

## 論 文

UDC 622.341.1-492.2:669.094.1

## 微粉鉄鉱石の水素による輸送層還元\*

尾 沢 正 也\*\*・田 中 稔\*\*\*

## Reduction of Fine Iron Ores in Gas Conveyed Systems

Masaya OZAWA and Minoru TANAKA

## Synopsis:

High reaction rate of finely powdered iron ores was expected because of their large reaction surface. In order to take advantage of this property, gas conveyed system was applied to the reduction of finely powdered iron ores, and feasibility of the process was studied. Hydrogen reduction of very fine powder of pyrite cinder, which had been very difficult by fluidized bed, proceeded successfully in this way, and the capacity of processing seemed to be larger than that of fluidized bed process for similar effective volume. Hydrogen reduction of fine iron ores by the gas conveyed system was largely affected by water vapor formed during the reduction process. Reduction of fine hematite ore by very dilute phase was studied and relations between the rate constant and the vapor pressure were determined. From these relations, a rate equation for high solid/gas ratio was derived. It was shown that this equation was valid for relatively concentrated solid gas systems.

(Received June 8, 1971)

## 1. 結 言

粉鉄鉱石をペレタイジング法や焼結法によらず還元処理する方法としてはまず流動還元法が考えられるが、微粉鉄鉱石においては流動化すること自体が困難であるばかりでなく、なんらかの方法で流動化しえたとしても、微粉鉄鉱石では粒子終端速度が著しく小さいため、反応を進めるに十分なガスを供給することが困難となり、また圧力を高めてこの問題を解決しようとする装置コストが著しく高くなる。また高温の流動還元においては焼結による流動の停止が問題となるが、この現象は微粉鉄鉱石ほど著しい。このように微粉鉄鉱石の流動還元はいろいろの困難を伴うが、微粉鉄鉱石は比表面積が非常に大きいために反応が著しくすみやかであり、この利点を失うことなく前述の問題を解決するならば、効率の高い還元プロセスを得ることが可能である。このような観点から、われわれは微粉鉄鉱石のガス還元の一方法として、輸送層還元の研究を進めている。

輸送層プロセスについては、殻類、セメント、鉱石などの空気輸送、燃焼ガスによる粉体の予熱、乾燥、あるいは流動接触反応装置における触媒の循環、輸送、さらに反応を伴うものでは、いわゆる稀薄流動層反応装置と

して灯油の接触分解などに応用されてきたり、また硫化鉄のばい焼に用いられるフラッシュロースター、銅製錬における自溶法もまた輸送層反応の一形式と考えられる。

鉄鉱石の還元に対しては、W. A. LLOYD, N. R. AMUNDSON<sup>2)</sup>が内径 27 mm  $\phi$ 、長さ 2.7m の Vycor ガラス管を用い、顔料用酸化鉄、タコナイト精鉄(マグネタイト)の輸送層水素還元を試み、これらが 450°C 以上において 2~15 sec というきわめて短時間のうちに 90% 以上の還元率に到達すること、稀薄な輸送層において微粉試料の単一粒子の還元挙動に近い状態を追跡できることを示唆し、またこの還元過程について論じている。I. G. DALLA LANA, N. R. AMUNDSON<sup>3)</sup>は 2in  $\phi$  × 26ft のステンレス鋼管を用いて、2~22  $\mu$  の粒度分布を有する酸化鉄の還元を試みた。

これらはいずれも試料粉体を還元ガスとともに、直立する反応管の下から上に輸送するものであつたが、N. J. THEMELIS, W. H. GAUVIN<sup>4)</sup>は内径 4.4' 長さ 8.5ft の

\* 昭和43年4月、昭和44年3月講演大会にて発表  
昭和46年6月8日受付

\*\* 金属材料技術研究所

\*\*\* 金属材料技術研究所 工博

ステンレス鋼管を反応管として用い、解析の便宜のためカーボニル鉄を空气中に分散して 800°C の反応器を通し、3~120 $\mu$  の球状のち密な酸化鉄を造り、分級してかなり均一な粒径の試料を得、これを用いて上から下へ輸送する形式の輸送層還元を行ない、47~102 $\mu$  の粒径のものについては

$$[1 - (1 - R_x)^{1/3}] / \theta = [0.50 e^{-E/RT}] / d_p$$

ただし  $R_x$  : 還元率             $\theta$  : 時間

$d_p$  : 粒径

が成立すること。また 31 $\mu$  以下の粒径のものについては、 $(1 - R_x)$  vs.  $\theta$  が直線関係を有することを示し、この律速段階について検討を加えるとともに、試料の顕微鏡観察にもとづいて還元過程を論じた。

しかしこれらはそのほとんどが粉体試料を非常に稀薄な状態で輸送層還元することにより、これを構成する単一粒子の還元挙動を近似的に追跡したものであり、また I. G. DALLA LANA らの報告は還元プロセスとしてのスケール・アップを意図したもののように見えるにもかかわらず、給鉱量の影響に関する考慮がほとんどなされていない。

われわれはさきに輸送管内における粒子の運動を検討するとともに、微粉硫酸率を用いてごく稀薄な輸送層における還元挙動について報告したが<sup>5)</sup> さらに試料の供給量を増したときの還元挙動について、あらたに給鉱装置を試作して実験を行ない、また輸送層還元がその特性上反応過程において生成する水蒸気の影響を強く受けることに着目し、プロセスの一般性を求めるため、ハマタイト粉鉱石（ハマスレー鉱石）を用いて実験し、やや定量的な取扱いを行ない、若干の結果を得たので報告する。

## 2. 装置および方法

輸送層還元を用いた装置は Fig. 1 に示すような、6 分割しておのおの独立に温度調節を施した直立型の、カンタル線を発熱体とする電気炉に、内径 30 mm  $\phi$  の SUS 42 ステンレス鋼製反応管をそう入したものから成り、この反応管は 3.5m の均熱帯を有する。炉の温度調節は反応管内に  $N_2$  10 l / min 流通時に、各炉の中心部において管内温度が指定温度の +10° - 0° 内にあるよう設定して行なつたが、温度プロファイルはほぼ  $\pm 10^\circ C$  内に収まり、平均して表示温度となつていると考えられた。

