

© 1992 ISIJ

 論 文
 ///////////////
 ///////////////

H₂-CO 及び H₂-CO₂ 混合ガスによるウスタイト 固定層の還元にあつた水性ガスシフト反応の影響

 村山武昭*・東耕一郎*²・今西幸平*³・小野陽一*

Effect of Water Gas Shift Reaction on the Reduction of Wustite Pellets in a Fixed Bed with H₂-CO and H₂-CO₂ Gas Mixtures

Takeaki MURAYAMA, Koichiro HIGASHI, Kohei IMANISHI and Yoichi ONO

Synopsis :

The effect of water gas shift reaction on the reduction was investigated theoretically and experimentally in the fixed bed reduction of wustite pellets with H₂-CO and H₂-CO₂ gas mixtures at 900°C.

In the model analysis, the water gas shift reaction, the effect of high void fraction in the peripheral part of the fixed bed next to the reaction tube wall on the gas flow, the effect of the gas composition on the parameters, the oxygen diffusion in the dense iron layer, and the heat of reactions were taken into account.

Following results were obtained;

- 1) The calculated results by the present model agreed well with the observed data of fractional reduction, gas composition and temperature.
- 2) In the reduction with H₂-CO, the effect of water gas shift reaction on the reduction curves was not so significant. However, the temperature in the bed was lowered slightly by the effect of heat of the reaction.
- 3) In the reduction with H₂-CO₂, the effect of water gas shift reaction on the reduction became significant with an increase of CO₂ composition in the inlet gas. The temperature in the bed was lowered remarkably.

Key words : reduction; water gas shift reaction; unreacted-core model; multi-component gas; wustite; fixed bed; heat of reaction.

1. 結 言

高炉や直接製鉄などの産業規模の実操業では、微粉炭や天然ガスの吹き込みが行われ、酸化鉄の還元は、通常、H₂-H₂O-CO-CO₂-N₂ のような多成分ガス中で行われている。このため、近年、このような多成分ガスによる還元反応に関する研究がなされるようになった^{1)~10)}。

多成分ガスによる還元の場合、水性ガスシフト反応などの副次反応の取り扱い、多成分ガス還元の場合の未反応核モデルとその速度パラメーターの取り扱い方、単一粒子の還元モデルの充填層還元モデルへの組み込み方が問題となる。著者らはこれまでに酸化鉄ペレットの純 H₂ や純 CO による還元で得られた速度パラメーターを多成分ガス還元解析に適用する場合の補正方法を考案

し、それが酸化鉄ペレット単一粒子の H₂-N₂、CO-N₂、H₂-CO 還元解析に適用できることを報告した^{11)~15)}。

また、ガス組成の影響を考慮した固相内酸素拡散モデルが H₂-CO ガスによる固定層還元に応用できることを示した¹⁶⁾。しかし著者らの従来の報告は水性ガスシフト反応の平衡からのずれが小さい場合の検討結果であり、解析には等温モデルを用いていた。

そこで、本研究では、水性ガスシフト反応の平衡からのずれが大きい場合も含めて、H₂-CO 及び H₂-CO₂ 混合ガスによるウスタイトの固定層還元について、解析面では反応熱の影響を考慮した非等温モデルを使用し、主として水性ガスシフト反応の影響について理論及び実験の両面から検討を加えた。

平成 3 年 11 月 8 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 8, 1991; Accepted on Apr. 10, 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: リクルート) (Graduate School, Kyushu University, Now Recruit Co., Ltd.)

*³ 九州大学大学院 (現: 日立金属(株)) (Graduate School, Kyushu University, Now Hitach Metals Ltd.)

2. 実 験

試料には工業用ヘマタイトペレット (気孔率: 約 28%, T. Fe: 61.38 mass%, 塩基度: 1.29) を用いた。H₂-CO 還元では代表質量 3.1 g, 直径 1.2 cm のものを, H₂-CO₂ 還元では代表質量 3.7 g, 直径 1.3 cm のものを使用した。

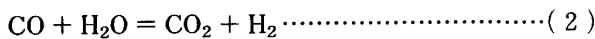
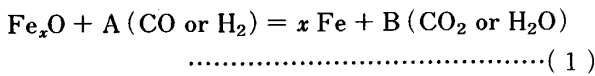
固定層還元装置の反応管にはアルミナ管 (内径 5 cm) を使用した。また反応管下部には反応ガス予熱用にアルミナボール (直径 1 cm) を充填し, その上部に試料を充填した。ペレットはステンレス金網かごに入れ反応管に充填した。試料の層高は約 6 cm とした。また充填層中の中心に層軸方向 3ヶ所 (それぞれ層底部, 中央部, 及び層頂部の近傍) に CA シース熱電対 (径 1 mm) を挿入し温度変化が測定できるようにした。

実験はまず N₂ 雰囲気中で 900°C まで昇温した後, CO-CO₂ 混合ガス (1:1) を 8.3 × 10⁻⁵ m³/s (STP) 流してウスタイトまで還元した。その後, 同じ温度で所定の比率の H₂-CO あるいは H₂-CO 混合ガスを 1.67 × 10⁻⁴ m³/s (STP) 流して鉄まで還元した。還元中は層排気ガスを水冷し水分を除去してガス流量を測定し, さらに赤外線分析計ならびにガスクロマトグラフでガス組成を調べた。還元率は排気ガス中の CO₂ 濃度及び, 入口と出口の流量変化を測定して求めた。また, 還元中の温度変化を充填層軸方向で測定した。

