

- 10) 吉木文平: 鉄物工学 (昭 34 年) 663
 11) 坂本憲一: 窯業協会誌, 67 (1959), C 114

(43) コークスの反応性と鉄石の被還元性との関係

(溶鉄炉操業の改良に関する研究—Ⅱ)

住友金属工業, 中央技術研究所

工博 中谷文忠・○中村文夫・菅原 保

Relations between the Reactivity of Coke and the Rate of Reduction of Iron Ores.

(Studies for the improvement in blast furnace practice—Ⅱ)

Dr. Fumitada NAKATANI, Fumio NAKAMURA
and Tamotsu SUGAHARA.

1. 緒 言

従来溶鉄炉の装入物のうちで、鉄鉄石については、その強度以外に被還元性について溶鉄炉能率への寄与という見地から研究されているが、コークスについては単に、その強度のみが論じられ反応性についてはあまり考慮されていない。本研究においてはコークスの反応性の良否が溶鉄炉操業にどのような影響を与えているかについて解明を行なった。

2. 実 験

2.1 実験装置の概略は Fig. 1 に示す。

Fig. 1 において①の CO ガス発生装置で蟻酸と硫酸にて CO ガスを発生させ、②③の清浄装置を経て、一度④の CO ガスホルダー (水封式, 100 l の容量) に導き、これより⑤⑦⑧の清浄系を通しつつ⑨の自動温度調節器で一定温度に保持された反応管⑩に導く。その際⑩の差圧流量計で反応管に送入したガス量を精測する。反応管内には鉄石とコークスを共存させ、反応管内におい

ては、CO ガスによるガス還元、固体カーボンによる直接還元およびカーボンソリューション反応を同時に起こさせる。反応後反応管を出たガスは⑪の差圧流量計で排出ガス量を精測し、反応管の送入排出ガス量の差より直接還元量を求める。

次に排出ガスは⑫の U 字管中のソーダライムにより CO₂ を吸収し、この重量増加より反応管の CO ガスによる間接還元量を求める。

なお反応管が一定温度に達するまでの間は⑫⑬の清浄系を経た N₂ ガスを流しておく。

⑩⑪の流量の最小目盛は 0.7~1.0 ml/min に相当し、きわめて精度よく送入、排出量を測定し得るものである。

2.2 方 法

試料は鉄石 20g コークス 10g を秤量し、均一に混合してから内径 31mm φ, 長さ 400mm の透明石英反応管に装入し、N₂ を 150 ml/min 流しながら約 2 hr で 1000°C まで昇温した。このときの温度範囲は 1000±5°C の程度であつた。

この温度に一定時間保ち、放出した H₂O は Fig. 1 の⑭の U 字管 (Silicagel) に吸収させ、その後 N₂ ガスを CO ガス (82.6 ml/min) に切り換えた。排出ガスの流量測定は 1 min ごとに行ない、10min の合計でその変化量を表わし、Fig. 1 の⑭の CO₂ 吸収の U 字管も 10min ごとに切り換え、それをその 10min 間の直接還元量および間接還元量とした。これを 180min 間継続して行ない、その後、ただちに N₂ ガスに切り換え、反応管を炉外に出し、プロアで常温まで冷却し、その後反応管から試料を取り出し、鉄石とコークスを分離秤量、化学分析を行なった。

2.3 試 料

使用した試料は 3~5 メッシュの鉄石 (スリメダン, 小倉焼結鉄, ロメラル, 和歌山焼結鉄, ゴア L) と同粒度のコークス大の浦炭単味より焼成したコークス (以後大の浦と略称) South bulli 炭単味より焼成したコークス (以後 South bulli と略称) である。Table 1 は使用原料中の分析値を示す。(なおコークスについては灰分の分析値である。) また試料を使用する際には 105~110°C で 2~3 hr 乾燥した。

2.4 計算方法

還元率を求める式は下記に示す。すなわち

全還元率

$$= \frac{\text{奪われた全酸素量}}{\text{原鉄中の有効全酸素量}} \times 100(\%) \dots\dots\dots (1)$$

