

Fig. 4. Relation between porosity and T_{5s}.

で、同一還元率ごとの気孔率と軟化開始点(T_{5s})との関係を Fig. 4 に示した。T_{5s}と気孔率とは同一還元率においてほぼ逆比例関係にあることがわかる。また、同一気孔率の場合は還元率が高いほど T_{5s} は高い。

つぎに顕微鏡組織と気孔率、軟化点との関係であるが、灰色組織すなわち FeO-CaO 系固溶体のある No. 2 では気孔率が低く、軟化開始点 T_{5s} は高くなっている。したがって No. 2 では第 1 に還元時における固溶体生成の固体反応によつて気孔率が減少し、その結果還元強度が上昇したものと考えられる。また第 2 にはこの固溶体の組織自体が FeO よりち密であり、これが結晶粒の間に存在して全体の強度を維持していることが考えられる。このことは同一塩基度で焼成温度の低い No. 3 は軟化開始点が低く気孔率も高いが、この場合には固溶体が存在していないことからもうなずける。

焼成温度の差によつてこのように還元時の組織が異なる原因については明らかではなく、さらに検討を必要とする。

5. 結 言

石灰配合ペレットの還元軟化特性を調べる目的で部分還元した試料の諸性質を測定し、つぎの結果を得た。

(1) 軟化開始温度は石灰配合ペレット (塩基度 = 0.95) において約 1050°C で酸性ペレット (塩基度 = 0.3) の 990~1020°C に比して高い値が得られた。

(2) 気孔率は還元率が増すにしたがつて著しく増大するが、石灰配合ペレットはその割合が酸性ペレットに比して少ない。

(3) 顕微鏡観察を行なった結果、塩基度 = 0.95, 1300°C 焼成のものには FeO と金属鉄の他に灰色の微細組織が存在する。この組織は X 線マイクロアナライザーによる検討結果より FeO-CaO 系の固溶体と考えられる。

(4) この固溶体が石灰配合ペレットの還元軟化特性を向上させていると考えられる。

文 献

- 1) 国井, 西田, 小泉, 勝間田: 鉄と鋼, 52 (1966)

9, p. 1300

- 2) P. DICKENS, WILHELM, and J. WILLEM: Stahl u. Eisen., 79 (1959) 13, p. 905

(49) H₂+CO+N₂ 混合ガスによる鉄鉱石の還元について

九州大学, 工学部

工博 八木貞之助・○桑野 禄朗

日本特殊鋼

斎藤 泰郎

On the Reduction of Iron Ore by H₂+CO+N₂ Mixed Gas.

Dr. Teinosuke YAGI, Rokuro KUWANO and Yasuro SAITO.

1. 緒 言

今日では溶鉱炉に吹込む熱風に水蒸気あるいは燃料を添加することが広く採用され製鉄作業の生産性向上に大いに役立つている。

しかしながら水蒸気や燃料の分解によつて水素および一酸化炭素が生成し、従来と比べ還元ガス組成は変化し、炉内における反応のようすもまた変化しているものと考えられるが、これらの点については今後検討の余地が多く残されている。

そこで炉内反応を解明するための基礎的実験として水素ガス濃度および一酸化炭素ガス濃度の変化が鉄鉱石還元にどのような影響をあたえるか明らかにするためガス組成および還元温度を変えて、その影響および還元利用率などについて検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 装 置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。反応管は枝管付不透明石英管を用い温度は試料上 5mm の点で測定した。

