

## 討 7 CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスによる焼結鉍単一粒子の段階ごとの等温還元速度の解析

大阪大学工学部      ○ 碓井建夫      近江宗一  
大阪大学大学院      平嶋成晃      北川伸和

1. 結 言      近年、高炉における安定操業、省資源化等を目指して、数学的モデルによる解析が精密化するにつれて、主原料である焼結鉍の還元の適切な速度式が必要となってきた。従来、ガス還元速度の研究は、酸化鉄ペレットに関しては多数行われているが、焼結鉍に関してはまだ始まったばかりである。<sup>1)~3)</sup> そこで焼結鉍の還元速度を評価するためのモデル実験として、CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスによる単一粒子の段階ごとの等温還元実験を行い、第一段階として一界面モデルを用いて解析した。<sup>4)</sup>

解析に際しては、まず還元速度の計算に必要な諸定数の評価方法について検討を加えた。なかでもガス境膜内物質移動係数  $k_f$  については、これを評価するためのモデル実験として、焼結鉍をナフタリンで被覆して物質移動実験を行い、推算式を作成した。つづいて、上記還元実験の実測値に計算還元曲線がよく合うように、化学反応速度定数  $k_c$  と有効拡散係数  $D_e$  の値を試行錯誤で求め、温度依存式を作成した。

### 2. 物性値、諸定数の推算

2.1 ガス境膜内物質移動係数の評価      2.1.1 理論的検討      焼結鉍の還元速度の解析には、粒子径として球等価径  $d_p^*$  (粒子と同じ体積を持つ球の直径で定義される) を用いている。またガス境膜内の物質移動には粒子の表面積が大きく関係している。したがって  $k_f$  の評価には、同一体積当りの表面積すなわち比表面積  $S_v$  が重要な因子と考えられる。 $S_v$  は表面係数  $\phi_c$  と  $d_p^*$  とを用いて表すと

$$S_v \equiv (\text{粒子の表面積}) / (\text{粒子の体積}) = 6 / (\phi_c d_p^*) \quad \dots (1)$$

と書ける。<sup>5)</sup> この値は直径が  $\phi_c d_p^*$  である球の比表面積と同じであることがわかる。そこで、単一球に対する物質移動の実験式<sup>6)</sup>

$$(d_p k_f / D) = 2 + 0.58 Sc^{1/3} (d_p u / \nu)^{1/2} \quad \dots (2)$$

で球直径  $d_p$  のかわりに、 $\phi_c d_p^*$  を代入して整理した次式により、焼結鉍に対する  $k_f$  が評価できるものと考えられる。

$$(d_p^* k_f / D) = 2 / \phi_c + (0.58 / \sqrt{\phi_c}) Sc^{1/3} (d_p^* u / \nu)^{1/2} \quad \dots (3)$$

2.1.2 実験的検討      焼結鉍をナフタリンで被覆した試料について、ナフタリン球を用いた研究<sup>6)</sup> の場合と同じ実験装置と方法を使用あるいは適用した。実験結果を Fig.1 に示す。これから得られた実験式

$$(d_p^* k_f / D) = 3.2 + 0.73 Sc^{1/3} (d_p^* u / \nu)^{1/2} \quad \dots (4)$$

と(3)式とを比べると、 $\phi_c = 0.63$  とおくと、それぞれの定数値が一致することがわかる。そこで、もとの焼結鉍に対しては、被覆した試料よりも角張っているので、(3)式で  $\phi_c = 0.5$  とおいた次式により、 $k_f$  値を推算することにした。

$$(d_p^* k_f / D) = 4 + 0.82 Sc^{1/3} (d_p^* u / \nu)^{1/2} \quad \dots (5)$$

### 2.2 拡散係数

ここでは、希釈ガス N<sub>2</sub> の存在下で CO, CO<sub>2</sub> が相互拡散する場合の拡散係数が必要である。多成分系に対する拡散係数としては、まず Wilke<sup>7)</sup> の近似式があるが、他成分が静止している中を1成分が拡散する場合のものであるので、そのまま用いることはできない。また Curtiss<sup>8)</sup> の厳密な式もあるが、その中に濃度依存の項が含まれていて使用しにくいので、その基礎式を裏返しにした Stefan-Maxwell の式を使うのが妥当であるとされている。<sup>9)</sup> 着者ら<sup>10)</sup> は前に、その式を用いて H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> 系に対する近似的な拡散係数の式を得た。そこで、CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 系に対しても同様の式

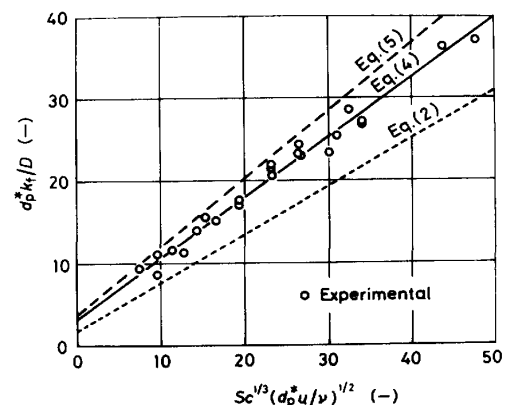


Fig. 1. Mass transfer from naphthalene-coated sinter.

