

A and B specimen notatin 50-50  
 C and D " " 75-50  
 B, D: Reaction time 7 min  
 A, C: " " 18 min.

Fig. 4. X-ray diffraction of specimens reacted by carbon deposition.

試料表面上の割目はかなり少ないのであるが、10mg 炭素量の点では、かなり明瞭な割れ目の発達と炭素の沈積が見られ、表面上にもかなりの析出炭素の存在が認められる。割目の拡大ないしは、析出速度に混合ガス中の  $H_2$  が大きく寄与していることは先に報告した通りで、単に  $CO$  ガスのみによる場合は、(70-70)におけるより低い析出速度であることから、明らかである。ここで少しく前後するが(70-70)における 10mg 炭素量の点の検鏡結果は、(50-50)の場合と、同一炭素量を貯えているにかかわらず、表面に層状の解離炭素は認められないので、むしろ試料の内部にはほぼ均一に分布したかのように黒色部分が認められ、X線解析結果では  $Fe-C$  の多数の明瞭な存在が示されている。ただしこのことについては化学分析を併用してさらに精しくX線解析の必要があると考える。結局析出速度の増加点では割れ目のある程度の拡大ないし崩壊による試料中の金属鉄成分と反応ガスの相との接触が容易になり、図に示される飽和の速度が得られる。

Fig. 3 は実験方法(3)の結果を示すもので、中性雰囲気中でも高温の保持時間の影響が析出速度に比例的に表れることを示す。10mg 点における検鏡およびX線解析図は紙面の都合で略した。傾向は実験(1)(2)と同様の解釈をすることにより説明できるようである。

## V. 結 言

この実験に使用した試料についての炭素の析出状態は低温還元と高温還元とのそれぞれの処理を受けて生成した金属鉄の触媒的作用にはかなりの差異が認められる。

析出の初期において、すでに前者では表面に分離した炭素が生成するが、後者においては極めて少なく、同一重量の炭素を含むものと考えられる。異なつた析出曲線上にある試料の顕微鏡的観察およびX線解析の結果からは明らかに差異が認められる。析出を促進する  $H_2$  の影響は顕微鏡観察結果程度でその機構が推定できたが、金属鉄の析出との関係を原子構造から解釈する実験資料は

得られなかつた。

## 文 献

- 1) 平尾次郎: 鉄と鋼, 47 (1962), p. 1335.
- 2) 平尾次郎: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 373.
- 3) 平尾次郎: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1347.

672.341.1:542.941

## (33) 回転層における鉄鉱石の還元について

茨城大学工学部

○相馬 胤和

## The Reduction of Iron Ore in Rotary Bed.

PP 1636-1637

Tanekazu Sōma.

## I. 結 言

前報<sup>1)2)3)</sup>において鉄鉱石固定層の  $CO$  還元については、鉱石量に対し比較的ガス流量の少ない範囲でガスの接触時間をパラメーターにとり、各接触時間におけるガス利用率曲線の性質より鉱石の還元速度について考察した。

ところが最近開発されつつある直接製鉄法ではクルップレン法<sup>4)</sup>などに回転炉が実用面においてかなり使用されてきたが、その還元は主として固体炭素による直接還元で、ガス還元は副次的に使用されているにすぎない。また鉱石の回転炉による還元試験<sup>5)</sup>も発達しつつあり、回転炉におけるガス還元の機構を解明するため、反応管を回転させ、鉱石の回転層のガスによる還元についての実験を行ない、固定層との還元機構の相違について研究した。

## II. 装置および方法

装置および方法は回転炉の部分のをぞき前報<sup>2)</sup>とほとんど同様である。炉の前後に乾式流量計を置き、その流量およびガス分析値より還元率および炭素析出量を計算した。回転炉は Fig. 1 のごとく横型の割型環状炉中に内径42mm 長さ 1,000mm の 18-8 ステンレス鋼管を滑車上に水平に支持し、減速器を通しモーターによつて回転した。炉の前後は傾斜した油シールガラス器にゴム管(フレキシブルチューブとして利用)にて連絡し、回転してもガスが洩らないようにした。炭素析出の多いときは炉内圧が上昇するので回転炉前では油の代りに水銀シールを行なつた。

