

## 論 文

UDC 669.162.12.094.1 : 669.127.046

## 高圧流動層による鉄鉱石の水素還元

植田 芳信\*・佐藤 享司\*・西川 泰則\*

鈴木 良和\*・佐山 惣吾\*<sup>2</sup>・佐藤 俊夫\*<sup>3</sup>

## Hydrogen Reduction of Pulverized Iron Ore by High Pressure Fluidized Bed

Yoshinobu UEDA, Kyōji SATŌ, Yasunori NISHIKAWA

Yoshikazu SUZUKI, Sōgo SAYAMA, and Toshio SATŌ

## Synopsis :

The pulverized iron ore has been reduced by H<sub>2</sub> with a batch type fluidized bed reactor of 60 mm I.D. The reduction pressure and temperature are 5–36 kg/cm<sup>2</sup> and 700–900°C, respectively. On the basis of the experimental results obtained at 700°C, the effects of pressure and gas velocity on the reduction rate have been analyzed according to the bubbling bed model. In the region of the partial reduction between 0 and 70%, the experimental result can be explained well by the present analysis.

The analytical results are summarized as follows :

- (1) When the pressure is increased at the constant gas velocity, the reduction rate increases linearly with the pressure, independently of whether the gas supply determines the over-all rate or not.
- (2) When the gas velocity is increased at the constant pressure, the increase proportion of the reduction rate decreases with the increase of the gas velocity.
- (3) When the pressure is increased at the constant gas flow rate at the standard temperature and pressure, the reduction rate increases exponentially with the pressure, but the increase of the reduction rate saturates as the gas supply approaches the rate determining stage.

## 1. 緒 言

鉄鉱石ペレットの高圧還元では McKEWAN<sup>1)</sup>を初めてして数多くの研究がなされ、かなりの知見が得られているが、粉鉄鉱石の高圧下の流動還元では、流動層の物理特性も含めて、基礎的検討が不十分である。

日本鉄鋼協会編の報告書<sup>2)</sup>によれば、回分式還元実験より還元速度におよぼす圧力効果は 5 kg/cm<sup>2</sup>(本報告ではすべて絶対圧とする)程度までであると報告されている。近藤ら<sup>3)</sup>は内径 300 mm の反応管を使い、温度 550 °C、圧力 2~3 kg/cm<sup>2</sup> の条件における連続操業結果から、還元能力は圧力を変化させた場合にも標準状態の H<sub>2</sub> 流量をパラメータとすればよいとしている。

尾澤<sup>4)</sup>は内径 60 mm の反応管を使い、温度 600~900 °C、圧力 1~9 kg/cm<sup>2</sup> の条件における H<sub>2</sub> による回分式還元実験から還元率が 20~80% の範囲では、還元速度は加圧による層内へのガス送入力(圧力)の増大と

共に直線的に増大すると報告している。尾澤の実験は空塔速度  $u_0=60$  と 80 cm/s 一定にして圧力を変えて行われており、圧力効果を検討する上で極めて信頼性の高いデータを提供している。しかし、反応解析ではクラウド相も含めた気泡相中の粒子の反応速度項を無視しており、若干、その解析結果に疑問が残る。

本報告では内径 60 mm の回分式高圧流動還元実験装置により、温度 700~900°C、圧力 5~36 kg/cm<sup>2</sup> の範囲で鉄鉱石粒子の H<sub>2</sub> 還元実験を行い、総括還元速度におよぼす圧力と流速の影響について検討した。

## 2. 実験方法と実験結果

## 2.1 実験方法

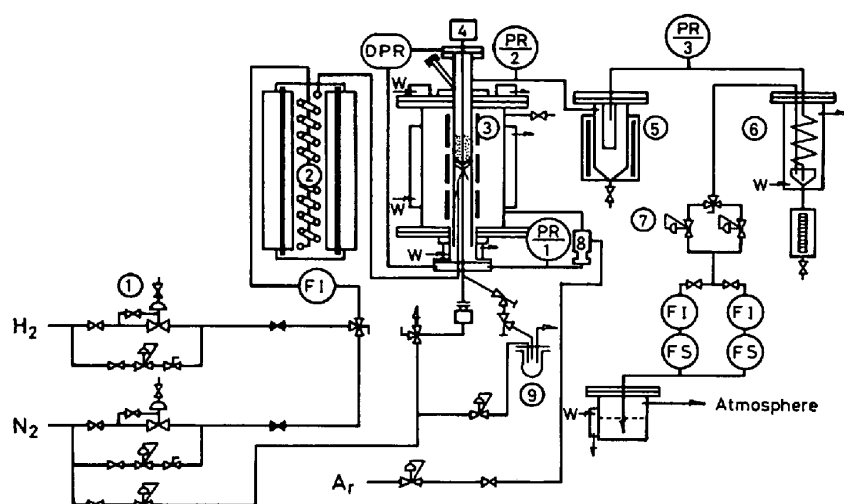
Fig. 1 に実験装置の概要を示した。流動層本体③上部枝管より試料装入後、N<sub>2</sub>により所定の圧力・流量で流動層内部が一定温度を維持できるまで待ち、H<sub>2</sub>に切り換えて還元実験を開始した。H<sub>2</sub>は予熱炉②を通つて

昭和 55 年 10 月 22 日受付 (Received Oct. 22, 1980)

\* 北海道工業開発試験所 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 2-17 Tsukisamu Higashi, Toyohira-ku Sapporo 061-01)

\*<sup>2</sup> 北海道工業開発試験所 工博 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)

\*<sup>3</sup> 北海道工業開発試験所 理博 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)



1. Pressure regulator  
2. Preheater furnace.  
3. Fluidized bed  
4. Agitator.  
5. Dust removal vessel.  
6. Condenser.  
7. Pressure controller.  
8. Pressure balancer.  
9. Sample holder.  
FS Gas meter.  
PR Pressure recorder.  
DPR Differential pressure recorder.  
W Cooling water.

Fig. 1. A schematic diagram of high pressure fluidized bed apparatus for reduction.

