

技術報告

UDC 669.162.12-492 : 669.094.1 : 543.226

流通式高圧示差熱分析装置を用いた粉赤鉄鉱石の還元実験*

西川 泰則**・植田 芳信**・佐山 惣吾**
上田 成**・横山 慎一**・牧野 和夫***

Reduction Test of Hematite Ore Powder by Gas Flowing High Pressure DTA Method

Yasunori NISHIKAWA, Yoshinobu UEDA, Sogo SAYAMA,
Shigeru UEDA, Shinichi YOKOYAMA, and Kazuo MAKINO

Synopsis:

The effect of reduction condition of hematite ore (32-60 mesh) under high pressure (0-100 kg/cm²) H₂ flow was studied using dynamic gas flow type high pressure DTA equipment. Besides usual nonisothermal DTA method, new attempt on isothermal DTA method was made by the equipment.

The results obtained are as follows:

- (1) The rate of reduction was high when reduction temperature was raised from 500°C to 850°C. The lowering of reduction rate around 700°C, which was pointed out in some papers, was not observed.
- (2) The effect of an increase of H₂ pressure on reduction rate became very small at a pressure upper than 15 kg/cm². The effect of H₂ pressure was relatively large under a reduction condition of low temperature and low gas pressure.
- (3) The rate of reduction increased with increasing H₂ (STP) gas flow rate. It was found that the effect of gas flow rate on the rate of reduction was remarkably larger than the effect of gas pressure under the experimental conditions in this study.

1. 緒 言

粉鉄鉱石の H₂ による還元速度はきわめて速く、その速度は還元温度、還元ガスの流量および圧力、鉱石/ガス比、粉鉄鉱石の性状などにより影響を受けるが、H₂ 常圧下において -250μ の鉱石試料は約 2 min 以内で還元が終了するという報告もある¹⁾。したがって試料の還元過程を解析するためにはごく短時間間隔で還元率を測定する必要がある。

示差熱分析 (DTA) 法は化学反応過程における反応熱による温度の微小変化を連続的に直接測定し、反応の解析を行なう熱分析法の一つである。これまで密閉式高圧 DTA 装置を用いた酸化鉄の還元実験はあるが²⁾³⁾、高圧ガス流通下における DTA 測定はなされていない。高圧流通式 DTA 法は、反応による微小温度変化曲線より反応のおおよその進行を容易に知ることができるという特

長を有するため、本実験を行なった。また、等温による還元実験で、反応ガス H₂ と不活性ガス He とを速やかに切り替えることにより、10s 間隔で反応を中断し、試料の分析を行ない、短時間に進行する還元の反応曲線を得ることが可能であった。このように流通式高圧 DTA 装置を用い、従来の DTA 方法と共に、新たに等温方式による熱分析を試み、得られた粉鉄鉱石の還元に関する基礎的な結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試料

実験に供した鉄鉱石はマウントニューマン赤鉄鉱で、その 32~60mesh の粒度のものを試料とした。Table 1 にその化学分析値を示した。

2.2 常圧下の粉還元鉄の流動化開始ガス流速 (U_{mf})

内径 35 mmφ の常圧流動還元装置を用い、粉鉄石 75

* 昭和52年4月本会講演大会にて発表 昭和52年1月31日受付 (Received Jan. 31, 1977)

** 北海道工業開発試験所 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 41-2 Higashi Tsukisappu Toyohira Sapporo 061-01)

*** 北海道大学工学部 (Hokkaido University)

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

T·Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
61.48	0.29	87.57	6.47	2.76	0.06	0.06

g を 800°C で還元したものを試料とし、H₂ 気流中において加熱状態での U_{mf} を測定した。この場合 H₂ ガスは鉱石層の温度により加熱されるため各温度での実際の U_{mf} は測定できなかったが、常温常圧で送り込んだガス流量によれば U_{mf} は 500~800°C にわたり約 6 cm/s 前後であつた。この値をもつて高压還元の場合の U_{mf} の一応の目安とした。

2.3 流通式高压 DTA 装置

Fig. 1 に本装置の構成を示す。反応管はインコネル製で、使用条件は最高温度 850°C、圧力 100 kg/cm² (以下ガス圧力はゲージ圧で示す) である。不活性ガスとしては、密度が反応ガス H₂ の次に大きく、又、熱伝導度が H₂ と似通っている He を用いた。三方コック C を中立 (H₂ にも He にも連絡せず) の位置におき CV₁ および CV₂ で実験圧力 (H₂, He とも同圧) にセットす

