

鉄鉱石類の還元試験方法に対する検討*

70609

嶋村 鉄郎**・照井 敏勝**・大森 康男***・三本木 貢治***

Consideration on the Method for Determining the Reducibility of Iron Ores

Hideo SHIMAMURA, Toshikatsu TERUI, Yasuo OMORI, and Koji SANBONGI

Synopsis:

Reductions of iron-oxide pellets in fixed bed and single pellet with CO gas were fundamentally studied in order to determine the reducibilities of pellets. The results are summarized as follows.

On the reduction of pellets in fixed bed with CO gas:

1) Since distribution of gas concentration changed in axial direction, reduction degree of pellet became different between the upper and lower layer in fixed bed. As a result, critical value of gas flow was not obtained.

2) Size of pellet affected largely its reducibility, then the size of sample should be selected to be narrow range of ± 1 mm.

3) Both the equation of 1st order reaction proposed by German researchers and other equations sometimes were satisfied with the experimental values, but they must be studied in more detail to be used as the method for indicating the reducibility of pellet.

From the present experimental results, it can be concluded that method for reduction of single-pellet is to that in fixed bed because the parameters (for example, k or D) obtained from its test are able to apply the process analysis.

(Received Jan. 14, 1970)

1. 緒 言

2. 実験方法および装置

鉄鉱石類の被還元性の評価に対して 1959 年制定をみた学振法¹⁾は国内はもとより国外においても高く評価され、JIS 法の根幹をなしている。しかし、この方法は使用上の簡便さが主体となり、速度論的見地から定められたものでないため、試験結果の再現性、還元後の試料を他の物理試験に利用するなどの利点はあるが、現在では改められるべき多くの点も有している。

この試験法が制定された当時は、製鉄原料としておもに天然鉱石、酸性焼結鉱が対象とされていたが、現在では塩基性焼結鉱、ペレットをも含めて考えていかなければならず、従来の試験条件をそのまま適用することはできない。また、被還元性の評価は 3 hr 還元を行なったのちの還元率と還元曲線をもつて行なうという不明確なものである。この点については、最近ドイツは ISO 鉄鉱石委員会 (TC 102)、WG-1 に一種の速度定数的なパラメーターをうるため、1 次反応式の適用を提案している。

著者らは固定層による酸化鉄ペレットおよび単一粒子の CO ガスによる還元実験を行ない、速度論的見地から現在の鉄鉱石類の還元試験方法の問題点を検討した。

供試試料は酸性ペレット (A)、酸性ペレット (B) の二種類 (学振製鉄第 54 委員会共同実験用試料) であり、その化学分析値と気孔率を Table 1 に示す。

試料粒度は粒子層の空間率が実験の都度一定値におさまるように、Table 2 に示す所定の粒径にあるものだけを選んだ。その結果、層の空間率を 0.41~0.43 の範囲に抑えることができた。酸化鉄ペレットの還元実験は Table 2 の還元条件にしたがって固定層と単一粒子を使用する 2 通りの方法で行なっている。

固定層による還元試験装置は Fig. 1 に示すように JIS 法とほぼ同じであるが、反応管径を JIS 法の 75 mm よりやや大きい 83 mm のものを使用したこと、およびガス予熱用に蛇管 (材質 SUS 42) を取りつけた点が異なっている。この蛇管により多量のガス (100 Nl/min) を流した場合においても粒子層の温度降下を防止することができた。電気炉は高さ 1200 mm の堅割り型で SiC

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和45年1月14日受付

** 東北大学選鉱製鉄研究所

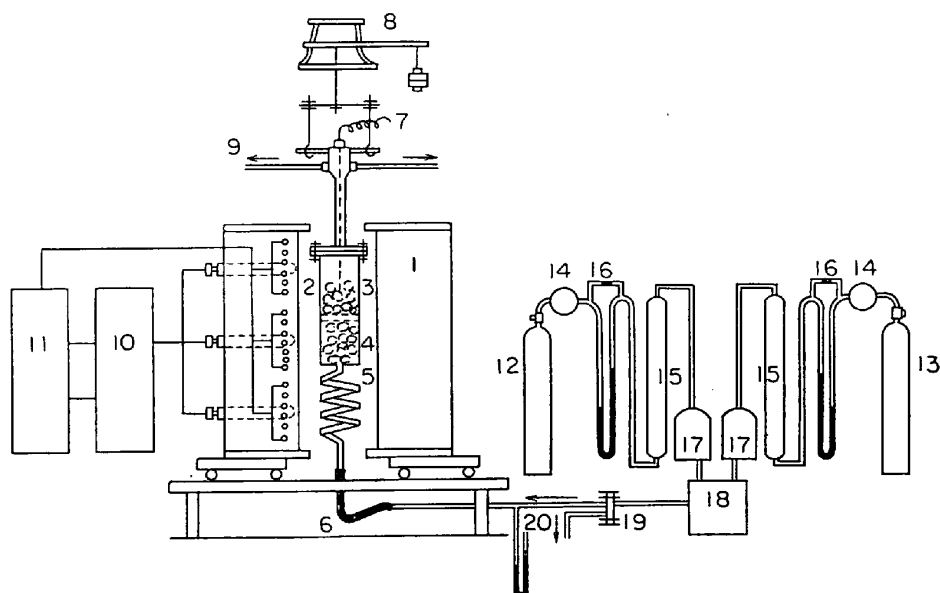
*** 東北大学選鉱製鉄研究所 工博

Table 1. Chemical composition and porosity of pellet.

