

667.162.203 1667.162.253.232

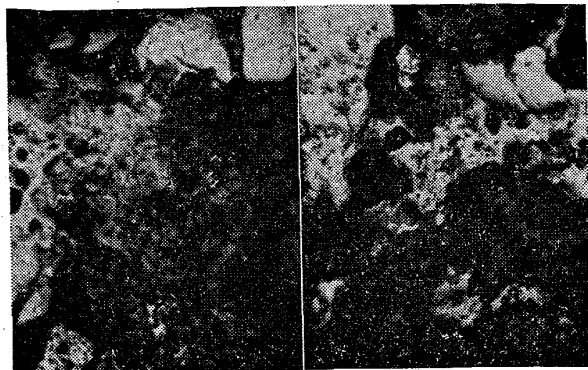
(37) 鉄鉱石の CO 還元におよぼす
析出炭素の影響

九州大学工学部

工博 八木貞之助・小野 陽一

住友金属工業, 鋼管製造所

末安正信

Effects of Deposited Carbon on the
Reduction of Iron Ore by CO.Dr. Teinosuke YAGI, Yoichi ONO
and Masanobu SUEYASU

A. briquette B. briquette

Photo. 1. Micro-structure of Briquette.

(4) 示差熱分析の結果では, M・Fe の比較的低い原料を用いた場合に, 非晶質, もしくは微晶質の水酸化鉄の生成を認め得る.

(5) X線解析の結果からも同様なことが裏付けられ, さらに M・Fe の多い原料を用いた場合は, M・Fe がかなり残存し, FeO も多量に存在することが示された.

(6) 顕微鏡観察の結果からは, 非晶質水酸化鉄の確認は困難であるが, ウスタイトの網状組織が認められ, これが固結に大きい役割を果すであろうと推論された.

これらの結果および結論から, ガス灰団鉱の固結機構は次のように考えられる, すなわち団鉱の原料中に残存する金属鉄粒は, 製団時, および製団後の水添加によつて酸化されるが, この酸化はウスタイトの段階までで, これが網状組織を形成して構成粒子間をつなぐ役割を果している. 恐らく強度のかなりの部分はこれに依存するものと推察された.

しかし X線, および示差熱分析にも明らかにされているように, 水酸化鉄の生成されていることも疑いのない事実であり, これは網状ウスタイトの末端部に非晶質, もしくは微晶質のものとして生成されているようである. そしてこの水酸化鉄は, 原料中金属鉄の含有量の少ないほど生成されているようである.

以上のことから, 団鉱の固結は従来考えられていたような水酸化鉄のみによつて行われるものではなく, M・Fe の酸化によつて生成されるウスタイトによつて占められる割合が大きいと結論される. したがつてガス灰団鉱の強度向上には, こうしたウスタイトによる固結を目ざす方向に向うべきであろう.

文 献

- 1) 鉄と鋼, 40 (1954) 9, p. 339
- 2) 九州工業大学研究報告(工学)第12号, 昭和37年3月

1. 結 言

鉄鉱石の CO による還元の際に, 比較的低温において還元鉄を触媒とする CO の分解反応, いわゆる carbon deposition が起ることはよく知られており, この反応については従来多くの報告がなされている. 溶鉱炉内ではこの低温部で析出した炭素が鉱石の下降にともなつて高温部に到つたとき直接還元にはたらいで鉄鉱石の還元を促進するといわれているが, このことについてはまだ不明な点が多い. そこで著者らは高温における CO による鉄鉱石の還元におよぼす析出炭素の影響について簡単な実験をこころみためたので, その結果を報告する.

2. 実験方法

2.1 供試鉄石

供試鉄石は均質, 高品位で揮発分の少ないものとしてアフリカ赤鉄鉱 (Fe_2O_3 93.09%, FeO 0.11%) を選び 2.4~4.8 mm に破碎整粒して用いた. なお予備実験として試料 4 g をとり, 1000°C, N_2 気流中でいろいろの時間加熱して試料の重量減を調べた結果, 加熱時間が 20 min を越えると減量がほぼ一定 (試料の 0.5%) となることがわかつたので, 上記の予備処理を施した試料を使用することにより揮発分の影響を無視することにした.

