

を合計すると、900°C 定温において、その合計の時間で達する還元率とほぼ等しくなり、析出炭素が還元速度に大きな影響を与えることがわかる。

IV. 結 言

炭素析出は一定温度ではある時間後ほぼ一定速度で析出するので、析出開始時間と析出速度によりその性質を示すことができる。

- 1) 低温ほど析出速度は大きい、450°C 以下では析出開始時間が急速に増大する。圧力上昇は温度が高いほど少量の析出炭素で起る。
- 2) 炭素析出は鉱石層のかなり薄い層でおこる。
- 3) 鉱石サイズの影響はあまりない。
- 4) 流量小のときは析出速度は流量に比例するが、流量大になるとそれより漸次低下する。
- 5) N₂ を添加すると、CO 濃度に比例して析出量が減少し、同時に析出開始が非常におくれる。

6) CO₂が増加すると、析出速度が減少し、46%で析出速度0になると思われる。析出開始も非常におくれる。

7) バラストを鉱石に加えても析出速度は変わらないが圧力上昇はわずかにおくれる。

8) 管径を変えても析出速度はあまり変わらないが、同一圧力上昇を示す析出量はほぼ断面積に比例する。

9) 昇温のときは炭素析出は 760°C で最高に達し、以後は減少し直接還元に使われる。その量は約 2 g で還元率にして約 25% に相当し、還元速度は炭素析出の無いときよりいちじるしく早くなり、高炉内においては重要な意味を持つと考えられる。

終りに当りこの研究に協力した吉本博光、神田正己、若松善英の諸氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 相馬：鉄と鋼，48 (1962) 4, p. 377
- 2) 児玉，他：鉄と鋼，48 (1962) 4, p. 1211

鉄鉱石の流動還元速度について*

大 蔵 明 光**・松 下 幸 雄***

On the Rate of Fluidized-Bed Reduction of Iron Ore.

Akimitsu ŌKURA and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

Authors presented the following empirical equation on the rate of reducing reaction.

$$-dW/dt = K(W_0 - w)$$

where W_0 is oxygen volume combined with iron in ore (g/cm³), w is oxygen volume combined with iron in ore after reduction for some time (g/cm³), W is oxygen volume removed per unit time with reduction (g/min), K is reaction rate constant, and t is time (min), so that W is equal to W for $t=0$.

Authors have studied on the fluidized bed reduction of iron ore powder by hydrogen gas under atmospheric or increased pressure with a laboratory scale apparatus.

On the basis of the above equation, the mechanism of fluidized reduction was discussed. The results are as follows.

1) For fluidized bed reduction under atmospheric pressure at less than 500°C, the reduction rate is considered to be controlled by its reaction rate. Meanwhile it is controlled by diffusion rate over 600°C. In the intermediate temperature region, the reduction is affected by both these rates.

2) The reduction under increased pressure is controlled by the reaction rate near 400°C, while it is controlled by the diffusion rate over 500°C.

3) The effect of gas film on the surface of particles becomes important with a decreasing flow rate, especially below 20 l/min for 50mm ϕ bed.

(Received 12 July 1963)

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表 昭和38年7月12日受付

** 東京大学工学部 *** 東京大学工学部，工博

I. 結 言

鉄鉱石の還元についてはすでに多くの研究が行なわれ反応速度式も塊状鉱石などについては定量的に示す式が提出されている¹⁾²⁾。

著者らは本邦の特殊事情や国内資源、粉鉱などの活用という見地から流動層法を冶金技術に応用すべくかねてから研究を行なってきたので、今までの実験結果をもとに反応機構を考慮し、本法³⁾による反応速度を定量的に示す式の誘導を行ない、ここに報告するものである。

II. 反応速度式の誘導および解析

塊状鉄鉱石の反応速度を定量的に示す式としては次に述べるような速度式がある。

(1) 拡散に関する実験式

鉄鉱石の還元速度は、鉱石内のガスの拡散によつて支配されるという考えに基くと次の(1)式が与えられる⁴⁾。

$$dc/dt = r^2/K' \dots\dots\dots (1)$$

ここで C : 反応面へ拡散した反応ガス量, r : 未還元部分の直径であつて、拡散速度 dc/dt は、未還元部分の表面積に比例すると考え、拡散抵抗を K' として表わしたものである。(1)式を解くと

