UDC 669.141.17 : 669.181 : 546.72-31 : 669.046.55

技術報告

還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度におよぼすペレット中酸化鉄の種類の影響*

佐藤　彰**・中川　龍一**・吉松　史朗**
福沢　章**・尾崎　太***

Effect of the Kind of Iron Oxide in Reduced Iron Pellets on the Melting rate into Iron Melt

Akira SATO, *Ryuichi* NAKAGAWA, *Shiro* YOSHIMATSU
Akira FUKUZAWA, and *Tsuyoshi* OZAKI

Synopsis:

The melting rate into iron melt of partly reduced iron pellets made from pure iron powder and iron oxide powder by pressing has been measured. The effects of the kind of iron oxides in pellets and the weight of pellets on the melting rate of pellets have been investgated. The following results are obtained:

(1) FeO, Fe_3O_4 and Fe_2O_3 were identified in low reduction pellets produced commercially while only FeO was found in high reduction pellets.

(2) The difference of melting rate among the pellets containing different iron oxides was small for the constant content of oxygen in reduced iron pellts.

(3) The apparent activation energy of melting into iron melt of pellets containing FeO was 33 kcal/mol which was the same as that of those containing Fe_2O_3, while that of those containing Fe_3O_4 was 21 kcal/mol.

(4) The maximum melting rate of pellets containing iron oxides was obtained at the range of 2.5 ～3.5%C in iron melt.

(5) The melting rate of pellets into iron melt increased with increasing the weight of pellets.

1. 緒　　言

還元鉄，半還元鉱を原料とする連続製鉄プロセスの開発研究において，これらのペレットの溶鉄中への溶解挙動が極めて重要であると考えられた．そこで，鉄紛，酸化鉄紛および添加剤からペレットを圧縮成形し，ペレット中の脈石成分の組成と量，未還元酸素としての第二酸化鉄量，溶鉄の炭素量と温度，溶鉄上の溶滓が溶解速度におよぼす影響を調べた結果，これらの諸因子が溶解速度に大きい影響をおよぼすことを確認した[1)~3)]．一方，実際に工業的に製造されたペレットでは，含有される酸化鉄の種類が還元率によつて相違すること，圧縮成形したペレットが 70 あるいは 50 g であるのに比べて重量が約 15 g と小さいことなどが溶解速度に大きい影響をおよぼすのではないかという議論があつた．ここでは，ペレットに含有される酸化鉄の種類およびペレットの重量が溶解速度におよぼす影響について検討した結果，いずれも大きい影響をおよぼさないことがわかつたので報告する．

2. 実 験 方 法

工業的に製造された還元鉄ペレット中の酸化鉄の種類を紛末試料のX線回折によつて同定した．ターゲットに Co を用い，2θ について 10° から 105° まで 2°/min で走査した．ペレットの製造に用いたヘガネス鉄紛，Fe_2O_3 紛(特級試薬)，Fe_3O_4 紛（一級相当試薬）および FeO 紛（一級相当試薬の Fe_2O_3 を還元したもので 93.8 %FeO）を標準試薬として使用し，ASTM カードの補

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表　昭和 54 年 8 月 6 日受付 (Received Aug. 6, 1979)
** 金属材料技術研究所　工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)
*** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

助とした．シャフト炉による脈石成分含有量の少ない96% 金属化率のペレット，脈石成分の多い 55% 金属化率のペレットおよびロータリーキルンによる脈石成分の多い 84% 金属化率のペレットの大，中，小の粒度のものについてそれぞれX線回折を行つた．

還元鉄ペレットの溶解に要する時間の測定は 3 kg 雰囲気溶解タンマン炉を主とする装置を用いて行つた[2)3)]．炉の温度は±5°Cに制御され，発生 CO ガス量は積算型湿式実験用ガスメーターで測定した[2)3)]．