流動層内に入り、鉄鉱石試料を流動させながら還元する。多孔板は2枚からなり、円錐形で直径1mmの穴が40個あり、多孔板と多孔板の間に200 meshの金網を数枚はさんでいる。多孔板直上部を幅10mmの攪拌羽で40rpmで回転させて鉄鉱石の焼結を防いだ。

還元率は還元途中の試料の1部約20gを1定時間ごとに3回、下部サンプリングホルダー⑨にサンプリングし、再酸化法により測定した。もう一つの測定法は生成する水蒸気を凝縮して液状水として体積を測定することにより還元率を求めた。実際には流動層上部より排出する気体を400°Cに予熱してある除塵器⑤で随伴している5 $\mu$ 以上の微粉末を除いたのち、凝縮器⑥で冷却し、下部の目盛付容器に生成したH<sub>2</sub>Oを補集した。一定時間後N<sub>2</sub>に切り換えて、同一条件で20~30min間流して、それ以上時間をかけても水量が増加しなくなる量を読みとることにより還元率を求めた。この測定法ではN<sub>2</sub>中の酸素量が無視できないので1回の実験で1点しか測定できなかった。

## 2.2 試料

インド産デンプ鉱石を粉碎、水ふるいにより微粉末を完全に除いた粒径0.15~0.25mmの鉱石を主として使用した。化学分析の結果、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 89.9%、FeO 1.0%、脈石分9.1%であった。粒子の見掛け密度は $\rho_p=3.89$  g/cm<sup>3</sup>、空隙率は $\varepsilon_{fm}=0.576$ 、層高は630gのとき $L_{mf}=13.2$  cmであった。

Fig. 2に流動化開始速度 $u_{mf}$ の測定結果を示した。白丸印が1 kg/cm<sup>2</sup>、黒丸印が6 kg/cm<sup>2</sup>における実測

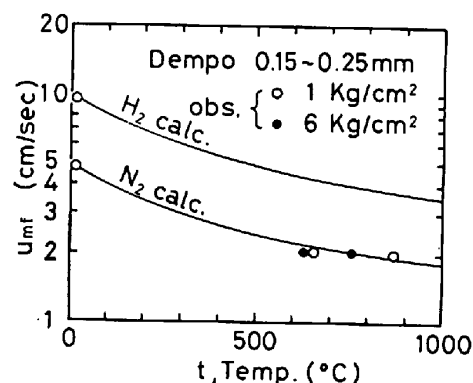


Fig. 2. Experimental values of minimum fluidization velocity  $u_{mf}$  at high temperature and high pressure.

値である。16°C、1 kg/cm<sup>2</sup>における $u_{mf}$ の実測値は理論値<sup>5)</sup>とよく一致した。この $u_{mf}$ における粒子のレイノルズ数を求めるとN<sub>2</sub>で0.3、H<sub>2</sub>で1.2と小さい値を示した。このような場合には $u_{mf}$ は気体粘度の変化にのみ依存し、その大きさに反比例する。実線で示したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の曲線はこの $u_{mf}$ の値を基準にして、1 kg/cm<sup>2</sup>における粘度による変化を考慮した計算値である。高温におけるN<sub>2</sub>の1 kg/cm<sup>2</sup>と6 kg/cm<sup>2</sup>の実測値はこの曲線上にあり、粘度の圧力依存性が小さいので高圧下の $u_{mf}$ もこの曲線を基準にして還元実験の流速を決めた。

粒子の飛び出しは $u_0/u_{mf}=16\sim18$ で起こった。還元後の試料では微細な粉末を除いて $u_0/u_{mf}=11$ 以下で実験を行えばよいことを確認した。そして、H<sub>2</sub>に切り換える前のN<sub>2</sub>の流速はH<sub>2</sub>と同一流速とせず、例えば

H<sub>2</sub> を  $u_0/u_{mf}=6$  で流すとすれば、N<sub>2</sub> は N<sub>2</sub> 基準の  $u_0/u_{mf}=6$  で流すことにした。

2.3 実験結果

実験は初めに温度 700°C、圧力 21 kg/cm<sup>2</sup> 試料量 630 g における還元速度におよぼす攪拌効果について検討した。攪拌羽が多孔板直上 10 mm しか攪拌していないためにその差は検知できなかつた。しかし、900°C の攪拌なしの実験では還元率が 80% 以上になると還元された試料が焼結した。また、700°C と 800°C の実験でも攪拌しないと多孔板からサンプリング管の入口部分で粉体が附着し、サンプリングができなくなることが多かつた。そこで、実験はすべて攪拌して行つた。

Fig. 3~5 に試料量 630 g,  $u_0/u_{mf}=6$ , 温度 700~900°C における圧力を変えた場合の還元率曲線の変化を示した。700, 800, 900°C のいずれの場合も還元速度は圧力と共に増加し、700°C の場合 31 kg/cm<sup>2</sup> でもなお増加の傾向を示している。

Fig. 6 は試料量 630 g, 温度 700°C, 標準状態の流量を一定にした場合の還元速度におよぼす圧力効果につ

いて示した。流量 69 と 137 NI/min のいずれも 21 kg/cm<sup>2</sup> の方が還元速度が増加することを示している。ここで興味あることは、69 NI/min では 4 倍の圧力差であり、137 NI/min では 2 倍の圧力差しかないにもかかわらず両者の還元率の差が類似していることである。

Fig. 7 は温度 700°C, 圧力 21 kg/cm<sup>2</sup>,  $u_0/u_{mf}=6$  において試料量を変えた場合の実験結果である。試料量が減少する程還元速度は増加している。

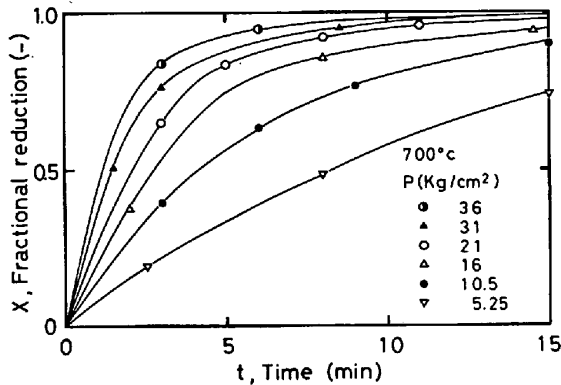


Fig. 3. Effect of reduction pressure P on reduction of pulverized hematite ore in H<sub>2</sub> at  $u_0/u_{mf}=6$ .

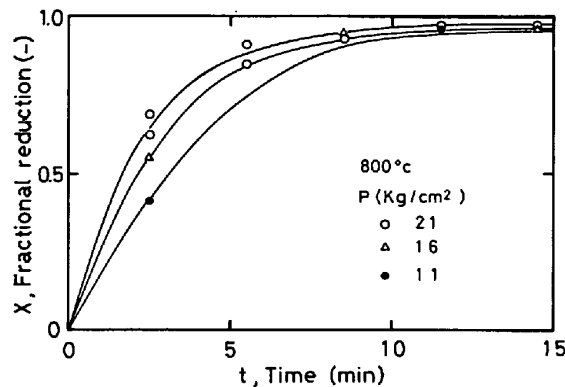


Fig. 4. Effect of reduction pressure P on reduction of pulverized hematite ore in H<sub>2</sub> at  $u_0/u_{mf}=6$ .

