-SiO₂-Fe_tO系スラグを含有する酸化鉄の被還元性に及ぼすスラグ組成ならびに含有量の影響

中里 英樹*・岡田 浩二*²・碓井 建夫*

Effects of Slag Content and Composition on the Reducibility of Iron Oxide Including CaO-SiO₂-Fe_tO Slag

Hideki ONO-NAKAZATO, Kouji OKADA and Tateshi USUI

Synopsis : In the sintering with lower slag ratio, the melt quantity decreases, and the agglomeration do not progress sufficiently. It is necessary to secure the melt quantity by silicate melt mainly composed of Fe_xO-SiO₂ system and to control ideally the composition and the generation place of the melt. In the present study, iron ore sinter is simulated by an iron oxide pellet added with (CaO)-SiO₂-Fe_tO slag particles, and the effects of the slag content, the composition, the holding time at 1573K and the slag particle size on the hydrogen reduction behavior of the iron oxide pellet including (CaO)-SiO₂-Fe_tO slag particles have been investigated at 1173K. In the initial stage of reduction, the fractional reduction is higher when the slag content is higher. With proceeding the reduction, the fractional reduction of the sample with the higher slag content becomes lower than the sample with the lower slag content. The reduction rate decreases with the increase of the slag content. The ratio of the pore area with over 100 μm pore size increases with the increase of slag content. On the other hand, the final fractional reduction decreases with the increase of the slag content. From this fact, it is considered that the microporosity under 100 μm is related to the reducibility and becomes an influential factor. On the slag composition, the final fractional reduction of the pellet including Fe_tO-SiO₂ slag is better. This is because that the silicate slag is difficult to permeate nor block up the pore.

Key words : ironmaking; iron ore sinter; reducibility; iron oxide; pore; permeation.

1. 緒言

日本の鉄鋼業における近年の原料事情から、豪州産の高結晶水鉄鉱石の使用量が年々増加している。その中でも、とりわけ、高Al₂O₃、高SiO₂なピソライト鉱石から、粉鉱率が高いマラマンバ鉱石の輸入量が増加傾向にある。一般に褐鉄鉱の使用量が増大すると、強度が小さいため塊鉱石の収率が悪く、焼結鉱の比率が増加していく^{1,2)}。その結果、高炉スラグ比の増加を避けるために、焼結鉱の低スラグ化が要求される。焼結鉱の低スラグ化が実現できれば、①低スラグ化による被還元性の向上や高炉操業の安定化、②高炉スラグボリュームの低減によるスラグ処理費用の低減、③副原料コストの削減³⁾などのメリットが期待できる。そこで、ピソライト鉱石よりも脈石成分の少ないマラマンバ鉱石を用いた低スラグ焼結法の確立が望まれる。一般に、低スラグ比における焼結では、融液量が減少し、塊成化が十分に進行しない。そこで、Fe_xO-SiO₂系を主体としたシリケート系融液による融液量の確保³⁾や、融液の組成や生成箇所について理想的な制御が必要である。Fe_xO成分の利用（高Fe_xO化）は、焼結鉱の歩留や強度を維持するの

に効果的であるが、微細気孔の減少につながり被還元性が大幅に低下する⁴⁾といわれている。一方、高結晶水鉄鉱石の配合を増加した場合、微細気孔の増加から、被還元性の向上が期待できる。

以上のことをふまえ、本研究では、(CaO)-SiO₂-Fe_tO系スラグ粒を酸化鉄ペレットに添加することにより、焼結鉱を模擬した還元実験を行った。すなわち、(CaO)-SiO₂-Fe_tO系スラグを含有する酸化鉄の被還元性に及ぼすスラグ組成ならびに含有量の影響を調査した。

2. 実験方法

焼結層内の温度分布と化学組成分布⁵⁾、また、Fe-O系状態図⁶⁾から、実験条件をP_{O₂}（酸素分圧）=1.8×10⁻⁶ atm、H.T.（溶融スラグ生成時の保持温度）=1573Kと決定した。酸化鉄ペレットに含有されるスラグの組成をTable 1ならびにFig. 1に示す。Fig. 1は1573K、P_{O₂} 1.8×10⁻⁶ atmにおけるCaO-SiO₂-Fe_tO系状態図⁷⁾の等温断面図であり、CaO-SiO₂-Fe_tO系スラグの被還元性を要約して示している⁸⁾。スラグ組成は1573Kにおける液相線上にあり、Fe_tO-

