

---

 論 文
 

---

## 鉄鉱石還元の際の炭素析出速度について\*

(鉄石層の還元実験—II)

相馬胤和\*\*

## Speed of Carbon Deposition in Ore Reduction.

(Reduction test of ore bed—II)

Tanekazu Sōma

## Synopsis:

**PURPOSE:** In ore reduction by CO at low temperature, the reaction of carbon deposition occurs violently. In a blast furnace, carbon deposit sometimes caused hanging. To clarify the kinetics of carbon deposition, this experiment was done in a stationary bed.

**METHOD:** In a standard state, next factors were chosen; ore—self-fluxing sinter, size—2.5mm—5mm, weight—50 g, CO flow—1Nl/min, temperature—550°C, and these factors were changed one by one. A 41mm inner diameter porcelain combustion tube was used as a reduction tube. The furnace temperature was regulated automatically. Weight of deposited carbon and reduction degree were calculated by gas volume change and CO<sub>2</sub> concentration change through reaction bed.

**RESULTS:** With a certain timelag, carbon deposit occurred at a constant speed of deposition.

The lower the temperature the higher the speed of carbon deposition, and the lower the temperature below 450°C, the delay time of carbon deposit rapidly increases. At the higher temperature the furnace pressure rose by the smaller amount of carbon deposit.

Carbon deposit occurred in a very thin layer.

Ore size little influenced the carbon deposit.

While the CO flow was not large, the speed of carbon deposition was proportional to the flow, but when the CO flow grew larger, it fell down from the proportional value.

In reduction by N<sub>2</sub>+CO gas, the speed of carbon deposition was proportional to the CO concentration and the delay time grew long.

In reduction by CO+CO<sub>2</sub> gas, the speed of carbon deposition was proportional to (46-CO<sub>2</sub>%) and the delay time grew extremely long.

When some ballast was mixed in the ore, the speed did not change. But the furnace pressure rose slightly later. The furnace diameter did not influence on the speed of carbon deposition, but the furnace pressure rose by the carbon deposit proportional to the cross section of furnace.

When heating at constant speed, carbon deposited under 760°C and dissolved over 760°C. Thereby the reduction degree improved very much; about 2 g of carbon deposit was used by direct reduction, this was equivalent to about 25% reduction degree. (Received 13 July 1963)

## I. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において、鉄石層の 900°C における CO ガスによる還元速度について実験を行なったが、還元温度を下げると、炭素析出が盛んに起こり還元速度の決定が困難になる。

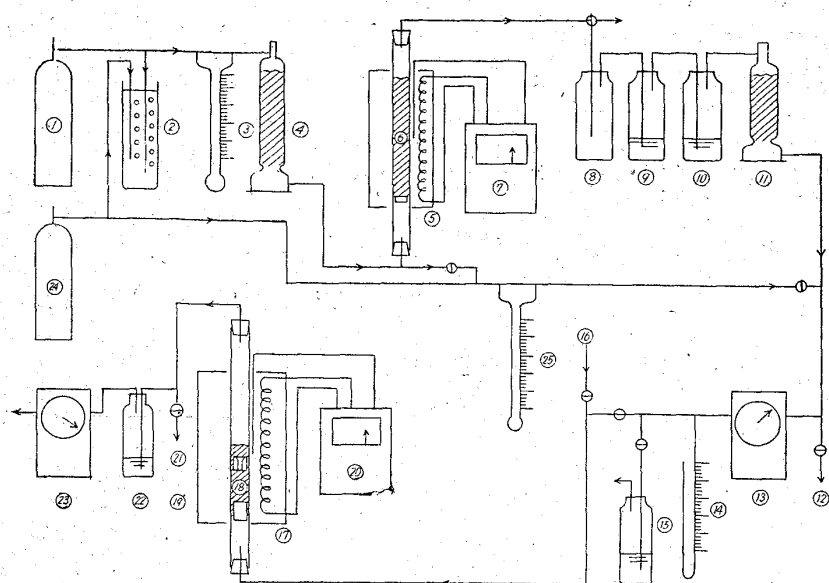
炭素析出の機構を解明するために、まずボートによる

還元実験 (鉄石サイズ 1~2.5mm, 5g, CO 300cc/min) で炭素析出の実験を行ない、120min 間の炭素析出量は 500°C で最大となり、500°C においては、析出

\* 昭和38年4月本会講演大会にて発表

昭和38年7月13日受付

\*\* 九州工業大学



- |  |   |
|--|---|
| ① CO <sub>2</sub> bomb                             | ⑮ Compensation pressure, before reduction CO flowed out from here |
| ② Over flow to keep constant pressure              | ⑯ Before reduction, N <sub>2</sub> was introduced from here       |
| ③ Flow meter                                       | ⑰ Reduction furnace   |
| ④ Silica gel                                       | ⑱ Heat exchanging material  |
| ⑤ CO producing furnace                             | ⑲ Ore bed   |
| ⑥ Charcoal   | ⑳ Temperature regulator   |
| ⑦ Temperature regulator                            | ㉑ From here, outlet gas sample was sucked                         |
| ⑧ Drain bottle                                     | ㉒ Conc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                             |
| ⑨⑩ KOH 33% solution for CO <sub>2</sub> absorption | ㉓ Dry gas meter   |
| ⑪ Silica gel                                       | ㉔ N <sub>2</sub> bomb (for N <sub>2</sub> +CO gas)                |
| ⑫ From here inlet gas sample was sucked            | ㉕ Flow meter (for N <sub>2</sub> or CO <sub>2</sub> )             |
| ⑬ Dry gas meter                                    |   |
| ⑭ Manometer  |   |

Fig. 1. Experimental apparatus.

