

割には Ni 抽出率の増加は少ない。

これらの結果より, Ni 抽出率はおもに焙焼雰囲気  
の酸素分圧および SO<sub>2</sub> 分圧によつて左右されると考えら  
れ, 酸素または SO<sub>2</sub> の富化により, あるいは加圧によ  
つて, これらのガス分圧を高くすると, 相応の高い Ni 抽  
出率が得られるようである。

4. 結 言

SO<sub>2</sub> 混合空気によるラテライトの選択硫酸化焙焼法に  
関して, 焙焼条件の検討を行なつた結果を要約すると,

(1) Ni 抽出率に影響が大きいのは, 焙焼雰囲気中  
の酸素および SO<sub>2</sub> 分圧であり, 送入空気の酸素または  
SO<sub>2</sub> の富化により, あるいは加圧によつてこれらのガス  
分圧を大にすると, 高い抽出率が得られる。しかしガス  
分圧がかなり高い範囲においては, その増加の割には Ni  
抽出率の増加は少なく, たとえば SO<sub>2</sub> 10% 混合空気  
において加圧の効果が顕著なのは 3 kg/cm<sup>2</sup> くらいまでで  
ある。

(2) 焙焼所要時間の短縮には, SO<sub>2</sub> 濃度と通気量, す  
なわち単位時間当たり SO<sub>2</sub> 送入量の増加が有効である。

(3) 鉱石 1g 当たり SO<sub>2</sub> 必要量はおよそ 1000 cc  
前後であるが, この量は加圧, 酸素富化により, また SO<sub>2</sub>  
送入量を小にすると少なくなる傾向がある。

(4) 焙焼適温は 加圧焙焼の場合を含めて 600~650  
°C の範囲にある。

文 献

- 1) 田中, 永野: 鉄と鋼, 45 (1959) 3, p. 175
- 2) 谷村, 他: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 434
- 3) 伊藤, 他: 九州鉱山学会誌, 32 (1964), p. 12, 29
- 4) 古井, 諺訪: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 305
- 5) 盛, 下里: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 764
- 6) N. ZUBRYCKYJ, et al.: J. Metals, 17 (1965) 5, p. 478
- 7) 森川, 田中: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 421
- 8) 森川, 田中: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 307

(22) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ペレットの被還元性におよぼす気孔率の影響

九州大学, 工学部

工博 八木貞之助・工博 小野 陽一  
○桑野 恵二

Effects of Porosity on the Reducibility of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pellets.

Dr. Teinosuke YAGI, Dr. Yōichi ONO  
and Keiji KUWANO.

1. 結 言

近年ペレットは溶鉱炉原料として, 焼結鉱とならんで  
ますます大量に使用される傾向にあり, その製法ならび  
に性状に関して活発な研究が行なわれている。ペレット  
の特徴の一つにその気孔率が天然の鉱石にくらべて大き  
く, そのため被還元性がすぐれていることが挙げられて  
いる。しかし, 気孔率と被還元性との関係に関して詳細な

研究はあまり行なわれていない。そこで筆者らはこの点  
を調べるために, 0.6~50% の広い範囲で気孔率の異な  
つた Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ペレットについて, CO ならびに H<sub>2</sub> による  
還元実験を行なつたので, その結果について報告する。

2. 実験方法

試料は試薬特級酸化第 2 鉄 (99.8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いて  
次のようにして作製した。すなわち 200 mesh 以下に粉  
砕した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉に 13~15% の水分を加え, その適量  
をとつて金型に入れ, 10 mm φ × 10 mm の円柱形に加  
圧成型し, 1100~1300°C の各種温度で自然通風のもと  
で焼成した。

