

論 文

鉄鉱石のコークス炉ガス還元について*

(流動還元の工業化に関する研究—I)

山 道 吉 和**

Reduction of Iron Ore by Coke-Oven-Gas.

(Study in pilot plant of fluidizing reduction furnace—I)

Yoshikazu YAMAMICHI

Synopsis:

Efforts have been made for some years to construct a semi-pilot plant for iron ore reduction by fluidizing technique in Dowa Mining Industry Company. This paper deals with the fundamental consideration of iron ore reduction by coke-oven gas.

The results obtained are as follows.

(1) Theoretical and actual reducing of coke-oven gas is calculated from the view point of equilibrium.

(2) Rate constant is obtained experimentally which consists of gas film coefficient, diffusion coefficient and surface reaction coefficient. By using this rate constant, it is expected that almost theoretical consumption of the gas should be achieved in batch operation of a fluidizing roaster.

(3) From an experiment with the fluidizing roaster (100mm diam.), it was concluded that aggregation of particles occurred in the roaster.

I. 結 言

冶金反応に流動炉が用いられるのは、おもに硫化鉄の焙焼のごとき発熱反応が多く、鉄鉱石の還元のごとき吸熱反応には一長一短があり、現在企業的に成立しているのは米国におけるH鉄法のみである。H鉄法においては比較的低温・高圧の流動還元を行ない水素ガスの循環を行なっている。同和鉄業(株)では複雑硫化鉄の硫酸化焙焼に米国のドル社の流動焙焼炉を輸入した。本邦における流動炉の嚆矢であつた。その良好率の気固接触に着目した会社は、流動炉による鉄鉱石のガス還元技術の開発を計画した。筆者は社命により昭和30年10月より昭和34年9月まで各種鉄鉱石の流動還元の開発研究に従事した。

まづ内径100mmの外熱式流動還元炉により、小規模試験を行ない、工業化の場合のガス所要量、還元温度などを知つた。小規模試験では還元が容易であつたが、これを工業的に実現するためには熱維持の難問題があつた。

その後、中間工業化試験炉として内径 350mm, 外径 900mm の多段流動炉を構築して工業化の際の問題点を

調査し経済的に工業炉を実現するための諸条件を求めた。黒鉄浸出滓および硫酸焼鉄については良成績を得たが、高品位磁鉄鉱については良還元成績を得るにいたらなかつた。

本論文については、この流動還元技術の開発について述べる。

本報は鉄鉱石のコークス炉ガス還元の基礎的考察および速度論的検討を加えている。

II. 対象鉄石および還元ガス

(A) 対象鉄石

黒鉄浸出滓、硫酸焼鉄、高品位磁鉄鉱の3種類を試験の対象とした。

(i) 黒鉄浸出滓 複雑硫化鉄を流動焙焼炉で硫酸化焙焼しその後水浸出を行なつて可溶性の硫酸銅・硫酸亜鉛などを溶出させた後に残る浸出残渣である。Table 1に示すような組成を有する。この黒鉄浸出滓を流動還

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表

** 同和鉄業株式会社尼崎選鉄場

Table 1. Chemical composition of various ferrous materials.

Component	Fe	S	Cu	Zn	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	As
Residues	46.29	1.31	1.12	3.04	0.30	—	—	5.70	0.03	0.20
Pyrite cinder	60.25	1.40	0.16	0.29	0.58	0.41	0.95	6.72	0.02	0.02
Magnetite ore	67.49	0.20	0.02	tr	—	—	—	2.74	0.005	tr

Table 2. Screen analysis of different ferrous materials.

