

回分式流動層におけるヘマタイト粉鉱石の CO-CO₂ 混合ガスによるマグネタイトへの 還元反応速度解析

村山 武昭*・松村 俊秀*²・桑野 禄郎*³・小野 陽一*

Kinetic Analysis of Reduction of Hematite Powder to Magnetite with CO-CO₂ Gas Mixtures in a Batch-type Fluidized Bed

Takeaki MURAYAMA, Toshihide MATSUMURA, Rokuro KUWANO and Yoichi ONO

Synopsis :

Hematite powders were reduced to magnetite with CO-CO₂ gas mixtures in a batch-type fluidized bed under the conditions of 700~900°C in temperature, 0.15~0.23 mm in particle size, 2.67×10^{-5} m³/s (STP) in gas flow rate. The reduction curves were analyzed based on the bubble assemblage model and the perfect mixing model. It was concluded from the results of analysis that the bubble assemblage model was more suitable for the analysis. In those models, the unreacted-core models for sphere or plate were used for the reduction model of single particle. The rate parameters included in the unreacted-core model were determined by using the reduction data. The value of chemical reaction rate constant did not vary with the model for sphere or plate. However, the value of intraparticle diffusion coefficient in the model for plate was smaller than ones in the model for sphere.

Key words : hematite powder; fluidized bed; bubble assemblage model; perfect mixing model; unreacted-core model; reduction; shape factor; rate parameter.

1. 緒 言

溶融還元の予備還元法として流動層法が有力視され、近年、盛んに研究がなされるようになった。しかし、研究の主体は粒子の流動化特性についてである¹⁾。粉鉱石の還元挙動に関する研究もなされているが²⁾³⁾、化学反応のみが考慮され、粒子内拡散は無視されている。著者らは先にヘマタイト粉鉱石の流動層における CO-CO₂ 混合ガスによる段階ごと還元を行い、粉鉱石 1 個の還元モデルとして、界面化学反応と粒子内拡散を考慮した未反応核モデルの適用が好ましいことを報告した⁴⁾。しかし、流動層還元解析では、粒子単体の反応モデルの他に流動層全体のモデルを考慮する必要がある。このためその解析は複雑で、粒子単体や流動層全体の解析方法については、まだ十分に検討はなされていない。そこで本報では回分式の流動層を用いて粉鉱石の還元を行い、得ら

れたデータにいくつかの解析モデルを適用して速度論的解析を行うことにより、流動層還元の解析方法の検討を行った。また、先に報告⁴⁾した解析モデルでは形状係数 ϕ_s を用いることにより形状の影響を考慮したが、本質的には試料を球近似したモデルを用いた。しかし実際の試料の形状は必ずしも球ではなく、前報の場合、 ϕ_s の値からすると、平板に近い。また形状係数 ϕ_s を用いた補正法では試料の反応面積の補正はできるが、拡散距離の補正はできないという問題点がある。本報ではこれらの点を考慮して試料の形状を平板に近似した解析モデルとその解析法を示し、さらにそれを用いて解析を行い、球近似モデルによる解析結果との比較も行った。

2. 実験方法及び装置

実験にはヘマタイト特級試薬を用いた。これを大気中 1200°C で 2 時間焼成した後に粉碎し、Table 1 に示す

平成 4 年 1 月 6 日受付 平成 4 年 6 月 5 日受理 (Received on Jan. 6, 1992; Accepted on June 5, 1992)

* 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*² 九州大学大学院 (現:(株)神戸製鋼所) (Graduate School, Kyushu University, Now Kobe Steel, Ltd)

*³ 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

Table 1. Characteristic values of samples.

Mesh	d_p (mm)	ϵ_{mf} (-)	ϕ_s (-)
60- 70	0.23	0.641	0.350
70-140	0.15	0.657	0.330

$\rho_p = 5\,120\text{ kg/m}^3$

試料を得た。粒子の代表径 d_p としては篩い目の相乗平均を使用した。粒子の形状係数 ϕ_s は(1)式より推算した⁵⁾。

$$11.1 \phi_s^2 = \frac{1.0 - \epsilon_{mf}}{\epsilon_{mf}^3} \dots\dots\dots (1)$$

一般にヘマタイトはマグネタイト、ウスタイトを経て鉄まで還元されるが、今回はその第一段階であるヘマタイト→マグネタイトの段階で還元を行った。この場合還元ガス流量はコールドモデル実験より得られた試料が十分に流動する流量に、還元温度は実際の予備還元で採用されており、かつ試料が焼結しない程度の温度とした。それらの条件を Table 2 に示す。また反応管は内径 2.1 cm のステンレス管で、その内部にステンレス製の金網と多孔オリフィス板を取り付けてあり、その上部に約 1.4×10^{-2} kg の試料を装入し、反応管下部より還元ガスを流すことにより試料を流動化させた。

