

セメントボンド非焼成ペレットの還元反応速度

高橋礼二郎* D. Mora Navarro** 八木順一郎*

Reduction Rates of Cement-Bonded Cold Iron Ore Pellets. By Reijiro TAKAHASHI, D. Mora NAVARRO and Jun-ichiro YAGI.

In order to evaluate the performance and the energy requirements of the direct reduction process, reduction rates of cement-bonded cold pellets as burden materials were measured for reduction with H_2 or CO in the temperature range 873 to 1373 K. The results were analysed by the one-interface unreacted core model. The reduction rates were also compared with those of fired pellets.

The reduction rates of cold pellets were greater than those of fired pellets under all conditions. The retardation phenomena which was observed during the latter stage of fired pellet reduction was not found in the reduction of cold pellets.

It was found that a rate equation based on the unreacted core model could be applied to the reduction of the cold pellets based on the mixed control plots and observations of partially reduced pellets. The chemical reaction rate constants, k , were almost the same. However, the intraparticle effective diffusivities, D_e , of the cold pellets were considerably larger than those of fired pellets in the low temperature range, $T < 1073$ K.

(Received June 9, 1987)

Keywords: cold pellet, direct reduction, reduction rate, unreacted core model, chemical reaction rate constant, intraparticle effective diffusivity, mixed control.

1. 緒 言

セメントボンド非焼成ペレットは当初高炉用の装入原料としてスウェーデンで開発され¹⁾、その後日本においても製鉄ダストおよび難焼結性原料（砂鉄など）の処理を目的として野積み養生法の開発や高温荷重軟化性状の改善などを行なったのち、高炉用原料として使用されている^{2)~4)}。また、上野ら⁵⁾は非焼成ペレットの脱水・還元挙動および熱間強度について基礎的研究を行なう一方、試験溶鉱炉による操業試験⁶⁾なども行なっている。最近では発生ダストの処理にこだわらずエネルギー節約の観点から焼成原料に代替するものとしてペレットやブリケットとして非焼成原料を積極的に製鉄プロセス^{7), 8)}や合金鉄製造プロセス⁹⁾に使用する試みがなされている。著者らは非焼成原料の直接製鉄への利用を目的として石炭チャーを内装するセメントボンド非焼成ペ

選鉱製錬研究所報告 第1001号 日本鉄鋼協会第111回講演大会（昭和61年4月、東京）にて発表

*東北大学選鉱製錬研究所

**Iron & Steel Research Institute, Mexico

- 1) Svenson, J.: Society of Mining Engineers, AIME, **247** (1970), 26.
- 2) 佐藤勝彦, 沢井靖昌, 神原健二郎, 古井建夫: 鉄と鋼, **65** (1979), 1673.
- 3) 嶋田駿作, 稲角忠弘, 野島健嗣: 鉄と鋼, **62** (1976), S432.
- 4) 狐崎寿夫, 須沢昭和, 稲角忠弘, 野島健嗣: 鉄と鋼, **63** (1977), S474.
- 5) 上野英生, 館 充, 大蔵明光: 鉄と鋼, **66** (1980), 317.
- 6) 呉 平男, 桑野芳一, 鈴木吉哉, 張 東植, 松崎幹康, 中村成子, 辻 英太, 館 充: 鉄と鋼, **66** (1980), 1870.
- 7) 宮下恒雄, 吉越英之, 松井正治, 田島 治, 福与 寛: 鉄と鋼, **69** (1983), 1974.
- 8) 小島 清, 黒川 博, 春名淳介, 山田 肇, 岡田庸夫, 城 秀信: 鉄と鋼, **72** (1986), S98.
- 9) 山岸一雄, 岸川一男, 竹内 修, 鳥居建二, 斎藤 汎, 福与 寛: 鉄と鋼, **72** (1986), 2024.

レットの強度と被還元性について基礎的に検討した¹⁰⁾。ついで、小型高圧シャフト炉による還元鉄製造の実験¹¹⁾を行ない、非焼成原料の直接製鉄への適用性、還元速度およびエネルギー収支¹²⁾に及ぼすチャーの影響等について検討を行なった。非焼成原料のシャフト炉への適用性および本プロセスのエネルギー評価をさらに詳細に行なうためにはシャフト炉の数学モデルによる解析が必要である。しかし、非焼成ペレットは焼成ペレットと比べて気孔率が高く被還元性が優れているといわれているものの、速度論的に検討した例はほとんどない。

本研究では炭材を含まないセメントボンド非焼成ペレット（以下非焼成ペレットと呼ぶ）の H₂ ならびに CO ガスによる還元速度を測定し、焼成ペレットについて得られた結果と比較する。

2. 実 験

2.1 非焼成ペレットの製造方法

非焼成ペレットは南米産の鉄鉱石 (T. Fe=68.36 wt%) にポルトランドセメントをそれぞれ 4.0, 6.0 および 8.0 wt% 混合したのち、所定量の水を添加し、直径 30 cm のデスク型ペレタイザーを用いて造粒した。造粒したペレットの直径は 12~14 mm の範囲である。造粒に必要な水分は鉄鉱石に対する割合が 8.60±0.02 wt% となり、セメント添加量に依存せず一定であった。鉄鉱石およびセメントの化学組成を Table 1 に示す。この鉄鉱石の粒度は -44 μm が 56.0 wt% のペレット原料である。

Table 1 Chemical compositions of iron ore, pellets and cement. (wt%)

Components		T. Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃
Iron ore		68.36	0.16	0.03	0.58	0.55	0.04	—
Cold pellet	A	65.63	0.15	3.03	1.56	0.53	0.04	—
	B	64.26	0.15	4.53	2.05	0.52	0.04	—
	C	62.89	0.15	6.03	2.53	0.51	0.04	—
Fired pellet		64.43	0.26	2.62	2.53	0.48	0.06	—
Portland cement		2.4*	—	64.8	20.9	4.9	1.8	2.5

*As the value of Fe₂O₃.

