

論文

UDC 669.046.464 : 541.127.1 : 669.162.12

鉄鉱石の向流還元における無次元数について*

相 馬 胤 和**

Dimensionless Groups on a Countercurrent Reduction of Iron Ore

Tanekazu Sōma

Synopsis:

The reduction of iron ore particles is a gas-solid reaction and therefore the unreacted core model is often applied. Material balances on a unit surface area are calculated in both gas and solid phases. The residence time of ore is normalized by a theoretical reducing time, and it is named O_t . The contact time of reducing gas is also normalized by a theoretical contact time, and it is named G_c . These two dimensionless groups O_t and G_c are very advantageous to understand the phenomena in countercurrent reductions.

Utilization coefficient diagrams are calculated by these two dimensionless parameters. These diagrams are shown by three variables, these are the reduction temperature, ore sort, and reducing gas species. Other conditions, such as the gas flow rate, reducing gas fraction, ore size, ore weight on the bed, descending speed of ore, reaction rate constant, and so on are included in the two parameters. By calculating G_c and O_t from some conditions in the countercurrent reduction, the utilization coefficient and final reduction degree are decided from one of these diagrams.

1. 緒 言

世界的なエネルギー問題ともからんで、新製鉄法に関する研究が盛んになりつつある。Purofer 法や Midrex 法などのシャフト炉によつて鉄鉱石を直接還元して電弧炉に装入する方法がドイツやアメリカなどの先進国においてすら実施され始めた¹⁾²⁾。高能率で巨大な生産力をほこる高炉-転炉法に優る新製鉄法はまだ確立していないが、地方的な経済条件も加味すれば、高炉-転炉法と共存しうる情勢が熟しつつある。これらの新製鉄法はいまのところ直接還元-電弧炉法が最も現実的な方法と考えられている³⁾。

鉄鉱石の還元では Purofer 法、Midrex 法などのシャフト炉法、HyL 法などのレトルト法、Kurup 海綿鉄法 SL/RN 法などの回転炉法、HIB 法、FIOR 法などの流動層法などが、有望とされているが、これらのうち大部分は鉄鉱石の還元ガスによる向流還元としてとらえることができる⁴⁾⁵⁾。

これら諸方法において、還元炉の炉内容積有効利用率、鉄鉱石の最終還元率および還元ガスの利用率が経済的な比較をする場合の重要な因子となる⁶⁾。

著者はこれまで移動層⁷⁾や回転流動層⁸⁾⁹⁾の向流還元を種々の条件で行ない、また未反応核モデルによる還元速度の計算¹⁰⁾を行なつてきたが、向流還元においては鉱石の滞在時間とガスの接触時間が最終還元率とガス利用率に重要な役割を果たすことを報告した。

鉱石の還元が行なわれるのは鉱石の表面を通してのことであるので、鉱石層の総表面積に着目して、鉱石の滞在時間とガスの接触時間を無次元化して計算し、これら二つの無次元数をパラメーターとしてガス利用率と最終還元率の線図を作ると、広い範囲での鉱石の向流還元の評価に便利であり、また向流還元と鉱石の混合状態での還元（たとえば一段流動層）との比較も可能である。

2. 反 応 速 度 式

単位層の還元速度式としては前報¹⁰⁾のように $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の三界面モデルを使用し、それぞれの段階について、サフィクスを h , m , w として表現した。反応速度式は各還元段階について化学反応と粒子内拡散の混合律速の式¹¹⁾を使用し、 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 段階では

* 昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 6 月 25 日受付 (Received June 25, 1974)

** 東京大学工学部 工博 (The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

$$\frac{dR_w}{dt} = \frac{3k_w(C_w^{eq} - C_w)}{r_o\rho_o[(1-R_w/R_w^o)^{-2/3} + (r_o k_w/D_w)\{(1-R_w/R_w^o)^{-1/3} - 1\}]} \quad (1)$$

$$\frac{dC_w}{dW} = \frac{1400X_o}{Q} \cdot \frac{dR_w}{dt} \quad (2)$$

を使用し、三界面が独立に進行するという並列モデルで計算を行ない、SPITZER ら¹²⁾の式の複雑さをさけ、実測の還元率曲線から諸定数の決定を容易にした。

(1), (2) 式より

$$\Delta R_w = \frac{3k_w(C_w^{eq} - C_w)}{r_o\rho_o[(1-R_w/R_w^o)^{-2/3} + (r_o k_w/D_w)\{(1-R_w/R_w^o)^{-1/2} - 1\}]} \cdot \Delta t \quad (3)$$

$$\Delta C_w = 1400X_o \Delta W \Delta R_w / (Q \cdot \Delta t) \quad (4)$$

となる。ここで ΔW は計算単位層の重量、 Δt は計算単位時間、 ΔR は計算単位層の計算単位時間における還元分率の増加、 ΔC はその単位層前後における生成 H_2O ガス分率の増加を表わしている。還元計算では還元ガスのポテンシャルとして H_2 ガス濃度をとることが多いがここでは以後の計算においてガス利用率が高くなることを考え、発生した H_2O ガスと平衡 H_2O ガスの差を還元ポテンシャルとして $(C_w^{eq} - C_w)$ の形で使用している。

