

- 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な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

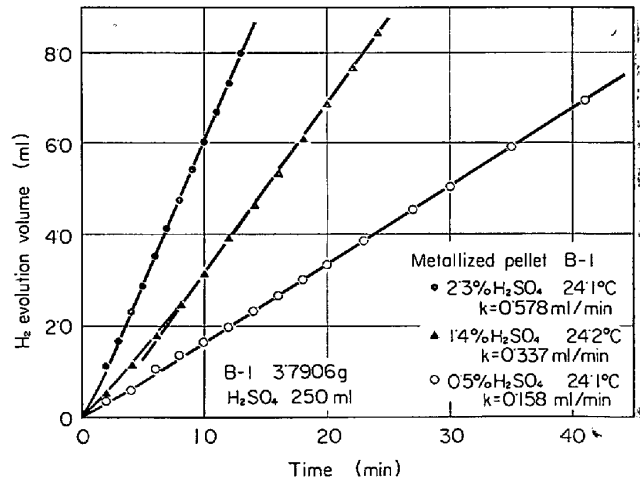


Fig. 1. Relation between H₂SO₄ concentration and H₂ evolution rate.

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

Table 2. Chemical composition of metallized pellets.

Pellet	Fe	M·Fc	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Ti
A	96.34	95.42	0.17	1.14	0.53	0.81	0.192
B	93.94	90.83	1.72	1.88	0.50	0.67	0.146

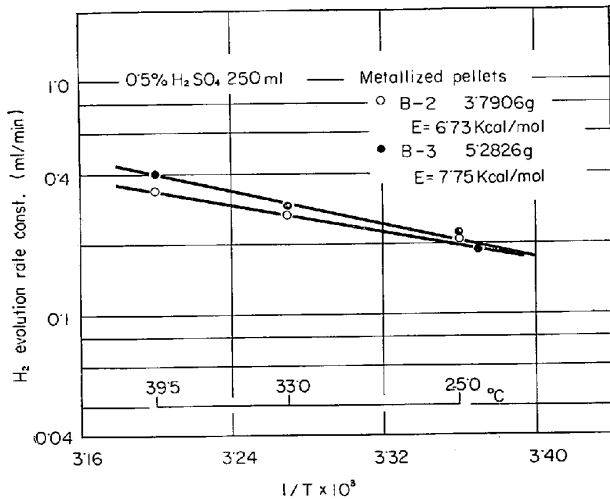


Fig. 2. Relation between 1/T and H₂ evolution rate constant.

は水素イオンの拡散過程により律速されていることも考えられるので、溶液の攪拌の効果についても実験を行なったが、攪拌の影響は全く認められなかつた。なおこれらの結果、24°C (室温) の 0.5% 硫酸溶液を使用する場合、比較的短時間で容易に測定を行なうことができることがわかつたので、これ以降の測定は、標準条件として 24°C の 0.5% 硫酸溶液を用いることとした。

つぎに、A社の還元ペレット 2個 (A-1~A-2) およびB社のもの 4個 (B-4~B-7) を任意に選らび、標準条件における水素発生速度、硫酸溶液中に溶解した鉄分ならびに吸水率の測定を行なった。水素発生速度の測定結果を Fig. 3, Fig. 4 に示したが、これより水素発生量は時間に関して何れも直線的に増大していくこと、A社

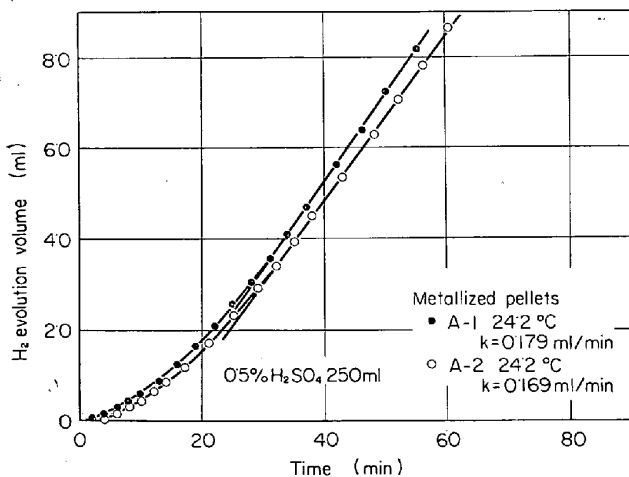


Fig. 3. Relation between H₂ evolution and time on A metallized pellets.