気孔率は試料の乾燥重量 (W<sub>1</sub>), 水中重量 (W<sub>2</sub>), 飽水  
重量 (W<sub>3</sub>) を測定し

$$\text{気孔率}(\%) = [(W_3 - W_1) / (W_3 - W_2)] \times 100$$

によつて求めた。

還元は島津自記熱天秤を使用し, 20 mm φ × 20 mm の  
網状石英坩堝に試料を入れて, CO (流量 400 N ml/min,  
温度 800, 900, 1000°C) ならびに H<sub>2</sub> (流量 700 N ml/  
min, 温度 900°C) で行なつた。昇温, 冷却は N<sub>2</sub> 気  
流中に行なつた。なお, N<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> は市販のポンペ  
入りのもを使用し, CO は熱硫酸にギ酸を滴下して作  
つた。これらのガスはいずれもピロガロールの KOH 溶  
液で洗浄し, 珪酸ゲルおよび P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で乾燥して使つた。

熱天秤による試料の重量減から求めた還元率と化学分  
析から求めたそれとは 1% 以内で一致した。

3. 実験結果

まず 900°C における測定結果から代表的な例につい  
て還元率・時間曲線を示すと Fig. 1 のようになる。こ  
れより, H<sub>2</sub> 還元の場合は試料の気孔率の変化はその被  
還元性にほとんど影響を与えないが, CO 還元の場合に  
は気孔率の増加にともなつて被還元性が著しく向上する  
ことがわかる。

次に CO 還元の場合の気孔率の影響をさらに詳しく調  
べるため, 還元率・時間曲線の勾配から還元速度 dR/dt  
を求めて, これを還元率を助変数として気孔率に対して

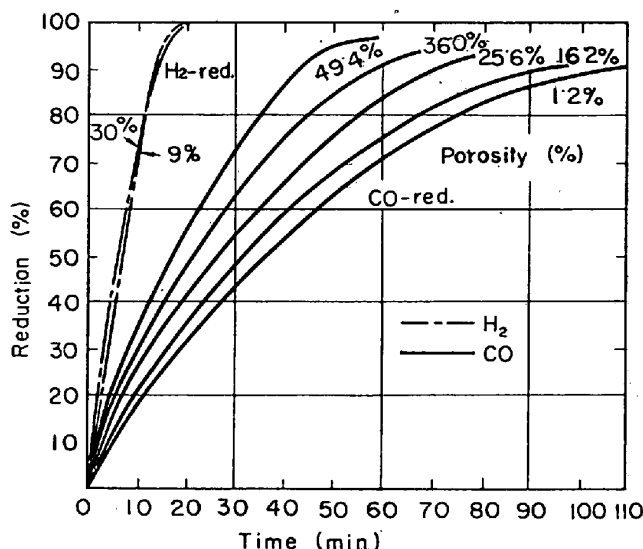


Fig. 1. Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets with CO and H<sub>2</sub> at 900°C.

図示すると Fig. 2 のようになる。これより、気孔率の増加にともなつて  $dR/dt$  も大きくなるが、その増加割合は還元率の小さい還元初期に大きく、還元率の増加にともなつて小さくなる事がわかる。すなわち気孔率の影響は還元の初期に著しく、還元の進行にともなつてその影響は相対的に小さくなる。

次に気孔率の影響と温度との関係を調べるため、800, 900, 1000°CにおけるCOによる還元実験の結果より求

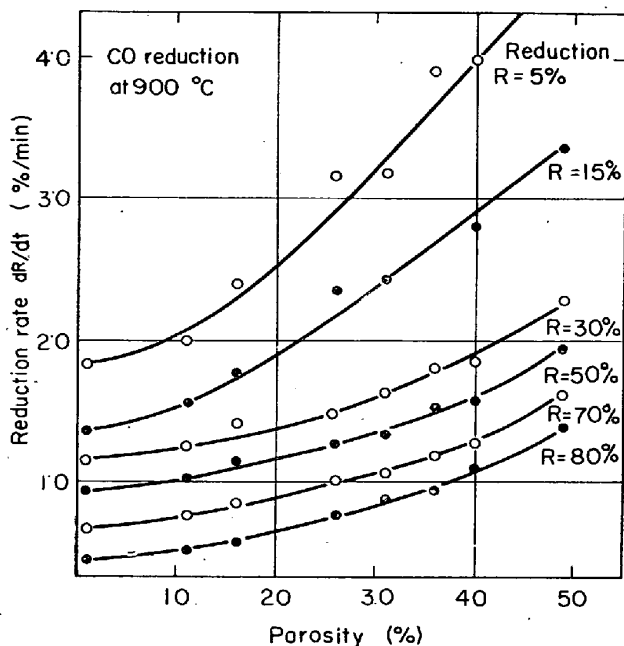


Fig. 2. Effect of porosity on reduction rate.