還元実験は以下の方法で行った。試料を装入した反応管に還元ガス流量に応じた N_2 ガスを流しながら所定の温度まで昇温し、試料が一定温度に保持されるようになったところで還元ガスに切り替え、還元を開始した。還元の進行状況は赤外線分析装置を用いて排ガス中の CO_2 濃度変化を測定することにより観察を行い、排ガス中の CO_2 濃度が一定となり、かつ入口ガス(還元ガス)の CO_2 濃度と一致した点を還元の終了点とした。還元後の試料は回収した後に大気中 $800^\circ C$ で再酸化させてその重量変化を測定し、最終還元率を求めた。また、還元途中の時間 t における還元率は入口ガスと出口ガスの CO_2 濃度の差を取り、(2)、(3)式より算出した。

$$F = dW / (W \times d_o) \dots\dots\dots (2)$$

$$dW = (16.0/22.4) \cdot Q \int_0^t (X_{CO_2}^{out} - X_{CO_2}^{in}) dt \dots\dots\dots (3)$$

3. 解析モデル

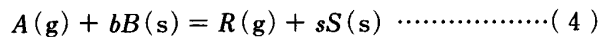
流動層では通常、固体粒子はほぼ完全に混合していると思われて取り扱うことができるが、気系流動層の場合、層底で発生した気泡の上昇に伴って層密度が局所的に不均一になるため、その取扱いは複雑である。今回は流動層のモデルとして完全混合モデル⁶⁾及び気泡成長モデル⁷⁾を還元速度の解析に用いた。また、粒子単体の反応モデルとして未反応核モデルを用い、粒子の形状を考慮して球近似モデルと平板近似モデルを使用した。以下には、まず、粒子単体のモデルとして球近似モデルを用いた場合について、完全混合モデルと気泡成長モデルを示し、次に平板近似モデルの場合の解析法を示した。

Table 2. Reduction conditions.

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$	
Gas composition	$CO : CO_2 = 10 : 90$
Gas flow rate	$2.67 \times 10^{-5} m^3/s$ (at $0^\circ C, 0.1\text{ MPa}$)
Temperature	700, 800, $900^\circ C$
Particle size	0.15, 0.23 mm

3.1 完全混合モデル⁶⁾
完全混合モデルは流動層内を均一相と見なした最も単純なモデルの一つである。このモデルでは入口から入った流体は瞬時に全層内に完全に混合すると仮定されており、流動層内のガス濃度はどの点でも等しく、出口ガスの濃度は層内の濃度と等しくなるという特徴があり、反応速度が小さい場合や大部分の固体反応で気体側の濃度を推算する場合に良い近似が得られるとされている⁸⁾。

ここで以下のような反応を考える。



この反応を流動層を用いて行う場合、層内粒子が完全混合であると仮定するとガスと粒子に関する物質収支式は以下のように表される。

$$\epsilon L_f \frac{dC_{A1}}{dt} = U_o (C_{A0} - C_{A1}) - L_f (R_A^*)_{CA=C_{A1}} \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{dF}{dt} = (R_f)_{CA=C_{A1}} \dots\dots\dots (6)$$

ただし、

$$R_A^* = 3(1 - \epsilon)(C_A - C_{Ae}) / (\phi_s r_o RM) \dots\dots\dots (7)$$

$$R_f = R_A^* / (1 - \epsilon) b \rho_p \dots\dots\dots (8)$$

本研究の条件下では dC_{A1}/dt は小さい ($10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ のオーダー) ので、 $dC_{A1}/dt = 0$ とおいて(5)、(6)式を解き、時間と還元率の関係を求めた。

次に粒子単体の反応速度について考える。粒子の形状は必ずしも球状ではないが、球であると仮定し、形状係数 ϕ_s を用いて表面積補正を行った。このモデルを球近似モデルと呼ぶことにする。一般に流動層では粒子は著しく攪拌されるため、ガス境膜の影響はほとんど無視できる。ガス境膜内物質移動を考慮したモデルでも解析を試みたが、無視することの影響はまったく無かった。従って本報では粒子単体の反応は未反応核モデルに従うとし、界面化学反応律速、界面化学反応と粒子内拡散の混

合律速の2つの反応モデルを用いて解析を行った。その場合総括反応速度は(7)式ようになる。

ただし(7)式で RM は総括反応抵抗であり、以下のように表される。

1) 界面化学反応律速モデル

$$RM = \frac{(1-F)^{-2/3}}{kc(1+1/K)} \dots\dots\dots(9)$$

2) 混合律速モデル

$$RM = \frac{r_o}{De} [(1-F)^{-1/3} - 1] + \frac{(1-F)^{-2/3}}{kc(1+1/K)} \dots\dots\dots(10)$$

従って(5)~(10)式を組み合わせることにより、層内の還元率 F と時間の関係式が得られる。

3.2 気泡成長モデル⁷⁾⁹⁾

気泡成長モデルは流動層内を Bubble 相, Cloud 相, Emulsion 相の3相に分割してガス流れを考慮することにより、層内の気泡の挙動及び成長の影響を考慮したモデルである。このモデルでは、流動層は高さ方向に成長する気泡の径で区切られている。このモデルでは粒子は Cloud 相と Emulsion 相に存在しており、Bubble 相には存在しないとす。Bubble 相に存在する反応気体 A は Cloud 相に入ると Cloud 相内の粒子と反応し、残りの気体は更に Emulsion 相に入り Emulsion 相内の粒子と反応する。また Cloud 相~Emulsion 相間には移動抵抗があるが、Bubble 相~Cloud 相間には移動抵抗はなく、両者の気体濃度は等しいと仮定されている。

