

(34) 鉄鉱石の還元におよぼす還元温度および還元ガス濃度の影響

($N_2 + CO + H_2$ ガスによる鉄鉱石の還元—Ⅱ)

八幡製鉄所技術研究所

児玉惟孝・○重見彰利・東 辰男

Effect of Reducing Temperature and Reducing Gas Content on Reduction of Iron Ore.

(Reduction of iron ore by $N_2 + CO + H_2$ mixed gas—Ⅱ)

Koretaka Kodama, Akitosi Sigemi and Tatu Higasi.

I. 緒 言

熔鉱炉に吹き込む熱風中に水蒸気を添加することは、わが国においてはすでに広範囲に採用されているけれども、諸外国においては必ずしもそうではなく、かつその効果についてはいろいろ異論がある。一方近年来ますます調湿や富酸素操業などが活発に検討されるにおよんで還元ガス中の CO ガス濃度の変化および H_2 ガス濃度の変化が、還元効果におよぼす影響を明らかにすることが急務となつてきた。このためまず N_2 70%, CO 30% の還元ガス中に 0~10% の H_2 を添加して、900°C で鉄鉱石を還元し、その場合の還元曲線および還元率の変化をしらべてさきに報告した¹⁾。今回はさらに還元温度、還元ガス中の CO 濃度および還元時間を変えて、その影響や還元機構を検討した。

II. 実験装置および実験条件

実験装置、実験要領および試料は前報とまったく同一であり、供試料の化学成分はつぎのとおりである。

T.Fe (%)	$Fe^{++}(FeO)$ (%)	$Fe^{+++}(Fe_2O_3)$ (%)	鉄に結合せる O_2 量 (%)
63.45	1.67(2.15)	61.78(88.34)	27.04

III. 実験結果および検討

さきに還元ガス中に H_2 ガスを添加した場合の、還元率の変化を求めて報告したが¹⁾、富酸素操業などの場合、あるいはその結果を利用して他の操業結果を推定検討する場合などは、還元ガス中の CO ガスの濃度が変化した場合の還元率の変化は、 H_2 ガスの濃度が変化した場合のそれと、どのように異なるかを知る必要がある。このためまず $N_2 + CO$ ガス中の CO ガス濃度を約 30~45% の範囲で変えて還元率の変化を求めた。その結果を Fig. 1 に示す。図中○印は CO ガス濃度を 30% 一定とし、 H_2 濃度を変えた場合、また・印は CO ガス濃度を変え

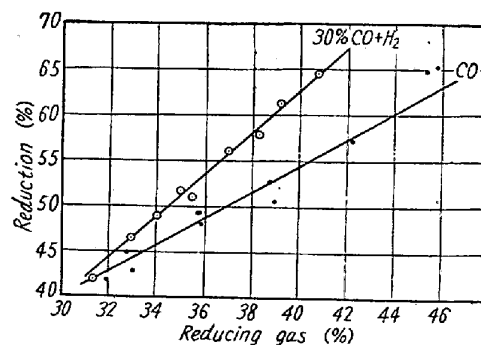


Fig. 1. Effect of reducing gas content on the reduction of iron ore.

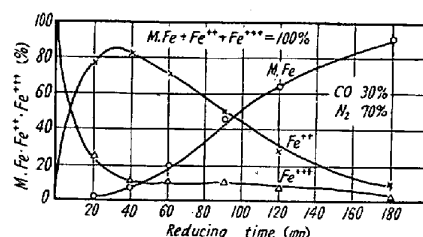


Fig. 2. Reducing time and M.Fe, Fe^{++} , Fe^{+++} .

た場合を示す。 CO ガスの濃度が増すとともに還元率は直線的に上昇し、 CO ガスの還元効率約 24% であり H_2 ガスの 40% に較べてかなり低い。また途中の還元経過についてはとくに変わった点は認められなかつた。つぎに還元時間を変えて、試料の化学分析による鉄分の還元過程を求めたが、その結果を Fig. 2 に示す。同図において縦軸は全鉄分に対する $M.Fe$, Fe^{++} , および Fe^{+++} の百分率を示す。この図から鉄鉱石の還元過程において $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ の還元は速やかに進行することがわかる。また $Fe^{+++} : Fe^{++}$ の比から $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の還元速度も、 $FeO \rightarrow Fe$ の還元速度に較べて、相当に速いことが推察される。還元雰囲気中に H_2 が含まれている場合も、含まれていない場合も、上記の関係は変わらず、 H_2 が添加されている場合には、各段階の還元速度が全般的に、速くなっていることが認められた。また同図において、 Fe^{++} の量が、もつとも多くなつたときには、約 80% に達している。このことは Fe_2O_3 の還元が Fe_3O_4 を経て、ほとんど Wüstite まで還元されていることを意味する。還元過程中的 Fe^{+++}/Fe^{++} の値を Table 1 に示した。一方 Wüstite の Fe^{+++}/Fe^{++} は、約 0.13~0.26 である²⁾。したがって同表から、 Fe^{++} の量が最高に達したときは、すでに Wüstite となっておりその後の還元進行中も、酸化鉄は Wüstite の組成であると考えられる。金属鉄と還元率とは直線的関係が認められ、かつ金属鉄の生成が始まるときは、すでに 20% 以上還元されている。このことは還元ガス中

Table 1. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in the sample during the reduction.

