

Table 6. Comparison of variation of coke.

	Lower-sulphurous coke	Ordinary coke
Ash ($\bar{R}_n=3$)	0.21%	0.26%
Drum index ($\bar{R}_n=3$)	0.4	0.5
Coke size ($\bar{R}_n=3$)	0.9	1.5

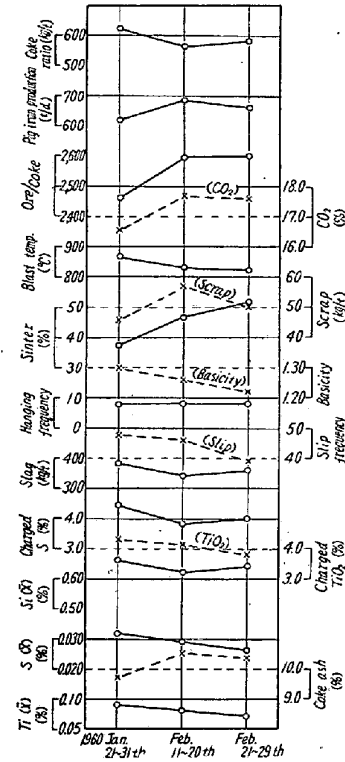


Fig. 2. Result of operation of No. 3 blast furnace.

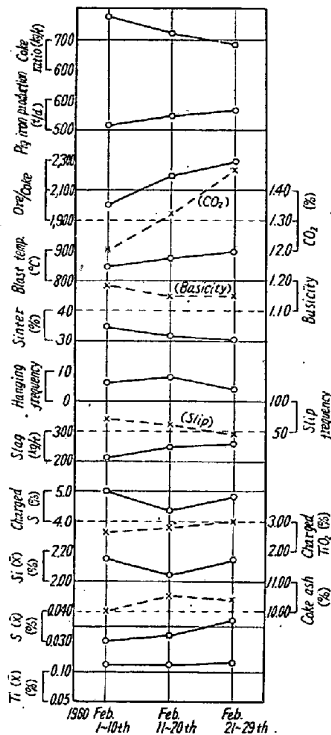


Fig. 3. Result of operation of No. 4 blast furnace.

示し、ore/coke は上昇し、出銑量の増加、コークス比の低下に寄与した。

b) No.4 BF (鑄物銑) No.4 BF では上旬の銑種変更による装入変更、鉸柄変更による棚、スリップの多発、中旬の忠州の品切れによる硫黄、チタンの高いサマルの使用などの原料事情により、装入S量、TiO₂量は Fig. 3 に示すように、低硫黄コークスの使用にもかかわらず、逆に上昇の傾向を現わし、当初予定した思いきった低塩基度操作が出来ず、銑鉄中 Ti% は変化なかった。しかし、スリップは中旬下旬と漸減し、送風温度は上昇し、荷重の増加も可能となり ore/coke は上昇し、コークス比の低下に寄与しておる。

V. 結 言

以上のべたように、低硫黄コークスの使用期間は増産期と年度末の関係などで、原料需給の極度に逼迫した時期に当り、低硫黄コークスの真価を十分に評価するのに

はいささか困難な状況であつたが、出銑量は増加し、コークス比は No.3 BF では 32.4 kg/t, No.4 BF では 50.5 kg/t の切り下げとなつた。

なお今後も低硫黄コース製造の研究を進め、品質の向上と出銑量の増加を計る考えである。

(27) 塊状鉄鉱石の還元速度

八幡製鉄所技術研究所

児玉惟孝・○重見彰利・東辰男

Reducing Velocity of Massive Iron Ore.

Koretaka KODAMA, Akitoshi SHIGEMI and Tatsuo HIGASHI.

I. 緒 言

溶銑炉内反応の解析が進歩し、高炉操業技術が向上するにつれて塊状鉄鉱石の還元速度を普遍化された一般式で表わすことの必要性がますます強くなつてきた。

しかるに鉄鉱石の還元については、これまでにすでに多くの研究が行なわれたにもかかわらず、なおその還元機構についても十分に明らかでなく、まして還元速度方程式にいたつてはきわめて不明確である。