3. モ デ ル

モデル解析では以下の点を考慮した。

1) 反応としては, (1) 式の還元反応と (2) 式の水性ガスシフト反応を考慮した。



2) 還元ガスの組成に応じて, 固定層を構成する単一粒子ペレットのモデルとして未反応核モデルと固相内酸素拡散モデルを使い分けた¹⁶⁾。

3) 未反応核モデルの速度パラメーターはガス組成に応じて補正した^{11)~14)}。

4) 反応管壁近傍の高空隙率部分のガス流量分布にあはす影響を考慮した¹²⁾¹⁶⁾²⁸⁾。

4) の影響を考慮するため, 固定層を半径方向で, 管壁から約半粒子径のところを境として中央部分 (領域 I) と周辺部分 (領域 II) に分けた¹²⁾¹⁶⁾²⁸⁾。それぞれの領域では, ガスは押し出し流れであり, 層半径方向でガス, 粒子とも, 組成, 温度は均一であるとし, 層軸方向

での混合拡散は無視できるとした。

それぞれの領域で固定層の下端を $z=0$ とし, ガスの流れ方向を z 軸の正方向とすると, ガス及び被還元酸素の物質収支は次式で与えられる。

$$(\epsilon_b C) (\partial X_j / \partial t) + (u_G C) (\partial X_j / \partial z) + R_j + (-1)^n R_w = 0 \quad (3)$$

$$N_p (\partial C_s / \partial t) + \sum_j R_j = 0 \quad (4)$$

$j = \text{H}_2 (n=1), \text{CO} (n=2)$

$$C_s = (4/3) \pi r_o^3 d_o (1-F) = (4/3) \pi r_i^3 d_o \quad (5)$$

ここで R_w は水性ガスシフト反応の反応速度であり, 次式で与えられる¹⁷⁾。

$$R_w = (4/3) \pi r_o^3 N_p k_w' P^2 (K_w X_{\text{CO}} X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{CO}_2} X_{\text{H}_2}) F \quad (6)$$

j 成分ガスによる層単位体積当たりの還元反応速度 R_j は,

$$R_j = N_p \cdot \dot{n}_j \quad (7)$$

粒子一個の還元速度 \dot{n}_j は, ガス組成 X_j 及び還元率 F に応じて未反応核モデルと固相内酸素拡散モデルを次のように使い分けた¹⁶⁾。

a) $X_j - X_{j_e} > 0.07$ ($j = \text{H}_2, \text{CO}$) の場合は, 反応はトポケミカルに進行するとして未反応核モデルを適用し, ガス境膜内物質移動, 粒内ガス拡散, 界面化学反応を考慮した次式を使用した。

$$\dot{n}_j = \frac{4\pi r_o^2 C (X_j - X_{j_e})}{\frac{1}{k_f^j} + \frac{r_o(r_o - r_i)}{r_i De^j} + \frac{(r_o/r_i)^2}{k_c^j (1 + 1/Ke^j)}} \quad (8)$$

ここで,

$$\frac{1}{k_f^j} = \left[\frac{1}{k_{fj}} + \frac{1}{k_{fk} Ke^j} \right] \frac{1}{1 + 1/Ke^j} \quad (9)$$

$$\frac{1}{De^j} = \left[\frac{1}{De_j} + \frac{1}{De_k Ke^j} \right] \frac{1}{1 + 1/Ke^j} \quad (10)$$

b) $X_j - X_{j_e} < 0.07$ ($j = \text{H}_2, \text{CO}$) の場合はウスタイトが緻密な鉄に囲まれ, 鉄相内酸素拡散が律速であるとした次式を使用した¹⁶⁾。なお, 上記の条件は St. John ら²⁹⁾の報告を参考にして決めた。

$$\dot{n}_j = \dot{n}_{oDj} (r_o/r_g)^3 (1 - \epsilon_w) \quad (11)$$

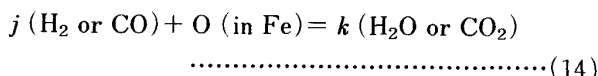
$$\dot{n}_{oDj} = \frac{4\pi r_g^2 C (X_j - X_{j_e}) / (1 + 1/Ke^j)}{r_g (X_j + X_k k_s^k / k_s^j) ((1-F)^{-1/3} - (1-\alpha F)^{-1/3})} \cdot \frac{D_o C_o / C}{\dots} \quad (12)$$

$$j = \text{H}_2, \text{CO} \quad k = \text{CO}, \text{H}_2$$

ここで,

$$\alpha = 1 - (\rho_{FeO}/\rho_{Fe})[xM_{Fe}/(xM_{Fe} + M_o)] \dots \dots (13)$$

