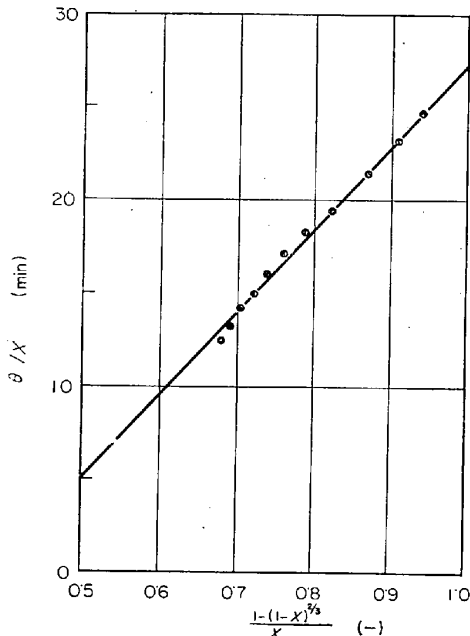


Table 1. Comparison of experimental and recalculated values.

X (-)	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	1.00
$\theta_{ob.}$ (min)	1.25	2.75	4.25	6.00	8.00	10.25	12.75	15.50	19.25	22.00	23.50	
$\theta_{cal.}$ (min)	1.34	2.79	4.36	6.05	8.00	10.15	12.60	15.60	19.40	22.00	23.70	27.00

Fig. 3. Plot of θ/X against $\{1 - (1 - X)^{2/3}\}/X$ for the calculating example (3).

$$k = \frac{r_0^2 \Delta H \rho}{6\theta_{d.k} \Delta t} = 0.686 \text{ kcal/m hr } ^\circ\text{C}$$

$$h = \frac{r_0 \Delta H \rho}{3\theta_{d.h} \Delta t} = 79.5 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$$

$t_F = 1100^\circ\text{C}$ についても同様の計算をすると、 $k = 0.672 \text{ kcal/m hr } ^\circ\text{C}$ 、 $h = 82.7 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ となる。杉山らは $k = 1.0 \text{ kcal/m hr } ^\circ\text{C}$ として計算値を図中に示しているが、実験値とかなり大きくずれている。上のように求めた値の方がより適正值と考えられる。

3.3 計算例 (3)

筆者も大分県津久見産の石灰石を球状に削り出して、熱天秤により偵察的に実験してみた。実験条件、 $r_0 = 0.684 \text{ cm}$ 、 $\rho = 2.71 \text{ g/cm}^3$ 、 $t_F = 1000^\circ\text{C}$ 、 $\Delta t = 100^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H = 420 \text{ kcal/kg}$ 、 CO_2 ガス 1 Nl/min 流通下。

重量減曲線より、 $\theta_{30} = 8.0 \text{ min}$ 、 $\theta_{95} = 22.0 \text{ min}$

(7)式より、

$$\gamma = \frac{0.6928(\theta_{30}/\theta_{95}) - 0.1101}{0.500 - 0.95(\theta_{30}/\theta_{95})} = 0.915$$

$$\zeta = 1.915, \theta_d = 27.0 \text{ min}, \theta_{d.k} = 14.1 \text{ min},$$

$$\theta_{d.h} = 12.9 \text{ min}$$

$$\text{これより } k = 0.386 \text{ kcal/m hr } ^\circ\text{C}, h = 123 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}, Z = 1/1 + \gamma = 1/1.915$$

k と h の絶対値は先の計算例とはやや異なっているがこれについてはさらに実験的に検討を要する。上の Z を使って再計算した θ と X の関係を実験値と比較して、Table 1 に示した。両者はほとんど一致している。

この実験例について、 θ/X 対 $\{1 - (1 - X)^{2/3}\}/X$ をプ

ロットした結果を Fig. 3 に示した。反応初期の値にややずれが認められるもよい直線性を示しており、多点を使う図上解析法でも同じ結果が得られる。粒内熱伝導を疑似定常としたための誤差は数%以下であり^{2)5)1100^\circ\text{C}}以下の焼成では焼成による粒径の収縮は小さい⁸⁾。それゆえ k 、 h を独立に実験的に求めることのむずかしさを考えると、以上の計算例に示したように、分解実験から k と h とを求めるのが簡単であり、分解速度を正確に表わし得るといえる。