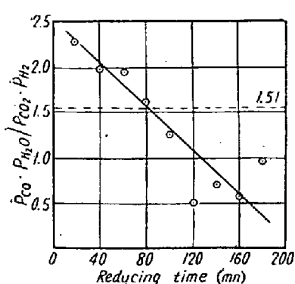
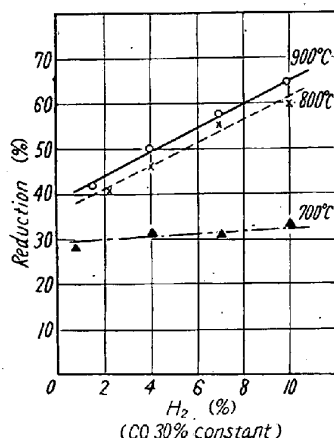
Reducing gas	H_2 5%, CO 30%, N_2 65%	CO 30%, N_2 70%
Time (mn)		
20	0.147	0.318
40	0.225	0.137
60	0.270	0.156
90	0.195	0.214
120	0.126	0.278
180	0.177	—
Reducing time (mn) when Fe^{2+} ratio becomes maximum	20	35

に H_2 が添加されている場合も、添加されていない場合も同様である。つぎに炉頂ガス成分より炉内状況を推定する場合に、還元ガスと還元生成ガスとの間の反応、すなわち、水性ガス反応が平衡に達しているのか、あるいはまた、炉内における平衡温度に相当するものが、推定できるか否か、若し推定できるとすれば、炉内状況の解析上に非常に便利であるが、この点をつぎに検討した。水性ガス反応 ($\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$) の平衡定数は、A. GOKCEN によれば次式に示される³⁾。

$$\log K = -1418/T + 1.388$$

$$K = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} / P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

上式から実験の還元温度である 900°C における K の値を求めると $K_{900^\circ\text{C}} = 1.51$ となる。一方当実験の結果

Fig. 3. Reducing time and $P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} / P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}$.Fig. 4. Relation between reduction%, H_2 content and reducing temperature.

果から $P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} / P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}$ の値を求めると、Fig. 3 のようになる。この結果から上記水性ガス反応は、比較的反応速度の速いガス反応であると考えられるにもかかわらず、当実験条件下では平衡に達するほどの反応は、行なわれていないと考えられる。また実際の炉頂ガスを検討した結果も、上記反応の平衡温度を推定することはできなかつた。以上の結果は還元温度 900°C の場合

であるが、つぎに還元温度を変えた場合に、還元ガス中の H_2 は、どのように還元効果に影響をおよぼすかを検討した。Fig. 4 は、還元ガス中の CO 濃度を 30% 一定とし、 H_2 ガスの濃度を約 0~10% に変えた場合の還元率が、還元温度によつていかに変わるかを示している。還元温度が 800°C の場合は、還元温度が 900°C の場合と同様に H_2 の添加とともに、還元率は直線的に向上し、その還元効率もまた約 40% である。しかしながら還元温度が 700°C になると、 H_2 ガスの濃度が増しても還元率の向上はきわめてわずかである。これは H_2 ガスによる鉄鉱石の還元のさいの自由エネルギーの減少が、 800°C 付近で CO ガスのそれよりも小さくなることが原因ではないかと考えられるが、なおこの点については検討の余地がある。

IV. 結 言

1. 還元ガス中の CO 濃度を 30%~45% に変えて還元試験を行なつたが、 CO ガスの濃度の増加に比例して還元率は直線的に増加した。
2. この場合、 CO ガスの還元効率は約 24% 程度であつた。ただし当実験条件下で H_2 ガスのそれは、前報で述べたように約 40% であつた。
3. 酸化鉄は Wüstite までは速やかに還元され、Wüstite から金属鉄への還元がおおむね還元過程の律速段階となつている。
4. 当実験の還元後のガスおよび炉頂ガスいずれについても、還元ガスおよび還元生成ガス間における水性ガス反応の平衡温度は推定できなかった。このことから実際の高炉の場合も、炉内における時間が短いために、各ガスは拡散によつて均一に混合することができなく、したがつて局部的には水性ガス反応が平衡に達したとしても全体として平衡温度を仮定することはできないと考えられる。
5. 還元温度が 700°C になると H_2 ガスの濃度が増しても鉄鉱石の還元率はほとんど変らなかつた。

文 献

- 1) 石光, 重見, 東: 鉄と鋼, 45 (1959), 9, p. 863 ~895
- 2) VOGEL u. MARTIN: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932), p. 109
- 3) A. GOKCEN: J. Metals, (1956), Nov., p. 1558 ~1567