

Table 3. Results of dissolution of Fe in H₂SO₄ solution determined by colorimetry and H₂ evolution volume.

Metallized pellet	Weight (g)	Diameter (cm)	Fe ⁺⁺ calculated from H ₂ evol.		Fe ⁺⁺ determ. by colorimetry(mg)	Ratio (%)
			H ₂ (ml)	Fe ⁺⁺ (mg)		
A-1	1.3416	1.04	7.51	18.7	28.9	64.7
A-2	0.8407	0.89	7.95	19.8	29.6	67.0
B-4	5.0360	1.35	7.48	18.6	25.8	72.1
B-5	5.8120	1.45	6.90	17.15	23.6	72.7
B-6	4.3680	1.28	6.76	16.8	20.55	82.0
B-7	3.5304	1.31	7.15	17.8	22.2	80.2

液を用いて実験を行なった結果、2つの値の差は少なくなる傾向が認められ酸素の影響が大きいことが観察されたが、この場合にも比色分析値の方が大きく、結局これらの結果より還元ペレットの表面には2価あるいは3価の鉄分が存在しており、それはTable 2の化学分析値より求められる量より多いことが推論された。なお、水素発生速度の測定に先だち、特に定量的解析を行なう場合、溶液の脱酸処理は必要となるが、簡単な操作で常に脱酸の程度を一定に保つことはむずかしく、還元ペレットの酸化性を迅速に相対的に比較する目的のためには、とくに脱酸処理は必要でないと考えているが、この点についてはさらに検討中である。

つぎに、B-4~B-7の還元ペレットを球と仮定してTable 3の直径を用いて計算により見かけ比重を求め、これと硫酸溶液中での吸水率、ならびにFig. 4の直線の傾きを基準として単位重量当りに換算した速度定数(k')を求め、これらの関係について調べた。その結果はFig. 5に示すように、見かけ比重、吸水率および水素発生速度定数の間に直線関係が成立し、見かけ比重の小さなものは吸水率、水素発生速度共に大きいことが明らかとなった。この結果より、B社の還元ペレットにおける酸化性のばらつきは、その化学的性質の違いによるというよりも、物理的性質とくに見かけ比重、すなわち気孔率の異差によるものであると考えられる。なおA-1, A-2のペレットについても吸水率の測定を行なった

結果、吸水率は各々27.3, 24.0%, また見かけ比重は共に2.30であった。これらの値をFig. 5上にプロットすると直線の上方に位置しており、結局、Fig. 5の直線群はペレットの銘柄により若干異なることが推察された。

4. 結 言

還元ペレットの酸化性を簡単かつ迅速に評価する方法を開発する目的で、硫酸溶液中における水素発生速度の測定法を考案してつぎの結果を得た。(1)還元ペレットを硫酸溶液に浸漬すると水素を発生して溶解するが、水素発生量と時間の間には直線関係が成立し、その速度は0次反応式によつて示されることがわかった。(2)直線の勾配より求めた水素発生速度定数は0.02~0.2 ml/min/gである。(3)比色分析による定量ならびに水素発生量から換算した鉄分の溶解量の間にはかなりの差が認められ、この原因として溶存酸素の影響と共に、還元ペレットの表面には2価あるいは3価の鉄の存在が考えられた。(4)水素発生速度の測定と共に吸水率、見かけ比重の測定を行なった。その結果これらの間には直線関係が成立し、また還元ペレットの酸化性を支配する主因子の一つとして気孔率が考えられることを示した。

なおこれらの結果と、屋外曝露試験あるいは発露試験方法などによる試験結果の関連性についても、現在検討中である。

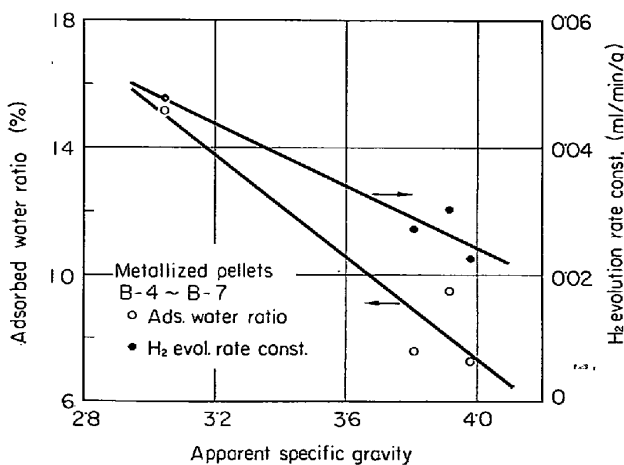


Fig. 5. Relation between apparent specific gravity and adsorbed water ratio or H₂ evolution rate constant.

