

論文

等温固定層による酸化鉄ペレットの還元プロセスの研究*

八木順一郎**・高橋礼二郎***・大森 康男**

Study on the Reduction Process of Iron Oxide Pellets in Isothermal Fixed Bed

Jun-ichiro YAGI, Reijiro TAKAHASHI, and Yasuo OMORI

Synopsis:

A mathematical model for the isothermal fixed bed and one of the numerical calculating method are presented. The reaction rate used in this model is determined on the basis of the rate measured for single iron oxide pellet.

In order to clarify the availability of the mathematical model for analyzing the metallurgical reactors, change in the average fractional reduction over the whole bed with the lapse of time was observed during the reduction of iron oxide pellets with CO and H₂ in the experimental fixed bed.

The observed data were in good agreement with the calculated values except in the case where the pellets cracked badly during the reduction. It is, therefore, found that the distributions of process variables in isothermal fixed bed are estimated with the considerable accuracy by the model mentioned above and that the reaction rates of pellets with CO and H₂ used in this paper are expected to be available for the process analysis of metallurgical reactors.

(Received Nov. 10, 1970)

1. 緒 言

鉄鉱石のCOおよびH₂ガスによる間接還元反応、ソルーション・ロス反応および石灰石の分解反応など製錬反応の速度論的研究^{1)~11)}は、最近、数多く報告され、これらの研究成果が高炉など移動層のプロセス解析に応用され、プロセスの操業特性に関する有益な情報が得られている。

固定層のプロセス解析は一般に移動層の場合より困難であり、固定層による固体反応の解析に関する研究は、従来、あまり報告されていない。しかしながら、固定層による触媒反応については多くの研究者により報告がなされている。これは触媒反応を取り扱う場合、等温固定層では触媒が変化しないので、層内で定常状態が成立するが、固体反応の場合には非定常操作となり、1次元モデルを考えた場合、数学的には、前者が常微分系で表わされるのに対し後者は偏微分系となり、解析が困難になるためである。

森山¹²⁾は固体反応が未反応核モデルで表わされる場合について等温固定層による固体反応操作を理論的に解析し、また、鞭¹³⁾、塚本¹⁴⁾は本質的に固定層とみなせる焼結炉の理論的解析を行なっている。酸化鉄粒子のCOあるいはH₂ガスによる還元反応の研究について

は、従来、固定層の特性を考慮したものとして、PRIVALOV¹⁵⁾の報告があるのみで、理論的研究と実測結果の比較検討はほとんどなされていない。

ここでは、酸化鉄ペレット単一粒子の還元反応速度が未反応核モデルで記述されるとし、等温状態で固定層の1次元モデルを展開した。この数学的モデルに単一粒子の還元実験から求めた反応速度定数¹⁶⁾¹⁷⁾を適用し、特性曲線法を用いて固体の反応率およびガスの濃度分布に関する数値解を求め、実測値と比較検討した。

2. 理 論

反応装置のプロセス解析を行なう場合、一般的には、流体および固体の温度、流体の濃度、固体の反応率および空間率などプロセス変数の層内における軸方向、半径方向分布を考慮する必要がある。

ここでは、(1)、(2)式で与えられる酸化鉄ペレットのCOおよびH₂ガスによる還元反応をとりあつかい、層内軸方向におけるガスの濃度分布および粒子の反応率分布について解析するが、これらの反応は反応熱がそれ

* 昭和44年10月、45年10月本会講演大会にて発表
昭和45年11月10日受付

** 東北大学選鉱製錬研究所 工博

*** 東北大学選鉱製錬研究所

ほど大きくなり、また、後述するように、実測に使用する反応管径もあまり大きくないので等温系と考え、半径方向にはガスおよび粒子の組成は均一であるとする。さらに、層空間率を一定であるとする。

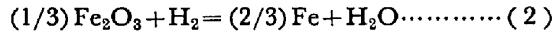
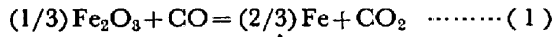


Fig. 1 に示すように、ガスと粒子について物質収支を行なうと、ガス濃度と粒子の反応率に関する 1 次元モデルは (3), (4) 式で表わされる。

$$u_0 \partial c / \partial z + \varepsilon_b \partial c / \partial t = -R^* \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\partial f / \partial t = R^* / (1 - \varepsilon_b) \rho_s a \quad \dots\dots\dots(4)$$

初期および境界条件は (5) 式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} t = 0 \text{ で } f = 0, c = C^* \\ z = 0 \text{ で } c = c_0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(5)$$

すなわち、等温固定層の 1 次元固体反応モデルは 1 階の連立偏微分方程式で表わされる。

(3), (4) 式中の R^* は層単位容積あたりの反応速度であり、ここでは酸化鉄ペレットのガス還元反応によく使用されている未反応核モデル¹⁷⁾を適用すると (6) 式で示される。

$$R^* = \frac{3(1 - \varepsilon_b)(c - C^*) / \phi r_0}{1/k_f + r_0(r_0 - r_i) / r_i D_s + r_0^2 / r_i^2 k(1 + 1/K)} \quad \dots\dots\dots(6)$$

