

.....  
**論 文**  
 .....

## 低温予備還元による被還元性の向上\*

相 馬 胤 和\*\*

### Improvement of Reducibility by Pre-reduction in Low Temperature

Tanekazu SŌMA

**Synopsis:**

Self-fluxing sinter, basic pellet and acidic pellet were pre-reduced at low temperatures (500, 600 or 700°C) for several minutes, then heated quickly and reduced again at a high temperature (900°C). The gas utilization coefficient at the same reduction degree was increased by the pre-reduction. This effect was the largest in the case that the pre-reduction temperature was 600°C and the pre-reduction degree was 11%.

Using the parallel model with 3 interface reductions, reaction rate constants for wustite, magnetite and hematite reduction were calculated from these experimental data by electronic computer. The reaction rate constant on the reduction from magnetite to wustite,  $K_{ma}$  and that from hematite to magnetite,  $K_{he}$  were increased by pre-reduction at low temperature, but that from wustite to iron,  $K_{wu}$  was remained unchanged. In the case of sinter,  $K_{ma}$  and  $K_{he}$  were increased about 3 times on the pre-reduction at 600°C, and about 2 times at 500°C and 700°C.

This effect may be considered with the calculation of countercurrent reduction of descending ore bed.

(Received Aug. 4, 1970)

### 1. 結 言

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ ,  $FeO \rightarrow Fe$  の三界面並列反応モデル<sup>1)</sup>を使つて、500°C より 900°C までの各温度における反応速度係数を実験値より計算し、その値を使つて 500~900°C の直線温度勾配をもつ下降層の向流還元について計算すると<sup>2)</sup>、計算値は実測値よりかなり低い値を示し、実験上種々考えられる誤差よりはかなり大きな差を生ずる。

Fig. 1 にマルコナペレットを 500~900°C の各温度で還元したときのガス利用率曲線を示す<sup>3)</sup>。900°C においては還元率 40% 付近で折れ曲がり、ウスタイト還元に移っているのがわかる。しかし 600°C においては還元率 15% 付近からウスタイト還元に移っている。900°C におけるマルコナペレットの  $Fe_2O_3$  より  $FeO$  段階まで還元する還元率は 29.4% であるが、固定層のため層方向にトポケミカルに反応が進み、平衡においては層全体のガス利用率曲線は平衡階段を示す<sup>3)</sup>。平衡階段ではガス利用率が  $Fe_2O_3$  還元による 100% から、ウスタイト還元のための 37.5% に移る点は還元率 47% であるが、

この実験では試料重量が 50 g なので平衡に達せず、還元率約 40% のところにガス利用率曲線の折点がある。

しかるに 600°C では還元率が約 15% の付近に折点が見られる。そこで三界面並列反応モデルを使つて計算すると、 $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  の高級酸化物を  $FeO$  に還元するさいには、還元されるべき酸素量の一部(約40%)しか還元されず、残りは  $FeO$  より  $Fe$  への還元のさいに同時に還元されるとして計算しないと実測値に合わない<sup>2)</sup>。

そのような状態から高温還元に移ると、残された高級酸化物の  $FeO$  の還元が急激に進行するのではないかと考えられる。焼結鉱の還元<sup>3)</sup>についてはペレットほど明りようではないが、やはり同様の傾向がある。そこで焼結鉱およびペレットを低温において予備還元し、それを高温で再び還元する二段還元実験を行ない、あわせて電子計算機により各段階の反応速度係数の計算を行なつた。

