

論 文

酸化鉄ペレットの水素還元に伴う異常ふくれに
及ぼすガス状硫黄と石灰の影響

林 昭 二*・井 口 義 章*

Effects of Gaseous Sulphur and Calcia on Abnormal Swelling of Iron Oxide Pellets during the Reduction with Hydrogen

Shoji HAYASHI and Yoshiaki IGUCHI

Synopsis:

Sulphur in reducing gas was found to be the only essential factor to cause abnormal swelling (volumetric increase of about 500 percentage) of hematite and magnetite pellets even in the reduction with hydrogen. This swelling brought about by the formation of iron whiskers was significant when the activity of sulphur relative to iron/iron sulphide equilibrium was in the range of $10^{-3} \sim 1$ and the feed rate of reducing gas was so small as to control the reduction rates.

The effects of reduction temperature, P_{H_2O}/P_{H_2} ratio and indurating temperature of hematite pellets on this swelling due to sulphur was also investigated.

The conditions indispensable to the formation of iron whiskers were found to be the presence of sulphur of low potential and the relatively slow rates of chemical reaction on the surface of wustite. This was independent of the kind of reducing gas.

In the absence of sulphur, the addition of CaO into iron oxides can not induce the abnormal swelling but general swelling (volumetric increase of several tens of percentage), regardless of any reduction histories to wustite. But, the less uniform its distribution in iron oxides, the greater the abnormal swelling by sulphur.

Key words: iron oxide pellets; hydrogen reduction; abnormal swelling; fibrous iron; gaseous sulphur; CaO addition; reduction history.

1. 緒 言

従来より酸化鉄の還元に伴う異常ふくれ (約 500% の体積増加) は CO 系ガスによる還元において観察され、 H_2 系ガスではほとんど起こらないとされていた¹⁾。しかし今回鉄を硫化しない程度の硫黄活量を有する H_2 系ガスによるヘマタイトやマグネタイトペレットの還元において還元ガス流量が比較的少ない場合に、繊維状鉄の生成を伴う顕著なふくれが観察された。そこでまずヘマタイトを用いてふくれと還元温度、水素系ガス中の酸素と硫黄活量、及び還元ガス流量との関係を調査した。

既に著者ら²⁾ によつて上記と同様の現象が硫黄を含む CO 系ガスによるウスタイトペレットの還元においても観察されており、かつこのふくれに対する CaO 共存などの影響もほぼ明らかになっている。しかしこれらはウスタイトを出発物質とした結果であり、特にふくれに対する CaO と S の相互関係の解明にはさらに高級酸化鉄を出発物質とした研究が必要であると考えられる。

すなわち従来より CaO はふくれに対して著しい影響

を及ぼし、かつその酸化鉄中での存在状態が不均一なものの方がよく膨れるといわれていたが^{3)~7)}、これらはヘマタイトを主体とした研究であり、ウスタイトを用いた著者らの結果のみでは以前の研究結果を十分には解釈できない。つまり、ウスタイト以前の還元履歴によつては CaO のみによるふくれもあり得る。

そこで異なる濃度の CaO を含むヘマタイトの金属鉄への還元途中に生成するマグネタイトやウスタイト中での CaO の存在状態とふくれ挙動の関係を H_2 系ガスによる金属鉄への還元時における硫黄共在の影響と共に検討した。これによつてふくれに対する CaO と S の影響を明確にせんとした。

なお異常ふくれを、金属鉄が生成する以前の酸化鉄中の CaO の不均一性に求めた研究 (BM 説)⁴⁾⁵⁾⁸⁾ や、金属鉄への還元中のウスタイト内の CaO 濃化に求めた研究 (DM 説)³⁾ などがあるが、これら諸説の検討も行つた。

さらに酸化鉄の焼成条件の影響も合わせて調査した。

以上の結果より、 H_2 系ガスと CO 系ガスによる還元

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 11 月 17 日受付 (Received Nov. 17, 1986)

* 名古屋工業大学 工博 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)

ふくれについて比較検討すると共に、繊維状鉄が生成する条件を一般化した。

2. 実験方法

ヘマタイトは、著者らによる研究²⁾で使用したウスタイトペレットの出発原料と同じ特級 Fe_2O_3 粉末を用いた。これに純水を加えて造粒したペレットを大気中 1300°C に 1 h 焼成し、 -200 mesh に粉碎した。この粉末を基にして供試用ヘマタイトペレットを作製した。

マグネタイトは以前の研究⁹⁾ で用いた純鉄板を 1300°C , 5% CO -95% CO_2 混合ガス中で 70 h 酸化することによって作製した。このマグネタイト板からの -200 mesh 粉碎粉末を基にしてマグネタイトペレットを作製した。

上記の各粉末に特級 CaCO_3 を仮焼して作製した CaO 粉末を Table 1 に示す濃度に添加混合し同様の手順でペレットにした。ヘマタイトは所定の条件で焼成したものを、マグネタイトは未焼成のものを試料とした。

ヘマタイトへの CaO 添加量は 1 mol% と 5 mol% とした。前者の濃度はマグネタイト段階で 1.49 mol% CaO となる。文献¹⁰⁾ によれば CaO のマグネタイト中溶解度は 900°C で約 1.6 mol% と予想されるのでこの CaO はその中に全量固溶できる。一方後者の濃度の CaO はマグネタイト段階では全量固溶できないが、ウスタイト段階では 2.37 mol% であるので全量固溶できる (ウスタイト中 CaO の最大固溶量は 900°C で 4.1 mol% である¹¹⁾)。

なお 3.1.3 で示す以外のヘマタイトペレットは 1000°C で焼成したものである。

著者らが従来より用いているガス精製系、熱天秤系から成る装置¹²⁾ によって H_2 - H_2O - H_2S 混合ガスによる単一ペレットの等温還元を行いその重量を連続記録した。

Table 1. Conditions for the preparation of pellets.

