

論 文

UDC 622.341.1-188 : 669.094.1 : 541.127

非等温移動層による酸化鉄ペレットの水素還元*

沢村 企好**・石松 節生***・村山 武昭***

Reduction of Iron Oxide Pellets with Hydrogen in Non-isothermal Moving Bed

Kiyoshi SAWAMURA, Setsuo ISHIMATSU, and Takeaki MURAYAMA

Synopsis:

A mathematical model for non-isothermal countercurrent moving bed was proposed and one of the numerical calculation methods was developed. The expression for the reaction rate included in this model was based on the unreacted core model, and the rate parameters were determined by using experimentally obtained rates of the reduction of single iron oxide pellet by hydrogen.

The influence of the operating conditions on process variables in the bed was analyzed theoretically. At the same time, the experiments of non-isothermal countercurrent moving bed were carried out and the experimental results were compared with the calculated results. It was found that calculated values agree well with those obtained experimentally.

The results were summarized as follows:

- 1) The proposed mathematical model was most suitable for the analysis of the obtained result.
- 2) It was found that the rate parameters measured from single iron oxide pellet could be for the process-analysis of moving bed.
- 3) The longitudinal distributions of process variables in non-isothermal countercurrent moving bed could be estimated with considerable accuracy.

(Received Mar. 29, 1973)

1. 緒 言

金属の製錬プロセスには気固系の非触媒反応操作が多数利用されている。これらの製錬プロセスの操業改善と合理的なプロセス制御を実現するための基礎として、単一粒子に関する研究と移動層、固定層および流動層などの反応操作に関する研究報告がある。

従来報告された非触媒移動層に関する研究を大別すると層全体の温度が均一である等温操作と層内軸方向に温度分布である非等温操作に分けることができる。等温操作については八木ら¹⁾、SPITZER ら²⁾、近藤³⁾および森山⁴⁾の報告がある。

非等温操作に関する研究としては BOGDANDY ら⁵⁾ および ISHIDA ら⁶⁾の報告がある。しかしながら、これらは理論的研究を報告しているだけで、理論的研究と実験結果の比較検討はなされていない。

ここでは単一酸化鉄ペレットの還元反応速度式および実測値に基づいて定められた速度パラメータを使用して向流式移動層による酸化鉄ペレットの還元プロセスをガ

ス温度が層内軸方向で直線的に変化するような非等温状態下で解析し、層内でのプロセス変数の操作条件による動きを理論的に計算した。同時に操作条件を変化させて非等温移動層の実験を行なつて、計算値と実測値との比較検討をし、単一酸化鉄ペレットの還元反応速度式および実測値に基づいて定められた速度パラメータが移動層の解析に応用できるかどうかを調べた。

2. 理 論

Fig. 1 に示すように、向流式移動層では H_2 ガスは $Z = 0$ から H_2 ガス濃度 $x_{H_2} = 1$ 、流速 u_G で層内に導入され、 $Z = L$ で $x_{H_2} = x_f$ の低濃度の H_2 ガスとなつて層を離れる。一方粒子群は一定の降下速度 u_s で $Z = L$ から層内に導入される。このときの粒子の還元率 R は零であり、粒子群は降下するにつれて還元率を増し、 $Z = 0$

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表

昭和48年3月29日受付

** 九州工業大学 工博

*** 九州工業大学大学院

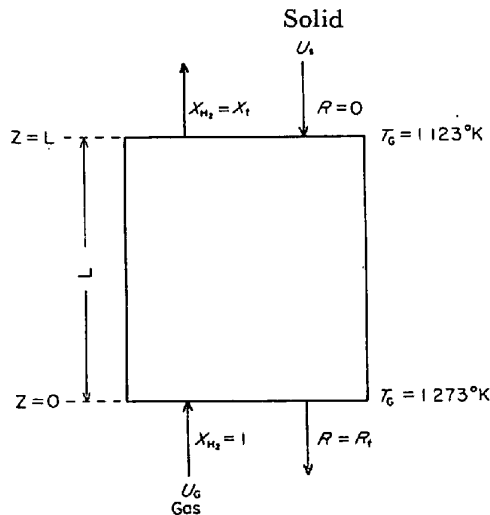


Fig. 1. Schematic illustration of a countercurrent moving bed.

で $R = R_f$ なる還元率に達し層を離れる。

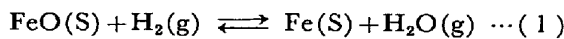
解析は定常状態のみを扱い、ガス温度と粒子温度が等しい気固等温の場合とガス温度と粒子温度に差がある気固非等温の場合とを想定して2通り行なった。

2.1 気固等温の場合の基礎式

解析は単一酸化鉄ペレットの還元反応速度式と層全体のガス側の物質収支式を組み合わせを行なった。なお解析にあたり次のような仮定をおいた。

- (1) ガスは押し出し流れである。
- (2) 層内の半径方向ではガス、粒子ともに温度、組成は均一である。
- (3) 層内軸方向の混合拡散は無視できる。

本研究の実験には、ハマスレペレットを使用した。このペレットは気孔率約 30% で単球還元実験¹¹⁾での断面観察およびX線回折によつて、 $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ の反応は、還元率が 0.3 までには終了しており、それ以後の還元においては、(1)式に示す反応が Fig. 2 のような未反応核モデルに従つて進行していることが確認されている。ここでは(1)式に示す反応について混合律速による解析を試み、(2)式のような単一酸化鉄ペレットの還元反応速度式を導入した。



$$\dot{n} = \frac{C_0 - C_e}{\frac{1}{4\pi \cdot r_0^2 \cdot k_f + (r_0 - r_i)/4\pi \cdot r_0 \cdot r_i \cdot D_e} + \frac{1}{4\pi \cdot r_i^2 \cdot k_c \cdot (1 + 1/K_e)}} \dots (2)$$

