

## 炭素還元剤による鉄鉱石の熔融還元

月橋 文孝\*・天辰 正義\*<sup>2</sup>・相馬 胤和\*<sup>2</sup>

## Reduction of Molten Iron Ore with Carbon

Fumitaka TSUKIHASHI, Masayoshi AMATATSU, and Tanekazu SŌMA

## Synopsis :

The reduction reaction of iron oxide in molten state at 1 500°C and 1 400°C was investigated. By using an X-ray transmission apparatus, the behaviour of molten iron ore was observed continuously. MBR ore was reduced with graphite crucible or carbon in molten iron at 1 500°C and 1 400°C. In the case of reduction in graphite crucible at 1 500°C, the ore melted down until about 60 sec and the sample formed a flat liquid drop until the degree of reduction reached to 30%. As the reduction degree exceeded 30%, the molten iron oxide was expanded by the evolution of gas bubbles. As the degree of reduction exceeded 60%, drops of metallic iron were formed at the surface of molten iron oxide in contact with the wall of graphite crucible. The time change of reduction rate corresponded to the time change of expansion height of molten iron oxide. The area of interface between the molten iron oxide and graphite was estimated as the sum of the area of bottom and side wall of crucible. In the case of using a crucible, the bottom of which is graphite and side wall of which is alumina, the reduction rate obtained was 0.08 g-Oxygen/cm<sup>2</sup> min.

## 1. 緒 言

鉄鉱石の還元反応に関してはこれまで多くの研究が報告されている。しかしその多くは固体状態の酸化鉄の還元反応についてであり、熔融状態の酸化鉄の還元反応に関する研究は、耐火物の問題など実験上の困難さがあり少ない。熔融状態での還元反応は高炉下部領域での重要な反応であり、メタルとスラグが分離するという点においても注目すべき反応である。

これまでの鉄鉱石の熔融還元反応の研究は、主に低濃度 FeO の領域でのスラグの還元反応や、溶鉄中の炭素による還元反応について行われた<sup>1)~6)</sup>。高濃度 FeO 融体や純 FeO の反応速度に関して研究<sup>7)~13)</sup>が少ないことから、その反応機構および速度が十分に把握されていない。

これまでの研究報告では、グラファイトと熔融酸化鉄との反応状況について十分に明らかになつていなかった。本研究ではX線透視装置を用いることにより、従来、いくつかの研究で報告されているように<sup>14)~17)</sup>炉内の反応状況を直接観察できる特長がある。熔融酸化鉄のグラファイトによる還元を行い、るつぼ径を変えることにより、反応面積の反応速度への影響を調べた。熔融鉄鉱石は還元反応により、多数の気泡を発生し泡立ち現象を示し膨張する。還元鉄、熔融液滴、気泡を含み膨張し

た熔融酸化鉄の間の密度差により、X線透視装置を用いて熔融物の膨張現象を的確にとらえることができ、反応界面積の評価が容易となつた。還元反応による発生ガス量から還元率、反応速度の関係を調べ、反応現象の定性的把握および現象と反応速度との対応関係を追究した。

## 2. 実験装置および方法

## 2.1 試料および還元剤

実験に使用した鉱石は MBR (Mineracoes Brasileiras Reunidas) 鉱であり、Table 1 に化学組成を示す。鉱石の粒度は 2.83~4.00 mm である。

還元剤はグラファイトるつぼのグラファイトおよび銑鉄中の炭素を用いた。グラファイトるつぼは電極用グラファイト棒から切り出して作製した。使用したグラファイトるつぼの内径は 20, 25, 30 mm の3種で、深さはすべて 80 mm である。銑鉄中の炭素により還元を行う場合には、アルミナ製タンマン管内で電解鉄とグラファイト粒を混合して装入し熔融して銑鉄を作り、その中へ

Table 1. Chemical composition of MBR ore (wt%).

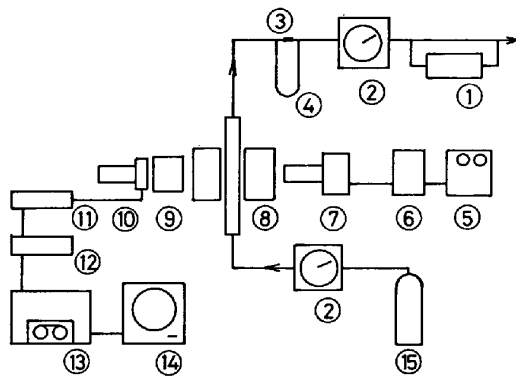
Ore	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	O*
MBR	67.97	0.32	0.60	0.79	0.05	0.03	29.17

O\* : Oxygen in Iron Oxide.

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 10 月 29 日受付 (Received Oct. 29, 1981)

\* 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

\*<sup>2</sup> 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)



1: Infrared gas analyser 2: Gas meter 3: Orifice 4: Manometer 5: Control panel 6: High voltage generator 7: X-ray tube 8: Reactor 9: Image intensifier 10: TV camera 11: Video counter 12: Video timer 13: Video tape recorder 14: Monitor TV 15: N<sub>2</sub> gas cylinder

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

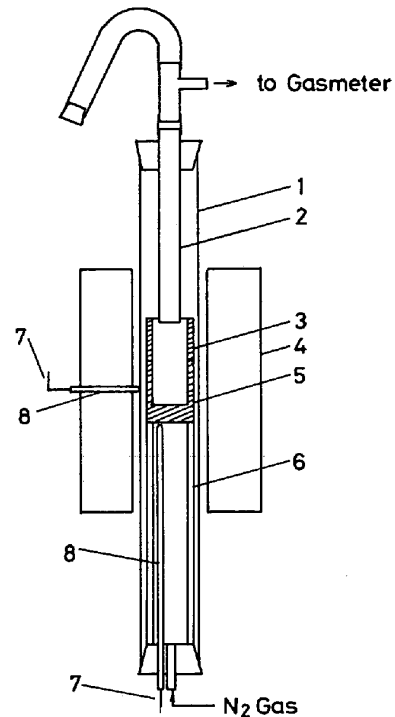
試料の鉱石を投入した。

## 2.2 装置および方法

Fig. 1 に装置全体の概略図を示す。装置は反応部、還元後ガス分析部、およびX線透視装置からなる。電気炉内の反応管内にグラファイトのつぼを置き還元を行い、反応速度の測定と同時にX線透視装置による炉内状況の観察を行った。反応管内を窒素ガスで置換しながら所定の実験温度まで昇温する。実験開始時には反応部温度を所定の実験温度より約 10°C 高く設定し、試料の投入により所定の実験温度になる。試料鉱石を反応管上方より投入し、この時点を実験開始点とする。実験中は、反応管下部より 0.6 Nl/min の窒素ガスを送る。窒素ガスは赤外線ガス分析測定用のキャリアーガスであり、るつぼ内に吹き込まれず、反応に関与しない。還元反応により発生した CO および CO<sub>2</sub> ガスは反応管上方より排出され、オリフィス流量計、積算型乾式ガス流量計を通り、一部のガスは赤外線ガス分析計を通る。その後すべてのガスは系外へ排出される。

