

論 文

鉍石粒度，接触時間の還元速度におよぼす影響*

(鉍石層の還元実験—I)

相馬 胤 和**

Influence of Ore Size and Contact Time on Ore Reduction.

(Reduction test of the ore bed—I)

Tanekazu Sōma

Synopsis:

With the progress in blast furnaces and direct methods of steel making, it has become necessary to make clear the mechanism of ore reduction in bed. There are few data available for calculation of the reduction speed.

Thereupon the author measured the reduction speed of ore bed under the following conditions;

- Temperature: 900°C
- Ore: *Self-fluxing sinter*, Indian ore and Korean ore.
- Weight: 200, 100, 50, 25, 12.5 g.
- Size: 1~2.5, 2.5~5, 5~10, 10~20, 20mm up
- Bed; Dia: 4, 27, 20mm.
- Thick: About 5, 10, 20, 40, 80mm.
- Reducing gas.; CO flow 0.25, 0.5, 1, 2, 3.2 *Nl/mn.*
- N₂ 0, 70%. CO₂ 0, 10, 20%.

(The italics indicate the standard conditions.)

To indicate the reduction speed, it is advantageous to use "Reduction degree-CO₂/(CO+CO₂) curve" for each contact time. At equilibrium, this curve has the steps whose heights indicate CO₂/(CO+CO₂) of the equilibrium mixture over Fe-FeO, FeO-Fe₃O₄, and Fe₃O₄-Fe₂O₃.

At any contact time, the curve deviates lower than these steps. With changing ore size and contact time, this curve follows the relation of potential function. At the same contact time, this curve is slightly affected by gas speed. But when its speed exceeds a certain value, the curve seems to be little affected by the speed.

Even with CO+N₂ mixed gas, these relations hold. CO₂ in CO gas little affects these relations in the range of 20% and at the contact time 0.23 second. (Received 22 Mar. 1963).

I. 緒 言

戦後高炉における鉍石の粒度調整が進むにつれ，高炉内のガス分布が改善され，高炉内の反応が鉍石層の積重ねとして理解することができるようになってきた。

そこで単位厚さの層の還元速度を研究すれば，高炉内の反応を計算できるはずであり，進んでは，高炉の全自動化への道を用くものである。また近時，直接製鉄法の発展により，種々の条件での鉍石の還元速度を知る必要がでてきた。

鉍石層の還元を問題にする場合，鉍石の還元速度と還

元ガスの利用率は密接な関係があるので，主として還元ガスの利用率の観点より実験を行ない，平衡との関係を求めてみた。

近い将来，全自溶性焼結鉍操業の方向に向うと思われるので，鉍石としては自溶性焼結鉍を中心として，COガスによる鉍石層の還元を，鉍石粒度，接触時間などの還元速度におよぼす影響について研究した。

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表
昭和38年3月22日受付

** 九州工業大学

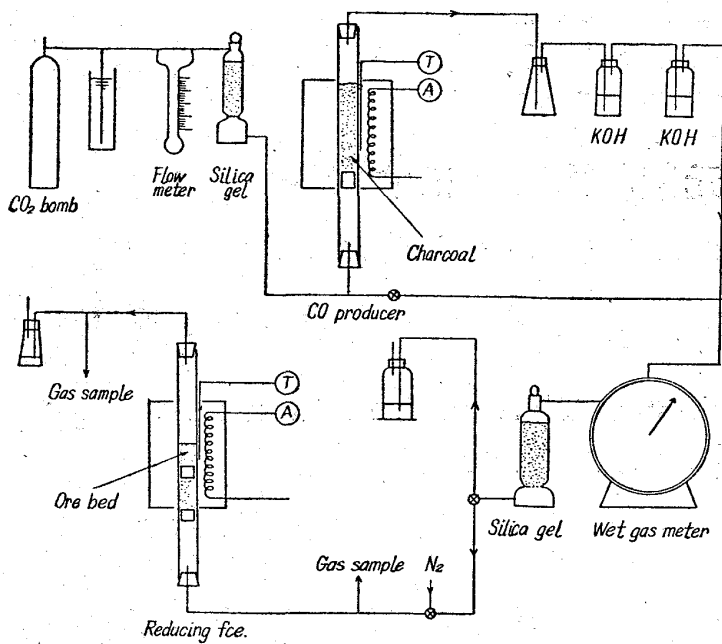


Fig. 1. Experimental apparatus.

