

窒素雰囲気下における 炭材内装酸化鉄屑ブリケットの反応速度

張 興和*・高橋 礼二郎*²・八木 順一郎*²

Reaction Rates of Oxidized Iron-Scrap Briquette with Pulverized Coke in Nitrogen Atmosphere

Xinghe ZHANG, Reijiro TAKAHASHI and Jun-ichiro YAGI

Synopsis : Reaction rates for the reduction of iron oxide, the gasification of coke and the thermal decomposition of the binder in oxidized iron-scrap briquettes containing pulverized coke were measured under the conditions of elevating and fixed temperatures in the nitrogen atmosphere. The reaction rates were obtained by examining the various factors affecting the reaction mechanisms. The weight change of the briquette calculated by the rate equations agreed well with experimental values. The rate equations can therefore be applied to the mathematical simulation model of a cupola process to which oxidized iron-scrap is charged as a burden material.

Key words : ironmaking ; reduction ; gasification ; coke ; briquette ; cupola furnace ; iron scrap ; reduced iron ; reaction kinetics.

1. 緒言

製鉄資源とエネルギーの有効利用および環境問題の解決の観点から、スクラップおよび酸化鉄屑などを鉄源として利用する研究が注目されている。その方法の一つとして、伝熱に有利な構造を有するキュポラによる溶解プロセスが提案されてきた。このような新しいプロセスの最適操業条件を予測するために、キュポラ炉内の反応を伴う運動量、熱および物質の移動現象を解明する必要がある。本研究ではキュポラ炉の数学的モデルに適用するため、炭材を内装する酸化鉄屑ブリケットの反応速度式を求めることを目的とした。

本研究では、還元鉄粉、ミルスケール等の鉄源に、粉コークスを混合して作成したブリケットを対象とした。これまで、粉状のヘマタイト鉱あるいは粉状のマグネタイト鉱の還元剤内装ペレットの還元の研究について多数報告^{1)~7)}されているが、本研究で検討されたような還元鉄粉、2 価の鉄および 3 価の鉄の混合物を原料とする研究はあまり扱われていない。このような酸化度の異なる鉄源に粉コークスを加えたブリケットには還元反応のみならず、バインダーの熱分解、コークスのガス化など複雑な反応が生じる。しかし、キュポラ炉の数学的モデルに適用してプロセス解析を行うためには、比較的簡単な反応速度式が望ましい。そこで、本研究では窒素雰囲気下で粉コークス内装酸化鉄屑ブリケットの還元実験を行い、反応現象およびそれに影響を及ぼす主要な因子を把握した上で、できるだけ簡単なモ

デルで反応速度を表すことにした。

反応速度の測定として、定温測定法と昇温測定法の両者を採用した。まず、昇温測定法により反応形態や反応の起こる温度領域を調べ、次いで、定温測定法により反応温度区間に設定された各温度で反応速度を測定した。

2. 実験

2・1 実験方法

2・1・1 試料

試料は還元鉄粉、ミルスケールに粉コークスを加えた混合物に少量のバインダーを添加して成型したブリケットである。バインダーは糖蜜、消石灰及び澱粉などである。ブリケットの見かけ密度は 3.20g/cm^3 、平均重さは約70g、長径は約40mmである。本実験では炭素含有量が異なる3種類のブリケットを用いた。この3種類のブリケットをそれぞれB1、B2およびB3と称する。ここでは主にB1およびB2試料について反応速度の検討を行う。

試料の化学組成に関しては、脈石や微量元素を省き、還元反応に密接に関係する鉄、酸素、炭素の3成分の化学組成をTable 1に示す。表中の酸素含有量は化学分析値TFe、MFe、FeOから算出したものである。また、炭素と酸素の相対値を表すために、表にはブリケット内の炭素と酸素のモル比C/Oも示してある。

実験前のブリケットは N_2 雰囲気下、373Kの条件で乾燥した。バインダーの熱分解実験では乾燥後の試料を使い、還

平成7年6月15日受付 平成7年7月24日受理 (Received on June 15, 1995; Accepted on July 24, 1995)

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-77)

* 2 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University)

Table 1. Chemical composition of the briquette used (mass%).

