論 文 UDC 660.162.282 : 622.341.1-185 : 669.162.263.43

半径方向に粒度分布をもつ固定層における焼結鉱の CO ガス還元*

天辰正義**・相馬胤和***

Reduction of Sintered Ore by CO Gas in Fixed Bed with Radial Distribution of Particle Sizes

Masayoshi AMATATSU and *Tanekazu* SŌMA

Synopsis:

The characteristics of the reduction process of sintered ore in a fixed bed with the radial distribution of particle sizes were studied. The reduction rate of sintered ore by CO gas was measured continuously by a weighing method in the range of reducing gas flow rate from 12·6 to 50·4 Nl/min at 900°C.

The following results were obtained.

(1) At a constant ratio of the bed weight to gas flow rate (M/V), 25 g·min/Nl the effect of gas film resistance in the range of reducing gas flow rate from 12·6 to 50·4 Nl/min on the reduction process was to be disregarded.

(2) The gas utilization coefficient obtained in the fixed bed with a mixed charge of different sizes of sintered ore was observed to be greater than that obtained with a radially distributed charge of the same sintered ore. The calculated results using the rate constants for the reduction process for the uniform size in a bed were in a good agreement with the data obtained in the fixed bed with a mixed charge and a distributed charge of different sizes of sintered ore, respectively.

(3) In a fixed bed with a radially distributed charge of different sizes of sintered ore, the effect of gas flow rate in the range from 12·6 to 24·4 Nl/min on the reduction process was small.

(Received April 9, 1974)

1. 緒 言

高炉に装入される原料は炉頂装置，装入方法および装入物などの特性によって，その充填状態が炉断面で不均一分布状態であり，各高炉によってそれは個々別々である．炉内の不均一分布特性は炉内の試料採取，温度および圧力などの測定[1)~5)]によつて解明され，その結果が高炉操業法を改善する一手段となつている．そうして，粒度調整および予備処理がなされた原料を多く使用するようになつた[6)]．さらに高炉の大型化に伴なつて，炉内の分布を適正な状態に維持することはますます重要な課題となつている．著者ら[7)]は先に高炉の操業条件を規定する送風量および炉内ガス分布を解析するために，半径方向に粒度分布がある向流移動層における圧力損失およびガス流速分布を測定した．

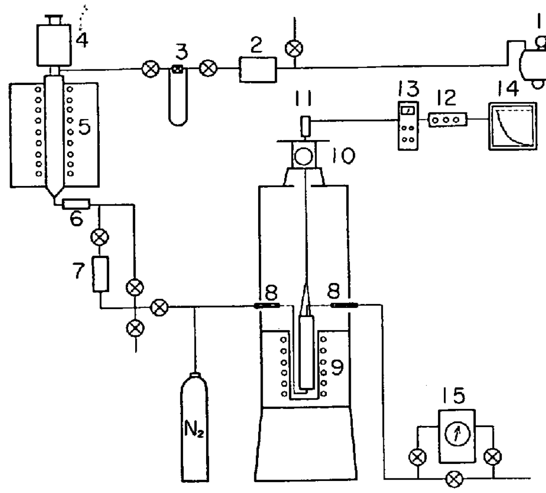
本研究では，半径方向に粒度分布をもつ固定層における焼結鉱のCO還元反応に及ぼす装入焼結鉱の粒度の組合せ，装入方法およびガス流速の影響について実験を行ない，以下の結果を得たので報告する．

2. 実験装置および実験方法

2·1 還元ガス

還元ガスには活性炭と空気との反応から得られる変成ガスを使った．この変成ガスは以下に述べる方法でつくつた．Fig. 1 に実験装置全体のフローシートを示す．空気をコンプレッサー①によつて，10～40 Nl/min 送風し，シリカゲル層②を通して脱湿し，変成炉⑤へ送風する．変成炉はSiC発熱体による外熱式の炉であり，中心

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表 昭和49年4月9日受付
** 東京大学工学部 (University of Tokyo, Hongo, Bunkyoku Tokyo 113)
*** 東京大学工学部 工博 (University of Tokyo)



1. Compressor
2. Silica gel
3. Orifice
4. Carbon holder
5. Gas generator
6. Cooling bed
7. Silica gel
8. Silicon rubber tube
9. Reduction reactor
10. Balance
11. Strain gauge
12. Amplifier
13. Low-pass filter
14. Recorder
15. Gas meter

Fig. 1. Experimental apparatus.

