

(53) 還元速度式の小型シャフト炉への適用

(溶鉱炉シャフト部における還元過程に関する研究—Ⅲ)

八幡製鉄, 技術研究所

工博 児玉惟孝・堀尾竹弘・○稲垣憲利

Application of Rate Equation of Reduction of Ore in the Experimental Shaft Furnace.

(Study of reduction process in shaft of blast furnace—Ⅲ)

Dr. Koretaka KODAMA, Takehiro HORIO and Noritoshi INAGAKI.

1. 緒 言

高炉シャフト部の間接還元の状態を推定するために, 高さ 1m の小型シャフト炉を用いて実験し, いくつかの応用に用いてきた<sup>1)2)</sup>. シャフト炉における実験結果を精度良く実際の高炉に適用するには実験結果を数式的に解釈する必要があり, また高炉内の反応は次第に数式的に表わされる傾向にある. 本報では以上の観点から高炉へのアプローチとして小型シャフト炉における還元反応を反応速度式によつて求めることを検討した.

2. 還元反応速度式

鉄鉱石の還元反応はこれまで多くの研究者によつて研究されたが, すべての現象を説明し, すべての条件にかなう精密な速度式を得ることはまだ困難である. しかし高炉内反応を推定するのにどの程度の精度が必要かという点も考慮されねばならず, 実用的に十分な速度式が容易に取り扱うことができれば応用価値はあると考えられる. 当所ではすでに CO ガスによる鉄鉱石還元速度式を界面における化学反応律速に基いて検討した<sup>3)</sup>. ここではその結果に CO<sub>2</sub> ガスの項をつけ加え, 次の速度式を用いることとした.

$$D(1 - \sqrt[3]{1-y}) = K(\text{CO} - \text{CO}_2\text{Ce})T \cdot \exp(-\Delta H/RT) \cdot t \quad \dots (1)$$

ただし  $D$ : 鉱石半径 mm,  $y$ : 還元率 %/100,  $K$ : 反応速度恒数,  $\text{CO}$ : CO 濃度 %/100,  $\text{CO}_2$ : CO<sub>2</sub> 濃度 %/100,  $\text{Ce}$ : 反応平衡時の CO/CO<sub>2</sub>,  $T$ : 絶対温度,  $\Delta H$ : 活性化エネルギー cal/mol,  $R$ : 気体恒数,  $t$ : 時間 min.

この速度式を応用するにあつては, 次の点を念頭にに入れておく必要がある.

1) 鉄鉱石の中には必ずしも(1)式的前提である界面反応律速に従わない, あるいは単一粒として反応が進行しないものがありうるが, それらによる速度への影響はすべて  $K$  および  $\Delta H$  の値の中に含めることとし, 従つて  $K$  および  $\Delta H$  の意味は必ずしも厳密に定義し得ないものである.  $K$  および  $\Delta H$  はいくつかのデータから最小 2 乗法によつて求める.

2) ガス成分の影響を考える場合, 気固相間の還元反応は Fe-FeO 界面で進行すると仮定し, 従つて反応平衡時の CO/CO<sub>2</sub> すなわち  $\text{Ce}$  は  $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$  の反応の値を採用する. この点に関しては, 当所で CO<sub>2</sub> 濃度を種々変えた還元実験を行ない, 妥当であると認められた.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$  の反応は固相内 Fe の拡散によると解

釈する<sup>4)6)</sup>.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  の反応については不明の点が多く, 別の取り扱いを要する.

3) 速度式として境膜拡散律速と鉱石気孔内ガス拡散律速を含める方が一般的であるが, 境膜拡散は高炉内のガス流速では考慮する必要がなく, また気孔内ガス拡散は還元がかなり進んだ点で問題になると考えられるので, 一般の高炉における間接還元率の範囲である 40~80% の還元率では化学反応律速のみによつても大きな誤差はないと考える.

(1) 式の  $K$  および  $\Delta H$  は小型堅型還元炉 (反応管内径 20 mm) に粒度 5 mm の鉱石を 30 g 充填し, CO 30% のガスを 3.5 l/min の速度で通し, 700, 800, 900°C の各温度で 45 min 還元した値より求めた. いくつかの鉱石についての測定結果を Table 1 に記す. Fig. 1 は勾配より  $\Delta H$  を求めるための  $\log K'/T$  と  $1/T$  との関係を示す.

3. 計算方法

未還元球の半径を  $r$  と仮定すると

$$y = 1 - r^3/D^3 \quad \dots (2)$$

Table 1. Rate constant  $K$  and activation energy  $\Delta H$ .