還元反応中の試料の挙動の観察のために、X線透視装置を用いた。X線透視装置は日立X線透視装置 DR-125-32 であり、一般の医療用を使用するものである。X線管電圧 90 kV、管電流 3.0 mA で透視を行った。モニターテレビにより連続的に炉内の状況を観察でき、またビデオテープレコーダーに記録できる。透視の視野は 80 mm × 80 mm である。気体の発生を伴う熔融物の膨張によりX線透過方向の密度差が生じるので、1 mm 程度の気泡の発生などの熔融還元挙動は鮮明に観察することができた。

Fig. 2 に反応部の詳細図を示す。SiC 抵抗加熱電気炉内にムライト反応管 (外径 50 mm, 内径 42 mm, 長



1: Mullite tube 2: Mullite tube 3: Graphite tube 4: Electric furnace 5: Graphite crucible 6: Mullite tube 7: Thermocouple 8: Mullite tube

Fig. 2. Schematic cross section of chemical reactor.

さ 1 m) を、X線透視観察を反応部の全方向から行うために回転できるように垂直に保持する。設定温度から ±5°C の範囲を均熱帯とみなし、均熱帯長さは約 100 mm である。この均熱帯内に、外径 40 mm のムライト管上にのせたグラファイトのつぼを設置した。炉温はるつぼ直下および反応管外壁に接するように設置した Pt6%Rh-Pt30%Rh 熱電対で測定し、るつぼ底部の熱電対の温度が所定温度になるように炉体の温度制御を行った。実験温度は 1500°C および 1400°C である。グラファイトのつぼを用いる場合、気泡の発生による熔融試料の飛散を防ぐため、グラファイトのつぼと内径の等しいグラファイトの円筒をるつぼの上に二段重ねて設置した。

実験中は、反応管部入口側の窒素流量、出口側の流量を測定し、赤外線ガス分析計により反応後のガスの CO、CO<sub>2</sub> 組成を連続的に分析した。反応管から分析計までの間の分析時間の遅れは還元率の算出の時に補正した。ガス発生量の時間変化の測定精度を良くするため、発生ガス流量の測定では全発生ガス量を積算型乾式ガスメーターで測り、流量の時間変化の測定にはオリフィス流量計を用い発生ガス量を圧力差として検出し、差圧変換器により電気信号として記録した。圧力差と流量の間には Q

$=k\sqrt{\Delta P}$  の関係があり、圧力差から流量を計算し、積算流量測定による全発生ガス量により補正した。

入口ガス流量と出口ガス流量の差から発生ガス量を求め赤外線ガス分析計の  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  組成分析値より、発生した  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  量を求めた。発生ガス量から還元除去された酸素量を算出し、還元率を求めた。還元速度は、時刻  $t_{i-1}$  から  $t_i$  までの間に還元された酸素量  $\Delta O_{t_i}$  を  $(t_i - t_{i-1})$  で割つたものとした。次式により計算した。

$$Q_{\text{in}, t_i} = Q_{\text{N}_2, t_i}$$

$$Q_{\text{out}, t_i} = Q_{\text{CO}, t_i} + Q_{\text{CO}_2, t_i} + Q_{\text{N}_2, t_i}$$

$$\Delta Q_{t_i} = Q_{\text{in}, t_i} - Q_{\text{out}, t_i}$$

$$\Delta O_{t_i} = \left( \frac{\eta_{t_i} + \eta_{t_i-1}}{2} \right) Q_{\text{out}, t_i} - \Delta Q_{t_i} \cdot 16/22.4$$

$$R_{t_i} = \frac{\sum_{t_i} \Delta O_{t_i}}{W \cdot X} \cdot 100$$

$$\left( \frac{dO}{dt} \right)_{t_i} = \frac{\Delta O_{t_i}}{t_i - t_{i-1}} \cdot 60$$

### 3. 実験結果

#### 3.1 グラファイトるつぼによる溶融還元

内径が 20, 25, 30 mm のグラファイトるつぼを用いて MBR 鉱 10 g の溶融還元を  $1500^\circ\text{C}$  で行つた。1 回目の装入で MBR 鉱 10 g を投下し溶融還元し、完全に還元が終了して還元鉄に浸炭し銑鉄となつた状態で、さらに 10 g の MBR 鉱をその上に投下して 2 回目の溶融還元実験を行つた。

Fig. 3 に 1 回目および 2 回目の装入の還元率の経時変化を示す。るつぼ径が小さくなるほど還元は早く終了する。10 g の MBR 鉱の還元がほぼ終了するまでに 3~4 min を要する。Photo. 1, Photo. 2 に、グラファイトるつぼの内径がそれぞれ 25, 20 mm の場合の X 線透視によるるつぼ内反応部の還元反応挙動の様子を示す。

