

論 文

UDC 669.162.263.234 : 622.341.1 : 669.046.46 : 546.26

固体炭素による鉄鉱石の溶融還元*

高橋 謙治**・天辰 正義***・相馬 胤和****

Reduction of Molten Iron Ore with Solid Carbon

Kenji TAKAHASHI, Masayoshi AMATATSU, and Tanekazu SÔMA

Synopsis:

The reduction processes of molten iron ore with solid carbon have been studied. The reduction rates of iron oxide pellets with graphite crucible have been obtained by measuring CO gas volume-rate under the atmosphere. The experimental temperature was in the range of 1 330 to 1 570°C.

The following results were obtained.

(1) At the temperature of 1 330°C, it was observed that the reduction process of iron oxide pellets proceeded in semi-liquid state.

(2) Above the temperature of 1 400°C, it was observed that the reduction processes were two steps; first step was gaseous reduction from hematite to wustite and second step was direct reduction of molten wustite by solid carbon.

(3) The reduction rates in liquid state were independent on the oxygen concentration in molten iron ore. The apparent activation energy of reduction rates in liquid state was obtained about 56 kcal/mol.

1. 緒 言

高炉内の鉄鉱石の還元反応について、これまで数多くの研究報告がなされてきたが、固体状態における還元反応の研究が特に多い。溶融状態の還元反応については実験の困難さもあつて、研究報告は少なく十分に解明されたとは言えない。

溶融状態における還元反応の研究は、(i)溶融スラグ中における低濃度 FeO の固体炭素による還元反応^{1)~6)}および(ii)溶鉄中の飽和炭素による還元反応^{7)~10)}に関して行なわれている。(i)の研究では、反応速度はスラグ中 FeO 濃度の 1~2 次反応であると報告されている。(ii)の研究では、溶融酸化鉄中の酸素濃度の 1 次反応であると報告されている。

本研究では、酸化鉄ペレットおよびその予備還元試料を 1 330~1 570°C の温度範囲で黒鉛るつぼ中に投入し、還元反応を行なわせた。酸化鉄ペレットの軟化溶融状態の観察および発生する CO ガス量を乾式ガスメーターで測定し還元率と反応速度の定量的把握に努めた。

2. 還元速度の温度依存性

2.1 実験装置および方法

実験装置を Fig. 1 に示す。タンマン炉(容量 20kVA, 黒鉛管の内径 60 mm φ)内に、外径 50 mm φ, 内径 42 mm φ, 長さ 600 mm の HB 燃焼管を設置し、その中心部に黒鉛ルツボを置く。下部はゴム栓で、上部は周囲を銅パイプにより水冷した普通鋼製キャップで密閉する。温度測定は Pt/Pt-13%Rh 熱電対で行ない、測定点は炉の中心部にくるようにする。温度制御は手動で行なつた。

実験の手順としては、窒素を下方より流しつつ、所定の温度に加熱する。その後、窒素を止め、二方コック④を閉じる。ガスメーターに通じる出口側だけ開にして、試料(ペレット)を上方の二つのピンチコック⑤の間にに入れておき、その他の箇所からのガス漏れを防ぐ。実験開始時刻に下のピンチコックのみを開いて、ペレットを黒鉛ルツボ中に、1 回に 3 個(12 g)投下する。

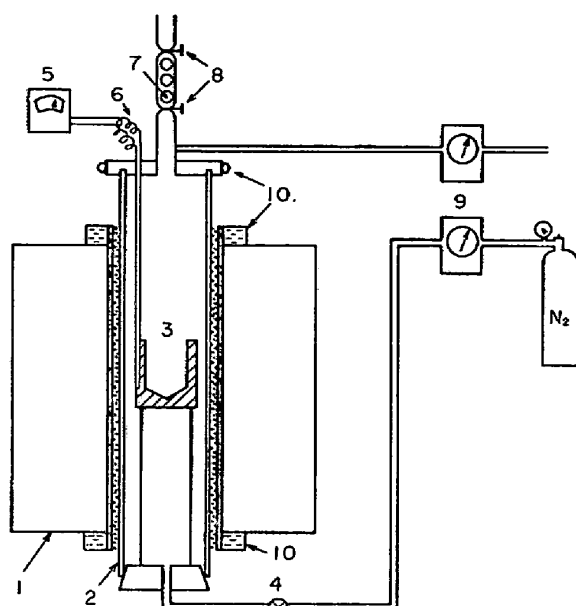
ペレットを投下した時点還元開始点とした。溶融酸

* 昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 10 月 2 日受付 (Received Oct. 2, 1974)