$$t/(1 - \sqrt[3]{1-R}) = K'D + t_0 \dots\dots\dots (1')$$

ここで R : 還元率, K' : 拡散抵抗, D : 鉱石の直径, t_0 : 反応面に一定の反応ガス濃度勾配を生ずるまでに要する時間。

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いう考えから導いた G. TANMANN の式は⁵⁾

$$dR/dt = -K/t \dots\dots\dots (2)$$

ここで R : 還元率, K : 比例常数

この式を解くと

$$R = -K \log t \dots\dots\dots (2')$$

また、固体反応においては反応速度は、反応生成層(層の厚さ r) が厚くなるにつれて比例的におそくなるとの仮定に基いて導いた W. JANDER の式は⁶⁾

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

ここで $r = d(1 - \sqrt[3]{1-R})$ d : 塊状鉱石の半径, R : 還元率, k : 速度恒数を代入し解くと

$$t = k(1 - \sqrt[3]{1-R})^2 \dots\dots\dots (3')$$

(2) 化学反応に関する実験式

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、化学反応が律速すると考える意見が強くなり、それに基いて導かれた、Mc KEWAN などの式

がある。これは鉱石の還元が酸化鉄層と金属鉄層の界面における Reaction process であると考え、もし還元が Reaction process であるとすれば単位時間あたりの還元量は、未還元酸化鉄の表面積に比例するとして表わすと、

$$kt = a_0 d(1 - \sqrt[3]{1-R}) \dots\dots\dots (4)$$

$$kt = D(1 - \sqrt[3]{1-R}) \quad (a_0 \cdot d = D) \dots\dots\dots (4')$$

ここで, r : 未還元部分の半径, a_0 : 鉱石の単位鉄量と結びついた酸素量, d : 塊状鉱石の半径, k : 速度恒数。

以上塊状鉱石について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験値との関係を調べた結果、鉱石が還元される過程⁷⁾において、気孔、亀裂などの理象が生ずることを認め、それらの影響を考慮し、反応によつて除去された酸素重量から実験式を導いた。すなわち原鉱石中の鉄と結合している酸素が、反応時間とともに除去されていくと考えると、

$$-dW/dt = k(W_0 - w) \dots\dots\dots (5)$$

ここで, W_0 : 原鉱石中の鉄と結合せる酸素量, w : t 時間の還元によつて除去された酸素量, k : 速度恒数 (5)式を百分率単位で表わすために W_0 で除すと

$$d(W_0 - w/W_0)dt = k(W_0 - w/W_0)$$

ここで還元率は $R = W/W_0$ で表されるから、上式を解いて

$$-d(1-R)/dt = k(1-R)$$

積分して

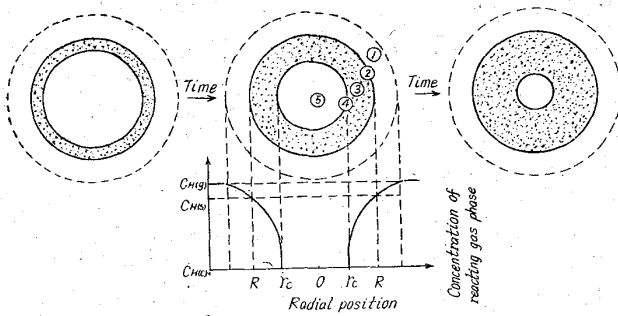
$$-\log(1-R) - kt + C \quad t=0 \text{ のとき } R=0, C=0,$$

$$\therefore -\log(1-R) = kt \dots\dots\dots (5')$$

これらの(1)~(5)式を提出する場合に還元の進行過程を実験結果から想定し、速度を律速する因子を考えなくてはならない。そこで上述の式の順に律速する因子をどのように考えているのかを解析する。

まず $dc/dt = r^2/K'$ の式については前提条件として、還元はガスの拡散によつて律速されるとしている。この場合には、当然鉱石を取りまくガス雰囲気濃度勾配、および鉱石内の反応生成によるガスと還元ガスとの濃度勾配がこの反応式に含まれなければならない。そこで Fig. 1 に幾何学的に図示し検討をする。

図示したように、この場合はガスの拡散が律速するのであるから粒子をとりまく反応ガスの濃度勾配を考えなければならない。これは新しく到着する反応ガスが非常に大きな速度をもつ場合には可能である。そこで流動還元のごとく流速の大きな場合には適用できる。しかし還元過程で拡散抵抗 K' を一定と仮定した点に問題があるように思える。当然海綿鉄の拡散抵抗が異なつてくると



