



Title	鉄鉱石類軟化溶融性状の直接観察
Author(s)	石井, 邦宜; 小西, 孝義; 佐藤, 修治 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 37-47
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41749
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_37-48.pdf



鉄鉱石類軟化熔融性状の直接観察

石井 邦宜 小西 孝義* 佐藤 修治
近藤 真一 吉井 周雄**

(昭和 57 年 6 月 15 日受理)

Direct observation of Softening, Melting, and Dropping Behaviour of Iron Ore Agglomerates

Kuniyoshi ISHII, Takayoshi KONISHI, Shuji SATO,
Shin-ichi KONDO and Chikao YOSHII

(Received June 15, 1982)

Abstract

A small scale apparatus with an X-ray fluoroscopy equipment was newly developed for measuring the high temperature properties of blast furnace burdens such as reduction degree, expansion and contraction, and pressure drop of ore bed. Using this apparatus pellet and sinter containing slag of $\text{CaO/SiO}_2 \approx 1.4$ were examined under conditions simulating blast furnace.

In the low temperature region, it was observed that the following occurred in turn; namely, thermal expansion, swelling due to reduction of hematite, and cracking or degradation of ores. By Raising the temperature higher, the ores began to shrink and primary slag flowed out from the core of a particle. In high temperature exceeding 1320°C , slag contained in agglomerates reacted with residual FeO and formed the very low melting point slag which separated from the reduced iron. The separated slag was violently reduced by CO gas and red-heated carbon. Subsequently, metallic iron was carburized and melted down.

The temperature of appearance of the phenomena mentioned above varied with the heating rate depending on the amounts of residual FeO.

1. 緒 言

X 線透過法を用いて鉄鉱石類の還元, 軟化, 溶融過程の状況を終始観察し, その上, 還元ガスの流量, 組成, 圧力の反応前後の変化を知ることにより, 還元から溶融に至る過程の挙動を解明しようとした。

金属工学科 金属工学第二講座

* 現在は新日本製鉄室蘭製鉄所

** 現在は北海道工業大学機械工学科教授, 本学名誉教授

近年、実高炉の炉内の温度分布より考えて、炉壁近傍は温度の上昇がおそい¹⁾。しかし中心部では急激に上昇し、高炉の比較的上部で、鉄鉱石の還元溶融滴下が起っていることは解体高炉の例²⁾で知られているので、本研究の実験条件として昇温速度の影響について検討した。

2. 実 験

2. 1 実 験 装 置

実験装置のうち、図-1 に温度制御とガス組成の制御方式を示している。炉は SiC 棒状発熱体 6 本で、温度制御はプログラム式温度調節器を用い、SCR 電圧調整器で行った。炉の中央部に X 線透過孔として 50×40 mm の孔を開けてあるが、有孔視野は 40×30 mm である。

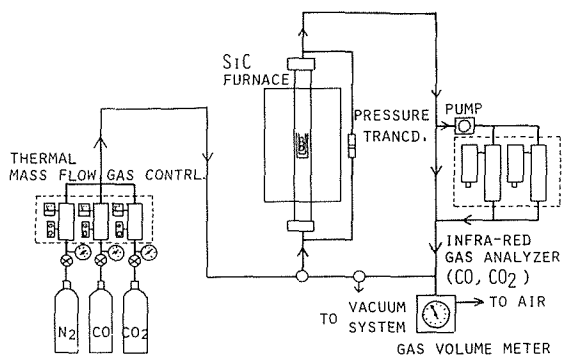


図 1 実験装置 (ガス系統図)

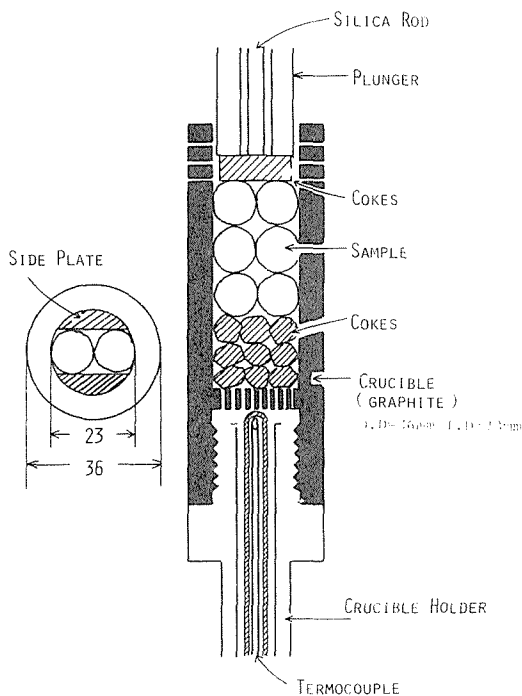


図 2 実験装置 (ルツボ)