次の 7 個の無次元数を使つて (3), (4) 式を無次元化すると基礎式として (7), (8) 式が得られる。

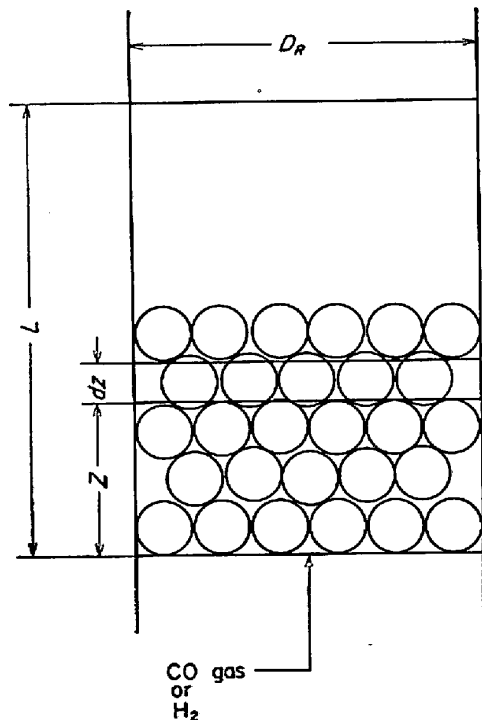


Fig. 1. Schematic profile of fixed bed for taking material balances.

$$z/L = \eta, \quad ut/L = \theta, \quad (c - C^*) / (c_0 - C^*) = \chi$$

$$3(1 - \varepsilon_b)Lk_f / \phi r_0 u_0 = \alpha, \quad 3(1 - \varepsilon_b)LD_s / \phi r_0^2 u_0 = \beta$$

$$3(1 - \varepsilon_b)Lk(1 + 1/K) / \phi r_0 u_0 = \delta$$

$$\phi \varepsilon_b (c_0 - C^*) / (1 - \varepsilon_b) \rho_s a = \varphi$$

$$\partial \chi / \partial \theta + \partial \chi / \partial \eta = -R(f)\chi \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$\partial f / \partial \theta = \varphi R(f)\chi \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$R(f) = 1 / [1/\alpha + (1/\beta)\{(1-f)^{-1/3} - 1\} + (1/\delta)(1-f)^{-2/3}] \quad \dots\dots\dots(9)$$

初期および境界条件は (5) 式を無次元化して (10) 式となる。

$$\left. \begin{aligned} \theta = 0 \text{ で } f = 0, \chi = 0 \\ \eta = 0 \text{ で } \chi = 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(10)$$

(7)~(9) 式を (10) 式で与えられる初期および境界条件で解くと、任意の時間 θ における χ と f の軸方向分布を算出することができる。

3. 数値解析

(7)~(9) 式で表わされる基礎式の近似解を得るための解析的方法は森山¹²⁾によつて示されているが、ここでは、反応速度 R^* がいかなる形式で与えられても、また非等温プロセスの解析にも応用できる数値討算法を採用し、特性曲線法に従つて数値解を求める。

(7), (8) 式をそれぞれ特性曲線 (11), (12) 式にそつて積分するならば、基礎式は (13), (14) 式のように常微分方程式で表わされる。

$$d\theta/d\eta = 1 \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$d\eta/d\theta = 0 \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$d\chi/d\eta = -R(f)\chi \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$df/d\theta = \varphi R(f)\chi \quad \dots\dots\dots(14)$$

(11), (12) 式は積分すれば (11)', (12)' 式となる。

$$\theta = \eta + \text{const} \quad \dots\dots\dots(11)'$$

$$\eta = \text{const} \quad \dots\dots\dots(12)'$$

したがつて、基礎式 (13) の積分方向はガスの流れにそつた方向であり、(14) 式は層内の任意の位置で時間方向に積分することになる。これを図示したのが Fig. 2 であ

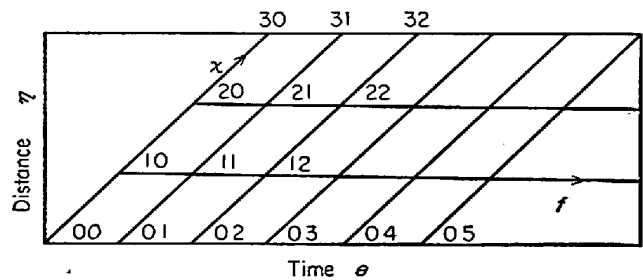


Fig. 2. Network of two characteristic curves given by Eqs. (11) and (12).

る。(13), (14)式の初期および境界条件は(10)式からつぎのように導出される。(Appendix 参照)

初期条件: $\eta = \theta$ で

$$\left. \begin{aligned} f &= 0 \\ \lambda &= \exp\{-\delta\alpha/(\alpha+\delta)\} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (15)$$

境界条件: $\eta = 0$ で

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 1 \\ \varphi\theta &= f(1/\alpha - 1/\beta) + 3\{1 - (1-f)^{-2/3}\}/2\beta \\ &\quad + 3\{1 - (1-f)^{1/3}\}/\delta \quad (\theta < \theta_c) \\ f &= 1 \quad (\theta \geq \theta_c) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (16)$$

ここで,

$$\theta_c = (1/\alpha + 1/\beta + 3/\delta)/\varphi \dots\dots\dots (17)$$

これらの初期および境界条件を使えば(13), (14)式を数値的に解くことができるが, 実際の数値計算では解の安定性, 誤差および演算時間が問題になる. 本研究においては軸方向距離の差分はおよそ1粒子長(d_p)にとり, 時間差分($\Delta\theta$)はガスが1粒子長進む時間($\Delta\tau$)の20倍にとって操作時間が $100\Delta\theta$ および $1000\Delta\theta$ 時間で時間差分を $2\Delta\theta$ および $5\Delta\theta$ に増した. この理由は反応後期においては, λ と f の変化率が小さくなるので差分間隔を大きくしても誤差は増加しないので演算時間を短縮するためである. 数値計算には RUNGE-KUTTA-GILL 法を採用した. なお, 数値計算における truncation error と round off error を検討するため軸方向距離の差分を $d_p/2$ にした場合および時間差分($\Delta\theta$)を初期において $50\Delta\tau$ にし操作時間が $100\Delta\theta$ および $1000\Delta\theta$ で時間差分をそれぞれ $2\Delta\theta$ および $5\Delta\theta$ に増した場合についても, 同一の操作条件を与えて計算した結果, ほとんど同一の数値解が得られたので以下の計算には軸方向の距離差分は1粒子長に, 時間差分は初期に $20\Delta\tau$ として計算した. 数値計算にはデジタル電子計算機 NEAC 2200 シリーズモデル 500 (東北大学大型計算機センター) を使用したが, 軸方向には5分割で操作時間が60 min の場合, 演算時間は約3 minであった.