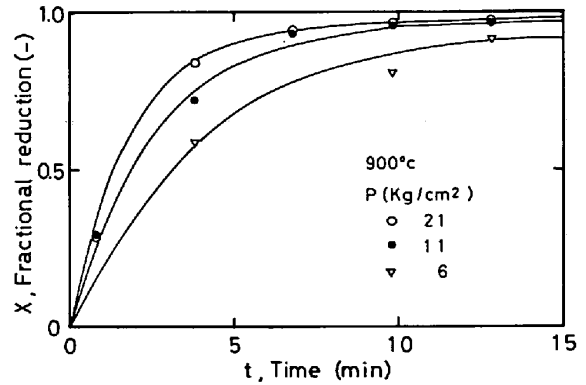


Fig. 5. Effect of reduction pressure P on reduction of pulverized hematite ore in H<sub>2</sub> at  $u_0/u_{mf}=6$ .

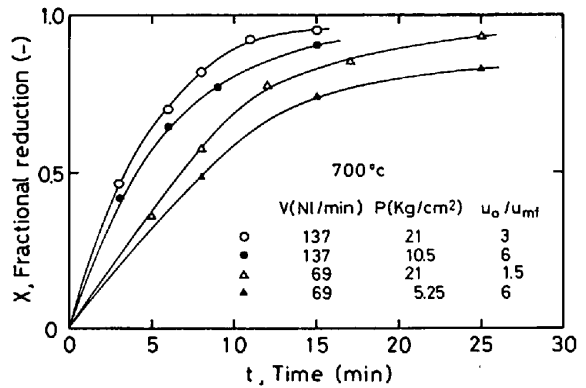


Fig. 6. Effect of pressure P on reduction curves at the constant gas flow rate (STP).

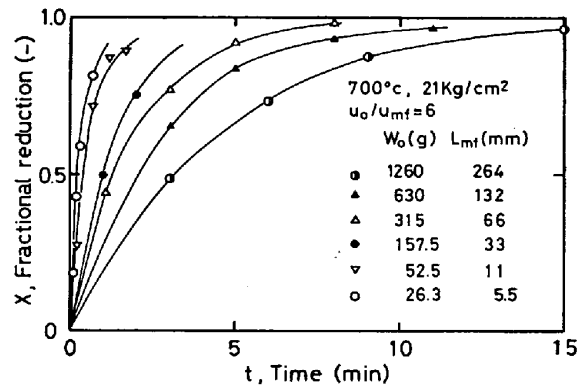


Fig. 7. Effect of the bed height on reduction of pulverized hematite in H<sub>2</sub>.

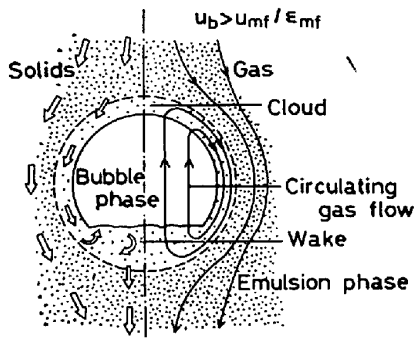


Fig. 8. Sketch of bubble visualized in the bubbling bed model. (from KUNII and LEVENSPIEL<sup>5)</sup>)

### 3. 考 察

KUNII and LEVENSPIEL の Bubbling Bed Model<sup>5)</sup>によれば、流動層は気体が気泡を生成して上昇する気泡相と粒子が均一に分布している濃厚相から成立しており、この2相間で気体の移動と粒子の混合が行われる。

Fig. 8はこのモデルに基づく濃厚相中の気泡の状態を示したものである。上昇する気泡のまわりにはクラウド相が存在する。このクラウドは気泡の下部から入って上部に抜け、気泡のまわりの粒子を一掃しながら再び気泡の中に循環する気体の流れによつて作られる。上昇する気泡の下部には気泡と共に随伴する Wake が存在する。このモデルでは純粋な気泡相と Wake も含めたクラウド相と濃厚相の3相を考えている。

$u_0/u_{mf} \geq 6 \sim 11$  の気体流速の大きな固体・気体反応系の流動層では、流動層内に入る気体の大部分は気泡として上昇する。気泡中の反応気体は各相内の粒子と反応しながらクラウド相を通つて濃厚相に移動する。

このモデルに一次可逆反応を適用すると上昇する気泡内での気体の反応速度は次式のように表される<sup>†1)</sup>

$$-dx_A/dt = -u_b dx_A/dl = (K_r)_b (x_A - x_A^*) \dots\dots (1)$$

ここで  $(K_r)_b$  は総括反応速度定数で粒子の反応速度定数  $K_r$  と反応気体が気泡相からクラウド相に移動する交換係数  $(K_{bc})_b$  とクラウド相から濃厚相に移動する交換係数  $(K_{ce})_b$  および気泡相、クラウド相と濃厚相に占める単位気泡体積当たりの粒子体積  $\gamma_b$ ,  $\gamma_c$  と  $\gamma_e$  から次式のように表される。

$$(K_r)_b = K_r \gamma_b + \frac{1}{\frac{1}{(K_{bc})_b} + \frac{1}{K_r \gamma_c + \frac{1}{\frac{1}{(K_{ce})_b} + \frac{1}{K_r \gamma_e}}}} \dots\dots (2)$$

<sup>†1)</sup> 文献<sup>5)</sup>の p. 246 に一次不可逆反応に適用した場合の式が示されており、この式を可逆反応に適用してモル分率で表せば Eqs. (1) と (2) が得られる。

尾澤<sup>4)</sup>は鉄鉱石の高圧流動還元において、還元率が20~80%の範囲では  $FeO \rightarrow Fe$  の反応が主として起こり、この範囲では粒子の還元速度が速く、濃厚相中の  $H_2$  濃度を平衡濃度とみなすことができ、その上、気泡相とクラウド相内における粒子との反応量をゼロと仮定して、このモデルに基づく解析を行い、流動層出口の  $H_2$  濃度を推定した。

しかしながら、Eq. (2) からわかるように、粒子の還元速度が速くなれば  $1/(K_r \gamma_e)$  が  $1/(K_{ce})_b$  に較べて小さくなるので濃厚相中の  $H_2$  濃度を平衡濃度とおくことは差しつかえないが、同時にクラウド相内の反応速度項  $K_r \gamma_c$  は大きくなり、 $(K_r)_b = 1/[1/(K_{bc})_b + 1/(K_{ce})_b]$  と近似することに無理が生ずる。