部に内径 80 mm ϕ のステンレス鋼管 (SUS-42) がある．この反応管の上部に活性炭約 10 kg を充塡したホッパー④を設けた．反応管の温度を上段 900°C，中段 1 050°C および下段 1 100°C に保持した．

乾燥空気と炭素との反応は次式で示される．

$$0{\cdot}21C+0{\cdot}21O_2+0{\cdot}79N_2 \longrightarrow 0{\cdot}21CO_2+0{\cdot}79N_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

$$0{\cdot}21\,CO_2+0{\cdot}21\,C+0{\cdot}79\,N_2 \longrightarrow 2\times0{\cdot}21CO+0{\cdot}79N_2 \quad \cdots\cdots\cdots(2)$$

上の反応の平衡を仮定すると，1 000°C 以上では，送風された空気は CO と N_2 のみに変成されることになる．それらの濃度を計算するとそれぞれ CO=34·7%，N_2=65·3%である．

変成されたガスをガスクロマトグラフによつて分析した結果，Table 1 に示すように空気送風量によつて異なつた値を得た．CO_2 と H_2 を若干含んでいるが，CO 濃度に比較して十分少ないので，このまま還元ガスとして使用した．

Table 1. Composition of reducing gases (%).

Air vol. rate (Nl/min)	CO	CO_2	H_2	N_2	Reducing gas vol. rate (Nl/min)
10	35·8	0·4	1·4	62·4	12·6
15	34·3	0·7	0·8	64·2	18·5
20	33·5	1·0	0·6	64·9	24·4
40	32·9	3·0	1·3	62·7	50·4

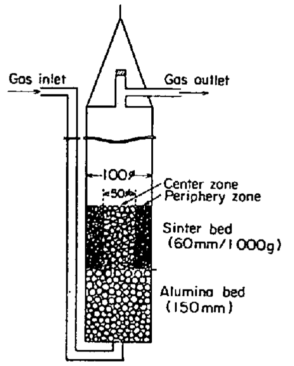


Fig. 2. Reactor.

2·2 還元反応

還元反応の実験に使用した反応管を Fig. 2 に示す．ガス入口側は内径 20 mm ϕ，反応部は内径 100 mm ϕ のステンレス鋼管 (SUS-27) である．反応管の下部にアルミナペブル（層高約 150 mm）を充塡し，それをガス予熱帯とした．このアルミナペブル層の上に金網を敷き，焼結鉱を充塡する．

焼結鉱層の層高は 1 000 g の場合 60 mm であつた．粒度の異なる焼結鉱を装入して還元実験を行なうときには，肉薄の鋼管（外径 50 mm ϕ）を反応管の中心部に入れることによつて反応層を同心円状に中心帯と周辺帯とに分割する．それぞれの帯に焼結鉱を装入し，中心部の鋼管を引き上げる．焼結鉱の充塡量は中心帯と周辺帯の層高が一致する量とした．焼結鉱を反応管に充塡し，N_2 気流中で所定の還元温度 (9000°C) になるまで加熱し，還元反応を開始する．

加熱開始前に反応管を天秤（最大秤量 20 kg，精度 1 g）に吊り，反応管の入口および出口をシリコンゴム管で接合し，バランスを取る．還元反応に伴なう重量の減少を Si 半導体歪計で検出し，増幅器および low-pass filter (3 cycle/sec) に通して連続記録した．100 g の重量減少は 40 μ の歪量に相当し，増幅器を調整して 10mV の出力になるようにした．

重量減少の経時変化を 3 min ごとに記録紙から読み取り，還元率 R およびガス利用率 η をそれぞれ次式から算出した．

$$R=\frac{(W_0-W_t)}{W_0}\times100 \quad (\%)\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

$$\eta=\frac{\Delta u+CO_2,\ in}{(CO+CO_2)\,in}\times100 \quad (\%)\ \cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