4. 実 験

実験装置はすでに嶋村ら¹⁶⁾が鉄鉱石類の還元試験方法の検討に使用したのと同じ装置を使った. この装置は JIS 法で定められた還元試験装置とほぼ同じであるが, 反応管径が8.3 cm でやや大きくなり, 還元ガスを予熱するため蛇管が取り付けられている.

還元ガスとしてCOガスとH₂ガスを使用し, いずれの場合も層入口での還元ガスのモル分率が0.4になるようにN₂ガスで希釈した. 実験に使用したペレットは見

Table 1. Chemical composition of the pellet (%).

T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S
65.07	1.37	4.04	0.62	1.23	0.58	0.004

かけ密度が4.12 g/cm³ で気孔率0.164の酸性ペレットであり, 化学組成はTable 1に示した. このペレットを粒子径が±1.0 mm 以内の誤差範囲にそろえ, 反応管に300~1050 g 充填し, 層高を測定した. このペレットを充填した反応管を天秤につるし, 電気炉内にセットし還元に伴う重量変化を測定した.

還元ガスにCOガスを使用する場合については, 嶋村ら¹⁶⁾がすでに300 g および1050 g 粒子を充填した固定層の層平均の還元率の時間的変化を測定しているので, ここでは粒子を500 g 充填した場合についてのみ測定した. 一方, 還元ガスとしてH₂ガスを使用した場合には, 粒子充填量が642 g, 1005 g の場合について, 層平均の還元率の時間的変化を測定した.

5. 結果および考察

5.1 酸化鉄ペレット単一粒子の還元反応

5.1.1 COガスによる還元反応速度

嶋村ら¹⁶⁾は, 本研究で固定層による酸化鉄ペレットの還元プロセスを解明するのに使用したペレットと同一の酸性ペレットを使用して, COガスによる単一粒子の還元速度を測定している. この嶋村らの実測データを, ガス境膜内拡散, 粒子内拡散, 化学反応の三つの過程を考慮した未反応核モデルによつて解析し得られた反応速度定数をアレニウス・プロットしたのがFig. 3である.

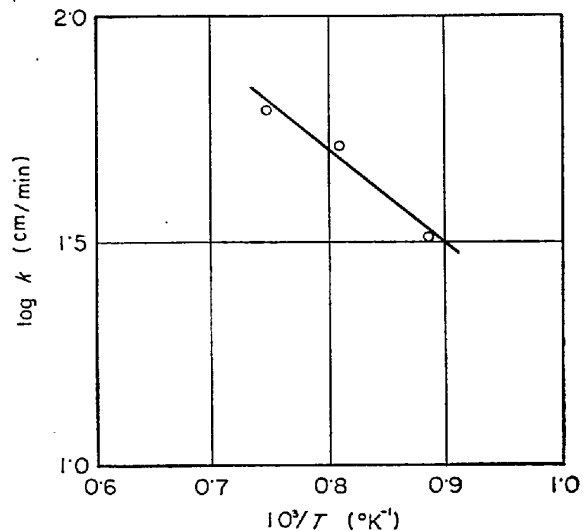


Fig. 3. Temperature dependency of the reduction rate constants of the pellets with CO observed by SHIMAMURA et al.¹⁶⁾.

Fig. 3において、実測点はほぼ直線に乗っていると考えられるので最小二乗法で反応速度定数の温度依存性を求めると(18)式となる。

$$k = \exp(7.55 - 9.1 \times 10^3 / RT) \quad (\text{cm/min}) \quad (18)$$

なお、反応速度定数を求める際に使用した平衡定数 K は CO-CO_2 系ガス中における FeO と Fe の平衡定数を採用し(19)式を使った。

$$K = \exp(-2.642 + 2.164/T) \quad T > 848^\circ\text{K} \quad (19)$$

境膜物質移動係数と粒子内拡散係数はつぎのようにして推算した。境膜物質移動係数 k_f は RANZ-MARSHALL¹⁵⁾の(20)式から推算した。

$$Sh = 2.0 + 0.6(Re_p)^{1/2}(Sc)^{1/3} \quad (20)$$

(20)式中に含まれるガスの密度は加成性が成り立つものとし、ガスの粘度は対応状態の原理に基づいた LIGHT-STECHERT の式¹⁹⁾から計算した。気相における CO ガスの拡散係数は CO-N_2 系混合ガスについて ANDRUSSOW の式²⁰⁾から算出した。

