

研究ノート

各種ヘマタイトペレットの ガス還元に対する反応モデル

近江宗一* 碓井建夫** 内藤誠章***

1. はじめに

最近、高炉によらない各種製鉄法の研究、開発が盛んになるにつれて、酸化鉄のガス還元速度についても、高還元率領域に至るまでの解析が重要となってきた。

酸化鉄ペレット単一球の還元速度の解析には、一界面モデル¹⁾²⁾、三界面モデル³⁾⁴⁾などの未反応核モデルと、中間モデル⁵⁾、並列モデル⁶⁾など⁷⁾の反応帯を考慮したモデルとが、各方面で適用あるいは検討されており、気孔率のあまり大きくないペレットでは、反応がマクロな意味でトポケミカルに進行するため、前者で近似的に解析できる(各種ヘマタイトペレットの水素還元に対する三界面モデルの適用性については文献4参照)。しかしながら、ペレットが多孔質な場合には、化学反応とガス拡散とが同時に進行する領域、すなわち反応帯が存在するため、未反応核モデルでは精密な議論ができない。

ヘマタイト(Fe₂O₃)は、高温ではマグネタイト(Fe₃O₄)、ウスタイト(FeO)を経て鉄に還元され複雑であるため、まずウスタイトから鉄への一段の水素還元について、中間モデルと並列モデル(後者の場合、基礎式からそのまま数値解を算出するのに対し、前者では、基礎式を擬定常・線形化近似して、解析解を導いている)を用いて解析した⁸⁾。その結果、中間モデルでも、還元曲線はもちろん、ペレット断面上の反応帯の挙動もかなりよく表されることが

分った。そこでつぎに、各種ヘマタイトペレットの水素還元の挙動をできるだけ正確に記述するために、中間モデルを拡張した多段の反応帯モデルを2種と、三界面モデルを修正したモデルも作成して、実測値との比較により、どのような条件ではどのモデルを使用するのが適切であるかを検討してきた。以下にその概要を紹介する。

2. 多段反応帯(MSD)モデル⁹⁾

多孔質なヘマタイトペレットの還元途中の組織を観察すると、ヘマタイト-マグネタイト、マグネタイト-ウスタイト、ウスタイト-鉄がそれぞれ共存し、反応帯を形成している。そこでペレット断面を

第1層 (0 ≤ r ≤ r₁, h+m)

第2層 (r₁ < r ≤ r₂, m+w)

第3層 (r₂ < r ≤ r₃, w+Fe)

第4層 (r₃ < r ≤ r₀, Fe)

の4層に分け、物質収支をとると、以下の式が得られる。

$$0 = (D_e^{(j)}/r^2) d(r^2 dC_{H_2}^{(j)}/dr)/dr - k_v^{(j)}(C_{H_2}^{(j)} - C_{H_2e}^{(p)}) \dots\dots\dots(1)$$

$$\partial \rho_0^{(j)}/\partial t = -k_v^{(j)}(C_{H_2}^{(j)} - C_{H_2e}^{(p)}) \dots\dots(2)$$

$$(j, p) = (1, m), (2, w), (3, Fe), (4, Fe)$$

また境界条件はつぎのとおりである。

$$r=0 : dC_{H_2}^{(1)}/dr=0 \dots\dots\dots(3)$$

$$r=r_j : D_e^{(j)} dC_{H_2}^{(j)}/dr = D_e^{(j+1)} dC_{H_2}^{(j+1)}/dr$$

$$C_{H_2}^{(j)} = C_{H_2}^{(j+1)} \quad (j=1, 2, 3)$$

$$\rho_0^{(j)} = \rho_0^{(j+1)} = \rho_0^{(p)} \dots\dots\dots(4)$$

$$r=r_0 : D_e^{(4)} dC_{H_2}^{(4)}/dr = k_r(C_{H_2b} - C_{H_2(o)}) \dots\dots\dots(5)$$

