

の含有酸素について近似的に一次反応で行なわれると考え、還元率 R とし $\log(100-R)$ と還元時間 t の関係をプロットすると Fig. 3 に示すごとくなる。この図から還元は 1100°C までの昇温期間と 1100°C 保持期間の 2 段階に分けられるが、一次反応としての直線関係を満足する。この図から $\text{coke/ore}=0.8$ のとき還元率 45% 程度まではベッドの深さに関係なく還元速度は同じであるが、還元率が高くなるとベッド深さ 150 mm のとき反応速度は低下する。これらの直線の傾斜から見掛けの反応速度定数を求めると、昇温期間では $K=2.44 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、定温還元期間においてはベッド深さ 150 mm では $3.57 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、250, 350 mm では $10.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ であつた。この結果回転炉還元においては本実験条件の場合 250 mm 以上のベッド深さが必要であることがわかつた。

4.2.2 還元速度におよぼす coke/ore の影響

前の実験においてベッド深さ 250 mm が必要であることがわかつたので、これを 250 mm 一定とし、coke/ore を $0.4 \sim 0.8$ に変化させて実験した。この場合も一次反応の条件を満足したので見掛けの反応速度定数を求めた。この対数と coke/ore の対数の間には直線関係があることから $K \propto (\text{coke/ore})^{1.2}$ なる関係がえられた。

4.2.3 還元速度におよぼす回転数の影響

以上の実験はすべて 1 r.p.m. で行なつたが回転数を $0.75 \sim 3.0$ r.p.m. に変化させ実験した。ベッド深さは 250 mm, coke/ore = 0.6 のとき回転数により K の値は $7.0 \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ の間で変化し影響は小さかつた。このことから回転数のこの範囲の増大は堆積層中の CO の生成を促進し、反応速度を大にするよりは、鉱石、コークスの粉化を増大させることが考えられる。

4.3 海綿鉄の再酸化

海綿鉄はその使用目的および取り扱い上、再酸化について知っておくことが必要であるので再酸化実験を行なつた。実験試料は回転炉でつくつた還元率 90% 程度の $10 \sim 15$ mm の大きさの海綿鉄を使用した。装置は学振法の塊状鉱石還元装置を用い乾燥空気による再酸化を行なつた。試料は 1 回に 200 g を使用し、完全酸化における重量増に対する比を酸化率とした。空気流量は酸化速度に影響のない流量として 2 l/min で行なつた。従つて充填層中の個々の粒子はすべて一応乾燥空気によつて同様に反応すると考えた。

実験の結果、再酸化速度は温度の上昇とともに低下するのが認められた。この再酸化の機構をしるために、fractional thickness すなわち $[1-(1-O)^{1/3}]$ (O : 酸化率) と t , $[1-(1-O)^{1/3}]$ と \sqrt{t} の関係を Fig. 4, 5 に示した。この 2 つの図から $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の再酸化においては酸化開始 50 min 程度までは $[1-(1-O)^{1/3}] - t$ が直線関係を満足するので界面化学反応が律速であり、 $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ においては Fig. 5 のごとく $[1-(1-O)^{1/3}] - \sqrt{t}$ が直線関係を満足するので固相内の酸素の拡散が律速であることを示す。このために低温における酸化速度が大であつたと考えられる。

5. 結 言

(1) 回転炉における鉱石、コークスの混合度をしらべ回転軸の近くに鉱石が多くなり、時間の経過と共に著

しい変化はなかつた。

(2) 還元において、ベッド深さは 250 mm 以下になると還元速度が低下する。また coke/ore と K との間に $K \propto (\text{coke/ore})^{1.2}$ なる関係があること、回転数は $0.75 \sim 3.0$ r.p.m. において K に影響のないことが分つた。

(3) 再酸化において低温の酸化速度が酸化の初期において高温のときより大であるのは、低温では界面反応が律速であり高温では拡散が律速であるためと思われた。

文 献

- 1) Alex STEWART, et ali.: J. Metals, 10 (1958) 7, p. 460
- 2) J. G. SIBAKIN: Blast Furn. & Steel Plant, 11 (1962) 10, p. 977
- 3) F. C. COLLIN & O. A. GRYLTING: J. Metals, 8 (1956) 10, p. 1464
- 4) T. G. KIRKLAND: Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Proceedings, 20 (1961), p. 250

669,181,423.: 669,096.5 (2) 流動還元における攪拌による焼結防止について

金属材料技術研究所

工博○田 中 稔

On the Sintering Prevention by Agitation on the Fluidized Bed Reduction.

