
鉄粉製造におけるミルスケール充填層の還元機構

Reduction Mechanism of Packed Millscale Bed for Iron Powder Production

遠藤 一哉(Ichiya Endo) 高城 重彰(Shigeaki Takajo) 伊藤 俊治(Shunji Ito) 前田
義昭(Yoshiaki Maeda) 牧野 来世志(Kiyoshi Makino)

要旨：

鉄粉用海綿鉄の生産速度の向上を目的として、ミルスケール充填層の固体還元剤による還元機構を実験および計算によって明らかにした。この機構の解析に未反応核モデルの採用は妥当である。FeO を多く含むミルスケール充填層の還元は界面での化学反応と海綿層内での反応ガス拡散との混合律速で説明される。還元割合を増大させるには約 20vol%以上のガス反応性を有する還元剤の使用が望ましい。混合律速を仮定して計算された生産速度は、充填層の外半径を 13.5cm と一定にした場合、内半径 5.5cm から 4.5cm に変えることによって、(肉厚減少 1cm につき) 約 26%向上する。この計算値は実験的にもほぼ正しいことが判明した。

Synopsis：

In order to increase the production rate of sponge iron for iron powder manufacturing, the reduction mechanism of packed millscale beds by solid reducing agents has been investigated by experiments and calculations. An unreacted core model has proved to be applicable to the analysis. The reduction of the packed millscale bed containing much FeO is explained in terms of the mixed-control mechanism where both the chemical reaction at interfaces and the diffusion of reacting gas through sponge iron are rate-limiting steps. Use of the reducing agents with reactivity above about 20vol% is effective for an increase of reduction ratio. The calculation according to the mixed-control mechanism reveals an about 26% increase of the production rate when the thickness of packed bed is altered from 5.5 to 4.5cm, the outer radius being fixed at 13.5cm. The value is in good agreement with the experimental result.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

鉄粉製造におけるミルスケール充填層の還元機構

Reduction Mechanism of Packed Millscale Bed for Iron Powder Production

遠 藤 一 哉*

Ichiya Endo

高 城 重 彰**

Shigeaki Takajo

伊 藤 俊 治***

Shunji Ito

前 田 義 昭****

Yoshiaki Maeda

牧 野 来世志*****

Kiyoshi Makino

Synopsis:

In order to increase the production rate of sponge iron for iron powder manufacturing, the reduction mechanism of packed millscale beds by solid reducing agents has been investigated by experiments and calculations. An unreacted core model has proved to be applicable to the analysis. The reduction of the packed millscale bed containing much FeO is explained in terms of the mixed-control mechanism where both the chemical reaction at interfaces and the diffusion of reacting gas through sponge iron are rate-limiting steps. Use of the reducing agents with reactivity above about 20 vol% is effective for an increase of reduction ratio. The calculation according to the mixed-control mechanism reveals an about 26% increase of the production rate when the thickness of packed bed is altered from 5.5 to 4.5 cm, the outer radius being fixed at 13.5 cm. The value is in good agreement with the experimental result.

1. 緒 言

ミルスケール還元鉄粉¹⁾の製造において、その工程は二つに大別できる。第一はミルスケール粉の粗還元工程、第二は海綿鉄粉の仕上還元工程である。前者では、ミルスケールを粉砕し、一定の粒度分布に調整したのち容器に同心円筒状に充填し、その内外、上下の残る空間に粉状冶金用コー

クスを装入して、容器ごとトンネル炉で焼成し、T.Fe97%以上の海綿鉄²⁾とする。後者では、粉砕した海綿鉄粉を還元性ガスでT.Fe99%以上に仕上還元したのち、粉砕、分級を経て鉄粉を得る。このようにミルスケール還元鉄粉の製造においては還元が主要な役割をしめしている。鉄鉱石または鉄酸化物からの還元鉄粉の製造³⁻⁶⁾においても同様のことが言える。

近年、粉末冶金用鉄粉の需要が急速に上昇しつ

* 技術研究所粉体研究室主任研究員
*** 技術研究所粉体研究室主任研究員室長・工博
***** 溶接棒・鉄粉工場鉄粉課掛長
〔昭和54年2月28日原稿受付〕

** 技術研究所粉体研究室
**** 溶接棒・鉄粉工場技術管理室主査(掛長待遇)

つあり、現状の設備でより大量の鉄粉を製造する必要が生じてきた。ミルスケール還元鉄粉の生産はとりわけ粗還元で長時間を要している。したがって、海綿鉄の生産速度の大小が鉄粉の生産性に大きく左右する。しかし、この問題に関する報告はほとんど見あたらない。

そこで本報の前半では、鉄酸化物の種類と粒度および固体還元剤の種類を変えて粗還元率を測定することにより、鉄酸化物充填層の固体還元剤による還元過程につき検討する。

さらに、本報の後半では、海綿鉄の生産性の向上に効果があると考えられるミルスケール円筒充填層の肉厚の影響につき検討する。そこでは、前半で明らかにした還元機構と還元のパラメータを用いて、生産速度の計算を試みる。一方、計算結果の確認を行う実験を進める。

2. 計 算

2.1 仮定

鉄酸化物充填層の固体還元剤による還元は、以下の理由により未反応殻モデルによって説明されるため、還元の総括反応速度式を導くにあたりつぎの仮定を行う。

- (1) 充填層の還元剤による還元、 $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ は一次反応とする。
- (2) 還元過程における充填層内の温度分布は均一とし、反応熱は無視する。
- (3) 還元前後で充填層および海綿鉄層の寸法は不変とする。
- (4) ガス境界内拡散、海綿鉄層内拡散および反応界面における化学反応は直列に進行するものとする。

本実験でのミルスケール充填層の海綿鉄層、未還元層の T. Fe 量はそれぞれ 97wt% 以上、76wt% となり、後者はミルスケールの T. Fe 量にはほぼ等しいこと、海綿鉄と未還元との層の境界が肉眼的観察でも明瞭に認められることなどから、解析に用いる未反応殻モデルは妥当と考えられる。