原著論文：ISIJ Int., Vol. 45 (2005), No. 4, pp. 569-573

平成18年3月30日受付 平成18年5月17日受理 (Received on Mar. 30, 2006; Accepted on May 17, 2006; originally published in ISIJ Int., Vol. 45, 2005, No. 4, pp. 569-573)

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

*² 大阪大学大学院生 (現：JFEスチール (株)) (Graduate Student, Osaka University, now JFE Steel Corporation)

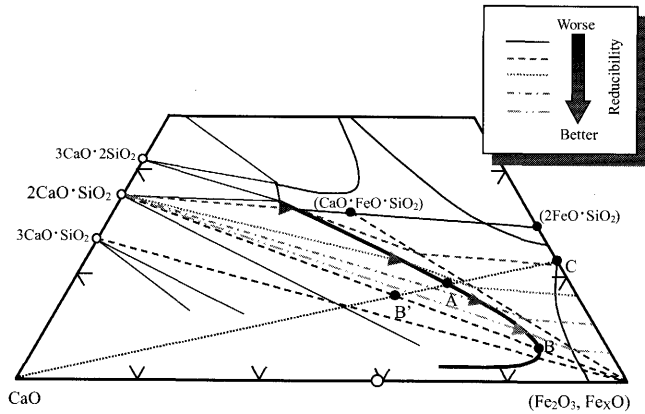


Fig. 1. The reducibility of CaO-SiO₂-Fe₂O slag summarized on the isothermal section of the phase diagram at 1573K and $P_{O_2}=1.8 \times 10^{-6}$ atm.

Table 1. The chemical compositions of (CaO)-SiO₂-Fe₂O slag included in the Fe₂O₃ pellet.

Slag	(mass%)		
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O
A	20.5	18.3	61.2
B	11.2	6.1	82.7
C	—	23.4	76.6

SiO₂系スラグであるC点、C点にCaOを添加した組成であるA点とB'点に対して状態図上の液相組成であるB点の3点とした。これらのスラグ試料は以下のようにして作製した。あらかじめ作製したFe_xO (125 μm以下)、試薬Fe₂O₃、SiO₂とCaOをTable 1に示す所定の質量比で混合し、エタノールを添加してペレットを作製した。1573K、 $P_{O_2}=2.1 \times 10^{-3}$ atm⁹⁾または鉄飽和⁸⁾におけるCaO-SiO₂-Fe₂O系の $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ と $(mass\%CaO)/(mass\%SiO_2)$ の関係をFig. 2に示す。Fig. 2より、 $(mass\%CaO)/(mass\%SiO_2)$ の増加に伴い $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ の値は増加するが、本研究では、1573K、 $P_{O_2}=1.8 \times 10^{-6}$ atmにおけるFe-O二元系での $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ の値0.67⁶⁾を参照し、スラグ試料を作成する際、Fe₂O₃とFe_xOの混合比はFe₂O₃:Fe_xO=65:35で固定した。作製したペレット試料を433Kで1日乾燥させ、アルミナ入るつぼに入れて1273K、Arガス雰囲気中で3h焼成した。この試料を粉碎し、粒径0.3~1.0mmまたは1.0~1.7mmに整粒した。このスラグ粒を母相Fe₂O₃に対して所定の割合(0, 1, 3, 5 mass%)でそれぞれ混合し、エタノールを添加してペレットを作製した。このペレットを433Kで1日乾燥させ、実験用の試料とした。Fig. 3に実験装置の概略を示す。試料は約4g、ペレット直径約1.1cmとし、電気抵抗炉で熱天秤を用いて実験を行った。試料の質量を電子天秤で測定した後、白金チェーンに吊るし、Arガス雰囲気中で1573Kまで昇温して、10分または60分間保持して含有スラグを熔融させた。その後、1173Kに降温してArガスを止め、H₂ガスを流量 1.67×10^{-6} m³/s (s.t.p.)で炉内に流して還元を開始した。還元による試料の質量変化を記録し

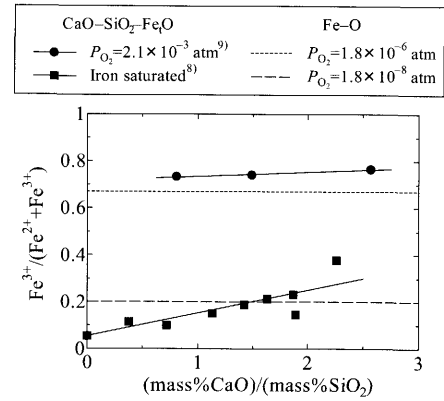


Fig. 2. Relation between $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ and $(mass\%CaO)/(mass\%SiO_2)$ at 1573K.