- ① Gas film
- ② Surface of particle
- ③ Sponge-iron
- ④ Moving reaction surface
- ⑤ Non-reacting core
- $C_{H(g)}$: Concentration of H_2 gas
- $C_{H(s)}$: Concentration of H_2 gas at particle surface
- $C_{H(c)}$: Concentration of H_2 gas at non-reacting core surface

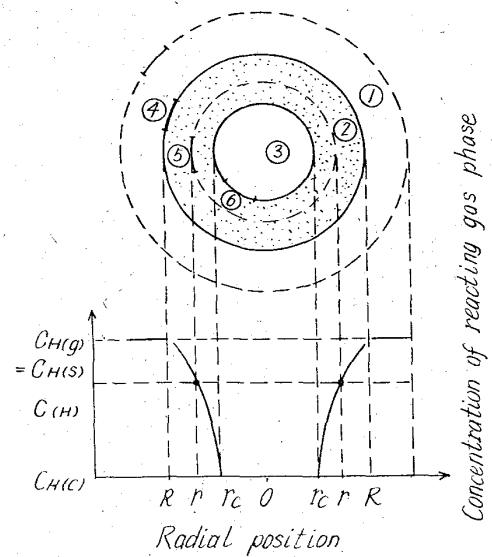
Fig. 1. Representation of concentration of reactants and products for the reaction $Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$.

考えてさしつかえがない。また流動還元の場合一定流量以上の流速をもつと鉱石の飛出しが激しく操作が無理になる。

$dR/dt = -K/t$ 式について述べると、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の考えから導いたものであるが、これは還元されてできた海綿鉄が反応ガスの拡散を律速する。すなわち固体内のガス濃度が問題となるわけで、まず考えられることは、還元生成物（海綿鉄）が拡散抵抗としてこれが反応を律速するわけである。同様に濃度勾配と粒子との関係を幾何学的に考えるとわかりやすいので Fig. 2 に示す。

図示したような反応が塊状鉄鉱石にも適用できるとすれば、均一に反応が進行し、しかも還元によつて生成された海綿鉄が一様な密度をもっている場合に限られる。しかし粉鉱石の流動還元の場合は、必ずしも表面から均一に反応が進行せず局部的に還元が行なわれながらも急速に反応が完了する。このような反応過程で生成された海綿鉄は必ずしも組成からみて (Al_2O_3, MgO, SiO_2 , を含む海綿鉄) 一様でないから、生成された海綿鉄が還元を律速するほど影響があるとは考えられない。むしろ反応過程に生ずる亀裂、気孔の影響をどのようにあつかうかに問題が残される。具体的に実験値の代入によつて検討を加えれば明確となるのでそれは後述にする。

$dr/dt = -K/r$, 式については (2) 式と同様に反応生成物層の厚さが還元反応を律速すると考えている。塊状鉄鉱石については、ある程度このような考えを適用できる粒度範囲があることは推察できるが、28~100 mesh の粉鉄石については満足できない。



- ① Gas film
- ② Sponge iron
- ③ Non-reacting core
- ④ Flux of H_2 through exterior surface of particle
- ⑤ Flux of H_2 through surface of radius r
- ⑥ Flux of H_2 through reaction surface
- $C_{H(g)}$: Concentration of H_2 gas
- $C_{H(s)}$: Concentration of H_2 gas at particle surface
- $C_{H(r)}$: Concentration of H_2 gas at typical position in diffusion region
- $C_{H(c)}$: Concentration of H_2 gas at non-reacting core surface

Fig. 2. Representation of a reacting particle when reduced iron is the rate-controlling resistance.

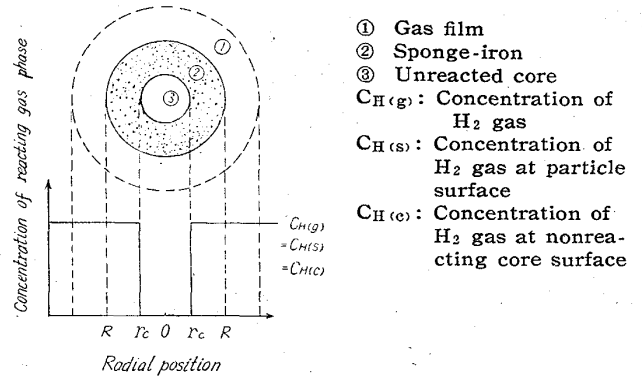


Fig. 3. Representation of a reacting particle when chemical reaction is the rate controlling resistance.