\* 昭和45年4月本会講演大会にて発表

昭和45年8月4日受付

\*\* 茨城大学工学部 工博

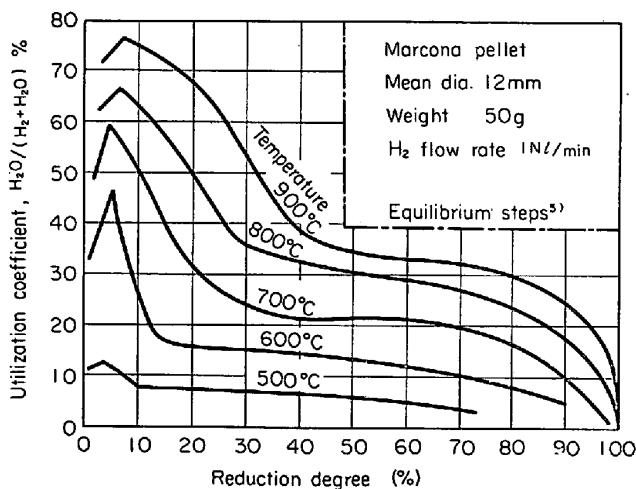


Fig. 1. Effect of temperature on the curve of utilization coefficient.

2. 実験装置および方法

実験に使用した装置を Fig. 2 に示す, 還元ガスには H<sub>2</sub> を使用し, ボンベからフロート調節器により流量を調節した. この調節器は一度調節すると実験中ほとんど流量変化がないため, 実験後期には始めと終わりの各 1 回, 定点を通過するさいのインパルスを手動で記録計に送って記録し, その平均流量を入口ガス流量として計算に供した.

水素中には少量の酸素が含まれるので, 水素をアルミナ球を充填した 900°C の反応管を通して, O<sub>2</sub> を H<sub>2</sub>O に反応させ, シリカゲルで脱水して還元ガスとした.

この還元ガスを還元炉に導き, 反応の終わった H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O 混合ガスをシリカゲルで脱湿し, H<sub>2</sub> のみを出口

ガスメーターで測定した. したがって還元炉前後の H<sub>2</sub> 流量の差が還元により生成した H<sub>2</sub>O 流量を表わし, それより還元率を計算した.

三界面反応モデルによる反応速度係数の計算には, 初期のガス利用率と還元率 60 %付近で FeO 還元に移行したときのガス利用率を使用した. そこで還元初期のガス利用率を正確に決定する必要がある. 前の実験<sup>5)</sup>では N<sub>2</sub> より H<sub>2</sub> に置換するのに 30sec くらい時間がかかり, 還元初期におけるガス利用率が正確にはわからなかった (たとえば Fig. 1 では N<sub>2</sub> の補正がしてないので最初 of ガス利用率は低い). この時間は入口ガスメーターから還元炉を通して脱水するまでの装置の全内容積 (従来は約 0.5 l) とガス流量 (1 l) の比により決まり, また流れの様式がピストンフローか混合流れかの差から置換の様相が違ってくる.

そこで実験中期より Fig. 2 に示すように入口流量計より出口シリカゲル脱湿器<sup>9)</sup>までの容積を縮小し約 100 cc にすることができ, かつパイプを細くして流れがピストンフローになるようにして, タイムラグを約 5 sec とすることができた.

ガスメーターの指針は従来時間ごとに直読していて, 測定に 2 人を要したが, 無人化を考え, ガスメーターを従来の 1 回転 10 l より 1 回転 1 l に変え, 指針の通るところ 1 カ所に光をあて, 反射光をフォトトランジスターで検出して, パルスを入力, 出口メーター別々に 2 ペンレコーダーに記録し, メーターの針の通過時間を 1 l ごとに測定した. そのパルス間を 1 l のガスが均等に流れたとして電子計算機によりガス利用率, 還元率を計算

し, ガス利用率曲線をプロッターにより自己記録させるようにした.

試料としては自溶性焼結鉄, 塩基性ペレットおよび酸性ペレットを使用した. その分析値を Table 1 に示す. ペレットは学振 54 委員会の共同研究資料 (神戸製鋼製) である.

実験は試料重量 50 g, H<sub>2</sub> 流量 1 Nl/min とした. まず 500, 600, 700°C の低温にて還元率 5~50 % まで予備還元を行ない, H<sub>2</sub> を止めて急速に 900°C まで温度を上昇させ, 再び H<sub>2</sub> を流して還元を行なつた.

