

た(8)式で計算すれば、Table 3 中のカッコ内に示したように約40分の1小さい 0.0283 (kg mol/kg·hr) となる。

$$r = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2} + k_4 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_2 p_{\text{CO}_2} + k_3 p_{\text{CO}} + k_5 p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{M_C} \dots\dots (8)$$

ここに M_C : 炭素の分子量
高炉内のガス化温度域では CO ガスが 35% 程度存在するので、CO ガスの阻害作用を考慮すべきであると考えられる。

5. 結 言

粒度 24~35 メッシュの高炉コークスを4種類の2成分からなる反応ガスでガス化する実験をおこない次の結論を得た。

(1) 反応ガスの組成いかにかわらず、それぞれのガス組成でガス化率 15% まではガス化速度が一定である。

(2) 高炉内のような混合ガス系でコークスのガス化反応を考えると、従来からの CO₂-CO 系および H₂O-H₂ 系のガス化機構を合成することでは実験結果を説明

することができなかつた。混合ガス成分のうち CO ガスだけが反応を阻害し、H₂ ガスは阻害作用をしないことがわかり、速度式として次式が求まった。

$$\text{Rate} = \frac{k_2 p_{\text{CO}_2} + k_4 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_2 p_{\text{CO}_2} + k_3 p_{\text{CO}_2} + k_5 p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

(3) 得られた速度式は高炉内現象を数学的モデルでシミュレートする際に有効であると考えられる。

(4) CO₂ ガスよりも H₂O ガスの方がガス化能が大きいことから、コークスの反応性試験は H₂O ガスでおこなう試験法が有効であると考えられる。

文 献

- 1) P. L. WALKER: *Advances in Catalysis*, 11 (1959), p. 133
- 2) J. GADSBY: *Proc. Roy. Soc.*, A193 (1948), p. 357
- 3) S. ERGUN: *J. Phys. Chem.*, 60 (1956), p. 480
- 4) J. GADSBY: *Proc. Roy. Soc.*, A187 (1946), p. 129
- 5) L. G. OVERHOLSER: *Carbon*, 2(1965), p. 385
- 6) G. HEYNERT: *Stahl u. Eisen*, 79 (1959), p.1545
- 7) 功刀: *工化誌*, 56 (1953), p. 46

鉄鉱石層における還元速度の計算*

相 馬 胤 和**

The Calculation of Reduction Rate on an Ore Bed

Tanekazu SŌMA

Synopsis

To analyze reaction in a blast furnace shaft and other reducing furnaces, a reduction rate of an ore bed must be calculated. Recently many mathematical models to describe a kinetics of iron ore reduction have been proposed by EL-MEHAIRY, W. M. MCKEWAN, K. MORI, W. O. PHILBROOK and others.

The ore bed was divided into several unit layers. The reduction of unit layer was divided into three steps, those were wustite, magnetite and hematite reductions. The mathematical model that was proposed by K. Mori with mixed controlling step by both chemical reaction and gas diffusion, was used for each reduction step.

The calculation for the first unit time was done step by step until reaching to desired heap. Then the calculation for the second unit time was done in the same way using the degree of reduction that had been calculated at first unit time, and so on.

The calculated data was compared with the experimental data, and these data arrived at an essential agreement. The reduction by H₂ was controlled by interface reaction, but that by CO was controlled by both interface reaction and diffusion.

(Received June 15, 1968)

1. 結 言

現在鉄鉱石の還元は 3 つの方法により行なわれている。第1は1個の粒子の還元で、熱天秤などにより測定

され、その還元速度は EL-MEHAIRY¹⁾, W. M. KCKE-

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表
昭和43年6月15日受付

** 茨城大学工学部 工博

WAN²⁾, 森³⁾, W. O. PHILBROOK⁴⁾などによりそれぞれ特徴のある式で提案されている。

第2は鉄鉱石層の還元試験で学振式塊状鉄鉱石還元試験法⁵⁾をはじめ多く行なわれ、著者も10年来種々の条件を変えて行なってきた^{6)~9)}。

第3は実際の操業であり高炉をはじめ多くのシャフト炉で鉱石の大規模な還元が行なわれ、また直接製鉄法として回転炉、流動炉などによる還元が試みられている。

しかしこれらの3つの方法の還元速度を定量的に結びつける還元速度の計算法は L. BOGDANDY¹⁰⁾, 鞭¹¹⁾, らにより試みられているがまだ十分とはいえない。

