

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

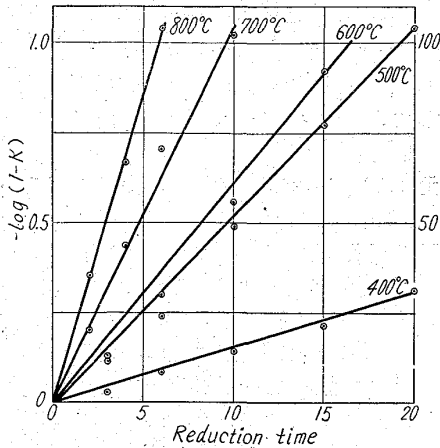


Fig. 2. Change of value $-\log(1-K)$ vs. time for reduction of hematite at different temperatures.

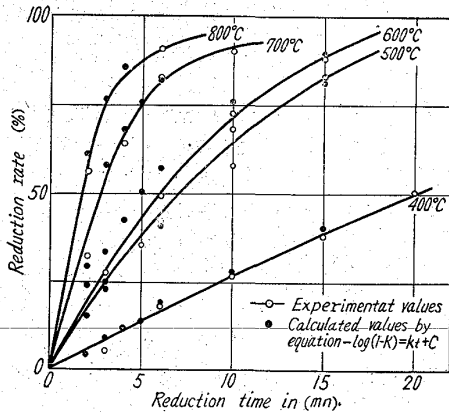


Fig. 3. Comparison of experimental values with theoretically deduced values. (Reduction under atmospheric pressure).

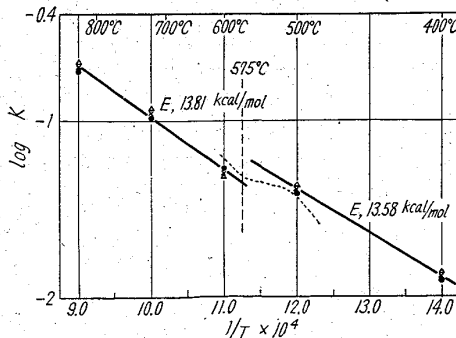


Fig. 4. Logarithmic plot of rate constant K vs. reciprocal temperature showing variations in the kinetics of hematite reduction with temperatures.

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²⁾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

Table 1. Typical analysis of pyrite cinder.

Fe	S	Cu	Zn	Mn	CaO	MgO	SiO ₂	P	As
%									
60.25	1.40	0.16	0.29	0.02	0.58	0.41	6.72	0.02	0.02

Table 2. Screen analysis of pyrite cinder.

Mesh	+65	+100	+150	+200	+325	-325
(%)						
Distribution	25	18	18	12	20	7

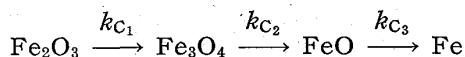
Table 3. An example of coke-oven gas composition. (%)

CO ₂	O ₂	C _n H _m	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	kcal/Nm ³ O
3.6	0	3.8	8.7	26.1	54.4	3.4	4,436

の試験結果について述べ、次いで内径 14 インチ・高さ 7 m の中間工業化試験炉規模の多段流動還元炉の運転経過について述べる。(供試料, C ガス組成などは, Table 1~3 参照)。

II. ガス還元に関する考察

鉄鉱石のガス還元反応は逐次反応である。平衡論的考察からは 580°C 以上では、次記のごとき各段階が考えられる。



筒状炉に 4g の試料を取り、300 cc/mn の速度で CO ガスを通気して、各時間毎の組成分析を行なった。800°C, 850°C, 900°C の還元温度では k_{C_1} は非常に大きかった。次いで図上微分により、 $k_{C_2}(800^\circ\text{C})=5.9 \times 10^{-3}$, $k_{C_2}(850^\circ\text{C})=10.0 \times 10^{-3}$, $k_{C_2}(900^\circ\text{C})=14.3 \times 10^{-3}$ であつた。また逐次反応の図式解法により、 $k_{C_3}/k_{C_2}=0.20$ (800°C), 0.30 (850°C), 0.40 (900°C) であることを知つた。

また、熱天秤に試料 150 mesh 以下のもの 500 mg を取り、C ガスを 300 cc/mn 通気して、還元曲線を求めた。実験値を $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ の 2 反応に分割して解析した。

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ に関して、還元率 $R_1(\%)$ と時間 t (mn) の間には近似的に $R_1=k_1t$ の関係がある。

$$\log(k_1) = \frac{-2,100}{T} + 2.263$$

また $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ の段階では、還元率 $R_2(\%)$ と時間 t (mn) の間には還元率 85% 程度までは近似的に $R_2=k_2t$ の関係がある。

Table 4. Theoretical and practical reducing ratios.