ステンレス管の両端はゴム栓で閉め、ゴム栓よりステ

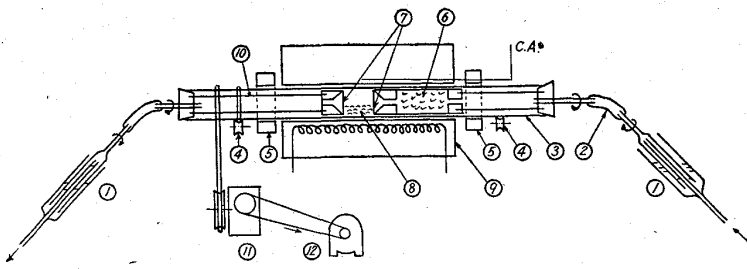


Fig. 1. The experimental rotary furnace.

- ① Oil (or Hg) sealing glass, ② Rubber tube, ③ 18-8 stainless steel tube (50-42mmφ×1000mm), ④ Supporting wheel, ⑤ Cooling box, ⑥ Ballast for gas preheating, ⑦ Stainless steel network, ⑧ Rotary ore bed, ⑨ Electric Furnace, ⑩ Stainless steel rod, ⑪ Revolution reducer, ⑫ Induction motor.

ステンレス棒にて支持された 1 mm 目のステンレス網板にて左右から鉱石層をはさみ、網より外に鉱石がでないようにした。1 mm より小さな鉱石の還元および炭素析出の実験では、網の内側にステンレス板のリングを入れ、外にこぼれでないようにした。両網間の容積にて鉱石の嵩容積をわつて充填率とした。

鉱石には自溶性焼結鉄(成分前報<sup>1)</sup>と同じ)を使用し、標準条件としてサイズ 2.5~5mm, 重量 50g, 充填率 0.25, 温度 900°C, CO 1NI/min, 回転数 42.2 r.p.m. を選び、各因子を変えて実験を行なつた。

### III. 実験結果および考察

#### 1) 炉を回転させず充填率を変えた場合

炉を回転させず充填率を 1.0, 0.5, 0.25 に変えたときのガス利用率曲線を Fig. 2 に示す。充填率が下がると

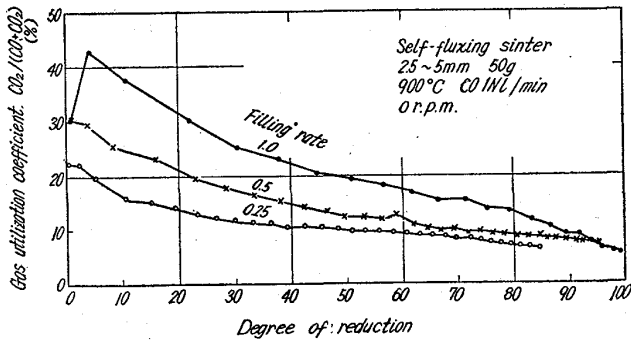


Fig. 2. The influence of the filling rate on the curve of gas utilization.

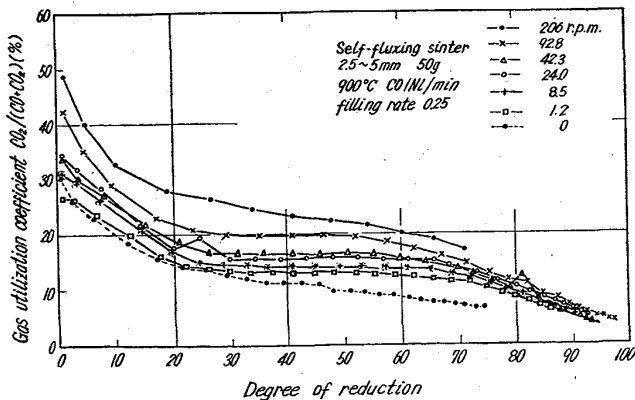


Fig. 3. The influence of rotating speed on the curve of gas utilization.