Sample	T.Fe(%)	FeO(%)	SiO ₂ (%)	CaO(%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO(%)	S(%)	Porosity (%)
Pellet A	64.64	1.38	3.79	0.52	2.81	0.02	0.008	20~23
Pellet B	65.14	0.89	3.67	0.59	1.10	0.37	0.004	15

Table 2. Experimental conditions in the present work.

Series	Sample	Reducing temp. (°C)	Diameter of pellet (mm)	Gas flow rate (Nl/min)
1	Pellet A	965~975	12±1	17, 59, 110
2	Pellet B, C	850, 957, 1055	12±1	59
3	Pellet B	957	9±2, 12±1, 14±1	59

CO/N₂=40/60 Sample weight in the reduction of fixed bed=300 g

1: Electric furnace 2: Reaction chamber 3: Sample 4: Alumina ball 5: Spiral tube 6: Rubber tube
 7: Thermo couple 8: Balance 9: Gas outlet 10: SCR 11: Electric source 12: N₂ gas cylinder
 13: CO gas cylinder 14: Gas gauge 15: Silica-gel 16: Flow meter 17: Gas meter 18: Gas mixer
 19: Gas path changer 20: Manometer

Fig. 1. Reducing apparatus.

発熱体を用いている。

加熱は容量 45 KVA のトランスを通してデルタ結線方式で3段にわけておこない、各段に Pt-Rh 13% 熱電対を配置し、SCR・PID 方式を用いて炉温を制御した。また、粒子層内の温度は CA 熱電対を用いて測定している。CO ガスは市販の純度 99.9% 以上のものを、また N₂ ガスも高純度のものを用いている。高純度のガスを多量に流すため、ガスの洗浄はシリカゲルによる脱水のみにとどめた。実験中、ガス流量を厳密に制御するため、定圧定量調整器を使用した。還元率は還元中の酸素

除去量を最大荷重 20 kg、感量 1 g 以下の天秤で測定し、Table 1 の化学分析値を用いて JIS 法により算出した。

単一粒子の還元実験は Fig. 2 に示した反応管でおこなった。反応管径が 83 mm と大きいこと以外は常用の熱天秤法と同じであり、石英スプリングは最大荷重 5 g、感量 10 mg のものを用いている。また、反応管径が試料粒径に比較して十分大きくとつてあるので、ガス流れに関する壁効果はほとんど無視できる。供試試料および反応管径を除く他の設備は固定層による還元実験の場合

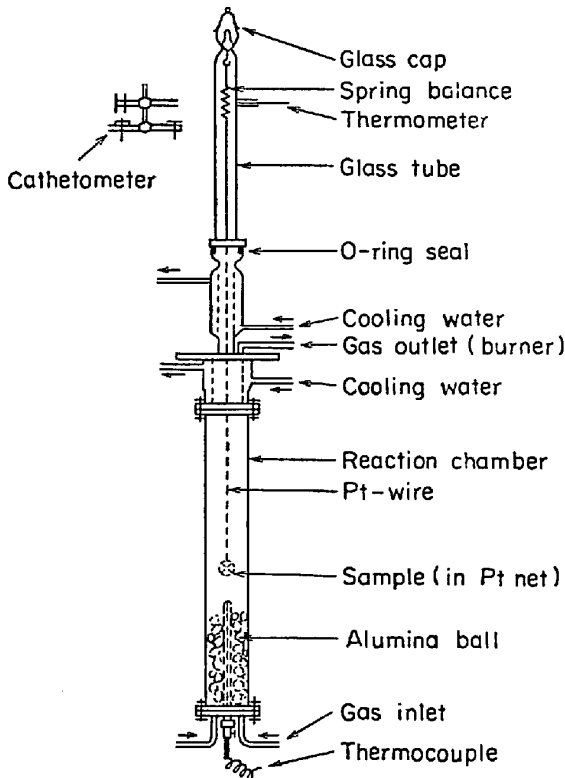


Fig. 2. Reducing apparatus for single iron-oxide particle.

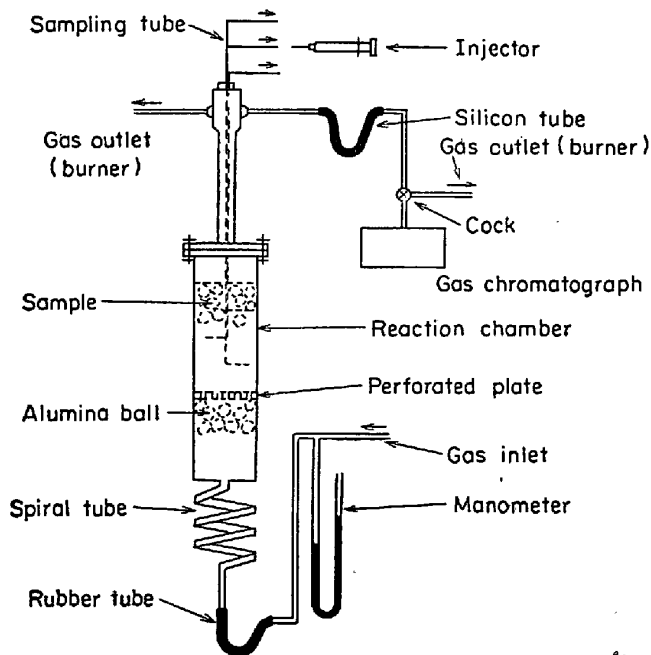


Fig. 3. Experimental apparatus for determining the distribution of gas in fixed bed.