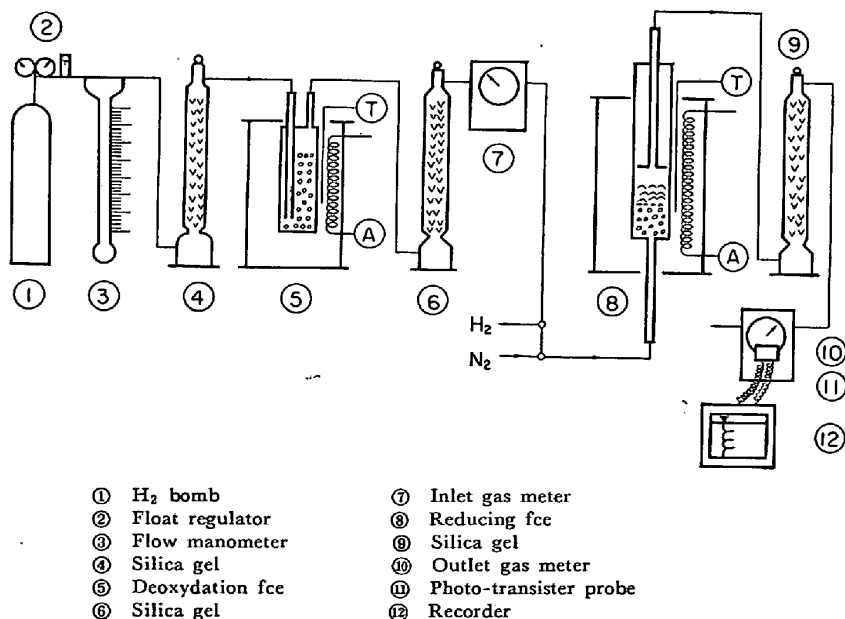


Fig. 2. Experimental apparatus.

Table 1. Chemical analysis.

	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T. O*
Self-fluxing sinter	55.9	8.91	5.20	11.41		22.80
Basic pellet	62.55	1.08	3.66	4.94	1.19	26.76
Acidic pellet	65.14	0.89	3.67	0.59	1.10	27.89

\* Oxygen combined with Fe.

Table 2. Effect of pre-reduction temperature (Self-fluxing sinter).

Reaction rate constant (g/cm <sup>2</sup> /min) at 900°C				
Pre-reduction Temperature	$K_{wu}$	$K_{ma}$	$K_{he}^*$	Improved ratio**
500°C	0.102	0.034	0.020	1.85
600°C	0.127	0.051	0.031	2.8
700°C	0.110	0.032	0.019	1.76
Without pre-reduction	0.110	0.018	0.011	

\*  $K_{he}=0.6 \times K_{ma}$

\*\*  $K_{ma}$  (With pre-reduction)/ $K_{ma}$  (without pre-reduction)

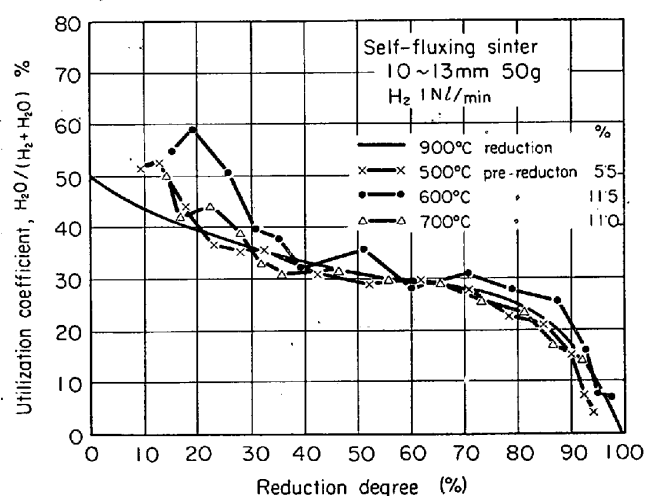


Fig. 3. Effect of pre-reduction temperature.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 予備還元温度の影響

