

UDC 669.162.282 : 622.341.1-188 : 541.127 : 669.046.464

論 文

非等温還元に関する研究*

大 蔵 明 光**

A Study of Non-isothermal Reduction of Iron Ores

Akimitsu ŌKURA

Synopsis:

Studies of iron oxide reduction are quite many, and the mechanism and kinetics of reaction have also been reported. Many of these reports, however, are concerned with the iso-thermal reductions, and only a few reports on the non-isothermal reduction have been published. Then, the authors investigated the reduction of non-isothermal type; from room temperature to 1 050°C by simple H₂ gas and mixed gases which approximate the distribution of gases in the B.F.

Moreover, a non-isothermal fluidized bed reduction was tried, and an empirical formula ($\dot{n} = r_0 + r_0 (\Delta F/RT^2) dT/dt \cdot \Delta t$) was presented and analyses were performed by this formula.

The results are as follows.

- ① The non-isothermal reduction in comparison with isothermal case is quick to finish the reduction.
- ② In the reduction by mixed gases of CO, CO₂, and H₂ the effect of reducing temperature is greater than that of the concentration of CO.
- ③ The non-isothermal fluidized bed reduction is possible up to near 1 000°C without sintering of reduced powders.
- ④ The rate of non-isothermal reduction can be expressed as $\dot{n} = r_0 + r_0 (\Delta F/RT^2) dT/dt \cdot \Delta t$.

1. 結 言

鉄鉱石の還元に関する研究は多くあり、還元反応機構についてもマクロ的観点からミクロ的観点へと検討がすすめられ、新しい知見を得るとともに速度論的にも反応の現象に近い解析がなされるようになってきた^{1)~5)}。

実際の製鉄プロセスは非等温の場合が多いが、速度論的取扱いの多くは等温におけるものである。しかし装置解析のための非等温移動層については速度論的な新しい試みがなされている⁶⁾。

著者はペレットの水素単味による還元、一酸化炭素、二酸化炭素の混合ガスによるもの、および水素、一酸化炭素、二酸化炭素の混合によるものについて、熱天秤をもちいて、等温、非等温の還元実験を行ない、反応過程における現象の差異について検討を加えた。また粉鉱の非等温流動還元についても 500°C~1 100°C の範囲で調査をおこなったのでそれらの結果を述べる。

2. 熱天秤による非等温実験

2.1 実験試料および実験方法

実験装置は自動記録式熱天秤をもちい、反応ガスは市販の窒素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素を使用した。

還元用試料としては、ズングン 鉱石を粉砕し -200 mesh の粉鉱を 3 t プレスによつて成型した 6 mm φ のペレット、また酸性ペレットおよび塩基度 1.2 のペレットで、それぞれの化学組成は Table 1 に示す。

実験方法としては、等温還元については所定温度まで窒素ガス中で昇温し、のちに水素ガスに切替える方法をもちい、その流量は 400cc/min である。

非等温における昇温速度は 16°C/min と 8°C/min の 2 種であり、ガス組成と条件は次のごとく分けられる。1) 水素のみの場合、2) Boudard's Reaction Line 直下の一酸化炭素、二酸化炭素の組成をもつもの、3) 試験高炉々内ガスの 500°C~1 000°C 範囲における再現ガ

* 昭和 47 年 3 月, 9 月, 昭和 48 年 9 月本会講演大会にて発表
昭和 49 年 6 月 7 日受付 (Received June 7, 1974)

** 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106)

Table 1. Chemical component of used iron ores.

Kinds of iron ore	Chemical component	T. Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Zungun ore		63.35	84.98	5.14	3.19	2.32	
Itabira pellet		67.53	97.28	0.54	0.68	0.83	
Rarape pellet		56.48	53.14	25.08	9.68	2.48	2.18 add 1.75

Table 2. Relation between the temperature, gas distribution in B.F and experimental condition.

Temperature of shaft (°C)	Gases component		
	CO	CO ₂	H ₂
500 (500)	24.5 (24.5)	15.5 (15.5)	2
570 (550)	24.9 (24.5)	15.0 (15.5)	2
		(25.0)	(15.0)
		(25.1)	(14.9)
700 (700)	56.5 (26.5)	13.5 (13.5)	
	(750)	(27.5)	(12.5)
800 (800)	28.5 (28.5)	11.0 (11.0)	
850 (850)	33.0 (33.0)	8.4 (8.4)	
	(900)	(34.0)	(6.0)
910	35.5	5.4	
940	36.0	4.0	
	(950)	(36.5)	(3.5)
1 000 (1 000)	38.0 (38.0)	2.0 (2.0)	
1 010 (1 050)	40.0 (40.0)	0 (0)	

() shows experimental condition

ス分布のもの、などで 2), 3) についてのガス組成の調節は、50°C ごとに手動で実施した。この切換調節に要する時間は約 1 min であった。なお非等温の場合も全体のガス流量は 400cc/min である。高炉内の組成分布実験条件を Table 2 にしめす。

ペレットは 4 個で約 3~4 g、これを白金メッシュルツボに入れ実施した。温度測定は試料直下で測温し、重量変化と、昇温速度は連動で X Y レコーダーに記録される。熱天秤の感度は 0.003 g である。Fig. 1 に装置を示す。

2.2 実験結果

便宜的に行なつた各ペレットの表示を次に示す。ズングン粉鉱による生ペレットを Green pellet, 焼成酸性ペレットを Acid pellet, 焼成塩基性ペレットを Basic pellet とする。