Cement content (wt%); A : 4.0, B : 6.0, C : 8.0.

造粒したペレットは飽和水蒸気の室温条件下で 18 d 養生したのち、窒素雰囲気下で 383 K で 22 h, 773 K で 1 h 乾燥処理したのち実験に使用した。

養生過程におけるペレット圧潰強度の変化を Fig. 1 に示す。いずれのペレットも約 10 日間で一定値に到達するが養生期間最後の強度の値はセメント添加量が多いほど大きい。また、乾燥処理後のペレット強度はさらに大きくなり、いずれの場合も養生期間の最後強度の約 2 倍であった。セメント添加量の異なる非焼成ペレットの化学組成を水分を除いた値で Table 1 に示す。表には比較のために使用した焼成ペレットの値も示してあるが、その鉄含有量 (T. Fe=64.43 wt%) は非焼成ペレットの実験で主に使用した 6.0% セメント添加ペレットのそれ (T. Fe=64.26 wt%)

10) 高橋愛和, 石井正夫, 高橋礼二郎: 選研彙, **39** (1983), 1.

11) 高橋礼二郎, 石井正夫, 八木順一郎: 選研彙, **41** (1985), 109.

12) 秋山友宏, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 鉄と鋼, **72** (1986), S 99. (鉄と鋼, 投稿中)

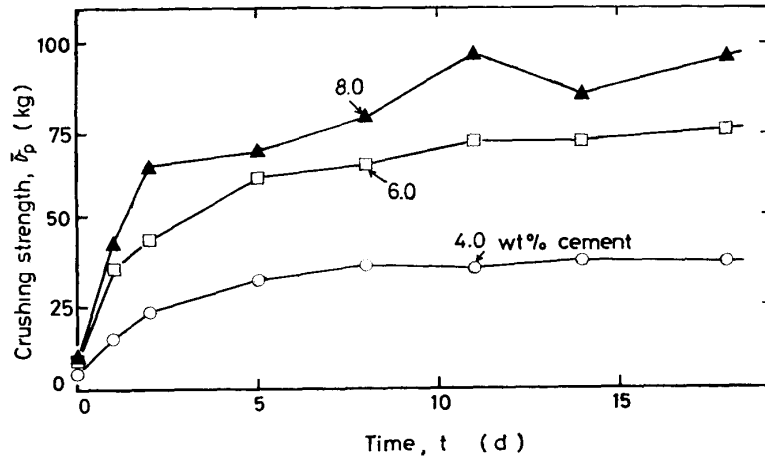


Fig. 1 Change of crushing strength at ambient temperature.

と近い値になっている。

2. 2 非焼成ペレットの物理的性質

窒素ガス流通下において、773 K で 1 h 乾燥した後の非焼成ペレットの見掛け密度および気孔率を焼成ペレットと合わせて Table 2 に示す。非焼成ペレットの気孔率は 24~25% で焼成ペレットに比べて約 3% 大きい。なお、383 K で乾燥した場合もほぼ同一の気孔率であった。

Table 2 Physical properties of the cement bonded pellets after dehydration at 773 K.

Cement content (wt%)	4	6	8	0*
Apparent density (g/cm^3)	3.52	3.49	3.44	3.80
Porosity (%)	24.9	24.4	24.3	21.3
Residual water (wt%)	0.88	0.94	1.30	0

*Fired pellets.

773 K で乾燥処理した場合でも、非焼成ペレットは残留水分（結合水）をもっている。このペレットを 1273 K で 1 h 乾燥した場合の重量減少を残留水分として表に示しているがこの値はセメント添加量が多い程大きい。また、この水分は 2.0 K/min の昇温乾燥を行なった場合、773 から 1273 K までの過程で徐々に減少する。したがって、6.0% セメント

添加した非焼成ペレットでは還元開始前の各温度における予熱段階で一定量の乾燥が行なわれたとしても 1273 K 以下の還元温度における実験では微量の水分を含んだものとなる。すなわち、6.0 wt% セメント添加ペレットでの水分含有量は 873 K で約 0.80 wt%、1073 K で約 0.25 wt% であった。

2. 3 還元実験の条件

還元反応速度の測定には内径 5.0 cm のアルミナ製反応管を有する熱天秤型実験装置を使用した。装置のフローシートを Fig. 2 に示す。ペレットは N_2 気流中、所定温度において 30 min 以上加熱されたのち、還元ガスに切り替えて実験を開始した。還元反応による重量変化は歪ゲージを用いて連続的に測定した。また、反応管下部に十分なガス予熱部が設けられているので、ガス流通下でのペレットの加熱および還元過程における管内温度は一定であった。