還元は上昇法すなわち試料-還元ガス分散体を反応管の下端から導入し、管内を上昇する間に反応を行なわせるものと、下降法すなわち分散体を管の上端から導入し、下降中に反応を行なわせるものの両方法について行

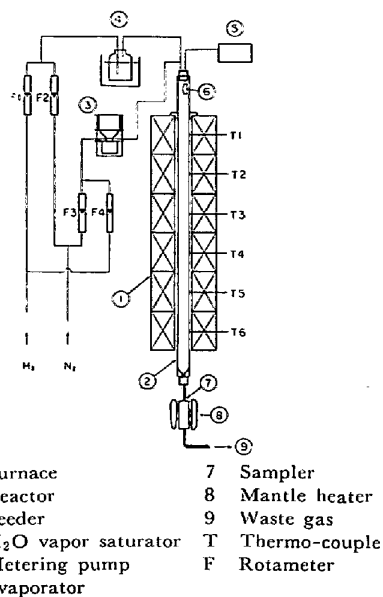


Fig. 1. Diagram of gas conveyed reduction unit.

なつたが、給鉱量を増したとき、上昇法ではデータのばらつきが大きく、また後述のように若干の分級効果があるため、主として下降法を採用した。

還元ガスは市販の水素ガス（純度 99.9% 以上）を使用した。Fig. 1 において還元ガスの一部は流量計を経て直接反応管上部に導き、一部は流量計、分散給鉱装置を経、微粉鉄を分散させて後、反応管上部において合流させた。

水蒸気分圧を変えて行なつた実験においては、水蒸気の添加は目標とする水蒸気分圧により、ある一定温度に保持した飽和瓶の水中に水素を通して行ない、出口において Dew cup により検定して用いた。分散給鉱装置に導くガスは乾燥水素を用いる必要があるため、これに相当する水を定量ポンプにより反応管上部のエバポレーターに直接注入して補充した。

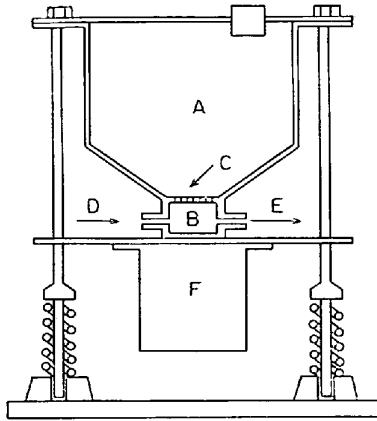
水蒸気の凝集を防ぐため、管路をニクロム線で巻いて通電し、加温するとともに、マントルヒーターで保温し内部に脱脂綿を充填した捕集瓶を用いて還元生成物を捕集した。

広範囲の供給量 (0.2~20 g / min 程度) の粉鉄を水素中に分散して、反応管内へ安定した供給を行なうために、数度の試作を経て Fig. 2 のような装置を製作して使用した。

この本体は試料タンクと分散室とから成り、この間に粉体粒度および供給量に応じて適当な径と数の小孔を設けた多孔板をそう入し、タンクに試料粉体を入れ、分散室に分散用のガスを送入しながらバイブレーターによつて全体を強く振とうし、分散室に落下した粉体を一定流

Table 1. Chemical composition of iron ores (%).

	T. Fe	Fe(I)	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S	Cu	Zn
Pyrite cinder	57.13	3.25	0.66	10.45	1.2	0.013	1.46	0.17	0.17
Hamersley ore	63.5	0.62	0.35	3.62	2.21	0.052	0.021	—	—



A Bucket  
B Dispersing chamber  
C Perforated plate  
D Gas inlet  
E Outlet of mixture  
F Vibrator

Fig. 2. Feeder.

量のガス（本実験では H<sub>2</sub> : 10 l/min を用いた。）で吹き、分散させるもので、多孔板を適当に選び、振動を調節することにより、かなり広範囲の分散固体濃度をうることができた。また長時間の安定した供給をうるために、給鉱装置の分散体出口にカムによつてパルスを与える機構を設け、必要に応じて使用した。

給鉱装置の給鉱速度はガラス製試料捕集瓶に脱脂綿を充てんし、あらかじめ秤量したものを装置出口に接続し、一定時間ごとに交換して重量を測定し、捕集量から給鉱速度を求めた。その結果給鉱開始直後 5 min 前後の安定化時間後は、給鉱速度 10 g/min 付近で実験時間 20 min 以内の変動が 10% 以内に収まったので、還元実験中は均一な給鉱が行なわれるとみなした。しかし給鉱速度の絶対値はガス流量、ガスの性質、目皿の孔径および数といったものの他にパイプレーターの振幅、振動様式、試料の乾燥状態など微妙な要素に影響されるため、おのこの還元実験中の給鉱速度は実際に捕集した還元試料の重量および還元率から逆算した。

なお、試料および還元生成物の粒度分布は島津製沈降天秤 SA-I 型を用いて測定した。また還元率は再酸化法により測定した。

### 3. 試料

実験に用いた硫酸滓およびハマスレー鉄鉱石の化学分析

値を Table 1 に示す。硫酸滓試料は T. Fe : 57.13% Fe(I) : 3.25% を含み、その粒度分布は 40 μ 以下が 94% を占め、50% 通過重量平均径が約 15 μ であり、またハマスレー鉄鉱石は T. Fe 63.5%, FeO 0.8% のシッター・フィードをサンプルグラインダーおよびボールミルで粉碎してえたもので、この試料の粒度分布は Fig. 3 に示すように 40 μ 以下が 80% を占め、50% 通過重量平均径が 18 μ であつた。

### 4. 実験結果および考察

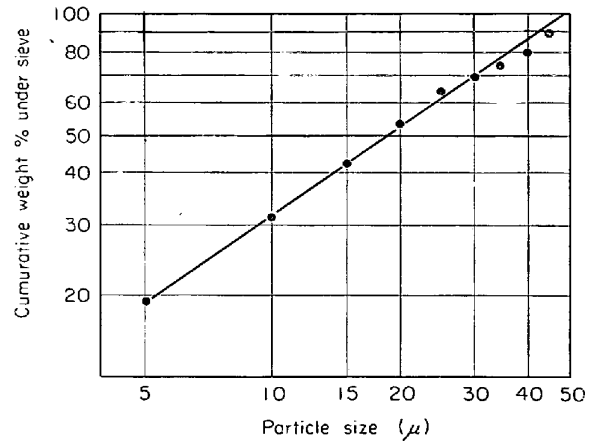


Fig. 3. Particle size distribution of fine Hamersley ore.

