



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ファヤライトの還元に関する研究
Author(s)	渡辺, 勝也; Watanabe, Katsuya; 吉井, 周雄 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 48, 39-44
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40879">https://hdl.handle.net/2115/40879</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_39-44.pdf



# ファヤライトの還元に関する研究

渡 辺 勝 也\*

吉 井 周 雄\*

(昭和43年1月16日受理)

## Reduction of Fayalite

Katsuya WATANABE\*

Chikao YOSHII\*

(Received January 16, 1968)

### Abstract

Reduction of fayalite was studied under a microscope and by the usage of thermobalance.

According to the microscopic observations, wustite in fayalite was less reducible than free wustite, while iron reduced from fayalite was finely distributed in the silica matrix. However it was noted that iron from wustite grew to large particles.

Fayalite mixed with carbon powder was heated at 5°C/min in hydrogen using a quartz spring thermobalance. At first, uncombined wustite was reduced to about 350°C, thereafter wustite in fayalite was reduced by hydrogen and carbon within a range of 900° to 1,100°C and finally silica in fayalite by carbon within a range of 1,150° to 1,400°C.

### 1. 緒 言

我国の鉄鉱石は海外よりその供給を受けている事情にあるため、種々の鉱石が輸入され、その性状も種々多様である。また最近の大型高炉に対しては装入原料への要求も厳しいものとなっている。そのためには鉱石を焼結鉱またはペレットとして使用することが望ましいと考えられている。従来の焼結鉱は焼結時に生ずる微還元性雰囲気のため、ウスタイトを生じ、それと珪酸との結合によるファヤライトが生じ焼結が進んでいる。最近では自溶性焼結鉱が普及しており、鉱石中の珪酸は石灰と結合し、またカルシウム・フェライトの生成もあり焼結現象は大幅に変化して来た。

ファヤライトの被還元性は酸化鉄にくらべて劣っているが、従来の研究<sup>1)~3)</sup>でも充分明らかにはされていない。

著者等はさきにウスタイトとシリカよりファヤライトを生成する反応の速度、機構につい

---

\* 冶金工学科

\* Department of Metallurgical Engineering

て報告<sup>4),5)</sup>したが、本報では実験室で合成したファヤライトの還元状態を顕微鏡的に観察し、また熱天秤により還元過程を実験した。

## 2. 還元生成物の顕微鏡的観察

### 2.1 試料調製

塊状のファヤライトを還元して生成する金属鉄の状態を調べた。

試料は酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) と金属鉄粉およびシリカ粉を  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  の組成になるよう混合し、鉄坩堝中でアルゴン雰囲気、 $1,300^\circ\text{C}$  にて 30 分間加熱溶解して合成した。合成試料は顕微鏡的観察では殆どファヤライトで一部坩堝と酸化鉄の反応で計算量より過剰なウスタイトが生成し、ファヤライトと共晶状に析出していた。このファヤライトは X 線的にも先に著者等<sup>6)</sup> の得たものと同じ回折結果を示した。

### 2.2 実験と結果

溶解生成したファヤライトの塊を鉄坩堝のまま、 $1,150^\circ\text{C}$  で水素気流中で還元し検鏡した。

還元を 1 時間行なった場合、試料の表面のみならず内部においてもウスタイトは還元されているが、ファヤライトは全く還元されていない。しかるに 24 時間還元を行なうと Fig. 1 に示すように、ファヤライト中のウスタイトは還元されて全面に微粒の金属鉄が散在していて、高橋<sup>7)</sup> の述べたように星雲状に分散している。しかるに始めから存在していたウスタイトより還元された金属鉄は凝集して大粒に成長している。ファヤライトの還元により生じた  $\text{SiO}_2$  は Fig. 1 のように未還元ファヤライトと共晶のような状態で析出し、微粒の鉄の凝集を妨げるとともに、ファヤライト面への水素ガスの到達を妨げていて、還元速度をおくらせていると考えられる。