そこでこれらの式を用いてまず C_{H2} と ρ₀ に対する解析的な関係式を導いておき、数値計算を行った。

*近江宗一 (Munekazu OHMI), 大阪大学, 工学部, 冶金工学科, 教授, 工学博士, 冶金工学・流体工学

**碓井建夫 (Tateo USUI), 同上, 助手, 工学博士, 冶金工学・流体工学

***内藤誠章 (Masaaki NAITO), 大阪大学大学院, 工学研究科, 後期課程, 冶金工学; 現在, 新日本製鉄株式会社, 工学博士

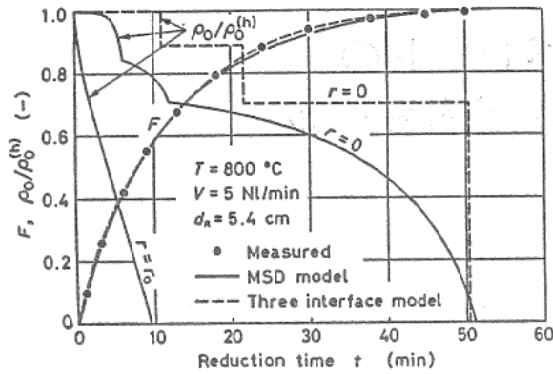


図1 還元曲線 (F-t 曲線) および酸素濃度の時間的变化

塩基性ペレット B・1 (SiO₂ 0.75 wt %, Al₂O₃ 0.33 wt %, CaO 1.62 wt %, 2r₀=1.1cm, ε_p=0.24)

図1に本モデルおよび三界面モデルによる計算結果の比較を示す。ここで速度パラメータは計算結果が実測還元曲線と断面観察結果の両方でできるだけよく合うように試行錯誤で決定した。いずれのモデルを用いても還元曲線の計算値は実測値をよく再現しているが、酸素濃度分布については、多段反応帯モデルのほうがペレット断面観察結果に類似している。

3. 固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル¹⁰⁾

塩基性ヘマタイトペレットを1,000°C程度で水素還元した際に、還元後期において反応速度が非常に遅くなる現象が現れ、従来の解析では記述できない。還元途中の組織観察によると、

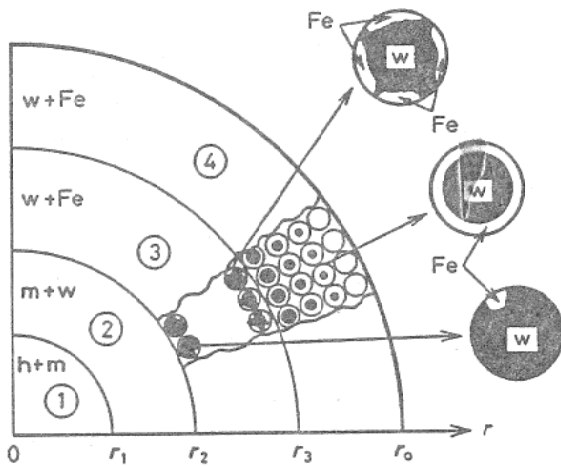


図2 固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル (MSD model with SSD) の模式図

各相が図2のように共存して反応帯を形成している。ウスタイト粒子には、第3層のように鉄核が散在しているものと、第4層のように緻密な鉄殻で取り囲まれているものが見られた。後者のウスタイト粒子の還元速度は、再結晶鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速されるものと考えられる¹¹⁾。

そこで本モデルでは、多段反応帯モデルにおいてさらに次の仮定を設けた。

1) 第4層では、ウスタイト粒子の還元速度は、個々の粒子の収縮を考慮した次式で表される¹²⁾。

$$df^{(w)}/dt = (3k/r_c^2) / \{1 - f^{(w)} - 1/3 - (1 - \sigma f^{(w)})^{-1/3}\} \dots\dots\dots(6)$$

$$k = (D_0 C_0^*/d_0) V_M(FeO)/V_M(Fe) \dots\dots\dots(7)$$

$$\sigma = 1 - V_M(Fe)/V_M(FeO) \dots\dots\dots(8)$$

2) これらのウスタイト粒子の還元は非常に遅いので、第4層におけるガス成分の物質収支式(1)中の反応項は無視できる。

3) 境界 r₃ におけるウスタイト粒子の還元率を一定値 f₀^(w) とする (この値は組織観察結果も参考にして決定した)。したがって、境界条件として次式を採用することになる。

$$r = r_3 : \rho_0^{(3)} = (1 - f_0^{(w)}) \rho_0^{(w)} \dots\dots\dots(9)$$

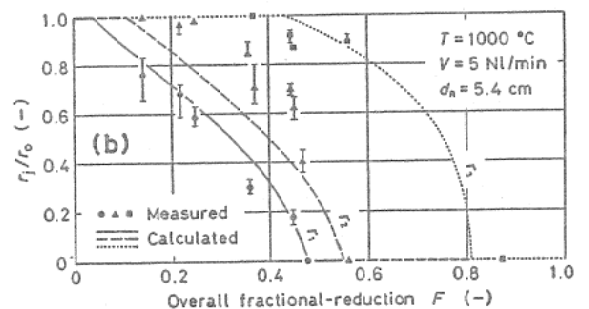
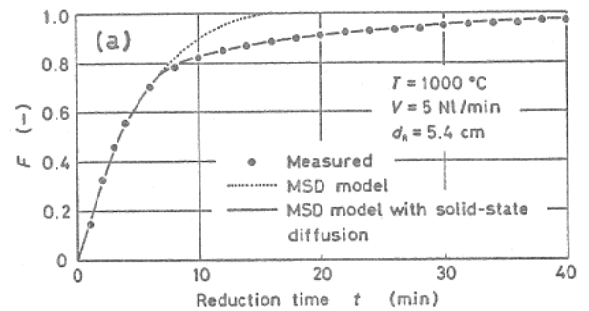