粒子内拡散係数 D_s は還元によつて生成した金属鉄相における CO ガスの拡散係数であり、金属鉄相の気孔率および迷宮度を使つて(21)式から推算した。

$$D_s = D \cdot \varepsilon_p \cdot \xi \quad (21)$$

還元鉄相の気孔率は還元途中で粒子が変形しないとすれば(22)式から求められる。

$$\varepsilon_p = 0.53 + 0.47\varepsilon_p \quad (22)$$

迷宮度については前報¹⁷⁾で示した温度関係式を用いた。

$$\xi = 4.4 \times 10^{-4}(T - 773) + 0.18 \quad (23)$$

以上のようにして得られた k_f , D_s , k および K の値の妥当性を検討するため $(c - C^*)$ が一定の条件のもとで(6)式を積分し、反応率 f と時間 t との関係を求め実測値と比較した結果を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 によれば、還元初期には実測値より計算値のほうが反応が速く進行し、還元後期には逆に測定値のほうが計算値より還元率が高くなっている。これは CO ガスによる酸性ペレット単一粒子の還元反応においては反応初期に誘導期が存在し還元中期に急激に還元が進行する傾向があり実測した還元曲線はやや S 字型に近いカーブを示しているが、未反応核モデルにはこの誘導期および還元中期の還元の急速な進行を考慮していないので、計算曲線はなめらかなカーブを描く。しかし、相対的には実測値と計算値はよい一致を示しているので上述の方法で得られた速度パラメータ、 k_f , D_s , k および平衡定数 K は還元曲線をほぼ再現できるという観点から妥当な値であることが推察される。

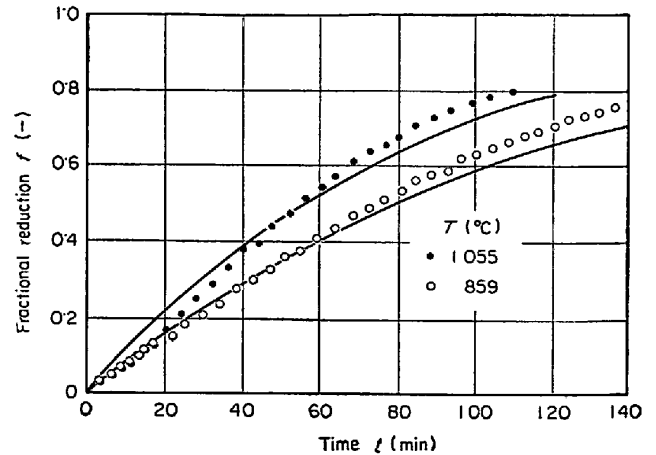


Fig. 4. Comparisons of calculated curves with experimental data observed by SHIMAMURA et al.¹⁶⁾ in the reduction of single pellet with CO .

5.1.2 H_2 ガスによる還元反応速度

著者ら¹⁷⁾はすでに酸性ペレット単一粒子を H_2 と N_2 の混合ガスで還元し、上述の CO ガスを使用した場合と類似の方法で反応速度を解析した結果を報告した。この報告によれば、境膜物質移動係数 k_f と粒子内拡散係数 D_s は CO ガスによる還元反応の解析と同様に(20)~(23)式に従つて推算した。化学反応速度定数と平衡定数はそれぞれ(24)および(25)式で表わされる。

$$k = \exp(16.20 - 25.7 \times 10^3 / RT) \quad (\text{cm/min}) \quad (24)$$

$$K = \exp(1.0837 - 1737.2/T) \quad (25)$$

5.2 固定層による酸化鉄ペレットの還元反応

5.2.1 固定層による酸性ペレットの CO ガス還元

酸性ペレットを 300 g, 500 g および 1050 g 充填した固定層における層平均の還元率の実測値および 2, 3 節で述べた理論に基づいて得られた数値解を Fig. 5~7 に示した。粒子充填量が 300 g および 1050 g での実測値は嶋村ら¹⁶⁾が報告したものであり、500 g の結果は新たに測定されたものである。

Fig. 5~7 において、ペレットの充填量が増加するにつれて層高は 2.5 cm, 4.2 cm, 8.0 cm と増加してくる。ガスの流量はいずれも 59 NL/min であり、充填層の入口では CO 40%, N_2 60% の組成である。還元温度については Fig. 5 は 1055°C における結果であるが、Fig. 6 および 7 は 957°C での結果である。固定層の空間率は充填粒子の全重量とみかけ密度から得られる粒子のしめている体積と層全体の体積から計算で求めた。

Fig. 5 においては層高があまり高くないので層頂と層底で反応率に大きな差は生じなかつたが、実測値は理論的に推算された層平均の還元曲線とよい一致を示してい

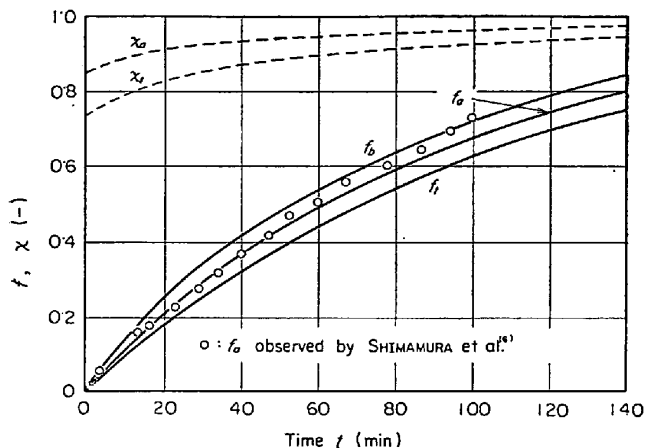


Fig. 5. Comparisons of calculated curves of f with experimental data in the reduction of the pellets with CO in the fixed bed under the conditions of $L=2.52(\text{cm})$, $W_p=300(\text{g})$, $T=1055(^{\circ}\text{C})$, $d_p=1.2(\text{cm})$, $F=59(\text{Nl}/\text{min})$, $\epsilon_b=0.466$.