この式において、還元ガスと鉄中の酸素との反応は次式で表され、この反応は部分平衡にあるとした。



(12)式には反応ガス濃度の影響が組み込まれている。従来の固相内拡散のモデル²²⁾³⁰⁾ではこの影響は考慮されていなかった。

ガスと粒子の伝熱に関する基礎式としては、反応熱は粒子に与えられるとし、反応管壁など外部との熱交換を考慮した以下の式をそれぞれ使用した⁸⁾¹⁸⁾。

$$\begin{aligned} & \varepsilon_b (\partial T_G / \partial t) + u_G (\partial T_G / \partial z) \\ & = \{6(1 - \varepsilon_b) h_c (T_P - T_G) / D_p + \pi D_R U_T / S\} \\ & / \{ \rho_G (C_{pG} + T_G \cdot \partial C_{pG} / \partial T_G) \} \dots \dots (15) \\ & \partial T_P / \partial t = \{ -(\Sigma \Delta H_j \cdot R_j + \Delta H_w \cdot R_w) / (1 - \varepsilon_b) \\ & - 6 h_c (T_P - T_G) / D_p \} / \{ \rho_s (C_{ps} + T_P \cdot \partial C_{ps} / \partial T_P) \} \\ & + \{ C_{ps} T_P (\rho_{FeO} - \rho_{Fe}) \Sigma \dot{n}_j / ((4/3) \pi r_o^3 d_o) \\ & + k_e (\partial^2 T_P / \partial z^2) \} / \{ \rho_s (C_{ps} + T_P \cdot \partial C_{ps} / \partial T_P) \} \\ & \dots \dots (16) \end{aligned}$$

ここで、 U_T は反応管壁や層半径方向の領域境界を通して入ってくる入熱量であり、領域 I、II について次のように与えられる。

$$\text{領域 I : } U_T = U_{in} (T_{G1} - T_{GII}) \dots \dots (17)$$

$$\text{領域 II : } U_T = U_{out} (T_F - T_{GII}) - U_{in} (T_{G1} - T_{GII}) \dots \dots (18)$$

初期条件及び境界条件は次式で与えられる。

$$z = 0 \text{ で, } X_j = X_{jinlet}, T_G = T_{Ginlet} \dots \dots (19)$$

$$t = \varepsilon_b z / u_G \text{ で, } r_i = r_o, T_P = T_{Pinlet} (0 \leq z \leq L) \dots \dots (20)$$

それぞれの領域について上記の物質収支ならびに熱収支の基礎式を上記の初期条件、境界条件のもとで、特性曲線法を使用して積分すると、時間 t と層の軸方向での還元率の変化、ガス濃度分布、温度分布が得られる。層全体の還元率はそれぞれの領域の層平均還元率にそれぞれの領域のペレットの体積割合をかけて足し合わせて算出した¹²⁾¹⁶⁾。層排ガス組成はそれぞれの領域の $z = L$ における各成分のガス組成にそれぞれの領域のガス流量割合をかけて足し合わせて算出した¹²⁾¹⁶⁾。

4. 物性定数及び速度パラメーターの推算

以下に使用した主なパラメーターの推算法の概略を述べる。その他のパラメーターの推算については前報¹²⁾¹⁶⁾あるいは文献⁸⁾¹⁸⁾を参照されたい。なお、温度の変化にともないこれらの定数やパラメーターの値も変化するので、 k_{fi} についてはガス温度 T_G に、 De^j , kc_j ,

k_w' については粒子温度 T_P に依存するものとした。

4.1 物質収支式の数値パラメーター及び諸定数

4.1.1 ガス境膜内物質移動係数 k_{fi} ($j = \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2$)

充填層について提出されている城塚ら¹⁹⁾の式を使用して求めた。

$$\varepsilon_b k_{fi} 2r_o / D_{jm} = \varepsilon_b Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \dots \dots (21)$$

ここで、 D_{jm} は多成分ガス中の 2 成分相当拡散係数であり、Stefan-Maxwell の式²⁰⁾を使用して推算した。

4.1.2 生成鉄層内有効拡散係数 De_j ($j = \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2$)

De_j は分子拡散を仮定し、次式を使用して推算した¹⁴⁾。

$$De_j = D_{jm} \delta \dots \dots (22)$$

ここで、

$$\delta = \delta_{\text{H}_2} (X_{\text{H}_2} + X_{\text{H}_2\text{O}}) + \delta_{\text{CO}} (X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2}) \dots \dots (23)$$

ここで δ_{H_2} , δ_{CO} はそれぞれ純 H_2 , CO 還元の場合の拡散率であり、ウスタイトペレットの純 H_2 , CO 還元実験で得られた次式を使用した¹⁴⁾。

$$\delta_{\text{H}_2} = (508 / D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}) \exp(-7.50 \times 10^3 / T) \dots \dots (24)$$

$$\delta_{\text{CO}} = (295 / D_{\text{CO}-\text{CO}_2}) \exp(-8.56 \times 10^3 / T) \dots \dots (25)$$

4.1.3 還元反応の化学反応速度定数 kc_{H_2} , kc_{CO}

多孔質酸化鉄ペレットのガス還元解析に未反応核モデルが適用できるのは、見掛け上のことにすぎず、未反応核モデルの化学反応速度定数 kc_{H_2} , kc_{CO} も見掛けの定数である。そこで本報では前報同様、次式を使用して化学反応速度定数のガス組成補正を行った^{11)~14)}。

$$kc_j = kc_j^\circ [De^j / (De_{jk} \delta_j)]^{1/2} \quad (j = \text{H}_2, \text{CO}; k = \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2) \dots \dots (26)$$

