

ガス量とした。分解が外表面より起こり球殻状に中心に向かって進んでいくと考えることにより次のようなことがわかった。

(1) 反応帯が中心に向かって進んでいく速度すなわち浸透速度は一定である。

(2) この熱分解が伝熱に基づくものとして解析したが実験結果と合わなかった。

文 献

1) G. NARSIMHAN: Chemical Engineering Science, 16 (1961) 7 to 20

622.341.1:669.094.1  
 889.162.263.23

(48) 固体カーボン共存時における鉄鉱石の  $H_2 + CO + N_2$  ガスによる還元について

九州大学工学部

工博 八木貞之助・○桑野 祿郎

八幡製鉄戸畑製鉄所 井本 達夫

On the Reduction of the Ore that Coexists with Solid Carbon by  $H_2 + CO + N_2$  Mixed Gas

Dr. Teinosuke YAGI, Rokuro KUWANO and Tatuo IMOTO

1. 緒 言

前報において、 $900^{\circ}C$  以下の還元温度で、還元ガス中の  $H_2$ ,  $CO$  の組成を変えて還元を行ない、還元ガスへの  $H_2$  添加の影響や効果などについて検討し報告したが、溶鉱炉内における還元反応はさらに高温においても活発に行なわれ低温の場合とことなり共存するコークスなどの固体還元剤が反応に関与してくるので炉内反応は複雑になってくるものと考えられる。

そこで今回は底部に細孔を多数もつ黒鉛ルツボをもちいて、鉱石とコークスを混合した試料を種々の組成の  $H_2 + CO + N_2$  混合ガスで還元を行ない、固体カーボンが共存する場合に  $(H_2 + CO)$  組成の変化が鉄鉱石還元にどのような影響をあたえるかを調べた。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

実験装置は前報と同じ装置を使用した。本実験では実験温度が高いため Fig. 1 に示すように反応管はアルミナ管を使い、試料は内径 20 mm、高さ 30 mm で底部に多数の細孔をもつ黒鉛製ルツボに入れ、還元ガスが全部細孔を通り試料層を通過するようにした。

2.2 方法

鉱石は前報と同じアフリカ産ヘマタイトを用い、固体カーボンとして黒鉛ルツボおよびコークスを用いた。コークスは製鉄用コークスを  $2.8 \sim 1.0$  mm に粉砕し乾燥したものを鉱石 4 g に対し 1 g の割合で混合して実験に使用した。

本実験においては固体還元剤が加えられているので昇温速度を一定にすることが必要で、 $N_2$  を通じながら毎分  $20^{\circ}C$  で昇温し、実験温度に達してから 5 min 間保持後  $N_2$  を還元ガスに切替え還元を開始した。還元ガス

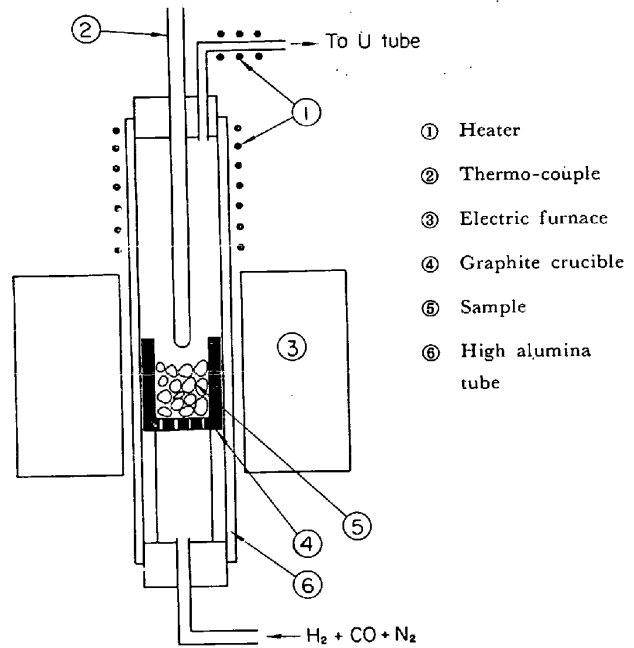


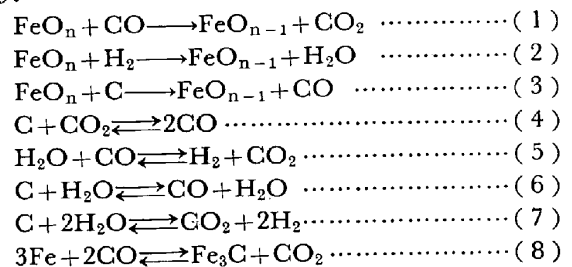
Fig. 1. Reduction apparatus.