内径 55 mm，高さ 190 mm の黒鉛あるいはアルミナるつぼを，それぞれ，炭素飽和溶鉄あるいは飽和以外の炭素量の溶鉄の実験に使用した．

還元鉄ペレットを断面積 7 cm^2 のダイスとポンチを用い，60 t 油圧プレスによつて前記の鉄紛と酸化鉄紛から円筒形に圧縮成形した[1)~3)]．成形圧力は 4 t/cm^2，酸化鉄含有量はペレット中の酸素含有量が主に 3.0, 6.0, 12.0 wt% となる量とした．圧縮成形後のペレットの重さを直視天秤で，高さをマイクロメーターで測定して比重を計算した．

ペレットの溶鉄中への溶解速度におよぼす溶滓の影響を 100 g の塩基度 1 のスラブ (43.5%CaO-44.1%SiO_2-12.4%Al_2O_3) を用いて調べた[3)]．

実験手順は以下のようである．N_2 ガスを流通しながら溶解された溶鉄の表面を清浄にし，攪拌した後分析試料を採取してのぞき窓を閉じる．密閉後 5 min から 2 min 間 N_2 ガス流量を 30 s ごとに記録し，あらかじめ炉の上部に装入されていた還元鉄ペレットを溶鉄上に落下させる．ペレットの落下時を起点として 5 s ごとに目盛を記録する．目盛の記録は肉眼でペレットの溶解が終了したのを確認してからさらに 2 min 間続ける．各条件について複数回の実験を行つて再現性を確認した．

CO ガス発生量を時間を横軸とするグラフに表示し，CO ガス発生量が零となるまでの時間を溶解に要する時間とした．酸化鉄を含有しないペレットの溶解に要する時間はのぞき窓からの観察によつて決定した．また，溶解速度 v (g/s) はペレットの重量を溶解に要する時間で除したものとした．

3. 実験結果

Table 1 は工業的に製造された還元鉄ペレットの粉末試料のX線回折の結果を示す．鉄および各酸化鉄の強度の順番は ASTM カードおよび試薬の回折線強度から決定した．試料間の強度の比較はできないが，脈石成分含有量の少ないシャフト炉による高還元率ペレット (No. 1) では Fe と FeO の存在が認められる．脈石成分の多いロータリーキルンによる高還元率ペレット (No.2) では Fe と Fe_3O_4 が認められる．脈石成分の多いシャフト炉による低還元率ペレットの小粒径のもの (No.3) では Fe, FeO, Fe_3O_4 の存在が認められ，大粒径のもの (No.4) では Fe, FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 のすべてが存在することが確認された．

Table 1. Intensity of X-ray diffraction of powdered pellets manufactured commercially.

2θ*	Standard**	Pellet***			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
99.7	I-2	95	40	44	96
77.3	I-3	56	23	23	58
74.2	M-3	|	7	32	38
72.0	W-3	9	—	22	32
67.3	M-5	—	—	20	17
63.5	H-3	—	—	—	28
61.5	C-2	—	6	—	12
57.9	H-5	11	—	—	26
52.4	I-1	300	250	250	300
50.4	M-4	14	—	26	30
49.1	W-1	17	—	71	56
42.2	W-2	15	—	39	50
41.4	M-1, H-2	—	15	114	114
38.5	H-1	—	—	—	76
36.6	C-1	—	23	8	22
35.0	M-2	—	6	21	47
33.5	C-3	—	9	—	—
27.9	H-4	—	—	—	30

*: λ=1.79021 Å
**: I : Pure iron, W : Wüstite, H : Hematite, M : Magnetite, C : Calcium aluminum silicate; Numbers show sequence of the intensity.
***: No. 1 : Reduced in shaft furnace with 96% metallization, 5.7-9.5 mmϕ. No. 2 : Reduced in rotary kiln with 84% metallization, about 14 mmϕ. No. 3 and No. 4 : Reduced in shaft furnace with 55% metallization, under 2.8 mmϕ and 5.7-9.5 mmϕ.