最近(4)式に示すごとく鉄石を球体と考え拡散によつて還元は律速されるのではなく、化学反応によつて律速されるという前提にたつたものが McKEWAN の式で、この場合については次のように考えられる。すなわち、化学反応が律速するとすれば Fig. 3 に示すごとく、gas film 海綿鉄の存在に左右されることなく、独立して反応が進むと考えられるので、内部においては未還元部分の反応面までガス濃度は一定である。かくのごとく考

えると流動還元の場合は、ガス流量による影響が直接的に効いてこないはずであるが、実際には還元ガス流量による影響が実験値から観察される。そこで最初に仮定をおいた鉱石の形状、すなわち球体としたことに問題がある。天然鉱石においては密度が異なっている箇所が多いこと、反応過程において生ずる物理的変化の影響、それらがどのようなかたちでこの実験式に含まれているかに若干の疑問をもつものである。反応過程を細分化した場合においては化学反応が律速することは当然であるので実験値を代入し、還元時間と、 $D(1-\sqrt[3]{1-R})$ との関係図を調べると500°C、600°C 近辺における物理的な因子の影響が直接曲線の不一致として表われている。

著者らが導いた $dW/dt=k(W_0-w)$ の式については gas film, 海綿鉄また未反応コアー表面における還元ガス濃度, 亀裂, 気孔, などの因子を含めた反応式, すなわち, 化学反応, 拡散, それに物理的現象を表わす因子を含めた式は複雑, かつ想定が困難なので形状のいかん律速のいかんによらざるような単純でかつ実際的な式の誘導を行なうために, 固体中で反応によつて除去される酸素量の変化に注目し導いたものである。(5)式によると他式にみられるような500°C, 600°C における還元温度でのバラッキが少ない。以上簡単に反応速度式の誘導根拠と解析を行なつたので具体的に実験結果を代入して検討を行なう。

III. 反応式の適用

流動還元装置をもちいて Table 1 に示すような鉄鉱石を還元し Fig. 4 に示すような還元試料についてそれぞれの反応速度式を代入し検討を行なつた。なお流動還元装置操作方法については引用文献 3) に示すのである。

$dc/dt=r^2/K$ の式を解いて, $t=K \cdot D(1-\sqrt[3]{1-R})$ になることは前述の通りである。この式においては拡散抵抗は未還元部分の表面積に比例するのであるから, 時間 t と, $D(1-\sqrt[3]{1-R})$ との関係は直線関係にはならないが, Fig. 5 に示すごとく若干の差違が見られる。これは実際に反応式の運用が試みられているのは使用している鉄鉱石が比較的大きな塊鉱についてであつて著者らが行なつたような粉鉱についてはごく短時間において濃度勾配を生ずる可能性はあるが実際には高温において20min後には還元率で95%以上を示すごとく急速に反応が完了する故にこのような差違が生じたと考えられる。

Fig. 6 は $dr/dt=-K/t$ 式に実験値を代入し図示したものである。この場合も固体内のガス濃度勾配が問題

Table 1. Chemical composition of ore used.

Ore	Chemical analyses %				
	T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₂	CaO	MgO
Hematite (Goa)	64.91	3.35	2.74	0.06	0.08

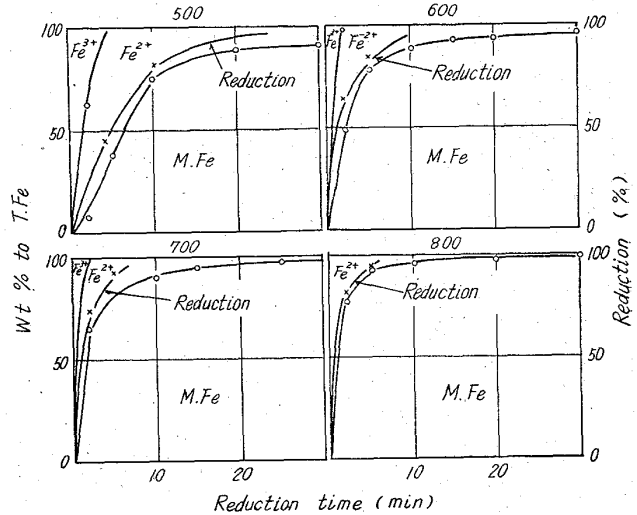


Fig. 4. Relation between reduction temperature and wt% T.Fe in H₂ flow quantities 20 l/min.