層軸方向の j 番目区画における物質収支式は以下のように表される。Bubble 相または Cloud 相では、

$$S_T U_o C [(X_{CO_{j-1}})_c - (X_{CO_j})_c] = V_{sej} (R_{CO_j})_c + (N_{CO_j})_e \dots\dots\dots(11)$$

Emulsion 相では、

$$(N_{CO_j})_e = V_{bj} K_{bej} [(X_{CO_j})_c - (X_{CO_j})_e] = V_{sej} (R_{CO_j})_e \dots\dots\dots(12)$$

相の全体積及び Bubble 相, Cloud 相, Emulsion 相の体積はそれぞれ以下の式で表される。

$$V_{Tj} = S_T \Delta h_j \dots\dots\dots(13)$$

$$V_{bj} = V_{Tj} (L_f - L_{mf}) / L_f \dots\dots\dots(14)$$

$$V_{cj} = 3 V_{bj} (U_{mf} / \epsilon_{mf}) / (U_{br} - U_{mf} / \epsilon_{mf}) \dots\dots\dots(15)$$

$$V_{ej} = V_{Tj} - (V_{bj} + V_{cj}) \dots\dots\dots(16)$$

また Cloud 相, Emulsion 相内の粒子の体積は $h_j \leq L_{mf}$ の時、

$$V_{scj} = (1 - \epsilon_{mf}) V_{cj} \dots\dots\dots(17)$$

$$V_{sej} = (1 - \epsilon_{mf}) V_{ej} \dots\dots\dots(18)$$

$L_{mf} \leq h_j \leq h = L_{mf} + 2(L_f - L_{mf})$ の時、

$$V_{scj} = (1 - \epsilon_e) V_{cj} \dots\dots\dots(19)$$

$$V_{sej} = (1 - \epsilon_e) V_{ej} \dots\dots\dots(20)$$

ただし、

$$1 - \epsilon_e = [1 - (h_j + \Delta h_j / 2 - L_{mf}) / 2(L_f - L_{mf})] \dots\dots\dots(21)$$

一方粒子単体の反応が未反応核モデルに従う場合、その総括反応速度は以下のように表される。

$$(R_{CO_j})_i = \frac{(3/r_o \phi_s) C [(X_{CO_j})_i - (X_{CO^o})]}{RM} \quad i = c, e \dots\dots\dots(22)$$

RM は完全混合モデルの場合と同様に界面化学反応律速の場合は(9)式のように、混合律速の場合は(10)式のように表される。この式を(11), (12)式に代入して整理することにより、 j 番目区画の Cloud 相, Emulsion 相におけるガス濃度が得られる。

$$(X_{CO_j})_c = [S_T U_o (X_{CO_{j-1}})_c + \lambda (X_{CO^o})] / (\lambda + S_T U_o) \dots\dots\dots(23)$$

$$(X_{CO_j})_e = \frac{V_{bj} K_{bej} (X_{CO_j})_c + V_{sej} (X_{CO^o}) (3/r_o \phi_s) / RM}{V_{bj} K_{bej} + V_{sej} (3/r_o \phi_s) / RM} \dots\dots\dots(24)$$

ただし、

$$\lambda = \frac{V_{scj} (3/r_o \phi_s)}{RM} + \frac{1}{1/[V_{sej} (3/r_o \phi_s) / RM] + 1/(V_{bj} K_{bej})} \dots\dots\dots(25)$$

また K_{bej} は Bubble 相~Emulsion 相間の交換係数で、以下の式で表される⁷⁾。

$$K_{bej} = 11 / (100 d_b) \dots\dots\dots(26)$$

一方酸素除去速度は以下の式で表される。

$$dF_{ji} / dt = (R_{CO_j})_i C_o \dots\dots\dots(27)$$

流動層内の粒子は完全混合状態であることから、流動層全体の還元率は以下の式で表される。

$$F = \sum_{j=1}^n [V_{scj} F_{jc} + V_{sej} F_{je}] / \sum_{j=1}^n [V_{scj} + V_{sej}] \dots\dots\dots(28)$$

従って(33)式と(34)式を組み合わせることにより、還元率 F と時間の関係式が得られる。

3.3 平板近似モデル¹⁰⁾

流動層全体のモデルとしては気泡成長モデル⁷⁾⁹⁾を用いた。一方、粒子単体の反応は未反応核モデルに従うと仮定し、界面化学反応と粒子内拡散の混合律速モデルを用いた。また、Table 1 に示すように試料の形状係数が 0.3~0.4 程度であることから試料の形状を縦, 横, 厚さがそれぞれ $2lX_o$, $2mX_o$, $2X_o$ の平板に近似した。この時の試料の表面積及び体積はそれぞれ以下のように

表される。

・ 試料の表面積

$$\text{試料: } S_o = 8(lm + l + m) X_o^2 \dots\dots\dots(29)$$

$$\begin{aligned} \text{未反応核: } S = 8\{3f^2 - 2(l + m + 1)f \\ + (lm + l + m)\} X_o^2 \dots\dots\dots(30) \end{aligned}$$

