

討 1 焼結鉄の還元挙動について

九大工 ○小野陽一、前田敬之、中川 大

桑野 裕郎

1. 緒言

焼結鉄は高炉の主原料であり、その高炉内における還元挙動を明らかにすることは、高炉の高効率、安定操業の確保とそれに適した品質の焼結鉄の開発のために必要である。焼結鉄の還元挙動としては、そのガス還元とともに、塊状帯低温度域における還元粉化現象と融着帯における軟化溶融現象が問題になるが、両現象とも焼結鉄の被還元性ないしは還元速度と密接な関係があることが知られている。したがって、高炉における焼結鉄の還元挙動を理解するには、焼結鉄の被還元性および還元速度とそれに対する諸因子の影響に関する知見が必要である。

2. 焼結鉄の還元速度に影響を及ぼす因子

焼結鉄の還元速度に影響を与える主な因子を挙げると、Fig. 1 に示すように、焼結鉄、還元ガスおよび還元条件のそれぞれに関連した因子に分けられる。焼結鉄は4種類の鉄物から構成されているが、気孔も重要な構成要素である。これらの鉄物は単独に取り出した場合、たがいに被還元性が異なる。すなわち、それぞれが異なる固有の被還元性を持っている。さらに、固有の被還元性と同時に、これらの構成要素の存在状態、すなわちその形態と大きさ、ならびに鉄物グレイン同志および鉄物グレインと気孔の相互の分布状態が焼結鉄の全体としての被還元性に対して決定的な影響を及ぼすことが近年明らかにされた。また、高炉内における焼結鉄の還元挙動を考える場合、焼結鉄の被還元性のほかに、焼結鉄の還元速度に及ぼす炉内還元ガス中に含まれる H_2 の影響やアルカリ蒸気や硫黄の影響、還元過程における焼結鉄の粒度変化の影響などにも注目する必要がある。

3. 焼結鉄の還元における気孔の役割

還元は固体と気体との間の不均一反応であり、①ガス境膜内拡散過程、②粒子内拡散過程、③界面化学反応過程の3つの素過程に大別できる。酸化物とガスとの界面における還元の化学反応が進行するためには、還元ガスの反応界面への供給と生成ガスの反応界面からの排出が必要であり、このガスの移動過程①、②の速度が界面における化学反応の速度に影響を与える。2つの移動過程のうち、②の粒子内拡散過程、すなわち焼結鉄の気孔内におけるガスの拡散過程が重要である。

焼結鉄の細孔構造は複雑であるが、これを単純にモデル化してみると、構成鉄物のグレインとグレインの間の数十～数百 μm のマクロ気孔と各グレイン内の数 μm のミクロ気孔に大別される。還元ガスはPhoto. 1(a)から分かるように、マクロ気孔を通して各鉄物グレインに供給される。鉄物グレイン内におけるガスの拡散については、種々のケースが考えられるが、Fig. 2 のように纏めることができる。グレインの還元生成物が多孔質な場合(例:カルシウムフェライト、Photo. 1(c))と緻密な場合(例:マグネタイト)とで、グレイン内の拡散のメカニズムが異なり、それに応じて還元速度も著しく異なる。また、グレイン内の反応が均一反応であるか(Photo. 1(b))、トポケミカル反応であるか(Photo. 1(c))は、グレインのミクロ気孔内のガスの拡散速度と還元の化学反応速度との相対的な大小関係によって決まる¹⁾。したがって、焼結鉄の粒子内の拡散と反応に影響を与える因子として、焼結鉄の細孔構造と還元生成物の形態に注目しなければならない。

4. 焼結鉄の構成鉄物の還元速度

4. 1. 構成鉄物による被還元性の相違・・ Table 1に示す実機焼結鉄Eを用いて還元実験(900°C, 90%CO-10%CO₂)を行い、還元組織の顕微鏡観察を行った²⁾。その結果、鉄物組織によって被還元性が異

