



Title	鉄鉱石の被還元性に関する研究. 第2報 : 焼結鉄の物理的性状と被還元性
Author(s)	吉井, 周雄; Yoshii, Chikao; 神原, 健二郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 11, 133-141
Issue Date	1954-12-10
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40549">https://hdl.handle.net/2115/40549</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	11_133-142.pdf



# 鉄鉱石の被還元性に関する研究 (第2報)

(焼結鉄の物理的性状と被還元性)

吉井周雄・神原健二郎

高橋忠義・安達 豊

(September 30, 1954)

## Study on the Reducibility of the Iron Ore. (2)

Effect of the Physical Condition on the  
Reducibility of the Sinter

Chikao YOSHII, Kenjiro KAMBARA, Tadayoshi TAKAHASHI  
and Yutaka ADACHI

### Abstract

Synopsis;

Two sinters, "A" and "B", of different physical condition were reduced by CO gas at 1000°C. A-sinter had a larger apparent density, more oxygen content and less silica content than B-sinter.

The specimen had a sphere of a diameter of 2, 4, 6, 8 and 10 mm by means of grinding from the sinter block.

A-sinter was reduced rapidly, and the reduction degree was attained to 95 % for 2 mm dia. and 81 % for 10 mm dia. after 4 hours. Reducibility of A-sinter was very excellent, and reduction degree seemed to be less influenced by the grain size.

B-sinter was reduced slowly, and reduction degree was obtained 62 % for 2 mm dia. and 28 % for 10 mm dia. after 4 hours. The lower reducibility seemed to be due to rigid structure, so the reduction of B-sinter was controlled by the grain size.

最近の国内、外の経済事情より高炉原料として最適の粒度の良質鉄鉱石を得ることは困難であつて、粉鉄の処理を充分に行ふ必要があり、焼結鉄やペレット使用も盛になつて来ている。そして高炉装入材料の 50 % 以上も焼結鉄に頼つていることもある。

焼結鉄は製造する際に最高温度は 1300°C でその温度に数分間保持されているのである。B. G. Baldwin<sup>1)</sup> は焼結鉄は 800°C 以上の加熱に依り易く Fayalite が生成されるが石灰の存在はその生成を妨げアルミナの存在は Hercynite の生成をする。そして Fayalite や Hercynite の生成は強度を高くするが被還元性は減ぜられる。又石灰の存在はそれらの生成を妨げて被還元性を良くする、それ故原鉄の成分に依りその性質は可成り異つて来る。又和田亀吉氏は焼結鉄の多孔質で堅牢なことが第一義である故被還元性を犠牲にしても強度のあるものを作ることが大切で

ある<sup>2)</sup>と述べている。

又多孔性と被還元性に関しては R. J. Morton<sup>3)</sup> は total porosity, micro porosity と被還元性の関係を調べて Porosity の増加は被還元性を良くする, 例えば total porosity 60% より 80% となると 90% 還元に必要な時間は 200 分より 50 分に短縮されて Porosity が著しい影響を示している。又 Joseph<sup>4)</sup> は還元時間は Porosity に逆比例し, Lewis<sup>5)</sup> は鉄鉱石の立方体の還元時間はその大きさに逆比例すると述べている。

之等の報告より焼結鉄の物理的性質が還元時間に著しい影響を示すことが考えられる。先に第一報<sup>6)</sup> として焼結鉄の化学的要素と還元性について報告したが, 本実験に於いては見掛け比重の異なる焼結鉄に就いて粒度別に還元を試みた。

## 実 験

i) 試料調製 製造所の異なる A, B なる 2 種の焼結鉄を用いた。その成分は下記の如きものである。

	TFe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	酸化度 $\left(\frac{NFe_2O_3}{NFeO + NFe_2O_3}\right) \times 100$
A	51.50	14.37	52.42	6.37	62.22
B	52.30	32.30	38.8	9.63	35.01