** 東京大学大学院 (現 日本鋼管) (The University of Tokyo)

*** 東京大学工学部 (Dept. of Technology, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

**** 東京大学工学部 工博 (The University of Tokyo)



1. Tanmann's furnace
2. Alumina tube
3. Carbon crucible
4. Two-way cock
5. Recorder
6. Thermo-couple
7. Specimen
8. Pinch cock
9. Gas meter
10. Water-cooler

Fig. 1. Experimental apparatus.

化鉄の固体炭素による還元反応が進行して CO ガスが発生するが、この発生量を乾式ガスメーターで測定する。15 sec あるいは 30 sec 間隔でガスメーターの指示の写真を撮り、現像後ガス量を読み取った。ガスの発生がなくなった時点を反応終了点とした。

1 回目の投下で還元反応が終了した時点で、次にほぼ同量のペレットを投下した。すなわち、1 回目以降の投下ではルツボ中の溶融物によつてペレットの熱供給が有利になり反応速度に影響が現われるものと考えられるので、溶融還元反応によつて生成した溶融物が存在するときの 2 回目以降の投下およびあらかじめ溶鉄が存在するルツボ中にペレットを投下して溶融還元実験を行ない、それらの結果を比較検討した。

各時間での還元率 R (%) はペレットの被還元酸素量から計算した CO ガスの理論発生量を 100% として、次式から算出した。

$$\left. \begin{aligned} \Delta Ri &= (\Delta CO / \beta) \cdot 100 \\ \beta &= \frac{22.4}{16} \cdot \frac{273+t}{273} \cdot W \cdot \frac{O_r}{100} \\ R &= \sum_i \Delta Ri \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ΔRi : 単位時間当りの還元率増加量 (%)

ΔCO : 単位時間当りの CO ガス発生量 (l)

W : 試料重量 (g)

O_r : 被還元酸素量 (%)

t : ガス温度 ($^{\circ}\text{C}$)

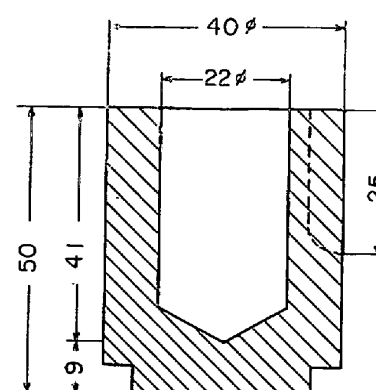


Fig. 2. Carbon crucible.

Table 1. Chemical composition of the pellet(%).

T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S
65.14	0.89	3.67	0.59	1.11	0.37	0.004

使用した黒鉛ルツボは、黒鉛電極から切り出したものであり、ほとんど灰分はない。Fig. 2 にルツボの形状を示した。ルツボは直径 40 mm ϕ の黒鉛棒に内径 22 mm ϕ の穴をあけたもので、側壁に熱電対用保護管を挿入するための溝が掘つてある。ここでは、溶融酸化鉄の固体炭素による還元反応を単純化するために、還元剤としてこのルツボを使用した。

2.2 試料

試料は川鉄技研で製造した酸性ペレットで、被還元酸素量 27.89%，平均粒径は 10 mm ϕ である。その化学組成を Table 1 に示す。

2.3 実験結果

ペレット投下直後に温度は 20~50 $^{\circ}\text{C}$ 低下するが、そのまま放置していると、30 sec 以内に所定の温度に回復した。実験は 1330~1570 $^{\circ}\text{C}$ で行なつたが、1400 $^{\circ}\text{C}$ 以上の還元温度では、上部の覗き窓からの観察によつて以下の順序で反応が進行していることがわかつた。

