

論 文

UDC 622.341.1-185:669.094.1

焼結鉱の固定層におけるCOガス還元*

天辰 正義**・呉 平男***・張 東植***

岡本 賢****・館 充*****

Reduction of Sintered Ore in Fixed Bed with CO Gas

Masayoshi AMATATSU, Hirao Go, Tongshik CHANG,

Masaru OKAMOTO, and Mitsuru TATE

Synopsis:

The reduction processes of sintered ore in the fixed bed with CO gas have been studied.

The reduction rates of sintered ore in the temperature range from 800 to 1 000°C have been measured by analysing the waste gas composition or by weighing the bed weight continuously; the following results are obtained.

(1) The reduction curves obtained by gas analysis are in good agreement with those by the thermo-balance in the same experimental conditions.

(2) At a constant ratio of the bed weight to the gas flow rate (M/V), the same reduction curves were obtained at different gas flow rates (4.6, 9.1 and 36 NI/min); the gas film resistance seems to be unimportant.

(3) The analysis based on the unreacted core model for a single pellet applied to the reduction of sintered ore with CO gas gives the following expression for the calculated chemical reaction rate constant $k_s = \exp(5.23 - 14000/RT)$. As the calculated constant F defined as $r_0 k_s / De$ is dependent of the diameter of sintered ore, it is considered that the reduction process is controlled by the chemical reaction rate for small sizes ($D_p = 3$ mm), but is controlled by mixed rates of the chemical reaction and the gas diffusion through ash layer for large sizes ($D_p = 7-13$ mm).

(Received Jan. 9, 1974)

1. 結 言

高炉の装入物原料である焼結鉱の還元反応は高炉の操業度を規定する重要な因子である。焼結鉱は多孔質で不規則な形状をしているので、単一試料について還元反応を評価することは困難であると考えられる。

したがって、本研究では焼結鉱の固定層におけるCOガス還元速度を赤外線ガス分析計による連続ガス分析法および熱天秤による重量測定法の還元実験から求めた。

実験室的研究における還元装置において還元ガス流量を広い範囲に取ることは困難であり、本研究ではガス分析法による測定ではガス流量を9.1および36 NI/minに、重量測定法では4.6 NI/minとした。両者の測定法による還元実験において、焼結鉱の充填量と還元ガス流量との比が一定であるときの還元反応の評価を試みた。さらに、還元反応の理論モデルによる計算から速度定数を算出し、以下の結果を得た。

2. 実験装置および実験方法

2.1 連続ガス分析法による還元実験

固定層出口ガス濃度 (CO: 0~40%, CO₂: 0~40%) を赤外線ガス分析計によつて測定し、ガス利用率 η_{CO} および還元率 R の経時変化を求めた。 η_{CO} および R は次式で求めることができる。

$$\eta_{CO} = \frac{CO_2}{(CO + CO_2)} \times 100 (\%) \dots \dots \dots (1)$$

$$R = \frac{\sum \Delta O}{OPER \times M} \times 100 (\%) \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta O = (CO_2 - CO_{2, in}) \times V \times 16.0 \times \Delta t / 22.4 \dots (3)$$

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表

昭和49年1月9日受付

** 東京大学工学部

*** 東京大学生産技術研究所

**** 東京大学生産技術研究所 (現大阪製鋼(株))

***** 東京大学生産技術研究所 工博

Table 1. Chemical composition of sintered ore (%).

