

論文

高压流動層による鉄鉱石の水素還元解析

佐藤 享司*・西川 泰則*・植田 芳信*

Kinetic Analysis for Hydrogen Reduction of Iron Ore by High Pressure Fluidized Bed

Kyōji SATŌ, Yasunori NISHIKAWA and Yoshinobu UEDA

Synopsis:

An analytical procedure was developed for reduction in fluidized beds with batch-wise iron ore feed based on the bubble assemblage model and the three-interface reaction model with solid-state diffusion. The experimental results of hydrogen reduction in the high pressure fluidized bed were analyzed according to the proposed procedure. The simulated results were able to describe the experimental data up to the final stage in which the reduction-rate became extremely low.

Effects of pressure, temperature, gas velocity, bed height, and fractional reduction on the reduction-rate and the utilization factor for hydrogen were elucidated quantitatively by the proposed analytical procedure.

1. 緒 言

これまでの鉄鉱石の還元および流動層に関する研究で、流動層反応装置を用いた鉄鉱石還元のための合理的な解析法は確立していない。特に $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-y}O \rightarrow Fe$ と多段で進行する還元過程を考慮した解析法は見当たらない。

先に著者らは Bubbling bed model に基づく簡単な解析法を導き、還元速度におよぼす圧力と流速の影響について報告した。しかし、この解析法ではその有効範囲は還元率 0.7 までであり、還元初期の多段で進行する還元過程を表すことができなかった。

本研究は回分式高压流動層による実験結果を還元率 1.0 まで矛盾なく説明できる解析法を確立し、流動層による鉄鉱石の還元速度におよぼす圧力、温度、層高等の影響を定量的に明らかにすることを目的として行われた。

2. 式の導入とその計算法

2.1 式の導入

Fig. 1 に KATO ら²⁾の流動層に関する Bubble assemblage model の概要を示した。Fig. 1 (a) は YOSHIDA ら³⁾の図を引用したもので、流動層が高さ方向に成長する気泡径 Δh_j で区切られることを示す。層内の粒子濃度は最少流動化流速 u_{mf} における層高 L_{mf} までは

一定で、 L_{mf} から $h = L_{mf} + 2(L_f - L_{mf})$ にかけて直線的に減少する。

Fig. 1 (b) は j 番目区画がさらに Bubble 相, Wake も含めた Cloud 相, Emulsion 相に分けられることを示す。粒子は Cloud 相と Emulsion 相に同一濃度で存在するが、Bubble 相には存在しない。Bubble 相の反応気体 A は Cloud 相に入ると Cloud 相の粒子と反応する。残りの反応気体はさらに Emulsion 相に入り、Emulsion 相の粒子と反応する。Cloud 相と Emulsion 相の間には移動抵抗はあるが、Bubble 相と Cloud 相の間には抵抗は無く、Bubble 相と Cloud 相の気体濃度は等しいものと仮定されている。

j 番目区画気体 A の物質収支は下記のように表される。(j 番目区画を意味する添字 j を省略)

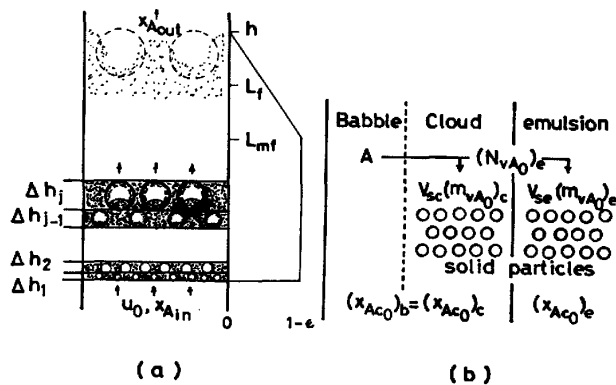


Fig. 1. Bubble assemblage model.

昭和 58 年 7 月 22 日受付 (Received July 22, 1983)

* 北海道工業開発試験所 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 17-2-1 2-jo Tsukisamuhigashi Toyohira-ku Sapporo 061-01)

Bubble 相または Cloud 相では

$$S_T u_0 C [(x_{Ac_0, j-1})_c - (x_{Ac_0})_c] \\ = V_{sc} (m_{vA_0})_c + (N_{vA_0})_e \dots \dots \dots (1)$$

Emulsion 相では

$$(N_{vA_0})_e = V_b C K_{be} [(x_{Ac_0})_c - (x_{Ac_0})_e] \\ = V_{se} (m_{vA_0})_e \dots \dots \dots (2)$$

ここで、空塔速度 u_0 と u_{mf} との比が $u_0/u_{mf} = 3 \sim 6$ であれば Emulsion 相における気体の流速は零とみなされる。 $(N_{vA_0})_e$ は Cloud 相から Emulsion 相への気体の移動量である。 V_{sc} , V_{se} は Cloud 相, Emulsion 相の各相に占める粒子全体積でその計算法については Appendix 1 に記述した。 K_{be} は Bubble 相と Emulsion 相間の気体の交換係数で、 $K_{be} = 11/\Delta h_j$ で表される⁴⁾。添字 b, c, e はそれぞれ, Bubble 相, Cloud 相, Emulsion 相を意味する。 $(x_{Ac_0})_c$ は Bubble 相または Cloud 相における流体本体流れのモル分率, $(x_{Ac_0})_e$ は Emulsion 相における流体本体流れのモル分率である。

このモデルは触媒反応のために作られており、粒子の単位体積当たりの反応速度 m_{vA_0} は時間に対して一定とされている。鉄鉱石の還元に応用するためには m_{vA_0} の速度式を別に定義しなければならない。

直径数 mm 以上のペレットの還元速度に関する研究は多いが、流動層に用いられるような 1 mm 以下の小粒子を対象とした研究は少ない。小粒子の還元反応における反応様式[†]は多様で、明確な反応界面をもって反応が進行する場合^{5)~7)}もあれば、複雑な形状で進行する場合⁸⁾⁹⁾もあり、現在でも、その反応様式は解明されていない。一方、その反応形態については、赤鉄鉱の流動還元で $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-y}O \rightarrow Fe$ と多段逐次反応で進行することが井上ら¹⁰⁾、他¹¹⁾¹²⁾によつて明らかにされている。