(1) ペレット投下後、ルツボ内温度が低下して、やや暗く見えるが、次第に赤味を帯びてくる。

(2) 温度回復と同時に、ペレットの軟化が始まる。

(3) ペレットと黒鉛ルツボの内壁との接触面において、ガスが発生する。

(4) ルツボの周囲で溶解が始まり、スラグがルツボ表面を覆う。

(5) 激しい沸騰現象(スラグのボイリング)が起こる。

(6) 静かな沸騰に移行し、次第に液面が沈静する。

(7) スラグ面が沈静しルツボ壁に付着する。

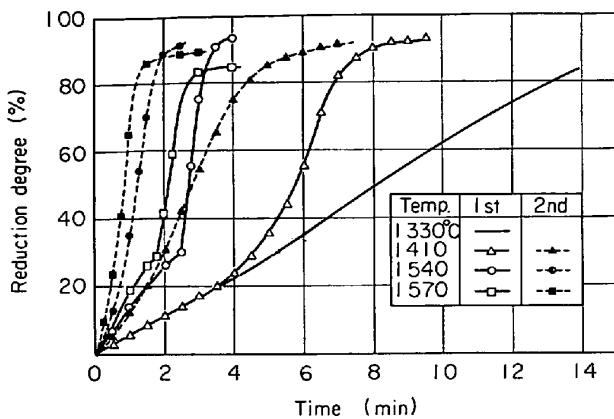


Fig. 3. Effect of temperature on reduction rate.

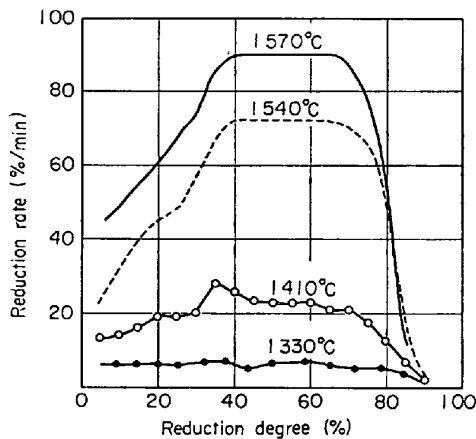


Fig. 4. Reduction rate vs reduction degree.

なお、(5)の時点で発生するガスをヘンペル氏ガス分析装置で分析した結果、 CO_2 濃度は1%以下であり、発生するガスはCOガスのみであると考えられる。

1330, 1410, 1540, 1570°Cでの実験結果を Fig. 3 に還元率と時間の関係で示す。1330°Cでの実験を除いて、1回目に投下したペレットの還元が終了してから、さらに2回目の投下を行ない、ルツボ中に溶融物の有無による還元速度を比較した。

Fig. 3 から、1330°Cでは還元率と時間の関係はほぼ一直線を示している。この温度では、直接観察によると、ペレットは半溶融状態であり、スラグとメタルの分離も不明瞭であつた。1410°C以上では、1回目の投下で、還元率30%近傍に屈曲点が見られる。それ以降では急速に還元反応が進行し、しかも還元速度はほぼ一定となる。直接観察では、還元率30%以上ではペレットは完全に溶解し、激しい沸騰現象が見られ、溶体は完全に攪拌状態になつていた。また高温程、この屈曲点が現われる時間は早くなつていく。すなわち、1410°Cでは5 min 15 sec, 1540°Cでは2 min 30 sec, 1570°Cでは1 min

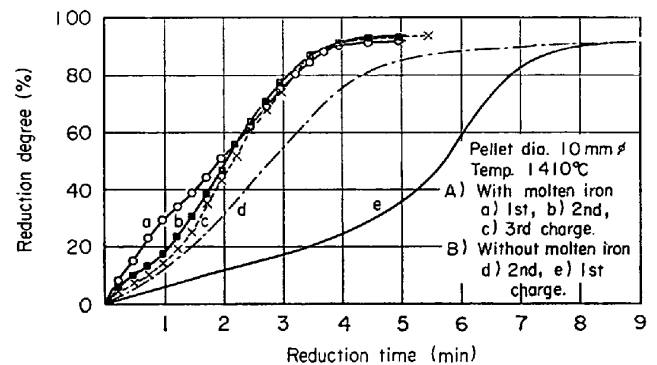


Fig. 5. Reduction of pellets by graphite crucible with molten iron.