B は焼結時に還元性が相当強かつたものと思われる。

上記の焼結鉄の塊より直径 10, 8, 6, 4, 2 耗の 5 種の球体を作り還元試料とした。6 耗以上のものは所要の直径の球にグラインダーで焼結塊より削り整形した。4 耗以下のものは焼結鉄塊を破碎篩分けて, その中より球体に近いものを選んで使用した。

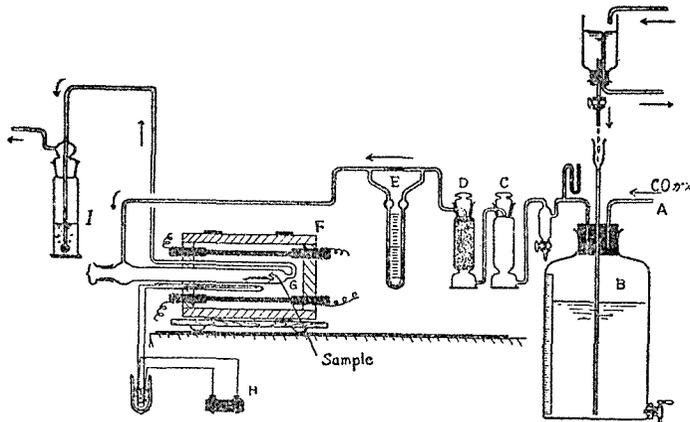
尙夫々の焼結鉄の各粒度のものに就いて見掛け比重を測定した結果は次の様である。

直 径 (耗)		2	4	6	8	10	平 均
A	見 掛 け 比 重	3.18	3.6	3.10	3.17	3.15	3.15
	1 ヶ の 重 量 g	0.0127	0.1040	0.3500	0.8500	1.6500	—
B	見 掛 け 比 重	4.4	4.1	5.7	4.3	4.2	4.54
	1 ヶ の 重 量 g	0.016	0.142	0.644	1.098	2.301	—

以上の様に A, B 共各粒度に依り見掛け比重は略一定であるので気孔率も殆ど同じであろうと考えられる。従つて, 之より B 焼結鉄は A より気孔率小で緻密なものと思われる。

ii) 装置及び操作

第一報に報告せるものと殆ど同様の装置であるがその概略を示すと第 1 図の様になる。そして所定の炉温となせるエレマ電気炉を試料 (石英ポート中に 1.5 gr. 特に 10 mm の球は 1 個を秤



第1図

取)のある石英反応管に移動して可及的速かに温度を上昇せしめて還元を行つた。終了には反応管より炉を引去つて速かに空冷せしめた。

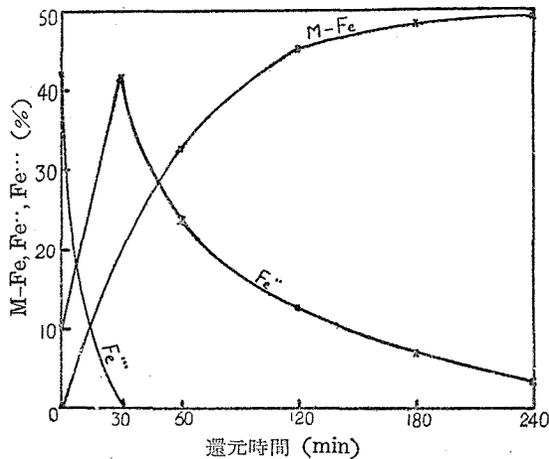
還元ガスは蟻酸の脱水に依り作製したCOをガス溜に貯え100耗水柱で100 cc/minの流速で通気した。還元の温度は炭素の析出は殆どなくCOが完全に還元反応に与る様に1000°Cを選んだ、この温度は高炉内の間接還元の最高温度であろう。

