

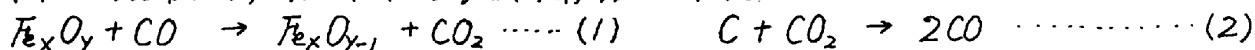
(22) 起電力法によるマグネタイト-コークス直接還元ベット中のCO/CO₂比の連続測定

東京工業大学

Leif L'Estrade

○川上正博 後藤和弘

緒言: 鉄鉱石のコークスによる還元は, ガス相内のCOガスを媒して次に示す二つの連続反応によって進行しており, その律速段階は(2)式のBoudouard反応であることが, コークスのCO₂ガスによる酸化反応との比較より, 1930年代から多数の研究者により提唱されている。



一方, 鉄鉱石とコークスを混ぜて不活性雰囲気中で加熱し, その重量変化より還元速度を求めるには, 系外へ逃げるCとOの比を知る必要がある。従来, 間接的に排ガス中のCO, CO₂を分析した例はあるが, それを連続的に測定した例はない。本実験では, 酸素濃淡電池を還元が進行しているマグネタイト-コークスベット中に挿入し, ベット内のCO/CO₂比を連続的に測定し, 真の還元速度を正確に算出することを試みた。

実験方法: スエーデンHöganäs社提供のマグネタイト鉄石とコークスを分碎し, 鉄石は+70, 150~200, -325メッシュに, またコークスは, 20~100, -150メッシュにふるい分けた。鉄石とコークスをC/Oが2又は4となるよう解量混合し, ムライト製のルツボに入れ, N₂気流中(600cc/min), 所定温度に保持されている炉の中に入れて, その重量変化を時間と共に測定した。また, Pt/ZrO₂-CaO/Ni, NiOなる細い酸素濃淡電池を鉄石-コークス混合物の表面, また底部に挿入し, 重量測定と同一条件で加熱し, その起電力を記録計により測定した。実験温度は, 重量変化測定では1000℃から1100℃起電力測定は全て1000℃である。

実験結果: 図1に, 重量変化より求めた還元率を時間に対してプロットした。補正值とあるのは, EMF測定結果より求めたCO/CO₂比を用いて計算した真の還元率であり, それ以外はCO/CO₂=1と仮定して求めたものである。またこの図より, コークスの粒度が小さくなると還元速度は速くなることかわかる。図2には, EMF測定結果より求めたCO₂濃度を還元の進行過程に対してプロットしたものである。この図より, (1)還元率が80%以下では, ガス相はFeO-Fe₃O₄又は, Fe-FeOと平衡のCO₂分圧を持っており, 還元の律速段階はBoudouard反応であるというこれまでの説が確かめられた。しかし80%以上では, ガス相はBoudouard平衡に近づいており, 律速段階は鉄石内の拡散に移行したことがわかった。(2)また, 表面と底部でのガス組成はほぼ等しく, 反応はベット内で均一に進行していることがわかった。この他, コークス粒度を一定とした実験では, 鉄石粒度が細かい程, またC/Oは大きい程, 還元は速く進行することかわかった。

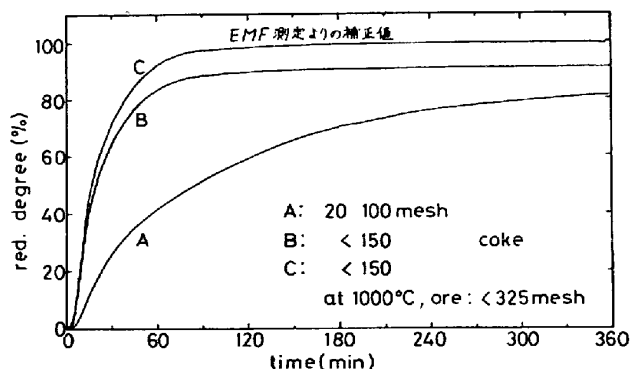


図1 還元率の経時変化

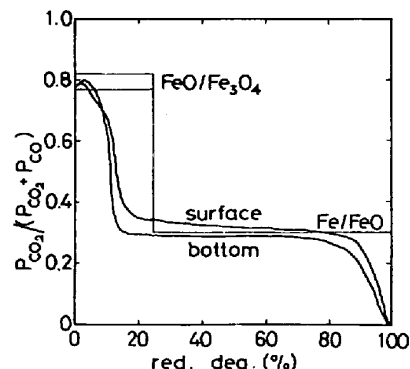


図2 還元過程に伴うガス組成の変化