・ 試料の体積

$$\text{試料: } V_o = 8lmX_o^3 \dots\dots\dots(31)$$

$$\text{未反応核: } V = 8(l-f)(m-f)(1-f) X_o^3 \dots\dots(32)$$

$$\text{ただし, } f = \frac{X_o - X}{X_o} \dots\dots\dots(33)$$

この時総括反応速度式は以下のようになる。

$$\begin{aligned} (R_{CO_j})_i = \frac{(S_o/V_o) C[(X_{CO_j})_i - (X_{CO^e})]}{(S_o/S) \left\{ \frac{1}{kc(1+1/K)} \right\} + \frac{fX_o}{De}} \\ i = c, e \dots\dots\dots(34) \end{aligned}$$

(34)式を気泡成長モデルの(11), (12)式に代入して流動層の還元解析に使用した。また、還元率 F と生成物層の相対厚さ f の間には以下の関係がある。

$$F = (1-f) \left(1 - \frac{f}{l}\right) \left(1 - \frac{f}{m}\right) \dots\dots\dots(35)$$

(35)式を用いて(32)式を書き変えると次式が得られる。

$$V = 8lmFX_o^3 \dots\dots\dots(36)$$

一方、酸素の減少速度を考えると、

$$(R_{CO_j})_i = -\frac{d}{dt}(d_o V) = -d_o V_o \frac{dF}{dt} \dots\dots\dots(37)$$

従って(34), (37)式より還元率 F と時間 t の関係式が得られる。

$$\frac{dF}{dt} = \frac{1}{d_o V_o^2} \cdot \frac{S_o C[(X_{CO_j})_i - (X_{CO^e})]}{S \left\{ \frac{1}{kc(1+1/K)} \right\} + \frac{fX_o}{De}} \dots\dots\dots(38)$$

実際に試料の寸法は測定することができないので、本報では平板の縦と横の長さは等しいと仮定し、以下の方法で各辺の長さを推算した。

平板の縦、横、幅の長さをそれぞれ Y , Y , XY と仮定するとその体積 V_1 は以下のようになる。

$$V_1 = Y \cdot Y \cdot XY \dots\dots\dots(39)$$

ここで平板と同体積の球を考えると、その体積 V_2 は以下のようになる。

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi r_o^3 \dots\dots\dots(40)$$

(39), (40)式より平板の球相当半径 r_o は以下のように表すことができる。

$$r_o = Y(3X/4\pi)^{1/3} \dots\dots\dots(41)$$

次に試料の表面積に着目すると、平板の表面積 S_1 は以

下の式で表される。

$$S_1 = (Y \cdot Y) \cdot 2 + (Y \cdot XY) \cdot 4 = (2 + 4X) Y^2 \dots\dots\dots(42)$$

また同体積の球の表面積 S_2 は、

$$S_2 = 4\pi r_o^2 = Y^2 (3X)^{2/3} (4\pi)^{1/3} \dots\dots\dots(43)$$

(42), (43)式及び $\phi_s = S_2/S_1$ より以下の式が得られる。

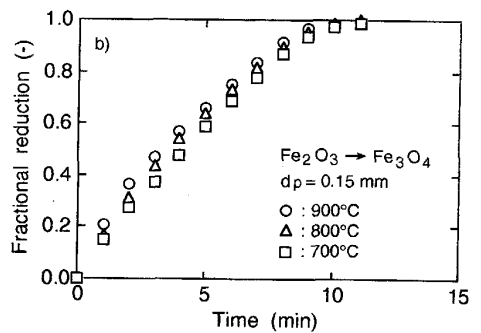
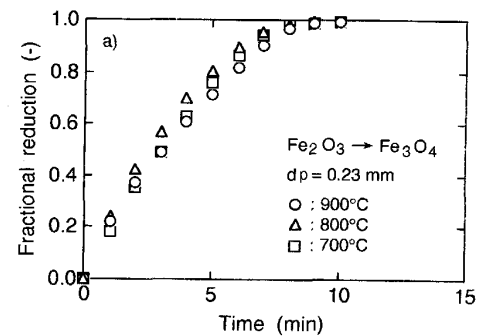
$$(36\pi X^2)^{1/3} - (2 + 4X) \phi_s = 0 \dots\dots\dots(44)$$

従って(44)式に実際の試料より得られた形状係数の値を代入することによって、 X の値が得られる。 Y の値は、試料の実体積を用いて(39)式より求められる。

4. 実験結果及び解析結果

4.1 完全混合モデルと気泡成長モデルによる解析結果の比較

Fig. 1 に還元実験の結果得られた還元率曲線を示す。ここで a) は代表径 0.23 mm, b) は 0.15 mm の試料の還元結果を示している。これらの図から a) の 900°C の場合を除いて還元温度の上昇に伴って還元速度は速くなっていることがわかる。代表径 0.23 mm の試料において 900°C で還元が遅くなっているのは、還元中の試料の収縮等により気孔及び反応面積が減少しているためではないかと考えられる。そこで水銀圧入法により還元後の試料の細孔径分布の測定を行った。その結果、900°C で還元した試料は 800°C で還元したものより細孔量が少なくなっていた。従って代表径 0.23 mm の試



a) : $dp = 0.23 \text{ mm}$ b) : $dp = 0.15 \text{ mm}$
Fig. 1. Observed reduction curves.

