

ROSEリポジトリいばらき（茨城大学学術情報リポジトリ）

Title	酸化鉄の還元過程におけるZnの挙動
Author(s)	稲見, 隆 / 児玉, 惟孝 / 加賀山, 実
Citation	茨城大学工学部研究集報(30): 105-111
Issue Date	1982-09-08
URL	http://hdl.handle.net/10109/7377
Rights	

このリポジトリに収録されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作権者に帰属します。引用、転載、複製等される場合は、著作権法を遵守してください。

お問合せ先

茨城大学学術企画部学術情報課（図書館） 情報支援係
<http://www.lib.ibaraki.ac.jp/toiawase/toiawase.html>

酸化鉄の還元過程におけるZnの挙動

稲見 隆*, 児玉惟孝*, 加賀山 実*

(昭和57年9月8日受理)

Behavior of Zn in Reduction Process of Iron Oxides.

TAKASHI INAMI, KORETAKA KODAMA and MINORU KAGAYAMA

Abstract – Some behaviors of Zn in the reduction process of iron oxides were investigated.

Zn vapor in reducing gas and ZnO in iron oxide affected the reducibility of iron oxides, and the effects of Zn and ZnO depended on the properties of the iron oxides.

Zn that adhered to the surface of iron oxide particles from the gas mixture combined with iron oxide to form zinc iron oxides, or dissolved into iron oxide. ZnO seemed to combine with gangues at temperatures above 1000°C.

1. 緒 言

高炉送入物中のZn含有量は微量であるが、炉内において還元および酸化を繰り返しながら濃縮され循環し、炉内反応にも大きく影響することが知られている。Znの挙動については、炉内循環⁽¹⁾および炉壁への付着物生成⁽²⁾に関する研究など数多く報告されている。特に炉内循環^{(3),(4)}に関しては、高炉解体調査および炉内ガス採取による解析^{(5),(6)}などによりかなり明らかにされてきた。しかし、鉍石の還元過程におけるZnの挙動についてはあまり報告されていない⁽⁷⁾。

著者らは、Znを鉍石中に添加した場合および還元ガス中に蒸気として加えた場合の還元を行い、また還元温度域における酸化鉄とZn蒸気およびZnOとの反応を調べZnの挙動を検討した。

2. 実験方法

還元実験に用いた試料は、ワイヤラペレット、試薬Fe₂O₃をペレット化し1300°Cで5hr焼成したヘマタイトペレット⁽⁸⁾および溶解法により作成したウスタイトである。ワイヤラペレットは、成分Fe₂O₃ 93.67%, FeO 0.30%,

SiO₂ 3.51%, Al₂O₃ 1.65%およびCaO 0.13%の酸性ペレットである。Znの添加は、ZnOとしてペレット中に添加する方法および金属Znを加熱蒸発させて還元ガス中に添加する方法の2つの方法で行った。Zn蒸気との反応をみるためにはワイヤラペレットを使用し、ZnOとの反応を調べるには試薬のFe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃およびZnOを所定の割合で混合した粉末を加圧成形し乾燥して使用した。

還元および反応試験は石英スプリング式熱天秤を使用して行った。Fig.1に概略図を示す。熱天秤の加熱炉は、上部で試料を加熱し、下部でZn蒸気を発生させるための金属Znを加熱できるように2段に分かれている。還元あるいは反応による試料の重量変化は石英スプリングの伸びの変化より読み取り、還元実験においてはこれより還元率を算出した。Zn蒸気は、金属Znをステンレス製の容器に入れ、炉の加熱中は炉下部の低温部に置き、試料が実験温度に達した後、所定の温度の位置まで上昇させ加熱発生させた。Zn蒸気の発生量は0.5g/hrを目安とした。還元ガスは流量1Nℓ/minのCOおよびCO-CO₂混合ガスを使用し、還元温度は800°C~1200°Cである。反応試験は流量1Nℓ/minのN₂, CO-CO₂混合ガス、および空気によって、温度範囲500°C~1200°Cで行った。

* 茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

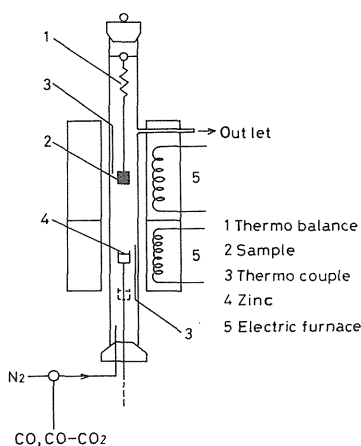


Fig. 1 Apparatus for reduction experiments.