Photo. 1 (a) は試料投入直後の透視像であり、固体状態にある試料粒子の区別ができ鉱石は溶融していな

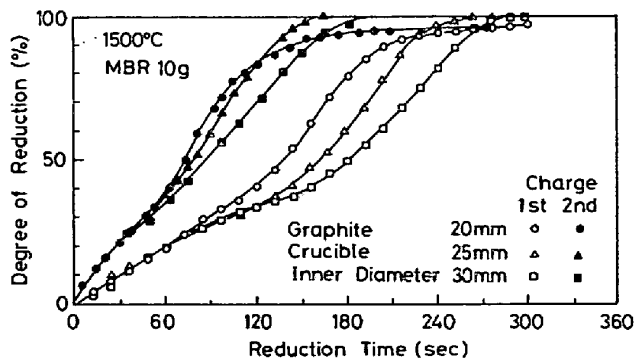


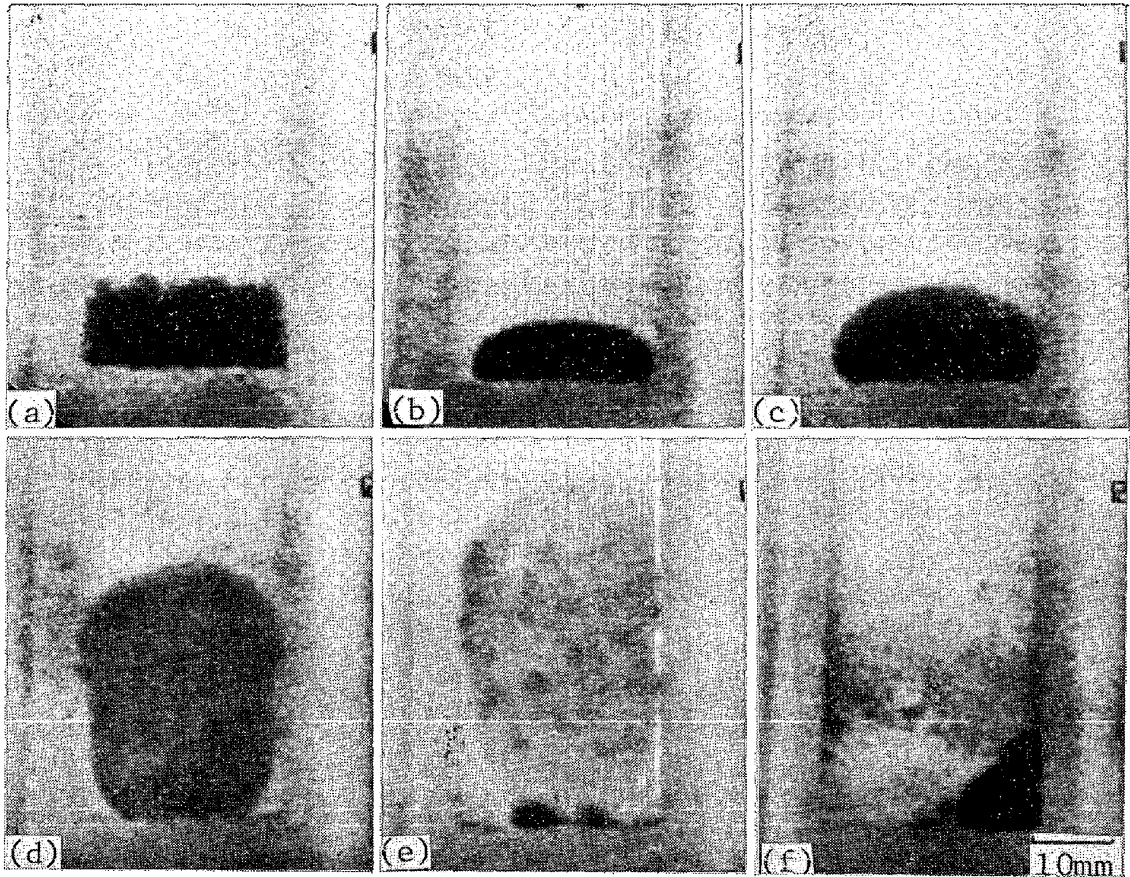
Fig. 3. Reduction degree curve of MBR ore at  $1500^\circ\text{C}$  reduced with graphite.

い。試料投入後約 60 s で鉱石は溶融し、丸く平たい液滴状態となる (Photo. 1(b)). 試料の投入から約 100 s 後、マグネタイト組成からウスタイト組成に変わる還元率が約 30% のところで溶融液滴は全体が膨張を始め、風船状に膨れる (Photo. 1(c)). 溶融酸化鉄の内部に気泡が発生している様子が見られる。反応管を回転し溶融酸化鉄とるつぼ壁との接触状況を立体的に観察した。溶融酸化鉄がグラファイトるつぼの側壁全面と接触し気体を発生し、膨張した溶融酸化鉄が振動することが確認された。CO ガス気泡は、るつぼ底面の溶融酸化物がグラファイトと接触する部分で特に激しく発生していた。さらに、ウスタイト組成となつてからの溶融還元では溶融物全体が風船状に大きく膨れ上がる (Photo. 1(d)). 還元率が約 60% を超えると、膨張した溶融酸化鉄表面上で、グラファイトるつぼ側壁と接触している部分から鉄粒が生成する (Photo. 1(e)). Photo. 1(e) で黒く濃く見える部分が生成した鉄粒である。鉄粒はグラファイトるつぼ側壁を伝わつてるつぼ底部に凝集する。このとき凝集した鉄は浸炭して溶融している。Photo. 1(f) は反応終了時の透視像であり、溶融酸化鉄は見られない。このように溶融還元では、ウスタイト組成段階までの還元反応が静かに進行する過程と、ウスタイト組成から鉄までの CO ガスを激しく発生して溶融酸化鉄が大きく膨張し、反応がおこる過程の二段階になつていることが特徴的である。

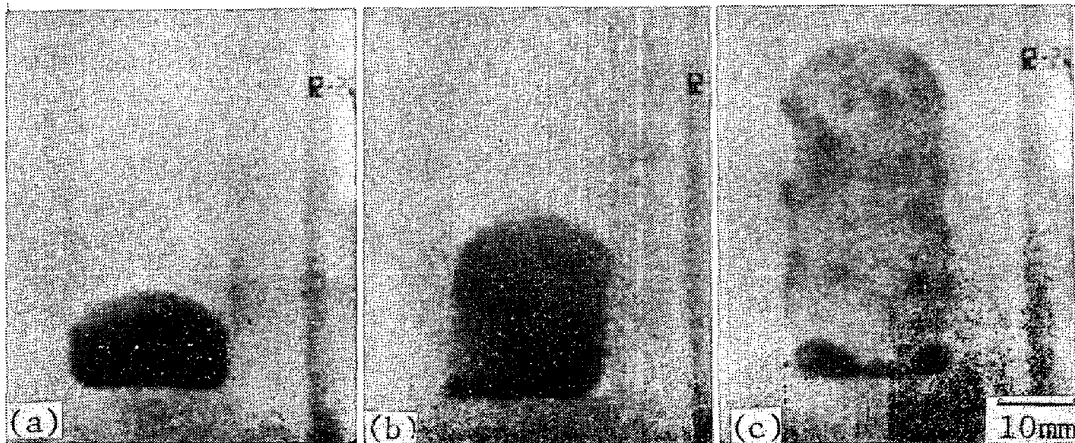
Photo. 2 に示するるつぼ径を 20 mm に小さくした場合でも Photo. 1 に示す内径 25 mm の場合の溶融酸化鉄の挙動と同様に還元は進行する。約 60 s で Photo. 2(a) に示すように液滴状となり、還元率が 30% を超えると膨張をはじめる。Photo. 2(c) に示す様に、還元率が 60% を超えると還元鉄粒の発生が観察された。