4. 結 言

石灰石の熱分解を伝熱律速とした場合における分解速度式は簡単に求まるが、これに使用すべき表面伝熱係数と粒内熱伝導率を分解実験のデータから求める解析方法を考案した。これを 2, 3 の実験値に適用したところ良好な結果を得た。

文 献

- 1) G. NARSIMHAN: Chem. Eng. Sci., 16 (1961), p. 7
- 2) 杉山, 長坂, 福原, 宮崎: 化学工学, 25 (1961), p. 265
- 3) C. N. SATTERFIELD and F. FEAKES: A.I.Ch.E. J., 5 (1959), p. 115
- 4) F. BOOTH: Trans. Faraday Soc., 44 (1948), p. 796
- 5) K. B. BISHOFF: Chem. Eng. Sci., 18 (1963), p. 711
- 6) 田川, 須藤: 工化誌, 62 (1959), p. 970; 電気化学, 26 (1958), p. 458
- 7) 橋本: 工化誌, 64 (1961), p. 1162
- 8) 田川, 須藤: 工化誌, 61 (1958), p. 949

還元せる酸化鉄および鉄鉱石の再酸化について*

名古屋大学工学部 工博 井上道雄

名古屋大学大学院 井口義章

On the Re-oxidation of the Reduced Iron Oxide and Iron Ores

Dr. Michio INOUE and Yoshiaki IGUCHI

1. 緒 言

鉄鉱石を低温度で還元したさい生ずる海綿鉄はいちじるしく活性であり、これを常温において空気に接触させる発熱酸化することはよく知られているところである¹⁾。しかしこの再酸化の程度を定量的に実験した例は少ない。そこで著者らは種々の鉄鉱石の物理化学的特性を研究する一環として、鉄鉱石の還元・再酸化の挙動を追求した。また、いつたん還元された鉄を還元温度より

* 第73回講演大会にて発表 講演番号43 昭和42年5月10日受付

Table 1. Chemical composition of used ores.

Ore	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	Cu	C.W.
Brazil	66.10	1.04	93.36	2.25	1.47	0.16	0.18	0.018	0.041	0.002	1.06
Goa	58.78	1.58	82.42	2.70	4.87	0.06	0.19	0.037	0.062	0.002	6.05
Cotabato	56.55	1.08	79.65	3.64	0.59	0.16	tr.	0.420	0.330	—	12.73

高い温度に加熱した場合の再酸化挙動の変化についても実験を試みた。

最初に標準試料である試薬 Fe₂O₃ を使用し、次にブラジル鉱石、ゴア鉱石、コタパト鉱石についても同様の実験を行ない、試薬 Fe₂O₃ について得られた結果と比較することを試みた。さらに酸化率と比表面積との関連性を得るため、BET の装置により還元鉄粉の比表面積測定を行なった。なお本研究では再酸化の程度を表すために Fe₂O₃ まで再酸化された状態を 100 としてそれに対する比を用いた。

2. 実験試料

実験に供した試料は市販の試薬特級 Fe₂O₃ とブラジル鉱石、ゴア鉱石、コタパト鉱石である。これらの鉱石の分析値を Table 1 に示す。

3. 実験装置および実験方法

長さ 400 mm の堅型ニクロム線抵抗炉に、外径 40.5 mm、内径 35.5 mm、長さ 800 mm の不透明石英管をセットし、その上端および下端には水冷キャップを設けた。上方にある直視天秤から上方キャップの中央を通して白金線を下し、その下端に直径 20 mm の時計皿状の白金容器を取り付けた。また下方のキャップからスリ合せにより、先端を封じた石英管を反応帯にまで達せしめ、この中に熱伝対を挿入して反応帯の温度を制御した。さらに反応管下部にはアルミナ粒子を充填して下方から入ってくるガスを予熱した。反応帯を通過したガスは白金線のまわりを通して外界に放出した。

実験方法としては、反応管内を窒素ガスで十分に置換し、炉温が還元温度に安定したことを確認した後、試料を入れた容器を白金線下端に付け、これを直視天秤にセットした。その後も一定時間窒素ガスを流し続け、試料に含まれている水分の除去につとめた。水分放出による重量変化がなくなつたことを確認した後、窒素ガスを水素ガスに切り換えて還元を行なった。還元がほぼ完全に終了したことを確認した後、水素ガス雰囲気のまま炉温を再酸化温度にして温度が安定したならば、流通ガスを窒素ガスに切り換え、ついで一定酸素濃度の酸素-窒素混合ガスで再酸化させた。また本研究では 400~600°C において水素還元された鉄粉の比表面積をも測定したが、これには BET 法を用いた。このさい還元鉄を空気に接触させないために、特殊な試料ビンをつくり還元と表面積測定を同一容器で行なった。