Mesh	+60	+100	+150	+200	+325	-325
Residues	0	4.5	4.0	19.3	56.0	16.2
Pyrite cinder	25.0	18.0	18.0	12.0	20.0	7.0

平衡達成時の全モル数を n_g とし、各ガス成分をモル表示するとつぎの関係がある。

元の対象鉱石とした理由はこの中の鉄分を金属鉄に還元し、同時に亜鉛を揮発回収し、海綿鉄は銅液の固定剤とする目的であつた。

(ii) 硫酸焼鉱 未脱銅の硫酸焼鉱は Cu 0.4~0.5% 含有するが、湿式脱銅処理により Cu 0.1% 程度になる。また S% が高いが流動還元では加熱時に除去される。本試験については 35 mesh 以下の鉱石を原料とした。

(iii) 磁鉄鉱 脈石成分の少ない高品位磁鉄鉱も対象にした。このような良質の磁鉄鉱から粉末冶金用鉄粉、あるいは溶接棒用鉄粉を製造できれば興味がある。

(B) 還元ガス

還元ガスとしてコークス炉ガス(Cガス)を使用した。また流動還元時に稀釈剤として高炉ガスを用いたこともある。Table 3 に各ガスの代表成分を記載した。

Cガスの還元平衡組成を求めるにはつぎの3式を考慮せねばならぬ。

$$\begin{cases} \text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 & K_1 = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} \dots (1) \\ \text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} & K_2 = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} \dots (2) \\ \text{FeO} + \text{CH}_4 = \text{Fe} + \text{CO} + 2\text{H}_2 & K_3 = (P_{\text{CO}})(P_{\text{H}_2})^2 / P_{\text{CH}_4} \dots (3) \end{cases}$$

初ガスの各成分の分圧は(4)式の関係にある。

$$P_{\text{CH}_4}^0 + P_{\text{H}_2}^0 + P_{\text{H}_2\text{O}}^0 + P_{\text{CO}}^0 + P_{\text{CO}_2}^0 + P_{\text{N}_2}^0 = 1 \text{ atm} \dots (4)$$

また平衡達成時の各ガス成分の分圧は(5)式の関係がある。

$$P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{N}_2} = P \text{ atm} \dots (5)$$

$$\begin{cases} K_1 = (n_{\text{CO}_2} / n_{\text{CO}}) \dots (6) \\ K_2 = (n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{H}_2}) \dots (7) \\ K_3 = (n_{\text{CO}} / n_{\text{CH}_4}) (n_{\text{H}_2}^2 / n_{\text{H}_2\text{O}}) P^2 \dots (8) \end{cases}$$

$$n_g = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{N}_2} \dots (9)$$

また平衡達成後の気相中の収支をとると

$$\text{C 収支 } n_{\text{CH}_4}^0 + n_{\text{CO}}^0 + n_{\text{CO}_2}^0 = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} \quad (10)$$

$$\text{H 収支 } 2n_{\text{CH}_4}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + n_{\text{H}_2}^0 = 2n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} \quad (11)$$

$$\text{N 収支 } n_{\text{N}_2}^0 = n_{\text{N}_2} \dots (12)$$

(6)~(12) 7 の式に未知数として $n_g, n_{\text{CO}}, n_{\text{CO}_2}, n_{\text{H}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}}, n_{\text{CH}_4}, n_{\text{N}_2}$ の 7 変数があるのでこれらの方程式の解は得ることができる。このようにして 100 モルの C ガスに対しての平衡組成および理論還元能力は Table 4 のように求められる。

しかし後述するごとくに、Cガスで流動還元する際の実用温度においてはCガス中の CH₄ はほとんど還元にあずからない事が実験的に明らかになつた。したがつて実用還元能力の算出には K_1 と K_2 のみを考慮すればよい。この意味からCガスを変成せずに使用する事は不経済である。Cガス中の CH₄ を変成して CO+2H₂ とす

Table 3. Composition of reducing gas (%).