またアルミナ筒を黒鉛ルツボと試料の間に挿入して直接触れないようにした実験も行った。

2. 3 実験条件

還元ガスは N_2 ; $CO=70:30$ とし、流量は $2,000 \text{ Ncc/min}$ とした。荷重は 0.5 kg/cm^2 とした。昇温速度は、 $5, 10, 15^\circ\text{C/min}$ とし、また $1,000^\circ\text{C}$ を境として、 5°C/min から 15°C に、また 15°C から 5°C/min に昇温速度を変えた実験も行った。

2. 4 還元率およびソリュージョンロス量の計算

還元率とソリュージョンロス量は炉入口と出口のガスの質量収支から求める。

炉入口と出口の酸素量の差は試料の還元量（酸化鉄の脱酸素量）に相当する。毎分の脱酸素量を $\Delta [O]$ (g/min) とすると

$$\Delta [O] = \frac{16}{22414} \left\{ v_0(x_{CO,o} + 2x_{CO_2,o}) - v_i(x_{CO,i} + 2x_{CO_2,i}) \right\} \quad (1)$$

ここで v は反応管入口と出口のガス流量 (Ncc/min), x はガスのモル分率, また添字 i, o は炉の入口および出口を表わす。出口ガス流量は反応に対して不変な N_2 ガスのバランスから計算される。即ち, $v_0 = (x_{N_2,i}/x_{N_2,o})v_i$ であるから, これらの関係を(1)式に代入して整理しさらに還元速度 RDR (脱酸素百分率/min) として表わす。

$$\text{RDR} = 7.138 \times 10^{-2} v_i \{ x_{N_2,i}(x_{CO,o} + 2x_{CO_2,o}) - x_{N_2,o}(x_{CO,i} + 2x_{CO_2,i}) \} / (x_{N_2,o} \cdot [O]_0) \quad (2)$$

ここに $[O]_0$ は試料中の還元可能酸素量（酸化鉄中の酸素量/g）である。

同様にしてカーボンソリュージョン速度 RCS (g/min) は,

$$\text{RCS} = 5.354 \times 10^{-4} v_i (x_{N_2,i} - x_{N_2,o}) / x_{N_2,o} \quad (3)$$

表1 実験試料の化学成分

	T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	C / S	脈石融点
ペレット	60.7	0.35	4.0	5.4	1.88	1.4	1.35	1,473°C
			31.5	42.6	14.8	11.0		
焼結鉍	59.9	9.81	4.76	6.89	2.09	0.61	1.45	1,521°C
			33.2	48.1	14.6	4.3		

還元率やカーボンソリュージョン量の総計は RDR, RCS の累計から求める。

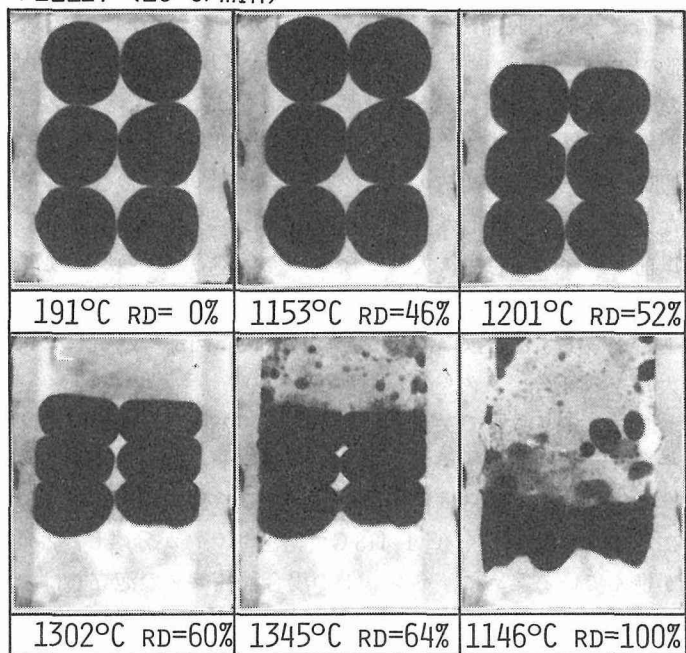
実験に用いた試料の化学組成を表-1 に示した。自溶性ペレットと焼結鉍はほぼ同じ塩基度のものを使用した。ペレットは径が 11.5 mm , 重量が約 3 g のものを選んで使用した。焼結鉍はなるべく組成の均一なものを選び, 11.5 mm 径の球に成型し, 実験に供した。表中, 脈石融点は, $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO$ の 4 元状態図³⁾ から求めた。