試験後、試料の断面を研磨し光学顕微鏡およびEPMAで観察し、また試料の一部を粉末にしX線回折により分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 還元実験

Zn が還元に関与する過程として、鉱石中に含まれる場合および還元ガス中に蒸気として含まれる場合の2通りが考えられる。

まず、ZnをZnOとしてヘマタイトペレットに添加し金属Feまで還元した場合の還元率曲線をFig. 2に示す。ペレットは試薬 Fe_2O_3 にZnOを添加し $1300^\circ C$ にて5hr焼成したものである。結果よりヘマタイトへZnOを添加すると添加量とともに還元速度が大きくなることわかる。還元温度 $800^\circ C \sim 1200^\circ C$ の範囲で実験を行ったが $900^\circ C$ における効果が最も著しかった。また、ヘマタイト→マグネタイト→ウスタイト→金属Feと段階還元を行うと、ZnO添加の効果はヘマタイト→マグネタイトの還元段階において著しく現われている。したがって、ZnOの添加がヘマタイト→マグネタイトの還元に伴う結晶構造の変化による組織変化、たとえば気孔および亀裂の増大等に影響し還元速度を大きくしているのではないかと考えられるが明確なことは言えない。

次に、還元ガス中にZn蒸気を添加して還元を行った。試料としてはワイヤラペレットおよび溶解法により作成

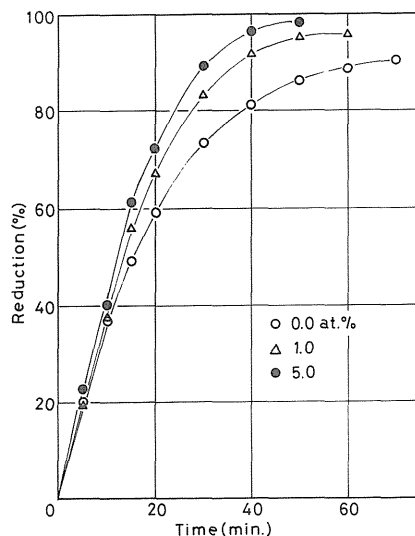


Fig. 2 Effect of ZnO addition on hematite reduction in CO gas at $900^\circ C$.

した緻密なウスタイトを用い、あらかじめマグネタイトおよびウスタイトまで還元したペレットについても実験を行った。ヘマタイトおよびウスタイトの還元結果をFig. 3に示す。ヘマタイトからの還元ではZn蒸気を添加した場合にわずかに還元速度が大きくなっているが、ウスタイトの還元ではウスタイトの作成条件により結果が異っている。 $900^\circ C$ において還元作成したウスタイトの還元では還元速度が大きくなっているが、 $1150^\circ C$ で還元作成したウスタイトでは逆に小さくなっている。また、溶解法により作成した緻密なウスタイトにおいてもZn蒸気添加により還元速度が小さくなることがわかった。このように高温還元あるいは溶解法などにより作成された緻密なウスタイトではZn蒸気添加により還元が阻害される傾向がみられた。Fig. 4は、溶解法により作成したウスタイトをZn蒸気添加のCOガスで30min還元した後に、断面をEPMAにより観察したものである。還元はあまり進んでおらず試料表面にはZnの分布がみられた。なお、マグネタイトからの還元においては明確な差が認められなかった。

以上のごとく、還元速度へのZnの影響は酸化鉄の性状などに関連して種々の条件で異った効果を示している。特に、高温で還元された緻密なウスタイトにおいては粒子表面に付着したZnが還元停滞の原因になることも考えられる。