ここで $f = r_i/r_0$ なる無次元数を定義すると f と還元率 R との間には(3)式の関係があり、(2)式は(4)式のようなになる。

$$R = 1 - f^3 \dots (3)$$

$$\dot{n} = \frac{4\pi \cdot r_0^2 \cdot f^2 \cdot C \cdot (x_{H_2} - 1/(1 + K_e))}{f^2/k_f + r_0 \cdot (f - f^2)/D_e + 1/k_c \cdot (1 + 1/K_e)} \dots (4)$$

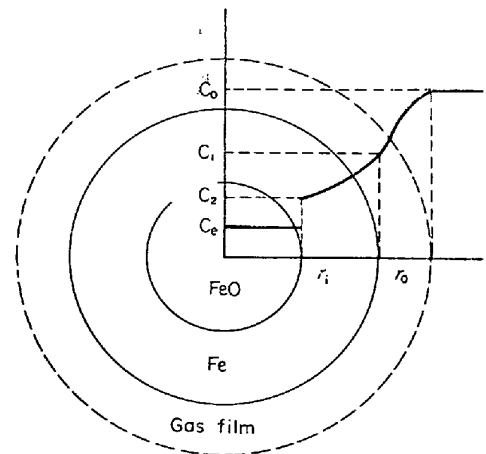


Fig. 2. Unreacted-core model.

一方単一酸化鉄ペレットの還元反応速度は(5)式でも表わされる。

$$\dot{n} = -4\pi \cdot r_i^2 \cdot d_0 \cdot \frac{dr_i}{dt} = -4\pi \cdot r_0^3 \cdot d_0 \cdot f^2 \cdot \frac{df}{dt} \dots (5)$$

層全体のガス側の物質収支式は連続の式より得られ、移動層についての前述の仮定を考慮にいと連続の式は(6)式で示される。

$$C \cdot u_G \cdot \frac{dx_{H_2}}{dZ} - R_{H_2} = 0 \dots (6)$$

(6)式で R_{H_2} は層単位体積あたりの反応速度であり、層単位体積あたりの粒子の個数を m とすると R_{H_2} と \dot{n} との間には(7)式の関係がある。

$$R_{H_2} = m \cdot (-\dot{n}) \dots (7)$$

本実験での移動層については層底からの軸方向距離 Z と時間 t との間には(8)式の関係がある。

$$t = (L - Z)/u_s', \quad u_s' = u_s/3600 \dots (8)$$

t を Z で微分すると

$$dt = -dZ/u_s' \dots (9)$$

(4), (6), (7)式より

$$\frac{dx_{H_2}}{dZ} = \frac{4\pi \cdot r_0^2 \cdot m}{u_G} \cdot \frac{f^2 \cdot (x_{H_2} - 1/(1 + K_e))}{f^2/k_f + r_0 \cdot (f - f^2)/D_e + 1/k_c \cdot (1 + 1/K_e)} \dots (10)$$

(4), (5), (9)式より

$$\frac{df}{dZ} = \frac{C}{d_0 \cdot r_0 \cdot u_s'} \cdot \frac{x_{H_2} - 1/(1 + K_e)}{f^2/k_f + r_0 \cdot (f - f^2)/D_e + 1/k_c \cdot (1 + 1/K_e)} \dots (11)$$

(10), (11), 式が気固等温の場合の基礎式である。基礎式(10), (11)式の境界条件は(12)式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} Z=0 \text{ で } x_{H_2}=1, f=f_f \\ Z=L \text{ で } x_{H_2}=x_f, f=1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(12)$$

2.2 気固非等温の場合の基礎式

物質収支に関する式は前の気固等温の際と同じ(10), (11)式で与えられる。

熱収支に関する式を設定するにあたり次のような仮定をおいた。

- (1) 層内軸方向の熱伝導は無視できる。
- (2) 反応熱は粒子に与えられる。

以上の仮定のもとに粒子に関する熱収支は(13)式で与えられる。

$$\begin{aligned} & \frac{4}{3} \pi \cdot r_0^3 \cdot (1-\epsilon_T) \cdot \frac{d}{dt} \cdot (d_0 \cdot C_S \cdot T_S) \\ & = \frac{4}{3} \pi \cdot r_0^3 \cdot R_{H_2} \cdot (-\Delta H) + 4\pi \cdot r_0^2 \cdot h_p \\ & \cdot (1-\epsilon_T) \cdot (T_G - T_S) \dots\dots\dots(13) \end{aligned}$$

粒子の供給速度をFとすると移動層に関して(14)式の関係が成立する。

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{F}{(1-\epsilon_T) \cdot d_0} \dots\dots\dots(14)$$

(13), (14)式より

$$\begin{aligned} \frac{dT_S}{dZ} = \frac{1}{C_S \cdot F} \cdot \left\{ R_{H_2} \cdot (-\Delta H) + \frac{3 \cdot (1-\epsilon_T)}{r_0} \right. \\ \left. \cdot h_p \cdot (T_G - T_S) \right\} \dots\dots\dots(15) \end{aligned}$$

ガスに関しては本実験装置では(16)式の関係が成立する。

$$T_G = 1273 - (150/L) \cdot Z \dots\dots\dots(16)$$

(10), (11), (15)式が気固非等温の場合の基礎式である。基礎式(10), (11), (15)式の境界条件は(17)式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} Z=0 \text{ で } x_{H_2}=1, f=f_f \\ Z=L \text{ で } x_{H_2}=x_f, f=1, T_S=1123 \end{aligned} \right\} \dots\dots(17)$$

2.3 定常状態での最終還元率 R_f と最終 H₂ ガス濃度 x_f の関係式

向流還元において定常状態を考えると、単位時間に通過した H₂ ガスが除去した酸素量は x_f とガス流速 u_G から計算しうる。この酸素が単位時間に通過する粒子より除去されるとすると R_f を計算しうる。すなわち層の断面積をSとすると

$$\frac{4}{3} \pi \cdot (r_0^3 - r_1^3) \cdot d_0 \cdot m \cdot S \cdot u_S' = C \cdot (1-x_f) \cdot S \cdot u_G \dots\dots\dots(18)$$