| | T.Fe | M.Fe | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | O | C | C/O |
|----|------|------|------------------|------------------|------|------|------|
| B1 | 70.0 | 17.1 | 43.5 | 9.4 | 16.4 | 7.4 | 0.60 |
| B2 | 67.0 | 17.7 | 42.3 | 7.0 | 15.1 | 11.2 | 0.99 |
| B3 | 55.9 | 11.8 | 33.6 | 10.5 | 14.1 | 20.3 | 1.92 |

1) $O=0.222FeO+0.429(TFe-MFe-0.778FeO)$
 2) C/O : molar ratio of carbon and oxygen

元実験では乾燥後の試料をさらに673KのN₂雰囲気の中で3.6 ksバインダーの熱分解をさせたものを試料にした。

2・1・2 実験装置

実験装置は縦型電気炉、ガスの供給系、流出流量測定系、および重量変化測定系で構成されている。装置の略図をFig. 1に示す。アルミナ製の反応管は内径52mmで、反応管下部にはガス加熱のために直径8mmのアルミナ球が充填されている。

反応過程における試料の重量変化は最大荷重200gの微小荷重ロードセルで測定した。ロードセルの出力に及ぼす温度ならびに湿度の影響を防止するために、ロードセル室と反応管の間に水冷管およびアルミナ製熱放射遮蔽板を取り付けるだけでなく、ロードセル部に一定流量のN₂ガスを導入した。反応管内における試料の位置は白金線の長さを調整することにより任意に決めることができる。反応による試料の重量変化は、動歪計を通して電圧信号に変換されて記録される。

N₂ガスは質量流量制御器を通して、反応管の低部から導入される。冷却用ガスと合流して排出された反応ガスは最小目盛り5mlの乾式積算ガス流量計によって測定した。生

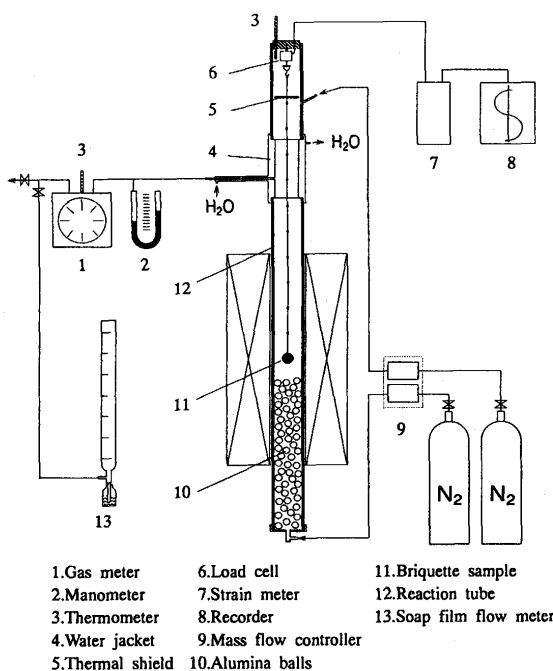


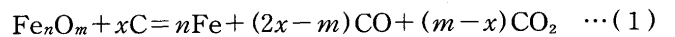
Fig. 1. Experimental apparatus for the reaction of single briquette.

成ガスの体積は流出ガスと流入ガスの体積の差である。このガスメーターは石鹼膜流量計で検定され、測定値は温度、圧力補正がなされている。

2・1・3 炭素ならびに酸素減少量の区別

炭材内装ブリケットの反応について測定される重量減少量は炭素および酸素の重量減少量からなっている。還元率を求めるためには、両者を区別する必要がある。本研究では、ブリケットの重量変化および生成ガス量変化の両者を測定して、以下のようにして鉄酸化物の還元反応とコークスのガス化反応を評価した。