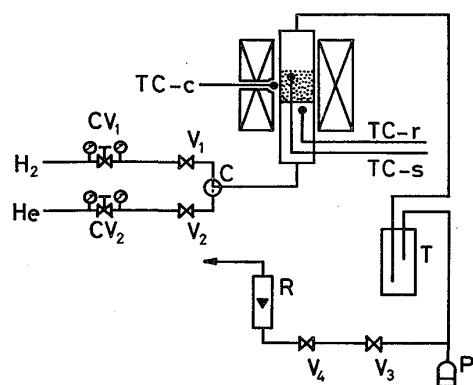


Fig. 1. Diagram of gas flow type high pressure DTA equipment. CV : Pressure control valve, V : Needle valve, C : Three way cock, T : H₂O trap, P : Pressure detector, R : Gas flow meter TC : Thermo-couple, r : reference, s : sample, c : control

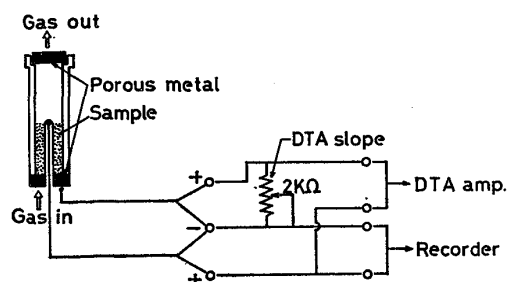


Fig. 2. Sample cell and method of DTA measurement.

る。ニードルバルブ V₁, V₂ は安全のため取り付けた。加熱前に室温にて、所定の圧力で H₂ を流し、ニードルバルブ V₄ を全開 (ストップバルブとして使用) し、V₃ にて所定の H₂ 流量 (Nl/min) が流れるようロータリーメーター R を見ながらセットする。T は反応生成物 H₂O のトラップ、P は圧力変換器である。電気炉の温度調節は TC-c で行なう。TC-r は標準側の、TC-s は試料側の (いずれも CA) 熱電対である。あとは C および V₄ を操作するのみで実験が可能である。

この装置は Fig. 1 からわかるように単一セル DTA 方式⁴⁾⁵⁾を採用しているため、実験に使用するガスはすべて試料層を通過する。Fig. 2 にこの試料セルの構造を詳しく示した。本装置の場合は標準側熱電対位置の温度は、試料側熱電対より高くなるので、標準側熱電対はその起電力を少し下げることによる DTA SLOPE と称する可変抵抗器を有している。このようにして標準側と試料側の 2 本の熱電対の起電力のバランスを保っている。

2.4 昇温実験と等温実験

流通式高压 DTA 装置を用いた昇温実験のほかに、この装置の新たな使用方法である等温実験を行なつたのでそれらの方法の相異について述べる。本装置を用い高压還元ガス (H₂) 流通下において一定昇温速度での反応過程の示差熱曲線を得る従来のいわゆる DTA 方式 (以下昇温実験) の他に、不活性ガス (He) を流通しながら昇温し、一定の実験温度に保持しつつ He を H₂ に速やかに切り替えて反応を行なわせ等温還元の温度変化曲線 (以下広義に DTA 曲線) を得る方式 (以下等温実験) もできる。後者の等温実験は流通式 DTA 装置を用いるユニークな実験方法であり次のような特長を持つ。

すなわち等温実験は通常行なわれている回分式流動還元実験と内容は大きく、① DTA 曲線を連続的に観察することによりおよその還元反応の進行および反応の終了時間を一回の実験で知ることができ、②また還元反応過程の吸熱、発熱現象も観測でき、③さらに本装置のガス流入部の容積を極く小さく (本実験の場合は約 5cc) 設計することにより He→H₂ の切り替えが速やかに行なうことができ、短時間間隔で反応を開始および中断することができ He 気流中で放冷後に試料の分析を行ない再現性のよい還元率の測定が可能である。

3. 実験結果

3.1 昇温実験

Fig. 3 昇温実験にマウントニューマン赤鉄鉱石の還元の DTA 曲線の一般的な例として試料量 2 g, H₂ 圧力 1 kg/cm², 流量 (STP) 1 Nl/min, 昇温速度 5°C/

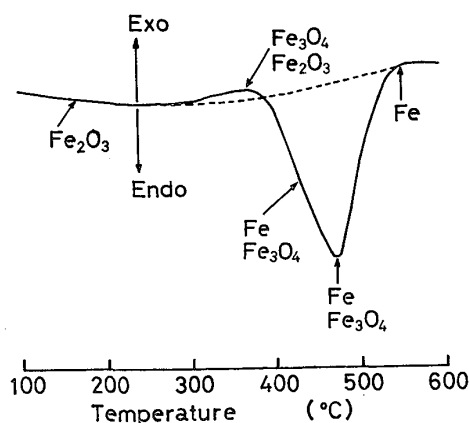


Fig. 3. Typical DTA curve of the reduction.
Heating rate: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, H_2 pressure:
 $1\text{ kg}/\text{cm}^2$, H_2 flow rate: $1\text{ Nl}/\text{min}$.