	CO ₂	O ₂	CnHm
C-gas	3.6	0	3.8
B-gas	11.2	0	0

	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
C-gas	8.7	26.1	54.4	3.4
B-gas	28.3	1.0	1.8	57.7

Table 4. Equilibrium of reduction by C-gas and theoretical reducing ability.

	n_{CO}	n_{CO_2}	n_{H_2}	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	Theoretical reducing ability
800°C	27.2 mol	15.0	66.5	46.5	87.8 mol/C-gas-100 mol
900°C	28.9	13.3	63.0	51.5	91.1
1000°C	29.5	12.7	59.0	55.5	94.5

るためには 非爆発成分になるごとくに C ガス中に空気を混合して次式のごとき吸熱型ガス変成を行なう方がよい。1 mol の C ガスより 2.2 モルの変成ガスを得る。

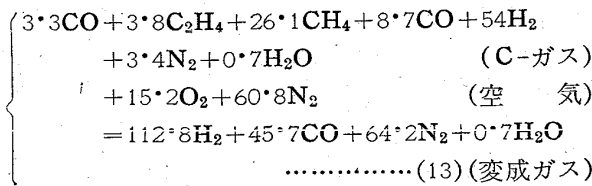


Table 5 に C ガスと変成ガスの実用還元能力を記した。

Table 5. Actual reducing ability.

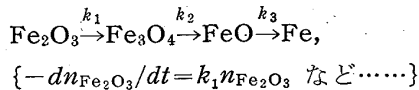
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
C-gas	0.142	0.187	0.207	0.226	0.244
Cracked gas	0.219	0.258	0.270	0.289	0.296

III. 鉄鉱石のガス還元速度

(A) 逐次反応の解析

硫酸焼鉄 4g を磁製ボートに取り、筒状炉で CO ガスを 100cc/mn 通気して 800, 850, 900°C で還元実験を行なった。各時間の試料はアルコール中で急冷し、化学分析でその組成を知った。Fig. 1 にその結果を示した。

これらのデータから組成変化に応じた逐次反応の速度を知る事ができる。すなわち鉄鉱石の還元反応は次のごとき逐次反応と考えられる。



還元速度は反応物質の濃度に比例する一次反応型として、各段階の反応速度係数 k_1, k_2, k_3 を逐次反応の図式解法りによつて求めた。

すなわち Fig. 1 によれば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元反応は非常に迅速である。つぎに図上微分で $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$

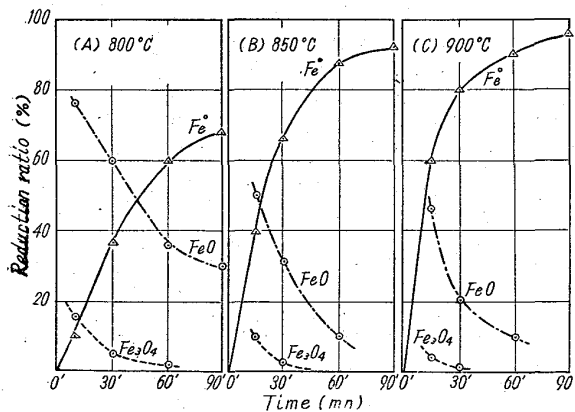


Fig. 1. Reaction proceeding state of CO reduction to pyrite cinder.

Table 6. Reaction rate of iron ore.

	800°C	850°C	900°C
k_2	5.9×10^{-3}	10.0×10^{-3}	14.3×10^{-3}
k_3/k_2	0.20	0.30	0.40

の速度係数 k_2 を求めると Table 6 のごとくに求まる。ついで $\text{FeO} \xrightarrow{k_3} \text{Fe}$ の速度係数も図式解法により求められる。

(B) 熱天秤による還元速度測定

硫酸焼鉄の 100 mesh 以下の粒子を 500mg、石英バスケットに載せ、これを熱天秤中に懸垂して C-ガスを通して還元による重量変化曲線を求めた。前節に求めたように $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ までの還元は比較的早いので、熱天秤による重量変化曲線を $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 部分と $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ の二部分に分割して還元速度を求めた。個々の粒子が均等に反応するとして jander 式を用い表面反応あるいは拡散反応の取扱いをしたが上手に説明できなかった。また、バスケット全体を一箇の粒子として同様な取扱いも、よく重量変化曲線を説明できなかった。それゆえに近似的に次式を用いた。