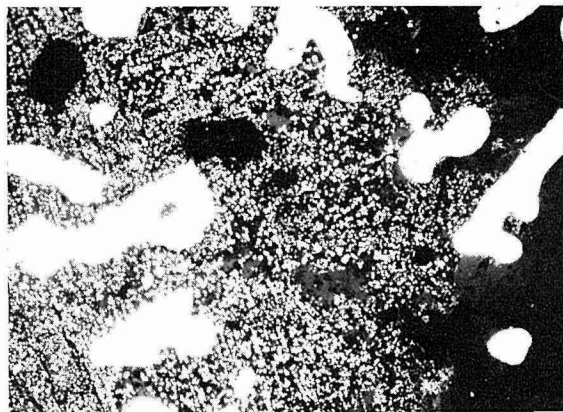


Fig. 1. Microstructure of Reduced Fayalite.

## 3. 熱天秤による還元過程の測定

### 3.1 実験試料と方法

石英スプリングによる熱天秤 (最大荷重 2 g, 感度 0.1 mg) を用いて定速昇温過程でのファヤライトの還元の挙動を観察した。試料は既報<sup>6)</sup> によりウスタイトとシリカを  $1,000^\circ\text{C}$  で反応せしめることによって合成した。これを粉碎し、(170~200 mesh) と 325 mesh 以下に篩分けしたものについて還元を行なった。約 800 mg の石英バスケットに試料約 100 mg をとり、装置に

入れて系内を水素雰囲気として水素を 50 cc/min の流速で流しつつ、4~5°C/min で昇温し、1,200~1,400°C までの重量変化を測定した。また還元剤として水素の外に水素気流中で 1,000°C で 24 時間加熱精製した活性炭をも併せ用いた。

### 3.2 実験結果と考察

実験条件と結果は Table 1 に示した。実験 1 は還元剤として活性炭のみを試料と混合し、アルゴン気流 (50 cc/min) 中で実験した。

それぞれの実験の重量変化の状況は Table 2 に示した。

実験 1 では、もし試料中の全酸素量が CO として還元されるならば 54.9 mg の重量減少量となる。Table 1 に示すように実験 1 では 54.5 mg の重量減少量で両者はよく一致している。また Fig. 2 の実験 1 の曲線で DE と EF の 2 部分に別れ、その重量減少量は殆ど等しいので 900°C より 1,050°C まではファヤライト中のウスタイトの還元、1,100°C より 1,350°C までは硅酸の還元が起っていると考えた。

実験 2, 3 の水素のみで還元した場合は重量減少は試料重量の 15% であった。ファヤライト中の FeO の酸素量は 15.7% に相当し、還元後の試料の X 線回折により金属鉄とトリデマイトが固定され、水素のみではファヤライト中のウスタイトの酸素だけが還元されることが知ら

Table 1. Reduction of Fayalite by Thermobalance.

Experiment No.	Sample Constitution					Particle size (mesh)	Atmosphere	Weight of sample after red. (mg)
	Weight (mg)	Fayalite		Carbon (%)				
		FeO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)					
1	133.7	52.2	21.8	25.2	<325	A	79.2	
2	133.0	70.3	29.7	—	170~200	H <sub>2</sub>	110.7	
3	137.7	70.3	29.7	—	<325	H <sub>2</sub>	116.3	
4	89.0	63.1	26.4	10.5	170~200	H <sub>2</sub>	82.6	
5	97.4	63.1	26.4	10.5	<325	H <sub>2</sub>	79.9	
6	88.9	57.1	23.8	19.1	170~200	H <sub>2</sub>	72.8	
7	97.4	57.5	24.1	18.4	<325	H <sub>2</sub>	71.4	

Table 2. Analysis of Behavior of Reduction of Fayalite.

a	b	c	d	e	f	g	h	i
Experiment No.	charged carbon (mg)	FeO reduced in B-C (mg)	FeO remained at D (mg)	Weight decrease in D-E (mg)	e/d	Carbon remained at E (mg)	Weight Decrease in E-F (mg)	h/g
4	11.8	17.1	53.5	19.7	0.37	4.0	7.6	1.9
5	11.8	14.4	56.1	20.5	0.37	3.8	7.3	1.9
6	23.6	17.5	53.0	20.2	0.38	15.2	31.5	2.1
7	22.6	9.4	61.1	21.5	0.36	14.7	28.0	1.9

Converted in 100 mg of fayalite.