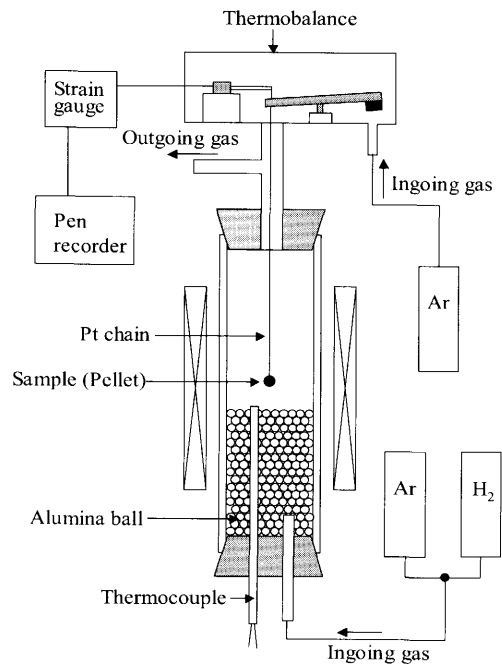


Fig. 3. Schematic cross section of experimental apparatus.

た。還元終了後、Ar気流中で試料を冷却した。実験終了後の試料は、表面を観察した後、レーザー顕微鏡を用いて断面観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 試料の表面および断面観察

Fig. 4に、スラグBを含む試料の還元後の表面の様子を示す。還元後の試料にはクラックがあり、スラグ含有量、高温(1573K)保持時間、スラグ粒径の増加に伴いクラックが増大する傾向がみられる。およそ同様なクラックが、スラグA、スラグCを含む試料にもみられた。スラグ粒径に関して、 d_s (スラグ直径) = 0.3~1.0mmよりも、 $d_s=1.0\sim 1.7$ mmのものに、大きなクラックがみられる。その原因として、スラグ径が大きい方が、大きな気孔径を有するマクロ気孔が、熔融スラグの浸透により生じることが考えら

れる。これらのことから、冷却の際の試料の収縮によりスラグ粒の周りに生じる応力^{10,11)}と浸透によるマクロ気孔の形成がクラック発生の大きな影響因子となっていると考えられる。スラグA,スラグB,スラグCをそれぞれ5mass%含む試料(実験条件: $d_s=0.3\sim 1.0$ mm, t_{1573} (1573Kにおける保持時間)=60min)の還元後のレーザー顕微鏡による断面観察結果をFig. 5に示す。図中の白色の部分には還元により生成したFeを、黒い部分は気孔を、灰色の部分には浸

透・残留しているスラグを表している。スラグAとスラグBにおいては、熔融スラグが周辺の気孔内に浸透しているが、気孔全体は閉塞していない様子が観察できる。またスラグが熔融・浸透することにより、もともとスラグが存在していた箇所が新たにマクロ気孔となっている様子がわかる。一方スラグCは、熔融したスラグが周りの気孔にほとんど浸透することなく、塊として残留している様子が観察される。

3・2 CaO-SiO₂-Fe₂O₃系スラグ粒を含んだ酸化鉄ペレットの被還元性

スラグA,スラグB,スラグCを含む酸化鉄ペレット試料(実験条件: $d_s=0.3\sim 1.0$ mm, $t_{1573}=10, 60$ min)の還元挙動を、それぞれFig. 6~8に示す。Fig. 6~8より、スラグ量の増加に伴い被還元性が悪化し、また、1573Kにおける保持時間が長いほうが還元率が低下することがわかる。被還元性の悪化は、熔融スラグの気孔内への浸透によって引き起こされると考えられる。気孔が熔融スラグの浸透によって閉塞されると、還元時にガスの拡散が妨げられ、還元比表面積が減少する。したがって、スラグ量が多く、また保持時間が長いほうが、熔融スラグが十分に気孔に浸透するので被還元性が悪化すると考えられる。 $d_s=0.3\sim 1.0$ mm, $t_{1573}=60$ minの条件における、一定時間(5min, 20min)経過後の還元率に及ぼすスラグ量の影響をFig. 9に示す。還元初期では、スラグ量が多い方が還元率が良好となっているが、これは多くのクラックが試料中に存在する

