

# 混合 Pellet の還元を与える SiO<sub>2</sub> の影響

Effect of SiO<sub>2</sub> on the Reduction of Mixed Pellets

李 海 洙\*・館 充\*

Hesu REE and Mitsuru. TATE

## 1. まえがき

著者らは SiO<sub>2</sub> 10% を含む magnetite-無煙炭混合 pellet の還元に関する研究をおこない<sup>1,2,3)</sup>, 細粒の magnetite 鉱石は 1,150°C 以上の温度域で還元が急速に進むようになり, 還元後期には固体炭素の残存下還元鉄への浸炭も起ることを確認した。

SiO<sub>2</sub> を含有する鉄鉱石の還元については fayalite の生成等による反応の停滞が知られている。しかし混合 pellet の場合については, これに関する研究報告がまだ見当らない。そこで SiO<sub>2</sub> を 0, 10, 20% の重量比で添加した混合 pellet を還元し, SiO<sub>2</sub> の還元への影響を調べた。

また混合 pellet の等温還元のさい還元の前期, pellet の表面層と中心層との間に還元率の差を生じた。これは pellet 内での温度分布によって生ずるとも考えられるので, この点を明らかにするようつとめた。

## 2. 実験試料および方法

magnetite 混合 pellet 還元への SiO<sub>2</sub> の影響を調べるため -250 mesh の高純 magnetite 試薬に高純 SiO<sub>2</sub> をそれぞれ重量比で 0, 10, 20% 添加したものに前同様<sup>3)</sup> -200 mesh の無煙炭を magnetite 量に対し 20 w/o 配合し, 20 mmφ の pellet に造粒したものを試料に供した。pellet は 30% CO-70% N<sub>2</sub> ガス及び N<sub>2</sub> ガスの 200 cc/min 気流中 1,200°C 一定温度にて焼成をおこなった。還元試料はその切断面上の半径方向を 3 等分した表面層と中心層を化学分析して還元率を求めた。一方顕微鏡観察, X-ray 回折等によって SiO<sub>2</sub> の挙動を追跡した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 SiO<sub>2</sub> の還元への影響

Fig. 1, 2 はそれぞれ SiO<sub>2</sub> 無添加及び添加混合 pellet の CO-N<sub>2</sub> 混合ガス, N<sub>2</sub> ガス中 1,200°C にて焼成した場合の還元曲線である。図から明らかなように, いずれの場合も還元率 90% まで外周では急速に反応が進行し, それから緩慢になっている。これに対し中心層は表面層に比べ反応は遅れるが, やはり還元率 90% 近傍に向っ

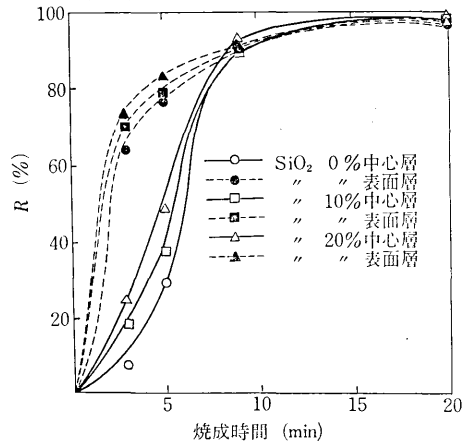


Fig. 1 混合 pellet の CO-N<sub>2</sub> 混合ガス中における還元曲線

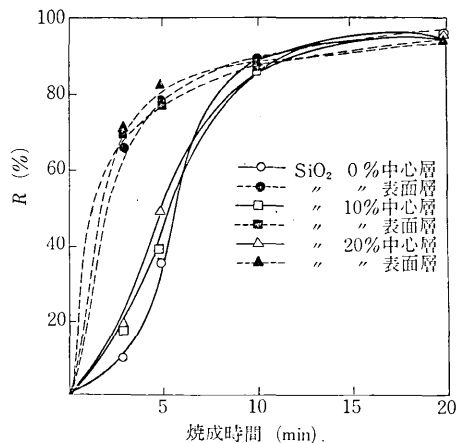


Fig. 2 混合 pellet の N<sub>2</sub> ガス中における還元曲線

て急速に回復し, それから表面層と中心層とは均一になる。このような還元推移は CO-N<sub>2</sub> 混合ガス, N<sub>2</sub> ガスのいずれの場合でも同一傾向を示し, また添加 SiO<sub>2</sub> 及びガス雰囲気の違いによる還元への顕著な影響も認めることはできなかった。

20 w/o まで SiO<sub>2</sub> を添加した混合 pellet の還元で, SiO<sub>2</sub> は反応を停滞させることはなく, むしろ若干ではあるが, 添加によって反応が促進される結果となった。このように混合 pellet の還元に際し添加 SiO<sub>2</sub> が反応に何らの影響をおよぼさなかった理由として考えられるの

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

は, pellet の還元過程で固体炭素の Solution loss 反応が pellet 粒内全域にわたって急速に進み, それにともなって生成 FeO も早く還元され fayalite の生成反応が抑制されたためではないかと考えられる.