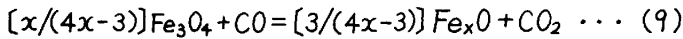
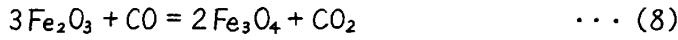
$$D'_{CO-CO_2} = D_{CO-CO_2} [1 - (1 - D_{CO-CO_2}/D_{CO-N_2}) x_{N_2,b}]^{-1} \dots (6)$$

が成立するかどうか検討した。この式は、あるモル分率値  $x_{CO_2,i}$  に対して、 $x_{CO,i}$  と  $x_{N_2,i}$  の関係が近似的に直線

$$x_{N_2,i} - x_{N_2,b} = l(x_{CO,i} - x_{CO,b}) \quad (l: \text{定数}) \dots (7)$$

となるという仮定のもとに成立するもので、本系でもこの関係が成り立っていることがわかった。したがって、(6)式を  $N_2$  の影響を考慮した修正拡散係数として用いる。

2.3 平衡定数 段階ごとの還元反応



に対する平衡定数は、次式を用いて評価した。

$$K_e^{(h/m)} = \exp(4.473 + 7404/T) \dots (11)$$

$$K_e^{(m/w)} = \exp(4.524 - 3801/T) \dots (12)$$

$$K_e^{(w/Fe)} = \exp(-2.657 + 2204/T) \dots (13)$$

ここで、(12),(13)式は Darken<sup>11)</sup> の実測値に基づき作成したもので、その実測値を他の研究者の値と比べて、Fig. 2 の Fe-C-O 系還元平衡図上に示しておく。なおこの図によると、Elliott<sup>12)</sup> の熱力学データより求めた値も平衡曲線によく合うので、実測値の見当たらない(8)式に対する平衡定数には、同データより求めた(11)式を用いることにした。

3. 段階ごとの還元

3.1 実験 実験に用いた焼結鉄の主成分は T. Fe 57.08,

FeO 5.07, CaO 8.78, SiO<sub>2</sub> 5.46, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.91, MgO 1.37 wt% である。これを適当に砕いて、試料重量を 5.00 ± 0.05 g とした。実験は、内径 5.4 cm の反応管内に試料を白金線で作るし、N<sub>2</sub> ガス流中で昇温した後、Table 1 に示した混合ガスで還元し、試料の重量変化をバネの変位から算出し、これより還元率を求めた。ただしカルシウムフェライトについては考慮せず、また FeO については、90% は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の形で存在し、10% は還元に寄与しないものと考えて<sup>16)</sup>、各段階の被還元酸素量を算出した。また、実験の温度範囲は Table 1 に示したとおりで、50°C きざみの各温度で、各段階について 3 回以上行った。なお球等価径は、試料重量と見掛け密度 (3.8 g/cm<sup>3</sup>) から求めた。

3.2 結果および考察

Fig. 3 に 850°C における実測還元曲線の再現性を示す。バラツキの原因は、試料ごとの形状、組織および成分含有量の相違によるものと考えられる。また Fig. 4 には、各温度における還元曲線の例を示した。これらの実測値を混合律速プロット<sup>17)</sup> した例を Fig. 5 に示す。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe<sub>x</sub>O 段階の結果は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の場合と同様の傾向を示していた。また Fe<sub>x</sub>O → Fe 段階の還元末期のプロットが急激に上昇しているのは、固相内拡散による反応停滞のためと考えられる。図中の実線はプロットの直線部分に基づいて引いた直線で、幾通りも引けるが、その切片と傾

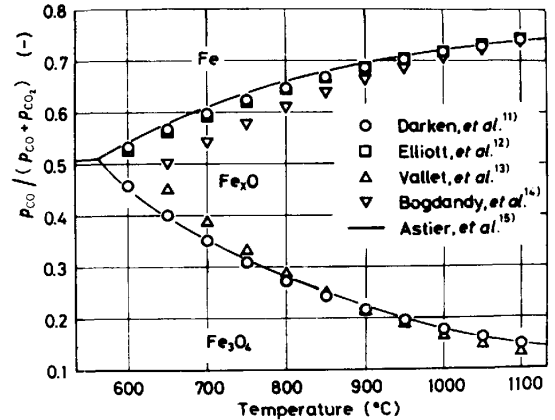


Fig. 2. Equilibrium diagram for iron oxide reduction by CO-CO<sub>2</sub>.