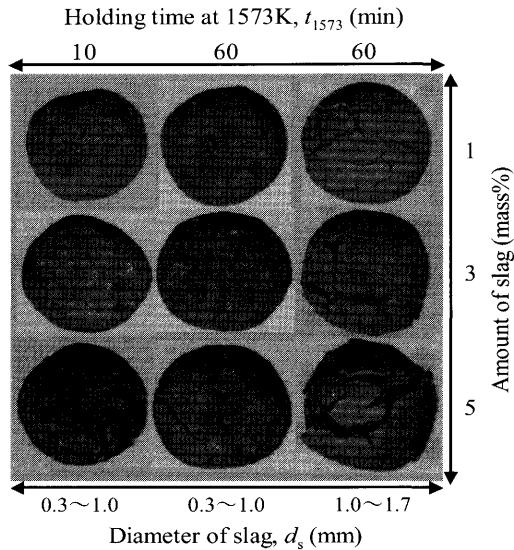


Fig. 4. Shape of the pellets including slag B after reduction.

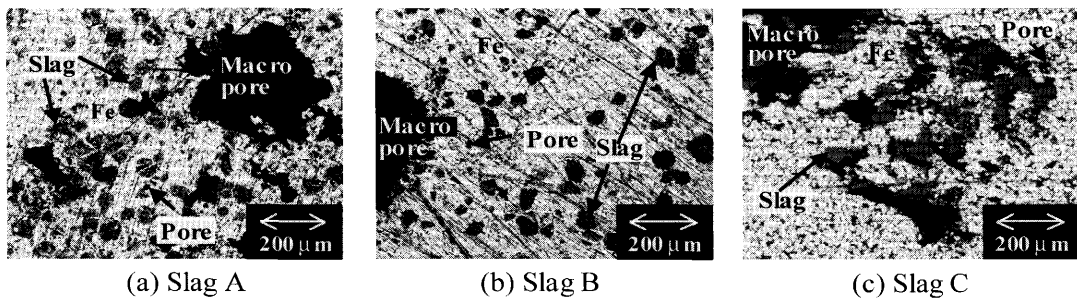


Fig. 5. Cross-sectional view of the pellet after reduction under the conditions of $d_s=0.3$ to 1.0 mm and $t_{1573}=60$ min.

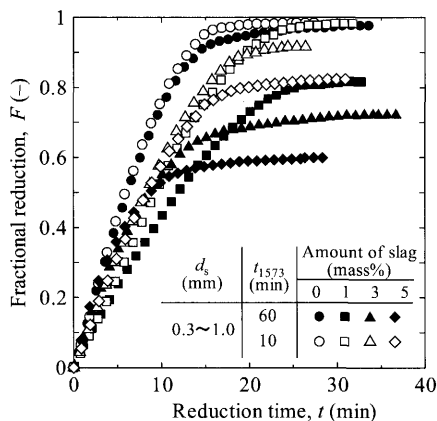


Fig. 6. Hydrogen reduction behavior of the pellet including Slag A at 1173K.

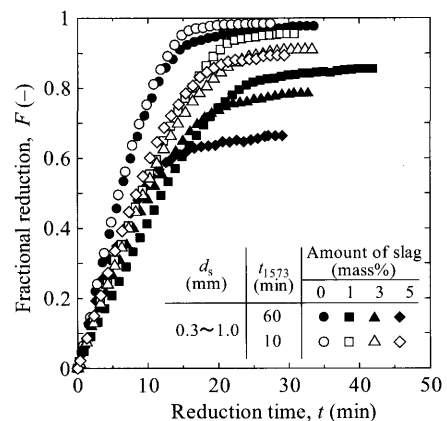


Fig. 7. Hydrogen reduction behavior of the pellet including Slag B at 1173K.