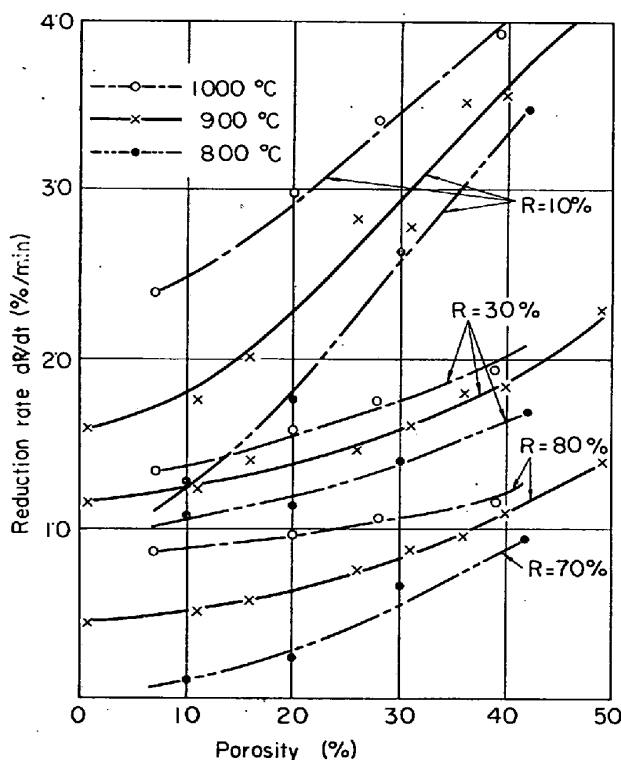


Fig. 3. Relation between porosity and reduction rate at various temperatures.

めた還元速度・気孔率曲線の一列を Fig. 3 に示す。これによると、気孔率の影響は 800°C の場合が一番大きく、温度が上昇するほどその影響は小さくなっている。

4. 考 察

ペレットの還元速度を表わす理論式はすでに 2, 3 提案されているが、そのうち McKEWAN<sup>1)</sup>によつて導びかれた次式を本実験の結果に適用してみた。

$$r_0 d_0 [1 - (1 - R)^{1/3}] = Kt \dots\dots\dots (1)$$

その結果還元後期を除いて(1)の直線関係が近似的にあてはまることがわかつた。その適用範囲は還元温度と気孔率によつて異なるが、CO 還元の場合 800°C では気孔率 10~42% の範囲でそれぞれ還元率 60~75% まで、900°C では気孔率 0.6~49.4% で還元率 77~94% まで、1000°C では気孔率 7.4~39% で還元率 80~90% までで、それ以後は直線からはずれ還元速度は急激な低下を示した。なお H<sub>2</sub> 還元の場合はほとんど還元率 100% まで成立した。

(1)は、還元が topochemical に進行し、その速度が酸化鉄と還元ガスとの界面反応の速度によつて律せられるとして導びかれたものである。本実験の場合、試料が小さく ( $r_0 \leq 10$  mm) また還元生成物である海绵鉄の気孔率は非常に大きいので、還元鉄層の気孔を通してのガスの拡散に対する抵抗は十分に小さく、上記の条件がほぼ満たされた結果と思われる。

さて上記の仮定のように、還元鉄層と未還元酸化鉄との間に鋭い境界ができ、反応がその界面のみで起こるならば、(1)のKの値は酸化鉄の気孔率には依存しないはずである。ところが本実験の結果によると、Fig. 4 に示すようにKの値は気孔率εとともに双曲線的に増加している。

この事実を説明するために次のようなモデルを考えて理論式を導いた。すなわち多孔質なペレットでは反応は還元鉄と未還元酸化鉄との相境界面[面積:  $4\pi r^2(1-\epsilon)$ ]だけではなく、一部相境界近くの未還元酸化鉄の気孔内