還元時間は、反応経過を調べるために30, 60, 90, 120, 180, 240分行つた。

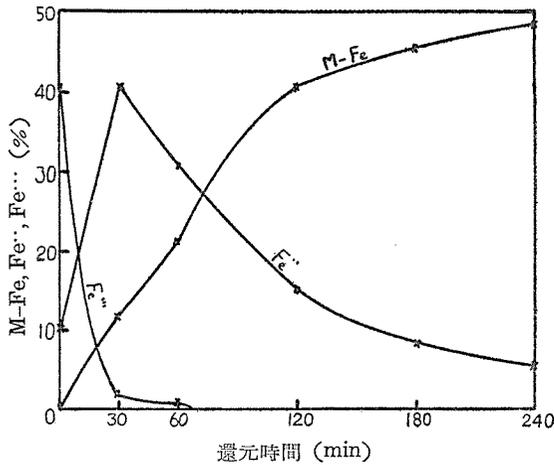
### 実験結果

A, B 焼結鉱について前記の成分及び見掛け比重より考察するとBは焼結時にFayaliteの形成があつて強度は大であるが還元し難いであろうということが予想される。

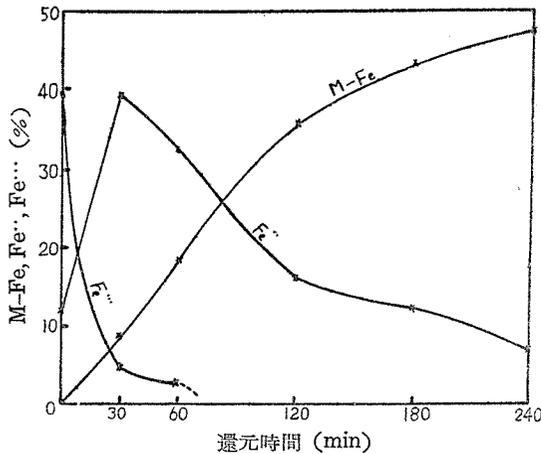
両焼結鉱を粒度別に還元時のm-Fe, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>の時間的変化を図示すると第2~11図の様に



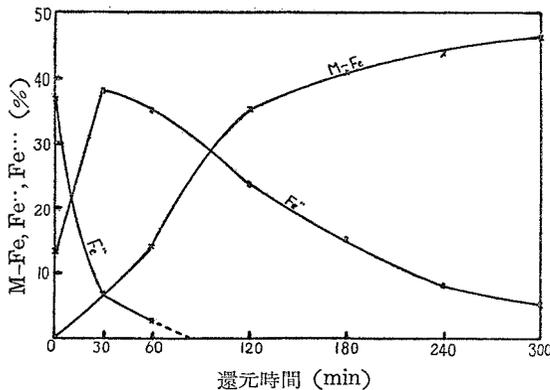
第2図 “A” 焼結鉱の還元時間と M-Fe, Fe<sup>2+</sup> 及び Fe<sup>3+</sup> との関係 (直径: 2 mm)



第3図 “A” 焼結鉄の還元時間と M-Fe, Fe<sup>2+</sup> 及び Fe<sup>3+</sup> との関係 (直径: 4 mm)



第4図 “A” 焼結鉄の還元時間と M-Fe, Fe<sup>2+</sup> 及び Fe<sup>3+</sup> との関係 (直径: 6 mm)

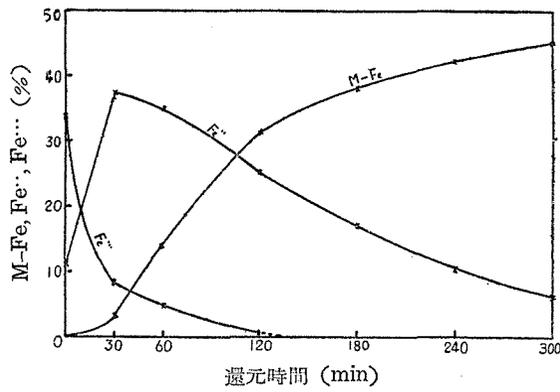


第5図 “A” 焼結鉄の還元時間と M-Fe, Fe<sup>2+</sup> 及び Fe<sup>3+</sup> との関係 (直径: 8 mm)