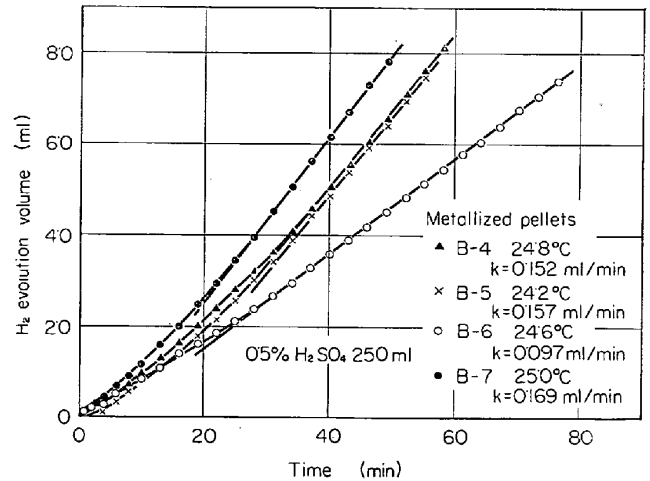


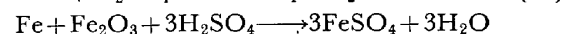
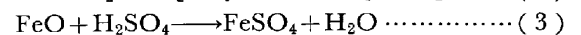
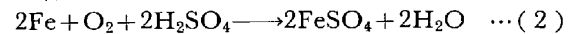
Fig. 4. Relation between H₂ evolution and time on B metallized pellets.

のペレットは最初水素発生速度は遅いが、やがて直線的に増大することがわかる。これはA社のペレットの表面にはカーボンが付着しており、このために最初水素発生が抑制されるが、次第にそのコーティングが除かれ定常的な水素発生を起こすことによるものである。またA社のペレットにおいては比較的直線の傾きが一定しており、直線が1カ所に集中する傾向が認められるのに対し、B社のものでは直線の勾配に差がみられ (水素発生速度は個々のペレットで異なることを示す)、製品のばらつきがA社のものより著しいことがこれによつても示されている。しかし相対的にながめて、A社の還元ペレットの方がより酸化性大きいと考えられる。なお図の中でkは速度定数を表わしているが、これは直線の勾配より単位時間当りの水素発生量を求め、温度の補正のみを行ない標準状態 (0°C 1気圧, STP) に換算して求めた値である。

つぎに硫酸に浸漬していた間に発生した水素量から算出した金属鉄分の理論的溶解量、および溶液の比色分析によつて定量した溶解量などを一覧表として Table 3 に示す。表においてペレットの直径は最大径と最小径の算術平均である。表から明らかなように、水素発生量より求めた鉄の溶解量は比色法によつて定量した溶解量より常に小さく、A社のペレットでは 65~67%、またB社の場合には 72~82% であつた。この原因としてはつぎのようなことが考えられる。すなわち、金属鉄は 0.5% H₂SO₄ (pH は約 1) に次式で示すように Fe²⁺ の形で溶解し、この時 1g 当量の金属鉄の溶解に伴ない 0.5 mol の水素を発生する。



しかし、硫酸溶液中に溶存酸素が存在する場合、あるいは還元ペレットの中に金属鉄以外に 2 個または 3 個の鉄分が存在すると、つぎに示す (2)~(4) 式によつて水素発生を伴わずに鉄分が溶解することが考えられる。



硫酸溶液に長時間窒素ガスを通じ、酸素を除去した溶

Table 3. Results of dissolution of Fe in H₂SO₄ solution determined by colorimetry and H₂ evolution volume.

Metallized pellet	Weight (g)	Diameter (cm)	Fe ⁺⁺ calculated from H ₂ evol.		Fe ⁺⁺ determ. by colorimetry(mg)	Ratio (%)
			H ₂ (ml)	Fe ⁺⁺ (mg)		
A-1	1.3416	1.04	7.51	18.7	28.9	64.7
A-2	0.8407	0.89	7.95	19.8	29.6	67.0
B-4	5.0360	1.35	7.48	18.6	25.8	72.1
B-5	5.8120	1.45	6.90	17.15	23.6	72.7
B-6	4.3680	1.28	6.76	16.8	20.55	82.0
B-7	3.5304	1.31	7.15	17.8	22.2	80.2