(18)式を R_f を用いて書くと(19)式が得られる。

$$R_f = \frac{3 \cdot C \cdot u_G}{4\pi \cdot r_0^3 \cdot d_0 \cdot m \cdot u_S'} \cdot (1-x_f) \dots\dots\dots(19)$$

(19)式が定常状態での R_f と x_f の関係式である。

3. 速度パラメータの計算

物質移動に関する速度パラメータ k_f, D_e, k_c および平衡定数 K_e は次のようにして算出した。

ガス境膜内物質移動係数 k_f はレイノルズ数 Re とシュミット数 Sc の関数であるシャーウッド数 Sh から求められる。ここでは城塚⁷⁾が充填層について提出した(20)式により k_f の値を推算した。

$$\epsilon_T \cdot Sh = 2.0 + 0.6 \cdot (Re)^{1/2} \cdot (Sc)^{1/3} \dots\dots\dots(20)$$

(20)式においてガス拡散係数は藤田の式⁸⁾から、一方ガスの粘度については LIGHT-STECHERTの式⁹⁾から単一成分の値を求め、WILKEの式¹⁰⁾を使用して混合ガスの粘度を推算した。

粒内拡散係数 D_e および反応速度定数 k_c は著者らが単一酸化鉄ペレット(ハマスレペレット)を使つて測定した次の(21), (22)式¹¹⁾に基づいて算出した。

$$D_e = \exp(10 \cdot 97 - 26 \cdot 8 \times 10^3 / RT_S) \dots\dots\dots(21)$$

$$k_c = \exp(5 \cdot 55 - 12 \cdot 4 \times 10^3 / RT_S) \dots\dots\dots(22)$$

このハマスレペレットを後述のように移動層の実験に用いた。

平衡定数 K_e は Fe/FeO/H₂-H₂O 系の平衡に関する熱力学的データ¹²⁾から求めた(23)式に基づいて算出した。

$$K_e = \exp(1 \cdot 0103 - 1671 \cdot 1 / T_S) \dots\dots\dots(23)$$

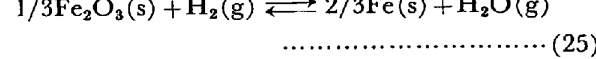
熱移動に関する速度パラメータ h_p および反応熱 ΔH は次のようにして算出した。

粒子-流体間伝熱係数 h_p は著者らがこの実験に使用したハマスレペレットを使つて測定した(24)式¹¹⁾に基づいて算出した。

$$h_p = 30 \cdot 76 \times 10^{-6} T_G - 32 \cdot 56 \times 10^{-3} \dots\dots\dots(24)$$

(1123°K ≤ T_G ≤ 1273°K)

(25)式で与えられる反応の反応熱 ΔH は高温では比較的大きい温度依存性をもっているため、熱力学的データ¹³⁾から求めた(26)式に基づいて算出した。



$$\Delta H = 9995 \cdot 8 - 4 \cdot 778 T_S \dots\dots\dots(26)$$

上のように速度パラメータ k_f, D_e, k_c, h_p および平衡定数 K_e, 反応熱 ΔH は温度の変化に伴い変化するので、温度依存性を基礎式(10), (11), (15)式に組み込み層内各レベルでの温度変化に伴うこれら速度パラメータおよび K_e, ΔH の値の変化を算出できるようにした。

4. 数 値 解 析

4.1 気固等温の場合の数値解析

基礎式(10), (11)式は非線形の微分方程式であり, 解析解を求めることができないので Runge-Kutta 法を使って数値計算を行なった.

ここでは $Z=0$ における境界条件の f_f の値がわかっていないので f_f をある値に決め, 粒子の降下速度 u_s を変化させて計算を行なった.

そこでまず $R_f=0.5$ とすると $f_f=(1-R_f)^{1/3}$ なる関係式から f_f の値が求まる. つぎに u_s と α を変化させるためのキザミ α を読み込み, $Z=0, f=f_f, x_{H_2}=1$ なる初期条件のもとで Runge-Kutta 法を使って基礎式(10), (11) 式の数値計算を行ない, R, x_{H_2} の層内軸方向分布を求める. ここで $Z=L$ における f の値 $f_{Z=L}$ が $f_{Z=L} \leq 1.0$ なる関係を満たしているかどうかを調べ, 満足していない場合には u_s を変化させて満足するまでくり返し計算を行なう.

$f_{Z=L} \leq 1.0$ なる関係を満たしたら R_f の値を 0.1 増してまた同様の計算を行ない, $R_f=1.0$ まで計算したら計算終了である.

以上の数値解析の flow chart を Fig. 3 に示す.

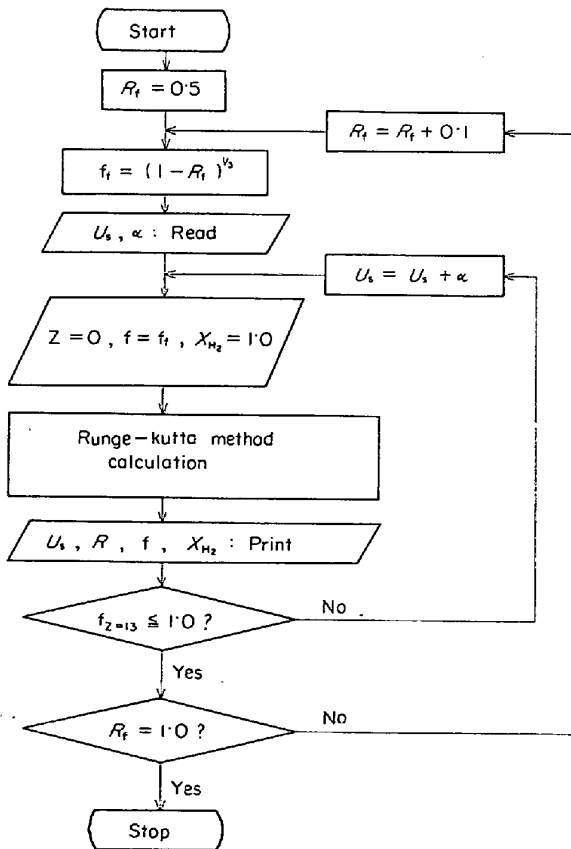


Fig. 3. Flow chart for numerical solution.

