

ける還元速度は大きいこれは石炭中の揮発分によると思われる。還元時間 30 min 以後はコークスの場合より還元速度は低下した。層深さ 50 mm では 100 mm の場合より還元速度は低下する。また石炭混合量を大にして固定炭素/ペレットを 0.8 にしても還元速度は大体同じであった。Fig. 4 (b) は木炭による結果を示すが、この図から層深さの還元速度への影響のないこと、および他の還元剤の場合に比較して還元速度は最も大であることがわかる。これは木炭の反応性が良好なためである。

4.4 固定層還元における還元剤の消費量

つぎに各還元剤の消費量について検討した。この結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a) は還元率と単位ペレット重量当たりの消費コークス量との関係であるが、層上の雰囲気は CO₂-N₂ のときコークス消費量が大き、また層深さが浅くなるとコークス消費量は大きとなる。Fig. 5 (b) には木炭、石炭の場合を示す。木炭は還元速度は大であるが、消費量はコークスより多くなる。石炭による還元においてはペレット当たりの石炭消費量は還元率 80% までで約 0.6 であるが、石炭中の揮発分はペレット当たり 0.42 に相当するため固定炭素の消費量は大体コークスの場合と同程度である。このことから 1100°C の定温還元では揮発分は昇温期間における還元速度を大にするのみで全過程においては還元にはほとんど寄与しない。しかし回転炉のごとく昇温速度が比較的小さい場合には揮発分が還元有効となると考えられる。

5. 結 言

転炉ダストを原料として回転炉を用いて高炉原料としての還元ペレットを製造する実験の予備実験として固定層還元実験を行なった。この結果、層の深さ、還元剤混合量、雰囲気への影響の大きいことが明らかになった。またペレットと還元剤との偏析も還元には大きな影響がある。コークス以外の還元剤として木炭、石炭による還元実験を行ない木炭を用いた場合が最も還元

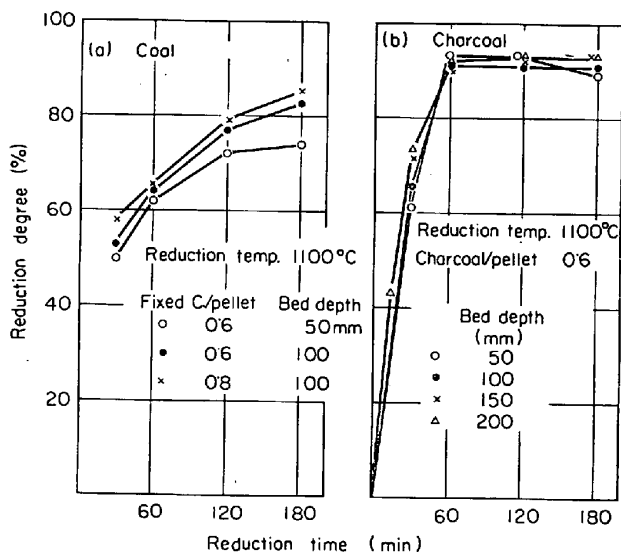


Fig. 4. Relation between reduction degree and reduction time on the reduction of pellets with coal and charcoal.