そこで、本報告では多段で進行する反応形態を表すことができ、しかも計算が比較的容易な Fig. 2 に示す、酸素の固相状態での拡散を含む 3 界面未反応核モデルを用いることにした。

Fig. 2 には反応気体 A の流れ、記号および添字番号 0~4 の位置付けを示した。Cloud 相または Emulsion 相の反応気体は気体境界膜を通り、Fe 層内に入る。Fe 層内では反応気体の 1 部はグレイン (1 粒の粒子を構成する多数の微小粒子) の緻密な鉄殻に囲まれた $Fe_{1-y}O$ の酸素と反応する。この場合、 $Fe_{1-y}O$ の酸素は固溶状態で鉄殻内を拡散し、グレイン外の水素と反応する¹³⁾¹⁴⁾。

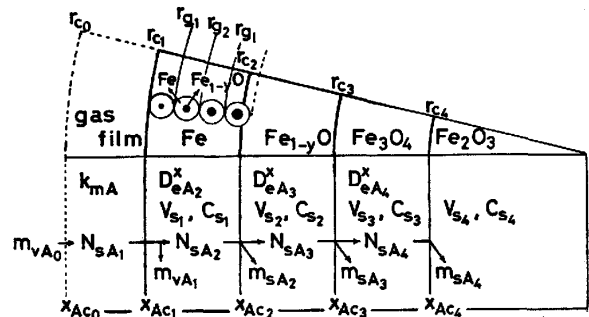


Fig. 2. Three interface reaction model with solid-state diffusion in Fe layer.

さらに、中心に向かって拡散する反応気体は各反応界面 r_{ci} でそれぞれの酸化鉄層と反応する。Fig. 2 のモデルから m_{vA_0} は下記のように表される¹⁵⁾。

$$(m_{vA_0})_e = (3/r_{c1}) C (k_{mA})_e [(x_{Ac_0})_e - (x_{Ac_1})_e] \\ \dots \dots \dots (3)$$

$$= m_{vA_1} + 3(r_{c2}^2/r_{c1}^3) (N_{sA_2})_e \dots \dots \dots (4)$$

$$r_{c2}^2 (N_{sA_2})_e = r_{c2}^2 (m_{sA_2})_e + r_{c3}^2 (N_{sA_3})_e \dots \dots \dots (5)$$

$$r_{c3}^2 (N_{sA_3})_e = r_{c3}^2 (m_{sA_3})_e + r_{c4}^2 (N_{sA_4})_e \dots \dots \dots (6)$$

$$r_{c4}^2 (N_{sA_4})_e = r_{c4}^2 (m_{sA_4})_e \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 m_{sA_i} は各反応界面における単位面積当たりの反応速度、 N_{sA_i} は各生成物層内を通る気体の拡散速度で次式のように表される。

$$(m_{sA_i})_e = a_i C_{s_i} (-dr_{ci}/dt) \\ = a_i C k_{s_i} C_{s_i} [(x_{Ac_i})_e - x_{Ac_i}] \dots \dots \dots (8)$$

$$(N_{sA_i})_e = \frac{C (D_{eA_i}^x)_e [(x_{Ac_{i-1}})_e - (x_{Ac_i})_e]}{r_{ci}^2 (1/r_{ci} - 1/r_{ci-1})} \dots \dots (9)$$

x_{Ac_i} は各反応界面におけるモル分率、 x_{Ac_i} は平衡モル分率、 a_i は化学量論係数、 C_{s_i} は粒子内各層の酸素濃度、 k_{mA} は物質移動係数、 C は全気体濃度、 $D_{eA_i}^x$ はモル分率基準のダイナミックな有効拡散係数で、その内訳は前報¹⁵⁾¹⁶⁾に記述した。 k_{s_i} は化学反応速度定数で、 $k_{s_i} = k_{s_0i} \exp(-E_i/RgT)$ の温度依存性を仮定する。(4)式の m_{vA_1} は Fe 層内で消費される反応気体の反応速度であるが、気体の移動速度に比べて極めて小さいので反応気体濃度に依存しないと仮定されている¹³⁾¹⁴⁾。その内訳は Appendix 2 に記述した。

(3)~(9)式は Emulsion 相における粒子の速度式であるが、Cloud 相における $(m_{vA_0})_c$ についても (3)~(9)式の添字 e を c に変えた同じ形の式が得られる。

2.2 j 番目区画気体濃度の計算方法

3 界面未反応核モデルに基づく式、(3)~(9)式と Cloud 相における同様な式、および KATO ら²⁾の流動層に関する (1), (2) 式を連立し、各反応界面におけるモル分率を消去すると下記の式が導かれる。

† 本報告では逐次反応、並列反応といった化学的構造変化に基づく言葉として「反応形態」を用い、界面反応、均一反応といった反応の様式に基づく言葉として「反応様式」を用いる。

$$(x_{Ac_0})_c = \frac{S_{T0} u_0 (x_{Ac_{0,j-1}})_c + F_{T0}}{S_{T0} u_0 + K_{T0}} \dots\dots\dots (10)$$

$$K_{T0} = \frac{V_{sc} D_{c1} K_{Tc1}}{D_{c1} + K_{Tc1}} + \frac{V_{se} D_{e0} K_{Te0}}{D_{e0} + K_{Te0}} \dots\dots\dots (11)$$

$$F_{T0} = \frac{V_{sc} D_{c1} F_{xc1}}{D_{c1} + K_{Tc1}} + \frac{V_{se} D_{e0} F_{xe0}}{D_{e0} + K_{Te0}} \dots\dots\dots (12)$$

$$K_{Te0} = \frac{D_{e1} K_{Te1}}{D_{e1} + K_{Te1}}, \quad F_{Xe0} = \frac{D_{e1} F_{Xe1}}{D_{e1} + K_{Te1}} \dots\dots\dots (13)$$