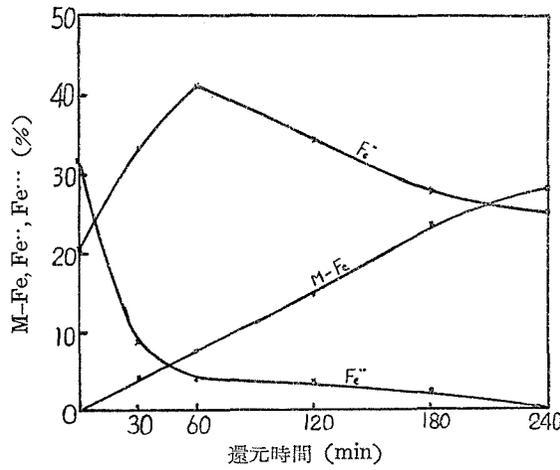
なる。

A 焼結鉄では (第2~6図) 還元初期 30~60 分間にて Fe<sup>2+</sup> は還元されて消失し Fe<sup>3+</sup> が生成しているが, その Fe<sup>2+</sup> の一部は時間と共に M-Fe となつて行く. そしてこの初期には Fe<sup>3+</sup> → Fe の反応が激しくて多量の FeO が生成する. 然し Fe<sup>3+</sup> が少くなると内部の Fe<sup>3+</sup> のある部分へ還元ガスの浸透拡散して行く速度に左右されるので Fe<sup>3+</sup> の減少速度は減衰的におそくなつて行く. 従つて反応系え入つて来る CO の中 Fe<sup>3+</sup> の還元消費されるものが少くなる. そして生成した Fe<sup>2+</sup> は M-Fe に還元される機会は多く即ち速度は早くなつて来るので Fe<sup>2+</sup> は一度極大を作る. そして M-Fe の生成に伴つて Fe<sup>2+</sup> は減少して来る. この様な挙動は A 焼結鉄については共通のものであつて, その極度の小さくなるに従い, Fe<sup>3+</sup> と反応するために CO の拡散する距離が短くなるので速に Fe<sup>3+</sup> は消失してしまう, 又 Fe<sup>2+</sup> の減少速度も早くなり急な傾斜で減少し M-Fe の生成は速となる. 従つて粒度の細かい程還元速度は早い. 然し 240 分後の試料の M-Fe の量と粒度の関係を第 12 図に示すが, A 焼結鉄では還元速度が早く, 粒度の大小に拘らず還元でそれ程の差異は認められない.

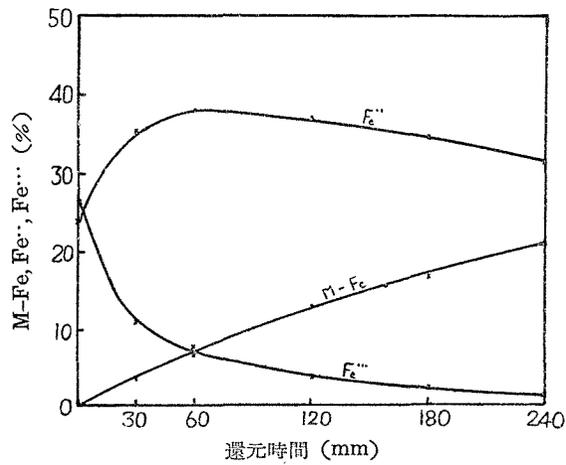
B 焼結鉄では (第 7~11 図) A と多少異つた様子を示している. Fe<sup>3+</sup> は粒度の細かいものでは A と同様に急



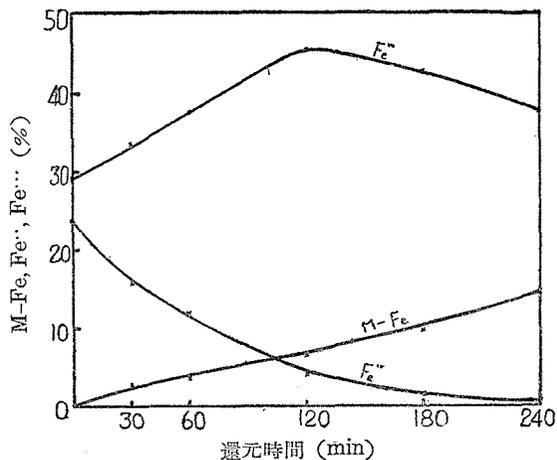
第6図 “A” 焼結鉄の還元時間と M-Fe, Fe<sup>2+</sup> 及び Fe<sup>3+</sup> との関係 (直径: 10 mm)



