

炭材内装ペレットの酸素含有ガス流中での加熱による 部分還元鉄生成の反応モデル

井口 義章*

Reaction Model for the Formation of Partially Reduced Iron by Heating Iron Ore-coal
Char Composite Pellet in Oxygen Bearing Gas Flow

Yoshiaki IGUCHI

Synopsis : A basic research on the production of partially reduced iron by heating iron ore-coal char composite pellet was conducted by using a pellet in oxygen bearing gas flow. Oxygen in the reaction gas generates heat by combusting carbon to very efficiently compensate the heat consumed by the strongly endothermic reaction of carbon $C+CO_2=2CO$, while oxygen also re-oxidized reduced iron. A simple non-isothermal model for the reaction was made to simulate the very complicated phenomena. We approximated the reduction of iron oxides and the gasification of carbon to be of first-order one-step reaction, respectively. Further we assume that the shrinking-core model is applicable to the penetration of oxygen into the pellet under the diffusion limit of oxygen in the gas film and the re-oxidized product shell. By applying the reaction model, we succeeded in simulating the experimental results.

Key words: reaction model; reduced iron; coal; composite pellet; oxygen; reduction; gasification; re-oxidation; combustion; shrinking-core mode.

1. 緒言

現在、炭材内装ペレット加熱による、複数の還元鉄製造プロセスが開発中である。一つは、(株)神戸製鋼所と米国Midrex社が開発中のFASTMET法^{1,2)}である。1~2層並べた石炭内装ペレットを、上部空間で燃料とペレットから発生した石炭の揮発分、COガスを燃焼させ、主として放射加熱する。急速昇温中と昇温後におけるペレットの反応速度をそれぞれ一定とした反応モデルを作成して、反応速度の数値シミュレーションを行っている³⁻⁵⁾。また、ベルギーのC.R.M.が開発中のCOMET法⁶⁾では層厚3.2~6.4mmの粉鉄鉱石層を最上層にして粉炭層と交互に2ないし3層ずつ積み重ねた上で、層上部空間からの放射熱で1573K程度に加熱還元する。ペレットの造粒プロセスを省略でき、反応終了後に石炭の灰分を分離できることが特徴である。数値シミュレーションはなされていない。

一方、炭材内装ペレットを不活性雰囲気中あるいは自己発生雰囲気中で加熱したときの、酸化鉄の還元反応と炭材のガス化反応の逐次連続的反応については多くの研究がなされている。HuanとLu⁷⁾、SunとLu⁸⁾はドーナツ状容器に充填した鉄鉱石と炭材の混合粉を外部から電気炉で加熱して、半径方向5点での温度と反応率分布を測定し、数学モデルによるシミュレーションを行った。

また、空気中で炭材内装ペレットを加熱して部分還元鉄を製造する試みが、Sharma⁹⁾、MisraとGupta¹⁰⁾によってな

れている。彼らは、炭材内装の内核とそれを内装しない外殻の2重構造ペレットを大気雰囲気中で加熱して内部で発生したCOにより外殻の酸化鉄をも一部還元して部分還元鉄を製造することを試みた。しかし、試料は蓋付きルツボあるいは一端封じの反応管内で加熱されており、空気との接触状態は不明確で、定量的取扱いはなされていない。

筆者は、炭材内装鉄鉱石ペレットの酸素含有雰囲気中での加熱による、部分還元鉄の製造を計画した。前報¹¹⁾で、単一ペレットの同雰囲気加熱中における反応とそれに伴う膨張率と圧潰強度の変化について報告した。ペレット中炭素の燃焼熱をも利用した部分還元鉄製造プロセスの可能性を検討するためには、反応と物質移動だけでなく同時に熱の移動をも考慮して現象を定量的に取り扱わねばならない。そのため反応モデルの作成が欠かせない。現象が複雑なため、それを忠実に記述しようとするれば反応モデルが複雑になる。しかし、反応プロセスの解析に生かすためには簡単なモデルでなければならない。そこで本研究では、単一炭材内装鉄鉱石ペレットの酸素含有雰囲気中加熱による還元鉄製造についての、単純な反応モデルの作成、その実験結果再現性、モデルによる諸条件の影響の検討結果について述べる。