料において 900°C で還元が遅くなるのは還元中の試料の収縮等により気孔及び反応面積が減少することが一因と考えられる。しかし、粒径が 0.15 mm の場合には、このような現象は観察されていないので、はっきりとした原因は不明である。

なお、図の a), b) を見比べると、粒径の大きい a) の方が還元速度はわずかに速くなっているようである。これは粒径が大きくなると、粒子の反応速度は遅くなるが、佐藤⁹⁾も述べているように、粒子が大きくなると Bubble 相から Emulsion 相へのガスの移動速度が大きくなり、その影響が大きいためであると考えられる。

Fig. 2 に得られた実測値に対して完全混合モデル及び気泡成長モデルを適用して解析した結果を示す。この図で a), b) は流動層のモデルをそれぞれ完全混合モデル、気泡成長モデルとして解析した結果を示している。本報では解析に使用した界面化学反応速度定数 kc 及び粒子内拡散係数 De は共にパラメータフィッティングにより求めた値を採用した。これらの図から完全混合、気泡成長いずれのモデルでも界面化学反応律速より混合律速とした方が現象を良く再現できており、界面化学反応律速では還元中期から後期に実測値との間に大きなずれを生じていることがわかる。このことから還元中期から後期にかけて粒子内拡散の影響が大きくなっていることが考えられる。そこで(10)式を用いて粒子内拡散抵抗の全抵抗に占める割合を求めた結果、還元中期から後期にかけて粒子内拡散抵抗が非常に大きくなっていることがわかった。従って粒子単体の反応モデルとしては界面化学反応と粒子内拡散の混合律速モデルを用いるべきである。

Fig. 3 に解析の結果得られた界面化学反応速度定数 kc を温度の逆数に対してプロットしたものを示す。ここで a) は完全混合モデルによる値を、b) は気泡成長モデルによる値を示している。これらの図からわかるように代表径 0.15 mm の試料の場合、 kc はアーレニウス型の温度依存性を示している。また完全混合モデルでは試料の粒径が異なると kc の値は大きく異なっているが、気泡成長モデルではそれほど差を生じていないことがわかる。直接比較はできないが、ヘマトイトペレット(気孔率約 10%)の還元で得られた kc の値は 900°C で約 1×10^{-2} m/s であり¹¹⁾、この場合とはほぼ同程度の値である。

Fig. 4 には粒子内拡散係数 De と温度の関係を示した。流動層を用いて還元を行う場合、試料の粒径による速度パラメータの値の差はほとんど生じないと考えられる⁸⁾が、完全混合モデルの結果は図のように De の値が

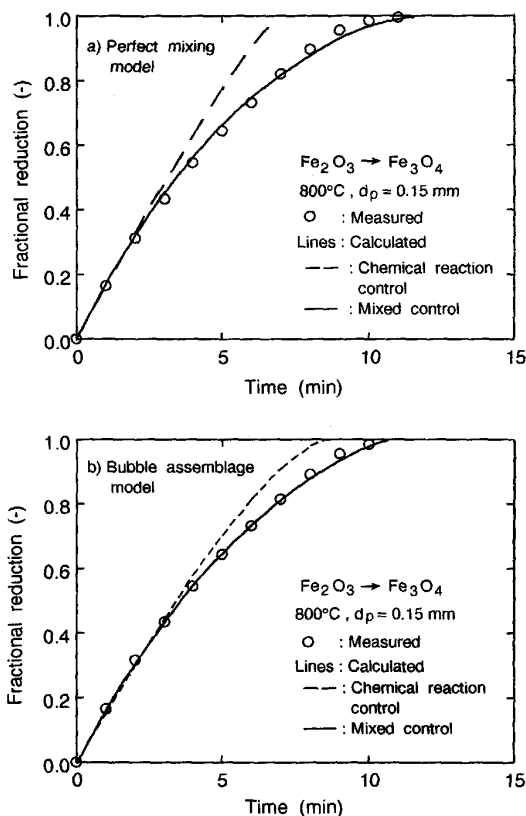


Fig. 2. Comparison of calculated reduction curves with observed data. (Sphere)

粒径によって異なり、このことと矛盾する。従って流動層のモデルとしては完全混合モデルよりもむしろ気泡成長モデルを用いるべきである。なお、いずれの場合も代表径 0.15 mm の試料の場合には、パラメータのアーレニウスプロットが直線性を示したので、その温度依存式を求め図中に示した。

Fig. 4 に示した De の値は分子拡散の場合と比べるとかなり小さい値になっており、粒子内の拡散は、Knudsen 拡散の形態を取っているものと考えられる。ちなみにヘマトイトペレット(気孔率約 10%)の場合、 De は 900°C で約 3×10^{-6} m²/s となり¹¹⁾、この場合より 2 桁ほど大きい。そこで還元後の試料の細孔径分布測定結果を基に(45)式を用いて CO の Knudsen 拡散係数の推算を行い、パラメータフィッティングの結果得られた粒子内拡散係数の値との比較を行った。

$$D_{CO}^k = 3.1 \bar{r} \frac{\epsilon_p}{\tau} \sqrt{\frac{T}{M_{CO}}} \dots\dots\dots(45)$$

なお試料の気孔率 ϵ_p 及び迷路度 τ は実際に測定することが難しいので、今回はそれぞれ 0.1, 10 と仮定して計算を行った。その結果を Table 3 に示す。この表から粒子内拡散係数と Knudsen 拡散係数はほぼ等しい