還元鉄ペレットの比重におよぼす酸化鉄の種類と量の影響を同一酸素含有量で比較すると，酸素量が 5 wt% 以上では FeO, Fe_3O_4, , Fe_2O_3 の高還元率の順に高比重であることがわかつた．

Fig. 1 は還元鉄ペレットの 1 520°C 炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間におよぼすペレット中の酸化鉄の種類と量の影響を示す．溶解に要する時間は 0.5—1.5% の酸素量で最短となり，5% 以上では酸素量の増加とともに増加している．溶解に要する時間におよぼす酸化鉄の種類の影響は小さいが，5% 以上の酸素量では Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeO の順に溶解に要する時間は短いことが示されている．

Fig. 2 は溶鉄上に 100 g の塩基度 1 の溶滓があるとき，還元鉄ペレットの 1 520°C 炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間におよぼすペレット中の酸化鉄の種類と量の影響を示す．ペレットの重量は 50 g であり，溶解

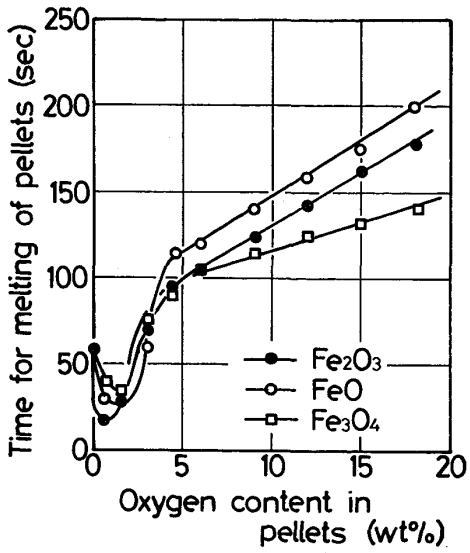


Fig. 1. Dependence of the time for melting of pellets on the content and the kind of iron oxides at 1 520°C.

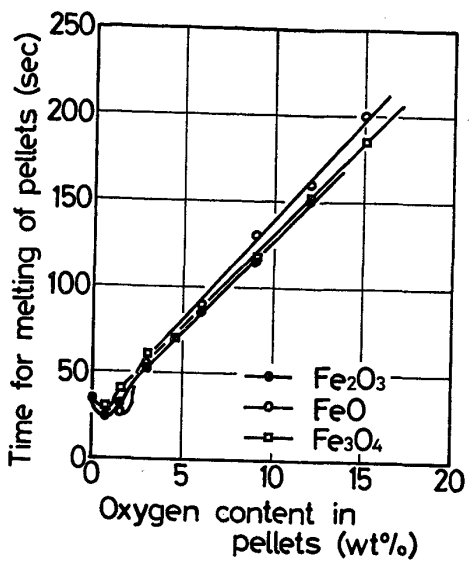
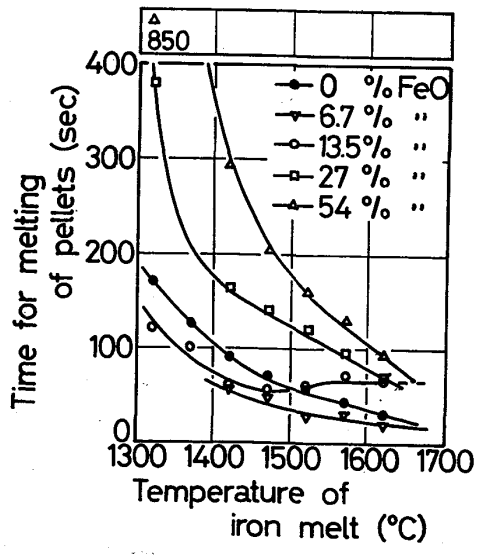


Fig. 2. Effect of the content and the kind of iron oxides in pellets on the time for melting into carbon saturated iron melt at 1 520°C with the molten slag of unit basicity weighing 100g.