2.2 律速過程

はじめに、鉄酸化物円筒充填層の固体還元剤による還元の律速過程を明らかにするため、Fig. 1

に示すような一般的な形状の未反応殻モデルを考える。ここで、還元はひとつの座標軸方向に進み、充填層は還元部と未還元部とに明確に区別される。その境界面は還元進行方向に垂直であり、境界面の位置は還元距離 X によって表すことができる。反応ガスの分布は、図示したように位置の関数として表される。ただし、この関数の形は時間に依存する。

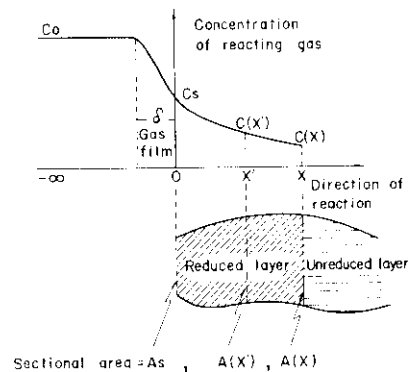


Fig. 1 Distribution of reacting gas concentration in packed iron oxide bed

いま、この図にしたがって、還元時間と還元距離との関係を求めると、

$$t = t_r + t_d + t_f \quad \dots \dots \dots (1)$$

を得る。ただし、 $t_r = FX / \left\{ k_r (1 + 1/K) \right\}$,

$$t_d = (F/D_{ep}) \int_0^X A(X') B(X') dX', \quad t_f = FV(X) / (k_f A_s), \quad \text{また、} F = d_0(1 - \epsilon) / (C_o - C_p), \quad B(X) = \int_0^X dX / A(X'), \quad V(X) = \int_0^X A(X') dX' \text{ とする。}$$

ここでは、非常に長い円柱状充填層を表面から還元する場合を考える。還元距離のかわりに還元率 R を用いると、

$$(1) \text{ 反応律速}^{7) \text{ のとき,}} \\ t = \beta [1 - (1 - R)^{1/2}] \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$(2) \text{ 海綿鉄層内での拡散律速}^{8) \text{ のとき,}} \\ t = \alpha [(1 - R) \ln(1 - R) + R] \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$(3) \text{ 反応と海綿鉄層内での拡散との混合律速}^{9,10) \text{ のとき,}} \\ \frac{t}{1 - (1 - R)^{1/2}} = \alpha \frac{(1 - R) \ln(1 - R) + R}{1 - (1 - R)^{1/2}} + \beta \quad \dots \dots \dots (4)$$

(4) 境膜拡散と反応との混合律速のとき、

$$\frac{t}{1-(1-R)^{1/2}} = \beta + \gamma \frac{R}{1-(1-R)^{1/2}} \quad \cdots (5)$$

が得られる。ここで、

$$\alpha = \frac{r_o^2 F}{4 D_{ep}} \quad \cdots (6)$$

$$\beta = \frac{r_o F}{k_f(1+1/K)} \quad \cdots (7)$$

$$\gamma = \frac{r_o F}{\alpha k_f} \quad \cdots (8)$$

$$R = 1 - \left(\frac{r_o - X_o}{r_o} \right)^2 \quad \cdots (9)$$

とする。

2.3 海綿鉄層の厚さと生産速度

2.3.1 還元時間と海綿鉄層の厚さ

前記のように、一般的な形状の充填層に対する還元時間と還元距離との関係は(1)式で表される。

ここで、円筒充填層を内外のコークスによって還元するときの t と X の関係を具体的に求める。のちに明らかにするように、コークスによる還元は海綿鉄層内での拡散抵抗にくらべ境膜抵抗が非常に小さいため、(1)式の右辺第3項は無視でき、海綿鉄層内のガス拡散に化学反応の加わった混合律速によって支配される。また、後述するように、外側コークス層の CO と CO_2 濃度との和は内側コークス層のそれらの和にほぼ等しくなっているため、反応ガス CO の平衡濃度 C_e は内外の反応界面ではほぼ等しいものと考えられる。以下、内外の C_e は区別せずに用いる。一方、 C_o の値は外側および内側で異なるから、それぞれ C_{o0} 、 C_{o1} と書き、それぞれに対応する F を F_o 、 F_i と書く。

(1) 円筒充填層を外側から還元する場合

時刻0から t までに外側から還元される距離を X_o とすると、 $X'(0 \leq X' \leq X_o)$ で $A(X') = 2\pi l(r_o - X')$ 、 $B(X') = (1/2\pi l) \ln\{r_o/(r_o - X')\}$ となるため、

これらを(1)式の右辺第3項を無視した式に代入して

$$t = \frac{F_o}{4 D_{ep}} r_o^2 f(r_o, X_o) + \frac{F_o}{k_f(1+1/K)} X_o \quad \cdots (10)$$

を得る。ここで、

$$f(r_o, X_o) = 1 - \left(\frac{r_o - X_o}{r_o} \right)^2 + \left(\frac{r_o - X_o}{r_o} \right)^2 \cdot \ln \left(\frac{r_o - X_o}{r_o} \right)^2$$

とする。

(2) 円筒充填層を内側から還元する場合

(1)の場合と同様にして

$$t = \frac{F_i}{4 D_{ep}} r_i^2 g(r_i, X_i) + \frac{F_i}{k_f(1+1/K)} X_i \quad \cdots (11)$$

を得る。ここで、

$$g(r_i, X_i) = 1 - \left(\frac{r_i + X_i}{r_i} \right)^2 + \left(\frac{r_i + X_i}{r_i} \right)^2 \cdot \ln \left(\frac{r_i + X_i}{r_i} \right)^2$$

とする。

2.3.2 海綿鉄の生産速度

実工程の円筒充填層の還元に際しては、内外のコークス層からのガス発生状況がやや異なると予想される。ガス分析結果から、 CO と CO_2 濃度との和 C^* は内外ではほぼ等しいとみなせるが、それぞれのガス単体の濃度には差が認められる。平衡濃度 C_e は $C_e = C^*/(K+1)$ により内外で不変と考えられる。また、 $\theta = C_{o1}/C_{o0}$ と定義する。

一方、内外から還元される、単位高さあたりの海綿鉄の平均生産速度 P は

$$P = \frac{\rho}{t} \{ \pi [r_o^2 - (r_o - X_o)^2] + \pi [(r_i + X_i)^2 - r_i^2] \} \quad \cdots (12)$$