本報告においては、このモデルを簡略化した2相モデルを用いて、気泡相中の反応量を考慮し、濃厚相中の  $H_2$  濃度を平衡濃度と仮定し、還元率 70% までの実験結果の解析を行い、総括還元速度におよぼす圧力と流速の影響についての把握することにした。

#### 3.1 式の導入

Wake とクラウドを気泡に含めた気泡相と濃厚相の2相モデルを考えると Eq. (2) は次式のように表される。

$$(K_r)_b = \gamma_c K_r + 1/[1/(\gamma_e K_r) + 1/(K_{be})_b] \dots\dots (3)$$

ここで  $\gamma_c$  はクラウド相も含めた気泡相内の粒子の体積割合であり、 $(K_{be})_b$  は気泡相と濃厚相との間の交換係数で小林<sup>10)</sup>の  $(K_{be})_b = 11/d_b$  の式を用いる<sup>†2)</sup>。

粒子の反応速度定数  $K_r$  を還元率  $X$  の増加と共に比例的に減少すると仮定すれば  $K_r = k_v(1-X)$  となる。そして、 $k_v$  は単一粒子の反応速度を均一反応モデルを仮定した次式によつて定義される場合の速度式の速度定数に相当する。

$$-dC_A/dt = -dC_S/dt = k_v \cdot (C_S/C_{S0})(C_A - C_A^*) \dots\dots (4)$$

濃厚相内の還元速度が  $H_2$  の気泡相から濃厚相への移動速度に較べて十分大きい場合、すなわち  $1/(K_{be})_b \gg 1/(\gamma_e K_r)$  の場合には濃厚相内の  $H_2$  濃度を平衡濃度に等しいとみなすことができ、Eq. (3) は次式のように簡略化される。

$$(K_r)_b = \gamma_c K_r + (K_{be})_b \dots\dots (5)$$

交換係数  $(K_{be})_b$  は流動層高さの関数であるが、ここでは簡略化のため  $L_{mf}/2$  の高さにおける  $(K_{be})_b$  を層全体の平均値として用いることにする。

流動層内の粒子は完全混合状態にあると仮定し、気泡

<sup>†2)</sup> 交換係数  $(K_{be})_b$  の求め方で KUNII and LEVENSPIEL<sup>5)</sup> は分子拡散係数  $\mathcal{D}$  との関係式を示している。その場合には  $(K_{be})_b$  は圧力によつて変化し、その計算方法については Appendix 3 に記した。

が流動層内を通り抜ける時間内で  $(K_r)_b$  を一定とみなすと Eq. (1) は積分できて次式が得られる。

$$(x_{Aout} - x_A^*) / (x_{Ain} - x_A^*) = e^{-(L_f/u_b)(K_r)_b} \dots\dots (6)$$

他方、流動層全体の鉄鉱石粒子の還元速度は次式となる。

$$-adn_s/dt = -dn_A/dt = F_{Ain} - E_{Aout} = F_T(x_{Ain} - x_A^*) [1 - (x_{Aout} - x_A^*) / (x_{Ain} - x_A^*)] \quad (7)$$

Eq. (3) と (6) を Eq. (7) に代入し、酸化鉄のモル数  $n_s$  を還元率  $X$  で置換し、整理すると次のようになる。

$$dX/dt = E \{ 1 - e^{-[B(1-X)+D]} \} \dots\dots (8)$$

$$B = (L_f/u_b) \gamma c_{k_v}, \quad D = (L_f/u_b) (K_{be})_b \dots\dots (9)$$

$$E = (F_T/ans_o) (x_{Ain} - x_A^*) \dots\dots (10)$$

Eq. (8) を積分すると

$$X = Et - (1/B) \ln [1 + (e^{BEt} - 1) / e^{B+D}] \dots\dots (11)$$

Eq. (11) から還元率曲線を求めるためには  $d_b, L_f, u_b$  と  $\gamma_c$  が必要である。その求め方については Appendix 1 に記した。H<sub>2</sub> 利用率を平衡状態まで使った場合を 1 とすれば、H<sub>2</sub> 利用率は  $(x_{Ain} - x_{Aout}) / (x_{Ain} - x_A^*)$  で表され、Eq. (7) の右辺中括弧内の項と Eq. (8) の右辺大括弧内の項はいずれも水素利用率を示す。

### 3.2 実験結果への適用

Eq. (11) の B には粒子の反応速度定数  $k_v$  が含まれているので、初めに Fig. 3 の実験データから B を求めることにする。Eq. (11) を書き変えると次式のようになる。

$$(1/P) \ln \{ [e^{B+D} - 1] / [e^{B(1-X)+D} - 1] \} = (BE/P)t \dots\dots (12)$$

実験はすべて他のガスを混入せず、H<sub>2</sub> のみを用いているので  $x_{Ain} = 1$  である。Eq. (10) を書き直すと

$$E = \left( \frac{M_s}{3\alpha(W_s)_o} \right) \left( \frac{P S_T}{R_g T} \right) \left( \frac{u_o}{u_{mf}} \right) u_{mf} (1 - x_A^*) \dots (13)$$

反応初期には Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO → Fe の反応が生じており、これらの反応の平衡値の考慮が必要である。その場合の計算方法と結果については Appendix 2 に記述した。ここでは式の記述を簡単にするために、水蒸気のみを考慮し、(1-x<sub>A</sub><sup>\*</sup>) として FeO → Fe の平衡値を用いることにした。

また、中野ら<sup>6)</sup> は H<sub>2</sub>O 濃度が高いところから還元を進行につれて H<sub>2</sub>O 濃度を減少させていった場合、FeO → Fe の反応では平衡値よりも H<sub>2</sub>O 濃度が低い値で見かけの平衡が存在するとしている。そこで、尾澤<sup>4)</sup> と同様に平衡値の 93% の値を使うことにした。Fig. 3 の実験条件から、T=973°K, α=0.90, u<sub>o</sub>/u<sub>mf</sub>=6, u<sub>mf</sub>=4.25 cm/s, S<sub>T</sub>=28.9 cm<sup>2</sup>, (W<sub>s</sub>)<sub>o</sub>=630 g, 等の物性値を Eqs. (9) と (13) に代入すると L<sub>f</sub>/u<sub>b</sub>=0.26 s, γ<sub>c</sub>=

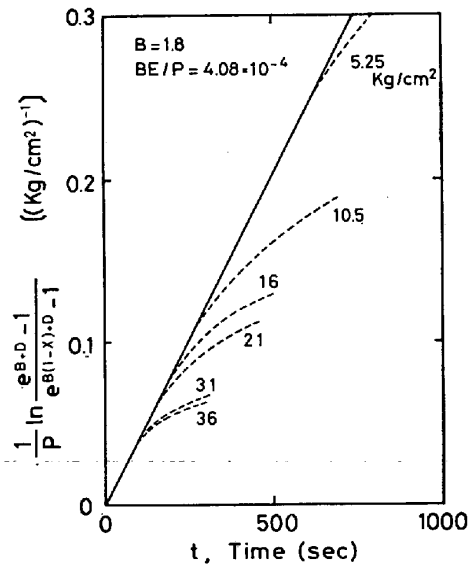


Fig. 9. Plot calculated by Eq. (9) from the (X-t) reduction curves of the figure 3 to find out the value of  $k_v$ .

