鐵 と 鋼 第十八年 第九 號

昭和七年九月二十五日發行

論 說

一酸化炭素、炭酸瓦斯及窒素混合瓦斯に 由る鐵鑛石還元實驗

(日本鐵鋼協會 第8回講演大會講演)

石 部 功
平 野 昇

THE REDUCING VELOCITIES OF AN IRON ORE BY THE VARIOUS GAS MIXTURES OF CO, CO₂ AND N₂

By Isao Ishibe and Noboru Hirano.

SYNOPSIS.— The reducing velocities of the Johore hematite ore were tested by the various gas mixtures of CO, CO₂ and N₂. The reducing gas, in which the sum of the partial pressures of CO and CO₂ was kept at 0.4 or 0.6 atm. press., and the ratios of CO₂/CO were varied from zero to 2.5, was passed through the sample in the rate of 100 c. per min. The temperature of the experiments were 700, 800, 900 and 1,000°C. The CO₂ in the exhausted gas passed through the sample was analysed every ten minutes, and thus the amount of oxygen from the iron ore was calculated from the difference between the volume of CO₂ contained in the exhausted gas and the same in the reducing gas.

From the results of the above experiments we concluded as follows:—

(1) The more the ratio of CO₂ to CO in the reducing gas increases, the more the reducing velocity of the ore decreases, and at the lower temperature, a small variation of that ratio effects more greatly on the reducing velocity than at the higher temperature. In general, when the value of CO₂/CO in the reducing gas approaches the value of CO₂/CO at the equilibrium condition of the reaction $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$, the reducing velocities become very slow.

(2) Being referred our experimental results to the reports of W. A. Schlesinger, who had measured the temperatures and the ratios of CO₂ to CO in the furnace gases at the various heights in an iron blast furnace, the reducing velocities of an iron ore in the various heights of the stack of the aforesaid blast furnace were surveyed. Taking the temperatures, the partial pressures of CO+CO₂ and the ratios of CO₂ to CO equal to those measured by W. A. Schlesinger, we find from our experimental curves that the time taken for the reduction of the Johore ore at 700°C is about 33 times of that at 1000°C in our experiment in which we passed 100cc. of the reducing gas per min. through 1 g. of the sample of 1 mm. size.

第1章 緒 論

銻鍍爐に装入せられた鐵鍍石は爐内を下降する途中に於て CO に由て間接還元を受けるが爐の部分により還元瓦斯の溫度組成及壓力が異なるので鐵鍍石の還元速度は一樣でない。即ち爐の上部は下方に比して溫度低く、 CO の濃度小、 CO_2 の濃度大で、 $CO+CO_2$ の分壓も低いから下方の高温部に比して鍍石の還元速度は小であつて、鍍石が下降するに従ひ其還元速度は増大する。(銻鍍爐に於ける瓦斯中の CO と CO_2 との分壓の和は爐又は操業の種類に由て異なるが絶対風壓 1.4 乃至 1.7 氣壓位の普通の爐では此和が爐口附近で大約 0.4 氣壓、シャフトの下部 (約 $1,000^{\circ}C$) で 0.5 乃至 0.6 氣壓位である。)

本實驗は此還元速度の變化の傾向を明かにする爲に行つたものである。即ち CO と CO_2 との組成及壓力を種々に變化し、夫等と N_2 との混合瓦斯を還元剤として同一條件の下に色々の溫度で鐵鍍石を還元し其還元速度の變化を研究したものである。著者の一人は曾て本誌に於て種々の鐵鍍石の間接還元の難易に關する研究¹⁾を報告したが、本研究は該實驗裝置に由て行つたものである。即ち前實驗に於ては現今本邦の各工場で使用せられて居る各種鐵鍍石に就き、其還元の難易を研究したものであるが、本實驗に於ては一種の鍍石に就いて該鍍石の銻鍍爐内に於ける還元速度が溫度並に還元瓦斯の差異に由る變化を研究したものである。本實驗に於ては試料として上坡赤鐵鍍を用ゐたが他の赤鐵鍍又は磁鐵鍍を用ゐた場合には本實驗の結果とは多少異なる結果が得られるかも知れない。實驗溫度は 700, 800, 900 及 $1,000^{\circ}C$