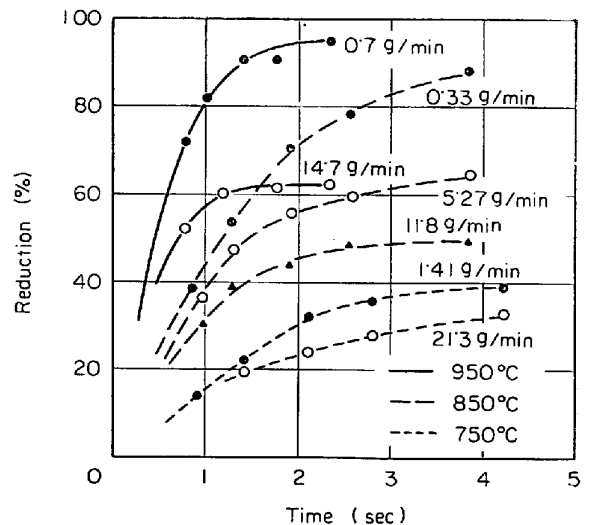


Fig. 4. Reduction of pyrite cinder for various feed rate.

4.1 微粉硫酸滓の輸送層還元

4.1.1 給鉱速度と還元曲線

還元温度 750, 850, 950°C において、給鉱速度を変えた場合の還元曲線の代表的なものを 2, 3 まとめて、Fig. 4 に示す。還元温度 750°C において給鉱速度 1.41 g/min のとき約 4 sec で還元率 38% に達するが、給鉱速度 21.3 g/min と前者に比し約 15 倍に増しても還元速度はあまり変わらず、4 sec で約 32% を示す。ところが 850°C においては 1.5 sec 付近から給鉱速度の影響があらわれ、給鉱速度 0.33 g/min と 11.8 g/min とでは還元時間 4 sec で還元率に約 40% の差が出てくる。950°C の場合はさらに還元速度が高くなるが、給鉱速度の影響は 850°C とほぼ同様の傾向を示す。

4.1.2 鉱石/ガス 供給比と還元率との関係

前回においては鉱石の供給速度を単純にその指標として還元曲線をあらわしたが、本実験においては反応時間すなわち滞留時間を変えるためにガス供給速度を変えているので、これをもつて反応速度を考えることはできない。そこで固体、すなわち硫酸滓の供給速度  $S$  (g/min) とガスの供給速度  $G$  (l/min) との比  $S/G$  をとり、これを相対的な固体濃度の指標とした。Fig. 5 は還元温度 850°C における一連の滞留時間に対する  $S/G$  比と還元率との関係をプロットしたものである。この図で各曲線の縦軸の切片はほぼ単一粒子の各還元時間における還元率に相当すると考えられる。粒子濃度を増すと共に還元率は低下し、その程度は高還元率領域におけるほど著しい、これは後に詳述するように還元にもなう生成水蒸気量が粒子濃度の高い領域ほど、また高還元率領域ほど大であるためと考えられる。

4.1.3 鉱石/ガス 供給比を変えたときの還元曲線

Fig. 5 と同様のプロットを各還元温度について行ない、 $S/G = 0, 0.1, 0.3$  および各温度において供給鉱

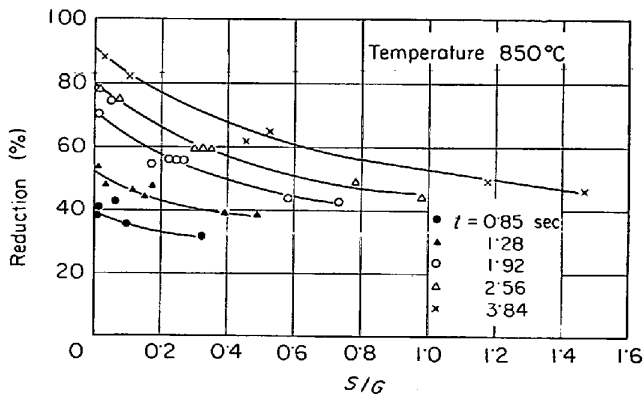


Fig. 5. Ratio of feeding rate of solid iron powder to that of gaseous reducing agent ( $S/G$ ) vs. percentage of reduction ( $R$ ).

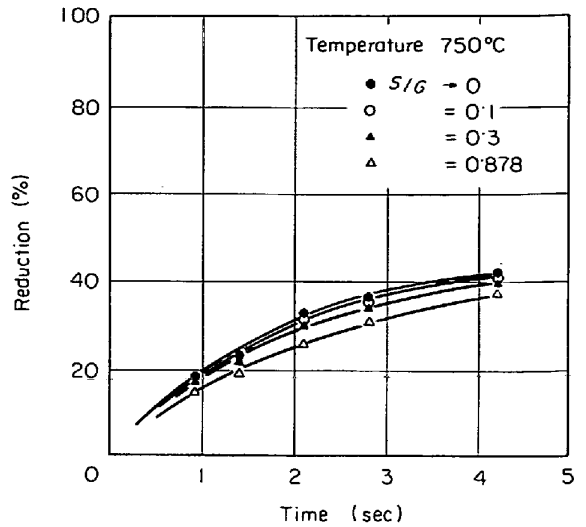


Fig. 6. Reduction of fine pyrite cinder at 750°C.