0.22, D=0.537, E=2.27 × 10<sup>-4</sup> P (1/s) P : kg/cm<sup>2</sup> の値が得られ、Bのみが未知数となる。

初めに、BにDと同程度の値を仮定し、実験結果の還元率曲線から時間 t における X より Eq. (12) の左辺を計算する。そして横軸に t, 縦軸に Eq. (12) の左辺をとつて、Fig. 9 のようにプロットすると、その勾配は圧力に関係なく一定値を示し、BE/P が得られ、B の計算値が求められる。そして仮定した B と直線の勾配から得られた B が一致するまでこの計算を繰り返す。本計算では有効数字 2 桁までの一致を判定規準とし、3 回の繰り返し計算で一致した。

Fig. 9 にその計算結果を示した。この結果から B=1.8 と  $k_v=32 \text{ s}^{-1}$  の値が得られた。高圧のデータ程、時間的に早く直線からはずれているが、還元率から見るといずれも 0.7 以上からはずれてくる。

ここで、先に  $1/(K_{be})_b \gg 1/(\gamma_c K_r)$  を仮定して得た近似式 Eq. (5) の妥当性について検討してみる。KUNII and LEVENSPIEL<sup>5)</sup> によれば濃厚相内の粒子体積割合  $\gamma_e$  は次式によつて推定される。

$$\gamma_e = (1 - \epsilon_m) / [L_f(1/L_{mf} - 1/L_f)] - (\gamma_c + \gamma_b) \dots\dots (14)$$

Eqs. (3) と (5) に Fig. 9 から得た  $k_v$ , Eq. (14) から得られる  $\gamma_e$  およびおのおの実験条件を代入して総括反応速度定数  $(K_r)_b$  を求めた。得られた 2 つの  $(K_r)_b$  の比,  $(K_r)_b$  in Eq. (3) /  $(K_r)_b$  in Eq. (5) の還元率 X による変化を Fig. 10 に示した。L<sub>mf</sub>=132 mm では u<sub>o</sub>/u<sub>mf</sub>=3~12 の範囲で X=0.7 まではその比は 0.9 以

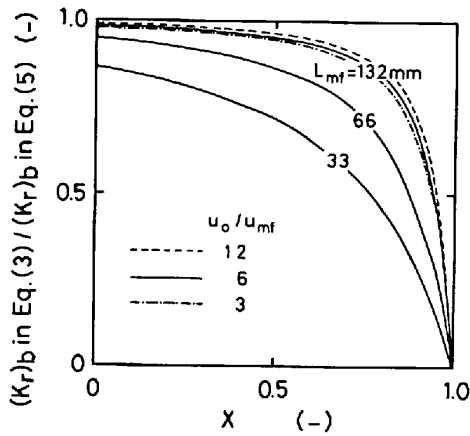


Fig. 10.  $[(K_r)_b \text{ in Eq. (3)} / (K_r)_b \text{ in Eq. (5)}]$ ,  $X$  curves calculated to verify Eq. (5) under several experimental conditions.

上であり、Eq. (5) は大略有効であると言える。しかし、 $X=0.7$  以上になるとその比は急速に小さくなり、Eq. (5) が成立しなくなることを示している。また、 $L_{mf}$  が 66 mm 以下ではより小さい  $X$  の値からその比は小さくなり、還元初期から Eq. (5) の近似が成立しなくなることを示している。

以上の検討結果から、Fig. 9 で  $X=0.7$  以上から実測値が計算値より小さくなるのは、 $1/(K_{be})_b \gg 1/(\gamma_e K_r)$  の仮定が成立しなくなるためであると言える。

Fig. 11 は Fig. 9 から得られた  $k_v$  を使つて 21 kg/cm<sup>2</sup> における流速と試料量を変えた場合の Eq. (11) の妥当性について検討したものである。流速が変化すると  $d_b$  が変化するので、 $B, D$  と  $E$  のいずれも変化するが、Fig. 11 の上側の図は  $X=0.7$  までは計算結果と実測値はよく一致しており、Eq. (11) が有効であることを示している。

試料量を変えても  $B, D$  と  $E$  のいずれも変化する。 $L_{mf}$  が 132 mm まではよい一致を見せているが 66 mm 以下から実測値は計算値より小さくなり、33 mm では全くはずれてしまう。この現象は先に記したように  $1/(K_{be})_b \gg 1/(\gamma_e K_r)$  の近似が成立しなくなることと、さらに層高が数 cm 以下になると気泡が成立しにくくなり、気泡ができることを前提とする Bubbling Bed Model が適用できなくなることを示している。

3.3 還元速度におよぼす圧力と流速の影響

前節で Eq. (11) が  $X \leq 0.7$ ,  $L_{mf} \geq 100$  mm では圧力、流量を変えても実験結果と大略一致することを示した。そこで温度 700°C、試料量 630 g、としてガス流速と圧力を種々変えた場合の還元速度の変化について Eq. (11) を使つて検討してみる。

還元速度の指標の一つとして、還元率 0.5 に到達する

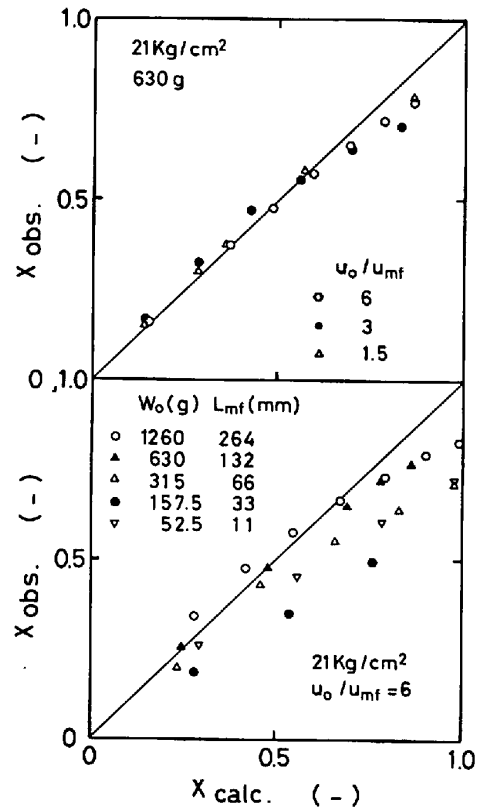


Fig. 11. Comparison of calculated fractional reduction with experimental fractional reduction.

