

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第26号

昭和57年 3月

鉄鉱石の高圧流動還元に関する研究

目 次

緒 論	粉鉄鉱石の高圧流動還元について.....	(1)
第 1 編	高温、高圧下における鉄鉱石の還元.....	(3)
第 2 編	還元鉄粉の性状とその加工.....	(43)
結 論	研究成果の総合評価とまとめならびにその展望.....	(72)

工業技術院

北海道工業開発試験所

目 次

緒 論	粉鉄鉱石の高圧流動還元について	(1)
	佐藤俊夫, 鈴木良和, 佐山惣吾	
第 1 編	高温, 高圧下における鉄鉱石の還元	(3)
第 1 章	各種鉄鉱石の流動還元性	(3)
	植田芳信, 佐山惣吾, 鈴木良和, 佐藤享司, 西川泰則	
第 2 章	高圧流動層装置の試作改造	(9)
	西川泰則, 佐藤享司, 植田芳信, 鈴木良和, 佐山惣吾, 佐藤俊夫	
第 3 章	60mm ϕ 高圧流動層による還元実験	(17)
	植田芳信, 佐藤享司, 西川泰則, 鈴木良和, 佐山惣吾, 佐藤俊夫	
第 4 章	8mm ϕ 流通式反応装置と高圧流動層による還元実験との比較	(30)
	佐山惣吾, 鈴木良和, 佐藤俊夫, 西川泰則, 植田芳信, 佐藤享司	
第 5 章	水素による高圧還元過程における酸化鉄試料球内の圧力と温度の測定	(37)
	佐藤享司, 西川泰則	
第 2 編	還元鉄粉の性状とその加工	(43)
第 6 章	還元過程における鉄鉱石の性状変化	(43)
	鈴木良和, 佐山惣吾, 植田芳信	
第 7 章	還元鉄粉の熱間圧延による再酸化防止	(54)
	鈴木良和, 西川泰則, 佐山惣吾	
第 8 章	還元鉄粉の加工利用	(60)
	鈴木良和, 佐山惣吾, 佐藤俊夫	
結 論	研究成果の総合評価とまとめならびにその展望	(72)
	鈴木良和, 佐山惣吾, 佐藤俊夫	
	研究発表一覧表	(75)

緒 論

粉鉄鉱石の高圧流動還元について

佐藤 俊夫・鈴木 良和・佐山 惣吾

1. 本研究の経緯

わが国における鉄鉱石の流動還元に関する研究が活発に行われはじめたのは1960年頃からであるが¹⁾,その実験の最大規模は八幡東研法の1.1t/dayにとどまっております。直接還元プロセスの実用化はシャフト炉法²⁾が一步先行して進められた。

即ち、産学官の間で1968年以来原子力の鉄鋼業への利用についての検討³⁾がなされ、1973年から通産省の大型プロジェクトとして“高温還元ガス利用による直接製鉄技術”の研究^{3,4)}が取り組まれてきた。これは1980年代後半に運転予定の高温ガス実験炉に接続する還元シャフト炉のパイロットプラントの建設を旨としたものであった。これに並行して粉鉄鉱石の流動層による還元に関する報告も重視されている。⁵⁾しかし、流動層の実操業上の利点を明確にするには、高圧流動層における還元ガスの反応効率に関する学術的な研究課題と⁶⁾,高圧ガスの利用による技術的な課題⁷⁾が残されている。さらにこれらの技術開発にともなって、実用的な観点から還元鉄粉の特性を生かした処理、および利用法の開発が強く望まれている⁸⁾。これまで科学技術庁金属材料技術研究所、東京大学、東北大学、新日本製鉄、日本鋼管、川崎製鉄等において、水素圧力10atm以下での研究が進められてきたが、10atm以上での研究が皆無であることに着目し当試験研では特別研究として、1975年から水素圧力最高40atm、還元温度最高900℃を目標とした実験条件で研究を開始した⁹⁾。

2. 本研究の目的

本研究は、高温・高圧雰囲気下における酸化鉄の還元反応機構を明らかにし、高圧流動層を用いる還元技術の基礎を確立することを目的としており、研究の具体的目標は次の通りである。1) 圧力5~35atm、温度700~900℃におけるH₂ガスを用いた粉鉄鉱石の流動還元技術の基礎を確立する。2) 高温・高圧流動層内における単一酸化鉄球状

粒子のガス還元特性を明らかにする。すなわち単一粒子の総括還元速度に及ぼす化学反応速度、物質移動、熱移動速度の相関々係を明らかにする。3) 得られた還元鉄粉に関し、スクラップ代替として、また直接粉末圧延による材料への加工について特性を明らかにする。

3. 研究の経過

本研究は昭和50年4月より昭和56年3月までの6年間にわたって進められたものでありその内容は次のとおりである。50年度には回分式高圧流動層実験装置を製作し、N₂ガスによる流動化実験を行い、操作上の問題点を明らかにした。51年度には仮設の実験工場を作り安全対策上必要な処置を施した。この仮設建物内に上記装置を移転・改造し鉄鉱石のH₂ガスによる還元実験(800℃, 10atm)を実施した。52年度には900℃, 20atmまでの還元実験をおこない、鉄鉱石の還元特性について検討し、さらに還元鉄粉の成分分析をおこなった。53年度はH₂圧力を上げ(~35atm)、還元における圧力効果を、また温度効果については単一球による測定と高圧熱天秤による検討を行った。また、還元鉄粉の加熱圧延に関する実験を開始した。54年度はガス流速、層高、攪拌等の操業条件を変えた実験により、水素ガス流量一定の場合、圧力の増加により、還元速度が増加することを確認した。また還元鉄粉の熱間圧延による再酸化防止の見通しが得られた。55年度には鉄鉱石の粒径を変えた還元実験を行うとともに還元過程の反応、生成ガスの変化をガスクロ分析により追跡し、より詳細な解析から高圧流動層における圧力効果を明らかにした。またH₂-CO混合ガスによる還元特性を高圧熱天秤法で調べ炭素析出を防止するため、CO濃度の適性範囲は約5%以下であることを明確にした。還元鉄単一球については、空気による再酸化実験を行い還元温度が低いもの程遅く、湿度の

(2)

影響は無視できることを明らかにした。さらに、高温型の磁選機により脈石分離効率を調べ脈石量の異なる試料の熱間圧延性を検討し、密度3~4 g/cm³、脈石分1~5 wt%の板状スクラップにすることができた。

4. 本報告の概要

本報告は緒論、第1編、第2編、結論で構成され、第1編は5章、第2編は3章に分かれている。

緒論では、粉鉄鉱石の高压流動還元に関する研究の経緯とその目的、ならびに本特別研究の推進の経過を述べ、さらに次に述べる本報告の概要を示す。

第1編では、高温、高压下における鉄鉱石の還元と題し、第1章で、本特別研究において用いる鉄鉱石の選定を目的として、各種鉄鉱石についての流動還元特性を調べた。具体的には、常圧流動還元装置を用いて、還元過程の焼結性と流動性についてそれぞれ検討した結果を示す。

第2章では、本研究で用いる回分式高压流動還元装置を用意するために、本装置の試作と改造を繰り返えし、目的とする還元速度の測定ならびに反応過程の解析資料を得るための分析装置の接続等についての検討結果を述べる。

第3章は、上記の検討結果完成した本装置（反応管内径60mm）を用いて還元実験をおこない、水素ガスの圧力、流量、層高（試料量）、試料粒径、温度等を変えて、流動層による高压還元反応特性を調べ、特に還元速度に及ぼす圧力効果について検討した内容から成る。

第4章では、上記の60mmφの流動層装置による還元操作では得難い条件での実験結果を補充するため、反応管内径8mmの流通式装置を用いて還元実験をおこない前者と比較検討した。即ち、高压下における水素流量の非常に大きな場合の実験結

果から、粉鉄鉱石の還元速度に関する基礎的解析をおこない、限界流量に近い状況での圧力効果についても検討を加えた。

第5章では単一酸化鉄球を用いて、高温高压流動層内での鉄粒子のガス還元特性について反応工学的な解析を示す。

第2編は、第1部で得られた流動還元鉄粉の焼結加工を目的として、第6章において鉄鉱石に含まれる脈石分が還元及ぼす影響について追跡し、得られた鉄粉の性状を調べた結果を示す。

第7章では、流動還元直後の鉄粉の再酸化について調べ、実用的観点から、その防止法について行った2, 3の試みを示す。

第8章では、脈石含有の還元鉄粉の加工利用を試み、焼結圧延板の製造法とその物性について明らかにした。

結論では、本報告の成果に関する総合評価とそのまとめをおこない、最後に本研究成果の波及効果について今後の展望を述べた。

参考文献

- 1) 尾沢正也：“粉鉄鉱石の流動還元に関する研究”博士論文(1978)
- 2) 伊木常世：鉄と鋼， **63** (1977)， 3
- 3) 工業技術院：工業技術， **74** (1973) 8， 28
- 4) 通商産業省・工業技術院，原子力製鉄技術研究組合：工業技術院大型プロジェクト総合報告書(1981)
- 5) 日本鉄鋼協会：工業技術院委託調査報告書(1974)
- 6) 大蔵明光：金属， **42** (1972) 2， 33
- 7) 馬野周二：金属材料， **12** (1972) 12， 93
- 8) 鈴木良和：第4回冶金研究会資料，日本鉄業会北海道支部冶金研究会(1974)， 28

第1編 高温・高圧下における鉄鉱石の還元

第1章 各種鉄鉱石の流動還元性

植田 芳信・佐山 惣吾・鈴木 良和
佐藤 享司・西川 泰則

1. 緒言

高圧流動還元実験に供する試料の選定を目的として、はじめに予備実験用に比較的品位の高い赤鉄鉱6銘柄を選び、常圧流動還元装置を用いて鉄鉱石の還元性、流動性について検討した。次にこれらの知見をもとに赤鉄鉱3銘柄、磁鉄鉱1銘柄を選び、各銘柄の粉碎、ふるい分けを行ったものについて還元試験を行い、還元時の流動性ならびに焼結性について検討し、高圧流動還元実験用試料の選定をおこなった。

2. 実験方法

2・1 常圧流動還元装置

流動還元反応装置は Fig. 1 に示すようにステンレス製(内径:35mm φ)の反応管を内蔵する竪型電気炉から成り、反応部の目皿中央には試料取り出し管(内径4mm φ)をとり付け、目皿には径0.8mmの穴を10個あけ、粉鉄鉱の落下を防ぐため目皿の下側に100 mesh のステンレス製金網を取り付けた構造になっている。

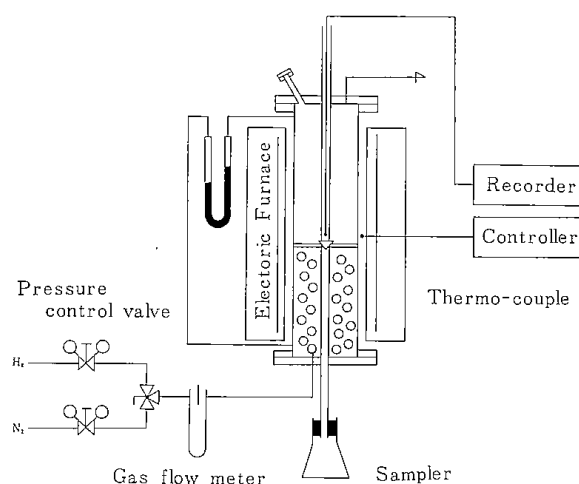


Fig. 1 Diagram of fluidized bed reactor.

2・2 試料の調整

実験に用いた試料の化学分析値は Table 1 ならびに Table 2 に示すとおりである。試料の粒度は32~60 mesh とし、試料量は粉鉄鉱を内径35mm φの反応管に充填したとき層高が約35mmになるように、75g とした。ふるい分けは湿式で行い、-60 mesh の微粉鉄鉱をできるだけ取り除いた。

Table 1 Chemical composition of iron ores for pre-experiment (wt %).

	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	C. W
Brazil	65.20	0.20	93.00	4.29	1.32	—	0.14	0.005	0.66
Swaziland	63.65	0.18	90.80	4.68	2.15	—	—	0.014	0.31
Hamersley	62.10	0.22	88.54	4.45	2.56	0.22	—	0.014	2.22
Portlady	61.19	0.20	87.27	1.63	3.30	—	0.10	0.052	5.45
Goldsworthy	65.85	0.08	94.06	3.30	1.25	0.10	—	0.125	0.72
Goa	62.95	3.70	85.88	2.07	2.61	0.10	0.20	0.025	2.50

Table 2 Chemical composition of iron ores (wt %)

	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	C. W.
Mt. Newman	61.48	0.29	87.57	6.47	2.76	0.06	0.06	0.011	—
Rio doce	65.06	0.09	92.92	4.13	1.11	0.03	0.04	0.006	—
Dempo	62.60	2.04	86.57	2.44	2.26	0.03	0.08	0.012	5.24
Romeral	66.25	28.42	63.14	3.91	0.81	1.23	0.79	0.052	—

(4)

2・3 流動条件の決定

流動化開始速度 u_{mf} の測定に先立ち、 N_2 、 H_2 のオリフィス流量計についてオリフィス 1mm, 2mm についてそれぞれ検定を行った (Fig 2, 3)。 u_{mf} の測定はブラジル鉱石 (32~60 mesh) 75g を反応管

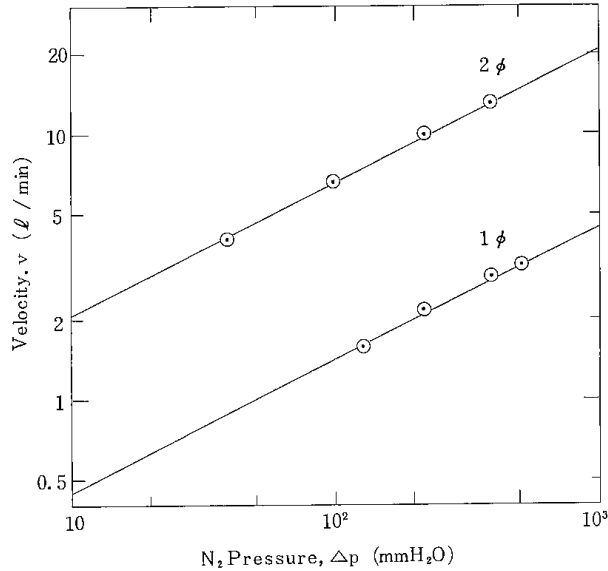


Fig. 2 Inspection of a flow meter for N_2 .

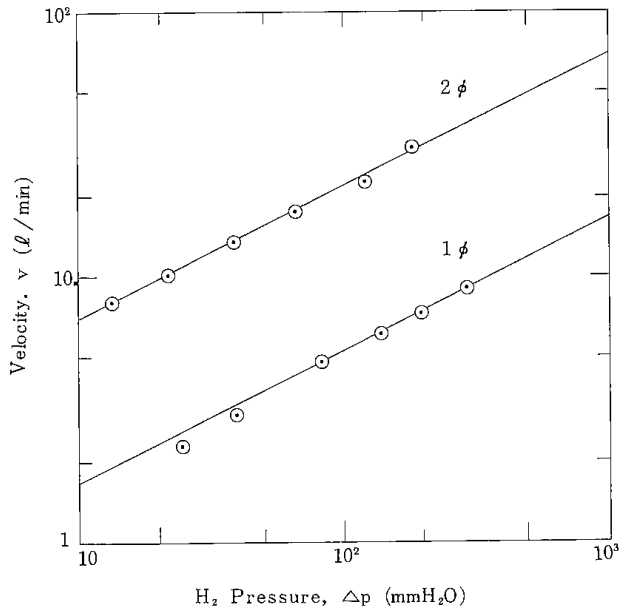


Fig. 3 Inspection of a flow meter for H_2 .

Table 3 Gas velocity and gas flow volume at various temperature with fluidized bed reactor.

Reduction temp. (°C)		500	600	700	800	900
N_2	Gas velocity (cm/sec)	15.39	12.60	10.62	9.09	7.83
	Gas flow volume (l/min)	9.30	7.61	6.42	5.49	4.73
H_2	Gas velocity (cm/sec)	16.27	13.49	11.48	9.83	8.46
	Gas flow volume (l/min)	9.83	8.15	6.94	5.93	5.11

に入れ、室温において N_2 、 H_2 について測定を行った。この結果を Fig. 4 に示す。この場合 N_2 の u_{mf} は 15.5 cm/sec, H_2 の u_{mf} は 31.0 cm/sec であった。

還元実験は最高 900°C を目標としているが、還元装置はガス予熱炉を有していないため、室温における u_{mf} よりも加熱時における実測温度で u_{mf} を測定し、その結果をもとに実験温度に対するガス量を決定する方が誤差を小さくすることができると考えた。したがって N_2 中 600°C で u_{mf} を測定し、20°C の u_{mf} と共に Fig. 4 に示す。

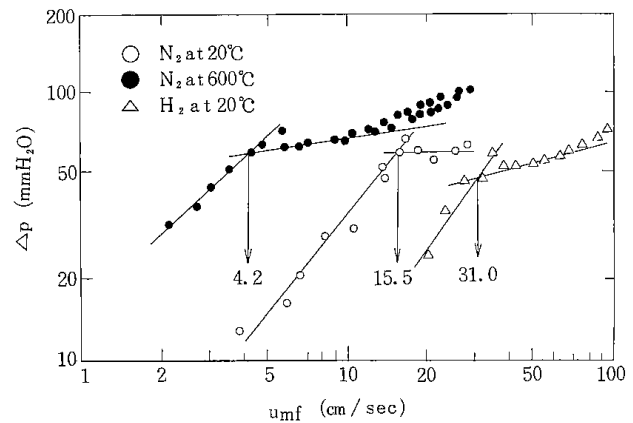


Fig. 4 Decision of u_{mf} values of N_2 at 20°C, 600°C, and H_2 at 20°C.

この結果から N_2 中 600°C における u_{mf} は 4.2 cm/sec である。この 3 倍の 12.6 cm/sec を 600°C における N_2 の流量とし、(1)式に示すように 500~900°C における N_2 流量を各温度におけるガス密度、粘度で補正した計算結果を Table 3 に示す。なお H_2 流量についても各温度における N_2 流量をもとにして、 N_2 、 H_2 のガス密度、粘度および比熱を考慮し、 $N_2 \rightarrow H_2$ にガスを切り替えたときに流動層内の温度変化が生じないように (2)式で H_2 流量を求め、その計算結果も Table 3 に示す。

$$U_{TN_2} = 3 u_{mf} (600^\circ C) \times \frac{\mu(600^\circ C)}{\mu_T} \times \frac{600+273}{T+273}$$

(cm/sec)..... (1-a)

$$V_{N_2} = U_{TN_2} \times S_T \times \frac{60}{1000} \text{ (l/min)} \dots\dots (1 - b)$$

$$U_{TH_2} = U_{TN_2} \times \frac{C_p N_2 T}{C_p H_2 T} \text{ (cm/sec)} \dots\dots (2 - a)$$

$$V_{H_2} = U_{TH_2} \times S_T \times \frac{60}{1000} \text{ (l/min)} \dots\dots (2 - b)$$

2・4 還元率の測定

2・4・1 純酸化鉄の場合

試料75gを反応管に入れN₂を流しながら所定の温度に昇温し、流動層内の温度が安定した後H₂に切り替え還元を行なった。還元時間は30minとし、その間約10回のサンプリングを行った。還元率は再酸化法により測定し、次に示す(3)式ならびに(4)式をもとに計算し、グラフを用いて求めた。

また、還元反応中のサンプル層のガス圧損も測定した。Fe₂O₃の場合、還元率をxとすると再酸化による増量(W)は(3)式であらわすことができる。

$$W_{Fe_2O_3} = \frac{Fe + O_{1.5}}{Fe + O_{1.5}(1-x)} = \frac{55.85 + 24}{55.85 + 24(1-x)} \dots\dots (3)$$

FeOの場合は同様に示す(4)式であらわすことができる。

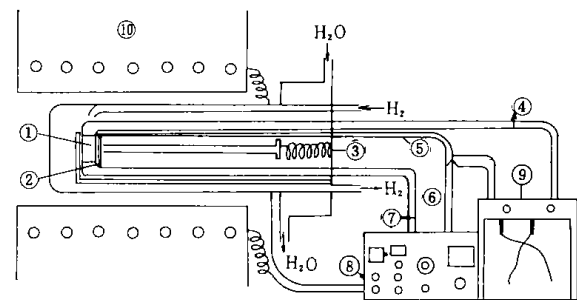
$$W_{FeO} = \frac{Fe + O_{1.5}}{Fe + O(1-x)} = \frac{55.85 + 24}{55.85 + 16(1-x)} \dots\dots (4)$$

(3)式、(4)式は純Fe₂O₃および純FeOに関する理論式であり、一般の鉄鉱石はFe₂O₃とFeOの両成分よりなり、さらに不純物(脈石分)を含むためそれぞれの銘柄についての計算式をつくり還元率の計算を行った。

2・5 電気抵抗の測定

粉鉄鉱石の還元過程における焼結現象をより定量的に調べるため、粉鉄鉱石を加圧成形(1.5t/cm²)したものについて次の要領で電気抵抗の測定をおこなった。

Fig. 5に示すように、四端子法でおこない、試料の厚さ方向の両端に設置した銅製の網状電極から、電流ならびに電圧用リード線を取り出し、スプリングにより試料の収縮に応じて電極が追従できるようにした。測定にあたり定電流を0.1Aとし、水素中10°C/minの昇温速度で加熱しながら、電圧(mV)変化を連続的に測定して電気抵抗を求めた。



- 1. Sample
- 2. Cu net electrode
- 3. Spring
- 4. Electric potential (mv)
- 5. Thermocouple
- 6. Potentiometer
- 7. Electric current (0.1A)
- 8. Temp. controller
- 9. Recorder
- 10. Heater

Fig. 5 Electrical resistivity measurement.

3. 実験結果と考察

3・1 予備実験

流動還元を行うとき還元中に鉱石が焼結を起すことが操業上重要な問題となる。高圧流動還元実験に備え、用いる試料の選定のため、はじめにTable 1に示した6銘柄について、焼結の起り易い高温(800, 900°C)で還元実験を行った。還元実験中(30min)のサンプルの取り出しやすさ、および流動層圧損を測定し、また流動状態を観察した結果Table 4のようになる。この結果から、流動性のよい(焼結し難い)順に銘柄をならべると次のとおりである。

- (良) ←
- ポートルディ — ブラジル — ハマスレー
- (悪)
- スワージーランド — ゴア — ゴールズワージー

Table 4 Fluidity of iron ores during reduction.

	800°C	900°C
Portlady	fluidizing	fluidizing
Brazil	fluidizing	fluidizing
Hamersley	weak sticking	weak sticking
Swaziland	weak sticking	weak sticking
Goa	fluidizing	sticked after 15min.
Goldsworthy	sticked after 15min.	sticked after 10min.

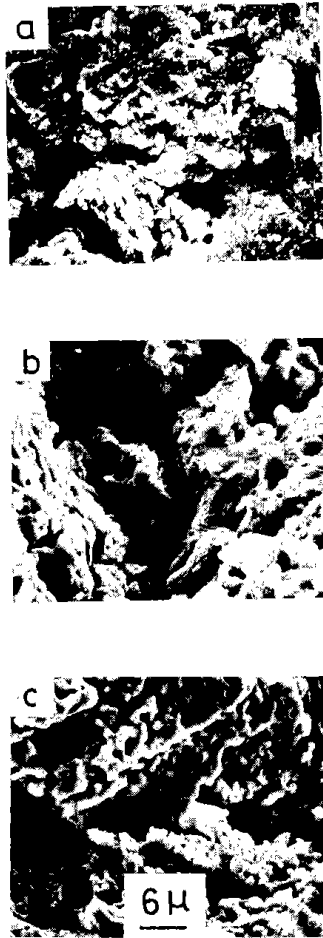


Photo. 1 Scanning electron micrographs of surface of iron particles reduced at 900°C for 30 min in H₂.

- (a) reduced Brazil iron ore
- (b) reduced Hamersley iron ore
- (c) reduced Goa iron ore

これらのうち焼結の度合いの異なる3銘柄について、還元鉄粉末粒子の表面状態を Photo. 1 に示す。(a)はブラジル産、(b)はハマスレー産、(c)はゴア産のいずれも900°Cで30 min還元した粒子表面である。ブラジル産については還元された鉄粒子の形状がまだ十分に発達しておらず粒子間の結合も充分ではないが、ゴア産については鉄粒子の形状ならびにその面がなめらかになっており、お互いに結合している部分も認められる。ハマスレー産はその中間の状態を示しているのがみられる。

さらに、これらの結合状態をもっと定量的にとらえるために、代表的4銘柄の試料を圧粉体にし、還元過程における電気抵抗の変化を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。試料はブラジル産、ハマスレー産、スワジールランド産、ゴア産のものについてであるが、この結果スワジールランド産やゴア産のように還元温度700°C以上で電気抵抗がさら

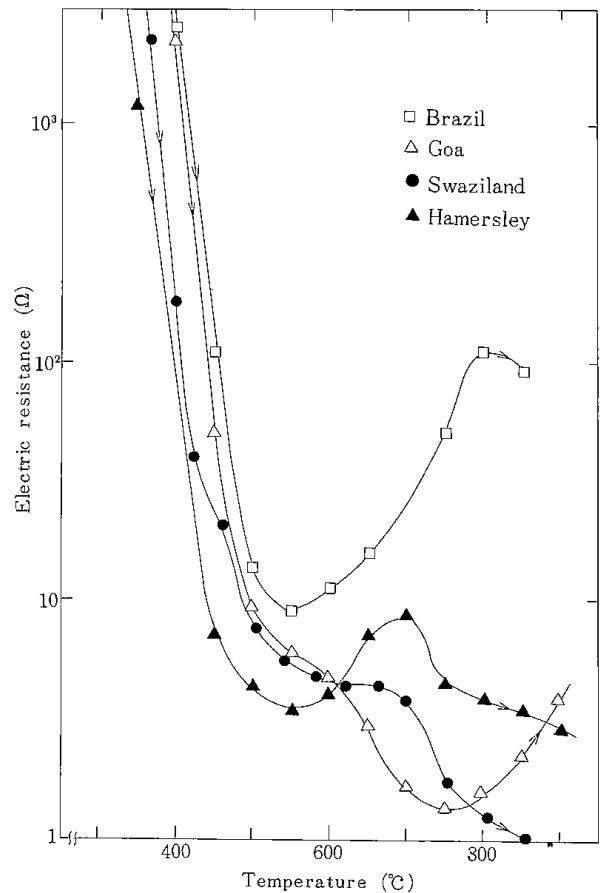


Fig. 6 Variation of electric resistance of iron ores.

に低くなる場合と、ブラジル産は550°C以上、ハマスレー産は750°C以上で電気抵抗が増加する2つの傾向が観察された。即ち、流動性の良いものは、還元された粒子表面の組織が微細でなめらかな還元鉄粒子の集まりとして発達しておらず、還元にもなって電気抵抗が逆に増加する傾向を示すことが明らかになった。

3・2 本実験

前述の予備実験による結果をもとにして、還元時、焼結の起きる度合いの異なるものを対象として、Table 2 に示した3銘柄の赤鉄鉱と磁鉄鉱1銘柄で計4銘柄の鉱石を準備した。これらの試料は新日鉄室蘭の貯鉱からのものであり、それぞれ約1 tを用意した。

鉱石(32~60 mesh)75 gを500~900°Cで30 min還元し、その間に所定の時間ごとに8回のサンプリングを行ない、再酸化法により還元率を求めた。

低温(500~700°C)で還元した試料には、大気中で再酸化により自然発火するものが多く、また高温(800~900°C)では焼結を起すものがあった。先に示した(3)~(4)式にもとづいて計算を行い、それ

それぞれについて再酸化後の増量との関連で補正をして還元率を求めた。得られた4銘柄の還元曲線をFig. 7, 8, 9, 10にそれぞれ示す。これらの結果

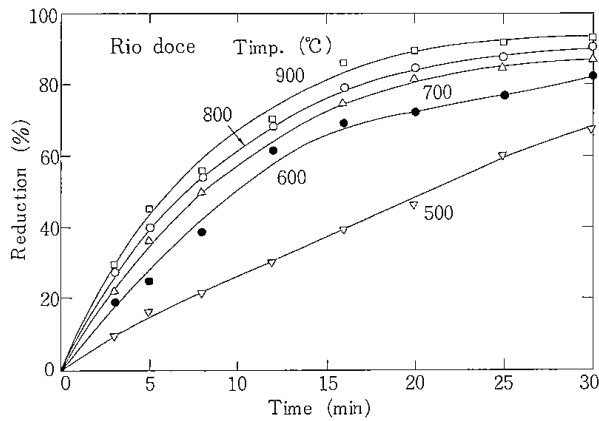


Fig. 7 Reduction curve of iron ore: Rio doce.

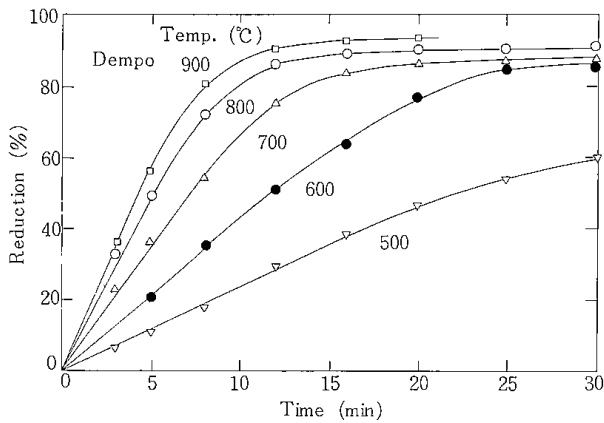


Fig. 8 Reduction curve of iron ore: Dempo.

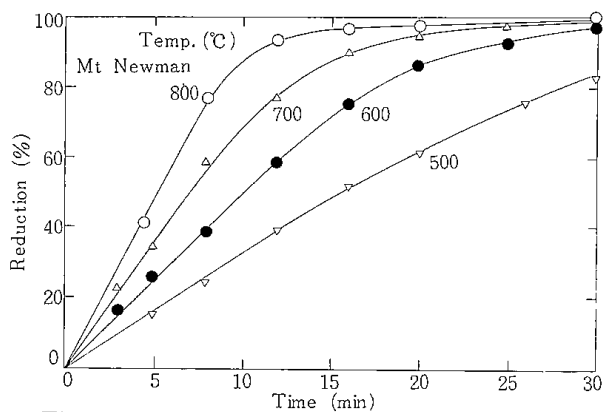


Fig. 9 Reduction curve of iron ore: Mt. Newman.

からマウントニューマン、ならびにデンポ鉱石はリオドセ、ロメラル鉱石に比べて還元され易い傾向を示しているのがわかる。なおマウントニューマンならびにロメラルは高温では焼結され易く、900°Cでの還元はおこなわなかった。還元時の焼結性を確認するためこれらの試料について電気抵抗の測定をおこなった。その結果はFig. 11に示

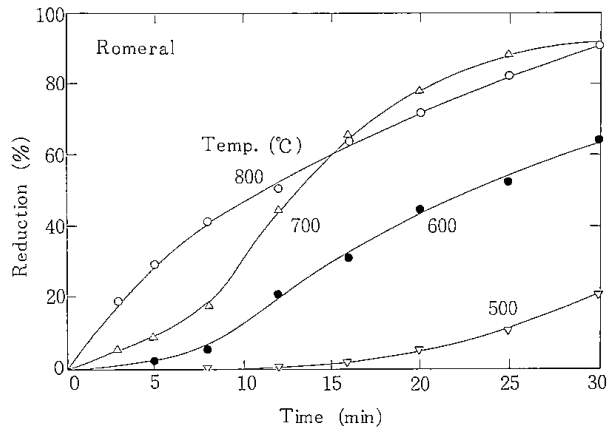


Fig. 10 Reduction curve of iron ore: Romeral.

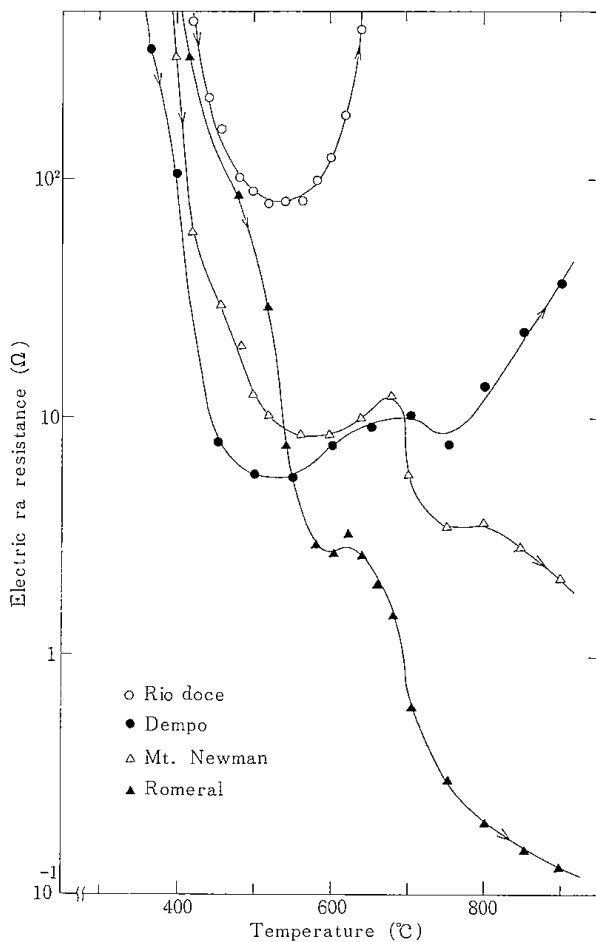


Fig. 11 Variation of electric resistance of iron ores.

すとおりである。図から、リオドセならびにデンポ鉱石については還元温度550°C以上で電気抵抗の増加が大きく、これらに比べてマウントニューマンならびにロメラル鉱石は、600~700°Cの範囲で電気抵抗が減少となり高温では焼結が生じることを示している。したがってこれらの結果を総合すると、流動性の良い順は、リオドセ、デンポ、マウントニューマン、ロメラルとなることがわか

(8)

った。

4. 総 言

本実験で得られた結果では、900℃においても流動性が良好なのはリオドセであり、還元鉄の再酸化性についてはデンポの反応性が高いことが認

められた。しかしながら、800℃までは各銘柄とも若干の焼結は起るが流動層の運転は可能であると思われる。したがって、高圧流動層における還元実験用試料として平均的であり、かつ研究目的に適した性質を有するデンポ(ゴア)赤鉄鉱を使用することにした。

第2章 高圧流動層装置の試作改造

西川 泰則・佐藤 享司・植田 芳信
鈴木 良和・佐山 惣吾・佐藤 俊夫

1. 緒言

最近、原子力エネルギーを利用した直接製鉄法の実用化をめざして高温・高圧のガスを用いる還元装置の開発が報告されている¹⁾。しかし、高温・高圧下における粉鉄鉱石のガス還元機構に関する基礎的検討は十分とは言えず、特に10kg/cm²(絶対圧)以上の高圧流動還元に関する報告²⁾はほとんど見あたらない。

この原因は高圧流動還元実験ではペレット還元実験のように研究室規模の実験装置を容易に製作できず、実験操作にも熟練とかなりの人数を必要とするからである。たとえば我が国で、回分式流動還元の報告は、新日鉄基礎研³⁾、尾沢³⁾と大蔵ら⁴⁾によるものしか見当たらず、連続式では市嶋ら⁵⁾と森中ら⁶⁾の報告があるのみで、いずれも8kg/cm²以下の実験結果しか報告されていない。

本章では、900℃、40kg/cm²までの実験が2～3人で通常の実験室においてできる回分式高圧流動還元実験装置の製作について検討した。試作—実験—改造の繰り返しを経て最終的に再現性のある還元データが得られるまでに数年の歳月を要した。試作当初はできるだけ自動化と安全を図るため計測—制御機器類を種々取り付けたが、実験—改造の過程でそのような機器類が故障の原因になることもあり、しだいに取り除かれ、最終的には簡素な装置になった。

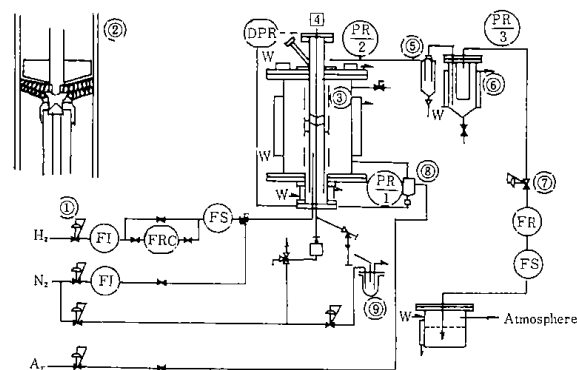
本報告では、本実験装置製作の過程で遭遇した困難な問題点と得られた知見及び実施した対策処置について報告する⁷⁾。

2. 実験装置の概要と実験方法

2.1 装置の概要

Fig. 1に初めに試作した実験装置の概要を示した。

装置全体は耐圧50kg/cm²としたが測定機器によってはより低圧でしか使えないものもあった。流動層本体反応管は材質スーパーサーム、内径60mm、肉厚16mm、長さ1mとした。この反応管のみで常用1000℃、40kg/cm²の使用に耐えられるが、安全



- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| 1. Pressure regulator. | 9. Sample holder. |
| 2. Detail of perforated plate. | FI. Rotameter. |
| 3. Fluidization. | FS. Gas meter. |
| 4. Agitator. | FR. Thermal flow meter. |
| 5. Cyclonc. | FRC Thermal flow controller |
| 6. Filter. | PR. Pressure recorder. |
| 7. Pressure controller. | DPR Diff. press. recorder. |
| 8. Pressure balancer. | W. Cooling water. |

Fig. 1 A schematic diagram of high pressure fluidized apparatus for reduction.

のため電気炉も耐圧100kg/cm²、外径560mmの外筒容器内に入れ、外筒容器の外壁と上部フランジは冷却水で冷却した。この外筒容器内の圧力は反応管内圧と±1kg/cm²の範囲で等しくなるように圧力バランサー⑧を設けて外筒容器内を常時アルゴンガスで封入した。

電気炉はカンタル線4KWの熱板、上・中・下の3組からなり、所定温度を維持できるように3組のPID温度コントローラーにより制御した。

流動層多孔板はFig. 1の詳細図②に示したように2枚から成り、円錐形で直径1mmの穴を40個あけ、多孔板と多孔板の間に200 meshと300 meshの金網を5～6枚はさんでビス止めした。多孔板下のサンプリング管の中心に丸棒を通し、丸棒の先端と多孔板下部はストップ弁のスピンドルとシートの役割を果たす。

実験中、サンプリングする時には棒が上下して、試料の一部を下部のサンプリングホルダー⑨に噴出できるようにした。流動層上部より装入した攪拌棒の先端に幅10mmの攪拌羽を取り付け、棒の先端は上側の多孔板の中心孔を支持棒として40r.

p. m. で回転して多孔板直上部の焼結を防ぐようにした。

流動層上部より飛び出す微粉末はサイクロン⑤と内部に 325 mesh フィルターを設けた除塵器⑥で除去するようにした。

配管ラインの各所にブルドン管式圧力計を取り付けて圧力監視をすると同時に流動層入口と出口及び除塵器出口に圧力変換器を設置し、圧力変化を連続的に記録した。

Fig. 1 では繁雑さをさけるために省略したが、安全対策として H₂ 入口、流動層下部から直接水封タンクへ行くパイプ入口、別ラインから流動層下部と上部に入る N₂ パイプ入口の各位置にガス圧作動緊急弁を配置し、さらに流動層下部に圧力スイッチを取り付けた。流動層下部が規定圧以上になると圧力スイッチが作動し、別室に設置した電磁弁が開閉して、おのおのの緊急弁用の配管ラインのガス圧が変化し、流動層下部の緊急弁が開いて本体内のガスは水封タンクに直接流出する。同時に H₂ 入口の緊急弁が閉じて H₂ の流入が止まり、別ラインの N₂ 入口緊急弁が開いて流動層下部と上部に N₂ が直接流入する。また同時に操作盤のメイン電源が切断する処置を講じた。

2・2 実験方法

初めに装置内の空気を N₂ で置換したのち H₂ を流して所定の圧力と流量が維持できるように入口の減圧弁①とサーマルマスフローコントロール弁 FRC (10kg/cm²以上の場合にはニードル弁)と出口の圧力保持弁⑦を設定した。次に N₂ で H₂ を置換したのち流動層上部枝管より試料を装入した。N₂ を流して加圧後、所定の圧力、流量で流動層内温度が一定温度を維持できるまで待ち、N₂ から H₂ に切り換えて還元実験を開始した。流動還元中の試料の一部、約 20g を一定時間ごとにサンプリングし、N₂ を 3min 間流して冷却した。あらかじめ N₂ で満たしておいた三角フラスコ内に移し替えて密閉保存し、実験終了後再酸化法により還元率の測定を行った。

実験終了後、ガスを H₂ から N₂ に切り換え、本体内の圧力を 5~10 kg/cm² に下げてからサンプリングホルダーを取り外し、別に用意した 20ℓ 缶内に流動層内の試料全部をサンプリング管を通していきおいよく噴出させた。

2・3 流動化状態の観察

デンボ鉱石を粉碎し、粒径 0.15~0.25 mm の試

料を使用した。この試料を流動層上部枝管から高温の反応管内に装入すると、試料中の水分が蒸発して後から入る試料がぬれて入らなくなるので、700℃、1h 空气中で焼成した。

焼成試料の化学分析結果では Fe₂O₃ 89.9%、FeO 1.0%、脈石分 9.1% であった。見掛密度は 3.89 g/cm³、積層時の空隙率は 0.55 であった。実験は塔径の 2 倍になる高さの試料量 630g を基準に行った。

Fig. 2 に本装置内に試料 630g を入れた時の 15℃、14.8kg/cm² における N₂ の流速と圧力損失の測定結果を示した。

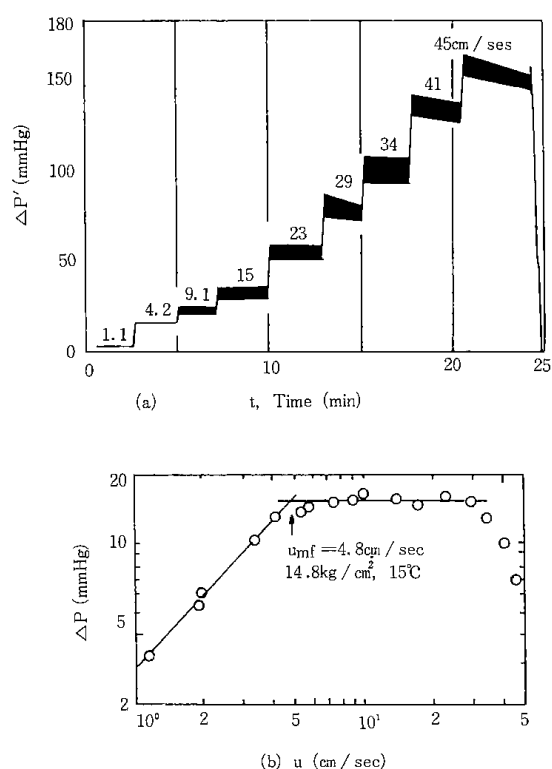


Fig. 2 Pressure drop versus gas velocity for pulverized iron ore (0.15~0.25mm).

Fig. 2 (a) は流速 u を増加していった時の差圧の変化を差圧変換器記録計の記録紙から直接転写したもので、差圧 $\Delta P'$ は多孔板の圧損を含む。

Fig. 2 (b) には得られた見かけ上の圧損 $\Delta P'$ から多孔板の圧損を差し引いた流動層のみの差圧を N₂ の流速 u についてプロットした。このプロットから流動化開始速度 u_{mf} と飛び出しの始まる N₂ の流速が得られた。(a) の差圧計の記録は流動層の状態をよく反映しており、流動化が始まる 4.2 cm/sec ではわずかに振動し、飛び出しが始まる 41 cm/sec では差圧の絶対量が時間と共に減少の傾向を見せ始めている。この差圧変換器指針の記録は高温、

高压下でも同様な現象を示し、 umf の測定のみでなく、実際の高圧流動層還元実験でも流動化状態の異状を知るのに有効であった。例えば、焼結が起こると差圧記録計指針の振動が停止し、差圧の絶対値が減少した。

3. 実験遂行中に生じた問題点と対策処置

3・1 定圧・定流量の維持

回分式流動層では還元時間は短く、本装置で使用了0.15~0.25mmのデンボ鉱石630gでは900℃、21kg/cm²、流速=6 umf=205 l/minでは約10 min、6 kg/cm²でも約30 minで還元率は95%に達する。従ってN₂からH₂に切り換えた瞬間から定圧・定流量の条件の確立されることが望ましい。実験を遂行するに伴い、入口・出口のバルブと流量計の性能と配置に問題のあることが明らかになった。

その第一は入口減圧弁の性能と出口圧力保持弁であった。本体内の圧力は入口減圧弁の2次圧設定とニードル弁のしぼりによる流量設定と出口圧力保持弁の設定で決まるが、最も重要なのは入口減圧弁の性能であった。初めに設置した減圧弁は設定圧力を変えると弁シートが痛みやすい構造をもっていたため、圧変動が起こり、特に10 kg/cm²以下では激しく、正常な実験が行えなかった。

そこで、Fig. 3(A)に示したようにより高性能の

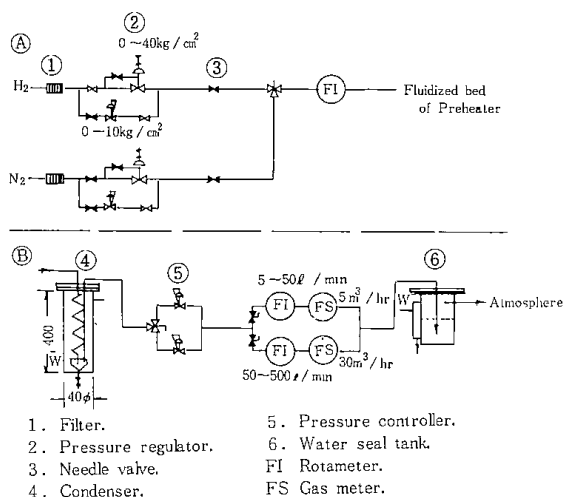


Fig. 3 Outline of inlet and outlet parts for controlling pressure and flow rate.