3. 実験結果と考察

3. 1 X線観察と各反応挙動との対応

写真-1 に自溶性ペレット（以下ペレットと言う）と焼結鉍の X 線フィルム写真を示す。昇温速度は 10°C/min のものである。X 線写真像では濃淡だけで装入物の変化過程や組織を判別しなければならないが, 1) X 線吸収係数 2) 密度 3) 試料の厚さ 4) X 線撮影条件 5) X 線フィルム現像条件などで濃淡が異なってくるので注意を要する。金属鉄は吸収係数が大きく, 全体との識

PELLET (10°C/min)



SINTER (10°C/min)

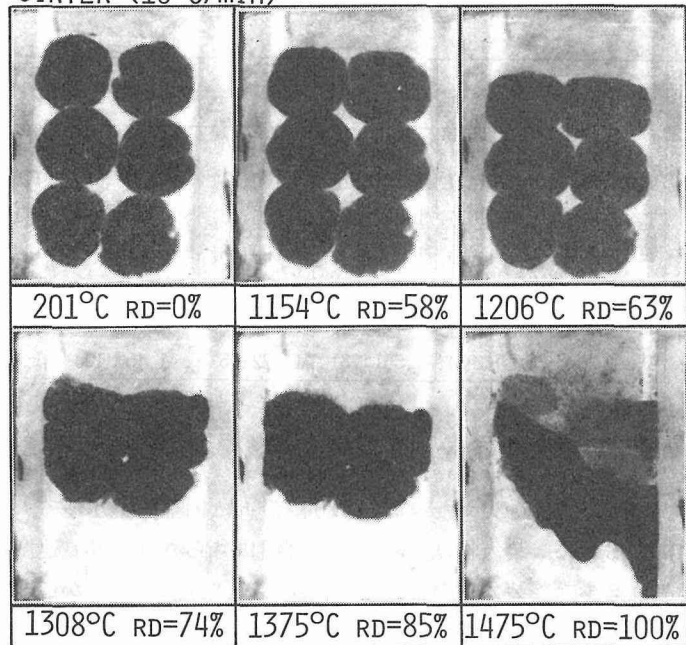


写真 1 X線写真

別は容易であるが、スラグは識別が難しい⁴⁾

ペレットの経過を写真-1で見ると昇温するにしたがい熱膨張と約 450°Cから開始する還元による膨張のために試料全体がふくらんで行く。950°Cになると膨張から収縮に転じ、還元の進行とと

もに収縮量は増大する。還元割れは塊鉱石にくらべて発生しにくいようで、この写真には見られない。1,100℃以上になると軟化収縮が急激に起り、荷重が直接かかっている最上部のペレットの変形が著しい。下部のペレットもコークス粒の間に押し込まれるようにして変形する。1,300℃近くから初期スラグのしみ出しが起っている。一般に上部コークス板とカルツボに接している部分からしみ出る傾向がある。昇温に伴い、益々軟化収縮し、初期スラグが容易に判別できるようになる。1,324℃で初期スラグと異なる組成のスラグが分離し、FeOを含むために分離直後に還元ガスや赤熱コークスなどと反応し、反応ガスが活発に発生し、スラグが泡立ってくる。この時炉内の圧力損失はそれ以前と異なって急激に大きくなる。スラグ熔融後の反応速度は気固反応に比べて著しく大きく、スラグから還元により生成した金属鉄粒が現れ始め、泡立ち現象も徐々におさまる。試料中の酸素量が減少すると鉄の浸炭、溶解が始まり、内部に残留したスラグを分離してさらに圧力損失を増大し、スラグ、メタルの滴下が起る。

焼結鉱の場合はペレットより緻密でなく、気孔が大きいから、X線観察により内部まで知られる。ペレットよりやや低温で収縮を始めているが、内部粒子の凝集、入り込みが起っており、酸化鉄粒子同志はスラグ結合であるから軟化が早い。1,120℃で初期スラグがコークス板とルツボの間に入り込むようにしてしみ出してくる。1,418℃で熔融スラグが分離し、活発な熔融反応が起るが、低温での還元が進んでいるために、ペレットの場合程スラグの泡立ちは激しくない。メタルの浸炭溶解は1,435℃で起り、下部コークス層間に滴下する。FeOが還元により殆どなくなったスラグは状態図上融点が高くなるために滴下せず、上部にたまった状態になっている。表-2にX線