なり、(i) 酸化鉄ではヘマタイトの還元は速いが、マグネタイトの還元は極端に遅い、(ii) カルシウムフェライトの還元は速く、とくに針状カルシウムフェライトの被還元性がすぐれている、(iii) カルシウムフェライトの還元はヘマタイトやマグネタイトの還元よりも速いことなどを明らかにした。さらに、構成鉱物の還元速度はその形態およびその鉱物と接するマクロ気孔やスラグなどの存在によって著しく異なることも明らかになった。したがって、構成鉱物の還元速度の研究においては、これらの点に十分な注意を払う必要がある。

4. 2. カルシウムフェライトの還元速度・実機焼結鉱に含まれる多成分系カルシウムフェライトの被還元性がすぐれていることは、多くの研究者が指摘していることであり、上述の焼結鉱の還元組織の顕微鏡観察によっても明らかにされた。しかし、その還元機構ならびに還元速度についてはほとんど明らかにされていない。Fig. 3 は試薬合成の3種類の2成分系カルシウムフェライトとヘマタイト（いずれも気孔率28%）の1000°CにおけるCOによる還元率曲線である³⁾⁴⁾。これによると、3種類のカルシウムフェライトのうち、 C_2F の被還元性が極端に悪いこと、 CF と CF_2 の還元速度は還元の初期にはヘマタイトのそれとほとんど変わらないが、だんだん遅くなっていくことが分かる。これは、 CF 、 CF_2 ともに幾つかの中間段階を経て還元が進行するが、1000°Cでは還元の中期以後はいずれもウスタイト + $C_2F \rightarrow Fe + C_2F \rightarrow Fe + CaO$ の経過をとり、 C_2F の還元が遅いためである。このように2成分系カルシウムフェライトでは、中間生成物 C_2F の生成のためその還元速度はヘマタイトよりも遅くなる。このようなことが多成分系カルシウムフェライトについても言えるのかどうか、また多成分系カルシウムフェライトの被還元性がヘマタイトと同等かあるいはそれよりも優れていると言われているのが、固有の被還元性の違いによるものか、あるいはその形態やミクロ気孔の違いなどの物理的な要因によるものかは、今後の研究に待たなければならない。

4. 3. 酸化鉄の還元速度に及ぼす微量不純物元素の影響・焼結鉱中の酸化鉄は純粋なヘマタイトやマグネタイトではなく、多くの場合、微量の CaO 、 SiO_2 、 MgO などの不純物を含んでいる。また、カルシウムフェライトの還元の途中に生成するウスタイトには CaO が固溶している。したがって、酸化鉄の還元速度に及ぼす微量不純物元素の影響を解明することも重要である。Fig. 4 は0.5wt%の CaO を含んだ緻密なウスタイトの H_2 による還元率曲線を純粋なウスタイトのそれと比較して示したものである⁵⁾。これによると、純粋なウスタイトは800°C以上で還元停滞を示すが、 CaO を添加したウスタイトではそのような現象は示さず、 CaO はいずれの温度でもウスタイトの還元を著しく促進することが分かる。これは純粋なウスタイトでは800°C以上で緻密な鉄が生成してガスの拡散を阻害するのに対して、 CaO 添加ウスタイトでは全ての温度で多孔質なスポンジ鉄が生成するためである。

5. 焼結鉱の還元速度に及ぼす還元ガスの種類および不純物ガスの影響

5. 1. H_2 還元とCO還元の比較・Fig. 5に実機焼結鉱Eの900°CにおけるCO還元（90%CO-10%CO₂）と H_2 還元の還元率曲線を示す⁶⁾。これによると、 H_2 還元のほうがCO還元よりも約5倍だけ速い。これらのデータを未反応核モデルの混合律速プロットによって解析し、界面化学反応速度定数 k_0 と粒内有効拡散係数 D_0 を求め、 H_2 還元とCO還元で比較してみると、 $k_0^{H_2}/k_0^{CO} = 2.0$ 、 $D_0^{H_2}/D_0^{CO} = 9.1$ となり、界面化学反応、粒子内拡散ともに H_2 還元の方が速く、とくに粒子内拡散速度の違いが大きいことが分かる。還元組織の顕微鏡観察によると、 H_2 還元ではカルシウムフェライトの還元生成物相に大きなクラックが生成しており²⁾、このことが H_2 還元の場合の D_0 がとくに大きいことと関連があるものと思われる。