計算時間を短縮するために単位層の重量 ΔW および計算単位時間 Δt を大きくとると、(3), (4)式で計算される ΔR_w , ΔC_w が大きくなり、 ΔC_w を加算した C_w が C_w^{eq} をこえたり、 ΔR_w を加算した R_w が R_w^o を越えたりすることがおこり、(1)式を $0 \sim \Delta t$ の時間でまた(2)式を $0 \sim \Delta W$ の鉱石重量で積分した真の値より大きくなることがしばしば起こる。そのため補正計算を行なう必要があるが、ガス濃度に関しては(1)式の反応速度は、 H_2O 濃度の平衡値よりのズレ $(C_w^{eq} - C_w)$ の一次に比例することからこれを(2)式に代入し整理すると

$$\frac{dC_w}{dW} = K'(C_w^{eq} - C_w) \quad (5)$$

これより

$$\Delta C = K'(C_w^{eq} - C_w) \Delta W \quad (6)$$

(5)式を $0 \sim \Delta W$ の範囲で層厚方向に積分を行なうと、

$$\int_{C_w}^{C_w + \Delta C} \frac{dC_w}{C_w^{eq} - C_w} = \int_0^{\Delta W} K' dW \quad (7)$$

$$\left[-\ln(C_w^{eq} - C_w) \right]_{C_w}^{C_w + \Delta C} = K' \Delta W \quad (8)$$

$$\exp(-K' \Delta W) = 1 - \frac{\Delta C}{C_w^{eq} - C_w} \quad (9)$$

$$\Delta C' = (C_w^{eq} - C_w)[1 - \exp(-K' \Delta W)] \quad (10)$$

(6)式に代入すると

$$\Delta C' = (C_w^{eq} - C_w)[1 - \exp\{-\Delta C/(C_w^{eq} - C_w)\}] \quad (11)$$

(4)式により $\Delta C'_w$ より $\Delta R'_w$ を計算する。

つぎに還元率に関しては、反応が化学反応が主で、粒子内拡散が少しいてくる程度の混合律速を取扱っているため、化学反応律速においては反応界面進行速度が一定¹³⁾という性質を使つて補正計算を行なつた。すなわち

$$f_w = 1 - r_w/r_o \quad (12)$$

$$R_w = 1 - (1 - f_w)^3 \quad (13)$$

$$\frac{df_w}{dt} = \text{const} \quad (14)$$

(3)式で計算した ΔR_w より

$$\Delta f_w = \frac{\Delta W}{\Delta r_o \rho_o} \times \frac{\Delta R_w}{R_w^o} \quad (15)$$

もし $\Delta f_w \geq (1 - f_w)$ ならば

$$\Delta R''_w = 1 - R_w \quad (16)$$

$\Delta f_w < (1 - f_w)$ ならば

$$\begin{aligned} \Delta R''_w &= (1 - f_w)^3 - (1 - f_w - \Delta f_w)^3 \\ &= (1 - R_w) - \{(1 - R_w)^{1/3} - \Delta f_w\}^3 \end{aligned} \quad (17)$$

(4)式により $\Delta R''_w$ より $\Delta C''_w$ を計算する。以上 $\Delta R'_w$ と $\Delta R''_w$ の二つの補正值が計算される。 H_2O ガス分率が平衡に近づくため還元速度が押えられるときは $\Delta R'_w$ が小さくなり、鉱石の還元分率が1に近づくため還元速度が押えられるときは $\Delta R''_w$ が小さくなるので、その両者のうち小さい方をとれば両方の制限条件が満足され細分計算をした結果とよく一致する。したがって $\Delta C'_w$ と $\Delta C''_w$ のうち対応する値を補正值とした。

以後の計算においてこの補正計算を使つて計算すると層数を少なくして計算時間を著しく短縮することができた。すなわち向流還元においては、層を n 分割してその単位層厚を鉱石が降下する時間を単位時間にして計算すると、計算回数は n^2 に比例する。普通8分割で計算を行なつたが、その結果は32分割で計算したものと比較して、還元率、ガス利用率ともに0.5%以内で一致しているのでグラフを作る上からは支障はなかつた。またそのさい計算時間は1/16ですんだ。

3. 反応速度定数の決定

前報¹⁰⁾ではガス利用率曲線より反応速度定数を計算したが、ガス利用率曲線は一般には計算されてないので、今回は還元率曲線より上記モデルにより反応速度定数と粒子内ガス拡散係数を計算した。

固定層還元の本一の還元率曲線より計算すべき定数の数は三界面モデルなので、反応速度定数 k_w , k_m , k_h の

3個と粒子内ガス拡散係数 D_w , D_m , D_h の3個の計6個である。しかし $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の前段2段階は1本の還元率曲線より別々に計算することは困難なので、試行錯誤の結果つぎのように仮定して計算を行なった。