表2 X線観察結果、各挙動の発生温度（カッコ内は還元率）

観察事項	昇温速度 (℃)				昇温速度 (℃)		
	5	10	10 (アルミナ ルツボ)	15	5	10	15
最大膨脹	710 (32)	973 (34)	1,052 (41)	990 (26)	570 (29)	969 (35)	1,007 (31)
急激な収縮	1,035 (74)	1,090 (44)	1,154 (51)	1,100 (34)	995 (77)	1,065 (49)	1,100 (39)
スラグのしみ出し	1,305 (94)	1,305 (61)	1,357 (61)	1,265 (46)	1,100 (88)	1,120 (55)	1,153 (44)
圧損の急激な変化点	1,382 (94)	1,300 (60)	1,385 (63)	1,290 (48)	1,445 (99)	1,410 (93)	1,255 (56)
熔融スラグ分離開始	1,385 (94)	1,324 (62)	1,393 (63)	1,300 (48)	1,444 (99)	1,418 (93)	1,320 (66)
熔融反応開始	1,390 (95)	1,325 (62)	1,411 (64)	1,310 (49)	—	1,418 (93)	1,310 (60)
メタルの浸炭・溶解	1,396 (96)	1,416 (93)	1,561 (73)	1,422 (95)	1,453 (100)	1,435 (96)	1,459 (99)

観察の結果をまとめた。

3. 2 昇温速度の影響

昇温過程は高炉内の半径方向で大きな違いがあり、最近では内部操作が多く、中心部分に還元ガスが集中する傾向にあるため、装入物は短時間内に高温にさらされて昇温速度は速くなるが、一方周辺部ではガス流れも少なく装入物の降下速度も小さく、昇温が緩やかになる。昇温速度が大きい場合は気固還元が十分進まないうちに高温に曝されるので、多量のFeOが高温に持ちこされ、FeOの溶剤的効果で早期にスラグの生成があって、内部の気孔を塞いだり、スラグが表面を覆うて還元ガスの内部への浸入を阻げ、還元停滞を起す。この場合には溶解温度（熔融スラグ分離温度）は鉄鉱石の被還元性やFeOとスラグ分の反応性が決定因子となる。昇温速度が小さい場合は気固反応が充分に起り、高温域に入る前の残存FeO量が少なくなり、脈石分のスラグ化や還元生成鉄の浸炭度合により溶解温度が決められ、スラグとメタルが同時に溶解、滴下する傾向を持つ