(15) セルフアグロメレーションをともなう微粉鉄鉱石の流動還元について

八幡製鉄, 東京研究所

理博近藤真一・〇宮坂尚親・杉山 喬

The Direct Reduction of Fine Iron Ores in a Self-agglomerating Fluidized Bed

Dr. Shinichi KONDŌ, Naohika MIYASAKA and Takashi SUGIYAMA

1. 緒 言

最近、微粉精鉱をペレタイジングして製鉄原料に使用するようになったが、微粉であるために還元速度が大であることを利用した直接製鉄法が提案されている。

F. M. STEPHENS¹⁾のセルフアグロメレーション法もその一つである。これは1~2 mm程度の還元鉄球を流

動化させておき、ここに微粉鉱石を供給すれば、一般に 750°C 以上になると還元鉄表面は粘着性をもつようになるため、微粉は鉄球表面に付着してただちに還元されてしまう。一方、粒子径が大きくなるとその運動量が大なるためにたがいに反発し、大粒子相互の付着はさけられる。さらには微粉還元粒子が新しい核となり玉ネギ状に粒径が成長して、粒状の還元鉄が連続的に得られる方法である。

流動還元法の欠点であるシンター現象を逆に利用して、比較的高温下で、かつ大ガス線速度で運転してガスの利用率の向上を考えた流動化法であるが、この方法についての詳しい研究報告はなく、定性的なデータが発表されているに過ぎない。筆者らはセルフアグロメレーション現象の定量的な把握と実用化の問題点を明らかにするための研究をおこなった。

2. 実験経過

セルフアグロメレーションを開始する温度限界を求める目的で、16~35 メッシュのスチールショット 50% と平均粒径 40 μ の還元鉄粉 50% の混合物を流動炉に連続送し、純水素で流動化しながら還元鉄粉がショットへ付着する量の温度変化を調べたところ、700°C 以下の温度では付着がみられず、750°C から温度上昇につれて急激に付着量が増加することがわかった。以後 750~850°C の温度領域で実験をおこなうこととした。

反応炉内の粒子挙動を解析するため 7 hr の連続実験をおこなった。還元ガスを圧縮機で 1.2 kg/cm²-g に昇圧し冷却脱湿したのち所定流量とし、ガス加熱炉で 900°C 前後に加熱し反応炉へ入れる。一方、原料鉱石をスクリーフィーダーで送し、得られた還元鉄球を反応炉下部から排出し、飛出鉱はサイクロンおよび除塵槽で捕集する。反応炉出口ガスは冷却したのち循環使用される。還元ガスは純水素を使用し、消費した量はボンベから補給した。反応管は内径 102 mm で長さ 3060 mm の SUS 27 である。

解析例として温度 800°C、ガス流量 248 NI/min のものをとる。まず、初期流動化物として 28~100 メッシュの砂鉄を純水素ガスで流動化させておき、炉内温度が 800°C に達したのち原鉱を供給し滞留量を一定に保つように下部から排出する。原鉱は粒径が 5~40 μ にわたりほぼ均一な分布をもつイタビラ鉱石である。取出量の時間的変化は、2 hr 目位までは反応条件（砂鉄表面の還元状態、給鉱量、温度等）が安定しないため取出量は変動するが、2 hr 以後は一定となった。Fig. 1 に取出鉱粒度分布の時間変化を示した。時間とともに急激な分布変化を示し、かつ滞留鉱の粒度分布が取出鉱の粒度分布の延長上についているから、炉内で粒子は完全混合と考えられる。飛出量の時間変化も 2 hr 以後は一定となり、さらに飛出鉱還元率と重量分布の時間変化も 3 hr 以後は一定になった。