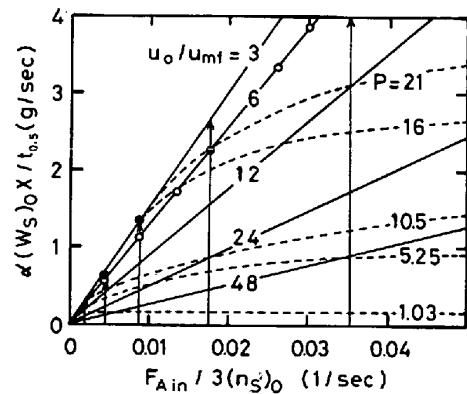


Fig. 12. Effects of pressure and gas velocity on rate of reduction.

のに要する時間  $t$  で鉄鉱石粒子の還元量を割つた値、 $\alpha(W_s)_0 \times t_{0.5}$  を縦軸にとり、横軸に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  | mol 当たりの  $\text{H}_2$  供給 mol 速度 ( $P$  と  $u_0/u_{mf}$  が積の形で含まれる) をとつて計算した。粒子の速度定数は  $k_v = 32\text{s}^{-1}$  として、Fig. 12 にその計算結果を示した。実線は  $u_0/u_{mf}$  を一定にして圧力を増加した場合である。圧力の増加と共に還元速度は直線的に増加し、その勾配は  $u_0/u_{mf}$  が小さい程大きくなる。 $u_0/u_{mf} = 6$  の直線上の白丸印は Fig. 3 に示した実測の曲線の値から得たものである。

この直線的な増加は流動層出口の  $\text{H}_2\text{O}$  濃度が平衡値になる、いわゆるガス供給律速によるものではなく、Eq. (8) の右辺の exponential 項が圧力増加によつて変化しないことによるものである。

点線で示した曲線は圧力一定で流速  $u_0/u_{mf}$  を増加した場合である。21 kg/cm<sup>2</sup> の曲線上の黒丸印は Fig. 6 と 7 に示した実測の曲線の値から得たものである。流速の増加と共に還元速度も増加するが、増加する割合は流速の増加と共に減少する。この曲線になる現象は、流速の増加がガス供給量の増加をもたらす、還元速度の増加につながることは確かであるが、同時に気泡の滞留時間  $L_f/u_b$  の減少を招き、流動層出口の  $\text{H}_2\text{O}$  濃度の低下、すなわちガス利用率の減少をもたらすからである。

流速一定で圧力を増加しても  $L_f/u_b$  は一定で  $B$  と  $D$  は変化しない。従つて Eq. (8) の大括弧内の項は一定で、還元速度は  $E$ 、すなわち圧力に一次に比例する。しかし、圧力一定で流速を増加すると Eq. (8) の  $E$  は増加するが、大かつこの内項は  $L_f/u_b$  が減少するので指数的に減少し、還元速度は直線的に増加しない。従つて、常に流動層出口の  $\text{H}_2\text{O}$  濃度が平衡値になるような十分な層高を有する場合、すなわち Eq. (8) 右辺の exponential 項がゼロに近い場合を除いて、圧力の増加と流速の増加は区別されるべきである。

次に、標準状態の体積速度を一定にして圧力を増加させた場合の還元速度におよぼす圧力効果について検討する。Fig. 12 の縦方向に伸ばした矢印の直線と  $u_0/u_{mf}$  一定で圧力を増加させた直線との交点がこの場合の還元速度に相当する。Fig. 13 におのおの矢印の交点から求めた曲線を示した。  $v=69, 137 \text{ Nl/min}$  の曲線上の丸印は Fig. 6 の実験結果の曲線の値から得たものである。いずれも、圧力の増加と共に還元速度も増加するが、その圧力における流速  $u_0/u_{mf}$  が 3 以下になると著しく小

さくなる。この現象は、圧力を増加しても  $E$  は一定であるので、還元速度の増加は滞留時間  $L_f/u_b$  の増加に依存し、層高にもよるが  $L_f/u_b$  が一定値以上になると流動層出口の  $\text{H}_2\text{O}$  濃度が平衡値に近づき、すなわちガス供給律速の状態になり、もはや還元速度は増加しなくなることを示している。換言すれば、この条件における還元速度の増加は水素利用率の向上を示している。

しかし、Fig. 13 に見るように、この飽和状態になるのにも初めに決める標準状態の流量によつて異なり、 $v=69 \text{ Nl/min}$  では 10 kg/cm<sup>2</sup>、137 Nl/min では 21 kg/cm<sup>2</sup> 程度で圧力効果がなくなり、549 Nl/min とした場合には 40 kg/cm<sup>2</sup> でも圧力効果は存在する。日本鉄鋼協会編の報告書<sup>2)</sup>によれば 5 kg/cm<sup>2</sup> 程度で圧力効果がなくなるとしているのは、初めの設定流量が圧力増加によつて 5 kg/cm<sup>2</sup> 程度で流動層出口  $\text{H}_2\text{O}$  濃度が平衡値に近づいたものと推定される。

Fig. 6 で 69 Nl/min の流量の実験で圧力が 4 倍になつていながらもかわらず、137 Nl/min の流量の実験で圧力を 2 倍にした場合の還元速度の増加割合と同程度であつたのも、Fig. 13 の丸印で示したように、標準状態の流量が小さい程、飽和状態になる圧力が小さくなるからである。

本実験では  $u_0/u_{mf} \approx 3$  になるときの圧力がこの飽和状態に近い圧力と言える。

### 3.4 還元率 70% 以上を含む解析のために

本報告で用いた解析は、その目的を還元速度におよぼす圧力と流速の影響についての定性的な把握においた。したがつて、Eq. (11) のような簡単な解析解を得るために幾つかの仮定を設けた。還元率 0~100% の実験結果を矛盾なく説明するためにはこれらの仮定を実際の現象に近づけ、以下のような補正をする必要がある。

(1) 単一粒子の反応速度式に気体境膜抵抗と固体内拡散を考慮した  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  の多段反応速度式を用いる。

