

さらにこの測定対象を拡大し、妥当なモデルによる還元過程の定量的な把握に寄与したい所存である。

文 献

- 1) 徳田, 松下: 鉄と鋼. 49 (1964) 10. p. 1344.
- 2) S. MASAMUNE, J. M. SMITH: A. I. Ch. E. J. 8 (1962). 2, p. 217~221.
- 3) L. V. BOGDANDY et al: Archiv. Eisenhüttenw. 34 (1963). 6 p. 401~409.
- 4) D. S. SCOTT: Can. J. Chem. Eng. 40 (1962). 8. p. 173~177.

622, 341, 542, 941
 (30) 高温における鉄鉱石還元の際の中空鉄殻の形成について

(鉄鉱石の還元に関する研究-I)

東京大学生産技術研究所 No. 64192
 工博 雀部高雄・○江本房利
 吉越英之・福永弘一

The Formation of Iron Shell and Hollow-ness during Iron Ore Reduction at High Temperature.

(Studies on Reduction of Iron ores-I)

Dr. Takao SASABE, Fusatoshi EMOTO, Hideyuki YOSHIKOSHI and Koichi FUKUNAGA.

I. 緒 言

鉄鉱石の還元に関する研究はきわめて多いが、1300°C以上の高温における鉄鉱石の還元機構の研究はきわめて少ない。

従来の研究では、1300°C以上の還元の動力学的研究を行なっている場合にも、本実験に示されるごとき鉄鉱石またはペレットの還元における中空鉄殻の形成についての研究を行なつたものは見当らない。本実験は、1300°C以上の高温における鉄鉱石の還元機構を追究する目的でその一環として高温におけるペレットおよび鉄鉱石の還元における中空鉄殻形成の実験を行なつたものである。

II. 実験装置および方法

実験には 20KVA 堅型タンマン炉 (炉内容積 60φ×270mm) を使用した。供試料は塊状鉄石および生ペレットである。生ペレットは各種鉄石とも破碎して60メッシュ篩下を水で固め、10日間以上乾し使用した。使用ペレットの大きさの範囲は 10~20mmφ (2~10g) である。このペレットを4~5メッシュのコークスとともに黒鉛ルツボ (35φ×90mm) に入れルツボを予め高温に保持せる炉中に装入する。外気が炉内に著しく流入しないようにして、Fig. 1 に示すいろいろの温度勾配曲線にそつてコークスと一緒にあるペレットを加熱し還元をすすめた。

還元温度の測定は、熱電対を黒鉛ルツボ内の鉄鉱石の近傍に配置して測定した。還元行程は、所定の温度勾配曲線にしたがつて昇温し目標の温度になつたときに、実験を中止して試料を取り出したもの、および所定の温度勾配曲線にしたがつて昇温し目標温度になつたときにその温度で所定時間だけ保持して実験を中止し試料を取り出したものがある。

実験に使用したコークスおよび鉄石の成分は Table 1 に示した。

III. 実験結果および考察

鉄石の還元による中空鉄殻の形成: 本実験においては Fig. 1 中の各温度・時間曲線に沿つて還元を進行させ、その際に生ずる還元現象を調べた。従来の研究ととくに異なる点は、既述のごとく、温度の比較的高いところまで実験を行ない、還元所要時間が比較的短くなつてい

点である。Fig. 1 中の A 曲線に沿つて、ペレットまたは塊鉄石の還元をすすめ1400°Cに達した試料を取り出すと、鉄石は還元されて中空の鉄殻が形成されている。Photo. 3a に示すように、丸いペレットを還元すると内部が大きい空腔になつている中空鉄球が得られる。写真は実験終了後のペレットをそれぞれ半分に切断したもので、オワン状を呈しており外殻は鉄皮となり、その内側に脈石がスラグとなつて付着する。

この中空鉄殻形成の現象は鉄石の種類、還元の温度お

Table 1. Chemical compositions of iron ores and coke. (%)