自溶性焼結鉱 (10~13 mm) を H<sub>2</sub> 1 Nl/min にて、500, 600, 700°C にてそれぞれ 30, 15, 8 min 還元を行ない、還元率はそれぞれ 5.5, 11.5, 11 % となった。その後 H<sub>2</sub> を止め急速に 900°C まで升温し (所要時間 20~15 min), 再び H<sub>2</sub> 1 Nl/min にて還元を続行した。そのさいの 900°C 還元でのガス利用率曲線を Fig. 3 に示す。予備還元せずに始めから 900°C で還元したときのガス利用率曲線を同時に示す。

600°C 予備還元後 900°C でのガス利用率曲線は予備還元なしのものに比べ、還元率 40 % まではかなりよいが、40 % 以上ではわずかによいがほとんど変わらない。700, 500°C 予備還元のものも 600°C のものより劣るが、還元率 40 % まではよく、それ以上は同一である。

三界面並列反応モデルにより、Fig. 3 の高温還元初期のガス利用率と還元率 60 % におけるガス利用率を使用し三界面の反応速度係数を計算した結果を Table 2 に示す。

このさい Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の反応速度係数  $K_{he}$ 、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO の反応速度係数  $K_{ma}$  は焼結鉱においては経験的に  $K_{he}=0.6 \times K_{ma}$  として解析を行なつたり。

$K_{he}$ 、 $K_{ma}$  は予備還元により増大し、予備還元温度 600°C では約 3 倍、500°C と 700°C では約 2 倍となった。FeO→Fe の反応速度係数  $K_{wu}$  は予備還元によりほとんど影響がなかつた。

#### 3.2 予備還元率の影響

予備還元効果の一番大きな 600°C について塩基性ペレットを使用し、予備還元温度 600°C にてそれぞれ 4, 11, 16, 20, 36, 60 min 還元を行ない、還元率はそれぞれ 4, 11, 15, 19, 22, 46 % となった。それを 900°C に升温し再び H<sub>2</sub> 1 Nl/min で還元したときのガス利用率曲線を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 において、予備還元なしに 900°C で還元したものは、還元率 0 % における初期のガス利用率は 55 %

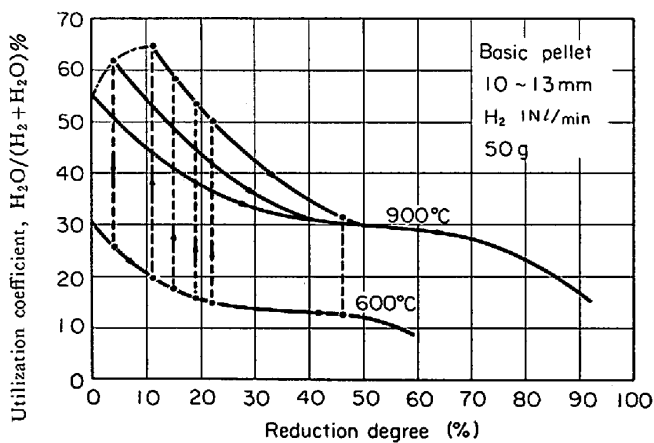


Fig. 4. Effect of pre-reduction degree (600°C).