この計算により R, x_{H_2} の層内軸方向分布および u_s を変化させた場合の R_f, x_f が得られる.

4.2 気固非等温の場合の数値解析

(17)式の境界条件で $Z=0$ における T_s の値がわかっていないので, ここでは次の2通りの境界条件を仮定して計算を行なった.

$$\left. \begin{aligned} Z=0 \text{ で } x_{H_2}=1, f=f_f, T_s=1258(R_f=0.5 \sim 0.8) \\ T_s=1263(R_f=0.9) \\ Z=L \text{ で } x_{H_2}=x_f, f=1, T_s=1123 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (27)$$

$$\left. \begin{aligned} Z=0 \text{ で } x_{H_2}=1, f=f_f, T_s=1273 \\ Z=L \text{ で } x_{H_2}=x_f, f=1, T_s=1123 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (28)$$

(27)式の境界条件の $Z=0$ における T_s の値は単一酸化鉄ペレットの還元実験により決定したものである. すなわち一定ガス温度(1273°K)での還元率曲線と粒子中心部温度変化曲線を対応させて, 各還元率における T_s の値を決定した.

一方移動層実験でガス温度と粒子中心部温度を測定した結果, 層内各レベルで両者にほとんど差がなかったことから(28)式の境界条件の $Z=0$ における T_s の値を決定した. 計算は前の気固等温の場合と同様に f_f をある値に決め u_s を変化させて行なった. この計算により R, x_{H_2}, T_s の層内軸方向分布および u_s を変化させた場合の x_f, R_f が得られる.

以上の数値計算において軸方向の差分区間は0.2cmとした. また数値計算は FACOM 230-66 (九州大学大型計算機センター) を使用した.

5. 実 験

5.1 試 料

本実験に使用した酸化鉄ペレットは(株)住友金属小倉製鉄所よりゆずりうけたハマスレペレットである. 本試料の化学分析値は Table 1 のように示され, これは還元過程において割れのきわめて少ない健全な試料であつた. 本報においては見掛け比重3.5気孔率が約0.3, 粒子径1.2cm程度のものを選択して使用した.

なお層の空間率 ϵ_T , 層単位体積あたりの粒子の個数 m は次のような値である.

$$\epsilon_T = 0.461(-), m = 0.713(1/cm^3)$$

測定方法として, 酸化鉄ペレットを, 移動層実験に使用した金網かごに入れ, 一定層高のペレットを取り出しその重量を測定し, ペレットのしめる体積を計算し, 空

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

T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S
62.84	0.29	5.66	0.55	0.55	3.22	0.002

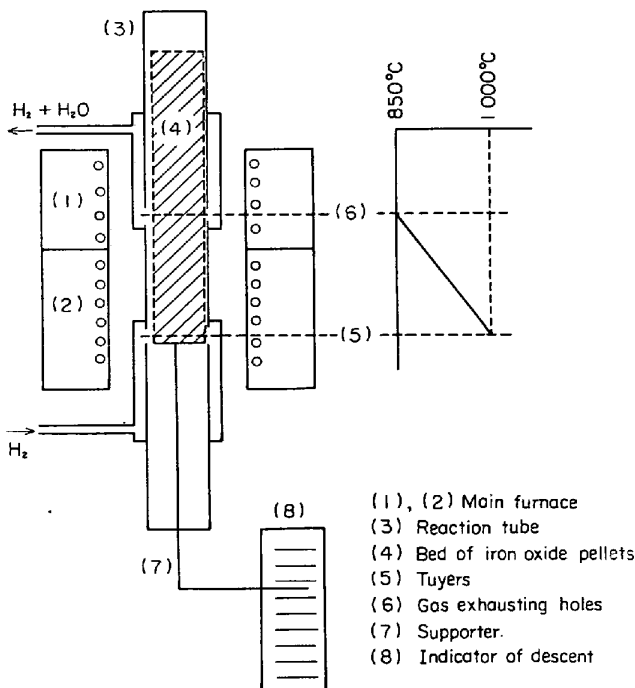


Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus.

間率および層単位体積あたりの粒子の個数を測定した。

5.2 実験装置および方法

Fig. 4 に実験装置を示す。(1), (2)はそれぞれ高さ 20 cm, 30 cm のニクロム線抵抗炉である。この上下 2 つの炉は、(5)~(6)の層内軸方向ガス温度分布が 850~1000°C に直線的に変化するよう、それぞれレギュレーターで温度制御を行なっている。ペレット層内の測温の位置は、層の上部に軸方向 6.5 cm 間隔に 3 箇所とり、それぞれガス温度測定(粒子間に熱電対を入れる)と粒子中心部温度測定(粒子中心部に熱電対を埋め込む)のため、合計 6 本の C.A 熱電対を使用して行なつた。この測温は、還元が定常状態になつたときの温度を表わすように位置を選んだ。層内軸方向ガス温度分布の温度誤差は ±8°C である。

反応管は内径 4.78 cm, 長さ 140 cm のステンレス鋼管を使用した。反応部は羽口(5)とガス取出口(6)の間の部分で長さ 13 cm である。なお鉄鉱石はステンレス金網で製作した円筒のかごの中に入れ層とした。この鉄鉱石層(4)の層高は 65 cm である。