$$K_{Te1} = \frac{D_{e2} K_{Te2}}{D_{e2} + K_{Te2}}, \quad F_{Xe1} = \frac{D_{e2} F_{Xe2}}{D_{e2} + K_{Te2}} - \frac{m_v A_1}{C} \dots\dots\dots (14)$$

$$K_{Tei} = K_{ci} + \frac{D_{ei+1} K_{Tei+1}}{D_{ei+1} + K_{Tei+1}},$$

$$F_{Xe i} = K_{ci} x_{Ac i} + \frac{D_{ei+1} F_{Xe i+1}}{D_{ei+1} + K_{Te i+1}} \dots\dots\dots (15)$$

$$D_{ei} = \frac{3(D_{e_i}^* A_i)_e / r_{ci}^3}{1/r_{ci} - 1/r_{ci-1}} \dots\dots\dots (16)$$

$$K_{ci} = a_i (3r_{ci}^2 / r_{ci}^3) K_{si} C_{si} \dots\dots\dots (17)$$

ただし、 $i=2\sim 4$ で $K_i=0, F_{Xe5}=0, D_{e5}=D_{e4}$,

$$D_{e1} = (3/r_{c1})(k_{mA})_e, \quad D_{e0} = (V_b/V_{se}) K_{be}$$

初めに(16), (17)式から D_{ei}, K_{ci} を計算する. 次に $K_{Tc5}=0, D_{e5}=D_{e4}$ の初期条件を(15)式に入れて K_{Te5}, F_{Xe5} を $i=4\sim 2$ まで順に計算し, (13), (14)式から K_{Te0}, F_{Xe0} を得る. Cloud 相に関する定数 K_{Tc1}, F_{xc1} は(14)~(16)式の添字 e を c に変えた同形の式から求めることができる. $K_{Te0}, F_{Xe0}, K_{Tc1}, F_{xc1}$ が決まると(10)~(12)式より $(x_{Ac_{0,j-1}})_c$ から $(x_{Ac_0})_c$ が得られる. 粒子内各層のモル分率 $(x_{Ac_i})_c, (x_{Ac_i})_e$ は下記の式よりすべて得られる.

$$(x_{Ac_0})_e = [D_{e0} (x_{Ac_0})_c + F_{Xe0}] / (D_{e0} + K_{Te0}) \dots\dots (18)$$

$$(x_{Ac_i})_c = [D_{ci} (x_{Ac_{i-1}})_c + F_{xc i}] / (D_{ci} + K_{Tci}) \dots\dots (19)$$

$$(x_{Ac_i})_e = [D_{ei} (x_{Ac_{i-1}})_e + F_{Xe i}] / (D_{ei} + K_{Te i}) \dots\dots (20)$$

(15)~(20)式の演算で $r_{ci} \leq 0$ になる場合には $K_{ci} = 0.0, D_{ci} = D_{c_{i-1}}, D_{ei} = D_{e_{i-1}}$ とおくことによつて計算途中の発散を防ぐことができる.

2.3 粒子内反応界面半径 r_{ci} と還元率 X の計算

反応界面移動速度 $F(r_{ci})$ は(8)式より次式で表される.

$$F(r_{ci,j}) = dr_{ci} / dt = -C k_{s_i} (x_{Ac_{i,j}} - x_{Ac i}) \dots\dots\dots (21)$$

Cloud 相と Emulsion 相の気体のモル分率は異なるために $F(r_{ci})$ も異なる値になる. さらに, n 個に区切られた各区画の $F(r_{ci,j})$ も異なる値になる. ここで, 簡略化のために流動層内の粒子は完全混合にあると仮定し, $F(r_{ci,j})$ の平均値として次式を用いることにする.

$$\bar{F}(r_{ci}) = \frac{\sum_{j=1}^n [V_{scj} F(r_{ci,j})_c + V_{sej} F(r_{ci,j})_e]}{\sum_{j=1}^n (V_{scj} + V_{sej})} \dots\dots (22)$$

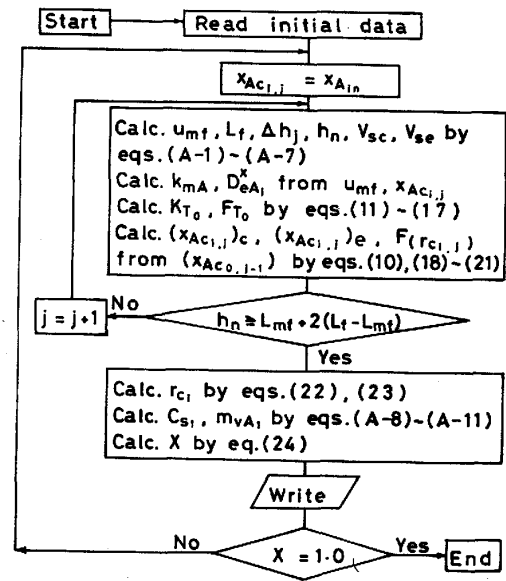


Fig. 3. Flow diagram for computer simulation.

時間 t における r_{ci} は次式¹²から得られる.

$$r_{ci} = r_{ci} + \int_{t=0}^t F(r_{ci}) dt \dots\dots\dots (23)$$

そして, 還元率 X は

$$X = 1 - (\sum_{i=1}^4 V_{s_i} C_{s_i}) / (V_p C_{s_4}) \dots\dots\dots (24)$$

ここで, $V_p = (4\pi/3)r_{c5}^3, V_{s_i} = (4\pi/3)(r_{c_i}^3 - r_{c_{i+1}}^3), r_{c5} = 0$

Fig. 3 に(10)~(24)式, (A-1)~(A-11)式を用いて還元率を求めるための Flow diagram を示した.

3. 実験結果への適用

先に, 著者ら¹⁾¹⁷⁾ は塔径 60 mm の高圧流動層による鉄鉱石の回分式還元実験を行い, 一連の実験結果を報告した. 本報告では第 2 章で導いた計算方法をこれらの実験結果に適用し, 解析する.