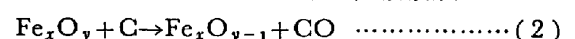
45 sec となつていく。しかし2回目の投下での結果には、いずれの温度においても還元率30%近傍の屈曲点はほとんど見られない。

1330°Cでの1回目、1410°C以上での2回目に投下したペレットの還元曲線から得られる還元速度 dR/dt と還元率 R との関係をプロットしたのが Fig. 4 である。1330°Cでは還元速度は絶えず一定値を示しているのに比較して、1410°C以上では、還元速度は還元率40%付近まで直線的に増加し、40~70%の範囲では一定値を示している。

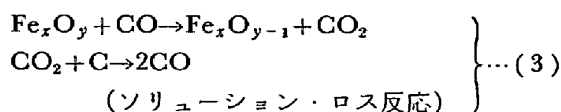
1回目と2回目の投下による還元反応の初期（還元率30%まで）の還元速度の差異は、ルツボ中溶融物が存在する2回目の投下ではルツボ中の溶融物によつてペレットへの熱供給が有利になるために速度の停滞域の時間が短く現われたものと仮定した。そこでペレットの投下量に相当する電解鉄13gを黒鉛ルツボ中で溶解し、その中にペレット(10 mm ϕ) 3個を3回投下して還元させた。これらの結果を Fig. 5 に示す。溶融鉄がルツボ底部に溜つている場合、還元速度は反応の初期において1回目、2回目、3回目の投下順に遅くなつていくが、溶融還元が進行していると思われる領域（還元率30%以上）では還元速度は3回の投下においてほとんど一致している。また、ルツボ中に溶鉄が無い2回目の投下の結果と比較すると、初期の還元速度には差異が見られるが、溶融還元が進行している領域では両者が一致している。したがつて、ルツボ中の溶融物の有無によつて、ペレットへの熱供給の差異が初期還元反応速度の差異として現われたものと思われる。また溶鉄が存在する場合には、スラグ量が多く（ペレットの投下回数が多い）なるほど、初期還元速度が遅くなつていく。

2.4 考 察

高温域で、酸化鉄と固体炭素が直接接触していれば

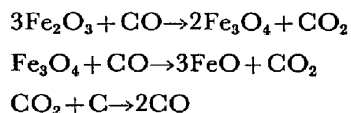


の反応が起ると考えられる。一方、900°C以上の温度域では、固体状態で、

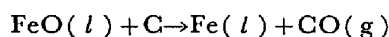


の反応が進行することが知られている¹⁾。この場合も、ソリュージョン・ロス反応がほとんど完全に進行して、(3)式は見かけ上(2)式となる。

Fig. 3の結果から、1410°Cの還元実験で1回目の投下について次のことが知られた。すなわち、還元率25~30%を境界として、還元過程を2段階に分けることができる。さらに、被還元酸素がFe₂O₃の形で結合している酸化鉄をガス還元するとき、還元率30%付近ではウスタイトの生成に対応していることを考えるならば、この境界はウスタイトの生成に対応していると思われる。したがって、初期段階(還元率0~30%の領域)では、



と段階的にガス還元が進行し、ウスタイトを生成するものとする。さらに、このウスタイトは熔融し、黒鉛ルツボ底面に接触し、第2段階(還元率30~70%)へ進む。第2段階では、次式のように固体炭素による熔融還元が進行して、還元速度を高めるものと思われる。



このことは、1330°Cでの還元では初期段階での生成物は熔融しないで、半熔融状態で還元反応が進行していることおよびウスタイトの熔融温度より高い1410°Cでの還元では、ペレットを投下してから約5min後、すなわち還元率が30%に達する時点から熔融還元が急速に進行することから明らかである。

1410°C以上では、Fig. 4からも明らかなように、還元率40~70%の領域で還元速度が一定であることから、

(1) 還元量は時間に対し直線的に増加し、熔融酸化鉄の酸素濃度に無関係である。

(2) 還元速度 dR/dt は熔融酸化鉄中の酸素濃度にも、反応時間にも無関係に一定である。

と見ることができる。また、前述したように、この領域では熔融物は完全に攪拌状態になっていることから、物質移動律速とは考えられない。したがって、熔融酸化物の固体炭素による還元反応を、黒鉛ルツボと熔融酸化鉄との界面反応律速であると考えれば、次式で表わせる。