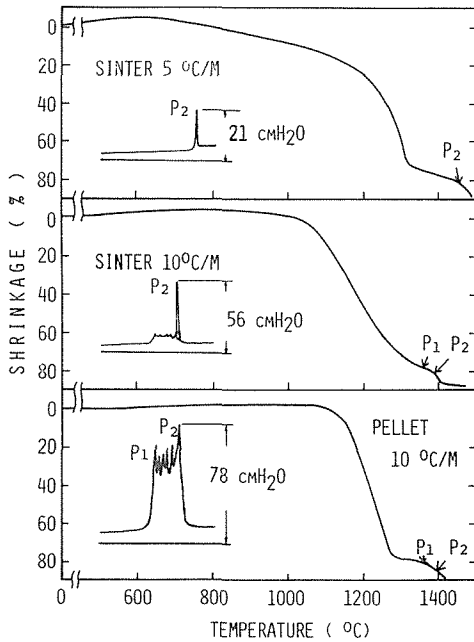


図4 膨張、収縮に圧損の典型例

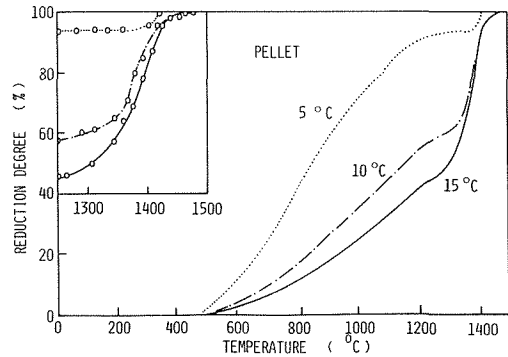


図5 ペレットの還元曲線

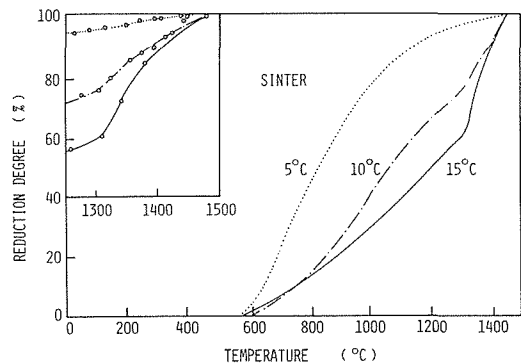


図6 焼結鉱の還元曲線

ている。図-4 に試料の膨張、収縮率と炉内圧損失の典型例を示している。昇温速度が大きくなる程 FeO が高温側に持ち込まれ、収縮開始温度は高温側に移行し、高い圧力損失とその間の温度幅が大きくなる。昇温速度の小さい $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の焼結鉱の場合は約 600°C で収縮を始めるが、その後の収縮速度は他の昇温速度に比べ緩やかである。 $1,440^\circ\text{C}$ でスラグが熔融分離するが FeO は殆ど含まれておらず、スラグの溶解と金属の浸炭溶解がほぼ同時に起っており、その時圧力損失が鋭く現われる。昇温速度が $10^\circ\text{C}/\text{min}$ と大きくなると収縮速度が急激に大きくなり、圧力損失も大きくなる。図-5 にペレットの還元曲線を示した。 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度では熔融スラグが分離する $1,385^\circ\text{C}$ までに還元率は 90% に達していて、熔融還元域は殆ど見られない。これに対し、昇温速度が大きくなると、固体-ガス還元域は狭まり、スラグの溶解は低温側に移行する。すなわち $10^\circ\text{C}/\text{min}$ では $1,324^\circ\text{C}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ では $1,300^\circ\text{C}$ で熔融還元反応を開始する。図中の左上のグラフは熔融還元域を拡大したもので、熔融還元速度は昇温速度の違いに拘らず、ほぼ一定である。これは高温なので還元反応速度が早いことを示すものであり、スラグ量が熔融還元量を決定するものである。 $1,250^\circ\text{C} \sim 1,300^\circ\text{C}$ の間ではいずれの実験条件でも還元停滞域を示している。還元停滞は気孔の閉塞に原因があり、今回の実験条件では還元はトポケミカルに進行するが、温度上昇に伴い、生成金属鉄層と内部未還元部の界面にその温度に相当する融点を持つスラグ成分が生成したためと思われる。

図-6 に焼結鉱の還元曲線を示す。焼結鉱はおもにカルシウムフェライトを含むスラグ結合であり、一般に気孔率は高い。被還元性の良好なカルシウムフェライト組織のために、高温域に至るまで被還元性はペレットよりもよい。 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温条件では気固反応で還元は殆ど終了してい

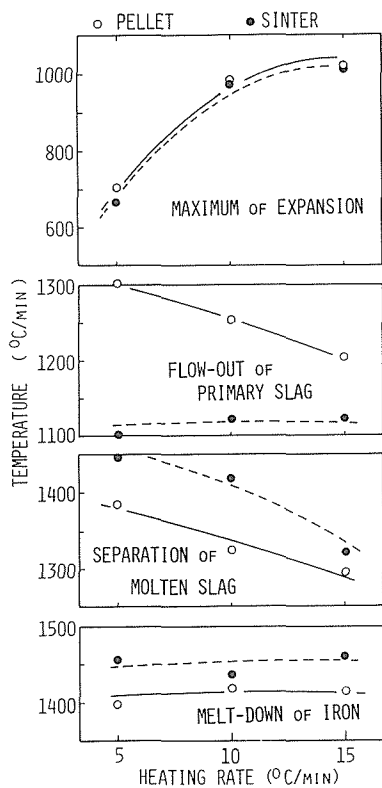


図 7 昇温速度と各性状変化開始温度

る。昇温速度が大きくなると熔融還元域が現われるが、その還元速度も、ペレットよりおそい。これはペレットのように還元がトポケミカルに進んで未還元部がペレットの中心部に残っている状態は焼結鉱に見られず、未還元部はスラグと混在しているためと考えられる。