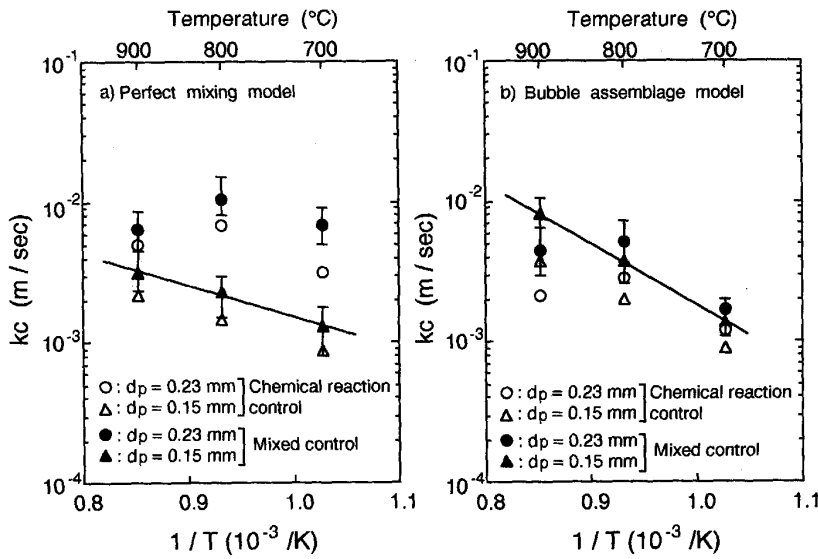


Fig. 3. Temperature dependence of chemical reaction rate constant k_c . (Sphere)

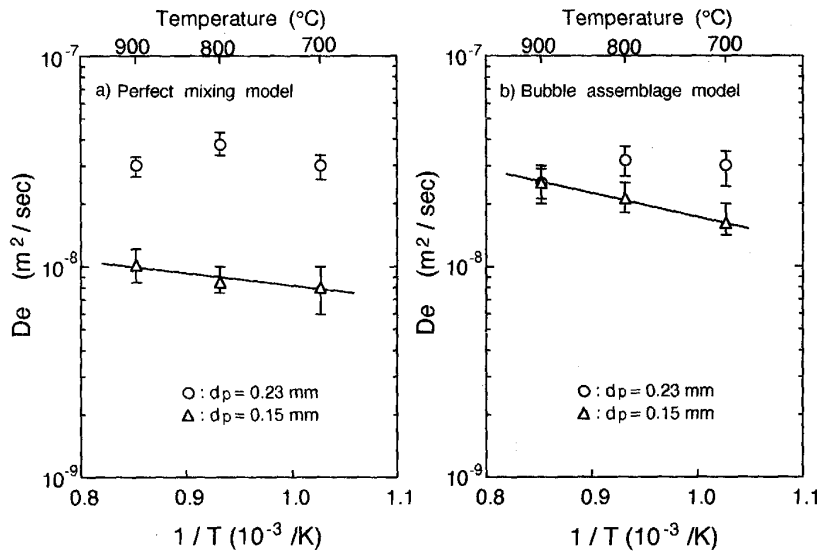


Fig. 4. Temperature dependence of intraparticle diffusion coefficient D_e . (Sphere; Mixed control)

— : $D_e = \exp(-17.264 - 11.32 \times 10^3 / RT)$ — : $D_e = \exp(-16.591 - 23.95 \times 10^3 / RT)$

オーダーにあることがわかる。従って混合律速モデルにおいて考慮した粒子内拡散は Knudsen 拡散の形態を取っている可能性がある。

4.2 平板近似モデルによる解析結果

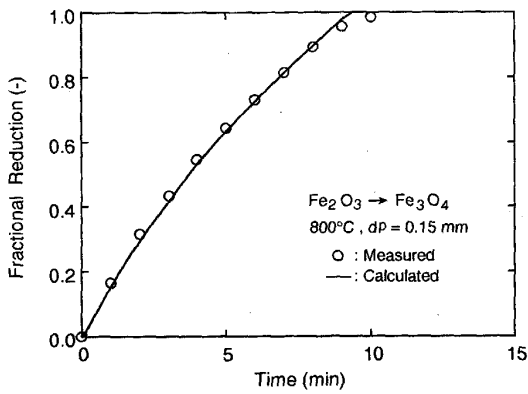
Fig. 5 に実測値に平板近似モデルを適用して解析した結果を示す。ここで解析に使用した界面化学反応速度定数 k_c 及び粒子内拡散係数 D_e は粒子形状が球の場合と同様に、パラメータフィッティングにより求めた。球状近似モデルの場合の Fig. 2 (b) と同様に、実測値と理論値はほぼ一致している。還元中期においては、球状近似モデルの場合よりわずかではあるが、平板近似モデルの方が測定値との一致の程度は良い。一方、還元後期では逆に理論値の方が大きくなっている。これは還元中の試料同士の衝突により角がとれてしまう等、試料の形

Table 3. Comparison of intraparticle diffusion coefficients with Knudsen diffusion coefficient. (Sphere; Mixed control)

d_p (mm)	Temperature (°C)	D_{kO}^* (m^2/s)	D_e (m^2/s)	
			Perfect mixing	Bubble assemblage
0.23	900	3.10×10^{-8}	3.00×10^{-8}	2.50×10^{-8}
	800	3.31×10^{-8}	3.80×10^{-8}	3.20×10^{-8}
0.15	900	3.46×10^{-8}	1.02×10^{-8}	2.50×10^{-8}