で与えられる。

いま、充填層全体の還元が完了したときの t 、

X_0, X_1 をそれぞれ $\bar{X}_0, \bar{X}_1$ として, $r_0 - r_1 = \bar{X}_0 + \bar{X}_1$ を用い, $\lambda = r_1/r_0, Z = (r_0 - \bar{X}_0)/r_0$ とおくと, (10), (11)式から Z に関する方程式

$$Z^2 \ln Z + A_1 Z^2 + A_2 Z + A_3 = 0 \quad \cdots \cdots (13)$$

が得られる。ここで,

$$A_1 = -\frac{\ln \lambda}{1 - \psi} - \frac{1}{2}, \quad A_2 = \frac{K'(1 + \psi)}{2 r_0 (1 - \psi)},$$

$$A_3 = \frac{r_0 (\lambda^2 - \psi) - K'(\lambda + \psi)}{2 r_0 (1 - \psi)}, \quad K' = \frac{4 D_{ep}}{k_i (1 + 1/K)}$$

また, $\psi = (\theta C_{00} - C_e) / (C_{00} - C_e)$ とする。 $\bar{t}$ は(13)式の解 Z を(10)式に代入したつぎの式

$$\bar{t} = \frac{F_0 r_0^2}{4 D_{ep}} \left\{ 1 - Z^2 + 2 Z^2 \ln Z + \frac{K'(1 - Z)}{r_0} \right\} \quad \cdots (14)$$

によって求められる。 P は(12)式を還元が完了した時点に適用して,

$$P = \frac{4 \pi \rho (1 - \lambda^2)}{F_0 / D_{ep} \left\{ 1 - Z^2 + 2 Z^2 \ln Z + K'(1 - Z) / r_0 \right\}} \quad \cdots (15)$$

と表現される。

ここで, 使用記号をつぎのように定義する。

R : 還元率(—)

t : 還元時間(h)

t_r, t_d, t_i : 界面反応, 海綿鉄層内拡散, ガス境界膜内拡散に要する時間(h)

X : 海綿鉄層と未還元層との界面の位置(cm)

X' : 海綿鉄層内の任意の位置(cm)

$A(X), A(X')$: X, X' での層の断面積(cm^2)

A_s : $X=0$ での表面積(cm^2)

$V(X)$: 海綿鉄層の体積(cm^3)

$C(X), C(X')$: X, X' での反応ガス濃度(mol/cm^3)

C_s : $X=0$ での反応ガス濃度(mol/cm^3)

C_e : 界面における平衡反応ガス濃度(mol/cm^3)

C_{00} : 外側コークス層の反応ガス濃度(mol/cm^3)

C_{0i} : 内側コークス層の反応ガス濃度(mol/cm^3)

C^* : 外側または内側コークス層の反応ガス濃度と生成ガス濃度との和(mol/cm^3)

k_f : ガス境界膜内の物質移動係数(cm/s)

k_i : 鉄酸化物の反応速度定数(cm/s)

D_{ep} : 海綿鉄層内の有効ガス拡散係数(cm^2/s)

K : 鉄酸化物の還元平衡定数(—)

d_0 : 鉄酸化物の酸素モル濃度(mol/cm^3)

ϵ : 充填層の気孔率(—)

l, r_0, r_1 : 充填層の高さ, 外半径, 内半径(cm)

X_0, X_1 : 充填層の内側, 外側から還元される距離(cm)

$\theta = C_{0i}/C_{00}$: 内側と外側コークス層との反応ガス濃度比(—)

ρ : 海綿鉄の見掛け密度(g/cm^3)

$\lambda = r_1/r_0$: 充填層の内半径と外半径との比(—)

P : 単位高さあたりの海綿鉄生産速度($\text{g}/\text{s} \cdot \text{cm}$)

3. 実験方法

3.1 鉄酸化物および還元剤

用いた鉄酸化物は製鉄所で発生する低炭素リムド鋼ミルスケールおよび比較実験のためのパラボラ鉱石とし, これらの化学組式を Table 1 に示す。また, 用いた還元剤の性状を Table 2 に示す。還元剤の粒度はすべて-5メッシュとした。チャーはオーストラリア産褐炭を乾燥粉砕したのちブリケットに成形し, 半乾溜した炭素材である。木炭は一般に市販されている国産品, 石炭コークスは強粘結炭から得られた冶金用国産品, オイルコークスは米国産品である。なお, 反応性の測定は, -10~+25メッシュ粉につき JIS K 2151 に準じて行った。

Table 1 Chemical composition of raw iron oxides (wt %)

Raw iron oxides	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃
Millscale	74.4	0.45	65.8	32.7
Palabora ore	66.3	0.35	28.2	63.0

Table 2 Properties of reducing agents

Reducing agents	Composition (wt%)				Reactivity (CO vol%)
	Moisture	Fixed carbon	Volatile matter	Ash	
Char	3.38	87.6	6.98	2.03	92.4
Charcoal	2.40	85.5	9.97	2.09	74.2
Coal coke	0.24	87.5	1.21	11.0	24.3
Oil coke	1.00	87.0	11.6	0.20	18.8

3-2 鉄酸化物および還元剤の充填方法

鉄酸化物、還元剤、充填形状および還元容器の寸法、材質を Table 3 に示す。実験 I～III はそれぞれの条件下での還元の律速過程を明らかにするために、容器内の中央部に鉄酸化物を円柱状に、還元剤をこの円柱の外、上下の残る空間に充填したのと同じ材質の板で蓋をした。ここで、チャー、石炭コークスおよびオイルコークス充填層の充填率はほぼ 0.5 とし、木炭のそれは 0.3 とした。これらの加熱には電気炉を用い、昇温時間は 4 h 一定とし、1100℃ で所定の時間保持した。得られた円柱状海綿鉄を切断し、海綿鉄層および未還元層の外半径を測定し、還元率を求めた。

一方、実験 IV, V では Fig. 2 の円筒状充填方法を用い、還元時間と海綿鉄層の厚さとの関係、反応ガス濃度比などを測定する場合には小規模実験 IV、海綿鉄の生産速度を測定する場合には小規模実験ではその誤差が大きくなると考えられたため、大型の炭化珪素製円筒容器を用いて大規模実験 V を行った。その際、容器を 2 段積として充填した。いずれの実験の場合もミルスケールの充填密度は約 4.0 g/cm³ とし、コークスの充填密度もほぼ一定とした。