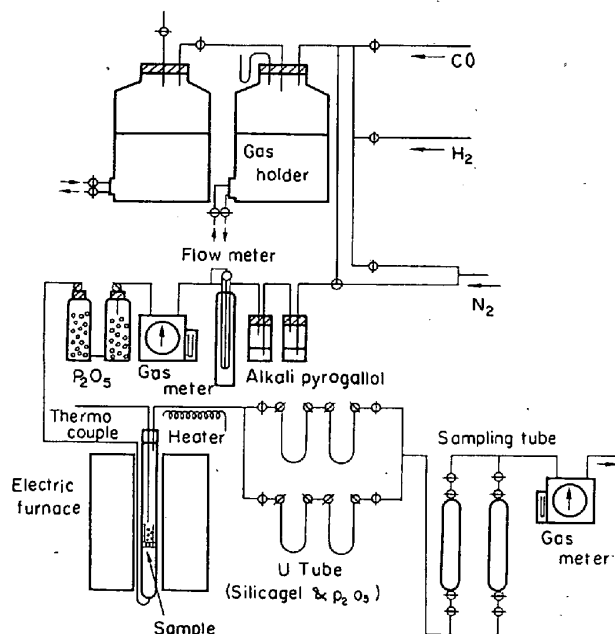


Fig. 1. Experimental apparatus.

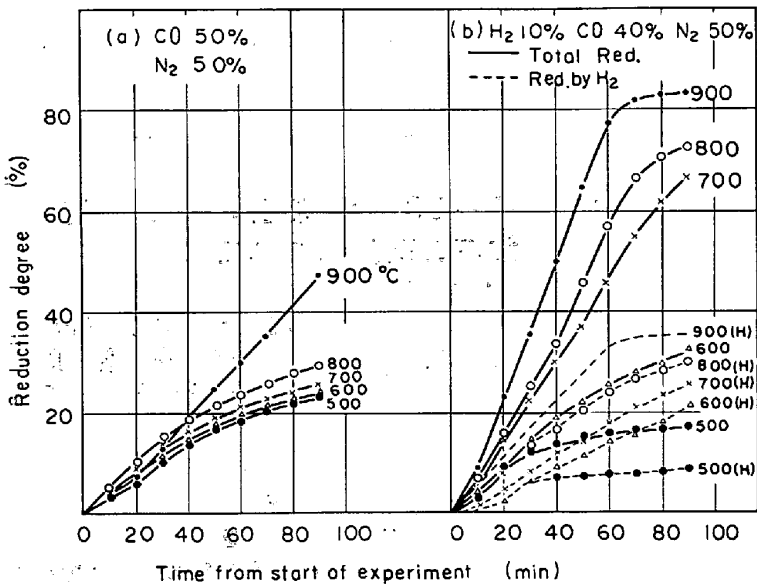


Fig. 2. Reduction curves of iron ores by using CO+N₂ and CO+H₂+N₂.

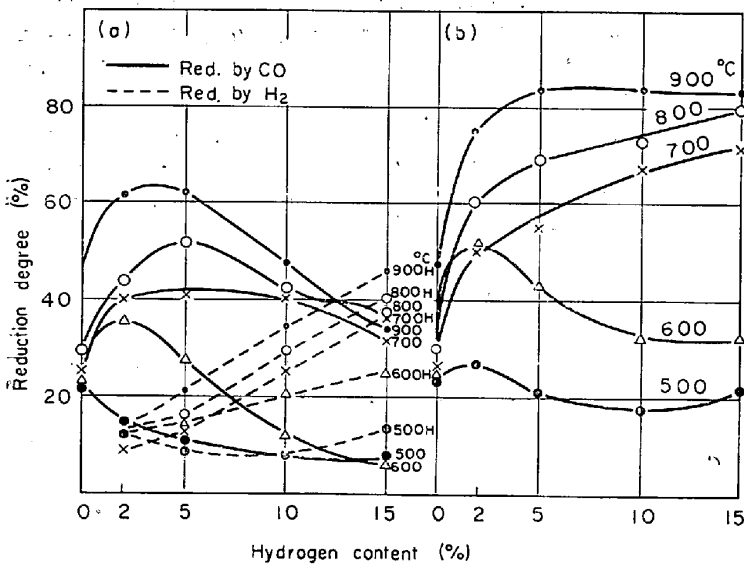


Fig. 3. Effect of H₂ content on the degree of reduction.
a) reduction by H₂ and CO
b) Total reduction degree