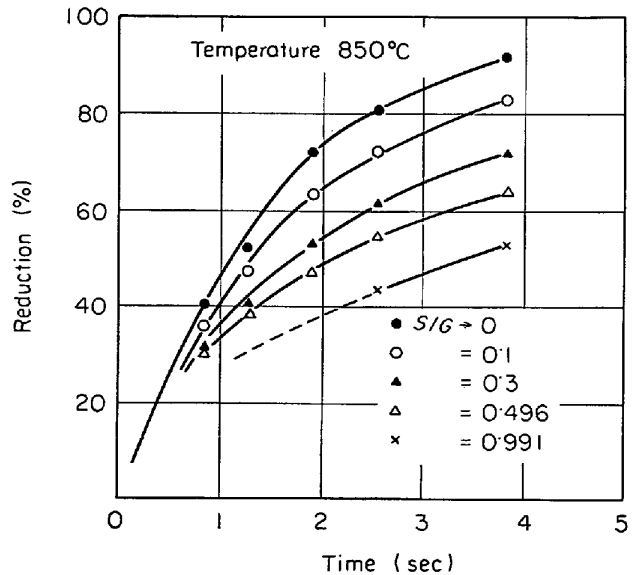


Fig. 7. Reduction of fine pyrite cinder at 850°C.

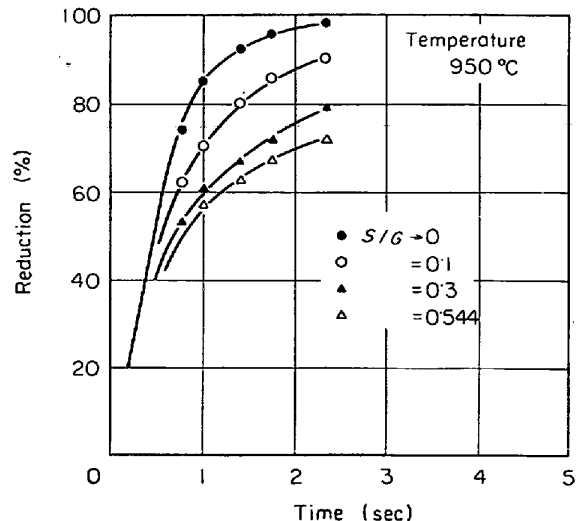


Fig. 8. Reduction of fine pyrite cinder at 950°C.

石を 100% 還元して還元平衡を保ちうるような Fe-FeO に関する平衡論的な限界供給比に対する還元曲線をプロットしたものを Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8 に示す. Fig. 6 は還元温度 750°C における還元曲線であるが, この場合きわめて稀薄な輸送層から平衡論的な限界供給比にいたるまで還元速度はあまり変化しない.

つぎに還元温度 850°C においては Fig. 7 に示すように, この平衡論的な  $S/G$  比 (0.991) ときわめて稀薄な輸送層との反応速度の差はかなり大きく, 反応時間約 4 sec できわめて稀薄な輸送層では還元率 90% 以上であるのに対し,  $S/G=0.991$  では約 50% までしか達していない. さらに還元温度 950°C では Fig. 8 に示すように, 反応時間約 2 sec において極稀薄輸送層では還元率 97% に達するのに, 平衡論的  $S/G$  比の 1/2 ( $S/G=0.544$ ) においても還元率 70% に達しない.

以上給鉱比を増加したときの還元挙動について概観したが, 750°C 還元では  $S/G$  比の影響が小さいのに対して, 850°, 950°C と反応温度の上昇にともなつて著しく  $S/G$  比の影響をうけるようになる. またいずれの場合も反応の初期では  $S/G$  比の影響が小さいが, 反応の進行にともなつて  $S/G$  比の影響が強くあらわれてくる, これは低温では反応が遅いため反応による生成水蒸気濃度が低くまた反応速度におよぼす水蒸気濃度の影響も小さく, したがつて  $S/G$  比の還元速度におよぼす影響は小さい. また反応初期には生成水蒸気濃度が低いため還元速度に大きな差があらわれてこないものと考えられる. すなわち 750°C 還元で 4 sec 程度の還元時間ではまだ初期の還元段階にあるため  $S/G=0.3$  でも水蒸気濃度は 1.4% 程度にすぎず, 鉱石濃度比の影響を受けがたいものと考えられる.

輸送層を工業的に微粉鉄の還元を用いる場合, (1) 鉱石の予備還元を用いる場合, (2) 高純度, 高還元率の還元鉄粉の製造に用いる場合の 2 つが考えられるが, (1) の場合は低温でも給鉱速度を高くとつて有効に処理を行なうことができるのに対し, (2) の場合は還元温度を高くすると同時に  $S/G$  比を小さくとるかあるいは多段化を考えなければならぬことがわかる.

#### 4.1.4 プロセスの効率について

ここでは鉱石濃度の指標として固体供給速度とガス供給速度との比  $S/G(g/l)$  を用い, その還元挙動を取扱っているが, たとえば Fig. 8 において  $S/G=0.3$  という数値がどの程度の装置容量に対応するかを考えてみたい, この場合, 反応時間約 1 sec で還元率 60% を得るが, この滞留時間は本装置では 35N l/min の水素流量に対応し, したがつて 10.5 g/min, すなわち 630 g/hr

の処理能力となる. この輸送層反応装置とほぼ等しい反応容積を有する通常の単段流動層反応装置を対応させると, 内径 8cm, 高さ 70cm 程度のものとなる. いま同様の温度条件で還元率 60% まで還元を行なわせるとすると, この場合平均粒径  $15\mu$  の鉱粒の終端速度  $u_t$  は約 2 cm/sec に過ぎず, 還元ガス送入口が律速となり,  $u_t$  の 20% を流動化流速と考えるとガス送入口を計算すると 0.3N l/min となる. いま流動層還元のガス利用率 30% として処理量を計算すると 25 g/hr となり, 輸送層還元と比較して 1/20 以下となる. かように粒径の小さい原料を処理するとき, 輸送層還元は流動層と比較してかなり大きな処理能力を有することがわかる.

#### 4.1.5 還元生成物の粒度分布

輸送層還元においても, 高温における還元過程で粒子同志の衝突によるアグロメレーションを生ずるであろうと想像されるので, 還元生成物の粒度分布と, 原料硫酸滓の粒度分布との比較を試みた.