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ に関しては } R[\%] = K_1 t[\text{mn}]$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe} \text{ に関しては } R[\%] = K_2 t[\text{mn}]$$

このようにして求めた K_1, K_2 は Fig. 2 に示すように Arrhenius 則を満足している。

(C) 工業的反応速度の実測

前項において近似的に反応速度係数を求めたが、この数値は実用的でない。反応機構および工業的に応用でき

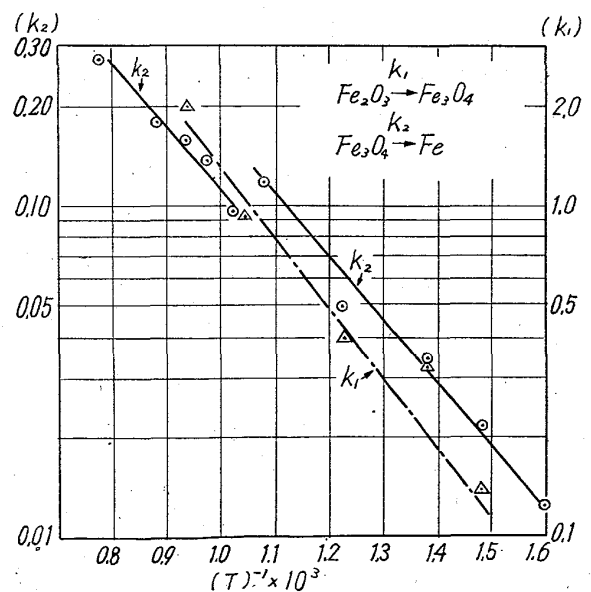


Fig. 2. Relation between rate coefficient of pyrite cinder reduction and temperature.

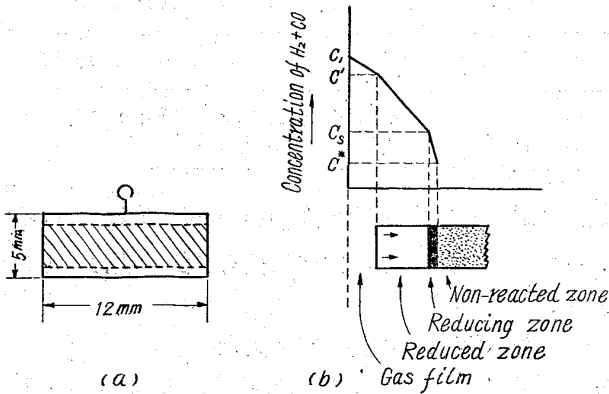


Fig. 3. Basket for holding pellets and an explanation of reducing state.

る反応速度を求めるには矢木などにより考案されたつぎの手法が適当である²⁾³⁾。

すなわち熱天秤中に石英製の Fig. 3-(a)に示すような円筒をつくる。これに鉄鉱石を焼結成型してはめ込んでいる。まず N₂ 気流中で所定温度に昇温するのを待つて、ついで還元ガスに切り換える。反応途次のペレットは Fig. 3-(b)のごとくに層状になっているので一応反応は層状に進行するものと仮定する。そして反応は C ガス中の H₂+CO の移動速度によつて支配されその速度は濃度差に比例するとし、反応帯での反応は一次反応とする。