II. 実験装置および方法

1) 実験装置

CO の発生装置としては、Fig. 1 の如く CO₂ ボンベから CO₂ をオーバーフローをつけて元圧を一定させ、差圧式流量計、シリカゲルを通して反応炉に導く。反応炉は内径 42mm、長さ 1,000mm の 18-8 ステンレスパイプに木炭約 170g をつめ、950°C に 40mn 以上加熱して揮発分を十分揮発させた層に CO₂ を通して CO に反応させ、残った CO₂ を KOH 33% 溶液を通じて除去し使用した。CO ガス中には不純物として N₂ 約 1%、H₂ 1~3%、CO₂ 0~0.3% が含まれていた。そのガスを湿式流量計で計量後シリカゲルで脱湿し、還元炉に導いた。

還元炉には内径 41mm φ 長さ 1,000mm の燃焼管を使用し、炉の恒温部の下部に磁製ルツボくずをつめてガスを予熱し、その上に断熱耐火煉瓦を加工して作った穴のあいたブロックを乗せ、1mm 目のステンレス網をのせ、その上に必要サイズの鉱石を秤量後乗せて、表面を平らにならして層厚を計った。燃焼管は上下をガラス管を通したゴム栓で固くしめ、ガス洩れがないようにした。

2) 実験方法

CO 発生装置は 950°C にして約 40mn 保持後 CO₂ を通し、炉内圧と等しくした差圧をつけて放出させつつ発生した CO が所定流量になるように元圧を調整しておく。

還元炉は N₂ をわずかに通しながら、所定の温度に上

げ約 10mn 保定後 N₂ を切り CO を通す。ガス分析は還元炉通過後のガスを、1, 2.5, 5mn と以後 5mn おきにサンプルを取り、ヘンペルにて CO₂ のみを分析し、還元炉に入る前の CO ガスは、10mn 後より 15mn おきに CO₂ を分析した。

実験後はガスを止め、電気を切り、還元炉上下のゴム管をピンチコックではさんで、ガスの出入を止め放冷した。翌日炉内圧が減圧しているのを流量計を通して空気を吸込ませ、空気の吸込量で確認した。普通 1/2 気圧以下に減圧されていたので、ガスの出入は冷却中はほとんどないものと思われる。

還元率は各 5mn 間のガス流量に前後のガスの CO₂% の平均より、送ったガス中の CO₂ (0.3% 以下) を差引いた CO₂% の増加量を掛けた CO₂ 積算量を O₂ に換算してから求めた。したがって微量の H₂ による還元や炭素折出反応は考慮に入れていない。

H₂ は 30mn おきに還元前後のガスを CO を分析した後爆発ピペットで分析した。しかし量が少ないのであまり良い精度は得られなかったが、還元率にして約 5% 内外の還元を行なっていたようである。

炭素析出反応は 900°C においても、わずかに起こるようで、還元後の鉱石には約 1~2% の C が含まれており、還元率に直すと約 10% に相当する。計算還元率には H₂、炭素析出による補正をしていないが、それらの補正をすると、差引き約 5% 程大きく計算していることになる。したがって、還元率が 100% を 2~3% こえるものが出ているが、実際は 95~97% に止まっているものと考えられる。しかし相対値にはあまり影響はないものと考えられる。

III. 実験結果および考察

1) 使用鉱石

使用せる鉱石の分析値は Table 1 の如くである。

鉱石としては自溶性焼結鉱を主として使用し、比較のため、赤鉄鉱としてのインド鉱と磁鉄鉱としての韓国鉱を使用した。

2) 平衡との関係

鉱石の還元速度は鉱石の還元率によつて異なつてくる。また還元速度は

$$d(\text{Red}\%)/dt = (100 \times Q \times 4\text{CO}_2 \times 16/22 \cdot 4) / W \times (\text{TO}_2)$$

そこで

Q: 単位時間の流量 Nl/mn

Table 1. Chemical analysis of ore used.

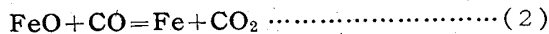
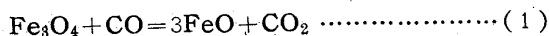
	T.Fe	FeO	T.O ₂	SiO ₂	CaO	C.W.
Self-fluxing sinter*	56.2 %	11.7 %	22.83	5.95%	8.03%	—
Indian ore	64.65	0.32	27.75	3.01	0.16	2.40%
Korean ore	55.63	20.96	21.57	9.95	2.41	—

* This is the same as self-fluxing sinter B in former report¹⁾.