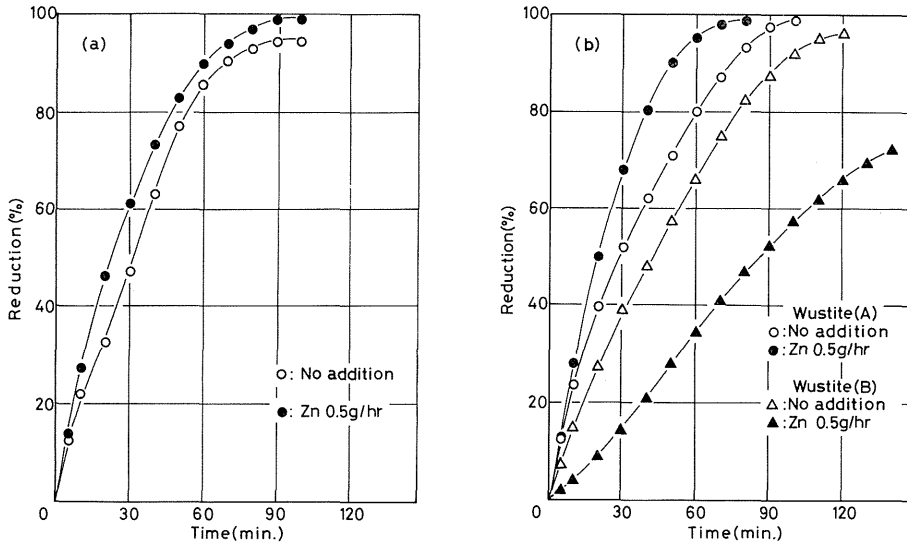


Fig. 3 Effect of Zn vapor on hematite and wustite reductions at 900°C.
 (a) Hematite.
 (b) Wustite. Wustite (A) was prepared by reducing in CO-CO₂ gas mixture at 900°C and wustite (B) was prepared by reducing at 1150°C.

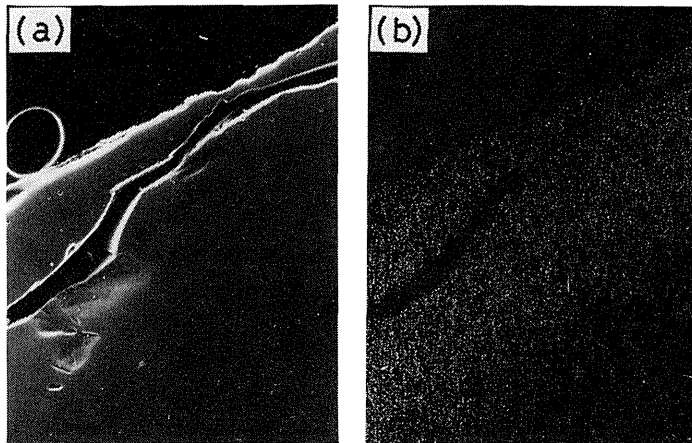


Fig. 4 Results of EPMA of a dense wustite sample reduced in CO gas containing Zn vapor (0.5g/hr) at 900°C for 30min. The wustite was prepared by melting.
 (a) SEM image (b) Zn K α image

3.2 酸化鉄とZnの反応

高炉内ガス中にはZn蒸気が相当含まれており⁽⁴⁾、Zn蒸気の一部は炉内を上昇する間に鉱石およびコークス層中に凝縮される⁽³⁾。そこで、凝縮したZnが酸化鉄中においてどのような挙動をするかについて調べた。初めに、N₂-Zn気流中(0.5g/hrのZn蒸気を含むN₂ガス)で

ワイヤラベレットを加熱しZn蒸気との反応を調べた。Fig.5に加熱温度900°Cにおけるペレットの重量変化を示した。図中の数値は実験前後の金属Znの重量変化より求めたZn蒸発量である。試料によりZnの蒸発量がわずかに異なるがペレットの重量は時間とともに増加している。その増加量はペレットをマグネタイトまで還元

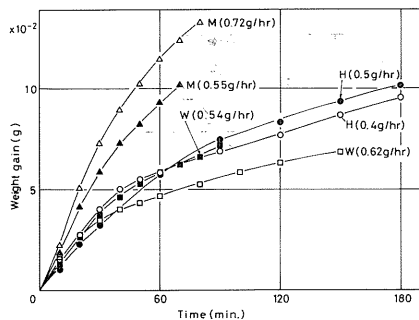


Fig. 5 Relation between time and weight gain of pellets heated in a gas mixture of N_2 and Zn vapor (Zn vapor: 0.5g/hr) at $900^\circ C$. H, M and W represent hematite, magnetite and wustite, respectively.