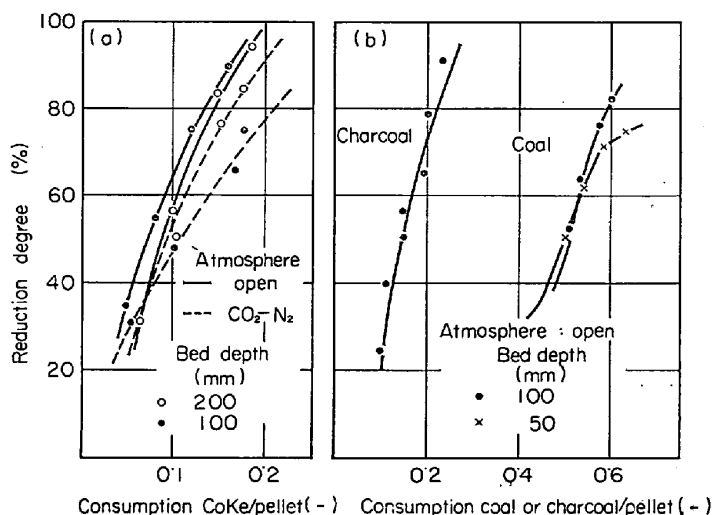


Fig. 5. Relation between reduction degree and consumption reductants to pellets ratio.

速度は速いが消費量は大である。また石炭は揮発分が還元有効でないことが明らかとなった。

文 献

- 1) 国井, 他: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 452
- 2) 松浦, 他: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 453
- 3) 山崎, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1677
- 4) 石光, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 276
- 5) 石光, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1298
- 6) 田中, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 223

(13) 半還元ペレットの還元条件と物理的性質の関係について

(半還元ペレットに関する基礎的研究—I)

神戸製鋼所, 中央研究所

国井 和扶・西田礼次郎

小泉 秀雄・北村 雅司

On the Relation between Reducing Condition and Physical Properties of Pre-reduced Iron Ore Pellets

(The basic study of pre-reduced iron ore pellets—I)

Kazuo KUNII, Reijiro NISHIDA

Hideo KOIZUMI and Masazi KITAMURA

1. 結 言

半還元ペレットの研究はかなり多くの報告がなされているが^{1)~4)}、最も重要な物理特性の基礎的研究に関するものは少ない。

著者らは試料として焼成ペレットを用い、コークスブリーフで還元し半還元ペレットを製造して、還元条件と物理特性、顕微鏡組織、などの関係について検討した。

その結果圧潰強度は金属化率および生成金属鉄の焼結程度により大きく影響されることが判明した。

この理由から、半還元ペレットの製造にあたっては適切な還元条件の選定が必要である。すなわち実用上必要と考えられる 200 kg/pellet 以上の圧潰強度を得るため

Table 1. Chemical composition of pellets.

T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S
63.53	1.01	89.72	3.12	2.52	0.59	1.23	<0.003

Table 2. Chemical composition of pellets.

Ash	V.M	S	F.C
10.55	1.14	1.25	88.31

の条件は、還元温度として 1200~1250°C、還元時間は 60 min 程度である。

2. 試験方法

供試ペレットとしては Table 1 に示した焼成ペレット(焼成温度 1300°C)を使用した。また還元剤には Table 2 に示した微粉コークスプリーズ(粒度 -177 μ)を用いた。

この焼成ペレットを鉄製ルツボ中に過剰のコークスプリーズとともに装入しアスベストのふたをかぶせ、堅型エレマ電気炉中にニクロム線で吊し所定の温度、時間で加熱した。

還元条件としては、還元温度 1100~1300°C の間を 5 水準、還元時間は 5~60 min の間を 5 水準に選定した。このようにして得られた半還元ペレットについて、化学分析によつて金属化率を求めるとともに、アムスラー試験機を使用して圧潰強度を測定した。