T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Mn
55.9	8.91	5.20	11.41	2.37	0.7

実験に用いた焼結鉱の化学組成を Table 1 に示す。

塊状の焼結鉱を碎き、2 mm の目開きの篩で篩い分け、焼結鉱の平均粒度を篩い目の相加平均値で代表した。その粒度は 3, 7, 10, 13 mm である。また焼結鉱の充填量を 100, 200 および 400 g として、還元実験を行なった。

還元ガスには、木炭 (C) と CO₂ との反応 (温度 1000 °C) から得た CO ガスにボンベからの N₂ ガスを混合して使った。入口ガス組成は CO : 40%, CO₂ : 0.3~0.4%, H₂ : 0.2% であつた。混合ガス流量を 9.1 および 36 NI/ min とした。

Fig. 1 に実験装置のフローシートを示す。CO ガス発生炉①に木炭 (C) を充填し、N₂ 気流中で加熱し 1000 °C に上昇したら、N₂ から CO₂ (約 10NI/ min) に切り換える。CO₂+C→2CO の反応によって得られる CO ガスを水置換により内容積約 3m³ のタンク 3 槽②に貯える。

Fig. 2 に還元反応管を示す。反応管の内容は 45 mmφ であり、還元ガスの予熱帯としてアルミナペブルを層高約 60 mm に充填した。CO と N₂ のガス流量を測定し、反応管入口前でそれらのガスを混合し、混合ガス濃度を赤外線ガス分析計によつて測定した。還元ガスの導入管の内径を約 8 mmφ とし、炭素析出を防止するためにガス流速を高めた。その結果、800 °C では炭素析出は見られたが、900 °C 以上の温度では見られなかつた。

反応器出口ガス中の CO と CO₂ をそれぞれの赤外線分析計に 1 NI/ min 流し、連続分析した。CO および CO₂ の分析結果を 5~10 min ごとに読みとり、ガス利

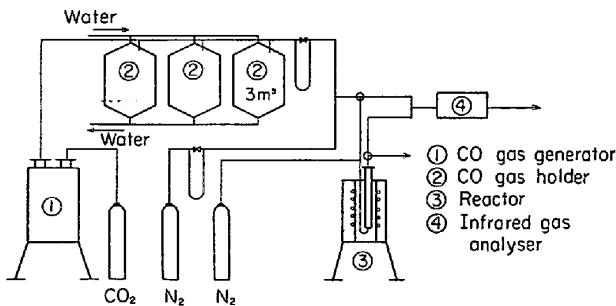
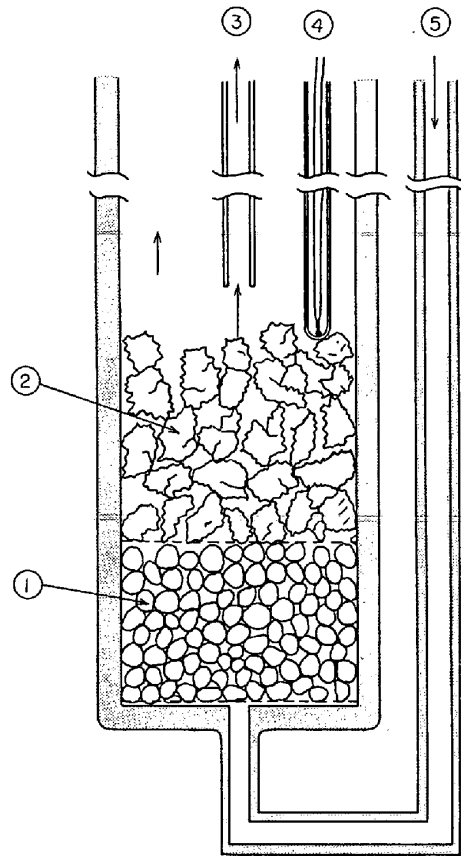


Fig. 1. Experimental apparatus for gas analysing method.



①Alumina bed ②Sinter bed ③to gas analyser
④Thermocouple ⑤Reducing gas (CO+N₂)

Fig. 2. Reactor for gas analysing method.