鉄鉱石層を支えるための支持棒(7)をモーターによつて連続的に降下させると、つぎつぎに新しい鉄鉱石層が反応部に導入され移動層となる。なお支持棒が降下した距離と時間を測定すれば、粒子の降下速度 u_s が得られる。

実験方法はまず Ar ガスを流しつつ昇温し、反応部内

を規定の温度勾配に調節する。つぎに鉄鉱石層の下部が羽口面にくるようにセットし、一定速度 u_s で鉄鉱石層を降下させながら一定流量 Q_1 の H_2 ガスを流し実験を開始する。この H_2 ガスは脱酸、脱水後予熱され、羽口から層内に導入されて鉄鉱石層の還元で使用され、水素と水蒸気の混合ガスとなつて層上部のガス取出口から排出される。この混合ガスから生成水蒸気を除いて H_2 ガス流量 Q_2 を測定し、 (Q_2/Q_1) が一定値を示したら定常状態になつたとみなし、このときの (Q_2/Q_1) を最終 H_2 ガス濃度 x_f として採用し、 H_2 ガスから Ar ガスに切り換えて降温し移動層の実験を終わる。

実験条件は H_2 ガス流量 Q_1 を 6 Nl/min, 8 Nl/min, 10 Nl/min とし、 u_s はそれぞれの H_2 ガス流量のもとで数段階に変化させた。

6. 結果および考察

6.1 移動層の実験結果

Fig. 5 に実験結果の一例を示す。図から x_{H_2} が一定値を示し定常状態になつているのがわかる。

6.2 粒子の降下速度 u_s が最終 H_2 ガス濃度 x_f および最終還元率 R_f に及ぼす影響

Fig. 6 には一定の H_2 ガス流量のもとでの u_s と x_f の関係を示す。図から気固等温の場合と気固非等温の場合の計算曲線は大差なく、実測値と計算曲線は各流量において u_s が大きい場合にやや相違があるが比較的よい一致を示しているのがわかる。各流量において u_s が大きい場合 x_f の実測値が計算曲線より低くなる原因は次のように推察される。すなわち u_s が増すと後述するように R_f が減少し、羽口面より下側の層以外の部分でも鉄鉱石層の還元が行なわれ、このため H_2 ガスの利用率が高くなる。ここで H_2 ガスの利用率が高くなるということは x_f が低下することである。したがつて各流量において u_s が大きい場合各には x_f の実測値は計算曲線より低くなる。また H_2 ガス流量が 10 Nl/min, 8 Nl/min,

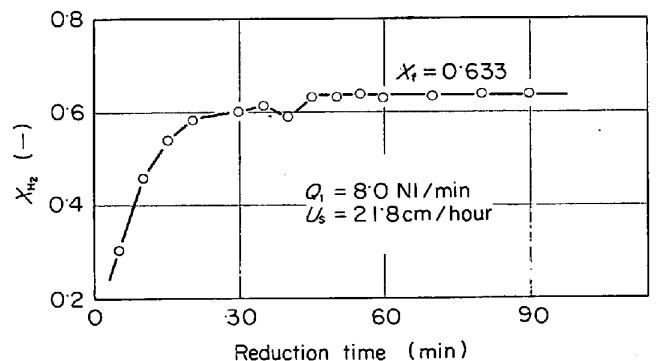


Fig. 5. Experiment of moving bed.

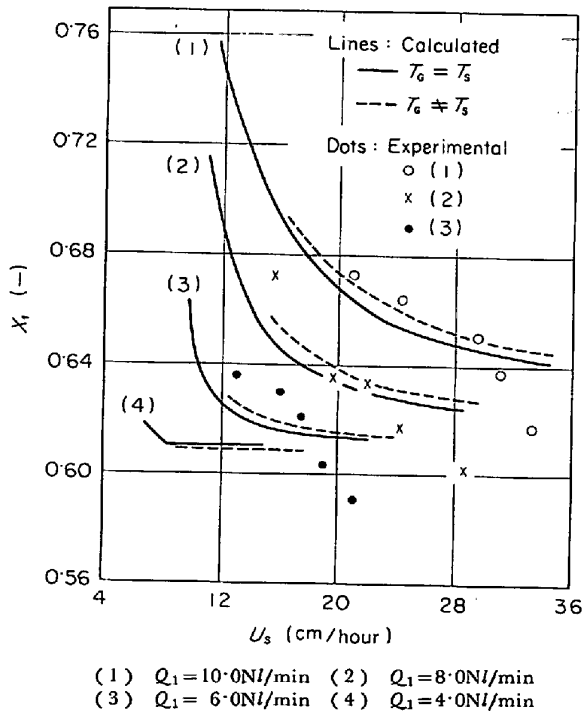


Fig. 6. Influence of descending velocity on final H₂-gas concentration.

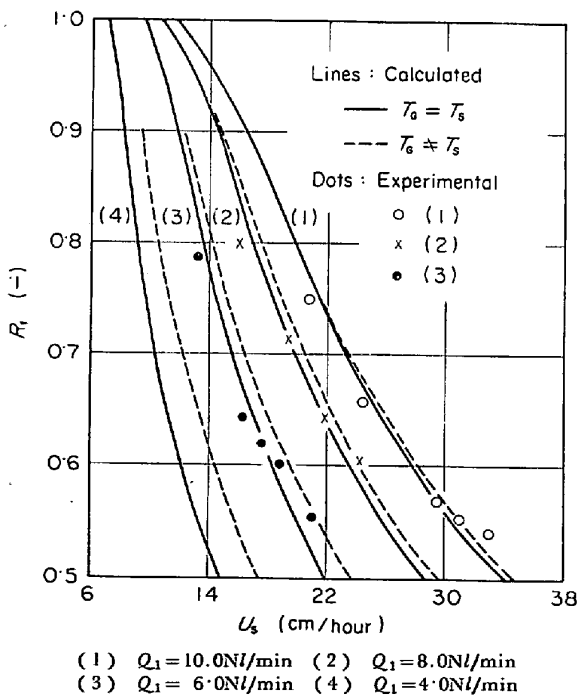


Fig. 7. Influence of descending velocity on final fractional reduction.

