ヘガネス海綿鉄製造法の工業化に関する考察**

山 道 吉 和*

Yoshikazu Yamamichi: Some Remarks on the Plant Layout of Höganas Sponge Iron Process. The data obtained by experiments of small scale are readily explained by the reduction mechanism which was previously reported⁽¹⁾⁽²⁾. The diffusion constant of CO gas through sponge iron layer at 1000°C (Dvs) is 0.62 cm²/sec. Carburization, sulfur elimination and tin removal are also discussed. The conditions used for plant layout are calculated by the method which was obtained in the previous reports⁽¹⁾⁽²⁾.

(Received June 26, 1962)

I. 緒 言

粉末冶金用鉄粉および溶接棒用鉄粉製造を目的として、著者は今までヘガネス海綿鉄製造法を研究してきた。既報⁽¹⁾においてサガー内部で生ずる還元反応は本質的にはCOガス還元であり、その律速段階はCOガスが海綿鉄層を拡散移動する過程であることを報じた。本報においては、この機構の妥当性をさらに小規模筒状炉による還元実験結果を解析することによって立証せんと試みた。

また鉄粉の成分規格に合格させるためには、原料鉱石の化学成分についての吟味が必要となってくる。この点について検討を加えた。最後に工業規模のトンネル・キルン設計の条件を、第1報で得たサガー内温度上昇の図式的解法および第2報で得たサガー内磁鉄鉱層の還元速度式および本報の小規模筒状炉の実験結果から得た拡散係数の数値を組合わせて、計算によって求めた。

II. サガーの伝熱量の検討

著者は前報⁽¹⁾において、ヘガネス海綿鉄製造法の還元は間接還元(B)機構によるものとして、よく実験結果を説明できるということを述べた。ここで著者のいう間接還元(B)機構とはつぎのようなものである。

すなわち、サガー内に充填されたコークスの間隙に存在する微量の酸素が、反応温度に達した時に $2C + O_2 = 2CO$ のガス化反応を生じ、この際生成されるCOガスが磁鉄鉱層に拡散移動して行なつて $1/2Fe_3O_4 + 2CO = 3/2Fe + 2CO_2$ のガス還元を行ない、このCO₂がさらに拡散移動によってコークス層に達してガス化反応をする。 $2CO_2 + 2C = 4CO$ …このような反応を繰返すことによつて、等比級数的にサガー内部のCO濃度が増し、あるCO濃度になつて反応は定常状態に達する。すなわち最初にコークス層中に存在する酸素の多少によつて、誘導期間の短長はあるが、いずれは定常状態に達するのである。この定常状態においては、海綿鉄層をCOガスが拡散移動する過程が律速段階である。

この間接還元(B)機構による場合は、反応式は総括的につぎの直接還元で表わされ、吸熱反応と見なされる。

前報 Fig.1 に示したサガー実験結果では外径 300 mm のシャモット質サガーを使用しているので、熱伝達が還元律速になっている懸念がある。この点についてつぎに検討を加えた。

第2報 Fig.1 の実験結果を見ると、1050°C、1100°C、1150°C の各場合の還元成績はあまり差が認められない。この事実は伝熱量の大小が反応を律速しているものでないことを想像させる。内径 250 mm のサガーに充填した磁鉄鉱層が 12 kg の場合に、96 % 還元率になる場合の反応所要時間は 1100°C で約 15 時間である。この場合の 1000°C における反応所要熱は 7500 kcal となる。したがつてきわめて近似的に考えて、15 時間の反応時間中、一定の割合で反応が進行しているものとするとき 1 時間当りの所要熱量は 500 kcal/hr となる。

次節で述べるごとくに、ヘガネス海綿鉄製造法において反応は 1000°C から生ずる。したがつて炉温 1100°C、サガー内 1000°C の定常状態における伝熱量は第1報 V 節で述べたごとくに 1190 kcal/hr であり、充分な伝熱量があることが判り、逆に定常状態においては、サガー内平均温度が 1050°C であることが予想される。このように伝熱速度については懸念する必要がない。

III. 小規模試験結果の解析

前報で立証した、間接還元(B)機構の妥当性をさらに検討するために、小規模筒状炉で還元実験を行なつて見た。炉は電熱の横型筒状炉であり、外径 50 mm、長さ 300 mm の耐熱鋼管を還元容器とした。この容器の均熱温度帯約 80 mm のところに、円筒状磁鉄鉱柱を入れ、周囲にコークスを充填した。