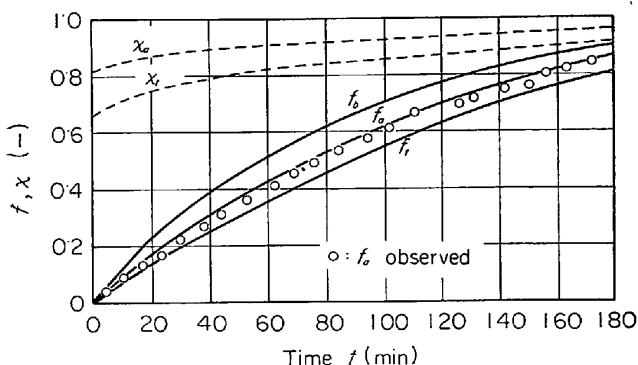


Fig. 6. Comparisons of calculated curves of f with experimental data in the reduction of the pellets with CO in the fixed bed under the conditions of $L=4.2(\text{cm})$, $W_p=500(\text{g})$, $T=957(^{\circ}\text{C})$, $d_p=1.2(\text{cm})$, $F=59(\text{Nl}/\text{min})$, $\epsilon_b=0.466$.

る。層平均および層頂でのCOガスの濃度 λ の変化は点線で示したが層頂と層底で大きな相違はない。Fig. 6は粒子充填量が500gで層高が4.2cmの場合における層平均の還元率の実測値と計算曲線を比較したものである。Fig. 5にくらべ層高がやや高くなつたので層底と層頂での還元率の差はやや大きくなり、これに対応してCOガスの濃度 λ も層頂と層底で差がやや大きくなっている。 f_0 の実測値と計算値はよい一致を示している。Fig. 7は粒子充填量が1050gで層高が8cmの場合の結果を示している。この場合には、還元途中から実測値のほうが計算値より高い還元率の値を示している。

還元後反応管内の粒子を観察した結果、粒子の充填量が300gおよび500gの場合には粒子はいくぶんふく

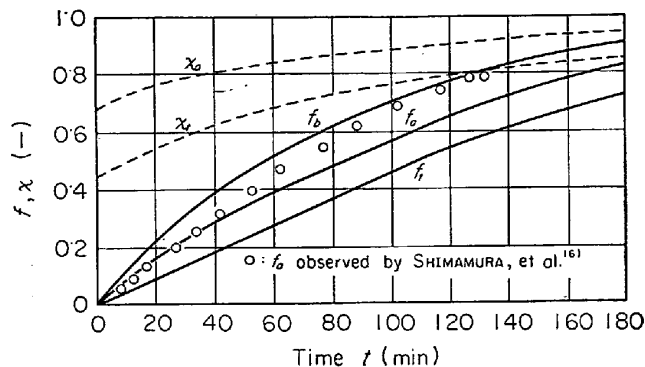


Fig. 7. Comparisons of calculated curves of f with experimental data in the reduction of the pellets with CO in the fixed bed under the conditions of $L=8(\text{cm})$, $W_p=1050(\text{g})$, $T=957(^{\circ}\text{C})$, $d_p=1.2(\text{cm})$, $F=59(\text{Nl}/\text{min})$, $\epsilon_b=0.410$.

れ、相互に焼結していたが、ほとんどわれていなかった。しかし、粒子の充填量が1050gの場合には、きれつが入つたりわれたりしている粒子が層頂付近にかなりあつた。これは粒子充填量が多くなると還元初期において層頂付近のガスはかなりの CO_2 を含んでおり、 Fe_2O_3 が還元され FeO にはなるがメタル殻が生成されにくい状態にあるため粒子のふくれが大きくかつ強度が弱くなっている。その結果、粒子相互間および粒子と管壁の間に強い圧力がはたらき粒子がわれたものと推察される。上述の理由によつて、Fig. 7の場合には計算曲線と実測値はあまりよい一致を示していない。なお、Fig. 7に示されている層頂および層底における計算された還元率の時間的変化 f_b , f_i は粒子にわれやきれつが入らない場合について計算されたものであり、われやきれつが生じる場合には層頂と層底での還元率の相違はさらに大きくなると考えられる。

Fig. 8にはFig. 6に示した結果と同じ操作条件下での各時間における粒子の還元率とCOガスの濃度の層内における軸方向分布を示した。還元率の分布から、還元初期には層底付近で還元反応が急速に進行し、層頂付近でやや遅くなつており、還元中期では層内全域で還元速度がほとんどかわらないことがわかる。しかし、全般的にみると、 f および λ は直線に近い分布を示している。これは層高が4.2cmであり高くなく、使用した酸性ペレットのCOガスによる還元反応の速度は比較的遅いので、層頂付近でもガス濃度が平衡値に近づかず、反応速度に大きな影響を及ぼすような状況にはならなかつたことを示している。

5.2.2 固定層による酸性ペレットの H_2 ガス還元

酸性ペレット642gおよび1005gを反応管に充填

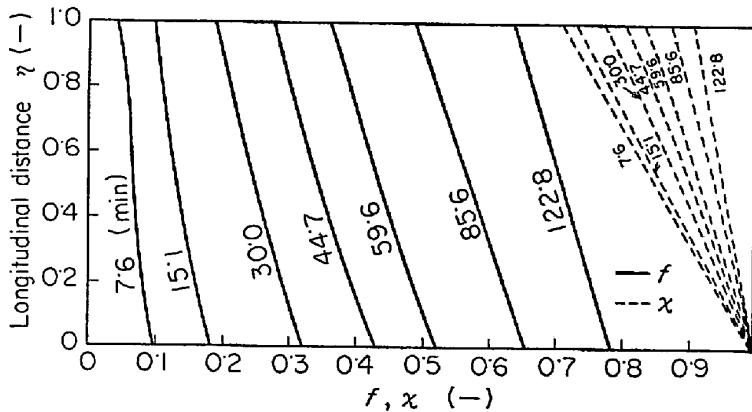


Fig. 8. Longitudinal distributions of f and x with time as a parameter under the same calculating conditions as Fig. 6.