(2) Eq. (3) のような形で濃度相内の反応速度項を考慮する。

(3) 流動層の高さ方向による気泡径と気体濃度の変化を考慮する。そのためには Katō ら<sup>7)</sup> の Bubble Assemblage Model が適している。

以上の考えを導入して得られる式は多くのパラメータを含む連立微分方程式になり、電子計算機による数値解が必要になる。そして、その解析法の妥当性を検証するためには還元率曲線のほかに、流動層出口の水蒸気濃度の変化を詳細に測定する必要がある。

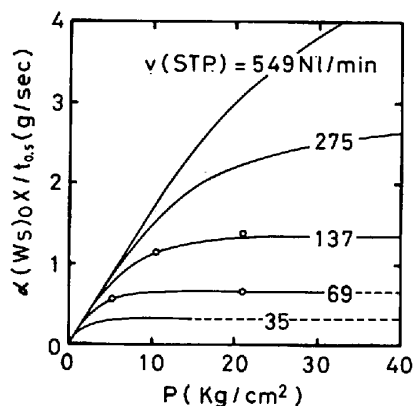


Fig. 13. Effect of pressure on rate of reduction at the constant gas flow rate (STP).

4. 結 言

内径 60 mm の回分式流動層により, H<sub>2</sub> 36 kg/cm<sup>2</sup> までの鉄鉱石の還元実験を行つた. Bubbling Bed Model に基づく解析を行い, 還元率 75% までの範囲で以下のような結論を得た.

(1) 流速一定で圧力を増加させた場合, ガス供給律速状態でなくても還元速度は圧力の増加と共に直線的に増加する.

(2) 圧力一定で流速を増加させた場合, 気泡の滞留時間が短くなるので, 還元速度の増加する割合は流速の増加と共に減少する.

(3) 標準状態の流量一定で圧力を増加させた場合, 還元速度は増加するが, 最初に設定した標準状態の流量によつて律せられる圧力以上になると増加は止まる.

Appendix 1

有効気泡径  $d_b$  は KATŌ ら<sup>7)</sup>によつて次式で示される.

$$d_b = 1.4 \rho_p d_p (u_o / u_{mf}) (L_{mf} / 2 + d_o) \dots\dots (A \cdot 1 \cdot 1)$$

$d_o$ ,  $u_b$  と  $L_f$  は DAVIDSON and HARISON<sup>7)</sup> により

$$d_o = [6(u_o - u_{mf}) / \pi N]^{0.4} / g^{0.2} \dots\dots (A \cdot 1 \cdot 2)$$

$$u_b = u_o - u_{mf} + 0.711 (g d_b)^{1/2} \dots\dots (A \cdot 1 \cdot 3)$$

$$L_f = L_{mf} [1 + (u_o - u_{mf}) / 0.711 (g d_b)^{1/2}] \dots\dots (A \cdot 1 \cdot 4)$$

$\gamma_c$  は KUNII and LEVENSPIEL<sup>5)</sup> から

$$\gamma_c = (1 - \epsilon_{mf}) \left[ \frac{3u_{mf} / \epsilon_{mf}}{0.711 (g d_b)^{1/2} - u_{mf} / \epsilon_{mf}} + \frac{V_w}{V_b} \right] \dots\dots (A \cdot 1 \cdot 5)$$

ここで気泡中の粒子含有率  $\gamma_b$  は小さいので無視した.

Appendix 2

井上ら<sup>8)</sup>によれば気体も粒子も完全混合で反応が進む場合,  $X=0 \sim 0.11$  の範囲では  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ,  $X=0.11 \sim 0.25$  では  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ ,  $X=0.3 \sim 1.0$  では  $FeO \rightarrow Fe$  の反応が生じているとしており, 各反応の H<sub>2</sub>O の平衡モル分率を最大の水素利用率として表している. そこで, Eq.(10) の  $x_1^*$  を  $X=0.1$  までは  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ,  $X=0.1 \sim 0.25$  までは  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ ,  $X=0.25$  以上では  $FeO \rightarrow Fe$  の各反応の平衡モル分率として用いる. このように平衡モル分率が変化する場合には Eq.(8) の積分形は複雑になり, 以下のような式が得られる.

$$Bt = \left[ \frac{1}{E_1} \ln \frac{e^{B+D} - 1}{e^{B(1-X)+D} - 1} \right]_{0 < X \leq 0.1} + \left[ \frac{1}{E_2} \ln \frac{e^{0.9B+D} - 1}{e^{B(1-X)+D} - 1} \right]_{0.1 < X \leq 0.25} + \left[ \frac{1}{E_3} \ln \frac{e^{0.75B+D} - 1}{e^{B(1-X)+D} - 1} \right]_{0.25 < X \leq 1.0} \dots\dots (A \cdot 2 \cdot 1)$$

ここで  $E_1$  は  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ,  $E_2$  は  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ ,  $E_3$  は  $FeO \rightarrow Fe$  の各反応における平衡モル分率を用いた時の値である.

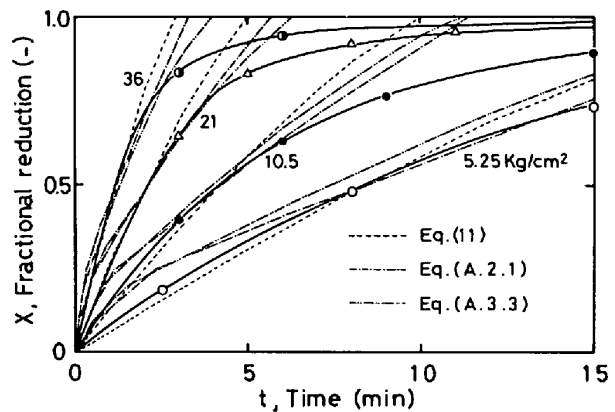


Fig. A.2. Comparison of reduction curves calculated using three different equations with experimental reduction curve.

Eq.(A.2.1) を使つて Fig. 3 の圧力を変えた場合の実験結果に適用し, 本文に記した方法により  $B$  を求め, 還元率曲線を描くと Fig. A.2 の 1 点鎖線で示した曲線が得られた. 点線は Eq.(11) による計算結果である. 実験結果の測定点が少なく, 特に反応初期の測定点がないので Eqs.(11) と (A.2.1) の妥当性の比較はできないが, 尾澤<sup>4)</sup>と井上ら<sup>8)</sup>のデータから推定すると Eq.(A.2.1) の方が正しいと言える. しかし, 本文の目的とする還元速度におよぼす圧力と流速の影響についての定性的な把握のためにはいずれも同様な結果をもたらした. 日本鉄鋼協会編の報告書<sup>2)</sup>によれば 3 価の鉄  $Fe^{+++}$  は連続的に減少しており, 厳密には平衡モル分率を還元率で区切ること自体正しくないとも言える.