速度は実験開始後約 10min おくってから急に上昇し、それからはほとんど時間的に一定に析出することなどを確めた。

本実験では鉱石を層状にして、鉱石とガスとの接触を保証し、炭素析出速度と炭素析出によるガス透過度の減少のための圧力上昇が種々の因子でいかなる変化をするかを定量的に決定するため、温度、鉱石サイズ、接触時間、ガス流速、CO 濃度、CO<sub>2</sub> 濃度、加熱速度などを変化させて実験を行なった。また析出炭素が還元にいかなる影響をおよぼすかを実験した。

炭素析出反応  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  の際のガス容積減少に着目し、炭素析出速度はガス流量の減少より算定した。

## II. 実験装置、方法および計算

### i) 実験装置

実験装置は Fig. 1 のごとく、前報りとほぼ同じであるが、炉の温度保定に自動温度調節計を用い、またガス流量は還元炉の前後に乾式ガスメーター（1 灯用、1 回転 1 l および 10 l）二台使用して流量減少を測定できる

ようにした。また還元炉直前に水圧計をつけ、水柱 300mm まで測定できるようにした。

還元炉には内径 41mm φ の燃焼管を使用し、下部にガス加熱用の耐火物のくずをつめ、その上に穴のあいたブロックと 1mm 目のステンレスの網をおいてから鉱石をのせ、層厚を計った。

### ii) 方法

CO 発生装置は前報り同様である。ただ発生 CO を始めから KOH を通すと、すぐ KOH がまいるので、10min 以上放出してから KOH を通すと比較的長くもつので、特に流量の多い時は有効であつた。そのときの発生 CO 中には不純物として約 H<sub>2</sub> 1%, N<sub>2</sub> 1%, CO<sub>2</sub> 0.2% を含んでいた。

還元炉は N<sub>2</sub> をわずかに通しつつ昇温し指定温度に 10min 以上保持してから実験を開始した。実験開始 2min 前に N<sub>2</sub> を止め、あらかじめ炉の通気抵抗と同じ差圧（約 20mm Aq）を通して放出しつつある CO を開始と同時に切換えた。

流量測定は実験開始およびそれより 5min おきに還元炉前後のガスメーターを 0.01 l の台まで読み、ガス分析は還元後のガスは還元炉とメーターの間より 1, 2.5, 5min およびそれより 5min おきに CO<sub>2</sub> を分析し、開始後 5min およびそれより 30min おきに CO, H<sub>2</sub> も分析した。還元前のガスはメーター前で開始後 10min およびそれより 15min おきのみ分析した。

実験は圧力が上昇し 150~300 mm Aq になつて続行不可能になるか、圧力上昇しないときは 1 hr 30min ~ 2hr で実験を打ち切つた。実験終了後還元炉上下のゴム管をピンチコックで止めて放冷した。翌朝炉内はほとんど真空まで減圧されているのが見られた。これは析出炭素によるガスの吸着があるためであろう。したがって冷却中空気の進入はほとんど無いものと思われる。

冷却後鉱石試料を取出して全重量を計り、計算重量（装入重量 - 還元酸素量 + 炭素析出量）と比較をした。さらに 0.5mm の篩で二つに分けて計量した。しかし 0.5mm 下にもかなりの Fe 分が含まれていた。

### iii) 計算

流量はメーターの読みにガスサンプル採取量を補正し温度、圧力、計器補正係数より 5min ごとの還元炉前後

の流量を標準状態に換算する。還元前後のガスのCO<sub>2</sub>%と還元後の補正流量より、発生したCO<sub>2</sub>の量(Nl)を計算する。

別に還元炉前後の補正流量の差から還元炉における流量減少を計算する。これには木炭から発生した少量のH<sub>2</sub>による還元反応  $H_2 + [O] \rightarrow H_2O \downarrow$  による減少も考えられるが、550°C 付近ではほとんど無いようである。そこで流量減少はすべて  $2CO \rightarrow CO_2 + C$  による減少とみる。それに  $12/22 \cdot 4$  を掛けると各 5min 間における炭素析出量(g)が計算される。

発生CO<sub>2</sub>量より炭素析出によるCO<sub>2</sub>量(流量減少量と同じ)を差引くと、還元によるCO<sub>2</sub>量(Nl)が出るので、それに  $16/22 \cdot 4$  を掛けると鉄石より奪われた酸素量(g)が出る。それを積算し、鉄石中の還元さるべき酸素量(50g sinter 中 11.42g)で割り、100を掛けると還元率(%)が出る。

ガスメーターには一回転の間に0.1lに達する変動があるが、長時間の間に平均化される。

### III. 実験結果

本実験においてはすべて自溶性焼結鉄(八幡製鉄所洞岡焼結工場製)を使用した。その分析値は次のごとくである。

T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	O <sub>2</sub> in iron oxide
56.2	11.7	5.95	8.03	22.83%