ガス圧設定方式の減圧弁に代え、10 kg/cm²以下では範囲のボンベ直結用減圧弁に切り換えることにした。次に圧力保持弁であるが、H₂とN₂では圧力損失が異なるので、例えばN₂で20 kg/cm²を保

持していても同一流量のH₂に切り換えると18kg/cm²近くまで本体内の圧力は減少した。同一圧力を維持するためには、あらかじめ所定圧力・流量のH₂に相当するN₂流量を決めておかなければならなかった。そのような関係を考慮して操作しても、実際の還元実験では入っていくH₂がH₂Oに変化して凝縮するので更に困難になった。そこで、(B)に示したように圧力保持弁を2台設置して、入口側でN₂からH₂に切り換えると同時に圧力保持弁も切り換えることによりN₂とH₂の圧力損失の差を補った。

第2は入口のフローコントロール弁も含む流量測定系の問題であった。コントロール弁はサーマルマスフローメータの電圧信号を得て設定流量になるよう電氣的にコントロールする弁であるが、わずかのゴミと水分によってフローメータは異状を生じ、コントロール弁が連動して異常流量をもたらした。その上、一次圧が10kg/cm²しか使えなかった。この一次圧は本体圧よりも3 kg/cm²は高くしなければ必要流量を得られないので、使える本体圧の範囲は6 kg/cm²までであった。高压用積算流量計も20 kg/cm²までしか使用できず、さらに流量測定規準圧力が10kg/cm²で、他の圧力で使用する時は圧力換算表が必要であった。また出口サーマルマスフローメータも流動層から随伴してくる微粉末と水分のために故障を起こした。

鉄鉱石の還元速度におよぼす圧力の影響を検討するためにはガスの線速度を一定にして圧力を増加する実験が必要になる。そのような実験では、圧力を40倍にすれば常圧換算の体積速度も40倍にしなければならない。本装置の実験ではガス流速を6倍のumfに条件を設定しており、要求される流量幅は5~500 l/minと広範囲であり、一種類のロータメータと積算流量計では使用範囲をこえてしまった。

更に、本装置を試作する時、還元率の測定を入口と出口の流量の差から求めようとしたので入口側の流量監視にかなりの厳密性を要求した。しかし、N₂からH₂への切り換え時には一時的な圧力と流量の変動が生じ前述の処置を行ったのちも避けられないことがわかった。連続流動層であれば測定が可能であるが、回分式流動層では不可能であると判断した。

そこで、入口側の流量は大略把握するにとどめ出口側の流量を正確に測定することに主眼点を置

(12)

いて流量計ラインを変更した。Fig. 3 (A)で示したように、入口側は N_2 30 kg/cm²基準で30 l/minの流量範囲の高圧用ロータメータ1基FIのみを H_2 と N_2 共用で使うことにした。また、ニードル弁も広範囲の流量調節のできる高性能のものに H_2 と N_2 の両ラインとも代えた。そして、入口側の弁類を守るために高圧側メインパイプに5 μ のフィルターを設置した。出口側は(B)に示したように N_2 基準で5~50 l/minのロータメータと5 m³/hの積算流量計ラインと50~500 l/minのロータメータと30 m³/hの積算流量計ラインの両者を使うことにした。

第3は流動層出口から排出される微粉末と水分がサイクロンと除塵器で除ききれずに出口水封タンクまで随伴してくることであった。そのため、出口サーマルマスフローメータは故障し、圧力保持弁とロータメータはたびたび分解掃除をする必要があった。そこで Fig. 3 (B)に示した水冷凝縮器を除塵器の出口側に設置した。しかし、それでもなお、微粉末と水分はロータメータにまで随伴してきて、後述の凝縮法による還元率の測定方法を採用するまで解決しなかった。

3・2 本体電気炉の加熱能力と気体の予熱

初めに本装置に予熱炉を設けなかったのは簡単な熱収支の計算により、還元実験に必要な温度が得られると判断したからであった。しかし、実際に反応管内と電気炉外筒容器内を21 kg/cm²に加圧して昇温させると反応管内にガスを流さなくても900℃を維持するのが困難であった。容器圧を5 kg/cm²以下にして初めて反応管内の温度を900℃にすることが可能になった。この原因は外筒に封入したArの熱容量が加圧すると大きくなり、電熱線の熱を対流により上部フランジと外筒壁に逃がしてしまうからであると考えられた。そこで外筒容器内に $SiO_2-Al_2O_3$ ウール断熱材をできるだけ空隙のないように詰め、外筒容器圧を3 kg/cm²以下で使用することにした。しかし、それでも21 kg/cm²、6 umf(205 l/min)の実験で流動層内の温度を900℃に維持するためには電気炉温度を1000℃以上にしなければならなかった。このような状態で還元実験を開始すると差圧変換器の指針の指示が焼結現象を示した。反応を中断し、内部を調べると Fig. 4に示したように、多孔板直上部には焼結は見られないが多孔板よりおよそ100~150mm上部にかけて、反応管の内壁にそって円筒状に焼

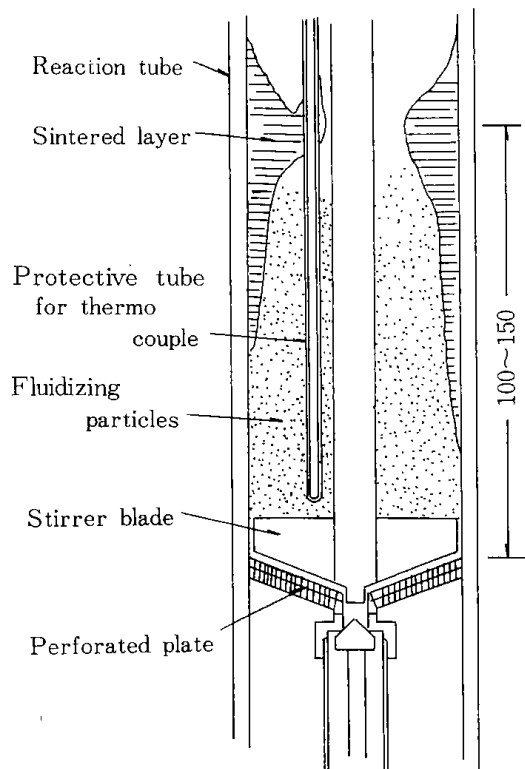


Fig. 4 Sintered layer in fluidized bed during reduction.

結しているのが確かめられた。この現象は流動層温度が800℃でも流量を6 umf、圧力を21 kg/cm²以上にすると生じた。この原因は反応管内壁温度が流動層内部温度よりも、多孔板から上部へ行くほど高くなり、還元鉄粉が1000℃以上の管壁に触れて焼結するものと考えられた。

この現象を取除くためには流動層内に入る気体を予熱する必要があった。そこで初めに Fig. 5の(a)に示した横型の予熱炉を設けた。この予熱管

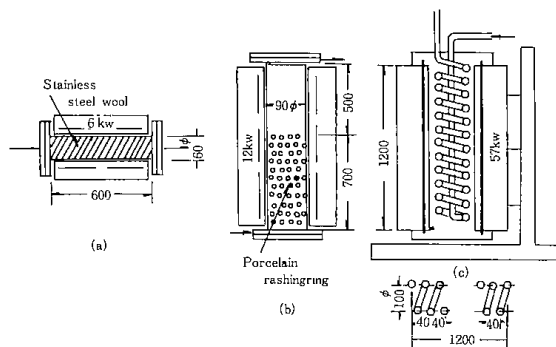


Fig. 5 Three types of preheating furnace used for reduction test.

は耐圧性の面から400℃以上に加熱できなかった。この予熱炉を使った場合でも900℃、21 kg/cm²の実験で焼結が起こり、予熱不足であった。次に(b)に示した内径90 mm、肉厚20 mm、長さ1.2 m、材質

は流動層反応管と同じスーパーサームの予熱管を用いた。内部には底から700mmの高さまで磁製ラッシュリングを充填した。電気炉は12KWカンタル線ヒータで縦型の炉を使用した。900°C, 21kg/cm², 6 umf の実験で焼結を起こさずに還元率100%近くまで流動化状態を維持できた。予熱炉(b)によりガスの予熱と焼結の問題は解決したが、予熱管の管径と体積が大きくなったために別の問題が派生した。それはN₂からH₂に切り換えてからH₂が流動層内に入るまでの時間的遅れと、N₂とH₂の混合による還元開始時点の不明瞭さであった。

そこで、更に予熱炉(c)を製作した。予熱管は内径10mm, 外径15mm, 長さ10m, SUS 310 Sのパイプを巻径100mmの蛇巻にして図のように電気炉内に吊した。電気炉としては9.5KW炭化珪素発熱体6本を組み込んだ縦型電気炉を使用した。この予熱炉(c)を使用した実験では(b)と同様に流動層多孔板下60mmの温度を反応温度にまで昇温させることができ、焼結現象を起こさなかった。Fig. 6に

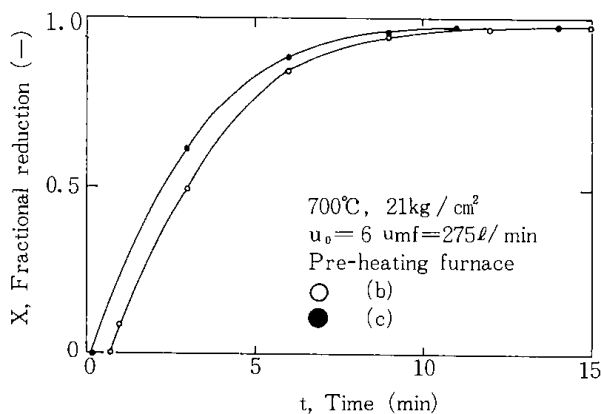


Fig. 6 Effect of preheating furnace on reduction of pulverized hematite ore.

予熱炉(b)と(c)を使った場合の還元率曲線を示した。還元率ゼロにおける○印はピストンフローを仮定した場合のN₂からH₂への切り換え時点からの遅れをプロットしたものである。(b)の曲線は(c)の曲線より30 sec以上遅れており、予熱炉(c)を使うことにより遅れは10 secですみ、H₂とN₂の混合時間も少ないと考えられ、気体予熱の問題は大略解決した。

3・3 還元率の測定

還元途中に試料の一部をサンプリングし再酸化法により還元率を求める方法にもサンプリングのための幾つかの困難な問題が起こった。

第一は Fig. 1 ②の詳細図に示したサンプリング

棒が下部のガス圧力を抜いても下に落ちず、試料が出なくなることであった。原因は前回の実験で排出し切れなかった試料の一部が多孔板下の空隙に附着して残り、次の実験でサンプリング棒と焼結してしまうからであった。この対策は実験終了後の試料排出を完全にすることと、時々、多孔板ごとサンプリング管を引き抜いて分解掃除する以外に方法がなかった。

第二は流動層下部の2つのサンプリングバルブのネジに粉体がまぎれこみ、ネジが噛んでハンドルが動かなくなり、二度と使えなくなることであった。スピンドルのネジよりも先端側と後部にテフロンパッキンをはめ込むことにより粉体がネジの部分に入ってくるのを防いだ。

第3はサンプリングの繰り返しにより、流動層内の試料量が減少し、還元曲線に影響をおよぼす心配であった。Fig. 7の○印は1回の実験で4回サンプリングした還元率で、●印は1回の実験で

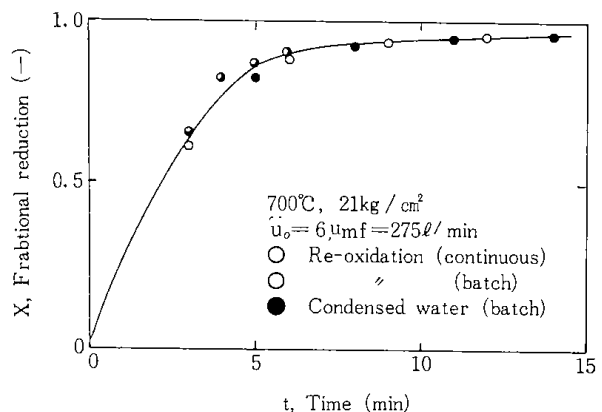


Fig. 7 Reduction curve of pulverized hematite ore by the different measuring method.

1回しかサンプリングせず、同一条件で何回か実験を繰り返した結果である。いずれの方法でも還元曲線はデータのばらつきの範囲内で一致しており、1回の実験でサンプリングを3回以下にとどめ、さらに1回のサンプリング量を20g以下にとどめれば問題ないことがわかった。

還元率測定におけるサンプリングに基づく問題点を除くために、生成する水蒸気を凝縮して、水の体積を測定する凝縮法について検討した。

Fig. 8に先に述べた配管ラインの変更と蛇巻式予熱炉の取付も含めて最終的に改造したフローシートを示した。Fig. 1のサイクロン⑤と除塵器⑥及び Fig. 3 ⑧の凝縮器④のすべてを取除き、新たに除塵器⑤と凝縮器⑥を取り付けた。除塵器⑤はガス

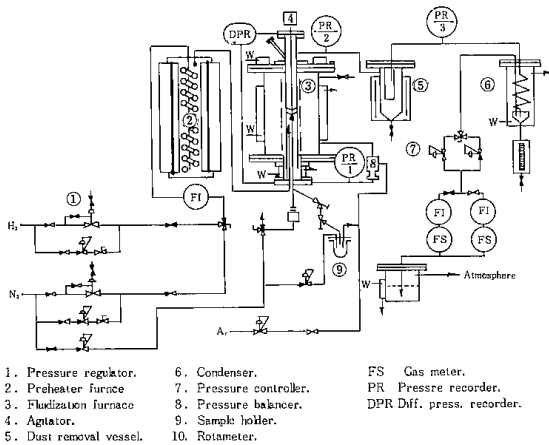


Fig. 8 A schematic diagram of improved high pressure fluidized bed apparatus for reduction.

入口部はサイクロンになっており、外径165mm、肉厚11mm、深さ400mm、材質316Sのサイクロン型円筒容器の中に外径100mm、長さ300mmの円筒型5 μ の多孔質磁製フィルターを内蔵している。この容器をカンタル線6KWの電気炉内に埋め込み400℃に維持した。

凝縮器⑥は外径12mm、肉厚2mm、長さ7m、材質SUS304のパイプを巻径200mmの蛇巻にして内径300mm、高さ1mの冷却タンクに納めてある。パイプ内に凝縮した水はガスとともに下部先端の小サイクロンに達し、総量500mlの目盛付容器内に落下する。目盛付容器内に凝縮した水の体積を肉眼で読みとることにより反応生成する水分量を測定して還元率を計算した。装置本体まわりと水分凝縮器はPhoto. 1に示すとおりである。

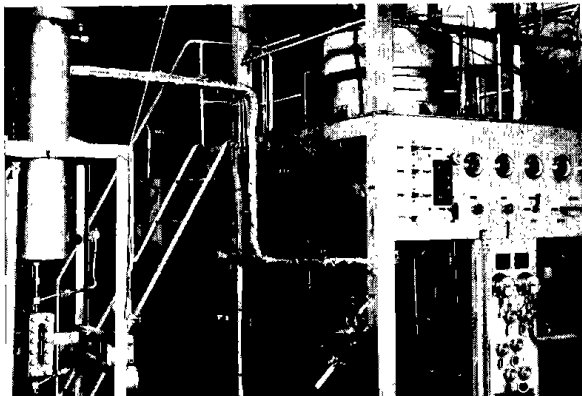


Photo. 1 Apparatus for fluidizing reduction under high pressure.

初めに630g, 700℃, 6 μ mの条件で6~21kg/cm²の圧力範囲で圧力を変えた実験を6回行い、1回の実験で得られた水の総量と化学分析値から

化学量論的に得られる値との比較を行った。±3%の誤差範囲で両者が一致することを確かめた。

次に1回の実験で一定時間後、H₂からN₂に切り換え、N₂を同一条件で20~30min間流してそれ以上時間をかけても水量が増加しなくなる量を読みとった。その後、同一条件で実験を繰り返し、1回の実験で1点だけ得る方法で還元率の変化を測定した。Fig. 7に上記のようにして得られた還元率の変化をプロットし再酸化法との比較を示した。実験データのばらつきの範囲で両者の還元率曲線は一致しており、水凝縮法の妥当性を示している。

Fig. 9に上記のように測定した回分法と水量を

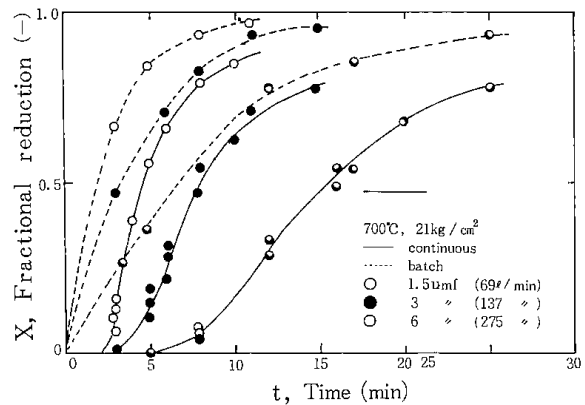


Fig. 9 Comparison with continuous and batch condensed water method for the measurement of fractional reduction.

連続的に読みとった場合の比較を示した。実線で示した連続法の結果は点線で示した回分法と較べて時間遅れがあり、還元の進行と共にその差は著しい。両者の間には定量的関係がなく、連続式データを補正して正確な還元率曲線を得ることは不可能であった。

以上のように水蒸気凝縮法による還元率測定は1回の実験で1点を測定する回分式で行えば妥当な方法であることを確かめたので、再酸化法と併用して使うことにした。

この凝縮法の採用によるもう一つの大きな利点はこれまで解決されなかった流動層出口から排出される微粉末と水分がこの凝縮法のために設置した除塵器と凝縮器により完全に捕捉され、出口の圧力保持弁まで随伴してこなくなることであった。

3・4 反応ガスのガスクロ分析

Fig. 8に示した本装置から枝管を通して排ガスをとり出し、バルブ操作によりガスクロ分析装置にサンプリングガスを誘導した。測定中本装置の

操業による圧力、流量の変動で反応ガスのそれぞれの濃度比が変動すること無くサンプリングができるように、バルブを取り付けて調整し、反応部の N_2 ガスが H_2 ガスに切り換えられると同時に所定の時間ごとにバルブの開閉でサンプリングして分析をおこなった。ガスクロ分析の条件としては、約 1 m のカラムにモレキュラシブを充填しキャリアガスとしてアルゴンガスを 2 kg/cm^2 の圧力で 2 cc/min 流した状態でカラム温度を 135°C に保持した。なお、1 サンプリングで分析時間は約 3 分を要するため、反応初期については同一条件で実験を繰り返えし、目的とするプロットを得た。分析ガスは N_2 、 H_2 ならびに還元反応で発生する水蒸気であり、水蒸気が途中凝縮しないようにガスの取り出し部とガスクロ分析装置の間の配管を約 $150\sim 200^\circ\text{C}$ に加熱した。

測定方法は、 H_2 と N_2 については混合ガス(水素濃度：0, 25, 50, 100%)を用いて、検量線を求めて定量したが、水蒸気については排ガス中の H_2 と N_2 を差し引いた残りの成分と実測値との対応で、その変化を追跡した。還元条件として、温度が 700°C 、 H_2 圧力、 9.5 kg/cm^2 、 H_2 流量、 68.67 l/min (3 umf) の場合の測定結果は、Fig. 10 に示すような曲線になった。図から、(a) に示した水蒸気の変

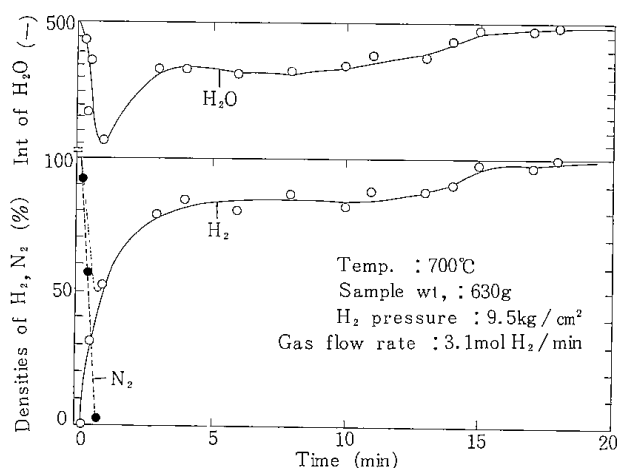


Fig. 10 Curves of H_2 , N_2 , and H_2O densities measured by use of gas chromatographic apparatus during reduction under high pressure at 700°C .

化は、(b)における全ガス濃度から H_2 と N_2 の濃度を差し引いたものである。

3・5 攪拌の効果について

粉鉄鉱石が還元されるにともない焼結現象があらわれ、操業上トラブルの原因になることが予想されるので、本装置には二枚羽を有する攪拌棒を

とりつけてあり、還元速度におよぼす攪拌効果について検討した。

比較的焼結の生じやすい条件として H_2 圧力の高いところを選び、用いた鉄鉱石は $60\sim 100 \text{ mesh}$ の粒度であり、 700°C 、 21 kg/cm^2 の H_2 圧力で流動還元実験をおこなった。攪拌棒の回転の有無によりプロットした還元曲線を Fig. 11 に示す。この

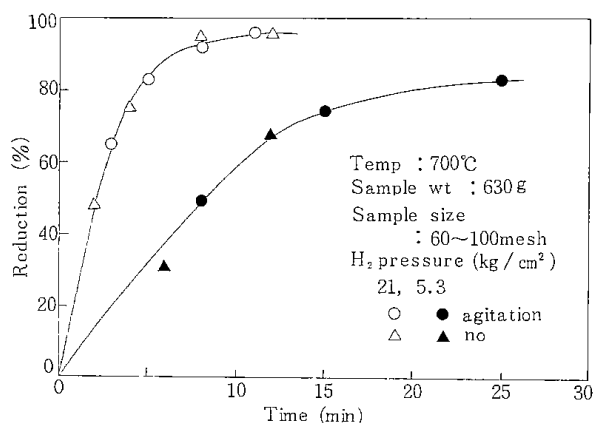


Fig. 11 Reduction curves of iron ore in fluidized bed with or without agitation.

結果から、攪拌の有無についての差異は認められず、還元速度に及ぼす影響はほとんど無いと云える。しかしながら、攪拌をしない場合操業過程で焼結を起すため、還元された試料の取り出しの際にトラブルの原因となり、流動層装置の場合は操業上攪拌することが望ましい。

3・6 緊急弁によるトラブル

安全対策として設置した緊急弁類が実験遂行中に様々な異状をもたらし、非常に危険な装置であることを示した。その第1は N_2 から H_2 に切り換えた時、 H_2 が入らないことがあった。原因は電磁弁のガスもれで緊急弁に除々にガス圧がかかって H_2 緊急弁が閉ったからであった。第2は流動層下部から直接水封タンクへ行く緊急弁がたびたびガスもれして実験の進行を妨げた。その他、多数の危険なトラブルを引き起こしたので、すべての緊急弁の配管類を除去し、代わりに流動層入口と出口に安全弁を取り付けた。

4. 結 言

- (1) 定圧・定流量を維持するためには、入口減圧弁の性能が最も重要であり、高圧用と低圧用のおのおの専用の減圧弁を設置することが望ましい。
- (2) N_2 から H_2 の切り換え時における圧力変動を小さくするためには、 N_2 と H_2 各時専用の出口

(16)

圧力保持弁を設置すると効果的である。

(3) 反応管内部の圧力と等しくなるように電気炉を Ar で加圧すると、電気炉の加熱能力は著しく減少した。

(4) 流動層内の安定な温度制御と焼結防止のためには気体の十分な予熱が必要である。

(5) 本装置は2つの方法により還元率の測定ができるように製作した。1つはサンプリングした還元試料を再酸化して求める方法で、もう一つは生成する水蒸気の凝縮量を直接測定する方法である。

(6) 本装置にガスクロ分析装置を接続し、適当なバルブ操作との連動で反応ガス成分の変化を追跡できるようにした。

(7) 還元速度におよぼす攪拌効果はあまり顕著でないが、操業上、焼結防止の効果は認められた。

参考文献

- 1) 通商産業省, 工業技術院, 原子力製鉄技術研究組合: 工業技術院大型プロジェクト総合報告書(1981), 173
- 2) 日本鉄鋼協会編: 流動層法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(1974)
- 3) 尾沢正也: 博士論文, 東大工学部, (1979), p. 57
- 4) 大蔵明光, 徳田昌則, 松下幸雄: 鉄と鋼, **48** (1962), p. 1039
- 5) 市嶋 勲, 近藤真一, 松本龍太郎, 須賀田正泰, 石川英毅, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **51** (1965), p. 649
- 6) 森中 功, 神谷昂司, 櫻谷和之, 北原宣泰, 尾沢正也, 田中 稔, 鉄と鋼, **65** (1980), p. 185

第3章 60mmφ高圧流動層による還元実験

植田 芳信・佐藤 享司・西川 泰則
鈴木 良和・佐山 惣吾・佐藤 俊夫

1. 緒言

粉鉄鉱石を還元する方法の一つとして高圧流動層による方法が検討され¹⁻⁴⁾かなりの知見が得られているが、粉鉄鉱石の高圧下の流動層の物理特性も含めて、基礎的検討が不十分である。まずこれの実操業化のためには還元速度におよぼす圧力効果とガス利用率との関係を明らかにする必要がある。たとえば、高圧流動層による還元実験として、これまで10kg/cm²以上の高圧水素による結果はH-iron法⁵⁾以外にはみられず、ペレットを用いた実験結果からは7kg/cm²以上での圧力効果が明らかでない⁶⁾。

日本鉄鋼協会編の報告書¹⁾によれば、回分式還元実験より還元速度におよぼす圧力効果は5kg/cm²(本報告ではすべて絶対圧とする)程度までであると報告されている。近藤ら⁵⁾は内径300mmの反応管を使い、温度550°C、圧力2~3kg/cm²の条件における連続操業結果から、還元能力は圧力を変化させた場合にも標準状態のH₂流量をパラメータとすればよいとしている。

尾澤⁴⁾は内径60mmの反応管を使い、温度600~900°C、圧力1~9kg/cm²の条件におけるH₂による回分式還元実験から還元率が20~80%の範囲では、還元速度は加圧による層内へのガス送量(圧力)の増大と共に直線的に増大すると報告している。尾澤の実験は空塔速度($u_0=60$ と80cm/sec)一定にして圧力を変えて行われており、圧力効果を検討する上で極めて信頼性の高いデータを提供している。しかし、反応解析ではクラウド相も含めた気泡相中の粒子の反応速度項を無視しており、若干その解析結果に疑問が残る。

本報告では内径60mmの回分式高圧流動還元実験装置により、温度700~900°C、圧力5~36kg/cm²の範囲で鉄鉱石粒子のH₂還元実験を行い、総括還元速度におよぼす圧力と流速の影響について検討した。さらに還元反応過程のガス分析をすることにより流動層における粉鉄鉱石の反応特性について検討したのでここに報告する。

2. 実験方法

試料としてはデンポ鉄鉱石(32~60, 60~100, 100~200mesh)を空气中700°C、2時間加熱処理したものをを用いた。使用した装置は第2章で示した回分式高圧流動層であり、反応炉本体の他に予熱炉除塵器ならびに水分凝縮器から成り、本体中央部に目皿(穴:1mmφ、40個)が固定され、その直上に攪拌羽がついたものである。実験条件は試料量:26.3~1260g、水素流量:3.1~21.0mol H₂/minまたは69~470Nl/min(1.5~6 u_0/u_{mf})であり、水素圧力:5.25~36kg/cm²、還元温度:600~900°Cとした。

還元率は還元途中の試料の1部約20gを一定時間ごとに3回、下部サンプリングホルダーにサンプリングし、再酸化法により測定した。もう一つの測定法は生成する水蒸気を凝縮して液状水として体積を測定することにより還元率を求めた。実際には流動層上部より排出する気体を400°Cに予熱してある除塵器で随伴している5 μ 以上の微粉末を除いたのち、凝縮器で冷却し、下部の目盛付容器に生成したH₂Oを補集した。一定時間後N₂に切り換えて、同一条件で20~30min間流して、それ以上時間をかけても水量が増加しなくなる量を読みとることにより還元率を求めた。この測定法ではN₂中の酸素量が無視できないので1回の実験で1点しか測定できなかった。

ガスクロ分析による反応ガスの測定は、第2章に述べた方法で本装置内での反応開始後、所定の時間ごとに排ガスをサンプリングして窒素、水素、水蒸気のガス濃度変化を定量した。

3. 試料

インド産デンポ鉄鉱石を粉砕、水ふるいにより微粉末を完全に除いた粒径0.15~0.25mmの鉄石を主として使用した。化学分析の結果、Fe₂O₃ 89.9% FeO 1.0%、脈石分9.1%であった。粒子の見掛け密度は $\rho_p=3.89$ g/cm³、層の空隙率は $\epsilon_{mf}=0.576$ 、層高は630gのとき $L_{mf}=13.2$ cmであった。

Fig. 1に流動化開始速度 u_{mf} の測定結果を示した。

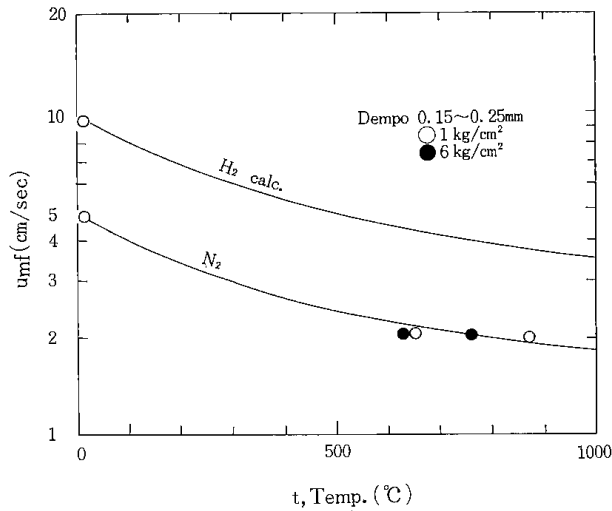


Fig. 1 Experimental values of minimum fluidization velocity u_{mf} at high temperature and high pressure.

白丸印が 1 kg/cm^2 、黒丸印が 6 kg/cm^2 における実測値である。16°C、 1 kg/cm^2 における u_{mf} の実測値 4.83 cm/sec は理論値¹³⁾とよく一致した。この u_{mf} における粒子のレイノルズ数を求めると N_2 で 0.3、 H_2 で 1.2 と小さい値を示した。このような場合には u_{mf} は気体粘度の変化にのみ依存し、その大きさに反比例する。実線で示した N_2 と H_2 の温度曲線はこの u_{mf} の値を基準にして、 1 kg/cm^2 における粘度による変化を考慮した計算値である。高温における N_2 の 1 kg/cm^2 と 6 kg/cm^2 の実測値はこの曲線上にあり、粘度の圧力依存性が小さいので高压下の u_{mf} もこの曲線を基準にして還元実験の流速を決めた。

粒子の飛び出しは $u_o/u_{mf} = 16 \sim 18$ で起こった。還元後の試料では微細な粉末を除いて $u_o/u_{mf} = 11$ 以下で実験を行えばよいことを確認した。そして、 H_2 に切り換える前の N_2 の流速は H_2 と同一流速とせず、例えば H_2 を $u_o/u_{mf} = 6$ で流すとすれば、 N_2 は N_2 基準の $u_o/u_{mf} = 6$ で流すことにした。

4. 実験結果

4・1 試料の粒径による還元速度への影響

流動還元実験に用いる粉鉄鉱石の粒径の差が還元速度に影響を及ぼす場合、その解析にあたり一定の粒径のものを使用する必要がある。したがって予備実験として粉鉄鉱石の粒径を選ぶため、次の実験をおこなった。

粒径が比較的大きな 32~60 mesh、ならびに 60~100 mesh の試料を用いて還元温度 700°C 、水素圧力

21 kg/cm^2 、水素流量 275 Nl/min ($u_o/u_{mf} = 6$)、試料量 630 g の場合とまた粒径が比較的小さい 100~200 mesh の試料については、60~100 mesh の試料と比較しながら上記実験条件のうち水素流量を小さく ($68.7 \text{ Nl/min} : 1.5 u_{mf}$) した場合について Fig. 2

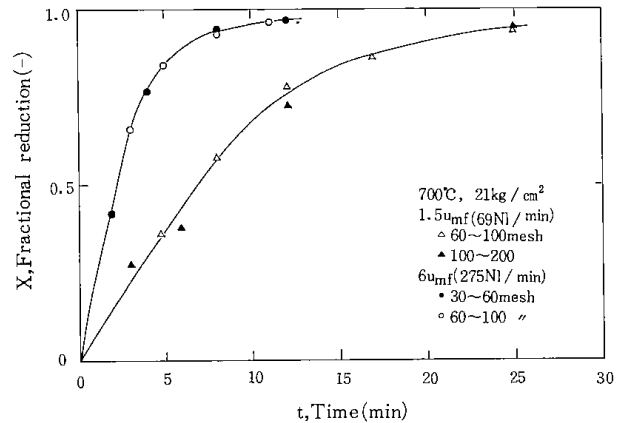


Fig. 2 Influence of sample size on reduction.

に示す。粒径の小さい場合、還元速度は多少遅いが、いずれも粒径のちがいによる差異は極めて少ない。したがって、本実験においては試料の装入取り出しの際に比較的トラブルの少ない 60~100 mesh のものを使用することにした。

4・2 攪拌効果

実験は初めに温度 700°C 、圧力 21 kg/cm^2 試料量 630 g における還元速度におよぼす攪拌効果について検討した。攪拌羽が多孔板直上 10 mm しか攪拌していないためにその差は検知できなかった。しかし、 900°C の攪拌なしの実験では還元率が 80% 以上になると還元された試料が焼結した。また、 700°C と 800°C の実験でも攪拌しないと多孔板からサンプリング管の入口部分で粉体が附着し、サンプリングができなくなることが多かった。そこで、実験はすべて攪拌して行った。

4・3 還元速度に及ぼす操業条件の影響

実験条件は、還元温度 700°C 、試料量 630 g として回分式高压流動層における空塔速度を一定 ($u_o/u_{mf} = 6$) にし、水素圧力を変えた場合 ($5.25 \sim 36 \text{ kg/cm}^2$) の還元曲線は Fig. 3 に示すとおりである。図中に示すように圧力上昇にともない水素流量は増し、 31 kg/cm^2 でもなお還元速度は増加の傾向を示している。次に上記条件の中で水素圧力を一定 (21 kg/cm^2) として、水素流量を変えた場合 ($u_o/u_{mf} : 1.5, 3, 6$) の還元曲線を Fig. 4 に示す。図から水素流量が増すにともない還元速度も増大しているのがわかる。さらに上記条件の中で水素

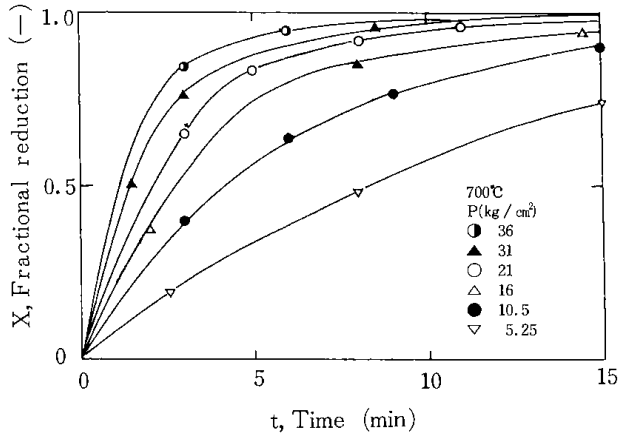


Fig. 3 Effect of reduction pressure P on reduction of pulverized hematite ore in H_2 at $u_0/u_{mf} = 6$.

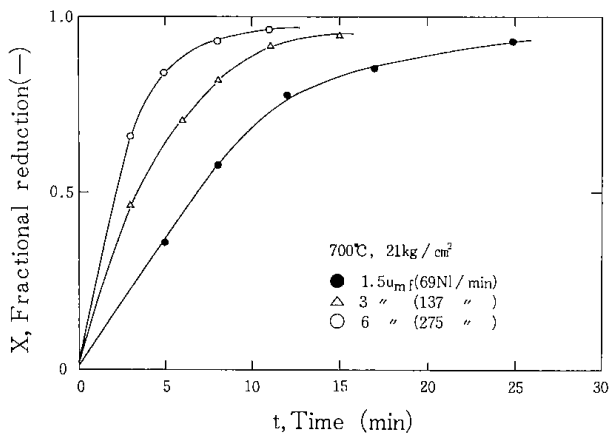


Fig. 4 Reduction curve of iron ore in fluidized bed changed hydrogen gas flow rate (3 ~ 12 mol H_2 /min) under 21 kg/cm^2 hydrogen at 700°C .

流量を一定 (69, 137 Nl/min) にして水素圧力を変えた場合 (21, 10.5 kg/cm² の場合と 21, 5.25 kg/cm² の場合) の還元曲線を Fig. 5 にそれぞれに示す。図から還元速度に及ぼす水素圧力の影響として、 21 kg/cm^2 の方が還元速度は増加し、圧力の低い方は多少速

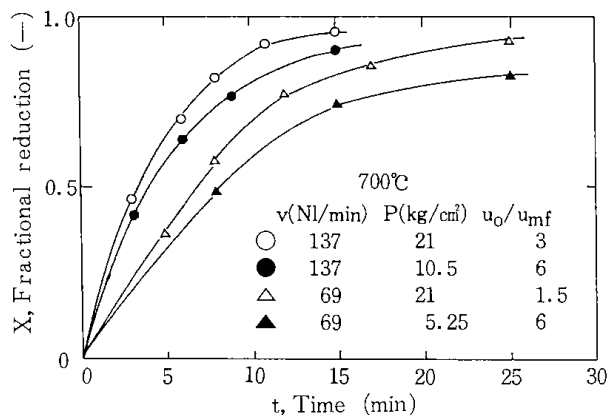


Fig. 5 Effect of pressure P on reduction curves at the constant gas flow rate (STP).

度が減少している。これに比べて水素流量の少ない場合は、還元速度の減少が大きい。ここで興味あることは、69 Nl/min では 4 倍の圧力差であり、137 Nl/min では 2 倍の圧力差しかないにもかかわらず両者の還元率の差が類似していることである。

次に、還元温度をさらに上昇させた場合 (800°C, 900°C) 空塔速度一定 ($u_0/u_{mf} = 6$) にして水素圧力を上昇させた場合の還元曲線を Fig. 6, 7 にそれ

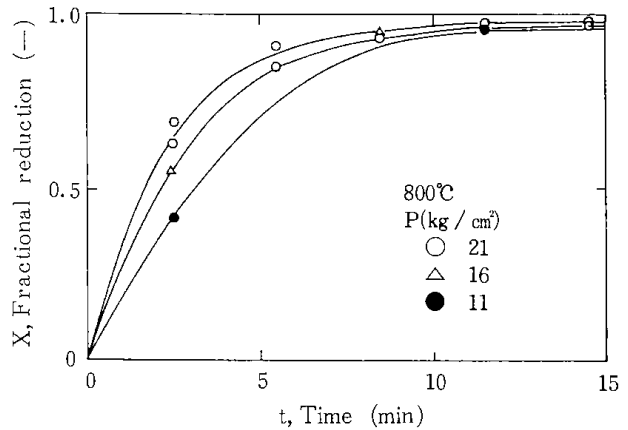


Fig. 6 Effect of reduction pressure P on reduction of pulverized hematite ore in H_2 at $u_0/u_{mf} = 6$.

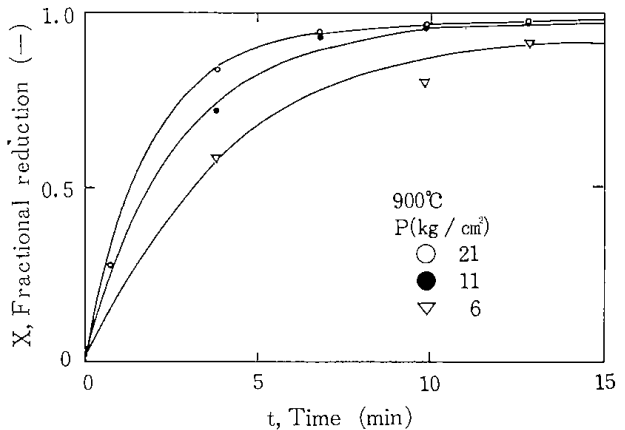


Fig. 7 Effect of reduction pressure P on reduction of pulverized hematite ore in H_2 at $u_0/u_{mf} = 6$.

ぞれ示す。図から温度上昇にともない反応ガスの温度ならびに本装置内の温度の調整が難しくなるが、得られた結果から温度の上昇にともない還元速度の増加が認められる。

次に還元温度 700°C 、水素圧力 21 kg/cm^2 で試料量を変えて層高を変えた場合 (26.3 ~ 1260 g : 5.5 ~ 264 mm) の還元曲線を Fig. 8 に示す。図から試料量の減少にしたがい還元速度の増加は明らかである。

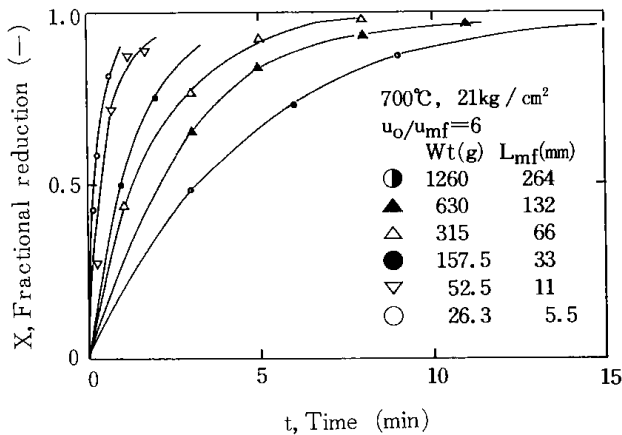


Fig. 8 Effect of the bed height on reduction of pulverized hematite in H₂.

4・4 ガスクロマトグラフによる還元反応の追跡

鉄鉱石の還元反応中の連続的なガス濃度変化を得るため、本装置からサンプリングしながらガスクロマトグラフによる分析で測定した。還元温度は700°C、試料量は630gとし空塔速度を一定($u_o/u_{mf}=6$)にして、水素圧力を4.3, 10, 20kg/cm²にそれぞれ変えた場合について、水蒸気濃度の時間による変化をFig. 9に示す。いずれも反応初期

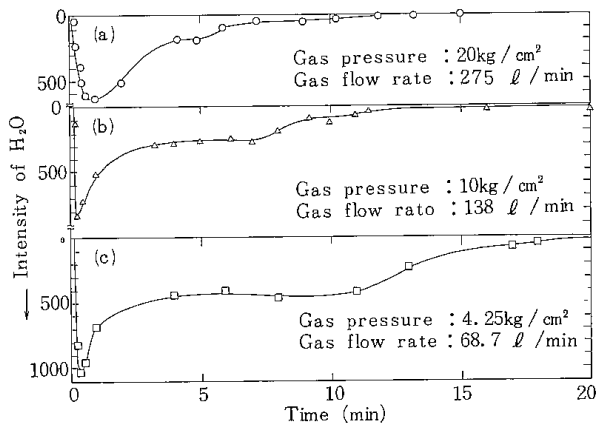


Fig. 9 Experimental curves of H₂O density measured by use of gas chromatographic apparatus during reduction under high pressure at 700°C.

に大きなピークがあらわれ、時間とともに減少しながら一定領域になだらかな部分がみられ、反応が段階的に進んだようすが認められる。この場合水素圧力が低いほど還元ピークが速く且つ大きくあらわれ、またなだらかな領域も長くなる。

5. 考察

実験結果の解析は均一次反応式によるものと、Bubbling Bed Modelによるもので行った。以下

それぞれを2節に分けて述べる。

5・1 一次式による実用的な解析

還元速度の解析についてはH. P. Meissner, F. C. Schora⁷⁾ならびに大蔵, 松下⁸⁾により、鉄鉱石の流動還元を一次反応として扱い、一次の速度式で解析できることを報告しており、また、水素圧力7 kg/cm²までの高圧による連続操作においても森中ら³⁾は一次反応としての解析を試みている。

ここでは高圧流動層を用いた粉鉄鉱石の還元実験結果を一次反応として解析することが実用的であることを示した^{9,10,11)}。

粉鉄鉱石の還元速度は、上記報告でみられるように流動層反応の解析の場合、次に示す一次反応式(1)で近似できる。

$$\ln \frac{1}{1-f} = K \cdot t \dots \dots (1)$$

ここで f は還元率、 t は還元時間ならびに K は速度パラメータを示す。Fig. 4, 5 に示した還元曲線をもとに $u_o/u_{mf}=6$ の場合の水素圧力5.3~21kg/cm²の範囲のものについて式(1)を用いて解析するとFig. 10に示すように還元率が約80%までは直線関

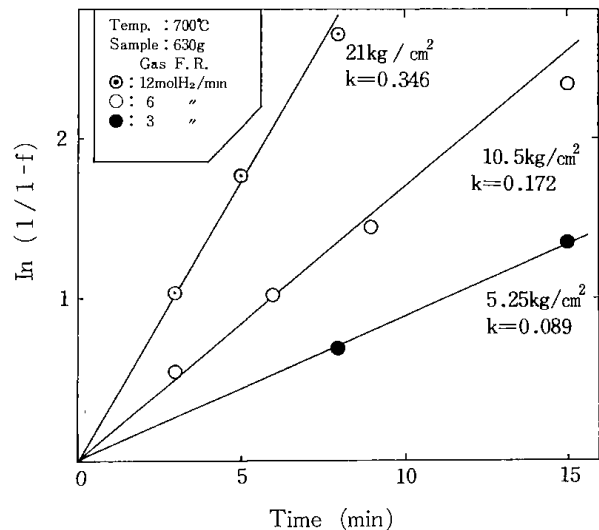


Fig. 10 Plots of $\ln \frac{1}{1-f}$ vs. t as the first order reaction.