試料は内径 20 mm で底部に多数の細孔をもつ石英製円筒型ルツボに入れ還元ガスが全部試料層を通るようにした。CO ガスは蟻酸を濃硫酸に滴下し発生せしめ清浄系を通しガスホルダーに定量導入し、H₂、N₂ ガスはポンペよりおのおの清浄系を通し定量をガスホルダーに導入し、これらを十分に混合して実験に使用した。

H₂O はU字管中のシリカゲル、五酸化燐に吸収させ定量し、CO₂ は還元廃ガスをガスサンプラーに捕集しオルザットガス分析装置で定量した。

送入、流出ガス量は 1 ml まで正確に読むことのできる湿式ガスメーターにて測定した。

2.2 試料

試料はアフリカ産ヘマタイトで T. Fe 68.49%, FeO

0.35%, Fe₂O₃ 97.90% でサイズは 2.83~1.19 mm であつて試料中の揮発分、水分を除去するためあらかじめ 1000°C に 1hr 加熱したものをを用いた。

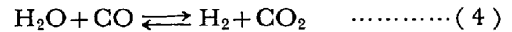
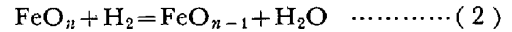
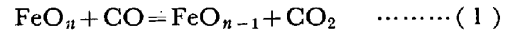
2.3 方法

試料 4 g をルツボに入れ、これを反応管に入れて、管内に N₂ を通じながら実験温度に昇温し規定温度に達してから 5 min 経過後還元ガスに切替え還元を開始した。還元ガス流量は 300 ml/min とし 90 min 間還元を行ない、この間 10 min ごとに H₂O および CO₂ の定量を行ない同時にガスの流出流入量を測定したが流出量についてはメーターの読みを H₂O 量を補正した。

2.4 条件および計算

還元ガス組成は N₂ 50% 一定とし、H₂ を 0, 2, 5, 10, 15% に変え残りを CO とし、おのおのについて還元温度 500, 600, 700, 800, 900°C で実験を行なつた。

つぎに炉内での反応は次式のものが考えられる。



これらの反応のうち反応の前後に容積変化があるのは(3)式のみであつてカーボンデポジション反応によつて減少した容積と、これにより生成した CO₂ 容積とは等しいゆえに単位時間ごとの CO₂、H₂O 量およびガス容積減少量をそれぞれ ΔCO₂、ΔH₂O、ΔV とすると還元により奪われた O₂ の量 W は次のようになる。

$$W(g) = \Sigma (\Delta\text{CO}_2 + \Delta\text{H}_2\text{O} - \Delta V) \times \text{酸素の原子量} / 22.4 \quad \dots\dots (5)$$

ゆえに鉱石中の全酸素量を W₀(g) とすると還元率 R は次式であらわされる。

$$R(\%) = W / W_0 \times 100 \quad \dots\dots (6)$$

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に CO 50%, N₂ 50% および CO 40%, H₂ 10%, N₂ 50% ガスで行なつた還元曲線を示す。本実験では還元ガスの全量は常に一定であるにもかかわらず(a),(b)を比較すると、明らかに H₂ が加わると 700°C 以上では還元速度が著しく速くなる、しかも H₂ 添加により CO 濃度は小さくなつていながらもかわらず CO 単味の場合よりも CO による還元速度も大きくなつていいる。

600°C、500°C では H₂ が添加されても還元はそれほど増加しないのかえつて減少する。これは低温でカーボンデポジションがさかんに起こるが H₂ が添加されると特にこの反応が促進され還元ガスの鉱石表面への接触が妨げられるためであらう。

Fig. 3 に水素濃度と H₂ による還元率および CO による還元率(a)、さらに全還元率(b)との関係を示す。

H₂ による還元率は H₂ ガス濃度増加とともにほぼ直線的に増加しているが、500°C の場合にはほとんど変

化がない。CO による還元率は 500°C では CO 濃度の減少とともに低下する。これは H₂ の場合も含めてカーボンデポジションが盛んになるためと考えられる。600°C 以上の還元温度では H₂ が少量添加された CO 48~45% に最高還元率を示す点があり、さらに CO が減少するにしたがい還元率は低下する。これは H₂ 添加によって鉱石の H₂ による還元生成層が CO による還元の進行を容易にするためと考えられるが、さらに CO 濃度が小さくなると、この利点が CO 濃度減少による還元能力の低下におよばなくなることによるものと考えられる。