ガス利用率も下がり、充填率 0.25 のときは 1.0 のときの約 50% となつた。これは層の上の空間を素通りするガスがあるからである。

#### 2) 回転数の影響

標準条件にて回転数のみを 0~206 r.p.m. に変えて実験した結果を Fig. 3 に示す。回転をしないとき (0 r.p.m.) ではガス利用率  $CO_2/(CO+CO_2)$  は還元率の増加とともにしだいに低下する。回転数 1.2 r.p.m. では還元率 30% までは 0 r.p.m. とほとんど同じであるが、還元率 30~70% では水平部分ができる。ここでヴェスタイト ( $Fe_{0.95}O$ ) の還元が進行する。それ以上回転を増すと 42.2 r.p.m. まではやや上昇するが、回転数の効果はそれほど大ではない。

ところがそれ以上増すと  $CO_2/(CO+CO_2)$  は急速に上昇し、206 r.p.m. ではかなり高い値を示すが、0 r.p.m. のときのように還元率 30~70% においても還元率の増加とともにしだいに減少する傾向となり、水平部分がなくなる。これは直径 42 mm では 210 r.p.m. で管周囲の遠心力が重力の加速度  $G$  と等しくなることから、鉱石層が管壁にくっついてリング状になるか、または流動状態となるためと考えられる。

#### 3) 鉱石サイズの影響

固定層においては鉱石サイズを小にするとガス利用率曲線は平衡階段に近づく。しかしあまり小になると通気抵抗が上昇するので実験が困難となる。そこで回転層により標準条件にてサイズを変えて実験し、そのガス利用率曲線を Fig. 4 に示す。還元率 30% 以下においてはサイズが小になるほどガス利用率は高くなるが、還元率 30% 以上ではその差はごくわずかである。ただ 0.25~0.42 mm のものは還元率 40~50% で異状に高い値を示しているが、冷却後炉内にリング(壁付き)ができていたことから、この頃にリングが形成されたためと考えられる。

#### 4) 平衡との関係

固定層のガス利用率曲線は平衡においては、還元が層厚の方向にトポケミカル (topochemical) に進行すると考えて計算した平衡階段を示す<sup>1)</sup>。自溶性焼結鉄 0.25~0.42 mm, 100g, CO 0.25 NI/min, 900°C, 42.2

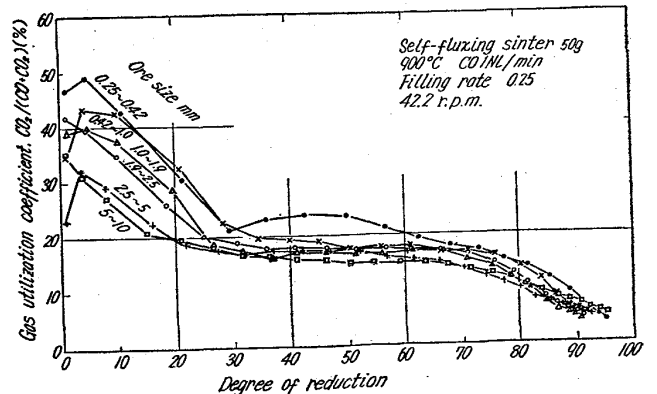


Fig. 4. The influence of ore size on the curve of gas utilization.