係が得られる。これらの直線の勾配から求まる K は、従来の報告によればガス流量/装入鉄鉱石量比により異なることが言われている。そこで、ガス流量/装入鉄鉱石量比を B として、 $K=A \cdot B$ (min⁻¹) とおけば A は還元効率を示すパラメータとなる⁹⁾。ここで、 K と B より上記の関係から A を求め、これら A と K の水素圧力の上昇に比例して増加したガス流量に対する変化をプロットすると、Fig. 11に示すように速度パラメータ(K)はほぼ直線的に増加する

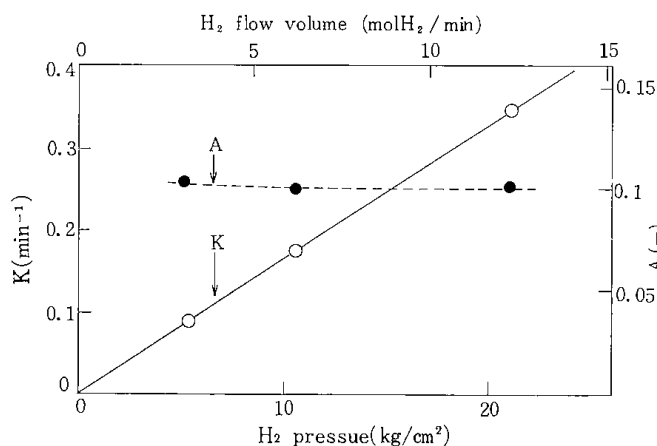


Fig. 11 Change in reduction rate and efficiency analyzed by first order reaction under various hydrogen pressure at 700°C.

が、効率パラメータはほぼ一定になることを示している。即ちこのことは、空塔速度を一定にして水素圧力を上昇した場合、水素利用率を変えずに還元速度を増加することができることを意味する。

ここで還元速度に大きな影響を及ぼしているのは水素圧力と水素流量のいずれであるかを明瞭にするため、Fig. 5の還元曲線にもとづいてFig. 12

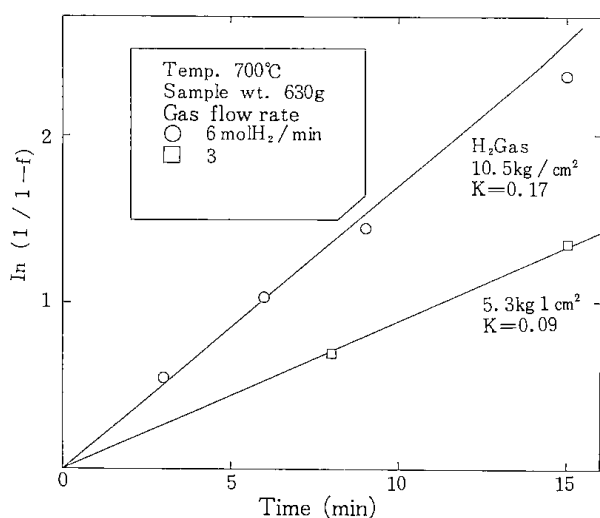


Fig. 12 Plots of $\ln \left(\frac{1}{1-f} \right)$ vs. t as the function of the first order reaction.

に示すような直線の勾配から還元速度パラメータ(K)と還元効率パラメータ(A)を求めた。また、Fig. 10から求めたそれぞれの値も加え、水素流量との相関をFig. 13に、ならびに水素圧力との相関をFig. 14に示す。この結果から、ガス供給量増加による還元速度パラメータ増加への効果は非常に大きいがこの比で圧力増加による効果はわずかなことがわかる。また効率パラメータについては、ガス供給量増加でわずかに減少し、一方、圧

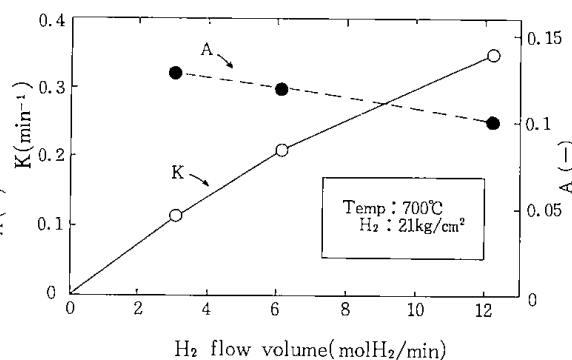


Fig. 13 Effect of hydrogen gas flow rate on reduction rate and efficiency. (700°C, 21 kg/cm²)

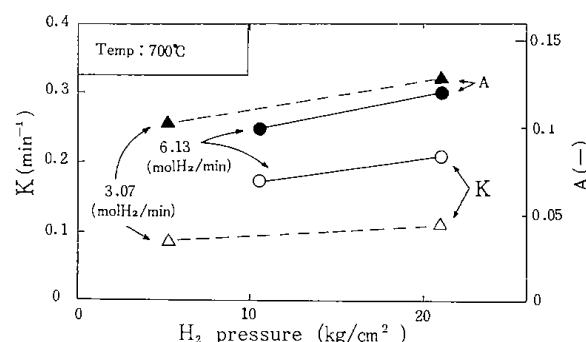


Fig. 14 Effect of hydrogen gas pressure on reduction rate and efficiency. (700°C, 3.07 and 6.13 mol H₂ /min).

力増加でわずかに増加する傾向が認められる。

5・1・1 流動層内における粉鉄鉱石の還元反応特性

流動層による各還元温度における還元曲線(Fig. 3, 6, 7)を一次式で整理し、得られたKの各温度でのアレニウスプロットをFig. 15に示す。これら直線から求まる見掛けの活性化エネルギーは、およそ11~13Kcal/molとなる。

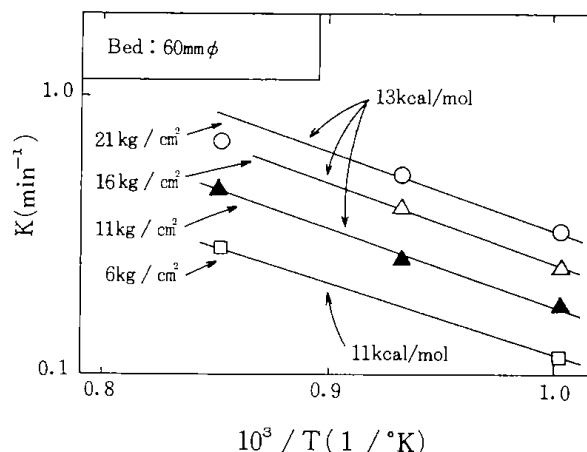


Fig. 15 Apparent activation energy of iron ore reduction in fluidized bed.

酸化鉄のガス還元反応において、 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の場合の活性化エネルギーが15 kcal/mol程度とされている¹²⁾のに比べ、多少低いがほぼ近似している。

さらに、ガスクロ分析により得られた結果(Fig. 9参照)を積分すると、Fig. 16に示すような還元

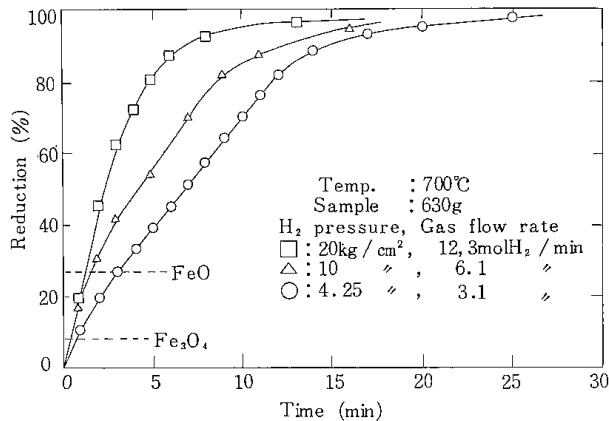


Fig. 16 Reduction curve by integration of experimental curve shown in Fig. 9

曲線が得られる。図から、還元反応が開始後理論的に推定されるFeOまで還元された位置(A)までの時間は、わずか1.2~3 min以内であるが、FeOから還元率が80%までに達する時間は水素圧力によって異なり、特に水素圧力の低い場合は直線的な変化を示している。なおFig. 9において水素圧力が20kg/cm²の場合、反応初期のピークが低く、且つ遅れるのは反応が速くて水蒸気の発生が多いにもかかわらず圧力が高いため、ガスクロ導入用バルブまでの到達が遅くなりピークのあらわれるのが遅れ、且つピークが広がってあらわれたものと思われる。

これらの結果、流動層内において多孔質な粉鉄鉱石の還元反応は、ほぼ均一に低級酸化物へと段階的に進行していると考えられるが、これら粉鉄鉱石の還元機構の詳細については、組織変化の観察にもとづいて第6章の中で述べる。

5・1・2 一次式による解析のまとめ

60mmφの回分式高圧流動層を用いて、粉鉄鉱石の高圧還元実験を行った結果、これらの還元挙動を一次反応として解析できることが認められた。即ち、高圧還元操業に必要な水素圧力、ガス供給量ならびに試料量による還元速度への影響が確認され、一次式による解析が実用的に有効であることを確認した。以下まとめると次のとおりである。

(1) 粉鉄鉱石を高圧流動層で還元する場合、水素の空塔速度を一定にして水素圧力を上昇させる

と、反応効率がほぼ一定のまま還元速度は増すので高圧操業が有利と言える。

(2) 粉鉄鉱石の還元速度に及ぼす水素圧力の影響は、水素流量を一定にした場合はわずかであるが、これに比べて水素圧力を一定にした場合、水素流量の影響が顕著にあらわれる。

(3) 流動層における多孔質な粉鉄鉱石の還元反応は、均一反応であり段階的に進行することが、ガスクロ分析による測定で明らかになった。

5・2 Bubbling Bed Modelによる解析

KUNII and LEVENSPIELのBubbling Bed Model¹³⁾によれば、流動層は気体が気泡を生成して上昇する気泡相と粒子が均一に分布している濃厚相から成立しており、この2相間で気体の移動と粒子の混合が行われる。

Fig. 17はこのモデルに基づく濃厚相中の気泡の状態を示したものである。上昇する気泡のまわりにはクラウド相が存在する。このクラウドは気泡の下部から入って上部に抜け、気泡のまわりの粒子を一掃しながら再び気泡の中に循環する気体の流れによって作られる。上昇する気泡の下部には気泡と共に随伴するWakeが存在する。このモデルでは純粋な気泡相とWakeも含めたクラウド相と濃厚相との3相を考えている。

$u_o/u_{mf} \geq 6 \sim 11$ の気体流速の大きな固体・気体反応系の流動層では、流動層内に入る気体の大部分は気泡として上昇する。気泡中の反応気体は各相内の粒子と反応しながらクラウド相を通して濃厚相に移動する。

このモデルに一次可逆反応を適用すると上昇する気泡内での気体の反応速度は次式のように表される^{*1}

$$-dx_A/dt = -u_b dx_A/dl = (K_r)_b (x_A - x_A^*) \dots (2)$$

ここで $(K_r)_b$ は総括反応速度定数で粒子の反応速度定数 K_r と反応気体が気泡相からクラウド相に移動する交換係数 $(K_{bc})_b$ とクラウド相から濃厚相に移動する交換係数 $(K_{ce})_b$ および気泡相、クラウド相と濃厚相に占める単位気泡体積当たりの粒子体積 γ_b 、 γ_c と γ_e から次式のように表される。

*1 文献¹³⁾のp.246に一次可逆反応に適用した場合の式が示されており、この式を可逆反応に適用してモル分率で表せばEqs. (2)と(3)が得られる。

$$(K_r)_b = K_r \gamma_b + \frac{1}{\frac{1}{(K_{be})_b} + \frac{1}{K_r \gamma_c + \frac{1}{\frac{1}{(K_{ce})_b} + \frac{1}{K_r \gamma_e}}}} \dots\dots\dots (3)$$

尾澤⁴⁾は鉄鉱石の高圧流動還元において、還元率が20~80%の範囲ではFeO→Feの反応が主として起こり、この範囲では粒子の還元速度が速く、濃厚相中のH₂濃度を平衡濃度とみなすことができ、その上、気泡相とクラウド相内における粒子との反応量をゼロと仮定して、このモデルに基づく解析を行い、流動層出口のH₂濃度を推定した。

しかしながら、Eq. (3)からわかるように、粒子の還元速度が速くなれば1/(K_rγ_e)が1/(K_{ce})_bに比べて小さくなるので濃厚相中のH₂濃度を平衡濃度と置くことは差しつかえないが、同時にクラウド相内の反応速度項K_rγ_cは大きくなり、(K_r)_b=1/[1/(K_{be})_b+1/(K_{ce})_b]と近似することに無理が生ずる。

本報告においては、このモデルを簡略化した2相モデルを用いて、気泡相中の反応量を考慮し、濃厚相中のH₂濃度を平衡濃度と仮定し、還元率70%までの実験結果の解析を行い、総括還元速度におよぼす圧力と流速の影響についての大略を把握することにした。

5・2・1 式の導入

Wakeとクラウドを気泡に含めた気泡相と濃厚相の2相モデルを考えるとEq. (3)は次式のように表される。

$$(K_r)_b = \gamma_c K_r + 1 / [1 / (\gamma_c K_r) + 1 / (K_{be})_b] \dots\dots (4)$$

ここでγ_cはクラウド相も含めた気泡相内の粒子の体積割合であり、(K_{be})_bは気泡相と濃厚相との間の交換係数で小林ら¹⁸⁾の(K_{be})_b=11/d_bの式を用いる*²。

粒子の反応速度定数K_rを還元率Xの増加と共に比例的に減少すると仮定すればK_r=k_v(1-X)となる。そして、k_vは単一粒子の反応速度を均一反応モデルを仮定した次式によって定義される場合の速度式の速度定数に相当する。

$$-dC_A/dt = -dC_S/dt = k_v \cdot (C_S/C_{S0}) (C_A - C_A^*) \dots\dots\dots (5)$$

*²交換係数(K_{be})_bの求め方でKUNII and LEVEN-SPIEL¹³⁾は分子拡散係数Dとの関係式を示している。その場合には(K_{be})_bは圧力によって変化しその計算方法についてはAppendix 3に記した。

濃厚相内の還元速度がH₂の気泡相から濃厚相への移動速度に較べて十分大きい場合、すなわち1/(K_{be})_b≫1/(γ_cK_r)の場合には濃厚相内のH₂濃度を平衡濃度に等しいとみなすことができ、Eq. (4)は次式のように簡略化される。

$$(K_r)_b = \gamma_c K_r + (K_{be})_b \dots\dots\dots (6)$$

交換係数(K_{be})_bは流動層高さの関数であるが、ここでは簡略化のためL_{mf}/2の高さにおける(K_{be})_bを層全体の平均値として用いることにする。

流動層内の粒子は完全混合状態にあると仮定し気泡が流動層内を通り抜ける時間内で(K_r)_bを一定とみなすとEq. (2)は積分できて次式が得られる。

$$(x_{Aout} - x_A^*) / (x_{Ain} - x_A^*) = e^{- (L_f / u_b) (K_r)_b} \dots (7)$$

他方、流動層全体の鉄鉱石粒子の還元速度は次式となる。

$$-adn_s/dt = -dn_A/dt = F_{Ain} - E_{Aout} = F_T (x_{Ain} - x_A^*) [1 - (x_{Aout} - x_A^*) / (x_{Ain} - x_A^*)] (8)$$

Eq. (4)と(7)をEq. (8)に代入し、酸化鉄のモル数n_sを還元率Xで置換し、整理すると次のようになる。

$$dX/dt = E \{1 - e^{- [B(1-X) + D]}\} \dots\dots\dots (9)$$

$$B = (L_f / u_b) \gamma_c k_v, \quad D = (L_f / u_b) (K_{be})_b \dots\dots (10)$$

$$E = (F_T / an_{S0}) (x_{Ain} - x_A^*) \dots\dots\dots (11)$$

Eq. (9)を積分すると

$$X = Et - (1/B) \ln [1 + (e^{BEt} - 1) / e^{B+D}] \dots (12)$$

Eq. (12)から還元率曲線を求めるためにはd_b, L_f, u_bとγ_cが必要である。その求め方についてはAppendix 1に記した。H₂利用率を平衡状態まで使った場合を1とすれば、H₂利用率は(x_{Ain}-x_{Aout})/(x_{Ain}-x_A^{*})で表され、Eq. (8)の右辺中括弧内の項とEq. (9)の右辺大括弧内の項はいずれも水素利用率を示す。

5・2・2 実験結果への適用

Eq. (12)のBには粒子の反応速度定数k_vが含まれているので、初めにFig. 3の実験データからBを求めることにする。Eq. (12)を書き変えると次式のようになる。

$$(1/P) \ln [e^{B+D} - 1] / [e^{B(1-X)+D} - 1] = (BE/P)t \dots\dots\dots (13)$$

実験はすべて他のガスを混入せず、H₂のみを用いているのでx_{Ain}=1である。Eq. (11)を書き直すと

$$E = \left(\frac{M_S}{3\alpha(W_S)_0} \right) \left(\frac{P S_T}{R_g T} \right) \left(\frac{u_0}{u_{mf}} \right) u_{mf} (1-x) \dots\dots\dots (14)$$

反応初期にはFe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Feの反応

(24)

が生じており、これらの反応の平衡値の考慮が必要である。その場合の計算方法と結果については Appendix 2 に記述した。ここでは式の記述を簡単にするために、水蒸気の実分率(1-x)として FeO→Feの平衡値を用いることにした。

また、中野ら¹⁴⁾はH₂O濃度が高いところから還元進行につれてH₂O濃度を減少させていった場合、FeO→Feの反応では平衡値よりもH₂O濃度が低い値で見かけの平衡が存在するとしている。そこで、尾澤⁴⁾と同様に平衡値の93%の値を使うことにした。Fig. 3の実験条件から、T=973°K, α=0.90, u_o/u_{mf}=6, u_{mf}=4.25cm/s, S_T=28.9cm², (W_S)_o=630g, 等の物性値をEqs. (10)と(14)に代入するとL_f/u_b=0.26s, γ_c=0.22, D=0.537E=2.27×10⁻⁴P(1/s) P:kg/cm²の値が得られ、Bのみが未知数となる。

初めに、BにDと同程度の値を仮定し、実験結果の還元率曲線から時間tにおけるXよりEq. (13)の左辺を計算する。そして横軸にt, 縦軸にEq. (13)の左辺をとって、Fig. 18のようにプロットすると

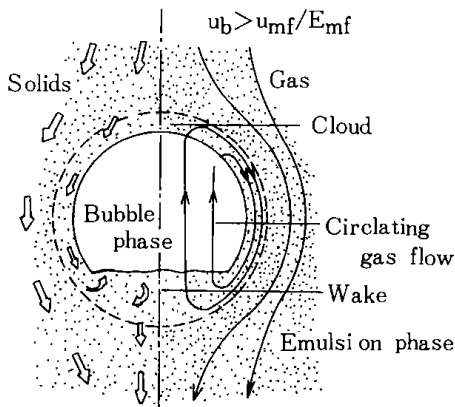


Fig. 17 Sketch of bubble visualized in the bubbling bed model. (from KUNII and LEVENSPIEL³⁾)

その勾配は圧力に関係なく一定値を示し、BE/Pが得られ、Bの計算値が求められる。そして仮定したBと直線の勾配から得られたBが一致するまでこの計算を繰り返す。本計算では有効数字2桁までの一致を判定規準とし、3回の繰り返し計算で一致した。

Fig.18にその計算結果を示した。この結果からB=1.8とk_v=32s⁻¹の値が得られた。高压のデータ程、時間的に早く直線からはずれているが、還元率から見るといずれも0.7以上からはずれてくる。

ここで、先に1/(K_{be})_b ≫ 1/(γ_cK_r)を仮定して得た近似式Eq. (5)の妥当性について検討してみる。

KUNII and LEVENSPIEL³⁾によれば濃厚相内の粒子体積割合γ_eは次式によって推定される。

$$\gamma_e = (1 - \epsilon_m) / [L_f (1/L_{mf} - 1/L_f)] - (\gamma_c + \gamma_b) \dots \dots \dots (15)$$

Eqs. (4)と(6)にFig.18から得たk_v, Eq. (15)から得られるγ_eおよびおのおの実験条件を代入して総括反応速度定数(K_r)_bを求めた。得られた2つの(K_r)_bの比, (K_r)_b in Eq. (4)/(K_r)_b in Eq. (6)の還元率Xによる変化をFig. 19に示した。L_{mf}=132mmではu_o/u_{mf}=3~12の範囲でX=0.7まではその比は0.9以上であり、Eq. ()は大略有効であると言える。しかし、X=0.7以上になるとその比は急速に小さくなり、Eq. (6)が成立しなくなることを示している。また、L_{mf}が66mm以下ではより小さいXの値からその比は小さくなり、還元初期からEq. (6)の近似が成立しなくなることを示している。

以上の検討結果から、Fig.18でX=0.7以上から実測値が計算値より小さくなるのは、1/(K_{be})_b ≫ 1/(γ_cK_r)の仮定が成立しなくなるためであると言える。

Fig.20はFig.18から得られたk_vを使って21 kg/cm²

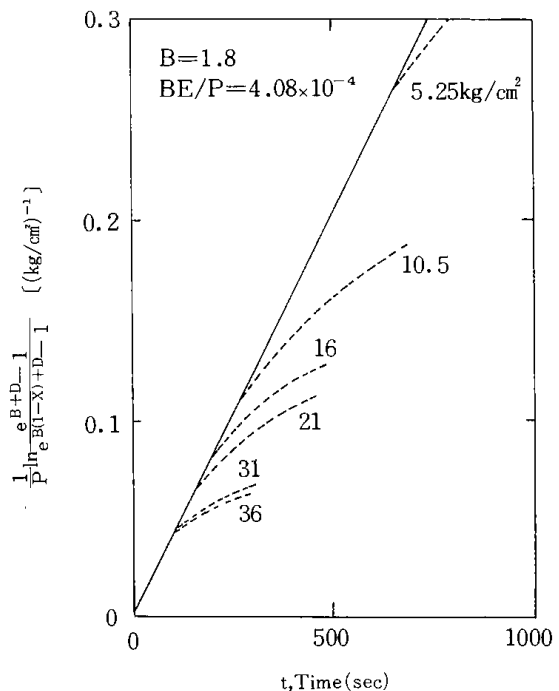


Fig. 18 Plot calculated by Eq. (10) from the (X-t) reduction curves of the figure 3 to find out the value of k_v.

における流速と試料量を変えた場合のEq. (12)の妥当性について検討したものである。流速が変化するとd_bが変化するので、B, DとEのいずれも変化するが、Fig. 20の上側の図はX=0.7までは計

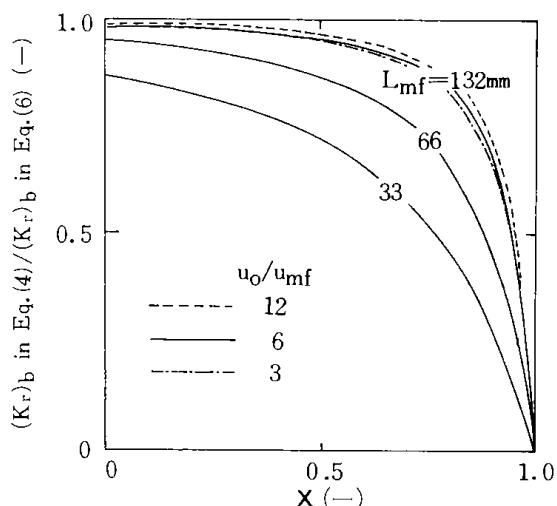


Fig. 19 $[(K_r)_b \text{ in Eq. (4)} / (K_r)_b \text{ in Eq. (6)}, X]$ curves calculated to verify Eq. (6) under several experimental conditions.

算結果と実測値はよく一致しており、Eq. (12) が有効であることを示している。

試料量を変えても B 、 D と E のいずれも変化する。 L_{mf} が 132mm まではよい一致を見せているが 66mm 以下から実測値は計算値より小さくなり、33mm では全くはずれてしまう。この現象は先に記したように $1/(K_{be})_b \gg 1/(\gamma_e K_r)$ の近似が成立しなくなることと、さらに層高が数 cm 以下になると気泡が成立しにくくなり、気泡ができることを前提とする Bubbling Bed Model が適用できなくなることを示している。

5・2・3 還元速度におよぼす圧力と流速の影響

前節で Eq. (12) が $X \leq 0.7$ 、 $L_{mf} \geq 100\text{mm}$ では圧力流量を変えても実験結果と大略一致することを示した。そこで温度 700°C、試料量 630g、としてガス流速と圧力を種々変えた場合の還元速度の変化について Eq. (12) を使って検討してみる。

還元速度の指標の一つとして、還元率 0.5 に到達するのに要する時間 t で鉄鉱石粒子の還元量を割った値、 $\alpha(W_s)_0 X / t_{0.5}$ を縦軸にとり、横軸に Fe_2O_3 1mol 当たりの H_2 供給 mol 速度 (P と u_o/u_{mf} が積の形で含まれる) をとって計算した。粒子の速度定数は $kv = 32\text{s}^{-1}$ として、Fig. 21 にその計算結果を示した。実線は u_o/u_{mf} を一定にして圧力を増加した場合である。圧力の増加と共に還元速度は直線的に増加し、その勾配は u_o/u_{mf} が小さい程大きくなる。 $u_o/u_{mf} = 6$ の直線上の白丸印は Fig. 3 に示した実測の曲線の値から得たものである。この直線的な増加は流動層出口の H_2O 濃度が平衡値になる ivalu

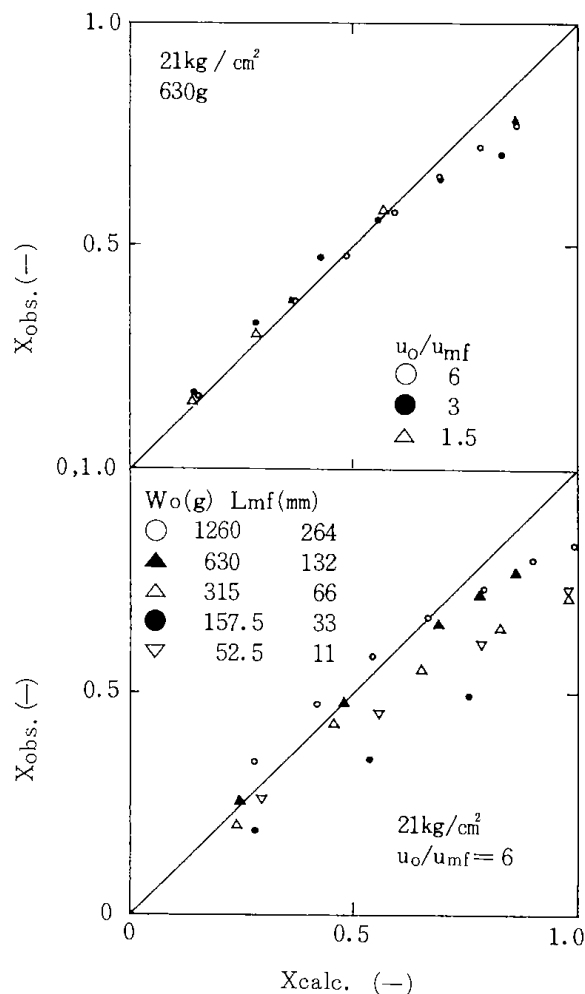


Fig. 20 Comparison of calculated fractional reduction with experimental fractional reduction

るガス供給流速によるものではなく、Eq. (9) の右辺の exponential 項が圧力増加によって変化しないことによるものである。

点線で示した曲線は圧力一定で流速 u_o/u_{mf} を増加した場合である。21kg/cm² の曲線上の黒丸印は Figs. 5 と 8 に示した実測の曲線の値から得たものである。流速の増加と共に還元速度も増加するが増加する割合は流速の増加と共に減少する。この曲線になる現象は、流速の増加がガス供給量の増加をもたらす、還元速度の増加につながることは確かであるが、同時に気泡の滞留時間 L_t/u_b の減少を招き、流動層出口の H_2O 濃度の低下、すなわちガス利用率の減少をもたらすからである。

流速一定で圧力を増加しても L_t/u_b は一定で B と D は変化しない。従って Eq. (9) の大括弧内の項は一定で、還元速度は E 、すなわち圧力に一次に比例する。しかし、圧力一定で流速を増加すると、Eq. (9) の E は増加するが、大括弧内の項は L_t/u_b

が減少するので指数的に減少し、還元速度は直線的に増加しない。従って、常に流動層出口の H_2O 濃度が平衡値になるような十分な層高を有する場合、すなわちEq. (9)右辺のexponential項がゼロに近い場合を除いて、圧力の増加と流速の増加は区別されるべきである。

次に、標準状態の体積速度を一定にして圧力を増加させた場合の還元速度におよぼす圧力効果について検討する。Fig. 21の縦方向に伸ばした矢印の直線と u_o/u_{mf} 一定で圧力を増加させた直線との交点がこの場合の還元速度に相当する。Fig. 22におのおの矢印の交点から求めた曲線を示した。 $v = 69, 137 \text{ NI/min}$ の曲線上の丸印はFig. 5の実験結果の曲線の値から得たものである。いずれも、圧力の増加と共に還元速度も増加するが、その圧力における流速 u_o/u_{mf} が3以下になると著しく小さくなる。この現象は、圧力を増加しても E は一定であるので、還元速度の増加は滞留時間 L_t/u_b の増加に依存し、層高にもよるが L_t/u_b が一定値以上になると流動層出口の H_2O 濃度が平衡値に近づき、すなわちガス供給律速の状態になり、もはや還元速度は増加しなくなることを示している。換言すれば、この条件における還元速度の増加は水素利用率の向上を示している。

しかし、Fig. 22に見るように、この飽和状態に

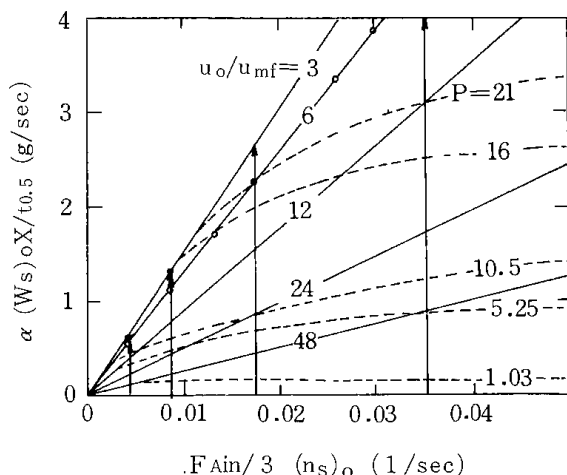


Fig. 21 Effects of pressure and gas velocity on rate of reduction.

なるのにも初めに決める標準状態の流量によって異なり、 $v=69 \text{ NI/min}$ では 10 kg/cm^2 、 137 NI/min では 21 kg/cm^2 程度で圧力効果がなくなり、 549 NI/min とした場合には 40 kg/cm^2 でも圧力効果は存在する。日本鉄鋼協会編の報告書¹⁾によれば 5 kg/cm^2 程度で圧力効果がなくなるとしているのは、初めの設

定流量が圧力増加によって 5 kg/cm^2 程度で流動層出口 H_2O 濃度が平衡値に近づいたものと推定される。

Fig. 5で 69 NI/min の流量の実験で圧力が4倍になっているにもかかわらず、 137 NI/min の流量の実験で圧力を2倍にした場合の還元速度の増加割合と同程度であったのも、Fig. 22の丸印で示したように、標準状態の流量が小さい程、飽和状態になる圧力が小さくなるからである。

本実験では $u_o/u_{mf} \approx 3$ になるときの圧力がこの飽和状態に近い圧力と言える。

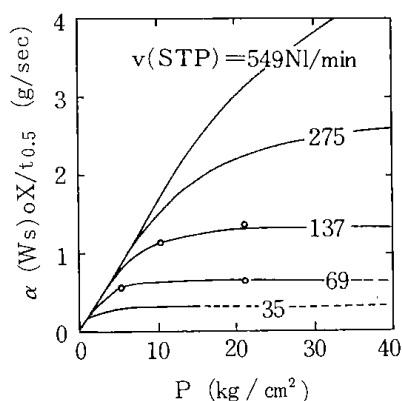


Fig. 22 Effect of pressure on rate of reduction at the constant gas flow rate (ST-P).

5・2・4 還元率70%以上を含む解析のために

本報告で用いた解析は、その目的を還元速度におよぼす圧力と流速の影響についての定性的な把握においた。したがって、Eq. (12)のような簡単な解析解を得るために幾つかの仮定を設けた。還元率0~100%の実験結果を矛盾なく説明するためにはこれらの仮定を実際の現象に近づけ、以下のような補正をする必要がある。

(1) 単一粒子の反応速度式に気体境膜抵抗と固体内拡散を考慮した $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ の多段反応速度式を用いる。

(2) Eq. (4)のような形で濃厚相内の反応速度項を考慮する。

(3) 流動層の高さ方向による気泡径と気体濃度の変化を考慮する。そのためにはKATŌら¹⁵⁾のBubble Assemblage Modelが適している。

以上の考えを導入して得られる式は多くのパラメータを含む連立微分方程式になり、電子計算機による数値解が必要になる。そして、その解析法の妥当性を検証するためには還元率曲線のほかに

流動層出口の水蒸気濃度の変化を詳細に測定する必要がある。

5・2・5 Bubbling Bed Modelによる解析のまとめ

内径60mmの回分式流動層により、H₂36kg/cm²までの鉄鉱石の還元実験を行った。Bubbling Bed Modelに基づく解析を行い、還元率75%までの範囲で以下のような結論を得た。

(1) 流速一定で圧力を増加させた場合、ガス供給律速状態でなくても還元速度は圧力の増加と共に直線的に増加する。

(2) 圧力一定で流速を増加させた場合、気泡の滞留時間が短くなるので、還元速度の増加する割合は流速の増加と共に減少する。

(3) 標準状態の流量一定で圧力を増加させた場合、還元速度は増加するが、最初に設定した標準状態の流量によって律せられる圧力以上になると増加は止まる。

Appendix 1

有効気泡径 d_b はKATOら¹⁵⁾によって次式で示される。

$$d_b = 1.4 \rho_p d_p (u_o / u_{mf}) (L_{mf} / 2 + d_o) \dots (A \cdot 1 \cdot 1)$$

d_o , u_b と L_f はDAVIDSON and HARISON¹⁵⁾により

$$d_o = [6(u_o - u_{mf}) / \pi N]^{0.4} / g^{0.2} \dots (A \cdot 1 \cdot 2)$$

$$u_b = u_o - u_{mf} + 0.711 (g d_b)^{1/2} \dots (A \cdot 1 \cdot 3)$$

$$L_f = L_{mf} [1 + (u_o - u_{mf}) / 0.711 (g d_b)^{1/2}] \dots (A \cdot 1 \cdot 4)$$

γ_c はKUNII and LEVENSPIEL¹³⁾から

$$\gamma_c = (1 - \epsilon_{mf}) \left[\frac{3u_{mf} / \epsilon_{mf}}{0.711 (g d_b)^{1/2} - u_{mf} / \epsilon_{mf}} + \frac{V_w}{V_b} \right] \dots (A \cdot 1 \cdot 5)$$

ここで気泡中の粒子含有率 γ_b は小さいので無視した。

Appendix 2

井上ら¹⁶⁾によれば気体も粒子も完全混合で反応が進む場合、 $X=0 \sim 0.11$ の範囲では $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 、 $X=0.11 \sim 0.25$ では $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 、 $X=0.3 \sim 1.0$ では $FeO \rightarrow Fe$ の反応が生じているとしており、各反応のH₂Oの平衡モル分率を最大の水素利用率として表している。そこで、Eq. (11)の x_A^* を $X=0.1$ までは $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 、 $X=0.1 \sim 0.25$ までは $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 、 $X=0.25$ 以上では $FeO \rightarrow Fe$ の各反応の平衡モル分率として用いる。このように平衡モル分率が変化する場合にはEq. (9)の積分形は複雑にな

り、以下のような式が得られる。

$$Bt = \left[\frac{1}{E_1} \ln \frac{e^{B+D}-1}{e^{B(1-X)+D}-1} \right]_{0 < X \leq 0.1} + \left[\frac{1}{E_2} \ln \frac{e^{0.9B+D}-1}{e^{B(1-X)+D}-1} \right]_{0.1 < X \leq 0.25} + \left[\frac{1}{E_3} \ln \frac{e^{0.75B+D}-1}{e^{B(1-X)+D}-1} \right]_{0.25 < X \leq 1.0} \dots (A \cdot 2 \cdot 1)$$

ここで E_1 は $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 、 E_2 は $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 、 E_3 は $FeO \rightarrow Fe$ の各反応における平衡モル分率を用いた時の値である。

Eq. (A・2・1)を使ってFig. 3の圧力を変えた場合の実験結果に適用し、本文に記した方法により B を求め、還元率曲線を画くとFig. A・2の1点鎖線で示した曲線が得られた。点線はEq. (12)による

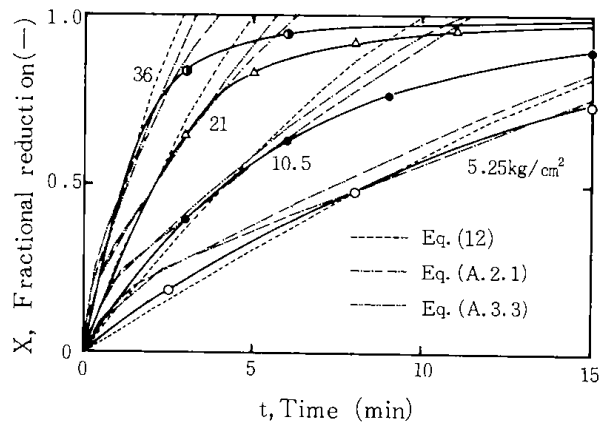


Fig. A・2 Comparison of reduction curves calculated using three different equations with experimental reduction curve.

計算結果である。実験結果の測定点が少なく、特に反応初期の測定点がないのでEqs. (12)と(A・2・1)の妥当性の比較はできないが、尾澤⁴⁾と井上ら¹⁶⁾のデータから推定するとEq. (A・2・1)の方が正しいと言える。しかし、本文の目的とする還元速度におよぼす圧力と流速の影響についての定性的な把握のためにはいずれも同様な結果をもたらした。日本鉄鋼協会編の報告書¹⁾によれば3価の鉄Fe⁺⁺⁺は連続的に減少しており、厳密には平衡モル分率を還元率で区切ることも自体正しくないとも言える。

Appendix 3

KUNII and LEVENSPIEL¹³⁾によれば気泡相からウェイクも含めたクラウド相への交換係数(K_{bc}) b は次式によって表される。

$$(K_{bc})_b = 4.5(u_{mf} / d_b) + 5.85(D^{1/2} g^{1/4} / d_b^{5/4}) \dots (A \cdot 3 \cdot 1)$$

クラウド相から濃厚相への交換係数 $(K_{ce})_b$ は
 $(K_{ce})_b = 6.78 (\epsilon_{mf}^2 D u_b / d_b^3)^{1/2} \dots$ (A・3・2)

気泡相から濃厚相への交換係数 $(K_{be})_b$ は近似的に
 $1 / (K_{be})_b \approx 1 / (K_{bc})_b + 1 / (K_{ce})_b \dots$ (A・3・3)

H_2 - H_2O の分子拡散係数 D は次式¹⁷⁾ から得られる。
 $D = 4.24 \times 10^{-5} T^{1.75} / P \dots \dots \dots$ (A・3・4)

D が入ることにより, Eq. (10) の D が圧力により変化する。Fig. 3 の実験結果に適用すると Fig. A・2 の 2 点鎖線の曲線が得られた。この計算では $P = 5.25 \sim 36 \text{ kg/cm}^2$ で $D = 0.6 \sim 0.26$ と変化し, $B = 1.0$ を選んだ。そして A・2・1 式を用い, $X = 1.0 \sim 2.0$ の範囲で $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$, $X = 2.0$ 以上で $FeO \rightarrow Fe$ の平衡値を用いた。実測の曲線と計算結果との一致は $(K_{be})_b = 11/d_b$ とした他の 2 つの曲線より悪かった。他の 2 つの曲線の場合にはどれか一つの実測の曲線に合うように B を選ぶことにより, 他の圧力における実測の曲線とよく一致したが, Eq. (A・3・3) ではすべての圧力に適應する B は得られなかった。

記 号

a : 化学量論係数
 C_A, C_A^* : H_2 のモル濃度, 平衡モル濃度 $[\text{mol/cm}^3]$
 C_S, C_{S_0} : Fe_2O_3 のモル濃度, 初期モル濃度 $[\text{mol/cm}^3]$
 d_b, d_0 : 有効気泡径, 分散板直上部の気泡径 $[\text{cm}]$
 F_A, F_T : H_2 のモル流速, 気体の全モル流速 $[\text{mol/s}]$
 g : 980 cm/s^2 , 重力加速度
 K_r : 粒子体積基準の 1 次反応速度定数 $[\text{s}^{-1}]$
 $(K_r)_b$: 総括反応速度定数 $[\text{s}^{-1}]$
 $(K_{be})_b$: 気泡相と濃厚相間の気体の交換係数 $[\text{s}^{-1}]$
 k_v : Eq. (4) で定義した速度定数 $[\text{s}^{-1}]$
 l : 分散板からの高さ $[\text{cm}]$
 L : 流動層の高さ $[\text{cm}]$
 M_S : Fe_2O_3 の分子量 $[\text{g/mol}]$
 n_A : H_2 のモル数 $[\text{mol}]$
 n_{S_0} : Fe_2O_3 の初期モル数 $[\text{mol}]$
 N : 分散板の単位面積当たりの穴の数 $[\text{cm}^{-2}]$
 P : 圧力 $[\text{kg/cm}^2, \text{g/cm} \cdot \text{s}^2]$
 R_g : $8.314 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 / \text{s}^2 \cdot \text{mol} \cdot ^\circ\text{K}$, 気体定数
 S_T : 流動層の断面積 $[\text{cm}^2]$
 T : 温度 $[\text{K}]$
 t : 時間 $[\text{s}]$
 u_0 : 気体の空塔速度 $[\text{cm/s}]$

u_t : 気泡の上昇速度 $[\text{cm/s}]$

$(W_S)_0$: 鉄鉱石の初期重量 $[\text{g}]$

V_w/V_b : ウェイクと気泡の体積比 $[-]$

X : 還元率 $[-]$

x_A, x_A^* : H_2 のモル分率, 平衡モル分率 $[-]$

α : 鉄鉱石中における Fe_2O_3 の重量分率 $[-]$

γ : 各相における単位気泡体積当たりの
 粒子体積割合 $[-]$

ϵ_{mf} : 固定層の空隙率 $[-]$

ρ_p : 粒子の見掛け密度 $[\text{g/cm}^3]$

<添字>

A, S: 気体成分: H_2 , 固体成分: Fe_2O_3

b, c, e: 気泡相, クラウド相, 濃厚相における

f: 空塔速度 u_0 における

in: 入口の

mf: 流動化開始速度における

out: 出口の

参考文献

- 1) 流動層法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) 107, 114, 122
- 2) 櫻谷和之, 北原宣泰, 森中功, 神谷昂司, 尾澤正也, 田中稔: 鉄と鋼, 65(1979), 126
- 3) 森中功, 神谷昂司, 櫻谷和之, 北原宣泰, 尾澤正也, 田中稔: 鉄と鋼, 65(1979), 185
- 4) 尾澤正也: 博士論文, 東京大学 (1979), 57
- 5) 近藤真一: 鉄と鋼, 60(1974), 1542
- 6) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛知: 鉄と鋼, 66(1980), 24
- 7) H. P. Meissner and F. C. Schora: Trans. AIME, 221(1961), 1221
- 8) 大蔵明光, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50(1964), 159
- 9) 佐山惣吾, 西川泰則, 鈴木良和, 植田芳信, 武田韶平, 近藤真一, 大南和也: 鉄と鋼, 65(1979), S619
- 10) 佐藤俊夫, 鈴木良和, 佐山惣吾, 西川泰則, 植田芳信, 佐藤享司: 鉄と鋼, 66(1980), S 53
- 11) 植田芳信, 佐藤享司, 西川泰則, 鈴木良和, 佐山惣吾, 佐藤俊夫: 鉄と鋼, 67(1981), 1925
- 12) 川合保治: “秩冶金反応速度論” 日刊工業新聞社, (1976), 104
- 13) D. Kunii and O. Levenspiel: Fluidization Engineering: (1972), p. 73, 154, 202, 181 [John Wiley and Sons]

- 14) 中野義夫, 石田愈, 白井隆: 鉄と鋼,
60(1974), p.20
- 15) K. Kato and C. Y. Wen: Chem. Engng. Sci.,
24(1969), p.1351
- 16) 井上紀夫, 中野義夫, 石田愈, 白井隆: 化学
工学論文集, 4(1978), p.135
- 17) 化学工業協会編: 物性定数, 8
- 18) 小林晴夫, 荒井深, 砂川隆久: 化学工学, 31
(1967), p.239

第4章 8 mm ϕ 流通式反応装置と高圧流動層による還元実験との比較

佐山 惣吾・鈴木 良和・佐藤 俊夫
西川 泰則・植田 芳信・佐藤 享司

1 緒言

鉄鉱石個有の還元速度を求めるためには、流量依存性の認められなくなるまで還元ガス流量を増加させて反応させる必要がある。流動層による粉鉄鉱石の場合、ペレットとは異なり比表面積が大きく、そのため反応速度は桁違いに大きいのでガス流量/装入鉱石量比をかなり大きくとらないと限界流量には達せず、またそのような条件下では粉鉄鉱石が反応塔から溢出するため、基本となる粒子一個の還元速度を求めることは不可能である。したがって秒単位の接触時間で還元率を測定するために、小型固定層流通式の装置の試作と改良をおこなうとともに、ガス流量/装入鉱石量比を大きくするため試料量を少なくした¹⁾。本装置はガス予熱部を有していないので、限界に近いガス流量で実験するために、各温度で水素圧力を増して還元曲線を求めた。さらに、この結果を第3章で述べたように一次反応として解析し²⁾、高圧流動層で得られた結果と比較しながら還元速度と還元効率について検討を加えた³⁾。

2. 実験方法

鉱石はデンボ赤鉄鉱で粉砕後篩い分けし、粒度60~100 meshのものを700℃で2hr大気中で焼成

Table 1 Chemical composition of iron ore (Dempo).

