回転炉によるニッケル鉱石の還元について*

正 会 員 富 田 源 一**
西 山 秀***

On the Reduction of Nickel Ores by the Rotary Kiln

Gen-ichi TOMITA and Hide NISHIYAMA

This investigation was undertaken to observe the reducing speed between Fe and Ni, and condition of Ni preferential reduction. We have experimented on reduction of nickel ores by a rotary kiln and measured composition of materials, atmosphere, and its temperature at several points in the kiln.

(Fe Ni Mg) Silicate was reduced slowly and its reduction was done just before melting point, but neither M. Fe nor M. Ni was produced below about 1,000°C.

Assuming the ratio of M. Fe to M. Ni between 1,100°C and 1,400°C, we obtained as follows

$$k_{\text{Fe-Ni}} = 0.0324e^{0.00295T}$$

therefore we have been able to conjecture condition of Ni preferential reduction in the kiln.

1. 緒 言

回転炉によりニュー・カレドニア産の珪苦ニッケル鉱石 $(\text{Ni} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Fe})_3(\text{Al} \cdot \text{Fe})_2\text{Si}_6\text{O}_{23} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を使用して還元の実験を行い、炉内各位置における原料成分並びにガス成分を測定し Fe・Ni の還元速度並びに還元率を調査、炉内における Ni の優先還元の状態を探索した。

2. 実 験 装 置

第1図に実験装置を示す。原料（鉱石、石灰石、珪砂還元炭）は粉碎後、各原料配合比に秤量し、ロータリーミキサーにより混合、原料装入パイプを経て回転炉に装入される。原料は炉内において乾燥・予熱・還元され金属分はタップホールAより取鍋に出銑しフェロニッケル銑に鑄造する。試料の採集は回転炉体のB～Fに試料採集管を取付け回転炉の運転を止めて1日数回サンプリングを行う。炉前A～B間のサンプリングは炉の操業終了後炉内の冷却をまって試料の採集を行った。銑滓は炉前ダムを溢流し水砕されサンドポンプにより廃棄される。後内の加熱は微粉炭バーナーにより燃焼ガスを吹込み約1,400°Cに加熱する。回転炉は外径1.6m×内径1.3m×長さ35mで内側には出口側より14mまでクロマグレンガ、14～35mまでシャモットレンガで内張りし、炉前より2mの位置にタップホールを設けた。炉の駆動装置はV S モーター 30HP 500～1,500rpm を用い回転炉は1

回転1.5～4.5min に調節可能とした。微粉炭バーナーは径5in を用い送風機は風圧500mmAq, 風量20m³/min 20HPのものを使用した。

3. 試料並びにスラッグ組成

本実験において使用した試料は第1表のようなものである。ニッケル鉱石はニュー・カレドニア産珪苦ニッケル鉱石で第1表の化学成分より分子数の比を求めると

したがって化学式は

第1図 実験装置

* 昭和35年6月1日受理

** 日本冶金工業株式会社大江山製造所長

*** 同所設計係長

原料の配合比はニッケル鉱石：コークス：石灰石：珪砂を 10：3.5：1：0.4 とした。混合原料の分析値を第 2 表に示す。試料はいずれもボールミルで粉碎，-100mesh として使用した。スラグ並びに Fe-Ni 銑の分析値を第 3 表，第 4 表に示す。

第 1 表 原料分析値

種 別	Ig, Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	NiO	CaO
珪砂	12.83	35.10	1.80	15.22	2.34	27.38	3.69	—
ニッケル鉱石	1.00	69.50	19.05	5.60	—	—	—	1.86
石灰石	42.60	1.20	0.64	—	—	1.45	—	54.15

	灰分	揮発分	固炭	硫黄	灰 分 100% 中				
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
コークス	11.80	3.60	84.50	0.93	57.64	28.11	4.94	5.78	3.33