Pellet	Additive	Indurating condition	Porosity
Hematite	Nil	* ** ***	0.34~0.39 0.26~0.30 0.27~0.30
	1 mol% CaO ($N_{\text{Ca}}/N_{\text{Fe}}=1/198$)	* ** ***	0.34~0.37 0.33~0.35 0.10~0.12
	5 mol% CaO ($N_{\text{Ca}}/N_{\text{Fe}}=5/190$)	*	0.35~0.39
Magnetite	Nil	Dried in air at room temperature	—
	7.32 mol% CaO ($N_{\text{Ca}}/N_{\text{Fe}}=5/190$)		

*, **, ***: At 1000 , 1150 , 1300°C for 30 min in air respectively

3. 実験結果

3.1 ヘマタイトペレットのふくれ挙動

3.1.1 純粋ヘマタイトの結果

(1) 還元率曲線とふくれ率

900°C で純粋ヘマタイトペレットを一段で金属鉄まで還元した時の還元率曲線の数例を Fig. 1 に示す (常温, 大気圧下で約 $230 \text{ cm}^3/\text{min}$ のガス流量)。

ペレットの気孔率 ϵ_0 が高いのでヘマタイトのウスタイトへの還元は早く進行するが、ウスタイトから金属鉄への還元はそれと比較して少し遅い。部分還元したペレットのふくれ率 $V(\%)$ は式(1)によって算出する。

$$V = [(\tau/\tau_0)^3 - 1] \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

ここで τ_0 , τ は部分還元前後のペレットの平均半径である。この V 値はウスタイトから金属鉄への部分還元率 R_W にほぼ比例したので次式によって完全還元した場合のふくれ率 $V_{100}(\%)$ を計算し、以後この値によってふくれの程度を評価した。

$$V_{100} = V/R_W \dots\dots\dots (2)$$

$R_W=0$ の還元段階は鉄と平衡するウスタイトとした¹³⁾。

(2) ガス流量の影響

Fig. 2 に混合ガス組成一定下での V_{100} 値とウスタイトから金属鉄への見かけの還元速度 $V_W^\dagger$ に及ぼす混合ガス流量の影響を示す。1 l/min 以下では V_W がガス流量に依存しておりガス供給律速になっていると考えられる。この V_W の減少に伴い V_{100} 値は増加している。

本研究ではふくれ現象に注目しているので以後ガス流量を $230 \pm 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ に固定して一連の還元実験を行った。

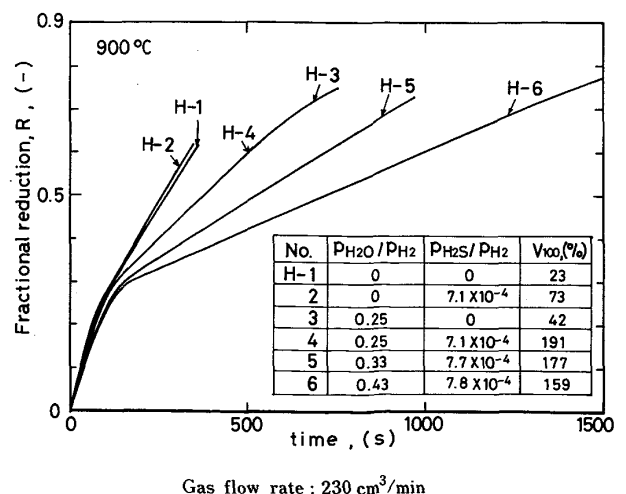


Fig. 1. Reduction curves of pure hematite pellets at 900°C .

[†] ペレットの幾何学的単位表面積, 時間当たりの酸素除去量。

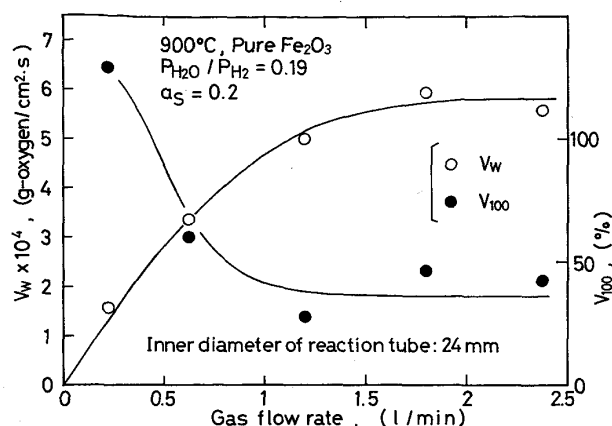


Fig. 2. Effect of gas flow rate on values of V_w and V_{100} .