6 NI/min の場合 u_s が増すと x_f が低下している。このことは u_s が増すとは粒子の供給速度が増すことであるという点から考えて容易に推察できる。しかしながら H₂ ガス流量が 4 NI/min の場合、 u_s が増しても x_f の変化はほとんどない。これは H₂ ガス流量が 4 NI/min

の場合、層頂付近では還元反応がほぼ平衡状態で進行するためであると推察される。

Fig. 7 には一定の H₂ ガス流量のもとでの u_s と R_f の関係を示す。図から(4)の場合を除いて気固等温の場合と気固非等温の場合の計算曲線は大差なく、実測値と計算曲線はよい一致を示しているのがわかる。一定の H₂ ガス流量のもとでは u_s が増すと R_f は減少しているが、このことは u_s が増すと鉄鉱石層が層内に滞在する時間が短くなり、一定の H₂ ガス流量のもとでは鉄鉱石層とガスとの接触時間が短くなることから考えて容易に推察できる。また u_s が一定の場合 H₂ ガス流量が増すと R_f も増加するのがわかる。以上のことから向流式移動層において還元率の高い粒子を得るには、すなわち R_f を増加させるには一定の H₂ ガス流量のもとでは u_s を小さくし、一定の u_s のもとでは H₂ ガス流量を増加すればよいことがわかる。

6.3 ガス温度 T_G と粒子温度 T_S の差の層内軸方向分布

Fig. 8 には気固非等温の場合の数値解析により得られた $(T_G - T_S)$ の層内軸方向分布を示す。図で実線は $Z = 0$ における境界条件の T_S の値を 1258°K とした場合、すなわち(27)式の境界条件での計算曲線であり、点線は $Z = 0$ における境界条件の T_S の値を 1273°K とした場合、すなわち(28)式の境界条件での計算曲線である。図から境界条件の差によつて $Z = 0$ 付近で計算曲線に差がみられるが、その他の部分では両者はほぼ同じ曲線を示しているのがわかる。また T_G と T_S の差は実線の場合に境界条件の影響で $Z = 0$ 付近において 15°C ~ 4°C ある以外は 4°C 以下であり、これは本実験装置の温度誤差範囲内である。

同時に移動層実験でガス温度と粒子中心部温度を測定

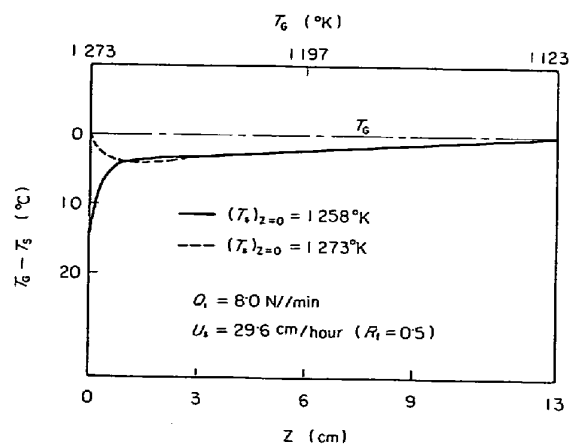


Fig. 8. Longitudinal distributions of $(T_G - T_S)$ obtained by theoretical calculation.

した結果、層内各レベルで両者にほとんど差はなかった。したがって以下の図は気固等温の場合の計算曲線を示す。

6.4 還元率 R および H_2 ガス濃度 x_{H_2} の層内軸方向分布

Fig. 9, 10 には H_2 ガス流量が 4 NI/min の場合の R および x_{H_2} の層内軸方向分布を示す。 R_f が $0.5 \sim 0.8$ では層底付近で R と x_{H_2} は急激に変化するが、層頂に近づくにつれて x_{H_2} の変化はしだいに小さくつて平衡に近づき還元反応の進行に影響を及ぼすようになるので、 R の変化も層頂へ近づくにつれてしだいに小さくなっている。層の中間より上側では x_{H_2} は平衡値に達し、還元反応はまったく行なわれていない。しかし R_f が $0.8 \sim 1.0$ では R_f が大きくなるに伴い層底付近での還元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しだいに層頂部へ移動し、さらに層頂に近づくと還元反応の進行は再びおそくなる。 x_{H_2} も R_f が $0.8 \sim 1.0$ では R_f が大きくなるに伴い層底付近では変化が小さくなるが、層頂部へ近づくに従って変化が大きくなり、さらに層頂に近づくと変化は再び小さくなる。

Fig. 11, 12 には H_2 ガス流量が 10 NI/min の場合の R および x_{H_2} の層内軸方向分布を示す。この場合の

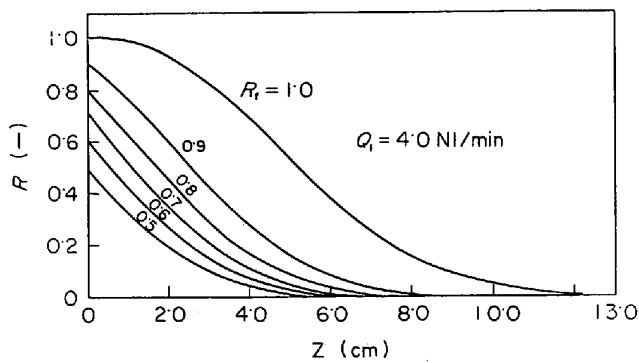


Fig. 9. Longitudinal distributions of fractional reduction.