H₂+CO はまずガス境膜を拡散によつて通過しついで反応完了帯を拡散して反応帯に達する。ガス本流中での H₂+CO 濃度を C₁ [mol/cm³]、境膜での濃度 C'、反応帯直前の濃度を C_s、反応の平衡濃度を C* とする。ペレット断面積 A [cm²] とし、(H₂+CO) 移動量を m [mol] とすると、

$$\begin{cases} \text{ガス境膜にては } dm/dt = k_f \cdot A \cdot (C_1 - C_1') \dots (14-i) \\ \text{反応完了帯では } dm/dt = C_1' - C_s/x \cdot A \cdot D_{vs} \dots (14-ii) \\ \text{表面反応帯では } dm/dt = \gamma k_c \cdot A \cdot (C_s - C^*) \dots (14-iii) \end{cases}$$

$$\text{ゆえに } dm/dt = A / \{ 1/k_f + x/D_{vs} + 1/\gamma k_c \} \cdot (C_1 - C^*) \dots (15)$$

- ここに / k_f [cm/s] : 境膜係数
- D_{vs} [cm²/s] : 拡散定数
- x [cm] : 完了帯での厚み
- γk_c [cm/s] : 表面反応速度

筆者は反応速度を求めるに際し、Fe₃O₄→Feの反応を対象とし Fig. 4 に記すごとくに横軸に時間 [mn] を取り、たて軸には (実測減量-最終減量×1/9) [mg] を取った。

磁鉄鉱を酸化したものの C ガス還元 硫酸焼鉱の H₂

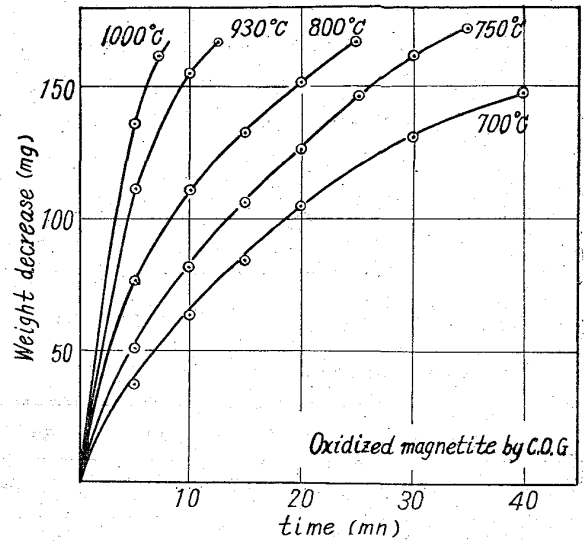


Fig. 4. Weight decrease of iron ore in a thermobalance owing to C-gas reduction.

ガス還元および CO ガス還元、磁鉄鉱の H₂ ガス還元および CO ガス還元について得られた結果は Fig. 5 のごとくである。

Fig. 5 を見ると、硫酸焼鉱や磁鉄鉱の γk_c は各場合とも似た値を示す。H₂ 還元では低温でもかなり γk_c^{H₂} は大であるが、CO 還元の場合には低温では γk_c^{CO} は大となる。また C ガスの γk_c^{CO-G} は H₂+CO が反応すると仮定して求めたが、高温では γk_c^{H₂} や γk_c^{CO} より大になる事は、C ガス中の CH₄ が反応に関与するためであろう。拡散係数は CO 還元の場合の方が H₂ 還元の場合よりも小である。また磁鉄鉱<磁鉄鉱酸化鉱<硫酸焼鉱の順である。これは鉱石が多孔質になっているためと思われる。

(D) 単一粒子の還元曲線

矢木によれば、球形粒子の総括反応速度係数 \bar{k} はつぎのようになる。

$$1/\bar{k} = 1/\gamma k_c + D_p/12D_{vs} + 1/3k_f \dots (16)$$

流動層においては k_f は大であり、また粒子径も 65 mesh 以下程度の微粉であるから拡散の影響は (16) 式から、Fig. 5 の数値と対象して小さい事がわかる。すなわち $\bar{k} \approx \gamma k_c$ である。