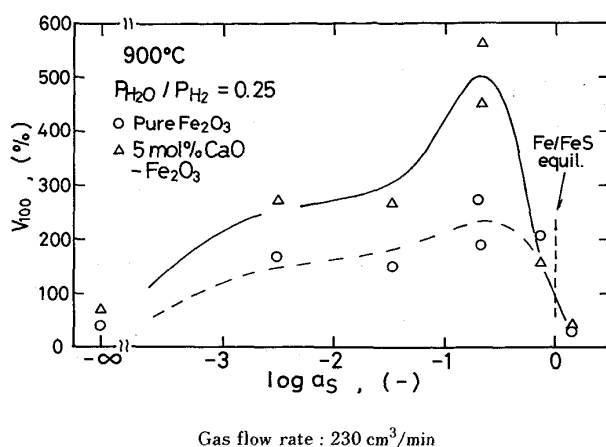
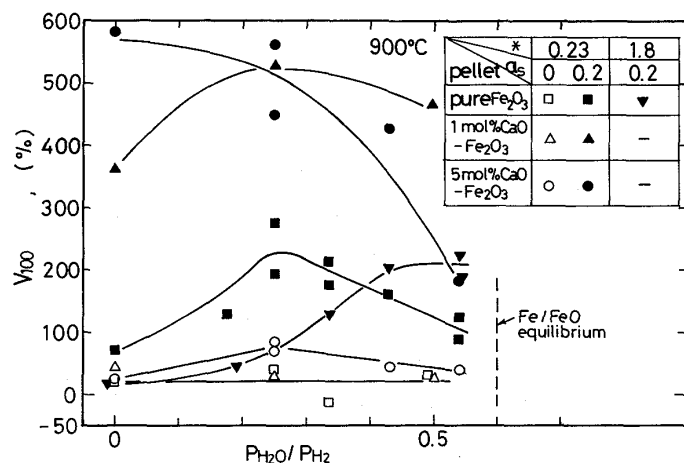


Fig. 3. Effects of sulphur activity and addition of CaO on the swelling.



* : Gas flow rate (l/min)

Fig. 4. Effects of P_{H_2O}/P_{H_2} , addition of CaO and sulphur, and gas flow rate on the swelling.

なお 1.8 l/min の結果を後述の Fig. 4 に併示した。

(3) 還元ガス組成と還元温度の影響

各温度において混合ガス中の P_{H_2O}/P_{H_2} と P_{H_2S}/P_{H_2} ^{†2} を変化させて純粋ヘマタイトの V_{100} 値を求めた。

H_2 - H_2O 混合ガス還元の場合には有意な組成依存性はなく $V_{100} = -10 \sim +5$ (800°C), $-10 \sim +40$ (900°C), $-10 \sim +40$ (1000°C) であった。一方, $a_S = 0.2$ の H_2S を上の混合ガスに添加した場合には, P_{H_2O}/P_{H_2} 比に依存し(後述の Fig. 4 を参照), $V_{100} = +58 \sim +130$ (800°C), $+75 \sim +275$ (900°C), $+75 \sim +145$ (1000°C) となった。

各温度とも $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.25$ でかつ $a_S = 0.2$ の条件で最大ふくれが観察された。これらのふくれは 900°C で最大値をとった。

3.1.2 CaO を含むヘマタイトの結果

後述の Fig. 4 に示すように最大ふくれを示す $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.25$ の条件でのヘマタイトペレットのふく

れに及ぼす a_S 値の影響を 900°C で調べた。これを Fig. 3 に示す。 a_S が $10^{-3} \sim 1$ で著しいふくれが観察され, 特に $a_S = 0.2$ 付近に最大ふくれがあった。 $a_S > 1$ ではふくれは起こらず, 部分還元ペレット表面の還元鉄粒子間に少量の硫化物を認めた。ヘマタイトへの 5 mol% CaO 添加によってふくれは倍増した。

次に 900°C で P_{H_2O}/P_{H_2} 比の影響を調べた。結果を Fig. 4 に示す。 $a_S = 0.2$ では 3 種類のペレットとも著しいふくれが起こる。純粋と 1 mol% CaO 含有ペレットでは $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.25$ 付近に最大ふくれが観察された。またこの最大ふくれ率は CaO 濃度にほとんど依存しない。

以上の各還元条件でふくれ率と同時に V_w 値も得た。これを 4 章で示す Fig. 8 の中に示した。 V_w 値は CaO や硫黄の有無によらずに P_{H_2O}/P_{H_2} 値のみに依存し, Fe/FeO 平衡のその値における零へ向かつて直線的に減少した。

3.1.3 焼成温度の影響

焼成温度の影響を Fig. 5 に示す。各 V_{100} 値は温度

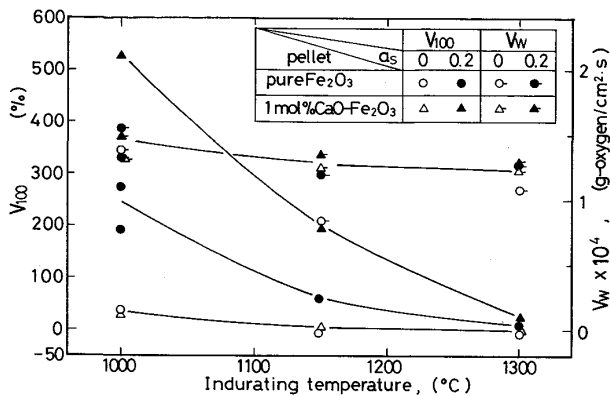
^{†2} 以後鉄と硫化鉄平衡の $(P_{H_2S}/P_{H_2})_e$ ¹⁴⁾¹⁵⁾ を基準として還元ガス中の硫黄の活量 $a_S = (P_{H_2S}/P_{H_2})/(P_{H_2S}/P_{H_2})_e$ を定義する。

上昇に伴い減少した。しかし V_W 値の減少はわずかである。

3.1.4 還元鉄組織の SEM による観察

R_W 値が約 0.5 の部分還元したヘマタイトペレットの破断面を SEM によつて観察した。Photo. 1 に示す。

純粋ヘマタイトでは, $a_S=0$ の場合には個々のウスタ



Reducing gas to metallic iron (P_{H_2O}/P_{H_2} : 0.25, Gas flow rate: 230 cm^3/min)

Fig. 5. Effect of indurating temperature on the swelling during the reduction of hematite pellets at 900°C.