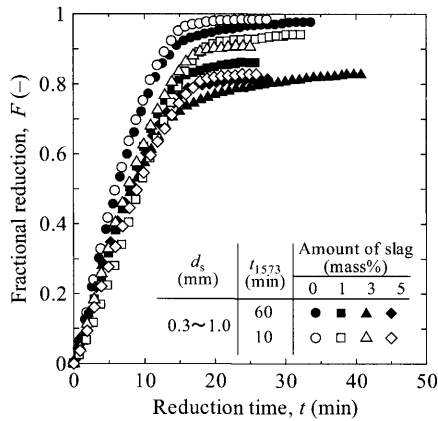


Fig. 8. Hydrogen reduction behavior of the pellet including Slag C at 1173K.

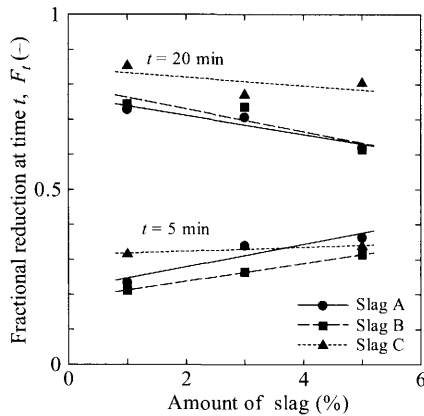


Fig. 9. Influence of the amount of slag on the fractional reduction at 5 or 20 min under the conditions of $d_s=0.3$ to 1.0 mm and $t_{1573}=60$ min.

ためと考えられる。すなわち、3.1節において還元後の試料中にクラックがみられることを示したが、これらのクラックは1573K（スラグ浸透温度）から1173K（還元温度）に冷却される段階ですでに生じていたと考えられる。その後還元が進むにつれ、スラグ量の多い試料の還元率は、スラグ量の少ない試料よりも低下する。Fig.10にスラグ量と最終到達還元率の関係を示す。本研究では、還元実験時に3 min 間以上還元率の値に変化がみられなくなったときの還元率を最終到達還元率とした。Fig.10より、スラグ量の増加に伴い最終到達還元率が低下した。また、スラグ粒径が大きいほうが最終到達還元率が良好であった。これは、スラグが溶融し、気孔内に浸透、閉塞することにより還元ガスの拡散を妨げ、還元比表面積が減少するからである。これらの結果として、スラグ量の増加に伴い多くのクラックが存在し、初期の還元率は良好である一方、最終到達還元率は低下する。スラグBを含む試料（実験条件： $d_s=0.3\sim 1.0$ mm, $t_{1573}=60$ min）の気孔径分布に関する気孔の面積率とスラグ量との関係をFig.11に示す。試料の断面観察をもとに、画像解析によりこれらの気孔の面積率と気孔径分布を求めた。Fig.11とほぼ同様な関係が、スラグA、

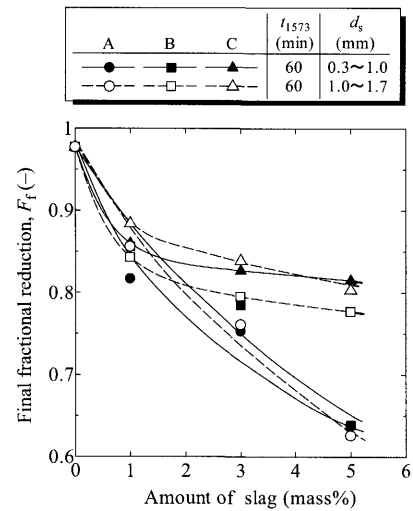


Fig. 10. Relation between F_t and the amount of slag.

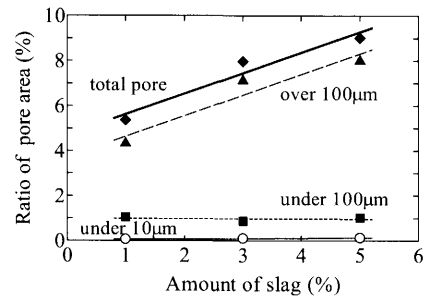


Fig. 11. Relation between the ratio of pore area and the amount of slag for the sample including Slag B.