このようにして流動層内の一箇の粒子に着目すると、

$$-dr = \gamma k_c \cdot \alpha \cdot \Delta C \cdot dt \dots (17)$$

- r [cm] : 粒子反応界面径. R [cm] : 粒子径
- α [cm³/mol] : 1 mol の H₂+CO によつて反応する粒子容積
- ΔC [mol/cm³] : C ガス中の CO+H₂ 濃度
- dt [s] : 微少時間

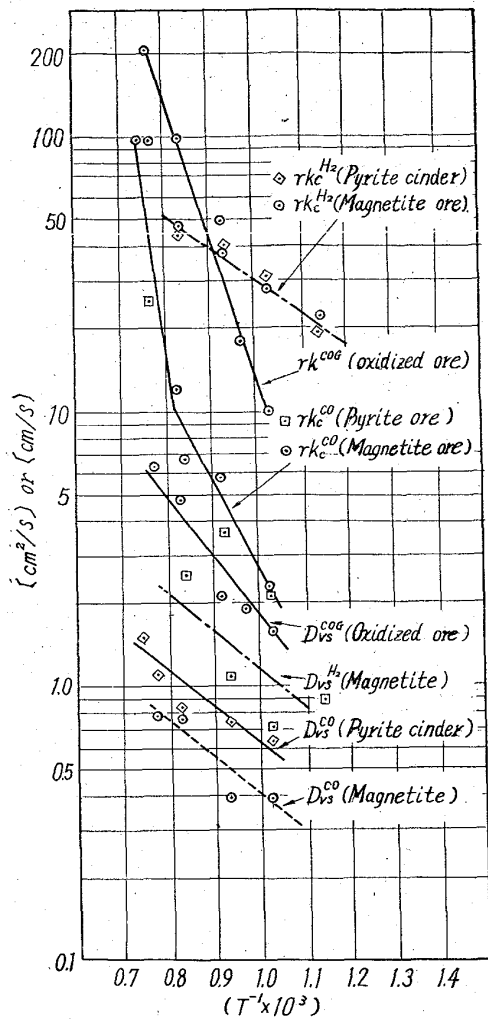


Fig. 5. Experimental data of surface reaction rate (rkc) and diffusion coefficient (Dvs).

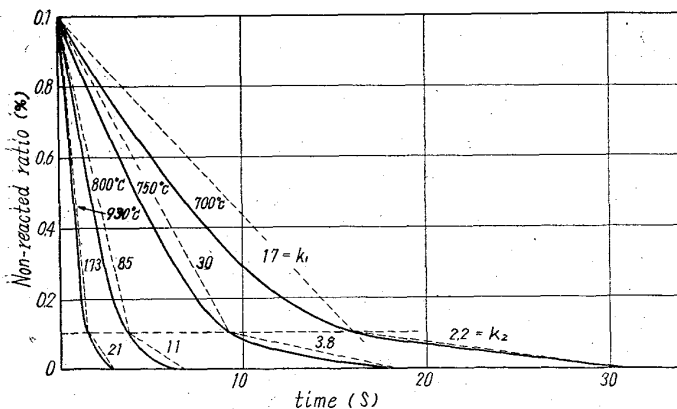


Fig. 6. Reduction curves of single particle.

一方未反応率を Y とすると

$$dr = R(3Y^{2/3})^{-1} \cdot dY \dots\dots\dots (18)$$

(17), (18)より1箇の粒子の未反応率と時間の関係が求まる。

$$R(1 - Y^{1/3}) = rkc \cdot \alpha \cdot \Delta C \cdot t \dots\dots\dots (19)$$

前項にて求めた rkc を用いて、C ガス還元について実際の計算結果を Fig. 6 に示した。この曲線を将来の計算の便利のために一次式で表現する。図中点線のように未反応率 0.1 の部分を境として2箇の一次式で表現する。(20)式の K_1 あるいは K_2 を Fig. 6 中に記載した。

$$dX/dt = K_1 \alpha / R \cdot (\Delta C) \dots\dots\dots (20)$$

(ここに X =反応率。 K_1 は $X(0 \sim 0.9)$, K_2 は $X(0.9 \sim 1.0)$ 部分における近似速度係数)