すなわちヘマタイト鉱の還元では $k_m = k_h$ とした。すなわち(3)式からもわかるように、たとえば 900°C における H_2 還元において還元初期では $R=0$, $C=0$ であるから還元ポテンシャルの比 $C_h^a : C_m^a = 1.0 : 0.84$ であり、これにより還元される酸素濃度の比 $R_h^o : R_m^o = 0.11 : 0.19$ である。したがって反応界面の進行速度の比は還元ポテンシャルに比例し、酸素濃度に逆比例するので $v_h : v_m = 1.0/0.11 : 0.84/0.19$ で約2となる。しかしこれは H_2O 濃度、温度、還元の進行などでその値は変わってくるが $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の界面が $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の界面を超越することはない。焼結鉱やマグネタイトの場合も、 $k_m = k_h$ とすると、 R_h は焼結鉱やマグネタイトではヘマタイトに比し小さくなるので v_h は非常に早くなり、ガス利用率曲線は還元初期に非常に高い値がでていずれにしても実際の還元実験よりは考え難い。そこで v_h/v_m の比がヘマタイトの場合と同じにするという仮定を行ない、次式のように鉱石分析値の T. Fe と FeO の値から計算した。

$$k_h = k_m \cdot \frac{(T. \text{Fe}\%) - 2.332 \times (\text{FeO}\%)}{(T. \text{Fe}\%)} \quad \dots (18)$$

また粒子内拡散係数については、 $D_h = D_m$ として計算した。これは多少問題はあるが、 D_h , D_m の測定値がないこと、および本論文では化学反応速度律速の近傍で主に計算しているので、あまりその影響はないと思う。

そこで独立した因子として、 k_m , k_w , D_m , D_w の4定数を一本の還元率曲線から決定すればよい。計算はまず k_m , k_w , D_m , D_w を仮定し、三界面モデルで計算し各還元時間における還元率が実測値と $\pm 1\%$ 以内になるように各定数を変えて計算を繰り返した。すなわち実測の還元率曲線から還元率が 10, 30, 60, 80% になる時間を測定し、10%の値で k_m を、30%の値で D_m , 60%の値で k_w , 80%の値で D_w を変化させた。しかし必ずしも一回では収束しないので、初期値を変えて計算する必要も起こる。

1例として嶋村ら¹⁴⁾の行なった12mmφのカイザーペレットの $\text{N}_2 + 40\% \text{CO}$ の還元曲線(59Nl/mm, 970°C)の場合を還元曲線より読み取り諸係数を計算した結果を Table 1 に示す。ガス利用率曲線より計算する場合と異なり、とくに還元開始から還元率 10% までの時間は、4.5 minであるのに、グラフから読み取るには ± 0.5 min

Table 1. Calculation of chemical reaction rate constant from the data of SIMAMURA et. al.¹⁴⁾

a) Comparison of reduction degree

Reduction time (min)	4.5	16	44	68
Reduction degree (%)				
Measured	10.0	30.0	60.0	80.0
Calculated	10.1	30.8	60.4	75.0

b) Calculated constant

k_w	$= 0.066$	g/cm ² min	$= 1.94$ cm/sec
$k_m = k_h$	$= 0.0158$	"	$= 0.46$ "
D_w	$= 1.6$	cm ² /sec	$F_w = 0.7$
$D_m = D_h$	$= 0.4$	"	$F_m = F_h = 0.7$

の誤差があり相対的には 10% の誤差となる。また計算上からは、3界面の反応が併進するため計算上誤差が拡大されるので、1例として Table 1 の 4.5 min を 4 min から 5 min まで変化させると、 $k_m = k_h$ の値は 0.01 より 0.02 まで変化し、 k_w の値にも多少の影響を与える。また還元率 80% での還元時間までに還元される計算還元率は 75% と 5% も低くなっているが、これは D_w の初期値として $\text{CO}-\text{CO}_2$ 系の 970°C の拡散係数 $2 \text{ cm}^2/\text{sec}$ と気孔率 60% としても $1.2 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以上にはならぬはずであるが、初期値としてでは少し大きめに $1.6 \text{ cm}^2/\text{sec}$ から計算し、同一時間における実測還元率が計算還元率より小さい場合にはこの値を小さくしながら計算を繰り返えし、還元率の差が 1% 以内になるまで計算した。したがって還元率の実測値が計算値より高い場合は拡散係数は $1.6 \text{ cm}^2/\text{sec}$ のままになり、これは亀裂の発生などモデルの範囲外の原因にもかかわることで将来とも検討してゆく必要があろう。

4. 向流還元における無次元数

鉄鉱石の還元は、反応速度があまり大きくないので、McKewan¹³⁾は化学反応速度律速として反応速度式を提案した。それ以後種々の反応速度式が提案されているが高橋ら¹⁵⁾の計算した結果をみても 900°C 還元では化学反応抵抗が全体の 60% 以上を占めている。とくに鉱石サイズが小さくなるとさらに高率となる。

この化学反応律速は鉱石の反応界面当りの反応速度が一定ということで規定される。それによつて発生する反応生成ガス (H_2O または CO_2) は鉱石の反応界面積とガス側の駆動力としての化学平衡よりのズレにより律せられる。向流還元では定常状態で鉱石より奪われる酸素

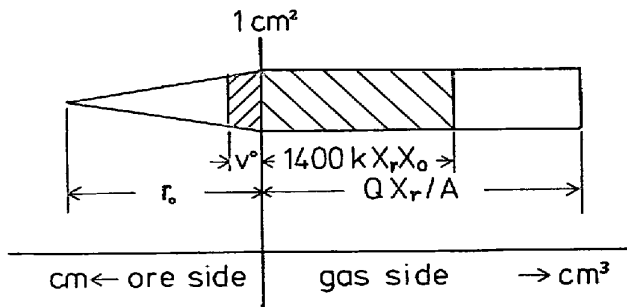


Fig. 1. Material balance of both ore and gas sides on a unit surface area.

