

破断時間は短くなる。

文 献

1) 長谷川等: 鉄と鋼, **41**, (1954.) No. 10,

(80) 塊状鉱石のボッシュガスによる還元について

The Reduction of Lump Ores by Bosh Gas.

Y. Takahashi, et alii.

富士製鉄 広畑製鉄所

工〇高橋愛和・工 神原建二郎・田中 栄

I. 緒 言

昭和 30 年 6 月学振 54 委員会において制定された「粒状鉄鉱石標準還元試験法」¹⁾ は鉄鉱石の被還元性の難易を判断する目的で、何処でも試験ができるようにとの建前からなるべく扱い易い方法が採用されているため、高炉の実際操業に比べると

(1) 還元ガスとして H_2 ガスを用いたこと

(2) 鉱石粒度 4~5 メツシュのもの 5g という小試料を採用していること

の 2 点において特にその還元条件を異にしている。したがって標準試験法が活用されてゆくには、より実際操業に近い還元条件での試験を行ないその比較が望ましい。

そこで 20~30mm の塊状試料をボッシュガス組成の還元ガスを用いて還元試験を行なった。この程度の規模の還元試験によつて求められた結果は、ただ被還元性の難易の判断に止まらず高炉内における鉱石の挙動を考察する場合にも、かなり身近なものとして参考に供し、示唆を得ることができるのではないかと考えている。

II. 実験装置および実験方法

装置の設計に当つては実験の性質上やかましいことをいわず、なるべく簡単に取扱えるようにして還元の進行状況の大略を把握できればよいと考えた。装置の概略は Fig. 1 に示すとおりであつて、18-8 Ni-Cr 鋼製の反応管を自動秤につるし試料の還元による重量減少を直接目盛で読取ることとした。反応管の底には 1mm 程度の孔を多数あけた敷き板を置きその上に 30mm の厚さに磁製碎片を置きその上に試料をのせ、還元ガスは二又に分れて一旦反応管の底に達し、敷き板磁製碎片を通つて試料の中を上昇し、炉の出口で点火燃焼させた。鉱石試料は嵩比重の大小があり、400g を基準としたが嵩比重の小さいバガカイ鉱石は 300g、焼結鉱は 200g とした。還元温度としては 900°C を採用し還元ガス流量

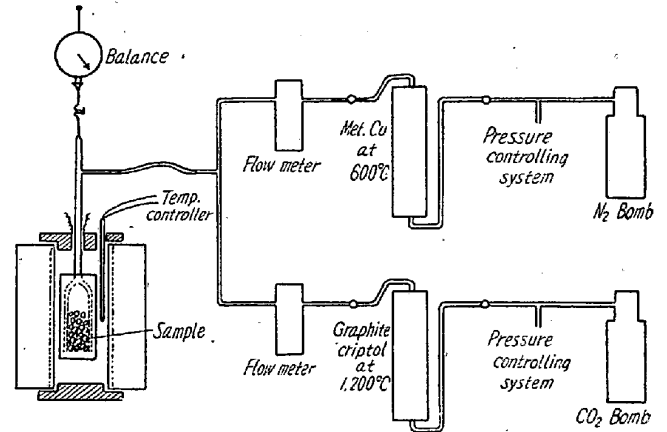


Fig. 1.

は 15 l/mn ($CO=5.25$ l/mn, $N_2=9.75$ l/mn) とした。

実験方法としては一定重量の試料を反応管に充填し反応管を秤量して自動秤につるし、 N_2 を通じながら予め加熱してある炉を引上げて還元温度に保ちその際の減量を求める。 N_2 をボッシュガスに切換え廃ガスに点火し、還元開始後の減量を一定時間ごとに記録する。2 時間を経過したらふたたびボッシュガスを N_2 に切換え N_2 を通じながら反応管を取出し注水してなるべく速かに冷却する。ふたたび反応管を秤量しさらに還元試料を取出して観察する。還元率としては重量減少による逸出酸素量と還元前に分析によつて求めた有効酸素量との比より算出した。