		T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	P	S	TiO ₂	FeO	C.W.
Ores	India (M)	65.06	3.20	1.82	0.13	0.09	0.13	0.041	0.005	0.08	1.10	1.42
	Goa	59.32	1.97	6.02	0.05	0.080	0.42	0.045	0.028	0.20	1.19	6.62
	Dungun	63.12	3.19	2.32	0.15	0.15	0.09	0.0028	0.085	0.07	5.14	3.79
	Larap	56.27	8.93	2.95	2.24	1.29	0.13	0.114	0.837	0.20	16.85	2.27
	Africa	65.94	3.13	1.51	0.03	0.08	0.15	0.019	0.006	0.09	0.58	0.53
	Brazil	68.83	0.50	0.67	0.06	0.04	0.04	0.021	0.004	0.06	17.21	2.15
	Temangan	51.61	7.05	3.46	0.06	0.07	2.75	0.040	0.030	0.11		
	Nevada	60.90	5.93	1.55	1.25	1.37	0.05	0.219	0.090	0.09	8.04	2.10
	Tambun	65.81	1.05	2.07	0.32	0.13	0.36	0.0039	0.006	0.08	0.33	1.26
	Paracale	59.96	5.57	4.27	0.09	0.25	0.15	0.037	0.016			3.27
Kamaishi	53.52	10.56	2.83	8.97	0.82	0.16	0.069	0.252	0.12	22.62	0.36	
Coke	Coke			Ash								
	F.C.	S	Ash	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃						
	89.41	0.59	10.0	7.13	45.8	25.8						

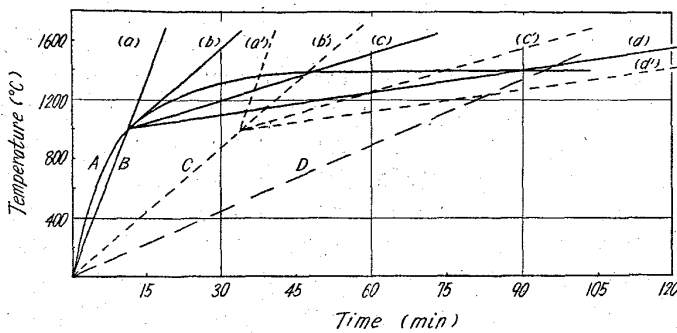


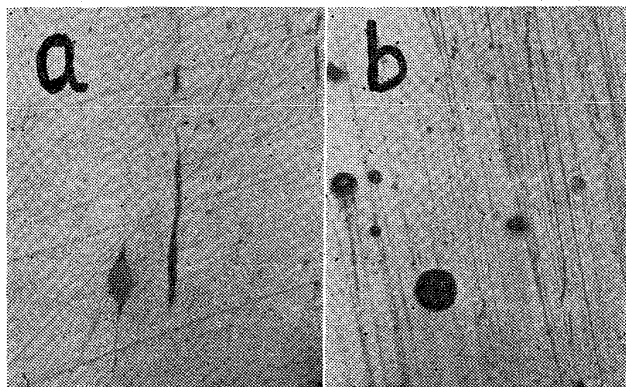
Fig. 1. Temperature/Time curve.

よび時間の経過によつて変化するが、現在製鉄原料に使用されている Table 1 に示すような本実験に使用せるすべての鉱石について中空鉄殻の形成が認められた。また本実験の範囲内では、すなわちペレットでは 10~20 mm φ の範囲、塊鉱では 7~20 g の範囲までのものについてペレットまたは鉱石の、形、大きさに関係なく中空鉄殻の形成を確認した。形状が正四面体および立方体のペレットは、中空形成後もはじめの形をくずすことなく稜線を明りように残して中空鉄殻を形成した。

Photo. 1 に良好な条件の下で形成された中空鉄球の鉄殻の拡大写真を示した (普通品位のインド鉱石)。これにみられるように殻は粒鉄の集合によるものではなく一つの塊になつた鉄であり、鉄中に巻き込まれたスラグなどの不純物はきわめて少ない。写真 1-a にリムド鋼の芯の部分の狭雑物を示し、写真 1-b に中空を形成する鉄殻中の狭雑物を示した。倍率 200 倍でみると、鉄殻が鋼塊のような塊になつてゐることを示した。

日本薬局方の純 Fe₂O₃ についての実験結果によれば、脈石を含まない純 Fe₂O₃ が他の鉱石と同様に中空鉄殻を形成することを確認した。

還元温度を 1500°C 以上まで上昇させた場合：実験温度をさらに高くして 1500°C 以上に達する還元実験を行なつた。1500°C 以上になると一旦形成された中空鉄殻が溶融して、Photo. 2-b に示すように鉄とスラグに完全に分離し、中空でないひとつの鉄塊が形成される。実験開始から終了までの所要時間が 30 分以内の場合に、分離した鉄の歩留りは 94~98% であつた。



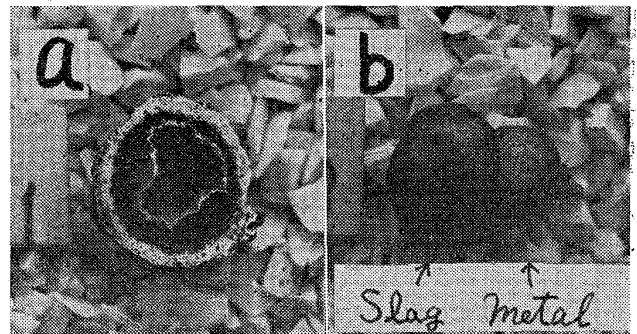
a) Rimmed Steel, ×200.
b) Shell of Reduced Iron, ×200 (1/2)

Photo. 1. Microstructure of Rimmed Steel and Shell of Reduced Iron (Indian ore).