Appendix 3

KUNII and LEVENSPIEL<sup>5)</sup>によれば気泡相からウェイクも含めたクラウド相への交換係数  $(K_{bc})_b$  は次式によつて表される.

$$(K_{bc})_b = 4.5 (u_{mf} / d_b) + 5.85 (D^{1/2} g^{1/4} / d_b^{5/4}) \dots\dots (A \cdot 3 \cdot 1)$$

クラウド相から濃度相への交換係数  $(K_{ce})_b$  は

$$(K_{ce})_b = 6.78 (\epsilon_{mf}^2 D u_b / d_b^3)^{1/2} \dots\dots (A \cdot 3 \cdot 2)$$

気泡相から濃厚相への交換係数  $(K_{be})_b$  は近似的に  $1 / (K_{be})_b \approx 1 / (K_{bc})_b + 1 / (K_{ce})_b \dots\dots (A \cdot 3 \cdot 3)$

H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の分子拡散係数  $D$  は次式<sup>9)</sup> から得られる.

$$D = 4.24 \times 10^{-5} T^{1.75} / P \dots\dots (A \cdot 3 \cdot 4)$$

$D$  が入ることにより, Eq.(9) の  $D$  が圧力により変化する. Fig. 3 の実験結果に適用すると Fig. A.2 の 2 点鎖線の曲線が得られた. この計算では  $P=5.25 \sim 36$  kg/cm<sup>2</sup> で  $D=0.6 \sim 0.26$  と変化し,  $B=1.0$  を選んだ. そして A.2.1 式を用い,  $X=1.0 \sim 2.0$  の範囲で  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ ,  $X=2.0$  以上で  $FeO \rightarrow Fe$  の平衡値を用いた. 実測の曲線と計算結果との一致は  $(K_{be})_b = 11 / d_b$  とした他の 2 つの曲線より悪かつた. 他の 2 つの曲線の場合にはどれか一つの実測の曲線に合うように  $B$  を選ぶことにより, 他の圧力における実測の曲線とよく一致したが, Eq.(A.3.3) ではすべての圧力に適應する  $B$  は得られなかつた.

本研究を遂行するに当たり, 東工大 白井隆名誉教



授, 東工大資源化学研究所 石田愈助教授, 東大生産技術研究所 大蔵明光助教授, ならびに当所の平間利昌主任研究官に種々助言をいただきました。記して感謝致します。

記 号

$a$  : 化学量論係数  
 $C_A, C_A^*$  :  $H_2$  のモル濃度, 平衡モル濃度 [mol/bm<sup>3</sup>]  
 $C_S, C_{S_0}$  :  $Fe_2O_3$  のモル濃度, 初期モル濃度 [mol/cm<sup>3</sup>]  
 $d_b, d_0$  : 有効気泡径, 分散板直上部の気泡径 [cm]  
 $F_A, F_T$  :  $H_2$  のモル流速, 気体の全モル流速 [mol/s]  
 $g$  : 980 cm/s<sup>2</sup>, 重力加速度  
 $K_r$  : 粒子体積基準の 1 次反応速度定数 [s<sup>-1</sup>]  
 $(K_r)_b$  : 総括反応速度定数 [s<sup>-1</sup>]  
 $(K_{be})_b$  : 気泡相と濃厚相間の気体の交換係数 [s<sup>-1</sup>]  
 $k_v$  : Eq. (3) で定義した速度定数 [s<sup>-1</sup>]  
 $l$  : 分散板からの高さ [cm]  
 $L$  : 流動層の高さ [cm]  
 $M_S$  :  $Fe_2O_3$  の分子量 [g/mol]  
 $n_A$  :  $H_2$  のモル数 [mol]  
 $n_{S_0}$  :  $Fe_2O_3$  の初期モル数 [mol]  
 $N$  : 分散板の単位面積当たりの穴の数 [cm<sup>-2</sup>]  
 $P$  : 圧力 [kg/cm<sup>2</sup>, g/cm<sup>2</sup>·s<sup>2</sup>]  
 $R_g$  :  $8.314 \times 10^7$  g·cm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>·mol·°K, 気体定数  
 $S_T$  : 流動層の断面積 [cm<sup>2</sup>]  
 $T$  : 温度 [°K]  
 $t$  : 時間 [s]  
 $u_0$  : 気体の空塔速度 [cm/s]  
 $u_t$  : 気泡の上昇速度 [cm/s]  
 $(W_S)_0$  : 鉄鉱石の初期重量 [g]  
 $V_w/V_b$  : ウェイクと気泡の体積比 [-]  
 $X$  : 還元率 [-]

$x_A, x_A^*$  :  $H_2$  のモル分率, 平衡モル分率 [-]  
 $\alpha$  : 鉄鉱石中における  $Fe_2O_3$  の重量分率 [-]  
 $\gamma$  : 各相における単位気泡体積当たりの粒子体積割合 [-]  
 $\epsilon_{mf}$  : 固定層の空隙率 [-]  
 $\rho_p$  : 粒子の見掛け密度 [g/cm<sup>3</sup>]  
 <添字>  
 $A, S$  : 気体成分 :  $H_2$ , 固体成分 :  $Fe_2O_3$   
 $b, c, e$  : 気泡相, クラウド相, 濃度相における  
 $f$  : 空塔速度  $u_0$  における  
 $in$  : 入口の  
 $mf$  : 流動化開始速度における  
 $out$  : 出口の

文 献

- 1) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), P. 387
- 2) 日本鉄鋼協会編: 流動層法による直接製鉄技術の現状および将来性に関する調査報告書 (1974), p. 114, 122
- 3) 近藤真一: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1542
- 4) 尾澤正也: 博士論文, 東京大学 (1979), p. 57
- 5) D. KUNII and O. LEVENSPIEL: Fluidization Engineering: (1972), P. 73, 154, 202, 181 [John Wiley and Sons]
- 6) 中野義夫, 石田 愈, 白井 隆: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 20
- 7) K. KATO and C. Y. WEN: Chem. Engng. Sci., 24(1969), P. 1351
- 8) 井上紀夫, 中野義夫, 石田 愈, 白井 隆: 化学工学論文集, 4 (1978), p. 135
- 9) 化学工学協会編: 物性定数, 8
- 10) 小林晴夫, 荒井 深, 砂川隆久: 化学工学, 31 (1967), p. 239