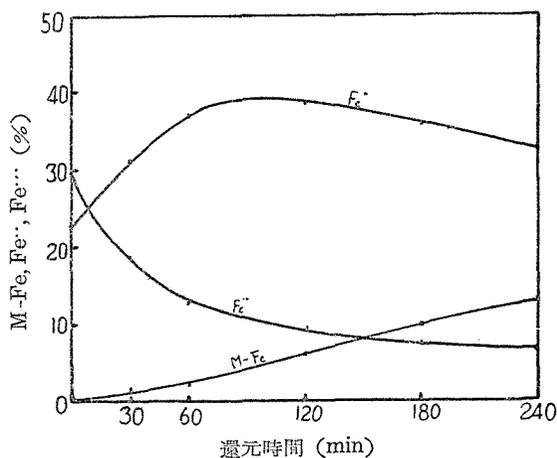
第7図 “B” 焼結鉄の還元時間と M-Fe, Fe<sup>2+</sup> 及び Fe<sup>3+</sup> との関係 (直径: 2 mm)



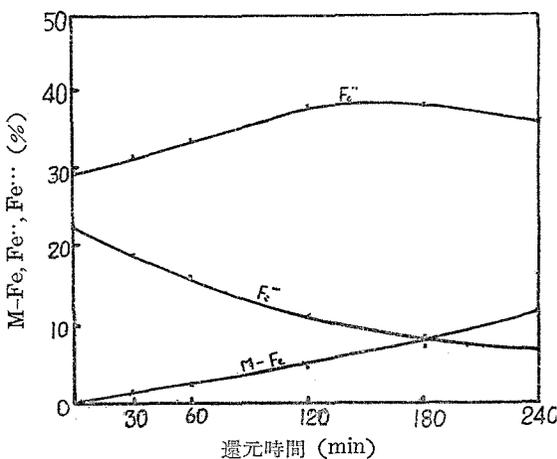
第8図 “B” 焼結鉄の還元時間と M-Fe, Fe<sup>2+</sup> 及び Fe<sup>3+</sup> との関係 (直径: 4 mm)



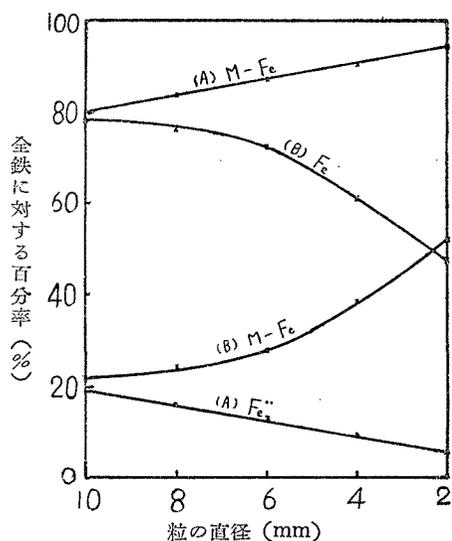
第9図 “B” 焼結鉄の還元時間と M-Fe, Fe<sup>2+</sup> 及び Fe<sup>3+</sup> との関係 (直径: 6 mm)