Table 1. Experimental conditions.

Step	Temperature (°C)	V <sub>CO</sub> / (V <sub>CO</sub> + V <sub>CO2</sub> )
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	700 - 800	0.20
	850 - 1000	0.15
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → Fe <sub>x</sub> O	750 - 1000	0.55
Fe <sub>x</sub> O → Fe	850 - 1000	0.80

$$V_{N_2} + V_{CO} + V_{CO_2} = 10, \quad V_{N_2} = 5.5 \text{ (NL/min)}$$

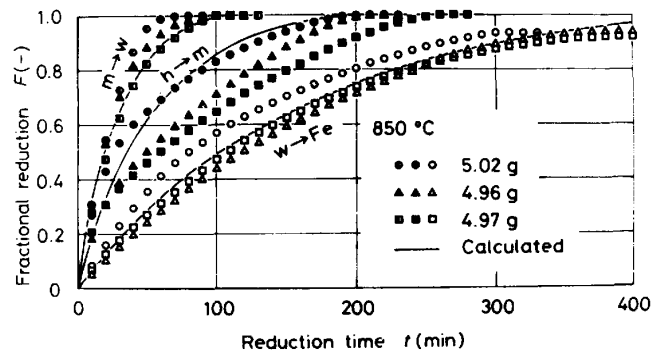


Fig. 3. Reproducibility of experimental reduction curves and comparison of them with those calculated using Eqs. (14) ~ (19).

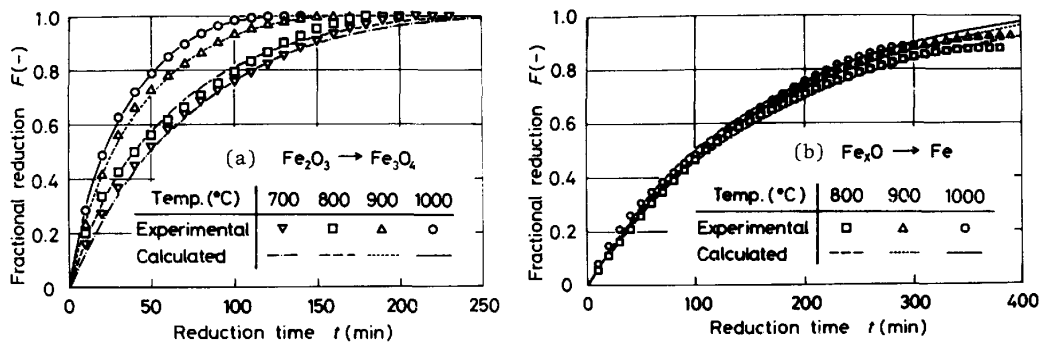


Fig. 4. Comparison of reduction curves calculated by parameter fitting method with experimental data.

きから算出した  $k_c$ ,  $D_e$  値を用いて計算した還元曲線が、もとの実測還元曲線にできるだけ近くなるものを選んで示した。しかしながら、両還元曲線の一致の程度は

十分ではなかったため、直接、実測還元曲線に計算値がよく合うように、 $k_c$  と  $D_e$  の値を試行錯誤で求めることにした。このようにして求めた  $k_c$ ,  $D_e$  値に基づく混合律速プロット図上の直線を点線で Fig. 5 に、また還元曲線の計算値を Fig. 4 に示しておいた。さらに両値の温度依存性を Fig. 6 と 7 に示した。ここで破線は村山ら<sup>18)</sup>の酸化鉄ペレットの CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス還元の結果で、実線は以下に示す温度依存式を表している。