3.1 物性値と速度パラメータ

D_{eA}^* を決定するのに必要な構造係数を求めるために粉碎前の鉄鉱石を 973K, 1 h 還元した Fe 層を試料片とした. H_2 と N_2 による等圧拡散と透過率の測定¹⁵⁾から次の値が得られた.

$$c_{02} = 0.11, \quad c_1 \bar{r}_{p2} = 1.2 \times 10^{-7} m,$$

$$c_2 \bar{r}_{p2}^2 = 1.9 \times 10^{-14} m^2$$

$Fe_{1-y}O$ 層と Fe_3O_4 層は還元時にひび割れが発生し, 測定可能な試料片は得られなかつた. 酸化鉄単一球の還元の場合¹⁵⁾の Sample A では $Fe_{1-y}O$ 層と Fe_3O_4

¹² $x_{Ac_{i,j}}$ の平均値を(22)式と同様にして求め, 添字 e を除いた(5)~(9)式を連立して Runge-Kutta-Gill 法により r_{ci} を求めた結果と一致することを確認した.

層の値は Fe 層の値の 60~80% であった。本計算では両者の層の値として Fe 層の値の 70% を用いた。

k_{mA} は RANZ and MARSHALL¹⁸⁾ の式に従うものとした。この場合の気体流速として u_{mf} が使われる¹⁹⁾。 u_{mf} は流動化開始速度で前報¹⁷⁾の測定結果から、 $x_A=1.0$, $P=0.1$ MPa, $T=973$ K, $d_p=0.2$ mm, $\rho_{pl}=3.9$ Mg·m⁻³, $\epsilon_{mf}=0.554$ の条件における値として 0.0425 m·s⁻¹ を用いた。

活性化エネルギー E_1 は黒豆ら²⁰⁾の得た次の値を用いた。

$$E_2=97.1, E_3=71.2, E_4=68.2 \quad \text{単位 (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

頻度因子 k_{so_2} , 酸素の固相内拡散に関する係数 $D_0 \Delta C_0^*/r_0^2$, Fe_{1-y}O 基準の初期還元率 f_0 は次節で示す Fig. 4, 5 の 973 K における圧力を変えた実験結果とのパラメータフィッティングにより以下の値が得られた。

$$k_{so_2}=1.6, k_{so_3}=0.13, k_{so_4}=0.10 \quad \text{単位 (10}^{-3}\text{·m}^4\text{·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}\text{)}$$

$$f_0=0.75, D_0 \Delta C_0^*/r_0^2=0.12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.2 計算結果

Fig. 4~8 に実測値と計算結果との比較を示した。Fig. 4 は $T=973$ K で圧力を変えた場合の還元率曲線である。実測値と計算結果はよく一致している。Fig. 5

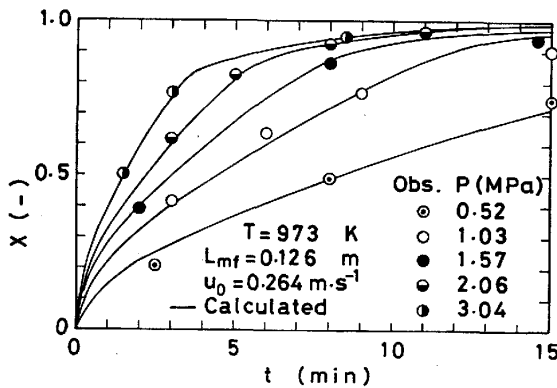


Fig. 4. Comparison between the measured and calculated reduction-curves under the various pressures.

は Fig. 4 と同一条件で還元した場合の流動層出口水蒸気モル分率 x_{H_2O} の変化曲線である。ただし, Fig. 5 の中段の図は 1.03 MPa ではなく 1.08 MPa の結果である。実測値はガスクロマトグラフィーによる N₂ と H₂ の分析値の合計量から算出した。還元開始時に装置入口で、N₂ を H₂ に切り換えてから 12 s で H₂ が現れ、N₂ は 30 s で消失した。計算では流動層入口の N₂ は 12 s までは $x_{N_2}=1.0$, 以後は $x_{N_2}=\exp[-0.326(t-12)]$ の式により減少するものとした。なお, この x_{H_2O} は入口水素が 100% では水素利用率 U_{H_2} と同一の値になる。従つて, Fig. 5 の 0.5 min 以降の曲線は水素利用率の変化曲線でもある。Fig. 5 の実測値と計算結果はいずれもよい一致を示している。

Fig. 6 に静置層高 L_{mf} (試料量 W_p) を変えた場合の還元率曲線を示した。 L_{mf} が 0.25 m から 0.063 m までは, 計算結果は実測値と大略一致しているが, 0.03 m 以下では一致しない。0.03 m 以下の薄い流動層ではジェット流²¹⁾の考慮が必要であることを示している。

Fig. 7, 8 は 1173 K, 1073 K の温度で圧力を変えた場合の還元率曲線である。実線は $D_0 \Delta C_0^*/r_0^2=0.12$ kg·m⁻³·s⁻¹ 一定とした場合の計算結果である。点線は近江

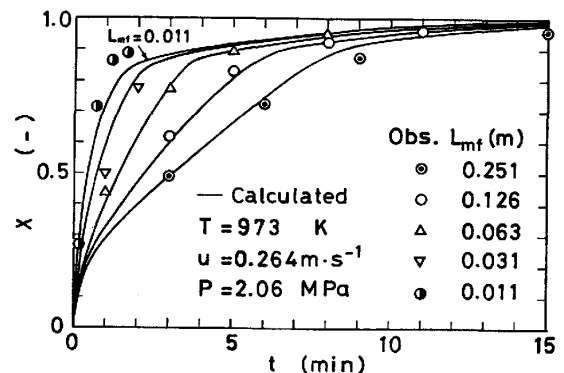


Fig. 6. Comparison between the observed and calculated reduction-curves with the various bed heights.