5. 2. アルカリの影響・アルカリがコークスのガス化反応を著しく促進することは良く知られているが、Fig. 6に示すように、アルカリは焼結鉱の還元も促進する⁷⁾。純粋な酸化鉄を使った段階ごと

還元の実験によると、アルカリは全ての還元段階に対して促進効果を示す⁹⁾。

5. 3. 硫黄の影響・・硫黄は H_2S 、 $CO S$ として炉内ガス中に含まれており、ごく微量含まれているだけで、酸化鉄の還元を著しく抑制するが¹⁰⁾、硫黄は還元速度に対する影響とともに、鉄鉱石類の軟化溶解性状に対する悪影響が注目される¹⁰⁾。

6. 結言

焼結鉱の還元挙動を明らかにするために必要な今後の研究課題を挙げて、結びとする。すなわち、
(i) 焼結鉱を構成する個々の鉱物について、その還元機構と還元速度を定量的に研究すること、
(ii) 焼結鉱を構成する鉱物同志および鉱物と気孔の集合体について、同様な研究を単純な系から複雑な系へと積み重ねていくこと、などが考えられる。

文献

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1) 小野ら：金属学会報，25(1986)，p.973 | 6) 林ら：鉄と鋼，72(1986)，S 893 |
| 2) 前田ら：鉄と鋼，69(1983)，S 753 | 7) 中川ら：鉄と鋼，71(1985)，S 871 |
| 3) 前田ら：鉄と鋼，72(1986)，S 17 | 8) 中川ら：鉄と鋼，70(1984)，S 828 |
| 4) 菊池ら：鉄と鋼，73(1987)，S 23 | 9) 後藤ら：鉄と鋼，70(1984)，S 829 |
| 5) 西原ら：鉄と鋼，72(1986)，S 892 | 10) 桑野ら：鉄と鋼，70(1984)，p.527 |

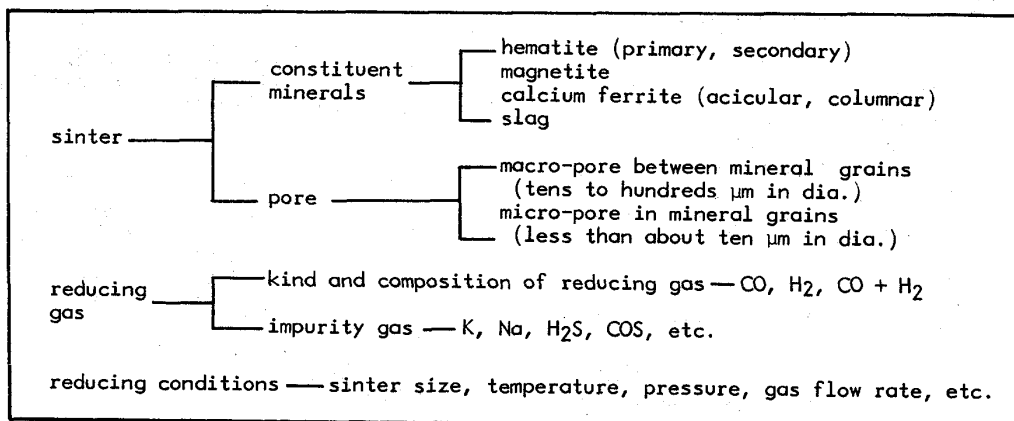


Fig.1. Factors affecting the rate of gaseous reduction of iron ore sinter.