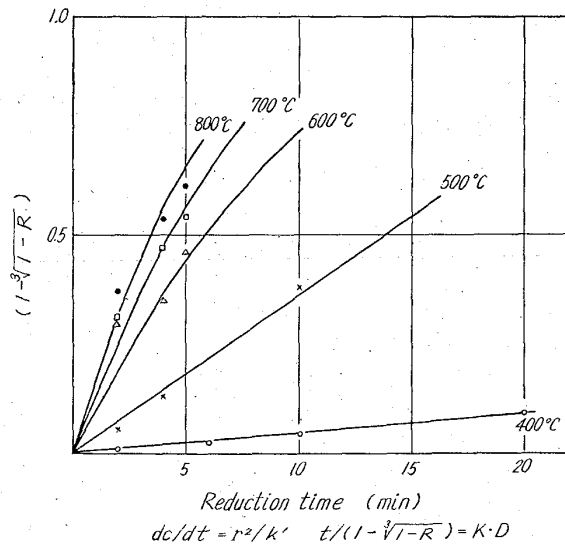


Fig. 5. Change of value $(1-\sqrt[3]{1-R})$ vs. time for reduction of hematite at various temperatures.

になるのは当然である。還元率と時間との関係について Fig. 6 から明らかなごとく, 低温においては反応速度がおそいためこの式の適用も可能である。しかし高温においては粉鉱の場合急速に反応が進み反応時間の経過に逆比例しておそくなると考えるのは流動還元の場合適用できないようである。むしろ直線的に反応が進む。

次に $dr/dt=-K/r$ の式についてみると Fig. 7 に示すごとく各温度について還元時間と $(1-\sqrt[3]{1-R})$ とは

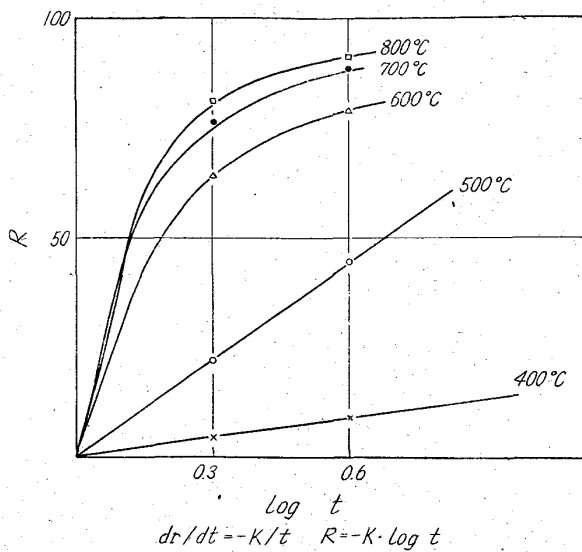


Fig. 6. Change of reduction value R vs. logarithmic t for reduction of hematite at various temperatures.

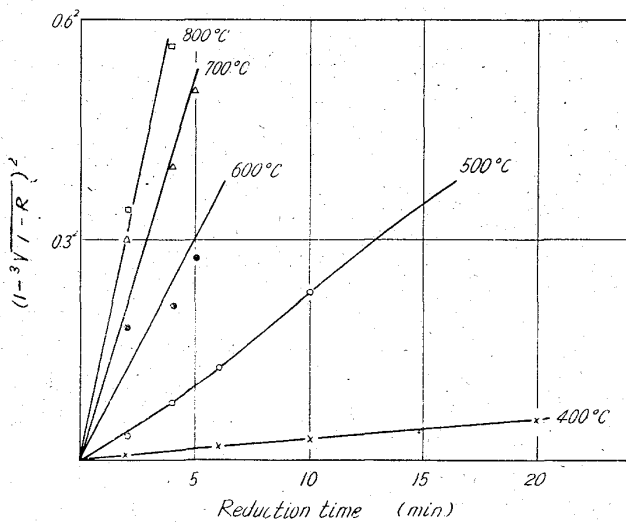


Fig. 7. Change of value $(1 - \sqrt[3]{1-R})^2$ vs. time for reduction of hematite at various temperatures.