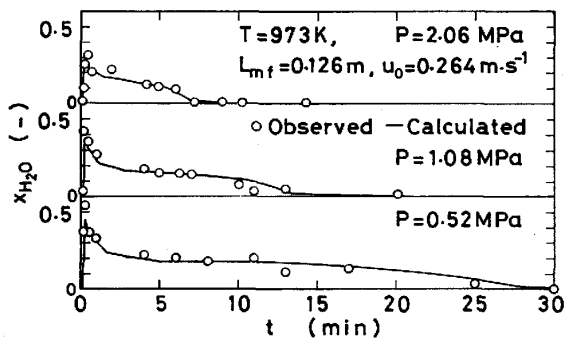


Fig. 5. Variations of mole fraction of water vapor at the outlet of fluidized bed and their simulated computations with time.

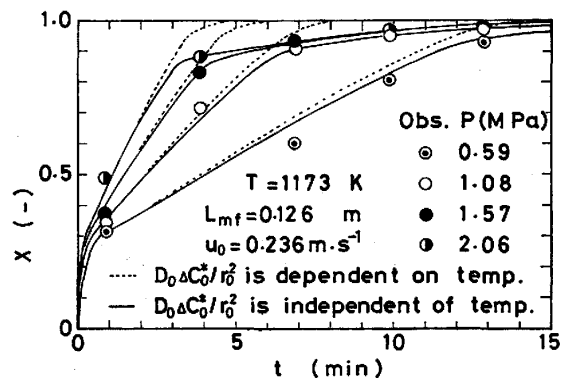


Fig. 7. Comparison between the observed and the calculated reduction-curves.

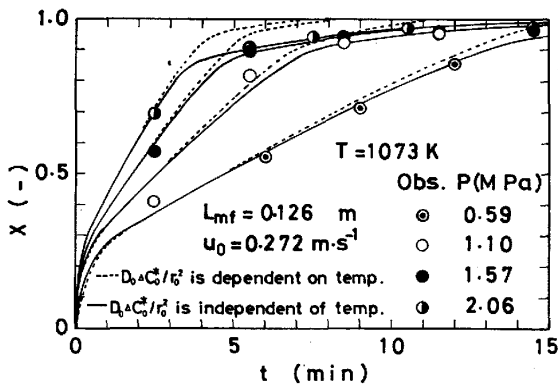


Fig. 8. Comparison between the observed and the calculated reduction-curves.

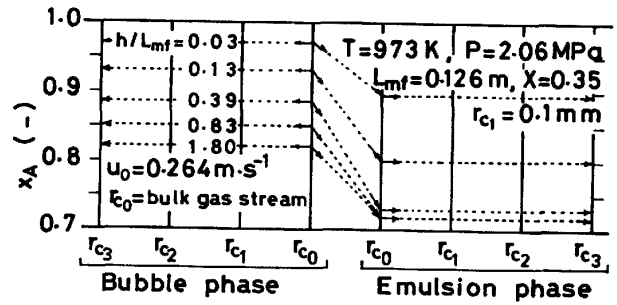


Fig. 10. Mole fraction profile of hydrogen within the compartment.

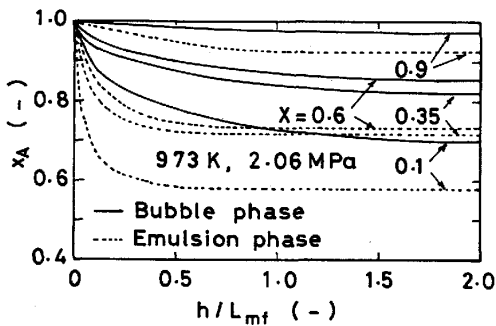


Fig. 9. Relation between the mole fraction profile of hydrogen and bed height.

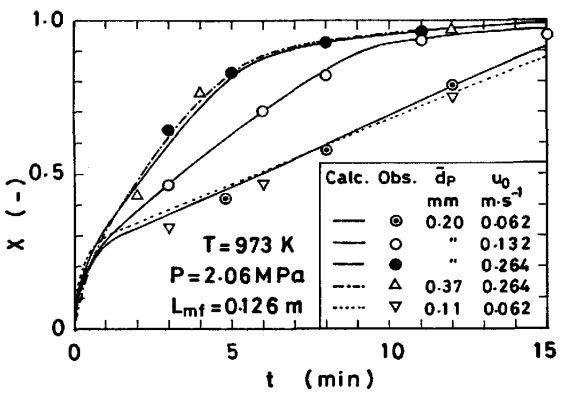


Fig. 11. Variations of reduction-curve with particle diameter and velocity.

ら¹³⁾¹⁴⁾の固相酸素の透過率 $D_0 \Delta C^*$ と緻密な鉄殻のグリーン半径 r_0 の温度依存性を考慮した次式を用いた場合の計算結果である。

$D_0 \Delta C^* / r_0^2 = 10^8 \exp[2.46 - 11350/T]$ (25)

実線は Fig. 7, 8 のいずれにおいても実測値とよく一致しているが、点線は X=0.8 以上で実測値からはずれる。本報告の試料粒子では近江ら¹³⁾¹⁴⁾のペレットの場合と異なり、 r_0^2 の温度依存性が大きく、 $D_0 \Delta C^*$ の温度依存性と同程度になるためではないかと考えられる。次章の考察では実験結果をよく記述することができるという観点から、 $D_0 \Delta C^* / r_0^2$ は温度に無関係として解析を進める。

4. 考 察

Fig. 9 は Fig. 4, P=2.06 MPa の場合における流動層内高さ方向の水素のモル分率 x_A の計算結果である。還元初期 X=0.1 では Emulsion 相の x_A は高さ方向に急速に減少する。還元と共に関其の減少割合は小さくなる。X=0.9 では計算上 Fe-Fe_{1-y}O 界面も消失し、Fe 層に残存する F_{1-y}O のみで還元が進行している。Fig. 10 は Fig. 9 と同一条件で還元した場合の X=0.35 における各相と粒子内各反応界面の x_A