固体炭素による酸化鉄の還元反応は(1)式で表される。



ここで、 $n=1, 2, 3$; $m=1, 3, 4$; $x=(0.5\sim 1)m$
 (1)式によれば、生成ガスのCO, CO₂はブリケット内で減少した炭素とモル数が等しい。つまり、生成ガス体積は炭素のガス化反応だけに依存する。従って、炭素の重量減少量は次式のように反応生成ガスの体積から求めることができる。

$$\Delta W_c = \frac{12}{22.4} V_r \quad \dots (2)$$

一方、酸素重量減少量は(3)式に示したようにブリケットの重量減少量 ΔW から炭素重量減少量 ΔW_c を差し引くことによって求めることができる。

$$\Delta W_o = \Delta W - \Delta W_c \quad \dots (3)$$

鉄酸化物の還元率つまり酸素の反応率 f_o は酸素の重量減少量とブリケットに含まれる初期酸素含有量との比($f_o = \Delta W_o / W_{o_i}$)で定義したが、コークスのガス化反応率は、ブリケットに含まれる初期炭素量が鉄酸化物の還元には不足する場合は反応による炭素の重量減少量と初期炭素含有量の比($f_c = \Delta W_c / W_{c_i}$)、過剰である場合には炭素の重量減少量と鉄酸化物の還元に必要な炭素量の比($f_c = \Delta W_c / W_{c^*}$)で定義した。

2・2 予備的検討

2・2・1 昇温実験による反応形態の予測

未乾燥の試料を用いて、昇温速度44K/ks、流量16.7Nl/ksの窒素雰囲気室温から1473Kまでの昇温反応実験を行った。得られた結果をFig. 2に示す。重量変化はブリケットの初期重量基準の相対値である。図には反応速度を表すブリケットの重量変化率も示している。

試料B1, B2, B3の最終重量減少量はそれぞれ19, 25および28%である。いずれの試料の重量変化率も異なる温度において3つの特徴的なピークが測定された。この3つのピークの現れる温度は、それぞれ約450, 1000, 1300K(B1は約100K高温の方へずれている)である。これらは低温から高温までの順にそれぞれ水分蒸発ならびにバインダーの熱分

解反応, Fe_2O_3 の還元反応および FeO の還元反応に対応するものと考えられる。これによると, Fe_2O_3 の還元はバインダーの熱分解が終了した約850Kで開始し, 約1120Kでは FeO の還元も開始している。したがって, 鉄酸化物の還元反応とバインダーの熱分解反応は実験温度の範囲によって区別することができる。

1120K以上では, 温度の上昇につれて反応速度は急速に増大する。これは反応速度に強い温度依存性があることを示している。反応速度が最大値に達した後, 温度の上昇につれて反応速度は減少した。

2.2.2 ガス流速の反応速度に及ぼす影響

反応速度に及ぼすガス流速の影響を検討するため, B1ブリケットについて, 1273Kの温度で3.3~250Nl/ksのガス流量範囲で重量変化を測定した。この結果, ガス流速の反応速度に及ぼす影響は小さくて無視できることがわかった。過剰のガス流速は生成ガス流量の測定精度を下げて誤差を大きくするので, N_2 ガス流量9.5 dm^3/ks の条件で実験を行った。

2.2.3 予熱温度と予熱時間の選択

定温測定法で反応速度を測定する場合, 実験温度までの昇温時間を短縮し, 熱割れを防止するために試料を予熱する必要がある。予熱温度としては, できるだけ高温で, かつ反応が進まないことが望ましい。Fig. 2によると, 823K付近では, 重量変化がなく反応が停滞状態にある。この結果から, 還元実験のための予熱温度を823Kとした。

予熱時間を決定するために, ブリケット中心部まで挿入された熱電対により室温から予熱温度までの昇温過程におけるブリケット温度を連続的に測定した。また, 同一の実験条件下で重量変化も測定した。バインダーを分解させたブリケット試料を823Kで予熱する場合, ブリケット内部温度が炉内温度に到達するためには1.8ksの時間が必要であった。この実験過程でブリケットの重量は変化しなかった。

一方, バインダーの熱分解実験では, 373Kまで予熱するため3.6ksの予熱時間が必要であった。

Table 2. Experimental conditions for decomposition and reduction.

| | Pre-heating | Reaction |
|---------------|-------------|-----------------------|
| Decomposition | 373K, 4.2ks | 443-675K, 3.3-3.6ks |
| Reduction | 823K, 2.4ks | 1272-1495K, 3.6-5.4ks |

2.2.4 定温実験操作

定温実験では, まず炉内温度軸方向分布を測定して予熱位置を決定し, 流入するガス流量を検定する。予熱が終了した後, 試料を反応温度の位置まで移動して還元反応あるいは熱分解反応を開始させる。所定の時間反応させた後室温まで冷却する。定温実験における分解反応ならびに還元反応の条件をTable 2に示す。ガスの種類は N_2 で, ガス流量は9.5 dm^3/ks 一定である。

