

## 論 文

UDC 669.162.263.23 : 669.046.46

## 鉄鉱石還元用シャフト炉の数学的モデル\*

原 行明\*\*・坂輪光弘\*\*・近藤真一\*\*\*

## Mathematical Model of the Shaft Furnace for Reduction of Iron-Ore Pellet

Yukiaki HARA, Mitsuhiro SAKAWA, and Shin-ichi KONDŌ

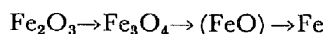
## Synopsis:

A mathematical model of the shaft furnace is developed for gaseous reduction of iron-ore pellet. In the model, the reduction of iron-oxide is defined as the multi-stage successive reaction and the reduction rate equations are derived from the multi-interface core model in a single pellet.

This model is applied to the simulation for the changes of reduction degree in an experimental shaft furnace which has 0.1 m in diameter and 4.0 m in height. It has been found that the model is able to simulate well the reduction behavior in the furnace and the rate constants obtained from the simulation calculation of the experimental data are nearly close to those of the former literature about the fundamental research of the reduction of iron-ore pellets.

## 1. 緒 言

鉄鉱石ないし鉄鉱石ペレットのシャフト炉によるガス還元に関する数学的モデルは、高炉シャフト部の解析を目的としたものも含めると多数発表されている<sup>1)~6)</sup>。しかしながら、従来のモデルは酸化鉄の還元を1段反応として扱ったものがほとんどである。よく知られているように通常酸化鉄の還元は、次式に示すように2段ないし3段の逐次反応であり、各還元段階によつて、その平衡関係、還元速度ともに大きく異なつてゐる。



すなわち、575°C以下の低温度域ではウスタイト(FeO)を経由しない2段逐次反応であり、575°C以上の高温温度域では3段逐次反応である。したがつてガスと鉱石が向流接触する移動層であるシャフト炉においては、当然酸化鉄の還元を多段化して扱わなければならないと考える。さらに鉱石が多孔質なペレットの場合には多段反応が1箇ペレット内で同時に進行することもあるから<sup>7)</sup>、鉱石の還元反応速度式は多段逐次で、かつ並列的にも進行し得る速度式でなければならない。

還元反応の多段化の試みとして、LAHIRI and SESHADRI<sup>8)</sup>は高炉シャフト部の解析で、鉄鉱石の還元を $\text{Fe}_2\text{O}_3$

→FeO→Feの2段反応として扱つてゐるが、1箇粒子については完全に段階的に進むとしており、前段の反応が終るまで後段の反応は始まらないとしたモデルを採用している。また相馬<sup>9)</sup>は多段還元を考え、1箇粒子について3界面未反応核モデルを使つて、向流還元炉の解析を行なつてゐるが、3段の還元反応が完全に並列で、独立に進むとしており、両者とも理論的には不完全である。

著者らは1箇ペレットの還元が、多界面未反応核モデルで進行するとした厳密解に基づく反応速度式を使つてシャフト炉還元の数学的モデルを作成し、これを小型シャフト炉の実験データ<sup>9)</sup>に適用した結果を報告する。

## 2. 数学的モデル

## 2.1 ペレットの還元速度式

酸化鉄ペレットの還元の進行様式が各段階ともマクロにはトポケミカルであることが一般的であり<sup>10)</sup>、また多孔質ペレットであつても、トポケミカル様式を仮定した未反応核モデルに基づく速度式が、広範囲に使える可能性のあることを著者らの一人<sup>11)</sup>が別に検討している。ただし、多孔質ペレットでは内側で前段の還元反応が進行しているのに、外側では後段の還元が進行することが十

\* 昭和49年4月本会講演大会にて発表 昭和50年7月25日受付 (Received July 25, 1975)

\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

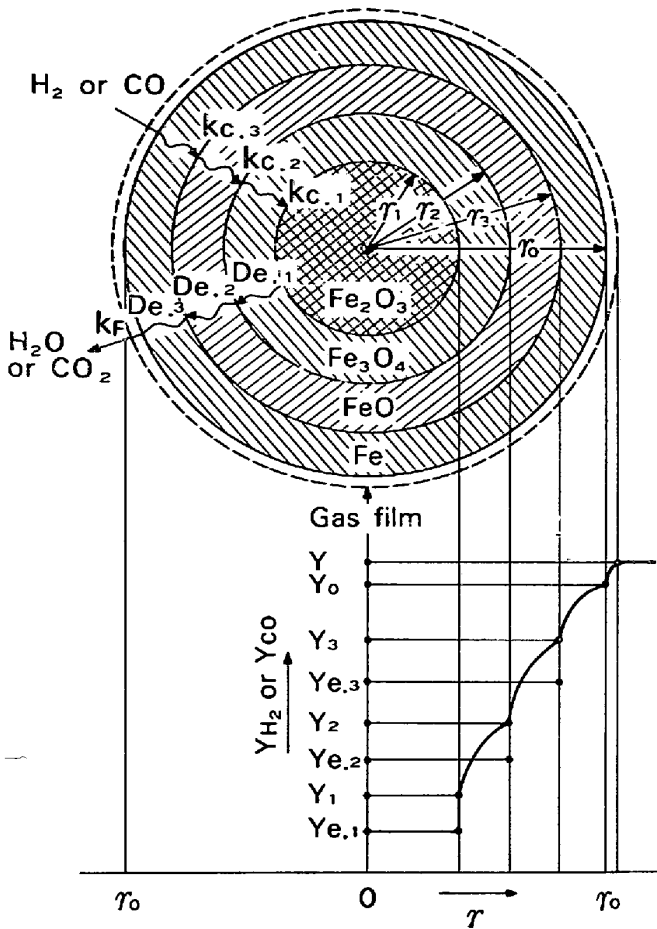


Fig. 1. Three-interface reaction model.