$$dR/dt = k \cdot S \cdot Cn \dots (4)$$

ここで、 k : 反応速度定数、 S : 界面積、

C : 熔融酸化鉄の結合酸素濃度、

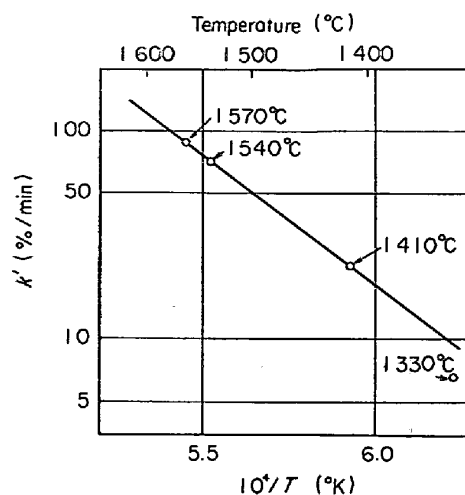


Fig. 6. Arrhenius plot.

n : 反応次数

本実験において、1410°C以上の温度での固体炭素による熔融酸化鉄の還元反応は、還元率40~70%の領域では、前記(1)と(2)の知見から、みかけ上、(4)式は次式のように表わすことができる。

$$dR/dt = k' (= \text{const.}) \dots (5)$$

$\log k' - 1/T$ の関係をプロットした結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6によれば、1410、1540 および 1570°C の点は一直線上に乗り、反応速度の見かけの活性化エネルギーを求めた結果は、56kcal/mol となつた。また、1330°C の点は、この直線からはずれているが、これは熔融状態と半熔融状態では還元機構が異なっていることによると思われる。

3. 還元速度の粒度依存性

ペレットの熔融前では、その形状によつて還元挙動の変化が考えられるので、ペレットの粒径を変えて熔融還元実験を行なつた。装置および実験方法は2.1で述べたものと同じである。また、還元温度を1410°Cとした。

3.1 試料

前述の粒径10mmφのペレットと、粒径5mmφのペレット(被還元酸素量:23.2%,化学組成は不明)を使用し、投下重量は、ともに1回につき約12gとした。

3.2 実験結果および考察

粒径10および5mmφのペレットについての実験結果を Fig. 7 に示す。ペレットの投下量はほぼ同量であるから、表面積比は $S_{(5)}/S_{(10)} = 2$ である。したがって、還元速度は熱供給の点においても還元ガスとの反応面積の点においても、5mmφのペレットが有利であると考えられる。

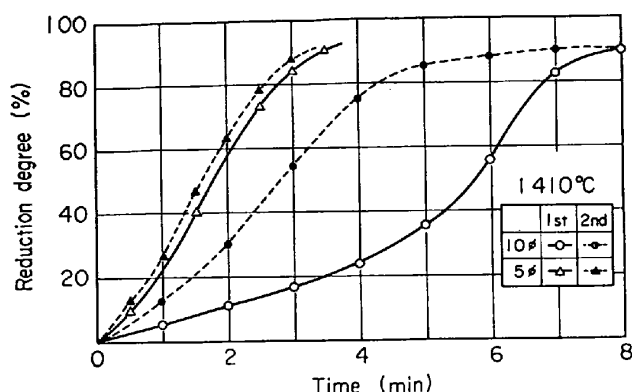


Fig. 7. Effect of particle size on reduction rate.

Fig. 7 から、ガス還元が進行していると思われる領域（還元率 0～30%）においては、粒径 5 mm φ のペレットでは、第 1 回、第 2 回の投下においてほとんど反応の停滞が認められず、還元速度も粒径 10 mm φ のペレットより大きいことを示している。これは反応の初期から還元反応と軟化・熔融が急速に進行することによって、粒径 10 mm φ のペレットに見られたような、第 1 回目と第 2 回目の投下によって還元挙動の差異がなくなるためと考えられる。

4. 還元速度に及ぼす予備還元率の影響

予備還元されたペレットを熔融状態で固体炭素によって還元するとき、予備還元率の熔融還元反応に及ぼす影響を考察するために基礎実験を行なった。

実験装置および方法は 2.1 で述べた通りである。予備還元試料の残存酸素量が少量であることにより、発生ガス量が少なくなる。一方本実験で使用した乾式ガスメーターは測定可能範囲が 0.16～50 l/min であるために誤差が大きくなる。したがって、予備還元試料の還元実験では、0.5N l/min の窒素を流し、入口と出口のガスメーターの流量差からガス発生量を求めた。