還元温度は 873~1373 K の範囲、圧力は大気圧、還元ガス流量は 5 $\text{Nl}(\text{CO})/\text{min}$ および 20 $\text{Nl}(\text{H}_2)/\text{min}$ の条件で実験を行なった。また、試料としてに直径 1.21 ± 0.05 cm の非焼成および焼成ペレットを選択して使用した。

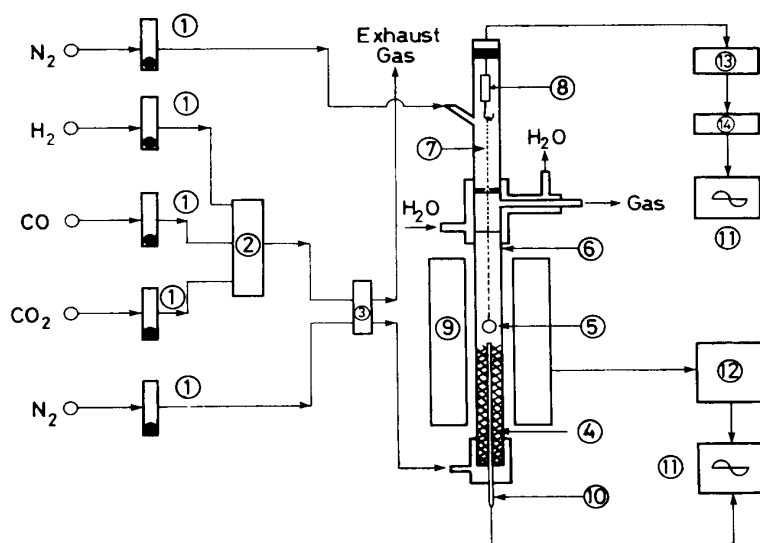


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.
 1. Gas flow meter, 2. Gas mixer, 3. Gas path changer,
 4. Alumina ball, 5. Pellet, 6. Reaction tube, 7. Pt-wire,
 8. Strain gauge, 9. Electric furnace, 10. Thermocouple,
 11. Recorder, 12. Temperature controller, 13. Bridge box,
 14. Strain meter.

3. 実験結果

3. 1 還元速度に及ぼすセメント添加量の影響

セメント添加量の異なるペレットの還元温度 1073 K, H₂ ガス還元における還元曲線を Fig. 3 に示す。本報で使用した範囲 (4.0, 6.0 および 8.0 wt%) ではセメント添加量の還元速度に及ぼす影響はほとんどない。したがって、以後の実験ではセメント 6.0 wt% のペレットを使って種々の検討を行なった。

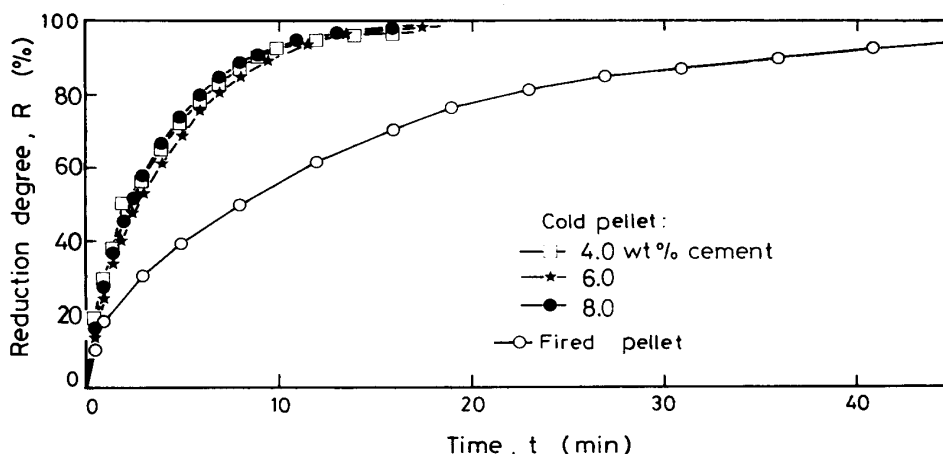


Fig. 3 Reduction curves for the cold and the fired pellets reduced with hydrogen at 1073 K.

Fig. 3 には比較のために焼成ペレットの結果も示してある。非焼成ペレットの場合、焼成ペレットに比べてその還元速度が大きいことと高還元率域における還元速度の遅れがなく、速やかに約98%の高還元率まで到達することが大きな特徴である。

3. 2 H₂ ガス還元 に及ぼす温度の影響

非焼成ペレットの H₂ ガス還元速度に及ぼす温度の影響を Fig. 4 に示す。本実験の温度範囲では焼結による気孔の閉塞もなく、温度の上昇とともに還元速度が向上する。焼成ペレットの場合も、各温度における還元速度は非焼成ペレットに比べて遅いものの温度の影響に関しては Fig. 4 と同様の結果が得られている。

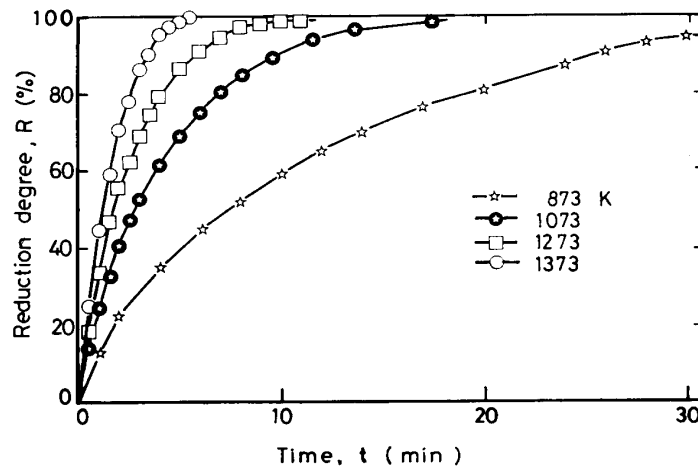


Fig. 4 Reduction curves for the cold pellets reduced with hydrogen at different temperatures.