第 2 表 混合原料分析値

	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	NiO	CaO	Ig, Loss
混合原料	19.5	30.55	3.01	11.39	1.56	16.29	2.44	3.69	30.53

第 3 表 スラグ分析値

	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	NiO	CaO	Ig, Loss
スラグ	1.0	55.55	5.55	—	2.90	28.59	0.24	5.60	—

第 4 表 Fe-Ni 分析値

Ni	Fe	C	S	Si	P
17.70	75.18	2.58	1.18	1.24	—

4. 炉内原料通過時間

回転炉内の原料移動速度に関してはいくつかの研究があるが Ralph Gibbo¹⁾ の式が実測の結果とほぼ同一なので同式を用いて次のように計算する。

$$\theta = 1.77 \cdot L \cdot \sqrt{\phi} / \alpha \cdot D \cdot n \cdots \cdots (1)$$

θ : 原料のキルン内通過時間 min

L : キルン長さ 35m

ϕ : 原料の摩擦角 20°

α : キルン傾斜 1.67°

D : キルン内径 1.3m

n : キルン回転 0.33rpm

実際にはキルン内の原料移動速度は等速運動でなく炉内のリング並びにその他の影響により変化するものと考えられるが次の還元速度の計算には原料移動は等速であると仮定して行うことにする。

5. 炉内温度

回転炉内のガス並びに原料の温度測定値を第 2 図に示

第 2 図 キルン内の温度曲線

す。炉内温度分布は測定値に示す通りほぼ直線的に変化している。第 2 図より時間と原料温度の関係を求めると次式の関係を得る。

$$t = 30 + 2.89\theta^{1.07} - 15.8 \times 10^{-95} \cdot \theta^{38} \cdots \cdots (2)$$

$$T = 303 + 2.89\theta^{1.07} - 15.8 \times 10^{-95} \cdot \theta^{38} \cdots \cdots (3)$$

t, T : 温度 °C, °K

θ : 時間 min

6. 還元速度²⁾

6.1 酸化鉄の還元速度

回転炉内における冶金反応は不均一反応であり均一系のごとく簡単に取扱うことが出来ないが，ある条件（原料中の C 量 19.5%）における酸化鉄の還元を次のように考える。

炉内の或る微小区間において (a)(b)(c) 反応が起ると原料中の Fe_2O_3 ならびに FeO の濃度変化すなわち還元速度は次式ようになる。

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ の還元速度

$$-\frac{da}{d\theta} = k_{\text{Fe}_1} a \cdots \cdots (4)$$

$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の還元速度

$$-\frac{dc}{d\theta} = k_{\text{Fe}_2} \cdot C \cdots \cdots (5)$$

a : Fe_2O_3 の濃度 重量%

C : FeO の濃度 重量%

$k_{\text{Fe}_1}, k_{\text{Fe}_2}$: $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$ の実験還元速度恒数

$\frac{da}{d\theta}, \frac{dc}{d\theta}$: 還元速度

Fe_2O_3 の濃度変化は第 3 図に示す通り $\theta = 0 \sim \theta = 50 \text{ min}$ までは濃度変化はなく予熱帯と考えられここで水分の蒸発，予熱が行われる。 $\theta = 50$ 以降は還元帯と考えられる酸化鉄の濃度変化は (4) 式より $\theta = 50$ において $a = a_0$

第3図 回転炉内 Fe_2O_3 濃度

第4図 回転炉内 FeO 濃度

$\theta = \theta_n$ において $a = a_n$ とすれば

$$\int_{a_0}^{a_n} \frac{1}{a} da = - \int_{50}^{\theta_n} k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} d\theta$$

$$a_n = a_0 e^{-\int_{50}^{\theta_n} k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} d\theta} \dots\dots\dots (6)$$

実験還元速度恒数 $k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ を求めるには第3図の実験結果より各位置における還元速度 $da/d\theta$ を求め(4)式より $k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ を求めると $k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ と温度 $T(^{\circ}\text{K})$ の関係式を次のように求める。

$$\log k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.00281 \cdot T + \log 8.37 \times 10^{-4}$$

$$\therefore k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 8.37 \times 10^{-4} \cdot e^{0.00281T} \dots\dots\dots (7)$$