なお比較検討するため粒度を 4~6 メツシュとしたり温度を 1000°C にしたり還元ガスを CO のみとしたり、二、三還元条件を変えての実験も行なつた。

III. 還元試験結果

鉱石試料は鉱石の種類によつて嵩比重を異にし、供試量も異なるものもあつて、むしろ見掛け容積をひとしくするといった条件に近い試験であるがそのまゝの還元曲線を示すと Fig. 2 のごとくなる。

褐鉄鉱であるバガカイ鉱石は還元速度もきわめて早く、120 分で 80% 以上の還元率を示しており、ゴア、ゾンゲンと続き赤鉄鉱でも緻密なホスペット、イタビラは非常に還元が遅く 25% 程度の還元率を示しているにすぎない。磁鉄鉱の中ではマリンヅケが比較的速く、フブスカ、マテイ、ララツプの順となつている。マリンヅケについては特に CaO も高く、炭酸塩の分解やら造滓鉱物の介在状態等からなお検討する必要がある。当所で生産している焼結鉱は強度に主眼をおいているため還元は非常に遅い部類に属している。焼結 B は釜石特粉を原料とする代表的な拡散型焼結鉱で FeO も 4% と低く非常に還元し易いことがわかる。

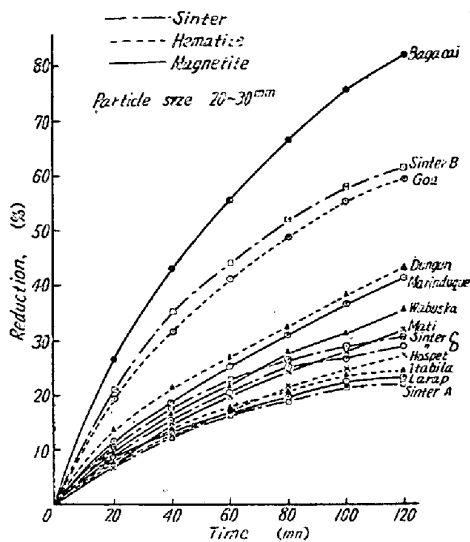


Fig. 2. Reduction by bosh gas at 900°C.

粒度を 4~6 ムツシュと小さくすると鉄鉱石の場合はいずれも相当還元が速くなりマテイ、ホスペット等でも 50% 近くの還元率を示しているが、焼結鉱にあつてはいずれも大差なく粒度の影響が少いことは興味深い。

還元温度を 1000°C に上げた場合には還元は速くなり、12~13% 程度還元率を上昇するものが多かつた。

また還元ガスとして CO のみを用いた場合ボツシュガスの場合の CO の流量と同じ流量すなわちボツシュガスの場合の N₂ の送入を止めた場合と同じ条件で行なつたに拘らず、いずれも相当大巾に還元率の向上を示しており、ガス流量よりガス組成がより大きく影響していることが知られる。

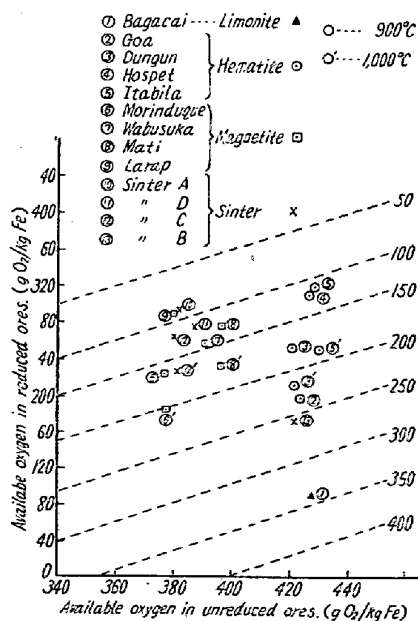


Fig. 3. Comparative results of reducibility by bosh gas.