流量  $300 \text{ ml/min}$  とし  $90 \text{ min}$  間還元を行ない、この間  $10 \text{ min}$  ごとに  $H_2O$  および  $CO_2$  の定量を行ない同時にガスメーターによりガスの流入、流出量を測定した。

2.3 条件および計算

還元ガス組成は  $N_2$  50% 一定とし、 $H_2$  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  $900, 1000, 1100, 1200^{\circ}C$  で還元を行なった。

つぎに炉内における反応を列挙すると次のものが考えられる。



これらの反応の前後における各ガスの物質収支から還元により奪われた  $O_2$  量  $W$  を計算すると次式で示される。

$$W = (\Delta CO_2 + \Delta H_2O + \Delta V) \times 16/22.4 \dots\dots\dots (9)$$

ただし、 $\Delta CO_2, \Delta H_2O = CO_2, H_2O$  容積変化量

$\Delta V =$  還元ガス容積変化量

ゆえに鉱石中の全酸素量を  $W_0$  とすると還元率  $R$  は次式であらわされる。

$$R = W/W_0 \times 100(\%) \dots\dots\dots (10)$$

なお上式により求めた還元率と、化学分析より求めた還元率は 3% 以内で一致した。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に還元曲線の 1 例として (a)  $CO$  50%,  $N_2$  50%, および (b)  $CO$  40%,  $H_2$  10%,  $N_2$  50% の場合を示す。

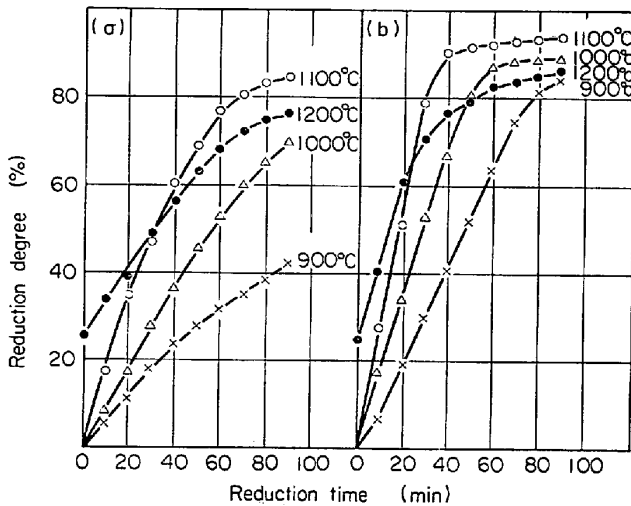


Fig. 2. Reduction curves of iron ores by using CO 50%+N<sub>2</sub> 50% (a), and CO 40%+H<sub>2</sub> 10%+N<sub>2</sub> 50% (b).

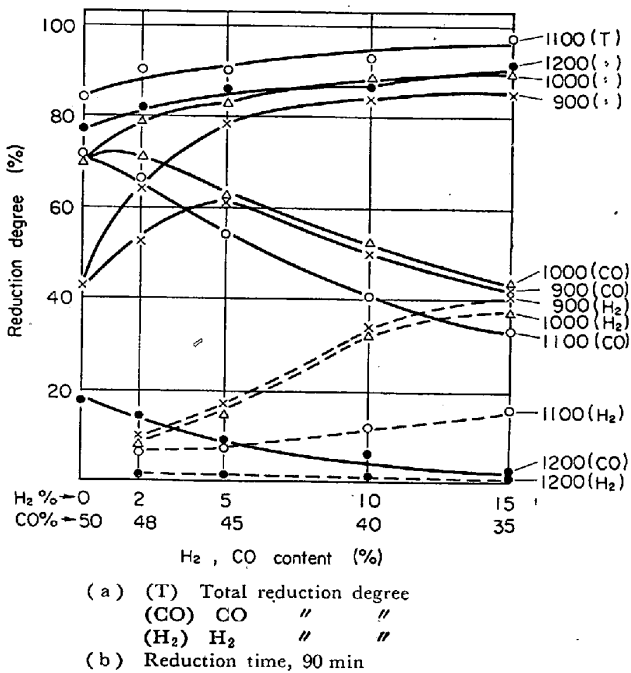


Fig. 3. Effect of H<sub>2</sub> contents on the reduction degree.