鉄鉱石の還元率に影響を与える因子は、還元時間、還元温度、還元ガス成分、鉄鉱石粒度、鉄鉱石の種類と数多くのものがある。

一方これまでにいくらか検討された還元方程式は、これらの因子中、一、二の因子を変化して他の因子を一定として導いている。

このため他の因子が異なれば、またその還元方程式が異なることが考えられる。

したがつて上記いろいろの因子が変化した場合の塊状鉄鉱石の還元率を示す一般式を導き得るか、否かをつぎに検討した。

II. 実験経過および検討

実験に使用した装置は昭和 33 年に学振第 54 委員会で塊状鉄鉱石の標準法として採用されたものである。

1. 還元時間と還元率

塊状鉄鉱石の還元速度を定量的に示す式はこれまでにあまり提出されていなく、つぎに示す程度のものである。

$$y = 1 - e^{-Kt} \dots\dots\dots (1)$$

$$t / (1 - \sqrt[3]{1-y}) = t_0 + RD \dots\dots\dots (2)$$

まず、これらの式が実際の実験結果と一致するか否か、または固体反応で導かれているつぎのような反応速度式を適用すればいかになるかを検討してみよう。

$$y = -K \log t + c \dots\dots\dots (3)$$

$$t = K(1 - \sqrt[3]{1-y})^2 \dots\dots\dots (4)$$

(2) 式は鉄鉱石の還元が reaction process で進行するという考えに基づいて修正すると次式のようなになる。

$$K't = D(1 - \sqrt[3]{1-y}) \dots\dots\dots (5)$$

一方 “absolute reaction rate theory” によると表面反応速度は次式で示される。

$$K = K_0(\pi c_i) K' \dots\dots\dots (6)$$

ここに K : 反応速度

K_0 : 活性点の数, 表面粗度, などによつて決まる恒数

(πc_i) : 反応成分の濃度によつて決まる。

K' : 比反応速度であり, 次式によつて示される。

$$K' = \bar{K} \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \dots\dots\dots (7)$$

ここに \bar{K} : Transmission coefficient

k : Boltzman's constant

h : Plank's constant

ΔH : 活性化のエンタルピー

ΔS : 活性化のエントロピー

したがつて (5) 式からつぎのような一般方程式が求まる。

$$K(\text{CO}) T e^{-\frac{\Delta H}{RT}} t = D(1 - \sqrt[3]{1-y}) \dots\dots\dots (8)$$

ただし, T は還元温度, また (CO) は還元ガス中の CO 濃度 (%) であり, 還元ガスとしていろいろのガスが mix された場合にはそれに応じて (8) 式を修正すればいずれの場合も適用できる。

(8) 式が一般方程式としては実際に適用できる否かを (1) (3) (4) 式とともに検討した結果の一例を Fig. 1 に示す。

2. 鉄鉱石の粒度と還元率

鉄鉱石の粒度と還元率の関係を示す方程式はきわめて少ない。(1) 式中の k と粒度の関係についてつぎのような実験式を提出されている:

$$k = e^{-0.964D - 0.1982} \dots\dots\dots (9)$$

いま, 前記の実験結果から (9) 式の形の実験式を最小自乗法により求めた。

実験条件や鉄石銘柄によつて (9) 式の関係は異なるため, 一般式として利用することができない。

つぎに (8) 式が実際の実験結果と一致するか否かを つぎに検討してみる。

いま, 還元温度, 還元時間, 還元ガス成分が同一であれば (8) 式はつぎのようなになる。

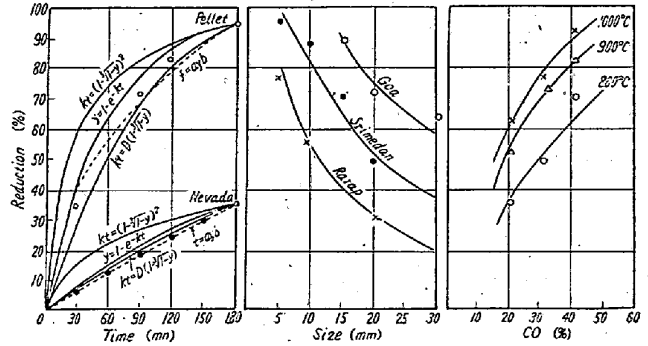


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Relation between time and reduction percentage with different equation. Relation between ore-size and reduction percentage in contrast with the experimental values. Relation between CO concentration and reduction percentage.

$$y = 1 - \left(1 - \frac{K'''}{D}\right)^3 \dots\dots\dots (10)$$

(10) 式を使用して粒度と還元率との関係を求めて, これを Fig. 2 に示した。

図中各点は実測値であり, 実線は (10) 式から求めた還元率である。両者は比較的よく一致しているが, 鉄石粒度が非常に小さく, 還元率が非常に高くなつた所では必ずしも一致していない。この点についてはなお検討の余地があると考えながら, いずれにしても高炉内における還元状態の検討には充分 (8) 式が適用できると考えられる。

また, 焼結鉄の場合には (10) 式から求めた結果と実測値がかなり相違している。

これはおそらく焼結鉄は非常に多孔質であるため粒度が変化しても実質的にはそれ程粒度の変化した効果を与えないため D の代りに $D^{1/n}$ を用いればよいと考えられたので (8) 式中の D の代りに \sqrt{D} を代入したところ同図点線のようになつて実測値と比較的よく一致した。