したものが多く、ヘマタイトおよびウスタイトまで還元したものは同程度である。 N_2 -Zn 気流中にて $900^\circ C$, 3hr 保持したヘマタイト試料の断面を EPMA により観察した。結果を Fig.6 に示す。(a),(b) はペレット表面付近を、(c),(d) はそれより内部を観察したものである。X線像より Zn の分布が確認され、ペレットの重量増加は Zn が付着したためであることがわかる。ペレットの表面付近の Zn 分布は、粒子表面に集中している部分もあるが粒子全体にみられる。一方、内部においては粒子表面付近に著しい分布がみられる。したがって、Zn 蒸気は気孔を通して酸化鉄粒子表面にまず付着し、しだいに粒子内部に拡散していくものと考えられる。

高炉内においては鉍石類による Zn の吸収量の差異は特にな⁽⁹⁾いという報告がある。しかし、鉍石への付着量は

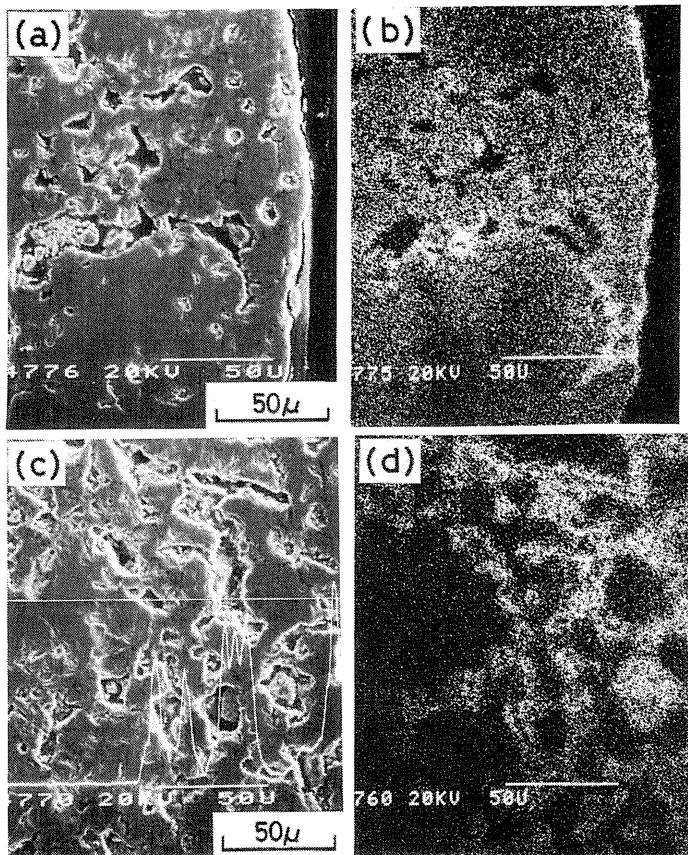


Fig. 6 Results of EPMA of Whyalla pellet heated in N_2 gas containing Zn vapor (0.5g/hr) at $900^\circ C$ for 3hr.

- (a) Peripheral region, SEM image
- (b) Peripheral region, Zn $K\alpha$ image
- (c) Central region, SEM image
- (d) Central region, Zn $K\alpha$ image

鉱石中に存在する形態⁽¹⁰⁾および気孔率や気孔径分布等に関係するとする報告もあり、マグネタイトが他の酸化鉄より付着量が多いという結果と合わせて考えると、鉱石の還元状態によりZnの吸収量に差がでることが考えられる。

次に、ペレット中におけるZnの存在形態をX線回折により調べた。結果をFig.7に示す。全ての回折チャー

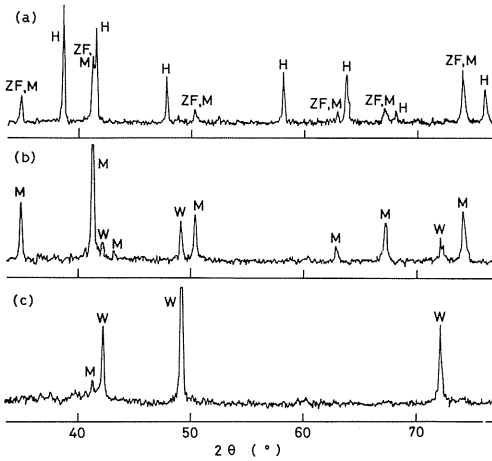


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Whyalla pellets heated in N₂ gas containing Zn vapor (0.5g/hr) at 900°C. H, M, W and ZF represent Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO and ZnFe₂O₄, respectively. (a) Hematite (b) Magnetite (c) Wustite