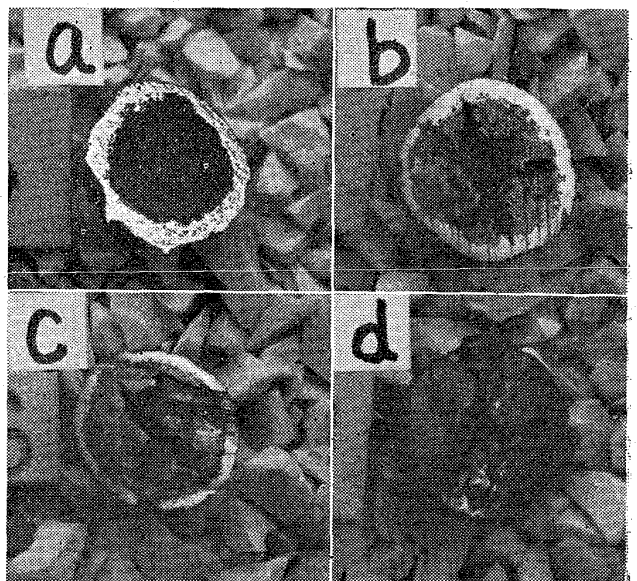
中空鉄殻形成の条件： Fig. 1 のどの温度・時間曲線でも中空鉄殻を形成した。温度・時間曲線の 1000°C 以下の勾配が変化しても影響がなかつたが、1000°C 以上の勾配が変化すると中空鉄殻のでき方に影響をおよぼした。たとえば普通品位のインド鉱石では図中の (a), (a') 曲線では形の整つた中空鉄殻が得難く、(d), (d') 曲線では Photo. 2-a に示すように二重の殻を形成する場合がしばしばある。1200°C 以下では 3 時間の還元を行なつても中空鉄殻は形成しなかつた。しかし、ペレットをつくる際にスラグの融点を低くする成分を配合すると中空形成の温度が低くなることを認めた。

中空鉄殻はどのようにして形成されるか：日本薬局方の Fe₂O₃ を試料に使用すれば、鉄鉱石の場合と同様に中空鉄殻を形成する。したがつて既述のごとく鉄鉱石が還元によつて中空鉄殻をつくるのは鉄鉱石中の酸化鉄に依存する性質であり、鉱石中の各種の脈石は中空鉄殻の形成のあり方を左右するにすぎないものと考えられる。

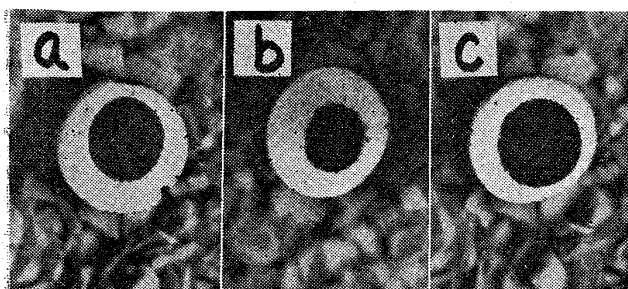
薬局方 Fe₂O₃ を用いて中空の形成過程の追跡を行なつた結果の一例を Photo. 3 に示した。Photo. 3-a は



a) Double shell, at 1400°C
b) Separation of metal and slag, at 1500°C.
Photo. 2. Shell with hollowness and reparation of metal and slag.



a) at 1400°C b) at 1300°C
c) at 1200°C d) at 1100°C
Photo. 3. Forming process of shell and hollowness (pure Fe₂O₃).



a) Fe₂O₃ pellet at 1100°C in H₂, 5 min. 80% reduced.
 b) A same reduced pellet after heating at 1400°C in Ar gas 5 min.
 c) A same reduced pellet after heating at 1400°C in Ar gas 15 min..

Photo. 4. The formed shell of heating pellet.