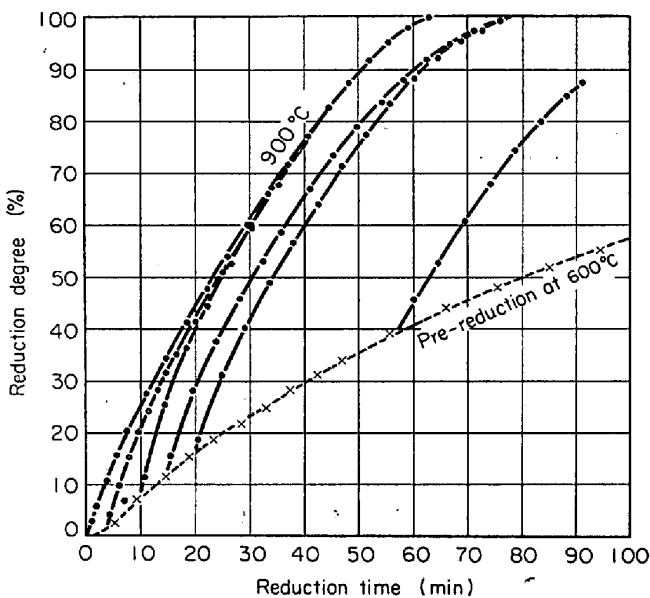


Fig. 5. Reduction curve of 2 steps reduction.

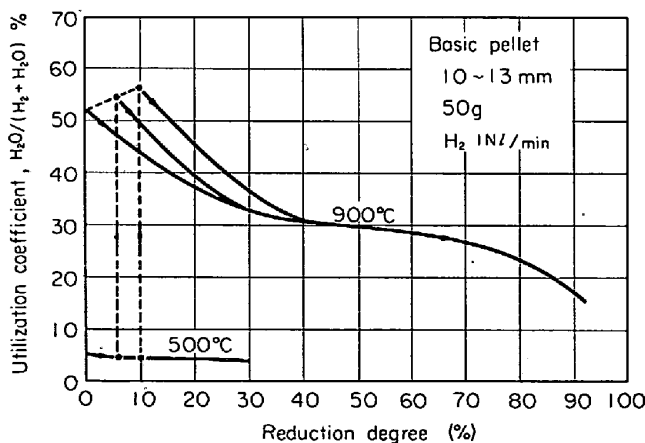


Fig. 6. Effect of pre-reduction degree (500°C).

であり、還元率が増加するにしたがつて下側の実線にそい徐々に低下する。ところが予備還元率 4% のものは、600°C にて初期のガス利用率が 30% から予備還元率 4

% にて 25% に低下するが、900°C に昇温して再び還元すると、破線にそつて上昇し、はじめから 900°C で還元し、還元率が 4% となつたときのガス利用率 50% よりかなり高く 62% となり、還元が進むにしたがい常に予備還元なしのものより高いガス利用率を示す中央の実線にそつて低下し、還元率 40% 以上になると、予備還元なしのガス利用率曲線と一致する。

予備還元 11% のものは、4% のものよりさらにガス利用率が高く、還元率 11% にて 65% となり、上側の実線にそつて低下する。しかし予備還元率が 11% 以上の 15, 19, 22, 46% のものは予備還元直後の 900°C でのガス利用率は予備還元 11% で 900°C 還元したものと同一還元率で同一ガス利用率を示す。すなわち 11% の実線 (上側) と一致する。

したがつて、600°C で予備還元を行なつた後、900°C で還元を行なうと、予備還元率 11% までは鎖線にそつてガス利用率が向上するが、それ以上予備還元をしても、ガス利用率はそれ以上向上しない。

このときの時間—還元率曲線を Fig. 5 に示す。これよりわかるように予備還元率 11% までは最終還元時間 (昇温時間を除く) に影響はないが、それ以上ではおそくなつている。

予備還元温度 500°C, 700°C についてのガス利用率曲線を Fig. 6, Fig. 7 に示す。500°C でも同様に予備還元率 11% まではガス利用率の向上がみられるが、その向上率は 600°C より低い。しかし 700°C の場合は全然向上していない。

これら 11% 予備還元したものにつき焼結鉄と同様に各界面の反応速度係数を計算し、Table 3 に示す。ペレットなので  $K_{he} = K_{ma}$  として解析したが、600°C では約 3 倍、500°C で約 2 倍、700°C で 1 倍であつた。 $K_{wu}$  にはいずれの場合にも変化がなかつた。