3. 3 CO ガス還元 に及ぼす温度の影響

非焼成および焼成ペレットの CO ガス還元速度に及ぼす温度の影響を Fig. 5 に示す。

H₂ ガス還元の場合と同様 (Fig. 3 参照) に CO ガス還元の場合も、焼成ペレットが高還元率域で遅滞しているのに比べて、非焼成ペレットは比較的速く高還元率に達することがわかる。また、非焼成ペレットの還元速度はかなり速い。すなわち、1273 K の還元曲線を見た場合、80% の還元率に到達する時間は非焼成の場合 (—○—) が約 15 min であるのに対して焼成ペレット (—●—) に約 40 min の時間を要している。

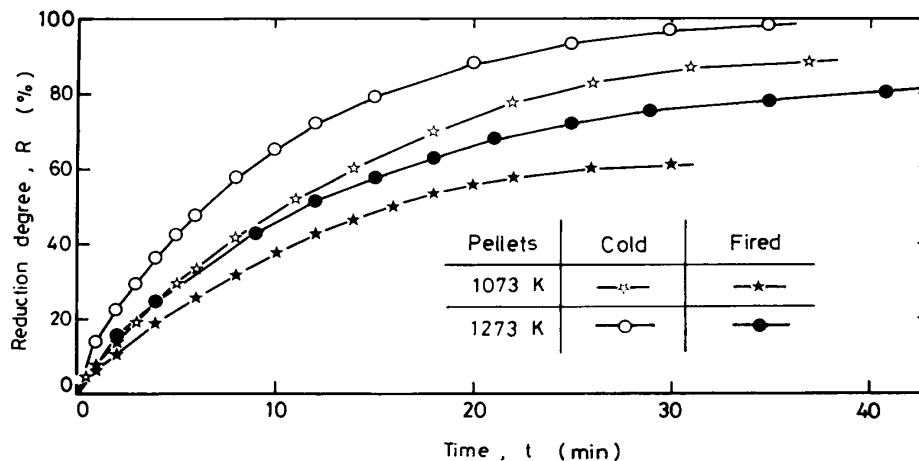


Fig. 5 Reduction curves for the cold and the fired pellets reduced with carbon monoxide.

4. 還元反応モデルによる解析

非焼成および焼成ペレットに見られる還元速度の特徴 (Figs. 3~5 参照) を明らかにするため得られた還元曲線を1界面未反応核モデル^{13)~15)}に基づいて解析した。

この反応モデルに基づく速度式の積分形は(1)式で表わされ、左辺と $3F-3F^2$ は直線関係にある。実測値に基づいて得られる両者の関係、いわゆる混合律速プロットの勾配および $3F-2F^2=0$ における切片の値より、それぞれ、ペレット固有の値として、有効拡散係数 (D_e) および化学反応速度定数 (k) を求めることができる。

$$\frac{t-t_f}{F} = \frac{3d_0r_0}{C-C^*} \left\{ \frac{1}{6D_e} (3F-2F^2) + \frac{1}{k\left(1+\frac{1}{K}\right)} \right\} \quad (1)$$

$$t_f = \frac{3d_0r_0}{C-C^*} \cdot \frac{1}{3k_f} \cdot \frac{R}{100} \quad (2)$$

$$F = 1 - \left(1 - \frac{R}{100}\right)^{1/3} \quad (3)$$

ここで、

C, C^* : バルクおよび平衡ガス濃度 (mol/cm^3), D_e : 有効ガス拡散係数 (cm^2/min), d_0 : ペレットの密度 ($\text{mol Fe}_2\text{O}_3/\text{cm}^3$), K : 還元反応の平衡定数, k : 化学反応速度定数 (cm/min), k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/min), R : 還元率 (%), r_0 : ペレット半径 (cm), t : 還元時間 (min) である。