2.2 装置

装置の概略を Fig. 1 に示す. 加熱炉は横型の左右に移動可能なエレマ電気炉で, 自動温度調節計によつて反応管内試料直上の温度を所定温度の $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に保つことができる. 反応管は内径 28 mm, 長さ 420 mm の枝管つき不透明石英管で, 試料は磁性ポートに入れて装入する. CO は硫酸に蟻酸を滴下して発生させたものを, N_2 は市販ボンベ入りを用い, とともに清浄系を通して反応管に導びく. 反応管を出たガスは苛性ソーダーとシリカゲルの細粒を混合したものを充填した U 字管 2 本を通して反応によつて生成した CO_2 を捕促する. なお U 字管は N_2 気流中に 60 min 保つた後の重量とさらに 30 min 保つた後の重量の差が 10 mg 以内に入つたものを使用した.

2.3 方法

試料 4 g を 500°C でいろいろの時間 CO 気流 (500 N ml/min) 中に保持して炭素析出反応を行なわせ, さらに N_2 気流中で 4~5°C/min の速度で昇温し, 1000°C に達した後この温度でふたたび CO 気流 (500 N ml/min) 中に保持して還元反応を行なわせ, 所定の時間後に N_2 にきりかえ炉を移動させて扇風機にて反応管を急冷し, 常温に達してから試料をとりだして重量を秤り,

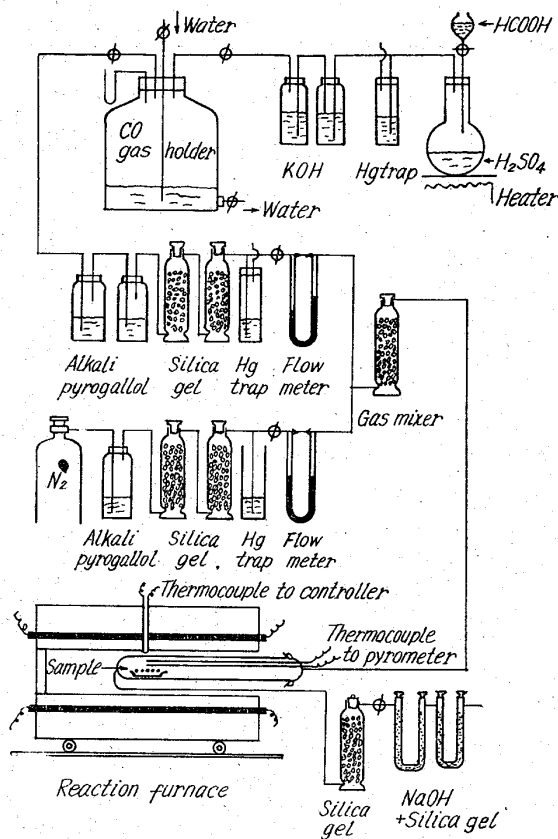


Fig. 1. Experimental apparatus.

反応前後の重量変化と U 字管に吸収した CO₂ の量より下記の方法で析出炭素量ならびに還元率を求める。なお予備実験として反応速度におよぼす CO 流量の影響を調べた結果、500°C、1000°C いずれの温度でも流量が 400 N ml/min 以上になると流量の影響がほとんどなくなることがわかったので、本実験では CO 流量を 500 N ml/min とした。

2.4 析出炭素量および還元率の求め方：試料の最初の重量を W_i g、反応後のそれを W_f g とし、還元によつて除かれた酸素の量を x_0 g、析出炭素量を y_c g とすると

$$\Delta W = W_f - W_i = y_c - x_0 \dots\dots\dots (1)$$

一方還元によつて生成した CO₂ の量を $W_{CO_2}^R$ g、炭素析出反応によるそれを $W_{CO_2}^B$ とし、生成 CO₂ の全量を W_{CO_2} とすると、 $x_0 = W_{CO_2}^R \cdot 16/44$ 、 $y_c = W_{CO_2}^B \cdot 12/44$ であるから

$$W_{CO_2} = W_{CO_2}^R + W_{CO_2}^B = 44x_0/16 + 44y_c/12 \dots\dots\dots (2)$$

したがつて(1)、(2)より x_0 、 y_c は次のようになる。

$$\begin{aligned} x_0 &= 0.156 \times W_{CO_2} + 0.572 + (-\Delta W) \\ y_c &= 0.156 \times W_{CO_2} - 0.428 + (-\Delta W) \end{aligned} \dots\dots (3)$$

還元率は試料の有効酸素(本実験の試料では 28.01%)の減少割合として次式によつて求められる。

$$\text{還元率 } R(\%) = (x_0/0.2801 \cdot W_i) \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

本実験においては 500°C で CO と反応させた試料は再酸化を防ぐために一旦炉外に取り出すことなく、前述のようにそのまま N₂ 気流中で加熱して 1000°C