図3 還元曲線(a)および相境界半径の還元率による変化(b)

塩基性ペレット B・1, f₀^(w)=0.7, r_c=7.5μm

以上の仮定のもとに、前節の基礎式、境界条件を一部修正して解析した。

図3に計算結果と実測値との比較を示す。還元末期まで還元曲線と層境界半径の両実測値をよく表しており、 $D_0C_0^*$ の値は測定値¹²⁾とよく一致した。なお焼成温度、気孔率、スラグ量、塩基度などの異なるヘマタイトペレットを作製して、上述の還元停滞の生ずる条件¹³⁾と、上記2種の多段反応帯モデルの適用性¹⁴⁾とを検討している。

4. 固相内拡散を考慮した三界面モデル¹⁵⁾

標記モデルは、上記還元停滞現象を記述する別の近似モデルで、計算の容易さを考えて三界面モデルをつぎのように修正したものである。

すなわちペレット断面を

第1層 ($0 \leq r \leq r_i^{(h/m)}, h$)

第2層 ($r_i^{(h/m)} < r \leq r_i^{(m/w)}, m$)

第3層 ($r_i^{(m/w)} < r \leq r_i^{(w/w \cdot Fe)}, w$)

第4層 ($r_i^{(w/w \cdot Fe)} < r \leq r_o, w \cdot Fe$)

の4層に分け、第1～3層については従来の三界面モデルの式³⁾を用い、第4層に対しては前節の仮定を適用した。

図4に示すとおり、計算結果は、還元曲線と肉眼で観察した界面半径の両実測値を、還元末期までよく表している。ただし、第4層につい

ては、本モデルの取り扱い、顕微鏡観察結果と対応しているが、内部の層についてはそうになっていない。すなわちモデル上のヘマタイト、マグネタイト、ウスタイト層（それぞれ第1, 2, 3層）の部分は顕微鏡観察によると、それぞれヘマタイトとマグネタイト、マグネタイトとウスタイト、ウスタイトと鉄の混在した組織になっている。したがって、本モデルは被還元酸素濃度のペレット断面上の分布を記述することはできないが、肉眼で観察した界面半径と還元末期の反応停滞をよく表せることから、近似モデルとして位置づけられる。

5. おわりに

広い流量範囲と 600～1000°Cの温度範囲で、各種ヘマタイトペレットの単一球²⁾⁴⁾⁹⁾¹⁰⁾¹³⁾¹⁴⁾と固定層^{15)～19)}の場合の水素還元について検討してきた²⁰⁾。その結果、還元末期に反応停滞の起こる場合には、固相内拡散を考慮したモデルが有効であることと、反応帯を考慮したモデル(多段反応帯モデル、固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル)による解析では、ペレット断面のミクロな観察結果をかなり記述できるとともに、還元曲線も精度よく表せることが分った。ただ、未反応核モデル(三界面モデル、固相内拡散を考慮した三界面モデル)による解析で