るつぼ内径が 30 mm の場合も、還元過程の変化はるつぼ内径が 20, 25 mm の場合と同様であるが、るつぼ内径が大きいため、膨張した溶融酸化鉄の高さは他の場合に比べ低い。反応速度を示す Fig. 3 の曲線の傾きを比較すると、ウスタイト組成になつてからのみかけの還元速度は、るつぼ内径が大きくなるに従つて小さくなつている。このことから膨張によるグラファイト側壁との接触による反応が還元反応の進行に関係しているものと考えられる。

2 回目の試料の装入の場合には、すでに 1 回目の装入により浸炭した溶鉄がるつぼ内に存在しているため、2 回目の装入を行うと試料は溶鉄中ですぐに溶融し反応が始まる。Fig. 3 から明らかに、2 回目の装入では 1 回目の装入に比べて溶融するまでの反応の遅滞がなく、装



(a) 0s,  $R=0\%$ , (b) 90s,  $R=24\%$ , (c) 130s,  $R=37\%$ , (d) 189s,  $R=52\%$ , (e) 201s,  $R=66\%$ , (f) 719s,  $R=100\%$   
 Photo. 1. X-ray transmission image of reduction of MBR ore with graphite crucible at 1500°C. Crucible diameter is 25 mm.

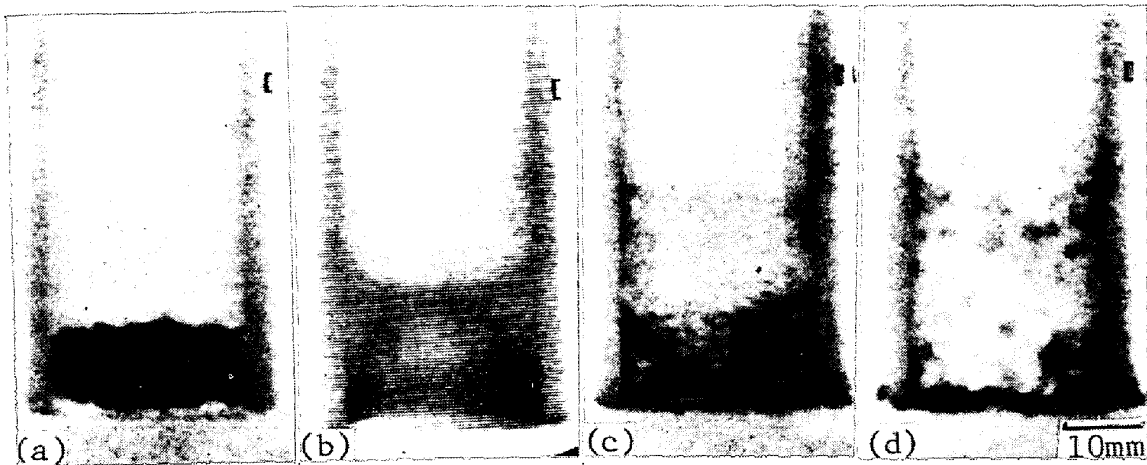


(a) 76s,  $R=28\%$ , (b) 140s,  $R=52\%$ , (c) 180s,  $R=84\%$   
 Photo. 2. X-ray transmission image of reduction of MBR ore with graphite crucible at 1500°C. Crucible diameter is 20 mm.

入直後から溶鉄中の炭素との還元反応も伴って反応は急速に進行する。しかし、ウスタイト組成となつてからの還元速度は1回目の装入と2回目の装入ではほぼ同じである。X線透視観察によると、熔融後の反応状況は1回目の装入の場合とほぼ同様であり、ウスタイト組成から膨張が始まり激しく沸騰現象がおこる。

### 3.2 グラファイトるつぼ底面での反応

グラファイトるつぼ内での反応部分の検討を行うために、グラファイトるつぼの底部のみで還元反応を行った。内径 30 mm のグラファイトるつぼ内に、外径 30 mm、内径 24 mm、長さ 100 mm の高純度アルミナ管を挿入して、るつぼの側面はアルミナ、底面のみがグラファイトであるるつぼを用いた。1500°C で MBR 鉄 10 g の還元を行った。Fig. 4 は還元曲線を示す。側面が



(a) 68 s,  $R=8\%$ , (b) 140 s,  $R=20\%$ , (c) 305 s,  $R=50\%$ , (d) 370 s,  $R=74\%$   
 Photo. 3. X-ray transmission image of reduction of MBR ore at 1500°C.  
 Bottom of crucible is graphite and side wall is alumina.

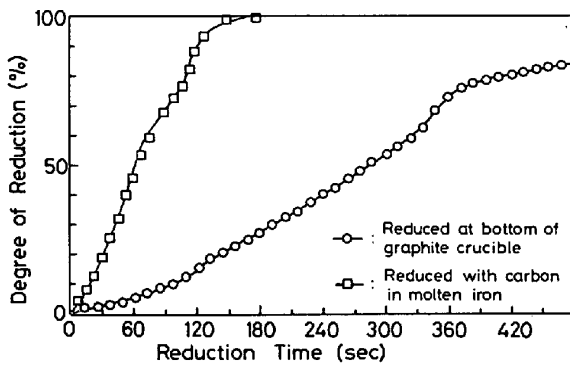


Fig. 4. Reduction degree curve of MBR ore at 1500°C.

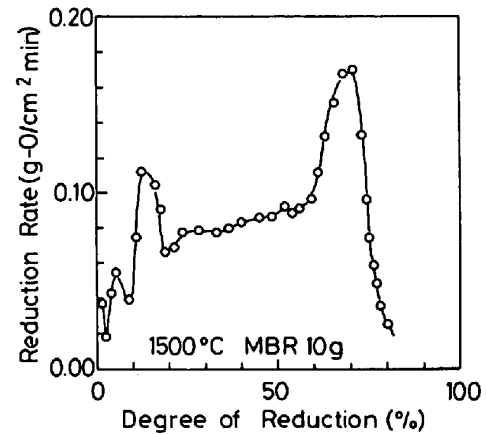


Fig. 5. Relation between reduction rate and degree of reduction. Ore was reduced at bottom of graphite crucible.