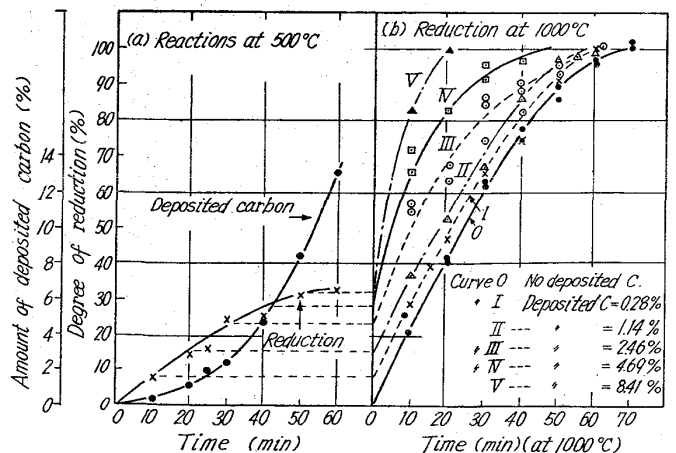
における還元に供したので、得られた結果は 500°C と 1000°C における反応量の代数和であつて、それぞれの温度における反応量を別個に知ることはできない。そこであらかじめ 500°C だけの実験を行なつて析出炭素量ならびに還元率と反応時間との関係を求めておいて、この関係が常に成立するものと仮定した。もつとも 500°C、1000°C それぞれの温度での CO₂ 生成量は別々に測定することができるので、各実験において 500°C での CO₂ 生成量で大体のチェックができる。なおこの方法によつて求めた還元率は化学分析の結果と約 5% 以内で一致した。

3. 実験結果ならびに考察

実験結果を Fig. 2 に示す。左の図は 500°C における析出炭素量ならびに還元率と反応時間との関係を求めるために行なつた実験の結果で、この温度では還元速度は非常に遅く 60min で還元率はわずか 32% であるが、析出炭素量は時間とともに放物線的に増加し 60min 後には原鉱石の 13% に達している。反応後の試料を観察すると反応時間 20min (析出炭素量 1.14%) 以内では析出炭素は鉱石の表面に薄く付着している程度であるが、30min (2.46%) 以上になると鉱石の表面だけでなくその亀裂の中にも炭素が析出しており、60min (13%) では鉱石同志の間隙が全く析出炭素によつてうめつくされるくらいになつている。なお反応時間の経過にともなつて鉱石の崩壊も進んでいる。

Fig. 2(b) は 500°C でいろいろの時間 CO と反応させた 5 種類の析出炭素量の異なつた試料の 1000°C における還元結果である。図中曲線 O は析出炭素をもたない試料の 1000°C における還元曲線で比較の基準とする。曲線 I~V は 500°C で CO 気流中に 10~50min 保つた試料の 1000°C における還元曲線で、各曲線において時刻 0 における還元率としては 500°C における還元率をあてたが、このことは 500°C で還元した試料を N₂ 気流中で 1000°C にもちきたす間に反応は起らなかつたと仮定していることになる。

実際に 1000°C における各測定値を結ぶ曲線の外挿値は



(a) Reduction and carbon deposition at 500°C (1st step)
(b) Reduction at 1000°C of samples with various Amount of deposited carbon (2nd step)

Fig. 2. Experimental results.

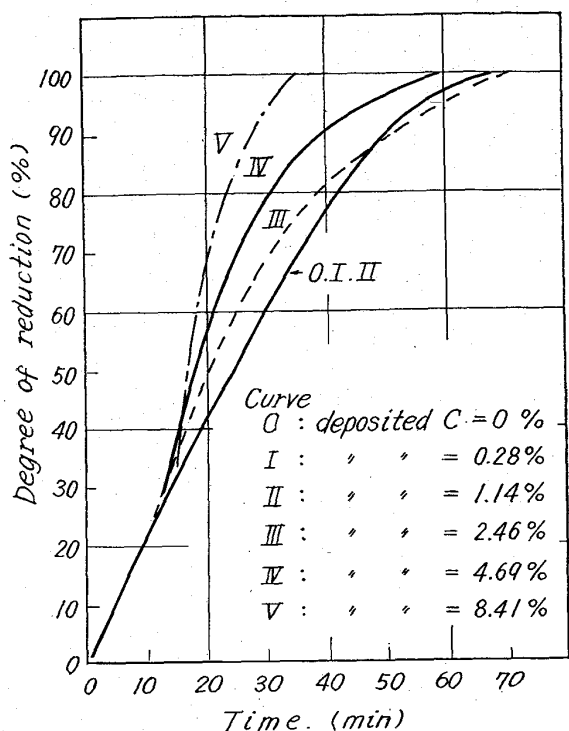


Fig. 3. Effect of deposited carbon on CO-reduction of ore at 1000°C.