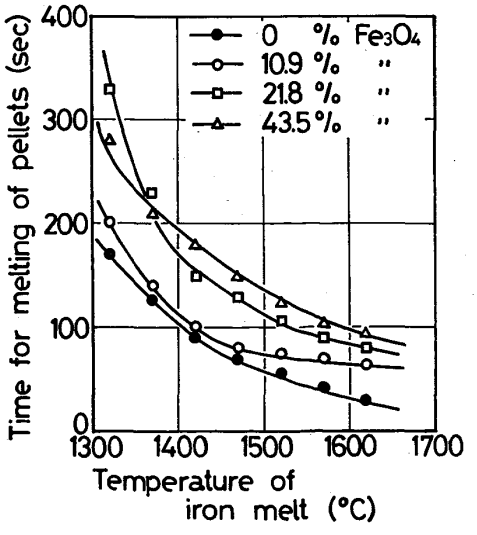
に要する時間は溶滓に溶け込んだ酸化鉄の還元反応を無視して求めた[3]．溶解に要する時間におよぼす酸化鉄の種類の影響はほとんど認められない．溶解に要する時間は酸素量の増加とともに増加し，溶滓がないときに比べて長いことが示されている．

Fig.3 は(a)FeO および(b)Fe_3O_4 を含有する還元鉄ペレットの炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間におよぼす溶鉄温度の影響を示す．FeO 量が多く，温度が低いときに溶解に要する時間は著しく長い．13.5%FeO のペレットの溶解に要する時間は 1 520—1 620°C でほとんど同じであることを，ペレットの製造からの再実験によつて確認した．また，21.8%Fe_3O_4 のペレットの溶解に要する時間が 1 320 と 1 370°C で 43.5%Fe_3O_4 のものより長いことも再実験によつて確かめた．21.8%Fe_3O_4 のペレットはこれらの温度で溶解が進行して小さくなると，しばらく溶鉄と反応しないで浮いているために溶解に要する時間が長くなることが観察された．

Fig.4 は(a)FeO および(b)Fe_3O_4 を含有する還元鉄ペレットの 1 520°C 溶鉄中への溶解に要する時間におよぼす溶鉄の炭素量の影響を示す．ペレットの重量は

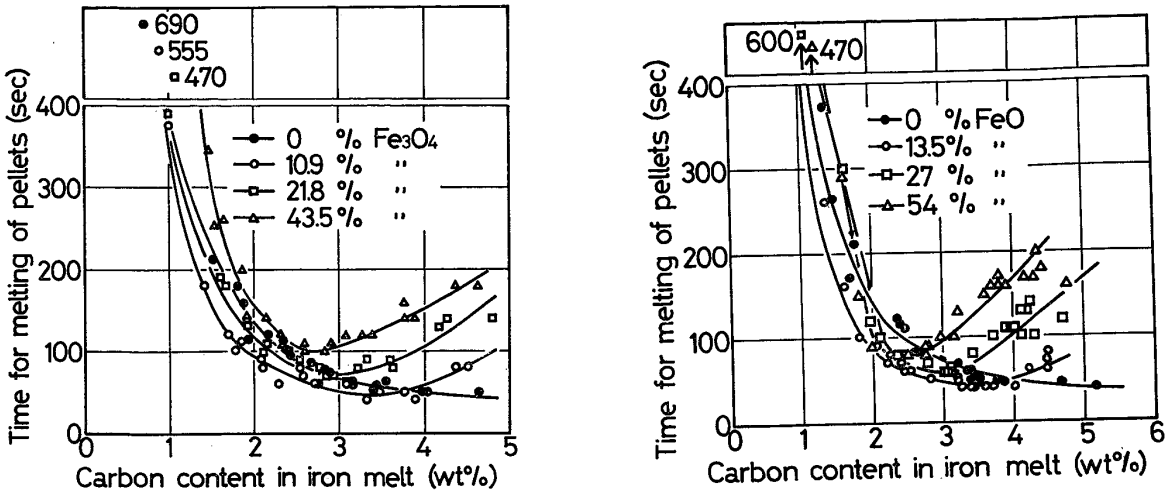


(a)



(b)

Fig. 3. Dependence of the time for melting of pellets containing (a) FeO and (b) Fe_3O_4 into iron melt saturated with carbon on temperature.