実験は自溶性焼結鉄 2.5~5mm のもの 50g, CO流量 1Nl/min, 550°C を中心として、一つずつ因子を変化させた実験を行なった。

#### 1) 温度の影響

焼結鉄 2.5~5mm, 50g CO 1Nl/min を一定とし、温度を 950~300°C に変えて実験を行なった。炭素析

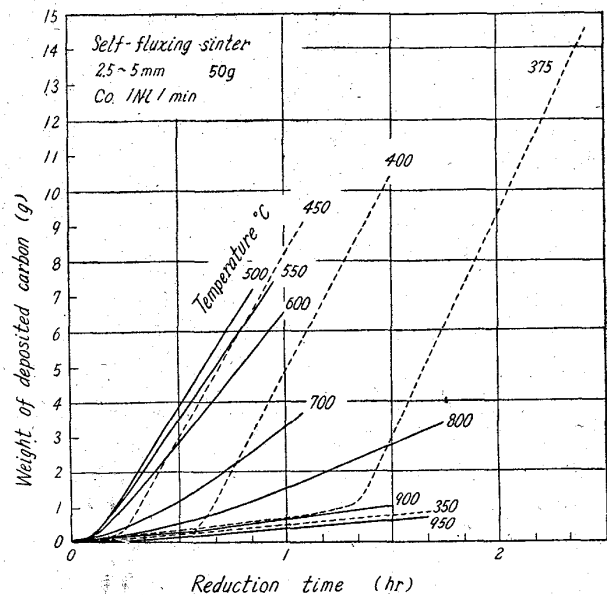


Fig. 2. Influence of temperature.

出量に対する温度の影響を Fig. 2 に示す。各温度において炭素析出量は始めはごくわずかで、ある時間たつと急速に析出し始め、それからほぼ時間的に一定に析出を始める。そこで炭素析出曲線に漸近線を引き、横軸との交わりを析出開始時間(析出おくれ)とし、その傾斜を析出速度と呼ぶと、この二つでほぼ曲線を決定できる。各温度における析出開始時間、析出速度などを Table 1 に示す。

Fig. 2 より 600°C 以下では、析出曲線はほぼ折線となるが、700°C 以上ではやや二次曲線に近くなっているため、析出開始時間もやや不明瞭になっている。

Table 1 より析出開始時間は 950°C より 500°C まで漸次減少し、500°C 以下になると急速に増大して、350°C では析出を開始していない。析出速度はこれと異なり、低温程速度が大となっている。析出速度が時間的

Table 1. Experimental results (influence of temperature).

Testing temperature (°C)	Testing duration (min)	Deposited carbon, calculated (g)	Reduction degree, calculated (%)	Delay time of carbon deposition (min)	Speed of carbon deposition (g/hr)	CO <sub>2</sub> concentration caused by carbon deposition, calculated (%)	Degree of crushed ore (-0.5mm) (%)
950	100	0.69	96.2	20	0.5	1.5	-1.8
900	90	1.07	87.3	20	0.9	3.0	-0.9
800	105*	3.37	74.1	21	2.4	8.2	-1.4
700	65*	3.68	49.7	15	4.4	15.9	-1.2
600	60*	6.58	26.9	9	7.3	29.4	3.5
550	55*	7.13	17.2	6	8.8	37.0	9.1
500	50*	7.03	11.6	6	9.5	41.1	14.4
450	65*	9.15	8.1	14	10.6	47.0	17.6
400	90*	10.42	9.9	35	11.1	52.5	24.1
375	150*	15.54	1.4	75	12.6	59.2	33.4
350	95	0.75	9.2	—	—	—	—
300	90	0.47	4.1	—	—	—	—

\* The experiments were interrupted due to pressure rise.

に一定になると、流量が一定だから、それに対応する炭素析出により生成した CO<sub>2</sub>% を計算できる。Table 1 に示した、この CO<sub>2</sub>% より 600°C 以下では CO<sub>2</sub>% はブードワール平衡における CO<sub>2</sub>% の 40~60% を示している (700°C 以上でこの比が大きくなるのは微量の H<sub>2</sub> が還元により容積減少するための誤差であろう)。

また炭素析出により鉍石粒が破碎される。そこでこの実験で使用した 2.5~5mm の焼結鉍が実験後 0.5mm 以下になった鉍石部分の鉍石に対する%を計算し、破碎率として Table 1 に示す。これから解るように700°C 以上では破碎が起こっていないが、600°C 以下では起こり、特に低温になると破碎率が上り、375°C では34%にも達する。

550°C の実験後の試料を 10, 20, 60, 100, 200 mesh の篩で6部に篩分けて重量を秤り、それぞれの total Fe, C を分析した結果を Table 2 に示す。その結果、細かい析出炭素と思われる 60 mesh 以下の部分にも Fe が比較的均一に約 30% 含まれているのは炭素析出の機構と関係あるものと思われる。また前に行なつたポート試験でも Fe 約 30% が常に存在し、磁石により選別しようとしても全量磁石につき、C と Fe が分離できなかった。C は 10 mesh 以上のものにはほとんど含まれていない。また細かい方では 55% 止りになつている。

還元率は Table 1 に示すように、低温ほど低くなつているが、低温で還元速度が低下するという以外に、炭素析出が始まると比較的下の層で析出が起るため、ガス中の CO<sub>2</sub> %が増大し、そのため上層の還元が押えられるものと思われる。各温度において、還元率は時間を長くしても一定の値を超えず、上限が存在するかのように見える。

Table 2. Sieve analysis of carbon deposited sinter (Self fluxing sinter 2.5~5mm 50g CO 1NI/min 550°C 70min)

Size mesh	Weight (g)	Chemical composition			
		Carbon		Fe	
		(%)	Weight (g)	(%)	Weight (g)
10 up	30.76	2.7	0.83	56.5	17.38
10~20	7.67	9.8	0.75	53.7	4.12
20~60	9.41	32.4	3.05	39.8	3.75
60~100	2.91	46.8	1.36	32.3	0.94
100~200	3.80	54.9	2.09	28.0	1.06
200 down	1.10	55.6	0.61	30.0	0.33
Total	55.65	—	8.69*	—	27.58