量と、ガスが奪う酸素量の間にはマスバランスが存在する。そこで鉱石側では鉱石の滞在時間が関係し、ガス側ではガスの接触時間が関係する。

反応界面積は鉱石表面積と還元率で規定されるので、便宜上表面積で代表させると、Fig. 1 は前報⁹⁾のように鉱石の単位表面積当りの鉱石側とガス側の関係を示したものである。

鉱石側の無次元数としてはつぎのような量をとる。まず反応速度定数 k が決まると、鉱石の比重 ρ_o と還元ガス分率 X_r より

$$v^o = k X_r / \rho_o \text{ [cm/min]} \quad (19)$$

(19) 式により反応界面進行速度 v^o が決まる。これと粒子半径 r_o との比 r_o/v^o はガス側の条件のよいときの鉱石の完全還元時間を示す。この値で鉱石の滞在時間を無次元化すると、無次元化滞在時間 $O t$ は

$$O t = \frac{t^o}{r_o/v^o} = \frac{v^o t^o}{r_o} = \frac{k X_r t^o}{r_o \rho_o} \text{ [-]} \quad (20)$$

となる。

つぎにガス側の無次元数としてはつぎのような量をとる。まず鉱石の単位表面積で還元初期に発生する反応生成ガス量は

$$\frac{22400}{16} k X_r X_o = 1400 k X_r X_o \text{ [cm}^3/\text{cm}^2] \quad (21)$$

となる。またガス流量 Q を鉱石総表面積 A で割った値 Q/A はガス流量の単位表面積当りの分配量を示す。ここで A は一般的には実測値が無いので、そのサイズにおける球体で代表させると

$$A = \frac{3W}{r_o \rho_o} \text{ [cm}^2] \quad (22)$$

となる。

単位表面積当りのガス流量 Q/A のうち反応にあずかるのは、それに還元ガス分率をかけた $Q X_r/A$ である。これを(21)式の反応生成ガス量で無次元化すると無次元化ガス流量となるが、その逆数は無次元化ガス接触時間を示す。そこでこれを G_c とすると

$$G_c = \frac{1400 k X_r X_o}{Q X_r/A} = \frac{1400 k X_o A}{Q} \text{ [-]} \quad (23)$$

還元ガスの全圧 P を考慮すると、 P があまり大きくならない範囲において

$$G_c = 1400 k X_o P A / Q \text{ [-]} \quad (24)$$

となる。これは(21)式の反応生成ガス量は圧力の一次に比例するとされ¹⁶⁾、 $Q X_o/A$ は圧力に関係しないので、圧力上昇に比例して G_c は大となる。ただしこの場合、 k は 1 気圧における反応速度定数 [g/cm²·min·atm] となる。

G_c と $O t$ との比は

$$\begin{aligned} \frac{G_c}{O t} &= \frac{1400 k \cdot 3 W X_o r_o \rho_o}{r_o \rho_o Q t^o k X_r} \\ &= \frac{3 (W X_o / t^o)}{(Q X_r / 1400)} = 3 B_o \text{ [-]} \quad (25) \end{aligned}$$

のように単位時間に降下する鉱石中の酸素量 $W X_o/t$ とガス利用率 $U_r=1$ のとき単位時間に還元しうる酸素量 $Q X_r/1400$ の比の 3 倍となる。この酸素比を B_o とすると、これも無次元であり、 k の値に関係せず、向流還元条件が決まれば決まる値となる。

これらの無次元数 $O t$ と G_c を使用すると、向流還元における種々の条件（鉱石サイズ、反応速度定数、鉱石降下速度、鉱石滞在量、空隙率、混合物の存在、ガス流量、還元ガス分率、全圧など）がこの二数に持込まれるので、鉱石組成と還元温度と還元ガス種に対する最終還元率とガス利用率のグラフを $O t$ 、 G_c をパラメーターとして作図すれば、種々の条件における最終還元率とガス利用率を予測することができる。

鉄鉱石の還元では最終段のウスタイトの還元が主体となるので、 k の代表値として k_w をとるが、その際 k_m 、 k_h をどうするかの問題が起こる。Table 2 に 900°C 附近で行なつた種々の還元実験から前述の方法で計算した k_m と k_w を表示した。この表より k_m/k_w の比は 0.5 ~ 0.2 の間に分布しており、一般的に還元性のよいものは 0.5 位で、比較的緻密なものは 0.25 位のものが多い。未知の向流還元の結果を予知するためには k_m は少な目に見積つたほうが安全なので k_m/k_w は 0.25 と仮定した。 k_h は前節に述べた(18)式により計算した。

つぎに化学反応速度に対する粒内ガス拡散の寄与率は F_w 、 F_m で評価できるが、今までの経験から H_2 による還元ではマグネタイトを除いては粒径 10 mm 以下では化学反応律速としてもよい。すなわち $F_w=F_m=0$ で計算できる。CO による還元では粒径 10 mm 以下で $F_w=0$ 、 $F_m=2$ 内外である。 $F=2$ ではその段階の還元時間が化学反応律速のときより 20~30% 長くなる程度であ

Table 2. Reaction rate constants calculated by the 3-interface model.