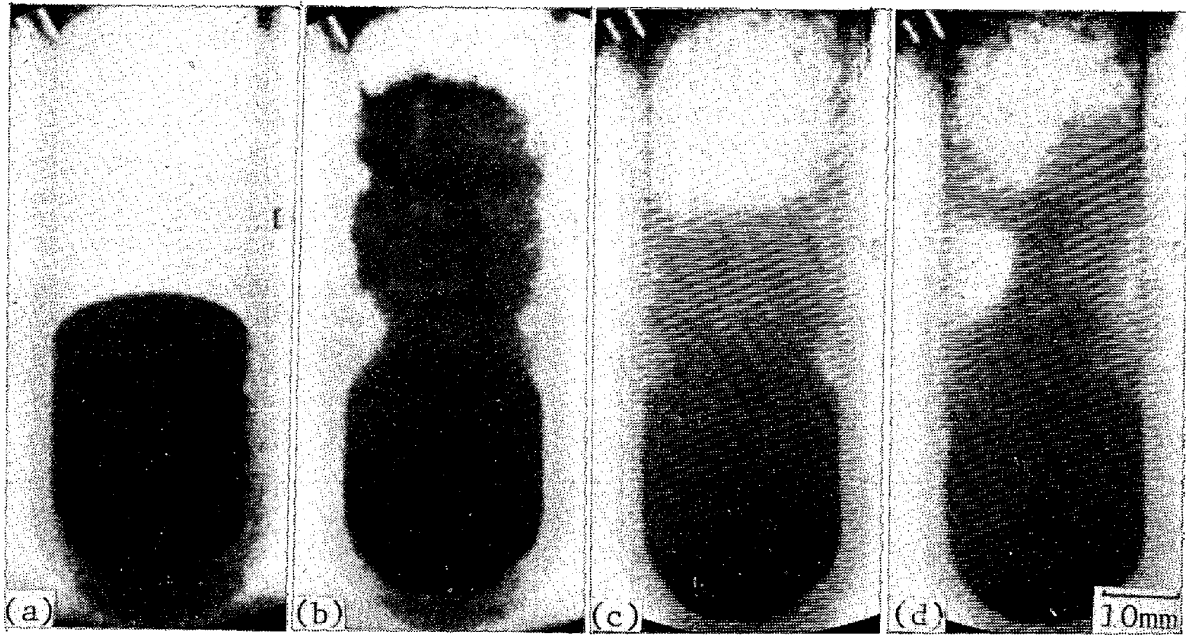
グラファイトの場合に比べ、還元速度は小さくなっている。Photo. 3 はX線透視像を示す。試料の投入後、約30sで試料の底部から溶融が始まり、発生するガスにより試料全体が浮き上がり上下動をする(Photo. 3(a))。全体が溶融した後はアルミナ管壁に溶融酸化鉄が付着し、底部のグラファイトと反応して発生したCOガスにより溶融酸化鉄は膜状となり膨張し、膨張、収縮を繰り返す(Photo. 3(b))。還元率が約50%に達すると、溶融酸化鉄が吹き上げられると同時に生成した鉄粒も流動する様子が観察される(Photo. 3(c))。還元が終わりに近づくと鉄粒は下部に凝集する(Photo. 3(d))。還元率が30%から54%までの間の平均の出口ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の(CO+CO<sub>2</sub>)に対する比CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+CO)は0.17である。底面で発生したCOガス気泡が集まり大きな気泡となつて溶融酸化鉄膜を上昇させ、その間に反応してCO<sub>2</sub>を発生すると同時に鉄粒を生成する。Fig. 5には還元率Rとるつぼ底面積を反応界面としたときの単位面積あたりの反応速度 $1/S dO/dt$ の関係を示す。グラファイトと接している反応界面がるつぼ

底面のみであるので反応の進行は遅くなっているが、還元速度 $1/S dO/dt$ は還元率Rに対してほぼ一定である。

### 3.3 還元剤の影響

還元剤の違いによる反応の違いを調べるため、還元剤として溶鉄中の炭素による還元実験を行った。内径25mmのタンマン管内に電解鉄97gとグラファイト3gを混合して装入し、1500°Cに加熱して溶融状態にして、溶鉄中へMBR鉄10gを装入して溶融還元を行った。このときの還元率の経時変化をFig. 4に示す。反応の進行は早く約120sでほぼ反応は終了する。これはFig. 3に示すグラファイトるつぼ内での2回目の装入による溶鉄の存在下での溶融還元挙動と同様の経過を示している。出口ガス中CO<sub>2</sub>濃度の(CO+CO<sub>2</sub>)に対する比は還元率が32%から64%の間で平均0.055である。

Photo. 4はこの時のX線透視像を示す。MBR鉄10gを投入すると同時に激しいガスの発生がおこり、鉄石



(a) before charge, (b) 0 s,  $R=0\%$ , (c) 41 s,  $R=30\%$ , (d) 60 s,  $R=43\%$

Photo. 4. X-ray transmission image of reduction of MBR ore with carbon in molten iron at  $1500^{\circ}\text{C}$ .

のみでなく溶鉄も巻き込んで激しく反応する (Photo. 4 (b)). 激しいガス発生がおさまると溶鉄の上部で反応はゆつくり進行し、上に吹き上げられた熔融酸化鉄は管壁を伝わって徐々に下がってくる。これらの酸化鉄は熔融物と接触すると、ガスを発生しながら反応する。熔融酸化鉄、溶鉄を巻き込んでガスを発生するので、X線透視観察によつては、この場合の反応界面積の評価は非常に難しい。溶鉄量に対し酸化鉄量を少なくした実験でも反応界面積の評価はされておらず<sup>18)</sup>、今後の検討課題である。

### 3.4 予備還元率の影響

鉱石の還元挙動への予備還元率の影響を考慮するため予備還元鉱石を用いて熔融還元を行つた。予備還元鉱石の作製には向流型移動層還元反応装置<sup>19)</sup>を用いた。MBR 鉱を  $900^{\circ}\text{C}$  で水素ガスにより還元し予備還元率 47.5% と 72.6% の試料が得られた。

予備還元試料はいずれも 20 g を内径 30 mm のグラファイトるつぼに投入し、 $1500^{\circ}\text{C}$  で熔融還元を行つた。Fig. 6 に各予備還元率の試料の還元曲線を示す。

予備還元率 0% の試料は試料重量が 20 g の場合であるが、試料重量が 10 g のグラファイトるつぼでの熔融還元と還元挙動は同様で、ヘマタイト組成からウスタイト組成までの静かな反応と、ウスタイト組成から鉄までの熔融酸化鉄膜を形成して激しく反応する段階の 2 段階に分かれる。

予備還元率が 47.5% の試料では、試料投入後約 20 s で熔融が開始し、固体状態の酸化鉄と熔融酸化鉄膜が

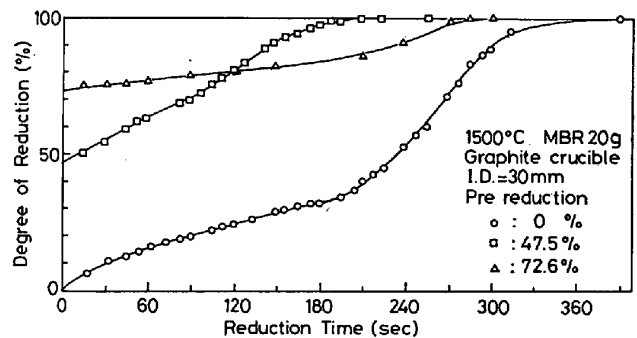


Fig. 6. Effect of pre-reduction degree on reduction rate.