の四つに就いて行つた。

第2章 實驗結果

第1節 實驗の方法 實驗に使用した鍍石は上坡赤鐵鍍で 14 乃至 20 目節に碎き (徑約 1mm) 其 1g を一回の試料とした。試料の分析は第1表に示す如くである。

第1表 上坡赤鐵鍍分析表

Total Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂
64.52	0.26	91.96	0.31	1.76
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P	C.W.
0.45	0.42	1.27	0.135	2.71

試料はグーチ坩堝に入れ還元瓦斯を下方から鍍石間を通過せしめ瓦斯と鍍石との接觸をよくした。還元瓦斯は pitot tube に由て毎分 100 cc ($0^{\circ}C$, 1 氣壓) を通した。鍍石間を通過して出て來た瓦斯は 10 分毎に之れを採取して其中に含まれる CO_2 を定量し、鍍石の還元の進行狀態を測定した。¹⁾還元に用ゐた瓦斯は次の如くして造つた。即ち CO は蟻酸を濃硫酸で脱水して造り、又 CO_2 は大理石と鹽酸とから發生せしめた。 N_2 は空氣中の酸素を除去して得た。²⁾かくして得た各種の瓦斯を一定の割合に混合して瓦斯槽中に貯へ實驗に用ゐた。瓦斯貯槽中では水と瓦斯とが直接接觸して居るから CO_2 が水に吸収せらるゝのを防ぐ爲、水面上約 2 cm の厚さに流動パラフィン

¹⁾ 實驗裝置及方法の詳細に就いては前掲文獻參照。

²⁾ 此方法は先づ CO_2 を除去した空氣を濃安母尼亞水中を通して NH_3 を飽和させ次に熱した銅網間を通して次の反應を起さしめる。

此際生じた水は水コンデンサーに由て其大部分を除き次に $CuCl_2$ 間を通して残りの水分を除き再び熱したる銅網間を通して前記の反應を繰返して起さしめ、次に濃硫酸中を通して分解しない NH_3 を除く。最後に熱したる CuO 上を通して H_2 を全部水に變じて目的の N_2 を得るのである。

¹⁾ 大石、石部、鐵と鋼、昭和 6 年 4 月

を浮かした。然し流動パラフィンも亦 CO_2 を吸収するが或一定時間後は殆ど吸収せない。故に實驗に用ゐた還元瓦斯は實驗の前日に所定の割合以上に CO_2 を混合し一夜放置した後に實驗に用ゐた。かくすることによつて所定の割合の還元瓦斯を造ることが出来た。實驗の初め及び終りには常に瓦斯貯槽中の CO_2 を定量したが其%には變化がなかつた。

第2節 各種還元瓦斯に由る還元曲線 還元瓦斯は之を二つの系に分ち、一は CO 及 CO_2 の分壓の和を 0.4 氣壓(實驗 I)に、他は其和を 0.6 氣壓(實驗 II)とした。而して兩系共 CO 及 CO_2 の%を變化して CO_2/CO の値の異なる各種の瓦斯に由て鑛石を還元した。第1-1 圖乃至第 1-32 圖は未等の還元瓦斯に由る還元曲線である。

同圖は縦軸に $CO_2\%$ を、横軸に時間を探つたもので CO_2 の値は最初から還元瓦斯中に含まれて居た CO_2 の%を差引いて描いたものである。各曲線に就いて見るに最初は $CO_2\%$ は急激に減少し實驗開始後 10 乃至 20 分位に至つて稍水平に近づき次第に下降して終に零となる。即ち鑛石内の酸化鐵の酸化度の高い時は急激に還元が行はれる爲 $CO_2\%$ は高く次第に還元せられて酸化鐵の酸化度が低くなると還元速度は遅くなつて CO_2 の%は低くなる。700°C に於ては還元進行に伴ひ $CO_2\%$ は下降して来るが、或程度迄還元が進むとそれ以上 $CO_2\%$ は減少せず却つて増加して来る傾向がある。之れは

なる反應に由て CO_2 が發生する爲である。此反應の平衡狀態に於ける CO_2/CO の値は溫度又は $CO + CO_2$ の分壓に由て變化する。前記平衡の成