\* Calculated deposit carbon 9.71 g

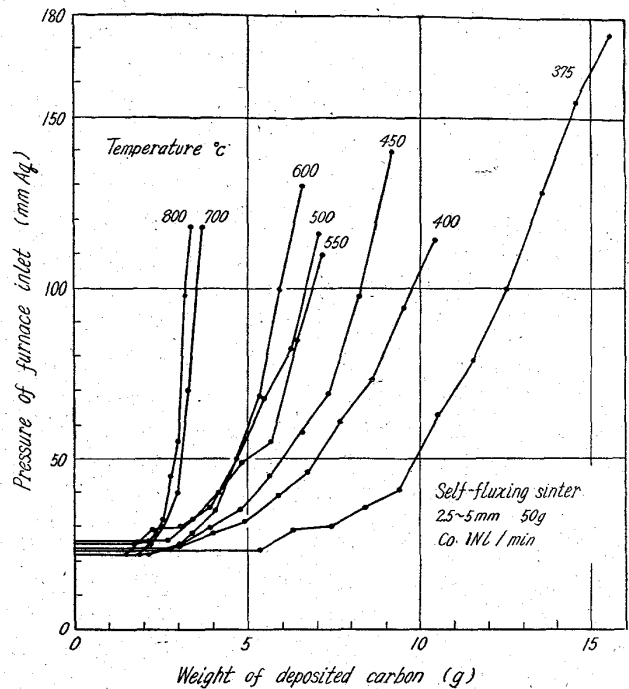


Fig. 3. Relation between pressure rise and weight of deposited carbon (influence of temperature).

各温度における炭素析出量と通気抵抗の増大による圧力上昇との関係を Fig. 3 に示す。析出炭素が鉍石粒間を埋めるために圧力上昇が起こるとすれば、炭素析出量と圧力上昇の関係は温度によらず一定になりそうだが、Fig. 3のごとく温度により大巾に変つている。すなわち 375°C においては 800°C におけるより約 4 倍の析出炭素量により同一の圧力上昇を示している。低温においては鉍石の破碎率が高く、早く圧力上昇をしそうだが、反対に遅いのは、低温においては高温よりも厚い層で炭素析出が起こり、埋めるべき空隙が多いためと考えられる。

2) 鉍石重量の影響

上記実験から析出開始が早く、しかも析出速度が最高なのは 500°C であるが、それより温度が下つた 450°C では析出おくれが目立っているの、安全を見込んで以後の実験は 550°C で行なうことにした。

温度 550°C, CO 1NI/min 一定とし、自溶性焼結鉍 2.5~5mm のものを 100~3.13g まで重量を変化させて実験を行なつた。Fig. 4 において 25g 以上ではほとんど析出速度に影響なく、12.5g 以下になるとわずかに析出速度が遅くなるが、3.13g においても 100g のときの 1/2 の析出速度がある。これより炭素析出の触媒としてはごくわずかの鉍石があれば十分であることが解る。

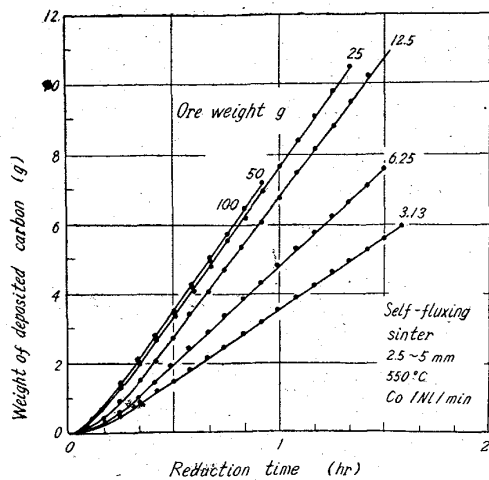


Fig. 4. Influence of ore weight.

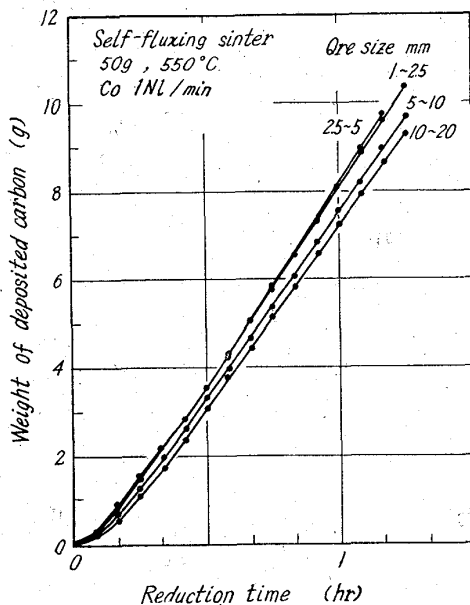


Fig. 5. Influence of ore size.