まず水素による等温還元の結果を Fig. 2~Fig. 4 に示す。Fig. 2 は Green pellet でそれぞれ反応速度は温度に依存することがわかる。500°C では 98% の還元率を得るのに約 80 min を要し、700°C では 30 min, 1 000°C では 15 min を要している。

Fig. 3 に Acid pellet の等温還元の結果をしめした。

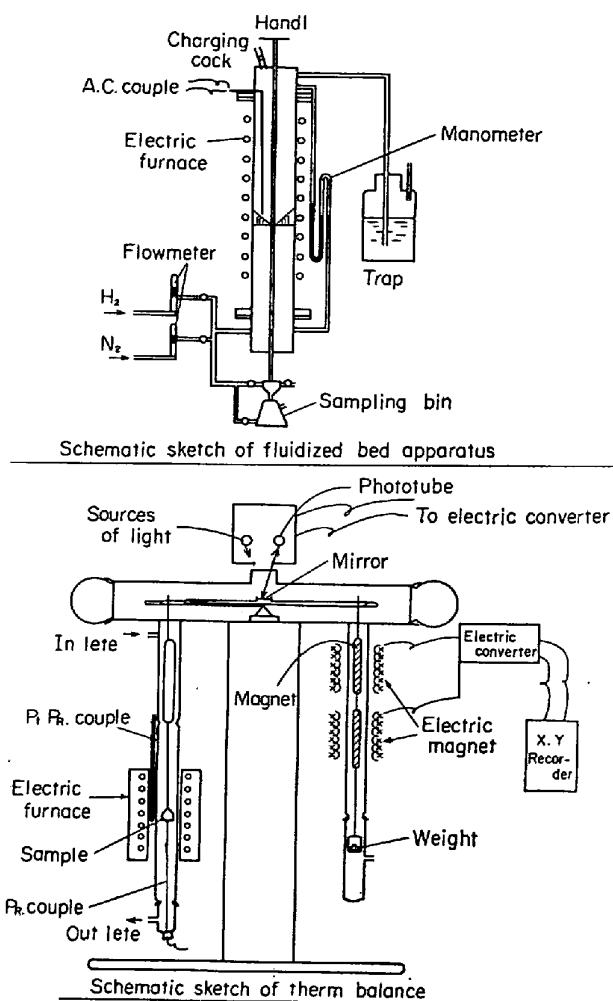


Fig. 1. Schematic sketch of reduction apparatus.

Green pellet に比較し、反応速度は極めておそく、500°C, 100 min では 25%, 700°C, 100 min で 86%, 900°C においては 98% の還元率を得るのに 55 min を要する。1 000°C においても反応完了までに 35 min を要している。

Fig. 4 に Basic pellet の結果をしめした。この場合は、Acid pellet に較べて反応速度は必ずしも温度に依存せず、異なつた結果を示した。しかし Green pellet に較べた場合は各温度ともに遅いことは明らかである。

500°C, 600°C では反応初期においては差異が認められるが 100 min 近傍において両者の還元率は、ほぼ同一

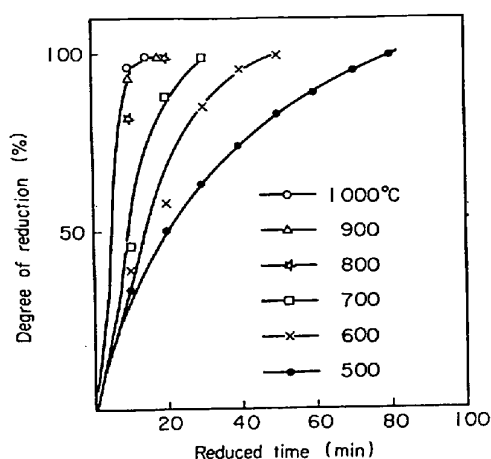


Fig. 2. Relation between reduced time and degree of reduction of green pellet at the iso-thermal reduction with H_2 gases.

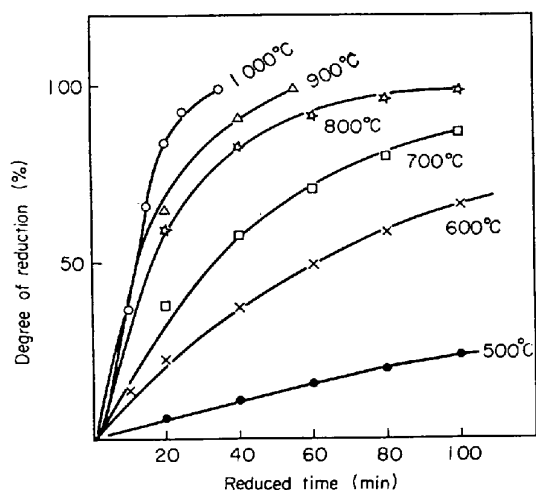


Fig. 3. Relation between reduced time and degree of reduction of acid pellet at the isothermal reduction with H_2 gases.

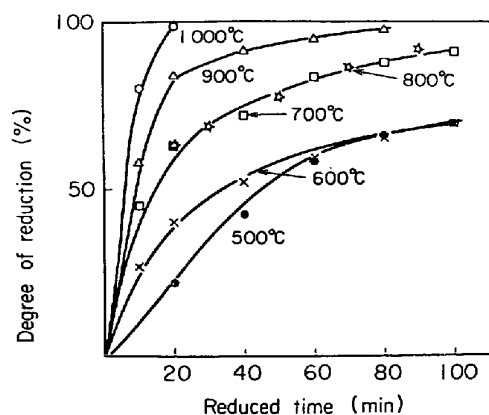


Fig. 4. Relation between reduced time and degree of reduction of basic pellet at the isothermal reduction with H_2 gases.