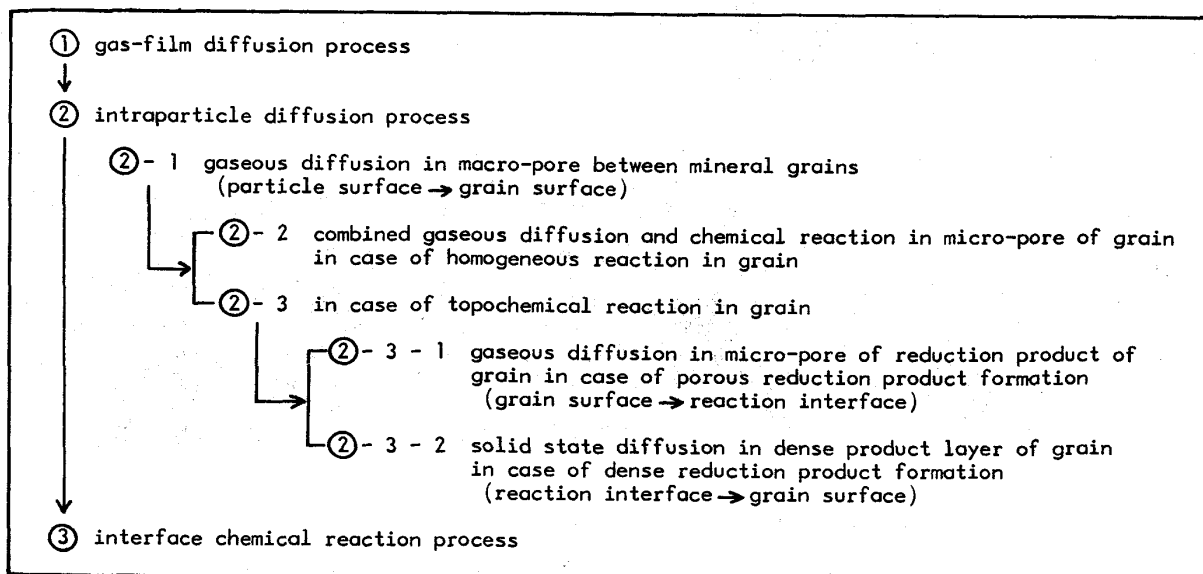


Fig.2. Elementary steps of gaseous reduction of sinter.

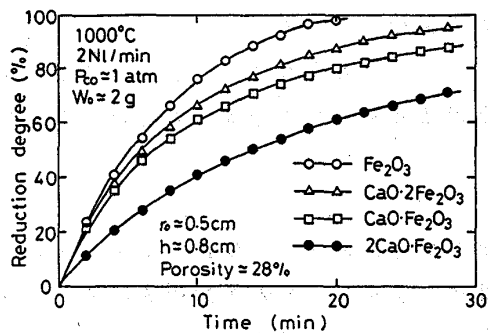


Fig. 3. Reduction curves for CO reduction of Fe_2O_3 , $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, and $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. (C: CaO , F: Fe_2O_3)

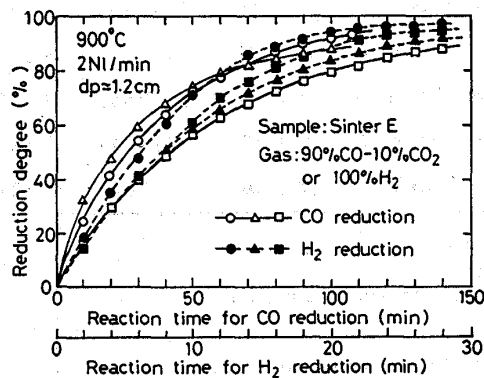


Fig. 5. Comparison of reduction rates of sinter by CO and by H_2 .

Table 1. Chemical composition of sinters (wt%).