圧力上昇は同一炭素析出量でも重量の多い方が早く圧力上昇し、100g と 50g はほぼ同一だが、25g ではその約 1.7 倍、12.5g は更にその 1.7 倍の析出量で同一圧力上昇を示し、6.25g 以下ではほとんど圧力上昇を示していない。これは層が薄くなると、析出炭素は鉱石層の上に押し上げられるためと考えられる。また Table 3 より析出開始時間は重量が減少するとわずかに長くなる傾向がある。

### 3) 鉱石サイズの影響

温度 550°C, CO 1NL/min, 焼結鉱 50g を一定とし、鉱石サイズを 1~2.5, 2.5~5, 5~10, 10~20mm に変えて実験を行なった。

Fig. 5 より明らかなようにサイズを変えても炭素析出速度にはあまり影響を受けない。これは重量を変えたとき同様、炭素析出には表面積の大小にあまり影響を受

けないためと考えられる。またわずかの差も表面積の差というより鉱石間空隙が大となるため触媒にふれずに通過するガスがふえるためとも考えられる。

また圧力上昇もほとんど差がないが、わずかにサイズの大きなものの方が同一圧力上昇を示す析出炭素量が多くなっているにすぎない (1~2.5 と 10~20mm の場合の差が約 10%)。これは大小の差があつても相対的な空隙の容積にはあまり差がなく、また析出炭素はこの流速ではほとんど飛ばされぬためと考えられる。

### 4) ガス流量の影響

焼結鉱 2.5~5mm 50g, 温度 550°C 一定にし、CO ガス流量を 0.25~4.0 NL/min まで変えて実験を行ない、炭素析出量の変化を Fig. 6 に示す。この場合、接触時間は前述の重量を 200~12.5g にかえたときと対応しているが、析出量は流量により大巾に変化し、還元の時とは趣を異にする。

Table 3 より、流量 0.5 NL/min 以下ではほぼ析出速度が流量に比例するが、それ以上ではその比例値より漸次低下する。炭素析出速度から、析出により発生する CO<sub>2</sub> の濃度を計算すると、Table 3 に示すごとく流量の増大とともに低下しているのがわかる。

還元率は流量の少ないものは時間が長いにもかかわらず進まず、流量大なものは急速に進んでいる。これは流量が大になると炭素析出による CO<sub>2</sub>% が低いために、還元が進むものと考えられる。

なお流量 4, 2 NL/min のデータでは炭素析出の時、多量の熱の発生のため温度が規定の 550°C よりもそれぞれ 31, 24°C だけ上昇してしまつた。

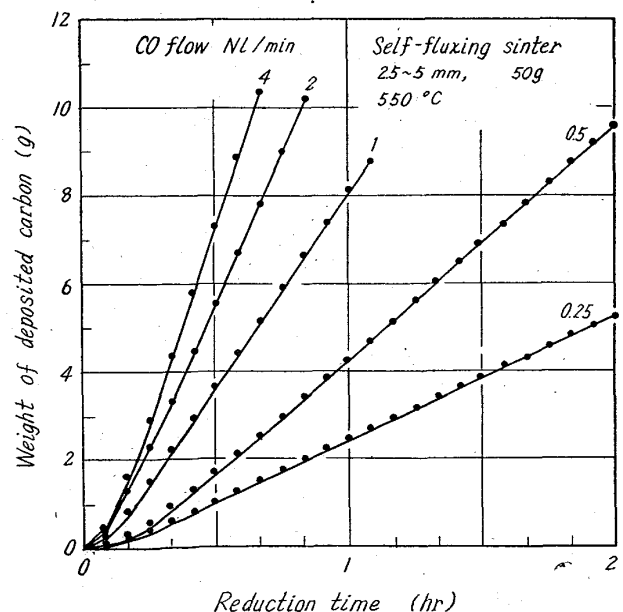


Fig. 6. Influence of CO flow.

Table 3. Experimental results (influence of ore weight, size and CO flow)

Factor, changed	Testing duration (min)	Deposited carbon, calculated (g)	Reduction degree, calculated (%)	Delay time of carbon deposition (min)	Speed of carbon deposition (g/hr)	CO <sub>2</sub> concentration caused by carbon deposition, calculated (%)
Weight	100 g	6.39	10.1	5	8.5	38.6
	50	7.13	17.2	6	8.7	36.6
	25	10.50	21.2	7	8.6	36.1
	12.5	90	10.82	8.0*	10	32.9
	6.25	90	7.57	27.0*	9	22.2
	3.13	95	6.10	-54.2*	9	14.9
	0**	90	0.39	—	10	0.3
Size	1~2.5mm	75	10.36	7	9.2	42.2
	2.5~5	70	9.71	6	9.0	36.5
	5~10	75	9.66	7	8.5	36.5
	10~20	75	9.30	7	8.2	35.1
CO flow	4 NI/min	40	10.30	6	18.2	18.1
	2	50	10.17	6	15.9	26.0
	1	70	9.71	6	9.0	36.5
	0.5	120	9.53	5.5	5.4	48.8
	0.25	120	5.25	3.6	10	50.0

\* When the ore weight had decreased, the error of reduction degree increased.

\*\* Blank test.

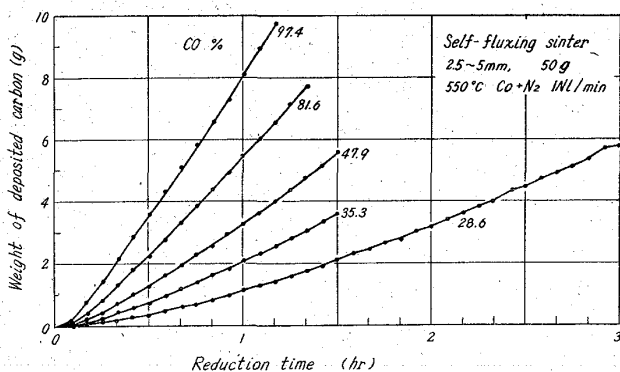


Fig. 7. Influence of CO% in CO+N<sub>2</sub> mixed gas.