図-7に昇温速度と各性状の変化の開始温度、還元率の関係を示している。最大膨脹時の温度は昇温速度が大きい程、高温側に移るが、図-8を見るとどの昇温速度でも還元率が約30%で最大膨脹が起っている。この時の平均組成はウスタイト段階であり、ヘマタイトからマグネタイト、ウスタイトへの変態による体積膨脹から、さらに還元が進むにつれて、金属鉄の生成と凝集による収縮の開始に移行するものと思われる。ペレットの場合、脈石成分のスラグ化が進んでいないため、還元条件の違いにより初期スラグの滲み出し温度は変化するが、焼結鉱の場合は結合部のスラグが、その融点に炉内温度が到達すると滲み出すため、その昇温速度にはあまり変化しない。金属の熔融温度はいずれの昇温速度でもほぼ一定で、昇温速度が大きい程、スラグ分離から金属熔融までの温度幅は増大する。

図-9には還元率と各性状変化の起る温度の関係を示している。熔融スラグの分離開始温度と熔融スラグが還元ガスや赤熱炭素により還元される熔融還元反応開始温度はほぼ同じであり、昇温

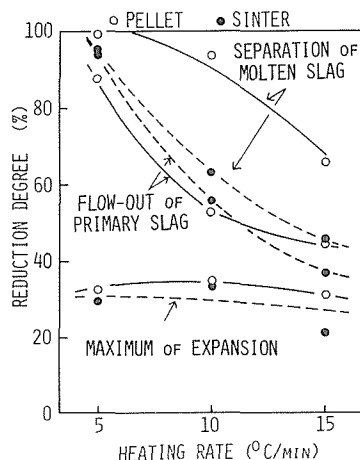


図 8 各性状変化開始時の還元率

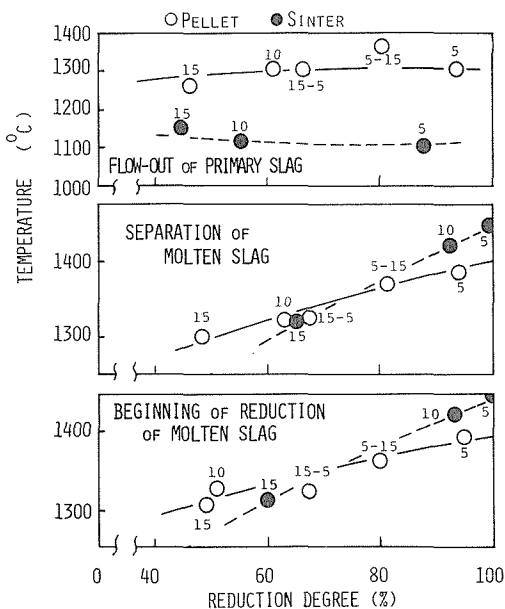


図 9 各性状変化開始温度と還元率

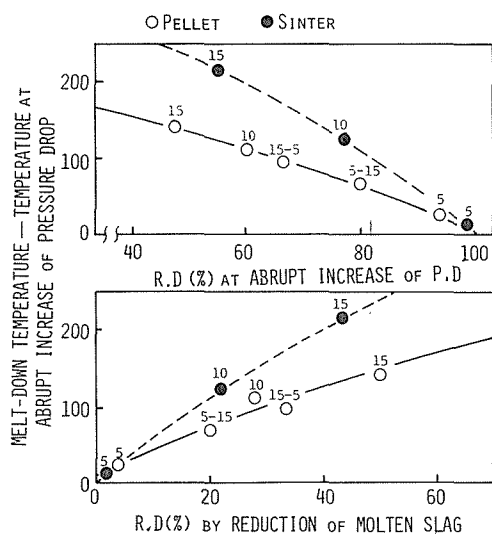


図 10 圧損大の温度幅に対して
(A)圧損急上昇時の還元率
(B)溶融還元反応で進行する還元量

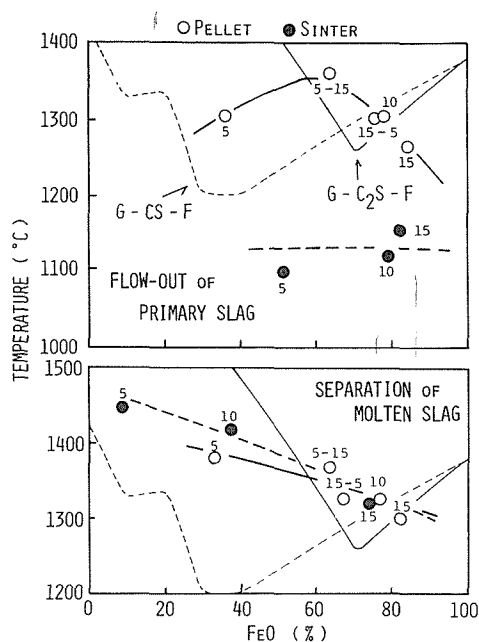


図 11 各性状変化開始温度とスラグ中平均 FeO (%)