以上の実験結果を総合して、取出鉱の還元率が砂鉄の影響で変化していることを別として、3 hr 以

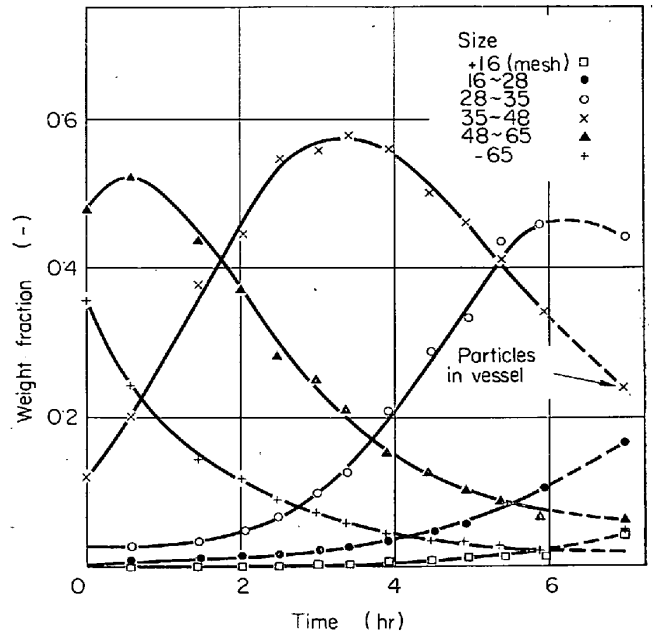


Fig. 1. Weight fractions vs. time.

後実験条件が安定すれば、取出鉱の粒度分布が変化する以外は、取出量、飛出量およびその還元率、粒度分布等すべて定常状態になっている。

実験条件が安定する 2 hr 目以後の取出鉱重量平均径を半対数方眼紙上にプロットしたところ、重量平均径は時間とともに指数関数的に増加した。

得られた還元鉄球の断面写真を Photo. 1 に示した。A は初期流動化物である砂鉄が核となったものである。B は原鉱それ自身が核となつて成長したものであり、この Self-nucleation は本法の主要な因子の一つである。

3. 考察

3.1 粒子重量平均径

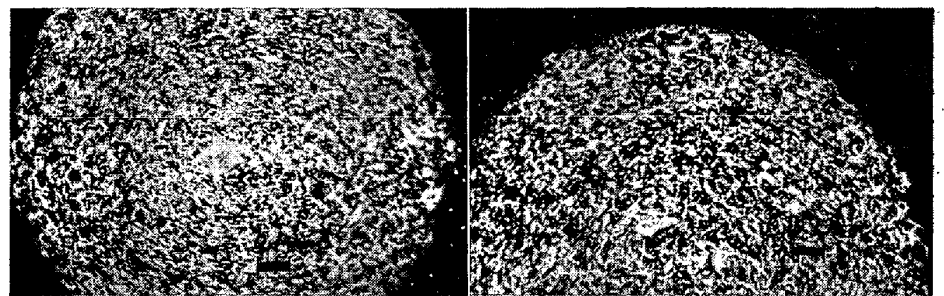
次に先の実験事実を説明するために粒子がいかなる成長速度をとればよいかを考えてみる。すなわち、

1) 滞留量、給鉱量一定のもとでは、流動層内の粒度分布が変化する以外はすべて定常状態となること、すなわち、粒度分布のいかにかわらず取出量は一定となる。

2) 取出鉱の重量平均径は時間とともに指数関数的に増大する。

そこで、これらの事実を説明するために、次のことを仮定する。すなわち、いま 1 個粒子の粒径を ω とし、

1) セルフアグロメレーションとは $\omega=0\sim\infty$ における粒径増加と考え、増加速度を $R=d\omega/dt$ とする。ただ



A. Nucleus (magnetite sand) B. Self nucleation

Photo. 1. Cross sections of the particle.

し $\lim_{\omega \rightarrow 0} R = 0$.

2) 流動層内で粒子は完全混合である. Fig. 1 からこの仮定は妥当である.

3) 微粉鉱石の還元速度はきわめて大である.

以上の仮定から物質収支をとつてみる. いま, 滞留量が W kg である流動層内に供給する鉱石量を F kg/hr とする. 反応した生成物のうち, 炉下部から排出する大部分のものは P kg/hr であり, 一部の細粒子 C_2 kg/hr は炉頂から飛出すことになる. また原料鉱石のうち炉内で付着されなかつたものを C_1 kg/hr とする. 外部サイクロンでは C_1 と C_2 の混合物を捕集することになる. 飛出鉱を篩分して, 粒子の終末速度と還元率から C_1 と C_2 を分離することができる. すなわち, 原料鉱石粒度範囲のものはすべて炉頂における終末速度をこえているから, 終末速度をこえない粒子は生成物であり, しかも還元率は原料飛出鉱よりもかなり高く, 下部からの取出鉱に近いものである.

f, g, h_1, h_2 はそれぞれ取出鉱, 原料鉱石, 飛出原鉱, 飛出滞留鉱の粒度分布関数とすれば, 反応炉全体の物質収支から,

$$dW/dt = F - aP - bC_1 + aC_2$$

(a, b は還元にもとづく換算係数)

滞留量一定, すなわち, $W = W_0$ では,

$$aP + aC_2 = F - bC_1$$

層内の質量増加分だけ取り去ることになる.