の結果を示し、また 700°C、800°C においてもほとん

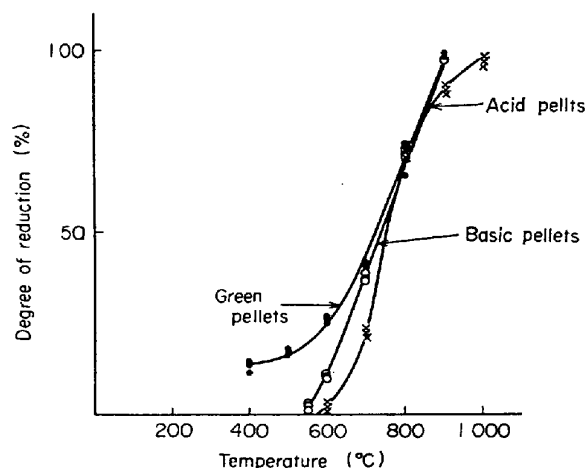


Fig. 5. Relation between degree of reduction and temperature at the point of pass in making up from room temperature to 1000°C of each pellets reduced with H_2 gas.

ど還元率の差が認められない。これらの結果は Basic pellet にのみ表れた結果であり、温度について他のペレットのごとく明らかな依存性が認められなかった。この点については後に非等温を含めて考察を行なう。

Fig. 5 の Green pellet の非等温還元の結果をみると、FeO 領域に相当する温度範囲の 600°C 以下と、700°C ~ 900°C すなわち FeO と Fe の反応領域の 2 つに分けられる。400°C ~ 600°C に要した昇温時間はほぼ 12 ~ 13 min 程度であり、還元率にして 25 ~ 29% の範囲を示し以後急速に反応が進行し、900°C に達すると 95 ~ 99% の還元率を示している。1000°C に達するともはや反応が完了し、未反応部分は顕微鏡によっても観察されない。

Fig. 5 の Acid pellet の結果をみると 500°C では反応はほとんど認められず、600°C に達して僅か認められる程度であるが、この温度範囲以後は急速に反応が進み、1000°C に達すると 95 ~ 99% の結果を示すことがわかる。

Fig. 5 の Basic pellet の結果をみると、塩基性の場合には 550°C より反応が始まり、温度の上昇とともに急速に進行し、900°C において 95% ~ 98% の還元率に達する。Green pellet に比較し、反応開始温度は高いが、進行程度はほぼ類似の傾向をたどっていることがわかる。

次に混合ガスによる非等温の還元結果をしめす。まず最初に Boudard's Reaction Line 直下にそつてガス濃度を変化させた場合の結果である。ただしそれぞれのガス組成は各温度に達してから所定濃度に調節を行なっているので必ずしも Boudard's Reaction Line 直下の値を示していないが、ほぼ近似値として大きな誤差はないと考える。

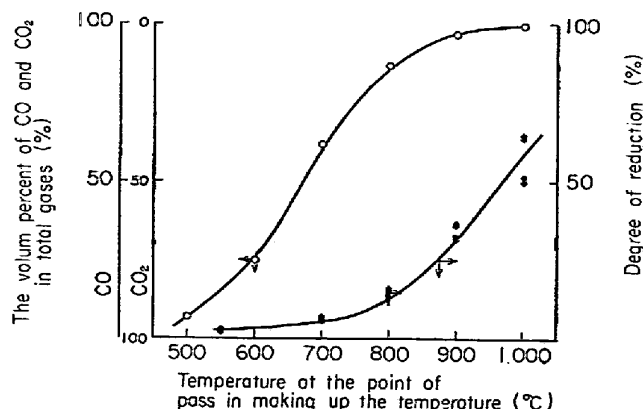


Fig. 6. Relation between degree of reduction, the volume percent of CO, CO₂ in total gases and temperature at the point of pass in making up from room temperature to 1000°C, of basic pellet reduction with mixed gases.

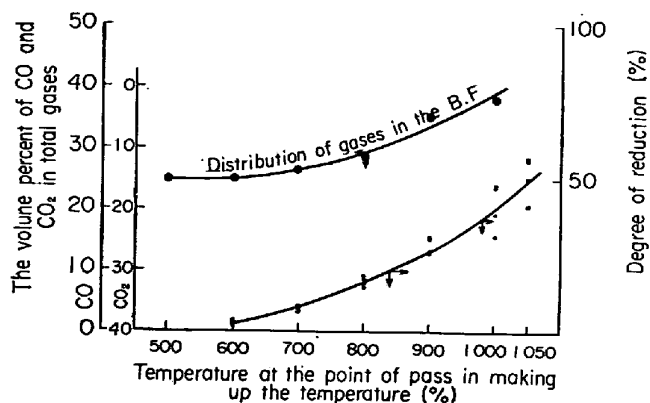


Fig. 7. Relation between degree of reduction, the volume percent of CO, CO₂ in total gases (same the distribution of gases in the B.F) and temperature at the point of pass in making up from room temperature to 1050°C, of basic pellets reduction with mixed gases.