分考えられるので、反応界面を多界面化したモデルを採用する必要がある。

多界面未反応核モデルを採用した場合における還元進行時の抵抗としては、各界面における還元の化学反応抵抗、各還元物層内のガス拡散抵抗および表面のガス境膜抵抗が考えられる。これらの諸抵抗を考えた還元速度式を求めなければならない。1界面の場合のこれらの抵抗を入れた総括還元速度式は広く知られているが<sup>5)</sup>、多界面の場合にはその表示が複雑化する。2界面の場合は比較的簡単であり、すでに反応解析に一部使用されている<sup>12)~14)</sup>。

3界面未反応核モデルの説明図を Fig. 1 に示した。この3界面モデルについても SPITZER ら<sup>7)</sup>がすでに電算機を使つて還元速度の計算を行なつているが、彼らは全段階の還元速度を各種の抵抗と既知ガス濃度の関数形で提示していないので、それらを以下に示す。もちろん、還元条件と、還元の進行によつては1界面ないし2界面でも進行するので、それらの式も併せて示す。多段反応の場合、前段の反応から 1, 2, 3 の添字を付してある。

(1) 1界面モデル

$$v_1 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_1} (Y - Y_{e,1}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 $W_1 = A_1 + B_1 + F$ ,

$$A_1 = \frac{1}{(1 - R_1)^{2/3}} \cdot \frac{1}{k_{c,1}(1 + 1/K_1)},$$

$$B_1 = \frac{1 - (1 - R_1)^{1/3}}{(1 - R_1)^{1/3}} \cdot \frac{r_0}{D_{e,1}}, \quad F = \frac{1}{k_F},$$

(2) 2界面モデル

$$v_1 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_1} \left\{ (A_2 + B_2 + F) \cdot (Y - Y_{e,1}) - (B_2 + F) \cdot (Y - Y_{e,2}) \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$v_2 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_2} \left\{ (A_1 + B_1 + B_2 + F) \cdot (Y - Y_{e,2}) - (B_2 + F) \cdot (Y - Y_{e,1}) \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、

$$A_1 = \frac{1}{(1 - R_1)^{2/3}} \cdot \frac{1}{k_{c,1}(1 + 1/K_1)},$$

$$A_2 = \frac{1}{(1 - R_2)^{2/3}} \cdot \frac{1}{k_{c,2}(1 + 1/K_2)},$$

$$B_1 = \frac{(1 - R_2)^{1/3} - (1 - R_1)^{1/3}}{(1 - R_1)^{1/3} \cdot (1 - R_2)^{1/3}} \cdot \frac{r_0}{D_{e,1}},$$

$$B_2 = \frac{1 - (1 - R_2)^{1/3}}{(1 - R_2)^{1/3}} \cdot \frac{r_0}{D_{e,2}},$$

$$F = 1/k_F,$$

$$W_2 = A_2(A_1 + B_1 + B_2 + F) + (A_1 + B_1) \cdot (B_2 + F)$$

(3) 3界面モデル

$$v_1 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_3} \left[ \left\{ A_3(A_2 + B_2 + B_3 + F) + (A_2 + B_2) \cdot (B_3 + F) \right\} \cdot (Y - Y_{e,1}) - \left\{ A_3(B_2 + B_3 + F) + B_2(B_3 + F) \right\} \cdot (Y - Y_{e,2}) - A_2(B_3 + F) \cdot (Y - Y_{e,3}) \right] \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$v_2 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_3} \left[ \left\{ (A_1 + B_1 + B_2) \cdot (A_3 + B_3 + F) + A_3(B_3 + F) \right\} \cdot (Y - Y_{e,2}) - \left\{ B_2(A_3 + B_3 + F) + A_3(B_3 + F) \right\} \cdot (Y - Y_{e,1}) - (A_1 + B_1) \cdot (B_3 + F) \cdot (Y - Y_{e,3}) \right] \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$v_3 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_3} \left[ \left\{ (A_1 + B_1) \cdot (A_2 + B_2 + B_3 + F) \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
 &+ A_2 (B_2 + B_3 + F) \} \\
 &\cdot (Y - Y_{e,3}) - A_2 (B_3 + F) \cdot (Y - Y_{e,1}) \\
 &- (A_1 + B_1) \cdot (B_3 + F) \cdot (Y - Y_{e,2}) \Big] \dots\dots\dots (6)
 \end{aligned}$$

ただし,

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{1}{(1-R_1)^{2/3}} \cdot \frac{1}{k_{C,1}(1+1/K_1)}, \\
 A_2 &= \frac{1}{(1-R_2)^{2/3}} \cdot \frac{1}{k_{C,2}(1+1/K_2)}, \\
 A_3 &= \frac{1}{(1-R_3)^{2/3}} \cdot \frac{1}{k_{C,3}(1+1/K_3)}, \\
 B_1 &= \frac{(1-R_2)^{1/3} - (1-R_1)^{1/3}}{(1-R_1)^{1/3} \cdot (1-R_2)^{1/3}} \cdot \frac{r_0}{D_{e,1}}, \\
 B_2 &= \frac{(1-R_3)^{1/3} - (1-R_2)^{1/3}}{(1-R_2)^{1/3} \cdot (1-R_3)^{1/3}} \cdot \frac{r_0}{D_{e,2}}, \\
 B_3 &= \frac{1 - (1-R_3)^{1/3}}{(1-R_3)^{1/3}} \cdot \frac{r_0}{D_{e,3}}, \\
 F &= 1/k_F, \\
 W_3 &= (A_1 + B_1) \cdot \{A_3(A_2 + B_2 + B_3 + F) \\
 &\quad + (A_2 + B_2) \cdot (B_3 + F)\} \\
 &\quad + A_2 \{A_3(B_2 + B_3 + F) + B_2(B_3 + F)\}
 \end{aligned}$$

式中で、 $A$ が化学反応抵抗、 $B$ が粒子内のガス拡散抵抗、 $F$ が境膜抵抗である。3界面モデルの場合、速度式が複雑であるが、この導出については著者らの別報<sup>15)</sup>を参照されたい。

後述の実際計算ではウスタイト組成を  $Fe_{0.95}O$  とし、この段階までの総括還元率（脱酸素率）は 30.0% であるとした。また計算を適用する実験データの実験条件から、ガス境膜抵抗は他抵抗に比較して十分小さいと考えられるので、(1)~(6)式において  $F=0$  として計算した。

### 2.2 数学的モデルの構成

前節の基礎式を使つて、シャフト炉の数学的モデルを構成するには、シャフト炉を反応器としてモデル化し、その各微小部分について上述の速度式を適用して、物質収支から、還元率と還元ガス濃度の変化を求める計算式を立てればよい。ここではガスと鉱石が理想的に接触しているシャフト炉を想定して、ガス、鉱石ともにピストン流れとし、シャフト炉の半径方向には鉱石の還元率、還元ガス濃度も均一であるとした。後述の実験データも塔径が非常に細い (0.1m) シャフト炉での結果であるので、この条件をほぼ満足しているものと考えられる。