共存している。90 s 経過すると全体が熔融酸化鉄膜となり、グラファイトるつぼ壁に接触している部分から鉄粒の生成が見られる。反応は約 180 s で終了する。反応挙動は予備還元率 0% の試料の熔融還元でのウスタイト組成となつてから以降の反応と同様である。全体がウスタイト組成となつており、試料投入後の熔融までの時間は短い。

予備還元率 72.6% の試料では、他の試料の還元の場合と異なつた挙動を示す。試料投入後 180 s まではほとんど試料に変化は見られず融体の発生はない。その後一部で熔融酸化鉄が生成し膜状になり、240 s 後には全体が完全に熔融した。この違いは Fig. 6 の還元曲線の傾きの違いでも明らかである。予備還元率の低い場合には、熔融酸化鉄の生成後には還元速度は大きく曲線の傾きが大きくなる。一方、予備還元率が 72.6% の場合には融体を発生するまでは還元速度が小さく、融体の発生

後に還元速度は大きくなる。

### 3.5 還元温度の影響

還元温度の還元速度への影響を調べるために、内径 30 mm のグラファイトるつぼ中で 1400°C で MBR 錠 10 g の熔融還元を行った。Fig. 7 に 1400°C での還元曲線を Fig. 3 に示した 1500°C の場合の還元曲線と共に示す。

X線透視観察によると、装入した試料は約 180 s 程経過するまでは熔融は見られず徐々に軟化する。約 240 s 経過した頃から全体が熔融しわずかに膨張するが、1500°C の場合に比較して膨張した高さは低い。熔融した時にはすでに還元鉄の部分が透視像に観察され、温度が低いために固体状態での還元が進行したのち、浸炭によつて熔融したものと考えられる。

## 4. 考 察

### 4.1 グラファイトによる還元反応速度

グラファイトるつぼによる熔融還元挙動では、るつぼ内径が 20, 25, 30 mm の 3 種類の場合について、いずれの場合にもその還元挙動はX線透視観察によれば類似のものであつた。還元反応は2つの特徴的な段階に分けることができる。すなわち、熔融還元において、固体状態から還元されながら熔融液滴の状態となり、さらに液滴状態を保つままウスタイト組成(還元率約 30%)までの還元が進行する第1段階と、第2段階としてウスタイトから鉄までの熔融酸化鉄を生成して激しくガスを発生しながら反応が進行する段階である。このように二段階に分かれて反応することは従来からも報告<sup>9)</sup>があり、X線透視観察によりこの反応挙動の違いが認められた。

ウスタイト組成からの還元の過程について考える。反応挙動のX線透視観察によれば、熔融酸化鉄のガス発生による攪拌は激しい。熔融酸化鉄膜とグラファイト面の接触によりガスが発生し、発生したガスにより酸化鉄膜

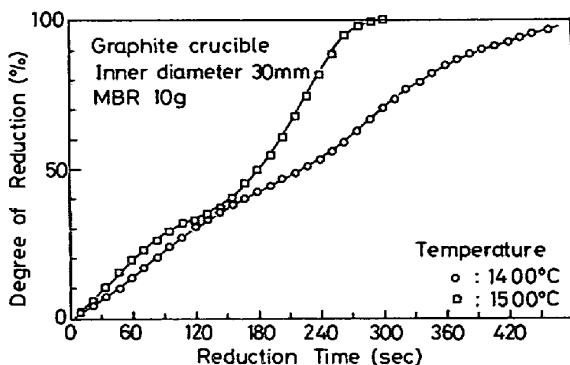
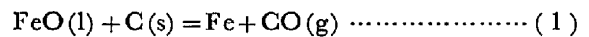


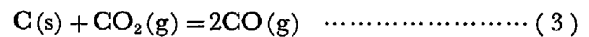
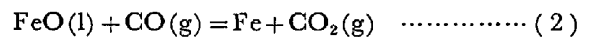
Fig. 7. Effect of reduction temperature on reduction rate.

がグラファイトと離れてはまた接触するという、ガス発生による酸化鉄膜の振動を繰返している。X線透視装置により判別できる最小粒度約 1 mm の鉄粒はグラファイトと接触している熔融酸化膜上に生成するようであり、生成するとすぐなるつぼ側壁を伝つて凝集しながらるつぼ底部に集まる。熔融酸化鉄表面が鉄殻でおおわれているとは考えられないので、生成物内物質移動律速は考えにくい。

化学反応過程を考える際には反応界面積の評価が必要である。反応は



の形であるが、これは



の反応と考えることができる。

底面のみグラファイトとしたるつぼによる還元反応では、発生した CO<sub>2</sub> ガスがグラファイトにより CO ガスとならないようにした場合で、その反応器出口の CO<sub>2</sub> 濃度の (CO + CO<sub>2</sub>) に対する比 (CO<sub>2</sub> / (CO + CO<sub>2</sub>)) は 0.17 であつた。

$$\{\text{FeO}\} = \langle \text{Fe} \rangle + 1/2(\text{O}_2) \quad \Delta G = 51\,975 - 8.855T \\ (1\,642 - 1\,808\text{K}) \quad \dots\dots\dots (4)^{20}$$

$$(\text{CO}) + 1/2(\text{O}_2) = (\text{CO}_2) \quad \Delta G = -67\,500 + 20.75T \\ (298 - 2\,000\text{K}) \quad \dots\dots\dots (5)^{20}$$