ここで，Δu は単位時間 Tu (3 min) におけるガス利用率の増加率であり，重量減少量 ΔW を用いて次式から得ることができる．

$$\Delta u=1{\cdot}4\times\Delta W/V{\cdot}Tu\times100 \quad (\%)\ \cdots\cdots\cdots\cdots(5)$$

還元ガス流量Vを乾式ガス流量計によつて，実験の開始時と終了時の2回測定した．その結果，反応管入口のガス分析値と空気送風量との窒素バランスから計算されたガス流量とよく一致した．

還元実験に使つた焼結鉱の組成（wt%）および密度ρ_s(g/cm^3)はそれぞれ次の値である．

Total Fe=55·9, FeO=8·91, $\rho_s=4·0$

3. 予 備 実 験

充塡層の半径方向に粒度が均一分布であるとき，ガス流速分布は均一分布であると見なされている．一方，層の半径方向に粒度が不均一分布であるとき，ガス流速は不均一分布となることが得られた[7]．すなわち，ガス流速分布はガス流量と粒度分布とによつて変化する．

したがつて，半径方向に不均一粒度分布をもつ焼結鉱層の還元特性を明らかにするには，均一粒度分布焼結鉱層の還元速度に及ぼす充塡量，粒度およびガス流速の影響を明らかにすることが必要である．

3·1 焼結鉱の充塡量と還元ガス量の決定

焼結鉱の充塡量M(g)と還元ガス流量V（以下これを空気流量 Nl/min で表わす）によつて還元反応は規定されるので，層内の還元ガスが平衡濃度に達しない条件および還元時間 3 hr 以内で還元率が約 80%に達する還元速度の条件を満足するようにそれらを決定した．

還元速度に及ぼすガス流速の影響を正確に把握するためには，広範囲のガス流量を選ぶことが望ましい．しかしながら，活性炭と空気との反応から得られる還元ガスの成分は空気送風量によつて変化し，空気送風量を増すとCO_2成分は増大する．空気送風量 40 Nl/min でCO_2は 3%になつたので，これより送風量を増すとCO_2成分が高まり，還元速度が遅くなることおよびガス成分が不安定になることが考えられる．したがつて，最大空気送風量を 40 Nl/min（全還元ガス流量=50·4 Nl/min）とした．

V=40 Nl/min において，焼結鉱の充塡量を 500, 1 000, 1 500 および 2 000 g として得られた還元率曲線を Fig. 3 に示す．これらの結果から，V=40 Nl/min およびM=2 000 g とすれば初期還元ガス濃度は (4) 式からガス利用率は 45%となり，平衡組成に達せず，しかも還元時間 3hr で約 80%の還元率になる還元速度である．したがつて，充塡量Mとガス流量Vとの比M/Vの最大値を 50(g · min/Nl) とする．

3·2 ガス流速依存性

均一粒度の焼結鉱充塡量M(g)と還元ガス流量（空気流量VNl/min）との比M/Vを一定とし，ガス量を増加あるいは減少したときの還元プロセスに及ぼすガス流速の影響を調べた．

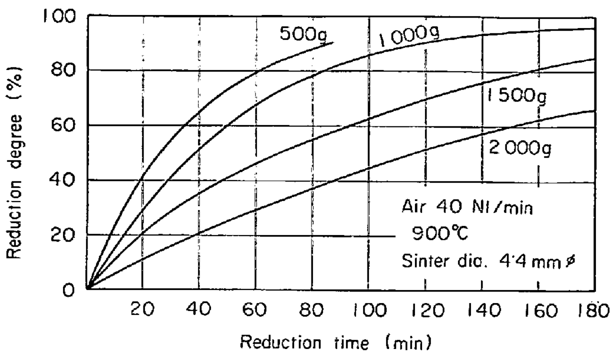


Fig. 3. Effect of packed weight on reduction process.