全還元率は直接還元率と間接還元率の和として表わされる。直接還元によつて奪われる酸素量は次式に示す。すなわち、

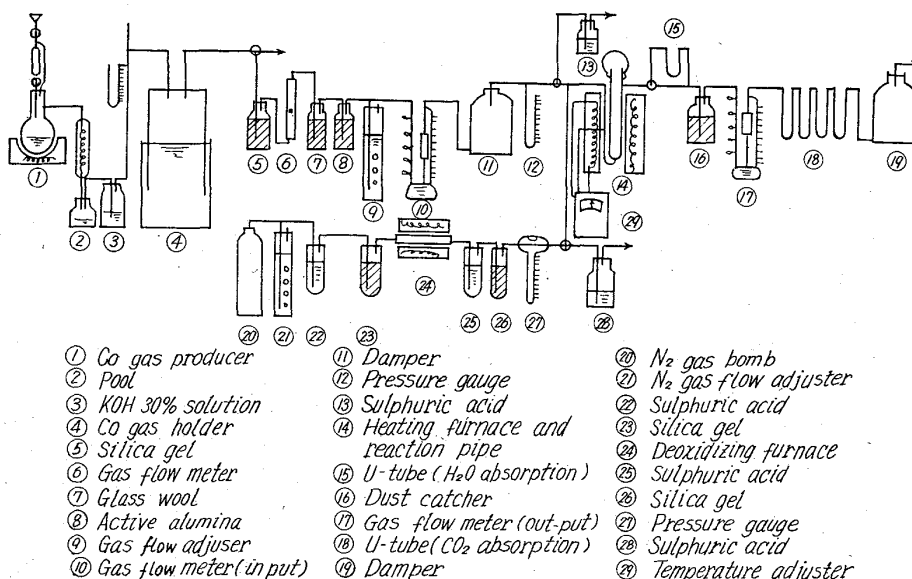
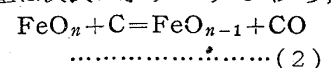


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Chemical analysis of iron ores and coke ash.

		T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	P	S	Cu	TiO ₂
Ore	Ⓚ Sintered ore	57.37	11.38	69.38	6.27	2.75	2.75	0.29	0.24	0.077	0.013	0.076	—
	Ⓜ Sintered ore	57.40	9.43	71.58	6.25	2.41	8.06	—	0.35	0.047	0.034	0.050	—
	Romeral	61.28	13.01	73.16	7.52	1.42	2.35	—	0.06	0.305	0.024	0.020	—
	Surimedan	58.52	0.65	82.94	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Goa-L	56.50	0.67	80.05	2.66	6.83	0.11	0.11	0.17	0.053	0.032	0.02	—
Coke ash	Ōno Ura	4.37	5.62	—	55.67	28.50	4.77	0.08	0.06	0.052	0.500	—	1.84
	South bulli	1.86	—	—	47.62	35.51	2.45	0.54	0.03	0.60	0.182	—	1.19

また $\text{FeO}_n + \text{CO} = \text{FeO}_{n-1} + \text{CO}_2$

+) $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$

$\text{FeO}_n + \text{C} = \text{FeO}_{n-1} + \text{CO} \dots\dots\dots (3)$

(2)式の文字通り直接還元, (3)式のカーボンソリューション反応による直接還元, いずれもカーボン 1 g atom によつて CO 1 mol を生ずる. すなわち排出ガス量に 1 mol のガス量増加があつた場合は, 鉱石中の酸素が 1 g atom が直接還元で奪われたことになる. したがつて次式の計算式が成立する. すなわち

直接還元で奪われた酸素量(mg)

= ガス体積変化量(ml) $\times$ 1.2502

$\times \frac{\text{酸素の原子量}}{\text{一酸化炭素の分子量}}$

= ガス体積変化量(ml) $\times$ 0.7144 $\dots\dots\dots (4)$

また直接還元で消費した炭素量は(2), (3)式より次式で表わされる. すなわち

直接還元で消費した炭素量(mg)

= ガス体積変化量(ml) $\times$ 1.2502

$\times \frac{\text{炭素の原子量}}{\text{一酸化炭素の分子量}}$

= ガス体積変化量(ml) $\times$ 0.5358 $\dots\dots\dots (5)$

となる. また間接還元で奪われた酸素量は

$\text{FeO}_n + \text{CO} = \text{FeO}_{n-1} + \text{CO}_2 \dots\dots\dots (6)$

で表わされ計算式は

間接還元によつて奪われた酸素量(mg)

= 発生した CO₂ の重量(mg)

$\times \frac{\text{Oの原子量}}{(\text{CO}_2 \text{の分子量})}$

= 発生した CO₂ の重量(mg) $\times$ 0.3636 $\dots\dots\dots (7)$

で求められ, 発生した CO₂ ガスの重量は直接U字管中のソーダライムの重量増加によつて求められる.

また間接還元で消費した炭素量は,

間接還元で消費した炭素量(mg)

= 送入 CO ガス(ml) $\times$ 1.2502

$\times \frac{\text{Cの原子量}}{\text{COの分子量}}$

= 送入 CO ガス(ml) $\times$ 0.5358 $\dots\dots\dots (8)$

となる.