そこで1個の粒子の還元速度式を第2の鉄鉱石層の単位層に適用し、それを層厚の方向に積分することにより第1と第2の還元速度式を結びつけ、それに第3の実際の炉での条件を加えることにより実操業の解析に役立てたいと思い、茨城大学工学部に新設された電子計算機 HIPAC 103 を使用し、計算してかなりよい結果を得たので報告する。

2. 計 算 方 法

2.1 単位層の還元速度式

計算は CO および H₂ 還元の両者について行なつたが、CO 還元の場合について説明する。1個の鉱石粒の還元速度式の多くはガスを十分流し、還元終了ガス中の生成ガス (CO₂) の濃度があまり高くない条件で行なっている。したがって FeO-Fe 界面反応および海綿鉄中の気孔内拡散を律速としている式が多い。

しかし鉱石層の還元においてはガス利用率を高くすることが、還元速度を速めることと同様に重要な目標となり、利用率を高くするためにはガスをゆつくり流すことが必要である。このためガスを十分流すという条件は満足できず、逆にガスが平衡に達することも考慮に入れねばならぬ。

したがって W. O. PHILBROOK⁴⁾ も述べているように Fe-FeO, FeO-Fe₃O₄, Fe₃O₄-Fe₂O₃ の3界面における反応を考慮しなければならない。この3反応が鉱石の還元率については並列に、ガス利用率については直列のパラ・シリーズ・モデルとして計算した。

境膜拡散抵抗も考慮せねばならぬが、反応速度の測定値には境膜拡散抵抗も含めて測定しているので、特に考慮はしなかつた。しかし計算法が確定し、それにもとづいて実験を行なえるようになってから、あらためて境膜拡散抵抗の考慮をしたいと思つている。

Fe-FeO, FeO-Fe₃O₄, Fe₃O₄-Fe₂O₃ 界面をそれぞれ独立に還元が進むとして、還元率 (小数表示) R を3分

し、それぞれ R_w, R_m, R_h とすると

$$R_w + R_m + R_h = R$$

完全に還元されたときの還元率をそれぞれ $R_w^\circ, R_m^\circ, R_h^\circ$ とすれば

$$R_w^\circ + R_m^\circ + R_h^\circ = 1$$

それぞれの還元段階の進行度を $\mathfrak{R}_w, \mathfrak{R}_m, \mathfrak{R}_h$ とすれば

$$\mathfrak{R}_w = R_w / R_w^\circ, \mathfrak{R}_m = R_m / R_m^\circ, \mathfrak{R}_h = R_h / R_h^\circ$$

となり、完全還元の際はそれぞれ1となる。

それぞれの還元段階における還元速度式は森³⁾の誘導した界面反応および粒内拡散の混合律速の式を、それぞれの還元段階における変数に置換えて使用し

$$\begin{aligned} \frac{dR_w}{dt} &= \frac{3K_w(C_w^{eq} - C_w)}{r_0 d_0} \\ &\times \frac{1}{(1 - \mathfrak{R}_w)^{-2/3} + (r_0 K_w / D_w) [(1 - \mathfrak{R}_w)^{-1/3} - 1]} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_m}{dt} &= \frac{3K_m(C_m^{eq} - C_m)}{r_0 d_0} \\ &\times \frac{1}{(1 - \mathfrak{R}_m)^{-2/3} + (r_0 K_m / D_m) \times [(1 - \mathfrak{R}_m)^{-1/3} - 1]} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_h}{dt} &= \frac{3K_h(C_h^{eq} - C_h)}{r_0 d_0} \\ &\times \frac{1}{(1 - \mathfrak{R}_h)^{-2/3} + (r_0 K_h / D_h) \times [(1 - \mathfrak{R}_h)^{-1/3} - 1]} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで K_w, K_m, K_h はそれぞれ FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 還元の際の界面反応速度 (g/cm²・min), $C_w^{eq}, C_m^{eq}, C_h^{eq}$ はそれぞれ FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 還元の際の平衡 CO₂ 分率, C_w, C_m, C_h はそれぞれ Fe, FeO, Fe₃O₄ 表面におけるガス中の CO₂ 分率, r_0 は鉱石の平均半径 (cm), D_w, D_m, D_h はそれぞれ FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 表面まで達するまでの見かけ上の拡散係数 (g/cm・min), d_0 は鉱石の見かけ比重 (g/cm³) である。