用率および還元率を算出した。

2.2 重量法による還元実験

還元反応に伴う重量の減少を熱天秤によつて求め、還元率の経時変化を測定した。本実験に用いた試料は、連続ガス分析法において用いた焼結鉱である。

Fig. 3 に実験装置のフローシートを示す。実験装置は CO ガス発生炉①、還元反応炉③および熱天秤④から成

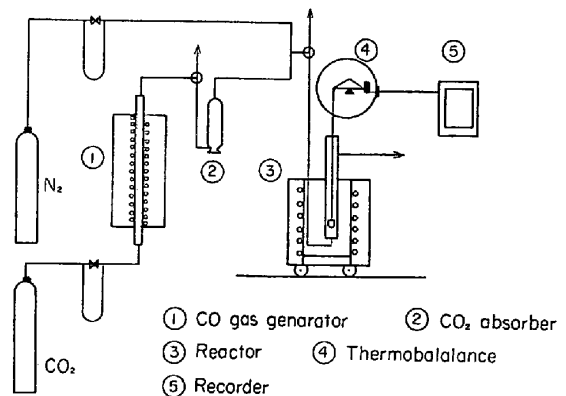


Fig. 3. Experimental apparatus for weighing method.

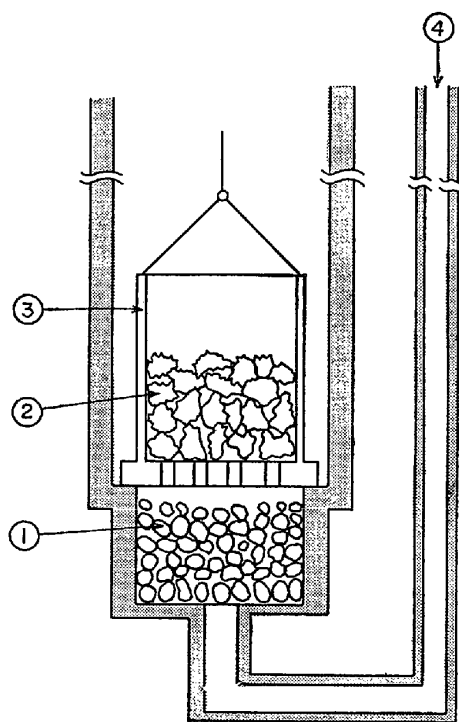
っている。COガスは活性炭(C)とCO₂との反応によって連続して得た。COとN₂を混合し、入口ガス中のCOを40%、N₂を60%に、および混合ガス流量を4.6NI/minとした。

Fig. 4に還元反応管を示す。実験2.1の実験装置とほぼ同様の流路になっている。反応器の下部に還元ガスの予熱帯として高さ約50mmのアルミナペブル層がある。

焼結鉄を石英バケツ(内径約40mmφ)に、50, 75, 100および125g充填し、還元実験を行なった。焼結鉄の充填量と還元ガス流量との比を、前述の実験2.1における値にほぼ等しくした。

石英バケツは反応器の上部に設置された熱天秤に吊される。熱天秤の最大秤量は30gであり、減少量3gごとにバランスさせる。3gの変化は石英バケツが10mm移動したことに対応し、それが差動トランスと増幅器によつて0~10mVの出力電圧に変換され記録される。

還元開始から約10~15minごとに重量を測定した。測定時に石英バケツが約10mm持ち上げられるために、還元ガスはバケツ内の焼結鉄層を通過せず、反応管壁を流れる。しかし測定時間は約30sec以内であるために、本実験の還元反応では無視しても差し支えないことが後述する実験結果から得られた。一方、石英バケツ



①Alumina bed ②Sinter bed ③Silica bucket
④Reducing gas (CO+N₂)

Fig. 4. Reactor for weighing method.

トの底面はステンレス管と十分接触するように摺合せ面になっているので、重量測定時以外には還元ガスは焼結鉄層を流れている。

3. 実験結果および考察

3.1 充填量とガス流量との比が一定であるときの還元曲線

平均粒度7mmの焼結鉄について実験2.1(ガス分析法)から得られた還元曲線をFig. 5に示す。Fig. 5はガス流量が9.1NI/minのとき焼結鉄100gを、およびガス流量が36NI/minのとき400gを充填して、それぞれ得られた結果である。これらから、焼結鉄充填量Mとガス流量Vとの比M/Vが等しい時の還元反応は一致することがわかった。