なお、(2)式において、ガス境膜内物質移動係数 k_f は Ranz-Marshall¹⁶⁾ による(4)式に基づいて評価した。

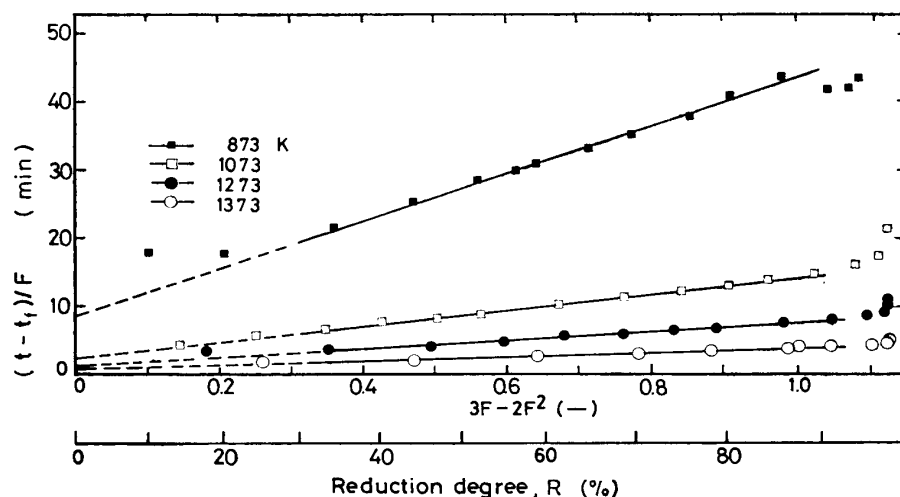


Fig. 6 Mixed control plot for the cold pellets reduced with hydrogen.

13) Yagi, S.; Kunii, D.: 5th Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, (1955), 231.

14) Yagi, T.; Ono, Y.: Trans ISIJ, 8 (1968), 377.

15) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57 (1971), 1597.

16) Ranz, W.E.; Marshall, W.R.: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), 141.

$$k_f = \frac{D}{d_p} (2.0 + 0.6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}) \quad (4)$$

ここで, D : 2成分系ガスの分子拡散係数 (H_2-H_2O または $CO-CO_2$) (cm^2/min), Re_p : 粒子基準のレイノルズ数 ($\equiv d_p u \rho / \mu$), Sc : シュミット数 ($\equiv \mu / \rho D$), d_p : ペレット直径 (cm), u : ガスの空塔速度 (cm/min), ρ : バルクガスの密度 (g/cm^3), μ : バルクガスの粘度 ($g/cm \cdot min$) である.

非焼成ペレットの H_2 ガスによる還元曲線の混合律速プロットを Fig. 6 に示す. 非焼成ペレットの場合, 焼成ペレットとは異なり, 高還元率域における還元反応の遅滞現象がないため, 還元率90%以上までかなり良い直線関係を示している. 各温度とも, 還元モデルからのずれが大きいとみられる還元初期と後期を除いた範囲 ($30 < R < 90\%$) のデータに基づいて, その勾配を決定した.

一方, 焼成ペレットの場合, 還元率80%以上では直線関係からずれており, その勾配の大きさも非焼成ペレットの場合とは異なる値となった. CO ガス還元の場合も同様の結果が得られている

るのでこれらの特徴は次の図で説明する. 非焼成および焼成ペレットの CO ガスによる還元曲線の混合律速プロットを Fig. 7 に示す.

非焼成ペレットは高還元率までかなり良い直線関係を示しているのに対して, 焼成ペレットの還元率が約55% (1073 K のデータ) および約75% (1273 K のデータ) 以上では直線関係からずれてくる. これは, この還元率以上で還元遅滞が生じているためである. また, 同一温度で非焼成ペレットを比較した場合, (1) 式の関係から, 非焼成ペレットの化学反応速度定数 (k) ならびに有効拡散係数 (D_e) は焼成ペレットに比べて大きくなる.

873~1273 K の温度範囲における H_2 ガス還元で得られた k および D_e のアレニウスプロットを Fig. 8 に示す. 非焼成および焼成ペレットの反

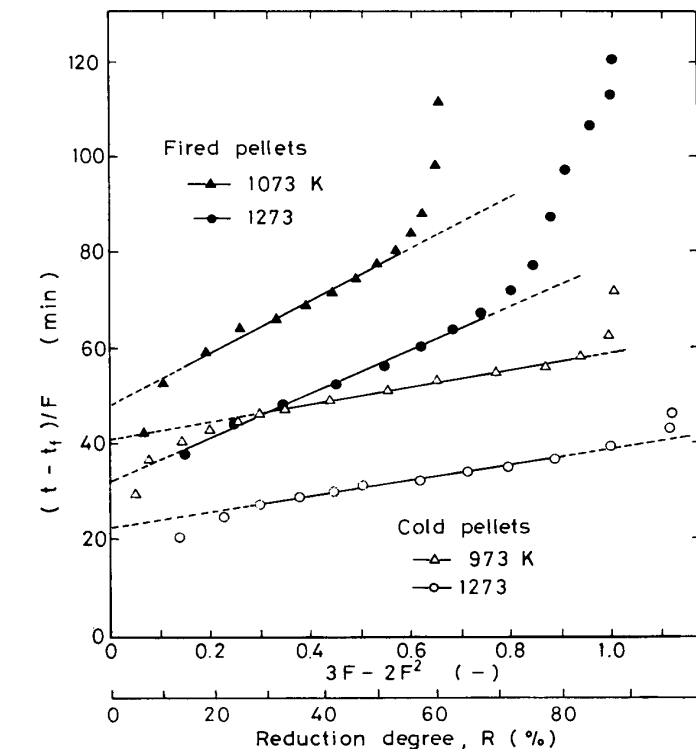


Fig. 7 Mixed control plots for the cold and the fired pellets reduced with carbon monoxide.