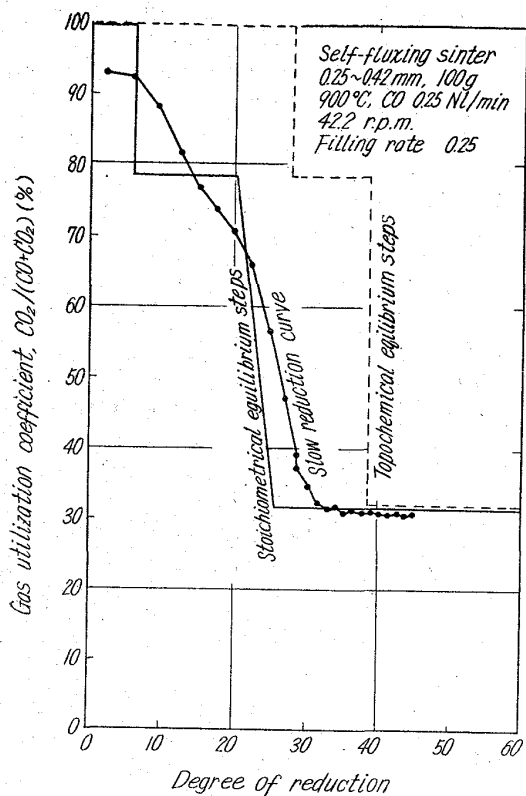


Fig. 5. The relation between the equilibrium steps and the curve of gas utilization in slow reduction.

r.p.m.にて還元を行ない、そのガス利用率曲線を Fig. 5 に示す。この曲線は固定層の場合に示すトポケミカルな平衡階段よりかなり低い還元率で  $\text{Fe}_{0.95}\text{O} \rightarrow \text{Fe}$  の平衡値 31.5% に達しており、これはむしろ化学量論的 (stoichiometrical) な平衡階段<sup>6)</sup>に近い。これは鉄石の混合が行なわれる結果、全鉄石の表面から一せいに還元が進行し、各鉄石粒内では反応が中心に向つてトポケミカルに進行するが、ガス供給速度が遅く (固定層のときより還元反応面が多くなるため)、鉄石粒内での Fe イオンの拡散<sup>7)</sup>が相対的に多くなるためと考えられる。

#### 5) 還元に伴う炭素析出反応

固定層においては炭素析出速度は析出開始時間と析出速度より表現できるが、回転層においては析出速度は同条件の固定層とほぼ同じであるが、析出開始時間は 700~500°C において、いずれもかなりおくれ、固定層のときの 2~3 倍となつた。したがつて一定時間後の析出量は固定層に比し少なくなる。これは鉄石粒が混合するために触媒に必要な還元鉄を得るのに時間がかかるためと考えられる。

またこのときの鉄石の粉化は固定層より著しく進み、このため -200 メッシュの発生量およびその中の C% は固定層における 1.1g, 55.6% が回転層では 12.94g, 33.0% となつた。

#### 6) 析出炭素の還元への利用

前報<sup>2)</sup>同様、昇温還元と二段還元を行なつたが、昇温実験においては、低温で析出した炭素は 710°C 以上でカーボンソリューションに使用され、固定層の 760°C

より低い。

二段還元では析出炭素約 3g (還元率にして約 35%) が直接還元利用され、固定層の 2g (25%) より多かつた。回転層において固定層より析出炭素の利用度が高いのは回転により鉄石と炭素の接触が密になるためと考えられる。

#### 7) バラスト、木炭混合の影響

自溶性焼結鉄 2.5~5mm 50g にこれと同容積のシャモット、イソライト、木炭の 1~2.5mm のものをそれぞれ混合し、混合容積として充填率 0.25 (鉄石のみの容積で計算すれば 0.125) 一定で還元を行ない。鉄石のみで充填率 0.25 および 0.125 のときのガス利用曲線を比較した。

それによるとガス利用率曲線にはほとんど差はないが、鉄石のみの充填率 0.25 のものより他の 4 データはやや高い傾向を示した。木炭を加えたものもガス利用率にはほとんど差はないが、木炭に  $\text{CO}_2$  が作用してカーボンソリューションを起し、その量は 2.5g (還元率換算 29%) となり析出炭素による 3g よりはやや少ない。カーボンソリューションによる直接還元があるため、鉄石の還元速度は他のバラストを加えたものより早くなる。