3.2 還元過程での SiO<sub>2</sub> の挙動

Fig. 3, 4 に SiO<sub>2</sub> 20 w/o 添加混合 pellet を 1,200°C, CO-N<sub>2</sub> 混合ガスおよび N<sub>2</sub> ガスで焼成したものの表面層と内部における SiO<sub>2</sub> の挙動を FeK<sub>α</sub> 線回折によって追跡した結果を示した.

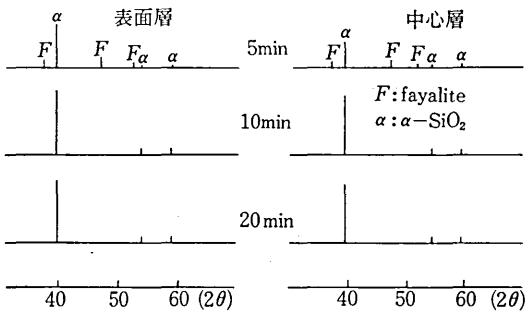


Fig. 3 CO-N<sub>2</sub> 混合ガス中焼成した 20 w/o 添加混合 pellet の SiO<sub>2</sub> の挙動を示す X-ray 解析図

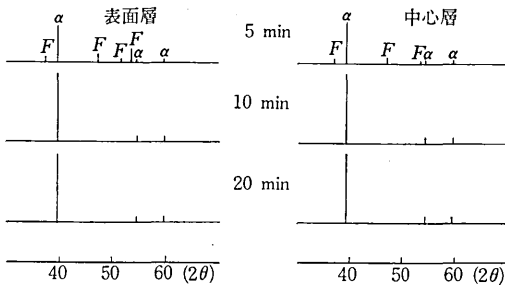


Fig. 4 N<sub>2</sub> ガス中焼成した 20 w/o SiO<sub>2</sub> 添加混合 pellet の SiO<sub>2</sub> の挙動を示す X-ray 解析図

図から明らかなように, いずれのガス雰囲気においても反応開始後 5 分で pellet 表面および内部に若干の fayalite の生成が認められるものの, 10 分を経るとそれは消失し, α-SiO<sub>2</sub> の回折線だけを示すようになった. すなわち反応の初期は還元によって生成した FeO と SiO<sub>2</sub> は一旦反応し, 2FeO·SiO<sub>2</sub> を形成するが, それはまもなく前述の Solution loss 反応による強還元雰囲気中で順次還元されることを暗示している.

一方 10% SiO<sub>2</sub> 配合のものは N<sub>2</sub> ガス中で反応初期に fayalite の生成を示したのに CO 混合ガス雰囲気中では明瞭な生成を示さなかった. 以上のようにガス雰囲気によって SiO<sub>2</sub> の挙動は異なるが, それの還元に与える影響はほとんど認められない. これを X-ray 回折結果からみて fayalite の生成が少なかったことと考え合せると, この程度では, その溶融によってガス拡散を妨げ還

元反応に負の影響を与えるに至らなかったと推論される.

3.3 混合 pellet の還元におよぼす熱移動の影響

本実験で pellet の還元は炉の雰囲気温度を 1,200°C 一定に保ったところで 1,000°C に予熱したものを素早く挿入しておこなっている. したがって焼成の当初は雰囲気と pellet 表面との間には温度差があり, 内部に温度分布が生ずるはずである. Fig. 5 は magnetite 試薬に -200 mesh の無煙炭 20 w/o を混入した同形 pellet を 1,000°C で予熱した後 CO 30% - N<sub>2</sub> 90% 混合ガス及び N<sub>2</sub> ガス気流中, 1,200°C で焼成しつつ pellet 表面