また

$$F_w = r_0 K_w / D_w$$

$$F_m = r_0 K_m / D_m$$

$$F_h = r_0 K_h / D_h$$

とおくと, F_w, F_m, F_h はそれぞれ FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ の還元の際の界面反応に対する粒内拡散の効果を与える因子である。

ガス利用率の増加は単位時間、単位重量につき

$$\Delta U_w = 1.4 n_0 W_u \Delta R_w / Q T_u \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta U_m = 1.4 n_0 W_u \Delta R_m / Q T_u \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta U_h = 1.4 n_0 W_u \Delta R_h / Q T_u \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで ΔU_w , ΔU_m , ΔU_h はそれぞれ FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 還元の際のガス利用率の増加, W_u は計算するときの単位鉄石層の重量(g), T_u は計算するときの単位時間 (min) Q は CO 流量(Nl/min), n_0 は鉄石中の Fe と結合する全酸素量(小数表示)である.

還元ガス (CO) は粒子の外より入り FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 の順に還元し, 還元生成ガス (CO_2) は逆の順序で出ていく. 第一に計算順序をガスの進入の順にしたがい FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 の順に計算する方法がある. しかしこの方法では Fe_3O_4 , Fe_2O_3 を還元して生成した CO_2 が FeO 還元の際の平衡 CO_2 分率をこえた場合, その生成ガスは FeO 層を通って粒子外に放出されるため, FeO の還元を抑制する作用をすると考えられる. そこで第2の方法として還元生成ガスの放出の順序にしたがい, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO の順に計算する2方法がある.

はじめ第1の方法で計算をしていたが, 第2の方法で計算したほうがより広い範囲で実験値とよりよい一致をすることがわかったので, 単位層における計算順序は Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO 還元の順序で計算を行なった.

2.2 計算順序

単位層としては 12.5 g をとり, 単位時間は単位層における計算ガス利用率の最高が 30% をこえない程度の時間を分単位で決め $1 \sim 3\text{ min}$ とした.

まず入口成分の還元ガス (純 CO) の単位時間あたりの流量が第1層に入り, (1)式で Fe_2O_3 の還元率を, (4)式でガス利用率 (CO_2 分率の増加) を計算する. その CO_2 分率のガスが Fe_3O_4 の層を還元するとして, (2)式で還元率, (5)式で利用率を計算する. 最後にその CO_2 分率 ((4)と(5)の合計) のガスで FeO の還元をするとして, (3)式で還元率, (6)式で利用率を計算して単位層の計算を終る. (1), (2), (3)の合計が単位層における還元率の増加となる.

鉄石層を単位層の積み重ねとみて, 第1層におけるガス利用率が第2層の入口 CO_2 分率となり, 以下 $8 \sim 16$ 層 ($100 \sim 200\text{ g}$) まで繰り返し計算し, 利用率は積算し

てゆく. 平均還元率は第1層より各層 ($25, 50, 100, 200\text{ g}$) までの各単位層における還元率の平均をとった.

つぎの単位時間も第1層より上述と同様の計算を行なうが, 第1単位時間に計算した同一層の R_w, R_m, R_h より(1), (2), (3)式を計算する. そこで計算された R_w, R_m, R_h は第1単位時間に計算された同一層の R_w, R_m, R_h にそれぞれ積算されて, 第3単位時間の計算に使用する.

すなわち, 層厚と時間の2次元で積算をするが, 利用率は層厚のみの1次元で, 還元率は時間のみの1次元で積算を行ないつつ計算を進めていった.