	$K$	$\Delta H$
GaO	$2.47 \times 10^{-2}$	12580
Ipoh	$2.92 \times 10^{-3}$	7750
Marcona	$7.24 \times 10^{-2}$	15800
Adrianitas	$3.07 \times 10$	30800
Chile	$2.40 \times 10^{-1}$	18650
Kedah	$1.35 \times 10^{-3}$	5350

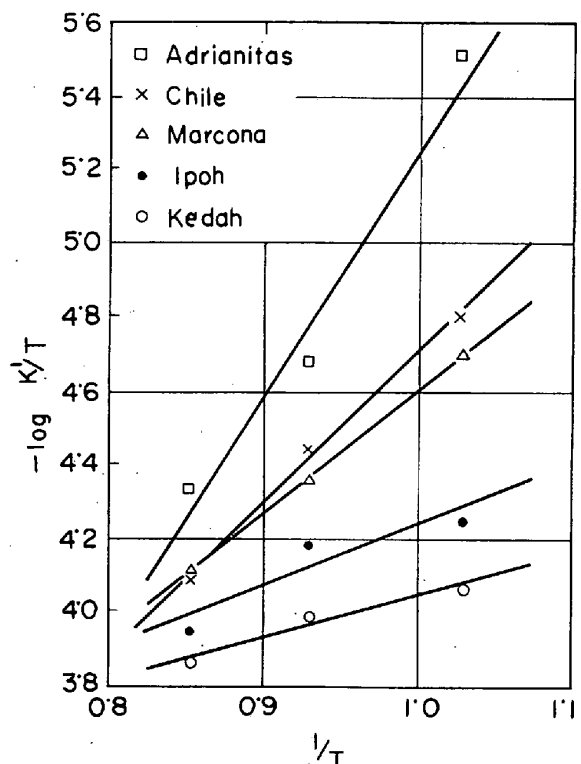
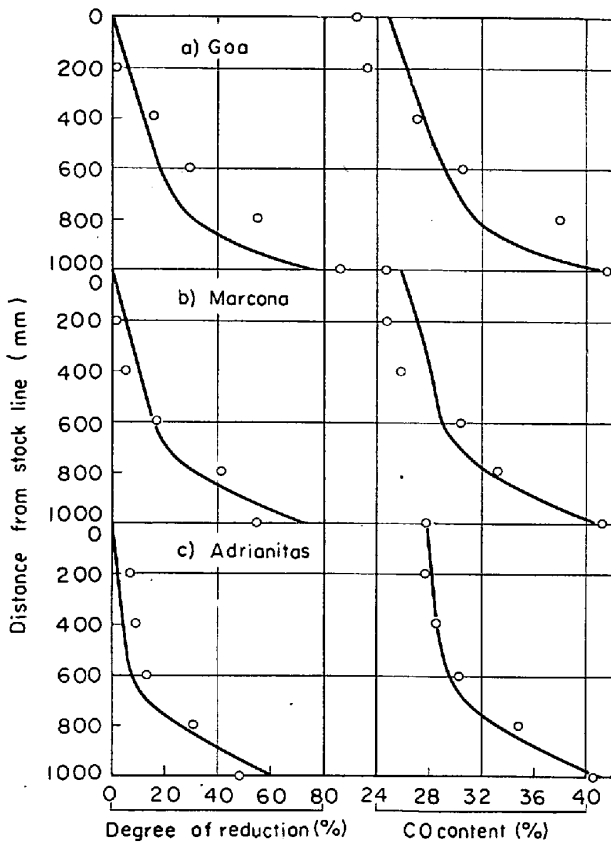
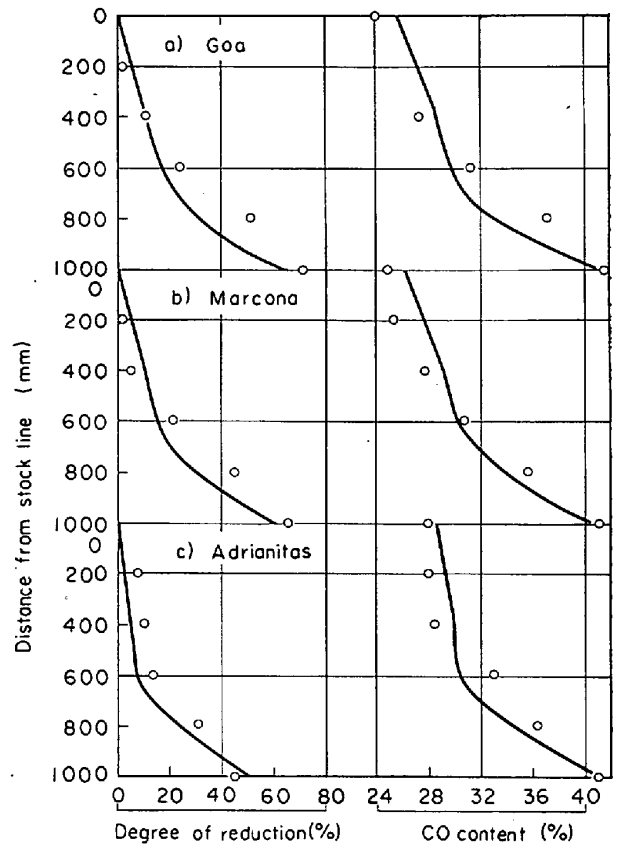


Fig. 1. Relation between  $\log K'/T$  and  $1/T$ .  $K' = D(1 - \sqrt[3]{1-y})/\text{CO} \cdot t$ .