Fig. 6に平均粒度3および7mmの焼結鉄について同様の実験結果を示す。ガス流量が4.6および9.1NI/minにおいて別個の装置を使った実験を行なったにもかかわらず、粒度・温度およびM/Vが等しい実験条件では同一の還元曲線が得られた。したがって、本研究での二つの実験では同一試料を用いているので、両実験で

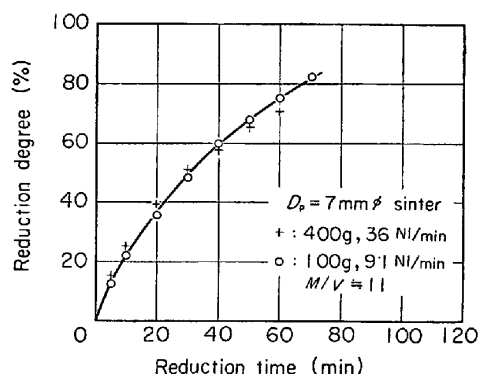


Fig. 5. Reduction curve at a constant M/V ratio obtained by gas analysing method (M : packed weight, V : reducing gas flow rate)

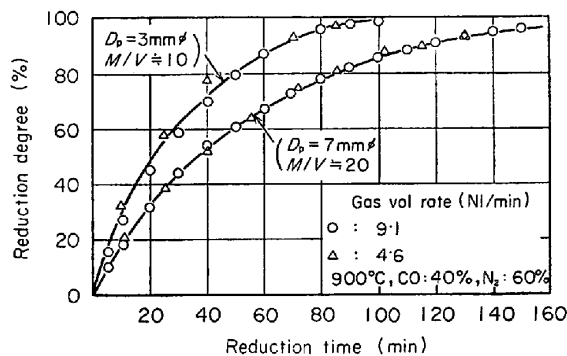


Fig. 6. Reduction curve at a constant M/V ratio, but different gas flow rate.

得られたデータは同一のものとして解析できる。

O. LEVENSPIEL は反応速度に及ぼすガス境膜抵抗の影響を調べる方法を示している¹⁾。すなわち、 M/V 一定で、ガス流量を変え、一定時刻での反応率が低下する流量範囲ではガス境膜抵抗は大きな因子となるが、それが一定であるガス流量範囲ではガス境膜抵抗は無視できる。

M/V が一定のとき、ガス流量4.6, 9.1および36 NI/minでの還元曲線が一致しているので、ガス境膜抵抗は無視できると思われる。したがって、後述する還元反応の理論モデルによる計算ではガス境膜抵抗は無視している。

3.2 還元率と還元時間との関係

還元温度 900°C, 還元ガス流量 9.1 NI/min および焼結鉱の平均粒度 7 mm のとき、焼結鉱の充填量を400, 200 および 100 gとして、それぞれ得られた還元曲線を Fig. 7 に示す。Fig. 7 から一定の還元率 ($R=10\sim 80\%$) に達するまでの所要還元時間を読みとることができる。所要還元時間 θ_R を対数目盛で縦軸に、 M/V を普通目盛で横軸に、還元率 R をパラメータとして図示すると、Fig. 8 のようにほぼ直線関係が得られた。山村ら²⁾は H_2 による焼結鉱の還元実験 (H_2 流量: 4 NI/min, 充填量: 13~80 g, 粒度: 6~8, 15~20 mm) において同様の結果を得ている。S. I. PRIVALOV ら³⁾は微小層における CO 減少量と総括速度定数との関係式を導入することによって、鉱石層の高さ方向ガス濃度分布は指数関数で変化することを示している。本実験結果においても、充填量あるいは層高に対して還元率あるいはガス濃度は指数関数で変化している。

Fig. 7 の曲線①は Fig. 8 において $M/V \rightarrow 0$ に外挿して得られた還元曲線である。これは層高さ方向でガス濃度勾配が無いときの還元曲線に近似できるので、単一粒子の還元モデルによつて解析できる。単一球形粒子の