Ore	Radius cm	Gas flow rate Nl/min	Temperature °C	Reaction rate constant		
				k_w g/cm ² min	k_m g/cm ² min	k_m/k_w
Sishen	0.075	H ₂ 1	800	0.02	0.0081	0.41
"	"	" 4	"	0.063	0.033	0.52
Kiruna	0.15	" 1	900	0.034	0.0075	0.22
"	0.019	" 1	"	0.0032	0.0014	0.42
Iron sand	0.038	" 1	"	0.0014	0.00072	0.53
Sinter	0.58	" 1	"	0.045	0.022	0.49
Pellet	a. 0.63	" 1	"	0.076	0.02	0.26
	b. 0.59	" 1	"	0.057	0.014	0.25
	k. 0.52	" 1	"	0.084	0.035	0.42
Ipoh	0.71	CO 1	"	0.04	0.016	0.40
Nevada	0.76	" 1	"	0.0.1	0.0035	0.21
Sinter	0.35	" 1	"	0.04	0.015	0.39
Pellet ⁷⁾	k. 0.6	CO+N ₂ 17	"	0.051	0.010	0.20
	a. 0.6	" 59	"	0.045	0.011	0.24

る。そこで以下の計算では $F_w, F_m=0$ すなわち化学反応律速で計算したが、 F_w, F_m を固定して計算することも同様に容易である。

5. 計算結果

Fig. 2 はヘマタイトの 900°C における H₂ による向流還元の線図である。縦軸はガス利用率、横軸は最終還元率を示す。図中右上方の鎖線は向流還元の際の平衡ガス利用率を示す。その計算方法は前報⁹⁾ のとおりである。

ここで G_c 一定の曲線は図のように比較的水平に近い曲線群となり、 $R_f=1$ の線にななめにぶつかる曲線群であり最終的には右下の点 ($R_f=1, U_f=0$) を通る。しか

し、 $R_f=1$ まで未反応核モデルが適用できることはまれであり、多少とも還元末期の還元の遅滞現象があらわれその際には $R_f=1$ 附近においてもつと曲率の高い曲線になる可能性がある。また縦軸 ($R_f=0$) との交点は鉄鉱石層の還元率 0 におけるガス利用率であり、実際的に移動層において未還元の鉱石をつめてガスを流し始めたときに示すガス利用率を示すことになる。また $G_c=32$ はほぼ平衡値と一致する。したがって G_c が 32 以上の計算は行なわなかった。

Ot 一定の曲線は点線で示したが左上の点 ($R_f=0, U_f=1$) を通る曲線群をなし、横軸との交点はガスを十分流したとき (発生した酸化生成ガスが非常に少なく還元ガスの駆動力を低下させない場合) に到達する還元率を示している。 Ot を計算するとき、 k_w で計算したが、(1) 式では 1 より小さな濃度項が掛けられることにより $Ot=1$ では $R_f=0.9$ であり、 $R_f=1$ するには $Ot>2$ の必要がある。また $Ot=4$ 以上ではほぼ平衡値と一致する。 Ot が低い方では k_m, k_h がきくので、0.5 以下では最終還元率 R_f は Ot よりも大きな値を示す。

1 例として $R_f=0.95, U_f=0.40$ を目標とすると $Ot=2.4, G_c=3$ ($Bo=0.42$) の必要がある (図中 X 点)。

Fig. 3 は 700°C のときの向流還元の線図を示す。平衡曲線は 2 段の曲線となり、900°C の場合に比べかなり低くなるが、平衡曲線と縦横軸とに囲まれた平面内における Ot, G_c 一定の曲線の相対的位置は 900°C のときと類似の傾向を示し、 $G_c=32$ ではやはり平衡曲線と一致している。700°C で $R_f=0.95, U_f=0.40$ を目標にすると $Ot=6.4, G_c=8$ ($Bo=0.42$) の必要がある。また、 $R_f=0.95$ で G_c を 900°C のときと同じ 3 にとると、 $Ot=3, U_f=0.32$ ($Bo=0.33$) となりガス利用率は

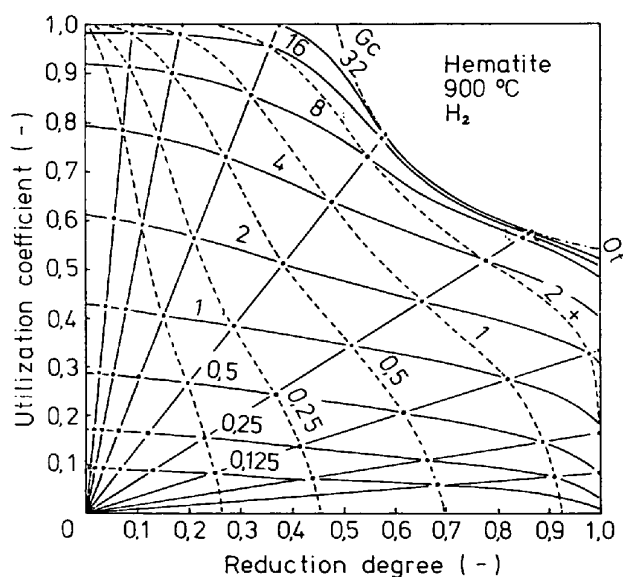


Fig. 2. Generalized utilization diagram for countercurrent reduction of Hematite (at 900°C, H₂).