4.1 予備還元試料

内径 50 mm φ、長さ 500 mm の SUS-27 ステンレス製反応管内に設置されたステンレス製バケットに粒径 10 mm φ のペレットを一層（約 20 g）に入れて、天秤に吊す。シリコニット炉で 900°C に昇温後、水素 4N l/min、窒素 1N l/min の混合ガスを流し、ガス還元を行なって、予備還元試料を作成した。還元反応に伴う重量変化を熱天秤によって求める。すなわち、差動トランスおよび増幅器によって重量減少量が求められ、それとペレット中の結合酸素量との比から還元率を算出することができる。ペレットの還元率が約 30、50、60、70 および 80% でそれぞれ水素によるガス還元を中止し、冷

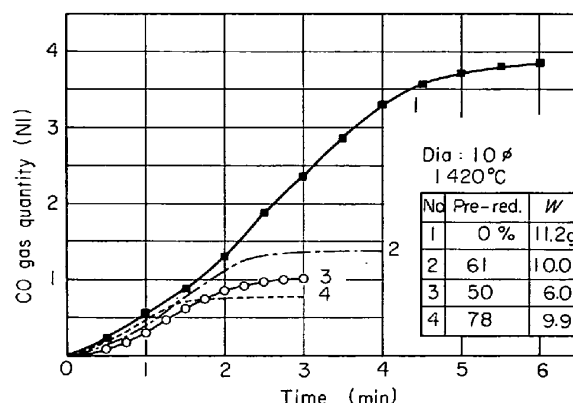


Fig. 8. Effect of pre-reduction on reduction rate (Carbon crucible only).

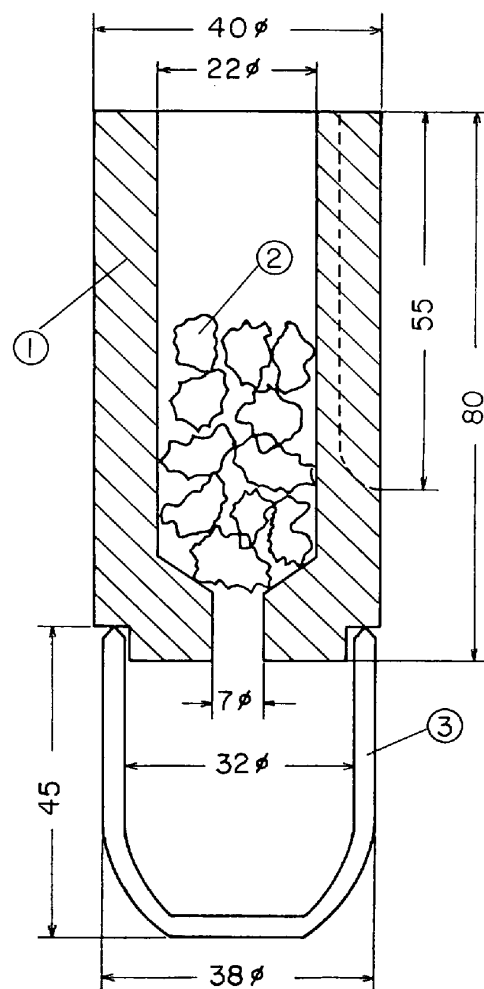

 1. Carbon crucible 2. Coke (dia. 9.5-12.7mm)
3. HB-crucible

Fig. 9. Reactor bed and crucible.

却後炉内から取り出して、それらを予備還元試料とした。

4.2 実験結果および考察

4.2.1 黒鉛ルツボによる還元

Fig. 2 の黒鉛ルツボを 1420°C に加熱し、予備還元率が 0、50、61、71% のペレットを投下して熔融還元を

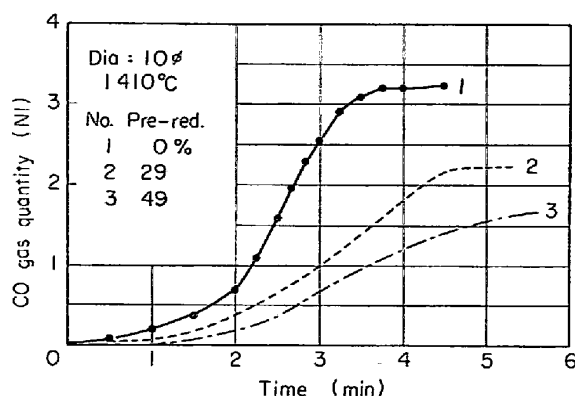


Fig. 10. Effect of pre-reduction on reduction rate (Coke bed).