Gas flow rate=24 l/min Travelling time=200 min  
○ : experiments

Fig. 2. Results of calculations and experiments.



Gas flow rate=35 l/min Travelling time=120 min  
○ : experiments

Fig. 3. Results of calculations and experiments.

であるから(1)式を変形すると次のようになる。

$$r = D - K(\text{CO} - \text{CO}_2 \text{Ce}) T \cdot \exp(-\Delta H/RT) \cdot t \dots (3)$$

また酸素バランスより次式が成り立つ。

$$\text{CO} = \text{CO}_0 + 22.4/16 V_g \cdot [\text{O}] W \pi a^2 v y \dots (4)$$

- ただし  $\text{CO}_0$ : 炉頂ガス中 CO 濃度 %/100
- $[\text{O}]$ : 鉄鉱石中铁と結合した酸素 %/100
- $V_g$ : ガス流量  $\text{m}^3/\text{min}$
- $W$ : 装入物  $1 \text{ m}^3$  当り 鉱石量  $\text{kg}/\text{m}^3$
- $a$ : 炉口半径  $\text{m}$
- $v$ : 炉口における降下速度  $\text{m}/\text{min}$

これらの式において  $y, r, \text{CO}, \text{CO}_2, T, t$  はタテ方向  $x$  の函数であり、炉口よりある点  $P$  における  $r$  を求めるには(3)式を  $x$  で微分し、さらに  $0 \sim P$  に関して積分すればよい。しかし、このような方法による解析的解は得ることができないので、具体的には近似的な方法で数値解を得ることになる。すなわちシャフト炉をタテ方向に細分し、各段について上から(3)式の変化量を計算し、さらに(4)式を計算してガス成分を求め、順次下に計算を進めてゆく方法をとる。実際には炉頂におけるガス成分が未知であるので初めにこれを仮定して計算をスタートし、最下部におけるガス成分が実験の境界条件と一致するか比較し、一致しなければ炉頂ガス成分の設定を変えて再度計算する。このような計算をくりかえし行ない、境界条件に合致したとき解とする。計算が膨大なため電子計算機を使用する。

ここで問題となるのは低温域 ( $600^\circ\text{C}$  以下) における

還元取り扱いである。シャフト炉あるいは高炉における低温域、すなわち炉上部では  $\text{CO}/\text{CO}_2$  は 1 に近く、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$  の還元速度は極めて遅いことになる。ところがヘマタイトの鉱石をシャフト炉で実験した結果では、 $700^\circ\text{C}$  までの低温域において 10 数 % の還元が進行していることが認められる。

また、ヘマタイト鉱石を  $\text{CO}/\text{CO}_2 < 1$  のガスで  $500^\circ\text{C}$  程度の低温で還元すると、数分で 10% 程度還元が進行する。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  の反応が完全に進行すると還元率は 11.11% となるので、この反応が極めて迅速に進行していると解釈することができる。しかし  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  の反応速度式を実験から求めることはむずかしいので、この反応に関しては  $700^\circ\text{C}$  にて還元が完了すると仮定して計算を行なうこととした。

#### 4. 計算結果

Fig. 2 および Fig. 3 に計算と実験の結果の一例を示した。対象鉱石は還元性の異なる代表的な鉱石 3 種である。条件は炉頂ガス成分  $\text{CO} 41\%$ 、鉱石粒度  $13 \text{ mm}$ 、鉱石/コークスは 2.5 であり、Fig. 2 では降下時間  $200 \text{ min}$ 、ガス量  $24 \text{ l}/\text{min}$ 、Fig. 3 では  $120 \text{ min}$ 、 $35 \text{ l}/\text{min}$  である。シャフト炉実験の詳細については前報<sup>12)</sup>を参照のこと。計算式における  $\text{O}/\text{C}$  の意味は  $W$  が有し両者の間には次の関係がある。

$$W = \frac{\text{O}/\text{C}}{\rho_0 \text{O}/\text{C} + \rho_c} \dots (5)$$

ただし  $\rho_0$ : 鉱石の嵩比重逆数  $\text{m}^3/\text{kg}$

$\rho_c$ : コークスの嵩比重逆数  $m^3/kg$

ここでは  $O/C=2.5$  として  $W=600 kg/m^3$  について計算した。

計算結果と実験結果にはいくらか差があるが、サンプリングや分析など誤差が生じやすい点があり、傾向的に一致しているとみられる。

このような計算を高炉にあてはめるにはまだ幾多の問題が残っており、さらに複雑な計算を行なわねばならない。しかしこの程度の計算によつても、コークス比に最も大きな影響を与える間接還元の状態に関し、多くの示唆に富む結果を得ることができると考えられるので、今後種々の操業条件、原料条件について検討を加える予定である。