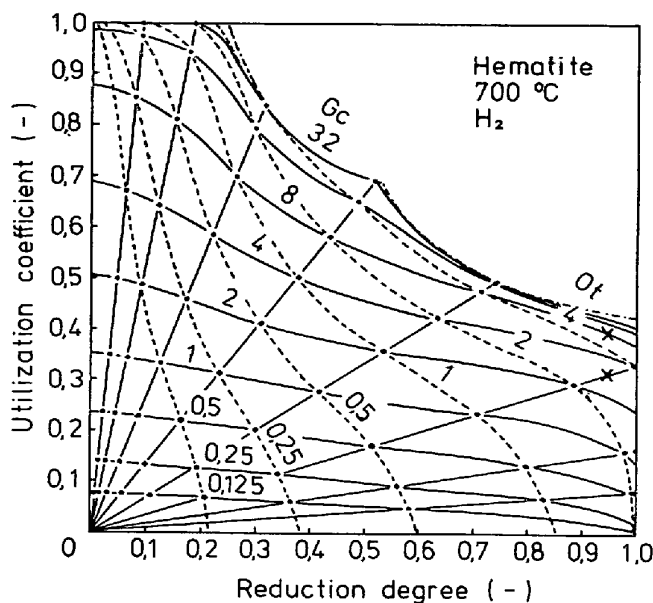


Fig. 3. Generalized utilization diagram for countercurrent reduction of Hematite (at 700°C, H₂).

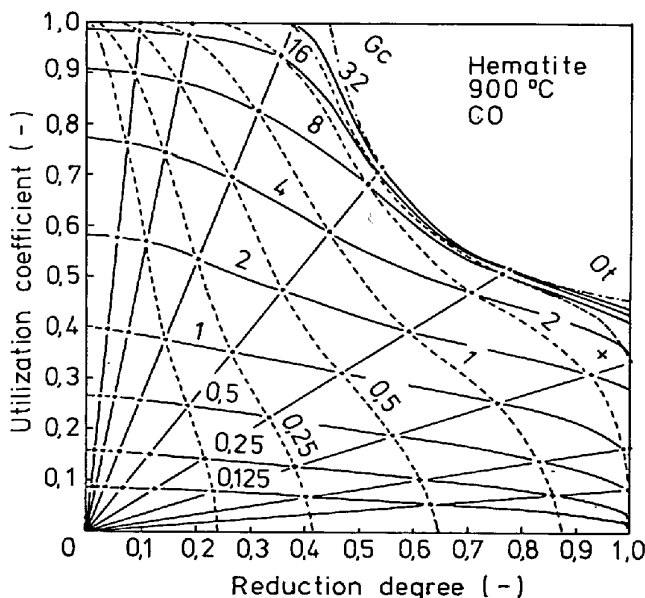


Fig. 4. Generalized utilization diagram for countercurrent reduction of Hematite (at 900°C, CO).

ほぼ平衡値に比例して不利となる。この場合 $G_c=3$ が同じでも、900°C と 700°C では k_w の値が違うので、活性化エネルギーを 15 kcal/mol とすると、900°C の k_w は 700°C のその 4 倍となり、したがってガスの接触時間は 700°C では 900°C の 4 倍必要となる。Ot に関しても同様に 2.4 が 3 となるが、鉱石の滞在時間（したがって必要炉内容積）は 700°C では 900°C の 5 倍必要となる。

Fig. 4 は 900°C においてヘマタイトの CO による向流還元の線図を示す。平衡曲線は同温度の H₂ 還元よりやや低くなっている。 $R_t=0.95$, $U_t=0.35$ とすると $O_t=2.7$, $G_c=3$ ($B_0=0.37$) なる。Table 1 は固定層還元のデータであるがこれと同じ条件で流量 59 l/min の向流還元をした場合を考えると、データとして

$$k_w=0.066 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$$

$$r_o=0.6 \text{ cm}$$

$$X_o=0.28$$

$$X_r=0.4$$

$$\rho_o=3.47 \text{ g/cm}^3$$

$$Q=59\,000 \text{ cc/min}$$

であるから、これより計算すると、(22) 式より

$$A=3W/r_o\rho_o=3W/0.6 \times 3.47=1.44W$$

(23) 式より

$$G_c=3=\frac{1\,400k_wAX_o}{Q}$$

$$=\frac{1\,400 \times 0.066 \times 1.44W \times 0.28}{59\,000}=0.00631W$$

$$W=3/0.00631=4\,750 \text{ g}$$

(20) 式より

$$O_t=2.7=\frac{v_w t^o}{r_o}=\frac{k_w X_r t^o}{r_o \rho_o}$$

$$=\frac{0.066 \times 0.4}{0.6 \times 3.47} t^o=0.0127 t^o$$

$$t^o=2.7/0.0127=213 \text{ min}$$

この場合の炉内容積有効利用効率を計算すると、空隙率を 50% とし、鉱石 4 750 g の占める容積は

$$V=W/\rho_o(1-\varepsilon)=4\,750/3.47(1-0.5)=2\,737 \text{ cc}$$

炉内容積有効利用効率 η は

$$\eta=\frac{W \times 1\,440}{t^o \times V}=\frac{4\,750 \times 1\,440}{213 \times 2\,737}=11.7 \text{ g/cm}^3 \text{ day}$$