Fig. 6 にその結果を示す。反応速度は極めて遅く 700°C, CO : 62%, CO₂ : 38% のガス組成において還元率約 5%, それ以後 800°C, CO : 87%, CO₂ : 13% のガス組成で還元率 13%, 900°C において 33%, 1000°C で約 60% と極めて緩慢であり到達還元率も低いことがわかる。

Fig. 7 は前記の高炉々内ガス分布の CO, CO₂ を再現し、還元した結果であるが、600°C ~ 900°C の範囲はほぼ直線的に反応が進行し、900°C 以降において若干勾配が急になる傾向を示している。1050°C に到つても反応率 50% 程度であることがわかる。

Fig. 8 は、CO, CO₂, H₂ の混合ガスによる結果で、このガス濃度は高炉々内ガス分布で冶金コークスと石油

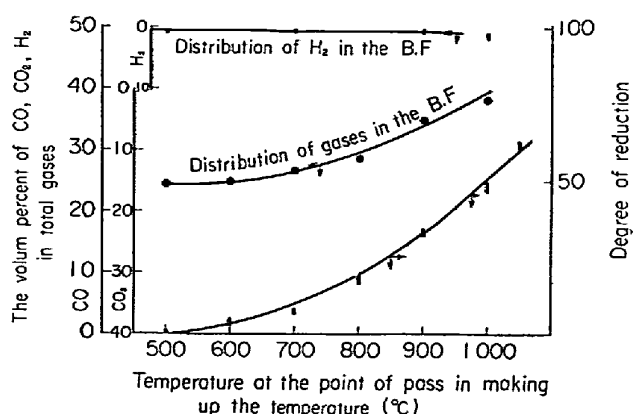


Fig. 8. Relation between degree of reduction, the volume percent of CO, CO₂, H₂ in total gases (same the distribution of gases in the B.F) and temperature at the point of gases in making up from room temperature to 1050°C of basic pellets reduction with mixed gases.

コークス使用の比較時における、冶金コークス使用の場合の再現である。Fig. 7 の結果とほぼ同様の傾向を示すが 900°C 以後の反応も初期とほとんど速度を異にすることなく、直線的に進行し、1050°C で約 65% 程度の還元率を示した。

3. 流動層による非等温還元

3.1 試料および実験方法

使用した鉱石はペレットと同銘柄で 28~60mesh のもので、流動層は内径 50 mm φ の SUS 25 のステンレス製で、整流器の形状は漏斗状で 1 mm φ の穴を 20 個あけたものである。概略図を Fig. 1 に示した。毎回の試料は反応管中央部試料採取用管を経て取出すよう設計したバッチ炉である。まず炉内を窒素で 500°C に昇温し、鉱石を装入し、鉱石中に挿入した温度計の指示が所定温度に達した時点で水素ガスに切換え直ちに昇温を開始する。流動層の場合のガス流量は 20 l/min である。昇温条件は Fig. 9 に示す 4 種である。

3.2 実験結果

Fig. 10 は Fig. 9 の各条件での結果を示す。(a) に相当する昇温条件のものは 500°C ~ 700°C の温度範囲において比較的反応が速やかであり、滞留時間約 10 min で 60% 以上の還元率を示した。高温になるに従い漸次反応がおくれる傾向を示している。

次に (b) に相当する昇温速度をもつものであるが、連続昇温のものと同様の傾向で 500°C ~ 700°C の約 200°C の間で還元率 79% にも達する。

昇温条件 (c) に相当する結果をみると、滞留時間が

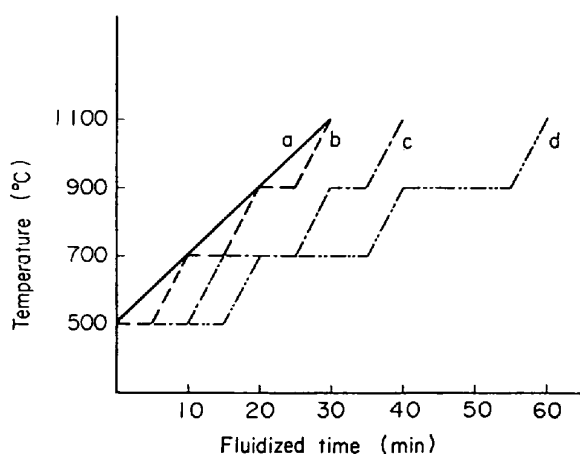


Fig. 9. The diagram of making up the temperature.

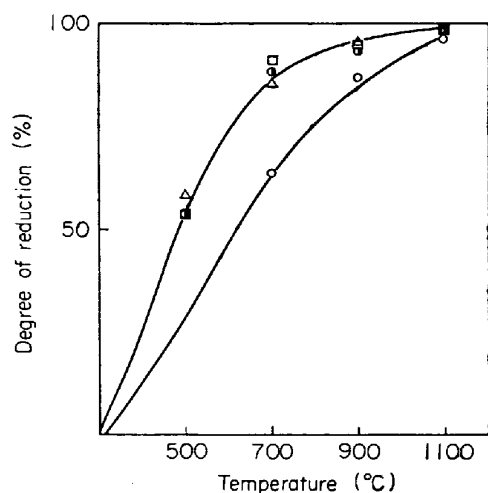


Fig. 10. Relation between degree of reduction and the temperature with diagram of making up the temperature (-○-: a line with Fig. 9, -△-: b line with Fig. 9, -□-: c line with Fig. 9, -●-: d line with Fig. 9).