3. 計算結果と測定値の比較

現在高炉の主原料である焼結鉄とペレットに着目し, 著者が今までに行なってきた還元実験の測定値より計算定数のうち K_w, K_m, K_h は変分法を利用して, ガス利用率が測定値に一致するように収斂させて求め, F_w, F_m, F_h はうまく収斂しなかつたので, 任意の値を入れて計算して測定値と比較をし, 試行錯誤により測定値と一致する値を求めた. その結果, 測定値とよい一致をする計算定数を Table 1 に示す.

3.1 焼結鉄の還元

CO 還元については測定した条件にあわせて⁶⁾, 900°C , $\text{CO } 1\text{ Nl/min}$, 平均直径 4 mm にて計算を行ない, ガス利用率と還元率を両軸にとったガス利用率曲線で比較をし Fig. 1 に示す. 図にて計算結果は実線で, 測定値は点にて示す.

50 g の測定値にあわせて計算したが, $25, 12.5\text{ g}$ では比較的よく一致している. $100, 200\text{ g}$ になるにしたがつてずれているが, 200 g では還元率 30% まではよい一致をしているが, 40% 付近の曲り角および $50 \sim 80\%$ の FeO の還元範囲においては少しずれ, 後者においては実測値は計算値より低くなっている. これは(3)式において還元速度は $(C_w^g - C_w)$ に比例するとして計算したが, 平衡値にかなり近いこのあたりでは必ずしもこのガスに関する1次反応が成立しないことを物語っている

Table 1. Decided constants for calculation of reduction speed (at 900°C).

Ore	Mean dia. mm	Reducing gas	K_w g/cm ² min	K_m g/cm ² min	K_h g/cm ² min	F_w	F_m	F_h	D_w g/cm min	D_m g/cm min	D_h g/cm min
Sinter	4	CO	0.03	0.01	0.006	0.1*	2	2	0.06	0.001	0.0006
Sinter	3	H_2	0.05	0.009	0.0054	0.1*	0.1*	0.1*	0.075	0.0135	0.0081
Pellet	12	CO	0.035	0.019	0.019	2	2	2	0.0105	0.0057	0.0057
Pellet	12	H_2	0.13	0.0384	0.0384	0.1*	0.1*	0.1*	0.78	0.23	0.23

* The value of 0.1 means no effect on the reduction speed.