2.2.5 還元反応過程におけるブリケット内部の温度変化

ブリケット中の鉄酸化物の還元は内装コークスのガス化反応を伴って進む。コークスのガス化反応は強い吸熱反応であるので, これによってブリケットの温度を下げるかどうかは予め確認する必要がある。ここで, ブリケット中心部まで挿入された熱電対を用いて還元過程におけるブリケット内部の温度を950K~1350Kの反応温度の範囲で測定したが温度降下はなかった。これは十分な予熱とブリケットの良好な熱伝導性によるものであろう。

3. 実験結果

3.1 バインダー熱分解の重量変化

各温度におけるブリケットB1のバインダーの熱分解反応による重量変化をFig. 3に示す。一定の温度では初期分解速度が大きく, 反応の進行につれて分解速度が減少する傾向にある。反応温度が高いほど熱分解反応速度が大きくなる。568K以上の場合は, バインダーの熱分解反応は速やかに起こり, 約2.5ksで分解反応はほぼ終了した。

3.2 還元過程におけるブリケットの重量変化

C/O比が0.60のブリケットB1および0.99のブリケットB2

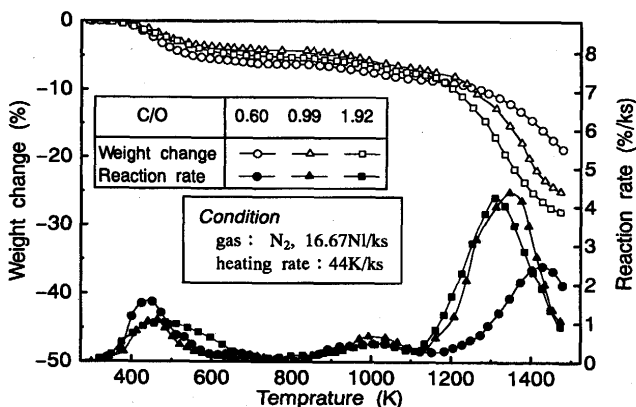


Fig. 2. Weight change and reaction rate in heating-up condition.

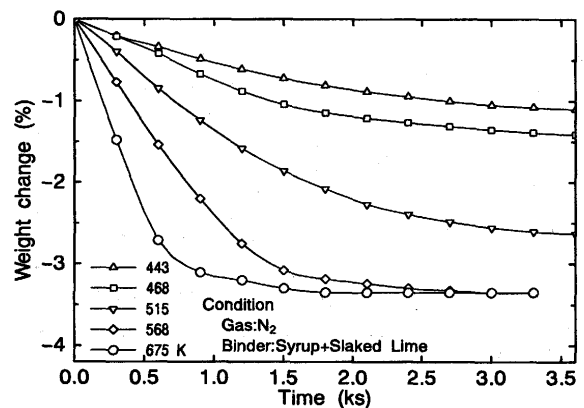


Fig. 3. Weight change of a briquette during thermal decomposition.

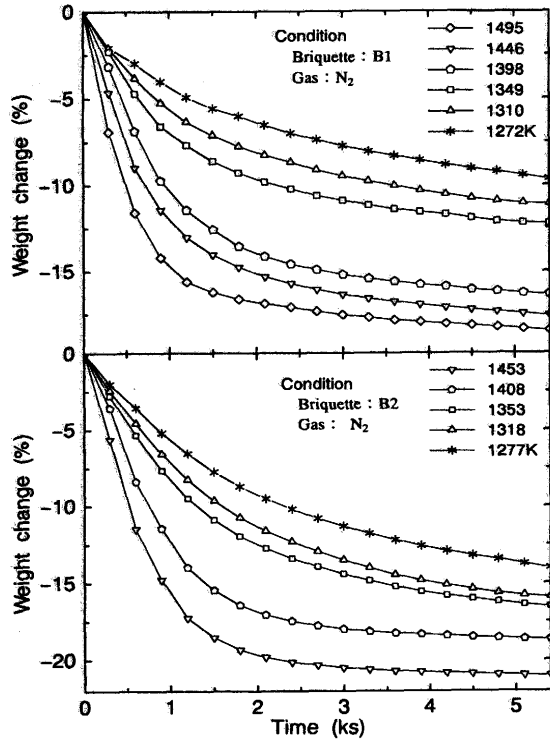


Fig. 4. Weight change of a briquette during reduction.