Dr. Minoru TANAKA.

1. 緒 言

流動還元法は粉鉱石の還元に適したすぐれた方法であるが、また欠点もある。その 1 つは流動還元中におきる焼結現象である。この現象がおきると粉鉱石は互に凝集して還元ガスによつて、これを分散することができなくなり、ガスは焼結したベッドに生じた割れ目、あるいは空隙を通過するのみとなり還元速度は低下するのみならず給鉱、排鉱が不可能となる。B. G. LANGSTON¹⁾ はこの凝集力は粒子の粘着力と表面積に比例し、運動量に反比例すると述べて Self-Agglomerating 法が焼結防止に有効であると報告している。また Otto-STELLING²⁾ は流動層に振動をあたえる方法、またライムとか石炭のような物質を添加する方法、 Fe_3C が焼結しにくいことを利用して焼結を防ぐ方法を報告している。また還元温度が高いと焼結しやすいので A. M. SQUIRES³⁾ は低温における加圧水素還元を行なつた。筆者は焼結しやすい粉鉱石に砂鉄を混合することによつて焼結を防ぐとともに、 CH_4 のクラッキングを促進させる方法について報告⁴⁾ したが、本報告においては流動層中に簡単な攪拌機を使用することによつて、非常に焼結しやすい硫酸滓の 20~250 メッシュの広範囲の粒度分布を有するものを還元率 95% 以上まで安全に還元することができたのでここに報告する。

2. 実験試料

実験に使用した硫酸滓はヘレシヨフ炉によつて焙焼されたもので粒度分布、化学組成、Fe, S の粒度別分析値

Table 1. Size distribution of pyrite cinder.

| Mesh | +20 | 20~35 | 35~48 | 48~65 | 65~100 | 100~150 | 150~200 | 200~250 | -250 |
|------|------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|------|
| % | 16.8 | 10.0 | 7.3 | 7.9 | 9.0 | 15.1 | 4.1 | 7.3 | 22.5 |

Table 2. Chemical composition of pyrite cinder.

| | T. Fe | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | S | Cu | P |
|---|-------|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------|
| % | 58.21 | 6.88 | 1.41 | 0.67 | 0.27 | 0.98 | 0.20 | 0.014 |

Table 3. Fe and S content of each size.

| Mesh | +35 | 35~48 | 48~65 | 65~100 | 100~150 | 150~200 | 200~250 | -250 |
|-------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|-------|
| Fe(%) | 58.70 | 55.89 | 55.33 | 53.46 | 58.38 | 59.70 | 60.01 | 57.29 |
| S(%) | 1.59 | 1.32 | 1.11 | 1.02 | 1.01 | 0.94 | 0.98 | 0.94 |

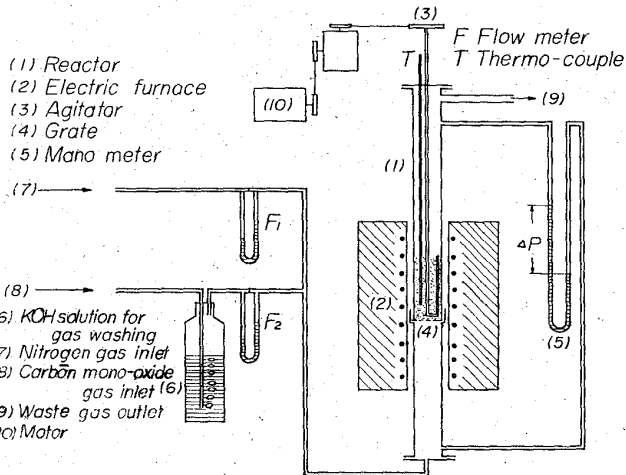


Fig. 1. A experimental apparatus of the fluidized bed reduction.