Fe_2O_3 の濃度 a_n は(3)式ならびに(7)式の値を(6)式に代入し次式のように求めることができる。

(3)式を変形し

$$d\theta = \{0.3188(0.346T - 105)^{-0.065} + 202 \times 10^{-424} \cdot T^{131}\} \cdot dT \dots\dots\dots (3)'$$

$$a_n = a_0 e^{-\int_{514}^{\theta_n} k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \{0.3188(0.346T - 105)^{-0.065} + 202 \times 10^{-424} \cdot T^{131}\} dT} \dots\dots\dots (8)$$

次に FeO の濃度変化を考える。第4図に FeO の濃度を示す $\theta = 50 \sim 230$ までは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ への還元のため濃度が増加し $\theta = 230$ 以降は $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ への還元のため濃度は減少する。M・Feの還元は実験結果より約1000°C 付近より徐々に始まり 1,200°C より高温になるにしたがい急速に還元が行われた。 $\theta = 230$ 以降の FeO の濃度変化は

$$\text{FeO 濃度変化} = (\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO への還元量}) - (\text{FeO} \rightarrow \text{Fe への還元量})$$

第5図
FeOの濃度変化

$\theta = 230$ 以降の FeO の濃度を第5図に示す。 C_3 曲線は炉内における FeO の濃度変化を示し C_1 曲線は FeO が M・Fe に還元されないと仮定した場合の曲線である。 $C_1 - C_3$ は $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ への還元量を表わす。今 C_1 の $\theta = \theta_{330}$ の濃度を C_n で表わすと

$$C_1 - C_3 = C_n - C_2$$

より C_2 は Fe の還元量を表わす曲線となる。

炉内の単位時間に変化する FeO の濃度を dc とすると近似的に

$$dc = k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} C_3 d\theta \approx k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} C_2 d\theta$$

となり(5)式は

$$-\frac{dc_2}{d\theta} = k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} C_2 \dots\dots\dots (9)$$

$\theta = 230$ 時間以降の C_3 の濃度は $\theta = 230$ において $C_2' = C_{1n}$ とし $\theta = n$ において $C_2' = C_{2n}' = C_{3n}$ とすれば次のようになる。

$$C_{3n} = C_{2n}' = C_{1n} e^{-\int_{230}^{\theta_n} k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} d\theta} \dots\dots\dots (10)$$

$k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ の実験還元速度恒数は(9)式より求めると次式を得る。

$$\log k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.01195T + \log 1.25 \times 10^{-10}$$

$$k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.25 \times 10^{-10} \cdot e^{0.01195T} \dots\dots\dots (11)$$

C_1 の濃度は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ の還元量と原料中の灼熱減量によるものであり

$$C_{1n} = 0.9 \left(\frac{\eta_n}{\eta_0} a_0 - a_n \right) \dots\dots\dots (12)$$

η_0 : $\theta = 50$ における原料中の (1-灼熱減量=0.7)

η_n : $\theta = n$ 時間後の原料中の (1-灼熱減量)

FeO の濃度は(10)式に(6)(12)式の値を代入し次のように求めることができる。

$$C_{3n} = C_{2n}' = 0.9 a_0 \left\{ \frac{\eta_n}{\eta_0} - e^{-\int_{50}^{\theta_n} k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} d\theta} \right\} \cdot e^{-\int_{230}^{\theta_n} k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} d\theta} \dots\dots\dots (13)$$

(13)式は(3')式の $d\theta$ の値を代入し求めることが出来

第 7 図
還元率 Fe_2O_3
ならびに FeO
濃度

←第 6 図
 NiO の濃度変化

る。 $\text{M}\cdot\text{Fe}$ の濃度は (10) 式より次式のように求められる。

$$\text{M}\cdot\text{Fe} = C_{1n} (1 - e^{-\int_{230}^{\theta} k_{\text{Fe}_2} d\theta}) \cdot \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{FeO}}} \dots (14)$$