ただし、

$$De^j = \delta (1 + 1/Ke^j) / \{1/D_{jm} + 1/(D_{km} Ke^j)\} \dots \dots (27)$$

ここで kc_j° は純 H_2 及び純 CO によるウスタイトの還元の化学反応速度定数で、本研究で使用したペレットを純 H_2 及び純 CO で還元し、得られた還元率曲線に混合律速の解法を適用して求めた次の式の値を使用した¹⁴⁾。

$$kc_{\text{H}_2}^\circ = 13.1 \times 10^2 \exp(-23.1 \times 10^3 / (1.987 T)) \dots \dots (28)$$

$$kc_{\text{CO}}^\circ = 3.15 \times 10^5 \exp(-38.3 \times 10^3 / (1.987 T)) \dots \dots (29)$$

D_{jm} の値はガス組成に応じて変化するので、 k_{fi} , De_j 及び kc_j の値もガス組成に応じて変化する。

4.1.4 水性ガスシフト反応の(逆反応の)速度定数 k_w'

水性ガスシフト反応の逆反応の速度定数 k_w' の値は、本研究で使用した固定層還元装置およびペレットを用い

て実験で求めた。反応ガスとしては H₂ と CO₂ ガスを使用した。パラメーターを求める際に管壁部分のガス流れの影響や層軸方向のガス濃度分布も考慮した。その結果、以下の式が得られた。

$$k_w' = 3.76 \times 10^{-4} \exp(-6310/T) \dots\dots\dots(30)$$

この式の値は従来報告されている値¹⁰⁾¹⁷⁾²¹⁾より1桁以上大きい。これは、従来の研究では管壁部のガス流れの影響や反応管内軸方向のガス濃度分布の影響が考慮されていないためである。本研究でも、上記の影響を無視すると、従来の報告値と同じオーダーになる。

$$4 \cdot 1 \cdot 5 \quad D_o C_o \text{ 及び } k_s^{CO}/k_s^{H_2}$$

D_oC_o の値は次式²²⁾を使用して求めた。

$$D_o C_o = 3 \exp(-57000/(1.987 T)) \quad (T < 1183 \text{ K}) \dots\dots\dots(31)$$

また、

$$k_s^{CO}/k_s^{H_2} = 1/4 \dots\dots\dots(32)$$

と仮定した¹⁶⁾。

4.2 熱収支式に関するパラメーター及び諸定数

4.2.1 対流伝熱係数 h_c

対流伝熱係数 h_c は(33)式の若尾の式²³⁾で求めた。

$$2 r_o h_c / k_{gas} = 2 + 1.1 Re^{0.6} Pr^{1/3} \dots\dots\dots(33)$$

4.2.2 有効熱伝導度 k_e

固定層の有効熱伝導度 k_e は、固定層に関する国井の式を使用して推算した²⁴⁾。なお、国井の式で、気体が関与する部分は除外して使用した。

4.2.3 総括伝熱係数 U_{out}, U_{in}

管壁側の総括伝熱係数は固定層反応装置を使用して実測して得られた温度分布をもとに推定した次の値を使用した²⁵⁾²⁶⁾。

$$U_{out} = 250 \text{ (J/m}^2 \text{ sK)}$$

$$U_{in} = 380 \text{ (H}_2\text{-CO 還元), } 840 \text{ (H}_2\text{-CO}_2 \text{ 還元)} \text{ (J/m}^2 \text{ sK)}$$

4.2.4 反応熱²⁷⁾ ΔH_j (j = H₂, CO, w)

H₂ 還元:

$$\Delta H_{H_2} = 24584 - 8.41 T - 0.46 \times 10^{-3} T^2 - 2.6 \times 10^5 T^{-1} \quad (1033 \text{ K} \leq T \leq 1181 \text{ K}) \dots\dots(34)$$

$$\Delta H_{H_2} = 46368.6 - 38.4 T + 9.29 \times 10^{-3} T^2 - 2.6 \times 10^5 T^{-1} \quad (1181 \text{ K} < T) \dots\dots\dots(35)$$

CO 還元:

$$\Delta H_{CO} = -2431.63 + 4.6 T - 1.7 \times 10^{-3} T^2 + 5.27 \times 10^5 T^{-1} \quad (1033 \text{ K} \leq T \leq 1181 \text{ K}) \dots\dots\dots(36)$$

$$\Delta H_{CO} = -2531.4 - 25.4 T + 8.03 \times 10^{-3} T^2 + 5.27 \times 10^5 T^{-1} \quad (1181 \text{ K} < T) \dots\dots\dots(37)$$

水性ガスシフト反応:

$$\Delta H_w = 47427.7 - 13.0 T + 1.3$$

$$\times 10^{-3} T^2 - 7.91 \times 10^5 T^{-1} \dots\dots\dots(38)$$

5. 結果および考察

Fig. 1~3 には H₂-CO 混合ガスによる還元の測定結果と解析結果を示した。Fig. 1 には還元率曲線を示した。図のように解析結果は測定値とよく一致した。また、水性ガスシフト反応や固相内酸素拡散を考慮してもしなくても解析結果に差は認められなかった。前報¹⁶⁾では固相内酸素拡散の影響が認められたが、本研究では認められなかった。これは前報に比べて本研究では反応管径