立する溫度と $CO + CO_2$ の分壓及び CO_2/CO の値との關係を求むると第2表の如くなる。

第2表 $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ の平衡に於ける CO_2/CO

$CO + CO_2$ の分壓 (氣壓)	1,000°C	900°C	800°C	700°C
0.4	0.003	0.015	0.047	0.366
0.6	0.004	0.022	0.069	0.500
1.0	0.007	0.036	0.111	0.724

注意 此等の値は Boudouard のデータより計算。

或溫度に於て鐵石を還元するに當り還元瓦斯中の CO_2/CO が平衡に於ける値よりも大なる時は前記の反應は起らず小なる時にのみ起ることになる。前表に示す如く一般に溫度の低い程此反應の起り始むる瓦斯の CO_2/CO の値が大となる。即ち低溫度では CO_2 が相當にある瓦斯でも前記の分解に由り炭素を成生する。又酸化鐵の酸化度にも大いて關係し夫れが或程度迄還元せられると前記反應の觸媒(Catalyser)となる。故に還元實驗に於て酸化鐵が如何なる程度迄還元を受けた時に、前記反應に由て幾何量の CO_2 が發生したかを知るのは困難であるが、還元實驗終了後試料に析出した炭素を定量すれば CO が分解して發生した CO_2 の大體の量を知ることが出来る(鑛石通過後の瓦斯に伴出される極めて少量の炭素があらう。)實測の結果は第3表に示す如くである。

第3表 試料表面に析出せる炭素定量結果

	I	II	III	IV
試還元溫度	700°C	700°C	700°C	700°C
還元瓦斯組成	$CO 40\%$ $N_2 60\%$	$CO 40\%$ $N_2 60\%$	$CO 60\%$ $N_2 40\%$	$CO 60\%$ $N_2 40\%$
還元時間	5' 5"	2' 30"	4' 35"	2' 25"
析出炭素重量	0.0030g	0.0014g	0.0037g	0.0019g
同上を CO_2 に換算(A)	5.56cc	2.53cc	6.81cc	3.54cc
還元實驗中發生せる CO_2 全量(B)	318cc	285cc	327cc	284cc
A/B×100	1.7%	0.9%	2.1%	1.2%

同表に於て見る如く $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる反應に由て發生した CO_2 の量は、夫れと鑛石の還元に由て發生した CO_2 の量との和の 1 乃至 2%

に過ぎない。然し此反應に由て析出する炭素は試料表面上のみならず磁製管の内壁にも、極く少量認められるから析出全炭素量を前記の大約2倍と見ても還元時間の計算には大した誤差とはならない。本實驗時間の範囲内ではCOの分解に由る炭素の析出は、此反應の最も起り易かる可き700°Cに於ても前述の如く少量であるから其以上の温度では此反應を全然無視して差支へない。

第3節 各種還元瓦斯に由る還元時間の比較

前掲實驗曲線から各種還元瓦斯に就いて原鑛がFe₂O₃, FeO, Fe·3FeO (便宜上FeO中の酸

素が25%だけ還元除去された状態を表はす) 及Fe·FeO(FeO中の酸素が50%だけ還元除去され

第2圖 FeO-Fe·FeOの還元時間比較圖

た状態を表はす)等の各還元點迄還元するに要する時間を算出すれば第4表及第5表の如くなる。

第4表 實驗 I ($CO+CO_2$ の分壓 0.4 氣壓)