$M_{\text{Fe}} : \text{Fe}$ の分子量 $M_{\text{FeO}} : \text{FeO}$ の分子量

6.2 酸化ニッケルの還元速度

炉内における酸化ニッケルの濃度を第 6 図に示す Ni の還元は $1,000^\circ\text{C}$ 付近より徐々に始まり $1,200^\circ\text{C}$ 以上において急速に還元される。

炉内の $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$ への還元速度を次式で表わすと、

$$-\frac{dN}{d\theta} = k_{n_i} \cdot N \dots (15)$$

N : NiO の濃度 重量%

k_{n_i} : $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$ の実験還元速度恒数

$\frac{dN}{d\theta}$: NiO の還元速度 %/min

NiO の濃度変化は (15) 式を積分し $\theta = 230$ において $N = N_{230}$, $\theta = \theta_n$ において $N = N_n$ とすれば

$$N_n = N_{230} e^{-\int_{230}^{\theta_n} k_{n_i} d\theta} \dots (16)$$

k_{n_i} に実験結果より $1000^\circ\text{C} < t < 1,400^\circ\text{C}$ において $\log k_{n_i} = 0.0113T + \log 4.95 + 10^{-10}$

$$k_{n_i} = 4.95 \times 10^{-10} e^{0.0113T} \dots (17)$$

$\text{M}\cdot\text{Ni}$ の値は (16) 式より次式のように求められる。

$$\text{M}\cdot\text{Ni} = N_{230} \left\{ 1 - e^{-\int_{230}^{\theta_n} k_{n_i} d\theta} \right\} \cdot \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{NiO}}} \dots (18)$$

$M_{\text{Ni}} : \text{Ni}$ の分子量 $M_{\text{NiO}} : \text{NiO}$ の分子量

7. 還元率

7.1 Fe の還元率³⁾

Fe の還元率を次式をもつて表示すると

$$R_{\text{Fe}} = \frac{e + 0.259 \cdot C}{d} \cdot 100 - \frac{0.254 \cdot C_0}{d} \cdot 100 \dots (19)$$

$R_{\text{Fe}} : \text{Fe}$ の還元率

$e : \text{M}\cdot\text{Fe}$ $a : \text{Fe}_2\text{O}_3$

$d : \text{T}\cdot\text{Fe}$ a_0 : 装入原料中の Fe_2O_3

$c : \text{FeO}$ c_0 : 装入原料中の FeO

(19) 式は次のように変形出来る。

$0 < \theta < 230$ ($\text{M}\cdot\text{Fe}$ の存在しない区間)

$$R_{\text{Fe}}' = \frac{0.259 \left(\frac{\eta_0}{\eta} C_n - C_0 \right)}{0.7 a_0 + 0.78 C_0} \cdot 100 \dots (20)$$

$230 < \theta$

$$R_{\text{Fe}}'' = \frac{1}{0.7 a_0 + 0.78 C_0} \left\{ 0.78 (C_1 - C_{3n}) \frac{\eta_0}{\eta_n} + 0.259 \left(\frac{\eta_0}{\eta} C_{3n} - C_0 \right) \right\} \cdot 100 \dots (21)$$

(20)(21) 式に (12)(13) 式を代入すると

$$R_{\text{Fe}}' = \frac{0.333}{0.9 a_0 + c_0} \left\{ 0.9 a_0 \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta_n} \cdot e^{-\int_{50}^{\theta_n} k_{\text{Fe}_1} d\theta} \right) - C_0 \right\} 100 \dots (22)$$

$$R_{\text{Fe}}'' = \frac{1}{0.7 a_0 + 0.78 C_0} \left[0.7 a_0 \left\{ 1 - \frac{\eta_0}{\eta_n} \cdot e^{-\int_{50}^{\theta_n} k_{\text{Fe}_1} d\theta} \right\} \cdot \left\{ 1 - \frac{2}{3} \cdot e^{-\int_{230}^{\theta_n} k_{\text{Fe}_2} d\theta} \right\} - 0.259 C_0 \right] \dots (23)$$