分析用ガスの採取は外径 0.8 cm のステンレス

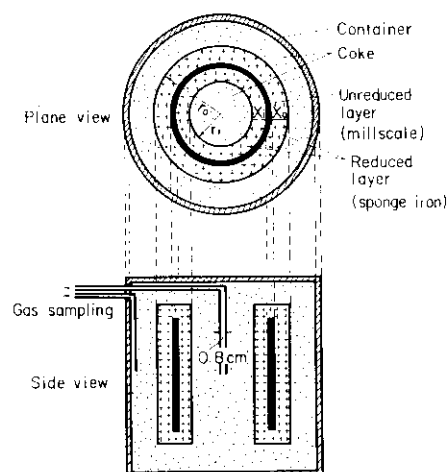


Fig. 2 Schematic presentation of cylindrically packed bed of millscale and coke

パイプを用いて小規模実験で行った。外側コークス層のガス採取は容器内壁に接する所で、内側コークス層のそれは容器の中心部で行った。採取時期は 1100℃ に達してから 14 h 後とした。

4. 結果および考察

4-1 ミルスケールの粒度と海綿鉄の見掛け密度

ミルスケールの還元により生成した海綿鉄の見

Table 3 Experimental conditions

Experiment		Raw material, particle size (mesh)	Reducing agent	Dimension of packed iron oxide bed	Dimension of cylindrical container
				Outer radius Inner radius Height	r_o (cm) r_i (cm) l (cm)
I	Effect of raw material	Millscale, ore (-80)	Coal coke	$r_o=5.5$, $r_i=0$ $l=15.0$	$r_o=10.75$, $r_i=10.5$ $l=21.5$ (made of steel)
II	Effect of particle size of raw material	Millscale (+80, -80/+100, -100/+150, -150)	Coal coke Oil coke	$r_o=3.4$, $r_i=0$ $l=8.5$	$r_o=9.0$, $r_i=7.0$ $l=14.0$ (made of ceramics)
III	Effect of reducing agent	Millscale (-100)	Coal coke 75 coal coke + 25 charcoal 75 coal coke + 25 charcoal	$r_o=4.0$, $r_i=0$ $l=7.5$	
IV	Effect of packed bed	Millscale (-32)	Coal coke	$r_o=7.0$, $r_i=0 \sim 4.5$ $l=15.5$	$r_o=10.75$, $r_i=10.5$ $l=21.5$ (made of steel)
V	Effect of bed thickness			$r_o=13.5$, $r_i=8.0 \sim 9.0$ $l=50.0$	$r_o=23.5$, $r_i=18.5$ $l=60.0$ (made of ceramics)

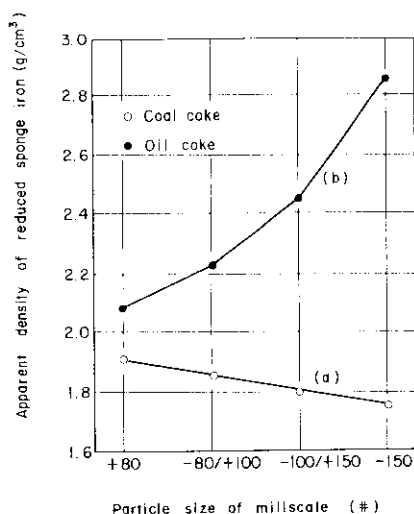


Fig. 3 Effect of particle size of millscale on apparent density of reduced sponge iron

掛密度 ρ によらずミルスケール粒度の影響を Fig. 3 に示す。石炭コークスのように比較的ガス化反応性が優れた還元剤では、ミルスケールが微粒になるほど比表面積が増大するため、還元は比較的迅速に進行し、充填層表面または内部の焼結があまり促進されない。その結果、多孔質海綿鉄が得られる。一方、オイルコークスのようにガス化反応性が劣った還元剤では海綿鉄の焼結が進み、逆の現象がおこるものと考えられる。

Fig. 3 の負の粒度依存性を示すガス化反応性と Fig. 3 の正の依存性を示すそれとの境界値（以下、臨界値という）は Table 2 から約20%である。したがって、海綿鉄の製造において固体還元剤のガス化反応性は重要な因子であり、還元を促進させるには約20%以上のガス化反応性が必要である。

しかし、約+80メッシュのミルスケールでは比表面積が比較的小さいため焼結が進行しにくく、かつ還元も緩和されているので ρ によらずガス化反応性の影響は小さい。

4-2 還元律速におよぼす鉄酸化物種類の影響

充填層における R および t を測定し、(2)~(5)式によってプロットすると、測定点がもっともよく直線上にのるものは(4)式に従う場合であり、これを Fig. 4 に示す。この直線性から充填層の還元は(4)式の混合律速に従うものと言える。 R は鉱石充填層で、 t が約40 h 以上のときはほぼ1.0 とな

るが、ミルスケールでは40 h 以上でも完全には還元されず約0.9で飽和する。このように Fe_2O_3 を多く含む鉄酸化物ほど大きな R が得られる。この図のミルスケール還元では、 R が0.83以上で直線からはずれる理由は、大きい R 値に対しては海綿鉄の焼結が進行し、(6)式の D_{ep} が小さくなるので α が大きくなるためと考えられる。この傾向は実験結果とよく一致し、 t の増加とともに海綿鉄の焼結が進行することを意味する。ミルスケール還元の α, β が鉱石還元のそれらよりそれぞれ大きくなる理由は、ミルスケール充填層の $d_p(1-\epsilon)$ および ρ が鉱石のそれらよりそれぞれ大きく、 D_{ep} が小さくなるためと考えられる。このように、ミルスケール充填層の還元は未反応殻モデルによる反応と拡散との混合律速により矛盾なく説明される。