溫度 °C	還元瓦斯の組成				還 元 時 間 (分)					
	CO_2 %	CO %	N_2 %	CO_2 CO	原 礦 Fe_3O_4	Fe_3O_4	FeO	$Fe \cdot 3FeO$	$Fe \cdot FeO$	原 礦 $Fe \cdot FeO$
1,000	0	40.0	60.0	0	3.3	8.8	10.1	22.9	35.0	
"	1.1	39.0	59.9	0.03	3.4	9.0	10.7	24.6	37.0	
"	3.3	36.9	59.8	0.09	3.6	9.9	15.1	34.4	47.9	
"	5.0	35.0	60.0	0.14	3.8	11.2	23.8	53.3	68.3	
"	7.1	33.0	59.9	0.22	3.6	22.4	37.9	94.0	120.0	
900	0	40.0	60.0	0	3.1	9.2	14.8	41.2	52.8	
"	1.1	39.0	59.9	0.03	4.8	16.7	29.1	68.6	90.1	
"	3.1	37.0	59.9	0.08	4.8	17.4	35.4	87.8	110.4	
"	5.4	34.8	59.8	0.16	5.0	17.6	45.0	128.3	150.9	
"	6.9	33.0	60.1	0.21	5.1	19.3	60.6	165.1	189.5	
800	0	40.0	60.0	0	5.4	9.6	16.8	47.0	60.0	
"	3.2	36.9	59.9	0.09	5.0	22.3	46.4	124.6	151.9	
"	6.9	33.0	60.1	0.21	5.3	29.7	78.6	213.5	248.5	
700	0	40.0	60.0	0	5.0	23.0	32.5	80.2	108.2	
"	1.1	39.0	59.9	0.03	5.2	28.0	145.1	—	—	
"	3.0	37.0	60.0	0.08	6.0	36.1	180.9	—	—	

第5表 實驗 II ($CO+CO_2$ の分壓 0.6 氣壓)

溫度 °C	還元瓦斯の組成				還 元 時 間 (分)					
	CO_2 %	CO %	N_2 %	CO_2 CO	原 礦 Fe_3O_4	Fe_3O_4	FeO	$Fe \cdot 3FeO$	$Fe \cdot FeO$	原 礦 $Fe \cdot FeO$
1,000	0	60.0	40.0	0	2.7	6.8	6.5	17.5	28.0	
"	0.8	59.1	40.1	0.01	2.7	7.2	7.3	20.3	30.2	
"	5.8	54.1	40.1	0.11	3.1	8.3	10.6	26.2	37.6	
"	9.0	51.0	40.0	0.18	3.3	9.4	17.4	42.3	55.0	
"	12.1	48.0	39.9	0.25	3.3	10.5	41.2	114.8	128.6	
900	0	60.0	40.0	0	3.3	8.9	13.2	36.1	48.3	
"	1.5	58.7	39.8	0.03	3.6	10.1	18.9	48.3	61.0	
"	3.0	57.0	40.0	0.05	3.6	10.2	19.9	52.8	66.6	
"	4.8	55.1	40.1	0.09	3.9	11.1	24.1	64.0	79.0	
"	10.8	49.1	40.1	0.22	4.6	18.5	45.5	117.4	140.5	
800	0	60.0	40.0	0	3.4	9.3	14.9	43.3	56.0	
"	4.6	55.2	40.2	0.08	5.0	20.8	41.8	108.7	134.5	
"	10.3	49.8	39.9	0.21	5.0	24.5	69.8	186.5	216.0	
700	0	60.0	40.0	0	5.0	21.0	30.9	75.0	101.0	
"	2.9	57.1	40.0	0.05	5.0	26.2	107.1	—	—	
"	4.8	55.1	40.1	0.09	5.2	28.1	157.8	—	—	

同表にて見る如く原礦から Fe_3O_4 迄の還元時間は各種還元瓦斯に由て著しい差はないが $Fe \cdot FeO$ 迄の時間は瓦斯の組成に由て非常に異なる。今 FeO から $Fe \cdot FeO$ 迄の還元時間を各種還元瓦斯に就いて圖示すれば第2圖の如くなる。

同圖に於ては縦軸に還元時間を、横軸に還元瓦

斯の CO_2/CO 値を採つた。同圖に見る如く温度の高い程還元時間は短かく、又同温度にても CO

$+CO_2$ の分壓の大きい程該時間は短くなつて居る。又還元瓦斯の CO_2/CO の値が増せば還元時間は長くなるが温度の低い程該比の値の僅かの變化に由て還元時間に非常に長短がある。然し高温度に於ても還元瓦斯の CO_2/CO 値が $FeO+CO \rightleftharpoons Fe+CO$ なる反應の平衡に於ける CO_2/CO の値に近づくに従つて還元時間は急激に増大する。即ち第2圖に於て 1,000°C の還元時間を見るに、 CO_2/CO の値が 0.1 附近迄は著しい差はないが其の値以上になつて 1,000°C に於ける平衡状態の CO_2/CO の値 0.42 に近づくと還元時間は急激に増大する。而して還元瓦斯の CO_2/CO の値を次第に増して或限度以上に達すれば同じ組織の瓦斯に由る還元時間が 1,000°C の方が却つて 900°C よりも長くなるべきである。700°C に於ける還元は