形成された中空鉄殻で、Photo. 3-b, 3-c, 3-d, はその中空鉄殻を形成するにいたる途中の温度で取り出した試料である。亀裂がしだいに発達し、ついに中央に一つの大きな空腔を形成するにいたっている。

鉄殻の焼結が進行して還元鉄の中央部に一つの大きな空腔を生ずることを確認する目的でさらに次の実験を行なった。Fe₂O₃ ペレットを 1100°C の H₂ 気流中で 15 分間還元し還元率が約 80% に達した試料は、Photo. 4-a のごとく内部に小さなわずかな亀裂が認められるのみである。これを 1400°C で Ar ガス気流中に 5 分間放置して取り出すと Photo. 4-b のごとくなり、15 分間放置すると Photo. 4-c に示すように鉄の焼結は進行し、ペレットの中央に一つの大きな空腔の生ずることを確認した。

高温還元ペレットの中空鉄殻形成の成因は、還元鉄が外表より焼結して鉄皮となり、焼結が中央部に向つて発達するにつれて中心部の空腔がしだいに大きく発達し、ついにペレットの中央に、大きな一つの空腔を生じ、全体として一つの中空鉄殻を形成するものと考えられる。脈石を含む鉄鉱石の場合には、空孔中に脈石が押し出され大きな空孔が中央に形成される際に脈石は中心部に向かつて押し出され、ペレットの中央にある一つの大きな空腔の周囲に集まるものと考えられる。

鉄-酸素 2 元状態図によれば、鉄鉱石の還元がすすみ、Fe と Wüstite の共存する範囲では、1371°C 以上の温度で γ 鉄あるいは δ 鉄と融液が共存する。固体のみが存在する場合に較べて融液が共存する温度域では空腔形成の際の物質移動が容易になると考えられる。

IV. 結 言

1500°C 以上に達するまでの比較的高温における鉄鉱石の還元について研究し、とくに次の点を明らかにした。

- i) 高温においては、塊鉄鉱石およびペレットは、ともに還元が急速に進行する。
- ii) 鉄鉱石またはペレットを高温急速還元する際に、還元進行の温度・時間曲線が適当であれば、中空鉄殻を形成し、脈石類が中央空腔の内側に集まる。形成される鉄殻は、倍率 200 倍では、鋼塊のように隙間のない鉄塊を形成している。
- iii) 本実験範囲内の各種の鉄鉱石および薬局方 Fe₂O₃

は、すべて中空鉄殻を形成した。

iv) 本実験範囲内の各種の大きさ、形状のペレットおよび鉄石はすべて中空鉄殻を形成した。

v) 還元温度が 1500°C 以上に達すると鉄とスラグは溶融して完全に分離し、中空でない鉄塊が得られる。

vi) 本実験の事実によれば、中空鉄殻の成因は外部から還元した鉄が焼結によつて小空孔を生じ、外部の鉄の焼結が進行するにしたがつて、この小空孔が縮小し、消失するにつれて、中央の空腔が発達し、ついに大きな一つの空腔を形成し、中空鉄殻が形成されるものと考えられる。

なお、1300°C 以上の高温における還元機構の研究が必要なことを東京大学名誉教授 田中清治博士が指摘され、本研究はその指摘にしたがつて行なわれたものである。

622,341/1; 542,941/1; 546,262,3-3/

(31) 一酸化炭素による鉄鉱石の低温度域還元

No. 64193

八幡製鉄, 東京研究所

理博 近藤真一・松本龍太郎

○田口 勇・桜井英夫

Reduction of Iron Ores by Carbon Monoxide at Lower Temperatures.

Dr. Shin-ichi KONDO, Ryutaro MATSUMOTO,
Isamu TAGUCHI and Hideo SAKURAI.

I. 緒 言 77/631-1634

一酸化炭素による鉄鉱石還元の研究は数多いがその多くが高炉内反応の解析を目的としているので高温領域に限られている。そこでわれわれは一酸化炭素による低温度域還元を目的とし、同温度域における鉄鉱石と一酸化炭素の反応の基礎実験を行なった。最近、低温度域に主眼を置いた研究^{1), 2)}が発表されたがまだ還元反応と炭素析出反応とを定量的に分離して取り扱っているとはいえない。以上からわれわれは小型のバッチ式流動層反応管を用い、新たに炭素析出反応による体積減少を利用して両反応を分離し、測定する方法と装置を考案した。低温度域、すなわち 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700°C の各温度について両反応を分離して測定したところ、多くの知見を得たので報告する。なお、得た結果を基にしていわゆる二段階組合わせ還元方式に関して若干の考察を行なった。

II. 実験経過

1) 実験方法と装置

低温度域における一酸化炭素と鉄鉱石の反応はつぎの 7 つの式で表わされる。