と同一のものを使用した。

固定層の層内におけるガス濃度の軸方向分布を測定した装置を Fig. 3 に示す。内径 1 mm のパイプ (材質 SUS 27) を反応管上部より試料層中に挿入し、還元時の所定時間ごとに注射器によりガスのサンプリングを行

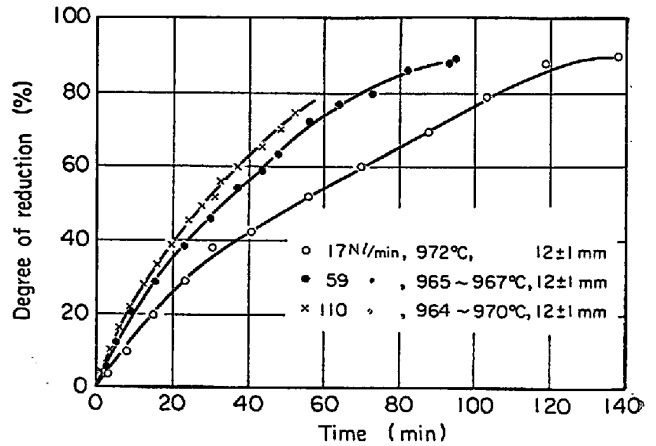


Fig. 4. Effect of gas flow rate on reduction rate of pellets in fixed bed.

ない、その CO₂ 濃度をガスクロマトグラフにより測定した。この場合の還元条件は試料重量 1 050 g、粒径 12 ± 1 mm、還元温度 957°C、ガス流量 59 Nl/min である。また、反応管は天秤でつるして、重量法で還元率を同時に測定できるようにしてある。

3. 実験結果

3-1 酸化鉄ペレットの固定層還元における還元条件の反応速度におよぼす影響

JIS 法ではガス流量を 15 Nl/min (ガス線速 5.5 cm/sec) と規定しているが、A ペレットを還元した結果から、110 Nl/min (ガス線速 33.8 cm/sec) においても還元速度は一定値を示さぬことが明らかである。(Fig. 4)

その後、ISO 鉄鉱石委員会のがわの物理試験専門委員会の共同試験においても種々のペレットを用いてガス流量の影響を検討しているが、その結果は本実験と同様の結論となつている。固定層では臨界ガス流量は得難く、JIS の 15 Nl/min という臨界流速は難還元性鉱石を用いた試験結果のため得られたものであろう。

試料粒径として、JIS 法では天然鉱石、焼結鉱に対しては 20 ± 1 mm、ペレットに対しては +5 mm* と規定している。

実験に使用した B ペレットは実用ペレットに比較して気孔率が約 15% と低いため、反応速度は遅くなつていますが、2 mm 程度の粒度差でも著しく反応速度に影響を与えることがわかる (Fig. 5)。

したがって多量の試料を用いる固定層による還元試験においては、ペレットの試験条件のように粒度範囲の規制がない場合に得られる還元率はおののの銘柄の代表粒度のそれになり、銘柄間の被還元性の比較は不可能と

*現在、12 ± 1 mm に改訂するべく審議中である。

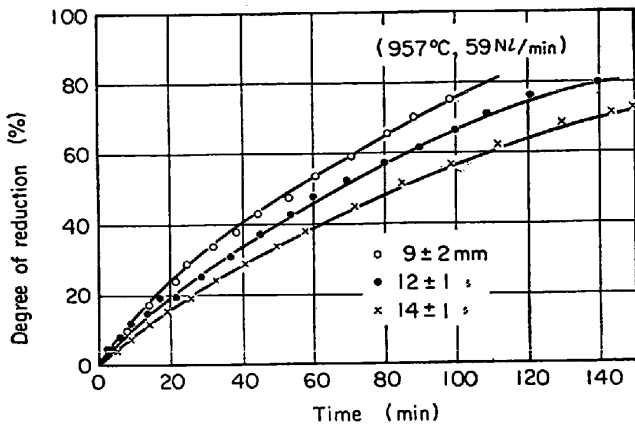


Fig. 5. Effect of diameter of pellet on reduction rate of pellets in fixed bed.