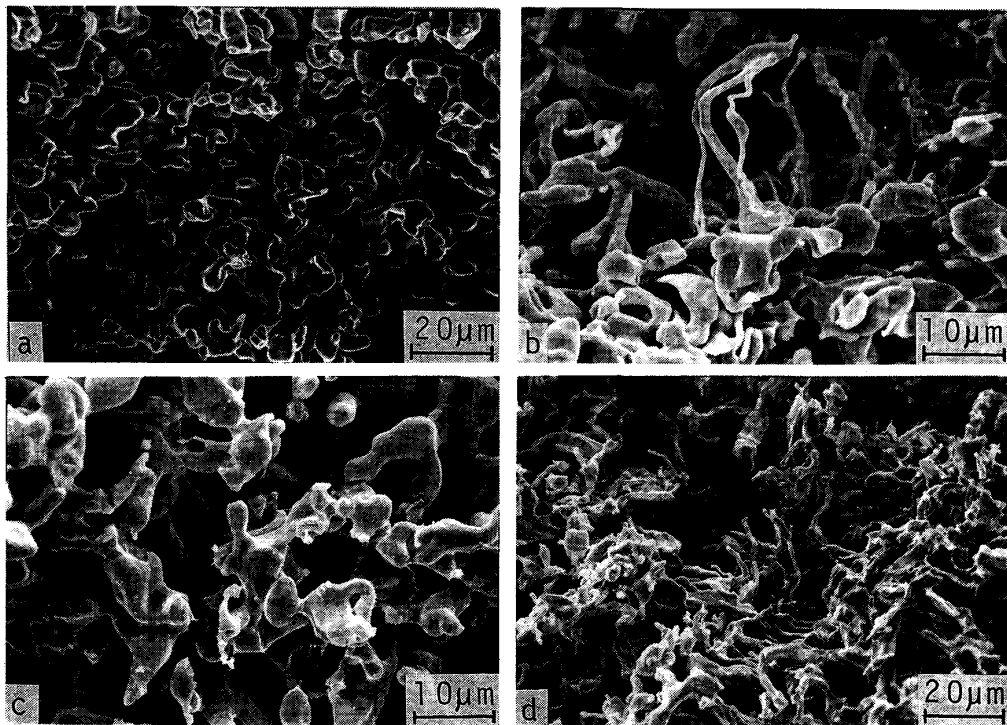
イト粒子表面には金属鉄が滑らかに生成しているが (Photo. 1 a), $a_S=0.20$ では繊維状の金属鉄が生成しており (Photo. 1 b), この場合にふくれが大きくなること

がわかる。
5 mol% CaO を含むヘマタイトでは, $a_S=0.20$ の H_2S を添加すると CaO 無添加の場合よりも細い繊維状鉄が生成するが (Photo. 1 d), $a_S=0$ では繊維状鉄の生成はない (Photo. 1 c).

3.1.5 ウスタイト段階保持の影響

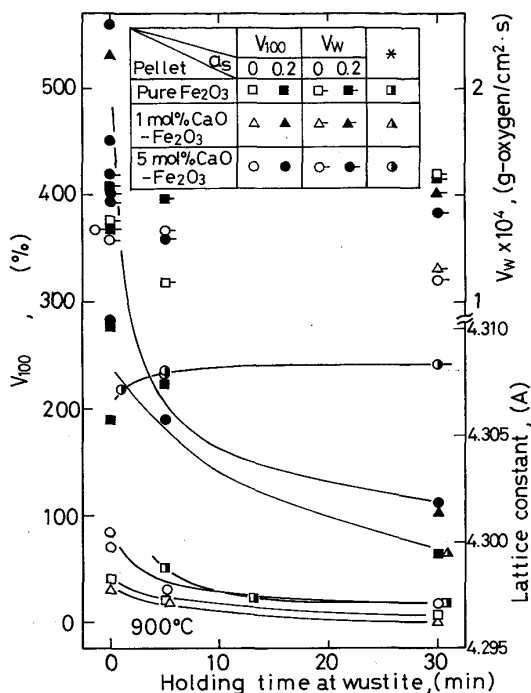
試料焼成時に CaO の一部は主に 1155°C 以下で $CaO \cdot Fe_2O_3$ それ以上で $CaO \cdot 2Fe_2O_3$ になると考えられる¹⁶⁾。従つて還元前のペレット中 CaO の濃度分布はかなり不均一なものと予想される。この状態の CaO を含むヘマタイトが一段で鉄へ還元される場合にはマグネタイトやウスタイトへの CaO の固溶反応も同時に進行するが, CaO の分布はほとんど不均一なままで金属鉄が生成しているものと思われる。そこでまずウスタイト中の CaO の存在状態をそれに保持する時間を変えることによつて制御し, そのふくれ挙動への影響を還元ガス中への硫黄添加の有無の影響と共に調べた。

ヘマタイトのウスタイトへの還元は 50% CO -50%



No.	Pellet	P_{H_2O}/P_{H_2}	a_S	R_W	V_{100}
a	Pure Fe_2O_3	0.33	0	0.60	+48
b	Pure Fe_2O_3	0.25	0.20	0.57	+191
c	5 mol% $CaO-Fe_2O_3$	0.25	0	0.63	+70
d	5 mol% $CaO-Fe_2O_3$	0.25	0.20	0.73	+405

Photo. 1. Iron morphology observed under SEM after the reduction of pellets at 900°C.