状が平板近似に当てはまらなくなっていることや、本モデルでは無視している試料斜め方向からのガスの流入が実際には無視できなくなっており、未反応核が平板状ではなくなっていることが原因ではないかと考えられる。

Fig. 6, 7 に得られた界面化学反応速度定数 k_c 及び



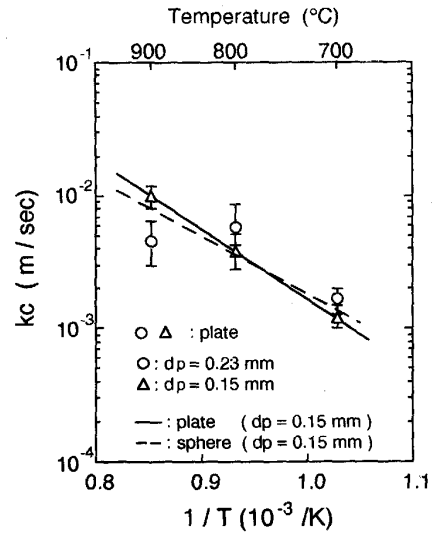
Plate; Mixed control; Bubble assemblage model

Fig. 5. Comparison of calculated reduction curve with observed data.

De を温度の逆数に対してプロットしたものを示す。なおこれらの図で破線は球近似モデルにより得られた代表径 0.15 mm 試料の値を示している。これらの図からわかるように、 kc は平板近似モデルより得られた値と球近似モデルより得られた値はほぼ等しくなっている。一方、 De は球近似モデルより得られた値と比較すると、平板近似モデルより得られた値は 1 桁ほど小さい値になっている。これは球の場合と比べると、平板ではガスの拡散距離が短くなるのが原因ではないかと考えられる。上述のように球近似モデルより得られた De の値は Knudsen 拡散係数とほぼ等しいオーダーであったことから考えると、平板近似モデルは解析には適していないように見える。しかし、Knudsen 拡散係数を算出した際に用いた試料の気孔率 ϵ_p 及び迷路度 τ は実際に測定したのではなく仮定した値である。したがって、平板近似モデルで得られた De がそれより 1 桁小さいからといって、必ずしも平板近似モデルが不適當であるとは言えない。平板近似モデルが正しいとすると、球近似モデルで De の値が 1 桁大きいのは、粒内ガス拡散の影響がある場合には形状係数では形状評価が不十分であり、その評価誤差が含まれているためである。しかし、平板近似モデルで求めた拡散係数の値の方が正しいという確たる証拠もない。従って今後はガスの拡散距離を正しく見積もるためには試料をどのような形状に近似すればよいか、更に検討する必要があると思われる。

5. 結 言

回分式流動層 (内径 2.1 cm) を用いて、700~900°C の温度域で、CO-CO₂ 混合ガスによるヘマトイト粉鉄石 (代表径 0.15 mm, 0.23 mm) のマグネタイトへの還元実験を行った。その結果に粒子単体及び流動層全体に

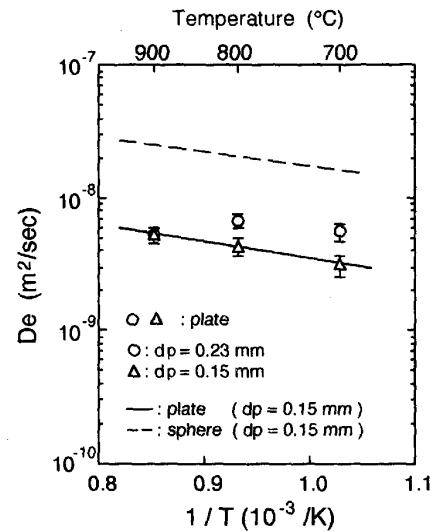


--- : $kc = \exp(-3.163 - 68.37 \times 10^3 / RT)$

- - - : $kc = \exp(5.711 - 100.63 \times 10^3 / RT)$

Mixed control; Bubble assemblage model

Fig. 6. Temperature dependence of chemical reaction rate constant kc .



--- : $De = \exp(-15.302 - 21.33 \times 10^3 / RT)$

- - - : $De = \exp(-16.591 - 23.95 \times 10^3 / RT)$

Mixed control; Bubble assemblage model

Fig. 7. Temperature dependence of intraparticle diffusion coefficient De .

ついていくつかの解析モデルを適用し解析を行った結果、次のことがわかった。

1) 流動層を用いた還元速度論的解析を行う場合、粒子単体の反応モデルとしては界面化学反応律速モデルより、界面化学反応と粒子内拡散の混合律速モデルを用いた方が還元挙動を良く再現できた。この場合粒子内拡散は Knudsen 拡散の形態を取っている可能性がある。

2) 流動層のモデルとして用いた完全混合モデル、気

泡成長モデルはいずれも現象を良く再現することができた。しかし、層内のガス混合の形態や粒径による速度パラメータの差から両者を比較すると、完全混合モデルより気泡成長モデルの方が流動層の解析に適している。

さらに流動層還元解析モデルにおいて粉鉱石の形状を平板近似したモデルとその解析法を示した。ここで、板の寸法を粒子形状係数から推定する方法を示した。さらに実験で得られたヘマタイト粉鉱石の流動層還元のデータにこのモデルを適用し、解析を行った。また球近似モデルによる解析結果との比較も行った。その結果、次の知見が得られた。