応速度定数の温度依存性はそれぞれ (5) および (6) 式で表わされ, 両ペレットの活性化エネルギーは約 10 k cal/mol である.

$$\ln k = 13.27 - 13.2 \times 10^3 / R_g T \quad (5)$$

$$\ln k = 11.11 - 9.2 \times 10^3 / R_g T \quad (6)$$

k と D_e はいずれの値も非焼成ペレットの方が大きく, 焼成ペレットよりも還元速度の大きいことを示している. ここで, R_g はガス定数 ($\equiv 1.986 \text{ cal/mol} \cdot K$) である. 両ペレットの相違を詳

しく見ると、 k はさほど違いがないものの D_e の差が大きく、とくに、873~1073 K の温度域での差が大きい。

還元前および 1073 K での H_2 ガス還元後における両ペレットの水銀ポロシメータによる細孔径分布の測定値を Fig.9 に示す。還元前ペレットの分布を見ると、焼成ペレットの細孔径が 3~8 μm の間に集中しているのに対して、非焼成ペレットは 8 μm 以下の広い範囲にわたっている。一方、還元後ペレットについては、細孔径分布全体として、非焼成ペレットがやや小さい方に寄っているものの両者の平均細孔径の間に大きな相異は見られない。しかし、焼成ペレットが約 1 μm および 4 μm の 2 つの細孔径をピークとする複雑な分布を示しているのに対して、非焼成ペレットでは約 1 μm の細孔径をピークとする単一の分布となっている。したがって、非焼成ペレットの還元速度が大きいのは主として、有効拡散係数が大きな細孔（数学モデルに従えば還元鉄層の細孔）を有しているためと考えられる。

また、この温度域は還元鉄製造プロセスにおける主要な反応温度であり、被還元性および省エネルギー¹²⁾の観点から見て非焼成ペレ

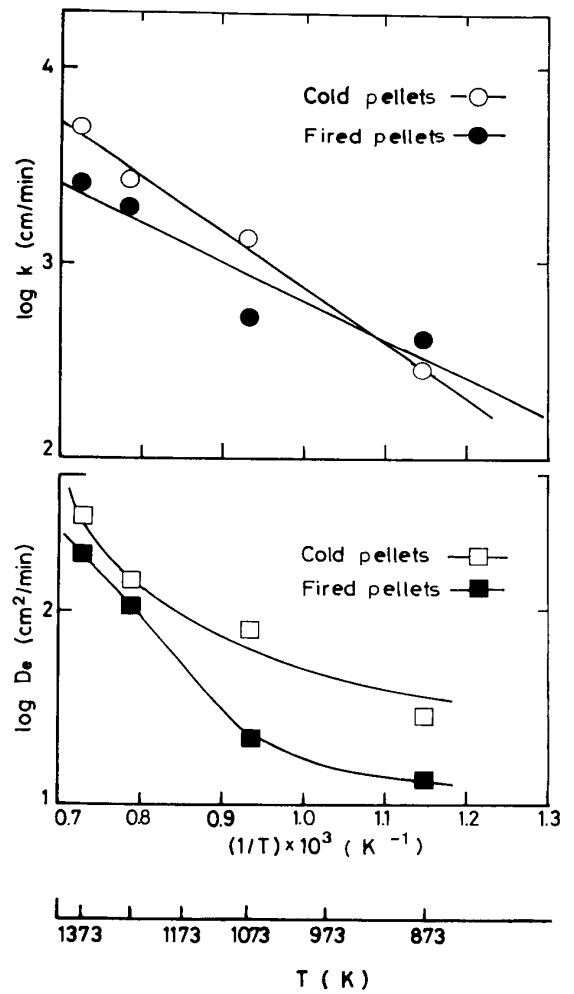


Fig.8 Temperature dependencies of the rate parameters for cold and fired pellets in the hydrogen reduction.