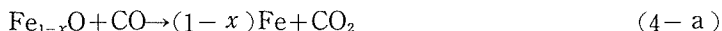
速度がおそい程、高還元率側、高温側へ移って行く。

図-10 は大きな圧力損失の持続している時の温度幅(溶融反応が起っている温度の幅)に対して、上図は圧力損失が増大し始める時の還元率、下図は溶融反応で還元される量をそれぞれプロットした。昇温速度が小さい程、すなわち高温域へ入る時の還元率が大きい程、圧力損失を顕著に示す温度幅は小さく、溶融還元が行われた量が多い程、この温度幅は大きい。FeO の高い低融点のスラグが生成し、それが完全に還元されてしまうまで圧力損失が大きいことが知られた。

図-11 はスラグが滲み出し、スラグ分離が起った時の還元率から計算したスラグ中の FeO 濃度とそれぞれの起る温度を示したものである。図中に $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) - (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{FeO}$ 系または $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) - (2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{FeO}$ 系の状態図上の融点を参考にのせている。この図よりペレットの場合にスラグが滲み出す時の温度は、その推定融点より高くなっているため滲み出し易いが、焼結鉱では融点より可成り低く、ペレットの場合と異なる状態であると考えた。しかるにスラグ分離を起す温度は、両者とも充分溶融し得る温度となっていることが分る。

3. 3 ルツボ材の影響

高温での還元反応を考える時、間接還元と共に固体炭素の存在する場合に、ソリュージョン・ロス反応が同時に進行するので見掛け上直接還元となる。



黒鉛坩堝、コークスを使用する場合(4-c)式の反応が起るが、アルミナ坩堝を使用し反応帯に炭素質をおかないと高温域での反応がおくれる事になる。図-12 にアルミナ坩堝を使用した時の還元曲線を示してある。1,100℃以上でソリュージョン・ロス反応が黒鉛坩堝内では活発に起るが、

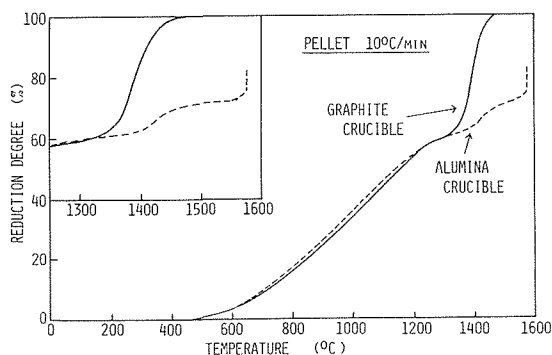


図 12 ルツボ材の影響

アルミナ坩堝では還元速度はおそくなる。しかし、気固反応域では還元曲線に両者は殆ど差は認められないのは、ガス流速が早く(線速度で 13 cm/sec)て挿入ガスのみによる反応が起っている。アルミナ坩堝は高温域でスラグが分離してもなお(4-a)式の還元ガスだけの反応が進んでいるので還元がおくれる。アルミナ坩堝の場合還元率が 100%に達しないのはスラグがアルミナ坩堝に吸収されて還元が進まない状態になったためである。またアルミナ坩堝を用いた場合還元された鉄の溶融した温度はほぼ純鉄の融点に達しており、ガスによる浸炭は殆ど進んでいないことを示している。

3. 4 還元過程の成分変化

表3 スラグの分析結果(カッコ内は還元率)

〈ペレット〉 10°C/min

冷却温度	1,150°C (40%)			1,257°C (52%)		1,323°C (64%)			
分析部分	中心部	(1) 表面層	(2)	中心部	表面層	中心部	表面層	(1) 分離スラグ	(2)
SiO ₂	23.59	18.48	37.65	29.99	29.86	30.13	27.43	32.21	25.18
Al ₂ O ₃	8.64	13.40	4.16	11.64	19.47	8.99	12.47	18.72	1.14
CaO	30.52	30.00	48.19	41.20	42.51	37.15	33.70	41.97	30.90
MgO	2.54	2.71	3.31	1.33	4.53	0.64	3.92	4.73	1.39
FeO	34.53	35.38	5.40	15.83	3.31	23.08	22.11	2.15	36.82
C/S	1.29	1.62	1.28	1.37	1.42	1.23	1.23	1.30	1.23
M. P. (°C)	1,230	1,230	1,320	1,290	1,330	1,280	1,290	1,340	1,240