ΔCO_2 : 還元前後のガス中の $\text{CO}_2\%$ の増加 %
 W: 鉱石重量 g
 T.O₂: 鉱石中の還元すべき酸素 %
 Red%: 還元率 %
 $d(\text{Red}\%)/dt$: 単位時間内の還元率の増加 %/mn
 で示されるが， H_2 を含まぬ CO ガスで還元する場合，
 W, T.O₂, Qが一定ならば，
 $d(\text{Red}\%)/dt \propto \Delta\text{CO}_2$
 となる。

しかるに CO , CO_2 と Fe 酸化物の間にはバウルグレンスナー平衡が存在するので，平衡状態の時には $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ は一定の値をとる。そこで還元率と $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ の関係をしらべてゆけば，平衡との関係もはつきりするので便利である。

900°C における次の反応式



の平衡値を H. SCHENK²⁾の式より計算すると，(1) 式では $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 78.5\%$ ，(2) 式では $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 31.5\%$ となる。また Fe_2O_3 と Fe_3O_4 との平衡は $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 100\%$ と見做される。

そこで平衡状態で鉱石層を還元すると CO ガスは $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ が 0~31.5% で $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の還元を行ない，31.5~78.5% で $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の還元を行い，78.5~100% で $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元を行なうと考えられるので，還元終了したガスの平均組成は Fe_2O_3 が存在する間は $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ は 100% を示し， Fe_2O_3 が無くなり Fe_3O_4 が存在する間は 78.5% となり， FeO のみになって 31.5% の三段階となると考えられる。

平衡値が 900°C において，100% から 78.5% に，また 78.5% から 31.5% になるときの鉱石層の平均還元率は次のように計算される。

鉱石層を Fe_3O_4 まで還元したときの還元率を $k\%$ ， FeO まで還元したときの還元率を $l\%$ とすれば， Fe まで還元したときの還元率は当然 100% となる。すると $(l-k)$ は Fe_3O_4 より FeO まで還元するときの還元率の増加を示し， $(100-l)$ は FeO より Fe まで還元するときの還元率の増加を表わす。 $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ が

100% を示す平均還元率の最大値 m は

$$m = k \times 100 / (100 - 78.5) = 4.65k\%$$

平衡値が 78.5% を示す平均還元率の最大値 n は

$$n = (l - k) \times 78.5 / (78.5 - 31.5) + k = 1.67(l - k) + k \dots\dots\%$$

で計算できる。平衡値が 31.5% を示す平均還元率の最大値は同様に

$$(100 - l) \times 31.5 / (31.5 - 0) + l = 100\%$$

となり矛盾しない。

ただし， $m \leq n$ でなくてはならぬから， $m > n$ のときすなわち

$$(k/l) > (21.5/68.5) = 0.314$$

$$k > 0.314 \times l$$

のときには，平衡値 78.5% の段階はなくなり，(たとえば赤鉄鉱の場合) 100% がいきなり 31.5% に移る。その場合， $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ が 100% の平衡値を示す最大の還元率は

$$m = l \times 100 / (100 - 31.5) = 1.46l \dots\dots\%$$

となる。

Fig. 2 はできるだけ平衡に近づけるため，自溶性焼結鉱の 1~2.5mm のもの 200g を CO 流量 0.25 l/mn で還元したときのグラフと，上記計算による平衡値とを示す。図より 100% と 31.5% で平衡値と一致しているが，その途中ははずれており，78.5% の平衡値は示していない。

Table 2. Calculation of maximum reduction % in which $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ shows 100% and 78.5% at equilibrium. (at 900°C)

Ore	Reduction			
	k	l	m	n
Self-fluxing sinter	6.0%	29.5%	27.9%	45.2%
Indian ore	11.1	33.3	48.6	—
Korean ore	1.5	26.1	6.9	42.6

k : reduction % until the state of Fe_3O_4

l : reduction % until the state of FeO

m : maximum reduction % in which $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ shows 100% at equilibrium.

n : maximum reduction % in which $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ shows 78.5% at equilibrium.

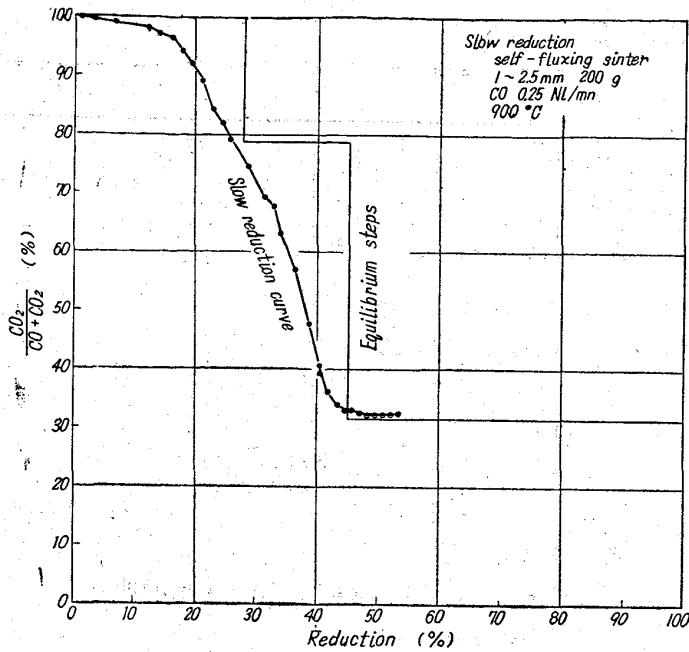


Fig. 2. The equilibrium steps and slow reduction curve.