4. 実験結果および考察

還元鉄粉の酸化に影響する実験条件としては、試料の大きさ、還元温度、還元後の鉄粉の処理、酸化温度、酸素分圧を考慮することができる。まず最初に標準試料である試薬 Fe₂O₃ を用いて実験を行なった。試料の大きさについては 42~65, 200~250 メッシュの 2 水準の粒度について実験した結果、酸化曲線は全く一致した経過を

辿り、この粒度範囲では再酸化は試料の大きさによつて影響されることが明らかとなつた。したがつて以後の実験においてはすべて 42~65 メッシュの試料を用いた。還元後の鉄粉の処理についてはつぎの実験を行なった。600°C で完全に還元を終了した鉄粉を水素ガス雰囲気のまま 700°C に再加熱し、その後 400°C まで冷却してこの温度で酸化した。そして 600°C で還元後 700°C に再加熱した場合と 700°C に加熱しないで 600°C で還元終了後直ちに 400°C で酸化した場合の酸化曲線を Fig. 1 に示した。なお比較のため 700°C で還元終了後 400°C で酸化した場合の酸化曲線をも示した。この図より明らかなように、いつたん生成した還元鉄を還元温度より高い温度に加熱すると還元鉄の特性が変化し、気孔収縮のため到達酸化率が低下することがわかつた。この気孔収縮は短時間加熱によつてもかなりの程度進行し、しかもかなり長時間にわたつて進行するものであることがわかつた。同様の意味において、還元温度における還元鉄の特性の変化をみるために、700°C において還元した鉄粉を、完全に還元が終了した後さらに 3hr まで還元温度に保持した結果、到達酸化率は約 5% 低下したのみでその影響はほとんど見られなかつた。これより還元鉄を還元温度に保持してもその特性はほとんど変化しないものと思われる。試料の量を一定にしておいて酸素分圧

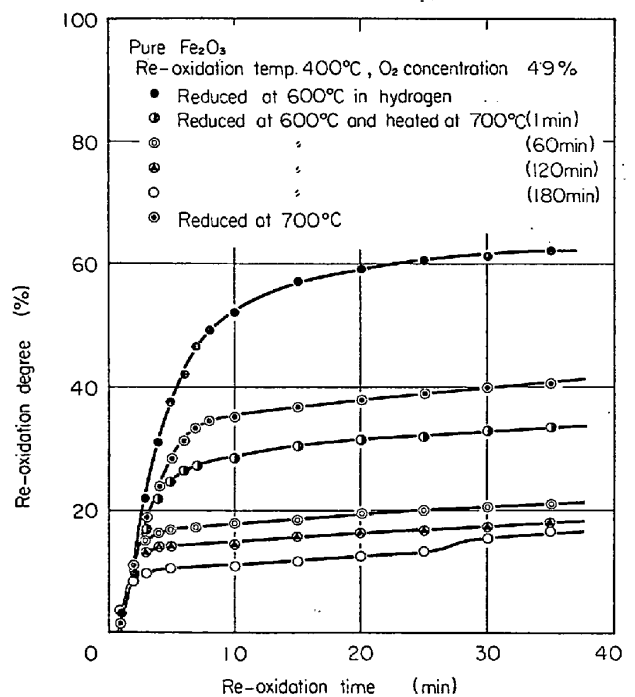


Fig. 1. Effect of heating at 700°C after reduction at 600°C on the re-oxidation degree at 400°C.