Fig. 2 はシャフト炉微小高さ区間の変化の説明図であるが、これを参考にして還元率とガス濃度の変化の式を求めれば次のようになる。

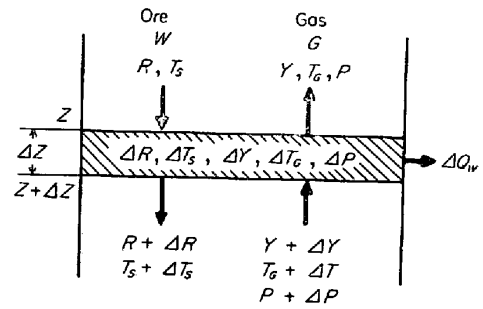


Fig. 2. Variations in a small height of bed.

$$\frac{dR_i}{dZ} = \frac{6(1-\epsilon_B)}{\pi D_p^3} \cdot \frac{S}{W \cdot d_{0,i}} \cdot v_i \dots\dots\dots (7)$$

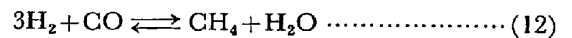
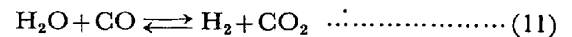
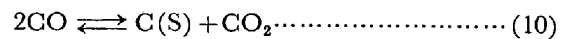
$$\frac{dY}{dZ} = \frac{6(1-\epsilon_B)}{\pi D_p^3} \cdot \frac{S}{G} \cdot \sum_i v_i \dots\dots\dots (8)$$

ここに添字  $i$  は多段反応における  $i$  段目の反応を指し  $v_i$  は前節に求めた 1 箇ペレットの還元速度である。なお総括還元率  $R$  は各段階の被還元酸素量の割合から次式で求まる。

$$R = 0.1111R_M + 0.1889R_W + 0.7000R_F \dots\dots\dots (9)$$

この場合、温度域、還元率、ガス濃度によつて何界面の還元速度式を選ぶかを決めなければならないので、計算式の選択を主体にした計算プログラムのフローチャートを Fig. 3 に示した。ただし、還元ガスが  $H_2$ -CO 混合ガスの場合のものであり、 $H_2$  による還元と CO による還元は微小区間内においては直列に進むとして扱っている。

さらに  $H_2$ -CO 混合ガスの場合にはガス相互間の反応として、次の炭素析出反応、水性ガス変成反応、 $CH_4$  生成反応の進行が考えられる。



しかし常圧下でのこれらの反応を考えた場合、炭素析出反応は CO 濃度が 30% 以下であればほとんど進行しないこと、 $CH_4$  生成反応についても後述の実験データにおいて生成量は 1% 以下であつたので、(10)式と(12)式は無視して、水性ガス変成反応の(11)式だけを考慮した数学的モデルとした。そこで  $H_2$ -CO ガスの場合は、還元反応後のガス組成について、水性ガス変成反応を進行させるプログラムにした。この反応の反応量の計算は高温下で平衡状態にある場合は平衡組成になる量とし、非平衡の場合は次の速度式によるとした。

$$v_S = k_{C,S} \left( \frac{P}{R_G T} \right)^2 \cdot \left( Y_{H_2O} \cdot Y_{CO} - \frac{Y_{H_2} \cdot Y_{CO_2}}{K_S} \right) \dots\dots\dots (13)$$

ここで反応速度定数  $k_{C,S}$  はペレットの触媒効果も入

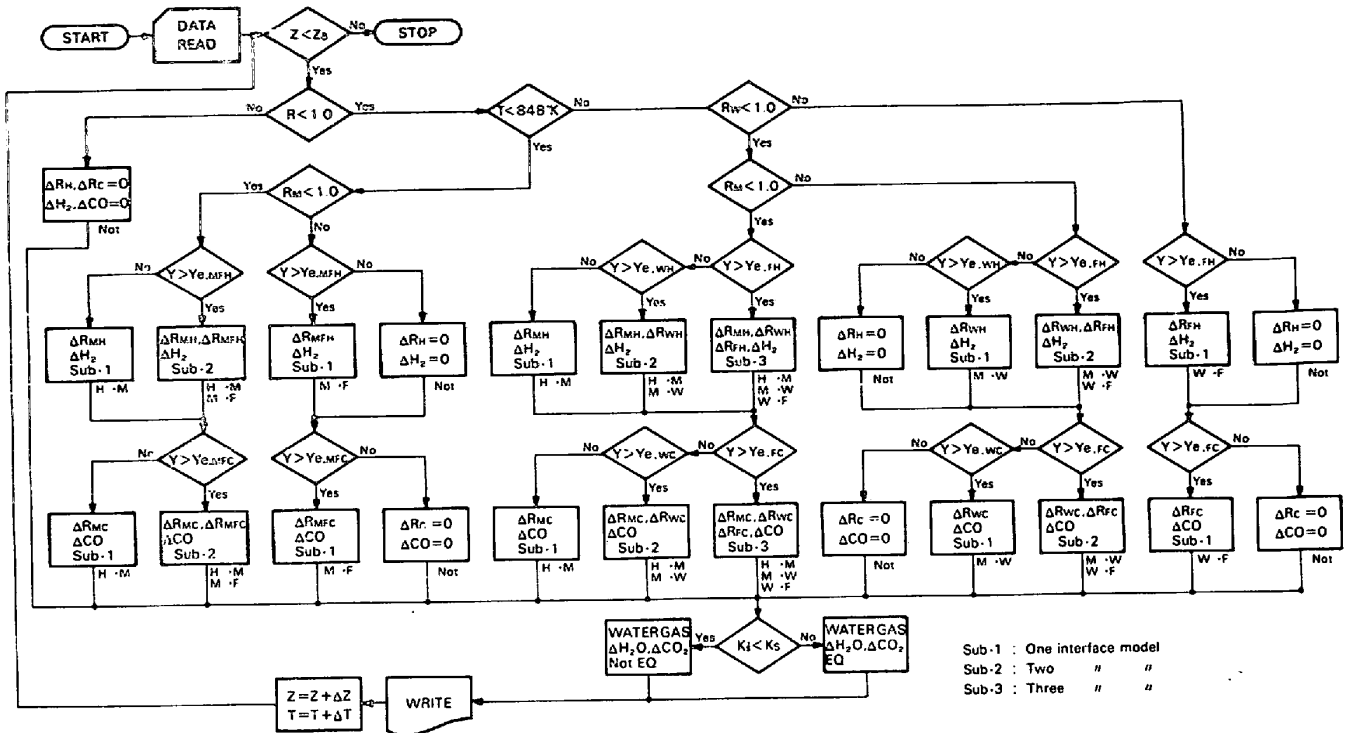


Fig. 3. Calculation flow-chart (H<sub>2</sub>-CO reduction).