の計算結果である。Bubble 相と Emulsion 相とは x_A に差があるが、粒子内各反応界面と周囲とはほとんど差がない。しかし、Emulsion 相の x_A は Fe₃O₄-Fe_{1-y}O の平衡モル分率までは減少していない。

この粒子内と周囲との x_A が等しい状態は X=0~1.0 まで変わらず、T=1173K, P=2.06 MPa の還元条件でも変わらなかった。また、 $D_{O_2}^*$ に関する構造係数の値を 1/10 に小さくして計算しても変わらなかった。この原因は粒径が小さいために粒子の境膜と生成物層内を通る気体の拡散抵抗が他の抵抗に比べて小さくなるからである。

Fig. 12 は圧力を変えた場合の還元率が X_0 までの平均還元速度 X/t_{X_0} と平均水素利用率 \bar{U}_{H_2} の計算結果である。 \bar{U}_{H_2} は次式で定義した。

$\bar{U}_{H_2} = (1/t_{X_0}) \int_0^t [1 - (x_{AcO,n})_c / x_{Ai,n}] dt$ (26)

X=0.7 までの X/t_{X_0} は圧力におよそ 1 次に比例する。X=0.9 では 1.0 MPa, X=1.0 では 0.2 MPa から、1 点鎖線で示した 1 次の直線よりも小さくなる。 \bar{U}_{H_2} もまた X_0 が 0.7 までは圧力が増加しても大略一定値を維持しているが、 $X_0=0.9$ では 1.0 MPa, $X_0=1.0$ では 0.2 MPa を境に急速に減少する。

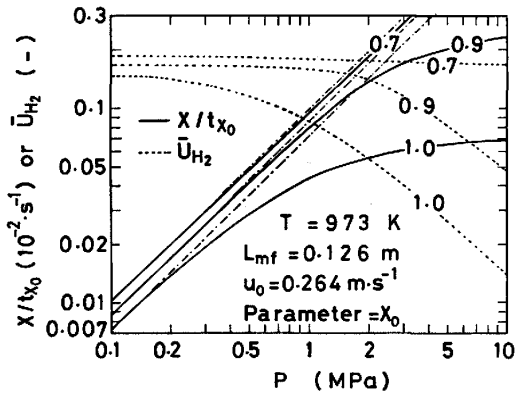


Fig. 12. Effect of pressures on the reduction rate X/t_{x_0} and utilization factor for hydrogen \bar{U}_{H_2} .

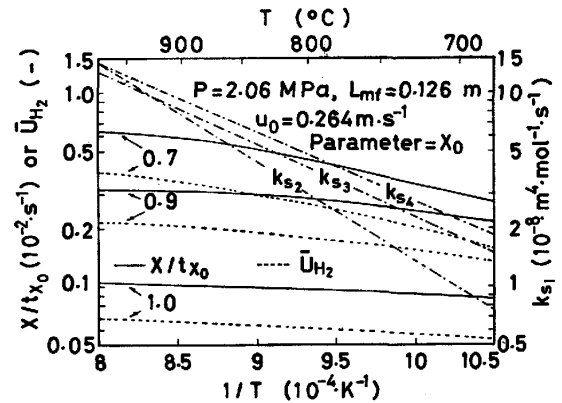


Fig. 14. Effect of temperature on X/t_{x_0} and \bar{U}_{H_2} .

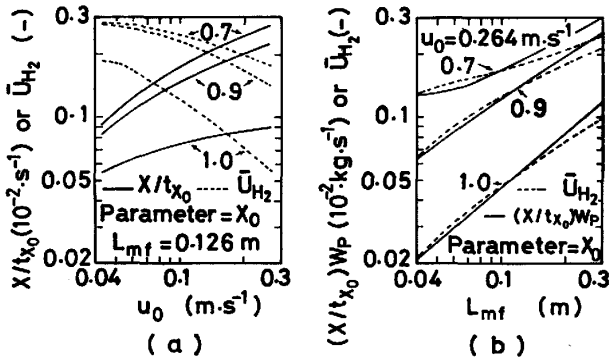


Fig. 13. Effect of velocity and bed height on the reduction rate [X/t_{x_0} in (a) and $(X/t_{x_0}) W_p$ in (b)] and \bar{U}_{H_2} .

Fig. 13(a) は流速を変えた場合の計算結果である。流速を増加すると還元速度は増加するが、 \bar{U}_{H_2} は減少する。特に、 $X=1.0$ まで還元すると X/t_{x_0} の増加はわずかであるのに、 \bar{U}_{H_2} は著しく減少する。

Fig. 13 (b) は層高 L_{mf} (試料量 W_p) を変えた場合の計算結果である。この図では X/t_{x_0} の代わりに鉄鉱石処理速度として $(X/t_{x_0}) W_p$ を縦軸に用いた。 $(X/t_{x_0}) W_p$ と \bar{U}_{H_2} のいずれも L_{mf} の増加と共に増加する。

Fig. 11 は平均粒径 d_p と流速 u_0 を変えた場合の還元率曲線である。実測値と計算結果のいずれも同一流速では粒径が変化しても還元速度にほとんど差がないように見える。この現象は粒径が小さくなると粒子の反応速度は大きくなるが、Bubble 相から Emulsion 相への気体の移動速度は小さくなり、これら両者の変化速度がたまたま釣り合い、総括還元速度に変化が生じていない現象である。

Fig. 14 は温度を変えた場合の計算結果である。 X/t_{x_0} と \bar{U}_{H_2} の温度依存性は1点鎖線で示した反応速度定数 k_{s_i} の温度依存性比べて小さい。特に、 $X=1.0$

まで還元すると極めて小さくなる。

5. 結 言

還元率 $X=0\sim 1.0$ まで解析できる鉄鉱石の回分式流動層還元のための解析法を導いた。高圧水素による流動層還元の実験結果に適用し、その有効性を確認した。同時に高圧流動層還元に関する以下のような結論を得た。