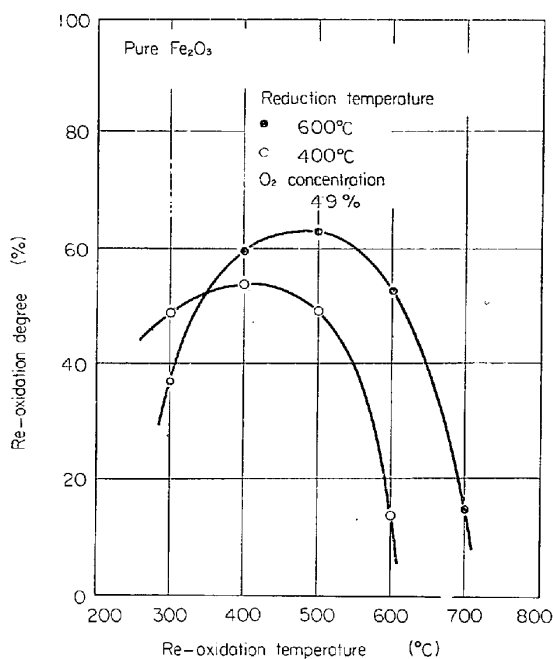


Fig. 2. Effect of re-oxidation temperature on there-oxidation degree.

を変化させた結果、酸化速度はほぼ酸素分圧に比例して速くなり、到達酸化率は酸素分圧が大きくなるとともに若干上昇する傾向が見られた。これは酸素分圧が高くなるとともに温度上昇が大きくなり、再酸化が促進されたものである。ガス流量の影響については 0.5, 1.0, 1.5 l/min の3つの条件で実験した結果、その影響は全く認められなかつた。したがって以後の実験においては再酸化ガスの流量として 1.0 l/min を用いた。

再酸化温度の影響については、どの温度で還元したのも、400°C と還元温度の間の温度で再酸化したときに最も高い到達酸化率を示した。これより低い温度で再酸化しても高い温度で再酸化しても到達酸化率は急激に低下した。この一例を Fig. 2 に示した。これにより、400°C より低い温度で再酸化する場合は温度上昇による再酸化の促進が到達酸化率を支配するが、還元温度ないしそれより高い温度で再酸化する場合は気孔収縮が到達酸化率を支配するため、400°C と還元温度の間の温度で再酸化したときに到達酸化率が最も高くなるものであることがわかつた。ただし到達酸化率の再酸化温度依存性は一様ではなく、還元温度ないしそれより少し低い温度で最大の到達酸化率を示すが、400°C 以上の温度で再酸化すれば到達酸化率に関して大きな差は見られない。そこで到達酸化率の還元温度による影響を得るために、各温度で還元した鉄粉を 400°C で再酸化してその変化を観察した。その一例を Fig. 3 に示した。その結果600°C 以下の温度で還元したものとそれより高い温度において還元したものの間に到達酸化率の変化に関して差が見られ、600°C までは還元温度が高くなるとともに到達酸化率はゆるやかな勾配で上昇するが、600°C より高い温度では還元温度の上昇とともに到達酸化率は急激に低下した。還元温度が違つても再酸化速度に差が見られないことから考えて、再酸化による温度上昇にはほとんど差がないものと考えられる。しかし同じ温度上昇でも、還元

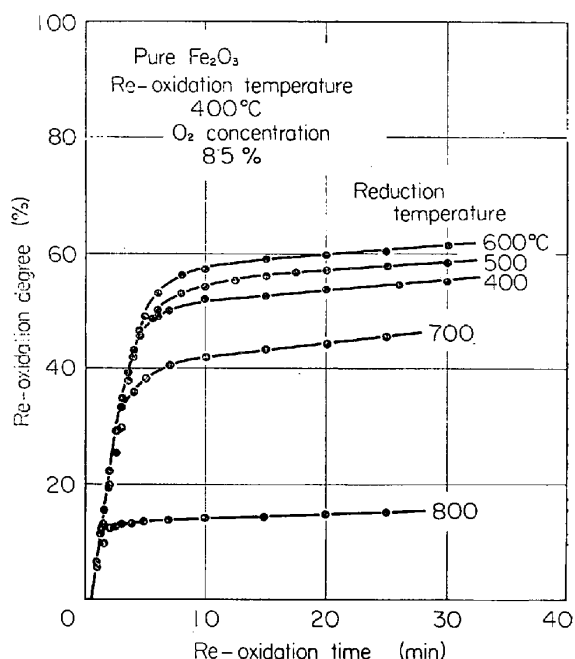


Fig. 3. Effect of reduction temperature on the re-oxidation degree.