全還元率は還元温度 700°C 以上では H₂ 濃度増加とともにほぼ直線的に増加する。しかし 600°C 以下の還元温度では H₂ 2% にピークがあり、さらに H₂ が増加するとかえって、全還元率が減少するのはカーボンデポジションの影響のためと考えられる。

カーボンデポジションは 700°C で少量みとめられるが、600°C、500°C では、さかんに析出し 600°C では CO 単味で 0.15 g、H₂ 添加の場合はその添加量にかか

わらず約 0.45 g、500°C では CO 単味で 0.35 g、H₂ 2% で 1 g、5% で 0.8 g、10、15% で 0.45 g であり、H₂ の添加により 2~3 倍の析出量増加となる。このことから H₂ ガス添加は CO ガスの解離を助長し炭素の析出を促進するといえる。還元ガスが還元どの程度利用されたかを知ることはガスの有効な利用を行なう、あるいは炉内反応解明の基礎的な問題として重要であるので下記のように検討した。

還元利用率(%)

$$= \text{利用されたガス量} / \text{全還元ガス量} \times 100 \quad \dots (7)$$

Fig. 4, 5 に H₂ 濃度と H₂ および CO, H₂+CO 各利用率との関係を各温度について図示した。H₂ の利用率は H₂ 濃度が小さいほど、しかも還元温度が高いほど大きい。CO の利用率は H₂ が 2~5% 添加された場合にもつとも大きく、CO 濃度の減少につれて小さくなる。(H₂+CO) 合計の利用率は CO 単味では小さく、700°C 以上では H₂ が 2% 加わると急に増加し、5% で最大を示し、それ以上添加しても増加しない。600°C 以下では 2% で最大となり、さらに H₂ を増加するとかえって低下する。このことから H₂ ガスを 5% 添加したときもつとも有効であるといえる。

炉内反応を検討する場合、還元ガスと還元生成ガスとの間に行なわれる水性ガス反応(4)式は大切で、この反応がどの程度進行しているか、あるいは平衡に達しているか還元廃ガスから推定できるならば炉内反応を解析する上に非常に有利な手段となるので、この点について調べた。

(4)式の平衡常数は、A. GOKCEN¹⁾によれば次式で表わされる。

$$\log K = -1418/T + 1.388$$

この式から各実験温度における K を求め、実験廃ガス成分を求めて下記の式より K の値を求めた。

$$K = P_{H_2O} \cdot P_{CO} / P_{H_2} \cdot P_{CO_2}$$

この結果、水性ガス反応は本実験の範囲内では平衡に達するほどの反応は行なわれておらず、またその進行度については推定することができなかった。

4. 結 言

アフリカ産ヘマタイトを H₂ 0, 2, 5, 10, 15%, N₂ 50%, 残り CO の混合ガスで、500°C から 900°C までの各温度で還元を行なった。

1) 700°C 以上では H₂ 添加により還元速度は大きくなり、H₂ 濃度増加とともに還元率は大となる。

2) 600°C 以下では H₂ 2% 添加時に最大還元率を示し、それ以上添加しても H₂ の添加が CO の分解反応を促し、析出炭素が還元ガスの鉱石との接触を妨げるため還元率はかえって小さくなる。

3) CO による還元率は H₂ 2~5% 添加によりもつとも大きくなるのは H₂ による還元生成層が CO による還元を容易にするため、あるいは鉱石表面において還元生成 H₂O が CO により還元され再度還元に働くが生成した CO₂ は反応系外に移動するので見掛上 CO による還元率が大きくなる、などの理由によるものと考えられる。