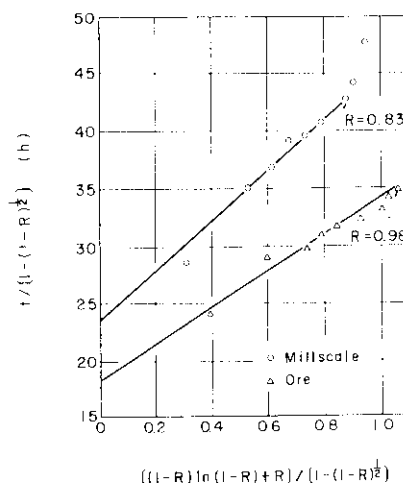


Fig. 4 Relation between $t / \{1 - (1 - R)^{1/2}\}$ and $\{(1 - R) \ln (1 - R) + R\} / \{1 - (1 - R)^{1/2}\}$ for various iron oxides (particle size: -80 mesh, reducing agent: coal coke)

4-3 還元律速におよぼすミルスケール粒度の影響

種々の粒度のミルスケールを石炭コークス、オイルコークスでそれぞれ還元したときの R および t を測定し、(4)式によりプロットすると、Fig. 5, Fig. 6 となる。これらの場合も R が約0.80以下で直線性が成立する。+80メッシュのミルスケールでは還元剤の相違による R の差異は認められな

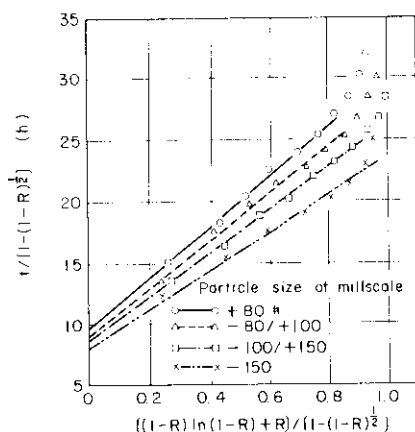


Fig. 5 Relation between $t/|1-(1-R)^{1/2}|$ and $|(1-R) \ln(1-R)+R|/|1-(1-R)^{1/2}|$ for various particle sizes of millscale (reducing agent: coal coke)

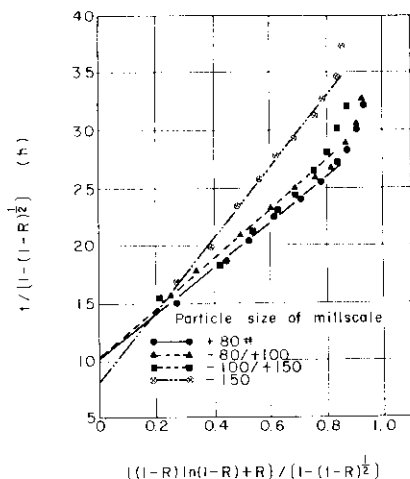


Fig. 6 Relation between $t/|1-(1-R)^{1/2}|$ and $|(1-R) \ln(1-R)+R|/|1-(1-R)^{1/2}|$ for various particle sizes of millscale (reducing agent: oil coke)

い。しかし、これより微粒になると R は石炭コークスで大きく、逆にオイルコークスで小さくなる。

石炭コークスのように比較的ガス化反応性が優れた還元剤では、Fig. 5 のようにミルスケールが微粒になるほど α, β はいずれも小さくなる。この理由は、ミルスケールが微粒になるほど $d_0(1-\epsilon)$ が小さく、 D_{ep} および k_r が大きくなるためと考えられる。

一方、オイルコークスのようにガス化反応性の劣る還元剤では、Fig. 6 のようにミルスケールが

微粒になるほど α は大きく、 β は小さくなる。 β が小さくなる理由は前述と同様であるが、 α が大きくなるには $d_0(1-\epsilon)$ の減少割合が D_{ep} のそれより小さくなる必要がある。この仮定の妥当性は本実験からは明らかにされないが、 β/α の測定値が微粒になるほど小さくなり、一方、計算される β/α も小さくなることから実験と計算との定性的一致が得られる。したがって、ガス化反応性の劣る還元剤の還元でもやはり (4) 式で説明される。

さらに、Fig. 5 の α, β から D_{ep}, k_r を求めると、ミルスケール粒度が +80, -80/+100 -100/+150, -150 メッシュで D_{ep} はそれぞれ 0.92, 1.02, 1.1, 1.04, 1.18 cm²/s であり、 k_r はそれぞれ 0.63, 0.66, 0.67, 0.72 cm/s である。ここで、 K の値は $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ の 1100°C における平衡定数¹⁰ 0.356 を用いた。

つぎに、Fig. 5, 6 の -150 および +80 メッシュのミルスケールにおける結果をまとめて Fig. 7 に示す。この図の直線 (a) と (c) とを比べると、粒度が等しいため $d_0(1-\epsilon)$ および k_r はそれぞれ等しく、

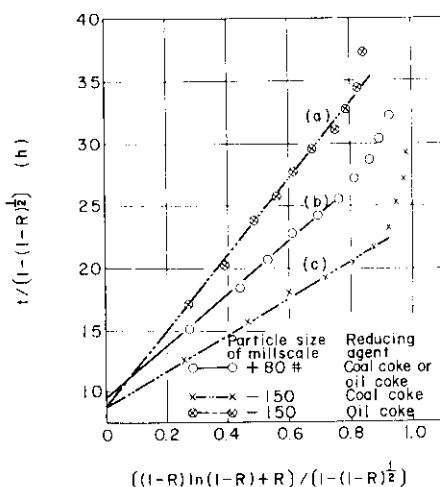


Fig. 7 Relation between $t/|1-(1-R)^{1/2}|$ and $|(1-R) \ln(1-R)+R|/|1-(1-R)^{1/2}|$ (replotting of Fig. 5 and 6)

同一の値をとることから D_{ep} が異なることを示している。実際、石炭コークスによる還元での D_{ep} はオイルコークスによるそれより大きくなるため、直線 (c) の α は直線 (a) のそれより小さくなる。また、(a) および (c) の β は両直線でほぼ等しくなる。

したがって、還元剤の差異による R の変化も定性的に説明される。これに関してはのちほど考察する。

ミルスケールが粗粒になると反応性の優劣にかかわらず海綿鉄の ρ はほぼ等しくなるため D_{ep} が等しくなり、この結果 α, β はそれぞれ等しくなり、直線(b)に示すように石炭コークスとオイルコークスにおける直線は一致する。