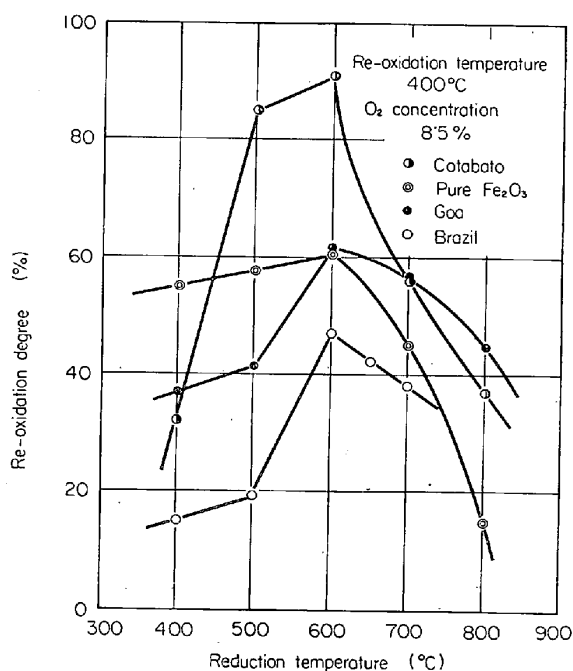


Fig. 4. Relation between re-oxidation degree and reduction temperature.

温度が異なればその結果生ずる還元鉄の細孔分布に差が生じ、微細気孔の多い低温で還元された鉄粉ほど温度上昇による気孔収縮を起こしやすく、また酸化生成物による気孔の閉塞を起こすため到達酸化率を下げる方向に作用し、高温で還元された鉄粉ほど気孔の収縮と酸化生成物による気孔の閉塞の影響は少なくなるが、到達酸化率に大きな影響をおよぼすと考えられる比表面積が小さくなるため、到達酸化率を低下させる。この2つの効果、すなわち比表面積と気孔の収縮・閉塞が相反する効果をおよぼすため、600°C において還元された鉄粉が最も高

い到達酸化率を示すという結果を生じたものと考えられる。また到達酸化率の値は鉱石の種類によってもかなりの差が見られる。すなわち、試薬 Fe₂O₃、ブラジル鉱石、ゴア鉱石、コタバト鉱石について得られた値は、Fig. 4のごとくである。これより明らかなようにコタバト鉱石のような褐鉄鉱系の鉱石は高い到達酸化率を示すことがわかった。低温度で還元した鉄粉ほど比表面積が大きいということは周知の事実であるが、その値は試料によって差があるので、本研究において用いた試薬 Fe₂O₃ の還元鉄粉の比表面積を測定した。42~65, 65~100, -250 メッシュの試料を使つて、500°C で還元された鉄粉の比表面積の粒度による影響を調べた結果、いずれも 3.59~3.66 m²/g の範囲内にあり、粒度による差はほとんど見られなかつた。42~65メッシュの試料を使用して還元温度が 400, 500, 600°C のときの比表面積を測定した結果、それぞれ 5.58, 3.66, 1.36 m²/g となり温度上昇とともにほぼ直線的に比表面積が減少する傾向が見られた。また還元温度において長時間保持しても比表面積が大きく変化することもなかつた。

5. 結 言

粉酸化鉄および粉鉄鉱石を還元し、これを低温で O₂-N₂ 混合ガスで再酸化した結果次の結論を得ることができた。

- 1) 還元鉄粉の再酸化は最初急激に進行し、その後は非常にゆるやかに進行する。
- 2) 還元温度を変化させた結果、600°C で還元した鉄粉が最も高い到達酸化率を示す。
- 3) 到達酸化率は、酸素分圧による影響は小さく、還元鉄粉の比表面積と再酸化時における気孔の収縮および気孔の閉塞によつて支配される。
- 4) いったん生成された還元鉄も還元温度より高い温度に加熱するとその特性は速い速度でいちじるしく変化する。
- 5) 各種鉱石の中で褐鉄鉱系の鉱石は高い到達酸化率を示した。

文 献

- 1) 大蔵, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 11
- 2) 近藤, 他: 鉄と鋼, 第72回講演大会講演概要集, p. S 12

高炉の任意操業における炉内状況の解析*

名古屋大学工学部

工博 鞭 巖・八木順一郎
佐々木恵一・西尾 浩明

Analysis Concerning the Situations in Blast Furnace under Arbitrary Operating Conditions