このほか、参考のため顕微鏡観察および気孔率の測定を行なった。

3. 試験結果

3.1 金属化率

化学分析値によつて得られた T. Fe と M. Fe の値から金属化率を算出した。還元条件と金属化率との関係

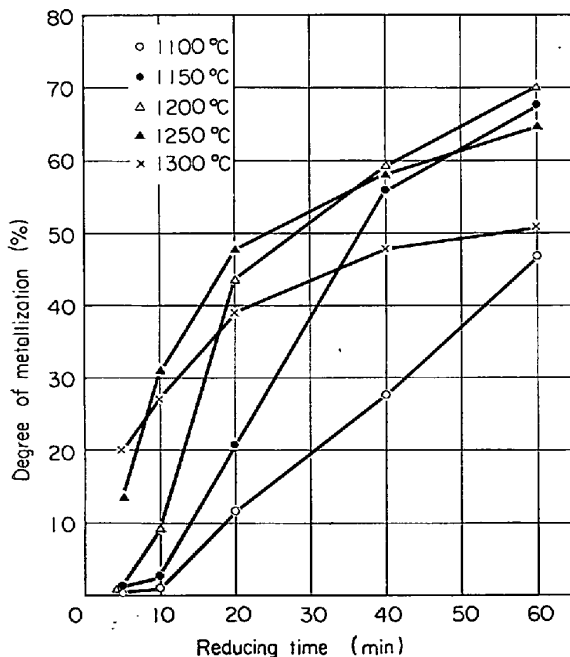


Fig. 1. Relation between reducing time and degree of metallization.

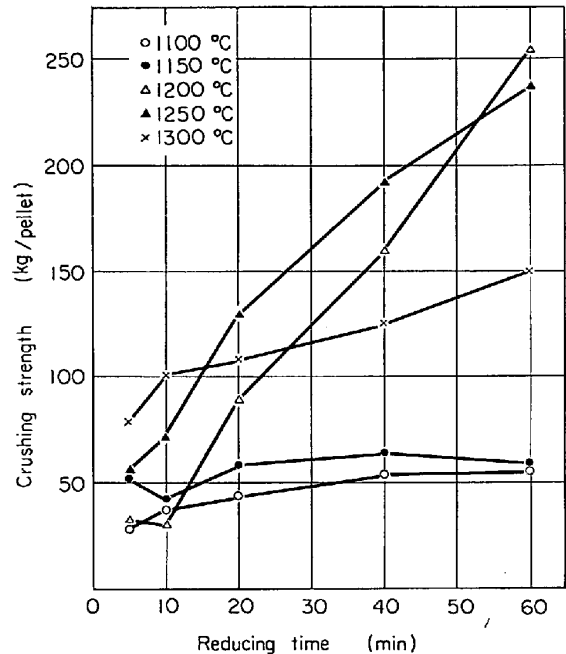


Fig. 2. Relation between reducing time and crushing strength.

は Fig. 1 に示すとおりで、金属化の進行状況をみると 1250°C までは還元温度とともに活発になるが、1300°C においては還元開始直後から金属化速度が低下する。

また最終金属化率は 1150, 1200, 1250°C 還元のものはいずれも 64~70% を示すに反し、1100, 1300°C の場合には 47~50% にすぎない。

なお還元前後のペレットの重量変化から還元率を計算したが、還元率は金属化率と類似した傾向を示した。

3.2 圧潰強度

Fig. 2 に還元温度をパラメーターとして、還元時間と圧潰強度との関係を示す。

これによると、1100, 1150°C では 50 kg 程度で圧潰強度に対する還元時間の影響はほとんど認められない。

1200, 1250°C において還元した場合には、還元時間の延長とともに圧潰強度は急激に上昇し、60 min においては 240~250 kg に達する。この理由はペレットの外周が緻密な金属鉄層でおおわれてくるためであると予想される。

しかし 1300°C では還元時間の延長に対して圧潰強度の上昇は緩慢で 60 min における強度は 150 kg 程度である。これは金属鉄層の焼結状況にもとづく還元速度の低下のためと考えられる。

3.3 C, S の挙動

各還元ペレットの分析結果によると、C については含有量が少なく、試験条件による変化はあまり認められないが、Table 3 に示すとおり、S の挙動は還元が高温、長時間になるにつれてペレット中の含有量が増加する。