Sample	Size (mesh)	Composition (wt%)					
		SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O
Iron ore	60~100	2.44	0.17	1.31	0.15	6.28	0.18

Table 2 Experimental condition of fluidized bed and microreactor.

Reactor	Fluidized bed	Micro reactor
Bed dia.	60 mm ϕ	8 mm ϕ
Sample wt. (W)	630 g	2 g
Bed height	133 mm	23.5 mm
H ₂ pressure	36 kg/cm ²	6 kg/cm ²
H ₂ flow volume (F)	21 molH ₂ /min	0.069 molH ₂ /min
Gas flow rate	25.2 cm/sec at 700℃	27.9 cm/sec at 700℃
B = F/W	0.75 molH ₂ /mol Fe ₂ O ₃ · min	0.77 molH ₂ /mol Fe ₂ O ₃ · min

して用いた。その化学分析値はTable 1に示すが第1章のTable 2に示した値と多少異なるのは篩い分けならびに乾燥の多少の違いによるためと思われる。反応装置はマイクロリアクターを用い、Fig. 1に示すようにガス入口部に電磁バルブを取り付けタイマーとの連動でガス切換え操作(H_e→H₂→H_e)が秒オーダーの時間でできるようになっている。反応セルの内容積は約2 cm³の円筒形で、目皿断面積は0.51 cm²であり、反応セルのガス入口側と出口側は100 meshの金網でつくられており水素流量を大きくしても試料は飛び出ない。装置の

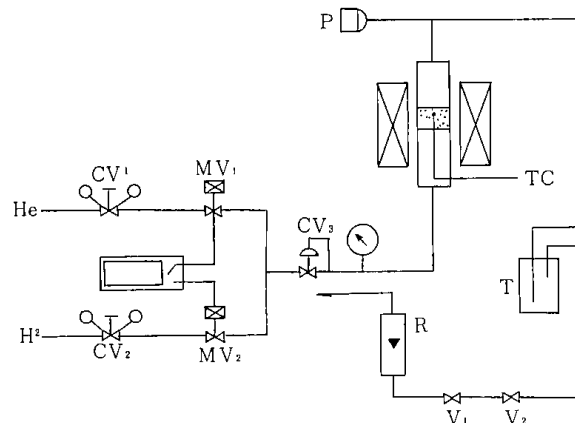


Fig. 1 Diagram of microreactor.

CV₁, CV₂, CV₃: Pressure control valve.
MV₁, MV₂: Magnetic valve.
DT: Digital timer
T: H₂O trap
P: Pressure detector
R: Gas flow meter
TC: Thermo-couple

水素ガス供給量は $0.07 \sim 1.79 \text{ mol H}_2/\text{min}$ であり、実験温度は $550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲で、水素圧力は $6 \sim 36 \text{ kg/cm}^2$ とし、試料量は $0.5 \sim 2.0 \text{ g}$ とした。実験方法としては、はじめ He 中で所定の温度まで加熱保持し、デジタルタイマーと電磁バルブとの組み合わせで He を H_2 に切換えて所定の時間還元させたのち、再び He に切換えて室温まで冷却後試料を取り出し、再酸化法で還元率を測定した。

3. 実験結果と考察

3・1 流通式小型反応装置による高压還元実験

試料 2 g を用い還元温度 700°C で水素ガスの空塔速度を一定(26.7 cm/sec)にした場合の還元曲線の圧力依存性をFig. 2に示す¹⁾。この結果から、圧力上昇とともにガス供給量が増し、これに応じて還元速度の増加が明らかである。次に還元温度 700°C 、水素圧力 21 kg/cm^2 、ガス量 $0.23 \text{ mol H}_2/\text{min}$ の場合に、試料量を $0.5, 1, 2 \text{ g}$ と変えた場合の還元曲線をFig. 3に示す。試料量増加とともに還元速度は低下している。さらに、還元温度 700°C 、水素圧力 21 kg/cm^2 、試料量 0.5 g で水素ガスの供給量を変えた場合の還元曲線はFig. 4に示すと

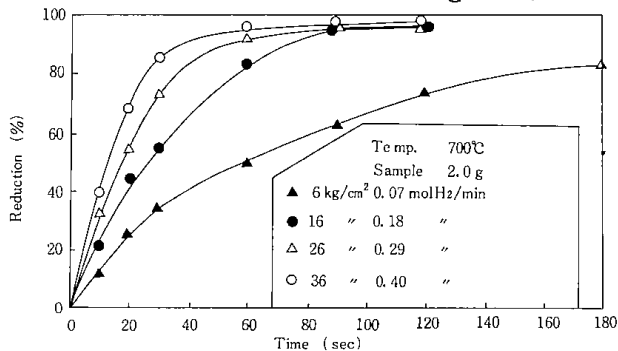


Fig. 2 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen pressure ($6 \sim 36 \text{ kg/cm}^2$).

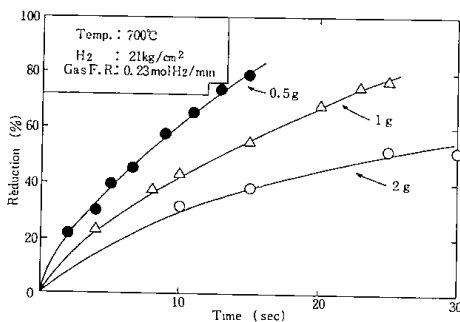


Fig. 3 Reductin curves of iron ore in microreactor as a function of sample weight ($0.5 \sim 2 \text{ g}$) under 21 kg/cm^2 hydrogen.

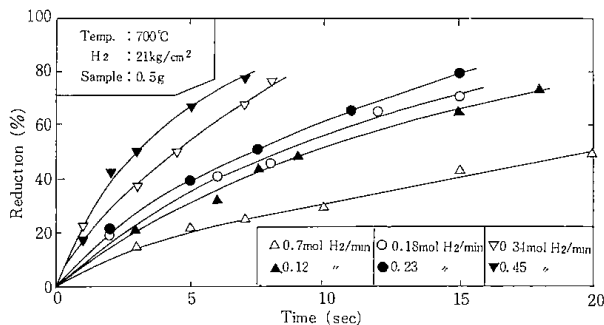


Fig. 4 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen gas flow rate ($0.7 \sim 0.45 \text{ mol H}_2/\text{min}$) under 21 kg/cm^2 hydrogen at 700°C .

おりである。図からガス供給量の増加とともに還元速度の増加が認められる。いずれの場合も第3章で述べた高压流動層による結果と類似の傾向が得られる。

3・2 限界に近いガス流量下における還元実験

前述の結果をもとに、水素圧力の還元速度に及ぼす効果を明らかにするため、試料量を 0.5 g と

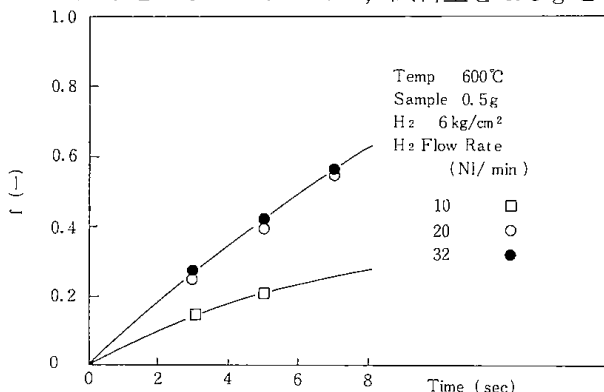


Fig. 5 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen gas flow rate under 6 kg/cm^2 at 600°C .

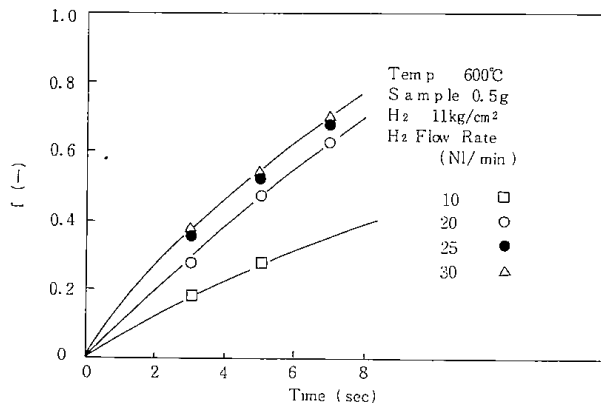


Fig. 6 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen gas flow rate under 11 kg/cm^2 at 600°C .

し、各還元温度において水素圧力を一定にした場合に水素流量を変化させ、各水素圧力において還元速度を求めた。はじめに還元温度 600℃で水素圧力 6 kg/cm²において流量変化による還元曲線の変化を Fig. 5に、11kg/cm²の場合を Fig. 6にそれぞれ示す。また、還元温度 700℃で水素圧力 6、

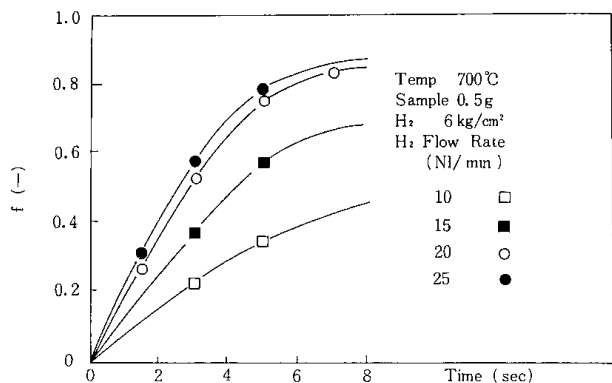


Fig. 7 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen gas flow rate under 6 kg/cm² at 700°C.

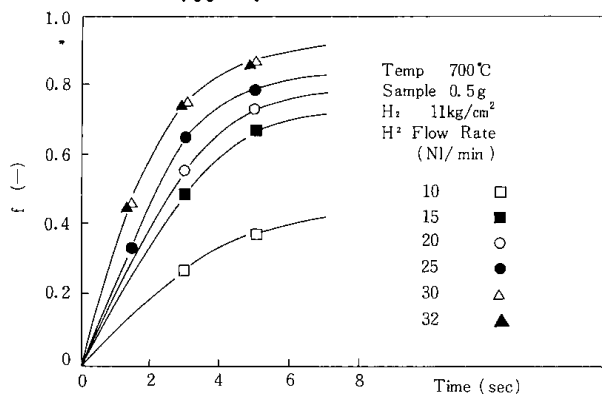


Fig. 8 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen gas flow rate under 11kg/cm² at 700°C.

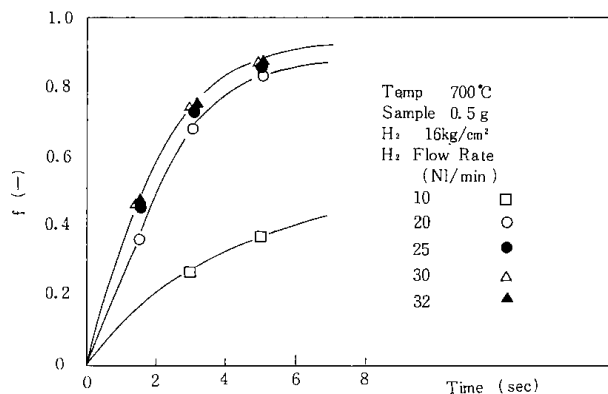


Fig. 9 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen gas flow rate under 16kg/cm² at 700°C.

11, 16, 21kg/cm², 水素流量10~32Nℓ/minまで変化させた還元曲線の変化を Fig. 7~10に示す。さらに還元温度800℃で水素圧力 6 および11kg/cm²で流量変化した場合の還元曲線を Fig. 11, 12にそれぞれ示す。これらの結果から、それぞれの圧力で水素流量が10~20Nℓ/minの間では流量の増加

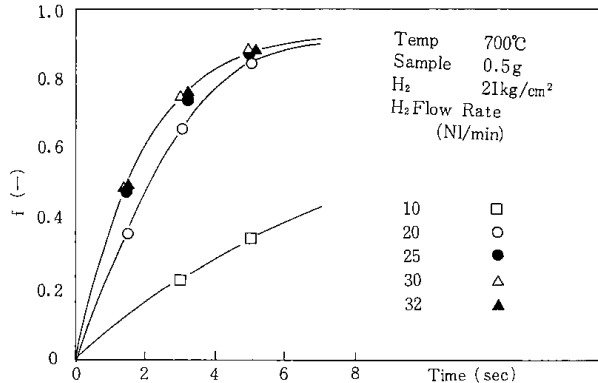


Fig. 10 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen gas flow rate under 21kg/cm² at 700°C.

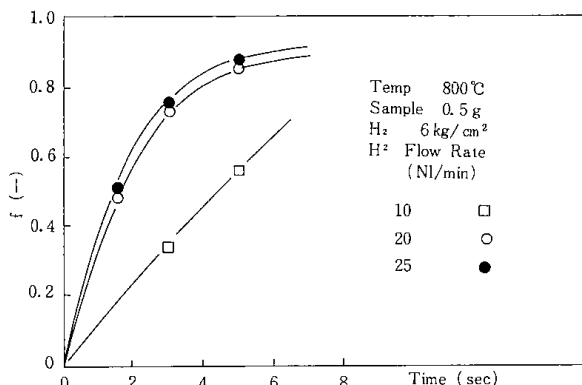


Fig. 11 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen gas flow rate under 6kg/cm² at 800°C.

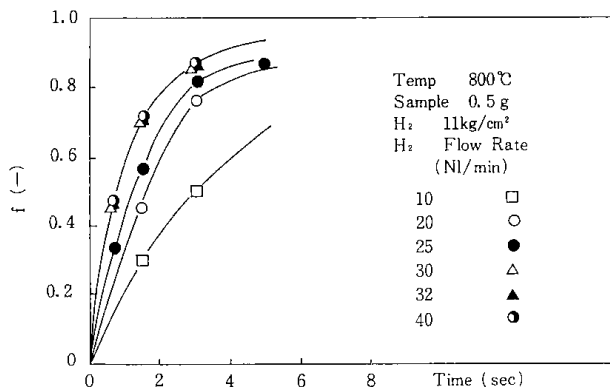


Fig. 12 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen gas flow rate under 11kg/cm² at 800°C.

にともない還元率の上昇がみられるが、流量が20~32Nℓ/minの間で還元率上昇の停滞する傾向を示し、約32Nℓ/min付近で見掛けの限界流量に達していると思われる。なお、いずれの場合も還元温度が上昇するにともない見掛けの限界流量は増える傾向にある。

3・3 加圧の効果

Fig. 13にH₂限界流量を流し、H₂圧力を6~21atmと変化させた場合の還元曲線をまとめて示した。11~21atmと圧力を増加すると還元率がわずかに上がることがわかるが、およそ加圧の効果は約10atm以上で頭打ちとなる傾向が見られる。

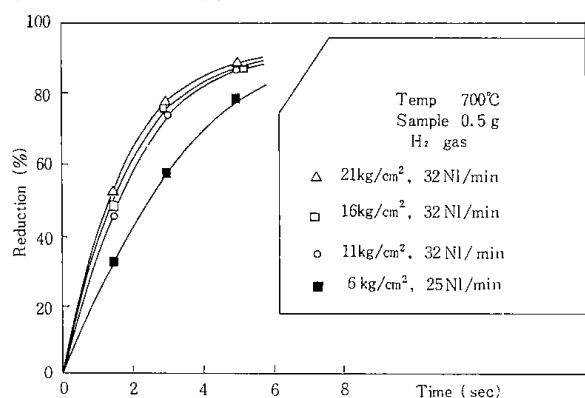


Fig. 13 Reduction curves of iron ore in microreactor as a function of hydrogen pressure in approaching apparent critical gas flow rate.

粉鉄鉱石の限界ガス流量での水素還元では化学反応律速⁴⁾と考えられるので、さらにFig. 13の還元曲線から反応を化学反応律速として $1 - (1 - f)^{\frac{1}{3}}$ vs tでプロットした結果をFig. 14に示す。この直線の勾配より速度定数kが求められる。な

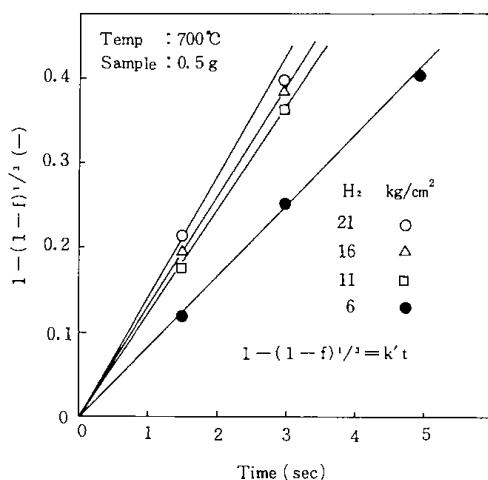


Fig. 14 Plots of $[1 - (1 - f)^{\frac{1}{3}}]$ against time.

お式を簡単にするため $1 - (1 - f)^{\frac{1}{3}} = k't$ とした。試料量0.5gの場合のk'とP_{H₂}の関係をFig. 15に示した。

次に試料量を0.2gおよび0.1gと少くし還元実験を行った場合のk'をFig. 16に合せて示した。この結果試料量を少くしていくに従いk'がさらに上昇する傾向がみられた。この理由は還元ガスH₂が生成ガスH₂Oにより稀釈される効果(収支抵抗)によるものではないかと考える⁵⁾。

Mckewanが化学反応律速として得た式 $k = \frac{aP_{H_2}}{1 + bP_{H_2}}$ の速度定数kとP_{H₂}の関係を整理した手法^{6~8)}により、Fig. 16に示したk'に関する定数a, bを求めるためk'/P_{H₂} vs k'のプロットをFig. 17に行った。この直線の切片からaが勾配からbが求められる。得られたそれらの値

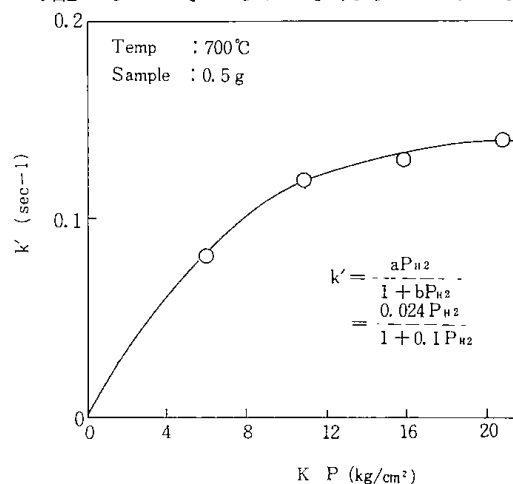


Fig. 15 Effect of hydrogen pressure on reduction rate.

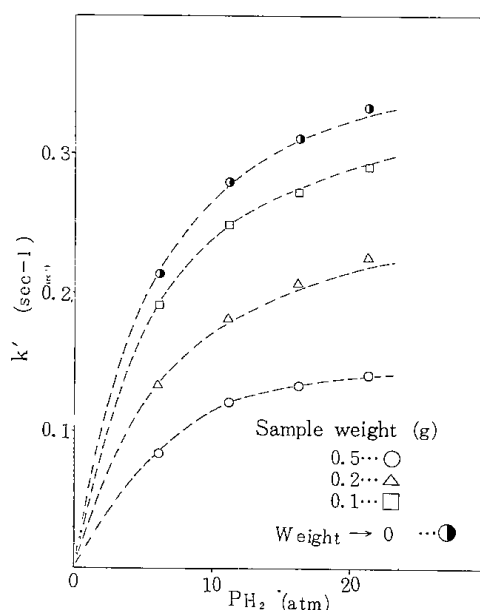


Fig. 16 Plots of k' vs P_{H₂} at various sample weight.

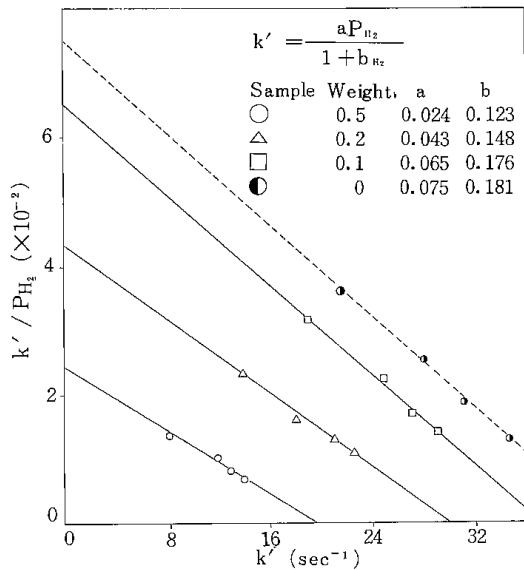


Fig. 17 Plot of k'/P_{H_2} vs k' from the data in Fig. 16.

を Fig. 17 の右上に書き入れた。さらに a , b の値が求まることにより P_{H_2} 無限大のときの k' が $k' = a/b$ として各試料量ごとに求められる。

次のこの結果をもとに外挿法により試料量無限少のとき (収支抵抗なし) の k' を推定することを試みた。

Fig. 18 の片対数のグラフ上に試料量 0.5, 0.2, 0.1 g と、水素圧力 6, 11, 16, 21 そして無限大のときの k' の関係を示した。これよりわかるように試料量と k' の関係はほぼ直線でのり、縦軸との切片より試料量無限少のときの各圧力下における k' が求められる。この値を用いて試料量無限少のときのプロットを Fig. 16 および Fig. 17 中につけ加えた。

以上の試料量を少なくするに従って還元速度が上るといふ結果よりマイクロリアクターで供給できる最大水素量では、限界ガス流量としては不足がみであることがわかる。しかし実験結果からは水素圧力の還元速度に対する頭打ちの傾向は約 12

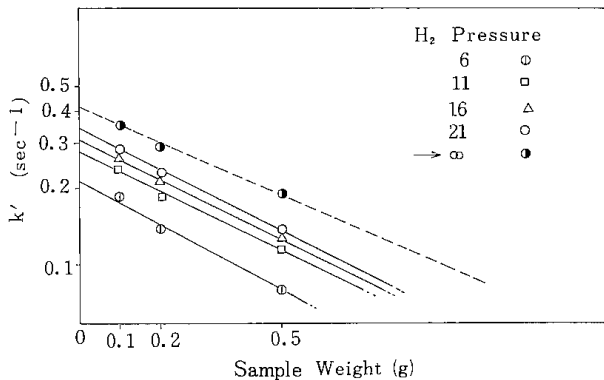


Fig. 18 Extrapolation of k' to sample weight zero.

atm 以上でみられる。さらに外挿法による解析結果によると、水素圧力無限大のときの速度定数 k' は 6 atm のときの k' の約 2 倍まで徐々に上り頭打ちとなり、また試料量無限少のときの k' は試料量 0.1 g のときの k' の約 10% 大きな程度であった。

3・4 ガス流量/装入鉱石量比による両装置 (60mm φ 流動層, 8mm φ 流通式反応装置) 間の還元効率の比較

第 3 章で述べた流動層による高圧還元実験の結果と小型反応装置による結果について、いずれも一次反応と考え第 3 章で示した式 (1) を用いて還元速度パラメータ (K) ならびに効率パラメータ (A) を求め、還元温度 700°C におけるそれぞれのガス流量/装入鉱石量比 (B) に対する両者間の相関について検討を加えた。

流動層ならびに小型反応装置で空塔速度を一定 (流動層: 25.2 cm/sec, 小型反応装置: 27.9 cm/sec) にして圧を上昇 (6~36 kg/cm²) にした場合 B に対する K と A の変化について Fig. 19 に示す。この場合、流動層には試料 630 g, 小型反応装置には 2 g 装入した。圧力上昇にともなう K はいずれも増大するが、 A はいずれの場合もほぼ 0.1 に近い値を示し、大きな変化はみられない。たとえば Fig. 19 において、 $B: 5.9$ (mol H₂/mol Fe₂O₃ · min) のところで流動層では水素圧力 36 kg/cm² の場合と小型反応装置では 6 kg/cm² の場合の K と A の値がほぼ同じところにプロットされている。Table 2 には、両装置の容量と実験条件を対比して示すが、同じガス流量/装入鉱石量比で両者の空塔速度がほぼ同じ場合は、装置内の水素の滞留

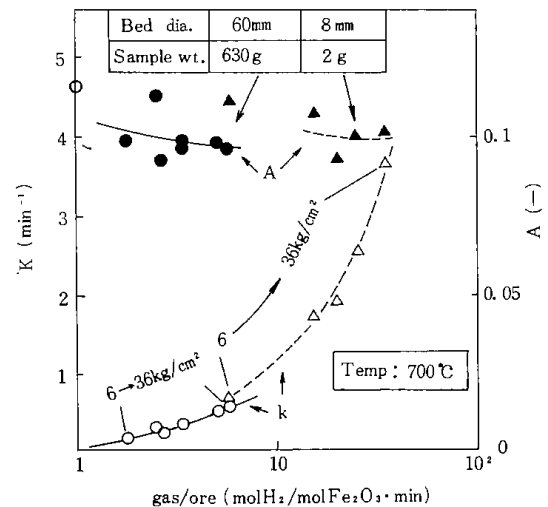


Fig. 19 Reduction rate and efficiency of both reactors (fluidized bed and microreactor).

時間と試料に接する水素量が同じとなり、両者の還元反応がほぼ等しい進行状態になることを示している。

次に、水素圧力を一定にし、流動層では試料量を変化させ、マイクロリアクターでは試料量またはガス供給量を変え、ガス流量/装入鉱石量比を大幅に変化させた場合のKとAの変化を求め、その結果をFig. 20に示す。この場合、Kの変化はFig. 19の場合と同じ傾向を示すが、AはBの増大にともない両装置においてともに減少する。これはFig. 19の場合に比べ空塔速度が増大するほど層内の水素の滞留時間が短くなるため、効率パラメータ(A)が小さくなるものと考えられる。ここで流動層の還元速度パラメータを K_f 、効率パラメータを A_f とし、マイクロリアクターについてそれぞれ K_m 、 A_m として、 $K_f = n \cdot K_m$ 、 $A_f = n \cdot A_m$ とおくと、Fig. 18で得られた曲線からガス流量/装入鉱石量比が約20~80 (mol H₂/mol Fe₂O₃·min)の間では $n = n' = 0.4 \sim 0.6$ の関係が得られる。なおこれらの理由を明らかにするためには流動層における熱伝導、ならびに流動化特性等からの詳しい検討が必要であるが、ここでは両装置による結果を比較し、その相関を示すにとどめた。

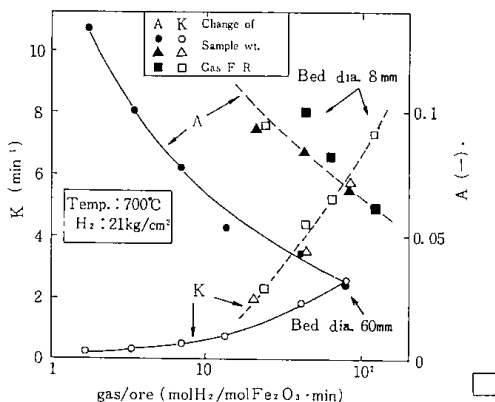


Fig. 20 Correlation of reduction rates, and efficiencies of both reactors (fluidized bed and microreactor).

最後に、水素圧力、試料量ならびにガス供給量の違いによる還元速度パラメータ(K)についてまとめるとFig. 21のように示される。すなわち、空塔速度が一定の場合のFig. 19と、ガス供給量の違いから空塔速度が変化した場合のFig. 20とを比べると、両者の間で効率パラメータ(A)の変化に明らかな相違が認められるが、還元速度パラメータ(K)についてはFig. 21で示されるように、

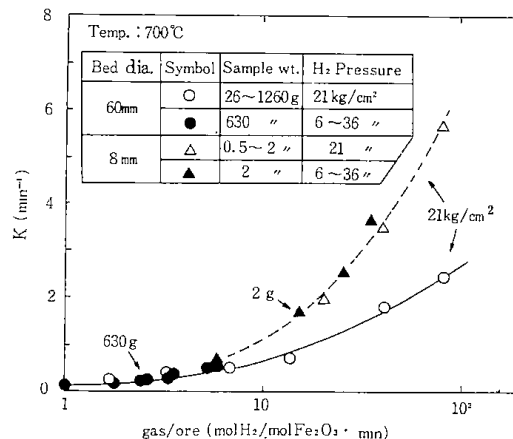


Fig. 21 Reduction rate of both reactors.

両者のプロットがそれぞれの装置で得られた連続的な変化としてみることができている。(実線：流動層、点線：小型反応装置)

なお、小型反応装置で得られた還元曲線から一次式で求めたKを各温度でアレニウスプロットすると、見掛けの活性化エネルギーとして10 Kcal/molの値²⁾となり、第3章で流動層で求めた値にほぼ近い。これは両装置において粉鉄鉱石の還元挙動が大きく違わないことを示している。

次に、小型反応装置を用いて流動層では操作し得ない大量のガス供給量での還元実験をおこない、還元速度パラメータと効率パラメータの変化について検討した。これらの結果をガス流量/装入鉱石量比に対してプロットし、Fig. 22に示す。試料量は0.5 g、還元温度は700°C、水素圧力は6~21kg/cm²の範囲での結果である。ガス流量/装入鉱石量比が150~200 (mol H₂/mol Fe₂O₃·min)付

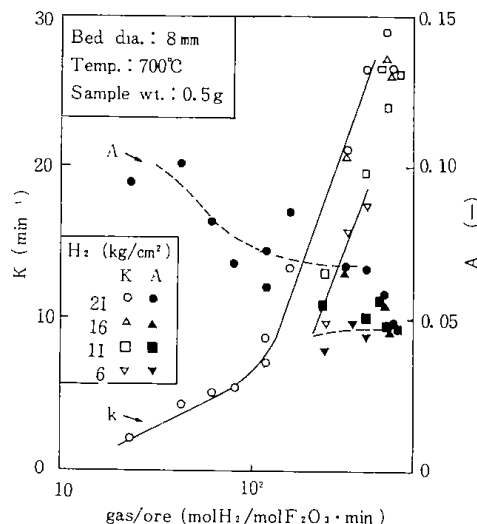


Fig. 22 Correlation of reduction rates, and efficiencies of microreactor approaching apparent critical gas flow rate.

近で急激にKが上昇している。図中ガス流量/装入鉱石量比の高いところでKのわずかな低下がみられるのは、供給ガスが充分予熱されていないためと思われる。一方、低下の傾向にあるAがKの急上昇のところで停滞するのが認められる。これらの理由として、ガス流量/装入鉱石量比が 10^2 (mol H₂/mol Fe₂O₃·min)を超えると、粉鉄鉱石の粒子が試料室上部の金鋼に押し上げられるため、流動化条件が変化したことが考えられる。このようにガス供給量の非常に高い還元条件下では、水素圧力の低下にともなって還元速度と効率のパラメータの値がそれぞれ小さくなることも確認することができた。

以上の結果から、粉鉄鉱石の高圧還元挙動は、ガスの供給量が非常に多くて限界に近い場合、圧力の効果は12kg/cm²以上で頭打ちの傾向となるが、流動層の実操業における条件下では空塔速度を一定にして水素圧力を上げるほど還元速度をはやめるのに有利であることがわかった。

4. 結 言

粉鉄鉱石の高圧水素還元について、見掛けの限界ガス流量までの還元を行い、この結果をもとに水素圧力の効果を調べた。また実用的な見地から、小型反応装置と流動層による実験結果を一次式で解析し、両者間の相関を求め、流動層で操業し得ない実験条件のところは、小型反応装置による実験で、高圧還元反応を調べることができた。これらの結果をまとめると次のようになる。

- (1) 粉鉄鉱石の還元において、限界水素供給量に近い状態でなされる場合は水素圧力がほぼ12 kg/cm²で還元速度は頭打ちの傾向となり、圧力の影響は少なくなる。すなわち、ガス供給量が非常に高い還元条件の場合(ガス流量/装入鉱石量比: 10^2 mol H₂/mol Fe₂O₃·min以上)には還元速度パラメータと反応効率パラメータに及ぼす水素圧力の影響は、圧力11kg/cm²以下であらわれる。
- (2) 両装置において、上記条件範囲で水素の空塔速度を変えずに水素圧力を上昇すると、還元速

度パラメータは増大し、効率パラメータ(ガス利用率)はほぼ一定値を保つ。

- (3) 水素圧力を一定にした場合、試料量を減らすかまたはガス供給量を上げて、ガス流量/装入鉱石量比を増すことにより、還元速度パラメータは増大するが、ガス利用率は低下する。
- (4) 水素圧力、ガス供給量または試料量を増減した場合いずれもガス流量/装入鉱石量比に対する還元速度パラメータの増大は同じ曲線を示す。
- (5) 流通式小型反応装置(マイクロリアクター)を用いる実験で装置の最大水素供給量では真の限界ガス流量には達してなく収支抵抗と思われる影響がみられた。したがって限界ガス流量に近い状態での還元反応を化学反応律速とし、 $1 - (1 - f)^{\frac{1}{3}} = k't$ という簡易化した式を用い、外挿法により水素圧力および試料量の影響について検討した。その結果水素圧力無限大のときのk'は6 atmのときと比較してその約2倍で頭打ちとなり、また試料量無限少のときのk'は試料量0.1 g(水素供給量約30 Nℓ/min)のときの約10%大の程度であった。

参 考 文 献

- 1) 西川泰則, 鈴木良和, 佐山惣吾, 植田芳信, 近藤真一: 鉄と鋼, 65(1979), S. 42
- 2) 佐山惣吾, 西川泰則, 鈴木良和, 植田芳信, 武田詔平, 近藤真一, 大南和也: 鉄と鋼, 65(1979), S. 69
- 3) 鈴木良和, 佐山惣吾, 西川泰則, 植田芳信, 佐藤享司, 佐藤俊夫: 鉄と鋼, 68(1982) 8, 掲載予定
- 4) 西川泰則, 鈴木良和, 植田芳信, 佐山惣吾, 近藤真一, 大南和也: 鉄と鋼, 65(1979), S. 104
- 5) 西川泰則, 植田芳信, 鈴木良和, 佐山惣吾, 近藤真一, 桜井雅昭: 鉄と鋼, 66(1980), S. 602
- 6) W. M. Mckewan: Trans, Met, Soc, AIME, 224 (1962), 387
- 7) W. M. Mckewan: Trans, Met, Soc, AIME, 212 (1958), 791 or 218 (1960), 2
- 8) W. M. Mckewan: Reactivity of Solids, G. M. Schwabed, (1965), 623

第5章 水素による高压還元過程における酸化鉄試料球内の圧力と温度の測定

佐藤享司・西川泰則

1. 緒言

鉄鉱石ペレットの還元速度に関する研究は数多く行われているが、還元速度データのほとんどが重量変化の測定のみ依存している。鉄鉱石ペレットの還元反応は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ と多段で進行し、その固体構造も又、複雑に変化する。重量変化の他にも還元速度測定技術の開発が必要である。村山ら¹⁾はペレットの中心と表面の温度測定を行い、2段階界面反応モデルによる非等温解析を行っている。中野ら²⁾は内径15mmの石英管に酸化鉄粉末を充填し、水素還元反応を行わせ、充填層内部の圧力が周囲圧力よりも120mm Hgも高くなることを実験的に明らかにした。そして、1モルの反応気体が固体と反応して1モルの気体を生成する相互拡散系の等モル反応においても粉末層内部の気体の圧力は周囲圧力よりも高くなることを理論的にも明らかにした。

他方、鉄鉱石ペレットの高压下における還元反応ではMcKewan³⁾を初めとして幾つかの報告⁴⁾が行われているが、最近高橋ら⁵⁾によって1~13 kg/cm² (絶対圧として用いる。)の範囲で還元実験が行われ、解析の結果、ガス境膜内拡散抵抗の評価が重要であるとの指摘がなされた。しかしながら、この報告でも又、還元途中の断面観察がなされているとは云え、重量変化データが主体で必ずしも解析結果をうらづける十分な情報を実験的に得ているとは云えない。

著者らはこれまで乾燥⁶⁾、熱分解⁷⁾、炭酸化反応⁸⁾、等の一方拡散系の反応現象について、多孔質固体内の温度と圧力の同時測定を行い、それらの実験結果について固体・気体反応は固体内部の気体の移動速度と熱の移動速度が重要であるという観点から解析を行ってきた。本報告では酸化鉄単一球の水素還元反応過程における試料球内の温度と圧力の同時測定について検討した。そして、この方法が高压下における還元反応に適用できるかどうかについて検討した。また高压反応では重

量変化の測定も行い、還元速度の圧力効果について検討した。

2. 試料球の作成

本研究で最も困難で、その解決のために歳月を要したのはこの試料球の作成法にある。還元過程の球内の温度と圧力を測定するためには還元終了まで試料球が割れないことが第1条件である。特に圧力測定ではほんのわずかなクラックでも鋭敏に水銀マンオメータに反映する。従って割れない試料球を作る方法を見出すために5年間の歳月を必要とした。この割れの問題については別に機会を改めて報告することにして、ここでは本報告で使用した試料球の作成方法についてのみ簡単に記述する。

特級試薬酸化第二鉄85gとベントナイト15gの割合で混合した粉末約67gをFig. 1の左側に示した金型成型器に充填し、ピストンに0.15 ton/cm²の圧力を加えて球状の試料球を作成した。このままでは試料球は縦方向のみの圧力が加えられ、全体として歪が残っている。そこでこの状態を修正するために、この試料球をゴムの袋に入れ、空気を抜いたのち針金できつくしばり、Fig. 1の右側に示したグリセリンを入れた鋼鉄製容器内に浸した。2 ton/cm²の液圧で均一に試料球を圧縮すると、その直径は40mmから38mmと約2mm収縮した。

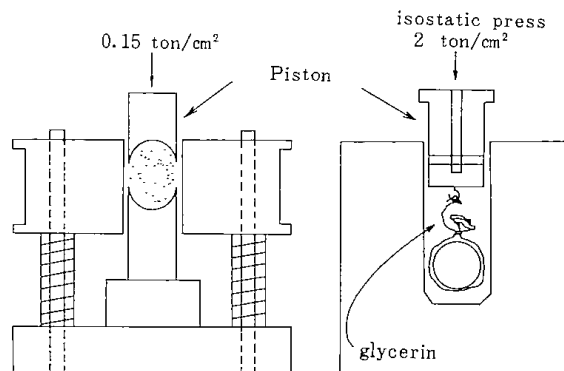


Fig. 1 Apparatus to form into spherical shape.

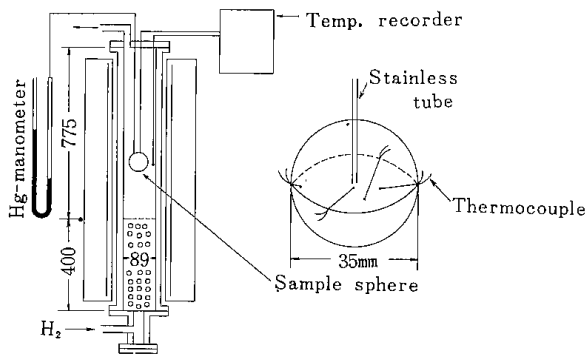


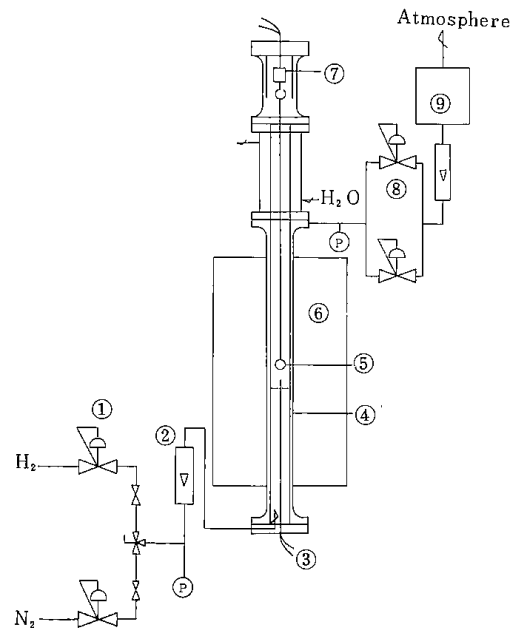
Fig. 2 Experimental apparatus to measure temperature and pressure within the spherical sample during reduction.

この試料球に表面から中心に向って、内径1.5～2.0mm、深さ5～20mmの穴を数ヶあけたのち、電気炉で昇温速度20℃/h、1130℃10時間維持、降温速度20℃/hの焼成条件で空気雰囲気中で焼成した。この焼成過程で試料球の直径は38mmから33mmと収縮した。Fig. 2の右側に示したように、この試料球中心に圧力測定用の外径1.0mmステンレスパイプ1本と温度測定用の0.3mmφ白金・白金ロジウム熱電対3本を挿入して接着剤で接着した。

3. 実験方法

Fig. 2の左側に常圧用の実験装置を示した。先の試料球を本装置内に吊し、圧力測定用のステンレスパイプを水銀マンオメータに接続し、熱電対は温度記録計に接続した。ステンレスパイプと試料球の接着に用いた Sauereisen cement は接着力を弱めないためにはできるだけゆっくりと昇温することが望ましい。そこで実験は、1℃/minの昇温速度で所定温度まで昇温した。所定温度に到達したらN₂を下部よりH₂の所定流速と同一流速で流し、一定温度維持の確認後所定流速のH₂に切り替えて水素還元過程における試料球内部の圧力と温度の変化を測定した。なお、圧力測定用パイプの装置出口から水銀マンオメータまでは水蒸気の凝縮を防ぐためにパイプ温度が100℃以上を維持するようにニクロム線を巻いて保温した。

Fig. 3は高圧用の実験装置である。反応管は長さ1.6m、内径90mm、肉厚20mmのスーパーサーム製で、常用1000℃、50kg/cm²の耐圧、耐熱性を有する。電気炉は4kwカンタル線ヒータを3組、組み込んであり、3組のヒータは各々専用のPID温度制御装置により、反応管内の温度分布がで



1. Pressure regulator 6. Electronic furnace
2. Rotor meter 7. Transducer
3. Thermocouple 8. Pressure controller
4. Reaction tube 9. Gas meter
5. Sample sphere P. Pressure gauge

Fig. 3 Experimental apparatus for high pressure reduction of Fe₂O₃ sphere.

きるだけ一様になるように制御した。反応管内部には底から700mmの高さまで磁製ラッシヒリングを充填した。試料球の重量変化を測定するために反応管上部に荷重変換器(7)を設けた。この荷重変換器は最大荷重200g、感度10mgで抵抗線歪計が使用されている。この変換器から炉中心まで試料球を吊すためには0.5mmの100%白金鎖を使用した。荷重変換器は温度変化に敏感なので、電気炉の熱を防ぐために荷重変換器部と反応管との間に高さ480mmの冷却水が通る冷却部を設置し、冷却部と荷重変換器部と間に断熱板を設けた。

球内部の温度と圧力測定のためには(7)の荷重変換器部分をフランジごと除き、温度測定用熱電対4組と圧力測定用ステンレスパイプ2本が反応管内部と外部とで接続でき、しかも高圧下でガスモレの起きないように工作加工した盲フランジを取り付けた。温度測定は熱電対を記録計にそのまま接続したが、圧力測定は球中心から1本と球中心の周囲、即ち反応管内部から1本の計2本のステンレスパイプを引き出し、耐圧70kg/cm²、差圧フルスケール760mmHgの差圧変換器に接続し、球中心と反応管内部の圧力差を測定記録した。

実験は反応管内に試料球をセットし、 N_2 で空気を置換したのち、所定の圧力・流量で流れるように H_2 を流しながら減圧弁①と減圧弁出口のニードル弁、及び装置出口の圧力保持弁⑧を調節、設定した。 N_2 で H_2 を完全にパージしたのち $1^\circ C/min$ の昇温速度で所定温度まで昇温し、 N_2 で所定圧力まで加圧した。次に 2 cm/sec の線速度で N_2 を流し、電気炉ヒータの温度を制御して反応管内の温度が一定に維持できるようにした。一定温度維持の確認後同一の H_2 に切り換えて還元実験を開始した。

4. 実験結果

Photo 1. は Fig. 2 の常圧用実験装置を使い、 $890^\circ C$ で還元、5分間で反応を中断した試料球の断面写真である。一番外側の灰色部分が Fe 層、その内側の黒い層が FeO 、写真では識別が困難であ

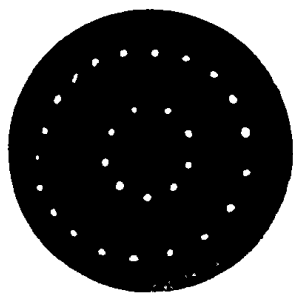


Photo 1. Cross-sectional view of partially reduced spherical sample.