min の場合を示した。試料セル (目皿断面積 0.6 cm^2) に 2 g の試料を入れるとその層高は約 2 cm となり DTA 試料側熱電対の位置とほぼ一致する。また、流通ガスにより試料が浮き上がるのを防ぐため、セルの上部に石英ウールをつめた。

DTA 曲線はピーク頂点ははつきりしないが、緩やかに発熱反応であることを示し、これは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元反応の発熱によるものと思われる¹⁰⁾。つづいて約 370°C より DTA 曲線は大きな吸熱を示し、そのピーク頂点温度は 475°C であり、約 550°C で DTA 曲線はほぼその基線にもどる。この大きな吸熱ピークは赤鉄鉱試料の本実験の還元条件でほとんどの場合 570°C 以下で終了しており、従つて FeO 相はみられず、吸熱ピークは $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ の還元反応によるものと思われる。これら確かめるため、Fig. 3 中の矢印で示した点で反応ガス H_2 を不活性ガス He に切り替えて反応を中断凍結し、放冷後 X 線回折により試料の同定を行なった。この結果をも同図に示したが、これによると発熱ピークは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の、吸熱ピークは $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ の反応によるものであることが明らかである。

Fig. 4 に試料量 2 g 、昇温速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と一定にし、 H_2 圧力を $0 \sim 100\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、流量を $0.5 \sim 5\text{ Nl}/\text{min}$ と変化させた場合の $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ の反応の吸熱ピークの頂点温度を示した。この結果ピーク頂点温度は H_2 圧力および流量の増加にともなつて低下する。すなわち還元反応が速やかに進行することが分る。しかし H_2 圧力 $15\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、 $40\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、および $100\text{ kg}/\text{cm}^2$ を比較すると、それらのピーク頂点温度はほとんど同じであり、昇温実験における約 500°C 以下の還元では反応ガス H_2 の圧力の効果は約 $15\text{ kg}/\text{cm}^2$ で頭打ちになる。

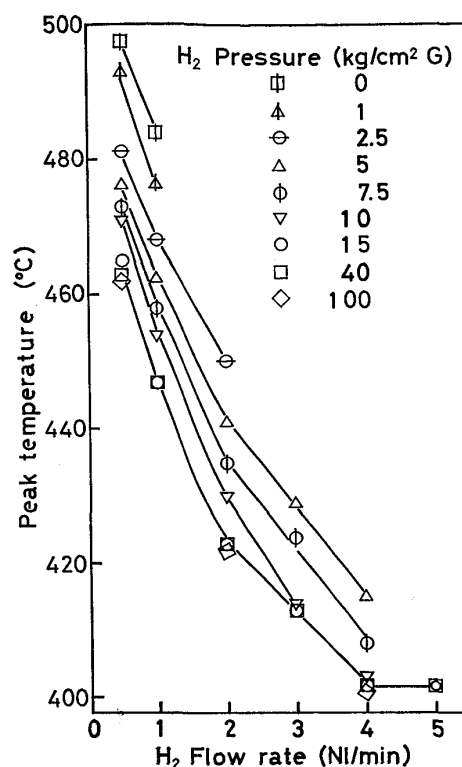


Fig. 4. Endothermic peak temperature of DTA curve at various H_2 pressure and flow rate. Heating rate: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

この加圧の効果は McKEWAN¹³⁾¹⁴⁾ の酸化鉄ペレット一個を試料に用い高圧熱天秤を用いて得られた実験結果とも、ほぼ一致している。

3.2 等温実験

3.2.1 $\text{He} \rightarrow \text{H}_2$ 切り替え時の基線のずれ

Fig. 4 に示した昇温実験の結果より約 $15\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上の加圧の効果がほとんどみられないこと、また、McKEWAN の同様な実験結果¹³⁾¹⁴⁾ より、等温実験の場合 H_2 圧力は最高 $15\text{ kg}/\text{cm}^2$ (一部は $40\text{ kg}/\text{cm}^2$) とした。また、本装置の出口側の H_2 ガス流量計は最高 $6\text{ Nl}/\text{min}$ であるので、本実験におけるガス流量はそれ以下の値で行なった。