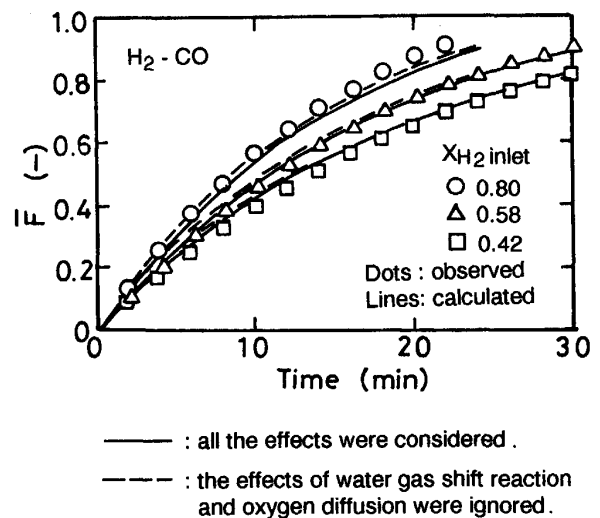


Fig. 1. Reduction curves of wustite pellets in the fixed bed with H₂-CO gas mixture.

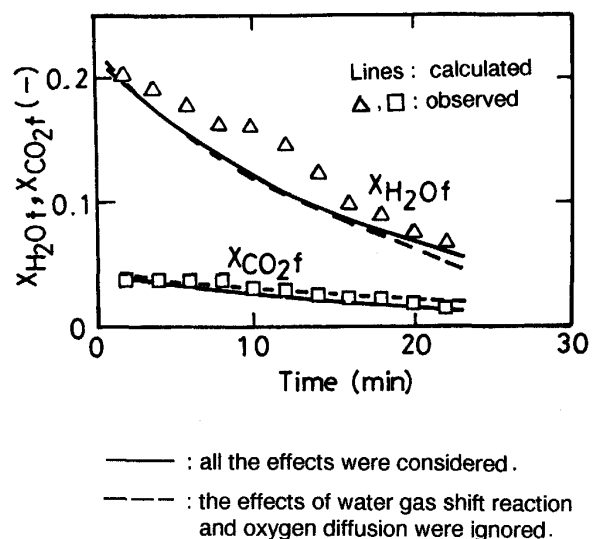


Fig. 2. Comparison of calculated curves of H₂O and CO₂ concentrations in exit gas with experimental data in the reduction of wustite pellets in the fixed bed with 80% H₂-20% CO gas mixture.

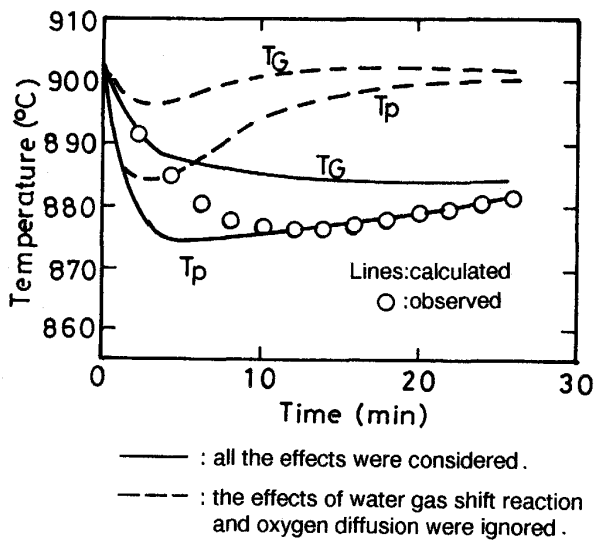


Fig. 3. Temperature variation near the bottom of the bed ($z = 0.5$ cm) during the reduction with 80% H_2 -20% CO gas mixture.

が半分以下となったためガス流速が高くなり、生成ガス濃度が高くならなかったことが原因と考えられる。なお、固相内酸素拡散モデルの r_g の値は、還元後の試料断面観察に基づき、 $15 \mu m$ とした。

Fig. 2 には層排ガス組成の経時変化を示した。これも解析結果は測定値とよく一致し、上記の影響を無視しても結果に差が無い。これは層入口ガス組成と水性ガスシフト反応の平衡組成とのずれが小さかったためであると考えられる。

Fig. 3 には反応時の層底部近傍の温度変化を示した。図のように水性ガスシフト反応を考慮した方が計算値は測定値に近く、無視した計算値では温度変化は小さい。この傾向は他のガス組成でも同じであった。厳密には水性ガスシフト反応を考慮する必要があるが、温度変化の程度は小さい。なお、温度の測定値がガスの温度を示しているか、あるいは固体の温度を示しているかは不明であるが、熱電対をペレット中に埋め込んでいないので、どちらかと言えばガスの温度を示している可能性がある。そうすると図では固体の温度の計算値の方が測定値に近く、測定値と計算値にわずかに差があることになるが、これは、領域 I, II の内部では層半径方向は等温と仮定したことや U_{in} , U_{out} の推定誤差によるものであろう。なお、温度の時間変化は層中央部、層頂部と、上に行くにしたがって小さくなった。その場合、測定値と計算値の一致の程度は Fig. 3 と同程度であった。

