

622,784,542,941,622,341,1  
 (17) 鉄鉱石の流動還元速度について

東京大学工学部

62197

○大蔵明光・工博 松下幸雄

On the Rate of Fluidized-Bed

Reduction of Iron Ore. 1237~1238

Akimitsu OKURA and Dr. Yukio MATSUSHITA.

I. 緒 言

流動還元装置を用いての還元速度を定量的に示す式は今迄に提出されていないが、塊状、粉状鉄鉱石については次に述べるような速度式がある。

鉄鉱石の還元速度は、ガスの拡散によつて支配される。すなわち、ガスの拡散速度  $dC/dt$  は未還元部分 (半径  $r$ ) の表面積に比例する。拡散抵抗を  $K'$  として導いたものが次式である。

$$dC/dt = r^2/K', \quad C: \text{還元ガスの濃度} \dots \dots (1)$$

また 固体反応において、反応速度は反応時間の経過に逆比例しておそくなると云う考えにもとづいて導かれた G. TANMANN の式は

$$dR/dt = -K/t, \quad R: \text{還元率} \dots \dots (2)$$

また、固体反応について 反応速度は反応生成層 (厚さ  $r$ ) が厚くなるにつれて比例的におそくなると云う考えにもとづいて導かれた W. TANDER の式は、

$$dr/dt = -K/r \dots \dots (3)$$

ここで  $r = R \sqrt{1-y}$  ( $R$ : 塊状鉄鉱石の半径,  $y$ : 還元率) の関係を代入して、

$$t = K(1 - \sqrt{1-y})^2, \quad (K: \text{速度恒数}) \dots \dots (4)$$

最近においては、還元速度が拡散によつて律速されるという考えよりも、反応が律速するという考え方が強くなりそれにもとづいて導かれた。McKewan などの式がある。これは鉄鉱石の還元が Fe oxide 層と、Fe 層の interface における reaction process であると考えられる。もし還元が reaction process であるならば、単位時間あたりの還元量は、未還元 Fe oxide の表面積に比例する。

$$a_0 4\pi r^2 (dr/dt) = -K 4\pi r^2 \dots \dots (5)$$

$$Kt = a_0 R(1 - \sqrt{1-y})$$

ここで  $a_0$ : 鉄鉱石の単位鉄量と結びついた酸素量  $r$ : 未還元部分の半径,  $K$ : 速度恒数

以上塊鉄、粉鉄などについてのいくつかの式があるが、著者らはこれらの反応速度式と流動還元による実測値との関係を調べた結果、鉄鉱石が還元される過程において、気孔の影響、割れなどの物理的現象が生ずるのでこの点を考慮し反応によつて除去された酸素量から反応式を導いた。

すなわち、

$$dW/dt = K(W_0 - W') \dots \dots (6)$$

$W_0$ : 原鉄の全酸素量,  $W'$ :  $t$  時間後までに除去された酸素量,  $W = \frac{W_0 - W'}{W_0}$ , 還元率  $R = \frac{W'}{W_0}$ .

この反応速度式と他の速度式を適用して、還元温度、還元ガス流量、還元炉内圧の影響などを報告する。

II. 実験装置および方法

i) 実験試料

実験に使用した鉄鉱石は、Goa 産 hematite で、塊状鉄

Table 1. Chemical composition of ores used.

Constituents	T. Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Wt%	64.98	3.35	2.74	0.06	0.08

石を粉砕し、28~100 mesh の範囲に篩分けしたものを各粒度毎に等量ずつ秤量して装入した。1回の装入量は約 50g、分析試料は1回に約 4g を採取した。

還元ガスは 99.6% の純度をもつ市販 H<sub>2</sub> ガスをそのまま使用した。

ii) 実験装置

流動還元を使用した装置は、既報 (鉄と鋼, 48(1962) 9, 1039) と同様の装置である。部分的反応を調べるために、鉄鉱石を還元ガス中に浮遊した状態におき、比較的流動層の鉄鉱石と同じような条件を作り得る熱天秤装置を試作しこれを用いて考察した。

III. 実験結果および考察

緒言に述べた定量的な一般式の中で、比較的、理論値と実験値との差異の少ない、単位時間の還元量は、未還元 Fe oxide の表面積に比例する考えに基づいた (5) 式にしたがつて描いたものが Fig. 1 である。還元実測値をそれぞれの項に入れて還元時間と、 $D(1 - \sqrt{1-R})$  ( $D: a_0 \cdot R$ ) との関係を描くと直線関係になくはならない、Fig. 1 によると 800°C, 700°C はほぼ直線で表わされるが、600°C, 500°C, 400°C の低温においては、バラツキが多い。

次に鉄鉱石と結合している酸素量が反応によつて除去されて、この単位時間の反応量は除去された酸素量に比例するという著者らの反応式 (6) によるものが、Fig. 2 である。この場合においても  $-\log(1-k)$  と、還元時間との関係は、直線関係にならなくてはならない。(5) 式適用の場合と同様に、800°C, 700°C においては直線関係にあるが、600°C, 500°C において若干の差異が認められる。そこで (6) 式に実測値を代入し、速度恒数  $K$  を求めて、それぞれに還元時間を入れて還元曲線を描いたものが Fig. 3 である。この場合も同様に、500°C, 600°C において理論値との差が 6~7% のバラツキを示している。

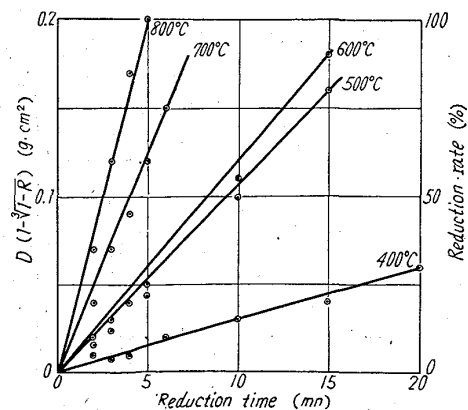


Fig. 1. Relation between reduction time and reduction rate at different temperatures.