円筒状磁鉄鉱は薄い紙製円筒に鉱石を充填し、できるだけサガー実験の場合と同じ嵩比重になるようにした。この円筒状磁鉄鉱柱の外径をそれぞれ、1.8 cm、3.0 cm、4.2 cm として、1000°C、1050°C で還元を行なつた。外径 300 mm のシャモット質サガーの場合には内外の温度差は多少ある

* 同和鉱業株式会社 尼崎選鉱場 (Dowa Mining Co., Amagasaki Branch, Amagasaki)

** ヘガネス法還元機構に関する考察(第3報)

(1) 山道: 本誌, 26(1962), 703.

(2) 山道: 本誌, 26(1962), 754.

が、この場合は金属管であり、また径も小さいから内外の温度差はあまりない。

Fig.1 に実験結果を示した。横軸は試料の円筒状磁鉄鉱柱の半径 R (cm) を示した。還元温度 1000°C および 1050°C の各場合において、ほぼ 95 % の還元率に達する反応時間を縦軸に示した。還元率は次式により計算する。

$$\text{還元率}(\%) = \frac{\text{金属鉄}(\%)}{\text{全含有鉄}(\%)} \times 100(\%)$$

図よりわかるごとくに、試料円筒の半径 R (cm) と還元所要時間の間には拋物線関係が成立することが予想される。また、 1000°C と 1050°C の実験結果にはほとんど差が認められない。この結果を間接還元 (B) 機構であり、かつ海綿鉄層を通る CO ガスの拡散過程が律速として、定量的に解析して見る。この場合も第 2 報でサガー内の中空円筒状磁石層の還元に適した (IV-4) 式が成立する。

Fig.1 The relation between the time required for 95 % reduction and radius of a cylindrical magnetite layer.

Table 1 Industrial standard of iron powder used for various purpose.

	T.Fe	C (%)	P (%)	S	Cu	Sn	Mn	H ₂	Si
For powder metallurgy	>98 %	<0.15	<0.015	<0.02	<0.02	—	—	—	<0.3
For welding bar	>95 %	<0.1	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.50	<0.15 cc/g	<0.6

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D' \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right\} \quad (\text{IV-4})$$

ここに $X[-]$: 未反応率, $D' = 0.82 \cdot D_{vs}(\Delta C)$, 1000°C にて $(\Delta C) = 9.4 \times 10^{-5}(\text{g}/\text{cm}^3)$, $D_{vs}(\text{cm}^2/\text{sec})$: 拡散係数, $r(\text{m})$: 半径方向距離, $R(\text{cm})$: 円筒状磁石柱外径。ただしこの場合の境界条件は次のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} t=0 \quad \text{にて} \quad X=1 \\ t=\infty \quad \text{にて} \quad X=0 \\ r=R \quad \text{にて} \quad X=0 \\ r=0 \quad \text{にて} \quad 0 < X < 1 \end{array} \right\} \quad (\text{III-1})$$

(III-1) の境界条件の下に、(IV-4) 式を解くと次の解が得られる。

$$\begin{aligned} X(r, t) = & 1.6 J_0 \left(\frac{2.405}{R} r \right) \exp \left[\left(\frac{2.405}{R} \right)^2 D' t \right] \\ & - 1.06 J_0 \left(\frac{5.520}{R} r \right) \exp \left[\left(\frac{5.520}{R} \right)^2 D' t \right] \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

(III-2) 式に $D_{vs} = 0.62(\text{cm}^2/\text{sec})$ なる条件を入れて、 $r=0$ にて $X=0.1$, すなわち円筒中心の還元率が 90 % になる場

合の $R \sim t$ 関係を計算して図示すると、Fig.1 中の実線のようなになる。すなわ実測値と計算値はかなり合致していることがわかる。かくして間接還元 (B) 機構の妥当性はさらに立証された。

IV. 含有成分の挙動

本節においては磁鉄鉱中の含有成分の挙動について論じよう。粉末冶金用鉄粉および溶接棒用鉄粉の規格は Table 1 に示すごとくである。

1. Fe および Si

Table 1 に見るごとくに、粉末冶金用鉄粉の方は Si の少ないことを要求される。また鉄品位も粉末冶金用の方が高いことが要求される。海綿鉄製造法は熔煉を行なわないゆえに、原料磁鉄鉱の品位によつて製品中の Si % および Fe % は決定されてしまう。それゆえに高品位の磁鉄鉱を原料とする必要がある。一般に溶接棒用鉄粉製造のための原料磁鉄鉱の Fe は 70 % 以上を必要とする。また粉末冶金用鉄粉製造のためには、原料磁鉄鉱の Fe は 71 % 以上を必要とする。著者の実験によれば、鉄粉中の Si % を低下せしめるには、原料磁鉄鉱の脈石成分を磁選して、高品位磁鉄鉱として還元した方が還元後、鉄粉を磁選するよりも効果的であつた。