したがつてその 10min の送入, 排出ガス量の流量差と CO₂ ガスの発生量を求めれば直接還元率, 間接還元率およびそれによつて消費された炭素が求め得る.

3. 実験結果

3.1 コークスの反応性

使用したコークス (大の浦, South bulli) の反応性

については次のような実験により測定した. すなわち, 3~5 mesh に整粒したコークス 10 グラムを, 1000°C に保持された反応管内に装入し, さらに CO₂ ガスを送入し, $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ なる反応により生成する CO ガス量の多少により反応性の良否を試験した. このコークスの定量的な表示法としては次式にしたがつた. すなわち

反応性(%) = $\frac{\text{CO に変成された CO}_2 \text{ 量(ml)}}{\text{送入 CO}_2 \text{ 量(ml)} \times 100} \dots\dots\dots (9)$

である. この試験結果によると大の浦の反応性は 37.06 % South bulli は 10.42% となり, 両者の反応性に大いに差異のあることが判明し, したがつて大の浦は反応性の良好なコークスとし, South bulli は反応性の悪いコークスとして各鉱石と混合して以後の実験を行なつた.

3.2 コークスの反応性との関連においての鉱石の被還元性

この場合の組合せは次のごとくである.

(スリメダン+大の浦), (スリメダン+South bulli)
(小倉焼結鉱+大の浦), (小倉焼結鉱+South bulli)
(ロメラル+大の浦), (ロメラル+South bulli)
(和歌山焼結鉱+大の浦), (和歌山焼結鉱+South bulli)
(ゴア L+大の浦), (ゴア L+South bulli)

なお比較のためにコークスを共存させないで CO ガスのみを送入 (以後 No coke と略称) した実験も行なつた. この場合鉱石の装入条件を一致させるために同粒度の反応しない石英粒を用い, これを鉱石と均一に混合して実験を行なつた. Fig. 2 はゴア L と各コークス別について還元率と還元時間との関係を示したものであるが, これから明らかなように直接還元率についてみると, 反応性の良い大の浦と共存の場合のほうが反応性の悪い South bulli と共存している場合よりも優れている. 間接還元率では逆に反応性の悪い South bulli と共存の場合が良く, No coke の場合が最も良い. これは間接還元で生じた CO₂ ガスが一部 $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ となり直接還元として表わされるためである. 全還元率 (直接還元率+間接還元率) については, 180min 後では大の浦と共存の場合は 98.24%, South bulli と共存の場合は 81.17%, No coke の場合は 80.72% となつている. 反応性の良いコークスと共存させながら CO ガスで還元した場合に高い全還元率を示すことは, 生産性の面から考えて有利な一面であろう. Fig. 3 ゴア L と各コークスについての排ガス中の CO/CO₂ の比を時間に対してプロットしたもので, これは実際溶鉱炉操作における

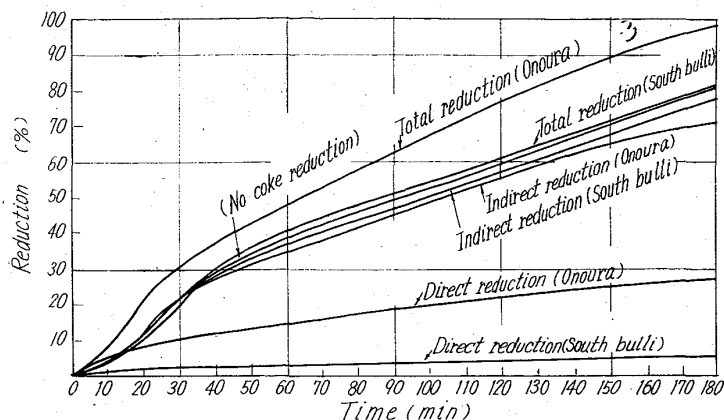


Fig. 2. Relation between the ratio of reductions of Goa-L iron ore and reducing time.