を用いて、1270~1500Kの温度範囲で反応速度に及ぼす温度の影響を検討した。Fig. 4は各温度下における重量減少量の測定値を示している。いずれの場合も、反応温度が高いほど反応速度は大きく、反応後期段階の反応速度が著しく遅くなる特徴を示した。

3・3 還元過程における生成ガス組成

酸素及び炭素の重量変化とガス組成の関係は物質収支より(4)式で表せる。ここでは(4)式を用いて還元反応による生成ガスの組成を求めた。

$$\frac{Y_{CO_2}}{Y_{CO_2} + Y_{CO}} = \frac{\Delta W_O 12}{\Delta W_C 16} \dots\dots\dots (4)$$

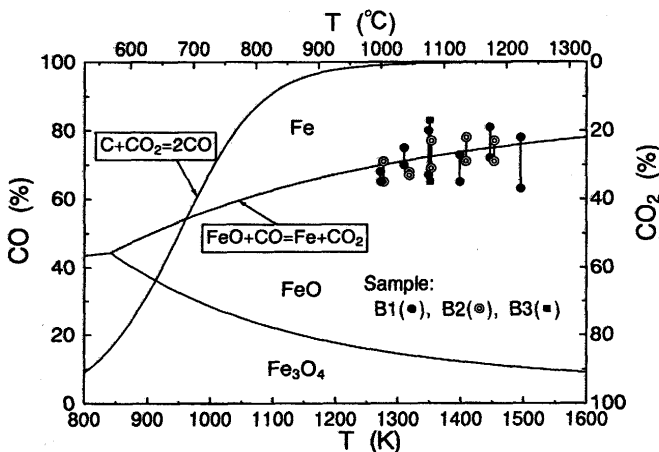


Fig. 5. Relation between temperature and partial pressure of CO in the gas produced after reduction.

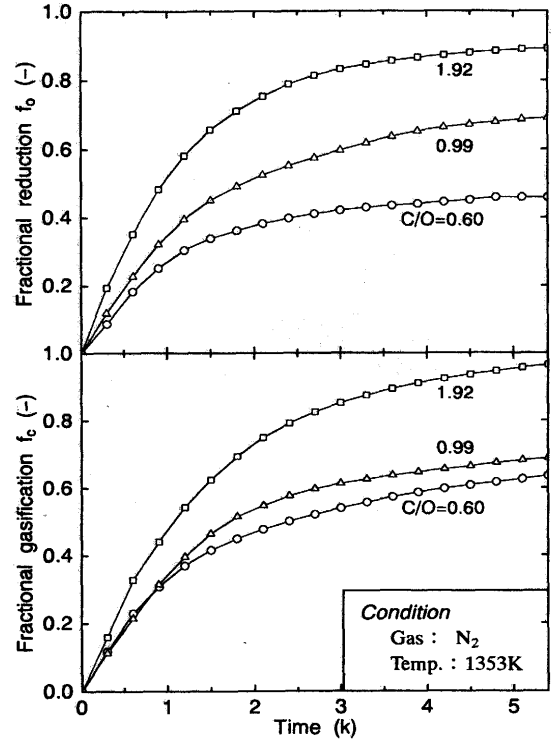


Fig. 6. Effect of C/O ratio on reaction rates of oxidized iron and coke in the briquette.

Fig. 5は3種類のブリケットの還元過程における生成ガスの組成を、Fe-C-O系平衡状態図に示したものである。どの生成ガスの組成も、ブドワール平衡線ではなく、Feo-Fe平衡線に近かった。この結果から、ブリケットの還元反応は鉄酸化物の還元が平衡状態にあり、コークスのガス化反応が律速していると判断できる。