スラグCを含む試料においてもみられた。Fig.11より、スラグ量の増加に伴い、気孔径100 μm 以上の気孔の面積率が増加していることがわかる。その一方、スラグ量の増加に伴い最終到達還元率は低下している。このことから、気孔径100 μm 以上のマクロ気孔の増加は被還元性の改善にあまり影響をあたえず、100 μm 以下のマイクロ気孔が被還元性の影響因子となっていると考えられる。スラグ組成に関しては、スラグCを含むペレットの最終到達還元率が良好であった。これは、スラグC自身の被還元性はスラグA、スラグBに比べて悪い^{8,12,13}が、粘性の観点から溶融したスラグがスラグA、スラグBに比べて浸透しにくい¹⁴ためであると考えられる。一方、スラグAとスラグBはどちらもスラグが気孔に浸透しやすいため、被還元性は悪くなっている。また、スラグAとスラグBを含むペレットを比較すると、スラグBを含むペレットの方が若干被還元性は良いが、これはスラグA、スラグB自身の被還元性と一致している^{8,12,13}。

4. 結論

(CaO)-SiO₂-Fe₂O₃系スラグを含有する酸化鉄ペレットの1173Kにおける水素還元挙動に及ぼすスラグ組成ならびに

含有量, 1573Kにおける保持時間, スラグ粒径の影響を調べ, 以下の結論を得た。

(1) スラグ量が多いほうが, 試料中に多くのクラックが存在するため, 還元初期の還元率は良好となるが, 還元が進むにつれスラグ量の多い試料の還元率は, 少ない試料よりも低下する。すなわち, スラグ量の増大に伴い還元速度は低下する。

(2) スラグ量の増加に伴い気孔径100 μm以上の気孔の面積率が増加するが, その一方でスラグ量の増加に伴い最終到達還元率は低下する。このことから, 気孔径100 μm以上のマクロ気孔の増加は被還元性の改善に寄与しておらず, 100 μm以下のミクロ気孔が大きな影響因子となっていると考えられる。すなわち, 被還元性の悪化は100 μm以下のミクロ気孔の閉塞によるものと考えられる。

(3) スラグ組成に関して, Fe₂O₃-SiO₂スラグを含有するペレットの最終到達還元率が良好であった。シリケート系のスラグは, それ自身は難還元性であるが他のスラグに比べ浸透しにくく, 気孔を閉塞しにくいためであると考えられる。

文 献

- 1) Y.Hosotani: 4th Advanced Seminar Text of Iron and Steel Engineering, ISIJ, Tokyo, (1996), 2-1.
- 2) T.Kawaguchi: *JSPS, 54th-Committee Report*, **153** (1999).
- 3) E.Kasai: Commencement of Creating Porous Meso-mosaic Texture Sinter, ed. by Examination Committee on Agglomeration of Iron Ores Unsuitable for Sintering, ISIJ, Tokyo, (2001), 39.
- 4) T.Inazumi: Iron Ore Sinter-Review of Steps Taken to Overcome the Challenges Posed Japan's Lack of Iron Ore Resources, ISIJ, Tokyo, (2001), 39.
- 5) M.Sasaki and Y.Hida: *Tetsu-to-Hagane*, **68** (1982), 563.
- 6) A.Muan and E.F.Osborn and S.Munemiya: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, Gihoudo, Tokyo, (1971), 29.
- 7) F.Tsukihashi: Commencement of Creating Porous Meso-mosaic Texture Sinter, ed. by Examination Committee on Agglomeration of Iron Ores Unsuitable for Sintering, ISIJ, Tokyo, (2001), 49.
- 8) H.Ono-Nakazato, T.Yonezawa and T.Usui: *Tetsu-to-Hagane*, **89** (2003), 559.
- 9) H.Kimura and F.Tsukihashi: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 75.
- 10) R.Baro, H.Moineau and J.J.Heizmann: *Adv. X-ray Anal.*, **11** (1968), 473.
- 11) K.Meyer, H.Rausch and M.Ottow: *Stahl Eisen*, **87** (1967), 654.
- 12) H.Ono-Nakazato, Y.Tsubone, Y.Takaki and T.Usui: *Tetsu-to-Hagane*, **87** (2001), 320.
- 13) H.Ono-Nakazato, N.Kitamura, Y.Tsubone and T.Usui: *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, **24** (2003), 269.
- 14) P.Roentgen, H.Winterhager and R.Kammel: *Zeit. Fur Erzbergbau u. Metallhuettenwesen (Erzmeltall)*, **13** (1960), 363.