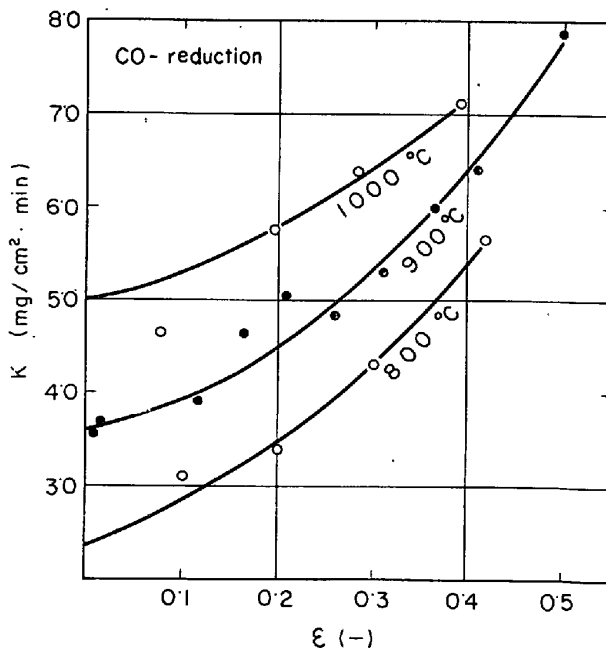


Fig. 4. Apparent rate constant K vs porosity ε.

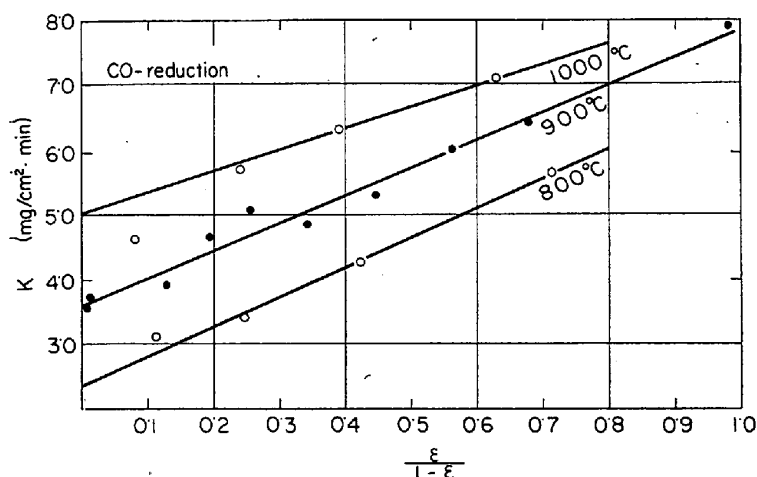


Fig. 5. Plot of apparent rate constant  $K$  against  $\epsilon/(1-\epsilon)$ .

Table 1. Experimental values of  $K_0$  and  $a$  in the case of CO-reduction.

	Temperature, °C		
	800	900	1000
$K_0a$ (mg/cm <sup>2</sup> ·min)	4.64	4.29	3.89
$K_0$ (mg/cm <sup>2</sup> ·min)	2.35	3.60	5.00
$a$ (-)	1.97	1.19	0.78

表面でも起こると仮定する。そこで気孔単位断面面積あたり反応にあずかる気孔内表面積の割合を  $a$  とすると、気孔内の反応面積は  $4\pi r^2 \epsilon a$  となる。従つて全反応面積  $A$  は

$$A = 4\pi r^2(1-\epsilon) + 4\pi r^2 \epsilon a \dots\dots\dots (2)$$

一方未還元酸化鉄中の酸素の量  $W$  は

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 d_0 (1-\epsilon) \dots\dots\dots (3)$$

で与えられ、反応律速を仮定すると

$$-dW/dt = K_0 A \dots\dots\dots (4)$$

がなり立つので、(2)、(3) を (4) に代入して積分すると

$$r_0 d_0 (1-r/r_0) = K_0 [1 + a\epsilon/(1-\epsilon)] t \dots\dots\dots (5)$$

を得る。これに  $R = 1 - (r/r_0)^3$  を代入すると

$$r_0 d_0 [1 - (1-R)^{1/3}] = K_0 [1 + a\epsilon/(1-\epsilon)] t \dots\dots\dots (6)$$