3・4 反応速度に及ぼす炭素含有量の影響

Fig. 6は1353Kの一定温度下で炭素含有量が異なる試料の鉄酸化物の還元率およびコークスのガス化率の経時変化を

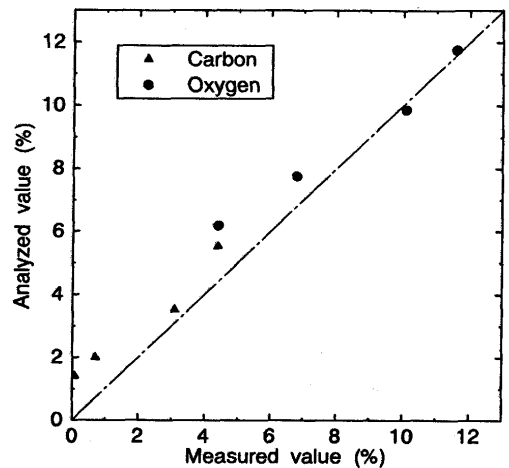


Fig. 7. Comparison between chemically analyzed values of residual carbon and oxygen in the briquette and the values obtained from the experiment.

示す。C/Oが高いほど鉄酸化物の還元率およびコークスのガス化率の両者が向上した。

3.5 本実験で求まる残留炭素ならびに酸素量と化学分析値との比較

還元反応実験終了後のブリケット試料に対して、残留炭素量および残留酸素量の化学分析を行った。生成ガス体積と重量変化量の測定によって得られた残留炭素量及び残留酸素量と化学分析値とを比較してFig. 7に示す。残留量が少ない場合は少し誤差が見られるものの、残留量が多くなるにつれて両者はよく合っている。

4. 反応速度式

4.1 コークスのガス化反応速度

コークスのガス化反応率の経時変化をFig. 8に示す。温度の上昇と共にガス化速度は大きくなった。ブリケットに内装されているコークスのガス化反応は均一n次反応および収縮モデルに従って反応が進むと仮定して解析を試みたが、すべてのデータについて一次反応による解析が適当であった。ここでは、コークスのガス化反応は炭素残留量に比例する一次式で表せるものとして整理した。しかし、反応全過程を1つの式で表すことが難しいので、反応過程を前半と後半に分けて解析した。

Fig. 9はB1試料の炭素の未反応率の自然対数 $\ln(1-f_c)$ と反応時間tの関係を示す。反応前半と後半の反応速度定数はそれぞれ点線と実線の勾配より求めた。

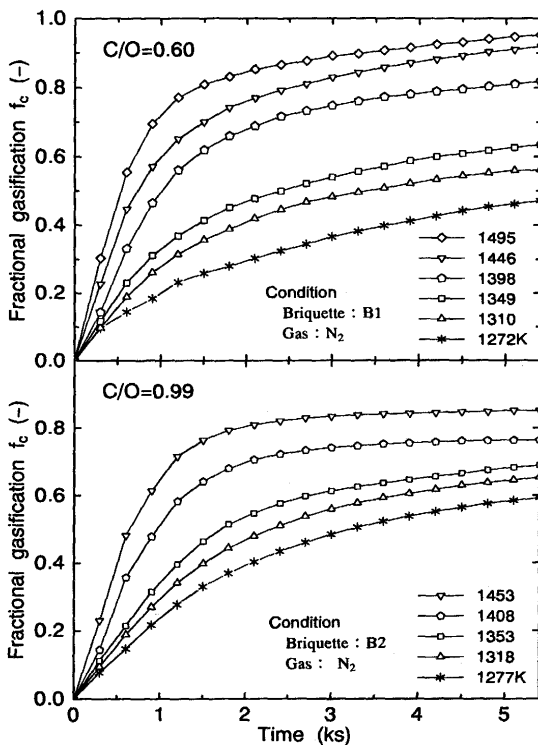


Fig. 8. Effect of temperature on the gasification rate of coke in the briquette.

Fig.10に反応前半と後半の反応速度定数の温度依存性を示す。2つの式の適用範囲に関しては、Fig. 9の前半と後半の勾配の交点(●印)のガス化率(f_c^*)と温度の関係はFig.11に示すような直線関係となる。この直線の上部は反応前半の式、下部は反応後半の式の適用範囲である。ブリケットB2についても同様の方法で反応速度式を求めた。これらの結果をまとめると(5)–(7)式で表せる。