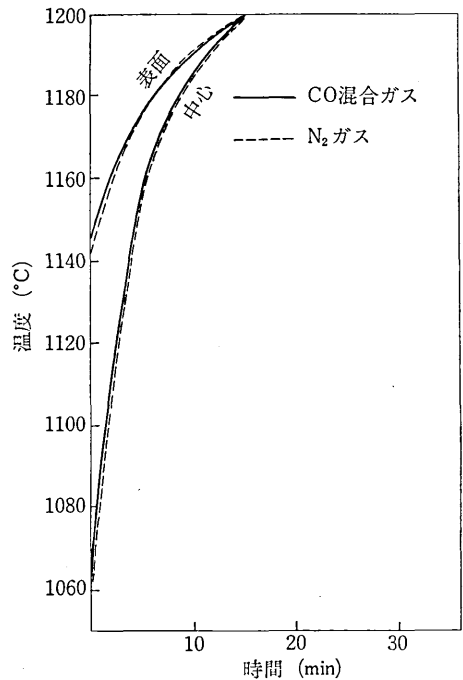


Fig. 5 異なる焼成雰囲気中混合 pellet の表面と中心における焼成温度の推移

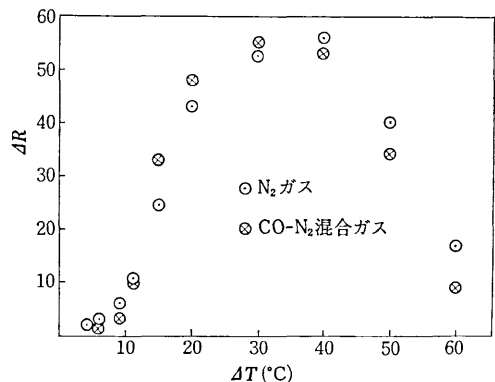


Fig. 6 混合 pellet の表面層と中心層の間に生じた還元率の差と温度差の関係

と中心部に設置した熱電対で温度変化を測定した結果である。これによると温度差は焼成初期 80°C を示すが時間の経過と共に減少し 13 分後にはゼロになっている。

そこで Fig. 1, 2 中 SiO<sub>2</sub> 無添加 pellet の表面層, 中心層の還元率の差  $\Delta R$  と Fig. 5 から求めた温度差  $\Delta T$  の関係を図示すると Fig. 6 のようになる。図で明らかのように焼成当初, 表面層と中心層の温度差はもっとも大きいが還元率の差は小さい。しかし焼成時間が経過するにつれ  $\Delta R$  は急速に増大し, 温度差 30~40°C で最大となる。以後は  $\Delta T$  の減少にともなって  $\Delta R$  も減少する。

Fig. 1, 2 によれば表面層は焼成開始後約 3 分で還元が急激に進んでいるが, その時の温度を Fig. 5 から推定すると約 1,160°C となる。これから表面温度が 1,160°C 近傍に達するまでは反応は活発に起らないと考えられ, したがって焼成初期は pellet 表面と中心の間に, かなりの温度差があったにもかかわらず還元率の差はそれほど大きくならなかったものと推察される。

また pellet の表面温度が 1,160°C 近傍に達した時点における中心層温度は約 1,110°C でありこの温度では反応は速く進行しえないため還元率の差が大きくなり, 以後は  $\Delta T$  の減少に伴って  $\Delta R$  も減少する結果になったものと考えられる。

以上の事実に鑑みて混合 pellet の一定雰囲気温度下での還元焼成から得た, 還元曲線は当初の温度差に対する補正をおこなう必要がある<sup>4,5)</sup>。すなわち真に等温条件がみとされたときの初期還元率は実測値より高くなるものと考えられる。

#### 4. ま と め

magnetite 混合 pellet の還元を与える SiO<sub>2</sub> の影響

を明らかにするため SiO<sub>2</sub> を 0, 10, 20 w/o 添加した試薬 magnetite+無煙炭混合 pellet を一定温度で焼成し, その還元推移と焼成過程での SiO<sub>2</sub> の挙動を X-ray 的に調べた。また定温焼成した pellet は焼成初期, その表面と中心部に還元差および温度差を生ずるがその相関等を調べた。その結果をまとめると次のようになる。

1) magnetite 混合 pellet に SiO<sub>2</sub> を 0~20 w/o 添加したものを 1,200°C にて還元焼成したところ, SiO<sub>2</sub> は pellet の還元には何ら影響を与えないことを確認した。

2) magnetite に添加した SiO<sub>2</sub> は還元初期に還元生成 FeO と局部的に 2FeO·SiO<sub>2</sub> を形成するがそれは間もなく還元され SiO<sub>2</sub> 単体として pellet 内に存在することが X-ray 的に確認された。

3) magnetite 混合 pellet を一定温度で焼成するため pellet を予熱後一定温度の雰囲気急速挿入し, 還元する時 pellet 表面層と中心層の間に還元差および温度差を生じ, それは漸次均一化してゆく。この時 pellet の温度が反応の活発に始まる 1,160°C の温度域に達し, 還元反応が活発になり温度差と還元率差の間にはほぼ正の相関が生ずるようになった。

(1974年7月9日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 李, 館: 生産研究, 22, 5 (1970) 227
- 2) 李, 館: 生産研究, 22, 10 (1970) 452.
- 3) 李, 館: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, 36.
- 4) 李, 館: 鉄と鋼, 57 (1971) 3, 466.
- 5) J. Hansen, et al: J. Metals 4 (1961) 314.
- 6) J. A. Innes: J. Metals 4 (1963) 294.