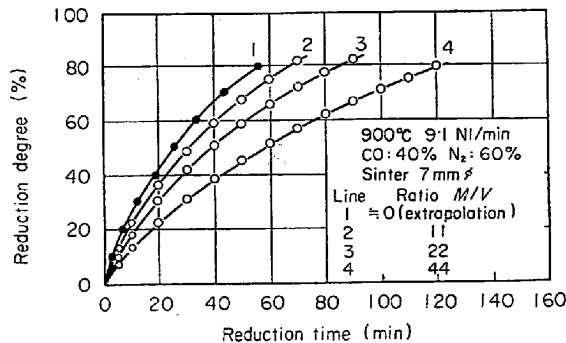


Fig. 7. Reduction curve at different M/V ratio obtained by gas analysing method.

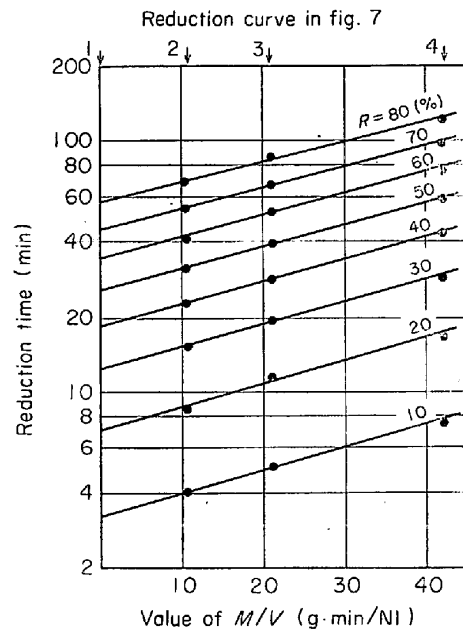


Fig. 8. Relation between reduction time and M/V at constant reduction degree in Fig. 7

還元反応モデルによる解析には多くの研究があり、ここでは森⁴⁾および八木, 小野⁵⁾の方法によつて解析した。

還元反応はトポケミカルに進行し、界面反応およびガス拡散のそれぞれの抵抗を考慮することによつて、次式が得られる。

$$\frac{1}{k_s} \{1 - (1-R)^{1/3}\} + \frac{r_0}{6D_e} \{1 - 3(1-R)^{2/3} + 2(1-R)\} = \frac{(C_e - C_f)}{d_0 r_0} \cdot \theta_R \dots\dots\dots (4)$$

(4)式から

$$\frac{\theta_R}{1 - (1-R)^{1/3}} = \frac{d_0 r_0}{6D_e (C_e - C_f)} \{1 + (1-R)^{1/3} - 2(1-R)^{2/3}\} + \frac{d_0 r_0}{(C_e - C_f) \cdot k_s} \dots\dots\dots (5)$$

が得られる。Fig. 7 の曲線①の値を (5) 式に代入して、図示すると Fig. 9 が得られた。Fig. 9 の直線の切断と勾配とから、化学反応速度定数 k_s およびガス拡散定数 D_e が得られる。その結果、 $k_s = 0.57$ cm/sec, $D_e = 0.10$ cm²/sec が得られた。この値は後述する理論モデル計算結果とほぼ一致した値である。Table 2 に理論モデル計算から得られた速度定数をまとめた。

理論モデル計算結果と比較し、多少の差異が見られるが、これは理論モデル計算では還元率 $R = 60\sim 80\%$ で実測値と一致するように速度定数を算出したことによると思われる。

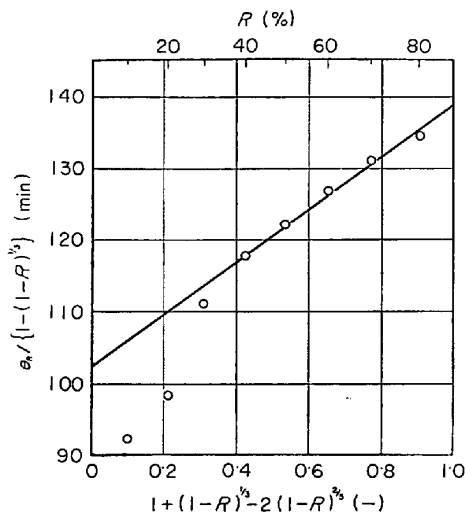


Fig. 9. Graphical analysis by the mixed control

Table 2. Calculated constants for reduction process.