1 個粒子の質量を m とすれば,

$$dm/dt = (\pi/2)\omega^2 \rho R$$

よつて層内の質量増加分は,

$$P + C_2 = 3W_0 \int_0^\infty (fR/\omega) d\omega + J \dots \dots \dots (1)$$

(J は核となるもの)

次に層内の粒径範囲が $\omega_i \sim \omega_{i+1}$ のものに注目してみる. 原料鉱石のうち炉内で核となるものの割合を α , 炉内の粒径が $\omega_i \sim \omega_{i+1}$ の粒子に付着するものを β , 粒径が ω_{i+1} より大きい粒子に付着するものを γ , そして核にもならず, 付着もしない割合を δ とする. 粒径範囲が $\omega_i \sim \omega_{i+1}$ のものについて物質収支をとれば,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} W_0 \int_{\omega_i}^{\omega_{i+1}} f d\omega &= \left[\frac{1}{a} \alpha F \int_{\omega_i}^{\omega_{i+1}} g d\omega \right. \\ &+ \left. \int_{\omega_i}^{\omega_{i+1}} \frac{3W_0 f R}{\omega} d\omega \right] - P \int_{\omega_i}^{\omega_{i+1}} f d\omega \\ &- C_2 \int_{\omega_i}^{\omega_{i+1}} h_2 d\omega + [W_0 f R] \omega_i - [W_0 f R] \omega_{i+1} \\ \therefore \partial f / \partial t + \partial (fR) / \partial \omega &= (1/\theta_1) g - (1/\theta_2) f \\ &- (1/\theta_3) h_2 + 3fR/\omega \dots \dots \dots (2) \\ (\theta_1 = W_0/J, \theta_2 = W_0/P, \theta_3 = W_0/C_2) \end{aligned}$$

f, g, h_2 に対するモーメントを $\nu_n(t) = \int_0^\infty \omega^n f d\omega$,

$\rho_n(t) = \int_0^\infty \omega^n g d\omega$, $\mu_n(t) = \int_0^\infty \omega^n h_2 d\omega$ ($n=0, 1, 2, \dots$)

とし, さらに $R = R\omega$ とすれば,

$$\nu_n(t) = \frac{\left\{ \frac{1}{\theta_1} \rho_n(t) - \frac{1}{\theta_3} \mu_n(t) \right\}}{\left\{ \frac{1}{\theta_2} - k(n+3) \right\}}$$

$$\begin{aligned} &+ \left[\nu_n(0) - \frac{\left\{ \frac{1}{\theta_1} \rho_n(t) - \frac{1}{\theta_3} \mu_n(t) \right\}}{\left\{ \frac{1}{\theta_2} - k(n+3) \right\}} \right] \\ &\times \exp \left\{ k(n+3) - \frac{1}{\theta_2} t \right\} \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

取出鉱の重量平均径を $\bar{\omega}$ とすれば, (3) で $n=1$ とおいて,

$$(\bar{\omega} - \phi) / (\bar{\omega}_0 - \phi) = \exp(4k - 1/\theta_2)t \dots \dots \dots (4)$$

$$\phi = \frac{\left[\left\{ \frac{1}{\theta_2} + \frac{1}{\theta_3} - 3k \right\} \rho_1(t) - \frac{1}{\theta_3} \mu_1(t) \right]}{\left\{ \frac{1}{\theta_2} - 4k \right\}}$$

3.2 粒子成長速度 (R)

さて $R = k\omega$ とした根拠であるが, 前にのべた実験事実, すなわち, 炉内の粒度分布のいかんにかかわらず取出量が一定となるためには, (1) の右辺の第 1 項が f のいかんにかかわらず一定にならなければならない.

$R = k\omega$ とおけば, $3W_0 \int_0^\infty (fR/\omega) d\omega = 3kW_0$ (一定) となる.