液を用いて実験を行なった結果、2つの値の差は少なくなる傾向が認められ酸素の影響が大きいことが観察されたが、この場合にも比色分析値の方が大きく、結局これらの結果より還元ペレットの表面には2価あるいは3価の鉄分が存在しており、それはTable 2の化学分析値より求められる量より多いことが推論された。なお、水素発生速度の測定に先だち、特に定量的解析を行なう場合、溶液の脱酸処理は必要となるが、簡単な操作で常に脱酸の程度を一定に保つことはむずかしく、還元ペレットの酸化性を迅速に相対的に比較する目的のためには、とくに脱酸処理は必要でないと考えているが、この点についてはさらに検討中である。

つぎに、B-4~B-7の還元ペレットを球と仮定してTable 3の直径を用いて計算により見かけ比重を求め、これと硫酸溶液中での吸水率、ならびにFig. 4の直線の傾きを基準として単位重量当りに換算した速度定数(k')を求め、これらの関係について調べた。その結果はFig. 5に示すように、見かけ比重、吸水率および水素発生速度定数の間に直線関係が成立し、見かけ比重の小さなものは吸水率、水素発生速度共に大きいことが明らかとなった。この結果より、B社の還元ペレットにおける酸化性のばらつきは、その化学的性質の違いによるというよりも、物理的性質とくに見かけ比重、すなわち気孔率の異差によるものであると考えられる。なおA-1, A-2のペレットについても吸水率の測定を行なった

結果、吸水率は各々27.3, 24.0%, また見かけ比重は共に2.30であった。これらの値をFig. 5上にプロットすると直線の上方に位置しており、結局、Fig. 5の直線群はペレットの銘柄により若干異なることが推察された。

4. 結 言

還元ペレットの酸化性を簡単かつ迅速に評価する方法を開発する目的で、硫酸溶液中における水素発生速度の測定法を考案してつぎの結果を得た。(1)還元ペレットを硫酸溶液に浸漬すると水素を発生して溶解するが、水素発生量と時間の間には直線関係が成立し、その速度は0次反応式によつて示されることがわかった。(2)直線の勾配より求めた水素発生速度定数は0.02~0.2 ml/min/gである。(3)比色分析による定量ならびに水素発生量から換算した鉄分の溶解量の間にはかなりの差が認められ、この原因として溶存酸素の影響と共に、還元ペレットの表面には2価あるいは3価の鉄の存在が考えられた。(4)水素発生速度の測定と共に吸水率、見かけ比重の測定を行なった。その結果これらの間には直線関係が成立し、また還元ペレットの酸化性を支配する主因子の一つとして気孔率が考えられることを示した。

なおこれらの結果と、屋外曝露試験あるいは発露試験方法などによる試験結果の関連性についても、現在検討中である。

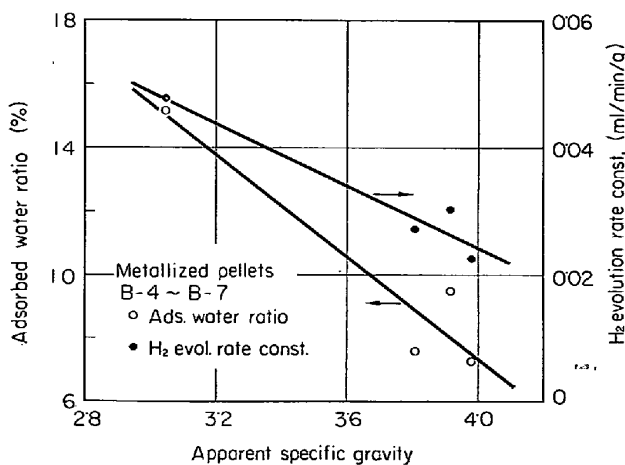


Fig. 5. Relation between apparent specific gravity and adsorbed water ratio or H₂ evolution rate constant.

(15) セルフアグロメレーションをともなう微粉鉄鉱石の流動還元について

八幡製鉄, 東京研究所

理博近藤真一・〇宮坂尚親・杉山 喬

The Direct Reduction of Fine Iron Ores in a Self-agglomerating Fluidized Bed

Dr. Shinichi KONDŌ, Naohika MIYASAKA and Takashi SUGIYAMA

1. 緒 言

最近、微粉精鉱をペレタイジングして製鉄原料に使用するようになったが、微粉であるために還元速度が大であることを利用した直接製鉄法が提案されている。

F. M. STEPHENS¹⁾のセルフアグロメレーション法もその一つである。これは1~2 mm程度の還元鉄球を流