Temperature (°C)	Diameter (mm)	k_s (cm/sec)	F (-)	D_e (cm ² /sec)
800	7	0.289	0.408	0.248
800	7	0.321	0.538	0.209
800	7	0.227	0.506	0.157
800	10	0.337	0.810	0.203
800	13	0.271	0.899	0.196
850	7	0.343	0.353	0.340
850	10	0.395	0.488	0.405
850	10	0.304	0.647	0.235
900	3	0.475	0.042	1.36
900	3	0.501	0.066	1.14
900	3	0.473	0.052	1.36
900	7	0.472	0.310	0.533
900	7	0.413	0.428	0.338
900	7	0.404	0.352	0.402
900	7	0.424	0.342	0.434
900	10	0.505	0.617	0.409
900	13	0.497	0.653	0.495
1000	7	0.707	0.223	1.11
1000	7	0.937	0.252	1.30
1000	7	0.745	0.195	1.34

3.3 還元反応の理論モデルによる計算

固定層における還元反応の実験結果から速度定数を図解法 (Fig. 7~9) によつて求めることができることを (3.2) 節で述べた。しかし還元プロセスを十分に説明する速度定数を求めるまでには数多くの実験を必要とするので、還元反応の理論モデル計算によつて速度定数を算出する。

固定層における還元反応の実験および計算については多くの報告^{7)~14)}があり、これらの報告を参考にして焼結鉄のCOガス還元反応の計算と実験とを比較する。

還元反応を厳密に表現するためには、Fe-FeO, FeO-Fe₃O₄, Fe₃O₄-Fe₂O₃の3界面での化学反応、ガス拡散およびガス拡散抵抗を考慮する必要がある⁴⁾⁸⁾¹⁵⁾。しかし、本研究では還元反応はトポケミカルに、Fe-FeO界面での反応と海綿鉄中のガス拡散との混合律速で進行するものとした。また、CO₂平衡濃度あるいは平衡ガス利用率 C_e は還元反応の進行に伴いウスタイト還元段階 R_w まではステップ状に減少するが、ここでは Fe-FeOの一界面反応と海綿鉄中のガス拡散を考慮しているので単純化して C_e を還元率 R に対し直線的に減少するとした。したがつて、還元速度式は次式で表わされる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{3k_s(C_e - C_f)}{r_0 d_0} \cdot \frac{1}{\{(1-R)^{-2/3} + F\{(1-R)^{-1/3} - 1\}}}$$

..... (6)

ここで

$$F = r_0 k_s / D_e$$

..... (7)

CO₂ 平衡濃度 C_e は還元率 R によつて

$$0 \leq R \leq R_w \text{ では}$$

$$C_e = (C_w - 100) \cdot R / R_w + 100$$

$$R_w < R \leq 100 \text{ では}$$

$$C_e = C_w$$

..... (8)

$$C_w = K_w / (1 + K_w)$$

$$\log K_w = 381/T - 2.11 \log(T)$$

$$+ 3.95 \times 10^{-4} \cdot T + 5.357$$

..... (9)

である。

単位層の焼結鉄量がガス流量 9.1NI/min 当たり 12.5g になるように層を等分した。したがつて、層区分数 n は次式となる。

$$n = \frac{M}{V} \cdot \frac{9.1}{12.5}$$

..... (10)

単位層の焼結鉄量を 25g にしても、12.5g で計算された還元曲線と 1% 以内で一致した結果が得られた。一方、時間刻みは時間についての計算回数が 100 回以下になるように、1~2.5 min を取つた。