なる。天然鉱石、焼結鉱の場合は粒度範囲は規制しているので銘柄間の比較は可能であるが、その粒度は 20 ± 1 mmと反応管径(76 mm)に比較して大きすぎ、軸方向および半径方向の空間率に分布が生じ、試験結果の再現性に問題がある。

なお、固定層還元実験において得た知見として、還元過程における粒子内温度の推移についてふれておく。すなわち、電気炉の温度を $\pm 3^\circ\text{C}$ で制御した場合でも、固定層の内部では還元過程で温度が変化している。これは単一試料に比べ、固定層では試料量が大きいため、反応熱の影響が顕著に現われてきたことを暗示している。一例として、 957°C 、 59 NL/min で還元した場合の結果を Fig. 6 に示す。

ヘマタイトから鉄への還元反応にはつぎの各過程が含まれている。

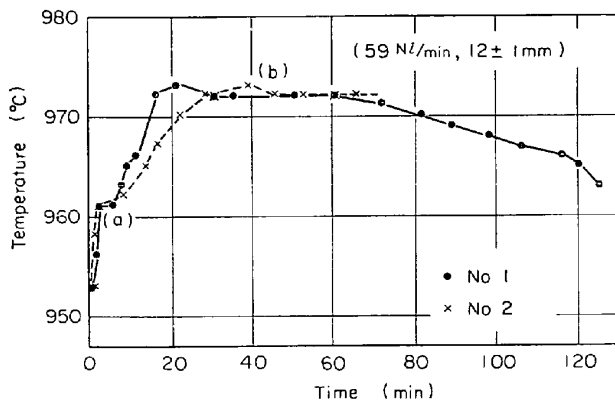
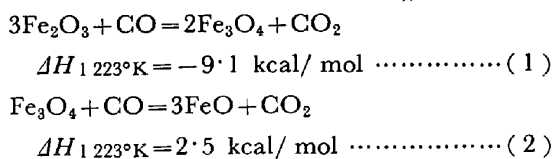


Fig. 6. Typical temperature change during reduction of pellet B in fixed bed (Temperature in the furnace was fixed at $957^\circ \pm 3^\circ\text{C}$).

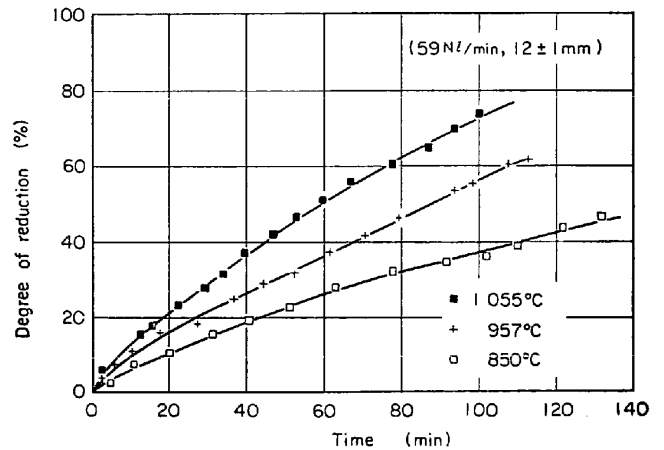
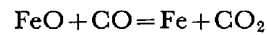


Fig. 7. Effect of temperature on reduction rate of pellets in fixed bed.



$$\Delta H_{1223^\circ\text{K}} = -5.3 \text{ kcal/mol} \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 6の曲線において、還元の初期では(1)の寄与が大であるため温度が急激に上昇している。第1段目の水平部(a)で(2)の寄与が強まるが、それ以降は(3)の反応が決定的になり、ふたたび温度は上昇していく。第2段目の水平部(b)到達後は反応の絶対量が減少してくるため、還元時間の経過につれて徐々に温度は降下して設定値に戻る。したがって、固定層による酸化鉄ペレットの還元反応を解析する場合、どの温度により表示するか問題であるが、還元開始時の温度により表示した結果を Fig. 7 に示す。

3.2 酸化鉄ペレットの固定層還元における被還元性の表示について

さきに述べたように被還元性の評価する方法として1次反応式の適用が提案されているが、ここでは固定層内におけるガス濃度分布を無視して、未反応核モデルを適用した場合の速度式も同時に検討した。

この速度式は化学反応および粒内ガス拡散の混合律速では積分形として(4)式により表わされる²⁾。

$$\begin{aligned} & (1/3k_g)R + (r_0/6D_e)\{1 - 3(1-R)^{2/3} + 2(1-R)\} \\ & + \{K/k_s(1+K)\}\{1 - (1-R)^{1/3}\} \\ & = \{3(1-\epsilon_V)(C-C_e)tV_B\} / \\ & \{4\pi r_0^3(1-\epsilon)\phi_s r_0 \rho_B\} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

化学反応、粒内拡散律速を仮定すると(4)式からそれぞれ(5)、(6)式が導出できる

$$\{K/k_s(1+K)\}\{1 - (1-R)^{1/3}\} = \{(C-C_e)Nt\} / \{(1-\epsilon)\rho_B\phi_s r_0\} \dots\dots\dots (5)$$

$$r_0 / [2D_e\{1 - 3(1-R)^{2/3} + 2(1-R)\}] = \{(C-C_e)Nt\} / \{(1-\epsilon)\rho_B\phi_s r_0\} \dots\dots\dots (6)$$

ここに $V_B = 4/3 \cdot \pi r_0^3 \cdot N / (1-\epsilon_V)$: 層体積 (cm³)

ϵv : 固定層の空間率, ϵ : 粒子内の気孔率, D_e : 還元鉄層におけるガスの拡散係数 (cm²/sec), k_s : 反応速度定数 (cm/sec), K : FeO+CO=Fe+CO₂ 反応の平衡定数, r_0 : ペレットの半径, (cm) ρ_B : 酸化鉄の酸素密度 (mol/cm³), ϕ_s : 表面形状係数, N : 粒子数, C : 反応ガスの気相中の濃度, (mol/cm³) C_e : 反応ガスの平衡濃度 (mol/cm³), k : 還元時間 (sec), R : 還元率 (%), k_g : 粒子表面の境膜内物質移動係数 (cm/sec)