(b)に比較し長いにもかかわらず、高い還元率を示さない。(d)については(b), (c)とほぼ同様の結果を示している。

分析結果から Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe の分布をみるとそれぞれの組成変化は逐次反動的に変わっていることがわかる。組成変化を Fig. 11 に示した。

総滞留時間と還元率の関係を Fig. 12 に示した。滞留時間が長い (d) の場合が最終還元率に達するのがおそく、むしろ昇温条件(b), すなわち 5 min 滞留, 5 min 昇温の場合が最も速やかに反応が進むことがわかる。

4. 速度論的解析

緒言でも述べたごとく、等温に関する理論式、実験式は非常に多くあり、それぞれの立場で検討されている。そこで等温に関する速度式の中で比較的实验結果とよい

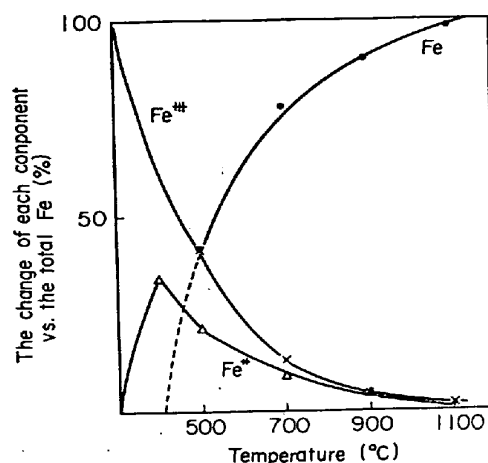
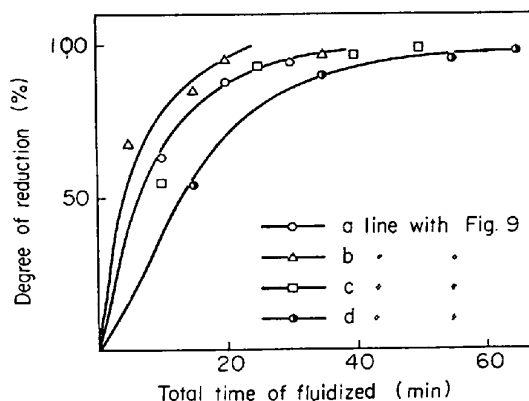


Fig. 11. Relation between the change of each component by reduction and the temperature with diagram of making up temperature.

Fig. 12. Change of degree of reduction vs. total time for fluidize reduced iron ores with H_2 gas.

一致を示す速度式⁹⁾⁹⁾について検討を加え非等温還元速度式の導出を試みた。

界面反応律速、拡散律速を統一した式として提出されている式を説明し、検討を試みる。

$$\left(\frac{1}{k}\right) \cdot \left[1 - (1-r)^{1/3}\right] + \left(\frac{r_0}{D}\right) \left[\frac{1}{2} - \frac{r}{3} - \frac{(1-r)^{2/3}}{2}\right] = (C_0 - C_e) \cdot \frac{t}{r_0 \cdot d_0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$k \ll \frac{D}{r_0}$ においては界面反応律速

したがって(1)式から

$$r_0 \cdot d_0 [1 - (1-r)^{1/3}] = (C_0 - C_e) k t$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3(C_0 - C_e)k}{r_0 \cdot d_0} \cdot (1-r)^{2/3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$k \gg \frac{D}{r_0}$ においては生成物層内拡散律速

したがって(1)式から

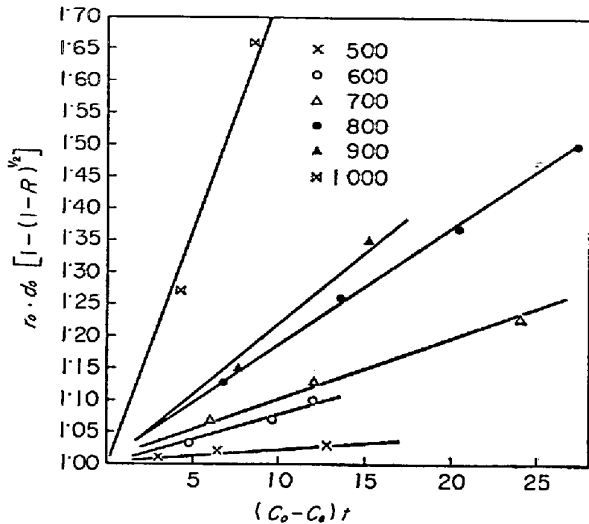


Fig. 13. Relation between the $(C_0 - C_e)t$ and $r_0 \cdot d_0 [1 - (1 - r)^{1/3}]$ at isothermal reduction of acid pellet at each temperature.

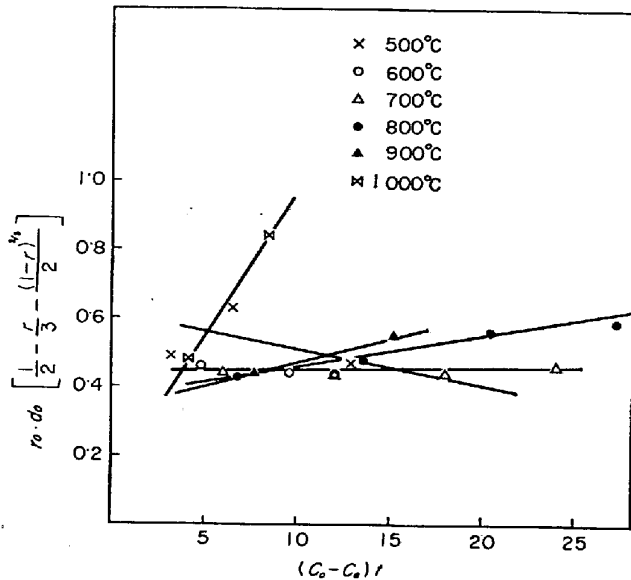


Fig. 14. Relation between the $(C_0 - C_e)t$ and $r_0 \cdot d_0 \left[\frac{1}{2} - \frac{r}{3} - \frac{(1 - r)^{2/3}}{2} \right]$ at isothermal reduction of acid pellet at each temperature.