Table 4. Carbon contents of reduced pyrite cinder.

| Reduction temperature (°C) | Reduction time (min) | C (%) |
|----------------------------|----------------------|-------|
| 650 | 30 | 0.007 |
| | 60 | 0.009 |
| | 90 | 0.013 |
| | 120 | 0.015 |
| | 150 | 0.016 |
| | 180 | 0.018 |
| | 210 | 0.032 |
| | 240 | 0.043 |
| | 270 | 0.047 |
| | 300 | 0.071 |
| 700 | 20 | 0.012 |
| | 40 | 0.010 |
| | 60 | 0.011 |
| | 90 | 0.011 |
| | 120 | 0.011 |
| | 150 | 0.019 |

を Table 1~3 に示す。

表に示すごとく硫酸滓には +20 メッシュが 16.8% ありその大部分は 5 mm 程度であるため、流動還元には不適であり除外した。また不純物の大部分は SiO₂ であり、S, Cu が高いので製鉄原料としては脱銅、脱硫が必要である。粒度別の Fe, S 品位は Fe については粒度による変化はないが S については粒度の大なるものが S の高くなる傾向がある。

3. 実験装置

装置の大略を Fig. 1 に示す。反応管はステンレス製で内径 40 mm で目皿は 1 mm φ の孔を 10 mm ピッチで開孔した 2 枚のステンレス板の間に 150 メッシュの金網をはさんだものである。加熱は管状電気炉により外熱した。攪拌棒は 5 mm φ のステンレス棒を図に示すごとく先をコの字型に曲げて流動層中に装入し、上端にはプーリをつけてモータにより約 60 r.p.m. で回転させた。還元ガスは CO-N₂ 混合ガスを使用したので CO は、木炭変成炉に CO₂ を送入して造り、小型ブロアーによつて還元炉に供給した。

4. 実験方法

硫酸滓 150 g を炉に入れ、N₂ で流動させながら昇温し、目的温度に達してから還元ガスに切り替えて還元を開始した。一定時間毎にサンプルを採取するが、そのためには内径 5 mm の磁性管を上方から装入しゴムポンプで吸引して、あらかじめ N₂ で置換しておいた 300cc の三角フラスコ中に採取した。実験は、はじめ攪拌機を使用しないで行ない、鉍石の焼結の状態を上方から観察した。還元温度は 650~850°C、粒度は -20 メッシュの種々の粒度のものを選んで実験した。ガス流速は 10.0~85.0 cm/sec で、還元ガスは CO=41~44%, CO₂=2.5~3.5%, N₂=52~58% の組成のものを使用した。還元率は酸化法によつて求めた。このとき C の析出があると還元率に誤差を生ずるので 650°C, 700°C 還元の各試料の C 分析を行なつた。この結果を Table 4 に示す。

この表からわかるごとく、還元鉍の C は予想外に少ないので、酸化法による還元率の決定にも大きな影響はないことがわかつた。

5. 実験結果

5.1 攪拌機を使用しない還元実験

まず攪拌機を使用しないで Table 1 の +20 を除去した硫酸滓について $V/W=0.75$ [V : l/hr, W : 充填鉍石量(g)], 還元温度 650~750°C, 流速 11.0~13.0 cm/sec で実験した。この結果 750°C 還元では還元時間 60 min, 還元率 40.85% で焼結した。つぎに 730°C に温度を下げたが還元率 79.0% で焼結した。つぎに 700°C で還元したがやはり還元率 75.8% で焼結した。650°C 還元では還元率 83.5% に達しても焼結しなかつたが、還元速度が急速に低下し還元率を高くするには長時間を要し問題があつた。

従つて還元温度としては 700°C 以上は必要であつた。ここにおいて 700~750°C において焼結を防止するため、装入鉍石の粒度とガス流速を変化させて実験した。この結果を Fig. 2 に示す。粉鉍の表面積を小にするため -100 メッシュを全部除去して、20~100 メッシュ、16~100 メッシュのものを 750°C で還元したが約 60 min で焼