るが点線の内側は肉眼では紫色を帯びている。この層が Fe_3O_4 、そして中央の灰色部分が未反応の Fe_2O_3 であることを X線回折結果から確認した。この断面の観察結果から酸化第二鉄の還元反応は $Fe_2O_3-Fe_3O_4$, Fe_3O_4-FeO , $FeO-Fe$ の3つの反応界面をもって進行している多段反応であることが確認された。従来の研究では断面観察で Fe_3O_4 層と FeO 層の色調が類似していて識別が困難であった。

Fig. 4 は常圧用実験装置を使って還元した場合の試料球内部の圧力と温度の測定結果の一例である。球中心の圧力は還元開始と共に周囲圧力よりも高くなり、14分で 120 mmHg の最高値を示したのち減少する。この減少傾向は中心温度が最も低くなる約19分から約28分までいったんゆるやかになった。そして再び減少するが35分以降 100 mmHg まで $5\sim 60\text{ mmHg}$ の一定値を維持した。球中心の温度は N_2 から H_2 に切り換えると速やかに下り、10分で $870^\circ C$ まで下降したのち14分まで一定値を維持した。球中心の圧力が減少を始める時とほぼ同じ時間に中心温度も再び下降し、19分で $866^\circ C$ まで下降したのち上昇に転ずる。35分から90分まで一定温度を維持したのち再び上昇し、周囲温度に近づく。試料球中心の圧力と温度の変化は還元反応の変化によく対応しているものと考えられる。即ち、圧力が最も高くなり、温度が下って一定値を示す14分で Fe_2O_3 が消失し、温度と圧力が一定値を維持し始める35分で Fe_3O_4 が消失し、35分以後

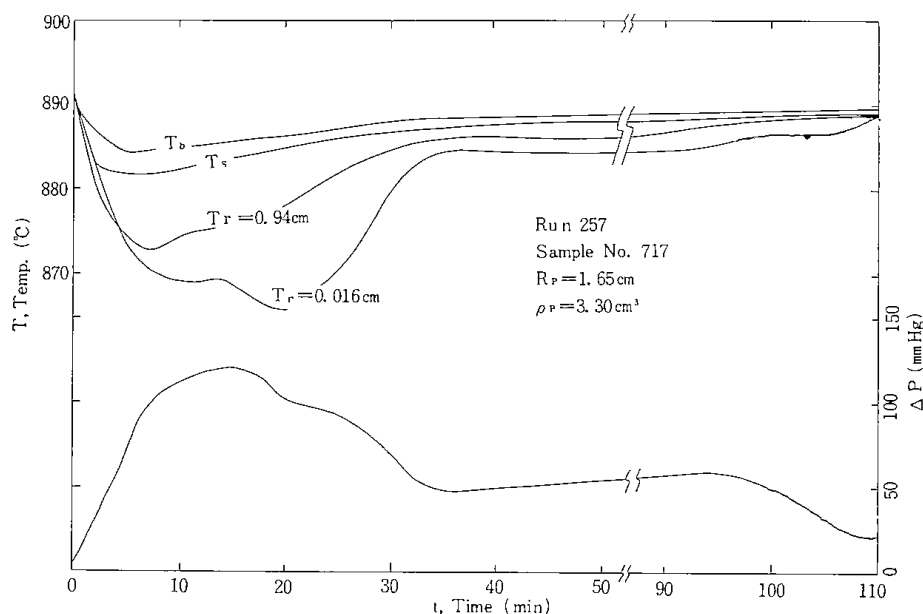


Fig. 4 Variation of pressure and temperature within spherical sample during reduction of Fe_2O_3 in H_2 at 1 kg/cm^2 .

の反応では $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の反応が進行しているものと考えられる。

Fig. 5 と 6 は高圧用実験装置により, 895°C , 3.5 kg/cm^2 と 21 kg/cm^2 で還元した場合の試料球内部の温度測定結果を示した。Fig. 5 には球中心と周囲との圧力差の変化を高圧用差圧変換器を用いて記録した結果も合わせて転載した。Fig. 5 の差圧の測定結果が示すように高圧下における差圧の測定は装置内の全圧の変動が球中心と周囲との圧力差の変動にそのまま表われ, 常圧下の測定と異なり, 反応の進行に対応した曲線を得ることは困難であ

った。しかも, この全圧の変動は高圧になる程著しく, 例えば, 21 kg/cm^2 の実験ではその振動巾は $100 \sim 150 \text{ mmHg}$ にも達し, 圧力差の測定は不可能になった。

他方, 試料球内の温度変化の測定は Fig. 5 と 6 が示すように反応の進行に対応した変化を見せている。この温度変化の測定から Fe_2O_3 が消失するのは還元開始後, 中心温度が下って, いったん一定温度を維持するか, 上昇気味になり, それから再び下降し始める時間, 即ち 3.5 kg/cm^2 では 9.5 分, 21 kg/cm^2 では 7 分で Fe_2O_3 が消失するもの

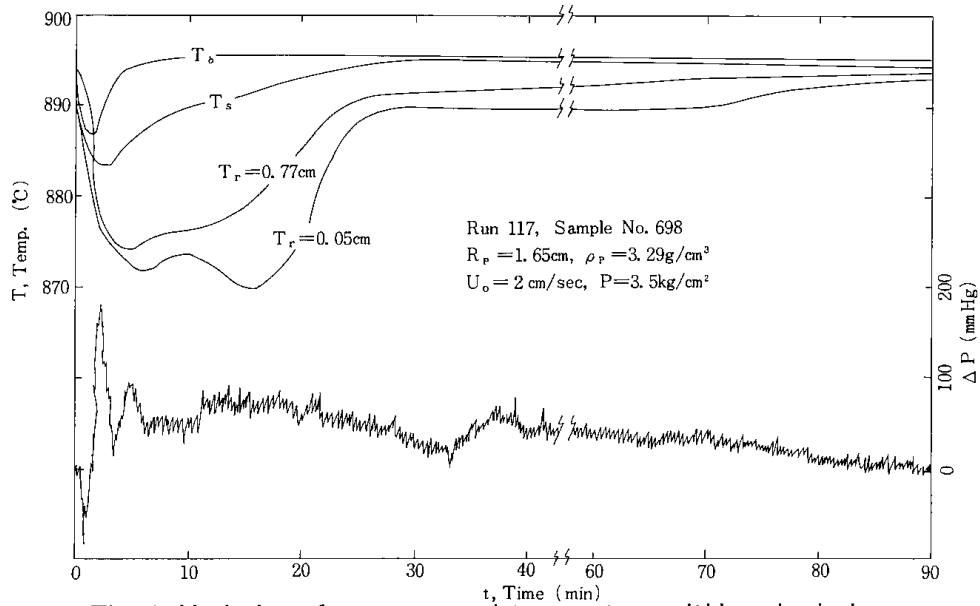


Fig. 5 Variation of pressure and temperature within spherical sample during reduction of Fe_2O_3 in H_2 at 3.5 kg/cm^2 .

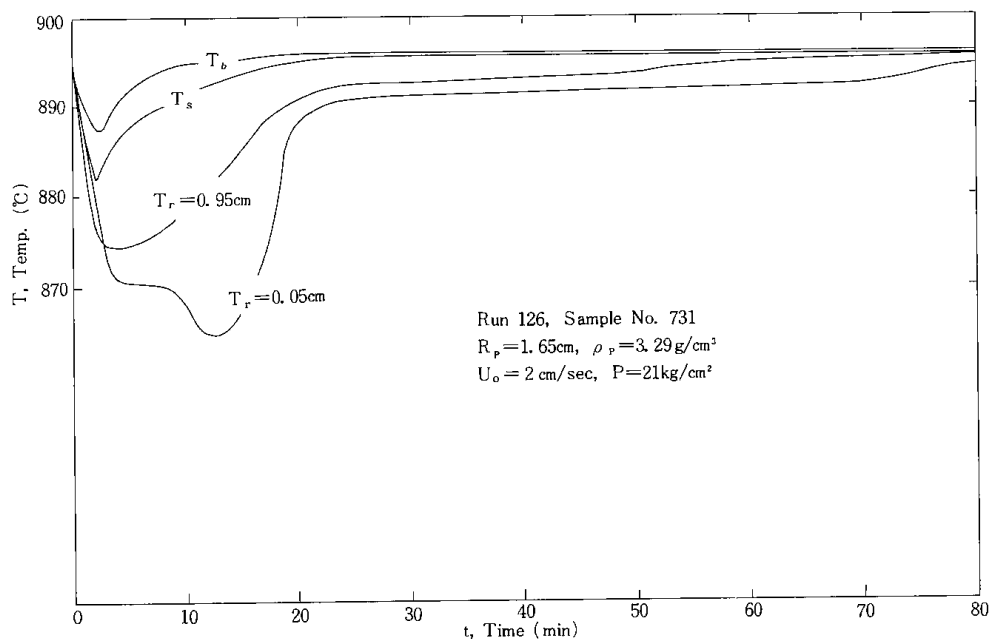


Fig. 6 Variation of pressure and temperature within spherical sample during reduction of Fe_2O_3 in H_2 at 21 kg/cm^2 .

と考えられる。それから Fe_3O_4 が消失するのは中心温度が上昇に転じてから再び一定温度を維持し始める時間、即ち 3.5kg/cm^2 では25分、 21kg/cm^2 では22分であると推定される。Fig. 5と6に示したように高圧下の反応を追跡する手段として試料球中心と周囲との圧力差を測定することは困難であったが、試料球内の温度分布を測定することは可能であり、その測定結果から酸化第二鉄の還元反応が3つの反応界面を有しながら進行していることが推定できる。

Fig. 7は高圧用実験装置により、荷重変換器に吊した試料球の重量変化の測定から求めた還元率曲線である。この還元率曲線から還元速度の圧力依存性を見るために、1界面反応で、生成物層内拡散が律速している場合の次の式を使うことにする。

$$3 - 3(1-X)^{2/3} - 2X = Kt \dots \dots \dots (1)$$

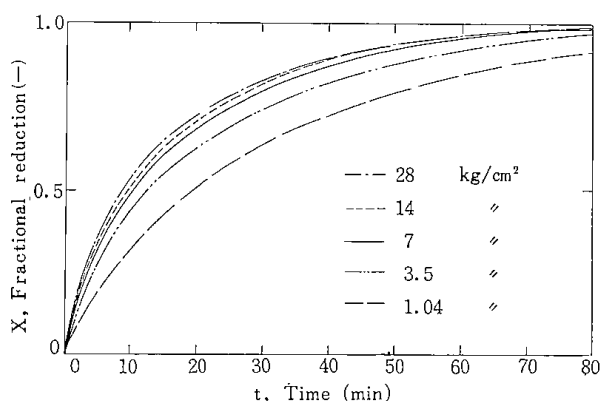


Fig. 7 Effect of hydrogen pressure on reduction curves of Ferric oxide sphere at 900°C .

Fig. 7の還元率曲線をEq.(1)で整理し、縦軸にEq.(1)の左辺を、横軸に時間 t をプロットしたのがFig. 8である。このプロットの直線の勾配から、それぞれの圧力における見かけの速度定数 K が得られる。この定数 K を各圧力における還元速度の代表値として、圧力についてプロットしたのがFig. 9である。還元速度の圧力効果は 5kg/cm^2 位までは著しいが、 7kg/cm^2 をこすと小さくなることを示している。このように還元速度の圧力効果が $5\sim 7\text{kg/cm}^2$ で小さくなる現象は従来の研究結果と一致している。

しかし、この現象の原因説明のためには生成物固体中の気体移動量の圧力依存性について検討する必要がある。そして、このことと先に示した試

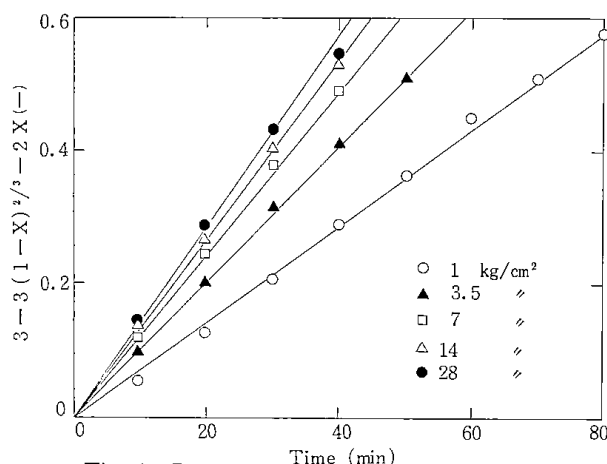


Fig. 8 Determination of apparent rate constants K by Eq. (1)

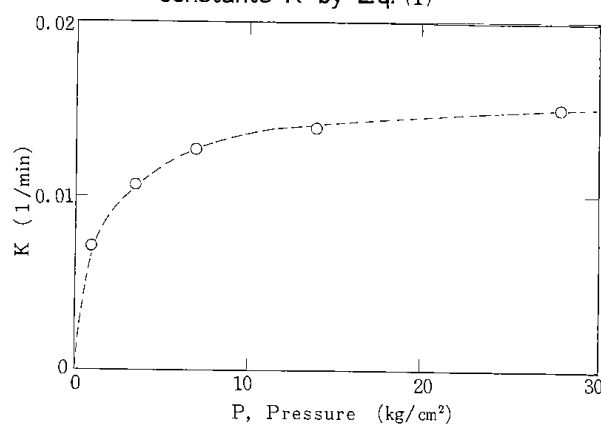


Fig. 9 Effect of pressure on apparent rate constant K .

料球内の温度と圧力変化の解析のためには生成物層の有効拡散係数と有効熱伝導度の直接測定が必要である。

5. 結 言

酸化第二鉄単一球の水素還元過程における試料球内の温度変化と圧力変化の測定を行った。試料球中心の圧力と周囲との圧力差の測定は常圧還元では成功し、その圧力差の変化曲線は反応過程の変化によく対応していた。高圧還元過程での圧力差の測定では装置内の圧力振動が妨害して、よい結果が得られなかった。試料球内の温度変化の測定は高圧下でも成功し、その変化曲線は反応過程の変化によく対応していた。この測定と還元途中の断面観察から酸化第二鉄単一球の還元は3つの反応界面をもって進行する多段反応であることが確認された。

高圧還元では重量変化の測定も行った。還元速度の圧力効果は約 5kg/cm^2 までは著しいが、 7kg/cm^2 をこすと小さくなった。

参 考 文 献

- 1) 村山武昭, 石松節生, 沢村企好: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 22
- 2) 中野義夫: 博士論文, 東京工業大学資源化学研究所 (1975)p. 18
- 3) W. M. McKewan: Trans. Met. Soc. AIME, **224** (1962) p. 387
- 4) 大場 章: 鉄と鋼, **59** (1973), S290
- 5) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 23
- 6) Sato, K., M. Ishida and T. Shirai: J. Chem. Eng. Japan, **9** (1976), p. 35
- 7) 佐藤享司, 石田 愈: 化学工学協会年会 (1974) 講演要旨集
- 8) 佐藤享司, 西川泰則, 森 茂, 城本義光: 化学工学論文集, **4** (1978), p. 567

第2編 還元鉄粉の性状とその加工

第6章 還元過程における鉄鉱石の性状変化

鈴木 良和・佐山 惣吾・植田 芳信

1. 緒言

鉄鉱石中に存在する脈石成分は、還元過程で結晶性および化学的性質に変化がみられるので、その還元機構については脈石成分が酸化鉄と反応することによる影響についての検討が必要となる。

この章では、鉄鉱石を還元する過程で、その中の脈石成分が示す挙動を明らかにする目的で、高純度ヘマタイト粉末に、脈石成分として多く含まれるアルミナ、シリカ、マグネシアのほか、カルシウムやカリウムの炭酸塩を混合した圧粉体の還元過程にみられる性状変化を調べた。はじめに還元ガスの違いによる影響を調べ、次に、この結果に基づき影響の少ない水素ガスを用い、脈石成分として一般に多いアルミナ並びにシリカの粒径の異なるものをそれぞれ含むヘマタイトの圧粉体並びにその焼成体の熱膨張変化から、亀裂の発生機構を検討した^{1,2)}。更に、これら圧粉体と焼成体の気孔組織の変化を還元過程で追跡し、鉄鉱石の場合と比較しながら還元機構を考察した³⁾。

2. 実験方法

市販の高純度ヘマタイト粉末(99.9%Fe₂O₃, 粒径数 μm)の中に異種酸化物として粒径が数 μm の α -シリカ、 α -アルミナ、マグネシア、炭酸カルシウム、炭酸カリウムの試薬および数100Åの無定形シリカ、 γ -アルミナをいずれも5wt%, それぞれできるだけ均一になるように混合した後1.5t/cm²の圧力で直径12.8mm, 厚さ2.5mmの大きさに圧縮成形した。尚、比較のためにデンボ鉄鉱石(60~100mesh)を用いた。

上記圧粉体をCOガス中並びにH₂ガス中(いずれも100%, 200cc/min)で700℃, 30min還元したものについて、マクロ的観察と走査電顕によるミクロ的観察を行った。

還元率(R)の測定は、還元後の試料(W_b)gを再

酸化(W_a:還元された試料約5gを大気中900℃, 2h焼いて酸化させる)し、これらの重量差(W_a-W_b=0~1.5g)から(1)式により求めた。

$$R = \frac{3.33(W_a - W_b)}{0.95W_a} \dots\dots\dots (1)$$

また、還元率の高い(90%以上)試料では、迅速自動ガス分析装置(キャリアーガスにヘリウムを用い、上下の銅電極の間に、試料を装入した黒鉛のつぼをはさんで通電加熱し、残留酸素が黒鉛のつぼと反応して発生したCOを酸化させてCO₂ガスを熱伝導度から求める方式)で酸素量(O_t)を求め、(2)式により還元率(R)を出した。この場合、還元鉄中

$$R = 1 - \frac{2.50 \cdot A (O_t - O_g)}{1 - (O_t - O_g)} \dots\dots\dots (2)$$

(但し、O_b, O_gは試料量に対する重量比)の異種酸化物から抽出される酸素量(O_g)は、酸化物の種類により燃焼温度と時間で差異がある⁴⁾。その一例として、CO中で700℃, 30min還元したそれぞれの試料についての残留酸素量をTable 1に示す。次に圧粉体を900℃, 4h水素中で還元した場合の酸素抽出量を求めTable 2に示す。この値を還元率100%のときに異種酸化物から抽出された酸素量(O_g)と考えて、この場合の還元率(R)を求めた。なおAは標準試料で得られる補正值(1~3)を表す。尚、全炭素量の分析は、酸素気流中での燃焼による生成ガスをクローマチック方式で測定した。

シリカ並びにアルミナを混合したヘマタイトの圧粉体をデメンション法で測定した見掛け密度はいずれも2.8~3.1g/cm³であるが、これらを大気中1100℃で6h焼成したものは4.5~5.1g/cm³となる。これらを水素中で加熱(昇温速度10℃/min)しながら、Fig. 1に示す縦型の熱膨張計を用いて膨張収縮変化を連続的に測定した。

圧粉体の還元後の表面分析はXPSで行い⁵⁾、励

Table 1 Residual oxygen in reduced iron containing foreign oxide and carbonate.

Sample	Residual oxygen in iron (wt %)
No addition	1.15
5% K ₂ CO ₃ added	2.83
5% CaCO ₃ added	1.78
5% MgO added	1.53
5% α-SiO ₂ added	1.22
5% α-Al ₂ O ₃ added	2.45

Table 2 Oxygen remaining in reduced iron obtained by gas analysis.

Specimens	Analytical result of oxygen in reduced iron (wt %)
5 wt% α-SiO ₂	1.60
5 wt% amorphous SiO ₂	0.83
5 wt% α-Al ₂ O ₃	0.12
5 wt% γ-Al ₂ O ₃	0.53

(Reduced at 900°C for 4h in H₂)

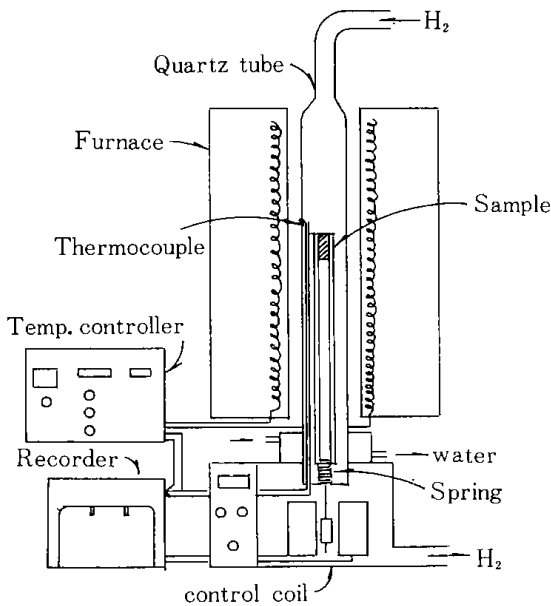


Fig. 1 Dilatometer for the measurement of expansion/contraction of iron ore compact during heating in H₂.

起X線に AlK_α線を用い、カーボンのピーク位置を基準にしてチャージングシフトを補正した。また焼成体の還元前後の反応生成物の分析は、X線回折法で行った。

圧粉体並びに焼成体の還元前後の比表面積と気孔容積の測定は、定圧吸着装置を用いた BET 法とヘリウム-水銀置換法でそれぞれ行った³⁾。なお、

還元後の試料は再酸化しないようにアルゴン中で急冷し、空気を遮断した状態で試料を容器に入れて測定した。

3. 実験結果と考察

3. 1 還元ガスの相違による異種酸化物混合ヘマタイトの還元挙動

異種酸化物を混合したヘマタイト圧粉体を H₂ 中で還元した場合、いずれも収縮が認められる。また、成形時に歪が残留したと思われる部分に亀裂の発生がみられる。一方、CO 中で還元した場合、シリカ、マグネシアを混合したものには前者と同様の収縮が認められるが、アルミナ、カルシウム炭酸塩混合のものは収縮量が少ない。カリウム炭酸塩を混合したものは、H₂ 中で還元すると、Photo. 1 (a) に示すように細かい亀裂の発生がみ

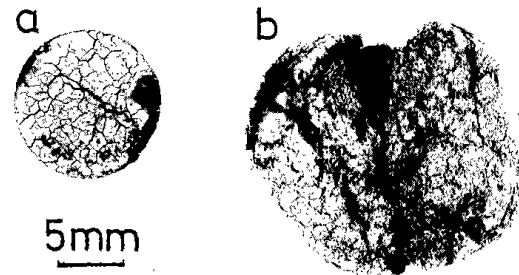


Photo. 1 Reduced compacts containing 5 wt % of K₂CO₃ reagent

- (a) Reduced at 700°C for 30min. in H₂
 (b) Reduced at 700°C for 30min. in CO

られ、収縮が認められるが、CO 中で還元すると Photo. 1 (b) に示すようにスポンジ状に膨張している。従って、カリ炭酸塩の添加による影響は、還元ガスの相違により著しいことが解る。次にこれら圧粉体の還元後の断面を走査電顕で観察した結果について、H₂ 中で還元したものを、Photo. 2 に、CO 中で還元したものを Photo. 3 に示す。H₂ 中で還元したものに比べて、CO 中で還元したものは還元された鉄が幾分繊維状に成長しているのが認められる。炭酸カリウム混合のものは、いずれの場合も還元鉄粒子の大きさはほぼ均一であるが、CO 中還元のものに比べ H₂ 中還元の方が粒形の大きいのが特徴的である。また、混合酸化物の違いによるそれぞれの差異としては、いずれの雰囲気のものも炭酸カルシウム混合のものがいずれも粒子の大きさはほぼ揃っているが、酸化物を混合しないものに比べて還元鉄粒子が細かく、アルミナ、マグネシア、シリカ混合のものはいずれ

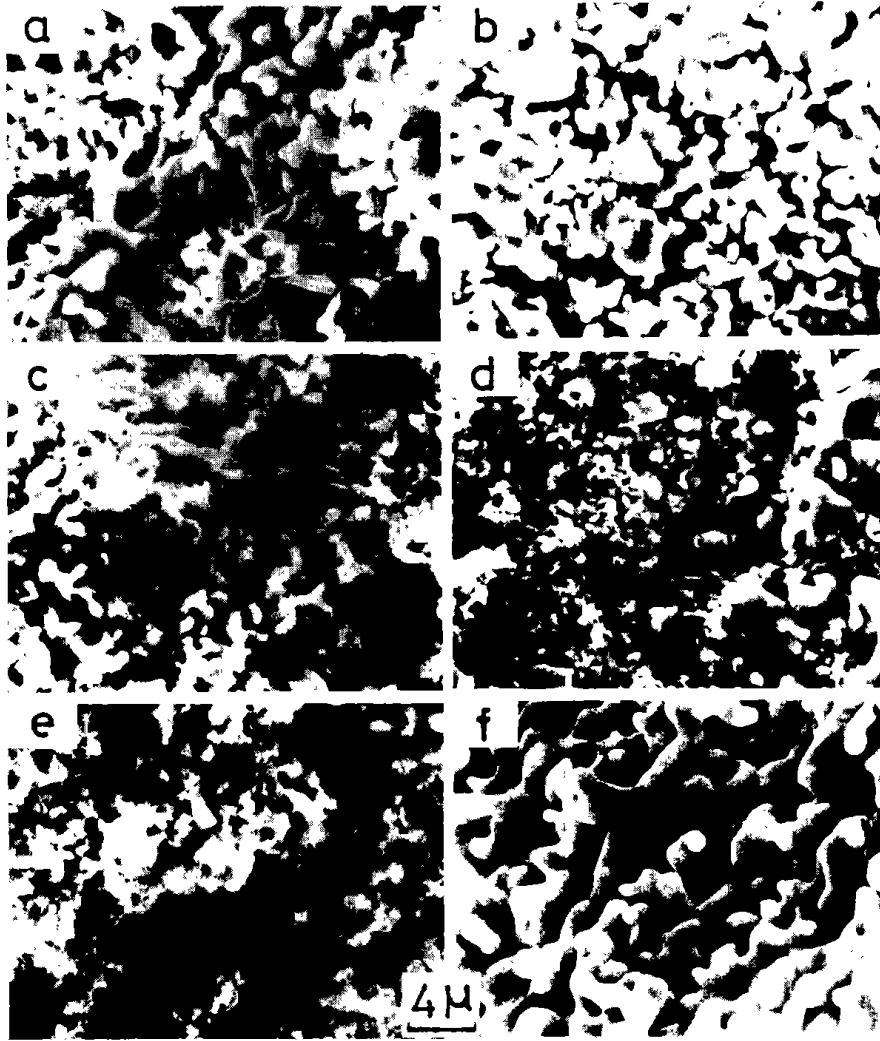


Photo. 2 Micrographs of iron compacts containing foreign oxide reduced at 700°C for 30min. in H₂.

- | | |
|--------------------------------|---|
| (a) No addition | (b) 5% α -SiO ₂ added |
| (c) 5% CaCO ₃ added | (d) 5% α -Al ₂ O ₃ added |
| (e) 5% MgO added | (f) 5% K ₂ CO ₃ added |

も還元鉄粒子の大小の部分が共存している状態が認められる。

CO 中で還元したものは混合酸化物の相違により還元鉄粒子の成長に特徴がみられるので、次にこれら還元したものについて全炭素量を求め、その結果を Table 3 に示す。Table 1 に示した残留酸素量と対比させてみると、いずれも多いものとして炭酸カリウム混合のもの、また全炭素量の多いものは炭酸カルシウム混合のもの、一方残留酸素量の多いものは α -アルミナ混合のものがそれぞれ挙げられる。残留酸素、全炭素のいずれの量も一番少ないものとして α -シリカ混合のもの、その次がマグネシア混合のもの順で並ぶ。いずれも残留酸素量と全炭素量の少ないものは収縮性

Table 3 Total carbon content in reduced iron containing foreign oxide and carbonate.

	Total carbon (wt %)
No addition	0.81
5% K ₂ CO ₃ added	3.17
5% CaCO ₃ added	5.47
5% MgO added	1.84
5% α -SiO ₂ added	0.19
5% α -Al ₂ O ₃ added	0.31

が良く、いずれかまたは両方の含有量の多いものは、収縮率が少ないかもしくは膨張現象がみられる。なお、 α -アルミナ混合のものは、酸素と炭

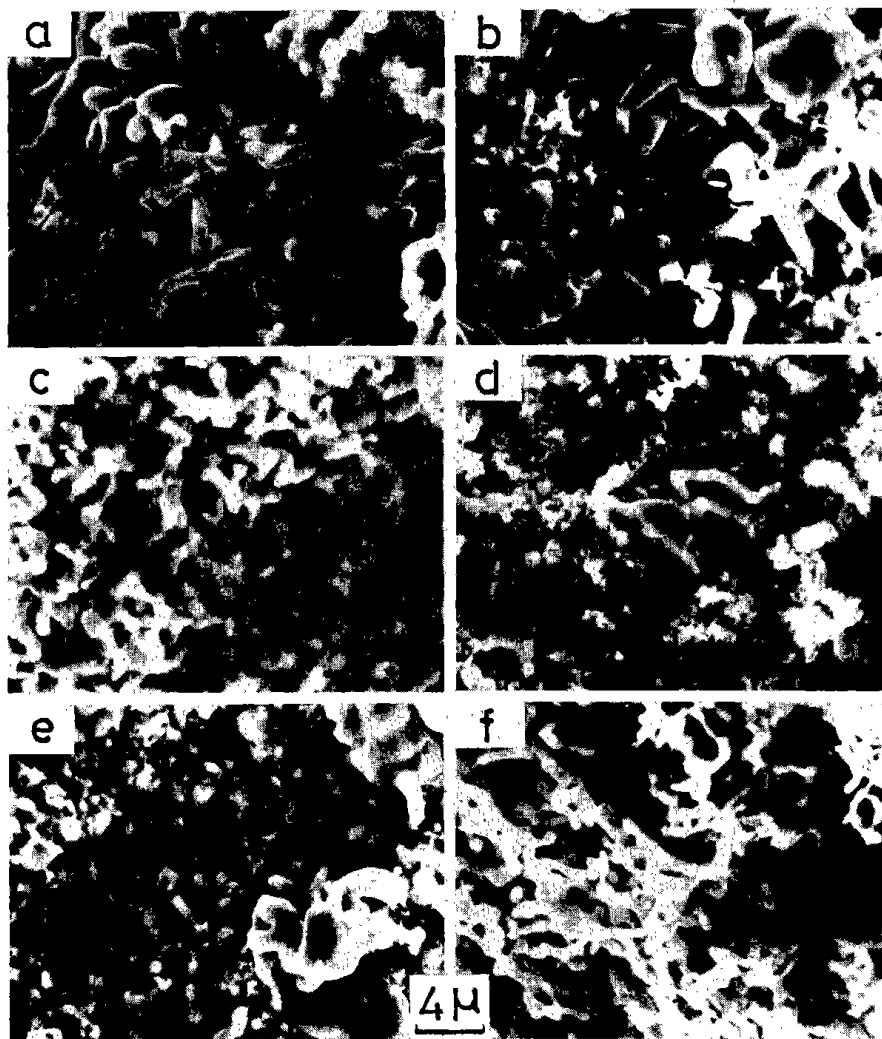


Photo. 3 Micrographs of iron compacts containing foreign oxide reduced at 700°C for 30min in CO.

- | | |
|--------------------------------|---|
| (a) No addition | (b) 5% α -SiO ₂ added |
| (c) 5% CaCO ₃ added | (d) 5% α -Al ₂ O ₃ added |
| (e) 5% MgO added | (f) 5% K ₂ CO ₃ added |

素の含有量が少ない α -シリカ混合のものとの顕微鏡観察からの相違は顕著でないので、X線回析により検討したが、 α -アルミナ、鉄の他に僅かに炭素とセメントイト(Fe₃C)の存在が認められたので、更に還元鉄粒子表面におけるこれらの存在状態を調べるため XPS 分析を行った。装置内でアルゴンガスを用いて試料表面をイオンエッチング(1kV, 24 μ A)しながら、各時間毎(0, 6, 13, 25 min)に酸素と炭素を測定し、これらのピークの変化を Fig. 2 に示す。図からエッチング前の試料表面は汚れのため、酸素、炭素いずれも高いピークがみられるが、エッチング6分後では明らかに表面が炭素で覆われており、酸素のピークは小さい。更にエッチングすることにより表面層の炭素

ピークが減少すると同時に残留している酸素のピークが増加しているのが認められる。従って、 α -アルミナ混合の圧粉体の還元は、炭素で表面粒子が覆われることにより抑えられているものと考えられる。

H₂ 中で還元した場合、異種酸化物を混合しない圧粉体を700°Cで30min還元したものの残留酸素量は1.14%であった。これに比べ炭酸カリウム混合の残留酸素量は1.78%と幾分多いが、他のものについて前者に近い値を示した。またマクロ的な観察から、いずれも収縮しており、水素還元の場合は、還元が良好でありかつ収縮もそれに対応していることが認められた。

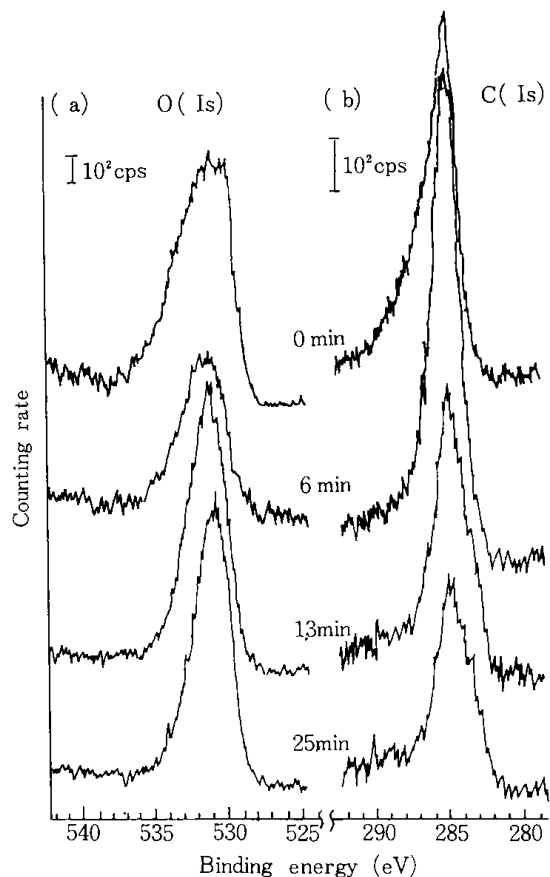


Fig. 2 Results of XPS analysis of (a) : O(1s), (b) : C(1s) before and after bombarding on iron compact reduced at 700°C for 30min in CO.

3・2 水素還元過程における熱膨張変化

鉄鉱石の還元においては一般に亀裂の発生がみられるが、前述のように水素還元において異種酸化物の種類による膨張、収縮への影響が顕著に現れるので、更に考えられる要因として、異種酸化物の粒径の異なる場合、並びに一般に行われている鉄鉱石のペレット化を想定し、これらヘマタイトの焼成の有無による違いについて調べてみた。これら試料の還元温度での還元率は Fig. 3 に示すとおりである。(昇温速度：10°C/min)。

圧粉体については400~500°Cの間で還元率が約90%まで急激に上昇しており、500°C以上では混合酸化物の相違による還元率への影響が認められる。即ち、 α -シリカ、 α -アルミナ混合体は純ヘマタイトのみのものとほぼ等しい変化を示すが、粒径の細かい無定形シリカ、 γ -アルミナ混合体は還元率の上昇が小さい。一方、これら圧粉体を焼成したものでは、圧粉体に比べて還元率の上昇が遅く、純ヘマタイトのみの場合700°Cで還元率は90%である。また、シリカ混合のものに比べ

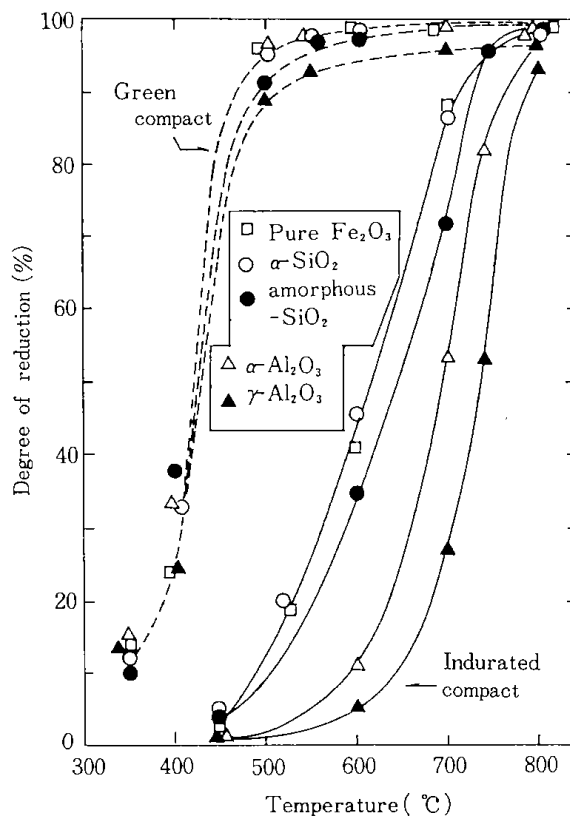


Fig. 3 Reduction curves of green or indurated hematite compacts containing oxides.

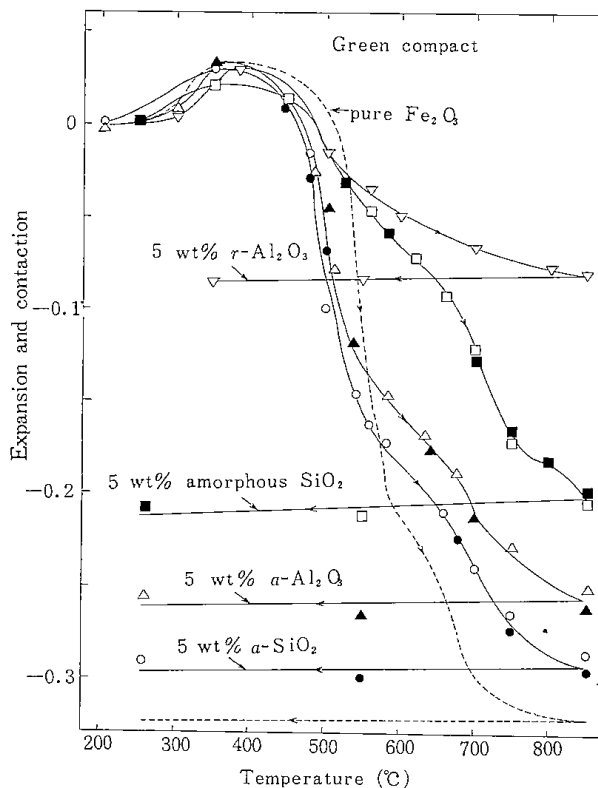


Fig. 4 Expansion and contraction of green hematite compact containing silica or alumina during heating in H_2 . (heating rate : 10°C/min)

ルミナ混合のものの還元率は低く、700℃で50%に達しない。従って、圧粉体の方がその焼成体に比べて還元率の上昇が著しく、いずれの場合も異種酸化物による影響が認められる。即ち圧粉体では混合酸化物の粒径が微細なものが、また焼成体ではアルミナが還元率を低めているのがわかる。

次に純ヘマトイト並びに異種酸化物を混合したヘマトイト圧粉体の熱膨張変化について Fig. 4 に示す。異種酸化物を混合したものは、いずれも450℃(還元率約85%)まで僅かに膨張しており、500℃(還元率約95%)付近で収縮が急激となり、 α -シリカ混合のものは収縮率が大きく純ヘマトイトの混合に近い。これに比べ γ -アルミナ混合のものは収縮率が小さいのがわかる。

次に焼成体の場合について Fig. 5 に示す。 α -シリカ、無定形シリカ含有のものは、いずれも点線で示した純ヘマトイトのものと同様に、550℃(還元率約30%)までに僅かな収縮がみられ、更に還元が進むに伴い多少膨張するが、700℃(還元率90%)以上で再び収縮する。

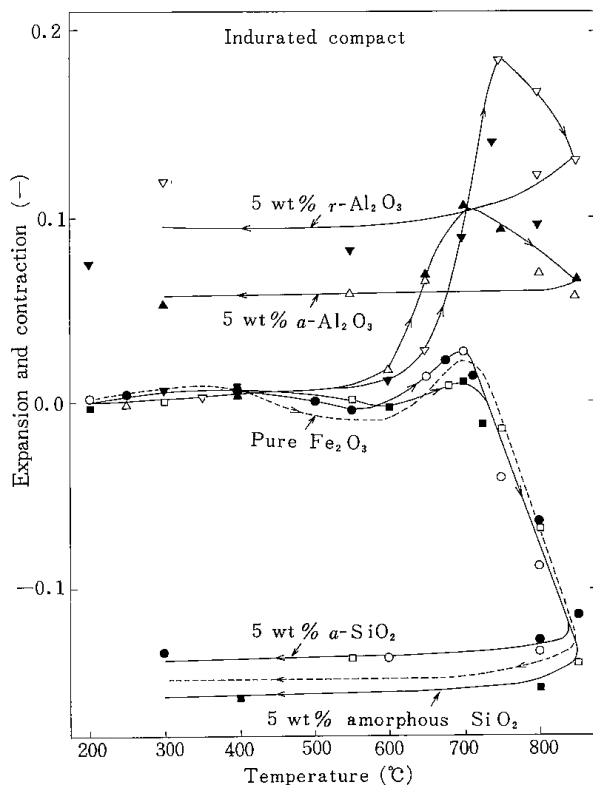


Fig. 5 Expansion and contraction of indurated hematite compact containing silica or alumina during heating in H_2 . (heating rate: $10^\circ C/min$)

一方、 α -アルミナ、 γ -アルミナ含有のものは温度上昇に伴い次第に膨張が増大し、700℃付

近(還元率約70%)で最大となり更に還元が進むと僅かに収縮するが、もはや還元前の大きさにはもどらない。

3・3 圧粉体とその焼成体の還元組織と気孔特性

還元過程におけるヘマトイト圧粉体とその焼成体の試料断面の走査電顕による観察結果を Photo. 4 (a,b) に示す。試料は還元前の圧粉体(a-1), またはその焼成体(b-1), 並びに各々を熱膨張率の測定時と同じ条件で650℃(a,b-2)まで昇温した後ただちに冷却したものである。圧粉体は還元前の微粒子の集合体が還元により僅かに成長しているのが認められる。焼成体はヘマトイト粒子が成長して緻密な組織になっており、還元により表面から一定の厚さまで生成した多孔質な部分が観察される。

次に異種酸化物を混合したヘマトイト圧粉体の還元後の試料断面の組織について走査電顕による観察結果を, Photo. 5 (a~e) に示す。試料は水素中850℃で1h加熱したものである。(a)は純ヘマトイトのみのものであり, Photo. 4 (a-2) に比べ還元された鉄粒子が焼結して大きく成長している様子が認められる。これに比べ(b) α -シリカ, (c) α -アルミナを混合した順で還元された鉄粒子の大きさが小さい。更に(d)無定形シリカ, (e) γ -アルミナを混合したものは、還元前の純ヘマトイト粒子とほとんど変わらない大きさ(数 μm)を示している。更に、異種酸化物含有のヘマトイト焼成体の還元途中における試料断面を Photo. 6 (a~d) に示す。いずれも水素中800℃まで加熱(昇温速度: $10^\circ C/min$)した後急冷したものである。(a)は α -シリカ含有のもので、還元された微小な鉄粒子のマトリックスにシリカ粒子(数 μm)の分散がみられる。(b)は無定形シリカ含有のものでシリカ粒子の確認は微細なため難しいが、圧粉体を還元した組織に類似している。一方、 α -アルミナ(c), または γ -アルミナ(d)含有のものは網目状の亀裂が認められ、特に α -アルミナ含有のものは緻密なマトリックスに溝の深い亀裂がみられる。これはアルミナ含有のものの熱膨張率が700℃付近で急増した後、更に加熱し冷却しても還元前の大きさにもどらないことと一致する。