Fig. 9 に還元温度 850°C における上昇法, 下降法, 輸送層の還元生成物および原料硫酸滓の粒度分布を示す. 下降法においては還元生成物の粒度分布は原料硫酸滓の粒度分布と比較してわずかに粒径の大きい方に偏倚し, 15~20 $\mu$  の粒度区分が増しているが, あまり大きな変化はないといつてよい. ところが上昇法では還元生成物の粒度分布は明らかに粒径の小さい方に偏倚しており, これは反応管内で若干の分級作用が行なわれたためと考えられ, これがひるがえつては上昇法に認められたデータのばらつきの原因となつたものと考えられる.

Fig. 10 は同じく粒度分布の比較を 950°C 還元の試料について行なつたものである. 低還元率(還元率47%)のものでは粒度分布はほとんど原料硫酸滓と変わらない

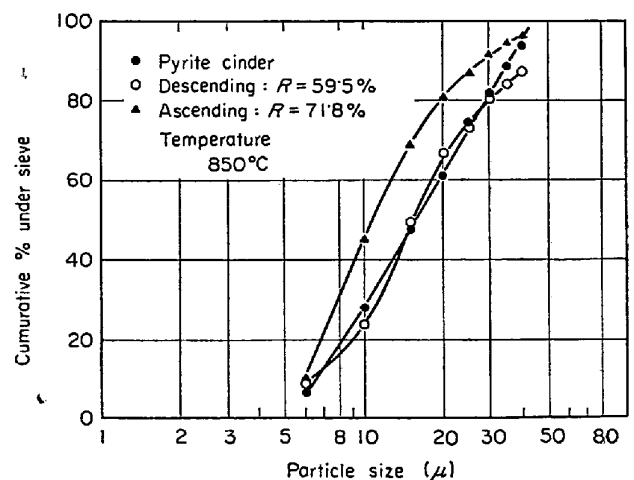


Fig. 9. Particle size distribution of fine pyrite cinder and reduction products. R: Reduction.

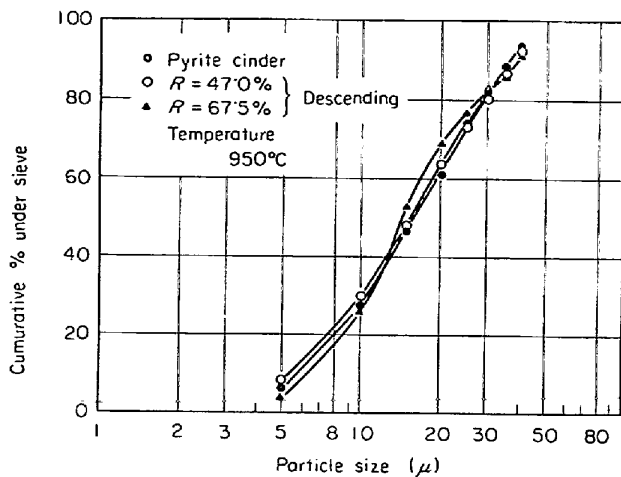


Fig. 10. Particle size distribution of fine pyrite cinder and reduction products.  
R: Reduction.

が、還元率が上がるとわずかではあるが前回と同様の偏倚が現われ、15~20 $\mu$ の粒度区分が増す。しかし総括的に下降法における950°C以下の還元ではあまり大きな粒度分布の変化はないといつてよいと思われる。

#### 4.2 微粉赤鉄鉱の輸送層還元

前述のように輸送層還元においては、鉱石の還元によつて生成する水蒸気の影響を強くうけることが認められたので、この問題をさらに一般化してやや定量的に調べるため、微粉赤鉄鉱としてハマスレー鉱石を粉砕した試料を用い、ごく稀薄な輸送層について水蒸気分圧を変えて還元を行ない、還元反応におよぼす水素中の水蒸気分圧の影響を明らかにすると同時に、粉鉱の供給量を増し、S/G比を変えて還元実験を行ない、得られた還元曲線について検討を加えた。

##### 4.2.1 水蒸気分圧と還元速度

還元温度900°Cにおいて水蒸気分圧を0~0.1atmまで変えたときの還元曲線をFig. 11に示す。これらの実験においては、鉱石供給量を0.3g/min以下に抑え、S/Gを0.03(g/l)以下としたため、供給鉱石の還元による発生水蒸気の影響は実験誤差に対しほとんど無視しうると考えられる。この図にみられるように、微量の水蒸気添加による影響は著しく、 $p_{H_2O}=0.1$ atmにおいて還元率はほぼ半減する。

この微粉ハマスレー鉱石の輸送層水素還元を解析するに当つて、まずいかなる速度式を適用しようかという問題を生ずる。これまでペレットの還元速度の解析から出発して、McKewanをはじめ未反応核モデルを主体としたいくつかの速度式が提唱され、これを粒、粉、微粉まで拡張する試みが行なわれている。しかしN. J. THEMELIS<sup>4)</sup>らが指摘しているように、微粉においては粗粒と

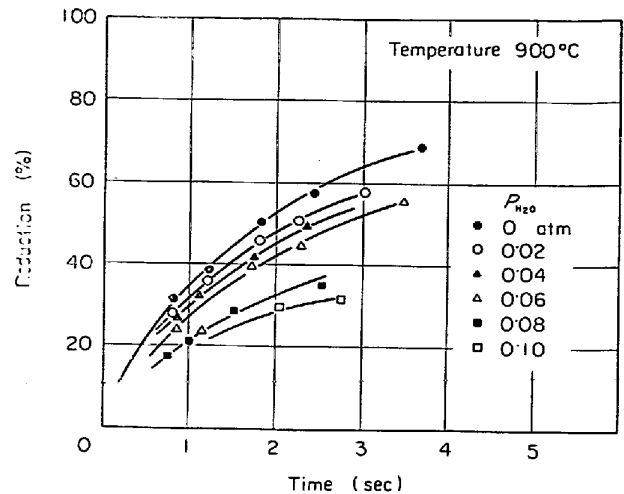


Fig. 11. Reduction of fine hematite ore in  $H_2-H_2O$  mixture.