(E) 流動層における回分反応

流動層内においては完全混合が行なわれ、1箇1箇の粒子が均等に還元ガスに接触していると仮定する場合に、定常状態における出口ガス濃度はつぎのようにして求める事ができる。

すなわち1箇の粒子のモル減少速度は(21)式のように表わされ、流動層全体に n 箇の粒子があるとすると、流動層全体では(21)式を n 倍しなければいけない。

$$dW/dt = K_{4/3} \cdot \pi R^2 \rho \alpha \cdot K_1 \cdot \Delta C \\ = WK \alpha / nR \cdot K_1 \cdot \Delta C \dots\dots\dots (21)$$

流動層の入口ガス濃度 C_0 とし、出口ガス濃度 C とする。非定常状態における任意の時間の流動層の物質収支からつぎの(22)式を得る。

$$x_0 = C_0 - C^*, \quad x = C - C^* \text{ として} \\ dx/dt = F/V \cdot (x_0 - x) - WK \alpha / nR \cdot K_1 x \dots\dots\dots (22)$$

$t=0$ にて $x=0$ なる初期条件から解を得る。

$$x/x_0 = A / (A + BK_1) \cdot \{1 - e^{-(A + BK_1)t}\} \dots\dots\dots (23)$$

ここに $A = F/V$

$$B = W \alpha K / VR$$

F [cm³/s] : ガス流量

V [cm³] 流動層内容積

(23) 式の右辺第2項は急激に零に収斂するので、 x/x_0 は迅速に一定値に近づく。後述の100mm径流動炉における750°Cの還元の場合について計算すると、 $x/x_0 = 1.3 \times 10^{-3}$ となりほとんど理論量反応しながら定常状態を保っている事になる。

K [mol/g] : 鉱石 1g に相当する還元ガスモル数

W [g] : 流動層内の鉱石重量

すなわち鉄鉱石の流動還元においては、個々の粒子が十分にガスと接触しているとすると、750°Cにおいてもガスは平衡濃度にまで消費される事になる。700°Cでも同様である。そしてほとんど鉱石の種類に関係しないという事になる。しかし実際には完全接触が起きているとは限らない。

また流動層内には泡立ちがある事はよくいわれる事である。したがって流速、層高、多孔板構造などの要因に還元は影響されるであろう。流動層におけるガス還元

は良い流動条件をさがす事が重要である。

IV. 流動還元の回分試験

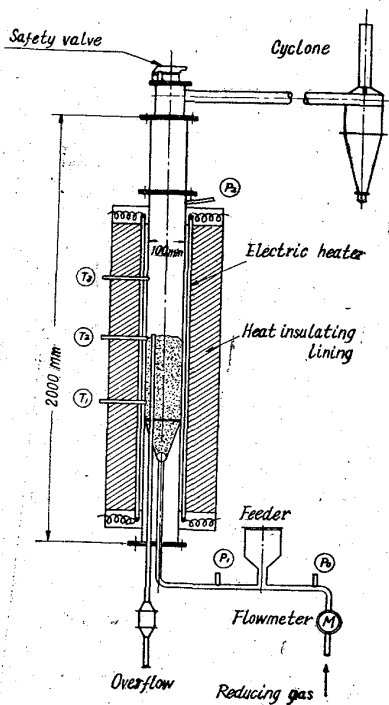


Fig. 7. Fluidizing reactor with 100mm inner diameter.