つたものとしてある。

Fig. 2 に示すように、シャフト炉内の変化は物質収支に基づく還元率とガス濃度の他に、熱および運動量収支による温度と圧力の変化もあるが、後者の計算は省略した。それは後述するように計算を適用する実験データを得たシャフト炉が直径 0.1m で細く、炉を外熱しており、炉内の高さ方向の温度分布を実験時に任意に与えているので熱移動の計算は行なわれず、炉内の鉱石、ガスともにこの温度にあるとした。またガス圧力の変化についてはシャフト炉全体の圧力損失が常に水柱数 10 cm 以下であつたので、これは計算を簡略化するために全域にわたって炉頂圧と同じであるとした。

2.3 計算方法と速度パラメータ

先の(7)、(8)式の積分計算には Runge-Kutta 法を採用し、シャフト炉高さの刻み ΔZ は、予備計算より 0.02m とした。計算の進行は炉頂より炉底に向かって逐次計算を繰り返す方式にした。

計算の実施に当たっては使用する速度パラメータの選定が問題である。還元反応については従来の 1 箇ペレットの還元実験データを参考にして次のようにした。

粒内有効拡散係数  $D_e$  は次式で計算する。

$$D_{e,x} = \delta_x \cdot D_G \dots\dots\dots (14)$$

$$(x = M, W, F)$$

ここで拡散率  $\delta$  の値も実験的には還元温度によつて変

化するようであるが<sup>12)</sup>、シャフト炉還元の場合昇温過程の還元になり、 $\delta$  の温度変化を考慮するのは数学的モデルを複雑にし過ぎるので、平均的な値を選定すれば一定値が使えるとした<sup>17)</sup>。そして  $\delta_M = 0.15$ ,  $\delta_W = 0.20$ ,  $\delta_F = 0.20$  とした。 $\delta_M$  は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 段階まで還元されたペレットの粒子内拡散率で、低温度域還元の場合<sup>16)</sup>に近いと考えて選定した。 $\delta_W$ ,  $\delta_F$  はそれぞれ FeO, Fe 段階に還元された拡散率であるので、高温温度域還元<sup>12)</sup>のデータから選定した。ただし FeO→Fe 還元ではマイクロ細孔のみが生成し粒子内のガス拡散性には変化がないと仮定している。なお(14)式の  $D_G$  は H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系または CO-CO<sub>2</sub> 系の分子拡散の拡散係数を使う。

化学反応速度定数  $k_c$  は次式で計算する。

$$k_{c,x} = k_{0,x} \exp(-\Delta H_{a,x}/R_G T) \dots\dots\dots (15)$$

$$(x = M, MF, W, F)$$

ここで、活性化エネルギー  $\Delta H_a$  の値として、 $\Delta H_{a,M} = 16.0$  kcal/mol,  $\Delta H_{a,MF} = 16.0$  kcal/mol,  $\Delta H_{a,W} = 18.0$  kcal/mol,  $\Delta H_{a,F} = 28.0$  kcal/mol とし、頻度因子  $k_{0,x}$  は実験値に適合するように試行計算から求めることにした。さらに、H<sub>2</sub>-CO 混合ガスの場合、H<sub>2</sub> と CO で別々の反応速度定数を個々に決めることは、試行計算で決定すべき定数が過多になるので、各還元段階とも H<sub>2</sub> と CO の化学反応速度定数は一定比であるとし、従来の文献値<sup>18)19)</sup>を参考にして、その比は常に 5:1 で

あると仮定した。

水性ガス変成反応の速度定数についても、活性化エネルギーを  $9.72 \text{ kcal/mol}$  とし<sup>20)</sup>、頻度因子に任意性を持たせた。

### 3. 数学的モデルの適用および考察

#### 3.1 シャフト炉実験データ

前章に求めた数学的モデルの適用性を検討するための実験データとしては、日本鉄鋼協会、原子力部会が共同研究として、昭和45年度、46年度に著者らの所属する研究所（新日本製鉄㈱、基礎研究所）において実施したシャフト炉還元実験<sup>21)</sup>のデータ<sup>9)</sup>を使用した。

実験に使用したシャフト炉の構造と寸法を Fig. 4 に示した。炉内径は  $0.1 \text{ m}$ 、炉高は  $4.0 \text{ m}$  である。還元ガスは所定温度に予熱して、炉底から  $0.5 \text{ m}$  位置の  $50 \text{ mm}$  吹込み管から吹込まれ、炉内を上昇する間に鉱石を還元する。炉頂の  $0.25 \text{ m}$  区間は二重管になっており、その内管には幅  $5 \text{ mm}$  のスリッド状の孔が数多く開いており、還元ガスはここから排出して環状部で集められ、洗浄塔に送られる。

炉内の温度維持は塔径が細いため熱損失が大きく、吹込み還元ガスの顕熱のみでは実用炉に対応するような温度が保てないので、外周を電熱ヒーターによつて加熱した。加熱の程度は反応管内壁面位置まで挿入した熱電対が、あらかじめ設定した温度値になるように制御した。そして数学的モデルの計算では炉内を流れるガスおよび粒子ともにこの炉壁位置の温度に等しいと仮定し、熱電対と熱電対の中間の温度は直線関係で近似できるとした。なお装入鉱石ペレットの温度は炉頂より  $0.25 \text{ m}$  位置までは室温であるとした。厳密には炉頂の熱交換帯や還元反応の激しく進行する部分では、ガスと粒子ならびに炉壁との温度差はかなり生じるものと考えられるが、炉壁を通しての熱貫流量の計算等が極めて困難であるので上述のように仮定した。