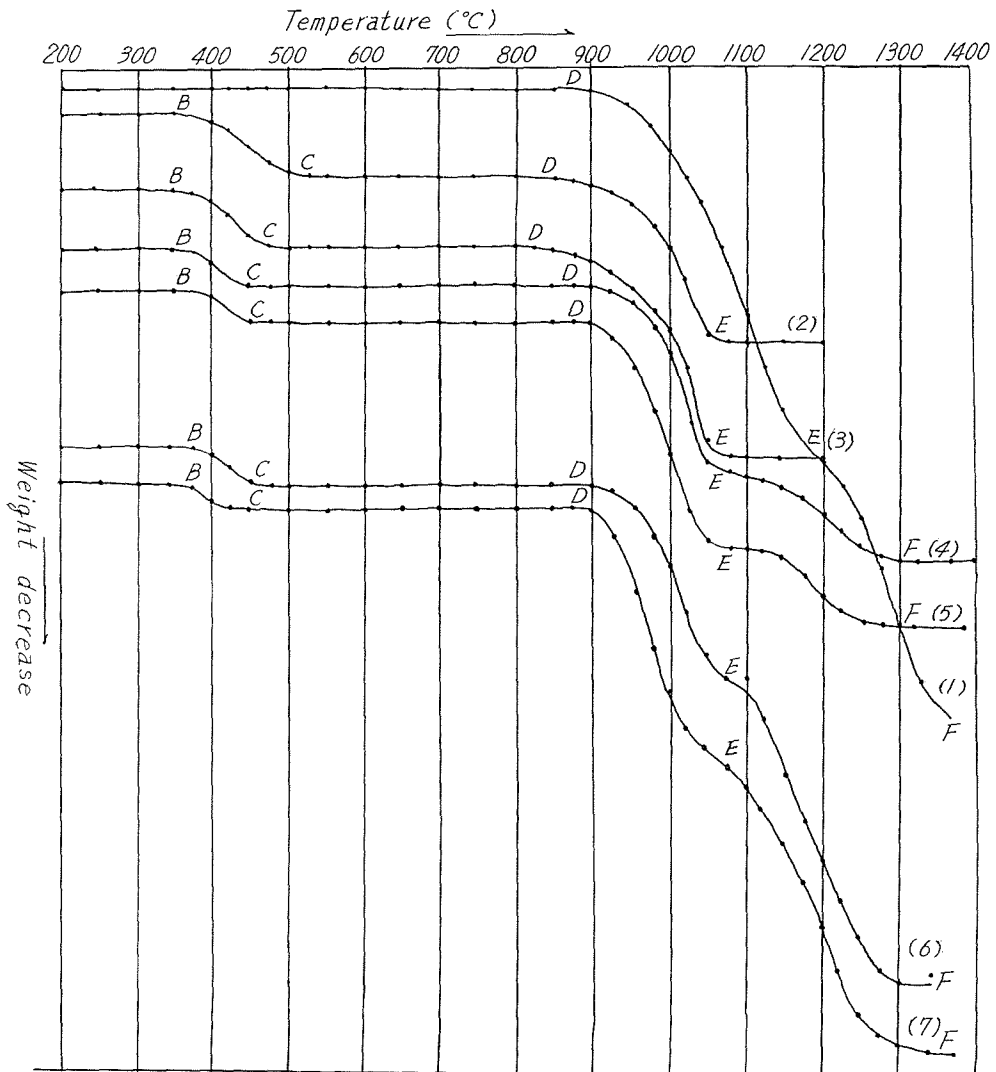


Fig. 2. Reduction Curve of Fayalite at Heating Rate of 5°C/min.