次に、これら圧粉体ならびに焼成体の還元による組織変化を定量的にとらえるため、気孔特性として還元率と気孔容積との相関、並びに還元率と

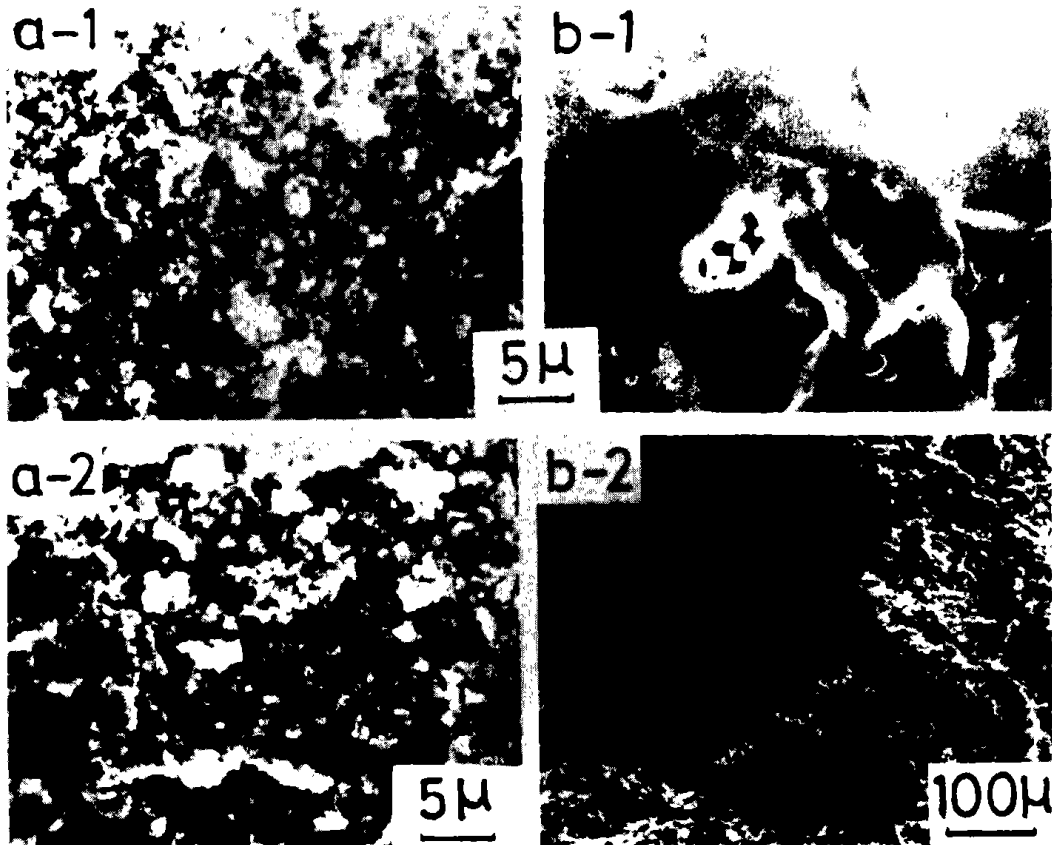


Photo. 4 Scanning electron micrographs of green or indurated hematite compacts during reduction in H_2 . (heating rate: $10^\circ C/min$)

- (a-1) green compact before reduction.
- (a-2) green compact heated from room temp. up to $650^\circ C$.
(98% reduction)
- (b-1) indurated compact before reduction.
- (b-2) indurated compacts heated from room temp. up to $650^\circ C$.
(65% reduction)

比表面積との相関を求め、それぞれについて Fig. 6 と Fig. 7 に示す。ここでは、比較のために鉄鉱石の還元前後の測定値も併せてプロットした。鉄鉱石の還元前の気孔容積は、Fig. 6 に示すとおり圧粉体と焼成体の値のほぼ中間の値を示す。それぞれについて水素還元すると、還元率95%までは圧粉体、焼成体のいずれの気孔容積も次第に増加するが、95%以上では圧粉体の気孔容積は逆に急減する。しかしながら焼成体の場合は更に増加し両者の気孔容積は還元前の鉄鉱石の値に近づく。この傾向は異種酸化物含有の有無にかかわらず同じ傾向を示している。尚、異種酸化物の影響としては、圧粉体ではあまり顕著ではないが、焼成体では異種酸化物を含むものの方が同じ還元率に対して気孔容積が僅かに大きい。鉄鉱石を約95%まで還元したものの気孔容積は増加しており、圧粉

体の値に近似している。Fig. 7 には圧粉体並びに焼成体の還元率と比表面積との相関を示す。圧粉体の比表面積は、還元率95%以上で急減するまではその減少率が極めて小さい。しかしながら、焼成体では還元率が進むに伴い比表面積は増加し、最終的に圧粉体と同じ比表面積に近づく。尚、異種酸化物含有による影響として、圧粉体並びに焼成体のいずれも微粒の酸化物を含むものの方が高い値を示している。鉄鉱石の還元前後の比表面積については、ほぼ圧粉体の値に近似しており、大蔵⁹⁾による粉鉄石の測定結果にもみられるように、還元過程における圧粉体の気孔の変化に類似している。

3・4 還元過程における亀裂の発生について

3・4・1 圧粉体の収縮率の相違による場合 前述したように異種酸化物を含んだヘマタイト

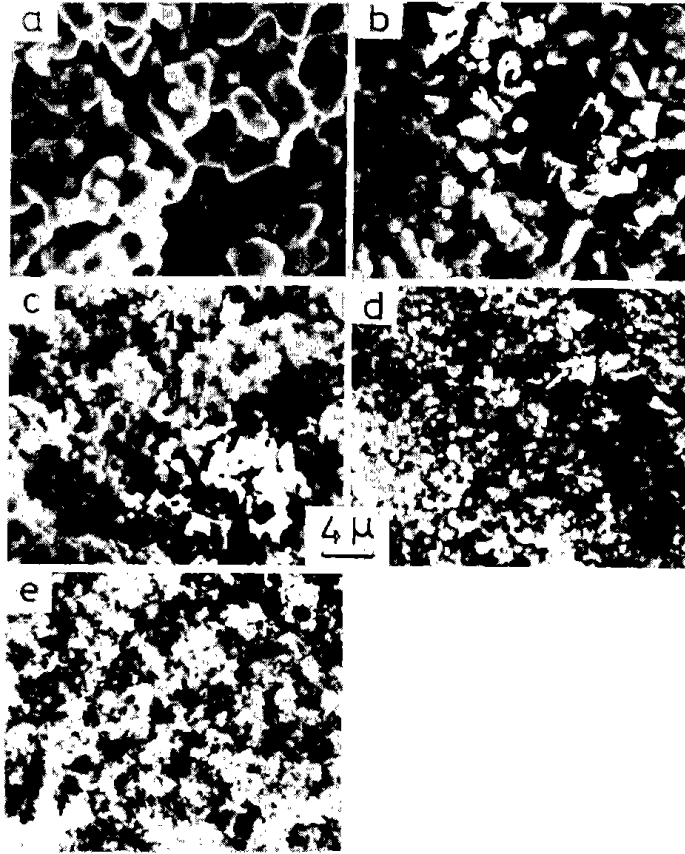


Photo. 5 Scanning electron micrographs of green hematite compacts containing foreign oxides kept at 850°C for 1 h in H₂. (heating rate : 10°C/min)

- (a) no addition. (100% reduction)
- (b) 5 wt% α -SiO₂. (100% reduction)
- (c) 5 wt% α -Al₂O₃. (100% reduction)
- (d) 5 wt% amorphous SiO₂. (98% reduction)
- (e) 5 wt% γ -Al₂O₃. (98% reduction)

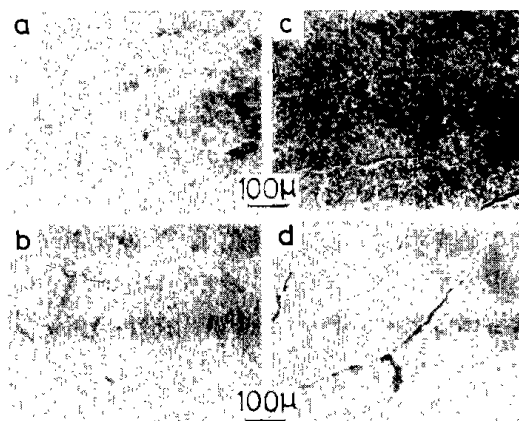


Photo. 6 Scanning electron micrographs of indurated hematite compacts containing foreign oxides heated from room temp. up to 800°C in H₂. (heating rate : 10°C/min)

- (a) 5 wt% α -SiO₂. (98% reduction)
- (b) 5 wt% amorphous SiO₂. (98% reduction)
- (c) 5 wt% α -Al₂O₃. (97% reduction)
- (d) 5 wt% γ -Al₂O₃. (93% reduction)

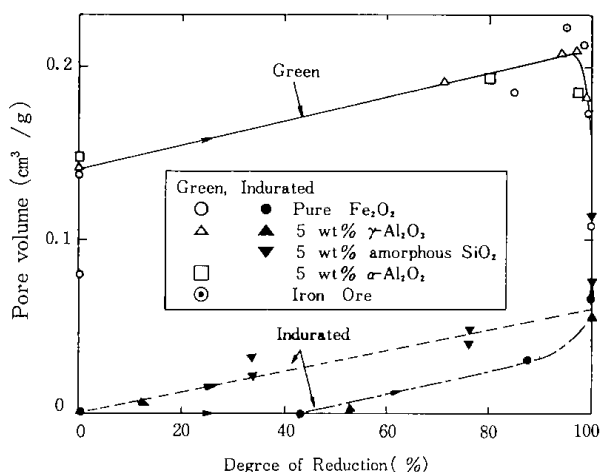


Fig. 6 Change of pore volume in different compacts and indurated compacts during reduction (green hematite compacts and its indurated compacts containing foreign oxides.)

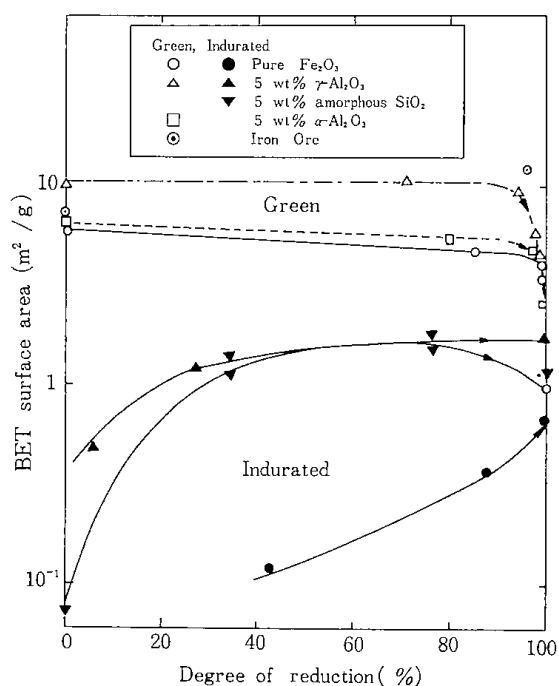


Fig. 7 Change of specific surface area of different compacts and indurated compacts during reduction. (green hematite compacts and its indurated compacts containing foreign oxides.)

圧粉体を H_2 中で還元したのものには、 CO 中で還元したもの比べて異種酸化物の相違による膨張収縮への影響は少ないが亀裂の発生が認められ、また鉄鉱石の場合も還元により亀裂が発生する。従って、ここでは異種酸化物の存在による膨張収縮

への影響と還元過程における亀裂の発生源との関連について次に述べる。

Photo. 7 には、純ヘマタイトに α -シリカ並びに無定形シリカをそれぞれ均一になるように混合し成形したもの、更に両者を層状に同じ高さに充填して成形し、それぞれ $850^\circ C$, 1h 水素中で加熱

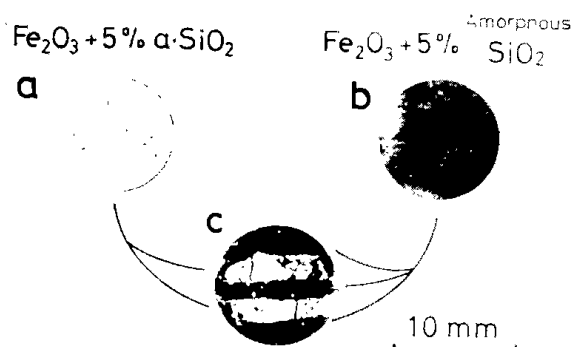


Photo. 7 Macro-observation of green hematite compacts containing silica of different size particles kept at $850^\circ C$ for 1h in H_2 . (heating rate: $10^\circ C/min$)

- (a) 5 wt % α - SiO_2 . (100% reduction)
- (b) 5 wt % amorphous SiO_2 . (98% reduction)
- (c) White layers: 5 wt % α - SiO_2 .
Grey layers: 5 wt % amorphous SiO_2 .

したもの(昇温速度: $10^\circ C/min$)についてのマクロ的な観察結果を示す。同様にして α -アルミナと γ -アルミナの場合の観察結果を Photo. 8 に示す。いずれの場合も、異種酸化物を単独に混合したものの表面には亀裂の発生が無く、層状に充填し成形したものは還元による収縮率の相違から生じたと思われる亀裂が数ヶ所にわたって認められる。これは Fig. 3 で示したように α -シリカ混合並びに α -アルミナ混合の圧粉体に比べ無定形シリカ混合並びに γ -アルミナ混合の圧粉体の還元は遅く、更に各還元率における収縮率は Fig. 4 で示されるように、 α -シリカ混合のものに比べ無定形シリカ混合のものの方が、また α -アルミナに比べて γ -アルミナの方が小さいため、両者の境界付近に歪みが生じたものと考えられる。

3・4・2 焼成体の異種酸化物が固溶体から析出する場合

異種酸化物を含有したヘマタイト焼成体の還元前並びに $700^\circ C$ まで水素中還元(昇温速度: $10^\circ C/min$)したものについて、X線回析の結果を Table 4 に示す。 α -シリカまたは無定形シリカ含有の焼

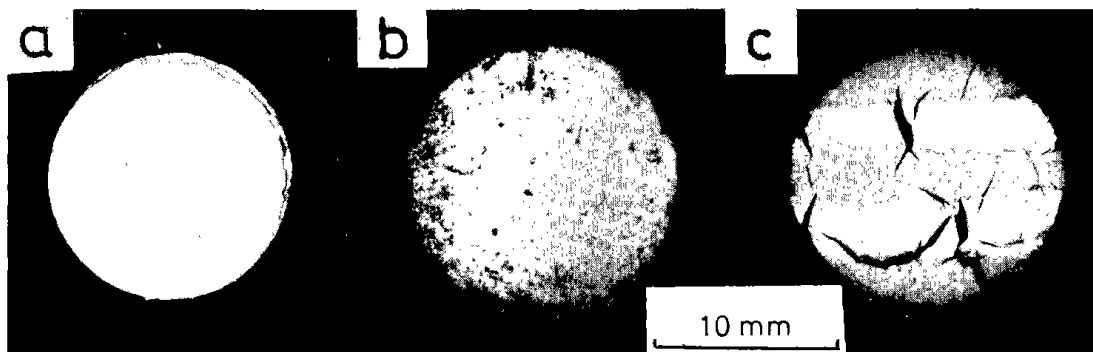


Photo. 8 Macro-observation of green hematite compacts containing alumina of different size particles kept at 850°C for 1h in H₂ after heating (heating rate: 10°C/min)

- (a) 5 wt% α -Al₂O₃. (100% reduction)
 (b) 5 wt% γ -Al₂O₃. (98% reduction)
 (c) White layers: 5 wt% α -Al₂O₃.
 Grey layers: 5 wt% γ -Al₂O₃.

Table 4 Results of X-ray diffraction of specimens before and after reduction in H₂

Specimen Condition	5 wt% α -SiO ₂	amorphous 5 wt% SiO ₂	5 wt% α -Al ₂ O ₃	5 wt% γ -Al ₂ O ₃
1100°C 6h in air	α -Fe ₂ O ₃ a : 5.032Å c : 13.724Å α -SiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ a : 5.032Å c : 13.724Å	α -Fe ₂ O ₃ a : 5.023Å c : 13.666Å	α -Fe ₂ O ₃ a : 5.017Å c : 13.677Å
700°C in H ₂ 10°C/min	γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ FeO Fe Fe ₂ SiO ₄ α -SiO ₂	γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ FeO Fe Fe ₂ SiO ₄ SiO ₂ (tridymite)	γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ FeO Fe α -Al ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ FeO Fe FeAl ₂ O ₄

成体では、 α -ヘマタイトの格子常数が純 α -ヘマタイト (a: 5.0340Å, C: 13,752Å) に比べてほとんど変化していないが、 α -アルミナ、または γ -アルミナ含有のものはいずれも格子常数が小さく変化している。これらを700°Cまで還元するといずれも γ -ヘマタイトとウスタイトが大部分で、僅かにマグネタイトと金属鉄のピークが認められるほかに、シリカ含有のものはファイアライト(Fe₂SiO₄)またはトリジマイト、また γ -アルミナ含有のものはスピネル(FeAl₂O₄)がそれぞれ僅かに生成しているのが認められる。一般に、ヘマタイトとアルミナは1100°C付近で焼成すると固溶する^{7,8)}ため、ヘマタイト粒子の焼結並びに成長を阻止する効果が小さく緻密な組織となる。しかしながら還元過程で固溶限界が狭くなるに伴い固溶していたアルミナが析出する^{7,8)}ので、還元が

進んで析出量が多くなるに伴いそのまわりの歪みも大きくなり、その結果網目状の亀裂を生じたものと考えられる。

一方、ヘマタイトとシリカは粒子表面でわずかに反応生成物が認められるが固溶はしない^{7,8)}ため焼成または還元過程でヘマタイト粒子の成長を阻止した状態で焼結、または還元反応が進むものと考えられる。従って、アルミナを固溶した焼成体の還元率がシリカの場合に比べて低くなるのは、還元に伴う相分離が抵抗になっているためと思われる。なお、アルミナを混合した圧粉体を焼成しないで還元した場合は、十分に固溶されない状態で還元されるため、相分離の影響は少なく、還元率の著しい低下や亀裂の発生が殆ど無いのであろう。

4. 結 言

鉄鉱石中の脈石成分が還元 に及ぼす影響を調べるため、純ヘマタイトに異種酸化物を混合した圧粉体を用いて、はじめに還元ガスの違いによる相違について比較検討した。異種酸化物として α -アルミナ、 α -シリカ、マグネシア、及びカルシウム並びにカリウムの炭酸塩を用い、CO 中で還元した場合に比べて H₂ 中で還元した場合は収縮性にあまり差異はみられなかった。CO 中で還元したものは、特に炭酸カリウムを混合したものについては著しい膨張がみられ、かつ還元率が低く、 α -アルミナ混合のものはあまり収縮しないで還元率の低いのが、他の異種酸化物の場合に比べて異なっている。

粒子径の異なる異種酸化物を含む圧粉体は、水素還元による収縮率が異なり、これらの粒径が小さいほど収縮率も小さいため、鉄鉱石中の脈石分が不均一に分散して存在する場合、還元時に亀裂を発生する要因になることが確かめられた。また、異種酸化物含有のヘマタイト圧粉体は還元前に焼成することにより、アルミナのように固溶される酸化物は還元過程で析出して亀裂を発生させる原因と考えられる。

更に、圧粉体に比べて焼成体の還元機構は、緻密に焼結されているためコアモデル⁹⁾に従って試料表面から還元が進み、一方多孔質な圧粉体では

水素ガスが試料内部まで浸透し易いため、均一に還元が進行するので還元され易い。これらの結果から、多孔質な粉鉄鉱石の水素中における還元特性は、圧粉体の場合に類似の挙動を示すことがわかった。

参考文献

- 1) 鈴木良和, 佐山惣吾, 西田恵三:鉄と鋼, **66** (1980)12, 1593
- 2) Y. Suzuki, S. Sayama, K. Nishida :Trans. ISIJ, Vol. **21** (1981)12, 870
- 3) Y. Suzuki, M. Yamamoto, T. Kotanigawa, K. Nishida:Met. Trans. B, 12B (1982), 691
- 4) 池上卓穂, 神森大彦, 鈴木賢市:日本金属学会誌, **29** (1965), 129
- 5) 鈴木良和, 矢部勝昌, 西川泰則, 西田恵三:鉄と鋼, **65** (1979), 245
- 6) 大蔵明光:鉄と鋼, **60** (1974), 169
- 7) A. Muan, E. F. Osborn, 宗宮重行訳:「製鉄製鋼における酸化物の相平衡」, (1971), 62, 76 [技報堂]
- 8) E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdle : “Phase Diagrams for Ceramists”, The American Society, Inc. (1964), 43, 59
- 9) 森山昭, 八木順一郎, 鞭 巖:日本金属学会誌, **29** (1965), 528.

第7章 還元鉄粉の熱間圧延による再酸化防止

鈴木 良和・西川 泰則・佐山 惣吾

1. 緒言

粉鉄鉱石を還元して得られる鉄粉は前章で述べたように多孔質であり、大気中室温で再酸化されやすい活性な表面を有する¹⁾。これは還元された鉄が格子欠陥を有するためであり、大気中で急速に酸化し、発熱を伴う反応がこれを促進していることが報告されている²⁾。従って、還元鉄粉を利用する際に直面する重要な問題として、その再酸化の防止があり、これまで窒素中で加熱³⁾または冷却⁴⁾したり、ブリケット化⁴⁾による幾つかの検討はみられ、工業的には使われているが詳細な技術的報告は少ない。

この章では、還元鉄粉の大気中での再酸化について、各種製造法の異なる鉄粉の場合と比較しながら検討し、着火性の強い還元鉄粉を熱間で直接粉末圧延した後焼結して、できるだけ気孔容積とともに比表面積を減じて活性点を少なくすることによる再酸化の防止を^{5,6)}試みた。

2. 実験方法

用いた試料は、デンポ鉄鉱石を高圧流動還元したものであり、その化学成分と粒度は **Table 1** に示すとおりである。熱間圧延用の装置の1つは、**Photo. 1** に、その略図は **Fig. 1** に示すように、霧

Table 1 Chemical composition and diameter of reduced iron particle

Sample	Composition (wt%)							Diameter (cm)
	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	O	
Reduced iron	2.40	0.32	0.46	0.13	2.10	0.07	3.6	200

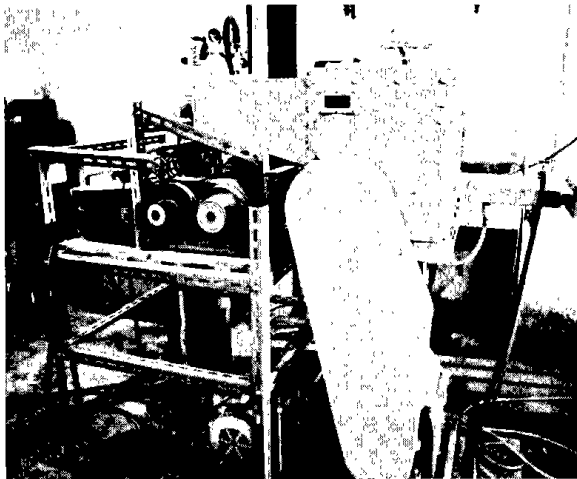


Photo. 1 Apparatus of vertical type hot-rolling.

囲気調整箱で加熱圧延部が囲まれた垂直型2段圧延ロールを有するもの⁵⁾と、試料装入部を改良したものと、**Photo. 2**と**Fig. 2**に示すように水平型の2段圧延ロールの直上で加熱後、霧囲気調整ホッパーから試料が直接誘導されるように試作⁶⁾準備した。

熱間圧延の操業条件は、**Fig. 1**の装置の場合、

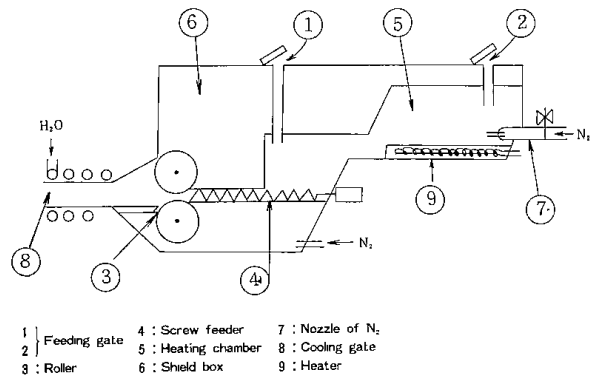


Fig. 1 Vertical-type roller for hot-rolling.

Table 2に示す条件で行った。すなわち、窒素雰囲気内の密閉箱内で還元鉄粉を700℃に保持した状態でスクリーフィーダーに窒素ガス圧で誘導して垂直型ロールに押し込み、圧延後冷却して大気中に取り出した。**Fig. 2**の装置の場合は、**Table 3**に示す条件で行った。この場合は、ロール直上の窒素雰囲気炉で700℃に保持された還元鉄粉をホッパーに落下させると同時に圧延して、窒素気流中で冷却されながら大気中に取り出せるように調整した。

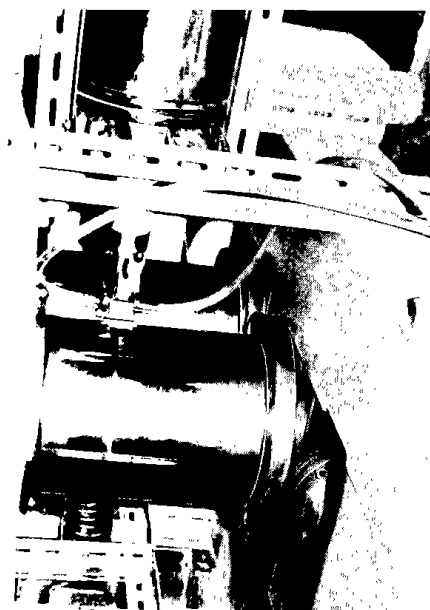


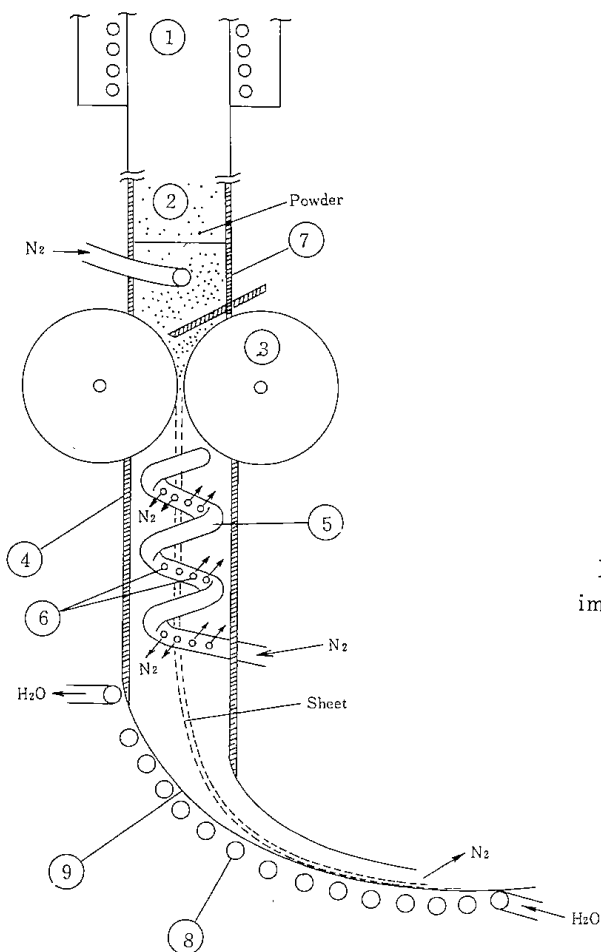
Photo. 2 Apparatus of horizontal type hot-rolling.

Table 2 Condition of hot-rolling as shown in Fig. 1

Roll diameter	55mm
Roll width	50mm
Opening of rolls	0.4~0.5mm
Rolling speed	10rpm
Feeding speed of screw feeder	14kg/h
Heating temperature	700°C
Atmospher	N ₂

Table 3 Condition of hot-rolling as shown in Fig. 2

Roll diameter	200mm
Roll width	250mm
Opening of rolls	0.7~0.9mm
Opening of hopper	2~7 mm
Hopper width	25mm
Rolling speed	2~5 rpm
Heating temperature	700°C
Atmospher	N ₂



1 : Heater 4 : Bottom shield box 7 : Upper shield box
 2 : Hopper 5 : Spiral tube 8 : Water jacket
 3 : Roller 6 : Hole 9 : Sheet guide

Fig. 2 Horizontal-type roller for hot-rolling.

大気中における再酸化率の測定は、Fig. 3 に示すような自記天秤と赤外線電気炉を用い、測定前の試料は大気に触れないように窒素雰囲気中で装置に素早くとりつけ大気中加熱による重量変化を求めて行った。また比表面積の測定は前章で述べたように窒素を吸着ガスとする BET 法で行った。

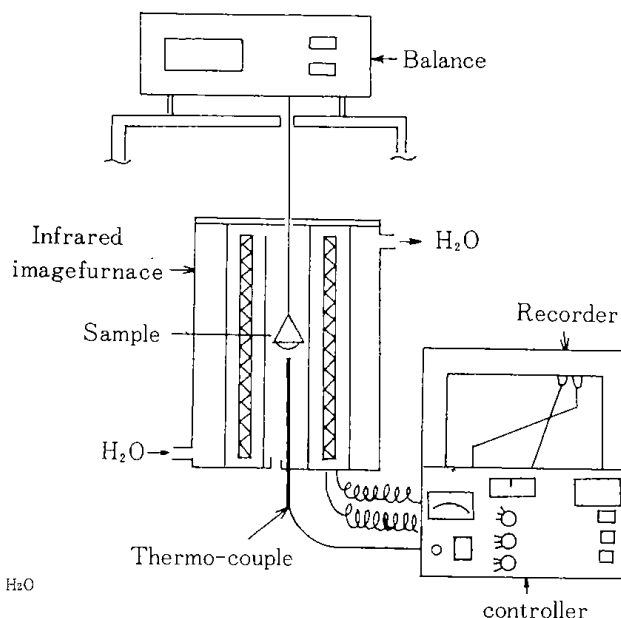


Fig. 3 Balance apparatus

3. 実験結果と考察

3・1 還元直後の鉄粉の再酸化

高圧水素で流動還元(700℃, 20kg/cm², 30min)した鉄粉ならびに製造法の異なる各種鉄粉を, 大気中10℃/minの昇温速度で加熱した場合の酸化曲線を Fig. 4 に示す。各種鉄粉に比べて, 還元鉄粉

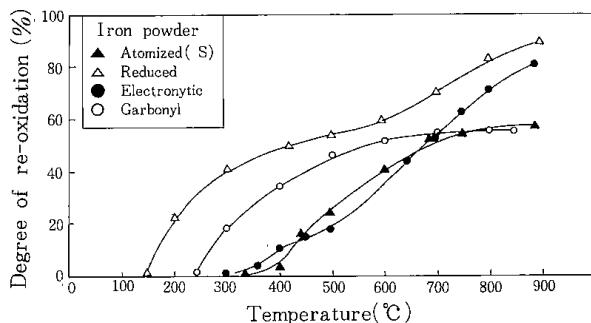


Fig. 4 Re-oxidation of various kinds of iron powder during heating in air. (heating rate : 10°C/min)

は低い温度で再酸化されるのが認められる。これら純鉄粉のうちカルボニル鉄粉と噴霧鉄粉は, 高温において酸化率が約50%で飽和しているのが認められる。次に, 還元鉄粉を所定の温度まで急速加熱(100℃/sec)し, 等温酸化曲線を求め, これを Fig. 5 に示す。この結果から300℃と400℃の間

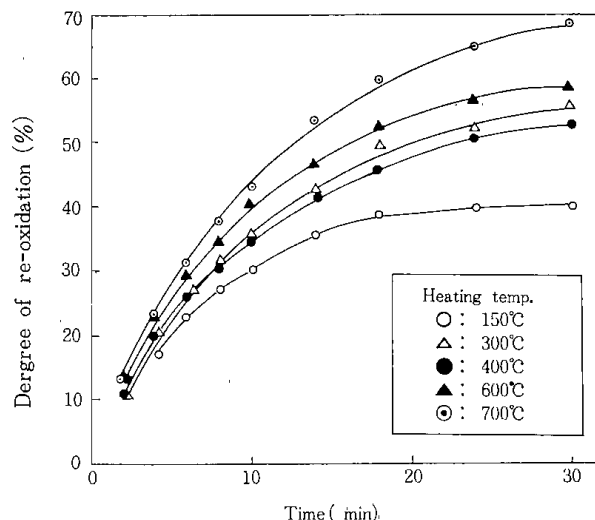


Fig. 5 Re-oxidation of reduced iron powder during isothermal heating in air.

で酸化速度が一時停滞しているが, 温度依存性が明らかに認められる。また還元鉄粉が再酸化しやすいのは, 酸化による発熱が局部的に150℃以上になるところ³⁾から酸化が次第に広がって全体に温度の上昇が起り, 再酸化を促進するものと考えられる。

3・2 加熱圧延板の再酸化

前述した Fig. 1 の装置ならびに Fig. 2 の装置で,

Table 4. Re-oxidation properties and the size of hot-rolling sheet

Treatment	No treatment & cooling in air	Hot-rolling	
		Apparatus of Fig. 1	Apparatus of Fig. 2
Oxygen (%) in reduced iron except gangue	11.3~13.4	0.7~2.8	0~1.5
Re-oxidation percentage (%)	38~45	2~9	0~4
Sheet width (mm)		33~37	20~25
Sheet thickness (mm)		0.5~0.6	0.4~0.5
Sheet density (g/cm ³)		2.5~3	3~4

それぞれの製造条件 (Table 2, Table 3) で仕上げた圧延板の耐酸化性について Table 4 に示す。なお比較のために, 還元後窒素中で冷却し大気中に放出した還元鉄粉の酸素含有量も示したが, いずれの場合も大気中に放出したものに比べて再酸化による酸素含有量は少ない。また両装置による相違は, Fig. 2 に示した水平型2段ロールによる方が圧延板が緻密であり, それだけ再酸化による酸素含有量も少ないのが認められる。これは, 加熱された還元鉄粉が圧延ロールに誘導される間の

温度低下が少なく, 更にロール径が大きいので圧延時に鉄粉粒子間の圧着を良好にしたものと思われる。

3・3 圧延板の不活性化についての検討

再酸化防止の目的で, Fig. 1 に示した装置を用い Table 2 の条件で還元鉄粉を窒素中熱間圧延した圧延板, ならびにこれを700℃, 800℃, 900℃でそれぞれ水素中30min焼結したものの外観を Photo. 3 に, また, これら試料の断面の走査電顕による観察結果を Photo. 4 に示す。Photo. 3

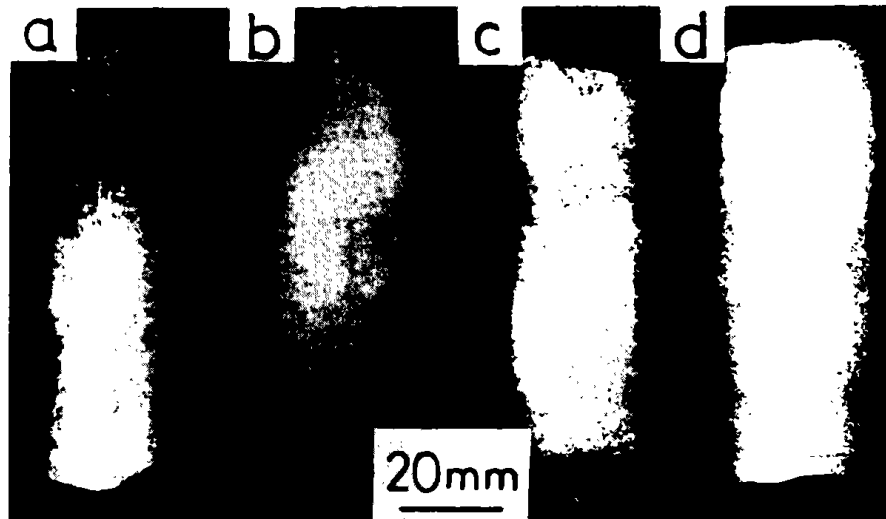


Photo. 3 Sintered iron sheets after reduction and hot-rolling.

- (a) before sintering.
- (b) sintered at 700°C for 30min after hot-rolling.
- (c) sintered at 800°C for 30min after hot-rolling.
- (d) sintered at 900°C for 30min after hot-rolling.

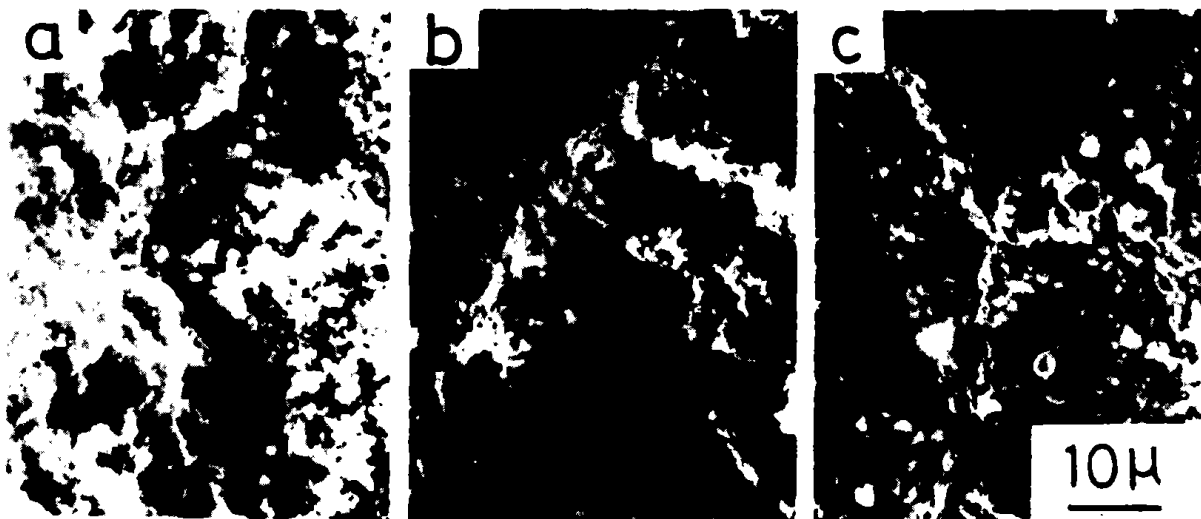


Photo. 4 Scanning electron micrographs of cross section of reduced iron sheet.

- (a) before sintering.
- (b) sintered at 800°C for 30min after hot-rolling.
- (c) sintered at 900°C for 30min after hot-rolling.

では焼結前の加熱圧延に比べて700℃、800℃焼結のものは比較的黒色表面のままで大差無いが、900℃焼結のものは表面が灰色に変化しているのがわかる。また断面では Photo. 4 でみられるように、焼結前のものと800℃焼結のものとは、還元された鉄粒子の形状と粒径に大きな相違はみられないが、900℃のものは還元された鉄粒子の成長と焼結が明らかに認められ、その後の緻密な板材への加工に充分耐え得るものと思われる。な

お、700℃、800℃で処理されたこれら圧延焼鈍板の強度はハンドリングに耐え得るものであり、その後の粉碎で再粉化も容易なものが得られるので焼結用、または熔融製鉄用原料として充分なものと言える。

これら加熱圧延焼結板を大気中10℃/minの昇温速度で加熱した場合の酸化曲線を Fig. 6 に示す。粉状のまま酸化させた場合 (Fig. 4 参照) に比べて明らかに酸化速度は減速され、また、焼結温度の

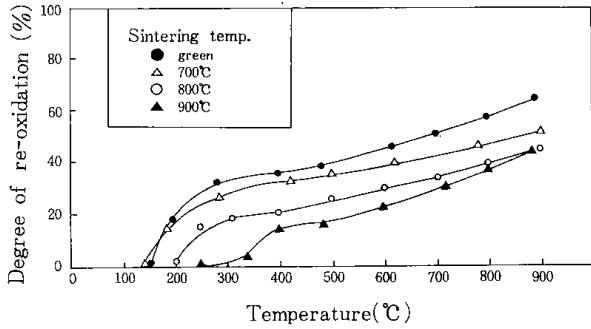


Fig. 6 Re-oxidation curve of reduced iron sheets hot-rolled at 700°C and sintered at various temperatures.

高い板ほど酸化速度の低下しているのがわかる。

3・4 酸化速度の検討

還元鉄粉の再酸化速度についての検討は、井口、井上らの報告^{1,7)}でみられ、酸素濃度が比較的低い(4.7% O₂-N₂)場合で、300~800°Cの温度範囲における酸化後期においては対数則が適用できることを示している。一方、一般に鉄に関する酸化速度は次式(1)で示すような放物線則で示されている^{8,9)}。

$$X^2 = 2 K_p \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

$$(X=G/S)$$

- G : 再酸化増量 (g)
- S : 比表面積 (cm²/g)
- K_p : 酸化速度パラメータ (g²・cm⁻⁴・sec⁻¹)
- t : 時間 (sec)

はじめに Fig. 5 の酸化曲線を用いて対数則でプロットすると、酸化時間 350~1100 secの間ではほぼ直線関係が得られるが、再酸化の初期と後期がはずれるので、次に(1)式に基づいてプロットすると、酸化初期から 1000 secの間で直線関係が得られた。なお、還元鉄粉ならびにその加熱圧延板と、これを 800°C で焼結した板の比表面積の値はそれぞれ 7.39, 6.92, 5.22 m²/gであった。還元鉄粉の加熱圧延板ならびにこれを 800°C, 30 min 焼結した板について、それぞれ速度パラメータ K_p⁹⁾を求め、これらの温度依存性について比較した。その一例として還元鉄粉の場合を Fig. 7 に示す。この結果、還元鉄粉の場合、低温度領域(300°C以下)では再酸化における見掛けの活性化エネルギーがほぼ 1 kcal/mol となり、500~800°Cの領域ではほぼ 4 kcal/mol となることから、温度領域により再酸化機構が異なるものと思われる。また、加熱圧延板ならびにこれを焼結したものは、400°Cを境にして高温になるほど再酸化速度が減少する

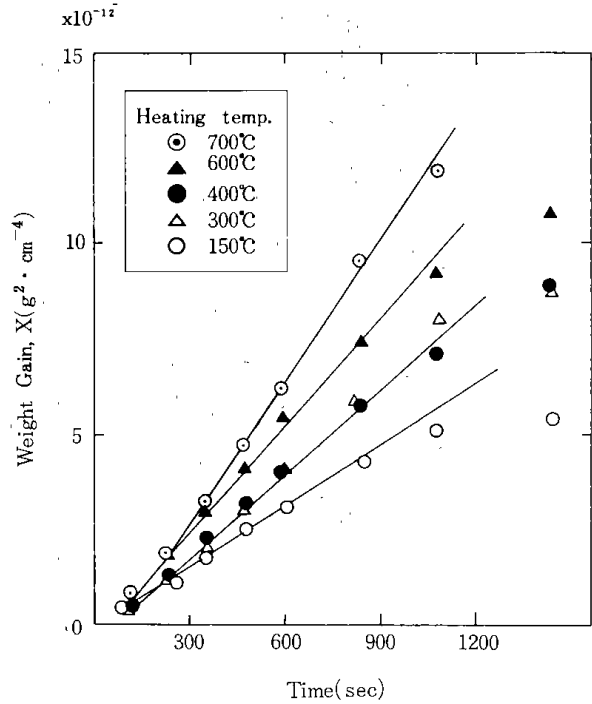


Fig. 7 Parabolic plots of weight gain during re-oxidation of reduced iron powder at various temperatures.

傾向を示した。これは緻密なものほど鉄粒子の接触部分が多いので比表面積は少なくなり、初期の急速な酸化で生じた酸化物(wustite)が気孔を埋め、酸化による酸素の拡散よりも、接触部分の鉄粒子間の拡散による焼結が容易になされて比表面積ならびに活性点が増々減少するため、酸化の進行を遅らせたものと考えられる。

4. 結 言

粉鉄鉱石を高圧流動層で直接水素還元して得られる鉄粉は、前章で述べたように多孔質であり、脈石成分の影響で亀裂を生じ活性な表面を有している。このような還元鉄粉の還元直後の着火性を防止するための装置を開発した。更にこの装置を用いて大気中から遮断した状態で、高温のまま直接粉末圧延し、還元鉄粉をシート状に成形することは、鉄粉の比表面積ならびに活性点を減少させ、再酸化防止法として有効であることを明らかにした。

参考文献

- 1) 井口義章, 井上道雄:鉄と鋼, **56** (1970), 507
- 2) 大蔵明光, 松下幸雄:鉄と鋼, **49** (1963), 369
- 3) 近藤真一, 松本龍太郎, 和田要:鉄と鋼, **50** (1964), 1648
- 4) 神谷昂司, 田中稔:鉄と鋼, **62** (1976), S20
- 5) 鈴木良和 他 5 名:特許出願中, 特願昭54-024832
- 6) 鈴木良和:特許出願中, 特願昭56-75512
- 7) 井口義章, 井上道雄:鉄と鋼, **56** (1970), 671
- 8) O. Kubaschewski and B. E. Hopkins:
“Oxidation of Metals and Alloys”, Butterworth and Co. Ltd. (1962), 112
- 9) 大谷南海男:“金属表面工学”, 日刊工業新聞社, (1976), 122 and 145

第8章 還元鉄粉の加工利用

鈴木良和・佐山惣吾・佐藤俊夫

1. 緒言

一般に粉鉄鉱石を水素で流動還元して得られる還元鉄粉には脈石成分が含まれ、粉末冶金用原料として使用する場合これら成分の分離が問題¹⁾となる。この章では、これら脈石成分を含んだ還元鉄粉の利用を目的として、粉末冶金用原料の一部代替えという実用的な観点から、はじめに粉鉄鉱石より還元された鉄粉中の脈石分を高温状態で分離する場合について検討した。更に高純度の鉄鉱石（スウェーデン産マグネタイト）から還元した鉄粉ならびに脈石含有量の多い鉄粉を磁選後、残留脈石量を調整するために還元鉄粉を純鉄粉に混合した場合について、得られた焼結鉄圧延板におけ

る脈石成分の存在状態、ならびにこれらが板材の機械的性質におよぼす影響について検討した。

2. 実験方法

使用した還元鉄粉はインド産ヘマタイト鉱石（デンプ）を粉砕後150~250 μm に篩い分けて、これを常圧ならびに高压の流動層で水素中において800 $^{\circ}\text{C}$ 、30min還元後磁選したもの、更にスウェーデン産の高純度マグネタイト鉱石（10~200 μm ）を常圧で900 $^{\circ}\text{C}$ 、30min還元したものである。混合用に使用した鉄粉はカルボニル鉄粉と噴霧鉄粉であり、これらの化学成分をそれぞれTable 1に示す。

Table 1 Chemical composition of reduced iron powders.