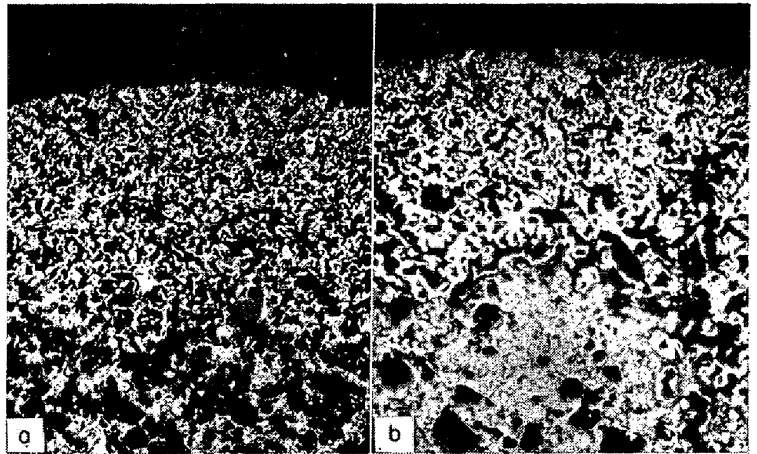
この理由は、還元剤としてのコークス中の S が還元ペレットに吸着、移行したものと考えられる。

このほか、参考のため各還元ペレットの気孔率を測定したが、圧潰強度との関連性はなかった。

なお石灰配合ペレット (焼成温度 1300°C) について、以上の一連の試験を行なったが、吸着 S 分を除いて本質的には普通ペレットと著しい相違は見られなかった。

4. 考 察

半還元ペレットの強度と金属化率の間には一義的な関係が存在しないように見られるので、金属化率と強度との関係を調べた。Fig. 3 がこの結果で、これによるといずれの場合も金属化率が上昇すると強度が増加するが、金属化率が同じであっても還元温度によつてかなりの相違が認められる。



(a) 1150°C x 10 min (b) 1300°C x 10 min

White: metallic iron Light grey: wicbsite Dark grey: slag Black: void
Photo. 1. Microstructure of pre-reduced pellets. x50 (4/7)

Table 3. Chemical analysis of S in reduced pellets.

Reduction temp. (°C)	Reduction time (min)				
	5	10	20	40	60
1100	0.008%	0.010	0.023	0.029	0.038
1150	0.019	0.021	0.030	0.059	0.060
1200	0.016	0.028	0.067	0.080	0.092
1250	0.044	0.047	0.083	0.093	0.124
1330	0.079	0.083	0.100	0.120	0.113

すなわち 1100, 1150°C の低温の場合においては、金属化率とともにゆるやかに増加するに反し、1200~1300°C の場合には圧潰強度は急激に上昇する。

かかる相異を明らかにするため、半還元ペレットの強度と密接な関係を有する金属鉄層の状況を調べた。

Photo. 1 は低温ならびに高温還元した半還元ペレットの断面写真である。

低温 (1150°C x 10 min) のものについては、ペレットの外周部の金属鉄層は不明確で、焼結の進行はほとんど見られない。

一方高温 (1300°C x 10 min) で還元したものは、外周部の金属鉄層は明りようになり、焼結の進行していることがうかがえる。

このように金属化率がほとんど同一でも還元温度によつて、外周部の金属層の焼結状況が異なるため、強度に大きな相違を生じたものと考えられる。

すなわち Fig. 3 に示した金属化率と強度との関係において斜線で示される範囲が金属鉄層の焼結の影響をあらわしており、焼結が進行した場合とそうでない場合とはつきり区別される。

このように金属鉄層の焼結が進行すると強度が高くなるが、1300°C のごとき高温で焼結が短時間に進行すると、かえつて以後の還元を阻止するため金属化率が低下して強度を混少せしめる結果となる。

したがつて半還元ペレットとして、250 kg 程度の圧潰強度を得るためには、自から還元温度の範囲が規制されるものと考えられ、今回の試験によれば適性温度範囲は 1200~1250°C であると判断される。