より反応(2)の 1500°C での平衡 CO, CO<sub>2</sub> 分圧は全圧を 1 気圧としたとき、それぞれ  $P_{\text{CO}} = 0.829 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 0.171 \text{ atm}$  となる。底面のみグラファイトとしたるつぼでは、反応(3)が起こらないため、ほぼ平衡に達するまで CO<sub>2</sub> ガスを生成する。この場合、反応界面積としてのるつぼの底面積をとると還元速度  $1/S \, dO/dt$  と還元率  $R$  の関係は Fig. 5 に示されウスタイトの還元領域で反応速度は約 0.08 g-Oxygen/cm<sup>2</sup>min となる。この場合にアルミナが熔融物中に含まれると考えられる。本研究ではアルミナの分析は行わなかつた。佐々木らは、アルミナるつぼ中で酸化鉄を熔融し 0.5~1.5% のアルミナが含まれているが反応に影響しないとしている<sup>11)</sup>。H. KRAINER<sup>ら</sup><sup>21)</sup>も 10% までアルミナが含まれる場合でも影響はないとしている。本実験では条件は佐々木の場合と同様であり、アルミナの影響はないと考える。

一方、グラファイトるつぼを用いた場合には、反応管出口での CO<sub>2</sub> 濃度はほとんど 0 であり、グラファイトるつぼ側面での反応により反応(3)が進行する。X線透視観察では、るつぼ底面での激しい CO ガスの発生とともに、るつぼ側面で熔融酸化鉄がるつぼ壁と接触してガスの発生が起こり、熔融酸化鉄が気泡と共に上下運動

するのが見られる。反応速度の評価のための反応界面積の算出には、るつぼ側面での反応の効果を取り入れる必要がある。X線透視観察による熔融酸化鉄の膨張高さを測定し、反応速度との対応を調べた。Fig. 8 にグラファイトるつぼ内径が 25 mm の場合の、1 回目と 2 回目の装入の試料溶融物の膨張高さ、その時の反応速度の経時変化を示す。熔融酸化鉄の膨張高さと反応速度の間にはピーク位置に対応が見られ、ウスタイトから鉄への還元段階でのピークに対応は顕著である。1 回目と 2 回目の装入では、2 回目に装入した試料の方がみかけの反応速度は大きく、膨張高さも高くなる。るつぼ内径が 20 mm, 30 mm の場合にも、熔融酸化鉄の膨張高さと反応速度の間には同様のピークが見られる。

総括反応速度を評価するため、反応界面積を算出する。熔融酸化鉄は膨張し、グラファイトとの接触面積が増大している。そこで、反応界面を、るつぼの底面と、熔融酸化鉄が接触しているるつぼ側面の和と考え

$$S = \pi r^2 + 2\pi rh \dots\dots\dots (6)$$

と表す。X線透視により測定した熔融酸化鉄の膨張高さから算出した単位反応界面積あたりの総括反応速度  $1/S \cdot dO/dt$  と還元率  $R$  の関係を Fig. 9 に示す。還元率が 40% から 80% までの間では、単位反応界面積あたりの反応速度は、各るつぼ径の場合にはほぼ一定とみなすことができ、その値は約 0.04 g-Oxygen/cm<sup>2</sup>min である。

るつぼ側面がアルミナの場合に、グラファイトである場合に比べて反応速度は大きくなっている。側面がグラファイトである場合に、反応(3)により CO 分圧は高くなり、反応速度は大きくなるはずである。そこで、反応界面積の評価を検討する。

るつぼ側面では、常に全面で熔融酸化鉄と接触してい

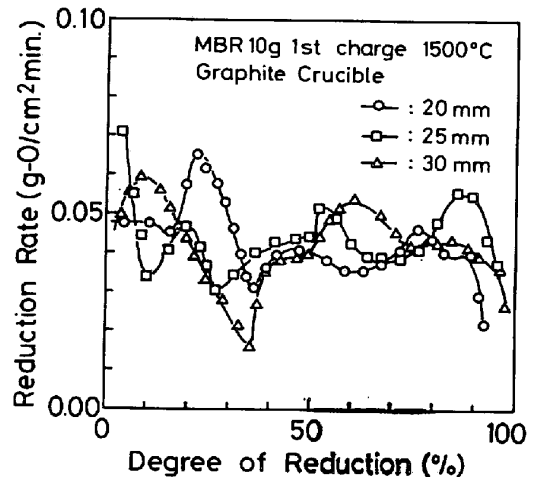


Fig. 9. Relation between reduction rate and degree of reduction.

るわけでないので、反応が実際に起こっている側面積と、膨張高さの測定により算出した側面積の比を考え、これを有効側面積を表す係数  $f$  と表す。反応界面積は

$$S = \pi r^2 + 2\pi rh \cdot f$$

となる。

側面がアルミナの場合の反応速度は 0.08 g-Oxygen/cm<sup>2</sup>min である。側面がグラファイトの場合 (0.04 g-Oxygen/cm<sup>2</sup>min) に比べて、この値は大きく、グラファイトるつぼの反応界面積を過大評価したためと考えられる。グラファイトるつぼでの還元の総括反応速度を 0.08 g-Oxygen/cm<sup>2</sup>min であるとする、有効側面積を表す係数  $f$  は約 0.4 となる。

4.2 予備還元率の影響

予備還元率が 47.5% のウスタイト組成である試料は、容易に融体が発生し、反応は早く進行する。予備還元率が 72.6% の場合には、すでに鉱石粒子の周囲には鉄殻が生成しており、内部に残留した未還元ウスタイトが溶融して粒子の外へ滲み出るまでに時間を要する。また周囲の鉄殻への浸炭により鉄が溶融するまでの時間を要する。Fig. 6 に示したように、高い予備還元率になると、試料の溶融が遅いため反応の進行は遅滞する。予備還元率が高いと金属鉄の溶融が遅く、溶融還元反応を進めるには予備還元率はウスタイト組成がよいと考えられる。しかし、耐火物、熱供給の問題があり連続プロセスとして考えた場合の予備還元率の影響については検討を要する。

4.3 還元温度の還元速度への影響

1400°C と 1500°C の還元温度の違いにより反応速度に差がある。1500°C の場合と同様に膨張高さを測定し、単位面積あたりの還元速度  $1/S \cdot dO/dt$  と還元率  $R$  の関係から、反応速度の値は 0.025 g-Oxygen/cm<sup>2</sup>min

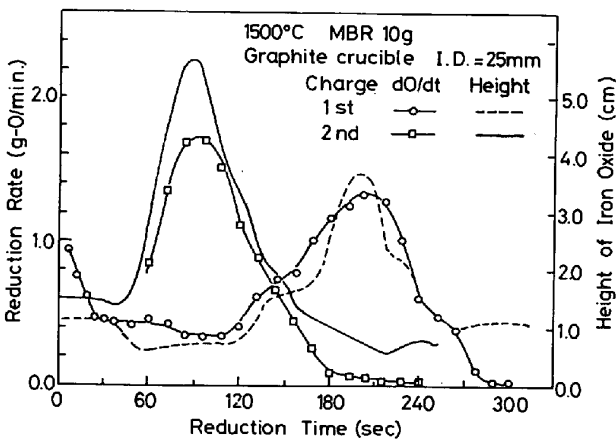


Fig. 8. Time change of reduction rate and height of iron oxide. Diameter of graphite crucible is 25 mm.