れた。なお低温の B, C 部での減少は試料中の未反応ウスタイトの還元でファヤライト中のものより還元は容易である。

実験 4~7 の 4 実験は還元剤として水素と活性炭を併用した場合である。Fig. 2 に見られるように BC 部は実験 2, 3 と同様な重量減少を示している。CD 部 (450 より 900°C) では殆ど還元はなく、900°C 以上の DE 部では実験 2, 3 の水素のみの還元より重量減少量が大きい。この部分は水素と共に炭素による還元も起っているようである。そしてファヤライト中の FeO の還元は E 点までで完了している。Table 1 および Fig. 2 より、試料を 100 mg に換算して各段階の重量減少を考察すると Table 2 となる。Table 2 の c 欄の試料中に始めからある遊離ウ

スタイトを試料中の全ウスタイトから差し引くと d 欄の DE 部で還元されるファヤライト中のウスタイトと思われる量が求められる DE 部では



が起っている。もし(1)式のみであるとすると、 $\text{O/FeO}=0.223$  であり、(2)式のみであるとすると  $\text{CO/FeO}=0.390$  である。しかるに Table 2 の f 欄に示すように 0.37 であって(2)式が主として、そして(1)式が従で起っている。そして試料の粒度とか配合炭素量には関係ないようである。f 欄より DE 部で還元消費された炭素量を求めると E 点で残っていた炭素量が算出出来て g 欄にその量を示した。試料中の  $\text{SiO}_2$  の持つ酸素量は 15.7 mg であり、したがって



として還元されるとすると、必要な炭素量は 10.5 mg である。しかるに実験 4, 5 では炭素量は不足している。(3)式で還元が進むとすると  $\text{CO/C}=2.33$  となるべきものであるが実験結果によると Table 2 i 欄のようにいずれの場合でも大体 1.9 であって、炭素量の過不足にかかわらず、炭素は全部消費されてはいない。また g 欄の E に残存した炭素量が大きくある程  $\text{SiO}_2$  の還元量が多いことより、 $\text{SiO}_2$  の還元は炭素との接触部が大きくある程還元が多く進むことを暗示している。

還元終了後の実験 2, 3 の試料には金属鉄と珪酸が存在したが、実験 4~7 では X 線回析により金属鉄と  $\text{Fe}\cdot\text{Si}$  が同定され、同時にクリストバライトがあった。顕微鏡でも同様な結果が見られ、炭化物は見られなかった。

還元速度に及ぼす粒子径の関係は殆どないが、これは試料が焼結により作られたので多孔質で見掛上の粒子径の差が現われなかったと考えた。

なお、水素と炭素を用いて還元を行なっているので DE 部では、水性ガス反応も起っていたと考えられるが識別は困難であった。

#### 4. 結 言

1) 熔融法により合成したファヤライトを水素で  $1,150^\circ\text{C}$  で還元した試料を顕微鏡で観察した。ファヤライト中に未反応ウスタイトがあると早期に還元され、大粒に凝集成長する。ウスタイトが還元された後ファヤライト中のウスタイトが還元され、金属鉄とトリヂマイトとなり、金属鉄は微粒となって分散している。

2) 熱天秤を用いてファヤライト粉末を定速昇温還元を行なった。

水素による還元では、ファヤライトは  $850^\circ\text{C}$  で還元され始め  $1,050^\circ\text{C}$  で終了した。炭素のみでは 2 段の還元があり、第 1 段では  $900^\circ\text{C}$  より還元が始まり、第 2 段では  $1,200^\circ\text{C}$  より始まり、第 1 段は  $\text{FeO}$  の、第 2 段は  $\text{SiO}_2$  の還元が起る。

水素と炭素の両者を併用して還元すれば両者の混合した効果を示した。850~1,050°Cで水素と炭素の両者が還元により更に高温で炭素が  $\text{SiO}_2$  の還元をなす。

#### 参 考 文 献

- 1) 佐々木・安達：鉄と鋼，**38** (1952), p. 138.
- 2) 渡辺・松岡：鉄と鋼，**45** (1959), p. 199.
- 3) Kissin, O. S. and Litrinova, T. I.: Stal No. 5 (1960), p. 318.
- 4) 渡辺：日本金属学会誌，**27** (1963), p. 9-13.
- 5) 渡辺：日本金属学会誌，**27** (1963), p. 365-69.
- 6) Yoshii, C. and Watanabe, K.: 北大工学部紀要，**11** (1963), p. 469.
- 7) 高橋：鉄と鋼，**39** (1953), p. 259.