ここで、海綿鉄の気孔率 ϵ_0 の D_{ep} への依存性について考察する。まず、Fig.7の直線(a), (c)の α を求め D_{ep} を評価すると、直線(c) ($\epsilon_{01}=0.78$) で $D_{ep1}=6.45 \times 10^{-2} r_0^2 d_0(1-\epsilon)/\{4(C_0-C_e)\}$ 、直線(a) ($\epsilon_{02}=0.64$) で $D_{ep2}=3.25 \times 10^{-2} r_0^2 d_0(1-\epsilon)/\{4(C_0-C_e)\}$ となるため、 $(D_{ep1}/D_{ep2})/(\epsilon_{01}/\epsilon_{02})=1.6$ となる。一方、 $\epsilon_0=0.3\sim0.7$ のときこの比は約1.5となり^{12,13)}、本実験のものとほぼ一致するため、得られた比は妥当であると考えられる。

したがって、ミルスケール粒度の影響も反応と拡散との混合律速により矛盾なく説明される。

4.4 還元律速におよぼす還元剤の影響

石炭コークスおよびそれに木炭またはチャーを添加した還元剤でミルスケール充填層を還元したときの R および t を測定して、(4)式によってプロットするとFig.8となる。直線性が得られてい

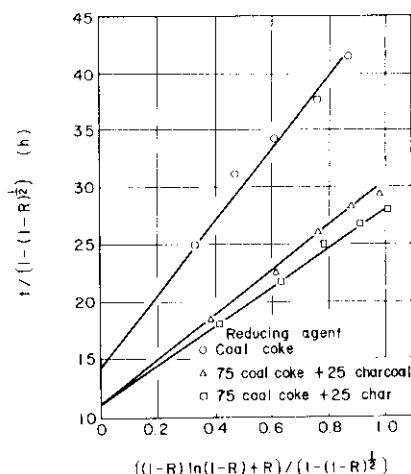


Fig. 8 Relation between $t/[1-(1-R)^{1/2}]$ and $\{(1-R) \ln(1-R)+R\}/[1-(1-R)^{1/2}]$ for various reducing agents (particle size of millscale: -100 mesh)

ることから(4)式の適用は妥当性をもつことが明らかである。 R は木炭またはチャー添加により大きく向上している。この効果はチャー添加の場合にもっとも著しい。Fig.8では同じ粒度のミルスケールを使用しているため $d_0(1-\epsilon)$ は等しく、 D_{ep} が異なるので α に差異が発生するものと考えられる。

これまでの考察では境膜抵抗を無視してきたが、還元初期ではこの抵抗は無視できないと考えられるため、境膜拡散と反応との混合律速で解析する必要がある。そこで、Fig.8の R および t を、 β がFig.8のものと等しくなるようにして(5)式でプロットし、 γ を求めると石炭コークス100%、木炭添加、チャー添加でそれぞれ26.0, 14.6, 12.0となり、一方、ガス化反応性はそれぞれ24.3, 59.9, 66.5%となっているためガス化反応性が優れるほど γ は小さく、すなわち k_f は大きくなる。すなわちガス化反応性が優れる場合に境膜抵抗は無視されるようになる。さらに、還元中期では境膜抵抗より海綿鉄層内拡散抵抗が大きくなるため境膜抵抗は無視でき、(4)式を考慮すれば十分である。

以上から、還元温度を一定として R を向上させるには α, β および γ を同時に小さくすること、すなわち $r_0 d_0(1-\epsilon)$ を小さくし、かつ D_{ep}, k_f および k_i を大きくすればよい。このためには r_0 を小さくすることはもちろんのこと、 $d_0(1-\epsilon)$ を小さくかつ k_i を大きくするためには微粒なミルスケールを用いること、同時に大きな D_{ep} および k_f を得るためにはガス化反応性が優れた還元剤を使用するのが望ましい。ガス化反応性が劣った還元剤を用いる場合には、 D_{ep} が小さくならぬよう海綿鉄の焼結を抑制し、拡散律速を緩和させるよう比較的粗粒のミルスケールを用いる必要がある。

4.5 ガス分析および反応ガス濃度比

Table 4 に1100°Cで14h保持したのちの還元距離、コークス層のガス分析値、それから求めた反応ガス濃度比などを示す。いずれの肉厚でも外側コークス層でのCO濃度は内側のそれより高くなる傾向にあり、逆に、CO₂濃度は低くなっている。COとCO₂濃度との和はほぼ一定とみなせる。内側、外側のCO濃度はそれぞれ C_{oi}, C_{oo} に相当するため、これらの比は θ となる。 θ と λ との関

Table 4 Reduced distances and gas compositions

Ratio of radii λ	Inner radius r_i (cm)	Distance reduced from outside X_o (cm)	Distance reduced from inside X_i (cm)	Position of gas analysis	Gas composition (vol%)					Ratio of reacting gas concentrations θ
					CO	CO ₂	N ₂	H ₂	O ₂	
0	0	1.30	0		—	—	—	—	—	—
0.214	1.5	1.28	0.39	—	—	—	—	—	—	—
0.286	2.0	1.19	0.38	Inside	67.7	18.2	13.0	0.2	0.9	0.814
				Outside	83.2	2.8	13.0	—	1.0	
0.357	2.5	1.24	0.43	Inside	69.0	15.2	14.5	0.6	0.7	0.868
				Outside	79.5	4.8	14.7	0.2	0.8	
0.429	3.0	1.34	0.62	Inside	63.0	17.8	18.3	0.2	0.7	0.813
				Outside	77.5	3.2	18.1	0.2	1.0	
0.500	3.5	1.37	0.67	—	—	—	—	—	—	—
0.571	4.0	1.12	0.70	—	—	—	—	—	—	—
0.643	4.5	1.24	0.76	Inside	68.4	16.5	14.5	—	0.6	0.850
				Outside	80.5	5.3	13.6	—	0.6	