2. 試料調製と実験方法

前報¹¹⁾に記述したように、酸化鉄中の酸素と炭材中固定

炭素が等モルとなるように、粉鉄鉱石と18.4 mass%のチャーを混合し、さらに1 mass% (外量) のベントナイトと蒸留水を加えてタイヤ造粒機で造粒した。これらは乾燥器で378Kに72 ks以上乾燥後使用した。

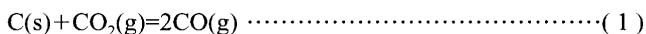
豎型炉で外部加熱された反応管中で白金線製のバスケットに乗せた1個ペレットを、室温に近い反応管上部の低温部から所定最高温度部に180 s、一部実験では6 sで降下させて急速加熱することによって反応させた。反応ガスは主として30%O₂-N₂混合ガスを、内径29 mmの反応管に35.5×10⁻⁶ m³/sの流量で流した。また、熱天秤による重量変化の連続測定、ペレットの中心と表面に埋込んだ素線径0.2 mmの白金熱電対による反応中温度の連続測定を行った。

反応終了後ペレットはX線回折を行い、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO、Feの各相について、内部標準法により含有率を計算した。これから還元率を計算した。また、化学分析によるX線定量分析結果の検定、燃焼法による炭素分析も行った。

3. 反応モデルの作成

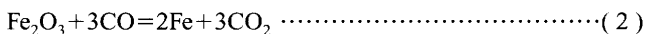
炭材内装ペレット中では、前報¹¹⁾に記述した多くの反応が逐次あるいは並行して進行する。ここでは、反応速度式を単純化するため、つぎの仮定のもとに反応モデルを作成した。

- 1) 鉄鉱石粒子の還元反応、炭素のガス化反応は均一反応モデルで進行する。
- 2) ガス化反応



の速度は、一次反応速度式で表わせる。

- 3) 酸化鉄の還元は(2)式



の一段反応で近似でき、一次反応速度式で表わせる。

- 4) 還元反応、ガス化反応は独立に進行する。
- 5) ペレット内の温度は均一である。
- 6) ペレット表面で対流伝熱と放射伝熱によって外界との間で熱移動が起こる。
- 7) O₂の浸入によるペレットの再酸化は、一界面未反応核モデルによって表わされ、その速度はO₂のガス境界膜内物質移動、生成酸化層内の拡散の律速である。
- 8) ペレット直径は一定で、外殻部の再酸化層はFe₂O₃、鉄鉱石中の脈石類、炭材中の灰分から構成され、内核部は部分的に反応した鉄鉱石と炭材、少量の結合剤から構成される。
- 9) 反応熱はすべて固体に与えられる。ペレット内部で還元反応とガス化反応、ペレット表面部でCOの燃焼

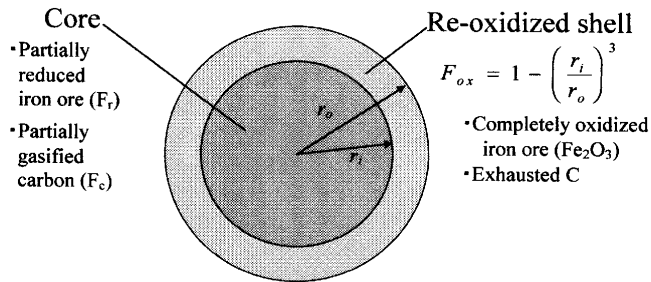
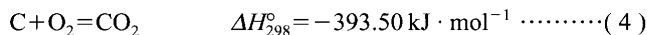
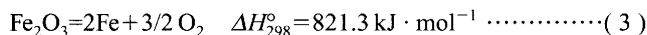


Fig. 1. Schematic illustration of a reaction model for simulating the reactions of an iron ore-coal char composite pellet in O₂-N₂ gas flow.

と還元生成物の再酸化反応が起こるので、総括的に還元についてはヘマタイトの分解反応(3)式、炭素のガス化については燃焼反応(4)式



の反応熱¹²⁾を、また浸入O₂による鉄の再酸化については(3)式の逆反応を考慮して熱計算する。

反応が途中まで進行した状態を、上述の仮定に基づいてモデル化してFig. 1に示した。核内部では、ガス化反応(1)、還元反応(2)がそれぞれ独立に、反応率F_c、F_rまで進行している。それらの速度は仮定2、3)に基づいて(5)、(6)式で表わすことができる^{13,14)}。

$$dF_c/dt = k_c(1-F_c) \dots\dots\dots(5)$$

$$dF_r/dt = k_r(1-F_r) \dots\dots\dots(6)$$

一方、殻部分については、外部から浸入したO₂によって、残留炭素は燃焼して消滅し、部分還元された鉄含有相はFe₂O₃まで再酸化される。F_{ox}の増加速度は、仮定7)に基づき、さらに1 mol(O₂)が2 mol(O)であることを考慮して、(7)式¹⁵⁾で表わされる。

$$\frac{dF_{ox}}{dt} = \frac{6C_b/r_0 \{d_c(1-F_c) + d_o F_r\}}{1/k_g + r_0 \{(1-F_{ox})^{-1/3} - 1\}/D_e} \dots\dots\dots(7)$$