(a), (b) を比較すると明らかに還元ガスに H<sub>2</sub> が混合されると CO 単味の場合に比較して同一還元時間における還元率は向上しており、すなわち還元速度が大きくなるのがわかり、しかも還元温度が低いほど H<sub>2</sub> 混合の効果が大きくあらわれることがわかる。

Fig. 3 に 90 min 還元時における還元ガス中の H<sub>2</sub> および CO 濃度と、全還元率、H<sub>2</sub> および CO による各還元率との関係を図示した。H<sub>2</sub> による還元率はその濃度とともに大きくなっている。しかしながら還元温度が高くなると H<sub>2</sub> 濃度に関係なく低くなっている。この傾向は CO による還元率の場合も同様であった。ただ 900°C、1000°C の場合に H<sub>2</sub> 2~5% 添加時に最大値を得たがこれは低温で還元を行なった場合と同じ理由によるもの

と考えられる。

全還元率は 900°C の場合 H<sub>2</sub> 添加の効果が非常に大きい還元温度が高くなるにしたがいその効果が小さくなっている、すなわち CO 50%, N<sub>2</sub> 50% の場合と、H<sub>2</sub> 10%, CO 40%, N<sub>2</sub> 50% で還元を行なった場合の還元率を各温度について比較すると、900°C で 2.0 倍、1000°C で 1.3 倍、1100°C 以上で 1.12 倍であった。これは高温になつても H<sub>2</sub> 添加は還元速度を大きくするが、CO による還元速度も大きくなり、しかも 90 min 還元時においては各還元過程は終期に近づき還元率はおおのについてほぼ一定値を示すのでその効果が小さくあらわれると考えられるが、その場合でも還元率を 10% 程度向上させる効果がみとめられた。

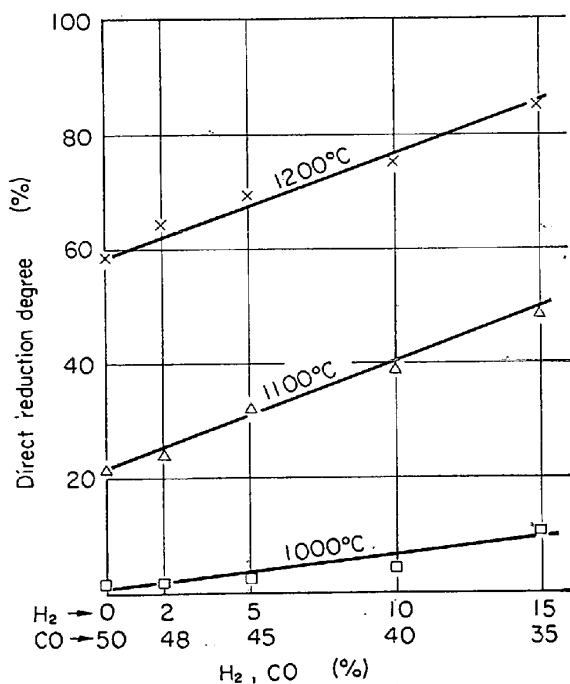
つぎに全還元率は還元温度が高くなるにつれて高くなる傾向を示すが、1100°C で最高値を示し、1200°C になるとかえって低くなる。この理由として 1200°C になると鉱石の軟化がはじまると考えられ、還元された鉄の溶着、あるいは未還元 FeO と SiO<sub>2</sub> とからフアイライトが生成されることによりガスによる還元の進行が抑制されるためと考えられる。

次に鉱石と固体還元剤間の直接還元は 900°C 以下の温度からおこるといふ報告も数多くあるが、これらはデポジットカーボンと鉱石、あるいは微細な粒子間の反応の場合であつて、われわれの実験では 1200°C ではじめてみとめられ、還元ガスの流通を開始するまでに約 25% 還元されていた。この温度は鉱石の軟化が開始される温度に相当し、軟化した鉱石とカーボンとの接触がよくなり還元がおこなわれるようになる。直接還元として表示されるものは他に還元により生成した CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O と C とが反応するカーボンソリューションによるものがあり、これらは (1)+(4)、あるいは (2)+(6) により示される。これらの反応は 1000°C からみとめられた。Fig. 4 に H<sub>2</sub> 濃度と直接還元率との関係を図示した。これによると各温度において H<sub>2</sub> 濃度と直接還元率とは比例関係をもっており H<sub>2</sub> 濃度の増加とともに直接還元率も増加している。これは H<sub>2</sub> 増加により全還元率が大きくなり生成した H<sub>2</sub>O が C と反応する (2)+(6) で表示される直接還元が増加するためと考えられる。

還元利用率について、還元ガスが還元にどの程度利用されたかを知ることは還元ガスの有効な利用を行なつたり、あるいは炉内反応に関連して重要と思われるので検討してみた。還元利用率の算出は全還元ガス量に対する還元で使用された還元ガス量の比であらわされ、還元開始より 0~10 min、20~30 min、80~90 min 間における各利用率および平均利用率と、H<sub>2</sub> 濃度との関係を Fig. 5 に図示した。

(c), (b) において 900°C では H<sub>2</sub> 濃度が高くなつても利用率は変わらないが 1000°C 以上では H<sub>2</sub> 5% 添加した場合が最高値を示し、それ以上 H<sub>2</sub> 濃度を高くしても利用率の増加はみられなかつた。(a) によると 90 min 経過すると還元はほとんど進行せず、900°C の場合に若干進行しているのみである。以上のように 900°C をのぞいて還元の初期に高い利用率をしめしているのは、実験の性質上当然と考えられる。

(d) の平均利用率をみると CO 単味にくらべ H<sub>2</sub> が加



(a) Reduction time, 90 min

Fig. 4. Relation between H<sub>2</sub> contents and the direct reduction degree.