この単位は $t/m^3 \text{ day}$ に置換えてもよい。ここで W/V は充填方法によりほぼ一定になるので、 t^o が r_o に比例することから r_o が小さくなると η は r_o に反比例して増大する。ここに粉鉱の還元のメリットがでてくる。このことは前報⁹⁾における高い炉内容積有効利用効率を裏づける。

Fig. 5 は 900°C マグネタイトの H₂ による向流還元の線図を示す。マグネタイトは一般に緻密で、化学反応律速となることは珍らしいので、このまま適用できる場合は少ないが、鉱石組成が違ったときの一例として示した。

Fig. 6 はヘマタイトの H₂ による非等温向流還元で、1 000°C から 800°C までの直線温度勾配がある場合で

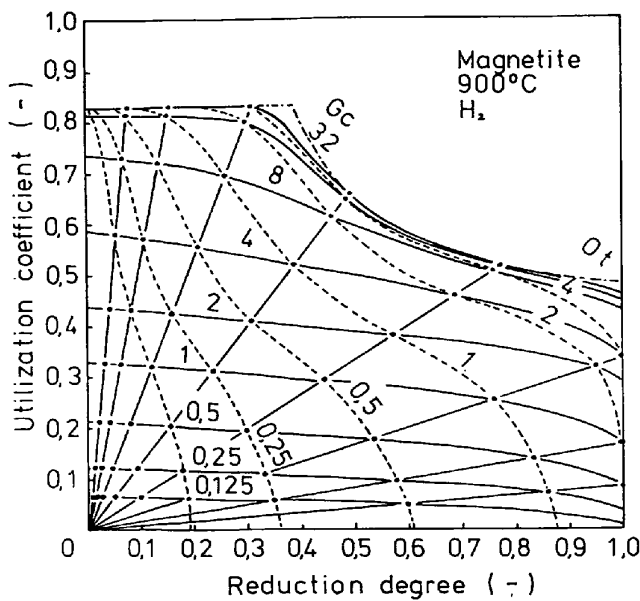


Fig. 5. Generalized utilization diagram for countercurrent reduction of Magnetite (at 900°C, H_2).

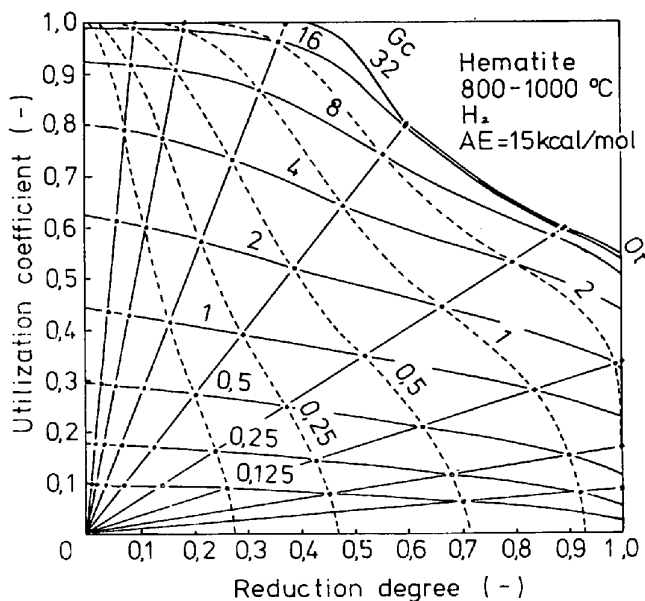


Fig. 6. Generalized utilization diagram for countercurrent reduction of non-isothermal ore bed, of which temperature varies from 900 to 700°C in a straight gradient.

k_w , k_m , k_h の活性化エネルギーが 15kcal/mol として計算し, G_c , Ol は平均温度 900°C の値で計算した場合の線図で, 温度 900°C における Fig. 2 に比し右上方でわずか 2~3% よいが, 全体的にはほぼ同じ線図となっている. そこで非等温でも 200°C 以内の温度範囲で活性化エネルギーが 15kcal/mol 以下の場合は平均温度における線図を使つてもあまり誤差がないといえる.