5. 結 言

焼成ペレットを用いてコークスブリーズで還元し、半還元ペレットの還元条件と物理特性との関係を検討した結果、還元過程で生成される金属鉄層の焼結状況が圧潰強度と密接な関係にあることが判明し、今回の試験では適正温度範囲は 1200~1250°C であつた。

文 献

- 1) NORWOOD, B. MELCHER: J. Metals, 4 (1963), p. 298
- 2) J. P. H. et al.: J. Metals, 4 (1961),

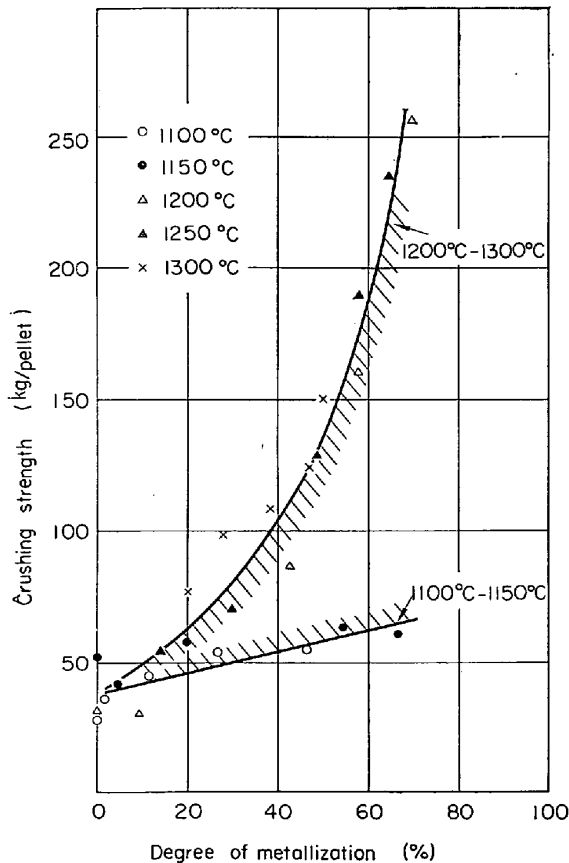


Fig. 3. Relation between degree of metallization and crushing strength.

- p. 314
 3) G. I. KONTRORICH, et al.: Stal (in English), (1959), p. 797
 4) J. A. INNESS, et al.: J. Metals, 4 (1963), p. 294

(14) 還元ペレットの酸化性の評価方法について

富士製鉄, 中央研究所 工博 小島 鴻次郎
 " 本社 ○加畑 長
 On Estimation Methods for Oxidization of Metallized Pellets

Dr. Koujiro KOJIMA and Hisashi KAHATA

1. 緒 言

最近, 高炉装入物の一つとして還元ペレットの使用が考えられているが, その得失についてみると, コークス比あるいは出銑比などの高炉操業に関するもの, および運搬・貯蔵時における酸化性に関するものの両方が検討されなければならないであろう。前者についてはこれまでにいくつかの研究結果が報告されているが, 酸化性に関してはほとんど報告されていない。当所では還元ペレットを入手以来, その酸化性を検討するためのいくつかの実験を行なっているが, これまでに還元ペレットの酸化性の難易を迅速に測定する一方法として, 硫酸水溶液中における水素発生速度の測定方法を開発し, これが酸化性の評価法として秀れていることが明らかとなったので, その方法の概略について報告する。

2. 実験供試試料および実験方法

実験に用いた試料は, A社ならびにB社で作られた還元ペレットであり, その物理的性質および化学組成は, Table 1, Table 2 に示す通りである。

Table 1 の結果は 5~10 コのペレットについての平均および標準偏差を示したものであるが, ペレット各粒間のばらつきは大きく, ことにB社のもののばらつきが顕著であった。またA社のペレットの表面にはカーボンが付着しており, 外観は黒色を呈していた。