直線の関係にあるが 600°C の温度において相当の差違がみとめられる。これは、反応過程において Wüstite の生成、すなわち 570°C 以下における還元では Wüstite を経ないで $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ と進行するが、この温度以上においては $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ となるためその生成過程での化学量論的なものによっても考えられる⁹⁾。

また、 $Kt = D(1 - \sqrt[3]{1-R})$ の式を適用したものが Fig. 8 に示してある。以上述べてきた式、(1)、(2)、(3) 式に比較して実験値を代入した場合還元時間と $D(1 - \sqrt[3]{1-R})$ とは直線関係になり、速度恒数 k の値を求めることができる。しかし図に示すごとく 500°C 、 600°C 、

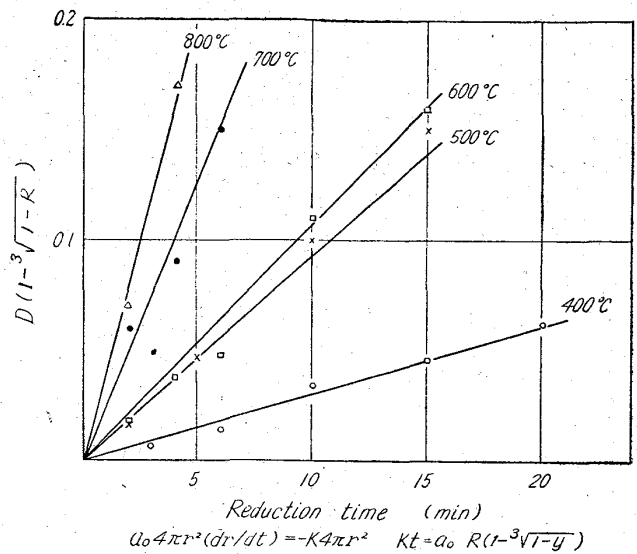


Fig. 8. Change of value $\{D(1 - \sqrt[3]{1-R})\}$ vs. time for reduction of hematite at various temperatures.

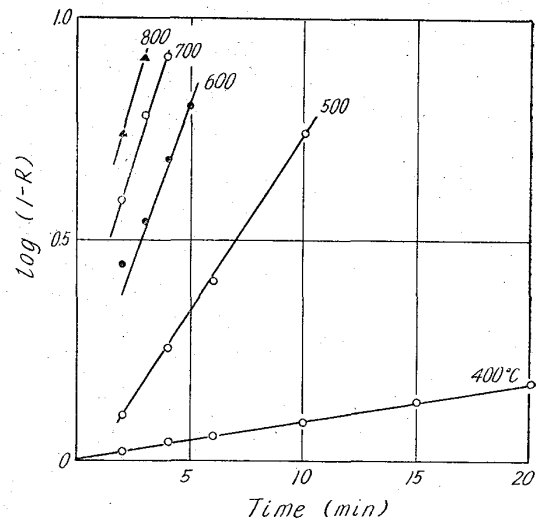


Fig. 9. Change of value $-\log(1-R)$ vs. time for reduction of hematite at various temperatures.

において若干の差違がみとめられる。著者らが提出している実験式についても同様に、還元時間と $-\log(1-R)$ との関係において直線関係になくはならない、その結果を Fig. 9, Fig. 10 に示した。

特にガス流量の影響、加圧流動還元の場合についても反応式を適用して解析を行なった。流量の影響については、 $6\text{ l/min} \sim 20\text{ l/min}$ までの範囲であるが直線関係にある。それぞれの関係を Fig. 11, 12 に図示した。