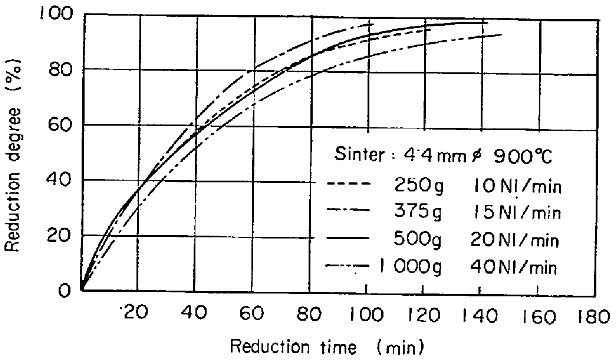


Fig. 4. Dependence of reduction process on gas velocity.

空気送風量 40 Nl/min および焼結鉱の充塡量 1 000 g のとき，M/V=25 となる．M/V の値を一定とし，ガス流量Vを 20, 15 および 10 Nl/min とすれば焼結鉱の充塡量Mはそれぞれ 500, 375 および 250 g となる．これらの条件において得られた還元率曲線を Fig. 4 に示す．空気送風量が 10 および 20 Nl/min での結果はよい一致を示している．しかし，40 Nl/min のそれは予想（流速が早くなると境膜抵抗がそれだけ小さくなり，還元速度は早くなる）とは反対に，Fig. 4 の結果では遅くなつている．これは入口ガス中のCO_2成分を考慮した利用率曲線から理解できる．すなわち，Fig. 5 にその利用率曲線を示すが，(4) 式のガス利用率は還元速度に比例した値であることおよび入口ガス中のCO_2成分（3%）を考慮すれば，利用率曲線は一致していると見ることができる．

したがつて，M/V=25（g · min/Nl）でV=10～40 Nl/min においてガス境膜抵抗はほぼ無視できる結果が得られたので化学反応とガス拡散とを考慮した混合律速過程に基づいて，還元率，ガス利用率および還元速度定数を算出することができる．

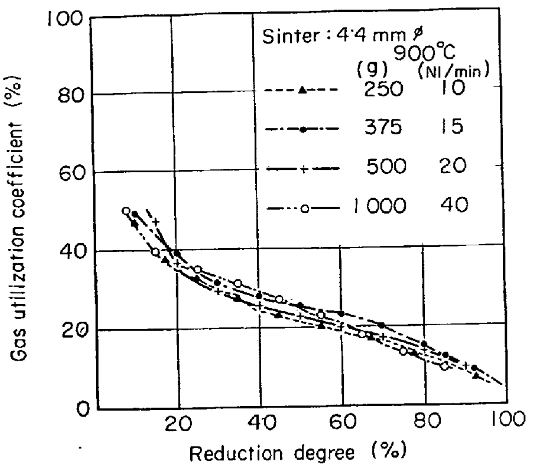


Fig. 5. Dependence of reduction process on gas velocity.

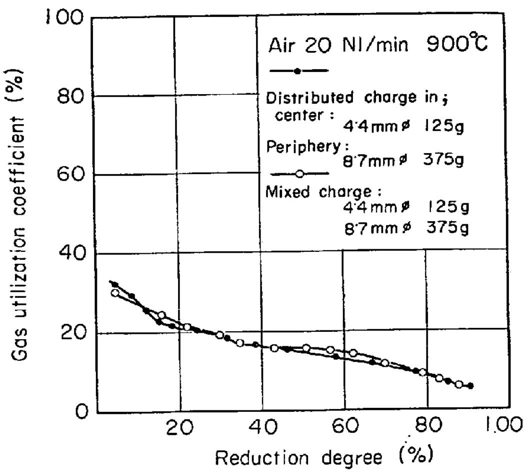


Fig. 6. Comparison between distributed charge and mixed charge.