また操業条件が一定となる 2 hr 目の取出鉱重量平均径を基準にとり, (4) にしたがつて実験結果を半対数方眼紙上にプロットし Fig. 2 を得た. 平均径の比が指数関数的に増加するためには, 成長速度定数として, $k = 0.0873$ (1/hr) が求まつた.

3.3 粒子成長速度定数 (k)

成長速度定数 k の値は, 連続実験からは 3.2 項でのべた方法によつて求まるわけであるが, 回分実験からも次のようにして求めることができる. k は滞留量あたりの給鉱量, 温度, ガス利用率, 原料鉱石粒度等の関数と考えることができる. いま 28~35 メッシュの均一スチールショットを一定量流動化させておき, 温度が所定の値に達したのち微粉鉱石を供給する. 質量増加の時間変化を求めたところ, はじめは指数関数的に, その後は直線的に増加した. このことはつぎのように考えることができる. ガス利用率がある値以下のとき, 言換えればガスの還元能力が低下しない範囲では, 粒子表面の還元率がある値以上になると, 粒子はまわりの鉱石を付着して成長することができる. 粒子の周囲に存在する鉱石量がす

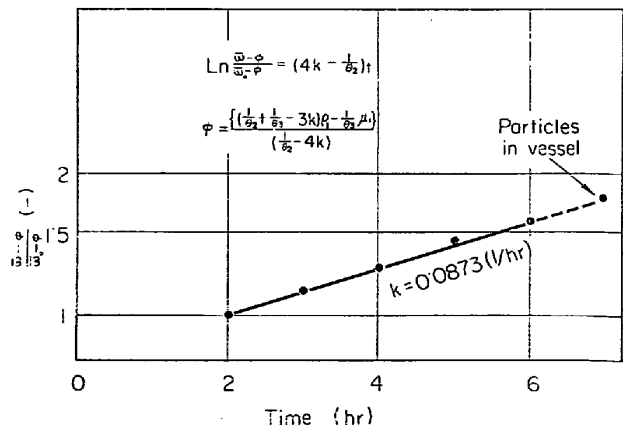
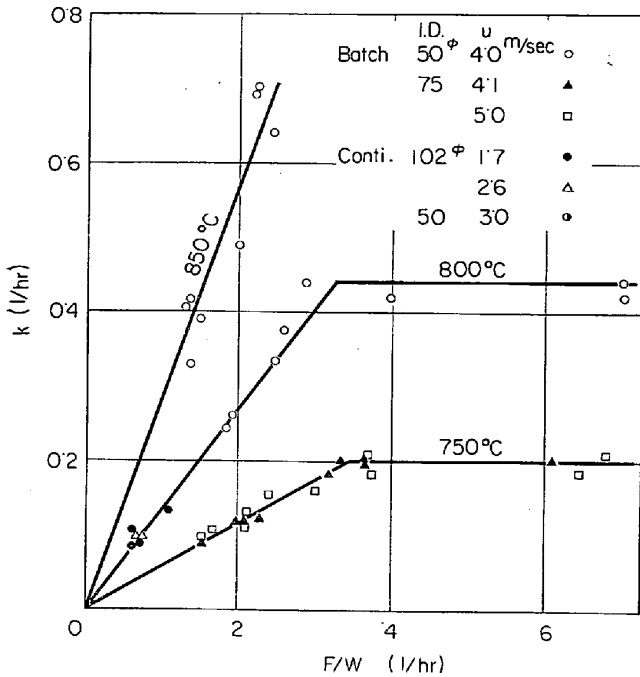


Fig. 2. $\frac{\bar{\omega} - \phi}{\bar{\omega}_0 - \phi}$ vs. time.

Fig. 3. k vs. F/W .

くないときはその量に比例して成長し、鉱石量が飽和状態になればそれ以上鉱石濃度を増しても成長速度は一定になるものとする。すなわち、単位質量あたりの給鉱量がある値以上では、 k は一定値をとることになる。よって、 $k=K_1(F/W)$ のときは $W=W_0+3K_1Ft$ 、 $k=K_2$ のときは $W/W_0=\exp(3K_2t)$ となる。

回分実験および連続実験で求めた k の値の温度、給鉱量による相関を Fig. 3 にまとめた。この図はガス利用率の影響がないときのものであるが、ガス利用率が高くなれば、すなわち、ガス中の水分濃度が上がれば、同じ F/W であつても直線からはずれるものと推定される。