行なつた。第1回目の投下では、Fig. 5 (e)で示したように熱供給の条件が悪く、ガス発生が遅れるので、ここでは第2回目投下の結果をガス発生量と時間との関係でFig. 8に示す。この場合、投下量に関係なくCOガス発生速度はほとんど一致しており、前述の「熔融還元速度は熔融酸化鉄中の酸素濃度に依存しない」という仮定を裏付ける結果が得られた。これは黒鉛ルツボ中の溶鉄にペレットを投下した場合には熔融速度が早く、急速に溶体になるために、予備還元率の差異による影響が現われないものと思われる。

4.2.2 コークスによる還元

Fig. 9に示した黒鉛ルツボ内に、篩い分けによる粒径9.5~12.7 mmの高炉用コークスを35 mmの層高に充填し、1410°Cに加熱する。予備還元率が0, 29, 49%のペレットをそれぞれ3個、この赤熱コークス層上に役下して熔融還元実験を行なつた。コークス充填の場合、層の上面でペレットが溶解し、熔融還元が進行する。その後、溶け落ちてコークス層はほぼ形状が保持されるので、投下回数による還元挙動の変化は認められなかつた。実験結果をガス発生量と時間との関係でFig. 10に示す。

Fig. 10から明らかなように、予備還元しないペレットと比較して、予備還元率が29, 49%のペレットは初期のガス発生速度が遅い結果を得た。予備還元によって、ペレットの外表面に鉄殻が形成され、熔融開始時間が予備還元率によって遅れるとも考えられるが明確ではない。

しかし、ペレットに対してルツボの内径が小さいため

にペレットがルツボの内壁に接触し、黒鉛ルツボと熔融酸化鉄との反応が見られた。したがって、ペレットがコークスのみと反応させることができる容量の大きいルツボを製作し、ペレットの連続投下における定常熔融還元反応について今後検討する必要がある。

5. 結 言

1330~1570°Cにおける固体炭素による鉄鉱石の還元実験を行ない、以下の結果を得た。

(1) 1400°C以上では、還元反応は2段階で進行し、初期段階はガス還元であり、還元率30%付近まで還元速度は還元率に比例し増大した。第2段階(還元率30~70%)では熔融還元が進行しており、熔融酸化鉄中の酸素濃度と反応時間に依存していない。その反応の見かけの活性化エネルギーは56kcal/molであつた。

(2) 1330°Cでは、ペレットは半熔融状態であり、還元速度は、ほぼ一定であつた。また、1400°C以上では高温になるほど、初期段階は時間的に短縮された。

(3) ペレットの粒径が小さいとき、初期から還元速度は大きく、第2段階に移行する際の屈曲点が不明瞭になつた。

(4) 予備還元ペレットの黒鉛ルツボによる熔融還元速度に予備還元率の影響は現われなかつた。

文 献

- 1) W. O. PHILBROOK and L. D. KIRKBRIDE: J. Metals, 8(1956), p. 351
- 2) S. V. SHAVERIN and I. N. ZAKHAROV: Izv. AN SSSR Met. i Gor. Delo., (1964) 1, p. 27
- 3) I. N. ZAKHAROV and S. V. SHAVERIN: ibid, (1964) 2, p. 31
- 4) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc., 239(1967), p. 1005
- 5) F. FUN: Met. Trans., 1(1970), p. 2537
- 6) 須賀田, 杉山, 近藤: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1363
- 7) T. E. DANCY: JISI, 169(1951), p. 47
- 8) V. V. KONDAKOV, et al.: Izv. Ch. Met., (1960) 4, p. 23
- 9) D. R. MAC RAE: J. Metals, 17(1965), p. 1391
- 10) 加藤, 桜谷, 山県: 早大鋳研報告, 28(1973), p. 67
- 11) L. BOGDANDY and H. J. ENGELL: Die Reduktion der Eisenerze (1967), p. 98 [Springer-Verlag]