Reduced iron powder	Composition (wt %)									Condition	
	T.Fe	Mno	CaO	Mgo	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O	O		
Dempo	96.76	—	0.31	0.06	0.91	1.16	0.27	—	1.80	1.27 (in gangue) 0.53 (in iron)	after separation
Sweden	96.84	0.07	0.07	0.28	0.30	0.21	0.26	0.28	2.32	0.63 (in gangue) 1.69 (in iron)	after reduction

	O	P	S	Ni	C	Si	Mn	Fe	Mo	size (μ)
Carbonyl iron	0.16	0.001	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	Bal	0.01	2.0
Atomized iron	0.08	0.01	0.02	0.05	0.004	0.04	0.23	Bal	0.02	27~125

高温磁選については、Photo. 1ならびにFig. 1に示すように試料加熱部と磁選部からなる装置を試作し、窒素雰囲気中で試料投入温度ならびに磁力を変化させながら適性な分離条件を設定した。

還元鉄粉から固体分離の可能な脈石成分を分離したもの（分離率：50wt%）を数 μm の粒径に粉砕した。なお、スウェーデン産の還元鉄粉は粒子が堅いため、粒径があまり小さく粉砕されず平均粒径約6 μm と1 μm のものを使用した。デンプ鉱石からの還元鉄粉を10~50wt%の範囲（50wt%を越えたものは板材に対する過程で割れを生じる）でカルボニル鉄粉ならびに噴霧鉄粉に混ぜ（酸素含有量：0.26~1.50wt%）、できるだけ均一になるよ

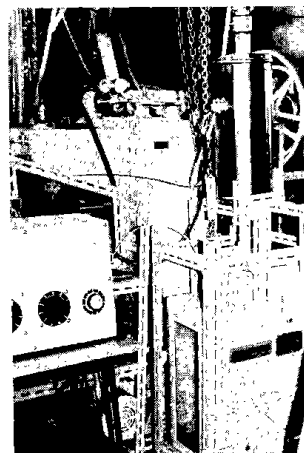


Photo. 1 Apparatus for hot-magnetic separation of gangue from reduced iron powder.

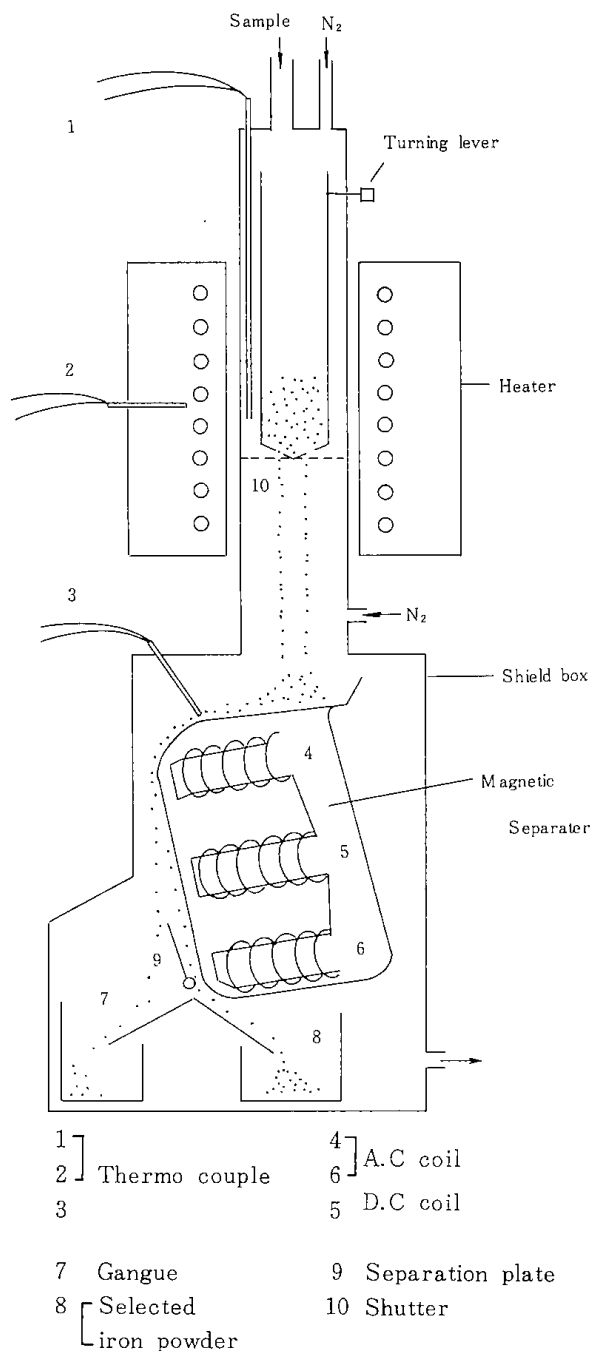


Fig. 1 Hot-magnetic separator for reduced iron powder.

うに混合した。これらを圧縮成形し、常圧還元で得られた還元鉄粉(酸素含有量:4.2wt%)を混合したものは水素中900°Cで1h, また高压還元で得られた還元鉄粉(酸素含有量:3.6wt%)を混合したものは水素中850°Cで1hそれぞれ焼結し、冷却後圧延した。圧延後、前者は水素中900°Cで、後者は700°Cでそれぞれ1h焼なまし、純鉄の変態点(910°C)を考慮して α 鉄の領域で圧延と焼なましを数回繰り返して約0.3mmの板材(全圧下率:90%)に仕上げた。スウェーデン鉍石からの還元鉄粉も20, 40

wt%の量をカルボニル鉄粉に混合して同様な方法で板材に仕上げた。

混合粉末試料中または圧延板中の全酸素量は自動ガス分析装置(熱伝導度による測定方法)を用いて分析した。これらの圧延焼なまし板(圧延方向に直角に切り出した試片²⁾)の引張り試験はインストロン型試験機で行い、クロスヘッド速度は2.0 mm/minとした。圧延焼なまし板の組織観察は光学顕微鏡で、また引張り試験後の試片の破断面観察は走査電子顕微鏡で行った。圧延板ならびにその焼なまし後の板の硬さ測定は、微小硬度計(マイクロビッカース)により荷重100 g, 30secで行った。

還元鉄粉を混合した圧延焼なまし板中に分散する脈石成分の分布は、EPMAにより面分析で定性した。更に脈石の組成を定量するため点分析を行い、Fe, Ti, Al, Mg, Caの酸化物を含むガラス質のものと、酸素についてはヘマタイトの単結晶を標準試料として用い、酸化物の分析値の補正計算はPhilibert, Duncumbの吸収補正³⁾, Duncumb, Reedの原子番号補正³⁾, Reedの蛍光補正³⁾, にもとづいたコンピューター処理による方法^{3,4,5)}で行った。尚、測定電圧は20 kV, 試料電流は $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-8}$ Aとした。

3. 実験結果と考察

3.1 脈石成分の分離について

流動層で直接還元された鉄粉を直接圧延する工程については前章で述べたとおりであるが、この場合、還元鉄粉中の脈石成分が多いものについては、磁選により分離することを想定し、還元直後の連続性を持たせるために高温における磁選の適性条件について検討を加えた。

Fig. 1に示した試作装置の適性な操業条件を見出すために、はじめに室温における交流極と直流極の電流値を変えて、分離率(分離鉄粉量/投入試料量 $\times 100$)の変化を求めた。その結果をFig. 2に示す。図から、直流極電流が変わることによって、交流極電流の変化で得られる分離率の曲線の極大値が変化しているのがわかる。この場合、直流極電流が3Aで交流極電流が5Aのところでは分離効率が最も良くなっている。

次に、所定温度(500°C, 700°C)における投入試料量と磁選部温度との相関をFig. 3に示す。この結果をもとに、投入試料量による影響の少ない試料

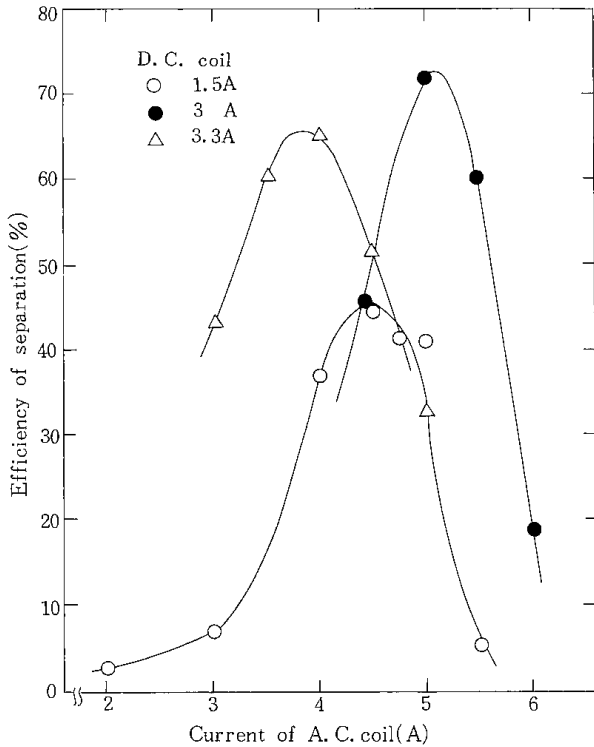


Fig. 2 Adequate condition of A.C and D.C coil current for separation.

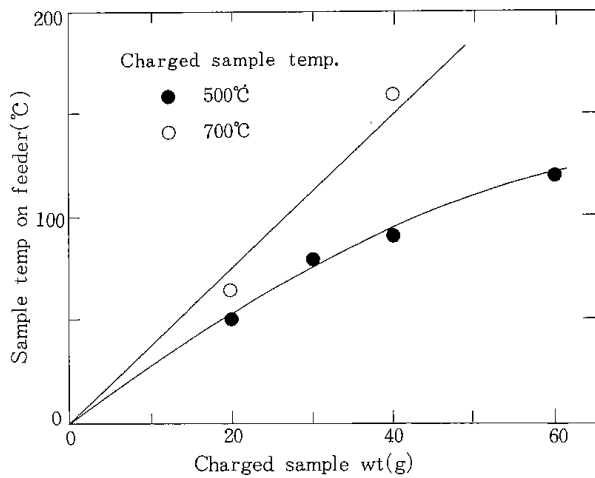


Fig. 3 Dependence of separating sample temp. on charged sample weight.

量(20, 40g)を用いて、投入試料温度と分離率との相関を求め、この結果をFig. 4に示す。図から、投入試料量が適当な場合(試料: 40g, 投入試料温度: 500°C)の分離率は高いが、温度上昇に伴い分離率の低下は明らかである。従って、磁選時に分離効率をできるだけ低下させないためには、磁選部試料温度をできるだけ低く(約100°C前後)抑えて行うことが望ましいことを確認した。このことは脈石分の多い還元鉄粉を用いて直接粉末圧延等による連続的な加工工程を考える場合に必要となる。

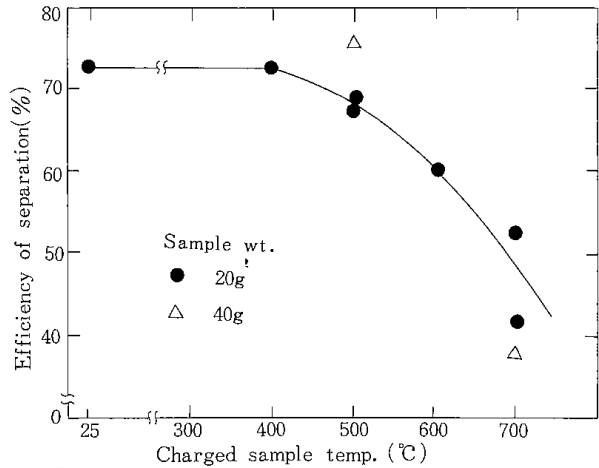


Fig. 4 Relationship between separation rate and charged sample temp.

3・2 粉鉄鉱石を直接還元した鉄粉から仕上げた脈石分の多い焼結鉄圧延焼なまし板

デンボヘマタイト鉱石を還元したままの鉄粉には約10%の脈石分を有するため、その後の焼結圧延による加工は殆ど不可能であるが、磁選により分離できる脈石分を除去したもの(残留酸素量1.2~1.6wt%)は、数 μm に粉碎後Table 2に示した条件で成形し、板材に仕上げた。この場合、焼結温度が1200°C以下ではその後の圧延加工に耐え得る強度が得られないため、はじめに真空中1250°C, 1h焼結後圧縮し、次に水素中900°Cで1hの焼結を加え、その後の圧延と焼鈍の繰り返しにより厚さ0.3mmの板にした。得られた板材の圧延面ならびにその脈石成分の分布状態をPhoto. 2に示す。EPMAによる各成分の面分析の結果から、大小の脈石分が不均一に分散しているのが認められる。これら板材の引張り試験結果は、Table 3に示すとおりである。純鉄の焼結材の場合に比べて引張り強度が低く、伸びも相当低い値を示している。このことから脈石分による脆化が明らかに認められる。

次に、スエーデンマグネタイト鉱石を還元したままの鉄粉には脈石分として約1.5wt%ほどしか含まれていないので磁選を要しないが、還元後の鉄粉が緻密なため粉碎し難く、平均粒径 6μ 程度にした鉄粉を用いてTable 2に示したように圧縮成形後900°Cで1h水素中で焼結後、前述と同様にして圧延焼きなまし板を仕上げた。板材の圧延面とその脈石成分の分布状態をPhoto. 3に示す。デンボ還元鉄粉からの板材に比べて大きな脈石とウスタイトのかたまりがみられる。これら板材の引張り試験結果はTable 3に示すようにデンボ還元鉄

Table 2 Condition of preparing reduced iron sheets.

Process	Reduction	Press	Sinter in vac.	Press	Sinter in H ²	Rolled & annealed
Condition	Dempo Temp. : 700°C Time : 30min Gas pressure : 21kg/cm ² , H ₂ Gas flow rate : 276 l/min	3.3t/cm ²	1250°C 60min	50%	900°C 30min	~80% 700°C 1hr
	Sweden Temp. : 900°C Time : 1 hr Atmosphere : 1atm, H ₂ Gas flow rate : 100cc/min	3.3t/cm ²	900°C 1hr in H ²	43~ 46%	~87% 700°C 1hr	
Material	Reduced iron powder	Compact 5.7×96.5×3mm	Sheet thickness : 1.5mm		Sheet 0.3mm	

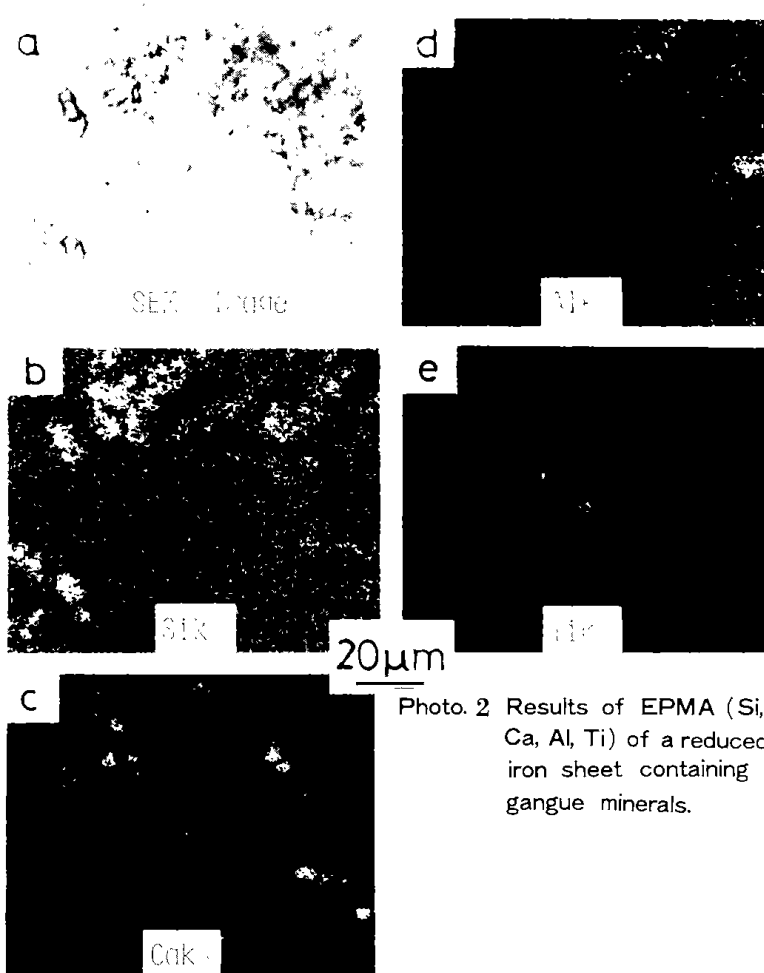


Table 3 Result of tensile test of reduced iron sheets.

Sample	Oxygen (%)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
Dempo iron sheet	1.2~1.6	15.0~21.5	1.9~2.5
Sweden iron sheet	Coarse (6μ)	19.6	0~1.0
	Fine (1μ)	27.0~36.0	0

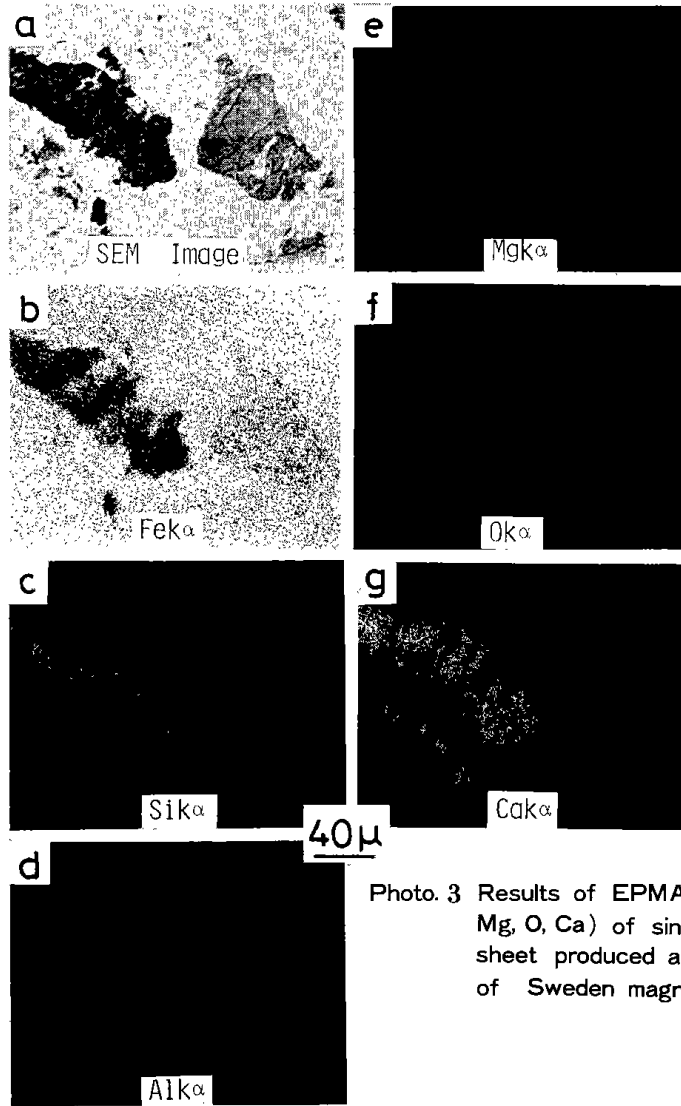


Photo. 3 Results of EPMA (Fe, Si, Al, Mg, O, Ca) of sintered iron sheet produced after reduction of Sweden magnetite ore.

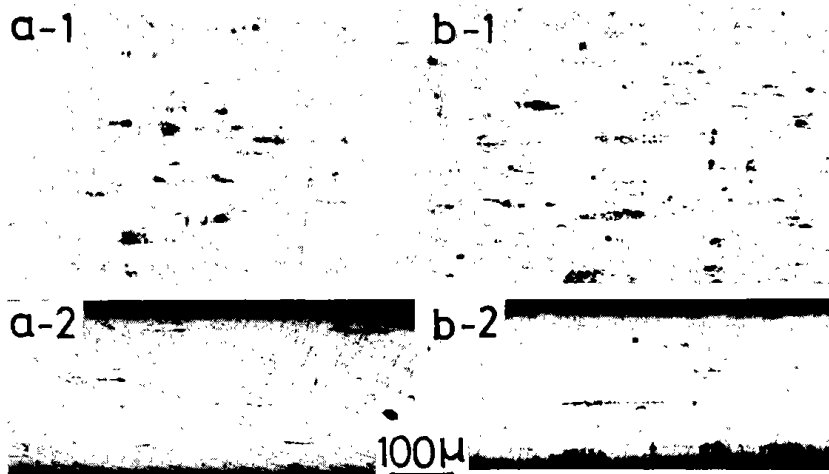


Photo. 4 Oxide dispersed in iron sheet containing reduced iron powder. (sintered at 850°C, annealed at 700°C)

(a - 1) rolled surface (0.18 wt% O).
(a - 2) cross section of (a - 1).

(b - 1) rolled surface (0.47 wt% O).
(b - 2) cross section of (b - 1).

粉の場合に比べて酸素含有量が多いので伸びが悪く、強度はほぼ同じである。

3・3 磁選後純鉄粉に混合した場合の焼結鉄圧延焼きなまし板

3・3・1 カルボニル鉄粉に混合した場合

還元鉄粉とカルボニル鉄粉との混合粉末の全酸素量と、水素中で加熱処理後の板材中の残留酸素との相関をFig.5に示す。この結果焼結温度、ならば

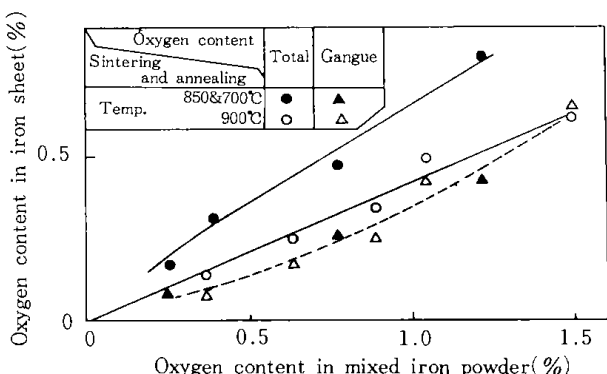


Fig. 5 Relations between oxygen content in iron sheet heat-treated in hydrogen and oxygen content in mixed iron powder.

にその後の焼なまし温度の高いものは、残留酸素が脈石中の酸素量とほぼ同じ程度まで還元されていることが認められる。一方加熱処理温度の低いものは、鉄中に未還元酸素が残留するため、全酸素量が前者に比べて幾分高くなっている。これら板材の研磨面の顕微鏡写真をPhoto.4に示す。処理温度の低い場合で残留酸化物の少ないものを(a)に、また残留酸化物の多いものを(b)に示すが、酸化物の混合量の増加に伴い分散する量も増し、断面写真(a-2, b-2)から圧延方向(左右)に酸化物が層状に分布している様子がみられる。更にこれらをエッチング(5%ナイトールによる)して結晶粒子を観察した結果をPhoto.5に示す。酸化物の少ない(a), 多い(b)のいずれも再結晶粒子の大きなものと小さなものの混在が認められる。また断面写真から酸化物の少ないものでは層状の酸化物の影響で圧延方向に伸びているが、粒子の小さなものはほぼ等方的な粒形を示す。一方、酸化物の多いものは酸化物の層状分布が密であり、再結晶粒子の大きさの正確な測定は困難である。なお、加熱処理温度の

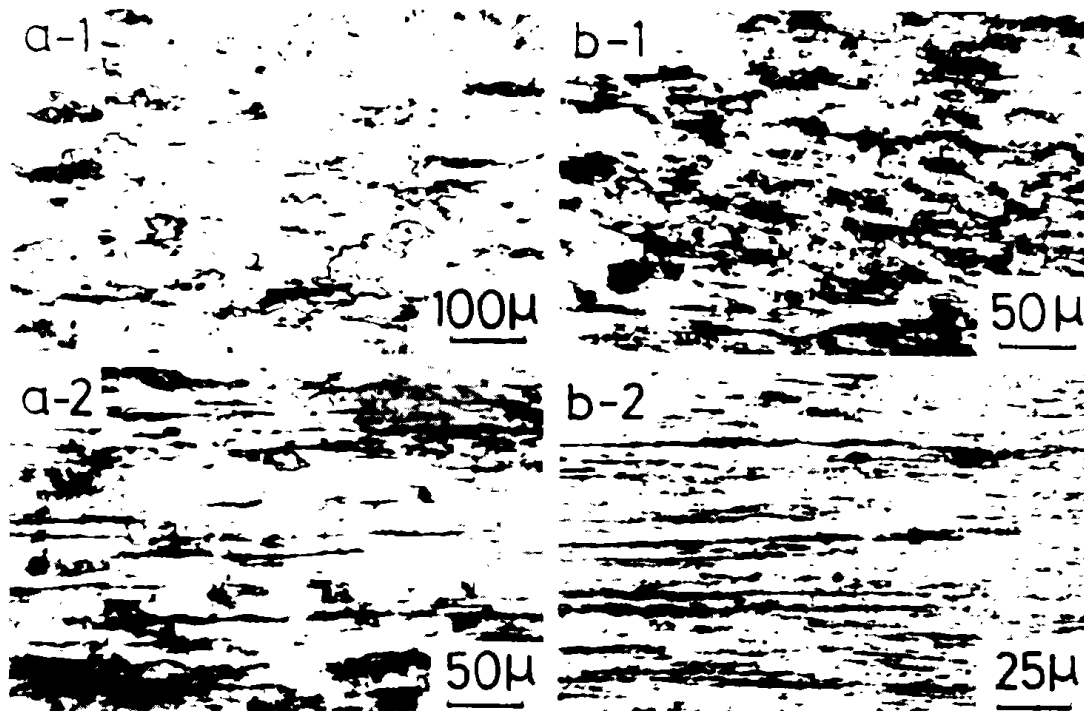


Photo. 5 Microstructure of iron sheet containing reduced iron powder. (sintered at 850°C and annealed at 700°C)

- (a-1) rolled surface (0.18 wt% O).
- (a-2) cross section of (a-1).
- (b-1) rolled surface (0.47 wt% O).
- (b-2) cross section of (b-1).

低いものに比べ、高い温度で処理したものは再結晶粉子が幾分大きく成長していることが認められた。

焼結鉄圧延焼なまし板中に細かく分散している酸化物は、Photo.4でみられるように大部分が圧延面に平行な薄い板状として圧延方向に細長く分布している。処理温度の低い酸素含有量0.47wt%のものについて、酸化物が比較的大きな部分のEPMAによる面分析の結果例をPhoto.6およびPhoto.7に示す。Photo.6でみられるものはアルミナおよび酸化チタンを含む酸化物であり、Photo.7

ではシリカとマグネシアの比較的多い酸化物にアルミナと酸化カルシウムが細かく分散しているのが認められる。これら酸化物の比較的均一な部分(No.1, No.2)を点分析により定量し、その結果をTable4に示す。金属イオンと酸素との原子比については、鉄酸化物をFeOとして取り扱くとNo.1, No.2において各酸化物の金属イオン数にほぼ相当する酸素数が検出されており、FeOのモル数を1とすると前者は $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、後者は $\text{FeO} \cdot 2.6 \text{SiO}_2 \cdot 0.25 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.5 \text{MgO} \cdot 0.1 \text{CaO}$ の組成で各々表すことができる。

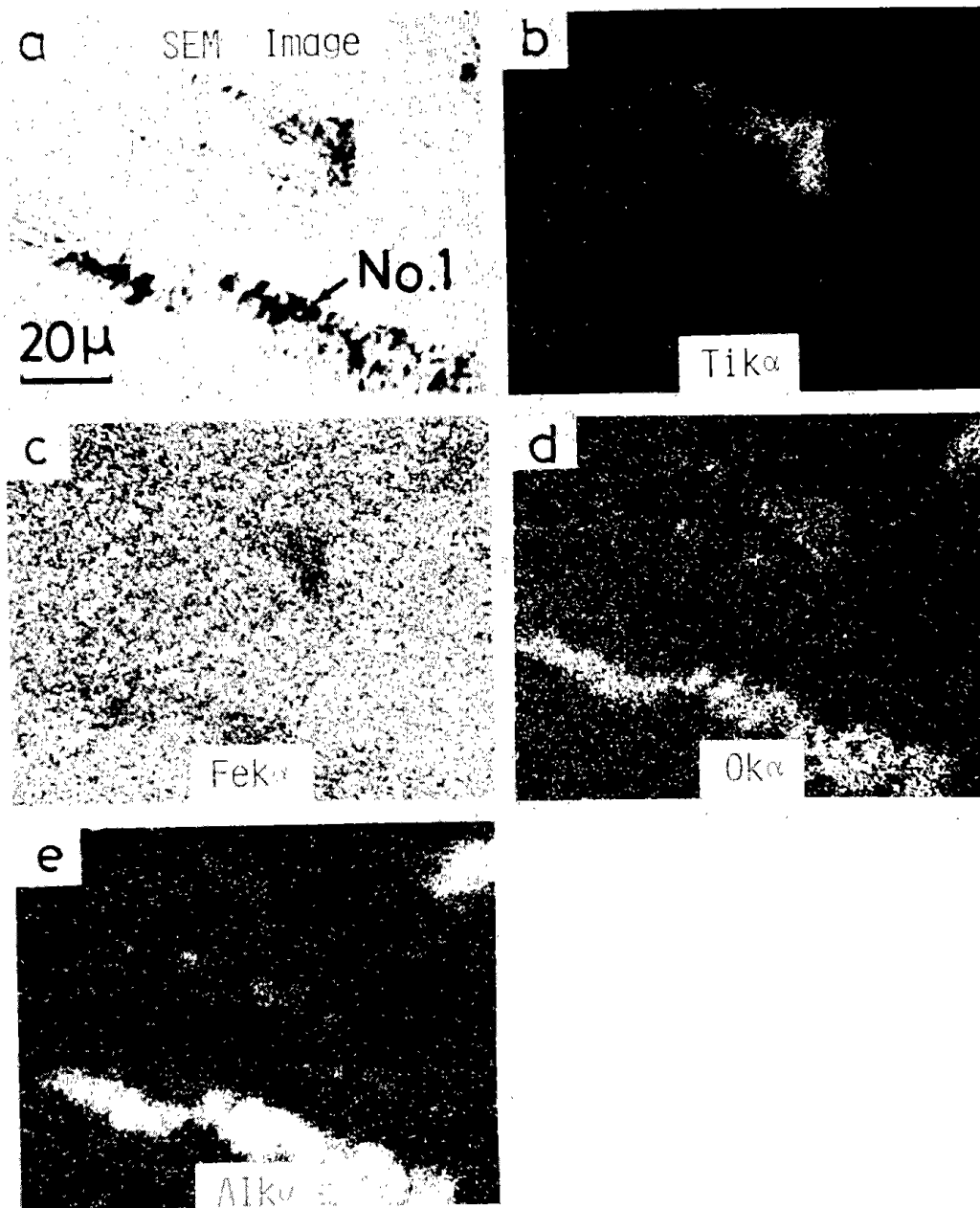


Photo. 6 Results of EPMA (Fe, Al, Ti, O) of iron sheet containing reduced iron powder (0.47 wt%O).

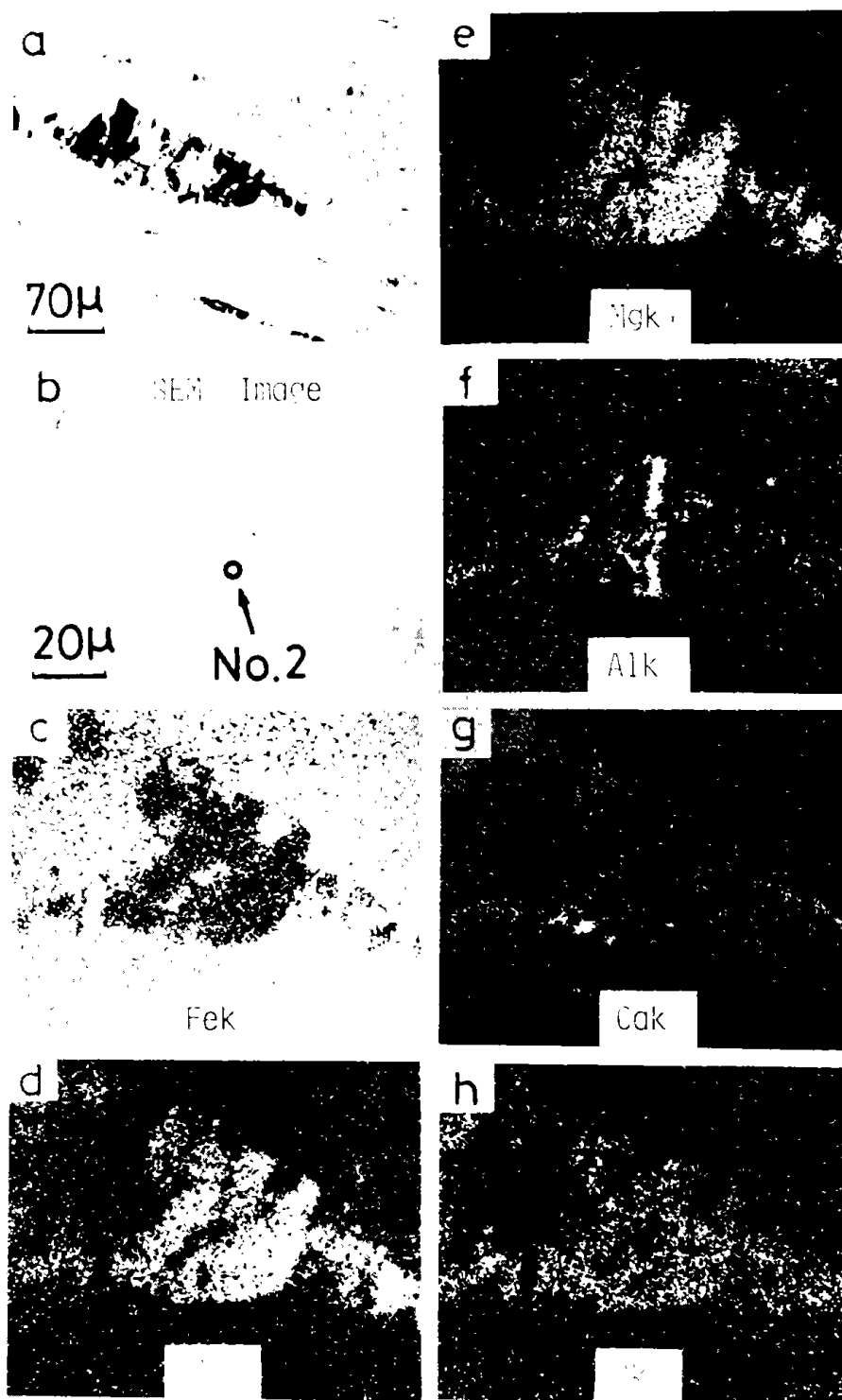


Photo. 7 Results of EPMA (Fe, Si, Mg, Al, Ca, O) of iron sheet containing reduced iron powder (0.47 wt% O).

Table 4 Results of EPMA of oxides in sintered iron sheets.

No.	Element Content	Fe	Al	O	Si	Mg	Ca	Total
		1	wt%	0.311	0.299	0.391		
	atomic ratio	1.00	1.99	4.38				
2	wt%	0.175	0.043	0.440	0.230	0.115	0.011	1.01
	atomic ratio	1.00	0.51	8.80	2.62	1.52	0.08	

3・3・2 水素中熱処理した場合の引張り試験結果

還元鉄粉混合の焼結鉄圧延焼なまし板の降伏応力(0.2%耐力)と酸素含有量との相関を Fig. 6 に示す。

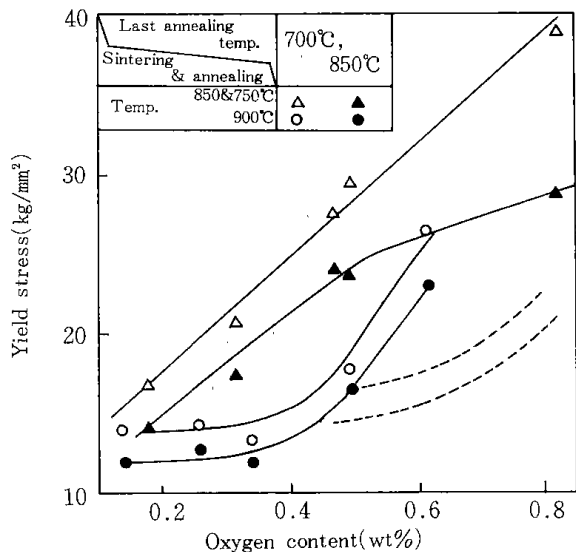


Fig. 6 Effect of oxygen content on yield stress of iron sheet containing reduced iron powder.

す。加熱処理温度の低いものは酸素含有量が多くなるに伴い、直線的に降伏応力が増加している。一方加熱処理温度の高いものは酸素含有量が約0.35wt%までは降伏応力の増加がみられない。またいずれも最終焼なまし温度の高いものの方が低

い値で変化している。これは加熱処理温度が高い場合、降伏応力に影響を与えるような微量かつ微細な酸化物は還元されることによりその効果が小さくなることを示すと同時に、処理温度の高いものは再結晶粒も幾分成長していることによるためと思われる。

次にこれら圧延焼なまし板の酸素含有量と引張り強さ、ならびに伸び率との関係を Fig. 7 に示す。この場合も加熱処理温度の低いものの方が酸素含

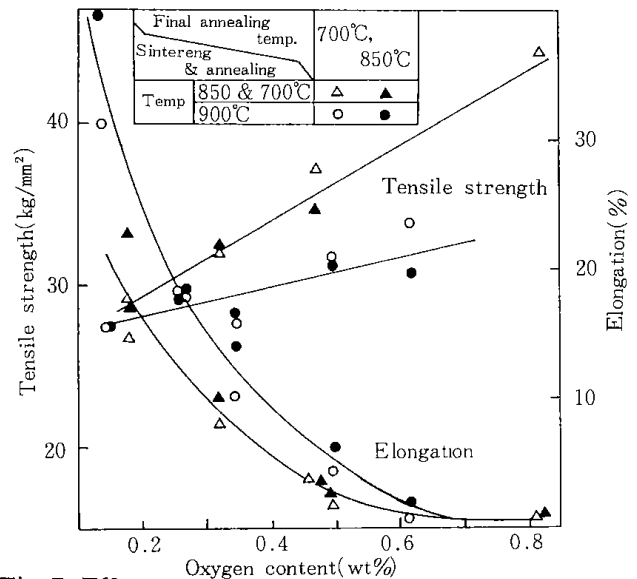


Fig. 7 Effect of oxygen content on tensile strength and elongation of iron sheet containing reduced iron powder.

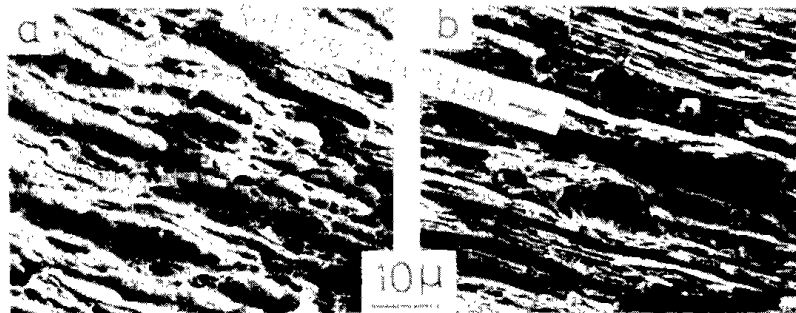


Photo. 8 Microfractographs of tensile test piece of iron sheet containing reduced iron powder. (sintered at 850°C, annealed at 700°C) (a) 0.18 wt% O. (b) 0.47 wt% O.

有量の増加とともに引張り強さは高い値で増加し、伸び率についてはこれとは逆に低い値で減少している。また最終焼なまし温度による違いは、引張り強さについてはあまり顕著にあらわれていないが、伸び率については処理温度の高い方が高い値で変化していることが認められる。

これら圧延焼なまし板(700°C, 1h焼なまし)の引張り試験後の破断面について観察した結果を Photo. 8 に示す。(a)は酸素含有量0.18wt%のもの、(b)は0.47wt%のものである。含有酸素の少ない場合

は、層状組織によって比較的延性な破面がみられ、含有酸素の多い場合は Photo. 5 の断面写真にみられる緻密な層状組織にそって薄く細長い破面を示している。従って、脈石成分により圧延方向に層状の組織を有する場合、板内に発生した亀裂は層状組織にそって伝播したものと思われ、引張りによる破断が層状の組織による影響を受けていることがわかる。これらの結果、焼結鉄圧延焼なまし板中の酸素の含有量の増加に伴い、降伏応力と引張り強さが増大し、伸び率は減少する傾向がみら

れるが、残留している全酸素量が同じでも加熱処理温度の違いにより残留酸化物の存在状態ならびに再結晶粒子の成長状態が変化し、これらが機械的性質に大きな影響をおよぼしていることが明らかになった。

3・3・3 噴霧鉄粉に混合した場合

前述のカルボニル鉄粉は、高純度かつ微細な粒径であり、焼結性に優れているので還元鉄粉の混合用母材として、その実用性を明らかにできた。一方企業ベースで大量生産の可能な噴霧鉄粉を母材にした場合、脈石含有の還元鉄粉の利用に関する可能性について検討することは重要と思われる。

ここでは噴霧鉄粉に還元鉄粉を混合した場合の圧延板ならびにこれらを積層させて850℃と1000℃で焼結したものについての引張り試験強度を測定した。これらの試験結果と酸素含有量との相関をFig.8に示す。図から、焼結温度の違いが酸素

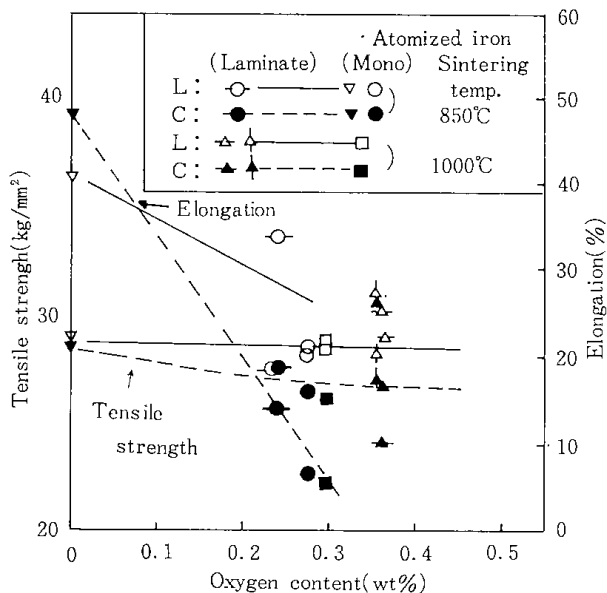


Fig. 8 Effect of oxygen content on tensile strength and elongation of laminated atomized iron sheet or the mono-layer sheet containing reduced iron.

含有量に殆ど影響無く、また酸素含有量の差が引張り温度を上げる作用を示していないのがわかる一方、伸びについては酸素量の増加で減少を示している。これは噴霧鉄粉の粒径が比較的大きいため、脈石分の分散が充分になされなかったものと思われる。

3・4 脈石分の微細化による強度への効果

3・4・1 焼結鉄圧延板の酸素含有量による硬さへの影響

圧粉体を焼結後、圧延と焼なましを繰り返す過

程で圧延板が加工により硬化され、圧下率を上げることにより亀裂を生じるが、加熱温度の高い場合のもの(900℃で焼結, 焼なまし)は、低い場合のもの(850℃で焼結, 700℃で焼なまし)に比べて亀裂を生じる圧下率が高い。このことから圧延時に含有酸化物が加工による硬化におよぼす影響と、硬化による酸化物の存在状態への影響が考えられるので、還元鉄粉含有の焼結鉄圧延板の硬さ測定を行った。その結果をFig.9に示す。全圧下率90

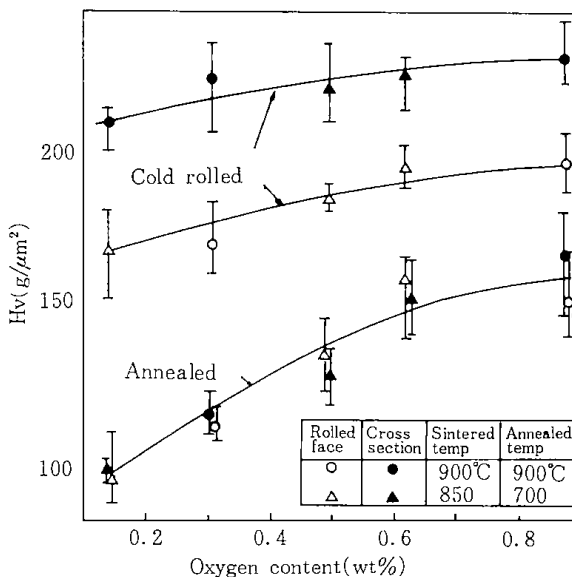


Fig. 9 Effect of oxygen content on hardness of sintered iron sheets containing reduced iron powder.