かなり異つた還元挙動が認められ、また広い粒度分布をもつたものについては解析が非常に困難であり、ほとんど未開拓の状態である。したがつて本報告においては微粉鉱の還元機構の詳細にはふれず、輸送層還元における見かけの反応がn次反応を示すと考えた。すなわち、

$$dR/dt = k(1-R)^n$$

ただし、R:還元率 t:時間

k:速度定数

積分形は

$$n \neq 1: 1 - (1-R)^{1-n} = (1-n)kt$$

$$n = 1: -\ln(1-R) = kt$$

ここで

$n = 2/3$  は界面反応律速に相当し、

$n = 1$  すなわち1次反応は流動層還元にも適用された報告がある<sup>6)7)</sup>

$n = 0$  も同様に流動層還元について報告がある<sup>8)9)</sup>

微粉ハマスレー鉱石の水素による輸送層還元について速度式の検討を行なつた結果、S/G=0について多くの場合R/(1-R) vs. tが直線関係を有することがわかつたので、見かけ上2次反応として解析を行なつた。すなわちこの積分形の速度式は

$$R/(1-R) = kt$$

となる。ただしk:反応速度定数 [sec<sup>-1</sup>]

温度900°Cにおいて $p_{H_2O}$ を0から0.1atmまで変えて輸送層還元を行なつたFig. 11の結果をR/(1-R) vs. tについて整理したものをFig. 12に示すが、これにみられるようにいずれもかなりよい直線性を示しており、また $p_{H_2O}$ にほぼ比例した反応速度の低下がみられる。

温度800°Cおよび700°Cについて、同様に $p_{H_2O}$ を

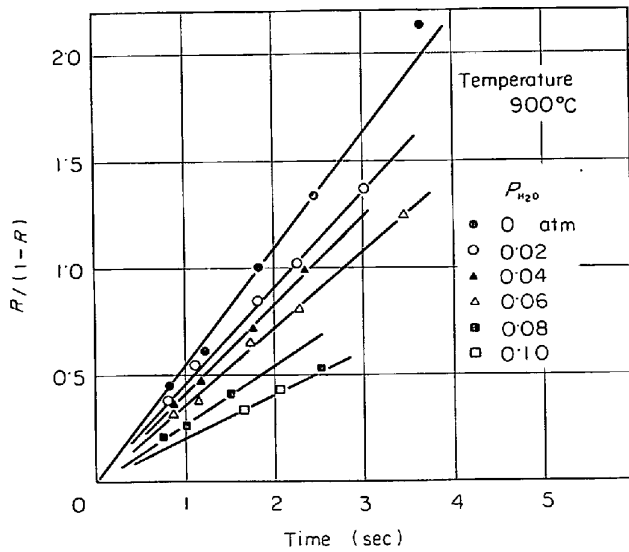


Fig. 12.  $R/(1-R)$  vs.  $t$  for various  $H_2O$  partial pressure.

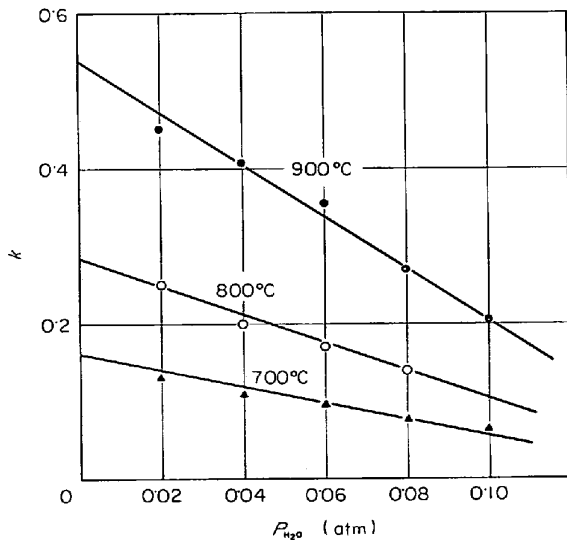


Fig. 13. Reduction rate constant  $k$  vs.  $H_2O$  partial pressure.

変えて還元実験を行ない、 $R/(1-R)$  vs.  $t$  について整理して得た速度定数  $k$  を  $p_{H_2O}$  に対してプロットしたものを Fig. 13 に示す。この図にみられるように、 $p_{H_2O} = 0.1$  atm 以下の稀薄な水蒸気濃度範囲では速度定数は  $p_{H_2O}$  に対してほぼ直線的に減少し、おのおの

$$900^\circ\text{C} : k = 0.540 (1 - 6.20 p_{H_2O})$$

$$800^\circ\text{C} : k = 0.285 (1 - 6.32 p_{H_2O})$$

$$700^\circ\text{C} : k = 0.160 (1 - 6.44 p_{H_2O})$$

とあらわされ、一般に

$$k = k_0 (1 - f p_{H_2O})$$

と記述できる。

ここで  $1/f$  は  $k=0$  における  $p_{H_2O}$  すなわちこの値でもはや鉱石の還元の行なわれなくなる水蒸気分圧に対

Table 2.  $1/f$  and corresponding equilibrium value for  $FeO/Fe$ .

Temperature	$1/f$	Equilibrium value for $FeO/Fe^*$
900°C	0.161	0.381
800	0.158	0.347
700	0.155	0.316

\* Calculated from equilibrium constants of EMETT & SHULTZ.