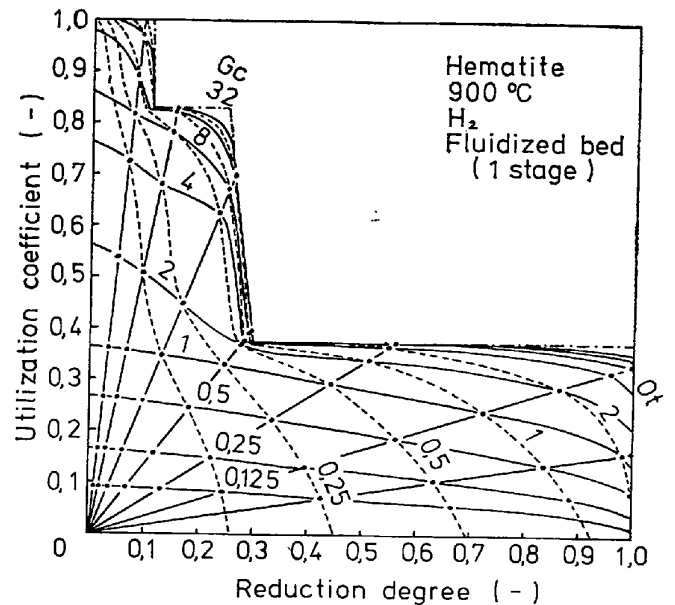


Fig. 7. Generalized utilization diagram for fluidized ore bed (1 stage).

以上すべて向流還元として計算したが, つぎに流動層を想定し, ヘマタイトの 900°C における H_2 還元にて, 鉱石が完全混合するとして, 平均還元率で計算したのが Fig. 7 である. この場合平衡曲線は化学量論的な平衡階段¹⁷⁾となり, 向流還元比べガス利用率は非常に不利となる. 二段流動層にするとガス利用率は急激に上昇し, 三段流動層では向流還元でのガス利用率よりわずかに低いがほぼ同程度となる.

6. 結 言

向流還元における無次元数として, 鉱石の無次元化滞在時間 Ol とガスの無次元化接触時間 G_c を導出した. この二つの無次元数は向流還元における鉱石とガスとの酸素バランスを示す Bo との間に簡単な関係式を持つている. またこれら二つの無次元数をパラメーターとして向流還元計算を行ない, ガス利用率と最終還元率を両軸とする線図を作成したが, これは鉱石サイズ, 反応速度定数, 鉱石降下速度, 鉱石滞在量, 空隙率, 混合物の存在, ガス流量, ガス中の還元ガス濃度などの異なる向流還元を比較するのに便利に使用できる. また粉鉱を使用した際の高い炉内容積有効利用率を裏付けることもできるし, 流動層における評価にも使用しうる.

記 号

- A : 層内鉱石粒子の総表面積 (球として計算) (cm^2)
- Bo : 向流還元における鉱石とガスの酸素流量比 (-)
- C^{eq} : 平衡 H_2O 分率* (-)
- C : 生成 H_2O 分率* (-)

D : 拡散係数 (g/cm min)
 $\mathfrak{D}$: 拡散係数 (cm^2/sec)
 F : 化学反応に対する粒子内ガス拡散の寄与率 (—)
 f : 無次元化球殻厚さ (—)
 G_C : 無次元化ガス接触時間 (—)
 k : 固体側化学反応速度定数 ($\text{g/cm}^2 \text{min}$)
 K' : 比例定数
 K'' : 比例定数
 n : 層の分割数
 P : ガス圧力 (atm)
 Q : ガス流量 ($\text{N cm}^3/\text{min}$)
 r_0 : 粒子半径 (cm)
 r : 反応界面半径 (cm)
 R : 還元率 (—)
 R^0 : 各反応段階にて還元さるべき還元率 (—)
 R_f : 向流還元における最終還元率 (—)
 t : 還元時間 (min)
 t^0 : 向流還元における鉱石の滞在時間 (min)
 U_f : 向流還元におけるガス利用率 $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O})^*$
 (—)
 v : 反応界面進行速度 (cm/min)
 v^0 : 最大反応界面進行速度 (cm/min)
 V : 層容積 (cm^3)
 W : 層内鉱石重量 (g)
 X_r : ガス中 H_2 分率* (—)
 X_0 : 鉱石中還元さるべき酸素の分率 (—)
 ρ_0 : 鉱石の比重 (g/cm^3)
 ϵ : 空隙率 (—)
 η : 炉内容積有効利用率 ($\text{t/m}^3\text{day}$ または $\text{g/cm}^3\text{day}$)
 * CO 還元では H_2 を CO に, H_2O を CO_2 に置き換える.

サフィクス

h : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元段階におけるもの
 m : $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の還元段階におけるもの
 w : $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の還元段階におけるもの

文 献

- 1) U. KALLA, G. H. LANGE, and H. D. PANTKE: Stahl u. Eisen, 91 (1971), p. 809
- 2) H. D. PANTKE and U. POHL: Stahl u. Eisen, 93 (1973), p. 184
- 3) M. MEYER and G. POST: Stahl u. Eisen, 93 (1973), p. 194
- 4) U. KALLA, H. D. PANTKE, and K. PITTEL: Stahl u. Eisen, 87 (1967), p. 534
- 5) J. W. BROWN, D. L. CAMBELL, A. L. SAXTON, and J. W. CARR, Jr.: J. Metals, 18 (1966), p. 237
- 6) E. FÖSTR and J. POTCHKE: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 135
- 7) 相馬: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 296
- 8) T. SÖMA: International conference on the science and Technology of Iron and Steel Proceeding, (1971), p. 480
- 9) 相馬: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1557
- 10) 相馬: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1431
- 11) 森: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2259
- 12) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 13) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 791
- 14) 嶋村, 照井, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1594
- 15) 高橋, 八木, 大森: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1597
- 16) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 726
- 17) 相馬: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1636