3·3 粒度依存性

焼結鉱の表面状態は複雑であり，形状も不規則であるので，真の反応界面積あるいは球形近似の粒子径を表わすことは困難である．本実験で使つた焼結鉱の平均粒度は篩い目の相加平均値で代表した．

粒度によつて焼結鉱の還元速度が異なれば，粒度の異なる焼結鉱を装入した層における還元過程ではそれらの影響を考慮しなければならない．

Table 2 には後述する還元反応の理論モデル計算から算出された速度定数を示す．これらから明らかなように粒度が 8.3 mm ϕ では反応速度定数がやや大きくなつている．しかし，7.3 mm ϕ 以下の焼結鉱ではほぼ一致している．したがつて，粒度が大きくなると真の反応界面積が大きくなる傾向があるが，以下の還元実験および還元反応の諸計算では還元速度定数に及ぼす粒度の影響が無視できる粒度の焼結鉱を使つた．

4. 実 験 結 果

4·1 分布装入と混合装入

平均粒度が異なる 2 粒度の焼結鉱を選び，中心帯と周辺帯とに分けて装入（以下分布装入と呼ぶ）して得られた還元過程とあらかじめ大粒子と小粒子の焼結鉱を混合して装入（以下混合装入と呼ぶ）して得られた還元過程の結果を比較する．

Fig. 6 には，4·4 mm ϕ の焼結鉱 125 g を中心帯に，8·7 mm ϕ の焼結鉱 375 g を周辺帯に，分布装入して得られた結果とそれぞれ同量の焼結鉱を混合装入して得られた結果を利用率曲線で示す．図からこれらのガス利用率曲線には差異が認められない．これは粒度が大きいことおよび充塡量が少ないことから，分布装入においてガス流速は均一分布に近くなつたことによると思われる．したがつて，焼結鉱の充塡量を多くかつ粒度を小さくすることによつて層の圧力損失を大きくし，層内の流速分布を顕著に表わすことができると考えられるので，次の実験条件で実験を行なつた．

中心帯および周辺帯の粒度を 3·2 mm ϕ および 7·3 mm ϕ，充塡量をそれぞれ 300 g および 700 g，空気送風量を 20 Nl/ min として得られた結果を利用率曲線で Fig. 7 に，還元率曲線で Fig. 8 に示した．すなわち，Fig. 7 と 8 から分布装入することによつて，層の半径方向でガス流速分布を生じ，その結果粗粒層ではガス流速が増して還元速度が速くなるが，細粒層では流速が遅くなり，このため還元速度の低下が著しく大きく，平均的には混合装入に比較して還元速度が遅れ，それだけガス利用率も低下することが認められる．

4·2 分布装入層における還元反応に及ぼすガス流量の影響

充塡層の半径方向に粒度分布があるとき，ガス流量の

Table 2. Calculated coefficients for reduction process (900°C).

Mean dia. (mm ϕ)	K_w	K_m	K_h	F_w	F_m	F_h	D_w	D_m	D_h
3·2	0·04	0·015	0·006	0·2	2·0	2·0	0·006	0·0012	0·0005
4·4	0·03	0·010	0·008	0·2	2·0	1·2	0·033	0·0011	0·0015
7·3	0·04	0·015	0·008	0·1	1·8	1·1	0·146	0·0030	0·0027
8·7	0·06	0·020	0·010	0·1	2·2	1·3	0·261	0·0040	0·0033

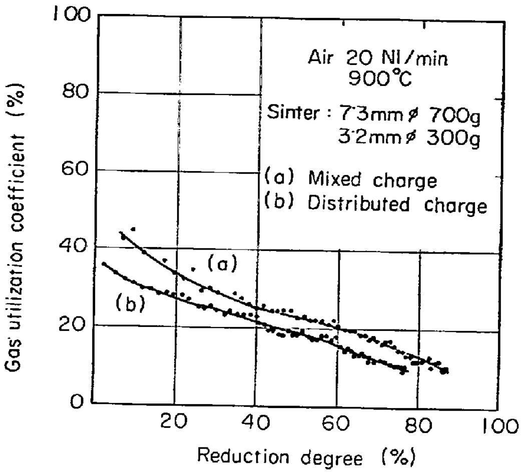


Fig. 7. Comparison between mixed charge and distributed charge.