IV. 検 討

流動還元における反応を論ずる場合には、粒子をとりまく雰囲気の状態を理解する必要がある。 $200\text{ cm/sec} \sim$

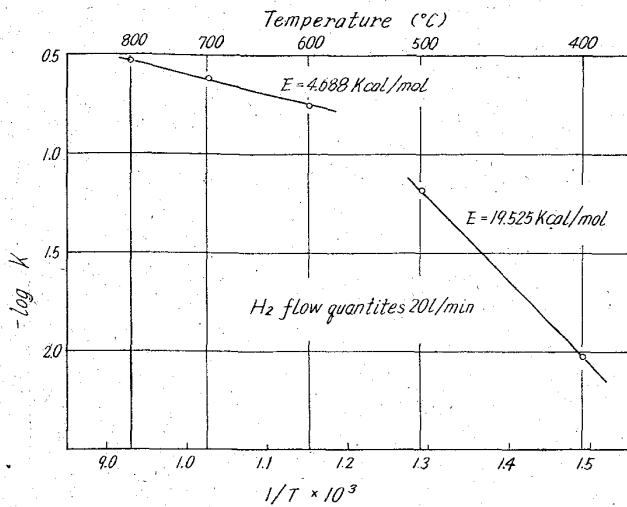


Fig. 10. Logarithmic plot of rate constant K vs. reciprocal temperature showing variations in the kinetics of hematite reduction with temperature.

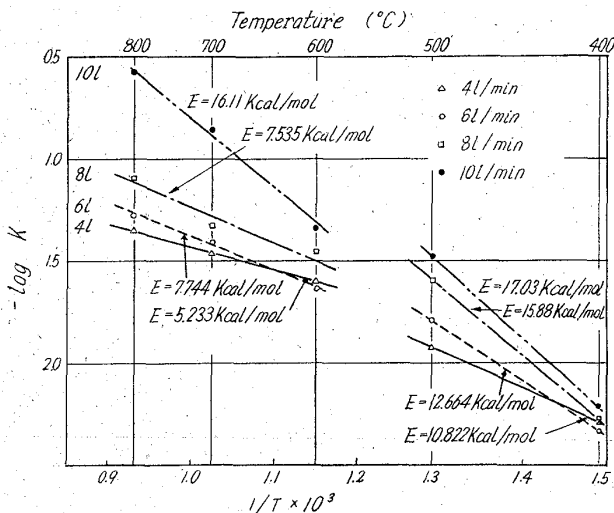


Fig. 11. Logarithmic plot of rate constant K vs. reciprocal temperature showing variations in the kinetics of hematite reduction with temperature.

300cm/sec の速度をもつて整流器から流出した還元ガスによつて鉱石を浮遊せしめるものであるから、鉱石粒子の周囲には常に新しい還元性ガスが到着していると考えてよい。そこで前述の反応速度式を適用するにあつて考えた粒子をつつむ反応生成境界膜は無視してよい。ただし装置の許容量から計算して 20 l/min において最適の流動層を形成するのでその流量が境界膜を無視し得る下限となる。また 20 l/min の流量以下においては境界膜の影響がみられる。これは流量の影響に顕著に表われている。また、28 mesh~100 mesh の粉鉱の流動還元においては固体内の生成層が反応ガスの拡散を左右するという考え、および鉱石を球体として反応が表面積に左右さ

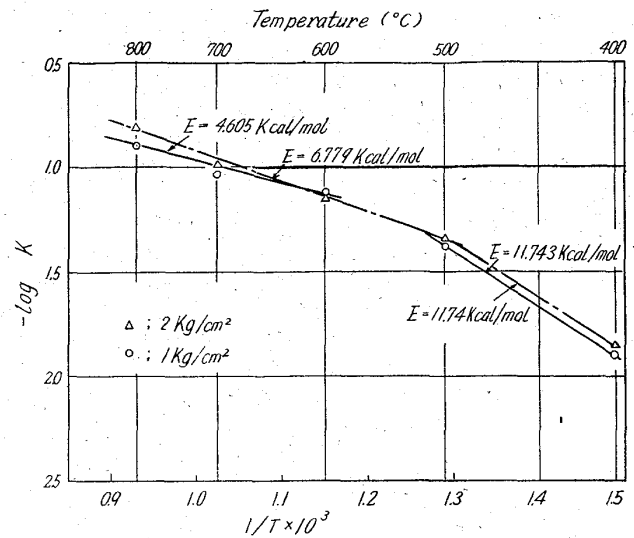


Fig. 12. Logarithmic plot of rate constant K vs. reciprocal temperature showing variations in the kinetics of hematite reduction under pressure.