### IV. 結 言

回転層における鉄石の CO による還元を行ない、固定層との比較を行なつた。

- 1) 回転せずに充填率を下げるとガス利用率は低下する。
- 2) 充填率一定で回転数を 0 r.p.m. より 1.2 r.p.m. にするとガス利用率曲線の形が変わり、還元率 30~70% 付近に水平部があらわれる。さらに回転数を上げると 42.2 r.p.m. まではわずかに上昇し、それ以上 206 r.p.m. までは急上昇し、再び曲線の形が変わる。
- 3) 鉄石サイズの影響は還元率 30% までは少しあるが、それ以上ではあまり差がない。
- 4) 平衡においては固定層の場合と異なり、化学量論的平衡階段を示す。
- 5) 炭素析出については、炭素析出開始時間は固定層よりおくれるが、析出速度はほぼひとしい。炭素析出に伴う鉄石の粉化は固定層より著しい。
- 6) 析出炭素は固定層よりも低温からソリューションを起し、より多く直接還元利用される。
- 7) バラスト、木炭を加えてもガス利用率曲線にはあまり影響はないが、木炭は約 2.5g ソリューションに使われ、これは還元率 29% に相当する。

### 文 献

- 1) 相馬: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1645.
- 2) 相馬: 鉄と鋼, 50 (1964) 2, p. 151.
- 3) 相馬: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 379.
- 4) F. LUCKE, H. SERBERT & G. MEYER: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 1223.
- 5) R. LINDER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1958) 7 p. 233.
- 6) H. Schenk, H. P. SCHULZ & R. RADWAN: Arch. Eisenhüttenw., (1961) p. 431.
- 7) J. O. EDSTRÖM & G. BISTIANES: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.

(34) 還元処理ロータリーキルンの改良法について

(ロータリーキルンによる砂鉄予備還元の研究一Ⅶ)

東北電化工業, 大間々工場

伊与田隆蔵・〇荒川秀雄

On the Improvement upon the Reduction by Rotary Kiln.  
(Study on the pre-reduction of iron sand with a rotary kiln.—Ⅶ)

Ryūzo IYODA and Hideo ARAKAWA.

I. 緒 言

前報<sup>1)~6)</sup>に還元ロータリーキルンの諸解析を行なってきたが、操業上もつとも大きな障害となるのは、炉の排出端付近に原料がリング状に粘着する現象であることを述べた。これは普通ダムリングと呼ばれ、炉況によつて程度の軽重はあるが、かならず発生し、ひどくなると操業を中止せねばならないので、キルンにとって宿命的な欠点とされている。前報異常現象の頂<sup>6)</sup>で、ダムリングの構造、成因など詳細な研究を行ない、ダムリングは原料再酸化が主因となつて起り、原料の偏析も影響することを述べた。これら還元キルンの解析によつて明らかになつた諸原理をもとに、還元キルンの改良に努めた結果、いくつかの効果的な方法を開発することができた。本報では還元キルンの障害現象の防止法について述べる。

II. ダムリング発生の防止

前報<sup>6)</sup>でダムリングの発生はつぎの原因によつて起ることを述べた。(1)直接の主因は炉の高温帯に低融点の原料が流れることにある。(2)低融点の物質は FeO の多い低還元率の原料が主体である。(3)低還元率の原料は還元の炉況不正常でも発生するが、炉端で原料の一部が再酸化することが大きな発生要因である。熱解析の項<sup>6)</sup>で述べたように、キルン末端のバーナーフレーム下では大量の熱が原料に伝達される。したがつて熱消費の大部分を占める還元反応が阻止され、さらに再酸化で原料が発熱すれば、原料層、とくにその表面層は、はなはだしく局部過熱され、一時的に半融状態となり、高温の伝熱面である炉壁に粘着する。半還元法では配合還元材が少ないので、炉の末端で還元炭材が不足し、層表面が酸化傾向となることが多い。再酸化が起ると、海綿鉄の還元率が低下し、海綿鉄の排出顕熱は増加するので損失が大きくなる。この理由からダムリングの粘着を防止するには、炉の末端に起る再酸化を防止するのがもつとも有効であるとの結論に達した。この目的を達成する手段として投炭法を開発した。