Reducing gas to metallic iron (P_{H_2O}/P_{H_2} : 0.25, Gas flow rate: 230 cm^3/min), *: Lattice constants of wustite

Fig. 6. Effect of holding time at wustite on values of V_{100} , V_w and lattice constants of wustite.

CO_2 混合ガスによって行い、所定時間ウスタイトに保持後、所定の組成にある H_2 系混合ガスに切り替えて鉄への還元を行い V_{100} 値を求めた。結果を Fig. 6 に示す。5 min 保持によつて純粋試料の $a_s=0.2$ の条件を除いて全条件とも保持しない場合と比較して 1/2 程度にふくれが減少した。30 min 保持するとさらにふくれが減少した。

図中には V_w 値も示した。 V_w 値は保持時間にほとんど依存していない。

また併示したウスタイトの格子定数の変化より 5 min 以上の保持によつてその中に CaO はほぼ均一固溶することが確認された。

3.1.6 マグネタイト段階保持の影響

標記についても調べ、その結果を 3.1.5 の結果と合わせ Table 2 に示す。 $a_s=0$ の場合の V_{100} 値は純粋ヘマタイトを除いて $b>a>c$ の Process 順となり、 $a_s=0.2$ の場合には 3 種の試料とも $a>b>c$ の順となったが、重要な点はやはり硫黄の添加によつてのみ異常ふくれが生ずるということである。

3.2 マグネタイトペレットのふくれ挙動

3.2.1 CaO と硫黄添加の影響

900°C での代表的な還元率曲線を Fig. 7 に示す。マグネタイトからウスタイトへの還元段階はウスタイトか

Table 2. Effect of holding at magnetite and wustite on the swelling during the reduction of hematite pellets with $H_2-H_2O-H_2S$ mixtures at 900°C.

Hematite pellet	Process	V_{100} (%)		Reduction process
		$a_s=0$	$a_s=0.2$	
Pure	a	40	250	
	b	0	204	
	c	10	70	
1 mol% CaO	a	30	530	
	b	43	200	
	c	0	110	
5 mol% CaO	a	40	540	
	b	62	265	
	c	10	115	

Reduction to M: $CO/CO_2=10/90$ (500 cm^3/min), Reduction to W: $CO/CO_2=50/50$ (400 cm^3/min), Reduction to iron: $H_2O/H_2=0.25$ (230 cm^3/min), H: Hematite, M: Magnetite (2 h holding), W: Wustite (0.5 h holding), Lattice constants of M (Pure, 1 mol% CaO , 5 mol% CaO): 8.3971, 8.4011, 8.4090 Å

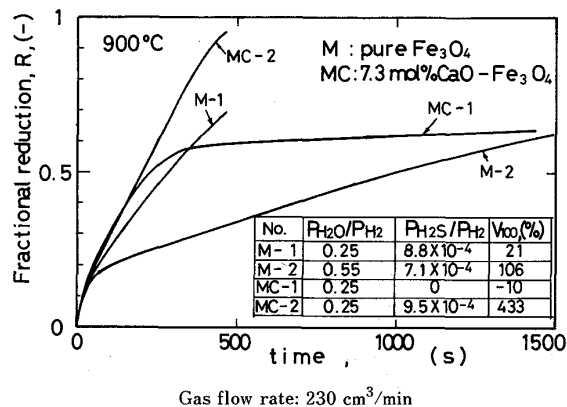


Fig. 7. Reduction curves of green magnetite pellets at 900°C.

ら鉄への段階よりも比較的早く進行している。MC-1 は著しい還元停滞を生じた。しかし H_2S を添加した MC-2 ではこのような還元停滞は解消し、著しく膨れた。 CaO 無添加でも M-1, 2 は多少膨れた。

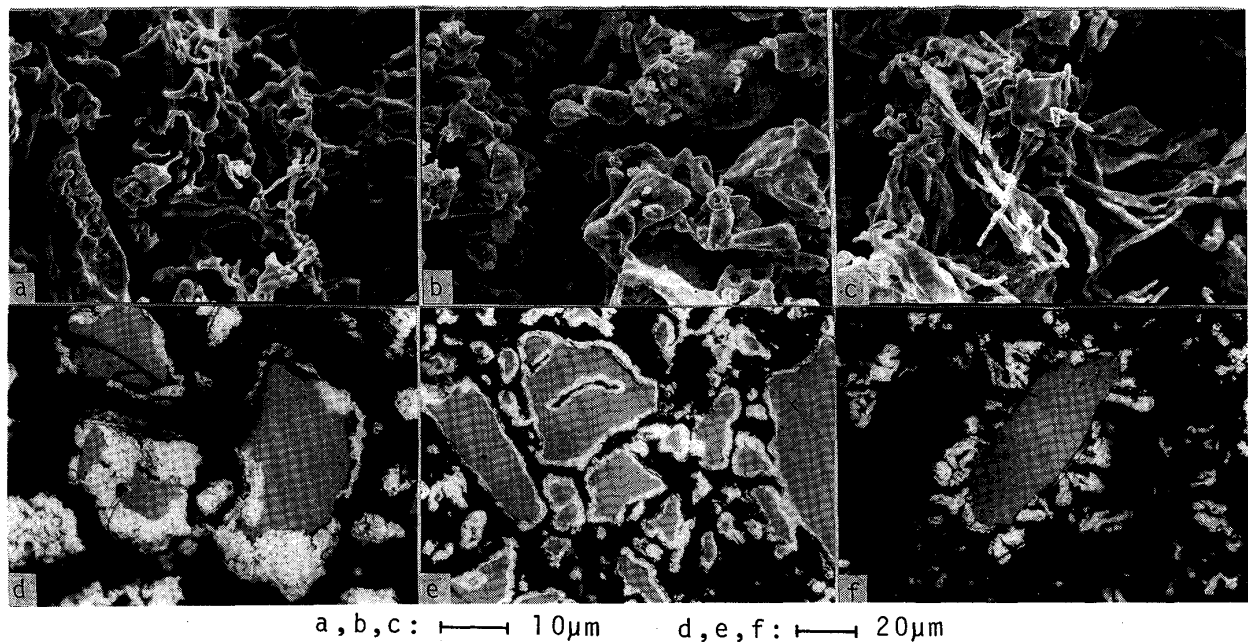
なおマグネタイトペレットの還元停滞は硫黄によつて除かれる。これはヘマタイトペレットの場合や著者らによるウスタイトの還元⁹⁾¹²⁾でも観察されている。