炉内の鉱石の流れについては、同寸法の透明プラスチックモデル炉を用いて流下状態を観察した結果によるとやや脈動的な傾向を示すが、粒子相互の混合は起こらずピストンの流れであった。

数学的モデルの計算を適用するための実験データとしては、シャフト炉内の還元率分布が必要である。この目的のためには、定常的に運転している状態において、還元鉱石の排出とガスの吹込みを急停止し、かつすべての加熱電源を切り、炉底より  $\text{N}_2$  ガスを  $1 \text{ Nm}^3/\text{min}$  程度で吹込み、炉内温度を  $30 \text{ min}$  程度で  $200^\circ\text{C}$  以下に急冷する。その後少量の  $\text{N}_2$  を流したまま数時間放置して

常温まで冷却してから、炉内鉱石を徐々に取出して、各高さ位置に相当する試料を採取し、これを化学分析して還元率を求めた。

実験に使用した鉱石は高炉用原料として使用されている酸化ペレットを篩分して、 $+10 \text{ mm} \sim -14 \text{ mm}$  の粒度としたものである。数学的モデルの計算では平均粒径を  $12 \text{ mm}$  とした。原鉱の被還元酸素量、気孔率、反応管内充填率などはそれぞれ実測値を使用した。シャフト炉出入口のガス組成は  $\text{H}_2\text{O}$  分を除いてはプロセス・ガスクロマトグラフにより測定し、 $\text{H}_2\text{O}$  は酸素収支から推算した値を使用した。

実験範囲は、還元ガス温度： $700 \sim 950^\circ\text{C}$ 、鉱石装入量： $16 \sim 50 \text{ kg/hr}$ （断面積当たり生産性  $35 \sim 105 \text{ t-Fe/m}^2 \cdot \text{day}$ ）、製品還元率： $70 \sim 100\%$ 、ガス流量： $0.50 \sim 1.0 \text{ Nm}^3/\text{min}$ 、ガス組成： $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{-CO}$  ( $0 \sim 40\%$ )、 $\text{H}_2\text{-CO-CH}_4$  ( $0 \sim 5\%$ )、ガス利用率： $20 \sim 48\%$  であつた。ただし  $\text{H}_2\text{-CO}$  系で  $\text{CO}$  が  $30\%$  を越えると炉内で炭素析出がみられた。また炉内での  $\text{CH}_4$  生成は還元ガス中に当初から  $\text{CH}_4$  を含まない場合は  $1\%$  以下であつた。

炉内採取試料の断面写真の例を Photo. 1 に示した。炉頂からほぼ  $0.4 \text{ m}$  間隔で採取した試料であるが終段の

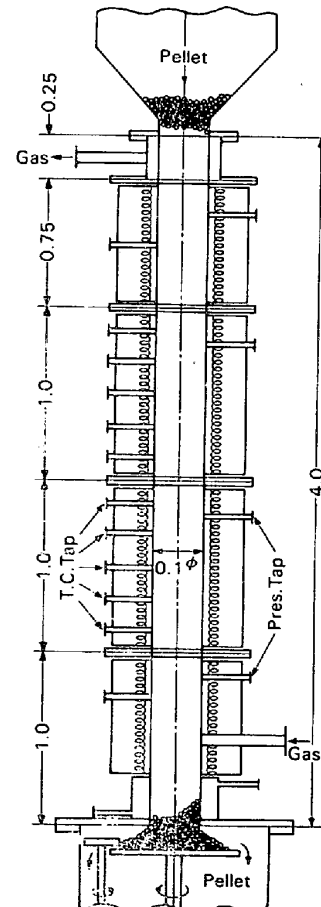


Fig. 4. Size of the experimental shaft furnace.

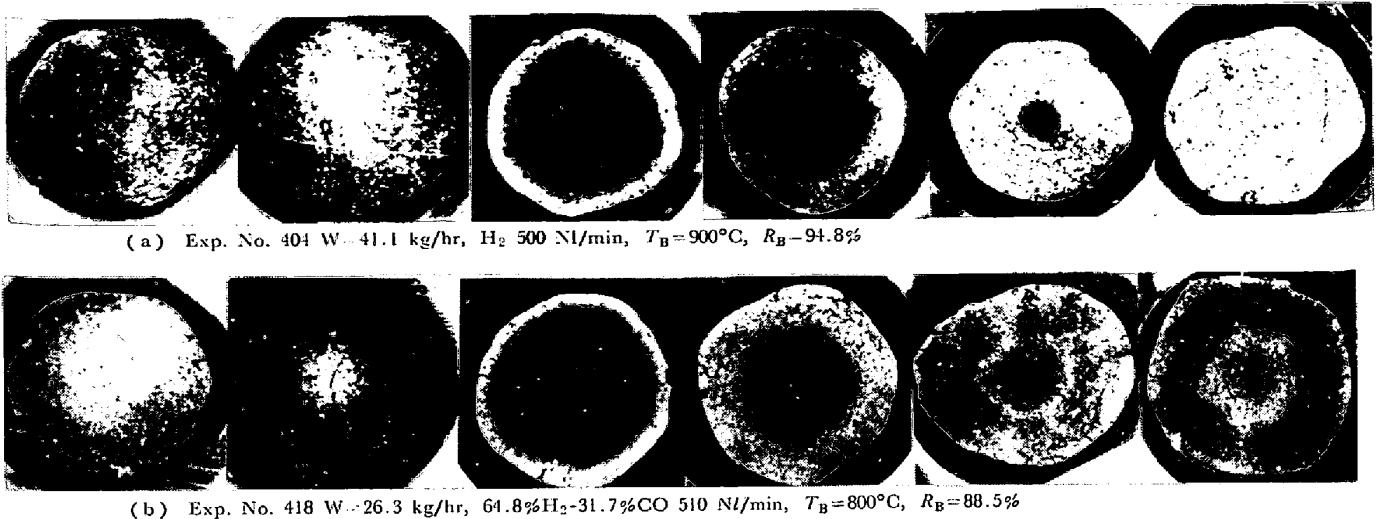


Photo. 1. Crosssections of the pellets taken from the various positions of the quenched beds (the leftside corresponds to the top side of bed).