Temperature	600°C	700	800	900
Theoretical reducing ratio	43.7	80.6	87.8	91.1
Practical reducing ratio	18.2	20.7	22.6	24.4

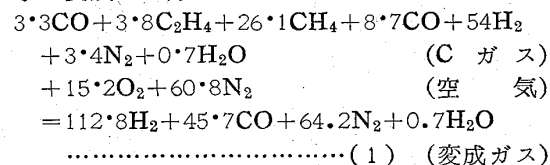
$$\text{温度 } 650^\circ\text{C 以下では } \log k_2 = \frac{-1,840}{T} + 1.06$$

$$\text{温度 } 650^\circ\text{C 以上では } \log k_2 = \frac{-1,830}{T} + 0.89$$

また、矢木氏の方法により、円筒状パレットの還元曲線を解析した。H₂, CO およびコークス炉ガスの還元速度の比較を行なった。

C ガスの還元平衡組成を計算すると、100 mol の C ガスの理論還元能 (mol/100 mol-C ガス) は Table 4 のごとくなる。しかし、4 インチ流動試験炉での連続操業時の出口ガス分析によれば、実用流動温度範囲では、CH₄ はほとんど消費されていない。したがって C ガスの実用還元能は Fe-H-O 系平衡, Fe-C-O 系平衡より直接に求め得る。

かくして、C ガスを直接に還元ガスとすることは CH₄ を無駄に使用していることになるので、次の変成反応によつて予め変成した方がよい。



III. 4 吋流動炉による試験

4 インチ流動炉に硫酸焼鉱 6 kg を入れ、所定反応温度に達した後、C ガスを通気して回分反応を行わせた。900°C では焼結した。750°C, 60 l/mn では M. Fe/T. Fe(還元率) が 95% になるのは、3 h を要した。790°C, 54 l/mn では還元率 90% に達するのは、2 h を要した。850°C, 50 l/mn では還元率 95% に達するに 2 h を要した。一方前項で求めた反応速度を用いて、完全混合と仮定して求めた計算値と比較した。

つぎに、4 インチ流動炉で 60~70 h の連続給鉱試験を行なった。第一の目的としては、長時間運転による焼結粒子の成長の有無を調べることであつた。回分試験の場合と同じ温度で焼結が生じた。

長時間試験結果は Table 5 に示した。C/B は C ガスと B ガスの混合比率を示す。

還元前後の粒子径の変化はほとんど認められない。したがって製品の形状は原鉱の粒径を有する多孔状の海绵鉄である。

連続給鉱試験において、同一時間に炉からでたオーバフローとサイクロンを各粒径に分けて、その還元率を測定すると、Table 6 のごとき傾向が常に認められる。

IV. 14 吋 3 段流動炉による試験

以上の結果を基礎として、内径 14 インチ、高さ 7 m の 3 段流動還元炉を構築した。上段は鉱石加熱段、中段は予備還元段、下段は還元段である。炉内煉瓦内張りにはマグネシヤ煉瓦厚さ 115 mm, 断熱煉瓦 (厚さ 65 mm) であつた。C ガスはガス加熱器により予熱されて還元に

Table 5. Experimental results of continuous reduction tests.

Temp °C	Gas l/min	C/B	Height of overflow pipe cm	Reduction degree of overflow samples (M. Fe/ T. Fe) %	Reduction degree of samples in cyclone (M. Fe/ T. Fe) %	Excess gas ratio	Overflow products (g/h)	Products in cyclone (g/h)
650	55	1/0	100	79.0	32.3	3.2	870	1.610
750	60	1/1	100	91.0	36.4	1.4	1.360	940
850	52	1/1	100	97.0	55.0	2.0	820	560
850	52	2/1	100	99.0	53.5	1.9	1.000	730

Table 6. Reduction ratio of various-sized particles in the same sampling time.