3.2.2 部分還元ペレットの断面組織

Fig. 7 に示した部分還元ペレットの断面組織を Photo. 2 に示す。a~c が SEM 写真であり、d~f が光学顕微鏡による写真である。b, e の条件ではウスタイト粒子の全表面は緻密な鉄が覆い還元が停滞したが、a, d に示すように H_2S 添加によつて多孔質な鉄が生成し、かつ繊維状鉄も少し生成していた。 H_2S と CaO の同時添加では全て繊維状の金属鉄になっていた (c, f)。

4. 還元速度の解析

Fig. 2 に示したように還元ガス流量が約 1 l/min 以下



No.	Pellet	a_s	R_W	V_{100}
a, d	Pure Fe_3O_4	0.20	0.56	+21
b, e	7.3 mol%CaO- Fe_3O_4	0	0.54	$V=-10$
c, f	7.3 mol%CaO- Fe_3O_4	0.20	0.36	+440

a~c: Observed under SEM, d~f: Photographs in cross sections of pellets

Photo. 2. Iron morphology after the reduction of green magnetite pellets with 80% H_2 -20% H_2O mixtures at 900°C.

では V_W 値がその流量に大きく依存するので、この流量範囲ではガス供給律速になっている可能性が高い。そこで還元速度の解析によつてこれを確認することを試みた。反応生成物の H_2O による H_2 の希釈効果とガス境界膜内物質移動の混合律速を仮定した。

ガス境界膜内物質移動係数 k_f (cm/s) は RANZ-MARSHALL の式、式(3)によつて求めた。ここでは還元ガス中の H_2S は微量であるので無視している。

$$Sh = 2.0 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (3)$$

Sh , Re , Sc はそれぞれ Sherwood 数, Reynolds 数, Schmidt 数である。物性値として H_2 - H_2O 混合ガスの拡散係数は ANDRUSSOW の式¹⁷⁾ を、粘性係数は HIRSCHFELDER の式¹⁸⁾ から単一成分の値を求め WILKE の式¹⁹⁾ を用いて求めた。

収支抵抗を考慮したガス相内物質移動係数 k_F (cm/s) は式(4)で表される。

$$1/k_F = 1/k_f + 4\pi R_0^2/V_T \quad (4)$$

ここで V_T は混合ガス流量 (cm^3/s) である。ペレット半径はふくれによつて増大するがウスタイトから鉄への還元初期段階に注目しているので式(3), (4)とも還元前のペレット半径 R_0 (cm) を用いた。

さて Fig. 4 に示した V_{100} 値と共に得られた還元速度 V_W (Fig. 8 参照) より式(5)を用いて全抵抗 R_t^M の

大きさを算出し、この値と式(4)より計算される $1/k_F$ の値とを比較してみた。

$$V_W/16 = (C_{\text{H}_2}^b - C_{\text{H}_2}^e)/R_t^M \quad (5)$$

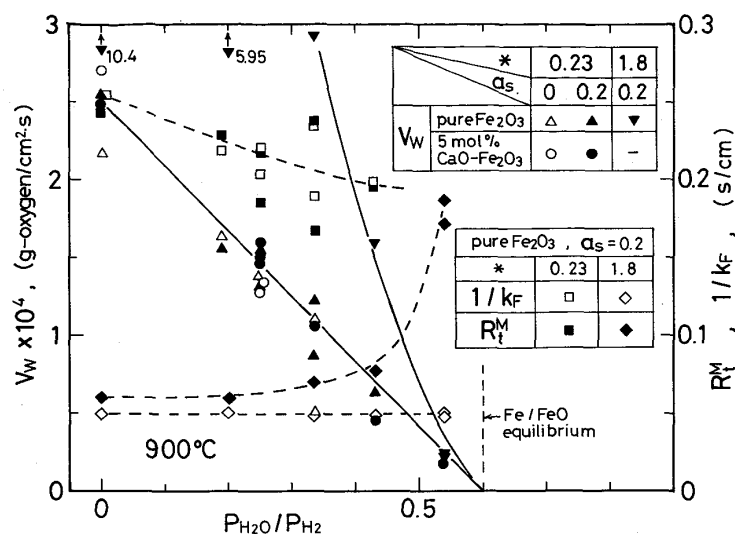
ここで $C_{\text{H}_2}^b$, $C_{\text{H}_2}^e$ はガス本体の、ウスタイトと鉄平衡の水素濃度 (mol/cm^3) である。