一定時刻において、層下部から上部に向つて計算を進めた。ガス利用率あるいは CO₂ 濃度 C_f は次の層の入口条件として層上部へ加算し、最上部における濃度を出口ガスの値とした⁴⁾⁸⁾。還元率は全層の平均還元率をとり、時間ごとに各層の還元率は加算される。

このような還元モデルに基づいて計算した結果の一例を Fig. 10 に示した。Fig. 10 から見られるように、還元率 40% 以下では、計算値が実測値より大きい値を示している。このことは、Fig. 9 の直線と実測値との差が大きい範囲は還元率 40% 以下であるところにも見られるように、一界面反応モデルに基づく計算では全還元率

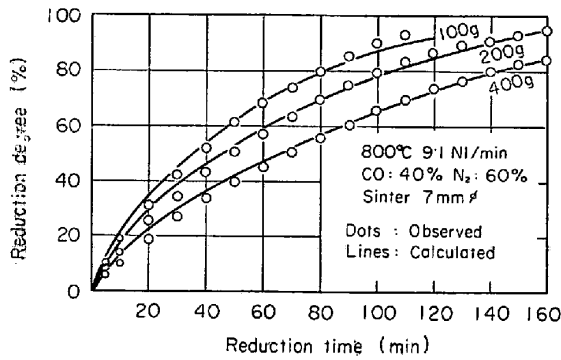


Fig. 10. Comparison between observed results and calculated data.

にわたつて実測値と一致する速度定数を得ることは困難である。完全な一致のためには二界面以上の反応モデルによつて計算する必要があることを示すものと思われる。本研究では還元率が60~80%で、実測値と計算値とが数パーセントの範囲で一致するように速度定数(k_s と F)を算出した。

算出された化学反応速度定数 k_s と温度($1/T$)との関係は Fig. 11 に示され、次式で表わすことができる。

$$k_s = \exp(5.23 - 14000/RT) \text{ (cm/sec)} \dots (11)$$

Fig. 11 から見られるように、低温度ほど得られた速度定数の値にばらつきが多い。これも一界面反応モデルによる計算に起因していると思われる。

化学反応速度定数 k_s とガス拡散定数 D_e との比で表わされる無次元数 $F(=r_0 k_s / D_e)$ の値は焼結鉱の平均粒度によつて、Fig. 12 に示す結果が得られた。平均粒度 $D_p=3\text{ mm}$ では、 F の値は0.1以下である。これは還

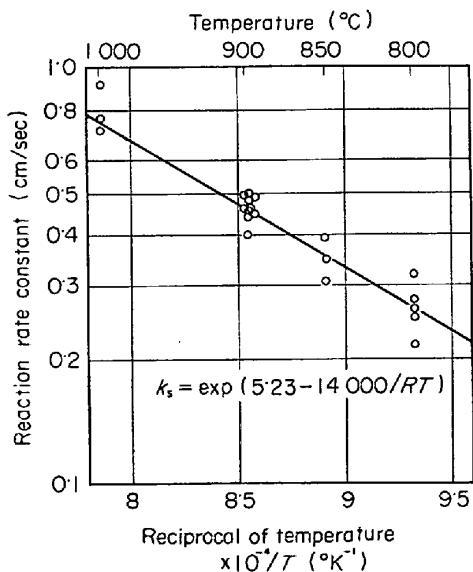


Fig. 11. Arrhenius plot of chemical reaction rate constant.

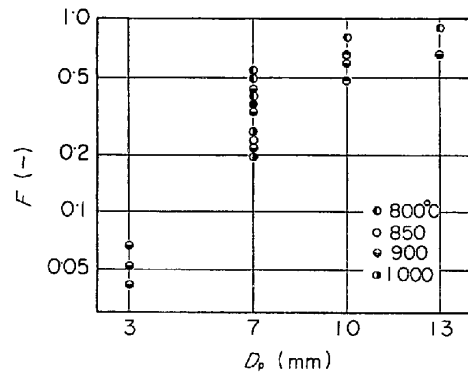


Fig. 12. Dependence of calculated constant F on diameter of sintered ore D_p .