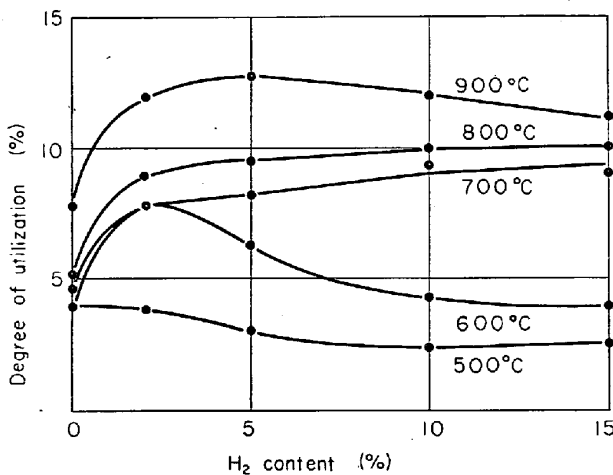


Fig. 4. Relation between H₂ content and the degree of utilization of H₂ and CO.

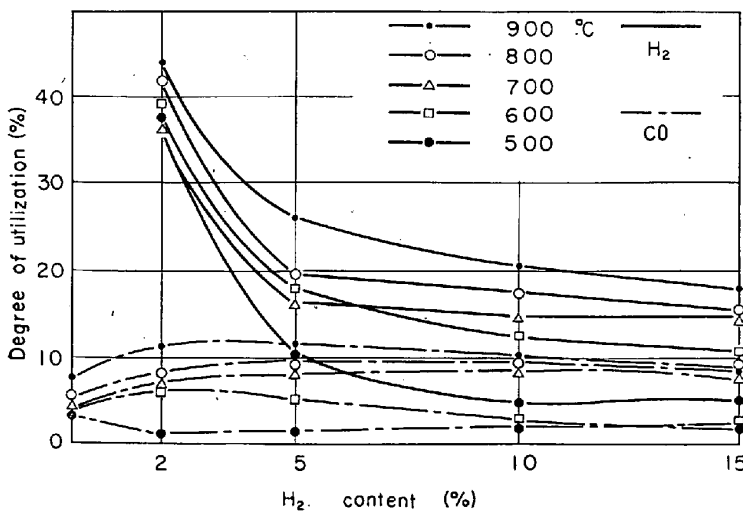


Fig. 5. Relation between H₂ content and the degree of utilization of (H₂+CO).

4) 還元利用率は H_2 を 5% 以上添加しても増加せず $900^\circ C$ で約 12% であつた。

5) 水性ガス反応は本実験条件下では平衡に達しておらず、この反応については今後なお検討して報告したい。

文 献

- 1) A. GÖCKEN: J. Metals, (1956) Nov., p. 1558
- 2) 石光, 重見, 東: 鉄と鋼, 46 (1959) 10, p. 1138
- 3) K. K. SHKODIN: Stal, (1963) Feb., p. 85
- 4) EDSTRÖM: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1953) Nov., p. 289

(50) 鉄鉱石の還元における脈動の効果

日本鋼管, 技術研究所

○山田 幸夫・津田 正

Effect of Pulsating Gas on the Reduction of Iron Ore.

Yukio YAMADA and Tadashi TSUDA.

1. 結 言

固体と流体間あるいは流体と流体間の広義での反応において、流体が定常流の場合よりも脈動している場合のほうが、反応が促進するという事は当然考えられ、また化学工業方面では実験でその事実を確かめている報告がある。この脈動による反応促進の事実を酸化鉄の還元に応用することを考え、いろいろな周波数で鉄鉱石の還元試験を行ない、脈動により還元が促進したという報告もある¹⁾²⁾。この効果が事実とすれば、実際の高炉に適用したとき、鉄鉱石の還元が促進され、製鉄作業成績向上に大いに役立つことになるので、当所においては、脈動の効果を確認するため鉄鉱石の還元試験を行なつた。脈動の効果確認の方法として、高炉内の状況を比較的よ

く再現するといわれる学振制定の標準還元試験法に準じた方法を採用し、脈動の有無による還元率を比較した。試験は、脈動の発生装置の関係上、50 c/sec 付近の高周波および 1 c/sec 以下の低周波の領域とにわけて実施した。