得られた結果を Fig. 8 に併示した。0.23 l/min の場合には各 R_t^M と $1/k_F$ 値は互いにほとんど一致し、測定した全 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 範囲でガス供給律速になっていることがわかった。一方、1.8 l/min の場合には高 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ ほど全抵抗に対する $1/k_F$ の寄与は減少している。

5. 考 察

5.1 ふくれ率と繊維状鉄生成

正常ふくれを考慮しなければふくれ率は主にイ)酸化鉄粒子の結合度、繊維状鉄の口)太さ、ハ)生成割合によつて決まると考えられる。ここで金属鉄がすべて細い繊維状鉄になっている場合と比較すると、焼成度の弱いペレットでは $V_{100}=+405$ (Photo. 1 d) であり、その強いペレットでは $V_{100}=+230$ (ϵ_0 の低い CaO 固溶ウスタイトペレットの S 含有 CO 系ガス還元²⁾) である。後者の V_{100} 値がより小さいのはイの因子が大きくなるためであろう。



*: Gas flow rate (l/min), R_t^M : Total resistance measured, $1/k_F$: Calculated from eq. (4)

Fig. 8. Influences of P_{H_2O}/P_{H_2} , addition of CaO and sulphur, and gas flow rate on values of V_w , R_t^M and $1/k_F$.

5.2 ふくれの硫黄活量依存性

Fig. 3 に示したように $a_s = 10^{-3} \sim 1$ でふくれが起ることがわかった。このふくれの a_s 範囲は著者らによる CO 系ガスによる 1000°C でのふくれの a_s 範囲²⁾ よりも少し広いが、この a_s 範囲と最大ふくれの a_s 値 (0.2 近傍) は両ガス系でほとんど変わらない。ふくれの a_s 依存性についての考察は著者らによる研究²⁾ でなされている。

5.3 ふくれの P_{H_2O}/P_{H_2} 値依存性

ウスタイトの鉄への還元はウスタイト表面からの酸素除去反応とウスタイト内の鉄の拡散によつて進行することが知られている。NICOLLE と RIST²⁰⁾ はこれら両過程の抵抗の大小とウスタイトの表面性状より CO 系ガスによる還元鉄の性状変化を説明している。これによれば P_{CO_2}/P_{CO} が低値ほど後者の過程が還元を律速するので繊維状鉄は生成しにくく、逆に P_{CO_2}/P_{CO} が高値ほど前者が律速しそれは生成しやすくなるが、反面ウスタイトの焼鈍が進むのでその表面の欠陥が少なくなり繊維状鉄は生成しにくくなるとしている。この考えによつて Fig. 4 にみる P_{H_2O}/P_{H_2} の中間値にふくれの最大値が現れることを説明できる。しかしウスタイトの表面性状が何によつて決められるのかなど不明な点も残されている。

5.4 ふくれに及ぼす還元履歴の影響

Fig. 6 の $a_s = 0.2$ での V_{100} 値の保持時間による変化のうちで純粋試料についてのものが単なる保持の影響を表していると考えられるのでこの値分を CaO 含有試料の V_{100} 値より除した量が CaO による効果とみなせる。この量は保持なしの場合には約 300% と大きいが 5 min 以上保持によつて 0~40% と小さくなる。これは格子定数変化から推定できるウスタイト中への CaO 固溶反

応が 5 min 保持ではほぼ完了していることと対応している。従つて約 300% のふくれの増加分の原因としては BM 説が有力なものとなり、DM 説に基づくふくれはかなり少ないと考えられる。もつとも両説とも S の存在を必須の条件として付加する必要がある。

また V_w 値は保持時間によらないのでウスタイト粒子の表面などの性状がウスタイト保持中に変化し、その表面積が減少するならばウスタイト粒の単位表面積当たりの還元速度は増大しふくれには不利となり、このことが単なる保持による V_{100} 値減少の一つの理由である。同じことが Fig. 5 の焼成温度の影響の結果についてもいえる。

なお酸化鉄試料を焼成した方がふくれが増大したという研究もあるが²¹⁾²²⁾、これらの解釈には酸化鉄に含有している硫黄の焼成中のガス化や還元中の気相中硫黄活量値などの把握が必要であろう。

また Table 2 で $a_s = 0.2$ での 3 種の試料の b 過程の V_{100} 値は純粋 = 1 mol% CaO < 5 mol% CaO となつた。これは同表中の格子定数より第 2 者の CaO が全量固溶していたのに対して第 3 者のそれは一部が残留していたためであろう。

5.5 マグネタイトペレットのふくれ挙動

ヘマタイトとマグネタイトペレットを構成している各酸化鉄粒子径は Photo. 1, 2 よりそれぞれ約 10, 50 μm と異なるが、両ペレットのふくれ挙動に及ぼす CaO や硫黄添加の影響は類似していた。従つてふくれに及ぼす酸化鉄の粒子径の影響は少ないと考えられる。なお Fig. 7 より M-1, 2 の V_w 値はそれぞれ 2.7×10^{-4} , 6.1×10^{-5} g-oxygen/cm²s であり、これらと Fig. 8 の V_w 値とをウスタイト粒子の単位面積当たりで比較すると M-1 よりも M-2 の V_{100} 値が大きいことを定性的に説