(a) (b)

Fig. 4. Dependence of the time for melting of pellets containing (a) FeO and (b) Fe_3O_4 on the carbon content in iron melt.

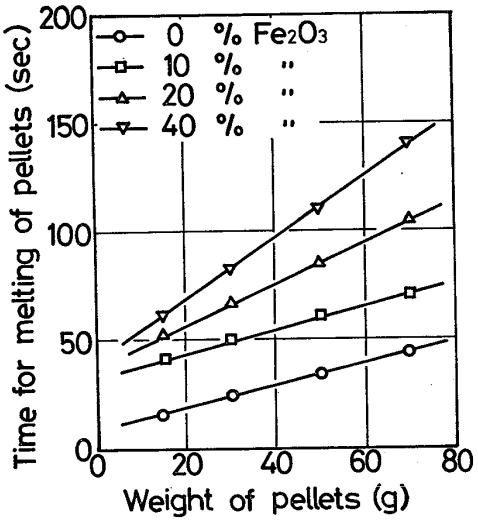


Fig. 5. Dependence of the time for melting of pellets on the weight and the content of Fe_2O_3.

50 g であつた. Fe_2O_3 を含有するペレットの場合と同様に, FeO あるいは Fe_3O_4 を含有するペレットの溶解に要する時間は 2.5-3.5%Cにおいて最短となり, 1.5%C 以下では著しく長いことが示された.

Fig.5 は還元鉄ペレットの 1520°C 炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間におよぼすペレットの重量と Fe_2O_3 量の影響を示す. 各 Fe_2O_3 含有量のペレットの溶解に要する時間は, ペレットの重量増加とほぼ直線的に増加した. また, 酸化鉄の種類の相違による溶解に要する時間の相違は高々 15% であつた.

4. 考 察

低還元率還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解過程は, 1) 溶鉄からペレットへの熱移動, 2) 溶鉄中炭素の溶解界面への移動, 3) ペレット中鉄の溶鉄への移動, 4) ペレット中の未還元酸化鉄の還元反応が主なものと考えられる[4)~6)]. 未還元酸化鉄として Fe_2O_3 を含有するペレットを用いた実験において, 溶解過程の律速段階は Fe_2O_3 を含有しないものでは熱移動, Fe_2O_3 を含有するものでは還元反応であると推定された[2)].

Fig.6 は (a) FeO および (b) Fe_3O_4 を含有する還元鉄ペレットの溶解速度の対数と温度の逆数との関係を示す. Fe_2O_3 を含有するペレットの溶解速度の温度依存性は酸化鉄を含有しないペレットのものと同一で, みかけの活性化エネルギは 33 kcal/mol が得られた[2)]. 13.5% FeO ペレットの高温側と 54%FeO ペレットの低温側を除いて, FeO を含有するペレットの溶解速度の温度依存性は酸化鉄を含有しないペレットのものとほぼ同一で, みかけの活性化エネルギも 33 kcal/mol であることが示されている. これに対して, 10.9%Fe_3O_4 ペレットの低温側での溶解速度の温度依存性は酸化鉄を含有しないペレットのものとほぼ同一であるが, 21.8% Fe_3O_4 の高温側および 43.5%Fe_3O_4 ペレットの溶解速度の温度依存性は酸化鉄を含有しないペレットのものより低く, みかけの活性化エネルギは 21 kcal/mol であることが示された. Fe_3O_4 を含有するペレットの溶解のみかけの活性化エネルギが, FeO を含有するペレットのものより小さいことは, DANCY[4)] の結果と一致していると考えられる.