	T·Fe	FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO/SiO ₂
Sinter A	59.55	8.08	6.98	5.26	1.82	1.18	1.33
" B	59.29	7.09	7.68	4.94	1.78	1.11	1.55
" C	58.69	7.44	8.39	4.87	1.77	1.27	1.72
" D	57.66	7.37	9.75	4.94	1.69	1.15	1.96
" E	57.08	4.10	9.55	5.68	1.69	1.55	1.68

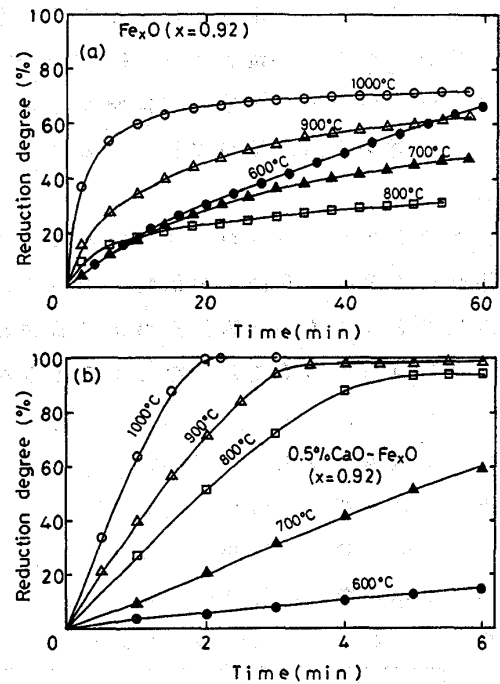


Fig. 4. Reduction curves for H_2 reduction of (a) wustite and (b) wustite containing 0.5 % CaO .

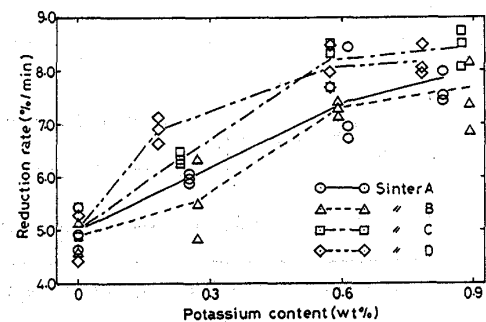


Fig. 6. Effect of addition of K_2CO_3 on reduction rate (at 50 % reduction) of sinter.

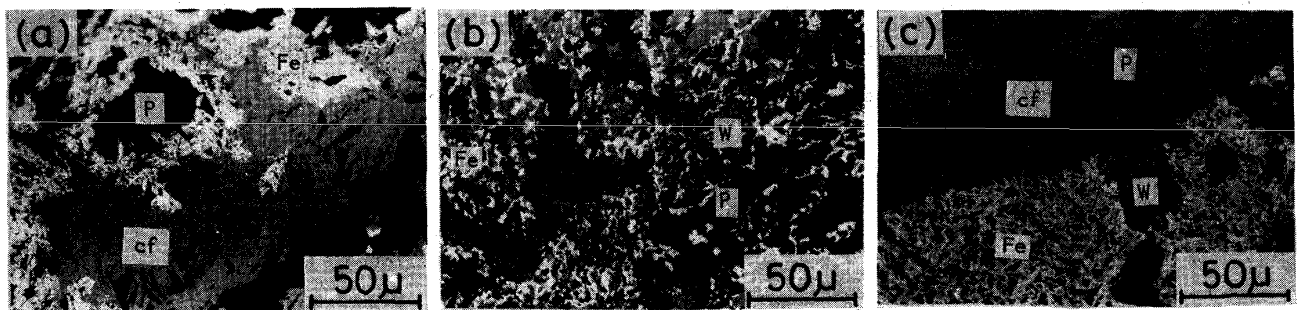


Photo. 1. Microstructure of sinter E after partial reduction.

- (a) columnar calcium ferrite, showing the role of a macro-pore as a passage of reducing gas to a mineral grain to be reduced.
- (b) unassimilated hematite, showing homogeneous type of reduction.
- (c) acicular calcium ferrite, showing topochemical type of reduction.