3) 平板近似モデルを用いることにより、還元終期を除けば、測定値をよく再現することができた。

4) 平板近似モデルを用いて解析した場合に得られる化学反応速度定数は球近似モデルとほぼ等しい値になった。

5) 平板近似モデルを用いて解析した場合に得られる粒子内有効拡散係数はガスの拡散距離が短くなるため、球近似モデルによる値より 1 オーダーほど小さい値になった。粒子内有効拡散係数の値の妥当性については、今後、試料の形状をどのように近似するかということとあわせて検討する必要がある。

記 号

b, s : 化学量論係数 (—)
 C_A : A ガスの濃度 (mol/m^3)
 C_{Ae} : A ガスの平衡濃度 (mol/m^3)
 C_{Ao} : 流動層入口における A ガスの濃度 (mol/m^3)
 C_{A1} : 流動層出口における A ガスの濃度 (mol/m^3)
 De : 粒子内拡散係数 (m^2/s)
 D_{CO}^k : CO の Knudsen 拡散係数 (m^2/s)
 d_b : 気泡径 (m)
 d_o : 試料の被還元酸素の重量分率 (—)
 d_p : 試料の代表粒径 (mm), 式中では (m)
 dW : 時間 t までに還元除去された酸素量 (kg)
 F : 還元率 (—)
 F_{ji} : i 相 j 番目区画の還元率 (—)
 f : 生成物層の相対厚さ (—)
 K : 還元反応の平衡定数 (—)
 K_{bej} : ガス交換係数 (s^{-1})
 kc : 界面化学反応速度定数 (m/s)
 L_j : 流動層の層高 (m)
 L_{mj} : 流動化開始時の層高 (m)
 M_{CO} : CO ガスの分子量 (kg/mol)
 $(N_{COj})_e$: Cloud 相から Emulsion 相への CO ガスの移動速度 (mol/s)
 Q : 還元ガス流量 (m^3/s)

R : 気体定数 ($8.3144 \text{ J}/\text{K}\cdot\text{mol}$)
 R_A^* : 粒子単体の単位体積当たりの反応速度 [完全混合モデル] ($\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^3$)
 $(R_{COj})_i$: i 相 j 番目区画に存在する粒子単体の単位体積当たりの反応速度 [気泡成長モデル] ($\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^3$)
 RM : 総括反応抵抗 (s/m)
 r_o : 粉体粒子の半径 (m)
 \bar{r} : 細孔半径 (m)
 S_T : 反応管の断面積 (m^2)
 T : 還元温度 (K)
 t : 時間 (s)
 U_{br} : Emulsion 相との気泡の相対上昇速度 (m/s)
 U_{mf} : 流動化開始速度 (m/s)
 U_o : ガス流速 (m/s)
 V_{bj}, V_{cj}, V_{ej} : j 番目区画中のそれぞれ Bubble 相, Cloud 相, Emulsion 相の体積 (m^3)
 V_{scj}, V_{sej} : j 番目区画中のそれぞれ Cloud 相, Emulsion 相に含まれる固体の体積 (m^3)
 V_{Tj} : j 番目区画の体積 (m^3)
 W : 試料の重量 (kg)
 X_{CO}^e : 平衡 CO モル分率 (—)
 X_{CO}^{in} : 入口ガスの CO モル分率 (—)
 $X_{CO_2}^{in}$: 入口ガスの CO_2 モル分率 (—)
 $X_{CO_2}^{out}$: 出口ガスの CO_2 モル分率 (—)
 $(X_{COj})_i$: i 相 j 番目区画の CO モル分率 (—)
 Δh_j : j 番目区画の高さ (m)
 ϵ : 空隙率 (—)
 ϵ_e : L_{mf} 以上の高さにおける空隙率 (—)
 ϵ_{mf} : 流動化開始時の空隙率 (—)
 ϵ_p : 気孔率 (—)
 ρ_p : 粒子の密度 (kg/m^3)
 τ : 迷宮度 (—)
 ϕ_s : 形状係数 (—)
 添え字

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

文 献

- 1) 加藤嘉英, 鈴木 一, 板谷 宏, 田口整司: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1041
- 2) 熊坂 晃, 坂本 登, 有山達郎, 磯崎進市: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 111
- 3) 熊坂 晃, 坂本 登, 有山達郎, 磯崎進市, 谷中秀臣: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1040
- 4) T. Murayama, R. Kuwano and Y. Ono: Int. Conf. on New Smelting Reduction and Near Net Shape Casting Tech. for Steel, 1 (1990), p. 208
- 5) 白井 隆: 流動層 (1958), p. 45 [科学技術社]
- 6) 鞭 巖, 森山 昭: 冶金反応工学 (1972), p. 158 [養賢堂]
- 7) K. Kato and C. Y. Wen: Chem. Eng. Sci., 25 (1970), p. 1351
- 8) 鞭 巖, 森 滋勝, 堀尾正毅: 流動層の反応工学 (1984), p. 211 [培風館]
- 9) 佐藤享司, 西川泰則, 植田芳信: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1362
- 10) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 東北大学選研彙報, 31 (1975), p. 127
- 11) 植田 茂: 九州大学卒業論文 (1978)