応し、各温度について Table 2 に示すような値となる。この値は  $FeO/Fe$  の平衡水蒸気圧と比較してかなり小さいが、これは反応がきわめて短時間に行なわれたものであること、実験範囲が  $p_{H_2O} = 0.1$  atm 以下の低い水蒸気分圧範囲であるにもかかわらず、かなり高い方に多挿したことなどによるものと思われる。

次に  $p_{H_2O}$  を  $0 \sim 0.08$  atm まで変えたときの各反応速度定数についてアレニウスプロットを試みたところ、 $p_{H_2O} = 0 \sim 0.02$  付近ではかなり良い直線性を得、見かけの活性化エネルギー  $13.2 \sim 13.7$  kcal/mol を得た。この値はヘマタイト・ペレットの水素還元について Mc KEWAN<sup>10)</sup> が得た  $13.8$  kcal/mol とかなり近い値である。

#### 4.2.2 $S/G$ を変えたときの還元速度

次に還元温度  $900^\circ\text{C}$  において  $S/G$  をいろいろと変えて行なつた実験から同一滞留時間につき  $S/G$  vs.  $R$  をプロットし、さらに  $S/G = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  について還元曲線を描いたものを Fig. 14 に示す。この場合反応初期において  $S/G$  の影響はほとんどあらわれないが反応の進行にともなつて差を生じてくるのがわかる。さらに還元温度  $800^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  について同様のプロットを行なつたものを Fig. 15, 16 に示したが、いずれの

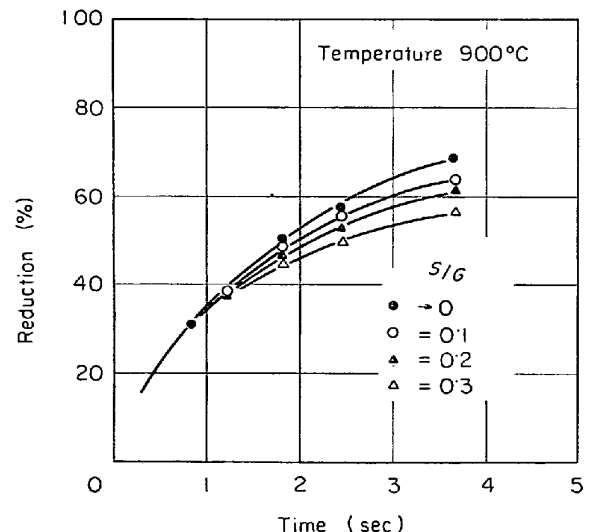


Fig. 14. Reduction for various  $S/G$  at  $900^\circ\text{C}$ .

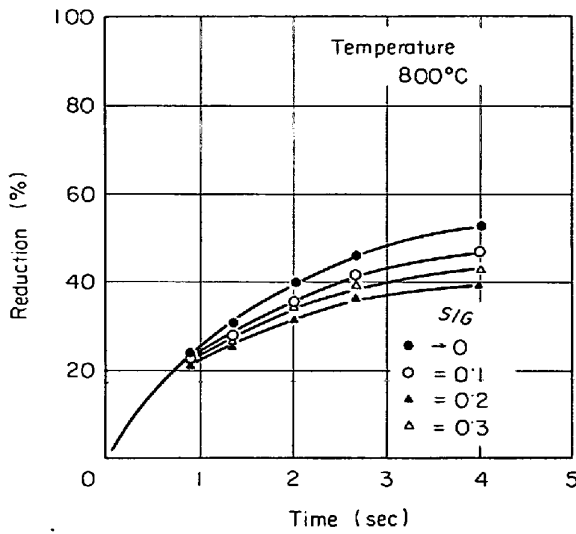


Fig. 15. Reduction for various S/G at 800°C.

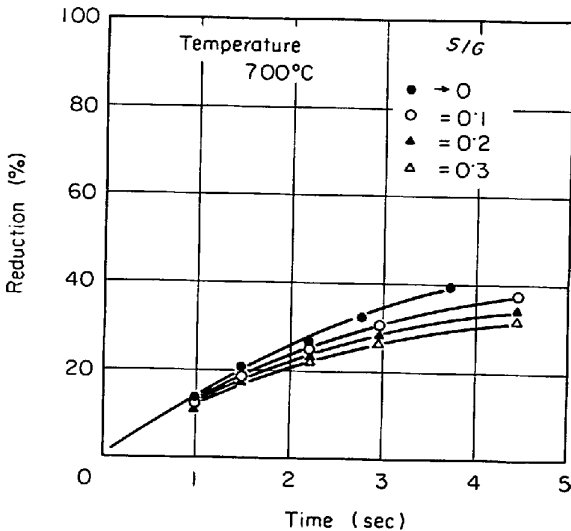


Fig. 16. Reduction for various S/G at 700°C.

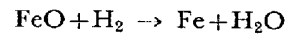
場合も Fig. 14 と同様の傾向を有することがわかる。

さてこの S/G 比を高めていったとき、濃厚な輸送層においては常に反応の進行にともなつて生成し、蓋積する水蒸気の還元反応抑制作用を受けるわけであるが、われわれはこの作用を含めた総括反応速度式を検討した。

まず反応管内のガス・固体の流れにピストン流れを仮定し、軸方向の拡散、混合がないこと、固体粒子群のガス流に対する遅れがないことを仮定した。したがつて輸送される反応混合物は密閉容器中と同様の反応条件下におかれることになる。

いま  
 $S/G = a$  [g/l]  
 還元により除去された酸素量 :  $b$  [g]  
 原鉱 1g 中の酸化鉄の酸素量 :  $d$  [g]  
 とすると

$$\text{還元率 (分率)} R = b/d \dots\dots\dots (1)$$



であるから還元率  $R$  となつたときの生成水蒸気の実モル数は  $ab/16 = adR/16$

モル分率であらわすと

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}} / (p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}) = (adR/16) / (1/22 \cdot 4)$$

実験条件より  $p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

ゆえに

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (22 \cdot 4/16) abR = cadR \dots\dots\dots (2)$$

ただし  $c = 22 \cdot 4/16$

すなわち輸送層において還元率  $R$  まで還元が進行したとき、系の水蒸気分圧は (2) 式で示される。

ところで稀薄輸送層における実験結果から

$$dR/dt = k(1-R)^2 \dots\dots\dots (3)$$

$$k = k_0(1 - f p_{\text{H}_2\text{O}}) \dots\dots\dots (4)$$

(4), (2) 式を (3) 式に代入して、

$$dR/dt = k_0(1 - f cadR)(1-R)^2 = k_0(1 - \alpha R)(1-R)^2 \dots\dots\dots (5)$$