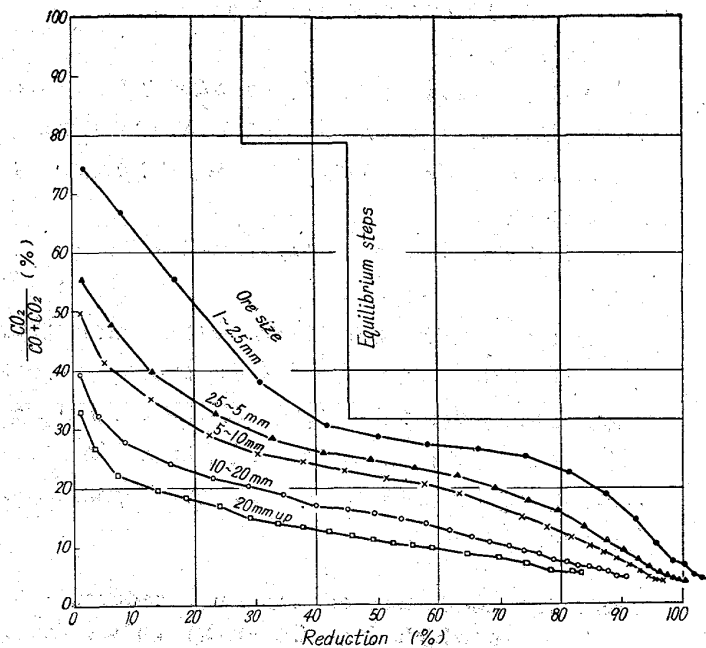


Fig. 3. Relation between $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ and the reduction % when the ore size was changed. (Self-fluxing sinter 50 g, 900°C CO 1NL/mn)

3) 鉱石サイズの影響

鉱石として自溶性焼結鉱、インド鉱、韓国鉱を使用し、鉱石重量 50 g, CO 1NL/mn, 900°C を一定とし、サイズを 1~2.5, 2.5~5, 5~10, 10~20, 20mm以上の各サイズにおける還元実験を行なった。20mm以上では 23ゴでもはや層をなさないが比較のため行なった。

各サイズは個数をかぞえて平均重量を計算した。自溶性焼結鉱の還元率と還元後のガスの $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$

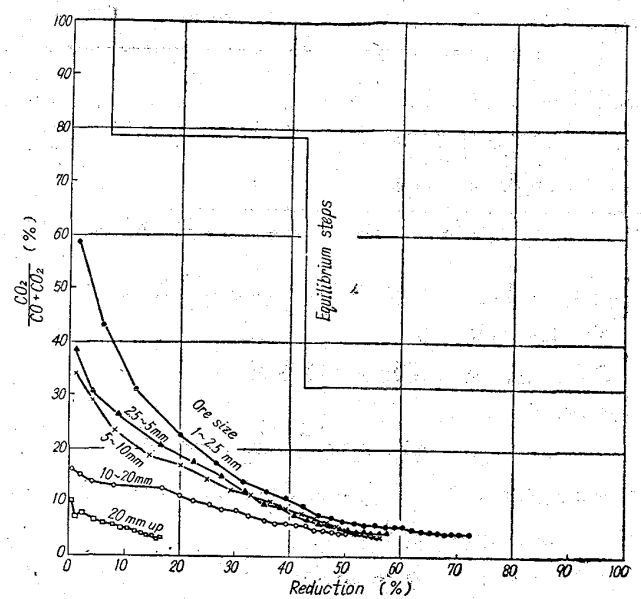


Fig. 4. Relation between $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ and the reduction % when the ore size was changed. (Korean ore 50 g, 900°C , CO 1NL/mn)

との関係を Fig. 3 に示す。1~2.5mm のものはかなり平衡値に近くなっているが、サイズが大になるにしたがって遠ざかり低い値を示す。また FeO のみの還元段階に入る還元率 40% 付近の曲線の折れが目立っている。

インド鉱の場合³⁾を自溶性焼結鉱と比較すると、10~20mm ではほぼ同様であるが、それ以下ではインド鉱の方がやや高くなっており、とくに還元率が低い方では、 Fe_2O_3 が多いことと関連して $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ が高くなっているが、還元率が 40% より大の所では焼結鉱の方が若干良いようである。