### 3.3 塩基度の影響

以上の実験では自溶性焼結鉄と塩基性ペレットを使用したがつ、酸性のものも同様の現象が起こるかを確認するため酸性ペレットについて、600°C 予備還元の実験を行なつた。その結果を Fig. 8 に示す。図より向上率はやや低いようであるが、やはり 11% までは向上し、酸性、塩基性にかかわらずこの現象の存在することがわかつた。

### 3.4 向流還元速度の計算への応用

前報<sup>2)</sup>において報告した、900~300°C 直線温度勾配における向流還元にて、自溶性焼結鉄 2~4 mm の 350 g の層に対し、 $H_2$  流量 0.9, 0.9, 3.6 l/min に対し鉄石降下速度をそれぞれ 2.8, 11.1, 11.1 g/min にし

Table 3. Effect of pre-reduction temperature (Basic pellet).

Reaction rate constant (g/cm <sup>2</sup> min) at 900°C			
Pre-reduction temperature	$K_{wu}$	$K_{ma} = K_{he}$	Improved ratio*
500°C	0.08	0.022	1.5
600°C	0.085	0.043	2.84
700°C	0.08	0.015	1
Without pre-reduction	0.08	0.015	

\*  $K_{ma}$  (with pre-reduction)/ $K_{ma}$  (without pre-reduction)

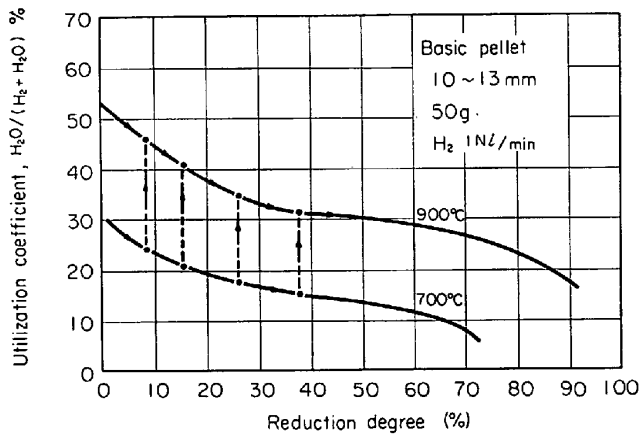


Fig. 7. Effect of pre-reduction degree (700°C).

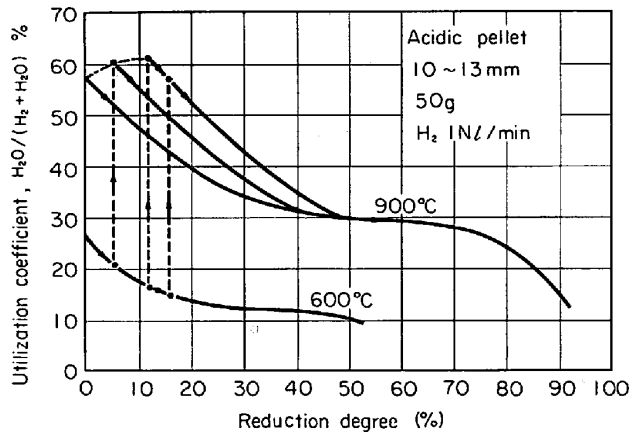


Fig. 8. Effect of pre-reduction degree (Acidic pellet).

て実験を行なった結果、降下鉱石中の還元さるべき酸素量とガスの還元しうる酸素量の比は 1, 4, 1 となった。そのときの定常ガス利用率と、定常還元率を両軸にとつたのが Fig. 9 である。

それに対し向流還元の計算は 300~500°C ではほとんど還元が進まぬとして、500~900°C で計算を行ない、900°C での還元の反応速度係数は実測から  $K_{wu}=0.11$ ,  $K_{ma}=0.0183$ ,  $K_{he}=0.011$  g/cm<sup>2</sup> min, 活性化エネル