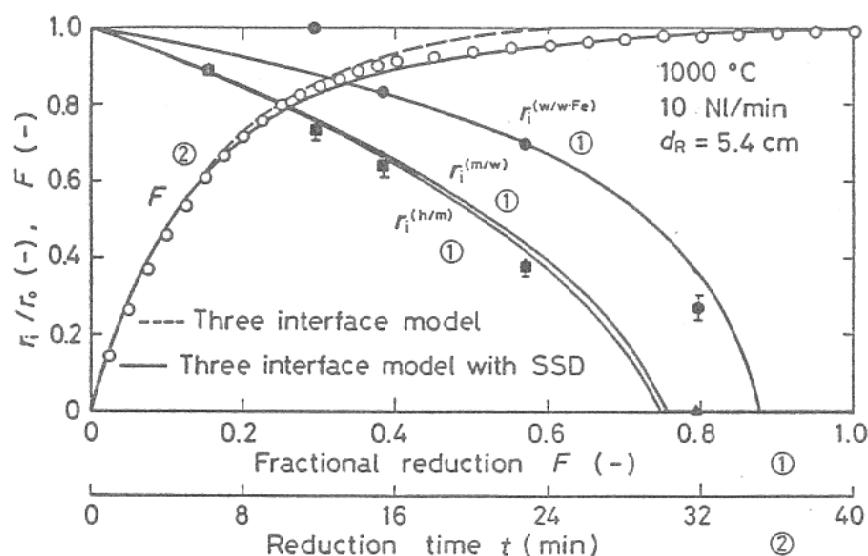


図4 界面半径の還元率による変化①および還元曲線②

塩基性ペレットB・2 (SiO₂ 1.67 wt%, CaO 3.33 wt%, 2r₀=1.1cm, ε_p=0.24), f₀^(w)=0.52, r₀=5 μm

も、単一球⁴⁾¹⁵⁾と固定層¹⁵⁾¹⁷⁾における実測還元曲線はもちろんのこと、肉眼で観察した界面半径をもある程度表せることから、還元速度だけを問題とする場合には、実用上有用な近似解析であると現時点では考えている。

記号

- C_{H_2} : 水素のモル濃度 (mol H₂/cm³)
- C_{O^*} : 金属鉄中に固溶した酸素のモル濃度 (mol O/cm³)
- D_o : 粒内の有効拡散係数 (cm²/s)
- D_o : 金属鉄中に固溶した酸素の拡散係数 (cm²/s)
- d_o : ウスタイトの酸素含有量 (mol O/cm³)
- d_R : 反応管内径 (cm)
- F : 総括還元率
- $f^{(w)}$: ウスタイト粒子の還元率
- k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/s)
- k_v : 化学反応速度定数, $k_v^{(4)}=0$ (1/s)
- r : ペレット内の半径方向座標 (cm)
- r_o : ウスタイト微粒子半径 (cm)
- T : 還元温度 (°C)
- t : 還元時間 (s)
- V : 標準状態における流量 (Nl/min)
- V_M : 分子容 (cm³/mol)
- ϵ_p : ペレット気孔率
- ρ_o : 酸素の見掛けモル濃度 (mol O/cm³-pellet)

添字ほか

- b, e, i, o : バルクガス, 平衡状態, 反応界面, およびペレット表面における量を表す.
- 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) 近江, 碓井: 鉄と鋼, 57 (1973), P. 1888.
- 2) 近江, 碓井, 内藤, 南出: 鉄と鋼, 67 (1981), P. 1943.
- 3) R.H. Spitzer, F.S. Manning, and W.O. Philbrook: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), P. 1715.
- 4) 近江, 内藤, 碓井: 大阪冶金学会誌, 22 (1982), P. 32.
- 5) M. Ishida and C.Y. Wen: AIChE J., 14 (1968), P. 311.
- 6) 原: 鉄と鋼, 57 (1971), P. 1441.
- 7) J. Szekely and J.W. Evans: Met. Trans., 2 (1971), P. 1691.
- 8) 近江, 碓井, 山村: 鉄と鋼, 66 (1980), S54.
- 9) 近江, 内藤, 碓井: 鉄と鋼, 68 (1982), P. 592.
- 10) 近江, 内藤, 碓井: 鉄と鋼, 66 (1980), S2; 鉄と鋼投稿中.
- 11) H.K. Kohl and H.J. Engell: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), P. 411.
- 12) L. von Bogdandy and H.J. Engell: Die Reduction der Eisenerze, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg and Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, (1967), P. 127.
- 13) 近江, 内藤, 碓井: 鉄と鋼, 66 (1980), S55; 68 (1982), 10. 掲載予定.
- 14) 近江, 内藤, 碓井: 鉄と鋼, 66 (1980), S605; 鉄と鋼投稿中.
- 15) 近江, 碓井, 内藤, 神谷: 鉄と鋼, 67 (1981), S735.
- 16) M. Ohmi, T. Usui, Y. Minamide, and M. Naitō: Proc. 3rd Int. Iron Steel Congress, April 1978, Chicago, ASM, Ohio, (1979), P. 472.
- 17) 近江, 碓井, 内藤, 神谷: 鉄と鋼, 65 (1979), S616.
- 18) 近江, 碓井, 神谷, 福田: 鉄と鋼, 66 (1980), S607.
- 19) 近江, 碓井, 内藤, 神谷: 日本金属学会講演概要, (1980. 10), P. 276.
- 20) 近江, 碓井, 内藤: 日本学術振興会第54委員会提出資料, 54委-1579 (1981. 11); M. Ohmi and T. Usui: Trans. ISIJ, 22 (1982), P. 66.