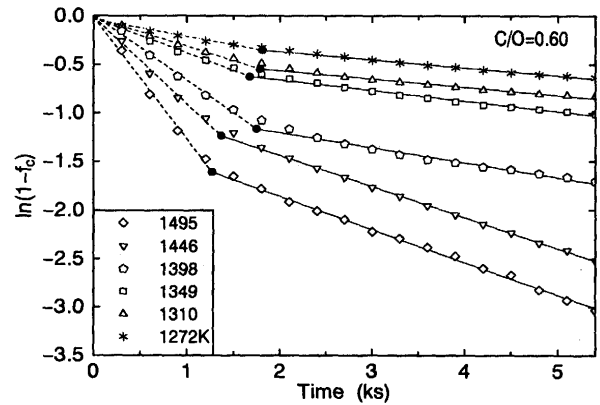


Fig. 9. Relation between $\ln(1-f_c)$ and time.

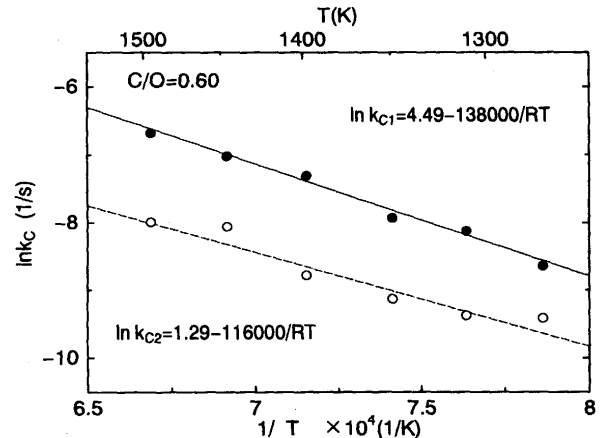


Fig. 10. Temperature dependence of reaction rate constant for gasification of coke.

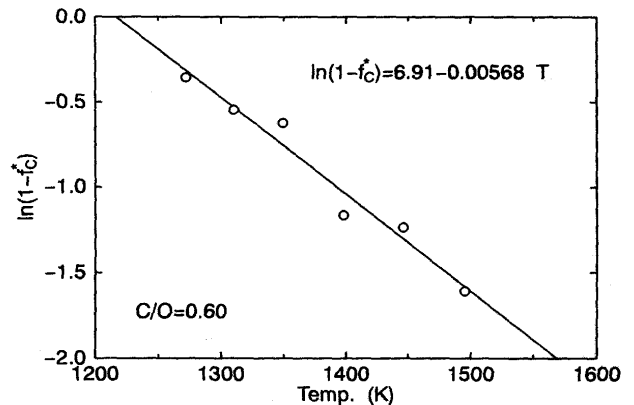


Fig. 11. Relation between $\ln(1-f_c^*)$ and temperature.

$$\left. \begin{aligned} \ln(1-f_c) &= -k_{c1}t & (f_c \leq f_c^*) \\ \ln(1-f_c) &= -k_{c2}t + \left(1 - \frac{k_{c2}}{k_{c1}}\right) \ln(1-f_c^*) & (f_c > f_c^*) \end{aligned} \right\} \dots (5)$$

$$\left. \begin{aligned} B1 : k_{c1} &= 89.12 \exp(-138 \times 10^3 / RT) \\ k_{c2} &= 3.633 \exp(-116 \times 10^3 / RT) \\ \ln(1-f_c^*) &= 6.91 - 0.00568 T \end{aligned} \right\} \dots (6)$$

$$\left. \begin{aligned} B2 : k_{c1} &= 27.94 \exp(-123 \times 10^3 / RT) \\ k_{c2} &= 0.2144 \exp(6.8 \times 10^3 / RT) \\ \ln(1-f_c^*) &= 8.18 - 0.00675 T \end{aligned} \right\} \dots (7)$$

鉄酸化物の還元は平衡状態にあるのでコークスのガス化率とウイスタイトのCO-CO₂ガスによる還元反応の平衡ガス組成から、鉄酸化物の還元率は次式で表せる。

$$f_o = \frac{16}{12} \frac{W_c^*}{W_{o_i}} (1 + \eta_{CO_2}) f_c \dots (8)$$

4.2 バインダーの熱分解反応速度

バインダーの熱分解速度は式(9)で表せるものとした。Fig. 3に示した重量変化のデータを用い、反応が終了して重量が変化しない部分を除いて熱分解反応速度定数を決定した。アレニウス型反応速度定数の温度依存性は式(10)で表せる。