1次反応式³⁾は, 未還元酸化鉄量に反応速度が比例するとして導かれたものであり, 次式で表わされる.

$$\ln(1-R) = -k_s' t \dots\dots\dots (7)$$

ここで, t : 還元時間 (min),

k_s' : 反応速度定数 (min⁻¹)

これらの(5), (6), (7)式にしたがって実験結果をプロットしたのが Fig. 8 である. ペレットの場合, 一

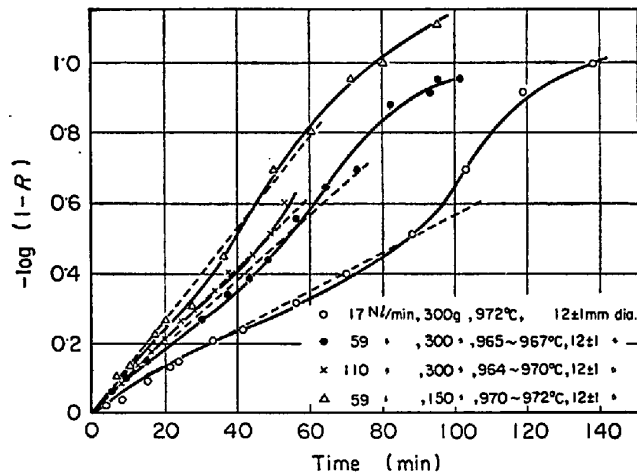


Fig. 8(a) Plots of experimental data by 1st-order reaction control (Reduction of pellets A with CO).

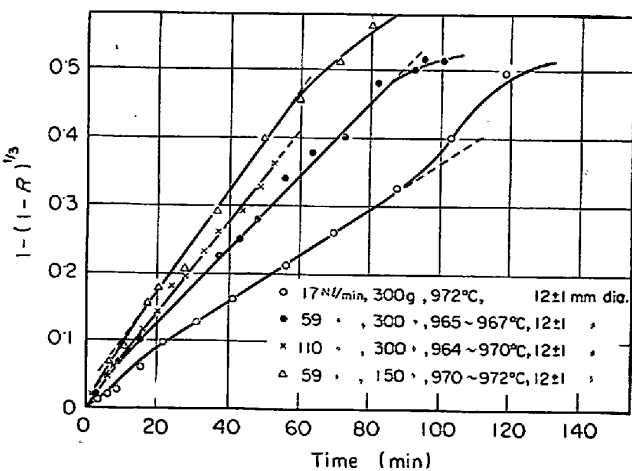


Fig. 8(b) Plots of experimental data by McKEWAN's relationship (Reduction of pellets A with CO).

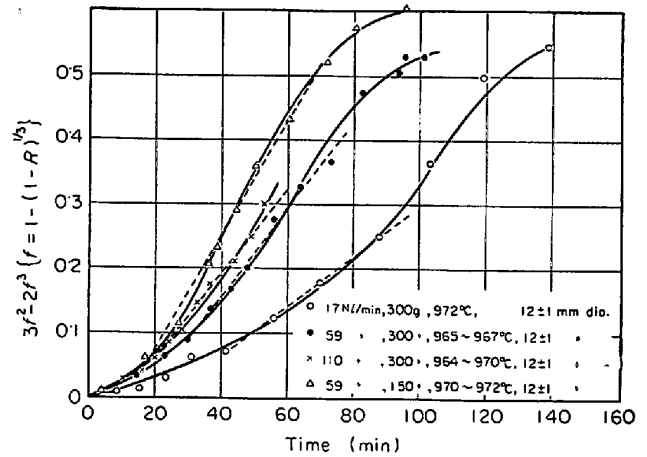


Fig. 8(c) Plots of experimental data by intraparticle diffusion control (Reduction of pellets A with CO).

次反応プロットも粒内拡散律速プロットもある程度実測値を説明しているが, (5)式がもつとも広い範囲でよい直線性を示している. 児玉ら⁴⁾は天然鉱石の場合, 反応律速プロットで表示しうることを報告しており, 一方ドイツの報告ではペレット, 天然鉱石, 焼結鉱のすべてが一次反応式によく適合するとしている. このように試料の種類により, また報告者によつてモデルの適用がまちまちであるが, 固定層の還元試験により便宜上速度定数をきめようとすれば, さらに掘り下げて検討する必要がある.