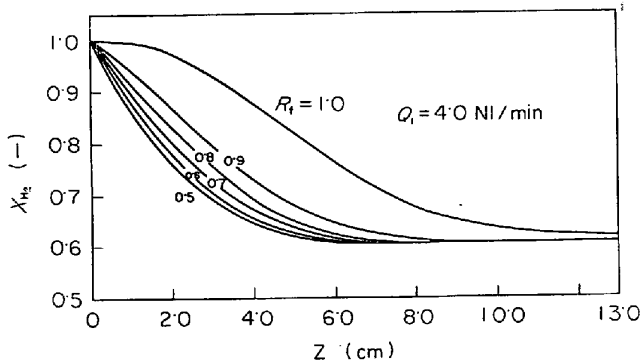


Fig. 10. Longitudinal distributions of H_2 -gas concentration.

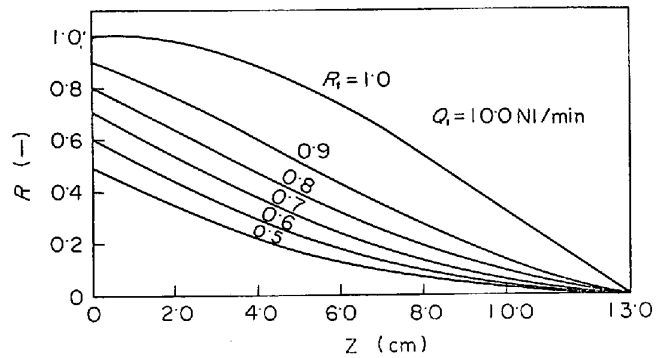


Fig. 11. Longitudinal distributions of fractional reduction.

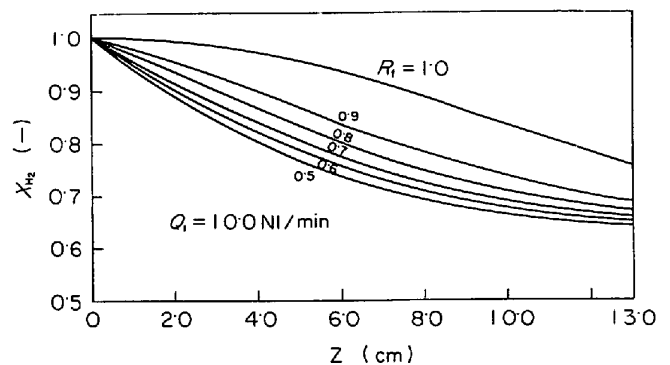


Fig. 12. Longitudinal distributions of H_2 -gas concentration.

R と x_{H_2} の分布は Fig. 9, 10 の場合の分布とはかなり異なっており、 R_f が $0.5 \sim 0.8$ でも R および x_{H_2} は層全体にわたって変化し、 Fig. 9, 10 の場合に比べ直線に近い分布となつている。すなわち層頂付近でも x_{H_2} が平衡値に達せず、還元反応の進行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。 R_f が $0.8 \sim 1.0$ では R_f が大きくなるに伴い層底付近での還元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はしだいに層頂部へ移動し、 $R_f = 1.0$ では層頂付近でもつとも反応が急速に進行するようになる。 x_{H_2} の変化も R_f が $0.8 \sim 1.0$ では R_f が大きくなるに伴い層底付近では小さくなるが、層頂部へ近づくに従って大きくなり、 $R_f = 1.0$ では層頂付近でもつとも変化が大きくなる。

Fig. 13 には層内軸方向還元率の実測値と計算曲線の分布を比較した図を示す。図から計算曲線と実測値は層頂部へ近づくにつれ若干の相違がみられるが、比較的よい一致を示しているのがわかる。層頂部へ近づくに従って R の実測値が計算値より大きくなるのは、 $Z = 13$ つまりガス取出口より上側の層以外の部分でも鉄鉱石層の還元が行なわれ、ある程度還元の進んだ鉄鉱石層が層内に導入されるためだと推察される。

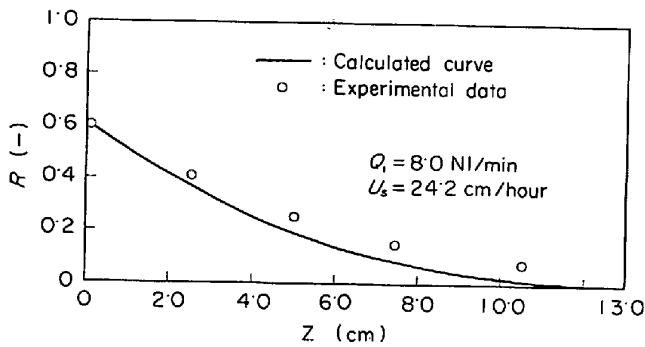


Fig. 13. Comparisons of calculated curve of R with experimental data observed by chemical analysis.

7. 結 言

向流式移動層による酸化鉄ペレットの還元プロセスをガス温度が層内軸方向で直線的に変化するような非等温状態下で解析し、層内でのプロセス変数の操作条件による動きを理論的に計算した。この解析において使用した速度パラメータは単一酸化鉄ペレットの還元実験による実測値に基づいて定められたものである。同時に操作条件を変化させて非等温移動層の実験を行ない、計算値と実測値との比較検討を行なった。その結果つぎのことがわかった。

(1) 計算値と実測値はかなりよい一致を示しており理論式の妥当性が証明された。

(2) 単一酸化鉄ペレットの還元反応速度式および実測値に基づいて定められた速度パラメータが移動層のプロセス解析に使用できることがわかった。

(3) 理論解析により H_2 ガス流量を変化させた場合の層内軸方向の還元率と H_2 ガス濃度の分布および粒子の降下速度と H_2 ガス流量を変化させた場合の最終還元率と最終 H_2 ガス濃度の変化を推算することができた。