〈焼結鉱〉 10°C/min

冷却温度	1,150°C (62%)			1,250°C (76%)			1,328°C (86%)			
分析部分	中心部	界面	表面層	中心部	界面	表面層	中心部	表面層	(1) 分離スラグ	(2)
SiO ₂	5.70	30.18	38.01	31.62	30.77	30.00	27.02	23.70	24.17	28.39
Al ₂ O ₃	1.78	8.51	11.35	4.28	17.25	17.24	11.11	9.30	30.18	20.13
CaO	2.77	40.51	35.78	60.26	45.56	43.46	35.33	36.00	43.01	47.09
MgO	0.03	0.14	0.56	0.12	1.45	0.96	3.17	2.92	1.56	1.17
FeO	87.19	18.26	11.81	3.70	4.72	7.37	23.14	26.42	0.88	2.42
C/S	0.49	1.34	0.94	1.91	1.48	1.45	1.31	1.52	1.78	1.66
M. P. (°C)	1,350	1,250	1,450	1,600	1,480	1,480	1,240	1,210	1,550	1,550

還元過程において収縮が起り、スラグが滲み出し、そしてスラグが分離している温度で急冷して試料を縦断して、EPMA でそのスラグの部分进行分析した。その結果を表-3 に示す。

ペレットについて述べると、1,150℃では還元率は40%であるから表面に近い表面層部でも還元が十分進んでいないので表-3 に示すように表面層(1)ではFeOの高いスラグがあるが、一方多くの細かい金属鉄が出ていてFeOが5.4%位のような部分も見られる。しかし中心部は表面層部(1)と同じような組成を示していてFeOは高い。そして表面層では還元ガスに触れるとFeOが還元されて金属鉄が出ている。1,257℃ではスラグのしみ出しが起っていて、中心部に比べ表面層部のFeOは著しく低い部分が相当見られる。1,323℃ではスラグの分離が起っており、中心部と表面部の組成はそれ程変わらないが、分離したスラグのFeOは低い。このことは分離して還元ガスやコークスに触れるので著しく速かにFeOは低下していることを示す。スラグ中に Al_2O_3 の高い所と低い所があって、 Al_2O_3 の高い所はペレットの結合滓の組成に類似している。そして表面層部又は分離したスラグの融点はFeOが少ないと1,300℃~1,350℃となるので試料の加熱される速度とその熔融は強い関係がある。また1,150℃の試料のスラグは1,280℃付近の融点を持っているが、まだ溶けた状態でなく可塑的変形が起っていると考えられる。

焼結鉱は気孔率も高いのでガスの浸入が良く進むのでFeOが11~18%位のスラグとなっているが、その融点は比較的高い値となっている。しかし1,250℃では表面層部のスラグのFeOは4~7%と低い値をとり、その融点は1,480℃と高くなって0.5 kg/cm²の荷重をかけても変形しにくい状態である。1,328℃ではスラグが分離し始めているが、まだ十分還元は進まず、FeOも高いスラグが生成しているので、いわゆる熔融還元が進んでおり、分離したスラグは著しく速かに還元が進んでFeOも少なく、融点は1,500℃を越している。これらの結果はX線透過法で見られた挙動をかなり良く説明していると思われる。

4. 結 論

X線透過還元装置で鉄焼成鉱の還元、軟化、熔融挙動を連続的に観察しながら還元率、膨脹、収縮量、炉内圧力損失を測定した。

低温域において熱膨脹、還元によるふくれ、亀裂の発生が起り、高温域になると軟化、収縮から初期スラグの滲み出し、熔融スラグの分離、赤熱カーボンによる活発な熔融還元反応を経てメタルの浸炭、溶解、スラグの滴下に至る過程が観察された。昇温速度の違いにより性状がいちぢるしく変化し、昇温速度が大きいほど収縮開始温度は高温側に移行し、熔融スラグ分離開始温度は低下し、熔融還元反応期間が増大する。また還元過程を途中で急冷してそのスラグの組成の変化をEPMAで分析した結果、X線透過で見られた現象を良く説明出来た。

5. 参 考 文 献

- 1) 神原健二郎, 萩原友郎, 重見彰利, 近藤真一, 金山有治, 若林敬一, 平本信義; 鉄と鋼, **62**, 75 (1976)
- 2) 例えば, 大森康男提出; 学振 54 委員会資料, 54-1517 (1980)
- 3) A. Muan and E. F. Osborn; Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking (1965) [Addison-Wesley]
- 4) 吉井周雄提出; 学振 54 委員会資料, 54-1370 (物測 5008) (1976)