し、層平均の還元率の時間的変化を測定した結果および計算曲線を Fig. 9 および 10 に示した。 f_a の計算曲線と実測値を比較すると、いずれの場合にも計算曲線の方がやや高い f_a の値を示しているが、かなりよい一致を示しており、前節で示した理論がこの系にも適用できることがわかった。 f_a の計算値が実測値よりやや高くなったのは、(2)式で示される反応は反応熱の絶対値はさほど大きくないが吸熱反応であり、反応速度は CO ガスで還元する場合に比べかなり速いので層内温度がやや低下したためであろうと推察される。この結果から、さらに大きい反応装置を使用して酸化鉄ペレットの還元反応を行なう場合には層内の温度分布も考慮する必要があることが推察される。

Fig. 9, 10 と Fig. 5~7 を比較すると、操作条件が

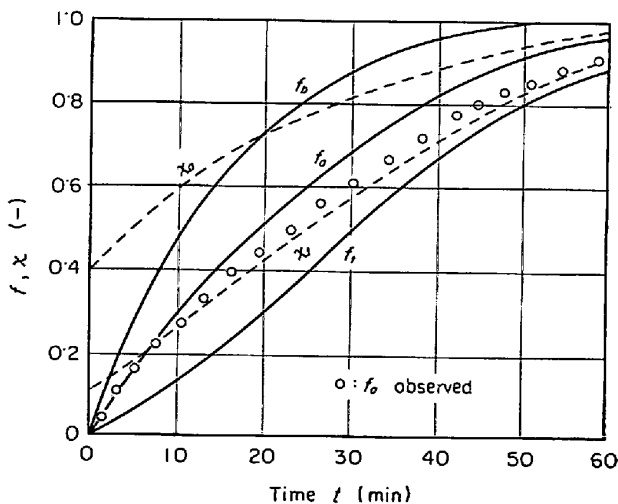


Fig. 9. Comparisons of calculated curves of f with experimental data in the reduction of the pellets with H_2 in the fixed bed under the conditions of $L=5.1$ (cm), $W_p=642$ (g), $T=960$ ($^{\circ}C$), $d_p=1.12$ (cm), $F=50$ (Nl/min), $\epsilon_b=0.429$.

やや異なるので定性的にはあるが、 f_i と f_b の差は Fig. 9 および 10 の場合のほうがかなり大きくなっている。これは酸化鉄の CO ガスによる還元反応速度より H_2 ガスによる還元反応速度のほうがずっと速いため生じた結果であろう。

層内における粒子の還元状況を観察するため、還元曲線が Fig. 10 に示されている層高 7.6 cm の固定層の H_2 ガスによる還元実験において、還元時間が 78 min のとき、管内に流通させていた還元ガスを N_2 ガスに切りかえ冷却した後層内各位置で粒子を採取し断面写真をとって Photo. 1 に示した。 Photo. 1 によれば層底から

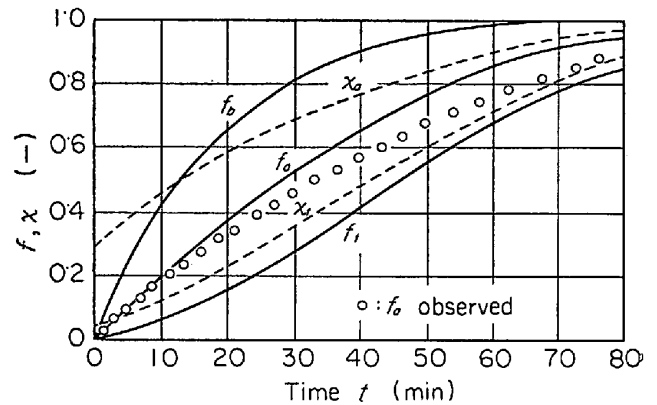


Fig. 10. Comparisons of calculated curves of f with experimental data in the reduction of the pellets with H_2 in the fixed bed under the conditions of $L=7.6$ (cm), $W_p=1005$ (g), $T=960$ ($^{\circ}C$), $d_p=1.28$ (cm), $F=50$ (Nl/min), $\epsilon_b=0.405$.

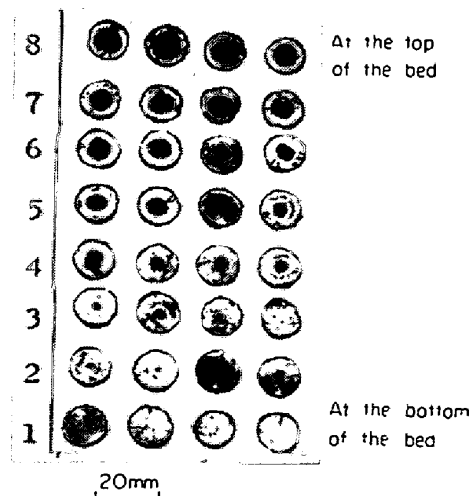


Photo. 1. Reducing situation of the pellets at each level in the fixed bed after the reduction of 78 minutes in Fig. 10.