また、溶接棒用鉄粉として使用する場合には、海綿鉄ケーキを粉砕しただけでよいが、粉末冶金用鉄粉として使用する場合には H_2 処理を必要とする。一般的にヘガネス海

綿鉄製造法の還元率は 96~97 % 程度である。これ以上還元率を上げるには長時間を要し、また長時間還元すると外部より滲炭が進行してくる懸念があり、またコークス消費量も大となるので、経済的な点から望ましくない。したがつて海綿鉄ケーキを粉砕した鉄粉を H_2 処理することにより、含有酸素が除去され、若干 Fe 品位が向上する。また H_2 処理することにより鉄粉の色が白くなってくる。

2. Mn

原鉱中に存在するマンガン化合物は全部製品中に含まれる。したがつて硅石と同じように原料磁鉄鉱の磁選によつて除去しなければならない。

3. Cu

原料磁鉄鉱に含まれる Cu は、全く製品鉄粉に残る。

4. C

滲炭反応は磁鉄鉱の還元が終つて金属鉄になると同時に進行し始めるのだが、遅い反応であつて長時間を要する。サガー実験で $1050^{\circ}\text{C} \sim 1150^{\circ}\text{C}$ の還元条件では 96 % の還元

率の時には、海綿鉄中の C(%) は 0.06(%) 以下であつた。しかし高温になるとこの滲炭反応は早くなる。1250°C でサガー実験を行ない、加熱時間 15 時間で還元を行なつてみた。できた海綿鉄は表面に緻密な滲炭・焼結層ができており、その内部には未還元部が残っており、1050°~1150°C の還元温度の場合よりかえつて還元の進行が遅かつた。またこの場合は表面の焼結層のために粉碎が困難であつた。鉄粉製造のための実用的な温度範囲は 1050~1200°C である。

Fig. 2 に示したのは、Johanson と Von Seth による Fe-CO 系の平衡関係である。この図よりわかるごとくに

Fig. 2 Equilibrium between Fe and CO.
(Johanson and Von Seth)

つぎの滲炭の平衡があり、低温でも滲炭の生ずる懸念があ

る。サガー実験で種々冷却曲線を変えたり、あるいは 600°~900°C の各温度に還元終了後長時間維持して見たが、C % の差異は認められなかつた。この意味からトンネル・キルンの加熱・冷却曲線の決定は運転上の特性あるいはサガーの耐スポーリングの点から決めればよい。

10 % の石灰石粉を混合することによつて、製品海綿鉄中の S % が高くなるのを防ぐことができる。還元率 96~97 % の時に、原料磁鉄鉱中の S (%) が海綿鉄中でどの程度になるか実験的に求められた。すなわち原鉱 S=0.1 % のときに、鉄粉中 S=0.01 % ; 原鉱中 S=0.2 % のときに鉄粉中 S=0.02 % ; 原鉱中 S=0.5 % の時に製品中 S % =0.1 % になる。かくして鉄粉規格を満足するためには、原料磁鉄鉱の S=0.2 % 以下の必要がある。

鉱物学的に原料中の硫黄は FeS として存在している。いかなる脱硫機構で反応が生ずるかを熱力学的に検討してみよう。Table 2 に示したのは予想される脱硫反応とその遊離エネルギー変化である⁽³⁾。最右欄には 1300°K における気相成分の分圧平衡を示した。すなわち気相中の CO-CO₂ は Boudouard 反応の平衡が成立しているとして、求めた P_{SO₂} などの 1300°K における値である。この P_{SO₂} などを比較してみると、(5-1) の COS 生成反応の P_{COS} が最も大であるので、COS の生成による脱硫機構が最も可能性が大きい。COS はこの温度において不安定であつて分解するが、この際気状硫黄が生ずるので揮散の可能性がある。また分解しないでコークス層に移動した COS は 5-(3) 式により CaS として固定されるものと考えられる。