	150 mesh	200 mesh	325 mesh	-325 mesh
Overflow Cyclone	87.5% 65.0	94.3% 79.0	85.0% 38.7	43.5% 23.9

これでも 50 時間程度は運転できたが、細粉が多孔板の目詰りを起し炉内連続流動の安定を破る傾向がある。

次に上段の鉱石加熱段は、下部の還元排ガスがこの段の流動層を流動させているところへ、側方のノズルから空気を吹き込んで燃焼させる型式であつた。したがつて部分燃焼であり、還元性の雰囲気であるから、低融点の FeO 系スラグができ、バーナー周辺から徐々に発達し、遂には流動が停止してう。この場合、安定に燃焼継続ができる限界温度は 850°C である。

以上の難点から長時間の安定運転はできなかつた。

この経験から二段炉に改造した (Fig. 1 参照)。上段は空気で流動させ、その側方ノズルから下段還元炉の排ガスを送つて鉱石を加熱した。この方式であると、酸化性雰囲気であり、焼結を生ぜず、1,000°C 以上の温度も可能である。下段は還元段であり、加熱ガスと赤熱鉱石が接触して還元が生ずる。製品はオーバーフローおよびサイクロンから得られる。加熱ガス温度は 500°C までは比較的容易に得られたが、それ以上は加熱管の材質や熱効率の点から容易でなかつた。コークス炉ガスに 10% の空気を混入してガス加熱器を通すことにより 640°C の熱ガスをえた。

14 日間の連続操業の平均成績は、ガス加熱温度 640°C、ガス量 30 Nm³/h、給鉱量 20 kg/h、平均還元率 90%、オーバーフロー対サイクロン=4:6、オーバーフロー還元率 95%、サイクロン還元率 86%、加熱段温度 850°C、還元段温度 600°C。この際の C% はオーバーフロー=0.3%、サイクロン=1.0% であつた。

金属鉄 1 t 当りの所要ガス量は 2,800 Nm³/t Fe であり、ほとんどガス過剰係数 1 である。

したがつて (1) 式に示すごとき完全変成を行なつた場合は、金属鉄 1 t 当りの所要コークス炉ガス量は 1,000 Nm³ であることが予想される。かような結果は硫酸焼鉱が多孔質であつて、還元速度が早いのである。

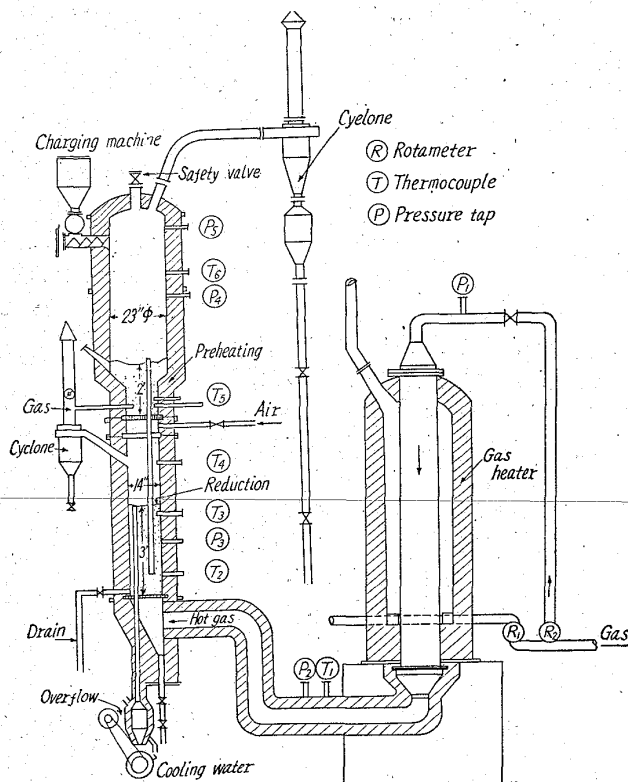


Fig. 1. Fluidizing reduction furnace for iron ores.

使用する形式である。

運転上のいろいろのトラブルがあつた。すなわち流動開始の際には各段の溢流管を通るガスの短絡を防ぐために、まず各段および溢流管に鉱石を充填しておかねばならない。しかしこの形式であると手軽に運転中止や始動ができないので、外部から操作できる溢流管口の開閉装置が望ましい。いろいろの試みを行なつたがすべて失敗した。

また、流動段を重ね、下段の排ガスは直ちにその上段の多孔板を通つて上段の流動に用いられるようにした。