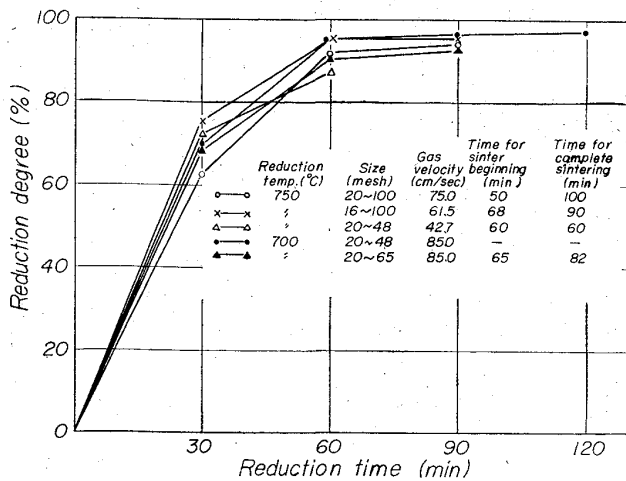


Fig. 2. Effect of the particle size and gas velocity on the reduction rate.

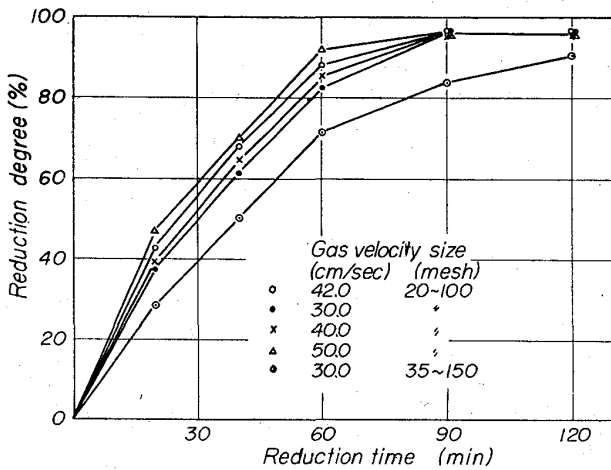


Fig. 3. Effect of gas velocity and particle size on reduction rate.

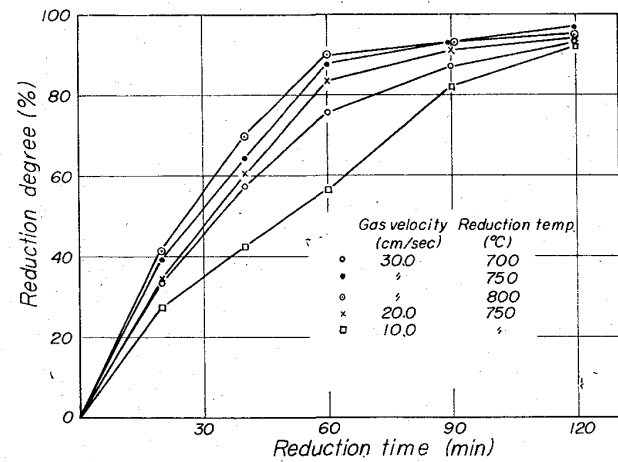


Fig. 4. Effect of gas velocity and reduction temperature on reduction rate.

流速がかなり効果があることがわかつたので 20~48 メッシュ, 流速 42.7 cm/sec で 750°C 還元を行なつたが 60 min で焼結した. ここで還元温度を 700°C に下げ, 85 cm/sec で 20~48 メッシュを還元したところ, 還元率 96% に達しても焼結しなかつた. しかし 20~65 メッシュのものは還元率 90% をこえた所で焼結した. 以上の実験の結果, 20~48 メッシュのものだけが 700°C 還元が可能であつた. これは実際問題として粒度の使用範囲がせまう, ガス利用率も低下するため好ましくなかつた.