この値とよく一致している。このように本実験では低温部における反応時間を変えることによって析出炭素量の異なる試料を得たのであるが、その結果として 1000°C における還元の出発点において各試料の還元率も異なっているためこれらの結果を厳密に比較検討することは容易ではない。そこでその一例として曲線 I~V をそれぞれ右に時間軸に平行移動させて各曲線の出発点が曲線 0 に一致するように描いた図を Fig. 3 に示す。500°C では還元は $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ と進み、1000°C では $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ と進むため還元率は同じでも試料の状態はかなり異なっていると考えられるので、このような方法による比較が妥当であるかどうかはなお検討を要するが、とにかくこの図において各曲線と曲線 0 との還元率の差は大体において析出炭素の影響を表わしているものとみなすことができるであろう。さて、これによると曲線 I および II は曲線 0 と全く一致してしまい、鉄石の表面に薄く付着した程度 (約 1% 以下) の析出炭素はその後の高温還元にはほとんど影響を与えないことがわかる。一方曲線 III~V では明らかに析出炭素の影響が現われて高温における還元が速くなっている。これらの試料では前述のように炭素は鉄石の表面だけでなくその亀裂の内部にも析出しており、このような状態の炭素が効果があるものと思われる。

次に Fig. 2(b) の還元曲線より各還元率における還元速度 dR/dt と析出炭素量との関係を図示すると Fig. 4 のようになり、還元速度におよぼす析出炭素の影響は還元の初期において著しく、還元の進行にともなう小さくなることわかる。これは析出炭素が還元の比較的初期に消費されてだんだんその影響が小さくなるためではないかと思われる。

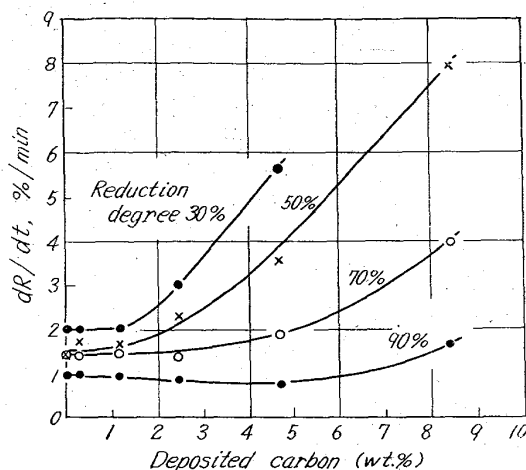


Fig. 4. Relation between dR/dt and amount of deposited carbon.

4. 結 言

粒状赤鉄鉱を 500°C にていろいろの時間 CO 気流中に保つて炭素析出反応を行なわせ、さらに N_2 気流中で加熱して 1000°C で CO にて還元することによって、1000°C における鉄鉱石の CO 還元におよぼす析出炭素の影響を調べた結果、

(i) 析出炭素量が約 2% 以上であれば明らかに還元速度は速くなり、その影響は析出炭素量の増加にともなう大きくなる。

(ii) 析出炭素の影響は還元の初期において著しく、還元の進行にともなう小さくなる。

(38) 400°C から 900°C の間における鉄鉱石の還元の際にあらわれる還元速度の異常現象について

東京大学生産技術研究所

工博 雀部 高雄・○福永 弘一
吉越 英之・江本 房利

On the Irregularity of the Reduction Rate during the Iron Ore Reduction at the Temperatures between 400°C~900°C.

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

1. 結 言

鉄鉱石のガス還元の研究は数多く、特に 400°C から 900°C の還元温度域の研究は多数あり、この温度域の還元に関する異常現象のあることが古くから知られている。1925 年の K. HOFMANN の¹⁾報告によれば、酸化鉄および鉄鉱石を H_2 ガスで還元する際に、750°C~800°C 付近で還元速度が著しく小さくなることを示している。1930 年の F. SAVERWALD の著書²⁾によれば、鉄粉がこの温度付近で特に固く緻密に焼結することを示し、酸化物微粒子の囲りに生ずる鉄膜が特に緻密になり、水素をしめだし、そのためにこの温度付近で反応速度が減少するのではないかと指摘している。SAVERWALD は