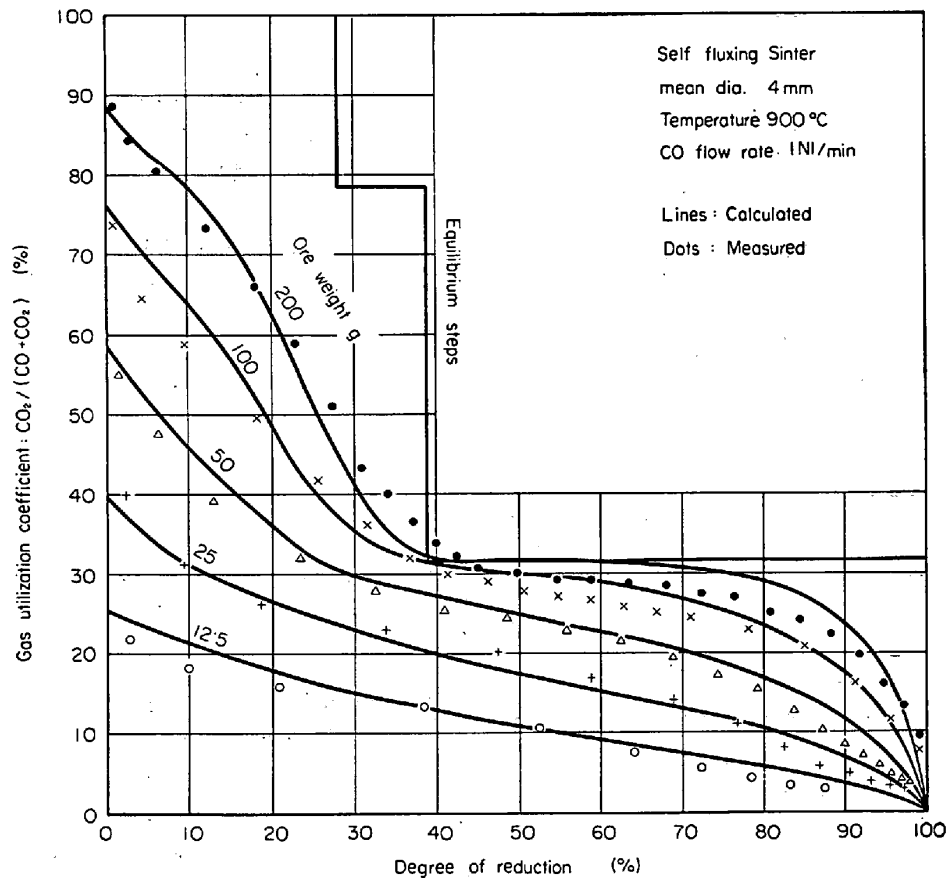


Fig. 1. Comparison between calculated and measured data (sinter, CO).

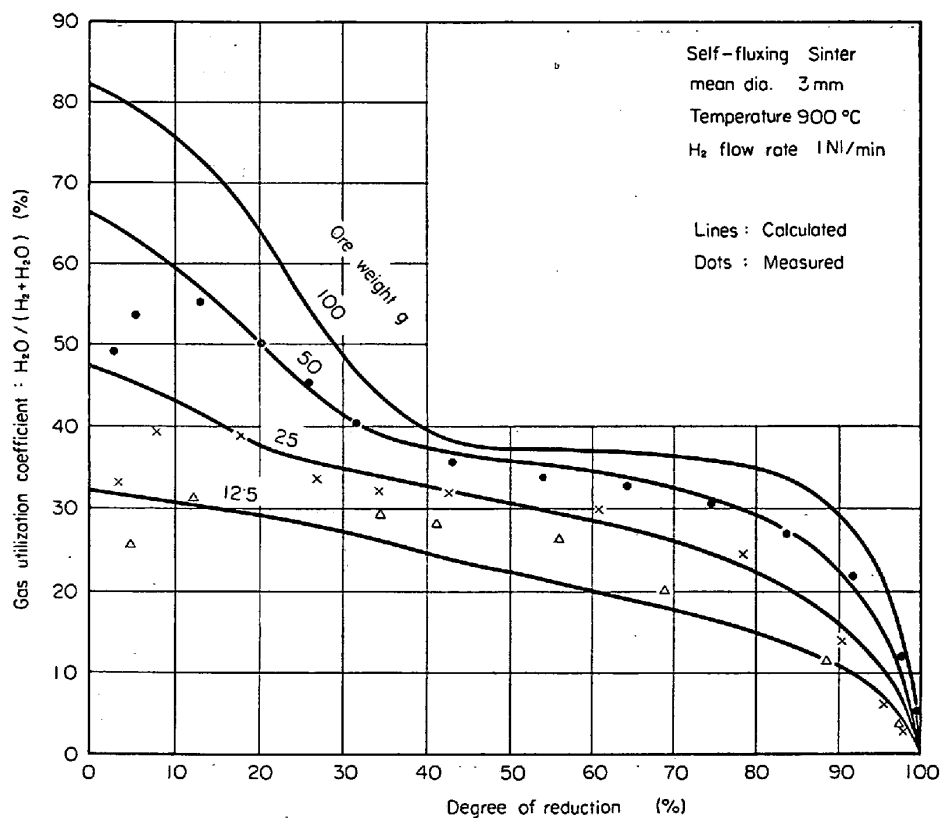


Fig. 2. Comparison between calculated and measured data (sinter, H₂).