のぞき窓からの観察によつて還元鉄ペレット中の酸化鉄は固体状態で溶鉄中の炭素と反応することが確認されているので, ペレットと溶鉄との接触面積が溶解速度に

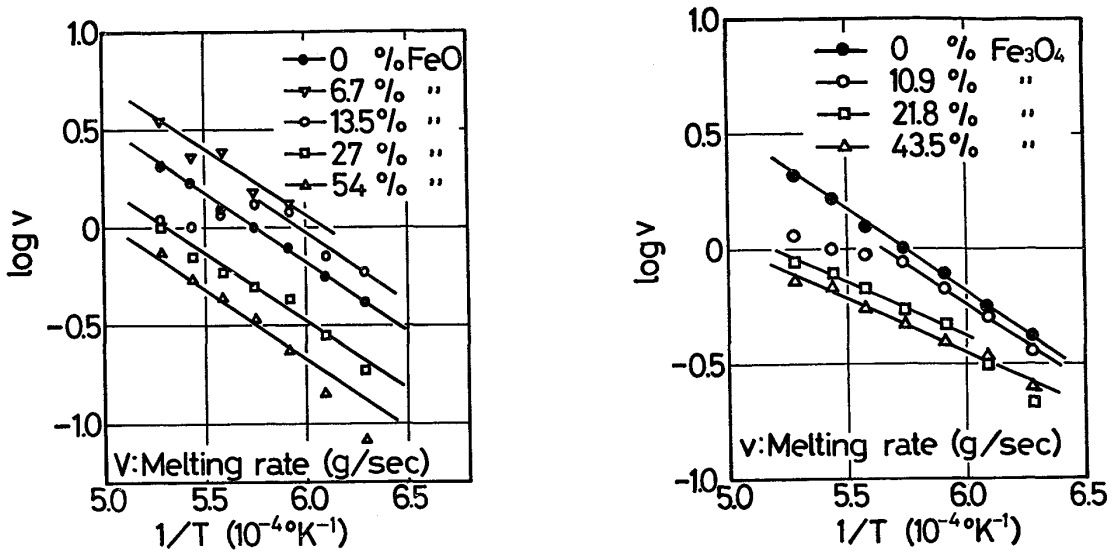


Fig. 6. Relation between log v and $1/T$ of pellets containing (a) FeO and (b) Fe_3O_4.