Fig. 5 に試料セルに試料を入れない状態で、 500°C 、 700°C で $15\text{ kg}/\text{cm}^2$ の He を同圧力の H_2 に切り替えたときの基線のずれを示した。 H_2 流量が $1\text{ Nl}/\text{min}$ から $6\text{ Nl}/\text{min}$ と増大するに従い、基線は時間とともに急勾配で上昇する。また、温度が低いほどこの傾向は強い。この勾配はガス流量(STP)に大きく依存し、圧力による差は小さい。なお、このずれの現象は He と H_2 の物性の違いや装置特性に起因するものと考えられる。

3.2.2 還元温度の効果

Fig. 6 に試料量 2 g 、 H_2 圧力 $15\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、流量 $4\text{ Nl}/$

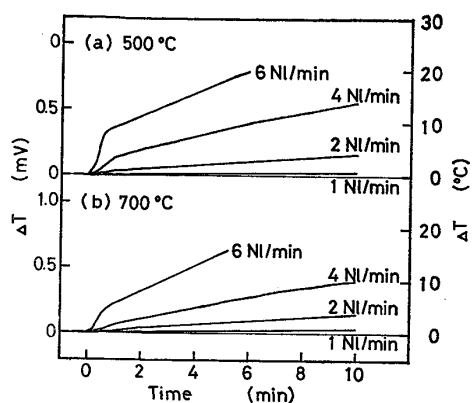


Fig. 5. Slip up of DTA base line by gas change He to H_2 without sample. Gas pressure : 15 kg/cm^2

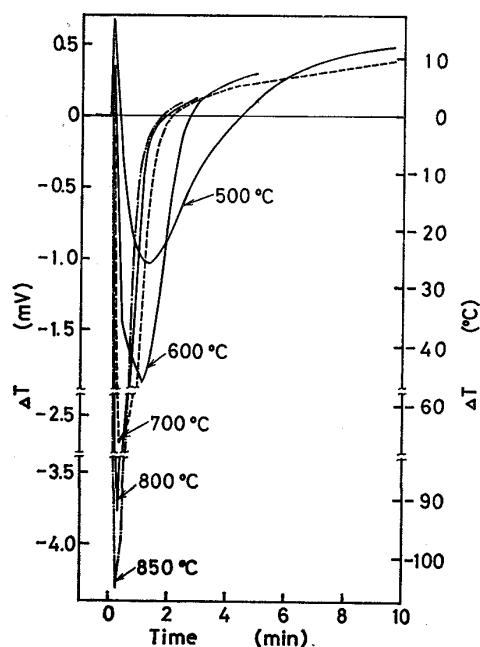


Fig. 6. Effect of reduction temperature on DTA curve during isothermal reduction. Thermo-couple : CA, H_2 pressure : 15 kg/cm^2 , H_2 flow rate : 4 NI/min .

min とし, $500 \sim 850^\circ\text{C}$ で等温還元したときの DTA 曲線 (還元反応による微小温度変化曲線) を示した. 図の横軸は不活性ガス He を反応ガス H_2 に切り替えて DTA 曲線が発熱を示し始めてからの時間を, 縦軸は示差温度を熱電対 (CA) の起電力 (mV) の差および温度 ($^\circ\text{C}$) によって示した. 還元初期にみられる発熱ピークは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の反応の発熱によるものと思われる. これを確認するため Fe_3O_4 鉱石を同様な条件で還元したところ, 初期の発熱ピークはみられなかった. 大きな吸熱ピークは還元温度が 570°C 以下では $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ の, 570°C 以上では $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の反応の吸熱に

よるものである.

予備的な再酸化法による DTA 曲線上の任意の点の還元率の測定の結果は次の通りである. Fig. 6 の場合, 吸熱ピーク頂点位置の還元時間の還元率は約 40%, その後吸熱曲線が還元開始時の基線の位置にもどるときの還元率はおおよそ 80~90%, さらに DTA 曲線がその勾配を徐々に減じながら上昇し Fig. 5 に示した各温度, ガス流量の試料なしの場合の DTA 曲線とほぼ平行になる時間における還元率は約 95% 以上である.

還元速度が速いほど吸熱ピークはより深く, ピーク全体の位置は短時間側にずれる. この結果から還元温度が高いほど還元時間は短く, 700°C 付近の還元率の低下 (7~9) はみられず, 還元速度が大きくなることがわかる.

3.2.3 H_2 流量の効果

還元過程で FeO 相の現われない低温の還元温度として 500°C を, FeO 相の現われる高温の還元温度として 700°C を選び, 両還元温度にて試料量 2 g , H_2 圧力 15 kg/cm^2 で流量を $0.5 \sim 6 \text{ NI/min}$ と変化した場合の DTA 曲線を比較した. Fig. 7 に還元温度が 700°C の DTA 曲線を示した.