FeO→Fe 還元は明確なトポケミカル様式を示している。しかし、前段の  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$  還元は、各酸化鉄の色調の違いが小さいこともあり、トポケミカル様式は必ずしも明確ではない。

### 3.2 適用結果

上述の実験データに数学的モデルを適用して、還元率変化のシミュレーション計算を行なった結果の例を Fig. 5~7 に示した。ただし、これらの計算で  $\text{H}_2$  還元の化学反応速度定数には次の値を使った。

$$k_{C,M} = 1.5 \times 10^5 \exp(-8000/T) \dots\dots\dots (16)$$

$$k_{C,MF} = 4.0 \times 10^5 \exp(-8000/T) \dots\dots\dots (17)$$

$$k_{C,W} = 0.8 \times 10^5 \exp(-9000/T) \dots\dots\dots (18)$$

$$k_{C,F} = 1.47 \times 10^7 \exp(-14000/T) \dots\dots\dots (19)$$

個々の実験データに最もよく適合する速度定数は必ずしも上の値ではないが、共通の速度パラメータで最も多くのデータに適合する値として、上の結果が求まった。総括還元率についての計算値と実験値のずれは、大きな場合で、シャフト炉高さにして 0.3m 程度であるので、実験データの精度と、実用炉の設計々算を考慮すると一応満足できる精度であると考えられる。

$\text{H}_2$ -CO 系の場合は、水性ガス変成反応についても計算してあり、Fig. 6, Fig. 7 にはこの平衡定数  $K_S$  とガス分圧比  $K_S' = p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}$  の計算値を示してある。この反応の速度定数は頻度因子を  $k_{0,S} = 1.5 \times 10^5 \text{ m}^3 / \text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{hr}$  として計算してあるが、 $K_S$  と  $K_S'$  は他の場合も含めて、大体 600~700°C で一致しており、以後の高温部では常に平衡状態になっている。この  $k_{0,S}$  の値は実験的根拠のあるものではないが、シャフト炉実験データ<sup>9)</sup>においても  $\text{H}_2$ -CO 還元における出口ガス組成の分圧比は、ほぼ 600~700°C の平衡組成に相当して

おり、一応妥当であると考えられる。この水性ガス変成反応の進行のことが CO による還元速度は  $\text{H}_2$  よりかなり小さいのに、実験結果でガス利用率は CO の方が高くなる根拠である。

次に、もし還元反応を完全な逐次反応として扱えるならば、一箇粒子の反応モデルは 1 界面となり計算が簡単になる。この種の数学的モデルによるシミュレーション計算も試みた。その場合も速度パラメータの選定により実験データの概略のシミュレーションは可能である。しかし還元率曲線が還元段階の移行時において屈折を生じて適切ではない。その一例を Fig. 6 に記入してある。これは 1 界面モデルでは還元段階の移行時において、前段の終末で還元速度が一旦零になることと、ガス側の反応推進力が前後段で不連続になることによるものである。また同じ理由によるものであるが、1 界面モデルの場合、計算刻みの大きさによつて次段の反応の開始点が異なつてくるので、計算の再現性にも問題がある。したがつて、1 界面多段反応モデルのシャフト炉のシミュレーションは適切ではない。

### 3.3 反応速度定数 $k_C$ について

先の(16)~(19)式に示した反応速度定数  $k_C$  の大きさについて考察してみる。低温領域の  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$  反応は實際上ほとんど起こらないので、 $k_{C,MF}$  を除いて、他の 3 者について、従来の基礎研究で求められているものと比較を Fig. 8 に示した。

還元段階を分けて解析した文献が少なく、不十分であるが、比較的基礎実験の多い  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  反応についてみると、数学的モデルの(19)式は活性化エネルギーを著者ら<sup>12)</sup>の基礎実験に合わせてあり、絶対値はその 0.6 倍である。著者らの実験試料は実験室で作つた  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ペレ

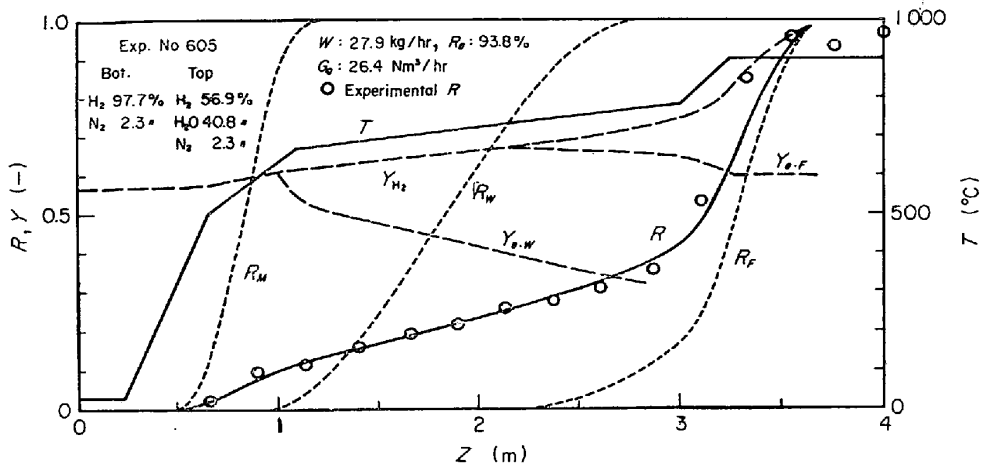


Fig. 5. Simulation example for a H<sub>2</sub> reduction.