#### 5) CO 濃度の影響 (N<sub>2</sub> の影響)

焼結鉱 2.5~5mm, 50g, 温度 550°C にて N<sub>2</sub> と CO の混合ガス流量を 1 NI/min 一定とし, CO 濃度を 100, 75, 50, 33, 25% を目標に変えたが, その平均値は 97.4, 81.6, 47.9, 35.3, 28.6% となった. 35.3% は CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ポンベの代りに圧縮空気を利用して発生させた. そのときの結果を Fig. 7 に示す.

炭素析出速度は CO 濃度にほぼ比例して低下する. 一方析出開始時間は CO 濃度の低下とともにほぼ反比例して長くなる. すなわち CO 濃度が高いときは析出曲線がほぼ折線に近かったのが, CO 濃度の低下と共に最初の方は二次曲線に近づき, これは見玉の結果<sup>2)</sup>と一致する. しかしある時間後はほぼ直線となり, やはり漸近線のあることがわかる. ほぼ直線となる時間を正確には決め難いが, 析出開始時間のほぼ 2 倍である.

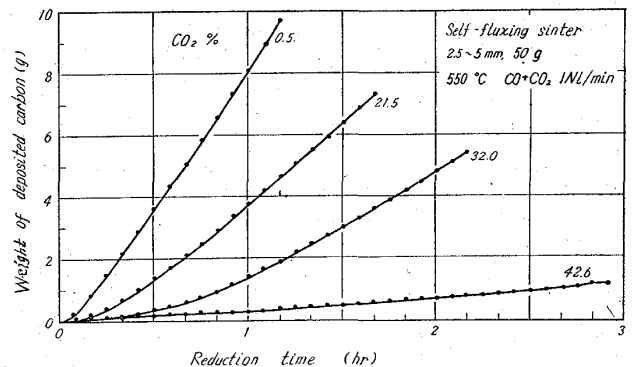


Fig. 8. Influence of CO<sub>2</sub> % in CO-CO<sub>2</sub> mixed gas.

析出開始時間が CO 濃度とともにほぼそれに反比例して低下するのは, 触媒の Fe の還元が同一接触時間では CO 利用率が一定のため, 反比例した時間が必要となるためと考えられる (一定量の Fe が炭素析出に必要と考えた場合).

#### 6) 還元ガス中の CO<sub>2</sub> の影響

焼結鉱 2.5~5mm, 50g, 温度 550°C にて, CO+CO<sub>2</sub> の混合ガス流量を 1 NI/min 一定とし, CO<sub>2</sub> 濃度を 0, 20, 30, 40% を目標に実験を行なったが, その平均値は CO<sub>2</sub> 0.5, 21.5, 32.0, 42.6% となった. この結果を Fig. 8 に示す.

Fig. 7 同様, CO<sub>2</sub> が増加すると析出速度が低下するとともに, 析出開始時間がいちじるしく長くなる. したがって CO<sub>2</sub> が増加するとやはり最初は析出曲線は二次曲線のような曲線となり, それ以後はほぼ直線となる.

Table 4. Experimental results (influence of mixed gas).

Gas mixture	Gas concentration	Testing duration	Deposited carbon, calculated	Reduction degree, calculated	Delay time of carbon deposition	Speed of carbon deposition	CO <sub>2</sub> increase caused by carbon deposition	CO <sub>2</sub> concentration caused by carbon deposition	
	(%)	(min)	(g)	(%)	(min)	(g/hr)	(%)	(%)	CO <sub>2</sub> /CO+CO <sub>2</sub> (%)
N <sub>2</sub> +CO	CO 97.4	70	9.71	18.7	6	9.0		36.4	37.8
	81.6	80	7.73	24.6	10	6.6		26.0	33.8
	47.9	90	5.60	16.1	16	4.5		23.3	40.2
	35.3	90	3.64	9.8	23	3.3		11.2	40.0
	28.6	180	5.76	12.6	45	2.6		8.7	39.0
CO+CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> 0.5	70	9.71	18.7	6	9.0	36.4	36.4	
	21.5	100	7.29	4.1	18	5.4	19.5	45.2	
	32.0	130	5.39	3.6	40	3.5	10.7	47.8	
	42.6	180	1.20	-1.4	52	0.6	1.9	45.3	

炭素析出速度より炭素析出による CO<sub>2</sub>% を計算すると Table 4 の如くなるが、それに始めの CO<sub>2</sub>% を加えて炭素析出により到達すべき CO<sub>2</sub> を計算し同じく Table 4 に示す。それによると、CO<sub>2</sub> 0% のときは36.4%なのに、20~40% では46% 付近にほぼ一致している。

還元率は CO<sub>2</sub> 0% のときは18.7% と進んでいるのに、20~40% では0~4% と低く、とくに炭素析出を開始してからはほとんど還元が進行しない。これは炭素析出により還元が押えられるからと考えられる。

析出開始時間はあまりはつきりした関係が得られないが、ほぼ CO<sub>2</sub>% の自乗に比例する結果が得られたが、その物理的意義ははつきりしない。

炭素析出量と圧力上昇との関係には CO<sub>2</sub> 濃度の影響はあまりない。

#### 7) バラストを加えた影響

焼結鉄 2.5~5mm, 50g, CO 1Nl/min, 550°C にて、焼結鉄に反応にあずからぬ物質として耐火ルッボクズ(シャモット質で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の少ない白色のもの) を容積比 1:0, 1:1, 1:3 の比で混合し、混合物の占める容積を1, 2, 4 倍とした。このバラストのサイズは5~10mm とし、実験後焼結鉄と篩分けられるようにした。装入方法は焼結鉄およびくずを各10等分し、各等分を混合し、順次に装入したので、あまりひどい偏析はないものと思う。