3.3 固定層における CO₂ ガスの濃度分布

固定層の場合, さきに 3.2 の(4)式において仮定したごとき, 軸方向の濃度分布の無視はできない. 実験結果の一例を Fig. 9 に示す. Fig. 9 において明らかに軸方向に CO₂ 濃度の分布が生じており, とくに還元初期に著しい. この濃度分布は粒子層内のガス流れが押し出し流れに近いことを物語っている. 固定層内の最上層と

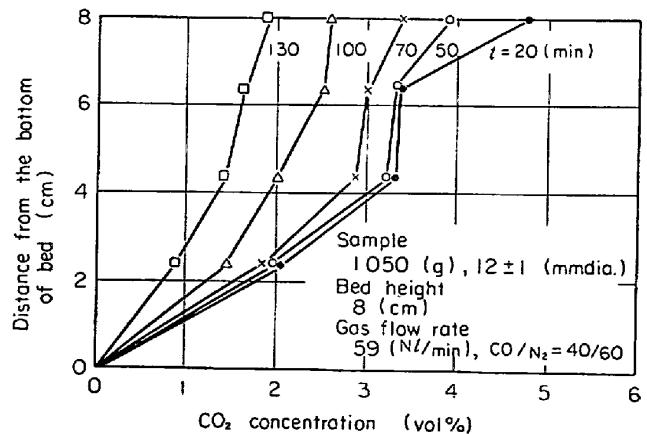


Fig. 9. Longitudinal distribution of CO₂ concentration in fixed bed (Reduction of pellets B with CO at 957°C).

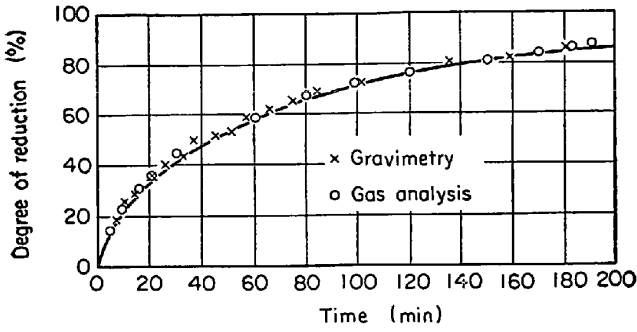


Fig. 10. Comparison of gravimetric method with gas analysis on reduction of iron-oxide pellets in fixed bed.

最下層の還元率の差をウスタイト-金属鉄界面の進行速度より計算したところ、実測還元率(層の平均還元率)が80%のとき、最上層で57%、最下層で87.5%となり、30%程度の差が認められた。すなわち前述のCO₂濃度の軸方向分布が反応の推進力に影響した結果であると考えられる。

なお、測定されたCO₂の濃度分布の妥当性を検討するため、CO₂の分析値から求めた還元率曲線と同時に測定した重量法による還元率曲線を比較したのがFig. 10である。

3.4 単一粒子還元における還元条件の反応速度におよぼす影響

固定層による酸化鉄ペレット還元の詳細を進めるための基礎データとして試料の還元に関するパラメーター(たとえば、界面反応速度定数 k_s や粒内有効拡散定数 D_e)を得るために単一粒子のCOガスによる還元実験を行なった。Fig. 11にガス流量の影響を示す。32 Nl/minと52 Nl/minで還元曲線が逆転しているが85 Nl/minの還元曲線も含めて判断すれば、境界抵抗および収支抵抗の寄与が無視できないと考えられる。しかし本

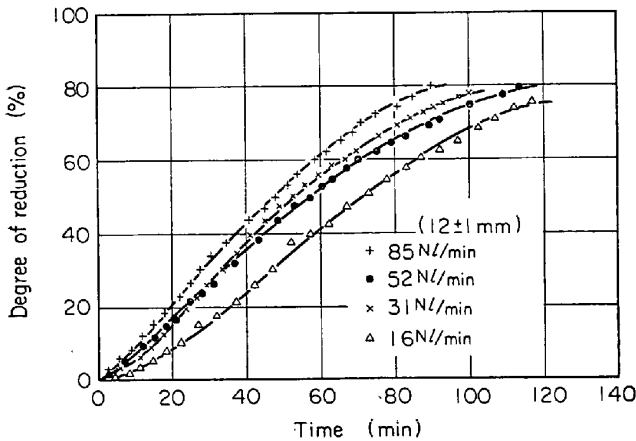


Fig. 11. Effect of gas flow rate on reduction rate of single pellet at 957°C.

実験では、この効果は小さいとして52 Nl/minの流量で行なった。なお、 $R = 0\%$ において境界抵抗と反応抵抗の比を原ら⁵⁾が示した方法で見積ると約0.10となる。

単一ペレットの還元速度におよぼす粒度の影響をFig. 12に示す。固定層の場合と同様、2 mmの粒度差でも

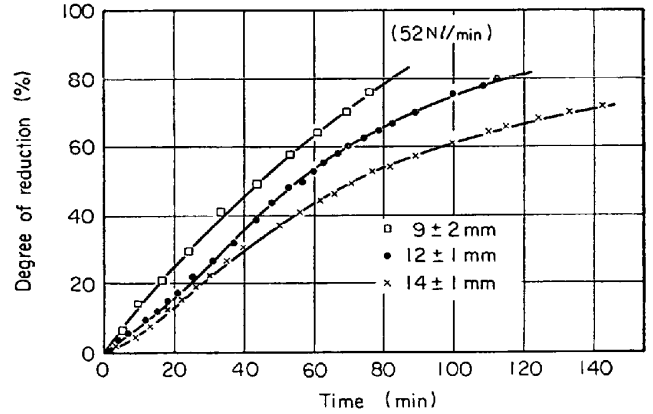


Fig. 12. Effect of diameter of pellet on reduction rate of single pellet at 957°C.