(A) 実験装置

Fig. 7に示すとき内径 100mm 径の耐熱鋼管の外部を電熱によって加熱した。回分試験では炉上部より所定量の鉱石を入れ、予熱期間中は空気で流動させ、所定温度に達してから還元ガスに切り換えた。各時間ごとにオーバー・フローおよびサイクロンから試料を取り出し、還元率の測定のために分析に供した。

流動化風速は計算式から求めた。また、透明ビニル円筒で流動化試験を行ない流動化の状態を観察して最適流速を決定した。

また、透明ビニル円筒で流動化試験を行ない流動化の状態を観察して最適流速を決定した。

(B) 実験結果

黒鉄浸出率は750°C以上で凝結してしまつた。620°Cではガス過剰係数(μ)は2.0であり、670°Cでは $\mu=1.35$ であつた。ガス過剰係数とは還元に必要なとされる理論ガス量に対する実際使用ガス量の比である。

硫酸焼鉄は900°C以上では凝結する。Fig. 8-(A)に示すのは750°C, 800°C, 850°Cの回分試験結果であり、各場合と $\mu=1$ である。

高品位の磁鉄鉱を50 mesh以下に粉碎したものを流動還元を行なつた。700°Cでは流動可能であつたが、800°Cでは3h後に炉内が凝結してしまつた。Fig. 8-(B)にその結果を示す。

このように磁鉄鉱の流動還元速度が遅いのは、個々の粒子が十分に還元気流と接触しておらずに泡立ち状態にあるために、磁鉄鉱粒子群の還元反応と考えねばならぬ。また、黒鉄浸出率は硫酸焼鉄と同じように多孔質であるので粒子群となつても拡散の影響は少ない。この場

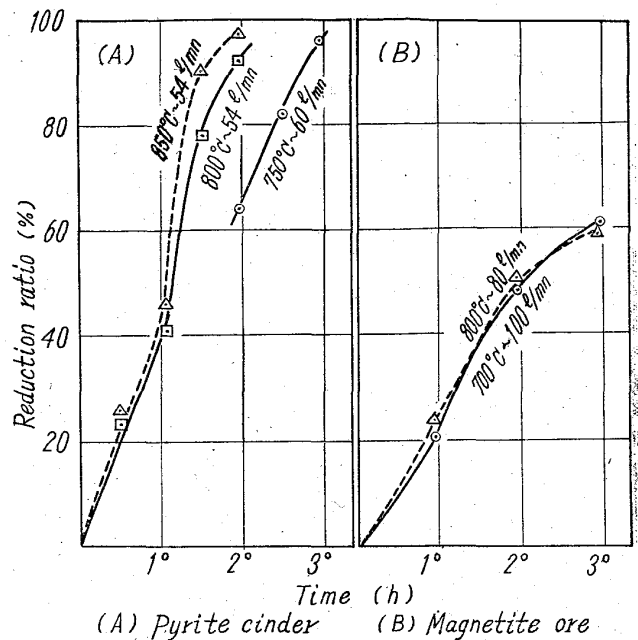


Fig. 8. Batch test of fluidizing reduction in a reactor (100mm diam)

合に μ が大なのは低温のために K_1 および K_2 が少なうためであらう。

V. 総括

流動還元の工業試験炉の設計のために、Cガス還元の基礎的考察を行なつた。本報においてはつぎの事柄について検討を加えた。

- (1) Cガス還元の理論還元能力および実用還元能力を求めた。
- (2) 鉄鉄鉱の逐次反応について解析を試みた。この結果にもとづいて熱天秤の還元曲線を分解し、工業的反應速度を求めた。このようにして求めた反應速度を用いて、流動層の回分反応を論じもしガスの接触が良好ならば鉄鉄種類に関せず還元ガスは理論量消費されるべき事が結論された。
- (3) 実際に100mm径流動炉で回分反応を行ない、黒鉄浸出率、硫酸焼鉄、磁鉄鉱の還元結果から流動層内では粒子の群がりがある事が推定された。

(昭和37年10月寄稿)

文 献

- 1) 大島幹義: 化学工業, 3 (1952) p. 667
- 2) 矢木栄等: 化学工学, 25 (1959) p. 565
- 3) 山道吉和: 日本金属学会誌, 26 (1962) p. 754
- 4) 白井 隆: 流動層 (昭33)