ただし  $\alpha = f cad$

この積分形を求めると

$$\int_0^R \frac{dR}{(1-\alpha R)(1-R)^2} = k_0 \int_0^t dt \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{R}{1-R} + \frac{\alpha}{1-\alpha} \ln \frac{1-R}{1-\alpha R} = k_0(1-\alpha)t \dots\dots\dots (7)$$

常用対数に変換して整理すると

$$\frac{R}{1-R} + \beta \log \frac{1-R}{1-\alpha R} = k't \dots\dots\dots (8)$$

ただし  $\beta = \frac{1}{0.4343} \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$

$$k' = k_0(1-\alpha)$$

以上きわめて稀薄な輸送層還元に対して

$$R/(1-R) = kt$$

が成立し、かつその還元に対する水蒸気分圧の影響が (4) 式のような 1 次式であらわされるとき、S/G を増した場合その還元にもなう生成水蒸気の影響は

$$\beta \log \frac{1-R}{1-\alpha R}$$

の項として付加されることがわかる。

(8) 式において  $\alpha, \beta$  は S/G によつて定まる定数であるから、おのおのの数値を求めて 900°C の還元曲線についてプロットすると Fig. 17 のようになりによい直線性を得、また計算値とのよい一致を得た。

800°C, 700°C における還元曲線についても同様の処



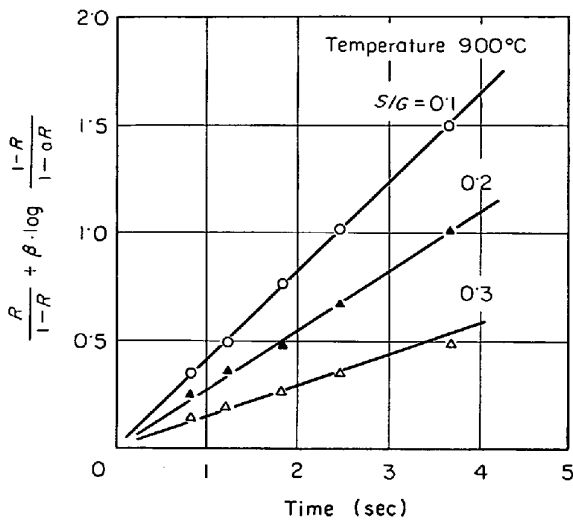


Fig. 17.  $R/(1-R) + \beta \log [(1-R)/(1-\alpha R)]$  vs.  $t$  at  $900^\circ\text{C}$ .

Table 3. Constants for the equation;  $R/(1-R) + \beta \log [(1-R)/(1-\alpha R)] = k't$

Temperature	$\alpha$	$\beta$	$k'$
900°C	0.1	0.244	0.744
	0.2	0.488	2.20
	0.3	0.732	6.29
800°C	0.1	0.249	0.765
	0.2	0.498	2.29
	0.3	0.747	6.80
700°C	0.1	0.253	0.781
	0.2	0.506	2.36
	0.3	0.759	7.25

理を行ない、各定数を求めて整理した結果をTable 3に示す。いずれの場合も実測値は計算値とかなりよい一致を得た。

### 5. 結 言

以上輸送層による微粉鉄鉱石の還元の研究の一環として微粉硫酸滓の供給速度を増した場合の水素による輸送層還元を試み、

(1) 流動層で処理することの困難な微粉硫酸滓の水素還元が、輸送層を用いるとこにより流動層をかなり上回る処理能力でもって行なわれうることがわかった。

(2) 比較的低温 ( $750^\circ\text{C}$ ) の還元で給鉄速度の影響が小さく、予備還元上好適であることがわかった。また  $850^\circ\text{C}$ 、 $950^\circ\text{C}$  と高温還元になるにしたがい、反応の進

行にともなつて給鉄速度の影響を強く受ける。このため高還元率の還元鉄粉を一段の輸送層還元で得るためには高温でかつ  $S/G_0$  比を小さくとらねばならぬことがわかった。

(3)  $950^\circ\text{C}$  以下の下降輸送層還元では粒度分布の大きな変化は認められなかった。

また微粉赤鉄鉱の水素還元を行ない、稀薄輸送層について還元速度におよぼす水蒸気の影響を調べ、鉄鉱の供給速度を増したとき還元の進行にともなつて生成、蓋積する水蒸気の影響を考慮した場合の輸送層還元速度について検討を行なつた。その結果、

(4) 微粉ハマスレー鉄鉱 (赤鉄鉱) の水素による輸送層還元は、粒子濃度が稀薄な場合、見かけ上大体2次反応として記述しうることがわかった。またその速度定数と水蒸気分圧との関係を1次式であらわすことができた。

(5) 稀薄な輸送層の還元反応について(4)の条件が成立つとき、鉄鉱濃度を増した場合の生成水蒸気の影響を含めた輸送層還元の総括反応速度式は

$$\frac{R}{1-R} + \beta \log \frac{1-R}{1-\alpha R} = kt$$

であらわされ、実験値と比較的よい一致がえられた。

終わりに本研究遂行上欠くべからざる試料の供給分散装置の試作に当たつてご協力いただいた、本研究所試作係、伊之口育雄、鈴木信安両氏に感謝いたします。

### 文 献

- 1) 国井: 流動化法, (1962), p. 49 [日刊工業新聞社]
- 2) W. A. LLOYD and N. R. AMUNDSON: Ind. Eng. Chem., 53(1961), p. 19
- 3) I. G. DALLA LANA and N. R. AMUNDSON: Ind. Eng. Chem., 53(1961), p. 22
- 4) N. J. THEMELIS and W. H. GAUVIN: AIChEJ, 8(1962), p. 437
- 5) 田中, 尾沢: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1168
- 6) 大蔵, 松下: 鉄と鋼, 50(1964), p. 159
- 7) H. P. MEISNER and F. C. SHORA: Trans. AIME, 221(1961), p. 1221
- 8) S. Y. EZZ and R. WILD: JISI, 194(1960), p. 211
- 9) 尾沢, 田中: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1317
- 10) W. M. McKEWAN: Trans. AIME, 224(1962), p. 2