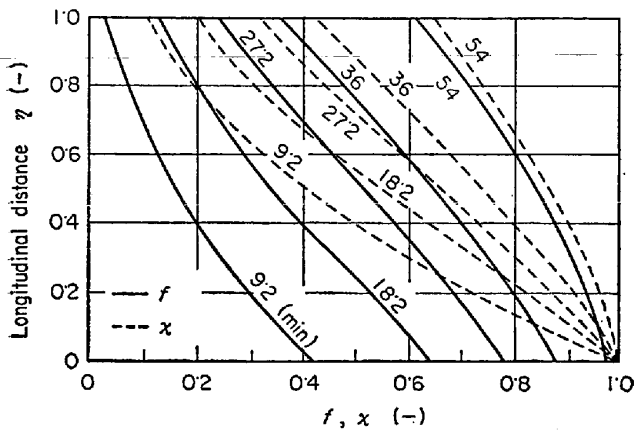


Fig. 11. Longitudinal distributions of f and x with time as a parameter under the same calculating conditions as Fig. 9.

第1層および第2層の粒子はほとんど反応を完結しており、層頂にいくにつれて未還元核がしだいに増加し層頂の粒子は還元率が約80%になっていることがわかる。この結果は、Fig. 10の計算された還元曲線 f_b, f_t 上で還元時間が78 minの位置での還元率に対応していることがわかる。

Fig. 11にはFig. 9に示した結果と同一操作条件下での層内における f と x との軸方向分布を示したが、これはFig. 8に示したCOガスを使用した場合の f と x の分布とはかなり異なっており、反応の初期においては層底付近で急速に還元が進行し f と x は急激に変化するが、層頂に近づくにつれて、ガス濃度が平衡に近づき、還元反応の進行に影響を及ぼすので f と x の変化はしだいに小さくなっている。また、反応時間が経過するに伴い、層底付近の粒子は急速に還元され高還元率になるので反応の進行がおそくなり、層内でもつとも反応が急速に進行している位置が層頂部へ移動する。同時にガス濃度の変化も反応時間の経過に伴い層底部付近では変化が小さくなるが、層頂付近では逆に大きくなる傾向を示している。

6. 結 言

等温固定層の数学的モデルおよびその数値計算法を示した。このモデルに採用された反応速度は酸化鉄ペレット単一粒子を使用して実測された速度に基づいて定められた。

固定層による酸化鉄ペレットのCOおよびH₂ガスによる還元実験を行ない、層平均の還元率の時間的変化を測定した。この測定値は還元途中でペレットがわれる場合以外は上述の数学的モデルに基づいて推算された計算

値とよい一致を示している。したがって、このモデルによつて固定層のプロセス変数の分布をかなりの精度で推算することができ、また、本報で示したCOおよびH₂ガスによる酸性ペレットの還元反応速度は製錬反応装置のプロセス解析に使用できることがわかつた。なお、本報に示した基礎式の数値解法は非等温プロセスの解析にも利用できる。

さらに、酸化鉄ペレットを固定層で還元する場合、層高が低くても層内に粒子の還元率およびガス濃度の軸方向分布が生じ、還元プロセスに影響を与えるので酸化鉄ペレットの還元反応速度の測定は単一粒子を使つて行なうことが望ましいことがわかつた。

記 号

- a : 化学量論定数
- C^* : 還元ガスの平衡濃度 (mol/cm³)
- c, c_0 : 層内および層底での還元ガスの濃度 (mol/cm³)
- D_s : 粒子内拡散係数 (cm²/min)
- d_p : 粒子径 (cm)
- F : ガスの流量 (Nl/min)
- f, f_b, f_t : 層内、層底および層頂におけるペレットの還元率
- f_a : 層全体での平均の還元率
- K : 平衡定数
- k : 反応速度定数 (cm/min)
- k_f : ガス境膜物質移動係数 (cm/min)
- L : 層高 (cm)
- R : ガス定数 (cal/mol·°K)
- R^* : 層単位容積あたりの反応速度 (mol/cm³(bed)·min)
- r_i : ペレット内の反応界面半径 (cm)
- r_0 : ペレットの半径 (cm)
- T : 温度 (°K)
- t : 時間 (min)
- u_0 : ガスの空塔速度 (cm/min)
- W_p : 反応管に充填した粒子の重量 (g)
- z : 層底からの軸方向距離 (cm)
- $\alpha, \beta, \delta, \varphi$: 無次元変数
- ϵ_b : 層空間率
- $\epsilon_{0s}, \epsilon_p$: 還元鉄相および未還元粒子の気孔率
- η : 無次元距離
- θ : 無次元時間
- ρ_s : 粒子のみかけ密度 (g/cm³(bed))
- λ, λ_t : 層内および層頂での無次元ガス濃度
- λ_a : 層平均の無次元ガス濃度