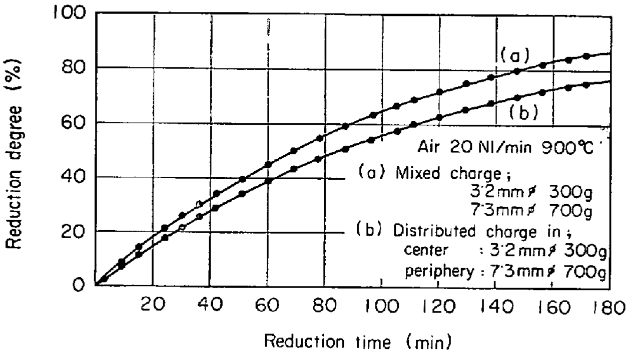


Fig. 8. Comparison between distributed charge and mixed charge.

増大に伴なつて中心帯と周辺帯とのガス流速比は一定値に減少すること，すなわちより均一流速分布になることを実測と計算とから得ている[7].

一方還元過程において，層内の粒度が均一分布であるときのガス流量の影響は M/V の値が一定のときはほぼ無視できることがわかつたので，さらに分布装入層の還元プロセスに及ぼすガス流量の影響を調べた.

実験条件として，中心帯および周辺帯の焼結鉱粒度をそれぞれ 7·3 および 3·2 mm ϕ とし，分布装入した.充塡量はそれぞれの断面積に比例した量であり，その比は 1 : 3 である. 空気送風量 V を 10, 15 および 20 Nl/min とし，充塡量 M をそれぞれ 500, 750 および 1 000 g とした.

Fig. 9 にそれらの結果を還元率曲線で示す. 図から V=20 Nl/min での還元曲線がその他の結果に比べればやや早くなつているが，これは流量の影響を顕著に示している値とは思われない.

半径方向に粒度分布があるときの中心帯と周辺帯のガス流速比は，送風量 10, 15 および 20 Nl/min において 4·2, 3·9, 3·7 と変化することが，これまでの実験結果[7]から算出される. また，これらの流速比において還元反応に及ぼすガス流量の影響はガス利用率で最大 2% 高くなることが後述する還元反応の計算結果から得られた. したがつて，分布装入層における還元反応はその粒度分布によつて著しく影響されるものと考えられる.

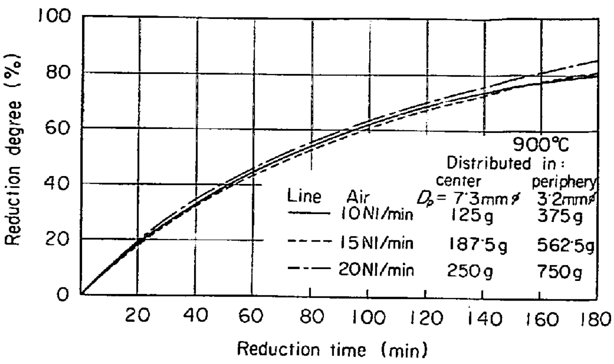


Fig. 9. Effect of gas velocity on reduction of fixed bed with radial distribution of particle size.

5. 還元反応の計算

5·1 均一粒度焼結鉱層の還元速度定数

予備実験において均一粒度の焼結鉱層の還元速度に及ぼすガス流速の影響は，ほぼ無視できる結果が得られたので，以下の還元反応の計算では界面反応および粒内ガス拡散を考慮した混合律速モデルを用いた. また反応界面は，Fe_2O_3-Fe_3O_4, Fe_3O_4-FeO および FeO-Fe の 3 界面であり，それぞれの界面における反応速度定数および拡散定数を算出した[8].

単位時間 (3 min) 当たりの還元反応は，Fe_2O_3, Ee_3O_4 および FeO の順に進行し，ガス利用率は同順に合計され，次の層の入口条件となる. 一定時刻における還元率は焼結鉱層の平均還元率であり，ガス利用率は焼結鉱層の出口ガス利用率である.

還元率 10, 30, 60 および 80% の 4 点において，還元率の計算値と実測値とがそれぞれ一致するように，反応速度定数 K_i (g/cm^2·min) と F_i(−) を求めた. ここで，F_i は反応速度定数と拡散定数との比で示される無次元数であり，$F_i = r_0 K_i / D_i$ で示される.

Table 2 に速度定数の算出結果を示した. これらの計算結果と実測値を，利用率曲線で Fig. 10 に示す.