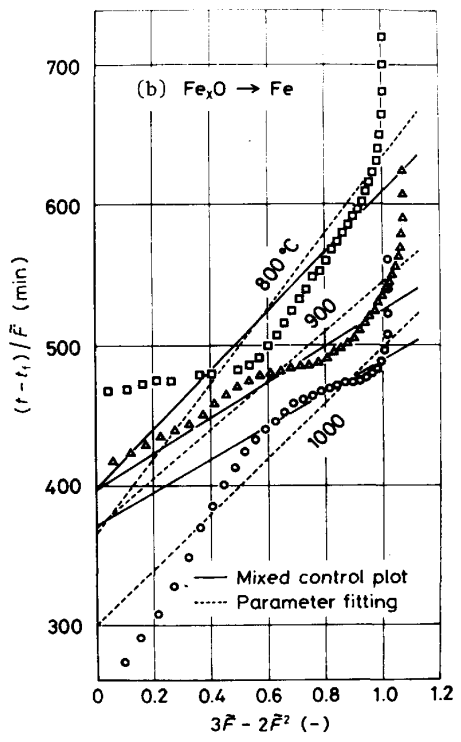
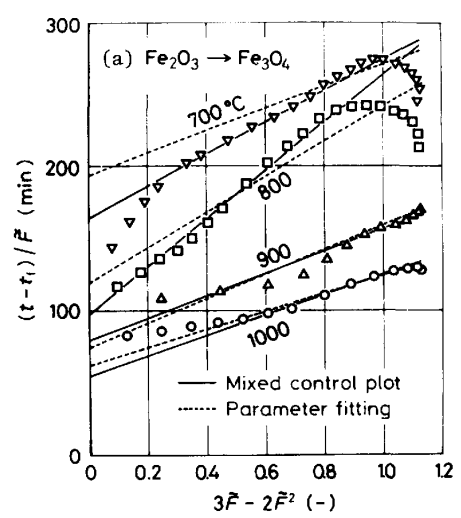


Fig. 5. Mixed control plots.

$$k_c^{(h/m)} = \exp[6.22 - 14.3 \times 10^3 / (RT)] \quad \dots (14)$$

$$k_c^{(m/w)} = \exp[4.74 - 10.8 \times 10^3 / (RT)] \quad \dots (15)$$

$$k_c^{(w/Fe)} = \exp[3.27 - 8.11 \times 10^3 / (RT)] \quad \dots (16)$$

$$D_e^{(m)} = \exp[0.0461 - 5.67 \times 10^3 / (RT)] \quad \dots (17)$$

$$D_e^{(w)} = \exp[1.35 - 6.63 \times 10^3 / (RT)] \quad \dots (18)$$

$$D_e^{(Fe)} = \exp[4.98 - 12.9 \times 10^3 / (RT)] \quad \dots (19)$$

なお温度依存式による  $k_c$ ,  $D_e$  値に基づいて計算した還元曲線と実測値の比較例を Fig. 3 に示しておく。

4. 結言

高炉の数学的モデルによる解析に必要な焼結鉱のかす還元速度パラメータを求める目的で、CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスによる単一粒子の段階ごとの還元実験を行った。この還元速度の解析には、現在の高炉モデルでは、三界面モデルまで使用されてい

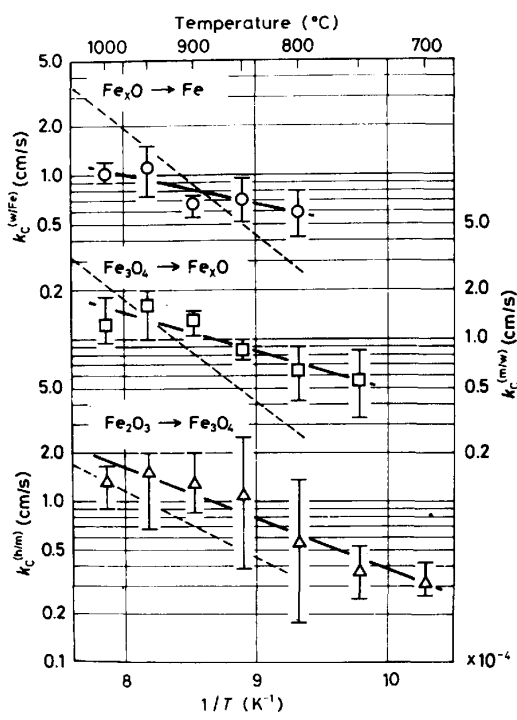


Fig. 6. Temperature dependence of chemical-reaction rate-constants  $k_c$ .

