

研究速報

鉄鉱石の還元速度式*

森 一 美**

A Rate Equation for the Reduction of Iron Ore.

Kazumi MORI

Synopsis:

A rate equation has been derived for the gaseous reduction of iron ore pellets on the assumption that both chemical reaction and diffusion contribute to the overall reduction rate. It was assumed that there is no resistance of diffusion through the boundary layer outside the pellet and chemical reaction takes place only at the interface between reduced and unreduced layers. Under these conditions the rate equation is given as follows:

$$(1/k)[1-(1-R)^{1/3}] + (r_0/D)[1/2 - R/3 - (1-R)^{2/3}/2] = (C_0 - C_e)t/r_0d_0$$

where R : fractional reduction k : chemical reaction rate constant
 t : time D : effective diffusion coefficient
 r_0 : radius of pellet C_0 : gas concentration in the bulk gas phase
 d_0 : density of pellet C_e : equilibrium gas concentration

The two terms on the left side of the equation show the relative contribution by chemical reaction and by diffusion of the reducing gas through the reduced metal layer. It was found that the equation agrees with experimental data except towards the completion of reduction.

Equation for the reduction controlled either by chemical reaction or by diffusion could be derived as the limiting cases of the above-mentioned equation. (Received 31 Aug. 1964)

I. 緒 言

鉄鉱石の還元速度を一般的な式で表現することは炉内反応を解析する基礎になる重要な問題である。還元速度を支配する段階は拡散と界面反応とに大別されるが、従来の速度式は拡散律速¹⁾、または界面反応律速²⁾のいずれかの場合について導いた式であり、両者を統一した速度式は提出されていなかった。最近になり、W. K. Lu³⁾はこの点に着目した一般式を出しているが、実験結果との比較は行なっていない。著者は前に⁴⁾これと類似のアイデアで速度式を導いたが、ごく最近実験的な裏づけが得られたので、なるべく早く各所でこの式の適用が検討されることを念願し、研究速報として報告する。

II. 速度式の導入

いま球状の鉱石ペレットを対象とし、ガスの供給速度が十分速く、ガス境界拡散抵抗が無視できる場合を考える。還元ガスは反応生成物の海綿鉄層を拡散していつて未反応の酸化鉄との界面に達し、反応はもつぱらこの界面で行なわれるものとし、また反応前後において試料の容積変化はないものとする。このような場合、全体としての反応速度は還元ガスの反応生成物層中の拡散と界面における化学反応の両者によつてきまる。

半径 r_0 、密度 d_0 のペレット試料について、時間 t における未反応球の半径を r 、また試料外部、反応面におけるガス濃度をそれぞれ C_0 、 C 、平衡ガス濃度を C_e とする。生成物層中の任意の面 r_i におけるガス濃度を C_i とすれば、拡散速度 v_d は

$$v_d = 4\pi r_i^2 D (dC_i/dr_i) \dots\dots\dots (1)$$

ここに D はガスの有効拡散恒数である。(1)を r_0 から r まで積分して

$$v_d = 4\pi D (C_0 - C) / (1/r - 1/r_0) \dots\dots\dots (2)$$

つぎに、 r 面における界面反応速度 v_c は速度恒数を k とすれば

$$v_c = 4\pi r^2 k (C - C_e) \dots\dots\dots (3)$$

定常状態をとれば(2)、(3)全体としての還元反応速度 v に等しくなる。したがって(2)、(3)から C を消去して

$$v = 4\pi r^2 k (C_0 - C_e) / [1 + r(r_0 - r)/r_0 \cdot k/D] \dots\dots\dots (4)$$

さらに v はつぎの式でも表わされる。

$$v = -(4/3)\pi d_0 (dr^3/dt) \dots\dots\dots (5)$$

また反応生成物質の厚さの割合は $x = (r_0 - r)/r_0$ で与えられるから、これを(4)、(5)に代入し積分すれば

$$x/k + (r_0/D)(x^2/2 - x^3/3) = (C_0 - C_e)t/r_0d_0 \dots\dots\dots (6)$$

ここで時間 t における還元率 R と x の関係

$$x = 1 - (1 - R)^{1/3}$$

を(6)式に代入すれば、還元率と時間の関係は結局つぎの式で与えられる。

$$(1/k)[1 - (1 - R)^{1/3}] + (r_0/D)$$

* 昭和39年8月31日受付

** 名古屋大学工学部教授 工博

$$[1/2 - R/3 - (1-R)^{2/3}/2](C_o - C_e)t/r_0d_0 \dots (7)$$

なお還元速度は

$$\frac{dR}{dt} = \frac{3(C_o - C_e)}{r_0d_0} \frac{1}{(1/k)(1-R)^{-2/3} + (r_0/D)[(1-R)^{-1/3} - 1]} \dots (8)$$