5·2 不均一粒度焼結鉱層の還元反応

分布装入の焼結鉱層におけるガス流速分布は，中心帯と周辺帯の粒度およびガス流量から算出することができる[7]. すなわち，充塡層の半径方向にガス圧力分布は均

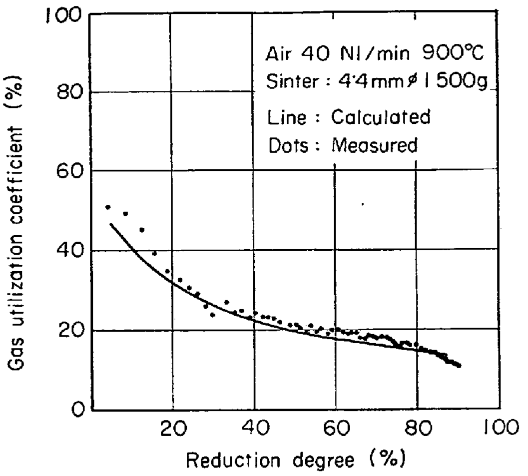


Fig. 10. Comparison between calculated results and measured data.

一であり，中心帯および周辺帯のガス流れはピストン流であるとし，ガス圧力損失式として Ergun の式[9] が適用できるとすれば，次式が導入される.

$$u_1S_1+u_2S_2=u(S_1+S_2) \qquad \cdots\cdots(6)$$

$$\frac{150\mu_f u_1}{D_{p_1}^2}\cdot\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}+\frac{1.75\rho_f u_1^2}{D_{p_1}}\cdot\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}=\frac{150\mu_f u_2}{D_{p_2}^2}\cdot\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}+\frac{1.75\rho_f u_2^2}{D_{p_2}}\cdot\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \qquad \cdots\cdots(7)$$

(6) および (7) 式から，中心帯と周辺帯のガス流速 u_1, u_2 をそれぞれ求めることができる.

したがつて，各帯の還元ガス流量が算出されるので，中心帯と周辺帯をそれぞれ均一粒度の焼結鉱層とみなすことによつて，(5·1) で述べた計算順序に従つて還元反応の計算を行なうことができる. 計算において，層の還元率およびガス利用率はそれぞれ各帯の平均値で表わす. 一方，混合装入の焼結鉱層において，半径方向のガス流速分布は均一であると見なすことができる. また，層の平均粒度は充塡量に比例した相加平均値で表わした. 還元反応の速度定数 (K_i と F_i) は粒度に依存しない値とし，Table 2 の値を用いた.

Fig. 11 に分布装入および混合装入における実験結果を還元率曲線で示す. また，Fig. 12 および Fig. 13 にはそれぞれ計算値と実測値を利用率曲線で示す. 図から明らかなように，混合装入におけるガス利用率は分布装入におけるそれより 5～10%高くなつており，それだけ還元速度が早くなつていることが認められる. また，混合装入および分布装入における実測値と計算値とはそれぞれよく一致している. したがつて，層の半径方向に粒度分布が不均一分布であれば，ガス流速分布が半径方向

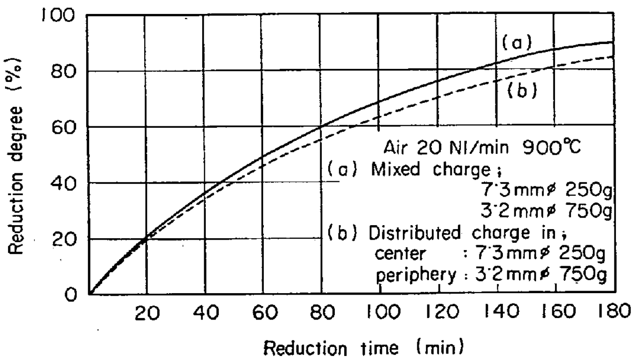


Fig. 11. Comparison between distributed charge and mixed charge.