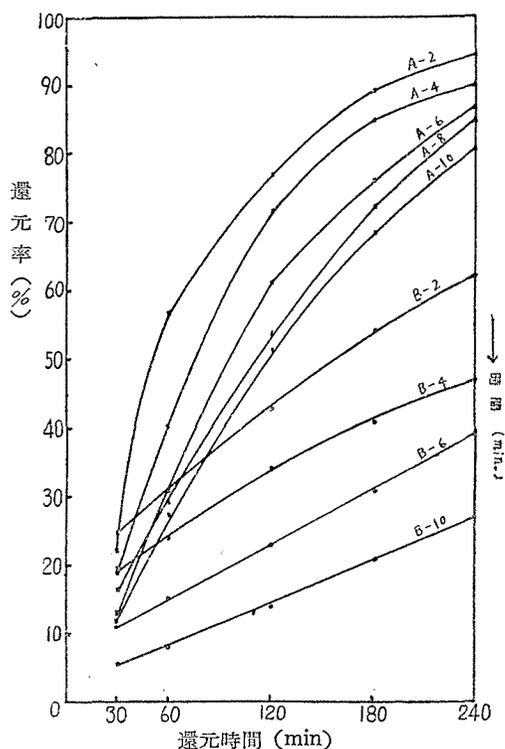
第10図 “S” 焼結鉄の還元時間と M-Fe, Fe<sup>2+</sup> 及び Fe<sup>3+</sup> との関係 (直径: 8 mm)



第11図 “B” 焼結鉄の還元時間と M-Fe, Fe<sup>2+</sup> 及び Fe<sup>3+</sup> との関係 (直径: 10 mm)



第12図 “A”, “B” 焼結鉱の還元時間 240 (分) に於ける M-Fe と Fe の全鉄に対する百分率と 焼結鉱の粒度との関係



第13図 “A” 焼結鉱, “B” 焼結鉱の還元率と還元時間との関係

$$\frac{\text{還元前に Fe と化合せる全酸素量} - \text{還元後に Fe と化合せる全酸素量}}{\text{還元前に Fe と化合せる全酸素量}} \times 100 = \text{還元率}$$

に減少しているが粒度が大きくなるに従い 180 分後にも尚 Fe<sup>2+</sup> が残存している。Fe<sup>2+</sup> は A と同じ様な傾向を示しているが、極大点がより長時間の還元後に表れている。之は B 焼結鉱の還元 A より時間を要することを示している。この極大点は細いものは短時間に表れるので還元曲線は A 焼結鉱と類似した形を示すが、粗いもの程長時間側へ偏れている。之等のことより、B 焼結鉱は緻密で単位重量当りの表面積が小さいので CO ガスに依る還元時間が長くかつているのである。

以上の両種の還元曲線より A 焼結鉱が B より還元され易いことは Fe<sup>3+</sup> 及び Fe<sup>2+</sup> の還元速度よりも明らかであり残存酸化鉄量が少くなると還元速度は焼結鉱中へ CO の浸透拡散に依つて支配せられている。このことは両者の見掛け密度より A 焼結鉱が多孔性で還元ガスとの接触面積が大であること、A 焼結鉱の方が酸化度が大であるので還元中に間隙が出来易いこと、又 A 焼結鉱は SiO<sub>2</sub> の含有量が小であつて、従つて Fayalite の生成は少い。之等の理由に依り A 焼結鉱の還元の容易なことが推論される。

粒度と被還元性との関係は第 12 図の様で A 焼結鉱は粒度に依り大差が認められないが B 焼結鉱は粒度が細くなると著しく還元が進んで来ることが図示されている。之は緻密なものでは CO の接触面積がその焼結鉱の粒度に支配されていることを示している。

次に還元率を次の様に表示してその時間的变化を示すと第 13 図となる。

同じ A 焼結鉍でも A-2, A-4 試料の様なものは, 180 分以上にて傾斜が緩くなっている. 細かい粒度のものは単位重量当りの表面積が大であるので速に還元されて内部の酸素も少くなり, 還元速度もおそくなる. 然るに A-6, A-8, A-10 は 240 分にては殆ど同じ傾斜であるのは粒の大きいために表面に近い還元され易い部分の酸素は短時間に除去されるが内部に大量の酸素が残存して CO と酸化鉄との反応する機会が多いために還元速度が小さくならないのである.