この場合、混合率によりほとんど影響はないが、混合率が多くなるにしたがつて、析出開始時間がやや増大し析出速度もやや増大しているので、1hr 後の析出量には

両効果が相殺して、ほぼ同一の析出量を示している。

圧力上昇は同一圧力上昇に対し、バラストを多くした方がやや炭素析出量が大となっていて、1:0 と1:4 を比べると約1.5倍となっている。容積が4倍となったことに比べると意外に少ない。

#### 8) 管径の影響

自溶性焼結鉄 2.5~5mm, 50g, CO 1Nl/min 一定にして、反応管の管径を41, 27, 20mm φにかえ、層厚を17, 45, 79mm に変えて実験を行なった。

この結果、27, 20mm では還元時間がそれぞれ29, 25min で圧力上昇のため実験を中止した。時間が短いのであまり正確な結果は得られなかったが、析出速度はほぼ同じだが、管径が小さくなるとやや減少の傾向がある。析出開始時間もあまり変化ないが、やや減少するようである。

圧力上昇は管径が小さなほど早く上昇し、同一圧力上昇を起す析出炭素量はほぼ断面積に比例する。

#### 9) 昇温速度の影響

焼結鉄 2.5~5mm, 50g, CO 1Nl/min一定とし、温度を350°Cより487, 300, 195, 120°C/hrの一定速度で上昇させたときの炭素析出の実験を行なった。350°Cより始めたのは350°Cではかなり長い時間保持しても炭素析出を起こさないで、常温より350°Cまでの昇温速度は炭素析出にほとんど影響をおよぼさないと考えたためである。195, 120°C/hrの実験はそれぞれ710, 570°Cで圧力上昇のため途中で中止したが、487, 300°C/hrの実験は900°Cに達してからは900°C一定に保ち、還元が終了するまで実験を行なった。その結果、温

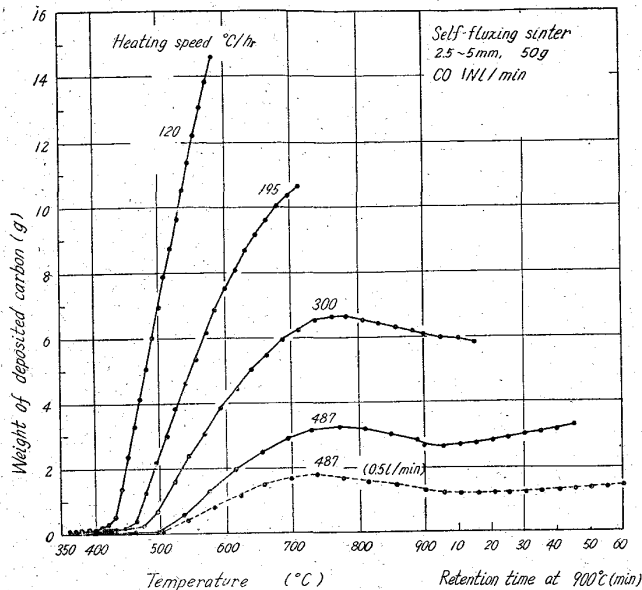


Fig. 9. Influence of heating speed and retention time at 900°C.

度または 900°C に達してからの時間に対する炭素析出量の曲線を Fig. 9 に示す。Fig. 9 にはまた、487°C/hr の上昇速度で、CO 流量を 0.5 NI/min に減少させたときの結果も併記する。

Fig. 9 より 900°C まで達した三曲線はいずれも 760°C 付近に頂点が見られ、以後は減少している。すなわち、この温度では炭素析出とカーボン・ソリュージョンの速度が等しくなっていることがわかる。それ以上の温度ではカーボン・ソリュージョンの方がまさり、析出炭素が還元利用されているのがわかる。

900°C に達してからもカーボン・ソリュージョンは起るが、しばらくたつと再び炭素を析出し始め、900°C 一定のときの炭素析出速度と同じ速度で析出を開始する。

析出開始温度は 490, 470, 455, 430°C と昇温速度が早い程高い温度を示す。横軸に時間 (min) をとり、縦軸にその時間の温度に相当する析出開始時間 (Table 1 より, min) の逆数をとったグラフを書き、時間にて積分し、積分値が 1 になる時間に相当する温度を計算すると、昇温時間の早い方より 493, 470, 448, 431°C となり、実際の析出開始温度と一致する。このことから析出開始のおくれは触媒の Fe の還元に必要な時間とみることができよう。

次に還元率は 500°C 位より還元が始まり温度上昇とともに速度が早くなる。487°C/hr の還元曲線を 900°C 一定における同一条件の鉱石層の還元と比較すると、同一還元率において、還元速度は 500°C 付近でははるかにおそいが、750°C 付近でほぼ同一となり、900°C においては、900°C 一定に保つたときのほぼ 2 倍を示してい

る。この場合 500°C より 900°C まで上昇するのに  $60 \times (900 - 500) / 487 = 49 \text{ min}$  かかり、還元率は 500°C で 1.3%, 900°C で 68% となり、900°C 定温の還元の際の 49min 後の還元率 71.5% とほとんど変わらず、それ以後 900°C に保持したときの還元速度は 900°C 定温実験より速くなっている。このことから析出炭素は通気性を害さずまた飛ばされぬかぎり、還元有効に働くことがわかる。