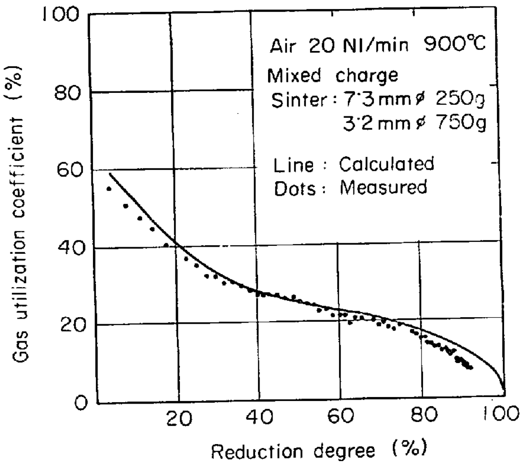


Fig. 12. Comparison between measured results and calculated data.

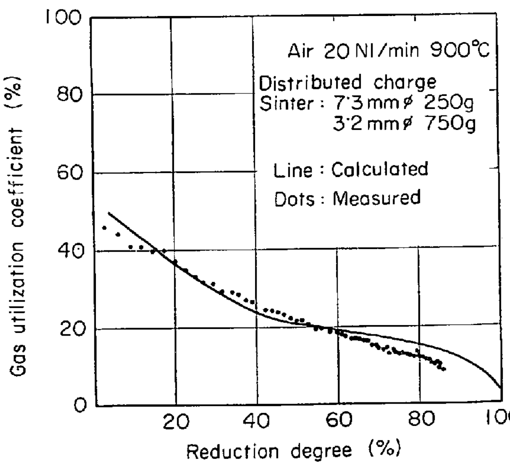


Fig. 13. Comparison between measured results and calculated data.

に不均一分布となり，ガス利用率は均一粒度分布層のそれより低下することを実測値および理論モデル計算から説明することができた.

6. 結　　言

半径方向に粒度分布をもつ焼結鉱層の CO ガス還元実験によつて次の結果を得た.

(1) 焼結鉱の充填量 M(g) とガス流量 V(Nl/min) の比 M/V が一定値 25 のとき, ガス流量が 10～40 (Nl/min) の範囲では還元反応に及ぼすガス境膜抵抗の影響は無視できる.

(2) 混合装入層におけるガス利用率は分布装入層におけるそれより高くなることが実測値から得られた. また, それぞれの層についての還元反応のモデル計算結果と実測値とはよく一致した. ガス利用率の差異は粒度の組合せ, 充填量およびガス流量によつて変化するが, 特に粒度の組合せに依存する.

(3) 分布装入層での還元反応に及ぼすガス流速の影響は 10～20(Nl/min) のガス流量範囲では, 誤差範囲を考え, 無視できる結果が得られた.

記　　号

D_p：焼結鉱の粒径 (cm)
D_i：ガス拡散定数 (g/cm・min)
F_i：無次元数 ($F_i=r_0K_i/D_i$)
K_i：反応速度定数 (g/cm²・min)
n_0：焼結鉱中の結合酸素 (23.0%)
R：還元率 (%)
r_0：焼結鉱の半径 (cm)
S：層の断面積 (cm²)
Tu：還元反応の単位時間 (min)
u：空塔速度 (cm/sec)
Δu：ガス利用率の増加率 (%)
V：ガス流量 (Nl/min)
W_0, W_t：還元開始時および時刻 t における重量 (g)
ε：空隙率 (−)
η：ガス利用率 (%)
μ_f：ガス粘性係数 (g/cm・sec)
ρ_f：ガス密度 (g/cm³)

添　　字

h：ヘマタイトからマグネタイトへの還元
m：マグネタイトからウスタイトへの還元
w：ウスタイトから海綿鉄への還元

文　　献

1) S. P. KINNEY: Tech. Paper No 442, Bureau of Mines, (1929)
2) L. A. BYALYI and A. P. KOTOV: Stal in Eng., (1966), p. 956
3) 東大生研: 試験高炉第 23 次報告書, (1972)
4) 住金中央技研: 学振 54 委, 1060(1967)
5) 館: 鉄鋼協会共同研究会資料, (1972)
6) Y. DOI and K. KASAI: J. Metals, (1959), p. 755～759
7) 天辰, 館: 鉄と鋼, 59(1973), p. 46～54
8) 相馬: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1431～1437
9) S. ERGUN: Chem. Eng. Progress, 48(1952), p. 89～94