%のもので焼なまし前および焼なまし後(700℃, 850℃)の圧延面ならびにその断面の硬さの測定値を酸素含有量に対してプロットしたものである。焼なまししたものは圧延面とその断面の測定値に大きな相違はなく、処理温度の違いによる相違も殆どみられない。一方焼なまし前のものは前者に比べて硬く、圧延面よりもその断面の方が大きな値を示している。いずれの場合も酸素含有量が増すに伴い硬さも増加している。なお、還元鉄粉を30wt%混合したものを低い温度で処理した場合、酸素含有量は0.50wt%であるが、高い温度で処理すると0.42wt%に減少しているのが認められた。更にPhoto.9に示すのは900℃で焼結し、焼なましを繰り返した圧延板(0.50wt% O)の圧延面を研磨したものであるが、加熱処理温度の低い場合のPhoto. 3(b-1)に比べて比較的大きな酸化物が圧延方向(左右)にあまり延伸していないのが認められる。従って、加熱処理温度の高いものは所定の厚さまで圧延される過程で還元による酸素の減少、

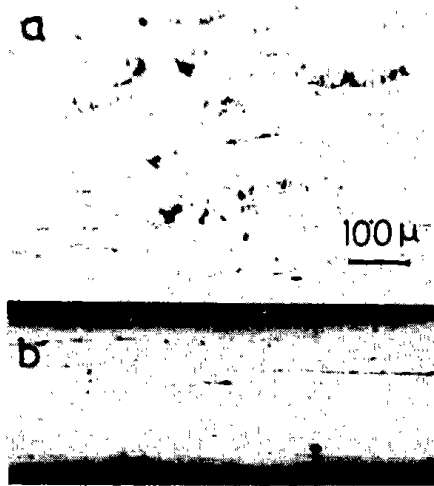


Photo. 9 Oxide dispersed in iron sheet (0.50 wt%O) containing reduced iron powder. (sintered and annealed at 900°C)

- (a) rolled surface.
(b) cross section.

ならびに再結晶粒子の成長により比較的軟化状態が維持されるが、これに比べて加熱処理温度の低いものは圧下率が増すとともに硬い状態で圧延されるため、板材に含まれる酸化物が圧延過程で微細に破壊される機会が多くなり、微小酸化物の分散がそれだけ増加することにより引張り強さへの効果が強くあらわれるものと考えられる。

3・4・2 還元鉄粉を微細化した場合の効果

前述のスエーデンマグネタイト鉱石を還元した鉄粉を用い、これらの粒径が比較的大きい状態(平均粒径約6 μ m)でカルボニル鉄粉に20wt%, 40wt%混合した場合と、この還元鉄粉をできるだけ微細化(平均粒径約1 μ m)したものを同様にして混合(20wt%, 40wt%)して圧縮成形後900°Cで1h水素中で焼結後、圧延と焼鈍を繰り返して板材を仕上げた。これらの引張り試験の結果を酸素含有量との相関でFig.10に示す。なおTable3に示した還元鉄粉100%の場合も示すが、還元鉄粉の粒径が大きい場合、混合量の多いほど伸びは減少するが強度は殆んど変わらない。これはデンポ還元鉄粉の場合に比べて同じ酸素含有量における強度が低い。一方、粒径を微細にした場合、前者に比べて強度と伸びの増加がみられ、還元鉄粉中の脈石分が微細化したことによる効果はみられるが、デンポ還元鉄粉の場合ほどの効果は得られなかった。この結果から、焼結鉄圧延焼なまし板中に含有される脈石成分が微細に分散している場合、機械的性質におよぼす脈石成分の影響は大きいですが、同量の

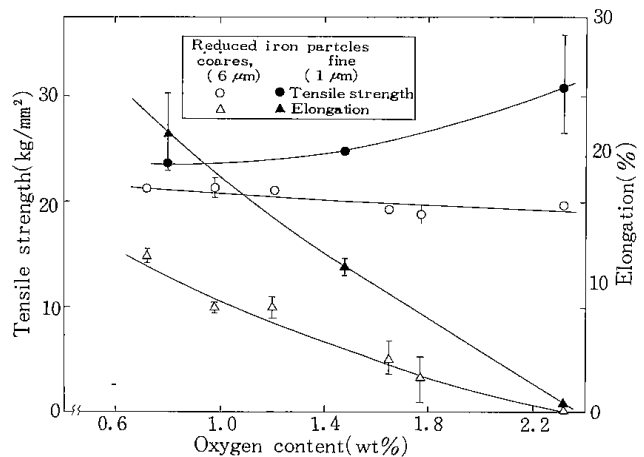


Fig. 10 Effect of oxide particles on tensile strength of sintered iron sheet containing reduced iron from Sweden magnetite.

酸素を含有していてもこれら酸化物の粒径が大きい場合にはその影響の少ないことが確かめられた

3・5 高温引張り強さに及ぼす脈石分の効果

一般に酸化物の分散による効果は高温において期待されるので、前述の様に室温において脈石分の分散による引張り強さへの効果が殆どあらわれない噴霧鉄粉に還元鉄粉を混合した板材について、高温引張り試験における強度への影響を調べた。

はじめに混合用に用いた噴霧鉄粉ならびに比較的用いたカルボニル鉄粉のみの焼結圧延焼なまし板についての各試験温度と引張り強さとの相関をFig.11に示す。図からいずれの場合も温度の上

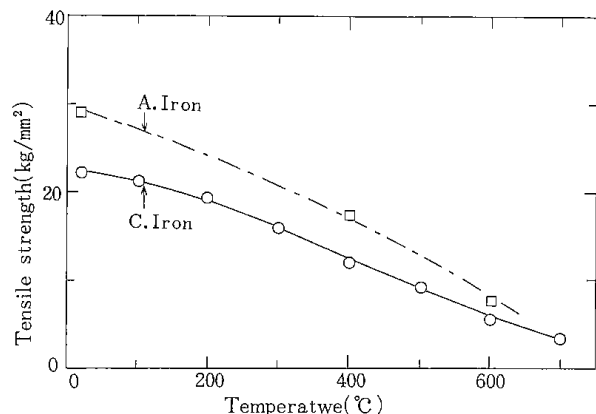


Fig. 11 Results of hot-tensile test of sintered iron sheet. (A: Atomized, C: Carbonyl)

昇に伴い強度は低下するが、カルボニル鉄粉による板材に比べて噴霧鉄粉による板材は平行して僅かに高い値を示している。これはTable1で示したように噴霧鉄粉中に含まれる不純物としてFe-Mn-O系化合物がすでに分散しているため、強度が高くあらわれたものと考えられる。

次に、それぞれの純鉄粉にデンポ還元鉄粉を所定の量混合したものについて、窒素雰囲気中500

℃で行った引張り試験結果を酸素含有量との相関で、Fig. 12に示す。図からいずれの場合も脈石分

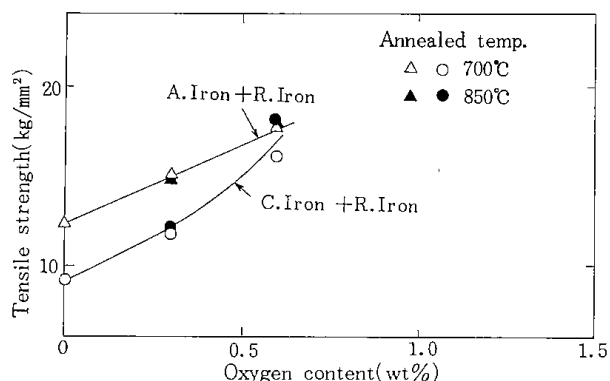


Fig. 12 Hot-tensile strength of sintered iron sheet containing reduced iron at 500°C (A : Atomized, C : Carbonyl)

の増加により強化されているのが認められる。従って脈石分の分散による強度への効果は室温においてあらわれない場合でも、高温で使用する場合は、強化されていることを確認することができた。

4. 結 言

脈石鉱物を含んだ還元鉄粉を粉末冶金用原料として使用する場合の実用的な見通しを得ることを目的とし、得られた還元鉄粉の高温磁選について検討し、更にこれと純鉄粉との混合圧粉体を加工し、得られた焼結鉄圧延焼なまし板における脈石成分の分布と組成、ならびにこれらの機械的性質への影響について検討した。その結果をまとめると次のとおりである。

- (1) 脈石分の多い粉鉄鉱石を還元後、高温のまま脈石分離する場合、磁選部の温度は100℃を越えると分離効率は大幅に低下する。
- (2) 脈石成分を5.0wt% (酸素含有量: 1.8wt%) 含有する還元鉄粉と純鉄粉の混合圧粉体から焼結鉄圧延板を製造する場合、混合量が50wt% (酸素含有量: 約1.0wt%) を越えると板材に

する過程で割れを生じる。

- (3) 焼結鉄圧延焼なまし板中の脈石成分は、圧延面に平行な薄い板状の分布を示し、圧延方向に伸びており、各々の金属酸化物がその中で共存または点在している。
- (4) 脈石成分を含む還元鉄粉を混合したものは、低い温度で焼結し圧延後の焼なましをしたほうが強度増加への影響は大きい。その原因の一つとして圧延加工による酸化物の微細化と分散の促進があげられる。
- (5) これら圧延焼なまし板の引張り後の破面は、脈石成分の少ない場合は塑性変形を伴う延性破壊面であり、脈石成分が多いものは緻密な層状組織の断面にそって亀裂が伝播した破断面となる。
- (6) 含有される脈石分が焼結鉄圧延焼なまし板の引張り強度を上げる効果は、高温において顕著になる。

参考文献

- 1) L.von Bogdondy, H.-J.Engell, 森山昭ら訳: 'The Reduction of Iron Ores', (1975), P.198 [養賢堂]
- 2) 鈴木良和, 矢部勝昌, 西川泰則, 西田恵三: 鉄と鋼, 65(1979)2, P.245
- 3) 内山郁, 渡辺融, 紀本静雄: 'X線マイクロアナライザー', (1973), P.3, P.128 [日刊工業新聞社]
- 4) L.S.Birks: 'Electron Probe Microanalysis', Wiley-Interscience, A Division of John Wiley & Sons, Inc. New York/London/Sydney/Tronto, (1971), P.101
- 5) 大久保益太, 宮下芳雄, 榊井明, 徳永寿己: 鉄と鋼, 56(1970)1, P.86

結 論

研究成果の総合評価とまとめ ならびにその展望

鈴木良和・佐山惣吾・佐藤俊夫

1. 研究成果のまとめ

本報告は粉鉱石の高压流動還元に関する10atm以上の研究内容をはじめ述べたものであり、その成果については粉鉄鉱石をそのまま処理できないシャフト炉方式の欠点を補完するものとして、直接製鉄法のプロセス設計上極めて重要な基礎資料を提供したものである(第1編)。また実用的見地から、粉鉄鉱石より直接還元された鉄粉の加工技術の開発(第2編)も含め、これらの成果については次に述べるとおりである。

はじめに、第1章において常圧流動層装置を用いて各種銘柄の粉鉄鉱石の流動還元特性を調べた。また、還元過程における焼結性を電気抵抗変化から検討し、これらとの関連から高压流動還元実験に用いる鉄鉱石としては、目的とする実験条件(水素圧力： $\sim 40\text{kg/cm}^2$ 、還元温度： $\sim 900^\circ\text{C}$)の範囲で比較的平均的な性質を有し、且つトラブルの少ない鉱種として、デンポ(ゴア産)赤鉄鉱を選定することにした。

次に、第2章では60mm ϕ の回分式高压流動層装置の試作と改造により、本実験条件に充分耐える装置を用意した。還元率の測定法は、試料のサンプリング法から、還元反応で発生する水蒸気の凝縮水量の測定に切り換えて安全性と再現性の良好な方法を採用した。また、装置内の還元反応を追跡するため、本装置にガスクロ装置を接続することにより排ガス中のガス成分(窒素、水素、水蒸気)の濃度変化を連続的に測定することができ、詳細な反応解析が可能となった。

第3章では粉鉄鉱石の高压流動還元実験を行った。60mm ϕ の高压流動層装置を用い、還元温度、水素圧力、水素流量を変えて還元速度を測定した。その結果、還元率80%までは一次反応として解析することが出来、水素流速を一定にして水素圧力が上昇するほど還元速度が増し、還元効率が低下しないことを明らかにした。さらに、流動層における還元反応を Bubbling Bed Model に基

づいて解析をおこない、還元率が70%までは実験結果を理論的に適用できることを示した。

第4章では、前述の流動層では操業し得ない限界ガス流量近くの実験条件での高压還元反応を調べるため、8mm ϕ の流通式小型反応装置を用いて実験を行った。その結果、流動層による実験条件と同じ領域での還元挙動は、両装置間のスケールエフェクトを考慮してほぼ同じ傾向を示した。また、限界ガス流量付近での還元速度に及ぼす水素圧力効果は特に低い圧力範囲で認められ、さらに加圧すると6atmの場合に比較して、その約2倍で頭打ちとなり、それ以上では圧力の影響が少なくなることが確認された。

第5章では単一酸化鉄粒子の還元反応について、反応工学的に検討した。その結果、総括還元速度に及ぼす圧力の影響は、5 \sim 7atm以上で頭打ちとなり還元速度が約2倍で限界に達することが明らかとなった。

第6章では鉄鉱石の還元挙動に及ぼす含有脈石分の影響について調べた。すなわち酸化鉄の還元過程における亀裂発生、ならびに気孔構造の変化について調べ、還元鉄粉の特性に及ぼす異種酸化物の影響についての考察を行った。その結果、圧粉体の場合含有する異種酸化物の粒径の違いで膨張収縮量の差が生じ、焼成体では酸化鉄に固溶した異種酸化物が析出し、そのまわりに歪を生じるために亀裂が起きることを明らかにした。一方、焼成体と圧粉体では還元途中の気孔構造に相違がみられ、前者はコアモデルによる反応の進行が、また後者は均一に反応が進行した。更に還元が終了(100%還元)したときの両者の気孔組織には大差が無く、多孔質な鉄鉱石の場合は圧粉体と同じ傾向を示すことを明らかにした。

次に、流動還元で得られる活性な還元鉄粉は直ちに熱間圧延ならびに焼結し、その結果還元鉄板の比表面積は7.4m 2 /gから5.2m 2 /gへと減少し不活性になるため、この方法が再酸化防止に役立つこ

とを示した(第7章)。

最後に脈石分を含んだ還元鉄粉の材料加工への試みとして、高温磁選により脈石分を分離し、また純鉄粉との混合により脈石分の含有量を調整したのち、粉末冶金法による加工技術について検討した(第8章)。その結果、脈石分が微細に分散されたものについては引張り強度を向上させる効果が特に700℃までの高温において明らかに認められた。また、脈石分の微細化と分散の促進をはかるためには、焼結温度を低くおさえ(約850℃)、圧延後の焼鈍温度も低く(約700℃)した方が有効であることを明らかにした。還元鉄の加工例として、ベース用純鉄粉をカルボニル鉄粉と価格的に有利な噴霧鉄粉にした場合の、両圧延板の機械的性質を比較し、後者についても実用面で充分使用できることを示した。

以上の結果より、脈石成分を含む粉鉄鉱石を水素で還元する場合は、水素圧力を増加させるほど還元速度が速くなることから流動層装置を用いた高圧操業が望ましい。この場合、粉鉄鉱石は多孔質で予備焼成の無いものの方が有利である。また、得られた還元鉄粉は、脈石分の多いものは直接粉末圧延法で再酸化防止処理した後溶融製鉄用原料

として、一方、脈石分を適当量まで分離除去したものの、または純鉄粉に混合して脈石含有量を更に少なく調整(0~2 wt%O)したものは、分散強化を考慮した焼結加工用原料として充分使用できる見通しを得た。

2 本研究成果の総合評価

粉鉄鉱石の高圧流動還元では、空塔速度を一定にした場合ガスの供給量を限界ガス量に到達させることは実操業上困難であるが、限界ガス供給量に近づくまでは水素圧力を上昇させるほど水素利用率を低めること無く還元速度を増大出来ることが、60mmφの流動層装置による還元実験で実証された。これは、ペレットを用いた実験結果から水素圧力の効果が5~7 atm以上で頭打ちとなり、還元速度が約2倍程度で限界に達することと比べ、粉鉄鉱石の高圧流動層による還元操業が有利であることを明らかに示している。

本研究で得られた成果について、従来のシャフト炉法、ならびに常圧流動層法で示される生産性、操業面、成品物性、設備上の問題等¹⁾を比較すると、Table 1に示すような利点が明らかである。

Table 1 シャフト炉法、常圧流動層法と高圧流動層との比較

還元方法	シャフト炉法	常圧流動層法	高圧流動層法
原料	酸化ペレット, 良質塊鉄 (熱間還元性状の問題)	粉鉄(粒度範囲の制約の問題)	粉鉄36~200meshの間では粒径の還元速度に対する影響がほとんど無い
生産性	還元効率: ガス利用率: 40%程度(但し, 5~7atmで反応が頭打ちとなり還元速度は常圧での2倍程度) 生産規模: 50t/m ² day以上 熱効率: 固体・ガス向流系であるから高い。	ガス利用率: 30~10% 36~15 t/m ² day 以上 層内温度均一のため低い。	2atm以上から高圧になるほど有利(40atmで常圧の40倍) 21~3.5t/m ² day (内径60mmφの装置) 左に同じ
操業	温度制御 運転制御性 トラブル 比較的困難 荷下り分布, ガス流れ分布の制御はかなり困難。 1. 棚吊り, スリップ 2. 融着物の生成	比較的容易 粉体を流体的に取り扱えるので比較的良好 1. 流動層のセンター 2. キャリーオーバーによる摩擦・閉塞	左に同じ “ 攪拌羽の回転により焼結の解消
成品	形状性 密度 そのまま電気炉へ使用可能 還元条件による 比較的低い(約2.5~3.0g/cm ³)	粉体のため成型が必要 粉体のままでは悪いが, ホットブリケット成品では良好 ホットブリケットでは高い(約6g/cm ³)	直接粉末圧延で板状に成形可能 再酸化防止良好 3~4g/cm ³ (脈石含有量の調整で焼結板材の加工が可能)
設備	ガス循環系 問題点 流動層法にくらべ小 ガス吹込み方法, 荷下り制御方法	One-pass利用率低いため設備が大きくなる。 ガス整流板構造・装置の摩擦対策 キャリーオーバーの処理法	高圧操業により設備の小型化が可能

3 直接製鉄法の将来展望

現在の高炉操業で消費される燃料費は約470kg/t

と言われており²⁾, 約1500~2000℃の高温を維持しなければならないのに比べて、炭化水素系の還元ガスを約900℃まで加熱して流動層にふき

込みリサイクルシステムをとることは、省エネルギー的見地からは明らかに有利と言えよう。また、現在、高炉操業においては、高炉スラグが300kg/t、転炉スラグが100kg/tの割合いで発生しており、これらスラグの資源化ならびに再利用についての具体的な取り組みが報告されている³⁾。その中で、直接製鉄法で原料の予備処理によりスラグの発生量を100kg/tにおさえることができることも述べられている。さらに本研究の結果では、還元鉄粉中の残留脈石分を製品中に分散することにより、さらにスラグの発生量を減じることが可能となり、これまで廃棄されていた部分が有効利用されることになる。しかしながら、長期に亘ってつちかわれ、完成された高炉操業が急激に新しいものにとって替わられることは無いにしても、直接製鉄法について、はじめはスクラップの代替用としての役割⁴⁾から省エネルギー的かつ省資源的操業が次第に確立されるに伴い、これで補い得る部分については次第に切り換えられることが予想される。また、コンパクトな装置および操業の簡素化の面で小まわりがきくため、熱源の豊富な化学コンビナートの付属部門として、また還元用燃料の供給が可能ならば鉄鉱石の原産地近くに設置される^{4, 5)}ことも容易となる。

ここで、直接製鉄の実用化を目ざして高炉操業とのコンビネーションを考慮すると、次に示すような概念図(Fig. 1)になろう。直接製鉄で得られる還元鉄粉は、そのまま100%の利用は難かしい

が、従来の高炉法で比較的容易に得られる噴霧鉄粉との混合により実用可能なスラグスチール(脈石含有鋼材)を製造することができる。この場合、従来のスクラップ及び特殊な添加元素を含まないスラグスチールからのスクラップは、そのまま溶解することで再び噴霧鉄粉とし、還元鉄粉との混合工程へと容易にリサイクルすることができる。このようにして、還元する鉄鉱石の量を最少限に抑え、エネルギーの消費を節減することもこのシステムのねらいである。

以上の成果をもとに、高圧流動還元法は溶鋳炉法の補助的技術として、予備還元鉄の製造を鉄鉱石ならびに天然ガス又は石油の産地で行うための活用、もしくは発展途上国の小規模製鉄工場での活用が期待されよう^{6, 7)}。

参考文献

- 1) 日本鉄鋼協会：工業技術院委託調査報告書(1974), 144.
- 2) 小邦宏治：‘鉄は錆びているか’日本実業出版社(1979), 130
- 3) スラグの有効利用に関する基礎研究部会：鉄と鋼, 65(1979), 1787
- 4) 日刊工業新聞：(1980.1.21付)
- 5) 岩崎基彌：金属, 45(1975)1, 94.
- 6) K.Price：Iron and Steel International, October (1981), 263.
- 7) 日経産業新聞：(1981, 11, 12付)

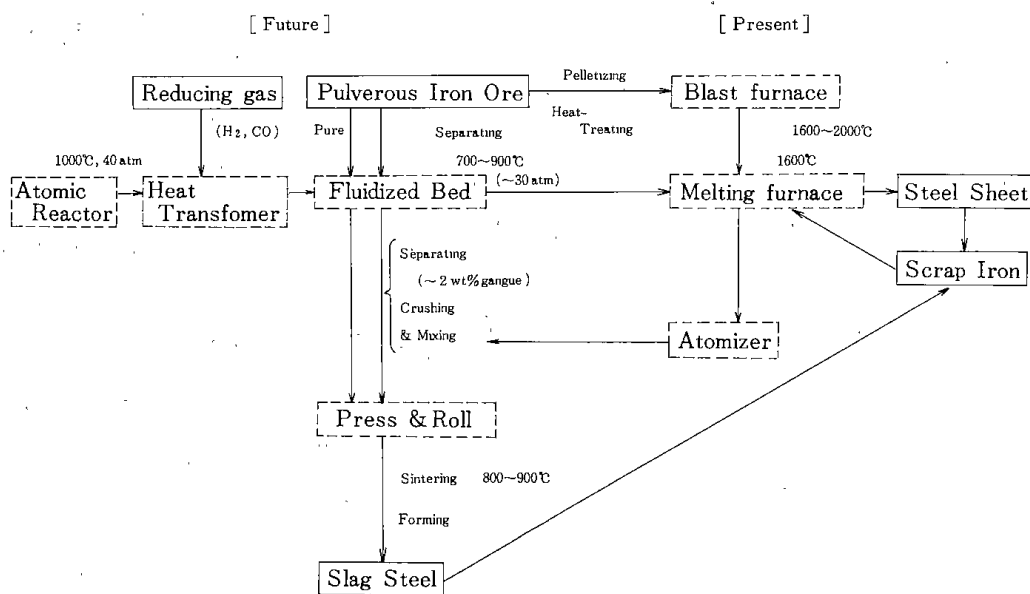


Fig. 1 Diagram of New Steel Making Process.

高圧流動還元に関する研究報告一覧表

口頭発表

発表項目		発表者	講演会名(年・月)
1)	人工ヘマタイト結晶の還元について	佐山・植田・西川	日本鉄鋼協会第90回講演 (昭和50年10月)
2)	合成雲母状 Fe_2O_3 の還元	佐山・植田・西川・ 信岡 ¹⁾ ・阿度 ¹⁾	日本鉄鋼協会第91回(春秋)講 演会(昭和51年4月)
3)	高圧流通式示差熱分析法による粉鉄鉱石の還元試験	佐山・植田・西川・ 上田・横山・石井 ²⁾ 牧野 ²⁾	日本鉄鋼協会第91回(春季)講 演会(昭和51年4月)
4)	鉄粉末粒子の焼結性に関する研究	鈴木	粉体粉末冶金協会春季講演会 (昭和51年5月)
5)	高圧流動還元における H_2 圧力および流量の影響	佐山・植田・西川・ 上田・横山・石井 ²⁾ 牧野 ²⁾	日本鉄業会道支部51年春季講 演会(昭和51年6月)
6)	流通式高圧 D T A 装置を用いた粉赤鉄鉱石の還元実験	西川・植田・佐山・ 上田・横山・牧野 ²⁾	日本鉄鋼協会第93回(春季)講 演会(昭和52年4月)
7)	Application of high pressure DTA flow method for investigation on fluidizing reduction of iron ore	佐山・植田・西川・ 上田・横山・牧野 ²⁾	第5回国際熱測定会議 (昭和52年8月)
8)	酸化鉄単一球の水素還元における非等温, 非等圧現象	佐藤・西川	日本鉄鋼協会秋季大会 (昭和52年10月)
9)	粉鉄鉱石の水素還元過程における割れと焼結について	鈴木・佐山・西川・ 西田 ²⁾	日本金属学会, 日本鉄鋼協会, 北海道支部秋季講演会 (昭和52年11月)
10)	異種酸化物を混合した酸化鉄圧粉体の還元過程における亀裂発生について	鈴木・佐山・西川・ 西田 ²⁾	日本鉄鋼協会第95回講演大会 (昭和53年4月)
11)	微粉鉄鉱石の還元反応	佐山・西川・植田	日本鉄業会北海道支部 (昭和53年6月)
12)	粉鉄鉱石固有の還元挙動について	西川・佐山・植田・ 鈴木	日本鉄鋼協会第96回講演大会 (昭和53年10月)
13)	鉄鉱石の高圧流動還元に関する基礎的研究	佐藤・西川・植田・ 鈴木・佐山・佐藤	日本鉄業会秋季大会(盛岡) (昭和53年10月)
14)	脈石成分を含んだ還元鉄粉の粉末冶金への利用について	鈴木・佐山・西田 ²⁾	日本鉄鋼協会, 日本金属学会, 両道支部合同秋季講演大会 (昭和53年11月)

(76)

	発 表 項 目	発 表 者	講 演 会 名 (年, 月)
15)	脈石含要の流動還元鉄粉を用いた焼結鉄圧延板の機械的性質について	鈴木・佐山・西田 ²⁾	日本鉄鋼協会(昭和54年4月)
16)	粉鉄鉱石の高圧還元挙動について	鈴木・西川・佐山・植田・近藤 ²⁾	日本鉄鋼協会(昭和54年4月)
17)	高圧熱天秤を用いた粉鉄鉱石の還元実験	佐山・鈴木・西川・植田・武田	日本鉄鋼協会(昭和54年4月)
18)	高圧マイクロリアクターによる急速還元実験法	西川・鈴木・植田・佐山・近藤 ²⁾ ・大南 ²⁾	日本鉱業会北海道支部大会(昭和54年6月)
19)	異種酸化物含有ヘマタイト粒子の高圧水素による還元速度について	鈴木・佐山・西田 ²⁾ ・近藤 ²⁾	日本鉄鋼協会, 日本金属学会, 両支部合同秋季講演会(昭和54年10月)
20)	粉鉄鉱石の高圧還元反応における装置拡大効果	佐藤(俊)・鈴木・佐山・植田・西川・佐藤(亨)	日本鉄鋼協会(昭和55年4月)
21)	異種酸化物混合酸化鉄の焼成の有無による水素還元過程の気孔変化	山本・鈴木・小谷川・西田 ²⁾	日本鉄鋼協会(昭和55年11月)
22)	収支抵抗を考慮した粉鉄鉱石の高圧還元速度の解析	西川・鈴木・植田・佐山・近藤 ²⁾ ・桜井 ²⁾	日本鉄鋼協会(昭和55年11月)
23)	並列モデルによる粉鉄鉱石の還元速度解析	西川・鈴木・植田・佐山	日本鉱業会北海道支部(昭和55年11月)

¹⁾ 大坂工業技術試験所²⁾ 北海道大学工学部

誌 上 発 表

	発 表 項 目	発 表 者	掲 載 誌 名 (年, 月)
1)	一酸化炭素加圧下における析出反応について	佐山・植田・横山・上田・石井 ¹⁾	鉄と鋼, 61 (1975) 8, P. 2115 (昭和50年5月)
2)	酸化鉄単結晶の還元試験	佐山・植田・横山	鉄と鋼, 61 (1975) 9, P. 2160 (昭和50年6月)
3)	ヘマタイト単結晶の還元挙動におよぼす添加 Na, K および Ca 化合物の影響	佐山・植田・西川・吉田(雄)	鉄と鋼, 62 (1976) 12, P. 1477 (昭和51年10月)
4)	新製鉄法への基礎研究	佐山	真空理工ジャーナル, Vol. 5 (1976) P. 8 (昭和51年10月)
5)	反応中における多孔質体内部の圧力と温度の測定	佐藤	工業技術, VOL. 17 , No.12

	発 表 項 目	発 表 者	掲 載 誌 名 (年・月)
			(昭和51年12月)
6)	鉄鉱石の流動還元実験における流通式高圧DTA装置の使用条件について	佐山	真空理工ジャーナル (昭和52年6月)
7)	流通式高圧DTA装置の新たな使用法による粉鉄鉱石の流動還元試験	佐山	真空理工ジャーナル (昭和52年8月)
8)	鉄鉱石の高圧流動還元	西川	試験所技術資料(昭和53年3月)
9)	多孔性物質の有効熱伝導度と有効拡散係数について	佐藤	試験所技術資料(昭和53年3月)
10)	割れない球作り	佐藤	工業技術, Vol. 19 No. 3, P. 67(昭和53年3月)
11)	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・植田・佐山・ 上田・横山・牧野 ¹⁾	鉄と鋼, 64 (1978) 1, P. 121 (昭和53年1月)
12)	Reduction test of hematite ore powder by gas flowing high pressure DTA method	S. Sayama, Y. Ueda, Y. Nishikawa, S. Ueda, S. Yokoyama, K. Makino ¹⁾	Trans. ISIJ, 18 (1978), P. 361(昭和53年6月)
13)	脈石成分含有の焼結鉄圧延板の機械的性質	鈴木・佐山・西田 ¹⁾	鉄と鋼, 66 (1980) 3, P. 372 (昭和55年3月)
14)	異種酸化物含有ヘマタイト圧粉体とその焼成体の水素還元過程における膨張と収縮	鈴木・佐山・西田 ¹⁾	鉄と鋼, 66 (1980) 12, P. 1593 (昭和55年12月)
15)	Mechanical properties of sintered iron sheets containing reduced iron powder with gangue	Y. Suzuki, S. Sayama, K. Nishida ¹⁾	Trans. ISIJ, 21 (1981) 1, P. 32(昭和56年1月)
16)	Expansion and contraction during hydrogen reduction of green and pre-heated hematite compacts containing foreign oxides	Y. Suzuki, S. Sayama, K. Nishida ¹⁾	Trans. ISIJ, 21 (1981) 12, P. 870(昭和56年12月)
17)	鉄鉱石の小型高圧流動還元実験装置	西川・佐藤(亨)・植 田・鈴木・佐山・佐 藤(俊)	鉄と鋼, 67 (1981) 10, P. 1713 (昭和56年8月)
18)	鉄鉱石の水素による高圧流動還元	植田・佐藤(亨)・西 川・鈴木・佐山・佐 藤(俊)	鉄と鋼, 67 (1981) 11, P. 1925 (昭和56年9月)
19)	8mm径と60mm径の高圧還元反応装置による粉鉄鉱石の速度パラメータの相関	鈴木・佐山・西川・ 植田・佐藤(亨)・佐 藤(俊)	鉄と鋼, 68 (1982) 8, 掲載予 定 (昭和57年6月)

	発 表 項 目	発 表 者	掲 載 誌 名 (年・月)
20)	Some aspects on porous properties of iron oxide containing foreign oxide reduced by hydrogen	Y. Suzuki, M. Yamamoto T. Kotanigawa K. Nishida ¹⁾	Met. Trans. B, 12B (1981), P. 691. (昭和56年12月)
21)	Apprication of dynamic gas flow type high pressure DTA equipment for investigation of pulverized hematite ore reduction	Y. Ueda, S. Sayama, Y. Nisikawa, S. Ueda, S. Yokoyama, K. Makino ¹⁾	I&EC, Process. 18 (1979), P. 353 (昭和54年4月)
22)	Fibrous iron growth during reduction of Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄ single crystal	S. Sayama, Y. Suzuki, Y. Ueda, S. Yokoyama.	Trans, ISIJ, 19 (1979), P. 521 (昭和54年9月)

1) 北海道大学工学部

謝 辞

本研究を進めるにあたり、御指導と御協力を賜りました東京大学生産技術研究所の大蔵明光助教授、東京工業大学の白井隆名誉教授ならびに資源化学研究所の石田愈助教授、静岡大学工学部の中野義夫助教授、東北大学選鉱製錬研究所の高橋礼二郎氏、山形大学の柳橋哲夫氏、北海道大学工学部の近藤真一教授ならびに西田恵三教授、科学

技術庁金属材料技術研究所製錬部の田中稔部長ならびに尾沢正也室長および大場章室長、また当所第1部の小谷川毅主任研究官、山本光義主任研究官、第2部の矢部勝昌主任研究官、第3部の平間利昌主任研究官、鶴江孝主任研究官の方々に厚くお礼申し上げます。

THE STUDY ON HIGH PRESSURE FLUIDIZED REDUCTION OF IRON ORE

Purpose and Abstract of the Research on High Pressure Fluidized-bed Reduction of Iron Ore

Toshio Satō, Yoshikazu Suzuki, Sōgo Sayama

I. The purpose of the research

The production of iron consumes about 18% of the total energy of Japan. Because of the possible shortage of coking coal in future, the Japanese government has been planning the development of a new process for the production of iron using atomic energy. Pressurized helium gas is used as a transportation medium of heat from the high temperature gas reactor, and its heat will be utilized to produce hot reduction gas for direct reduction of iron ore. Special attention has been given to the production of iron by fluidized bed under high pressure as a new important process of direct reduction. The purpose of this research was to elucidate the reduction mechanism of iron ore under high pressure and to obtain fundamental techniques for high pressure fluidized bed operation. The main subjects are as follows:

(1) Reduction by fluidized bed

High pressure hydrogen gas (max. 36kg/cm²) is used for the reduction of iron ore. The desired reaction temperatures are 500~900°C. The optimum condition for fluidized bed reduction is studied.

(2) Reduction mechanism of a single hematite sphere

This study is to elucidate the interrelationship among three rates; i.e. the rate of chemical reaction, the mass transfer and the heat transfer in the reduction process of a single hematite sphere under high pressure.

(3) The utilization of reduced iron powder

Material properties of the iron powder for powder metallurgical processing and for scrap iron are examined. The production of iron sheet by direct powder rolling is studied.

II. Abstract of the report

This report consists of an introduction, results (eight chapters) and a conclusion. The introduction includes current review on the reduction of pulverized iron ore in a fluidized bed under high pressure at high temperature, the purpose of the present study and the abstract of the present report.

The eight chapters on the experimental results are classified into two parts. One is associated with the reduction of pulverized iron ore under high pressure at high temperature and another with the processing of the produced metallic iron powder to sintered materials.

In the first chapter we deal with the investigation of fluidizing and sintering properties of several kinds of iron ores during reduction to select a suitable iron ore for use in the present research.

Subsequently in chapter 2, we describe the construction and refinement of a fluidized bed reactor for high pressure and high temperature reduction. Moreover, we describe the methods of measuring the reduction rate and analyzing the composition of reaction gases during reduction.

In chapter 3, the characteristics of the reduction rate under high pressure were described as

a function of hydrogen gas pressure, gas flow rate, weight and particle size of the sample iron ore and reduction temperature in a fluidized bed.

The experimental results of high pressure reduction using an 8mm dia. reactor of the gas flow type were shown in chapter 4 in order to compare this with the results of the fluidized bed process; the experiments conducted in the 8mm dia. reactor were to obtain the fundamental kinetics of iron ore reduction at different levels of high pressure and at different rates of a limited gas flow volume.

In chapter 5, we analyzed the reaction rate of iron particles in a fluidized bed during reduction with use of the spherical model of iron oxide under high pressure at high temperature.

In chapter 6, we described the influence of gangue in iron ore on the reduction and the properties of the reduced iron powder.

In chapter 7, reoxidation phenomena of the iron powder immediately after reduction in a fluidized bed was studied and the treatment for prevention of the reoxidation was shown from a viewpoint of the practical use.

We deal with the practical utilization of reduced iron powder containing gangue mineral in chapter 8. In the results we presented the process of making sintered iron sheets from the reduced iron powder.

CHAPTER 1

Reducibility of Several Kinds of Iron Ores in a Fluidized-bed Reactor

Yoshinobu Ueda, Sōgo Sayama,
Yoshikazu Suzuki, Kyōji Satō, Yasunori Nishikawa

In order to select an iron ore for the experiment by means of a fluidized bed method under high pressure, the properties of reduction, sintering and fluidity of several kinds of iron ores during reduction were investigated by use of a fluidized bed reactor (35mmdia.) under 1 atm. On the basis of the results Dempo ore (from Goa) was chosen to be used as a typical example of a hematite ore.

CHAPTER 2

Construction and Improvement of Experimental Apparatus for the High Pressure Fluidized Bed Reduction of Pulverized Iron Ore

Yasunori Nishikawa, Kyōji Sato, Yoshinobu Ueda,
Yoshikazu Suzuki, Sōgo Sayama, Toshio Satō

A batch-type fluidized bed reactor of 60mm inner dia. was constructed and improved for the experiment of reducing pulverized iron ore using high pressure hydrogen gas. The experimental apparatus could be used up to a temperature of 900°C and hydrogen pressure of 36kg/cm². The degree of reduction was determined accurately by measuring the total amount of water generated by the reduction. Furthermore, a gas chromatograph was connected with a fluidized bed reactor, for continuous analyses of the compositions of the reaction gas in the process.

CHAPTER 3

Experimental Results on a High Pressure Fluidized Bed Reactor of 60mm Dia.

Yoshinobu Ueda, Kyōji Satō, Yasunori Nishikawa,
Yoshikazu Suzuki, Sōgo Sayama, Toshio Satō

The reduction of pulverized iron ore was investigated using a batch-type fluidized bed reactor of 60mm inner dia. and high pressure hydrogen gas ($6 \sim 36 \text{ kg/cm}^2$) at a temperature range between 700 and 900°C.

The reduction rate of pulverized iron ore was found to be analyzed by two methods. In the first, the first order reaction method is made at the reduction percentage up to about 80%. The apparent rate constant obtained, K was expressed as the product of A and B , where A was the efficiency parameter and B the molar ratio of reduction gas/min to iron ore. The apparent activation energy obtained from the temperature dependency of K was 11~13 kcal/mol and A was almost independent of hydrogen gas pressure, while K increased linearly with the increase of the pressure. This means that the reduction rate can be increased by elevation of the hydrogen gas pressure without changing the availability of hydrogen.

In the second, the experimental results could be explained well by the bubbling bed model.

The analytical results are summarized as follows:

(1) When the pressure is increased at the constant gas velocity, the reduction rate increases linearly with the pressure, independently of whether the gas supply determines the over-all rate or not.

(2) When the gas velocity is increased at the constant pressure, the increase proportion of the reduction rate decreases with the increase of the gas velocity.

(3) When the pressure is increased at the constant gas flow rate at the standard temperature and pressure, the reduction rate increases exponentially with the pressure, but the increase of the reduction rate saturates as the gas supply approaches the rate determining stage.

Moreover, the gas chromatographic determination of the composition of the gaseous products revealed more detail of the reduction process of the iron ore.

CHAPTER 4

Determination of Reduction Rate of Pulverized Iron Ore with a Small-size Flow Reactor under High Pressure

Sōgo Sayama, Yoshikazu Suzuki, Toshio Satō,
Yasunori Nishikawa, Yoshinobu, Ueda Kyōji Satō

A small-size fixed bed reactor (8mm dia.) was constructed to measure the rapid reaction rate under high pressure ($6 \sim 36 \text{ kg/cm}^2$) at the gas flow rate up to 1.79 mol H_2 /min. The results obtained by this apparatus were compared with those obtained by a fluidized bed described in chapter 3.

It was recognized that rate of the reduction was not ideally determined by the chemical reaction itself, even when hydrogen at the highest flow rate was passed through the present microreactor. Therefore, upper limit of the rate constant k' as the hydrogen pressure approached infinite was estimated by the extrapolation and found to be almost double of k' at 6 atm.

Upper limit of k' as sample weight approached 0 was also obtained by the extrapolation and found to be 10% more than k' at the sample weight of 0.1g.

The reduction rate and efficiency obtained by the use of the small reactor were very similar to those of a fluidized bed, except for the scale effect between both reactors.

CHAPTER 5

Measurement of Pressure and Temperature within Spherical Sample during Reduction Process of Ferric Oxide in Hydrogen Gas at High Pressure

Kyoji Sato, Yasunori Nishikawa

Fe_2O_3 spheres of 3.3cm in diameter were reduced at 900°C under 1~27 atm. in H_2 . A trial was made to measure continuously the pressure difference between the center and the ambient of the sphere during the reduction process. The pressure difference under 1 atm was measured successfully and it was observed that the pressure at the center was 120mm Hg higher than that at the ambient. Under the high pressure, the good result was not obtained in the measurement of the pressure difference because of the irregular pressure vibration inside the reactor.

The temperature within the sphere was measured successfully under the high pressure of up to 27 atm. and it was observed that the temperature at the center of the sphere was less than that at the ambient by 32°C.

Measuring of the pressure difference and the temperature and analyzing the materials in the cross-section of the sphere at definite reaction time, it was confirmed that the reduction of a Fe_2O_3 sphere is multiple stage reaction proceeding with the three reaction interface.

We measured also the weight change of the sphere, and examined the dependency of pressure on the reduction rate. The pressure effect on the reduction rate was seen remarkably until about 5atm., but at over 7 atm. its effect was not remarkable.

CHAPTER 6

The Properties of Iron Ore Containing Gangue Mineral during Reduction

Yoshikazu Suzuki, Sōgo Sayama, Yoshinobu Ueda

The influence of gangue in iron ore on the reduction was investigated by the use of green and indurated hematite compacts containing foreign oxides and different reduction gases.

The results obtained are as follows:

- 1) Hematite compacts containing K_2CO_3 expanded remarkably in the process of the reduction by CO.
- 2) Green compacts were reduced rapidly in a very uniform manner in hydrogen, as the reduction proceeded simultaneously both internally and externally. Similar result was also recognized in the hydrogen reduction of porous and pulverized iron ores.
- 3) The cracking of green compacts containing foreign oxides was probably due to the local stresses in compact matrix resulting from the differences in shrinkage rates among the foreign oxides of different sizes. The cracking of indurated compacts was probably caused by the so-called phase-separated structure.

CHAPTER 7

Prevention of Reoxidation of Reduced Iron Powder by means of Hot-rolling

Yoshikazu Suzuki, Yasunori Nishikawa, Sōgo Sayama

In order to prevent the reoxidation of reduced iron powder in air, an apparatus for processing hot powder iron into sheets in nitrogen atmosphere was constructed. Direct powder-rolling immediately after reduction of pulverized iron ore was carried out and found to be very effective in decreasing pore volume and specific surface area of the product, hence in preventing the reoxidation of reduced iron powder.

CHAPTER 8

Processing of the Reduced Iron Powder Containing Gangue

Yoshikazu Suzuki, Sōgo Sayama, Toshio Satō

In order to estimate the possibilities for the utilization of reduced iron powder produced by a fluidized bed, half the volume of gangue was separated from the iron powder at about 100°C after reduction. The reduced iron powder thus obtained was finely ground and mixed with fine pure iron powder before rolling. On samples with various mixing ratio up to 50% of the total volume, the mechanical properties of the sintered iron sheets were then measured. It was found that the originally spherical gangue oxide changed to be finely elongated and dispersed in the sheet, and the sheet increased up to about double in the mechanical strength.

Conclusion of the Research

Yoshikazu Suzuki, Sōgo Sayama, Toshio Satō

The present report is the first one on the reduction of pulverized iron ore under high pressure over 10 atm by means of a fluidized bed process and make an offer of very important data for the construction of the process in order to supplement the shortcomings of shaft type furnaces, which can not treat the pulverized iron ore. That is, from a systematic assessment of the results described in each chapter, it is elucidated that the reduction operation by use of a high pressure fluidized bed for pulverized iron ore is more profitable than by use of a shaft furnace. In future, the present process would be commercialized to produce pre-reduced iron ore in order to supplement blast furnace process in an area producing resources such as iron ore, natural gas and oil, by a rather small scale steel maker in development countries.

北海道工業開発試験所報告
第 26 号

昭和57年 3月15日 印刷
昭和57年 3月31日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 富士プリント株式会社
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 011 (531) 4 7 1 1

REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO

No. 26 March 1982

*THE STUDY ON HIGH PRESSURE FLUIDIZED REDUCTION
OF IRON ORE*

Contents

Purpose and Abstract of the Research on High Pressure Fluidized-bed Reduction of Iron Ore.	1
Part 1 Reduction of Iron Ore under High Pressure Hydrogen Gas at High Temperature.	3
Chapter 1 Reducibility Several Kinds of Iron Ores in a Fluidized-bed Reactor.	3
Chapter 2 Construction and Improvement of Experimental Apparatus for the High Pressure Fluidized Bed Reduction of Pulverized Iron Ore.	9
Chapter 3 Experimental Results on a High Pressure Fluidized Bed Reactor of 60mm Dia.	17
Chapter 4 Determination of Reduction Rate of Pulverized Iron Ore with a Small-size Flow Reactor under High Pressure.	30
Chapter 5 Measurement of Pressure and Temperature within Spherical Sample during Reduction Process of Ferric Oxide in Hydrogen Gas at High Pressure.	37
Part 2 Properties and Processing of Reduced Iron Powder.	43
Chapter 6 The Properties of Iron Ore Containing Gangue Mineral during Reduction.	43
Chapter 7 Prevention of Reoxidation of Reduced Iron Powder by means of Hot-rolling.	54
Chapter 8 Processing of the Reduced Iron Powder Containing Gangue.	60
Conclusion of the Research.	72

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jō 17 Chōme, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-Ku, Sapporo, Japan