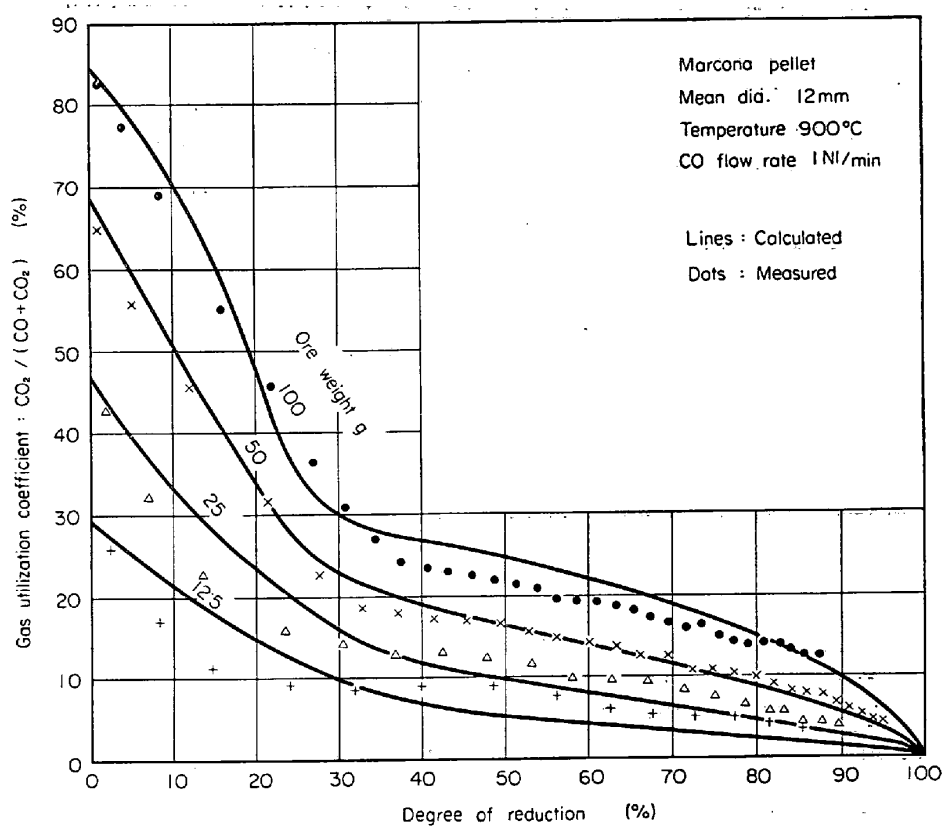


Fig. 3. Comparison between calculated and measured data (pellet, CO).