この結果 H_2 流量が 0.5 NI/min と少ない場合に 2 つの吸熱ピーク b, c がみられる. なお発熱ピーク a は Fig. 6 で述べたように $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ によるものである. この 2 つの吸熱ピークをもたらし反応の内容を確認するため, FeO まで予備還元した試料を同様な条件で還元したところ還元初期の吸熱ピーク b はみられなくな

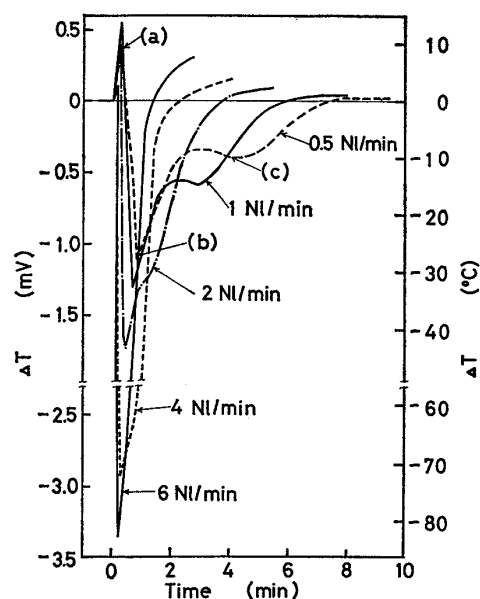


Fig. 7. Effect of H_2 flow rate at 700°C . H_2 pressure : 15 kg/cm^2

ることにより、この吸熱ピークbは主として $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ によること、また、吸熱ピークcは主として $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の還元反応によることが明らかになった。 H_2 流量が増加するにともないピークcはピークbに接近し、やがて2つの吸熱ピークの位置は短時間側にずれながら合体し1本の吸熱ピークとなる現象がみられた。

Fig. 8 に還元温度が 500°C の場合を示したが、 700°C の場合と異なり FeO 相が還元過程に現われないため、吸熱ピークは $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ の還元反応によるものの1本だけがみられる。

Fig. 7, 8 の結果より H_2 流量が増加するほど還元が速やかに進行することがわかる。しかしいずれの場合にも最大ガス流量は本装置の仕様により 6 NI/min と限定されてしまうため、本実験の臨界 H_2 流量を測定することはできなかった。

3.2.4 H_2 圧力の効果

試料量、還元温度および H_2 流量 (STP) を一定とし、 H_2 圧力を変化させた場合の DTA 曲線を観察した。Fig. 9 に試料量 2 g 、還元温度 500°C および 700°C 、 H_2 流量 4 NI/min で、 H_2 圧力を $5, 15$ および 40 kg/cm^2

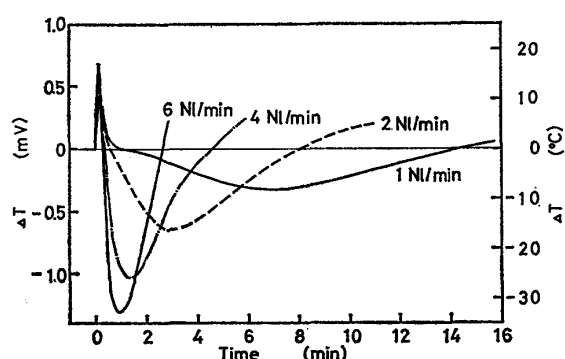


Fig. 8. Effect of H_2 flow rate at 500°C . H_2 pressure: 15 kg/cm^2

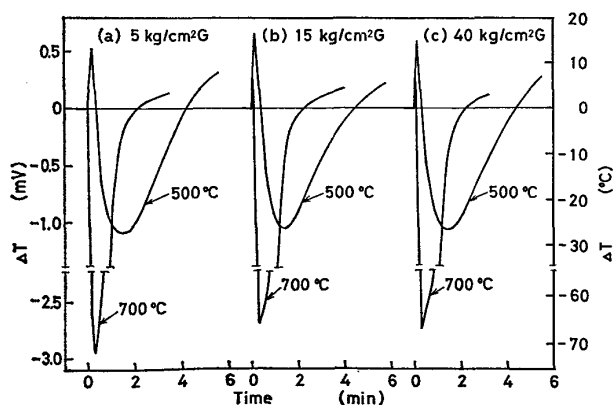


Fig. 9. Effect of H_2 pressure at 700°C and 500°C . H_2 flow rate: 4 NI/min

cm^2 と変化した場合の結果を (a) (b) および (c) に示した。これらの結果によると $5 \sim 40 \text{ kg/cm}^2$ の H_2 圧力範囲では、 500°C および 700°C の場合に DTA 曲線はそれぞれ同様な形状を示し、 5 kg/cm^2 以上の加圧の効果はみられない。前節 H_2 流量の効果の結果を考え合わせると、この場合の H_2 流量が 4 NI/min の実験では臨界ガス流量に達していないため、高圧力下での実験においてガス供給不足の状態にあるので加圧の効果はみられなかったのではないかとと思われる。