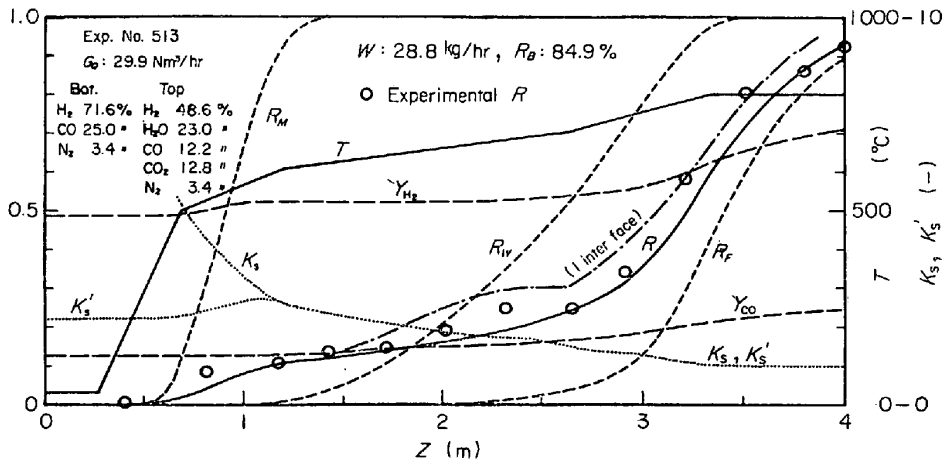


Fig. 6. Simulation example for a H<sub>2</sub>-CO reduction.

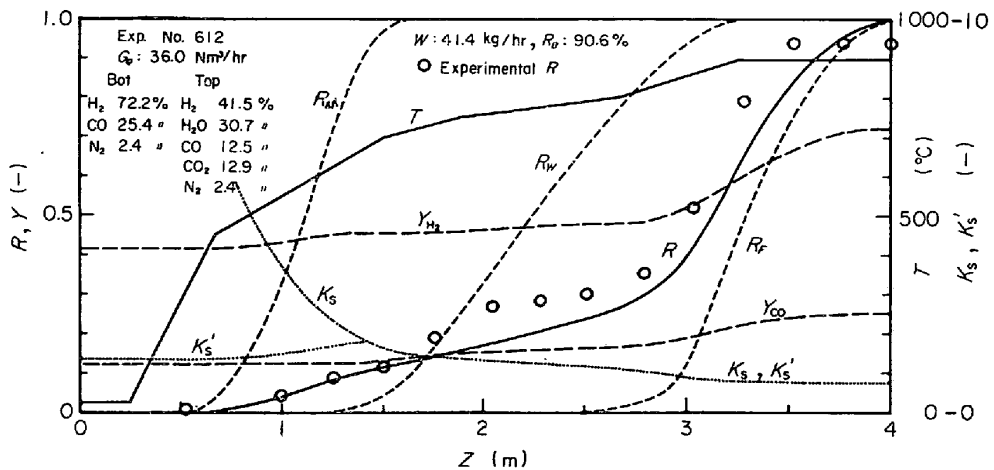


Fig. 7. Simulation example for a H<sub>2</sub>-CO reduction.

ットである。高橋ら<sup>22)</sup>の値は実用ペレットを FeO まで予備還元したペレットについての実験値である。WARNER<sup>23)</sup>の結果は緻密な Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ペレットで、試料の断面観察により FeO-Fe 界面の進行速度から求めた値で

ある(単位換算は著者らが行なった)。SPITZER ら<sup>7)</sup>の値は 900°C, 1点であるが、これも FeO-Fe 界面の進行速度から求めたものである。これらの基礎実験のデータ自体のバラツキが大きい、これは試料の違いの他に実

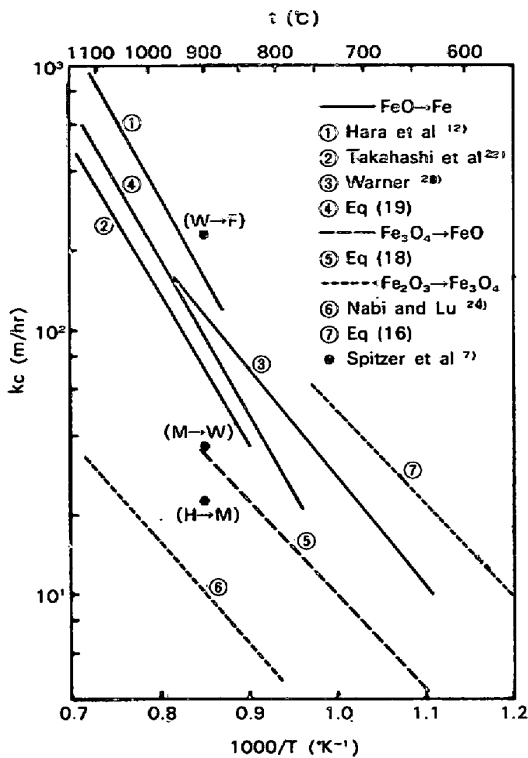


Fig. 8. Comparison of chemical reaction rate constants.

験データの解析時に、粒内拡散抵抗をどのように評価しているかにも原因がある。それらを考慮すると(19)式の値は総じて従来の基礎実験の値に近いとみることができる。

一方、前段階の  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$  還元については基礎実験データも少なく、十分な比較ができない。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  還元についての NABI and LU<sup>24)</sup> の値は完全に緻密な  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  についての値であり、数学的モデルの(16)式はこの10倍程度の大きさになっている。多孔質ペレットで未反応核モデルを採用した場合、反応速度定数は本来真の化学反応速度定数ではなく、反応帯が幅を持つので反応面積の拡大が乗せられた見かけの速度定数であり、これが真の値の10倍以上になることは十分にあり得る<sup>11)</sup>。この点で多孔質ペレットでの実験値が望まれる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$  還元についてのデータは SPITZER ら<sup>7)</sup> の  $900^\circ\text{C}$  での値のみであるが、この値はたまたま(18)式と一致している。

これらの  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$  還元については、反応機構も含めてまだ基礎研究が不十分である。 $\text{H}_2\text{O}$  の吸着項が特別な阻害作用を持つ可能性もある<sup>25)</sup>、条件によつては粒子温度とガス温度がかなり異なる可能性もある<sup>15)</sup>。シャフト炉実験データのシミュレーション計算においても、ずれが大きくなるのは  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$  段階の速

度定数の不適切な場合が多かつた。Photo. 1 でトポケミカルな様式が不明確なこともあるから、これら前段の還元については、数学的モデルでの扱いが十分であるとは言えず、今後この面の研究によつて改良すべきであると考える。