- 1) 平均粒径 0.4 mm 以下の粒子では気体境界と生成物層内を通る気体の拡散抵抗は極めて小さい。
- 2) 流速一定で圧力を増加すると、 $X=0.7$ までは、還元速度は圧力に1次に比例して増加し、水素利用率は減少しない。しかし、 $X=1.0$ まで還元すると還元速度の増加する割合と水素利用率は 0.2 MPa 以上から減少する。
- 3) 平均の還元速度と水素利用率の温度効果は小さく、特に $X=1.0$ まで還元すると温度効果はほとんどなくなる。

Appendix 1

KATO ら²⁾は j 番目区画の高さ Δh_j を次式で表した。

$$\Delta h_j = 2d_{b_0}(2+m)^{j-1}/(2-m)^j, \quad j=1\sim n \dots\dots (A-1)$$

ここで、 $d_{b_0} = [6(u_0 - u_{mf})/\pi n_0]^{0.4}/g^{0.2}$

$$m = 1.4 \rho_p d_p (u_0/u_{mf})$$

n 番目区画中心の分散板からの距離 h_n は

$$h_n = \sum_{j=1}^{n-1} \Delta h_j + \Delta h_n / 2$$

j 番目区画の全体積 V_T および各相の体積は

$$V_T = S_T \Delta h_j, \quad V_b = V_T(L_T - L_{mf})/L_T,$$

$$V_c = 3V_b(u_{mf}/\epsilon_{mf})/(u_{br} - u_{mf}/\epsilon_{mf}),$$

$$V_o = V_T - (V_b + V_c) \dots\dots\dots (A-3)$$

ここで、

$$L_T = L_{mf}[1 + (u_0 - u_{mf})/u_{br}], \quad u_{br} = 0.711(g d_b^3)^{0.5}$$

$$\bar{d}_b = m(L_{mf}/2) + d_{b_0} \dots\dots\dots (A-4)$$

$h_n \leq L_{mf}$ の範囲における各相の粒子体積は

$$V_{sc} = (1 - \varepsilon_{mf}) V_c, V_{se} = (1 - \varepsilon_{mf}) V_e \dots \dots (A-5)$$

$L_{mf} < h_n \leq L_{mf} + 2(L_f - L_{mf})$ の範囲では

$$V_{sc} = (1 - \varepsilon_e) V_c, V_{se} = (1 - \varepsilon_e) V_e,$$

$$1 - \varepsilon_e = (1 - \varepsilon_{mf}) [1 - (h_n - L_{mf}) / 2(L_f - L_{mf})]$$

\dots \dots \dots (A-6)

u_{mf} が層流域, またはその近傍にある場合, 一般に $u_{mf} = C_{mf} g d_p^2 \rho_p / \mu_A$ で表される²²⁾. 粒子密度 ρ_p は還元の進行と共に変化し, 粘度 μ_A もまた温度, 圧力, 生成ガスとの混合により変化する. 基準条件における還元前の u_{mf} , μ_A , ρ_p を u_{mf1} , μ_1 , ρ_{p1} で示し, 還元後の ρ_p を ρ_{p2} とすれば還元が X まで進んだ時点での u_{mf} は次式のようになる.

$$u_{mf} = u_{mf1} [\rho_{p1} (1 - X) + \rho_{p2}] \mu_1 / \mu (P, T, X_A, X_B)$$

\dots \dots \dots (A-7)

Appendix 2

$Fe_{1-y}O$ を緻密な金属鉄で囲んでいる Fe 層中のグレイン体積はいずれも等しい球状で, その還元速度は近江ら¹³⁾¹⁴⁾の用いた次式に従うものとする.

$$G(f) = \frac{df}{dt} = \frac{(3/d_0) (D_0 \Delta C_0^* / r_0^2) V_M^{(F_0)} / V_M^{(F_e)}}{(1-f)^{-1/3} - (1-\sigma f)^{-1/3}}$$

\dots \dots \dots (A-8)

ここで, $\sigma = 1 - V_M^{(F_0)} / V_M^{(F_e)}$, f は $Fe_{1-x}O$ 基準の還元率で, 外側から l 番目のグレイン層の酸素濃度 $(C_{s1})_l$ と $(C_{s1})_l = C_{s2}(1-f_l)$ の関係にある. 時間 t における酸素濃度は

$$(C_{s1})_l = (C_{s1})_0 - C_{s2} \sum_{t=0}^l G(f)_l \Delta t \dots \dots \dots (A-9)$$

Fe 層全体の酸素濃度 C_{s1} は

$$C_{s1} = \frac{1}{V_{s1}} \left[(C_{s1})_0 \frac{4}{3} \pi (r_{g1}^3 - r_{c2}^3) + \sum_{l=1}^l (C_{s1})_l (V_{s1})_l \right] \dots \dots \dots (A-10)$$

ここで, $(V_{s1})_l = (4\pi/3) (r_{g_{l-1}}^3 - r_{g_l}^3)$

Fe 層全体の反応速度は

$$m_{vA1} = - \frac{V_{s1}}{V_p} \cdot \frac{dC_{s1}}{dt} = \frac{C_{s2}}{V_p} \sum_{l=1}^l G(f)_l \cdot (V_{s1})_l$$

\dots \dots \dots (A-11)

記 号

- a_i : 化学量論係数 (—)
- C : 気体の全濃度, $=P/R_g T$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- C_{s_i} : 粒子内 i 層の固体酸素原子濃度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- $(C_{s1})_l$: Fe 層中グレインの固体酸素原子濃度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- $(C_{s1})_0$: Fe 層中に現れるグレインの初期酸素濃度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- C_{mf} : 最少流動化係数 (—)