つぎに実験方法は, 250 ml の硫酸溶液を 250 ml 容量の広口試薬瓶に入れ, これに還元ペレット 1 個を投入したのち直ちに, 10 ml のメスピペットを備付けたゴム栓で蓋を行ない, 一定時間毎に, 水素発生に伴ないピペット内に押し上げられる水柱の高さを読みとり, 水素発生量を測定しその発生速度を求めた。なお硫酸溶液の濃度の影響を調べるため 0.5%, 1.4%, 2.3% H₂SO₄ 溶液を, また温度の影響を求めるため 24, 33, 40°C の溶液を用いて実験を行なった。また水素発生速度を測定したのち

直ちにペレットを引上げ, ペレットの重量を秤量, 溶解鉄分を補正して吸水率を算出すると共に, 硫酸溶液中に溶解した鉄分を比色定量法によつて求め, 水素発生速度とこれらの結果との関係についても検討を加えた。

3. 実験結果および考察

水素発生速度におよぼす硫酸濃度・温度の影響の検討は, 当然物理的にまた化学的に同じ性質を持つ試料を用いて行なわなければならないが, 還元ペレットにおいては, 前述したように気孔率などにかかりのばらつきが認められるので, 同じような試料を選んで実験に用いることは困難である。しかし予備実験の結果, 還元ペレットの水素発生速度は硫酸溶液への浸漬回数が多くなるにつれ若干増大し, やがて一定となることが観察されたので, あらかじめ数時間にわたり, 繰返し水素発生を行なわせ水素発生速度が一定となつたと思われる同一の試料を用いて濃度あるいは温度の影響を調べた。B社製の B-1 試料を用い濃度の影響について求めた結果を Fig. 1 に, また B-2, B-3 試料を用い温度の影響について求めた結果を Fig. 2 に示す。Fig. 1 にみられるように, 硫酸の濃度のいかにかわらず水素発生量と時間の間に直線関係が成立し, これより水素発生速度式は 0 次反応式によつて示されること, ならびに濃度が高くなるにつれ, 発生速度は大きくなることが認められた。また同様に, 温度を変えた場合にも水素発生速度は 0 次反応式によつて表示されることが明らかとなつた。Fig. 2 は, これらの直線の傾きより得た水素発生速度定数の対数を, 溶液の絶対温度の逆数に対してプロットしたものであるが, これより見かけの活性化エネルギーは 6.7~7.8 kcal/mol と計算された。しかし, このように見かけの活性化エネルギーは比較的小さいので, 水素発生速度

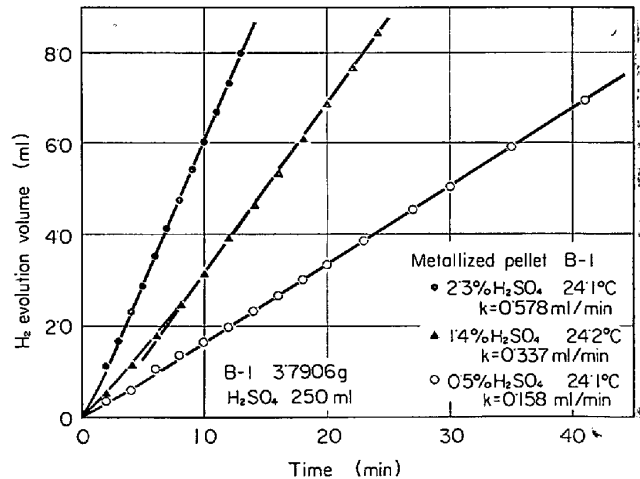


Fig. 1. Relation between H₂SO₄ concentration and H₂ evolution rate.

Table 1. Characteristics of metallized pellets.

Metallized pellet	Apparent sp. gr.		Diameter mm		Strength kg/pellet	
	Average	σ_x	Average	σ_x	Average	σ_x
A	2.74	0.16	9.1	0.6	55	23
B	3.90	0.31	12.8	0.8	247	82