還元試験結果の表示方法には種々あるがここでは J. Willems²⁾の表示方法に倣つて Fig. 3 のとおり示した。すなわち横軸に鉱石中の Fe 1 kg に対する有効酸素量 (g) を取り縦軸に還元後の試料における残留酸素量 (g) を取つて図示せるもので、斜線は 2 時間の還元によつて逸出せる酸素量を示している。例えば②ゴアの場合には始め鉄分 1 kg に対し 425 g の有効酸素量を有しているが、2 時間の還元によつて 240 g の酸素が逸出してなお 185 g の有効酸素量が残留しているというわけで、現場操業と関連させて考えるには好都合の表示方法ではないかと思われる。

IV. 還元後の試料の観察

20~30 mm の試料を用いると還元後の試料を観察することによつて、還元の進行状況を把握できると共に鉱石の物理的な変化すなわち亀裂の入り具合や軟化崩壊の状況もある程度把握することができて興味深い。試料を合成樹脂にて固定し研磨するとそのままでは met Fe; wustite-magnetite; hematite の 3 相の境界が明らかに見られるが、wustite と magnetite との区別ができない。それを SnCl₂ のアルコール溶液で腐蝕すると met Fe の部分はほけてくるが wustite と magnetite との区別ができる。したがつて例えばホスペットでは表面に細かい亀裂を生じているが鉱石は還元後も硬く還元も周囲から均等に進行しているし、バガカイでは大きな亀裂を生じその亀裂より還元がさらに進行し、還元後の鉱石は非常に崩れ易くなつている等それぞれの銘柄についての特徴を把握することができる。

このような観察を行うと鉄鉱石の還元もその化学組成や気孔率の他に還元過程に受ける亀裂、軟化、崩壊や脈石の賦存状態等によつて大きな影響を受けていることもあり、また実際の高炉内では還元の進行と共にその物理的な変化がガスの流れ等に大きく影響することも考えられるので、この程度の試料によつて観察することは非常に有用であると考えられる。

V. 結 言

最近高炉装入物の事前処理の強化に伴ない装入物粒度は鉱石の被還元性の難易よりもむしろ炉内のガス分布の問題によつて優先的に決められ、したがつて殊に大型高炉での鉱石の被還元性ということは余り問題でないという考え方も多い。はたして鉱石の被還元性が高炉内でどの程度の役割を果しているかはなお今後の経験に俟たねばならないが、高炉内における鉱石の挙動についての追求は高炉技術者にとつて最も関心を有している課題の一つであろう。相当量の塊状試料を用いて実際操業に近い

還元条件の下での還元試験は幾多の困難を伴うが今後も
 斯様な試験が行われることが望ましい。上述の試験は一
 定温度でのボツシユガスを用いての還元試験であるがこ
 の程度の試験によつても、鉱石の被還元性の難易のみな
 らず還元の進行状況および還元の進行に伴う物理的な変
 化等も観察し、ある程度把握することが出来て有用であ
 ると考えている。

文 献

- 1) 学振 54 委報告 364 および 365; 鶴野, 高橋,
 神原: 鉄と鋼, **41** (1955) 1002.
- 2) J. Willems, et alii: Stahl u. Eisen, **76**(1956),
 1404.

(81) 赤鉄鉱の固体還元

On the Reduction of Hematite Ore by
 Solid Carbon

K. Shimanaka, et alii.

北海道大学工学部

吉井 周雄・渡辺 勝也・○島中 和俊

鉄鉱石の固体還元について Tamman¹⁾, Baukloh²⁾,
 Saunder³⁾, Baldwin⁴⁾ 等の報告が有るがいずれも CO
 の生成しない状態で、鉄鉱石と固体炭素を接触せしめて
 還元実験を行い、このような条件下では、酸化鉄の還元
 はほとんど進行しないと報告している。しかしながら前
 記いずれの報告においても SiO₂ の還元に関しては触れ
 ていない。それに関しては、わずかに Meyer⁵⁾, 田中⁶⁾
 の報告しか見られないようである。