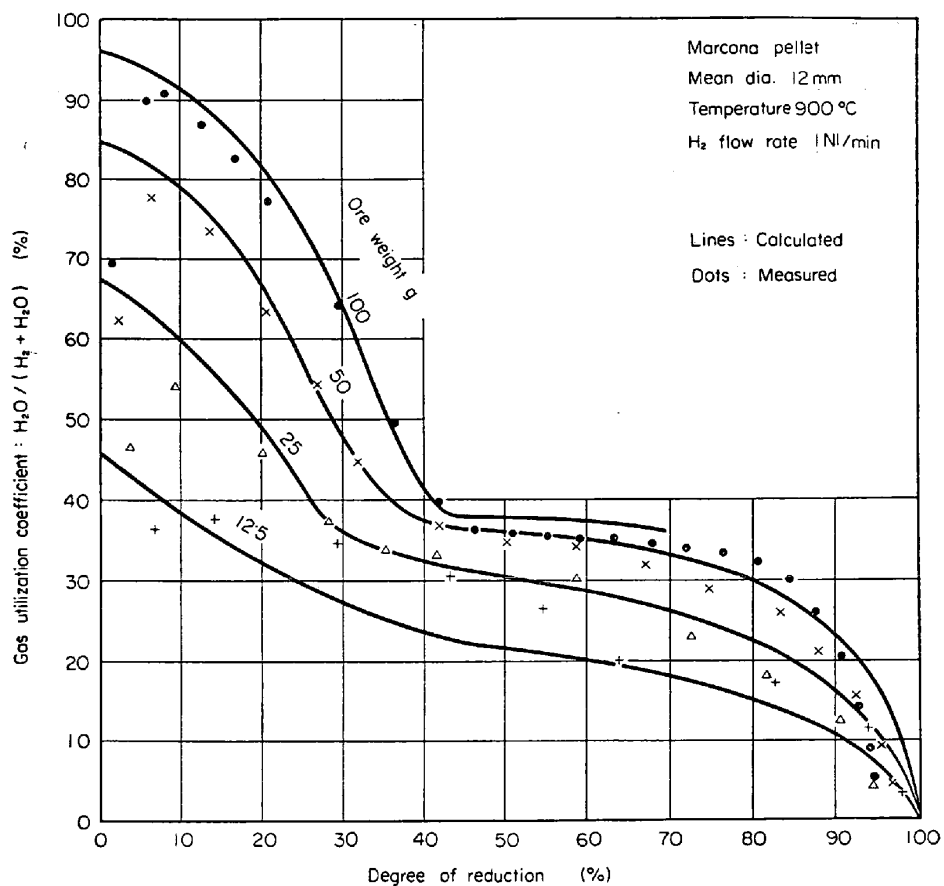


Fig. 4. Comparison between calculated and measured data (pellet, H₂).

る。回転炉で鉱石上部に吹抜け空間がある場合¹²⁾も同じような傾向を示すので、さらにより一致をさせるには、鉱石にさわらず通過するガスも考慮する必要がある。ほかのグラフでもこれに関しては同じような傾向がある。

H₂還元では、平均直径 3 mm, 900°C, H₂ 流量 1 Nl/min として実測値⁹⁾との比較を Fig. 2 に示す。Table 1 に示すようにほとんど粒内拡散はきかず、界面反応律速を示している。ガス利用率曲線は 50 g が一致するようにしたが、25 g でもかなり合い、12.5 g では測定値の誤差も大であるが多少ずれている。還元率10%まではいずれも測定値が著しく低くなっているが、これは測定の際 N₂ より H₂ への置換が早急に行なわれなため、H₂ 利用率が H₂O/(H₂+H₂O) を正確に示していないためである。

3.2 ペレットの還元

マルコナペレットの平均直径 12 mm のものを 900°C にて CO および H₂ 1 Nl/min にて還元した実測値⁹⁾と計算値とを比較し、Fig. 3, Fig. 4 に示す。

Fig. 3 において 50 g の測定値に合わせたが、折れ点付近を除いてはかなりよく一致しているが、12.5, 25, 100 g とも還元率 30% 以下では多少ずれ、30%以上では重量大のものは実測値よりも高く、小のものは低くなっている。ただ実測値の 12.5 g のものは入口ガス中の CO₂ が 0.5% 位であつたため高い値を示している。FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ とも拡散項がきいているのが特徴である。

Fig. 4 の H₂還元では 50 g の測定値に合わせ計算し、100 g では高還元率で少し高目になっている。25 g, 12.5 g ではかなりズレがあるが、H₂還元では重量が小

になると誤差が増加することと、12.5 g ではペレット 3 個であり、もはや層という条件が満足されていないことを考え合わせれば大体一致しているといつてもよからう。また H₂還元では拡散項がきいていない。

4. 結 言

FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 還元の 3 界面反応の並列モデルを使用し、電子計算機により鉱石層還元の際の還元速度を計算し、実測値とよい一致をみた。

3~4 mmの焼結鉱と 12 mm のペレットを CO および H₂ にて還元する際に、CO還元では界面反応と粒内拡散の混合律速となるが、H₂還元では界面反応律速となる。

文 献

- 1) EL-MEHAIRY: J. Iron Steel Inst., 179 (1955), p. 219
- 2) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 2
- 3) 森: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2259
- 4) W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 5) 日本学術振興会報告: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 802
- 6) 相馬: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1645
- 7) 相馬: 茨城大学工学部紀要, 6 (1967), p. 1
- 8) 相馬: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1753
- 9) 相馬: 茨城大学工学部研究集報, 14 (1967), p. 145
- 10) L. von BOGDANDY und R. WARTMANN: Stahl u. Eisen, 36 (1965), p. 221
- 11) 鞭: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1079
- 12) 相馬: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1636