トにおいてはZnおよびZnOピークはみられず、付着したZnは金属ZnあるいはZnOとしては存在していない。ヘマタイトではFe₃O₄あるいはZnFe₂O₄と思われるピークが存在し、マグネタイトではウスタイトのピーク、そしてウスタイトではわずかながらマグネタイトのピークがそれぞれ存在した。また、ウスタイトにおいてはZnと脈石成分の化合物と思われるピークがわずかに存在するが明確には同定できなかった。

Znと酸化鉄の反応を確認するために、試薬Fe₂O₃およびそれより還元したFe₃O₄とZnOの混合物をFe₂O₃はN₂中にて、Fe₃O₄は15%CO-85%CO₂混合ガス中で加熱する実験を行った。結果より、Fe₂O₃においてはZnFe₂O₄の生成が確認された。Fe₃O₄においては異相のピークはみられなかった。Fe₃O₄とZnFe₂O₄は結晶構造が同じで回折ピークが接近しているために明確な区別はできないが、Fe₃O₄のピークが低角度側にずれており、またZnOのピークが加熱前より小さくなっている

ことからZnOはZnFe₂O₄の化合物を生成しているかFe₃O₄中に固溶して存在するものと思われる。

したがって、ペレットへ付着したZnは、酸化鉄により酸化されZnOとなり、これが酸化鉄と化合物を形成しZnFe₂O₄として存在するか、あるいは酸化鉄中に固溶しているものと考えられる。

高炉の還元過程においてZnOは脈石成分との反応および炉壁レンガへの侵入等により化合物を形成することが報告されている。Fig.7のウスタイト試料においても明確には同定できないがZnと脈石成分との化合物と思われるピークが存在している。そこで、脈石成分であるSiO₂, Al₂O₃, およびCaOとZnOの反応について調べた。Fe₂O₃, ZnOおよび脈石成分の混合物を用いて反応を調べたが脈石成分の濃度が低いためにZnFe₂O₄のみの生成が確認されるだけなので、ZnOおよび脈石成分の混合物により実験を行った。ZnOと脈石成分をモル比1:1で混合し空气中で1100°Cに加熱した試料のX線回折チャートをFig.8に示す。ZnO-SiO₂系およびZnO-Al₂O₃系においては、それぞれZn₂SiO₄およびZnAl₂O₄のピークがみられる。これらの化合物は1000°C以上の加熱により生成している。ZnO-CaO-SiO₂系では、Ca₂ZnSi₂O₇およびZnSiO₄が存在し、1100°C以上で生成されることが確認された。zinc silicateおよびzinc aluminateは800°C位で生成するという

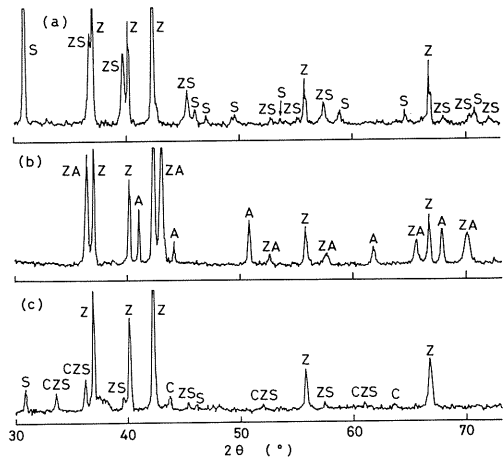


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of oxide mixtures.

Z, S, A, C, ZS, ZA, and CZS represent ZnO, SiO₂, Al₂O₃, CaO, Zn₂SiO₄, ZnAl₂O₄ and Ca₂ZnSi₂O₇, respectively. (a) ZnO-SiO₂ (b) ZnO-Al₂O₃ (c) ZnO-SiO₂-CaO

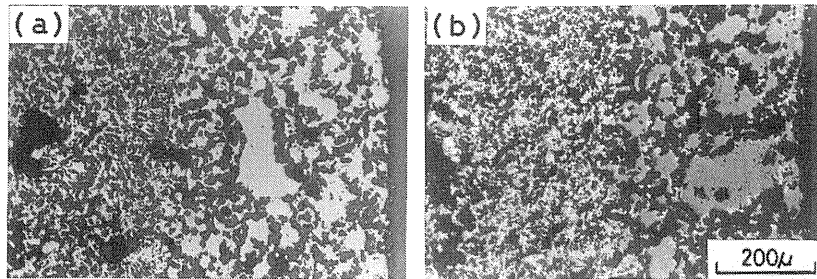


Fig. 9 Polished sections of Whyalla pellets reduced in CO-CO₂ gas mixtures after they were held in N₂ gas containing Zn Vapor (0.5g/hr) at 900°C for 3hr.
 (a) Reduced pellet in 50%CO-50%CO₂ gas.
 (b) Partially reduced pellet in 80%CO-20%CO₂ gas.