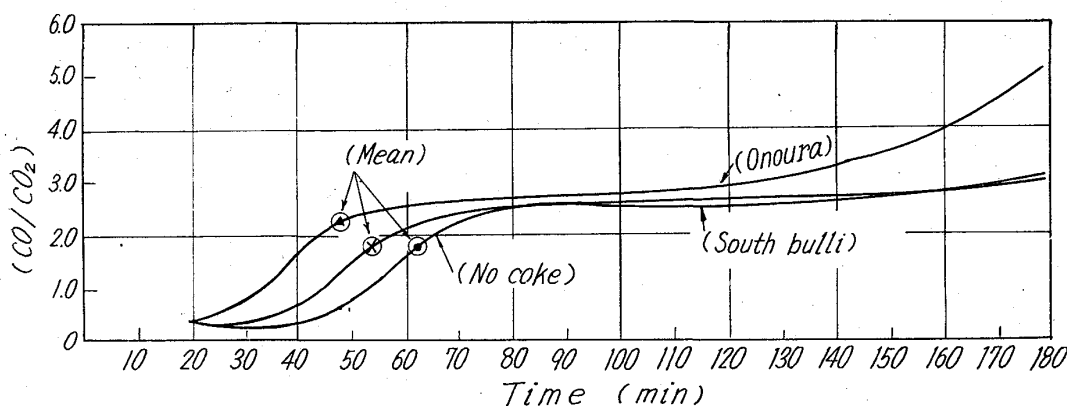


Fig. 3. Relation between CO/CO_2 ratio in exhaust gas and reducing time.

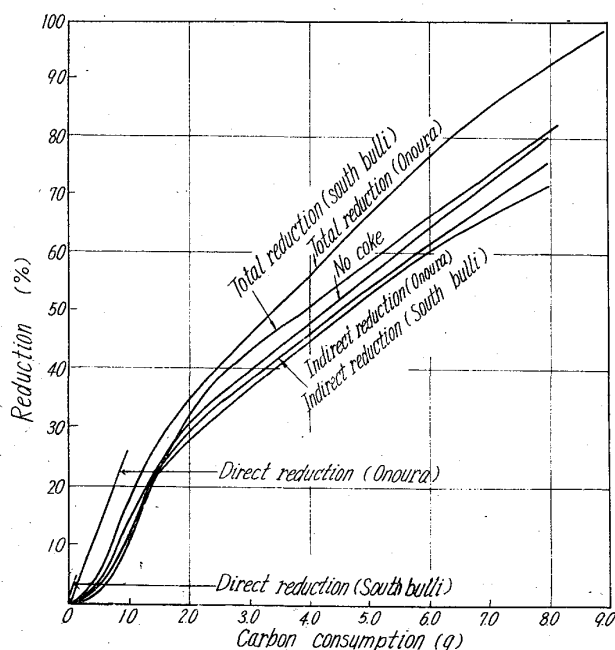


Fig. 4. Relation between the ratio of reductions of Goa-L iron ore and consumed carbon.

炉頂ガス比に相当するもので、相加平均値は大の浦と共存の場合 2.30, South bulli と共存の場合 1.79, NO coke の場合 1.59 となっている。(ただし溶鉱炉の場

合には連続炉であるのに対して本実験炉はバッチ型炉であるので当然実験の後半 CO/CO_2 の比が高くなっている。)これらのことはもし直接還元率が同程度であれば明らかに CO/CO_2 の比が低いほど消費炭素量は少ないけれども、本実験の場合のごとくその直接還元率の高いときは少々 CO/CO_2 値が悪くても全消費炭素量は逆に節減される場合のあることについては理論的に明らかにされているところであり、Fig.4 はゴア L と各コークスについて、全還元率と(1)式から求めた全還元での消費炭素量直接還元率と(5)式から求めた直接還元での消費炭素量および間接還元率と(8)式から求めた間接還元での消費炭素量との関係を表わしたものである。図から明らかなごとく、直接還元で消費された炭素量は直接還元率に比例しており、かつ間接還元と比較して、単位重量による還元率は大いに優れている。これは直接還元の有利な一面を如実に物語っているものである。間接還元率は NO coke の場合と South bulli の場合とはほぼ同一であるが、反応性の良い大の浦の場合の還元率は劣っている。しかしながら

ら全還元において全消費炭素量に対する全還元率は大の浦と共存の場合が最も良く、次いで South bulli と共存の場合で No coke の場合が一番悪い。他の 4 種類の鉱石についてもほぼ同様な結果が得られた。

4. 考 察

本実験において、コークスと共存させながら CO ガスで還元を行なった場合は反応性の良いほうが全消費炭素量に対する全還元率の良いことを示している。このことは溶鉱炉操業において、反応性のよいコークスを用いたほうがコークス比が低下することの可能性を示唆するものである。しかしながら固体炭素による直接還元、カーボンソリューション反応による直接還元には吸熱ともなう熱補償が必要である。本実験においては熱量は電気炉の加熱によるため吸熱の熱補償の問題については無視されており、したがって反応性のよいコークスを用いる方が溶鉱炉内で有利であると断定するためには、さらに深い考察や実験が必要であろう。

文 献

- 1) 下川, 中谷, 向井: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 316