6. Sn および Sb

粉末冶金用鉄粉には Sn の規格がないが、溶接棒用鉄粉には Sn が 0.02 % 以下であることが要求される。特殊鋼用原料として海綿鉄を使用する場合も Sn の含有が嫌われる。

著者はヘガネス法での Sn の挙動について多少の検討を試みた。すなわち山宝鉱山産出磁鉄鉱もまた高品位であるが、0.1~0.2 % の Sn を有し、磁選法、浮選法、抽出法によつても除去できない。最も望ましいことは還元中に Sn 揮散することである。

金属 Sn は mp 232°C, bpp 2270°C であり、低温における蒸気圧は低いので揮発しにくい。しかし 1200°C 以上ではすでに相当揮発性であるといわれている⁽⁴⁾。Durrer

⁽⁵⁾ によれば Sn は Fe よりも酸化しにくいので、製錬にお

Table 2 Free-energy change of various desulfurizing reaction.

No.	Reaction formula	ΔF			P _{SO₂} at 1300°K
		1000°K	1300°K	1600°K	
1	FeS + 2 FeO = 3 Fe + SO ₂	+ 49.65 kcal	+ 41.95 kcal	+ 35.11 kcal	P _{SO₂} = 6.3 × 10 ⁻¹⁵
2	FeS + Fe ₃ O ₄ + 2 CO = 4 Fe + SO ₂ + 2 CO ₂	+ 50.11	+ 42.67	+ 36.00	P _{SO₂} = 7.25 × 10 ⁻⁵
3	FeS + 2 CO ₂ = Fe + 2 CO + SO ₂	+ 47.89	+ 37.03	+ 27.11	P _{SO₂} = 5.5 × 10 ⁻¹⁰
4	2 FeS + CO ₂ = 2 FeO + CS ₂	+ 41.69	+ 43.27	+ 46.30	P _{CS₂} = 6.9 × 10 ⁻⁶
5-(1)	FeS + CO = Fe + COS	+ 19.54	+ 21.50	+ 24.14	P _{COS} = 2.5 × 10 ⁻⁴
5-(2)	COS = CO + S(g)	+ 3.96	- 1.84	- 7.13	
5-(3)	CaO + COS = CaS + CO ₂	- 21.51	- 20.98	- 20.43	

5. S

本実験に使用した還元剤は製鉄用コークスであり、一般的な成分として固定炭素 85 %, S=0.5~0.6 %, 揮発分 2 % 程度のものである。粒度は 14 メッシュ以下を使用した

が 8 メッシュ以下程度でもかまわない。このコークスに

いて除去されず、鉄鉱石が認め得る程度に Sn を含むこと

(3) Elliot & Gleiser: *Thermochemistry for Steel-making*, 1 (1960).

(4) 千谷: 無機化学。

(5) R. Durrer: 鉄の製鉄, (1952).

は稀であるが、しかしもし含有する場合には鋼中に入ってしまうという。錫製錬においては、Sn が共存する時は SnO は揮発性であり、かなり煙塵中に飛散するものであり、 800°C でも相当の蒸気圧があるといわれている。これは 1100°C でコークス還元を反射炉中で行なう錫製錬の第一段階に認められる現象である。

$\text{SnO}_2 \rightarrow \text{SnO}$ までの還元反応は比較的容易に生起する。

また SnO_2 の CO による還元反応は 500°C 付近より生起し、Fe と還元しやすさの程度が近く、Fe 還元を伴い Fe-Sn 合金を作りやすい。

Sb は比較的蒸気圧が高く、揮発しやすいし、また Sb_2O_3 自体も気化しやすいといわれている。

以上のように Sn も条件によつては揮散する可能性があり、また Sb も揮散する可能性があるので実験を試みた。

(A) 小規模筒状炉に 12 mm の径円筒状試料を入れて、 700°C で還元すると、原鉱 Sn 0.20 %、Sb 0.07 % のもの 0.01 %、Sb 0.01 % になる。

サガー実験で 1100°C 、17 時間では Sn 0.07 %、Sb 0.06 % である。 1150°C で 17 hr の場合も Sn 0.06 % である。 1000°C で 24 時間の場合には Sn 0.08 % であつた。原鉱 Sn 0.10 % の場合に 1100°C で 17 時間では Sn 0.04 % である。

(C) コークス層中に晒粉 3 %、あるいは塩化石灰 3 % を混合したり、あるいは多少 FeS を混じて S 0.4 % の原鉱としてみるなど試みたが、顕著な脱錫効果がなかつた。