つぎにより H_2 圧力の低い $0 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ の範囲で同様な実験を行なった。Fig. 10 に試料量 2 g 、還元温度 700°C 、 H_2 流量 1 NI/min の場合を、Fig. 11 に還元温度が 500°C の場合の結果を示した。還元温度が 700°C の結果によると、 $1 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ の H_2 圧力範囲で DTA 曲線はほぼ同様な形状を示すが、 0 kg/cm^2 と 1 kg/cm^2 を比較すると僅かであるが、 0 kg/cm^2 の方が還元の進行は遅い。

500°C の場合は $5 \text{ kg/cm}^2 \sim 0 \text{ kg/cm}^2$ と H_2 圧力が下るに従って還元の進行が遅くなる傾向が明らかにみられる。このように還元温度が低くなるにしたがい H_2 圧力の還元に対する効果が顕著に現われてくる。この傾向は更に温度が下がると、昇温実験において Fig. 5 に示したようにもつと強くみられるようである。

以上の結果より還元温度が低く、また、圧力が 5 kg/

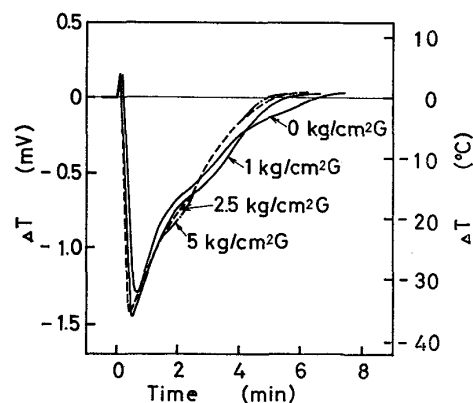


Fig. 10. Effect of H_2 pressure at 700°C . H_2 flow rate: 1 NI/min

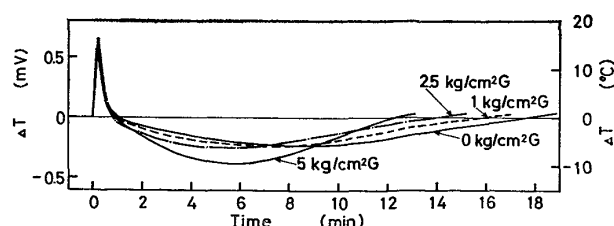


Fig. 11. Effect of H_2 pressure at 500°C . H_2 flow rate: 1 NI/min

cm^2 より低い還元条件の場合に H_2 加圧の効果がみられる。しかしその加圧の効果は還元温度が 500°C 以下では比較的大きいが、 700°C ではそれは小さい。

3.2.5 還元率の測定

等温実験において実験温度で不活性ガス He を反応ガス H_2 に切り替え還元を行ない、所定の時間が経過したときに H_2 を He に切り替えて反応を中断凍結し、放冷後試料を取り出し再酸化法により還元率を測定した。Fig. 12 に H_2 圧力 15 kg/cm^2 、流量 4 Nl/min と一定とし、還元温度を 500°C と 700°C 、試料量を 0.5 g と 2 g と変えた場合の計 4 本の還元曲線を示した。この結果還元温度が 700°C の方が 500°C より還元は速く進行し、Edström⁷⁾らが述べているように 700°C 付近における還元速度の低下はみられない。

試料量が 2 g と 0.5 g の場合を比較すると、試料量が少ないほど還元速度は速い。試料が 0.5 g より少ないと還元はさらに速く進むことが DTA 曲線の観察で認められた。

還元率は還元温度 700°C の場合も 500°C の場合も約 60% までは還元時間に対して直線的に上昇する。還元率 60% 以上では 700°C の場合還元速度は次第に小さくなり、還元率 90% をこえると還元速度は非常に小さくなる。

500°C の場合は還元率約 60% で還元速度は急に小さくなり、還元率約 65% をこえると還元速度は小さいが還元率は時間に対してほぼ直線的に増大する。予備的に行なつた常圧流動還元実験においても還元率約 60% までは還元率曲線は直線的に増大する結果が得られた。尾沢⁶⁾も常圧流動還元で、広範囲にわたり還元は時間に対して直線的に進行することを認めており、還元速度は供給される H_2 量にほぼ比例している。著者らは流動還元実験の場合試料が微粉であるため反応速度が大でそのた