本報告はこの点を究明せんとし 800°~1300°C の温度
 範囲内で、還元剤に木炭粉を用いて、hematite を遊離
 O₂ の無い条件としての真空中と O₂ による CO の生成
 する条件としての空气中で還元し、酸化鉄と SiO₂ の還
 元状態を調べた。

実験は一定表面積で、接触反応を行わしむるため、
 hematite の大塊鉱石から一稜約 10mm の立方体を切
 り出し 120°C で 10 時間乾燥したものを用い、還元用木
 炭粉は 20~30 mesh の粒度のものを黒鉛坩堝中で 1400
 °C で 2 時間焼き脱ガスしたものをを用いた。

実験方法は真空中の場合は肉厚 5mm で 20mm φ×
 60mm の黒鉛坩堝中に前記試料を木炭粉で埋め、蓋を
 して、これを 10⁻⁵mmHg の真空に保つた石英管中に装
 入し、高周波誘導炉で加熱した。測温は光高温計で前記
 黒鉛坩堝の壁に穿つてある 2mm φ×30mm の孔の底の

温度を測定した。

空気中の場合は黒鉛坩堝中に試料を木炭粉で埋め、蓋をしてこれをアルミナ坩堝中に装入し、シリコニット炉で加熱した。この場合の測温は Pt—Pt·Rh 熱電対を使用した。

実験結果の一例を示したのが Fig. 1

と Fig. 2 である。Fig. 1 は温度に対して hematite ore の還元率をプロットしたもので、Fig. 2 は温度に対して還元後の Si% をプロットしたものである。

なお Fig. 1 の右上に hematite ore の組成を示した。Fig. 1 において鉄の還元は真空中の CO の発

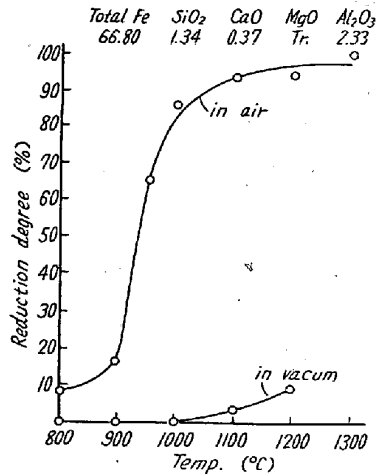


Fig. 1. Reduction degree vs temperature.

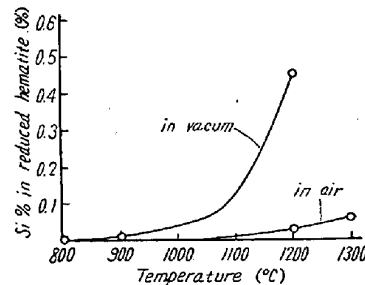


Fig. 2. Si percentage in reduced hematite vs temperature.

生しない条件下のものにくらべ空気中の CO の発生する条件下のものよりその還元の度合は問題にならぬ程小さい。すなわち空気中では CO の生成があつて、それによる鉄酸化物の還元が早く、固体によるものはいちじるしくおそい。これは Baldwin の結果と符合している。

Si については空気中よりも真空中における還元の方が Si% が高い値を示している。空気中では鉄の結果より CO による還元が起つてることが推察されるが、CO による還元の有無に関せず、SiO₂ の還元は存在する固体炭素に起因している。

なお種々鉱石の種類を変え、また鉱石のサイズを変えて固体還元を行つた。

文 献

- 1) G. Tamman, A. Zworykin: Z. Anorg. Allg. Chem. 1928, 170.
- 2) W. Baukloh, G. Zimmerman: St. u. Eisen 1933, 53.
- 3) H.L. Saunder, H.J. Tress: J.I.S.I. 1947, 157.
- 4) B. G. Baldwin: J. I. S. I. 1955, 179.
- 5) Meyer: Mitt. Kais. Wih. Inst. Bd. 9.
- 6) 田中: 鉄と鋼, 昭和 4 年, 第 15 卷.