“B” 焼結鉍は緻密且酸化鉄が低いため還元中の亀裂の入る様な機会も少く, 表面の酸化鉄の還元が終ると拡散に依り還元が進むので 240 分にて, 尚 60% 以下の還元率で以後も同じ速度で更に進んで行く.

この様な還元曲線より或は外挿して 90, 80, 70% 還元されるために要する時間を求め, 粒度との関係を図示すると第 14 図となる. 之より焼結鉍の直径  $D$  (耗) と還元時間  $t$  (分) とすると

A 焼結鉍

$$90\% \text{ 還元 } \log t = 0.033D + 2.2$$

$$80\% \text{ " } \log t = 0.031D + 2.075$$

$$70\% \text{ " } \log t = 0.040D + 1.90$$

B 焼結鉍は還元率低いため 70% 還元され時の関係式を示すと

$$70\% \text{ 還元 } \log t = 0.042D + 2.36$$

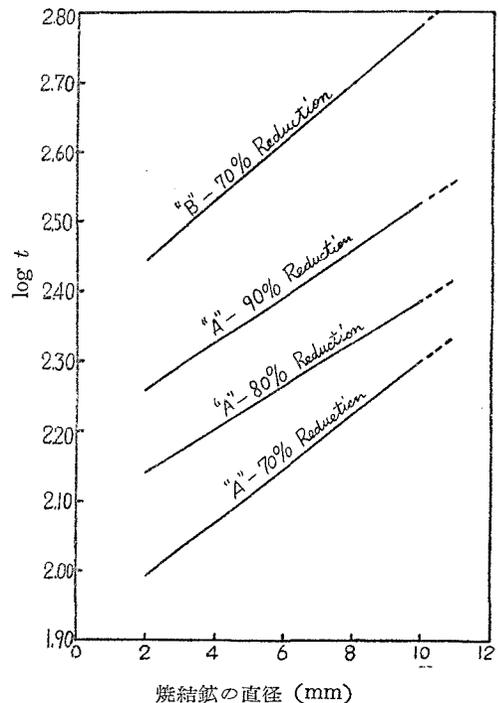
上式より計算すると A 焼結鉍が 10 耗直径の球であると 90% 還元するに 6 時間, 70% 還元するに 3 時間で, B 焼結鉍では 70% 還元するに 10 時間を要することが分る.

## 結 言

A 焼結鉍は酸化鉄高く  $\text{SiO}_2$  含有量低く, 又見掛け比重も低い故 Fayalite の形成も少く多孔性と考えられる.

B 焼結鉍は之と対称的な性質を有するものである.

之等について 2~10 耗の球体について還元実験を行いたるに A 焼結鉍は粒度に余り左右されることなく充分に還元せられており,  $\text{Fe}^{+++}$  は 10 耗のものでも 1.5 時間以内に消失している. B 焼結鉍は粒度の影響が強く表れており粗いものは還元率悪く  $\text{Fe}^{+++}$  が 4 時間後にも残存している. 又細かい粒度のものでも A 焼結鉍の粗いものより還元率が悪いことは緻密で内部の還元に時間を要すると考えられる.



第 14 図 還元率に依る “A” 及び “B” 焼結鉍の還元時間 (分) と粒度の関係

以上より焼結鉱の被還元性には緻密度が大きな関係を有し多孔質のものは本実験の粒度範囲では粒度に殆ど関係して来ない様である。

本研究に当り富士製鉄株式会社並に元北大教授、広畑製鉄所鶴野博士の御指導に与つたことを記し、感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) Balwin B. G.: Jour. Iron steel Inst. (1954) 177 p. 312
- 2) 和田亀吉: 実際製鉄法 p. 87
- 3) Morton R. J.: AIME, Proc. Blastfco Cokeoven Raw-material (1951) 10 p. 122
- 4) Joseph T. L.: Trans AIME (1936) 120 p. 72
- 5) Lewis. T. R.: Metals Tech. (1947) p. 15
- 6) 鶴野, 神原, 渡辺: 北大工学部報告 (昭和 28 年 9 月)