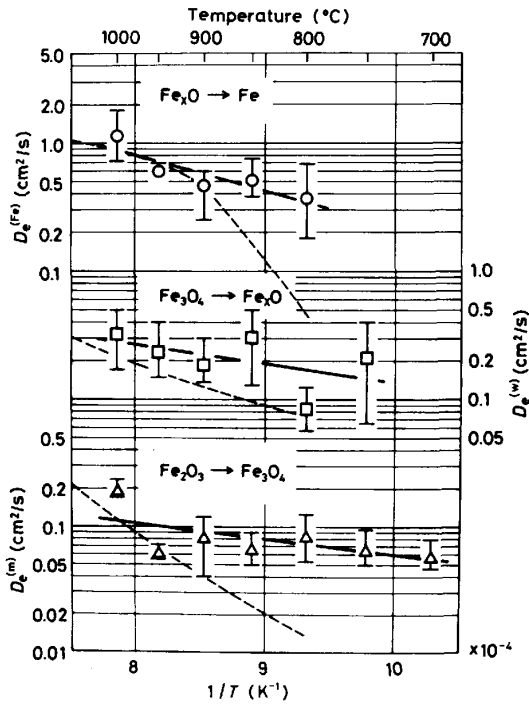


Fig. 7. Temperature dependence of effective diffusivities  $D_e$ .

いことから、まずは一界面モデルを用いた。

解析に先立って、まず焼結鉱をナフタリンで被覆して物質移動実験を行い、理論的な考察も踏まえて、焼結鉱に対する  $k_f$  の推算式 [(5)式] を作成した。また、希釈ガス  $N_2$  の存在下で  $CO, CO_2$  が相互拡散する場合の修正拡散係数について検討を加えた [(6)式]。さらに、段階ごとの還元反応に対する平衡定数として、(11)~(13)式を用いることにした。

つづいて、実測還元曲線に計算値がよく合うように、 $k_c, D_e$  値を試行錯誤で求め、700~1000°C の範囲で温度依存式 [(14)~(19)式] を作成した。さらに、ヘマタイト段階から金属鉄までの連続した等温還元実験も行っており、還元速度を三界面モデルを用いて解析し、上述の  $k_c, D_e$  値について検討を加えている。

おわりに、貴重なご助言ならびに試料等のご提供をいただいた新日本製鐵(株)第3技研製鉄研究センター(代表, 下村泰人センター長) 日吉分室の諸氏に厚く御礼申し上げます。

記号  $D$ : 拡散係数 ( $cm^2/s$ )  $\bar{F} \equiv 1 - (1-F)^{1/3}$  (-)  
 $p$ : 分圧 (atm)  $R$ : 気体定数 [ $cal/(mol \cdot K)$ ]

Sc: シュミット数  $\equiv \nu/D$  (-)  $t_f$ : ガス境界膜内物質移動過程が律速すると考えた場合の還元時間 (min)  
 $u$ : 試料に向かうガス流速 ( $cm/s$ )  $V$ : 標準状態におけるガス流量 (NL/min)  $\nu$ : ガスの動粘性係数 ( $cm^2/s$ )  
 添字ほか  $b, i$ : ガス本体および反応界面における値を表す。  
 $h, m, w$ : ヘマタイト, マグネタイト, ウスタイトを表す。

文献

- 1) 天辰正義, 吳平男, 張東植, 岡本賢, 館充: 鉄と鋼, 60(1974), p.1425
- 2) 坂本登, 福与寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 70(1984), p.504
- 3) 内藤誠章, 岡本晃, 斧勝也, 林洋一, 井上義弘: 鉄と鋼, 70(1984), S57
- 4) 碓井建夫, 近江宗一, 平嶋成晃, 釜浦伸和: 日本金属学会講演概要, (1984, 4), p.132
- 5) たとえば, 大山義年: 化学工学II (1963), p.2 [岩波]
- 6) 近江宗一, 碓井建夫, 松本義朗, 増山嘉一: 鉄と鋼, 64(1978), p.1105
- 7) C. R. Wilke: Chem. Eng. Prog., 46(1950), p.95
- 8) C. F. Curtiss and J. O. Hirschfelder: J. Chem. Phys., 17(1949), p.550
- 9) R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: Transport Phenomena, (1960), p.570 [John Wiley & Sons]
- 10) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59(1973), p.1888
- 11) L. S. Darken and R. W. Gurry: J. Amer. Chem. Soc., 67(1945), p.1398
- 12) J. F. Elliott and M. Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, vol. 1, (1960), p.177 [Addison-Wesley Publishing Co.]
- 13) P. Vallet and P. Raccach: Mém. Sci. Rev. Métallurg., 62(1965), p.1
- 14) L. Bogdandy and H. J. Engell: The Reduction of Iron Ores, (1971), [Verlog Stahleisen m. b. H. Düsseldorf]
- 15) J. Astier, Y. De Lassat De Pressigny and Ch. Roederder: Rev. Mét., 72(1975), p.679
- 16) 林秀高, 井上勝彦, 吉岡邦宏, 高橋佐: 鉄と鋼, 68(1982), S738
- 17) T. Yagi and Y. Ono: Trans. ISIJ, 8(1968), p.377
- 18) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63(1977), p.1099