$$\ln(1-f_b) = -k_b t \dots (9)$$

$$k_b = 159.2 \exp\left(-\frac{37.2 \times 10^3}{RT}\right) \dots (10)$$

4.3 還元反応速度式の妥当性の検討

求めたコークスのガス化反応速度式(5)-(7)および鉄酸化物の還元率の計算式(8)式を用いて、等温反応過程におけるブリケットの重量変化を推算した。ブリケットの重量変化との比較をFig.12に示す。異なる試料ならびに温度の条件下において計算値と実験値はよく合っており、本報の反応速度式でブリケットの還元反応の実験結果を再現できることがわかった。

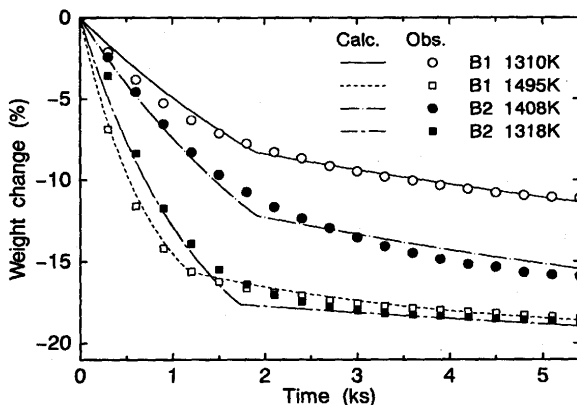


Fig. 12. Comparison between measured and calculated weight changes of single briquette.

5. 結言

炭素含有量の異なる3種類の炭材内装ブリケットを試料として、昇温測定法および定温測定法により、ブリケットの反応速度を検討した。ブリケットの重量変化および反応による生成ガス流量を測定することにより、ブリケットに含まれる鉄酸化物の還元反応およびコークスのガス化反応を分離して測定することができた。窒素雰囲気下、450~1500 Kの温度範囲で得られた結果を一次反応の速度式で整理して反応速度定数を決定した。主な結果をまとめると次のようになる。

(1)ブリケットの反応は、温度の上昇とともに、水分蒸発とバインダーの熱分解、Fe₂O₃の還元、FeOの還元の順で進行した。

(2)還元反応過程における生成ガスの組成はFeOのCO-CO₂による還元反応の平衡値に近かった。従って、コークス内装ブリケットの還元反応はコークスのガス化反応が律速である。

(3)コークスのガス化反応速度に及ぼす反応温度、ブリケットの炭素含有量の影響は大きい。流通ガス流量の影響は小さかった。

(4)得られたバインダーの熱分解反応率、コークスのガス化反応率および鉄酸化物の還元率の各式によりブリケット重量の経時変化を計算することができた。

本研究に使用した試料は岩手製鉄(株)より提供されたものである。記して謝意を表す。

記号

- f_b : バインダーの熱分解率 [-]
 - f_c : コークスのガス化率 [-]
 - f_c^* : 反応前半と後半の臨界のコークスのガス化反応率 [-]
 - f_o : 鉄酸化物の還元率 [-]
 - k_c : コークスのガス化反応速度定数 [1/s]
 - R : ガス定数 [=8.31J/(mol·K)]
 - t : 反応時間 [s]
 - T : 温度 [K]
 - V_r : 生成ガス体積 [NI]
 - W : 重量 [g]
 - ΔW : 重量減少量 [g]
 - η_{CO_2} : CO₂の(CO+CO₂)に対する分率 [-]
- 下添え字
- C : 炭素
 - O : 酸素
 - b : バインダー
 - i : 初期値

文献

- 1) 李海洙, 館充: 鉄と鋼, **57** (1971), p.465
- 2) Leif L'Estrade, 川上正博, 後藤和弘: 鉄と鋼, **61** (1975), p.S372
- 3) 近藤真一, 青山晉一郎: 鉄と鋼, **59** (1973), p.S23
- 4) N.S.Srinivasan and A.K.Lahiri: Met. Trans. B, **8B** (1977), p.175
- 5) R.J.Fruehan: Met. Trans. B, **8B** (1977), p.279
- 6) Y.K.Rao: Met. Trans., **2** (1971), p.1439
- 7) E.Bicknese and R.Clark: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), p.2