以上のように、 H_2 - CO 混合ガスによる還元では反応時の温度変化に水性ガスシフト反応の影響が認められたが、それ以外ではほとんど影響が無い。

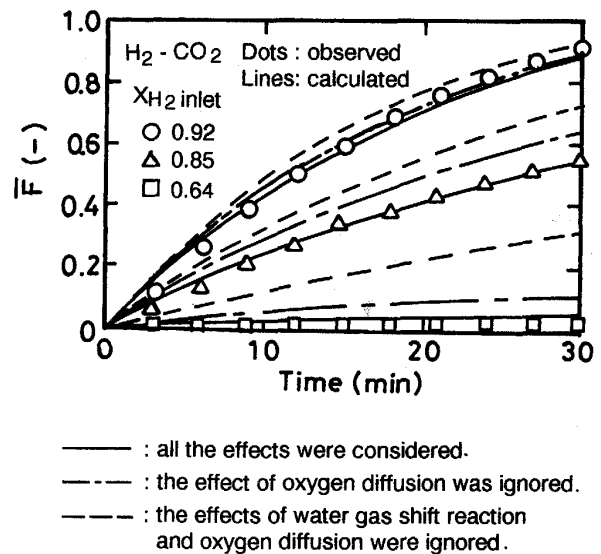


Fig. 4. Reduction curves of wustite pellets in the fixed bed with H_2 - CO_2 gas mixture.

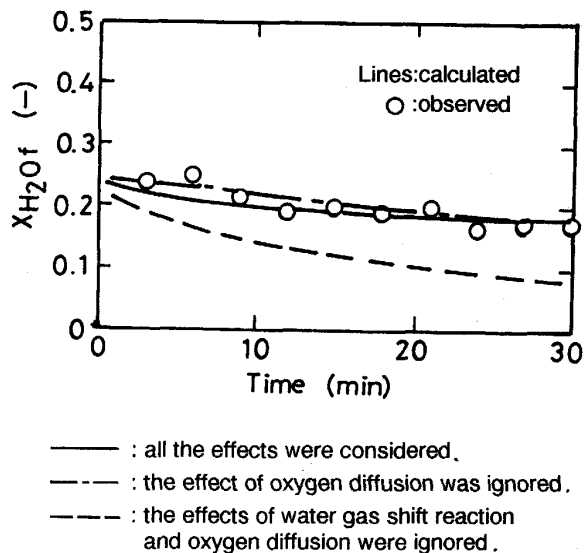


Fig. 5. Comparison of calculated curves of H_2O concentration in exit gas with experimental data in the reduction of wustite pellets in the fixed bed with 85% H_2 -15% CO_2 .

Fig. 4~7 には H_2 - CO_2 混合ガスによる還元の測定結果と解析結果を示した。Fig. 4 には還元率曲線を示した。図のように水性ガスシフト反応を考慮しないと計算値は測定値と一致しない。その傾向は CO_2 濃度が高いほど著しい。固相内酸素拡散の影響は水性ガスシフト反応の影響ほど大きくはないが認められた。還元後の試料断面観察でも、ちみつな金属鉄に囲まれたウスタイトが多数観察された。

Fig. 5, 6 には層排ガス組成の経時変化を示した。水性ガスシフト反応の影響を考慮すると計算値は測定値と

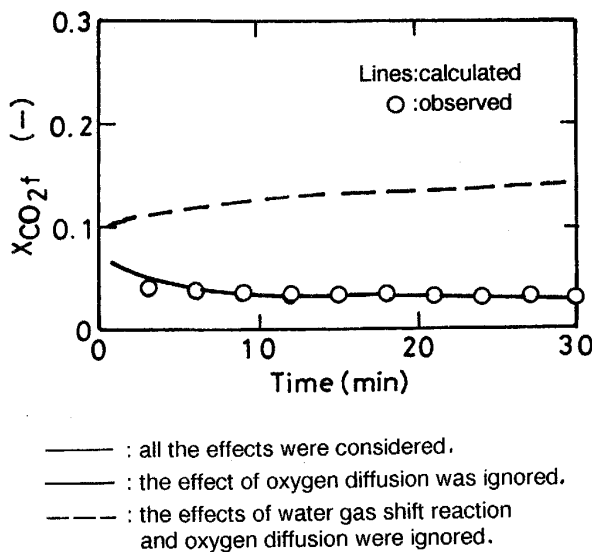


Fig. 6. Comparison of calculated curves of CO₂ concentration in exit gas with experimental data in the reduction of wustite pellets in the fixed bed with 85% H₂-15% CO₂.

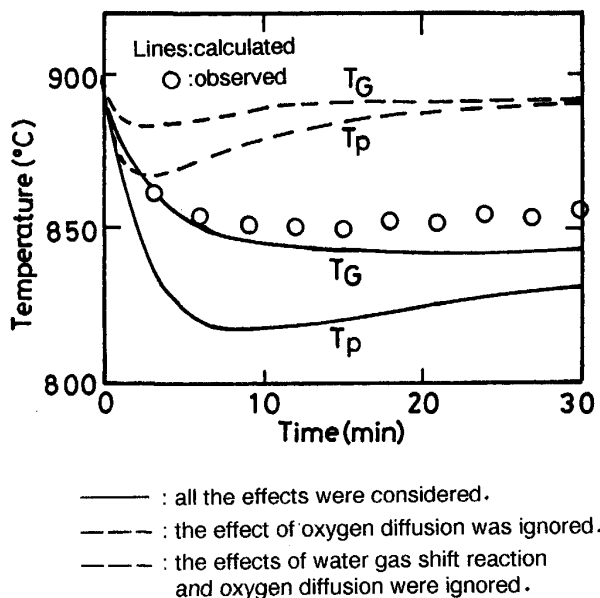


Fig. 7. Temperature variation near the bottom of the bed ($z=0.5$ cm) during the reduction with 92% H₂-8% CO₂ gas mixture.