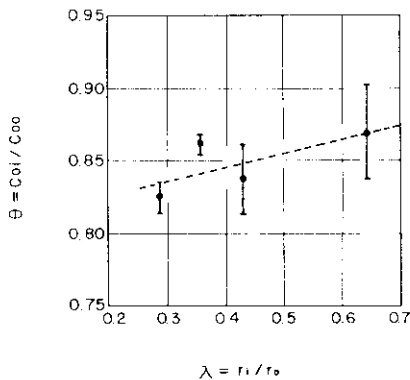
Outer radius $r_o = 7.0$ cm

Fig. 9 Relation between ratio of CO gas concentrations and ratio of radii

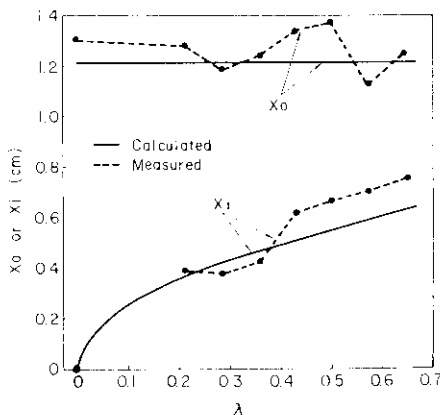


Fig. 10 Relation between reduced distances and ratio of radii

係を Fig. 9 に示す。1 次回帰で求められる θ は

$$\theta = 0.0958\lambda + 0.807 \quad \text{.....(16)}$$

となる。この直線を図中の破線で示す。

4・6 内外コークス層からの還元距離

Fig. 10 に内外コークス層から還元される X_o および X_i と λ との関係を示す。 X_o 、 X_i の計算値はそれぞれ (10)、(11) 式から求められる。ここで t として 14h、 θ として (16) 式を用いた。また K は前述の値を用い、 d_o 、 ϵ の値はミルスケールの酸素含有量が 25.6%、充填層の見掛け密度が 4.0 g/cm^3 であることから $d_o(1 - \epsilon) = 0.0640 \text{ mol/cm}^3$ とし、さらに、前半で得た平均値 $D_{ep} = 1.0 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $k_i = 0.66 \text{ cm/s}$ 、 C_{oo} 、 C_o の値として本報のガス分析から得た 12 個の平均値 7.01×10^{-6} 、 $5.52 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ を用いた。 λ が 0 ~ 0.65 で X_o 、 X_i の測定値と計算値との間にそれぞれ若干の差異が存在するが、比較的良い一致が得られる。このような比較は (10) ~ (15) 式の妥当性を検討することに帰着する。若干の差異はつぎのように考えられる。 X_o 、 X_i の測定において、充填層の還元はトポケミカルに進行するが、反応界面の位置を克明に識別することは少々無理であり、それらには約 $\pm 0.075 \text{ cm}$ の誤差が存在している。なお、得られた X_o 、 X_i の測定値は 4 箇所の平均値とした。一方、 X_o 、 X_i の計算で

は2・1節の仮定のほか、

- (1) 境界抵抗を完全に無視していること、
 - (2) K として少量の Fe_3O_4 を無視していること、
 - (3) D_{ep} , k_r として円柱状充填での値を採用していること、
 - (4) 内外コークス層から還元される海綿鉄の ρ が等しいとしているため、内外での D_{ep} , k_r はそれぞれ等しくしていること、
 - (5) C_{00} , C_0 として前記した平均値を用いていること、
 - (6) θ として(16)式、 $t=14h$ としていること、
- などが挙げられる。これらのなかで、いずれがもっとも大きい影響をおよぼすかは不明である。しかし、Fig.10で測定値と計算値がほぼ一致しているため、前記の妥当性は成立するものとして良いであろう。

つぎに、小規模実験と大規模実験との対応を考えてみる。これらはそれぞれ r_0 を一定とし、 r_i を変えているため相似形となっている。そこで、小規模実験結果(16)式が大規模のそれへの適用可否を検討する。大規模実験の肉厚5.5cmの場合、還元が完了したときの $\bar{X}_i/\bar{X}_0$ の測定値と計算値との比較してみると、測定では $\bar{X}_i/\bar{X}_0$ が0.538 ($\theta=0.846$)となり、計算での0.420 ($\theta=0.840$)と0.582 ($\theta=0.880$)との間にある。したがって、(16)式の大規模実験への適用はほぼ可能であることがわかる。

4・7 生産速度

ミルスケール充填層の肉厚を5.5, 5.0, 4.5cmの3水準とし、小規模実験と同様な粗還元を行った。このときの海綿鉄の生産速度をTable 5に示す。ただし、この速度は、充填層の還元が完了す

Table 5 Measured production speed of sponge iron

Thickness of packed mill-scale bed $r_0 - r_i$ (cm)	Inner radius r_i (cm)	Production speed (g/h)	Relative production rate (%)
5.5	8.0	541	100
5.0	8.5	596	110.2
4.5	9.0	650	120.1

Outer radius $r_0 = 7.0$ cm

るに要する最小の保持時間としたときの平均値である。肉厚が薄くなるほど速度は増大している。

また、肉厚は5.5cmを基準とした相対生産速度も示す。

一方、 $r_0=13.5$ cmとし、他のパラメータを前記の値として、 P/ρ の計算値を λ および θ の関数として表すとFig. 11が得られる。ただし、 $\lambda=0$ での P/ρ の値を基準とした。この図での P/ρ は λ および θ の増加とともに向上し、これは λ が大きく θ が小さいとき顕著である。

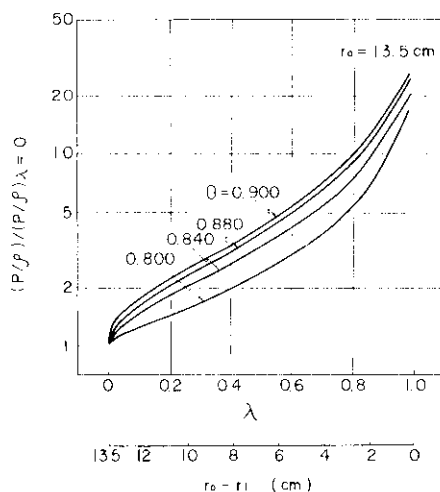


Fig. 11 Calculated production rate as a function of λ and θ

相対生産速度の測定値と計算値とを比べるため、Fig.12に $r_0=13.5$ cmでの相対速度と r_0-r_i との関係を示す。相対速度は r_0-r_i の減少とともにほとんど直線的に増加し、肉厚減少1cmにつき約26%の向上が見られる。また、相対速度の測定値はいずれの肉厚でも計算値を若干下まわっている。これらの小さい差異の生ずる理由として、測定では