(7)式左辺および(8)式右辺分母の第1項, 第2項は還元反応における界面反応および拡散の寄与の相対的な大きさを示すものである。したがって, つぎの二つの特殊な場合を考えることができる。

a) $k \ll D/r_0$, 界面反応律速

$$r_0d_0[1 - (1-R)^{1/3}] = (C_o - C_e)kt \dots (9)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{3(C_o - C_e)k}{r_0d_0} (1-R)^{2/3} \dots (10)$$

これは McKEWAN の式²⁾であり, 同一還元率をとれば還元速度はペレットの半径に逆比例する。

b) $k \gg D/r_0$, 生成物層内拡散律速

$$r_0^2d_0[1/2 - R/3 - (1-R)^{2/3}/2] = (C_o - C_e)Dt \dots (11)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{3(C_o - C_e)D}{r_0^2d_0} \frac{1}{(1-R)^{-1/3} - 1} \dots (12)$$

これは BOGDANDY, RICE¹⁾により導かれた式に相当し, 同一還元率において還元速度は半径の2乗に逆比例する。

III. 実験結果との比較

(7)式を実験結果へ適用するため $A \equiv D/k$, $B \equiv (C_o - C_e)D/d_0$ とおけば

$$(A/r_0)[1 - (1-R)^{1/3}] + [1/2 - R/3 - (1-R)^{2/3}/2] = (B/r_0^2)t \dots (13)$$

Fig. 1 は B. B. L. SETH ら⁵⁾の行なつた Fe_2O_3 ペレットの H_2 還元実験結果に(13)式を適用したもので, $A = 0.969$ とすれば(13)式の左辺と時間の関係が 40min ($R \approx 0.77$)までは直線として示され, (13)式によく適合する。還元初期では主として界面反応(η)で律速されるが, 還元が進むと拡散(ζ)の役割も次第に大きくなってゆくことがわかる。

W. M. McKEWAN⁶⁾は SETH と同じように Fe_2O_3 粉からつくつたペレットにつき(9)式の適用されることをみだしているが, これは(7)式の適用される SETH の結果とは異なる。この差異は“鉄鉱石の本性は何か”という問題と関連し, 今後大いに検討される必要がある。

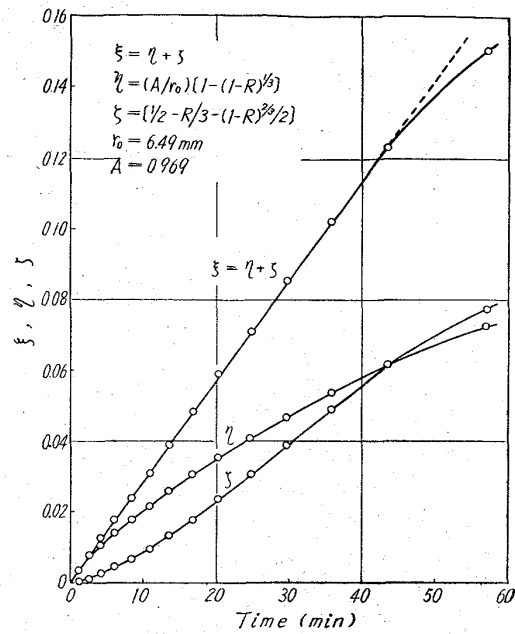


Fig. 1. Reduction vs time plotted in accordance with Eq. (13). Fe_2O_3 pellet. Reduction in hydrogen at $750^\circ C$. (Experiment by SETH and Ross⁵⁾)

文 献

- 1) L. von BOGDANDY, H. G. RIECKE: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) 10, p. 603~609
- 2) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. and Pet. Eng., 212 (1958) 6, p. 791~793
- 3) W. K. LU: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. and Pet. Eng., 227 (1963) 1, p. 203~206
- 4) 森: 茨城大学工学部, 冶金物理化学講義録, (1960)
- 5) B.B.L. SETH, H. U. ROSS: 93rd Annual Meeting, Met. Soc. AIME, Feb., 1964, New York
- 6) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. and Pet. Eng., 218 (1960) 1, p. 2~6