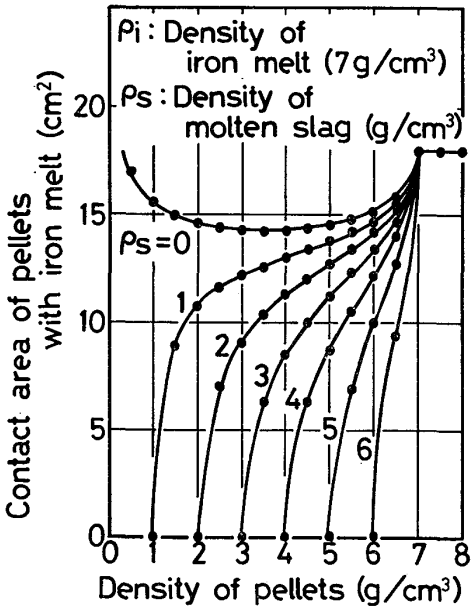


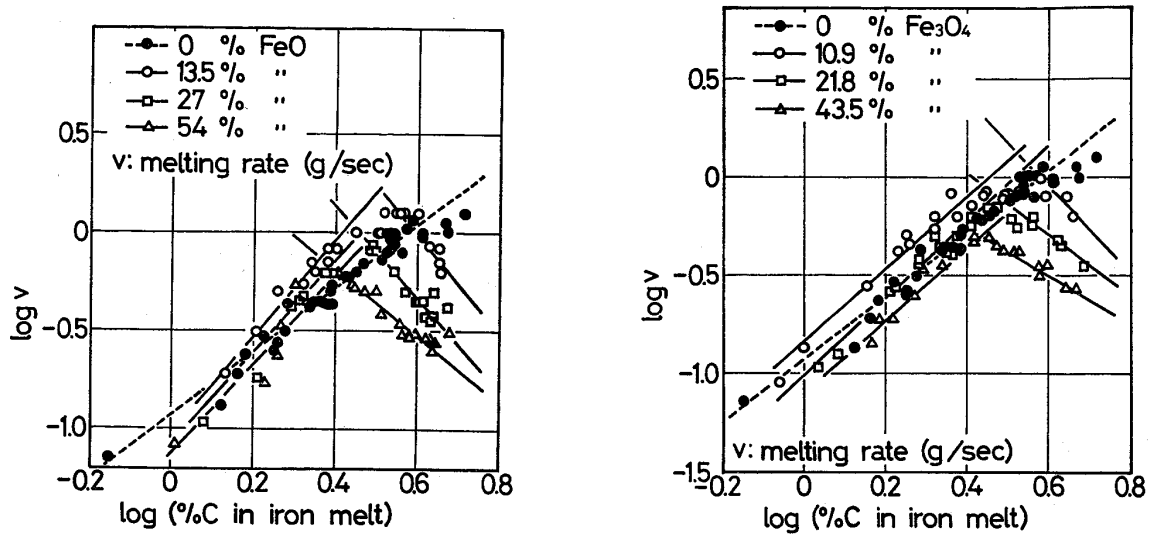
Fig. 7. Relation among the contact area of pellets weighing 50g with iron melt, the density of pellets and the density of molten slag when the density of iron melt is 7g/cm³.

大きい影響をおよぼすと考えられた．円筒形のペレットが溶解するとき球形に近づくことが観察されたので，ペレットの形を球とし，ペレットの比重が溶滓あるいは溶鉄の比重と同一のときはペレットは底まで沈み込むとして，ペレットと溶鉄との接触面積を計算した．Fig.7 は 50 g のペレットの溶鉄との接触面積，ペレットの比重および溶滓の比重との関係を示す．溶鉄の比重は 7 g/cm³ とした．この図から溶滓がないとき（$\rho_s=0$）には，酸化鉄の種類の相違によるペレットの比重の相違が接触面積におよぼす影響は極めて小さいことがわかる．また，比重が 2.6 g/cm³ の溶滓[8]があるとき，FeO を含有するペレットの接触面積は Fe_2O_3 を含有するペレットの接触面積より最大約 18% 大きいが，溶解に要する時間が FeO を含するペレットの方が長いので，溶滓があるときには酸化鉄の種類が溶解に要する時間にほとんど影響しないという結果が得られたものと考えられる．

還元鉄ペレットの溶解に要する熱量は，同一酸素含有量で比較すると，Fe_2O_3，Fe_3O_4，FeO の順に大きいが，Fig.1 の結果から溶解に要する熱量は溶解速度に大きい影響をおよぼさないことがわかる．

Fig.8 は(a)FeO および(b)Fe_3O_4 を含有する還元鉄ペレットの溶解速度の対数と溶鉄中炭素の重量パーセントの対数との関係を示す．最大溶解速度を示す炭素量以下では，溶解速度は炭素量の，FeO を含有するペレットでは Fe_2O_3 を含有するものと同じく約 2.4 乗，Fe_3O_4 を含有するものでは約 1.9 乗に比例することが示された．酸化鉄を含有するペレットの溶鉄中への溶解速度が 2.5-3.5%C の炭素量において最大値を示すことは，溶鉄の比重，粘性，表面張力およびペレットとの濡れ性などが CO ガスの発生におよぼす影響も考慮すべきと考えられるが，詳細なデータが見当たらない[8]．しかしながら，高炭素溶鉄中の酸素の活量係数が約 2%C において最小値を示していること[9]から，反応速度が最大となつたと推察される．

Fig.9 は還元鉄ペレットの溶解速度におよぼすペレットの重量と Fe_2O_3 量の影響を示す．溶解速度とペレット重量とはわずか上に凸な曲線関係にあり，重い方が溶



(a) (b)

Fig. 8. Relation between log v and log (%C in iron melt) of pellets containing (a) FeO and (b) Fe_3O_4.