自溶性焼結鉱とインド鉱との各還元段階において $\log\{\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)\}$ と計算平均直径 D とを両軸としてグラフを書く

$$\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2) = Ae^{-kD^n}$$

A, k, n: 各還元段階において決まる常数

の関係をはほぼ満足していることがわかる。n は自溶性焼結鉱では、還元率 30% 以下では $n=0.5$, 30% 以上で $n=1$, インド鉱では還元率 30% 以下で $n=1$, 30% 以上で $n=2$ となり、焼結鉱とインド鉱とは、ガス拡散機構の違いが出ているようである。

一方、韓国鉱は Fig. 4 に示すように、かなり低い還元率で反応速度は急速に落ちていて、インド、焼結鉱のようなきれいな関係はみられなかった。これは韓国鉱にはかなりマクロに石英質の狭雑物が層になつて入つてることと、磁鉄鉱ではガス拡散がおそいためと思われ

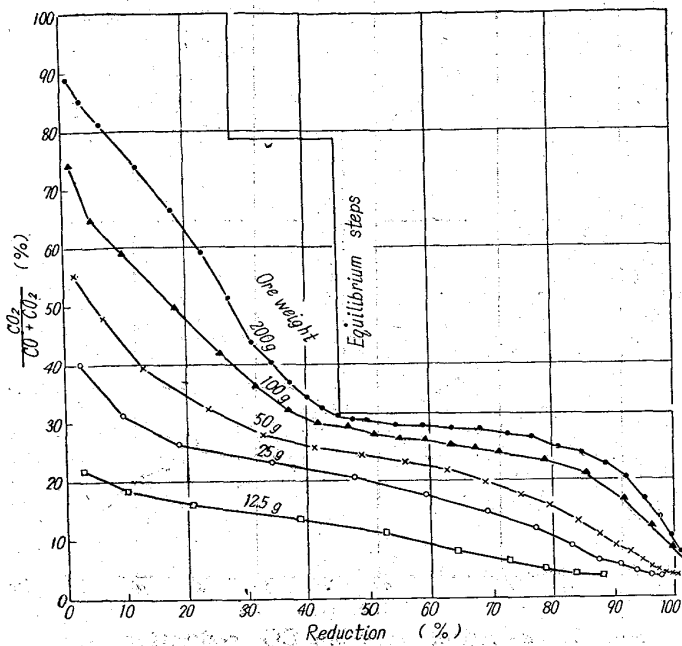


Fig. 5. Relation between $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ and the reduction % when the ore weight was changed. (Self-fluxing sinter, 2.5~5mm, 900°C, CO 1Nl/mn)

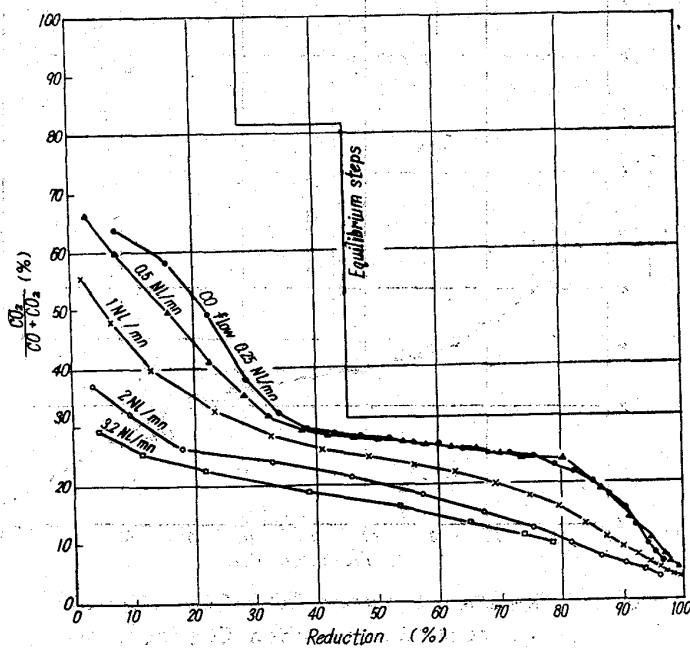


Fig. 6. Relation between $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ and the reduction % when the CO flow was changed. (Self-fluxing sinter, 2.5~5mm, 50g, 900°C)