以上のごとく、Sn は約 60 % が本法で揮散する。溶接棒用鉄粉の原料磁鉄鉱は Sn 0.05 % 以下の必要がある。

7. P

海綿鉄中の燐含有量は原料磁鉄鉱の燐含有量によつて決定される。熔煉を行なう還元法では、原鉱中に P が含まれない場合でも、コークス中の P が入ってしまう。本法によれば低燐の原鉱から低燐の海綿鉄を作ることができる。

V. 工業装置反応条件の推定

いままでに得られた結果を基礎として、ここでは大型トンネル・キルンの設計条件の算出を試みた。工業装置の場合には大きなサガーを使つた方が取扱い上有利である。米国ヘガネス工場で径 18 in の炭化硅素サガーを使用している。炭化硅素の熱伝導率は鉄と同じ程度であり、シャモットの十数倍である。著者も工業化に際しては炭化硅素質サガーを使用したいが、本邦では炭化硅素の値段が高いので、全面的な採用は経済面から制約される。そこでシャモット質の採用はいかかかと考えて、この研究に着手している。シャモット質では熱伝達の点から外径 370 mm が限界と思う。以下にサガー径 370 mm の場合の温度状態、反応所要時間、および加熱所要時間について検討して見よう。

外径 370 mm、内径 320 mm、高さ 1100 mm のシャモット質サガーに磁鉄鉱を厚さ 50 mm の中空円筒状に充填す

る。この中空円筒の外径は 240 mm、内径は 140 mm である。磁鉄鉱層の還元所要時間を求めるには、第 2 報 (IV-9) 式を用いる。この式で $R_1=0.07 \text{ m}$ 、 $R_2=0.12 \text{ m}$ とする。 $J_0(aR_2)Y_0(aR_1)$ と $J_0(aR_1)Y_0(aR_2)$ との交点から $a_1R_1=4.7\cdots$ などが求まる。いま問題にしているのは X が小さい場合なので近似的に初項だけを取る。

$$X(r, t) = 0.31 \left\{ \frac{J_0(67.2r)}{0.2693} - \frac{Y_0(67.2r)}{0.2494} \right\} e^{-(67.2)^2 D_0 t} \quad (\text{V-1})$$

本報 III で求めた $D_0=0.62 (\text{cm}^2/\text{sec})$ を用いる。計算によれば $r=0.095 (\text{m})$ のところが 90 % 還元率になるのは 21.7 時間である。95 % 還元率になる時間は 30.6 時間である。ヘガネス還元法では平均還元率 96~97 % であるので、24 時間程度の還元時間でよいであろう。つぎにサガー内の熱伝導は第 1 報 III で得た異種壁円筒の作図解法を用いて Fig. 3 のとき結果を得る。図に見るごとくに伝熱抵抗はもつぱらシャモット壁にある。この図を用いて第 1 報 IV に

Fig. 3 Temperature rising state in the sagger of 0.185 m in radius.

Fig. 4 Inside temperature calculated for the sagger.

述べるような手法で炉温変化に応じたサガー内平均温度の上昇状態を知ることができる。計算結果では炉温 1100°C に達してその温度に維持しておくと、約 3 時間後にサガー内平均温度が 1000°C になつて反応が開始することになる。

したがって必要加熱時間は $24+3=27$ 時間ということになる。同様な手法により、サガー径を大きくしたり、あるいは磁鉄鉱層の厚さを変えた場合とか、炭化硅素質サガーを使用する場合などの加熱時間を求めることができる。

VI. 総 括

ヘガネス海綿鉄製造法の小規模筒状炉試験結果を、間接還元(B)機構として、かつ海綿鉄層を通る CO ガスの拡散速度が律速として解析した結果、よく説明することができる。

た。そして拡散定数 $D_{Fe}=0.62$ (cm²/sec) を実験的に求めた。つぎに含有成分の挙動について考察を加えた。最後に第1報、第2報および本報で得た結果を総合した。工業規模の設計条件を求める一連の手法を使用して、370 mm 外径のサガーの場合を論じた。

本研究をまとめるにあたり御懇切な御指導を戴いた東北大学金属材料研究所教授竹内 栄博士 および 今井勇之進博士ならびに同所員渡辺 治博士に厚く御礼申し上げます。

また発表を許可して戴いた同和鉱業尼崎選鉱場々長馬場 一郎氏に感謝いたします。