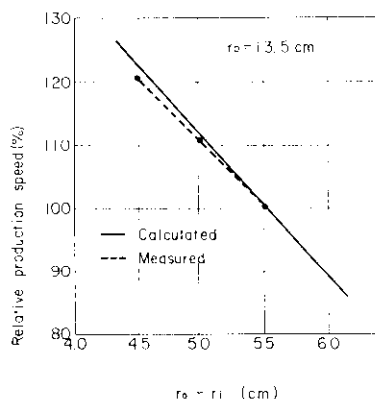


Fig. 12 Relation between production rate and thickness of packed millscale bed

充填層が完全に還元されるまでに必要とする最小時間よりも長い保持時間としたことが挙げられる。計算では、2・1節での仮定および4・6節で採用したパラメータの若干の不適切が考えられる。しかし、 $\bar{X}_1/\bar{X}_0$ の測定値と計算値とがほぼ一致しているため、計算値は妥当な値を示していると考えられる。

このように肉厚を薄くすることにより海綿鉄の生産性が向上するため、実作業における粗還元工程での使用重油量の削減が可能となること、さらに海綿鉄の粉碎性が向上する可能性もあることなどから、鉄粉の製造原価の低下に結びつくものと期待される。

5. 結 言

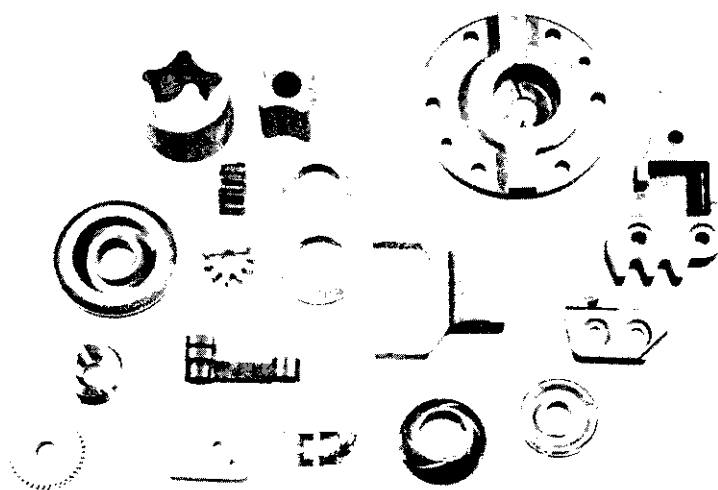
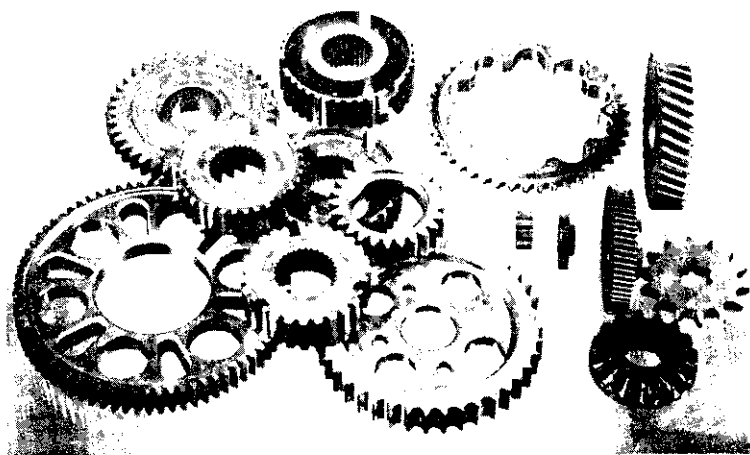
ミルスケール充填層の固体還元剤による還元機構を明らかにするため、円柱状未反応殻モデルにより解析した結果、このモデルの適用は妥当なこと、使用還元剤のガス化反応性が重要な因子であり、還元を促進させるには約20%の臨界値以上の

反応性を有する還元剤を選択すること、臨界値以上ではミルスケール粒度が約80メッシュより微粒になるほど還元率が増大し、臨界値未満では還元率の粒度依存性は逆の傾向を示すが、ミルスケール粒度が約80メッシュより粗粒になると、いかなる還元剤でもそれらの粒度依存性は認められないこと、ミルスケールのようにFeOを多く含むものでは界面反応と海綿鉄屑の拡散との混合律速により、説明されることなどが明らかになった。

さらに、鉄粉用海綿鉄の生産性向上を目的として、ミルスケール円筒充填層の肉厚と海綿鉄の生産速度との関係を調べた。この還元を前記混合律速として生産速度の計算を行い、一方ではこの速度を測定して計算値との比較をした。その結果、小規模実験のみならず実作業に近い大きな径を有する円筒充填層でも混合律速とする還元機構が適切であると認められた。外半径13.5cmの円筒充填層の内半径を変えて、肉厚を5.5cmから4.5cmと薄くすると、計算では肉厚減少が1cmにつき生産速度が約26%向上する。これは実験的にもほぼ正しいことが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) 森岡：川崎製鉄技報，1（1969）1，65
- 2) V. F. Knyazev and E. A. Krashennnikov：Izv. Akad. Nauk. SSSR. Metaly, (1967) 1, 18
- 3) 山道：日本金属学会誌，26（1962）11, 703
- 4) 山道：日本金属学会誌，26（1962）12, 754
- 5) 山道：日本金属学会誌，26（1962）12, 760
- 6) 伊藤，森岡，遠藤：粉体および粉末冶金，20（1973）5, 147
- 7) W. M. McKewan：Trans. Met. Soc. AIME., 212（1958）12, 791; 218（1960）2, 2
- 8) L. V. Bogdandy and W. Janke：Z. Electrochem., 61（1957）9, 1146
- 9) B. B. L. Seth and H. U. Ross：Trans. Met. Soc. AIME., 233（1965）1, 180
- 10) 徳田，吉越，大谷：鉄と鋼，56（1970）14, 113
- 11) 八木，高橋，大森：鉄と鋼，57（1971）9, 1453
- 12) E. T. Turkdogan and J. V. Vinters：Met. Trans., 2（1971）11, 3175
- 13) J. A. Currie：Brit. J. Appl. Phys. 11（1960）8, 318



当社の鉄粉を使用した製品の例