原礦から $Fe \cdot FeO$ になる迄に非常に長時間を要するので、 FeO から $Fe \cdot 3FeO$ 迄の還元時間を以て他の温度と比較した。第3圖に示す如くである。同圖にて見る如く 1,000, 900 及び 800°C の關係は大體第2圖同様であるが、700°C に於ける還元時間は 800°C のそれに比して著しく長い。

第3圖 $FeO-Fe\cdot 3FeO$ の還元時間比較圖

第4節 鎔鑛爐内に於ける還元速度 以上の實驗結果を製鉄鎔鑛爐内の鑛石還元速度推定の参考に應用して見よう。曩に Schlesinger 氏¹⁾は實測によつて鎔鑛爐内の色々の高さに於ける溫度及び其の部分の瓦斯中の CO と CO_2 との割合について報告して居る。實測した爐は一日の出鉄能力 475t のトーマス銑を造る爐で高さ 29m, 銑風の絶對壓力 1,776 氣壓であつた。但同氏は $CO+CO_2$ の爐内瓦斯に對する%を報告して居ない。然し曾て松原博士²⁾が博士の平衡實驗値と Schlesinger 氏の前記實驗結果とを關係せしめ

¹⁾ Stahl und Eisen, 1911, S. 1182

²⁾ Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 1922, p. 3

て鎔鑛爐内の瓦斯反應

を論じた際、鎔鑛爐瓦斯中の $CO+CO_2$ の%を 34%、爐口瓦斯の壓力を 1.019 氣壓と假定して居り、之れは普通の鎔鑛爐に近い例であるので本實驗に於ても此假定を採用して前記 Schlesinger 氏の實測値から鎔鑛爐内の色々の高さに於ける溫度と瓦斯の壓力と、 CO_2/CO の値とを求

め夫れに相當する還元瓦斯に由る鐵鑛石の還元時間を、本實驗の結果を適用して算出すれば第6表の如くなる。第4圖に示す鎔鑛爐略圖は Schlesinger 氏の報告に由るものである。

第4圖 鎔鑛爐略圖

第6表 鎔鑛爐内に於ける還元時間の比

溫度 (第4圖 參照) (°C)	$CO+CO_2$ の分壓 (氣壓)	CO_2 CO	還 元 時 間			
			FeO		Fe·3FeO	
			同左の比 1,000°C Fe·FeOの時間を (分) 1とす	同左の比 1,000°C Fe·3FeOの時間を (分) 1とす	同左の比 1,000°C Fe·FeOの時間を (分) 1とす	同左の比 1,000°C Fe·3FeOの時間を (分) 1とす
700	0.489	0.20	—	—	230	33
800	0.497	0.18	180	9	65	9
900	0.522	0.16	100	5	40	6
1,000	0.567	0.00	20	1	7	1

同表に於て FeO から $Fe\cdot 3FeO$ 迄の還元時間を見るに 1,000°C に於ける時間を 1 とすれば 900°C は 5, 800°C は 9 となる。又 FeO から $Fe\cdot 3FeO$ 迄の時間に於ては 1,000°C のそれを 1 とすれば 900°C は 6, 800°C は 9, 700°C は 33 となる。即ち 700°C に於ては還元速度が比較的遅いが 800°C より速度の増進顯著となり、1,000°C 迄溫度の増加と共に還元速度は著しく

増加するを知る。

然し此例は各溫度に於て同じ程度の酸化度の鑛石を還元する場合であるが、銻鑛爐内に於ては高温部の部分程鑛石は還元程度が進んで居るから、高温部の還元速度は上述の比程は速くない。又銻鑛爐ではCOの分解に由て成生する炭素及び骸炭が存在し、鑛石間を通過する瓦斯量及び其速度も本實驗の場合と著しく相違するから、實際の爐内各溫度に於ける鑛石の還元速度の比は上述の如き數値とは多少異つて來るであらう。又銻鑛爐に装入する鑛石の大小は本實驗に用ゐた試料の大小の數十倍乃至百数十倍もあり、又爐内で還元の進むに従ひ塊鑛は龜裂を生じ又は破碎してゆく。還元速度は瓦斯と鑛石との接觸面の大小に非常に影響するもので、割れ易い鑛石は此意味に於て還元され易いことになる。塊鑛を高温で還元中割れて行く有様を見るに溫度の高低及び該鑛石を其大きさに碎く迄の機械的歪力並に塊鑛の脆弱面の方向の差異等に由て割れ方が異なる。而して割れた