- ΔC_0^* : 鉄殻内側界面と $Fe_{1-y}O$ 層と接する鉄中酸素濃度と鉄殻外表面の気相と接する鉄中酸素濃度との差 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- c_0, c_{1P}, c_{2P} : 分子拡散, Knudsen 拡散, 粘性流れに関する多孔質固体の構造係数 (—), (m), (m^2)
- D_{eA}^* : モル分率基準のダイナミックな有効拡散係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- \bar{d}_b, d_{b_0} : 平均有効気泡径, 分散板直上部気泡径 (m)
- d_0 : グレイン内, $Fe_{1-y}O$ の酸素含有量 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- D_0 : グレイン内金属鉄中に固溶した酸素の拡散係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- $D_0 \Delta C_0^* / r_0^2$: (A-8) 式で示した酸素の固相拡散に関する係数 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
- E : 活性化エネルギー ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- f, f_0 : $Fe_{1-y}O$ 基準の還元率, 初期還元率 (—)
- g : 重力加速度 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)
- $G(f)$: (A-8) 式で示したグレインの還元速度 (s^{-1})
- Δh_j : j 番目区画長さ, または気泡径 (m)
- h_n : n 番目区画中心の分散板からの距離 (m)
- K_{be} : Bubble 相と Emulsion 相との気体の交換係数 (s^{-1})
- k_{mA} : 気体境界の物質移動係数 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
- $k_{s_i}, k_{s_{oi}}$: 化学反応速度定数, 頻度因子 ($\text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- L_f, L_{mf} : 流動層高さ, u_{mf} における流動層高さ (m)
- m_{sA} : 単位面積当たりの反応速度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- m_{vA} : 粒子単位体積当たりの反応速度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
- N_{sA} : モル流束 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- $(N_{vA_0})_e$: Cloud 相から Emulsion 相への気体の移動速度 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
- n_0 : 分散板単位面積当たりの穴の数 (m^{-2})
- P : 圧力 (MPa)
- r_0 : 緻密な鉄殻のグレイン半径
- r_{ci} : 反応界面半径, ただし, r_{c0} は気体本体流れの位置, r_{c1} は粒子半径 (m)
- r_{gl} : 粒子外側から l 番目の grain 層までの境界半径 (m)
- R_g : 気体定数 ($\text{kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- S_T : 塔断面積 (m^2)
- T : 温度 (K)
- t, t_{X_0} : 時間, 還元率 X_0 に到達するまでの時間 (s)
- u_0, u_{mf} : 空塔速度, 最少流動化速度 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
- u_{br} : Emulsion 相との気泡の相対的上昇速度 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
- \bar{U}_{H_2} : (26) 式で定義した平均水素利用率 (—)
- V_b, V_c, V_e : Bubble 相, Cloud 相, Emulsion 相, 各相の体積 (m^3)
- V_{sc}, V_{se} : Cloud 相, Emulsion 相, 各相の粒子全体積 (m^3)
- V_p, V_{si} : 粒子体積, 粒子内各層の体積 (m^3)
- $(V_{s1})_l$: Fe 層内, 外側から l 番目の grain 層体積 (m^3)
- $V_M^{(F_0)}, V_M^{(F_e)}$: Fe, $Fe_{1-y}O$ の分子容 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
- W_p : 試料質量 (kg)
- x_{Ae}, x_{A1n} : 平衡モル分率, 流動層入口のモル分率 (—)
- $(x_{Ac_0})_c$: Cloud 相流体本体中のモル分率 (—)
- $(x_{Ac_0})_e$: Emulsion 相流体本体中のモル分率 (—)
- $(x_{Ac_{i,j}})_c$: j 番目区画, Cloud 相内粒子 i 番目反応界面のモル分率 (—)
- X : 還元率 (—)
- ε_{mf} : u_{mf} における流動層の空隙率 (—)
- ε_e : L_{mf} 以上の高さの Emulsion 相の空隙率 (—)

μ_A : 気体 A の粘度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

ρ_p : 粒子密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

<添字>

A, s : 気体成分 A, 固体成分 s

b, c, e : Bubble 相, Cloud 相, Emulsion 相

0, 1 : 流体本体流れ, 球表面または境界膜

2, 3, 4 : Fe, Fe_{1-y}O , Fe_3O_4 の各層または各反応界面の番号, ただし, m_{vA_1} は Fe 層, C_{s_1} , C_{s_2} , C_{s_3} , C_{s_4} は Fe, Fe_{1-y}O , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 の各層を示す。

文 献

- 1) 植田芳信, 佐藤享司, 西川泰則, 鈴木良和, 佐山惣吾, 佐藤俊夫: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1925
- 2) K. KATO and C. Y. WEN: Chem Eng. Sci., 24 (1969), p. 1351
- 3) K. YOSHIDA and C. Y. WEN: 同上, 25 (1970), p. 1395
- 4) 小林晴夫, 荒井 深, 砂川隆久: 化学工学, 31 (1967), p. 239
- 5) 大竹伝雄, 東稔節治, 小田周二: 化学工学, 31 (1967), p. 71
- 6) 千田 信, 井出光夫, 只木楨力, 前田四郎: 化学工学, 36 (1972), p. 896
- 7) 中野義夫: 博士論文, 東京工業大学 (1975)
- 8) 須賀田正泰, 会田敏男, 原 行明, 近藤真一: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 574
- 9) N. B. GRAY and J. HENDERSON: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1213
- 10) 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
- 11) 尾沢正也: 博士論文, 東京大学 (1979), p. 57
- 12) 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 (日本鉄鋼協会編) (1974), p. 123
- 13) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 363
- 14) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 546
- 15) 佐藤享司, 西川泰則, 田村 勇: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1137
- 16) 佐藤享司, 西川泰則, 田村 勇: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1272
- 17) 西川泰則, 佐藤享司, 植田芳信, 鈴木良和, 佐山惣吾, 佐藤俊夫: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1713
- 18) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: J. Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 141
- 19) D. KUNII and O. LEVENSPIEL: "Fluidization Engineering" (1972), p. 204 [John Wiley and Sons]
- 20) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 23
- 21) GOLFERS: 化学工学論文集, 8 (1982), p. 464
- 22) 白井 隆: 流動層 (1973), p. 74 [科学技術社]