よく一致するが、無視すると H₂O 濃度は低い方に、CO₂ 濃度は高い方に大きくずれる。

Fig. 7 には反応時の層底部近傍の温度変化を示した。これも水性ガスシフト反応を考慮しないと計算値は測定値と一致しない。この影響を無視すると温度変化は小さくなる。なお、温度の時間変化は層の上部に行くにしたがって小さくなった。また、その際、測定値と計算値の一致の程度は Fig. 7 と同程度であった。

以上のように、H₂-CO₂ 混合ガスによる還元では還元率曲線、層排ガス組成の経時変化、反応時の温度変化のすべてに水性ガスシフト反応の影響が認められ、その影響は CO₂ 濃度が高いほど著しいことがわかった。

6. 結 言

本研究では、H₂-CO 及び H₂-CO₂ 混合ガスによるウスタイトの固定層還元について、主として水性ガスシフト反応の影響について理論及び実験の両面から検討を加えた。試料として、工業用ヘマタイトペレットをウスタイトまで予備還元したものを使用し、900°C で H₂-CO 及び H₂-CO₂ 混合ガスを使用して還元した。

固定層還元モデルでは、水性ガスシフト反応の影響、管壁近傍の高空隙率のガス流れに及ぼす影響、固相内酸素拡散の影響、反応熱の影響、速度パラメーターに及ぼすガス組成の影響を考慮した。測定値と計算値を比較した結果をまとめると次のようになる。

1) すべての影響を考慮した解析結果は測定値と良く一致した。

2) H₂-CO 還元は還元率曲線や層排ガス組成の経時変化には水性ガスシフト反応の影響は認められなかったが、層内の温度変化にはわずかに影響が認められ、その影響で還元反応による温度低下より大きな温度低下が認められた。

3) H₂-CO₂ 還元では還元率曲線、層排ガス組成の経時変化及び層内の温度変化のすべてに水性ガスシフト反応の影響は認められた。層入口ガス中の CO₂ 濃度が高くなるにつれ水性ガスシフト反応の影響が顕著になった。とくに層内の温度低下が顕著になった。

4) 水性ガスシフト反応の影響があるか無いかは、層入り口ガス組成が水性ガスシフト反応の平衡ガス組成から大きくずれているかどうかによる。

記 号

- C : ガスのモル濃度 (mol/m³)
- C_o : 固体鉄相内酸素濃度 (mol/m³)
- Cp_j : j の比熱 (J/kg K)
- C_s : ペレット 1 ケの被還元酸素量 (mol/particle)
- De_j : 成分 j の生成鉄層内有効拡散係数 (m²/s)
- De^j : j 成分系の生成鉄層内有効拡散係数 (m²/s)
- D_{jk} : $j-k$ 2 成分系の拡散係数 (m²/s)
- D_{jm} : 多成分ガス中の成分 j の 2 成分相当拡散係数 (m²/s)
- D_o : 固体鉄相内酸素の拡散係数 (m²/s)
- D_p : ペレットの直径 (m)
- D_R : 固定層半径 (m)
- d_o : 被還元酸素濃度 (mol/m³)
- F, \bar{F} : 還元率, 層全体の還元率 (—)
- h_c : 対流伝熱係数 (J/m² s K)

Ke^j, K_w : それぞれ j 成分系ガスによる還元反応及び水性ガスシフト反応の平衡定数 (—)

k_c^j : j 成分ガス還元反応の化学反応速度定数 (m/s)

$k_{cH_2}^0, k_{cCO}^0$: それぞれ, 純 H_2 及び純 CO による還元反応の化学反応速度定数 (m/s)

k_e : 固定層の有効熱伝導度 (J/m s K)

k_f^j : j 成分系のガス境界膜内物質移動係数 (m/s)

k_{ff}^j : j 成分のガス境界膜内物質移動係数 (m/s)

k_{gas} : 気体の熱伝導度 (J/m s K)

k_s^j : (14)式の反応の速度定数 ($m^4/s mol$)

k_w' : 水性ガスシフト反応の逆反応の化学反応速度定数 ($mol/s m^3 Pa^2$)

L : 層高 (m)

M_j : 分子量 (kg/mol)

N_p : 層単位体積中のペレット数 (Particles/ $m^3 bad$)

\dot{n}_j : 成分 j によるペレット 1 ケの反応速度 (mol/s)

n_{oDj} : 鉄相内酸素拡散速度 (mol/s)

P : 全圧 (Pa)

Pr : プラントル数 (—)

Re : レイノルズ数 (—)

R_j : 層単位体積あたりの還元速度 ($mol/s m^3$)