3. 還元ガス濃度と還元率

還元ガス中の CO 濃度が増加したときの還元率の変化につき (8) 式がその実験結果と一致するか否かを つぎに検討する。

Fig. 3 中の各点は 5mm のユタ鉄石を使用し, 還元時間を 2 時間として, 還元温度, それぞれ 800, 900, 1,000°C の場合の還元率と CO 濃度の関係を示す実測値である。

したがつて, いま粒度, 還元時間, 還元温度を一定とすれば (8) 式はつぎのようなになる。

$$y = 1 - \{1 - (\text{CO})K'''\} \dots\dots\dots (11)$$

ただし (CO) は還元ガス中 CO ガスの % である。

Fig. 3 中に示した曲線は (8) 式あるいは (11) 式を適用して求めた、還元ガス濃度と還元率の関係である。

両者は非常によく一致している。

還元温度 800°C で CO 濃度が 40% の点がいくぶん異なっているが、これはむしろ実測値の方が修正されるべきだと考えられる。

4. 還元温度と還元率

還元温度と還元率の関係については (8) 式がこれらの実験結果と一致するか否かをつぎに検討する。

還元時間および還元温度が一定の場合 (8) 式はつぎのようになる。

$$K'''''' \frac{(\text{CO})}{30} t = D(1 - \sqrt[3]{1-y}) \dots\dots\dots (12)$$

式中 K'''''' と温度との関係はつぎのようになり、実験結果と (8) 式はよく一致した。

Reduction temp.		800°C	900°C	1000°C
CO concentration	20%	1.72	2.36	3.27
	30%	1.92	2.47	3.19
	40%	1.88	2.47	3.02

III. 結 言

いろいろの還元方程式を検討した結果、還元率 90% 以下では、つぎの一般還元方程式がよく実験結果と一致することを認めた。

$$K(\text{CO})T e^{\frac{-\Delta H}{RT}} t = D(1 - \sqrt[3]{1-y}) \dots\dots\dots (13)$$

また焼結鉄のように非常に Porous な鉄石については上式は次式のように修正される。

$$K(\text{CO})T e^{\frac{-\Delta H}{RT}} t = \sqrt{D} (1 - \sqrt[3]{1-y})$$

もし ΔH の活性化のエンタルピーの値が既知であれば、ただ一回の還元実験を行なうことにより、上式を使用して、あらゆる還元条件の下における還元率を求めることができる。

また ΔH の値が未知の場合には還元温度を変えた数回の実験により ΔH を求めれば、あらゆる還元条件下の還元率を推定することができる。

(28) 鉄鉱石の還元機構について

(鉄鉱石還元の基礎的研究—Ⅶ)

九州大学工学部 工博 八木 貞之助

愛媛大学工学部 ○近 藤 明

The Mechanism of Reduction of Iron Ore.

(Fundamental studies on iron ore reduction—Ⅶ)

Dr. Teinosuke YAGI and Akira KONDŌ.

I. 緒 言

鉄の酸化機構については数多く研究され、その機構もよくわかっていて一般には WAGNER 説で説明されている。

しかしその反対である鉄鉱石還元についてもいろいろと研究されているが、とくにその還元機構については研究結果もまちまちで鉄の酸化の場合ほど明確ではなく、また実際に鉄の酸化機構の逆説のみをもつて還元機構を類推することはできないのではないと思われる。

最近直接製鉄法が注目をあびているが、これが発展のためにも基礎的研究が必要である。

この意味から筆者らは前報までイタピラの赤鉄鉱を粒鉄と粉鉄にわけて還元実験を行なつた結果に基づいて鉄鉱石の還元機構を顕微鏡組織を中心にして考察したものである。

II. 従来の研究結果

前述のように鉄鉱石の還元については数多く研究されてそれらの研究結果はかなり異なっているが、とにかく多くの注目すべき重要なことがら発表されている。

ここでそれらの研究結果について大略のべることにする。

従来の研究結果では金属の酸化機構については拡散物質は作用気体の分子または原子であると考えられていたが、WAGNER は Ag と S との間の反応の際に Ag が Ag_2S を通過することを証明しイオン移動説を提唱した。すなわち陽イオンと電子は外部へ、また陰イオンは内部へ移動するというのである。

鉄酸化物の還元もしばしばガスの拡散、とくに還元鉄をとおしての拡散として処理されているようである。

H_2 による鉄鉱石の還元は活発な吸着機構を経て進行するからガス—酸化物反応、続いて固体状態の拡散も起るが、また相境界反応も起るといわれている。

赤鉄鉱の還元では 570°C 以下では Fe_3O_4 からただちに金属へ、それ以上の温度では Fe_3O_4 から wüstite を経て金属鉄へと還元され、それらは試料の中心に向つて