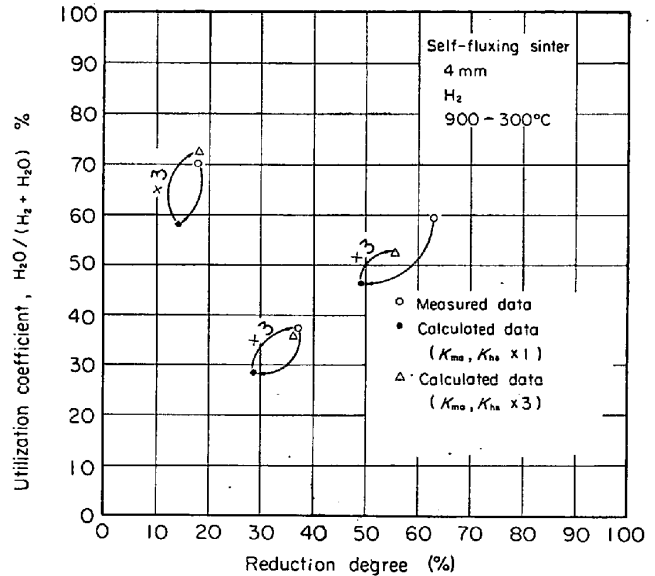


Fig. 9. Comparison between calculated and measured data on the countercurrent reduction.

ギーも実測から  $K_{wu}$  に対し 10 500 cal/mol,  $K_{ma}$ ,  $K_{he}$  に対しては 900°C と 6°C とのあいだの平均活性化エネルギーが 4 200-12 (t-900) cal/mol として計算を行なった結果が実測より遠いと報告したが<sup>2)</sup>, 計算を簡単にするため全温度範囲で  $K_{ma}$ ,  $K_{he}$  を 3 倍として試算した結果 Fig. 9 に示すようになりに実測値に近づいた。

この場合、温度上昇により反応がどう進むかは単純ではないが、低温で予備還元された鉱石が高温で急速に反応が進むので、高温での反応速度が向流還元の主要な律速因子となっていることを示すであろう。この計算は向流還元計算の一つの補正值を与える。

#### 4. 結 言

500~700°C の低温で予備還元を 11 % 程度行なうと、900°C の高温になつてから、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$  の両段階の反応速度係数  $K_{he}$ ,  $K_{ma}$  は増大し、600°C

予備還元については約3倍となつた。

このことは向流還元の計算をする場合に考慮する必要がある。

本研究を行なうにあたり実験を担当していただいた福田道男, 赤沼増美, 加賀山実の諸氏に感謝するものである。

#### 文 献

- 1) 相馬: 鉄と鋼 54 (1968), p. 1431
- 2) 相馬: 日本鉄鋼協会 76 回講演概要集 (1968), S 59
- 3) 相馬: 鉄と鋼 54 (1968), p. 296
- 4) 相馬: 茨城大学工学部研究集報 14(1967), p. 145
- 5) 相馬: 鉄と鋼 51 (1965), p. 1753

#### 討 論

【質問】 資料科学研究所 長谷川熊彦

ヘマタイト, マグネタイト, ウスタイトの階級において  $K_{he}$ ,  $K_{me}$ ,  $K_w$  を実験的に曲線によつて説明されているが, 顕微鏡下にて実態を確かめられたかどうか。

【回答】 ヘマタイト, マグネタイト, ウスタイトといっているが,  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ ,  $FeO \rightarrow Fe$  の各還元段階の意味で使つており顕微鏡で確かめたわけではない。本論文ではできるだけそれらの鉱物名を使うのをさけた。

【質問】 名大工 鞭 巖

概要集図1で還元率が11%以上になると, ガス利用率に効果がなくなるという結果がでていますがその理由についてご説明いただきたい。

【回答】 11%以上でも約40%までは効果があるが, 予備還元率11%のもの以上にはならない。理由は顕微鏡では確かめられなかつたが, 部分還元による気孔と関係があるものと考えている。