5.2 攪拌機を使用した還元実験

還元温度 700°C 以上で -48 メッシュのものを安全に流動還元するためには何らかの焼結防止対策が必要であることが明らかになつたので, 攪拌機を使用することとした. まず 20~100 メッシュ, 35~150 メッシュのものを 700°C で還元した結果を Fig. 3 に示す. この結果還元時間 120 min, 還元率 90% 以上に達しても何ら焼結による障害はなかつた. つぎに還元温度を 700°C とし, 20~100 メッシュのものについて流速をかえて実験したこの結果を同じく Fig. 3 に示す. このときも攪拌による効果は大きく焼結は全然起きなかつた. また流速 30 cm/sec においても流動させることができた. つぎに流速を 30 cm/sec 一定とし, さらに粒度範囲を広くし, 35~150 メッシュについて 700~800°C 還元を行なつた. この結果においても 90% 以上の還元率に達しても何ら焼結による障害はなかつたので, 還元条件は同じくしてさらに粒度範囲を広くして 20~250 メッシュについて実験した. この結果を Fig. 4 に示す. この結果は前実験と同じく 700°C 還元の還元速度は小さいが, 750°C, 800°C では大体同速度で還元され焼結による障害はなかつた. ただこころみとして 850°C 還元を行なつたが, 還元開始後 10 min で炉壁への付着がはなはだしく, 実験は継続できなかったが焼結の危険性が大きいので, 850°C 還元は攪拌機を用いても安全とはいへなかつた. Fig. 3 に示したごとく 20~100 メッシュのものの 700°C 還元では流速が 30~50 cm/sec, $V/W=2.4\sim4.0$ に増大しても還元速度に大きな差が認められなかつた. これは硫酸滓の還元性が良好であること, 鉄石当りのガス量 V/W が大きいためであると考えられたので, つぎに 20~250 メッシュの粒度のものの 750°C 還元においてガス流速を 30~10 cm/sec, V/W を 2.5~0.8 と低下させた場合, 還元速度の変化と 10 cm/sec のごとく低流速還元においても攪拌機による焼結防止効果があるか否かを知るため実験した. この結果を同じく Fig. 4 に示す.

これによると還元率 95% に達してもいずれの場合も焼結による支障はなかつた. また還元速度は V/W が 1.7 までは低下しないが 0.8 になると低下した. しかし還元率 95% に達する時間は 120 min と大差はないことよりガス利用の点からみれば $V/W=0.8$, ガス流速 10 cm/sec が最も経済的だといえる. しかし流速 10 cm/sec の場合は 20~250 メッシュに対しては流速が小さすぎるので攪拌式でも焼結の危険が大きかつた. このことから還元速度の低下しない 20 cm/sec が焼結防止の点からも最適と考えられた. 従つて攪拌式流動還元で硫酸滓を還元する場合, ガス流速 20 cm/sec, 20~250 メッシュの 750°C 還元が適当であることが分つた.

結をはじめ 90~100 min で完全に焼結した. しかし還元率は焼結の開始のときにすでに 80% 以上に達し, 完全焼結のときは 95% に達していた. この結果, 粒度と

6. 結 言

(1) 硫酸滓を CO-N₂ 混合ガスによつて流動還元する場合、攪拌機を使用しないと 20~48 メシの粒度のものを 85 cm/sec で 700°C 還元することが可能だけでその他は全部焼結した。

(2) 攪拌機を流動層中に装入することは焼結防止の効果は著しく、流速 10 cm/sec、還元温度 800°C、粒度 20~250 メシのものも安全に流動還元できた。

文 献

- 1) B. G. LANGSTON et ali.: J. Metals, 12 (1960) 4, p. 312
- 2) Robert A. LUBKER: J. Metals, 12 (1960) 4, p. 321
- 3) A. M. SQUIRES: J. Metals, 9 (1957) 4, p. 586
- 4) Otto STELLING: J. Metals, 10 (1958) 4, p. 290
- 5) 田中: 水曜会誌, 14 (1962) 10, p. 576

て、横軸には結晶水の含有率(化学分析値)を、縦軸には試験後試料の熱割れ程度を +10 mm の割合(この値が大きいほど熱割れは少ない)で示す。この図から明らかのように、熱割れという観点から鉄鉱石をつぎの3つの型に分類することができる。すなわち

- i) 鉄鉱石中の結晶水と比例関係にあるもの(図中 I)。
- ii) 結晶水をかなり含有するにもかかわらず、ほとんど熱割れをしないもの(図中 II)。
- iii) 結晶水をほとんど含有しないにもかかわらず、かなりの程度に熱割れを生ずるもの(図中 III)。