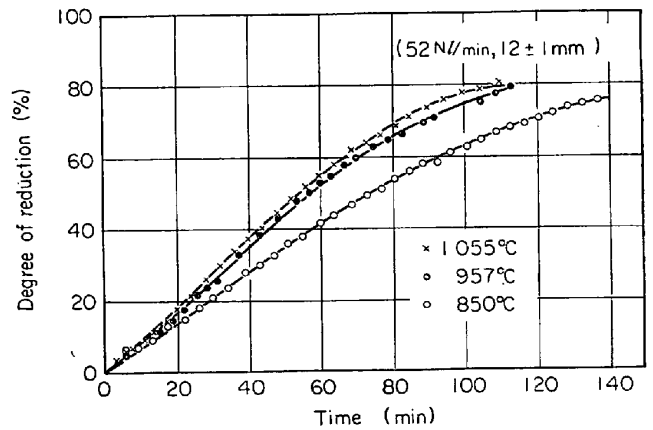


Fig. 13. Effect of temperature on reduction rate of single pellet.

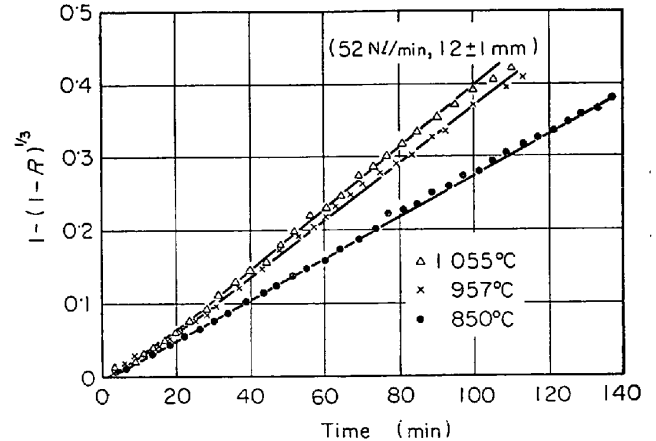


Fig. 14. McKEWAN plot for reduction rate of single pellet.

還元速度におよぼす影響は明りようである。

また、還元速度におよぼす温度の影響は Fig. 13 のようになり、このデータを McKEWAN プロット¹⁾すると Fig. 14 のように直線性を示す。この反応速度定数を Arrhenius プロットし、見かけの活性化エネルギーとして 8.5 kcal/mol を得た。

12±1 mm 以外の粒子についても McKEWAN プロットによくしたがうので、これらの反応速度定数を次式にしたがつて試算した。

$$1 - (1 - R)^{1/3} = 1/3 \rho_p r_0 k_s' \{C - (c'/K)\} t \dots (8)$$

ここで、 r_0 : 粒子の半径 (cm),

k_s : 反応速度定数 (cm/sec)

ρ_p : 粒子見掛密度 (mol(Fe₂O₃)/cm³)

C' : 界面の CO₂ 濃度 (mol/cm³)

C : 反応ガス本体中の CO 濃度 (mol/cm³)

K : FeO + H₂ = Fe + H₂O 反応の平衡定数

(8)式において r_0 は粒子の見掛密度と重量から計算した相当径から求めた。実験条件下では $C' = 0$ と仮定され、その計算結果を Table 3 に示す。この反応速度定数、 k_s は厳密には粒度による差がないとはいえないが、工学的見地からは 9~15 mm の粒度範囲において一定値として取り扱って差支えない。

4. 考 察

本研究では固定層還元においてガス流量、粒度の影響を検討し、さらに軸方向におけるガス濃度分布の測定を行なった。ガス流量については、現在工業的に用いられているペレットにおいて臨界流速をうることは不可能に近く、粒度については、銘柄間の比較はなるべく狭い範囲 (たとえば ±1 mm) に限定して行なうべきことを示唆した。

気-固系固定層の理論解析については、森山の解析解²⁾、その数学モデルを基礎とした八木らの数値計算による解³⁾が報告されており、八木らは PRIVALOV らの実験結果⁴⁾に適用して、そのモデルの妥当性を検討している。この数学モデルでは、層内のガス流れとしてピストン流れを仮定しており、層内における空間率分布は一定した

がつて半径方向におけるガス流速分布、粒子の還元率分布を無視している。これらの仮定は、本実験に用いたペレット試料のように球形度がよく、さらに本実験で用いた反応管径との試料粒度比では妥当としても、天然鉱石および焼結鉱のように不規則形状の粒子で JIS の反応管径と試料粒度 (20±1 mm) の条件では成立しにくい。

従来還元試験後の試料は、種々の物理性状試験に用いられているが、軸方向のガス濃度分布の測定および粒子還元率分布の観察結果から、粒子還元率分布は当然それらの測定精度に影響を及ぼしているものと思われる。

固定層還元の結果から、その試料の被還元性の難易を示す指示値を求めようとする試みのうち、1次反応式や McKEWAN 式の適用性につき検討した結果、還元曲線の整理法としていずれもある程度利用の可能性はあるとしても、それらの基礎式の妥当性には問題があるとともに得られた指示値は装置解析ならびに操業解析の基礎となるパラメータにはなりえないと思われる。