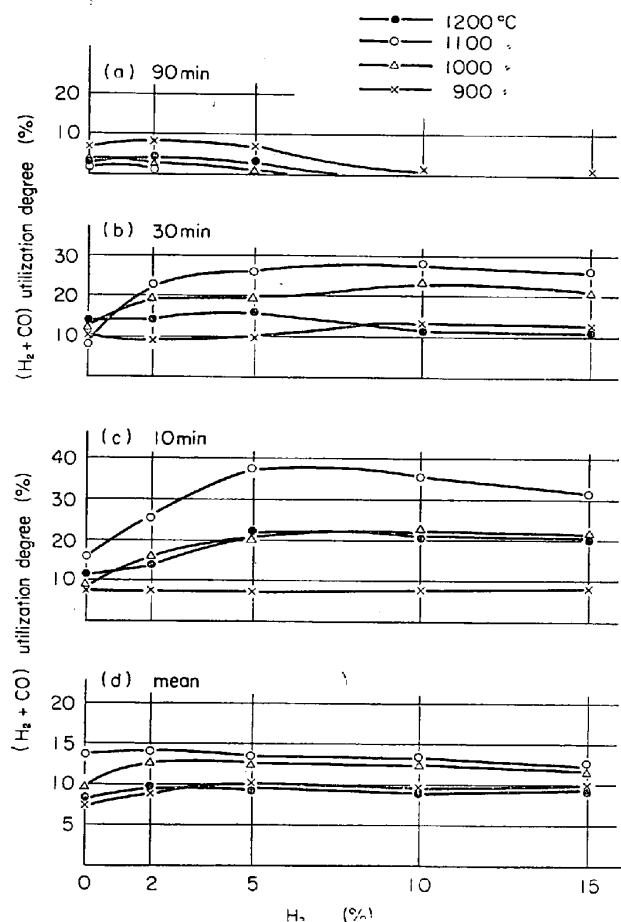


Fig. 5. Relation between H<sub>2</sub> contents and the utilization degree of the reduction.

わると増加しているが、H<sub>2</sub> 5% で最大となりそれ以上添加しても増加はみられず、H<sub>2</sub> 5% 添加が最も有効と考えられる。

#### 4. 結 言

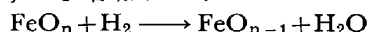
アフリカ赤鉄鉱とコークスとを共存させて H<sub>2</sub>O+CO+N<sub>2</sub> 混合ガスで 900~1200°C 間の温度で還元を行ない次のような結果をえた。

1) H<sub>2</sub> の添加は還元速度を大きくし、90 min 還元後の還元率も H<sub>2</sub> 濃度増加とともに大となる。H<sub>2</sub> 添加の効果は還元温度が低いほど大きく、高温になるにしたがいその効果は小さくなる。

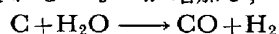
2) 固体カーボンと鉱石間の直接還元は 1200°C から開始された。

3) 鉱石の軟化点以上の還元温度では還元率は低くなった。

4) 直接還元率が H<sub>2</sub> 濃度増加に比例して大きくなることは、H<sub>2</sub> 添加により



で示される H<sub>2</sub>O が増加し、その結果



が増加して、見掛上、直接還元率が増加するものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 八木, 桑野, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1367
- 2) 中谷, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 689
- 3) K. K. SHKODIN: Stal, Feb. (1963), p. 85
- 4) 国井, 他: 鉄と鋼, 47 (1961) 10, p. 1264

#### 一 討 論

[質問] 茨城大 相馬胤男

ガスを N<sub>2</sub> より還元ガスに切替えたときの切替えてから試料に到達する時間ほどの位か。

[回答]

予備テストによれば 4 min 強で、試料に到達するので N<sub>2</sub> を還元ガスに切替えてから 5 min 後を実験開始時間とした。

[質問] 川鉄千葉 福武剛

実験後の試料について、分析、重量減などにより測定を行なつたか。

またその時ガスからの計算値との間の誤差ほどの位か。

[回答]

還元後の試料について化学分析を行ない還元率をもとめ、廃ガスからの計算値と比較した。その結果大体 3% 以内で一致していた。

1 例として還元温度 900°C, H<sub>2</sub> 10%, CO 40%, N<sub>2</sub> 50% の場合の結果を比較してみると次のようになった。

ガスからの計算値	還元率	84.2%
化学分析よりの値	"	81.8%