れるという考えなどにおいては反応過程を観察した場合その過程に生ずる幾つかの物理的現象、例えば 500°C、600°C 近傍における亀裂、気孔などをどのように考えているのかその点明らかでないが、これらの点を考慮し、著者らの提出している反応式について検討を加えてみる。流量の影響については各流量共に 400°C、700°C、800°C において始めに想定した還元温度と還元率とが直線関係にあり、500°C、600°C において若干の差違がみとめられたので反応速度と温度について解析してみると、 $\log K$ と $1/T$ との関係図 (Fig. 10) からあきらかなごとく、400°C、500°C と 600°C、800°C とでは勾配を異にし、しかも 500°C、600°C の間において差違が生じている。これは前述の差違と同一温度範囲であることから、化学分析値を検討してみた。400°C、500°C においては Fe^{3+} から Fe^{2+} への界面反応がより還元量を律速し 700°C、800°C においては Fe^{3+} から Fe^{2+} への還元も進行はしているが、 Fe^{2+} から Fe への還元反応が律速していることがわかる。ここで 500°C、600°C の温度範囲で還元の律速過程の遷移が行なわれるのでないかと考えると、G. STPIERRE の化学量論的な考えと一致する。この場合に当然考えられるのは、エネルギーの変化である。Fig. 10 に示してあるごとく低温高温においては相当の変化が認められる。実際には 400°C、500°C と、温度上昇にともなつて急速に反応が進行するが、その急速な反応も 500°C と 600°C の間において最大となり、600°C 以上の温度においては 400°C、500°C に示したほど急速な反応ではないことがわかる。

これらの点からみて、400°C、500°Cの比較的低い温度範囲においては、反応がより還元を律速し、500°C、600°Cの遷移状態があると考へた温度範囲においては、還元によつて生成された海綿鉄と過渡的生成物 Fe_xO などの影響によつて、反応と拡散とが同時に進行するのではないかと推論できる。また 600°C以上 800°Cの範囲においては、前図でも明らかのごとく勾配が低温時よりもゆるやかとなり ARRHENIUS の式の E に相当する値も小さくなる。これらのことから 600°C 以上においては反応もさることながら拡散が大きな影響をおよぼしていると考えられる。以上の検討で述べてきたことは加圧実験結果の検討によつてより明らかとなる。たとえば 0 kg/cm^2 から 1 kg/cm^2 、 2 kg/cm^2 と圧力を増すことにより、還元速度は当然増すが特に低温側にその効果が見とめられると同時に、常圧に比較し 500°C、600°Cの温度範囲にあつた遷移状態がより低温側に移動する傾向が見うけられる。これらの原因について考えると前述と同様に 400°C 近傍においては反応がより急速に進み、一定の還元生成層ができると、400°C、500°Cの温度範囲において律速過程が変わり、それにともなつて遷移状態が低温側に移動すると考えられる。数 kg/cm^2 の圧力においてこの問題を論ずることは早急かと思われるが、少なくとも流動層還元における $0 \text{ kg/cm}^2 \sim 2 \text{ kg/cm}^2$ の間においては以上のことがいえる。

V. 結 言

流動還元装置を用いて鉄鉱石を還元する場合の定量的な実験式としては、著者らが提出した式により比較的正確

に表わし得ることを確認した。また、

(1) 常圧流動還元の場合低温側すなわち、400°C ~ 500°Cの温度範囲において還元を律速する因子は化学反応であり、500°C ~ 600°Cの温度範囲においては、還元が化学反応と拡散とによつて進行し、600°C ~ 800°Cの温度範囲においては反応より拡散がより還元を律速すると考えられる。

(2) 流動の影響は 20 l/min 以下において顕著である。これは還元機構上の問題ではなく、むしろ粒子をとりまくガス境膜の影響が表われたものとする。

(3) 加圧流動還元においては、常圧時よりも化学反応律速の範囲がせまく、すでに 400°C 近傍において顕著であり、500°C 以上においては拡散の影響が強いことがわかる。また、遷移状態が低温側に移ることが認められた。

文 献

- 1) W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Met. Min. Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 2~6
- 2) J. O. EDSTROM: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 179 (1953) 11, p. 289~303
- 3) 大蔵, 他: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 27~32
- 4) 矢木, 国井: Vth Symposium (International) on Combustion, 231 (1955)
- 5) 6) 相山良一著: 構造無機化学 I. II. (1952)
- 7) J. O. EDSTROM: J. Metals, 7 (1955) 6, p. 760~765
- 8) John WILEY: Chemical Reaction Engineering (1962) 7, p. 338~383
- 9) M. SITTING: Chemical Engineering, 60 (1953) 5, p. 219~231