$$r_0^2 \cdot d_0 \left[\frac{1}{2} - \frac{r}{3} - \frac{(1 - r)^{2/3}}{2} \right] = (C_0 - C_e) D t$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3(C_0 - C_e) D}{r_0^2 \cdot d_0} \cdot \frac{1}{(1 - r)^{-1/3} - 1} \quad \dots\dots (3)$$

等温還元の結果を代入し、界面反応速度定数 k の値と生成物層拡散定数 D の温度依存性を調べた。その結果を Fig. 13～Fig. 16 に示した。

Acid pellet, Basic pellet とともに $r_0 \cdot d_0 [1 - (1 - r)^{1/3}]$ と $(C_0 - C_e)t$ の関係において、ほぼ直線関係にある。

また、 $r_0 \cdot d_0 \left[\frac{1}{2} - \frac{r}{3} - \frac{(1 - r)^{2/3}}{2} \right]$ と $(C_0 - C_e)t$ の関係

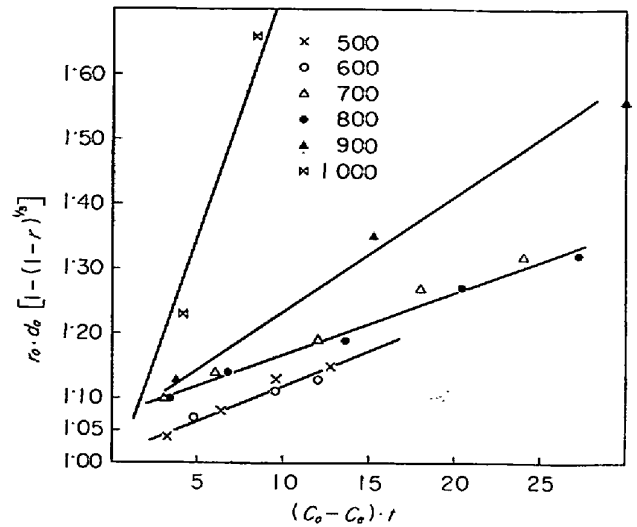


Fig. 15. Relation between the $(C_0 - C_e)t$ and $r_0 \cdot d_0 [1 - (1 - r)^{1/3}]$ at isothermal reduction of Basic pellet at each temperature.

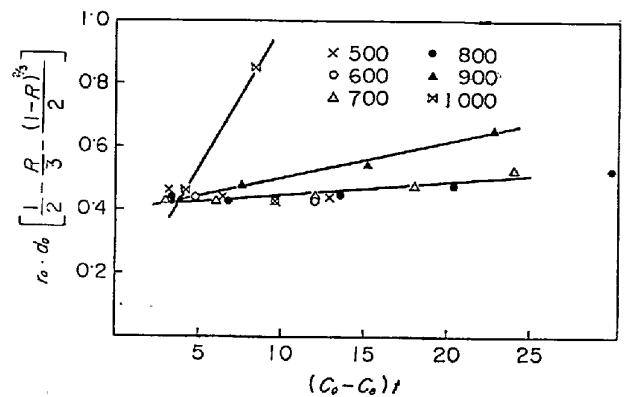


Fig. 16. Relation between the $(C_0 - C_e)t$ and $r_0 \cdot d_0 \left[\frac{1}{2} - \frac{r}{3} - \frac{(1 - r)^{2/3}}{2} \right]$ at isothermal reduction of Basic pellet at each temperature.

において生成層拡散定数は温度によってあまり変化しない。1000°C を除き 500°C～900°C の範囲においてほぼ $0.03 \sim 0.07 \text{ cm}^2/\text{min}$ であることがわかる。このことは生成層を自由にガスが拡散し、反応面に到達しその界面で反応が起こることを意味している。

そこで非等温の場合について検討してみる。ただし、十分ガスの供給があり、ガス境膜拡散抵抗が無視できるとした場合であり、また温度上昇に伴って生成層内のガス拡散抵抗が変化せず、末反応界面に到達し、もつぱらその界面で反応が行なわれるとすれば化学反応律速として取扱つてもよいことになる。

一般に化学反応の速度は次式のごとく表される。容積一定において、

$$r = \frac{dC}{dt} = k(C_0 - C_e) \quad \dots\dots (4)$$

k は反応速度定数, C_0 は全ガス中の濃度, C_e は反応物質間の平衡ガス濃度, C は $\frac{n}{V}$ で反応物質のモル数/系の容積.

一方反応速度と温度との間には

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial T} = \frac{\Delta E}{RT^2} \text{ の関係がある.}$$

K は平衡定数

$$K = \frac{k_1}{k_2} \text{ の関係を考慮すると, 還元の場合一方向の}$$

みであるから, $K=k$ したがって $\frac{\partial(\ln k)}{\partial T} = \frac{\Delta E}{RT^2}$ と表わすことができる. (4)は,

$$r = \alpha e^{-E/RT} (C_0 - C_e) \dots \dots \dots (5)$$

この考え方を還元反応に応用すると等温においては,

$$r_0 = \frac{dr}{dt} = \alpha \cdot e^{-E/RT} (C_0 - C_{e(T)}) \dots \dots \dots (6)$$

で表わされる. ここで昇温速度の変化は T の変化であるから, 非等温の式は

$$\dot{n} = \frac{dR}{dt} = \alpha \cdot e^{-E/RT_0} \left\{ 1 + \frac{E}{RT^2} \cdot \Delta t \right\} \dots (7)$$

Δt の時間的経過にともなつて $\frac{dT}{dt}$ も変化するから,

$$\dot{n} = \frac{dR}{dt} = \alpha \cdot e^{-E/RT_0} \left\{ 1 + \frac{E}{RT^2} \left(\frac{dT}{dt} \right) \cdot \Delta t \right\} \dots \dots \dots (8)$$

すなわち,

$$\dot{n} = \frac{dR}{dt} = r_0 + r_0 \frac{E}{RT^2} \left(\frac{dT}{dt} \right) \cdot \Delta t \dots \dots \dots (9)$$

となる. 昇温速度は一定であるから β とすれば,

$$\dot{n} = r_0 + r_0 \frac{E}{RT^2} \cdot \beta \cdot \Delta t \dots \dots \dots (10)$$

この(10)式に等温結果を代入し, 非等温還元速度を調べてみる.