さらに CO 還元の速度についても、基礎研究<sup>26)~29)</sup> はなされているが、まだその反応機構と速度について十分普偏性のある結果を得ているとは考えられないので、数学的モデルでの扱いも今後改良の余地がある。しかしながら、一応ここに求めた酸化鉄の還元が多界面未反応核モデルを使ったシャフト炉の数学的モデルは、現状ではシャフト炉における炉内状況を最も適切に表現し得るものであると考える。したがつて、このモデルを使った計算により、その絶対値には若干の問題があるろうが、種々の還元条件とシャフト炉の特性との関係を把握することができよう。これについては次報に報告する。

#### 4. 結 言

鉄鉱石還元用シャフト炉の数学的モデルとして、還元反応を多段逐次反応とし、1個粒子の還元が多界面未反応核モデルに基づく速度式を使った数学的モデルを作成した。これを小型シャフト炉での実験データに適用した結果、本モデルはシャフト炉内の還元挙動をかなりよく表現し得るものであることがわかつた。また実験値のシミュレーション計算から得られた反応速度定数は、従来の還元反応についての基礎研究によつて得られている値に近いものであつた。

#### 記 号

$A$  : 化学反応抵抗, hr/m

$B$  : 粒内拡散抵抗, hr/m

$J_{\text{CO}}$  :  $\text{CO}$  ガス濃度変化,  $\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^3$

$J_{\text{CO}_2}$  :  $\text{CO}_2$  ガス濃度変化,  $\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^3$

$D_e, D_G$  : 粒内有効ガス拡散係数, ガス拡散係数,  $\text{m}^2/\text{hr}$

$D_P$  : 鉱石粒径, m

$d_0$  : 鉱石中の被還元酸素濃度,  $\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{kg}$

$F$  : 表面物質移動抵抗, hr/m

$G, G_0$  : ガス流量,  $\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{hr}$ , 同容積流量,  $\text{Nm}^3/\text{hr}$

$\Delta H_2$  :  $\text{H}_2$  ガス濃度変化,  $\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^3$

$\Delta H_2\text{O}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  ガス濃度変化,  $\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^3$

$\Delta H_L$  : 活性化エネルギー, kcal/mol

$K_i$  : 還元反応の平衡定数,  $- (i = 1 \sim 3)$

$K_S, K_S'$  : 水性ガス変成反応の平衡定数,

同反応の分圧比,  $-$

$k_C$  : 化学反応速度定数, m/hr



$k_F$ : 表面物質移動係数, m/hr  
 $P$ : ガス圧力, atm  
 $\Delta P$ : ガス圧力変化, atm  
 $R, R_B$ : 還元率, -, 製品還元率, %  
 $\Delta R$ : 還元率変化, -  
 $R_G$ : ガス定数,  $0.08206 \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot^\circ\text{K}$   
 $r_0, r_i$ : 鉱石半径, 同反応界面半径, m  
 $S$ : シャフト炉断面積,  $\text{m}^2$   
 $T, T_B$ : 温度,  $^\circ\text{K}$ , 吹込み還元ガス温度,  $^\circ\text{C}$   
 $\Delta T$ : 温度変化,  $^\circ\text{K}$   
 $v_i$ : 1 箇ペレットの還元反応速度,  $\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{hr}$   
 $v_S$ : 水性ガス変成反応速度,  $\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{hr}$   
 $W$ : 鉱石流量,  $\text{kg}/\text{hr}$   
 $Y, Y_e$ : ガスのモル分率, 同平衡分率, -  
 $\Delta Y$ : モル分率変化, -  
 $Z$ : シャフト炉の炉頂からの距離, m  
 $\Delta Z$ : シャフト炉の微小高さ区間, m  
 $\delta$ : ガスの有効拡散率, -  
 $\epsilon_B$ : 鉱石反応管内充填空隙率  
 添 字  
 1, 2, 3: 第1反応, 第2反応, 第3反応  
 $M, MF, W, F$ :  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ ,  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ ,  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  反応  
 $H$ :  $\text{H}_2$  還元,  $C$ :  $\text{CO}$  還元,  $G$ : ガス,  $S$ : 固体

## 文 献

- 1) L. BOGDANDY and R. WARTMAN: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 221
- 2) V. KOUMP, R. H. TIEN, R. G. OLSSON, and T. F. PERZAK: Metallurgical Society Conference, 32(1966), p. 125 [Gordon & Breach Science Pub.]
- 3) A. K. LAHIRI and V. SESHADRI: JISI, 193(1969), p. 293
- 4) 若山, 鈴木, 沢村, 吉沢: 鉄と鋼, 58(1972), S8
- 5) 鞭: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1G79
- 6) 館: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1402
- 7) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 235(1966), p. 1715
- 8) 相馬: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1557
- 9) 原, 石川, 橋爪, 相田: 製鉄研究, 投稿中
- 10) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Met. Trans., 3(1971), p. 3175
- 11) 原: 鉄と鋼, 54(1971), p. 1441
- 12) 原, 土屋, 近藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1297
- 13) 堀尾, 鞭: 鉄と鋼, 56(1970), S1
- 14) 西田, 北村, 志垣: 学振54委資料, No. 54-1293, (1973. 9. 25)
- 15) 原, 土屋, 近藤: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1261
- 16) 原, 須賀田, 会田, 近藤: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 207
- 17) 井口, 牧, 井上: 鉄と鋼, 61(1975), p. 925
- 18) N. D. SMITH and W. M. McKEWAN: Blast Furnace, Coke Oven and Raw Material Conf. Proc., 21(1962), p. 3 [J. Wiley]
- 19) H. K. KOHL and B. MARINCEK: Helv. Chem. Acta, 48(1965), p. 1857
- 20) J. M. MOE: Chem. Eng. Prog., 58(1962) 3, p. 33
- 21) 藤木: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1066
- 22) 高橋, 八木, 大森: 鉄と鋼, 57(1971), p. 597
- 23) N. A. WARNER: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 163
- 24) G. NABI and W.-K. LU: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 2471
- 25) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 221(1967), p. 140
- 26) J. P. HANSEN, G. BITSIANES and T. L. JOSEPH: Blast Furnace, Coke Oven and Raw Material Conf. Proc., 19(1960), p. 185
- 27) J. J. HEIZMAN, P. BECKER, and R. BARO: Mém. Sci. Rev. Met., 69(1972), p. 531
- 28) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Met. Trans., 3(1972), p. 1561
- 29) S. P. TRUSHENSKI, K. LI, and W. O. PHILBROOK: Met. Trans., 5(1974), p. 1149