元反応に及ぼす影響を無視することができる値であるから、還元反応は化学反応律速で進行していると見ることができる。しかし、粒度が大きくなるにつれて F の値は大きくなり、 $D_p=13\text{ mm}$ で F は0.8はになる。したがつて、還元反応は混合律速過程で進行していると見られる。粒度によつて、反応機構が変わることは一界面反応のみでは十分に説明できるものではないので、還元過程における焼結鉱の顕微鏡観察および二界面以上の反応モデルによつて、さらに検討する必要がある。

4. 結 言

固定層における焼結鉱のCOガス還元実験をガス分析法および重量法によつて行ない以下の結論を得た。

- (1) ガス分析法と重量法とによる還元反応の測定結果は一致した。
- (2) ガス流量が4.6, 9.1 および36NI/min(CO: 40%, N₂: 60%)において、焼結鉱充填量とガス流量との比が一定であるとき、還元曲線は一致した。したがつて、ガス境膜抵抗は無視できる程度と思われる。
- (3) 単一粒子についての未反応核モデルを固定層における焼結鉱のCOガス還元反応に適用した。その結果、化学反応速度定数 k_s は次式のように算出された。

$$k_s = \exp(5.23 - 14000/RT) \text{ (cm/sec)}$$

一方、無次元数 $F(=r_0 k_s / D_e)$ は粒度に依存した値が算出された。このことから、粒度3mmでは還元反応は反応律速過程で進行しており、7mm以上の粒度では混合律速過程で進行しているものと思われる。

記 号

- C_e : 平衡CO₂濃度 (%)
- C_f : 反応界面におけるCO₂濃度 (%)
- C_w : ウスタイト還元平衡におけるCO₂濃度 (%)
- CO_{2 in}: 入口ガス中のCO₂濃度 (%)
- D_e : 海綿鉄中のガス拡散定数 (cm²/sec)

d_0 : 焼結鉄中の結合酸素密度 ($0.92\text{gO}/\text{cm}^3$)
 F : 無次元数 ($=r_0k_s/D_e$)
 k_s : 化学反応速度定数 (cm/sec)
 K_w : ウスタイト還元平衡定数
 M : 焼結鉄の充填量 (g)
 n : 焼結鉄層の区分数
 OPER : 焼結鉄中の結合酸素量 (23.0%)
 R : ガス定数
 R : 還元率
 r_0 : 焼結鉄の半径
 T : 絶対温度 ($^{\circ}\text{K}$)
 V : ガス流量 (NI/min)
 Δt : 時間刻み (min)
 η_{CO} : ガス利用率 (%)
 θ_R : 還元時間 (min)

文 献

- 1) O. LEVENSPIEL: Chemical Reaction Engineering. (1962), p. 454, [John Wiley]
- 2) 山村, 館: 鉄と鋼, 54(1968), S 62
- 3) S. I. PRIVALOV et al.: Stal in English, 1(1960), p. 4~11
- 4) 相馬: 茨城大学工学部紀要, 6(1967), p. 1
- 5) 森: 鉄と鋼, 50(1964), p. 2259
- 6) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8(1968), p. 377~381
- 7) 学振54委: 鉄と鋼, 46(1960), p. 799~803
- 8) 相馬: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1431~1437
- 9) K. HEDDEN and G. SOMMER: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964), S. 9~14
- 10) R. SCHEEL et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), S. 455
- 11) L. BOGDANDY and F. ENGELL: Die Reduktion der Eisenerz, (1967), p. 244~249, [Springer-Verlag]
- 12) A. EL. MECHAIRY and W. PHILBROOK: Blast Furn. Coke Oven & Raw Mat. Comm. Proc., (1961), p. 280~292
- 13) H. BARNER and W. PHILBROOK: Trans. AIME, 227(1963), p. 897~904
- 14) 八木, 高橋, 大森: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1453~1460
- 15) W. PHILBROOK: Trans. AIME, 236(1966), p. 1715