そこで反応速度と温度について解析してみる。log K と 1/T の関係図を Fig. 4 に示したが、400°C~500°C、と 600°C~800°C とは勾配を異にし、しかも、500°C と 600°C に食違いを生じている。これは前述の速度式の場合の  $-\log(1-k)+C$  と時間との関係図におけるバラツキと同じ温度範囲にあることから、この温度範

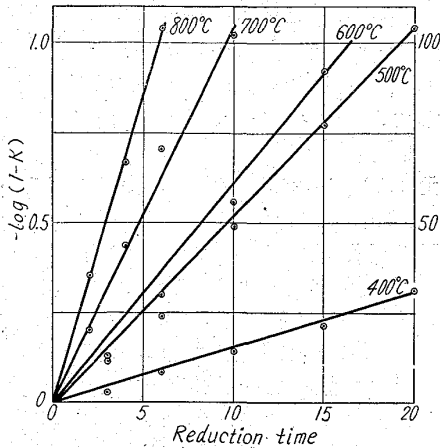


Fig. 2. Change of value  $-\log(1-K)$  vs. time for reduction of hematite at different temperatures.

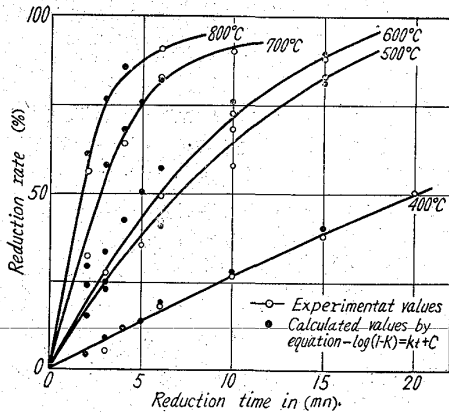


Fig. 3. Comparison of experimental values with theoretically deduced values. (Reduction under atmospheric pressure).

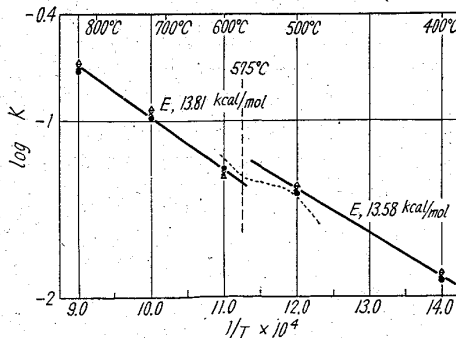


Fig. 4. Logarithmic plot of rate constant K vs. reciprocal temperature showing variations in the kinetics of hematite reduction with temperatures.

囲について化学分析結果を検討してみた。400°C, 500°C においては、 $Fe^{+++}$  から  $Fe^{++}$  への反応がより還元量を律速し、700°C, 800°C においては  $Fe^{+++}$  から  $Fe^{++}$  への反応も進行してはいるが、 $Fe^{++}$  から  $MFe$  への還元反応が律速段階であることがわかる。ここで考えられることは、500°C と 600°C の温度範囲で還元律速過程の遷移が行なわれるのではないであろうかということである。これは G. St. Pierre の化学量論的な考えりと一致する。

圧力をかけた場合においても同様なことがいえるが、加圧の場合は、特に  $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$  への反応は2分以内の短時間で進み、 $Fe^{++} \rightarrow Fe$  への反応が2分以後の反応を律速することが化学分析によつてもわかる。

還元過程においては、575°C で wüstite が生成される。これは顕微鏡写真<sup>2)</sup>でも認められるように微細な割れを生ずるこれを反応面における圧力差によるものとみなせば加圧によつてよりこの現象が促進されるものと考えられる。以上の原因によつて 500°C, 600°C の温度範囲においては、物理的現象をとらなつて反応が進行するために、一般に考えられる反応速度式では若干の差異が生ずる。

IV. 結 言

以上流動還元速度を表わす一般式を導くために、温度、圧力、などの実験値から検討を加えた結果、次のようなことがいえる。

- 1) 単位時間当りの還元量が未還元酸化鉄の表面積に比例する式 ( $Kt = a_0 R(1 - \sqrt[3]{1-y})$ ) よりも、酸素量に比例するという考えによる式 ( $-\log(1-k) = kt + c$ ) が流動還元に関しては適当である。
- 2) 500°C, 600°C における理論値と実験値のバラツキは、反応過程において律速段階の遷移によるものと wüstite の生成による物理的現象によるものとが考えられる。

文 献

- 1) G. ST. PIERRE; The Physical Chemistry of Steelmaking, AIME (1956) p. 159~164.
- 2) W. M. MCKEWAN; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 218(1960), Feb., p. 2.

622,341,1:622,784:662,764

(18) 硫酸焼鉱のコークス炉ガスによる流動還元について 62/98

同和鉱業尼崎選鉱場 ○山 道 吉 和

On the Fluidizing Reduction of Pyrite Cinder by Coke Oven Gas. 1238~1240

Yoshikazu YAMAMICHI.

I. 緒 言

昭和30年10月より昭和34年9月まで、各種鉄鉱石の流動還元を研究した。還元ガスとして、コークス炉ガス(Cガス)を使用し、対象鉄鉱石は黒鉄鉱、湿式製錬浸出滓、硫酸焼鉱、磁鉄鉱の3種類である。本報告においては硫酸焼鉱の流動還元について、まず外熱式4インチ流動炉