となる。そこで

$$K = K_0 [1 + a\epsilon/(1-\epsilon)] \dots\dots\dots (7)$$

とおくと、 $K$  の値は  $a > 0$  であれば気孔率  $\epsilon$  の増加にともなつて増大する。ここで  $a$  の値は酸化鉄の気孔率や気孔構造に複雑に依存する因子と考えられるが、第1近似として  $a$  を定数と仮定し、測定結果より  $K$  の値を  $\epsilon/(1-\epsilon)$  に対して図示すると、Fig. 5 に示すように測定範囲ではほぼ直線関係が成立し、上述のモデルが少なくとも近似的には妥当であることがわかる。これらの直線の切片および勾配から求めた  $K_0$  と  $a$  の値を Table 1 に示す。これより  $\log K_0$  を絶対温度の逆数に対してプロットすると直線が得られ、その勾配から活性化エネルギーとして  $10.4 \text{ kcal/mol}$  を得た。この値は界面反応として妥当なものと思われる。

次に (6) を微分して  $dR/dt$  を求めると

$$dR/dt = (3/r_0 d_0) (1-R)^{2/3} [K_0 + K_0 a \cdot \epsilon / (1-\epsilon)] \dots\dots\dots (8)$$

を得る。この式から  $dR/dt$  が  $\epsilon$  とともに双曲線的に増加すること、しかも還元初期のほうが因子  $(1-R)^{2/3}$  が大きいので  $dR/dt$  の  $\epsilon$  による増加の割合が大きいことが示される。また温度が上昇すると Table 1 に示すように  $K_0$  は増加するが、 $a$  の値は逆に大きく減少し、その結果積  $K_0 a$  の値が減少するので、 $dR/dt$  に対する気孔率の影響は温度の上昇にともなつて相対的に小さくなることが示される。 $a$  の値が温度の上昇にともなつて小さくなるということは、気孔内表面における還元の寄与が温度とともに小さくなることを意味する。その原因は詳しくはわからないが、 $H_2$  還元の場合気孔率の影響が非常に小さい、すなわち  $a$  の値が 0 に近いということと考えあわせると、温度が上昇すると界面反応が速くなり、還元が還元鉄層と未還元酸

化鉄との境界面で優先的に起こるようになるものと思われる。

さて前述のように、還元の後期には(6)は成立せず、還元速度は急激に低下している。顕微鏡観察および還元生成物の気孔率測定の結果とあわせ考えると、還元後期には鉄の焼結が進行し、そのため還元鉄層を通してのガスの拡散に対する抵抗が無視できなくなつたためと思われる。前述のようにペレットの気孔率が小さいほど、また還元温度が低いほど低い還元率で(6)からはずれているが、それはこれらの場合還元速度が小さく還元時間が長くなるため、それだけ鉄の焼結も進行するためであるとして説明できる。

### 5. 結 言

$Fe_2O_3$  ペレットの被還元性におよぼす気孔率の影響を実験的に調べた結果、気孔率の増加にともなつて CO 還元の場合被還元性が著しく向上するが、 $H_2$  還元の場合にはほとんど影響が認められなかつた。さらに酸化鉄の気孔内表面における還元の寄与をとり入れて、近似的な還元速度式を導びきこれによつて実験結果を説明することができた。なお還元後期にはこの式からのずれが大きくなるが、それは還元鉄の焼結が進行するためと思われる。今後ペレットにおける還元の進行状況についてマイクロ的に詳細に調べていきたい。

### 文 献

1) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc.; Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 2

### (25) 流動還元における流動性について

金属材料技術研究所

○尾沢正也・工博 田中 稔・下崎雅彦

On the Fluidity of Fluidized Bed Reduction.

Masaya OZAWA, Dr. Minoru TANAKA and Masahiko SIMOZAKI.

### 1. 緒 言

気・固系流動層反応においてその気体・固体粒子の挙動が重要な意義をもっていることは明らかであり、近年層内の気泡の追跡という形でこの問題の追求が進められ