明できる。

5.6 ふくれに対する H_2 系ガスと CO 系ガスの違い

本研究で異常ふくれがみられたのは主に還元ガス流量が約 $230 \text{ cm}^3/\text{min}$ とかなり少ない条件のガス供給律速の範囲である。この場合には V_w 値はかなり小さくなり、ふくれには都合がよい。一方、通常の酸化鉄の H_2 還元においてはガス流量を多くしてガス供給律速でない範囲で還元を進行させるために総括反応速度が大きくなりふくれは起こりにくいが、 P_{H_2O}/P_{H_2} が高値ならばふくれる可能性が増す。Fig. 4 中のガス流量 1.8 l/min の結果はこれを実証している。繊維状鉄生成にとって不可欠な条件は H_2 系や CO 系ガスにはほとんどよらずに適度な還元の進行とガス状硫黄の存在である。

5.7 繊維状鉄生成における CaO と硫黄の作用

硫黄はウスタイト表面に少し吸着し¹³、これによつて鉄核生成の臨界空孔過飽和度 $\Delta C_{\square}$ を高くし鉄核の数を少なくする²⁾。同時にその表面の酸素除去速度を少し減少させる²³⁾。さらに S は還元鉄表面に強く吸着するために活性なガス-鉄-ウスタイトの 3 相共存線部の酸素除去及び鉄析出反応を抑制すると考えられる。この二つの理由により繊維状鉄の生成を促すとみられる²⁾。

他方、 CaO を均一に固溶するウスタイトの表面原子層にはある種の Calcium ferrite 膜が存在しており¹³、この膜の還元は容易と考えられ²⁴⁾、これによつてガス-ウスタイト間の化学反応を大にすると推察される。しかしこれは $\Delta C_{\square}$ 値の減少を意味する。それよりも CaO 分布が不均一な場合に繊維状鉄が生成しやすいことからウスタイトへの CaO の固溶反応中のウスタイト内の Ca^{2+} と Fe^{2+} の相互拡散に伴う鉄核への Fe^{2+} 拡散量の増大²⁵⁾ が CaO の主要な作用と推定される。これによつて Fig. 4 の $5 \text{ mol}\% \text{ CaO-Fe}_2\text{O}_3$ の H_2 - H_2S 混合ガス還元や MC-2 などにもみる速い還元進行にもふくれが追従可能である事実を説明できる。

従つて硫黄が鉄核の数を規定するので、 CaO がそれを規定するとした BM 説は検討の余地を残している。

6. 結 言

従来より H_2 系ガスによる酸化鉄の還元ふくれはほとんど起こらないと言われてきた。しかし鉄を硫化しない程度の微量 H_2S (鉄と硫化鉄平衡基準の活量で $10^{-3} \sim 1$) の存在下では、還元反応がそのガス供給量によつて律速される条件下ではあるが、繊維状鉄生成を伴うヘマタイト、マグネタイトペレットの異常ふくれが観察され

た。

従つて異常ふくれには、 H_2 、 CO というガスの種類によらず上記のポテンシャルをもつガス状硫黄の存在とウスタイトから金属鉄への適度な還元速度の大きさが不可欠な条件であることがわかった。

また、ふくれに対するヘマタイト、マグネタイト、ウスタイト中の CaO の分布状態とガス状硫黄との相互関係を検討した。その結果、これら酸化鉄中 CaO 分布の不均一性が硫黄によるふくれをかなり助長するが、 CaO のみでは正常ふくれが起こるに留まり、異常ふくれには硫黄の存在が必要であつた。

さらにペレットの焼成度の増大によつてふくれは減少するので今後この影響に関する検討が必要である。

文 献

- 1) 成田貴一, 前川昌大: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 318
- 2) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1311
- 3) R. L. BLEIFUSS: Trans. SEM/AIME, **247** (1970), p. 225
- 4) H. vom ENDE, K. CREBE and S. THOMALLA: Stahl Eisen, **91** (1971), p. 815
- 5) W. -K. LU: Scand. J. Metall., **3** (1974), p. 49
- 6) T. EL KASABGY and W. -K. LU: Metall. Trans. B, **11** (1980), p. 409
- 7) G. E. SEATON, J. S. FOSTER and J. VELASCO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 497
- 8) W. WENZEL and H. W. GUDENAU: Stahl Eisen, **90** (1970), p. 689
- 9) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 281
- 10) J. BERGGREN: Scand. J. Metall., **4** (1975), p. 140
- 11) F. SCHURMANN and P. WURM: Arch. Eisenhüttenwes., **44** (1973), p. 637
- 12) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 383
- 13) 小野勝敏, 山口昭雄, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **35** (1971), p. 871
- 14) H. RAUSCH, A. SAATCI, W. THUMM and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes., **46** (1975), p. 623
- 15) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **177** (1955), p. 349
- 16) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., **41** (1958), p. 445
- 17) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1888
- 18) 佐藤一雄: 物性定数推算法 (1954), p. 87 [丸善]
- 19) C. R. WILKE: J. Chem. Phys., **18** (1950), p. 517
- 20) R. NICOLLE and A. RIST: Metall. Trans. B, **10** (1979), p. 429
- 21) 石光章利, 菅原欣一: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 277
- 22) 佐山惣吾, 関口逸馬, 植田芳信: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 240
- 23) 林 昭二: 名古屋大学博士論文 (1986)
- 24) 三本木貢治, 大森康男, 戸板公志, 浅田 実: 鉄と鋼, **50** (1964), p. 1574
- 25) 井口義章: 投稿予定

¹³ 微量の硫黄あるいは CaO を均一固溶するウスタイト表面のオーージェ電子分光分析によつて確認した²³⁾。