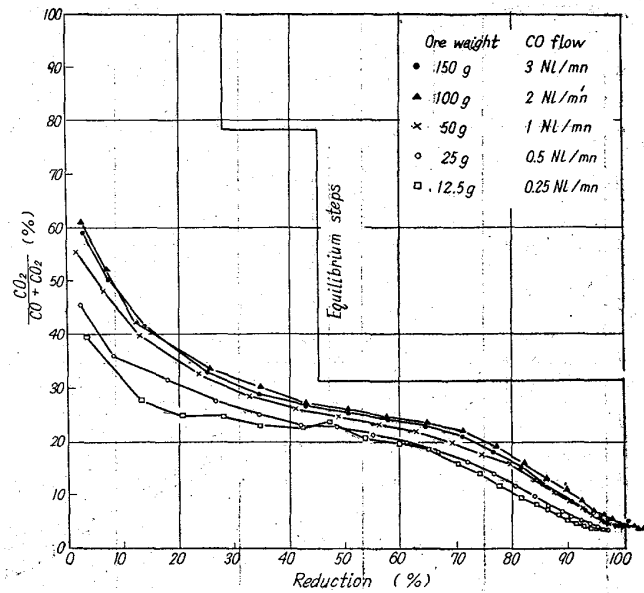


Fig. 7. Relation between $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ and the reduction % at the same contact time. (Self fluxing sinter 2.5~5mm, 900°C, contact time 0.23 s)

し、温度は 900°C 一定とした。

まず CO 流量を 1Nl/mn 一定とし、鉍石重量を 200, 100, 50, 25, 12.5g とし、したがって接触時間は 0.92, 0.46, 0.23, 0.115, 0.058 s となった。そのときの $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ と還元率との関係を Fig. 5 に示す。

つぎに鉍石重量を 50g 一定とし、CO 流量を 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.2 Nl/mn に加えた。4Nl/mn とせず 3.2Nl/mn としたのは、この装置ではそれ以上流すと CO₂ が増大するためである。このときの接触時間はやはり、0.92, 0.46, 0.23, 0.115, 0.073 s で最後のものをのぞき前と同じにしてある。この時の $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ と還元率の関係を Fig. 6 に示す。

Fig. 5, Fig. 6 を比較すると、同一接触時間に対してほぼ同様の関係が得られるが、接触時間に対する $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ の変化は、流量を変えた時の方が重量をかえたときより少なくなっている。これは流速が遅くなると、鉍石表面の境膜が厚くなり、境膜ガス拡散速度がおそくなるためと考えられる。

次に流速の影響を究明するために、同一接触時間となるように鉍石重量と流量を比例して変化させ、150g-3Nl/mn, 100g-2Nl/mn, 50g-1Nl/mn, 25g-0.5Nl/mn, 12.5g-0.25Nl/mn と変えて実験を行なった。このときの $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ と還元率との関係を Fig. 7 に示す。この場合、接触時間はすべて 0.23 s である。また流量の変動が結果に大きくひびくので注意したが 0.25

る。

4) 接触時間の影響

鉍石として自溶性焼結鉍の 2.5~5mm のものを使用

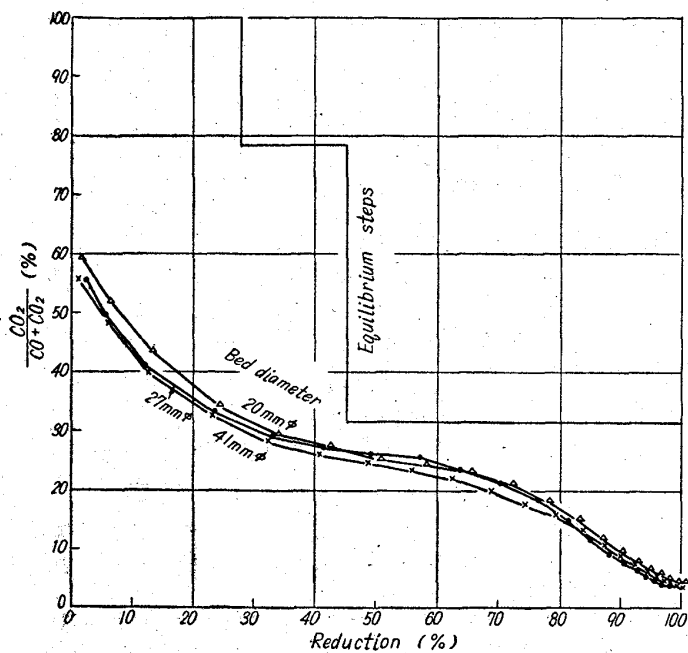


Fig. 8. Relation between $CO_2/(CO+CO_2)$ and the reduction % when the bed diameter was changed.
(Self-fluxing sinter 2.5~5mm, 50 g CO 1NI/mn 900°C)

NI/mn のときはやや変動が大であつたため、曲線に少し変動が現れている。

Fig. 7 を Fig. 5, Fig. 6 に比較すると、 $CO_2/(CO+CO_2)$ の還元率に対する曲線がほぼ接触時間により決定されることがいえるが、ガス流速が低下すると $CO_2/(CO+CO_2)$ がやや低下することがわかる。