R_w : 水性ガスシフト反応の速度 ($mol/s m^3$)

r_i : 未反応核半径 (m)

r_g : ペレットを構成するグレインの半径 (m)

r_o : ペレットの半径 (m)

S : 層断面積 (m^2)

Sc : シュミット数 (—)

Sh : シャーウッド数 (—)

T : 温度 (K)

T_F : 反応管の外壁の温度 (K)

T_G, T_{Gj}, T_{Ginlet} : 気体の温度, 領域 j における温度, 層入り口における温度 (K)

T_P, T_{Pinlet} : ペレットの温度, 層入り口における温度 (K)

t : 時間 (s)

U_T : 反応管内壁や層半径方向の領域境界を通して領域 I あるいは II に入ってくる入熱量 ($J/m^2 s$)

U_{in}, U_{out} : 領域 I, II の境界部及び反応管壁部の総括伝熱係数 ($J/m^2 s K$)

u_G : ガスの空塔速度 (m/s)

X_j, X_{jf}, X_{jinlet} : 成分 j のモル分率, 層出口及び層入り口におけるモル分率 (—)

X_{je} : 成分 j の還元反応の平衡モル分率 (—)

z : 層軸方向距離 (m)

α : (13)式で定義される体積収縮割合 (—)

$\Delta H_j, \Delta H_w$: j の還元反応及び水性ガスシフト反応の反応熱 (J/mol)

δ : 拡散率 (—)

$\delta_{H_2}, \delta_{CO}$: それぞれ純 H_2 , 純 CO による還元で生成した鉄層の拡散率 (—)

ϵ_b : 固定層の空隙率 (—)

ϵ_w : ウスタイトペレットの気孔率 (—)

ρ_j : j の密度 (kg/m^3)

添え字

下ツキ $j = H_2, CO \quad k = H_2O, CO_2$

$j = I, II$; I: 領域 I, II: 領域 II

$j = Fe, Fe_xO, H_2, H_2O, CO, CO_2$

上ツキ $j = H_2: H_2-H_2O$ 系, $CO: CO-CO_2$ 系

文 献

- 1) E. T. Turkdogan and J. V. Vinters: Metall. Trans., **3** (1972), p. 1561
- 2) Q. T. Tsay, W. H. Ray and J. Szekely: AIChE J., **22** (1976), p. 1064, p. 1072
- 3) J. Szekely, M. Choudhary and Y. El-Tawil: Metall. Trans. B, **8** (1977), p. 639
- 4) V. Croft: Metall. Trans. B, **10** (1979), p. 121
- 5) 高橋礼二郎, 黒豆伸一, 高橋愛和: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 336
- 6) N. Towhidi and J. Szekely: Ironmaking Steelmaking, **8** (1981), p. 237
- 7) 千田 侑, 酒井 昇, 只木禎力: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1485
- 8) R. Takahashi, Y. Takahashi, J. Yagi and Y. Omori: Ironmaking Proc., **43** (1984), p. 485
- 9) A. A. El-Geassy and Y. Rajakumar: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p. 449
- 10) K. Ishii, T. Akiyama, N. Kasai, Y. Kashiwaya and S. Kondo: Fifth International Iron & Steel Congress, 6th Process Technol. Conference Proc., **6** (1986), p. 9
- 11) T. Murayama and Y. Ono: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1986), B89
- 12) T. Murayama and Y. Ono: Fifth International Iron & Steel Congress, 6th Process Technol. Conference Proc., **6** (1986), p. 53
- 13) 村山武昭, 吉原隆史, 小野陽一: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2253
- 14) 趙 鍾敏, 前田敬之, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 972; Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), B330
- 15) 村山武昭, 趙 鍾敏, 東耕一郎, 小野陽一: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 2098
- 16) T. Murayama and Y. Ono: Mathematical Modelling of Materials Processing Operations, ed. by J. Szekely *et al.* (1987), p. 523 [TMS AIME]
- 17) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 鉄と鋼, **68** (1982), S827
- 18) 八木順一郎, 高橋礼二郎, 大森康男: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **27** (1971), p. 187
- 19) 城塚 正, 平田 彰, 村上昭彦: 化学技術者のための移動速度論 (1965), p. 240 [オーム社]
- 20) R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: Transport Phenomena (1960), p. 570 [John, Wiley and Sons]
- 21) 沈 峰満, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 523
- 22) E. Riecke, K. Bohnenkamp and H. -J. Engell: Archiv Eisenhüttenwes., **38** (1967), p. 249
- 23) 若尾法昭: 化学工学, **42** (1978), p. 414
- 24) 国井大蔵: 熱的単位操作 (上) (1976), p. 132 [丸善]
- 25) 高橋礼二郎, 古藪幸夫, 石井正夫, 石垣政裕, 高橋愛和: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1985
- 26) 志垣一郎, 八木順一郎, 高橋礼二郎, 大森康男, 西田礼二郎: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **32** (1976), p. 32
- 27) O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C. B. Alcock 著, 丹羽貴知蔵, 横川敏夫, 中村義男共訳: 金属熱化学 (1968) [産業図書]
- 28) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1518
- 29) D. H. St. John and P. C. Hayes: Metall. Trans. B, **13** (1982), p. 117
- 30) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1692