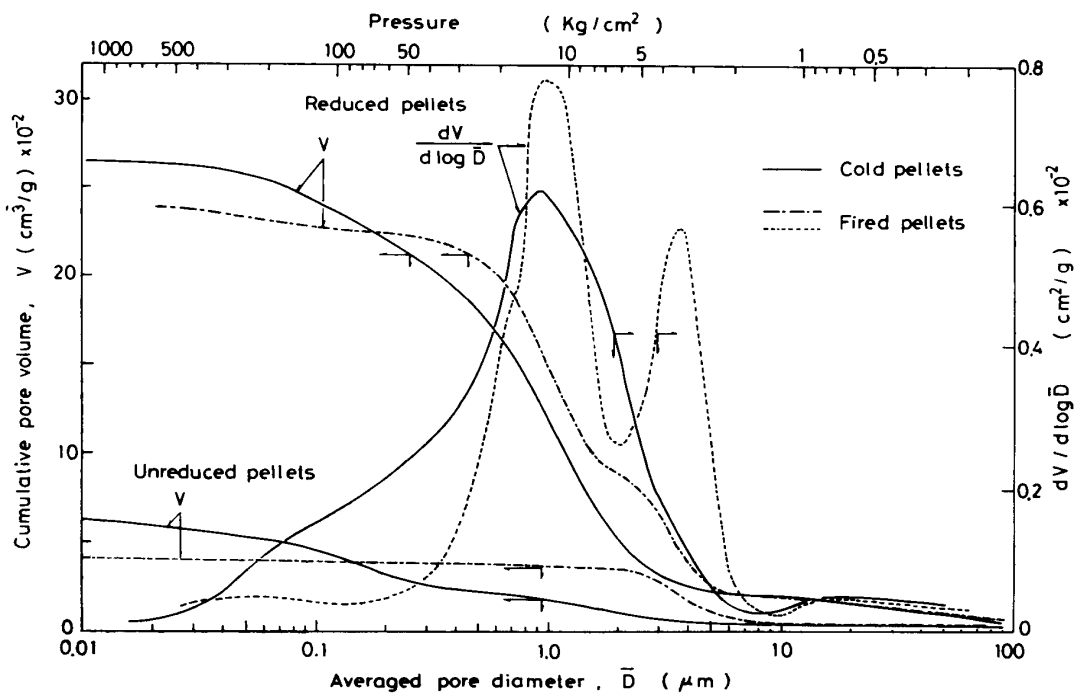


Fig.9 Pore size distributions of the cold and the fired pellets before and after reduction with hydrogen at 1073 K.

ルトは直接製鉄用原料として有効であるといえる。

1073~1373 K の温度範囲における CO ガス還元で得られた k および D_e の値はアレニウスプロットを H_2 ガス還元の結果と比較して Fig. 10 に示す。CO ガス還元で、 D_e の値は非焼成および焼成ペレットともに H_2 ガス還元とさほど違いがないものの k の値は約10分の1となっている。したがって、 H_2 と CO ガス還元速度の差は主に化学反応速度の相異によるものといえる。また、非焼成と焼成ペレットを比較した場合、 k の値に比べて、 D_e の差が大きい。非焼成ペレットの D_e が大きいことは Fig. 10 の結果からも明らかで、 H_2 ガス還元の場合と同様、還元速度が大きいのはこの理由による。

以上のように、焼成ペレットと比較した場合非焼成ペレットは大きな有効拡散係数 (D_e) を示す特徴を有している。ここで、 H_2 ガス還元の場合 D_e について、細孔内ガス拡散のしやすさを表わす指標として有効拡散率 $H (=D_e/D_{H_2-H_2O})$ で整理して従来報告されているデータと合わせて Fig. 11 に示す。図には塩基度 $B(=CaO/SiO_2)$ の異なる焼成ペレットの H_2 ガス還元の結果^{15), 17)} を本報と同一の手法で解析して求めた H の値を示している。 $B=1.35$ の場合¹⁷⁾、ほぼ一定値を示し、還元温度によって影響を受けないものの、一般に H の値は温度の昇上とともに向上している。また、非焼成ペレットの H はいずれの焼成ペレットよりも大きく、ガス拡散の容易な細孔を有して

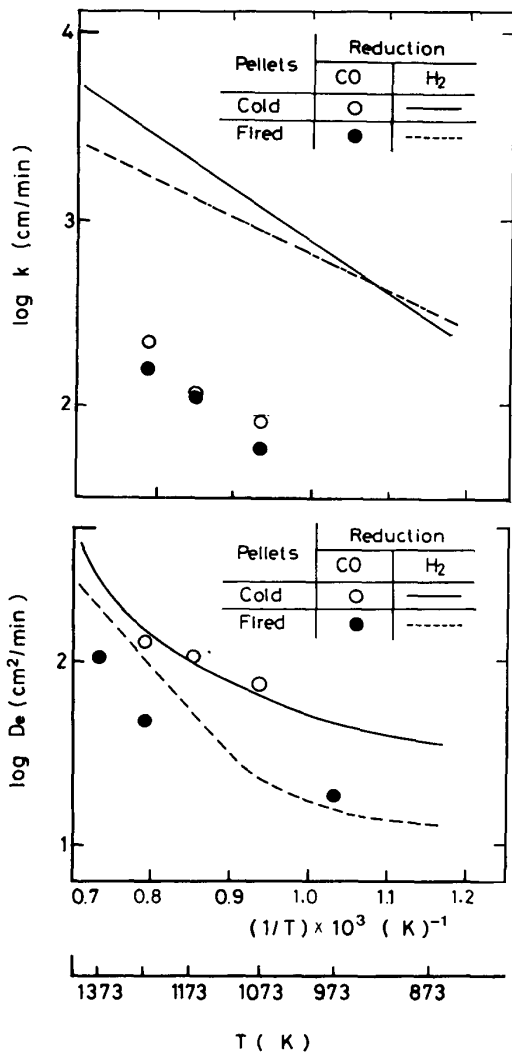


Fig. 10 Temperature dependencies of the rate parameters for cold and fired pellets in the carbon monoxide reduction.