100 g-2NI/mn と 150 g-3NI/mn の両曲線がほぼ同一となり、この辺の流速で飽和するものと考えられるが実験誤差内なので決定的なことはいえない。100 g-2NI/mn の時の空間速度が 25mm/s で H. SCHENK⁴⁾ の示した 80mm/s より低く出ている。

次に流量を 3.2NI/mn 以上にできなかつたので、空洞速度を上昇するために管径を減少させて実験を行なつた。すなわち、鉍石 50 g, 流量 1NI/mn 一定とし、管径を 41mm, 27mm, 20mm φ とし、ほぼ面積が 4:2:1 になるようにした。このときの $CO_2/(CO+CO_2)$ と還元率との関係を Fig. 8 に示す。これでわかるように同一接触時間で空洞速度を 12.5, 25, 50mm/s としたときの $CO_2/(CO+CO_2)$ の差は前回の実験とほぼ一致しているが、25mm/s 以上で飽和するか否かはやはりはっきりしない。

5) CO 濃度の影響

以上の実験は CO ガスで行なつたが、高炉では CO : N₂=1:2 のガスで還元が行なわれている。その場合接

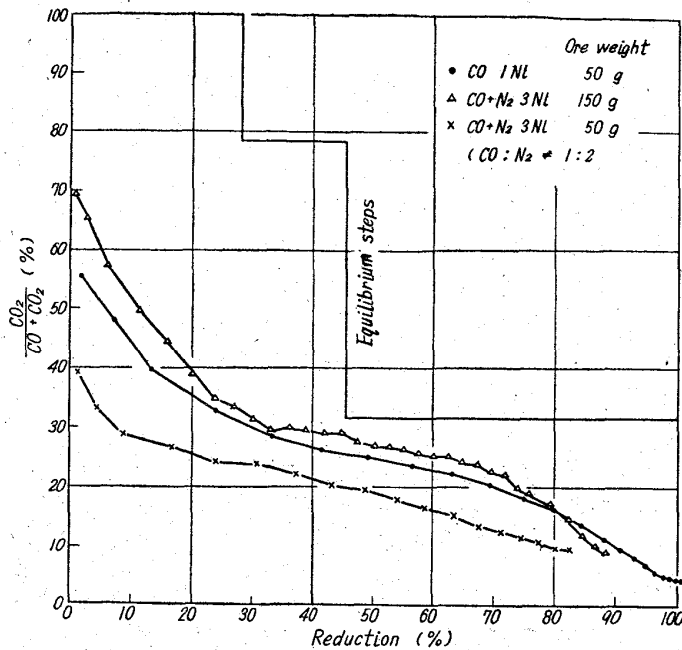


Fig. 9. Relation between CO reduction and CO+N₂ reduction.
(Self-fluxing sinter, 2.5~5mm, 900°C)

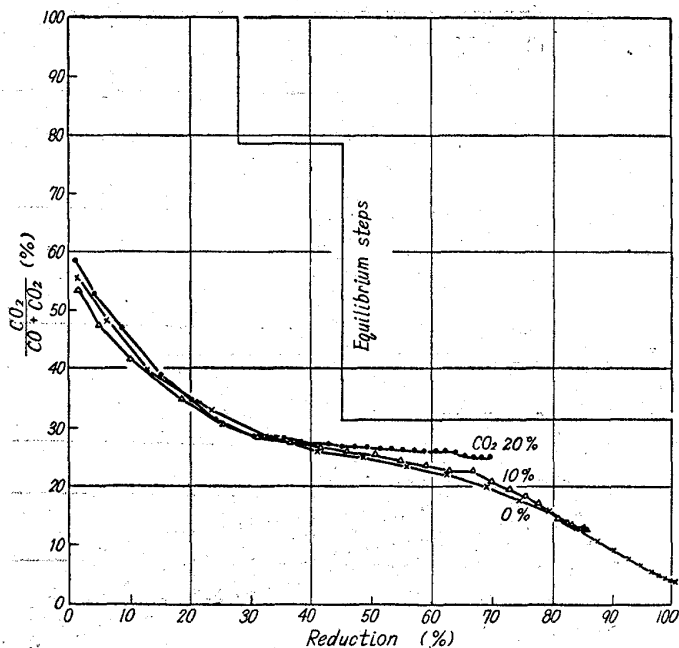


Fig. 10. Relation between $CO_2/(CO+CO_2)$ and the reduction % when CO₂ increased.
(Self-fluxing sinter 2.5~5mm 50 g CO+CO₂ 1NI/mn 900°C)