等温還元における E の値はそれぞれペレットによりこととなるが Arrhenius プロットから求めると, Acid pellet に関しては 3.8132 kcal/mol , Basic pellet に関しては 1.4556 kcal/mol となる.

それぞれの値を代入し $r_0 + r_0 \frac{E}{RT^2} \cdot \beta \cdot \Delta t$ と $\frac{dR}{dt}$ の関係を図示したのが Fig. 17 である. よい直線関係にあることがわかる.

流動層の場合には単純に非等温還元として取扱うことができない. すなわち滞留時間と昇温時間が同一の場合とことなる場合があり, あくまでも平均値である. 昇温中にも反応は進行し, 滞留中にも勿論進行しているので見掛け上の平均滞留時間で表わせば, 平均昇温速度は,

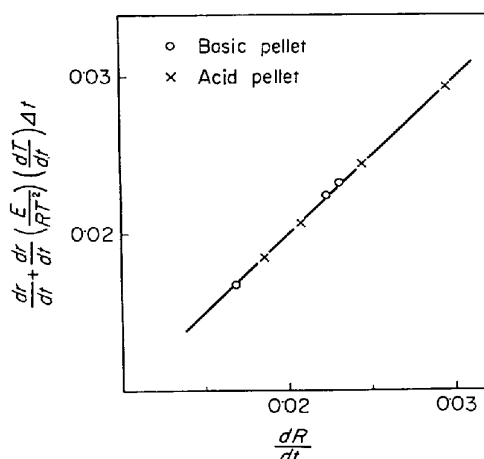


Fig. 17. Relation between $\frac{dR}{dt}$ and $\frac{dr}{dt} + \frac{dr}{dt}$
 $\left(\frac{E}{RT^2} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) \Delta t$.

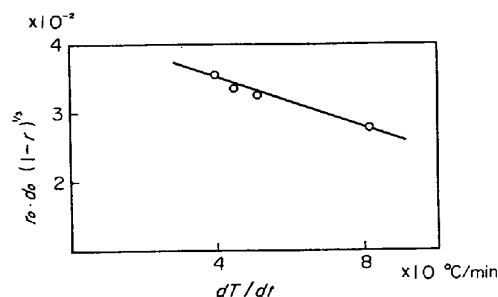


Fig. 18. Relation between $r \cdot r_0 \{1 - (1-r)^{1/3}\}$ and average rate of make up temperature.

総昇温度域/平均滞留時間で表わすことができる. したがって dT/dt で表わしても平均昇温速度としては取扱うことが可能である. Fig. 18 に dT/dt (平均昇温速度) と反応律速と仮定した場合の結果の関係をしめした.

5. 考 察

還元率の等温における時間的变化をみると, それぞれのペレットの銘柄によつてこととなることがわかる. 特に酸性ペレットの場合は, 各温度によつて大きな還元率の差がみられる. そして 1000°C においても反応完了のために要する時間が 30 min を示し, それ以下の温度においてはより時間が必要であることがわかる. すなわち還元率の温度依存性の強いことを示している. その点生ペレットは 500°C でも約 80 min で反応を完了している. これらの原因については色々の角度から検討を必要とする. まずペレットを構成する鉱石粉の性質, それらの粒子によつてできたペレットの空孔率, 反応性である. 生ペレットは 3 t/cm^2 の油圧機によつて成形し, 100°C で乾燥後使用しているが, 反応過程で冷却し顕微鏡観察を

するとペレット構成粒子のそれぞれが独立してスポンジ状を呈している。しかし他の焼成ペレットは Basic, Acid 共にスラグボンドを形成していて、それぞれの粒子は単独では観察されず、したがって反応の進行はペレット全体においてトポケミカルな進行を呈していることがわかる。

反応速度の差異もそれらのペレットの構成状況、焼成状態によつてことなつたものと考えられる。

非等温の場合についてはペレットの温度が問題となる。そこで、ペレット自体の表面温度、内部温度がどのように変化するかを予備実験で確認した結果を参考にとすると、生ペレットでは、 500°C ~ 750°C までは表面温度と中心部の温度差が約 25°C で、中心部が低く、 800°C において 10°C 、 900°C 以上になるとほぼ均一温度になる。これらの熱移動のおくれが低温度域での反応のおくれとして表われたものと考えられる。一方 650°C で還元率約 30% を示していることから FeO 段階まで反応がすでに進んでいるといえる。したがって 700°C 以上 900°C の温度域では、 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の反応が支配的であることも示唆されている。

焼成ペレットについては表面と中心の温度差が生ペレットに比較し大きく、 1000°C 近傍まで約 30°C の差がつづく、その結果反応率と温度との関係にも生ペレット程の差がみられず、ほぼ一定速度で反応が進行していることが理解される。

Boudard's Reaction Line にしたがつた CO 、 CO_2 の分布で実施した Basic pellet の 500°C ~ 1000°C までの結果についてみると、 550°C ~ 700°C の温度範囲と 800°C ~ 1000°C の範囲の 2 段階にわけられる。第 1 段階の 700°C までは、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ の反応が支配的であり、第 2 段階の 800°C 以上になると、 $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ の反応が以後の反応を律速していることがわかる。