これらの鉄鉱石についてX線回折によつて構成々分を調べた結果を Table 2 に示す。これによると I, II に属

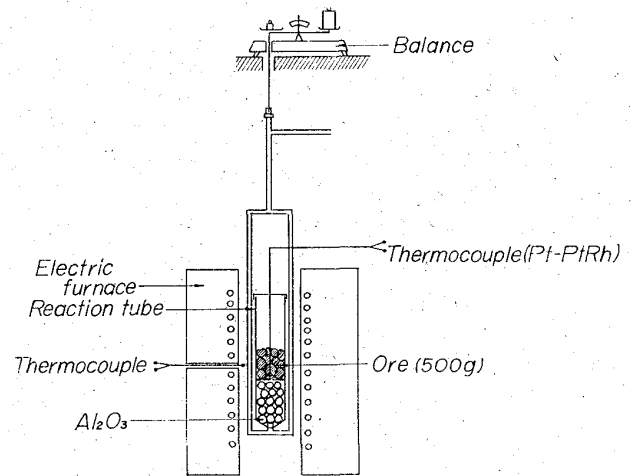


Fig. 1. Decrepitation test apparatus.

Table 1. Testing conditions.

| | |
|----------------------------------|--|
| Sample weight | : 500 g |
| Sample size | : 20~25 mm |
| Atmosphere | : air |
| Heating condition | : sample at room temperature is to be charged instantly into furnace held at 700°C |
| Maximum temperature | : 700°C |
| Holding time at max. temperature | : 30 min |
| Cooling | : in furnace |
| Sieving at | : 10, 5, 3, 1 mm |

622,341,1; 620,192,46.
(3) 鉄鉱石の熱割れについて

神戸製鋼所, 中央研究所

国井和扶・細見広次・○稲葉晉一

A Study on the Decrepitation of Iron Ores.

Kazuo KUNII, Kōji HOSOMI and Shin-ichi INABA.

1. 結 言

鉄鉱石の熱割れについてはすでに2, 3の報告¹⁾²⁾があり、その原因についても解明されつつあるが現在のところ不明な点も多い。多種の鉄鉱石の熱割れ試験の結果から、熱割れを機構的に分類すると、すでに報告されたように goethite に起因するものと組織の方向性によるものの二つの型が認められるが、前者について結晶学的に検討すると、さらに2の型に分類されうることを明らかにした。

2. 試験方法

2.1 試験装置

本試験の試験装置を Fig. 1 に示す。加熱炉は縦型電気マッフル炉である。反応管は内径 75 mm φ、高さ 250 mm の円筒形ステンレス鋼製で、中性または還元性雰囲気中でも試験できるように下部にガス導入管が取付けられている。Fig. 1 のように底部から約 80 mm の高さまで熱交換用物質(ガス雰囲気中で試験する場合のガス加熱用)として鋼玉を充てんし、その上に試料を装入する。炉の側部から炉温制御用熱電対(Pt-Pt·Rh)を挿入し、試料温度は鉄鉱石層の中央部にて測定する。また試験中試料の重量変化を連続的に測定できるように上部には上皿天秤が備えつけてある。

2.2 試験条件

Table 1 に本試験の試験条件を示す。

3. 熱割れの原因究明に関する検討

3.1 熱割れの分類

鉄鉱石の熱割れ原因の一つとして従来から結晶水の存在が考えられているので、原因究明の手段として先づ、結晶水と熱割れとの関係を調べた。Fig. 2 は結晶水の含有率と熱割れ程度との関係を示したものである。図におい

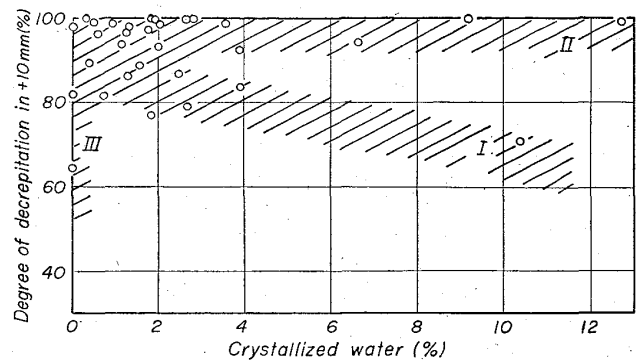


Fig. 2. Relation between degree of decrepitation and crystallized water.