一方、CO-N₂混合ガスを用いた単一粒子の還元では、ガス流量、粒度の影響および反応速度の温度依存性を検討した。この場合ガス流量については、粒子内の特性値である反応抵抗、粒内拡散抵抗に比し、ガス境膜抵抗、収支抵抗などの寄与の比較的小さい測定条件を選んだ。その結果比較的多孔質のペレットを用いたにもかかわらず、McKEWAN の式を適用して、9~15 mm の粒径範囲にわたって一定とみなせる反応速度定数 k_s の値が得られ、また 12±1 mm の粒度において 850~1050°C の温度範囲において見かけの活性化エネルギーとして 8.5 kcal/mol が得られた。

単一粒子による試験は固定層に比し、粒子固有のパラメーターが得られる利点があるが、粒子間に形状、気孔率、化学成分などの変動があるため、試料の代表値として用いる場合は、それら要因の把握およびそれに基づく所要試験回数が必要である。しかし、その要因は試料に固有のものであり、固定層還元が多量の試料量を処理できるからといって平均化して求めうるものではない、現在単一粒子の還元の数学的モデルおよびそれにもとづく速度論的研究が盛んに行なわれている。しかし装置解析、操業解析に用いるには、本質的なものは数学的に記述しているが、できるだけ簡単な形で表現することが望ましい。本研究では単一粒子の還元に対して、掘り下げた検討は行なわなかったが、今後、銘柄間の比較の指示値としてのみでなく、装置解析、操業解析に適用できるパラメーターを見い出すための試験条件、速度式の検討を行なっていくつもりである。

Table 3. The calculated value of rate constant of chemical reaction (k_s).

Diameter of pellet (cm)	Incline (measured from data)	Rate constant of chemical reaction (cm/min)
0.98	0.0052	49.4
1.20	0.0040	46.2
1.41	0.0033	44.0

5. 結 言

製鉄技術の進歩にともない製錬装置の操作や解析に原料鉄の還元に関するパラメーターが必要であるが、本研究ではまずJIS還元試験方法を検討し、次のように総括した。

固定層還元においては

- 1) ガス流量の臨界値は得られない。
- 2) 試料の粒径はできるだけ狭い範囲（たとえば±1 mm）を選ぶべきである。
- 3) 一次反応式および他の速度式は実験結果を満足することもあるが、得られたパラメーターは製錬装置の解析には適用できない。
- 4) 層内軸方向のCO₂濃度の分布により、還元率にかなり分布ができる。その結果、物理性状試験（たとえば還元後強度）に使用すると試験精度が悪くなると思われる。

単一粒子の還元においては

- 1) 境界抵抗、収支抵抗の寄与が少ない試験条件で、粒度の影響をほとんど有しない反応速度定数が得られ、この値は工学的見地から定数として利用しうる。

本研究を実施するにあたり種々ご配慮を賜わった(株)神戸製鋼所中央研究所の国井和扶、西田礼次郎両氏および同所第7研究室の各位に深謝いたします。また本稿をまとめるにあたり有益な討論を賜わった東北大学選鉱製錬研究所講師、八木順一郎博士、同助手高橋礼二郎修士の両氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 日本学術振興会製鉄第54委員会：鉄と鋼，46 (1960)，p. 799
- 2) 館 充，吉沢昭宣，山村武：学振製鉄第54委員会高炉反応グループ資料（1968年7月11日）p.2
- 3) 中村信夫，一安六夫，佐藤豊：学振54委-415

(1956)

- 4) 児玉惟考，重見彰利，東辰男：製鉄研究，第237号(1961)，p. 3521
- 5) 八幡製鉄(株)東研：学振54委-1088 (1967) p.4
- 6) W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), November p. 1518
- 7) 森山昭：化工34年会講演要旨集，第1分冊，p. 149
- 8) 八木順一郎，大森康男：鉄と鋼，55(1969)，S 421
- 9) S. I. PRIVALOV, V. N. TIMOFEEV, and B. A. KOVIKOV: Stal in English, 1 (1960) January, p. 4~7

討 論

【質問】 茨城大学 相馬胤和

1. 鉱石層還元より一個の試験のほうがよいとお話であるが私の経験によると固定層（たとえば高炉シャフト）の計算をする場合鉱石層還元より得られたデータのほうがよい適用を得られるのではないか。

【回答】

還元試験を行なう目的は2通り考えられる。1つは鉱石類の各銘柄間における被還元性を比較することであり他の1つは高炉反応の解析に用いる還元特性値を決定することである。前者は各銘柄のロットを代表する試料について還元条件をつねに一定とすれば目的が達成されるので問題はない。

質問は後者に対して与えられたと思われるので、質問者のいわれる「鉱石層」を固定層と解釈して意見を述べたい。

固定層の理論解析をする際還元特性値として、単一粒子の実測値を用いる場合と、固定層での実測値をもとにした解析が考えられる。これに固定層還元の実測値を用いた場合、解析結果は一致するかもしれないし、また一致するような還元特性値を逆算で得ることも可能であろう。しかし著者らは、還元特性なる言葉の持つ意味は鉱石種に固有な値としての反応速度常数と解釈し、その立場で研究を進めている。まだ現在のところ固定層還元の解析方法として当所の八木ら⁸⁾が報告したように確信の持てる段階には至っていないが、妥当なモデルを得るべく努力は払うつもりである。