触時間を CO ガスのみの流量で計算するか、混合ガスの流量で計算するかにより 3 倍の違いが出る。そのどちらが純 CO ガスの場合との比較に都合よいかをたしかめるために、CO+N₂ 混合ガス 3NI/mn (CO のみ 1NI/mn) で鉍石 50 g と、150 g の場合の実験を行ない、CO 1NI/mn, 鉍石 50 g の場合と比較したのが Fig. 9 で

ある。

Fig. 9 で CO 1Nl/mn, 50 g の曲線と, CO+N₂ 3 Nl/mn, 150 g の場合がよく一致するところから, 接触時間は混合ガスとして計算すれば $CO_2/(CO+CO_2)$ と還元率の関係は同一接触時間で一定となる。しかし, 流速が3倍となるためやや CO+N₂ 3Nl/mn の方が良好となる。この場合 CO 濃度は混合ガスの 1/3 であるため還元率の時間的变化は CO ガスの場合の 1/3 となる。すなわち CO ガスの利用率が各還元率において一致するというに止まり, 同一還元率に達する時間は約3倍となる。

つぎに N₂ を含まぬ CO ガス中に CO₂ が増加したときの影響をしらべるために, CO₂ が 10%, 20% での実験を行ない, CO₂ 0% (CO のみ) の時に比較したものを Fig. 10 に示す。

Fig. 10 からわかるように還元ガス中の CO₂ の濃度は 20% まででは $CO_2/(CO+CO_2)$ にあまり大きな変化を与えず, 還元率が大きくなった場合, わずかに上昇しているのが見られるだけである。S. I. PRIVALOV⁵⁾ は還元速度は $(CO-KCO_2)-K$: 平衡における CO/CO_2 に比例するとしているが, 本実験では接触時間が比較的大で平衡に近づいているせいが, この値からは大分はなれ, むしろ CO₂ に無関係に決定される部分がかかなりあり, 還元率の大なるところで, いくらかそれに近づいている。

6) 炭素析出反応

低温において炭素析出反応が還元に伴って起こることは良く知られている。900°C においてはブードワール平衡より CO₂ 3% までの炭素析出は起り得る。前記実験において還元を行なっていると, 還元率 90% 以上で CO₂ は 3% 位まで落ちるが, それ以上実験を続けても低下せず, 増加した CO₂ 量を還元により生成した CO₂ とみなして還元率を計算すると, 100% をこえてどんどん増大する。これは炭素析出の起こっている証拠である。

実験後の試料を JIS の C 分析装置で分析すると, 90% 以上還元された自溶性焼結鉄は C を 1.7~2.0% 位含

んでいる。韓国鉄など磁鉄鉄系では C が 0.5% 内外で少なく, インド鉄などの赤鉄鉄系では C は 2.2% 位で焼結鉄よりやや多い。しかし, CO:N₂=1:2 のガスで還元した焼結鉄は 0.3% と CO によるものより少なく, CO₂ が 10, 20% 含む CO により還元されたものは, 当然のことながら C が 0.8% と低い。CO+N₂ での還元の際の C が少ないのは興味のあることである。

IV. 結 言

層状鉄鉄石の還元実験を行ない, 鉄鉄石の還元速度は各還元率における還元終了ガスの $CO_2/(CO+CO_2)$ で表示するのが便利であることがわかった。

接触時間を無限に長くして平衡状態で還元を行なわせた場合の還元率と $CO_2/(CO+CO_2)$ は Fe-FeO, FeO-Fe₃O₄, Fe₃O₄-Fe₂O₃ 共存下の $CO_2/(CO+CO_2)$ の平衡値の階段として表示でき, その転移の還元率は計算により求めることができる。

鉄石のサイズを変化させた場合の還元率— $CO_2/(CO+CO_2)$ 曲線は指数関数により移動すると思われる。

接触時間を同一にすると, ほぼ同一の曲線を示すが, 流速が小になると低下し, 流速がある限界をこえると一定の曲線になると思われる。

N₂ を CO 中に混入しても, 同一接触時間に保てば, 還元率— $CO_2/(CO+CO_2)$ 曲線はわずかに流速の影響を受けるのみでほぼ同一である。

CO₂ の影響は接触時間 0.23 s においては, 20% 以下ではあまり大きな変化を曲線に与えない。

最後にこの実験を手伝ってくれた山口勝也, 角田美智子, 藤村磯夫, 森山靖之, 杉山忠男, 高橋秀明, 今来俊郎および門司和夫の諸氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 3) 相馬胤和: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 377
- 2) H. SCHENK: Physikalische Chemie der Eizenhütten Prozesse, (1932), p. 143
- 4) H. SCHENK: Archiv für das Eizenhüttenwesen, 31 (1960) Heft 12, p. 693
- 5) S. I. PRIVALOV: Stal, (1960) No.1, p. 6