め層内はガス不足の状態にあり、還元率は時間に対して直線的に上昇する結果がみられたものと考えている。

4. 総 括

酸化鉄の還元実験で還元ガス (H_2) の加圧の効果についてこれまでの報告においては加圧の効果が顕著にみられるものとみられないものがあり、その効果に対しての見解はいまだ統一されていない。すなわち加圧の効果がみられる例は緻密なペレット 1 個を試料とした H_2 圧力 $1\sim 40 \text{ atm}$ の McKewan¹³⁾¹⁴⁾ の実験、同じく気孔率が 2% と 26% の Fe_2O_3 ペレット 1 個を試料とした H_2 圧力 $1\sim 16 \text{ atm}$ の大場¹⁵⁾ の実験および気孔率 21% のペレット 1 個を試料とした圧力 $1\sim 9 \text{ atm}$ の原ら¹²⁾ の実験がある。また岸本ら¹¹⁾はペレット 10 個の充填層での H_2 還元実験で $1.5\sim 10 \text{ atm}$ の間で加圧の効果を認めている。

一方、加圧の効果がほとんどみられない例として多孔質 FeO ペレット ($3\sim 5 \text{ mm}\phi$) を試料とした充填層で H_2 圧力 $1\sim 6 \text{ atm}$ の Bogdandy¹⁶⁾ の実験がある。大規模な流動層による実験として H-Iron 法 (H_2 圧力 $28\sim 35 \text{ kg/cm}^2$) が知られているが、その加圧の効果に関する基礎的な報告はなされていない¹⁷⁾。

高圧流動層による還元実験では良好な流動条件を得るために適当量の高圧ガス (H_2) を供給しなければならず、その流量は流動化開始ガス流速 (U_{mf}) と終端速度 (U_i) との間で実験条件に適するように決められる。すなわち高圧還元の場合ガス流速など良好な流動条件を得るためには H_2 圧力が上昇するに従いガス流量 (STP) を増加せざるを得ない。高圧流動還元の一例について述べる¹⁹⁾、 H_2 圧力が $1\sim 8 \text{ atm}$ と変えたとき還元速度は H_2 圧力が高いほど大になるが、同時に H_2 供給量が比例して増大するためその影響が大きく、尾沢らは実験条件の範囲内のガス流量では還元反応に関し、 H_2 ガス流量 (STP) が律速しているであろうと考えている。

鉄鉱石の還元挙動について検討するには 2 つの観点があると思われる。その一つは酸化鉄粒子一個の固有の還元性状を把握することで、そのためには臨界ガス流量以上で、すなわちガス流量依存性の認められない条件下で実験を行なう必要がある。他の一つはあるプロセスを想定しそれに応ずる制限された条件下で実験が行なわれる。鉄鉱石の高圧還元実験において前者に属するのは McKewan¹³⁾¹⁴⁾ などの実験であり、後者に属するのは Bogdandy¹⁶⁾ の実験であろう。Bogdandy の実験について述べるとこれは $3\sim 5 \text{ mm}\phi$ のペレット 250 g の充填層の場合であり岸本ら¹¹⁾の $12 \text{ mm}\phi$ のペレット 10 個

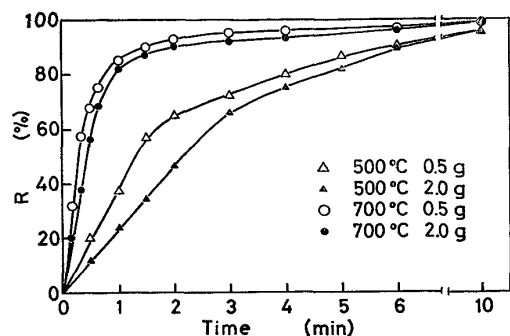


Fig. 12. Rate of reduction under high pressure H_2 . H_2 pressure: 15 kg/cm^2 , H_2 flow rate: 4 Nl/min