⁽⁸⁾報告もあり、また Zn₂SiO₄ の生成過程として酸性ペレットの還元過程で形成される 2FeO·SiO₂ と ZnO との反応が考えられている⁽¹⁾ことから、酸化鉄の存在および還元雰囲気下においては、さらに低い温度においてこれら Zn の化合物が生成されることも考えられる。したがって、これら化合物の生成あるいは高温における安定性は、ペレット中への Zn 付着過程にも影響し、さらに高炉内の Zn の循環等を考える上にも重要な点であると考えられる。

次に、N₂-Zn 気流中において Zn を付着させたペレットの還元を行った。還元後のペレットの断面組織を Fig. 9 に示す。(a)は N₂-Zn 気流中で 900°C, 3hr 保持した後、50%CO-50%CO₂ 混合ガスでウスタイトまで還元したワイヤラペレットである。(b)は同じく Zn を付着させた後、80%CO-20%CO₂ 混合ガスにより還元したペレットである。白い細かな粒子が金属 Fe であり、還元率は約 60% である。2つの試料ともに Zn が付着していたと思われる表面付近の酸化鉄粒子が還元前のヘマタイト粒子とほぼ同じ大きさを保っている。また、80%CO-20%CO₂ 混合ガスにより還元されたペレットでは表面付近の大きな粒子の内側において金属 Fe が多く生成されている。したがって、Zn の付着した部分においては他の部分に比較して金属 Fe の生成が遅れると思われる。このように、酸化鉄に Zn が付着すると後の還元過程に影響することが考えられる。

4. 結 言

酸化鉄の還元過程における Zn の挙動を調べ、次の結論を得た。

- (1) 酸化鉄の還元において、Zn は鉍石中に含まれる場合および還元ガス中に蒸気として含まれる場合ともに還元速度に影響を与える。鉍石中に含まれる場合は還元速度を増大させるが、ガス中に含まれる場合には酸化鉄の性状により異った影響を与え、緻密なウスタイトの還元においては阻害する傾向がみられる。
 - (2) Zn を含むガス中より酸化鉄へ付着する Zn 量はマグネタイトにおいて最も多く、ヘマタイトおよびウスタイトにおいては同程度である。酸化鉄に付着した Zn は、酸化鉄との化合物 ZnFe₂O₄ として、あるいは酸化鉄中に固溶して存在すると考えられ、後の酸化鉄の還元に影響を与える。また、1000°C以上の温度においては脈石成分と反応し化合物を生成することが考えられる。
- おわりにあたり、実験に協力いただいた当時の大学院生ならびに卒研生に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 白松, 山岡, A.Rist, J.B.Guillot, M. Schneider, P. Crespin and J. L. Lebonvallet: 学振 54 委一 No.1441 (昭和 53 年 2 月)
- 2) 佐々木, 中沢: 製鉄研究, 272 (1971) 41.
- 3) 下村, 西川, 有野, 片山, 肥田, 磯山: 鉄と鋼, 62 (1976) 547.
- 4) 橋爪, 高橋, 奥村, 富田, 小板橋, 小西, 近藤, 森岡: 川崎製鉄技報, 11 (1979) 388.
- 5) 板谷, 福武, 岡部, 長井: 鉄と鋼, 62 (1976) 472.
- 6) 田口, 小板橋, 稲谷, 高田, 槌谷, 高橋, 奥村, 田川: 鉄と鋼, 63 (1977) A71.

- 7) 佐藤, 後藤: 鉄と鋼, 63(1977)S458.
- 8) 稲見, 児玉, 戸田, 岩井: 鉄と鋼, 67(1981)S670.
- 9) 福島, 下田: 高炉内現象とその解析, 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会高炉内反応部会, (1979)5.
- 10) 児玉, 斧, 堀尾, 高橋: 鉄と鋼, 51(1965)1739.