Dr. Iwao MUCHI, Jun-ichiro YAGI
Keiichi SASAKI and Hiroaki NISHIO

1. 結 言

高炉の操業条件を任意に変化させた場合に、炉内状況

がどのように変化するか、また、実際に操業条件をどの程度まで変化させることができるかという問題は、高炉の実操業において重要な指針となると考えられる。

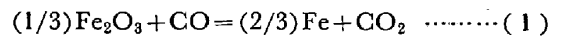
筆者らは、7種類の反応を考慮した羽口上部の数学的モデルを展開したが、ここでは、これら反応のうち5種類の反応の速度に圧力の効果を加味した数学的モデルに基づいて解析した。すなわち、装入物の粒子径、組成、配合比、送風温度、水蒸気や重油の添加比を一定にして、送風量、装入量を変化させた場合に、定常操業が可能かどうか、また、可能な場合には、その炉内状況がどのようになるかを検討した。

2. 方 法

送風量を任意に設定しておき、層頂での粒子装入量を仮定すると、炉全体での総括的な熱収支と物質収支に基づいて、層頂でのガスの流量、組成、密度、ガスと粒子の温度が求められる。これらを初期条件として、前述の数学的モデルにより、層頂より羽口レベルまで計算を行ない、得られた羽口レベルでのガスや粒子の温度の値と層頂と羽口レベルの間で行なつた総括的な熱収支から求められる羽口レベルでのこれらの値とが一致するまで、装入量と層頂レベルのうちいずれか一方を変化させて計算する。

3. 理 論

筆者らがすでに報告した各反応速度 (CO による間接還元反応²⁾ R₁^{*}, カーボンソリュージョン反応²⁾ R₂^{*}, 直接還元反応²⁾ R₃^{*}, 石灰石の分解反応³⁾ R₄^{*}, H₂ による間接還元反応¹⁾ R₅^{*}, C と H₂O の反応¹⁾ R₆^{*}, CO と H₂O の反応¹⁾ R₇^{*}) に圧力 P の効果を考慮した。たとえば、CO による間接還元反応 (1) の速度は (2) 式となる。



$$R_1^* = \frac{273 \pi d_p^2 \phi N_1 P (x - x_e) / (22 \cdot 4t)}{(1/k_{f1}) + [d_{p1} \{ (1 - f_s)^{-1/3} - 1 \} / (2D_{s1})] + 1 / \{ (1 - f_s)^{2/3} k_1 (1 + 1/K_1) \}} \dots\dots\dots (2)$$

$$k_{f1} = (Sh) \cdot D_1 / d_{p1} \quad [m/hr]$$

$$D_{s1} = D \cdot \xi \cdot \epsilon_v \quad [m^2/hr]$$

$$D_1 = 2.592 \times 10^{-6} t^{1.78} / P, \quad t \leq 848^\circ K \quad [m^2/hr]$$

$$D_1 = 2.592 \times 10^{-6} t^{2.0} / P, \quad t \geq 848^\circ K \quad [m^2/hr]$$

$$k_1 = (0.6) \cdot \exp(6.3586 - 3461.4/t) \quad [m/hr]$$

圧力を上昇させると、拡散係数は減少するが、反応の推進力が増加するので、反応速度は増大する。R₂^{*}, R₃^{*} についても同様である。石灰石の分解反応では

$$R_4^* = \frac{\pi d_p^2 \phi N_4 [P_{CO_2}^* / (R^1 t) - P \{ y / (R^1 T) \}]}{(1/k_{f4}) + [d_{p4} \{ (1 - f_e)^{-1/3} - 1 \} / (2D_{s4})] + [P_{CO_2}^* / \{ (1 - f_e)^{2/3} k_4 R^1 t \}]} \dots\dots\dots (3)$$

$$D_4 = 2.236 \times 10^{-6} T^{1.78} / P \quad [m^2/hr]$$

$$P_{CO_2}^* = \exp \{ 16.1438 - (18890/t) \} \quad [atm]$$

となる。なお、直接還元反応は、固液系反応であるから CO と H₂O の反応は平衡を仮定したので、ともに、圧力には影響されない。

次に、層頂と羽口間の総括的な熱収支と物質収支⁴⁾ や炉全体の熱収支²⁾ については、すでに報告した。炉全体の総括物質収支は前報の式³⁾ を一部改良して、次式を求めた。

$$W_p \cdot \alpha_{Fe} + W_D \cdot \gamma_{Fe} = W_C \cdot v_{Fe} + W_C \cdot t_u \cdot s_{Fe} + \dots\dots\dots (4)$$

* 第73回講演大会にて発表 講演番号50 昭和42年5月10日受付