2. 高周波脈動還元試験

2.1 実験装置, 方法

試作した脈動発生装置は 2 サイクル 2 気筒エンジンをモーター駆動に改造したもので、装置全体の系統は Fig. 1 のごとくである。系内を 1 kg/cm^2 の圧力とし、脈動を与えたときに反応管内の試料のところで、圧力振巾は 50 c/sec で $0.1 \sim 0.2 \text{ kg/cm}^2$ 出ることが測定された。反応管は内径 53 mm のステンレス製で、高圧に耐えられる構造とし、試料上端に熱電対先端を位置させ、還元温度を制御した。試験に使用した試料は、天然の鉄石の他、試料間のバラツキを減らし、実験の精度を上げるために、団鉄を製造した。すなわちロメラル磁鉄鉱を微粉碎し、圧縮成形後、 $1150^\circ C$ で 3 hr 加熱したもので、形状は円柱形 ($30 \times 40 \text{ mm}$) で、見掛気孔率は 16~17% であつた。

2.2 流速と還元率との関係

脈動を与える還元を行なう前に、同一条件で、流速と還元率との関係を求めるために、上記団鉄を試料として還元試験を行なつた。そのときの還元条件は、

還元温度: $900^\circ C$ 還元時間: 90 min

ク ガス組成: CO 30%, N_2 70%

ク ガス圧力: 1 kg/cm^2

その結果は、Fig. 2 に示すごとく、ガス流量が増加するに従つて還元率が漸次向上しており、 $10 \sim 15 \text{ l/min}$ 以上では横ばいとなつている。これは、この流量以上では、還元速度に対してガス境界の影響を無視できるということになる。

2.3 いろいろな流速における脈動還元の効果

次いで脈動還元の本試験に入り、ガス流速の影響のな

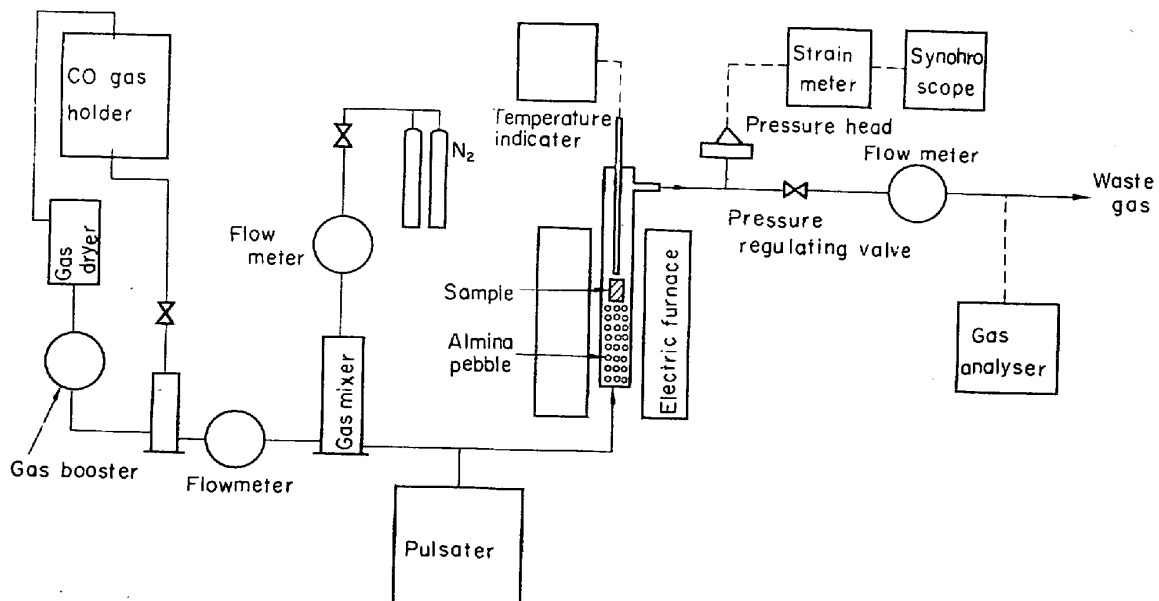


Fig. 1. Flow Diagram of apparatus for reduction test.