記 号

- C : ガス濃度 (mol/cm^3)
 C_0 : H_2 ガス本体の濃度 (mol/cm^3)
 C_1 : 粒子表面での H_2 ガス濃度 (mol/cm^3)
 C_2 : 反応界面での H_2 ガス濃度 (mol/cm^3)
 C_e : 反応界面での H_2 ガスの平衡濃度 (mol/cm^3)
 C_s : 粒子の比熱 ($\text{cal}/\text{mol}\cdot^\circ\text{K}$)
 D_e : 粒子内拡散係数 (cm^2/sec)
 d_0 : 粒子中の被還元酸素のモル濃度 (mol/cm^3)
 F : 粒子の供給速度 ($\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$)
 $f = r_1/r_0 = (1-R)^{1/3}$ (-)
 $f_f = (1-R_f)^{1/3}$ (-)
 ΔH : 反応熱 (cal/mol)

- h_p : 粒子・流体間伝熱係数 ($\text{cal}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{K}$)
 K_e : 平衡定数 (-)
 k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/sec)
 k_c : 反応速度定数 (cm/sec)
 m : 層単位体積あたりの粒子の個数 ($1/\text{cm}^3$)
 \bar{n} : 還元反応速度 (mol/sec)
 Q_1 : 還元前の H_2 ガス流量 (NI/min)
 Q_2 : 還元後の H_2 ガス流量 (NI/min)
 R : 気体定数 ($\text{cal}/\text{mol}\cdot^\circ\text{K}$)
 R : 還元率 (-)
 R_f : 最終還元率 (-)
 Re : レイノルズ数 (-)
 R_{H_2} : 層単位体積あたりの反応速度 ($\text{mol}/\text{cm}^3\cdot\text{sec}$)
 r_0 : 粒子半径 (cm)
 r_1 : 反応界面半径 (cm)
 S : 層の断面積 (cm^2)
 Sh : シャーウッド数 (-)
 Sc : シュミット数 (-)
 T_G : ガス温度 ($^\circ\text{K}$)
 T_s : 粒子温度 ($^\circ\text{K}$)
 t : 還元時間 (sec)
 u_s : 粒子の降下速度 (cm/hr)
 u_s' : $u_s/3600$ (cm/sec)
 u_G : 空塔基準ガス流速 (cm/sec)
 x_{H_2} : H_2 ガス濃度 (-)
 x_f : 最終 H_2 ガス濃度 (-)
 Z : 層底からの軸方向距離 (cm)
 ϵ_T : 層の空間率 (-)

文 献

- 八木, 森山, 鞭: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 209
- R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 618
- 近藤: 鉄と鋼, 55(1969), S 16, S 422
- 森山: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 162
- L. BOGDANDY and R. WARTMANN: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 221
- M. ISHIDA and C. Y. WEN: I & EC Process Design Devel., 10(1971), p. 164
- 城塚, 平田, 村上: 化学技術者のための移動速度論, (1965), p. 241 [オーム社]
- 藤田: 化学機械, 15(1951), p. 234
- W. LICHT and D. G. STECHERT: J. Phys. Chem., 48(1944), p. 23
- C. R. WILKE: J. Chem. Phys., 18(1950), p. 517
- 沢村, 石松, 村山: 鉄と鋼, 58(1972), S 9

(論文投稿準備中)

12) KUBASCHEWSKI: 金属熱化学, (1968), p. 345~353 [産業図書]

13) KUBASCHEWSKI: 金属熱化学, (1968), p. 244~334 [産業図書]

討 論

[質問] 東大工 相馬胤和

1. 温度分布はどこで測定しているか
2. ガスより計算した最終還元率と分析値とはよく一致するか.

[回答]

1. ペレット層内の上部に軸方向 6.5cm 間隔で, それぞれガス温度測定と粒子中心部温度測定 (粒子中心部に, 熱電対を埋め込む) のため, 3 箇所, 合計 6 本の C.A 熱電対を使用して行なっている (Fig. 4 参照). なお, これらの熱電対は, ペレット層の降下に伴い, 一緒に降下するようになっている.

2. 粒子に気孔率や粒径のばらつきがあるため, 層内各レベルにおいて 3~5 個の粒子を 2.5~3cm 間隔で取り出し分析を行なった. その結果ガスより計算した最終還元率が 0.75 以上のものについては, $Z=0$ での還元率の分析値とガスより計算した最終還元率とがよく一致していた. しかしながら, ガスより計算した最終還元率が 0.75 以下のものについては, 羽口より 2.5cm 上側すなわち $Z=2.5$ での還元率の分析値とガスより計算した最終還元率とがよく一致していた.

[質問] 住金中研 下田輝久

1. ペレットの水素還元を行なった場合, その界面形態 (1 界面または 2 界面) を観察された結果はどうか. できれば, CO-CO₂ 還元と H₂-H₂O 還元の場合の差はどうか.

[回答]

Fe₂O₃→ウスタイトの反応は還元率が 0.3 までには終了しており, それ以後の還元においてはウスタイト/Fe の 1 界面であった.

また H₂-H₂O 還元 (850~1050°C) と 1000°C 以上での CO-CO₂ 還元の界面形態は同じであった.

[質問] 名工大材研 森 滋勝

1. 本実験条件における熱流比は大体どれぐらいの値になるのか.
2. 粒子・流体の温度を等しいとして仮定して解析を行なっているが, この仮定の成立する操作条件の範囲 (本解析の適用範囲) が存在すると考えられる. この点をどのように考えられるか.

[回答]

1. 熱流比は計算していない.
2. 本研究での実験条件では還元反応速度がおそく, 粒子とガスの温度は層内各レベルにおいてほぼ同じであった. しかしながら実験温度を高くしたり, H₂ ガス流量を増大したりして還元反応速度を早くすると, 粒子とガスに温度差が生じると思われる.