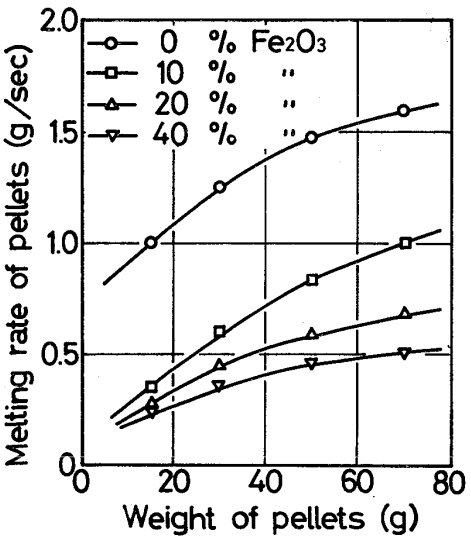


Fig. 9. Dependence of the melting rate of pellets on the weight and the content of Fe_2O_3.

解速度が少し速い．ペレットの溶解速度と重量との関係におよぼす酸化鉄の種類の影響も小さいことがわかつた．本実験で用いたペレットの断面積はすべて 7 cm² であり，重量によつて高さが変化し，軽いときには円板状であるが，この形状の影響も大きくないと言える．

5. 結 言

鉄粉と酸化鉄粉から円筒形の還元鉄ペレットを圧縮成形し，ペレットの溶鉄中への溶解速度におよぼす酸化鉄の種類とペレット重量の影響について検討した．得られた結果は以下のようである．

1) 工業的に製造された還元鉄ペレット中の未還元酸化鉄として，高還元率のものでは FeO，低還元率のものでは FeO，Fe_3O_4，Fe_2O_3 が確認された．

2) ペレット中の酸素量が同じとき，酸化鉄の種類による溶解速度の相違は小さく，溶滓があるときにはほとんど相違が認められない．

3) FeO を含有するペレットの溶鉄中への溶解のみかけの活性化エネルギは一部を除いて Fe_2O_3 を含有するペレットと同じの 33 kal/mol であつた．Fe_3O_4 を含有するペレットの 10.9% の低温側では 33 kcal/mol，21.8% の高温側および 43.5% では 21 kcal/mol のみかけの活性化エネルギが得られた．

4) FeO または Fe_3O_4 を含有する還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度は，Fe_2O_3 を含有するものと同じく溶鉄の炭素量が 2.5-3.5% において最大となつた．

5) 最大溶解速度を示す炭素量以下において，FeO を含有するペレットの溶解速度は，Fe_2O_3 を含有するものと同じく溶鉄の炭素量の約 2.4 乗に比例し，Fe_3O_4 を含有するペレットでは約 1.9 乗に比例した．

6) 還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度はペレット重量が増加するにしたがつて増大した．

文 献

1) 佐藤 彰，中川龍一，吉松史朗，福沢 章：尾崎 太，笠原和男，福沢安光，三井達郎：鉄と鋼，64 (1978) 3, p. 385
2) 佐藤 彰，笠原和男，中川龍一，吉松史朗，福沢 章，尾崎 太，岩井良衛，福沢安光，三井達郎：鉄と鋼，65 (1979) 2, p. 195
3) 佐藤 彰，中川龍一，吉松史朗，福沢 章，尾崎 太：鉄と鋼，65 (1979) 12, p. 1683

4) *T. E.* DANCY: JISI, 169 (1951) 9, p. 17
5) *D. R.* MACRAE: J. Metals, 17 (1965) 12, p. 1391
6) *G. W.* LLOYD, *D. R.* YOUNG, and *L. A.* BAKER: Ironmaking and Steelmaking. 2(1975) 1, p. 49
7) *O.* KUBACHEWSKI and *E. L.* EVANS: Metallurgical Thermochemistry, (1958). [Pergamon Press, London]
8) 溶鋼・溶滓部会報告: 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編), (1972)
9) *H.* SHENCK, *E.* STEINMETZ, and *M.* GLOZ: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968) 1, p. 69