であつた。るつぼ側面での有効反応界面積が  $1500^{\circ}\text{C}$  の場合と同じ ( $f=0.4$ ) と仮定すると反応速度は  $0.05\text{g-Oxygen/cm}^2\text{min}$  となる。 $1400^{\circ}\text{C}$  の場合には  $1500^{\circ}\text{C}$  の場合に比べて膨張高さは低く、激しいガス発生もない。 $1400^{\circ}\text{C}$  の場合には粘性の違いにより、気泡の上昇速度、融体の攪拌が悪くなると考えられる。熔融酸化鉄の膨張は小さく、熔融酸化鉄がグラファイトるつぼの全側面と常時接しているわけではないので、反応物、生成物の攪拌の少ない場合には反応界面積の評価法について考慮する必要がある。

## 5. 結 言

MBR 鉱およびその予備還元試料を  $1500^{\circ}\text{C}$  および  $1400^{\circ}\text{C}$  で、グラファイト、銑鉄を用いて熔融還元を行った。その還元反応挙動を X線透視装置により観察を行い、反応の進行の様子と還元速度との関係を検討した結果、次の知見を得た。

(1) グラファイトるつぼによる熔融還元反応では、試料の熔融後、還元率が約 30% になるウスタイト組成の段階までは、反応は静かに気泡の発生はなく還元反応と熔融が進行する。ウスタイト組成となつた後、鉄を生成するまでの反応では、熔融酸化鉄は風船状に膨れ、るつぼの底面および側面で還元反応は進行する。還元率が 60% を超えると熔融酸化鉄膜表面から鉄粒が生成し凝集する。鉄鉱石の熔融還元反応はウスタイト組成まで還元する第 1 段階の反応と、ウスタイト組成よりあとの還元の第 2 段階の反応で進行する。

(2) 底面のみグラファイトのるつぼによる還元では、反応速度は  $0.08\text{g-Oxygen/cm}^2\text{min}$  となり、グラファイトるつぼによる還元の反応界面積の評価には、るつぼ底面に対する側面での有効反応性を表わす係数が必要であつた。

(3) 銑鉄中の炭素による MBR 鉱の総括還元反応速度は、グラファイトるつぼ中の還元反応速度とほぼ同じであつた。

(4) 鉱石の予備還元率は、鉱石の熔融状態に影響し、ウスタイト組成の予備還元鉱石は熔融が早く進行する。

鉱石の提供をいただいた川崎製鉄株式会社に謝意を表します。本研究の遂行にあたり、実験を手伝っていただいた本学部学生菅隆昭氏に謝意を表します。本研究の一部は科学研究費補助金により行われたことを付記する。

## 記 号

$h$  : 熔融酸化鉄膨張高さ (cm)  
 $O_{t_i}$  : 時刻  $t_i$  までに鉱石より除去された酸素量 (g)

$Q_{t_{i-1}, \text{in}}, Q_{t_i, \text{out}}$  : 時刻  $t_{i-1}$  と  $t_i$  間の入口, 出口ガス標準状態換算流量 (NI)

$Q_{\text{CO}_2, t_i}, Q_{\text{CO}_2, t_{i-1}}$  : 時刻  $t_{i-1}$  と  $t_i$  の間に発生した  $\text{CO}, \text{CO}_2$  ガス量 (NI)

$Q_{\text{N}_2, t_i}$  : 時刻  $t_{i-1}$  と  $t_i$  の間に反応部へ流した  $\text{N}_2$  ガス量 (NI)

$R_{t_i}$  : 時刻  $t_i$  における還元率 (%)

$r$  : るつぼ半径 (cm)

$S$  : 反応界面積 ( $\text{cm}^2$ )

$t_i$  : 時刻 (s)

$W$  : 試料鉱石重量 (g)

$X$  : 鉱石酸素含有率 (-)

$\left(\frac{dO}{dt}\right)_{t_i}$  : 時刻  $t_{i-1}$  と  $t_i$  間の反応速度

(g-Oxygen/min)

$\Delta O_{t_i}$  : 時刻  $t_{i-1}$  と  $t_i$  間に鉱石から除去された酸素量 (g)

$\Delta Q_{t_i}$  : 時刻  $t_{i-1}$  と  $t_i$  間の入口ガス流量と出口ガス流量の差 (NI)

$\eta_{t_i}$  : 時刻  $t_i$  における出口ガス中の  $\text{CO}_2$  ガスの分率

## 文 献

- 1) W. O. PHILBROOK and L. D. KIRKBRIDE: J. Metals, 8 (1956), p. 351
- 2) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1005
- 3) F. FUN: Met. Trans., 1 (1970), p. 2537
- 4) D. R. MACRAE: J. Metals, 17 (1965), p. 1391
- 5) M. W. DAVIES, G. S. F. HAZELDEAN, and P. N. SMITH: Richardson Conference on Physical Chemistry (1973) July, p. 95
- 6) C. BORGIANNI: Ironmaking and Steelmaking (1978), p. 61
- 7) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1363
- 8) 高橋謙治, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2525
- 9) 佐々木康, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 376
- 10) 加藤栄一, 桜谷和之, 山縣千里: 早大鑄研報告, 28 (1973), p. 67
- 11) 佐々木康, 岡本恭典, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 367
- 12) K. KATO, Y. SASAKI, and T. SŌMA: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 532
- 13) 月橋文孝, 加藤公雄, 大塚研一, 相馬胤和: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 750
- 14) E. W. MULHOLLAND, G. S. F. HAZELDEAN, and M. W. DAVIES: JISI, (1973), p. 632
- 15) 荻野和巳, 西脇 醇: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1985
- 16) 森 克巳, 日高良一, 川合保治: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1287
- 17) 吉井周雄, 石井邦宜, 小西孝義: 鉄と鋼, 63 (1977), S484
- 18) 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎太: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 303
- 19) 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 62 (1976), S383
- 20) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: JISI, 160 (1948), p. 261
- 21) H. KRAINER, H. P. BEER, and H. BARNDL: Tech. Mitt. Krupp Forsh-Ber, 24 (1966)