文 献

- 1) 原, 土屋, 近藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1297
- 2) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8(1968), p. 377
- 3) 谷口, 久保, 鞭: 鉄と鋼, 56(1970), p. 156
- 4) 八木, 小野, 桑野: 鉄と鋼, 52(1967), p. 1315
- 5) M. A. OSMAN, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: AIChE Journal, 12(1966), p. 685
- 6) 宮坂, 近藤: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1427
- 7) 鞭, 八木, 田村, 森山: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 826
- 8) G. HEYNERT and J. WILLEMS: Stahl u. Eisen, 79(1959), p. 1545
- 9) 八木, 田村, 鞭: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 103
- 10) G. NARSHIMHAN: CES, 16(1961), p. 7
- 11) 間室, 北川: 第6回総合シンポジウム講演前刷集(名古屋, 1967), p. 120
- 12) 森山: 化学工学協会第34年講演要旨集(1969, 東京) 第1分冊, p. 149
- 13) 鞭, 樋口: 鉄と鋼, 56(1970), p. 371
- 14) 塚本, 嶋田, 田中, 樋口: 鉄と鋼, 56(1970), p. 661
- 15) S. I. PRIVALOV, V. N. TIMOFEEV, and B. A. BOKOVIKOV: Stal in Eng., (1960), p. 4
- 16) 嶋村, 照井, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1594
- 17) 高橋, 八木, 大森: 鉄と鋼, 56(1970), S 334; 鉄と鋼投稿中
- 18) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., 48(1952), p. 141
- 19) 佐藤: 物性定数推算法(1962), p. 80, 丸善, 東京
- 20) 佐藤: 化工, 28(1964), p. 490

Appendix

基礎式(13)および(14)の初期および境界条件はつぎのようにして導出される。 λ に関する初期条件は $\eta = \theta$ で $f = 0$ を(13)式に代入すると(i)式となる。

$$d\lambda/d\eta = -R(0)\lambda \quad \dots\dots\dots (i)$$

(9)式を考慮して(i)式を積分すると

$$\lambda = \exp\{-\delta\alpha/(\delta+\alpha)\} \quad \dots\dots\dots (ii)$$

f に関する境界条件は $\eta = 0$ で $\lambda = 1$ を(14)式に代入すると(iii)式が得られる。

$$df/d\theta \parallel \varphi R(f) \quad \dots\dots\dots (iii)$$

操作時間が層底の粒子の反応完結時間(θ_c)より短い場合には, (iii)式に(9)式を代入して積分すると θ と f の関係として(iv)式が得られる。

$$\varphi\theta = f(1/\alpha - 1/\beta) + 3\{1 - (1-f)^{2/3}\}/2\beta + 3\{1 - (1-f)^{1/3}\}/\delta \quad \dots\dots\dots (iv)$$

操作時間が θ_c を越えると $\eta = 0$ で $f = 1$ である。

なお, θ_c は(iv)式で $f = 1$ とにおいて得られる(v)式で表わされる。

$$\theta_c = [(1/\alpha + 1/2\beta + 3/\delta)]/\varphi$$

討 論

【質問】 茨城大学 相馬胤和

Fe_2O_3 の還元では λ は0より下がることもあり得るか

【回答】

Fe_2O_3 の還元は $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ の各段階を含んでおり, これらの各段階を反応モデルに考慮することを否定するわけではありませんが各段階の速度定数を分離して求めることは困難であるので, 本研究では, $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$ の反応が1段の反応であるとみなし, 平衡定数として $CO/CO_2/Fe/FeO$ 系および $H_2/H_2O/Fe/FeO$ 系の値を採用した。そのため, 計算上はガス濃度が上記の平衡値より低下することではなく, 常に $\lambda > 0$ であるが実験的には $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の段階での反応が顕著に進むこともありうる。この場合, $C < C^*$ となり λ が負の値をとる。このようなケースは反応速度が大きく, かつガスの流速が遅い場合や, 固定層の層高が高い場合に現われることが予想される。しかし, 単一粒子について実測された還元曲線はなめらかな曲線であり, ほぼ1段の還元とみなしうるので, この測定値に基づいて k の値を定め固定層に応用した。固定層による実測はガスの流速がかなり速く, 層高はあまり高くない条件を用いており, かつ理論的に推算された還元曲線は実測値とほぼ一致している。これらの理由によつて, 実測に使用した程度の規模の固定層では本文中に示した表現で反応速度を記述できると考えられる。

【質問】 新日鉄基礎研 原 行明

被還元性試験法として単一試料によるべきであるとしているが, 試料のパラッキはどうするか(層高の規定をすべきで単一にこだわる必要があるのだろうか?)なお単一粒子でも速度定数を正確に求めることはむずかしい。この点還元試験法は何を求めるものと考えられているか。

【回答】

試料による相異が出る場合には, 本来, ペレットの製造プロセスを問題にすべきであるが, 還元試験方法でこれを補うとすれば単一粒子で繰り返して試験を行えばよいであろう。もし, 固定層を使用して層平均の還元率を測定した場合には, 試料の還元性が異なると層内でのガスの濃度分布が変わるので試料固有の速度定数はえられない。このため, 得られた結果からは還元性の定性的比較はできても定量的な比較をすることは困難である。

また, 本来, 鉄鉱石の還元性の測定は高炉内における鉱石の還元性を評価することであり, 同時に得られた速度定数は高炉のプロセス解析に使用できることが望ましい。この意味でも本報で示したように単一粒子による還元試験から得られた速度定数は有用である。

【質問】

固定層で高さ方向の濃度分布を考慮されて, その還元特性を解析されているが, 還元が3段の逐次反応ならば各ステップについての反応速度係数, さらに粒子内拡散係数なども考慮すべきではないか, 使われたモデルとのずれは求まっていまいだろうか。

【回答】

本論文では単一粒子の反応速度が未反応核モデルで表わされることを前提として装置解析に応用できる速度パラメータを実測値に基づいて決め, 固定層の解析に応用した。その結果, 軸方向の濃度分布と還元率分布が得られた。ところで, 3段の逐次反応を考慮することは単一粒子の反応モデルとしては一つの考え方としてありうることだが, 装置解析への応用という点からは, その複雑さのために問題が残る。反応モデルはその使用目的によつて適当な形が考えられるべきだと考えている。