(22) (23) 式は Fe の還元率を求める関係式であり $k_{\text{Fe}_1} \cdot k_{\text{Fe}_2}$ の値を求めれば炉内各点における還元率を上式より求めることが出来る。(22) (23) の値を第 7 図に示す。

7.2 Ni の還元率

Ni の還元率を次式をもつて表わすと

$$R_{n_i} = \frac{\text{M}\cdot\text{Ni}}{\text{T}\cdot\text{Ni}} \cdot 100 \dots (24)$$

R_{n_i} : ニッケルの還元率

(24) 式に (18) 式の値を代入し次式を得る。

$$R_{n_i} = 1 - e^{-\int_{230}^{\theta_n} k_{n_i} d\theta} \dots (25)$$

(25) 式は k_{n_i} と R_{n_i} の関係式である R_{n_i} の値を第 6 図に示す。

8. ニッケルの優先還元に関し

ニッケルの優先還元の状態を調べるために炉内の各温度における $\text{Fe} : \text{Ni}$ の関係を求めニッケルの優先還元

第 8 図
M·Fe : M·Ni の
比率

の状態を検討する。ニュー・カレドニア鉱石の還元実験では第7図に示すような M·Fe と M·Ni の還元は約1,000°C 付近より始まりほとんど熔融直前に還元作用が行われる。(Fe, Ni, Mg) Silicate 鉱石は SiO₂ 等と金属酸化物の結合が強く高温にならぬとその結合が破壊されないのではないかと考えられる。

第8図に M·Fe : M·Ni の関係を示す Fe : Ni の比率を k_{Fe-Ni} とすると

$$k_{Fe-Ni} = \frac{M \cdot Fe}{M \cdot Ni}$$

上式に (14) (18) 式を代入し

$$k_{Fe-Ni} = \frac{C_{1n}(1 - e^{-\int_{230}^{\theta_n} k_{Fe} d\theta}) \cdot M_{Fe}/M_{FeO}}{N_{230}(1 - e^{-\int_{230}^{\theta_n} k_{Ni} d\theta}) \cdot M_{Ni}/M_{NiO}} \dots\dots\dots (26)$$

1,100°C < t < 1,400°C の範囲における k_{Fe-Ni} の値は

$$\log k_{Fe-Ni} = 0.00295T + \log 0.0324$$

$$k_{Fe-Ni} = 0.0324 e^{0.00295T} \dots\dots\dots (27)$$

(27)式より各温度におけるニッケルの優先還元の状態が推定される。

9. 結 言

(i) (Fe Ni Mg) Silicate 鉱石は赤鉄鉱・磁鉄鉱等に比較し還元が遅く Metal の発生は 1,000°C 付近以降でなければ見られなかった。

(ii) 1,100~1,400°C の範囲における M·Fe : M·Ni の比率を k_{Fe-Ni} とすると次の関係式を得た。これより各温度におけるニッケルの優先還元の状態が推定せられる。

$$k_{Fe-Ni} = 0.0324 e^{0.00295T}$$

(iii) 還元機構はいろいろの要素により支配され簡単に解析することができないが、本稿は種々なる factor を k なる係数に含めて考えたものであり、さらに k を解析して考える必要を痛感する。

本実験は当所研究係において行つたものであり関係者各位に深謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) Ralph Gibbo : Chem. & Met. Eng., 50, No. 8 p. 117 (1943).
- 2) 沢村宏 : 理論鉄冶金学, 昭和30年6月
- 3) 佐々木茂夫 : 鉄と鋼, Vol. 41, No. 4 1955.

×

×

×