顕微鏡観察によると炭素の析出はみとめられず、ペレット全体としてはトポケミカルである。中心部には Fe_3O_4 の存在が認められた。

試験高炉々内ガス分布の CO 、 CO_2 のみの場合の還元実験においても Boudard's Reaction Line にしたがつた結果とほぼ同様の傾向を示し、 1050°C においても約 50% の還元率にすぎない。

CO 、 CO_2 、 H_2 の混合ガスによる高炉々内ガス分布の再現の場合の結果をみると、水素の添加の影響があまり明確に表われない。一般に水素による還元反応は低温域においてその効果が大きく、高温域においては一酸化炭素の効果が大きいとされているが、低温域においても明

らかな差がみられない。この程度の水素添加では還元率を大きく左右する程の効果が無いことを示唆しているといえる。

実際の高炉内においては間接還元率を計算すると約 70% であるのに対して、この実験結果は低い値を示している。この原因はレイノルズ数の比較により理解される。すなわち熱天秤の場合は空筒レイノルズ数で約 3.5、高炉の場合は約 250 となり、極めて大きな差がある。非等温流動層についてみると、連続的に昇温した場合を除き 5 min, 10 min, 15 min の滞留時間と還元率の関係からは還元率にほとんど差がみとめられない。そして 1100°C に到達すると 98~99% の高い還元率を示している。

昇温条件 (a) の場合の還元率のおくれについては次のごとく考えられる。流動層中で測温をしているが、流動層高の中心を測っているため昇温速度と流動層中の鉱石粉温度の差に起因したと考えられる。

5 min, 10 min, 15 min の結果からみて、指示温度に達し、層全体の温度が均一になるに必要な滞留時間は大体 5 min であることが明らかとなつた。これは、この装置による結果でありスケールアップにそのまま適用はできない。

速度論的取扱いについて若干考察を加える。まず等温時と非等温時の結果から算出した反応速度定数の比較から検討してみる。等温については定数の算出はその反応曲線から求められるが、非等温の場合はその温度を通過した時点が定数算出の基準となる。

また非等温についての経過時間の取扱いであるが、水素のみによる場合はそれぞれのペレットを室温から昇温し 1000°C に至るまでの重量変化を調べたわけで、経過時間は、生ペレットについては 350°C の重量変化開始時を反応開始時点とし、Basic pellet は 550°C を、Acid pellet は 600°C をそれぞれ反応開始時点とした。したがってそれぞれのペレットについて反応開始時点がことなるわけである。

ここで提出した実験式は化学反応律速で、生成層内の特性、例えば空孔、亀裂とうが昇温速度に影響されないと考えた場合であるが、適用結果からみるとこのような取扱いで十分単球ペレットなどの非等温還元速度を表示できることが明らかとなつた。

6. 結 論

以上の等温、非等温実験の結果を次のごとくまとめることができる。

(1) 水素による非等温還元は等温還元と比べて温度依存性が強く、初期の例えば 500°C では非常に低い還

元率を示すが、いつたん還元が始まると昇温とともに急速に反応が進み最終還元率に近づく。

(2) CO, CO₂ の混合ガスによる非等温還元の場合についてであるが、高炉々内ガス分布の再現実験結果と Boudard's Reaction Line の結果とでは低温域の CO 濃度がことなるにもかかわらず、還元結果には大きな差がみとめられない。なお水素の添加による影響は2~3%程度ではほとんどその差はみとめられない。

(3) 非等温流動還元の結果、いずれの昇温条件の場合も 1100°C まで流動可能であり、特に 5 min, 10 min, 15 min の条件でも反応率に大きな差の出なかつたことは多段流動層還元装置の開発に大きく寄与するものといえる。

(4) 非等温還元速度は、 $\dot{n} = r_0 + r_0 \left(\frac{E}{RT^2} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) \cdot \Delta t$ の実験式をもちいることにより良い結果を得ることができる。

以上であるが、一般に等温に比較し非等温還元が有利であることが実証できた。

記 号

r_0 : 初期粒子の半径	cm
d_0 : 初期粒子の密度	g/cm ³
D : 生成層内ガス拡散定数	cm ² /min
k : 化学反応速度定数	cm/min
C_0 : 全ガス中の H ₂ 濃度	g/cm ³
C_e : Fe/FeO 平衡での H ₂ 濃度	g/cm ³

C : n/V	mol/cm ³
t : 反応時間	min
r : 還元率	—
r_1 : 等温における反応速度	mol/min
K : 平衡定数	—
R : 定数	—
R : 非等温における反応率	—
E : 活性化エネルギー	cal/mol
β : dT/dt	°C/min
α : 頻度因子	—
T : 温度	°K
$\dot{n}$: $\frac{dR}{dt}$ 非等温還元速度	mol/min

文 献

- 1) H. D. PANTKE: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) 1, p. 2
- 2) J. G. BEERINK, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 257
- 3) SCHIERLOH, et al.: Stahl u. Eisen, 90(1970)12, p. 709
- 4) 大蔵, ほか: 鉄と鋼, 51(1965)1, p. 11
- 5) L. BOGDANDY et al.: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 221
- 6) 沢村ほか: 鉄と鋼, 59(1973)14, p. 3
- 7) 東京大学生産技術試験溶鉱炉委員会, 試験溶鉱炉 第 22 次操業報告書, 7(1973)
- 8) 森 一美: 鉄と鋼, 50(1964)13, p. 2259
- 9) B. BL. SETH: JISI, 207(1968), p. 8