瞬間は急に瓦斯との接觸面が増すから還元は急激に進行するが其後還元の進むにつれて其速度は減少し、新たに割れ目を生じた場合に再びその速度を増大する。斯様にして次第に還元が進むのである。著者等は曾て上坡赤鐵鑛を一邊の長さ1cmの正六面體に研磨して仕上げ、之をCO及N₂の混合瓦斯(1氣壓100cc/min)で還元を行つた。還元瓦斯は下方から鑛石の一面に直角に送り排出瓦斯中のCO₂を曹達石灰に吸収せしめ10分毎にその重量を秤量した。結果は第5圖に見る如くである。

同圖中曲線が途中で山を生じ急に上昇して居る部分は上述の如く龜裂を生じた爲還元速度が急に増して來た所である。勿論此實驗に於ても研磨の際の歪力の差異に由て龜裂を生ずる時期又は其大小等に差異があるから同一種の鑛石でも試料を新たにする毎に還元速度の曲線は多少異なる。然し銻鑛爐内に於ける或一つの水平面上に在る鑛石に就いて云へば個々の鑛石が不規則に龜裂を生じても多數の鑛石があるので常に補足し合つて全體と

して見れば其不規則の影響は極めて僅か又は殆ど無いと見て差支へない。之は第1圖に示す多くの曲線に、第5圖の如き龜裂に由る曲線の上昇がないのを見てもわかる。本實驗に使用した鑛石の大小は徑約1mm前後のものであるが個々の粒鑛の龜裂の生じ方に多少の差異はあつても、上述の理由でその影響は無視し

第5圖 上坡赤鐵鑛塊鑛の還元曲線

て差支へない。

以上の如く本實驗の結果より見れば鑄鑛爐内に於ける鑛石は、シャフトの下部(約 $1,000^{\circ}\text{C}$) 邊では、シャフトの中頃(約 700°C) に比して非常に早い速度で間接還元を受けるから近來行はれてゐる急速操業に於て裝入物の爐内通過時間を相當早めても、爐熱を少し高くすれば鑛石は速かに還元せられる事になる筈である。ハンギング(Hanging), ローガング(Rohgang)等を恐れて該時間を早め得ない事があるとしても、操業法及び爐形の設計の改善に由て之れを防ぎ得るのではあるまいか。

第 3 章 結 論

上坡赤鐵鑛を CO , CO_2 及 N_2 の混合瓦斯に由て還元した。而して還元瓦斯中の $\text{CO} + \text{CO}_2$ の分壓を 0.4 氣壓及 0.6 氣壓の二種に分ち、 CO_2/CO の値を種々に變化して所定の還元點迄に達する時間を夫れ等の瓦斯に就いて比較した。

(1) 還元瓦斯の CO_2/CO 値の増す程還元時間は長くなるが低溫度程該比の値の僅かの變化が著しく還元時間に影響する。一般に CO_2/CO の値が $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ なる反應の平衡に於ける CO_2/CO の値に近づけば、還元速度が著しく遅くなる。

(2) 上記の實驗結果より Schlesinger 氏の實測した鑄鑛爐内の瓦斯と CO_2/CO の比を等しくする還元瓦斯に由る鐵鑛石の爐内に於ける間接還元速度を推論した。之れに由れば同爐の色々な高さに於ける溫度、瓦斯壓及 CO_2/CO の値に相當する本實驗の還元時間は、 FeO より $\text{Fe} \cdot 3\text{FeO}$ 迄に還元する際 700°C に於ては $1,000^{\circ}\text{C}$ の時の約 33 倍を要する。

本論文を終るに當り、御懇切に御指導下された大石教授に深甚なる感謝の意を表し、試料分析に御助力下された室谷君並に試料をいただいた八幡製鐵所に厚く御禮申上ぐる次第である。