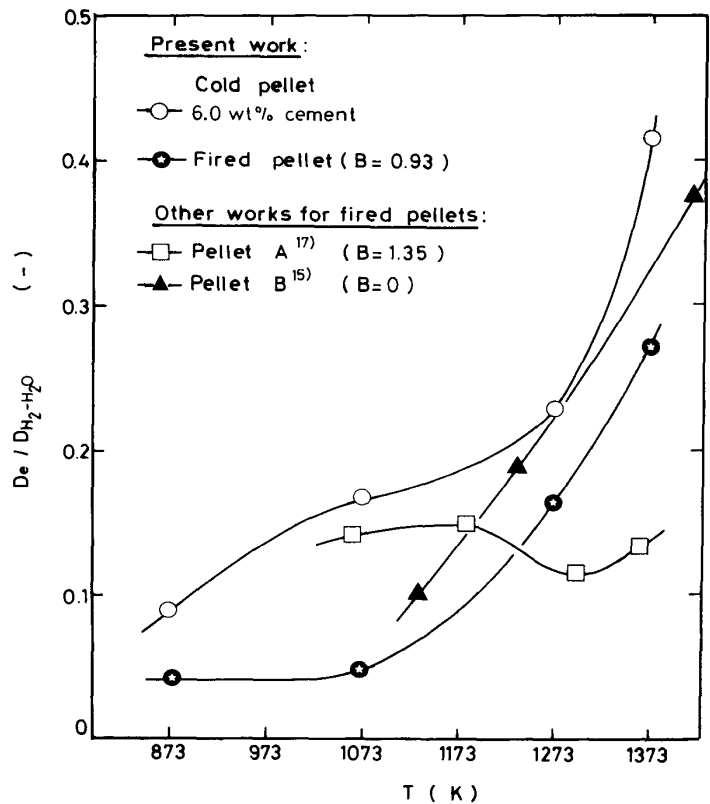


Fig. 11 Effective diffusivities for different kinds of pellets in the hydrogen reduction.

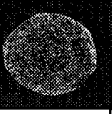


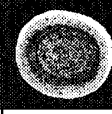






17) Takahashi, R.; Yagi, J.; Omori, Y.: Trans ISIJ, 14 (1974), 26.

おり、このことが還元速度を向上させる大きな特徴となっている。

5. 非焼成ペレットの還元様式

非焼成および焼成ペレットの H_2 および CO ガス還元における還元途中の還元様式を Photo. 1 に示す。

焼成ペレットはいずれの場合も明瞭な鉄-酸化鉄層境界を示し、トポケミカル様式で反応が進行している。非焼成ペレットの 1073 K における H_2 ガス還元ではペレット周囲に金属鉄が形成されており、鉄-酸化鉄層境界に反応帯が形成されているもののトポケミカル様式となっている。

	Unreduced	H_2 -reduction at 1073 K		CO -reduction at 1273 K	
Cold pellets					
R (%)	0	28.3	46.8	26.1	41.9
Fired pellets					
R (%)	0	27.2	62.1	34.0	50.1

1 cm

Photo. 1 Cross sectional views of partially reduced pellets. White: Reduced iron, Gray: Hematite, Dark gray: Magnetite or Wustite, Black: Void.

反応帯の形成は 873 K でも見られたものの、1273 K では写真に示した CO ガス還元と同様、明確な層境界を示していた。この傾向は CO ガス還元の場合も同様であった。したがって、非焼成ペレットのガス還元に対しては本報で示したような未反応核モデルの適用が可能であるといえる。

なお、1073 K の H_2 ガス還元では、ペレット中心部に空隙が形成されているが、これは、この温度では焼結化がさほど進行しないため、酸化鉄層が研磨の過程ではなく離れたためである。しかし、1273 K では H_2 および CO ガス還元ともに焼結化が進むため、このような現象は見られない (Photo. 1)。

また、還元前の非焼成ペレットを顕微鏡ならびに SEM 像によって観察してみると、前報¹¹⁾でも示したように、焼成ペレットとは異なり、構成鉱石粒子が焼結化せず各々独立して存在していた。

以上の現象は反応モデルによる解析結果と一致する。すなわち、1073 K 以下の温度では酸化鉄および還元鉄の焼結化が進行しないため、ガス拡散の容易な細孔となり、 D_e もしくは H ($\equiv D_e/D$) の値が大きくなった。一方、1273 K 以上の高温では焼結化が進むため、その還元様式が徐々に焼成ペレットに類似するようになったと考えられる。

6. 結 言

セメントボンド非焼成ペレットの 873~1373 K における H_2 および CO ガスによる還元を速度論的に検討し、焼成ペレットの結果と比較して次の知見を得た。

- 1) いずれの温度およびガスの条件下においても非焼成ペレットの還元速度は大きい。
- 2) 非焼成ペレットの還元はトポケミカル様式で進行し、未反応核モデルが適用できる。しかし、鉄一酸化鉄層境界は、1273 K 以上の温度では焼成ペレットと同様、明瞭な界面を示すものの1073 K 以下の温度では反応帯を形成する。
- 3) 非焼成ペレットのガス還元では焼成ペレットに見られる還元遅滞の現象がなく、高還元率域でも反応が速やかに進行する。
- 4) 非焼成ペレットの速度定数を焼成ペレットのそれと比較すると、化学反応速度定数 k はほぼ同一であるものの有効拡散係数 D_e の値は大きい。とくに低温域 ($T < 1073$ K) ではその差が拡大する。これは、非焼成ペレットの還元によって生成する還元鉄層がガス拡散の容易な細孔を有しているためである。

本研究を進めるにあたり、非焼成ペレットの製造に御協力いただいた 東北大学選鉱製錬研究所 石井正夫 技官、細孔分布の測定に御援助いただいた 東北大学選鉱製錬研究所 重野芳人助手ならびに桐原隆之大学院生に謝意を表します。

最後に、本研究の一部は文部省科学研究費補助金（昭和61年度一般研究(C)61550490）によって行なわれたものであることを記して謝意を表する。