III. 投 炭 法

投炭法とはロータリーキルンの排出端のフードを通じ、適当な投炭機を使用して、石炭を炉内原料層表面に散布する炉況改善法である。Fig. 1 に投炭法の概略を図示した。使用する石炭は揮発分の多い、灰分のすくない瀝青炭あるいは褐炭が適している。投入された石炭は高温の原料層に落下して分解し、多量の分解ガスを発生する。ことに揮発分中の水素は、単体ガスとなると大き

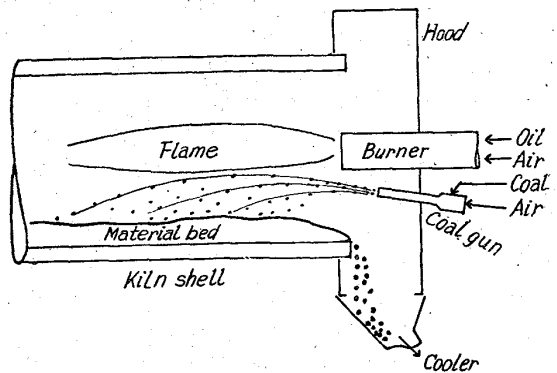


Fig. 1. Schematic diagram of the throwing coal method.

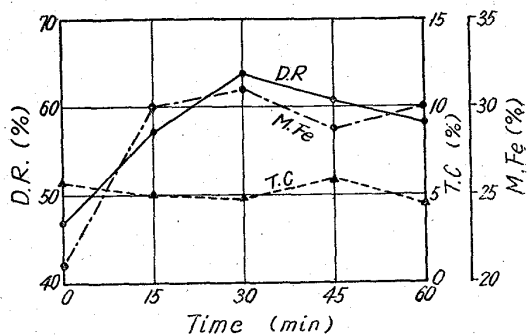


Fig. 2. The variation of DR., MFe & TC. in product of kiln at the beginning of throwing coal.

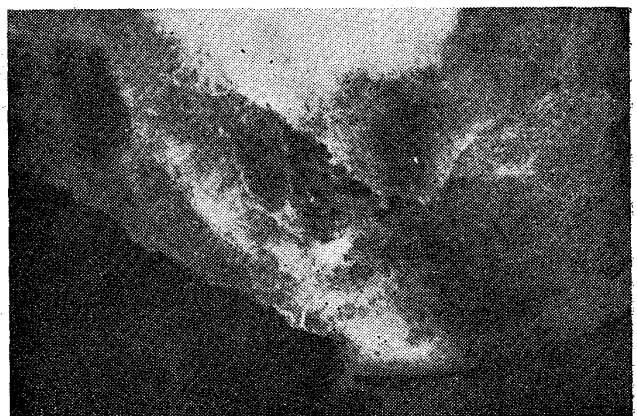


Photo. 1. A view from the discharge end of kiln under throwing coal.

な容積となり、原料層面を有効にカバーして再酸化を防止する。揮発分の分解後、残つた炭素質は反応性がひじょうに大きく、層表面で CO を発生し、層内では還元に寄与する。したがつて優先消費が行なわれ、排出時にはほとんど成品中に残溜しない。Fig. 2 は投炭試験期において、投炭開始時期から、排出成品海綿鉄の還元率、金属鉄含有率、残溜炭量が時間とともにいかに変化するかを示した例である。図中、時間零の点は投炭を行なわないうときの状態を示している。図から明らかなように、投炭開始より 15 分以内に MFe は 8% 上昇し、還元率は 10% 増加した。他方残溜炭素は明瞭な変化を示していな