5. 結 言

高炉シャフト部の間接還元を知るためのアプローチとして小型シャフト炉における還元状態を計算によつて求め、実験と比較した結果、

1) 化学反応律速に基く次の還元反応速度式によつてシャフト炉内の還元を計算することができる。

$$D(1 - \sqrt[3]{1 - y}) = K(CO - CO_2Ce)T \cdot \exp(-\Delta H/RT) \cdot t$$

2) 界面における反応としては  $700^\circ C$  以上で  $FeO \rightarrow Fe$  を考えればよい。

3) 低温における  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  の反応は極めて早いことを認めた。

文 献

- 1) 児玉, 重見, 堀尾: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1299
- 2) 小菅, 児玉, 堀尾, 稲垣: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 310
- 3) 児玉, 重見, 東: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 271
- 4) J. O. EDSTRÖM: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 175 (1953), p. 289
- 5) V. J. MORAN and A. E. JENKINS: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 199 (1961), p. 26
- 6) K. H. URLICH and K. BOHNENKAMP: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 611

(54) 酸化鉄還元過程の考察

(小型高炉による製鉄過程に関する基礎研究—II)

東京大学, 大学院

○フェリッポ・カルデロン

東京大学, 生産技術研究所 大 蔵 明 光

東京大学, 工学部 工博 松 下 幸 雄

Considerations of Iron Reduction Processes.

(Basic study on iron making by a miniature blast furnace—II)

Felipe P. CALDERON, Akimitsu OHKURA and Dr. Yukio MATSUSHITA.

1. Introduction

This paper is with reference to an earlier paper<sup>1)</sup>. The same furnace was used with some modifications made particularly in the smelting zone and in the

hearth region. The furnace condition with regards to blast volume and temperature, were very close to those of the earlier operations. In the present paper, additional data are provided on the partial reduction, change of  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Fe content along the shaft, silicon and carbon content of the crude metal. The principal object of this paper is to investigate the gas distribution with change of ore/coke ratio.

2. Experimental Procedure

The method of operation<sup>1)</sup>, the volumetric chemical analysis, the x-ray and microscopic analysis of the solid samples were the same as those in the previous operations<sup>1)</sup>. In the present investigation, the ore/coke ratio was changed at certain period and gas samples were obtained at each interval and each change of ore/coke ratio. The gas samples were analyzed by use of a gas chromatograph of the kathrometer type.

3. Results and Discussion

From the results of the volumetric chemical analysis, an equation was derived expressing the progress of reduction from the higher levels down to the smelting zone. From the same analysis, the  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , and Fe content along the shaft were obtained. Apparently, the degree of reduction is a function of various factors and conditions, although temperature could play a very important factor. As shown in Fig. 1, there is a marked difference between the degree of reduction of the two operations. The dependence of reduction with temperature is very ably demonstrated by A. Ohkura in his investigation<sup>2)</sup> on reductio) rate of iron ores in the fluidized bed reactor.

The x-ray and microscopic analysis gave similar results as to the progress of reductions along the shaft. Fig. 2 shows the progress of reduction indicated by

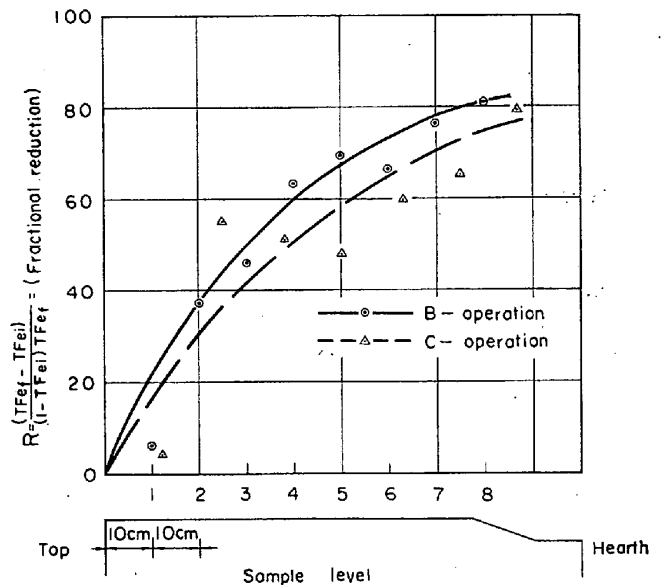


Fig. 1. The progress of fractional reduction down the furnace shaft.