の充填層と比較し、粒径は小さく反応速度が大でありしかも試料量が多いため収支抵抗¹⁸⁾が大きく作用し、したがって加圧の効果は現われなかつたのであろう。

流動層による実験でも試料が微粉体で比表面積が大きく反応速度が大であり、またガス流速にも制約があり臨界ガス流量以上での実験は困難である。著者らは加圧の効果を検討する方法として H_2 流量 (STP) を一定にして圧力を変化させて実験を行なつてみた。この結果実験で用いた H_2 流量 (5~40 kg/cm² の実験では 4 Nl/min, 0~5 kg/cm² では 1 Nl/min) では、還元条件として温度が 500°C 以下で圧力が 5 kg/cm² 以下の場合には加圧の効果が認められたが、温度が 700°C と高くまた圧力が 5 kg/cm² 以上の場合には加圧の効果はみられなく、 H_2 ガス流量すなわち鉱石量/ H_2 ガス比による効果の方が非常に大きいことがわかつた。この結果よりみると高圧流動層による粉鉄鉱石の還元は、 H_2 圧力が約 5 kg/cm² までは加圧の効果はみられるが、それ以上の圧力下では加圧の効果は小さくむしろ H_2 流量により律速されるように考えられ、高圧操業をすることにより H_2 ガスをより多量に供給できるので生産性は向上するのではないと思われる。

しかしこの結果をもつて結論を導くには実験が不十分であり、また基本となる一個粒子の反応速度の測定が必要であることを考え、今後より多量の H_2 ガスを供給できるよう装置の改造を行ないさらに実験を進める予定である。

5. 結 言

流通式高圧 DTA 装置を用い粉鉄鉱石 (32~60mesh) の 0~100 kg/cm² G の高圧還元実験を行ない次の結果を得た。

(1) 実験に供したマウントニューマン鉱石は、予備的に行なつた常圧流動還元でも高圧流動還元でも 700°C 付近での還元停滞はみられない。

(2) 常圧流動還元でも高圧流動還元 (15 kg/cm²) でも還元率約 60% まで還元曲線は直線的に増大し、それより高還元率になるとその勾配はねてくる。

(3) 昇温実験 (5°C/min) の結果反応ガス H_2 の加圧の効果は約 15 kg/cm² で頭打ちになる。なお昇温実験による還元は 570°C 以下で終了し、従つて FeO 相はみられない。

(4) 還元温度 (500~850°C) の影響については還元温度が高いほど $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ (570°C 以下), $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$

$\rightarrow Fe$ (570°C 以上) の反応の吸熱ピークはより深く、ピーク頂点温度は短時間側にずれ、還元速度は大になる結果を得た。

(5) H_2 ガス流量 (0.5~6 Nl/min) の影響については流量が多いほど還元速度は速いことがわかつた。しかし本装置の性能上臨界ガス流量の測定はできなかつた。

(6) H_2 ガス圧力 (0~40 kg/cm²) の影響については、今回の実験条件の範囲では還元温度が低く、また H_2 圧力が 5 kg/cm² 以下の場合に H_2 加圧の効果がみられる。しかしその加圧の効果は還元温度が 500°C 以下では比較的大きいが、700°C ではそれは小さかつた。

おわりに本研究に関し有益な御教示を頂いた北海道大学応用化学科石井忠雄教授ならびに実験試料につき御便宜をはかつて頂いた新日鉄室蘭製鉄所に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) S. Y. M. Ezz and R. WILD: J. Iron Steel Inst., 194 (1960), p. 211
- 2) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷 愿: 工化誌, 72 (1969) 6, p. 1269
- 3) 佐山惣吾, 横山慎一, 植田芳信, 上田 成: 鉄と鋼, 60 (1974), S. 36
- 4) 牧野和夫, 上田 成, 横山慎一, 武谷 愿: 第 11 回熱測定討論会講演要旨, (1975), p. 13
- 5) 牧野和夫, 市橋正彦: 化学装置, (1976) 3, p. 21
- 6) 尾沢正也: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 361
- 7) O. EDSTRÖM: J. Iron Steel Inst., 175 (1953), p. 289
- 8) J. FEINMAN: I & EC, Process Design & Development, 3 (1964), p. 241
- 9) 流動層による直接製鉄技術の現状および将来性に関する調査報告書: 日本鉄鋼協会, (1974), p. 84
- 10) 村田義夫, 笠岡成光: 工化誌, 61 (1958), p. 1440
- 11) 岸本昭夫, 板野重夫, 上里雀夫, 中川義清: 三菱重工技報, 12 (1975), p. 379
- 12) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, 63 (1977), S. 4
- 13) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 387
- 14) W. M. McKEWAN: Reactivity of Solids, 5 (1965), p. 623
- 15) 大場 章: 鉄と鋼, 59 (1973), S. 290
- 16) L. BOGDANDY and H. D. SCHULY: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 401
- 17) A. M. SQUIRES: J. Metals, (1957), p. 586
- 18) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297
- 19) 尾沢正也, 森中 功, 北原宣泰, 田中 稔: 鉄と鋼, 61 (1975), S. 404