487, 300°C/hr の曲線より、還元利用された炭素量は約 2g であり、還元率に換算して約 25% に相当する。

10) 析出炭素の還元におよぼす影響

昇温実験で析出炭素が還元を促進することがわかったが、析出炭素量の還元におよぼす影響を試験するために二段の還元実験を行なった。

焼結鉱 2.5~5mm, 50g 一定とし、まず 550°C で CO 1NI/min で 0, 10, 20, 30, 40min 炭素を析出させ、それより CO を通さずに急速に 900°C に昇温 (約 20min) させ、それ以後 900°C に保ち、CO を再び 1 NI/min 通して還元を行なった。その結果を Fig. 10 に示す。

析出炭素は 550°C において、約 5min おくってから直線的に増加するが、550°C より 750°C 位までは CO を通さぬため増減なく、それ以上 900°C までは減少する。900°C においては最初少し減少してから増加し始めほぼ一定の速度で増加する。この炭素の減少量は約 2g で、還元率に換算して約 25% となり、昇温実験のときと一致する。

次に還元率は 550°C においては上昇率が低い、昇温中 750°C では CO を通さないにかかわらず急に上昇し始め、900°C になつてからは、同一還元率における 900°C 定温のときより早く上昇するので、昇温時間 (CO を通さず) をのぞき、550°C と 900°C に保持した時間

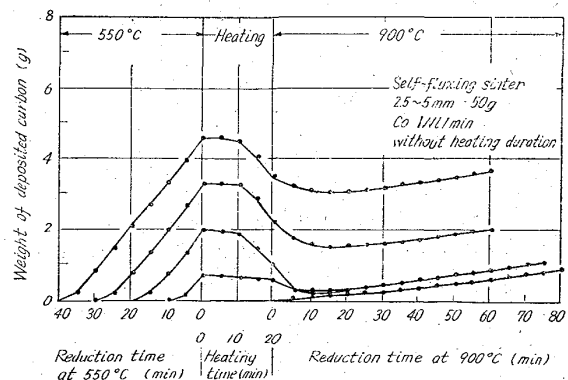


Fig. 10. Influence of deposited carbon in reduction.



を合計すると、900°C 定温において、その合計の時間で達する還元率とほぼ等しくなり、析出炭素が還元速度に大きな影響を与えることがわかる。

#### IV. 結 言

炭素析出は一定温度ではある時間後ほぼ一定速度で析出するので、析出開始時間と析出速度によりその性質を示すことができる。

- 1) 低温ほど析出速度は大きい、450°C 以下では析出開始時間が急速に増大する。圧力上昇は温度が高いほど少量の析出炭素で起る。
- 2) 炭素析出は鉱石層のかなり薄い層でおこる。
- 3) 鉱石サイズの影響はあまりない。
- 4) 流量小のときは析出速度は流量に比例するが、流量大になるとそれより漸次低下する。
- 5) N<sub>2</sub> を添加すると、CO 濃度に比例して析出量が減少し、同時に析出開始が非常におくれる。

6) CO<sub>2</sub>が増加すると、析出速度が減少し、46%で析出速度0になると思われる。析出開始も非常におくれる。

7) バラストを鉱石に加えても析出速度は変わらないが圧力上昇はわずかにおくれる。

8) 管径を変えても析出速度はあまり変わらないが、同一圧力上昇を示す析出量はほぼ断面積に比例する。

9) 昇温のときは炭素析出は 760°C で最高に達し、以後は減少し直接還元に使われる。その量は約 2 g で還元率にして約 25% に相当し、還元速度は炭素析出の無いときよりいちじるしく早くなり、高炉内においては重要な意味を持つと考えられる。

終りに当りこの研究に協力した吉本博光、神田正己、若松善英の諸氏に深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 相馬：鉄と鋼，48 (1962) 4, p. 377
- 2) 児玉，他：鉄と鋼，48 (1962) 4, p. 1211

## 鉄鉱石の流動還元速度について\*

大 蔵 明 光\*\*・松 下 幸 雄\*\*\*

### On the Rate of Fluidized-Bed Reduction of Iron Ore.

Akimitsu ŌKURA and Yukio MATSUSHITA

#### Synopsis:

Authors presented the following empirical equation on the rate of reducing reaction.

$$-dW/dt = K(W_0 - w)$$

where  $W_0$  is oxygen volume combined with iron in ore (g/cm<sup>3</sup>),  $w$  is oxygen volume combined with iron in ore after reduction for some time (g/cm<sup>3</sup>),  $W$  is oxygen volume removed per unit time with reduction (g/min),  $K$  is reaction rate constant, and  $t$  is time (min), so that  $W$  is equal to  $W$  for  $t=0$ .

Authors have studied on the fluidized bed reduction of iron ore powder by hydrogen gas under atmospheric or increased pressure with a laboratory scale apparatus.

On the basis of the above equation, the mechanism of fluidized reduction was discussed. The results are as follows.

1) For fluidized bed reduction under atmospheric pressure at less than 500°C, the reduction rate is considered to be controlled by its reaction rate. Meanwhile it is controlled by diffusion rate over 600°C. In the intermediate temperature region, the reduction is affected by both these rates.

2) The reduction under increased pressure is controlled by the reaction rate near 400°C, while it is controlled by the diffusion rate over 500°C.

3) The effect of gas film on the surface of particles becomes important with a decreasing flow rate, especially below 20 l/min for 50mm φ bed.

(Received 12 July 1963)

\* 昭和37年10月本会講演大会にて発表 昭和38年7月12日受付

\*\* 東京大学工学部 \*\*\* 東京大学工学部，工博