4. 結 言

温度 750~850°C で粒度 5~40 μ の微粉鉱石を水素で流動還元するセルフアグロメレーション法を研究し、次の結論を得た。

- 1) 得られた還元鉄球は非発火性であり、還元率は 95% 以上で、見掛け密度は 3.0~4.0 g/cc であつた。
- 2) ガス利用率の最高は実験範囲内で 16.5% であつた。ただしこのガス利用率は還元率を含めて検討しなければならない。
- 3) 流動層内で粒子は完全混合である。
- 4) 粒子はその径に比例して成長する。
- 5) 量的関係は平衡となるが、粒度分布の平衡はありえない。したがつて連続操作をするためには、粗粒子を選択的に取出す操作などの装置的な工夫を必要とする。

文 献

- 1) F. M. STEPHENS: J. Metals, (1960) April, p. 312

(17) CaO-FeO-Fe₂O₃ 3 元系カルシウムフェライトの性質に関する研究

(自溶性焼結鉱の性状に関する研究—II)

東北大学, 選鉱製錬研究所

○浅田 実・工博 大森康男・工博 三本木貢治

Study on the Properties of Calcium Ferrites in the CaO-FeO-Fe₂O₃ Ternary System

(Study on the properties of self-fluxing sinter—II)

Minoru ASADA, Dr. Yasuo ŌMORI

Dr. Kōji SANBONGI

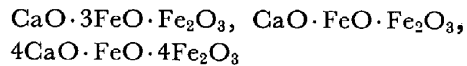
1. 結 言

鉄鉄製造過程における能率向上は、鉱石の予備処理の飛躍的進歩に負うところが大きく、とくに石灰石を配合した自溶性焼結鉱の使用が普遍化され、さらに高塩基度焼結鉱が使用されつつある現在、その基礎となる CaO-Fe₂O₃, CaO-FeO-Fe₂O₃ 系の高温における性状を明らかにし、反応生成物の結晶学的研究を行なうことは、自溶性焼結鉱の実際操作において生成する各種化合物の識別、焼結鉱品質の評価に資するところがきわめて大きい。前報¹⁾では CaO-Fe₂O₃ 2 元系カルシウムフェライトの性質について報告したが、引き続き CaO-FeO-Fe₂O₃ 3 元系カルシウムフェライトについて実験室的に合成し、その特性について研究を行なつたので報告する。

2. 試料作製法

CaO-FeO-Fe₂O₃ 系状態図において、FeO-CaO-Fe₂O₃, Fe₃O₄-CaO-2Fe₂O₃ 系にはつぎの化合物が出現することが報告されている。

イ) FeO-CaO-Fe₂O₃ 系



ロ) Fe₃O₄-CaO-2Fe₂O₃ 系



したがつて、まず FeO, Fe₃O₄ (FeO, Fe₂O₃ を化学量論的に配合), CaO-Fe₂O₃ および CaO-2Fe₂O₃ を合成したのち、各目的組成に配合し作成した。FeO は特級 3 2 酸化鉄と電解鉄を鉄ルツボに装入し高周波炉にて溶解し、CaO-Fe₂O₃ および CaO-2Fe₂O₃ は特級 3 2 酸化鉄と修酸カルシウムを配合し、電気炉にて溶製もしくは焼成する。つぎにこれら合成試料を各目的組成にそれぞれ配合し、攪拌らい潰機にて十分に混合したのち、10 mm ϕ のペレットに加圧整形する。4CaO-FeO-4Fe₂O₃ および 3CaO-FeO-7Fe₂O₃ はまず整形ペレットを石英容器に装入し真空下 ($\approx 10^{-3}$ mmHg) にて 120°C, 5hr 乾燥したのち真空封入する。封入後電気炉にて 1000°C で 50~100 hr 焼成した。焼成後さらに白金カプセルに装入し石英容器に真空封入したのち焼成温度 1200 \pm 10°C で 60 hr 保持し水冷した。CaO-FeO-Fe₂O₃ は整形ペレットを白金カプセルに真空封入したのち、焼成温度 1000 \pm 10°C で 30 hr 保持し水冷した。CaO-3FeO-Fe₂O₃ は 1000°C にて 30 hr 焼成したのちさらに 1130 \pm 10°C に 30 hr 保持し水冷した。冷却後各試料について化学分析を行ない、組成の変動が 1% 以内であることを確認し、さらに X 線マイクロアナライザーによる定量