一方、ペレットの温度はペレット表面における熱の移動と反応熱によって変化し、ペレットの温度変化速度は(8)式で表わされる。

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{\left[\frac{3h}{r_0} \cdot (T_b - T_s) + d_0 \left\{ (1-F_{ox}) \cdot \frac{dF_r}{dt} - F_r \cdot \frac{dF_{ox}}{dt} \right\} (-\Delta H_r) \right.}{\left. + d_c \cdot \left\{ (1-F_{ox}) \cdot \frac{dF_c}{dt} + (1-F_c) \cdot \frac{dF_{ox}}{dt} \right\} (-\Delta H_c) \right]}{\left\{ \sum_i \rho_i \cdot \left(C_{pi} + T_s \cdot \frac{dC_{pi}}{dT_s} \right) \right\}} \dots\dots\dots(8)$$

ある時間における正味の還元率F_{r,net}、炭素の全反応率F_{c,total}は、Fig. 1から直ちに(9)、(10)式で表わされる。

$$F_{r,net} = F_r(1-F_{ox}) \dots\dots\dots(9)$$

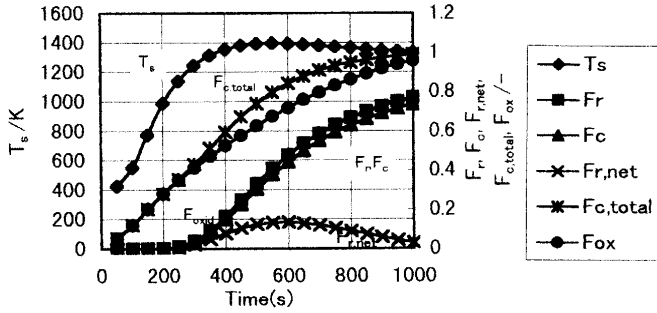


Fig. 2. Variation of the temperature and the various reaction extents of pellet while heating it in 30% O₂-N₂ flow. The diameter of pellet, d_p , is 18 mm and the bulk temperature, T_b , is 1373K.

$$F_{c,\text{total}} = F_{\text{ox}} + F_c(1 - F_{\text{ox}}) \quad \dots\dots\dots(10)$$

定数についてはつぎの値を用いた。 k_r , k_c の値は、直径 18 mm の炭材内装ペレットを用いて N₂ ガス流中で実験的に決定した(11), (12)式

$$k_r = 16.97 \exp(-12323/T_s) \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$k_c = 19.24 \exp(-12632/T_s) \quad \dots\dots\dots(12)$$

の Arrhenius 式を使用した。また、伝熱係数 h は、Ranz Marshall の式¹⁶⁾から計算した対流伝熱係数 h_c と、反応管とペレットとの同心円模型を考えた(13)式に基づいて計算した放射伝熱係数 h_r ^{17,18)} の和とした。(13)式で ϕ_{sw} は(14)式で表わされる。 D_c は、拡散率を 0.50 として、分子拡散係数 $D_{\text{N}_2\text{-O}_2}$ との積とした。

$$h_r = 5.669 \phi_{\text{sw}} (T_b + T_s)(T_b^2 + T_s^2) \times 10^{-8} \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$\phi_{\text{sw}} = \varepsilon_s \cdot \varepsilon_w / \{ \varepsilon_w + (d_p/D_c)^2 \varepsilon_s (1 - \varepsilon_w) \} \quad \dots\dots\dots(14)$$

その他、熱力学数値は、Knacke と Alcock¹²⁾ の値を用いた。ペレットを電気炉の最高温度部に降下させることによるペレット周囲の温度変化は、電気炉の温度分布の測定値を使った。

4. モデルによる実験結果シミュレーションと正味の還元率に及ぼす諸条件の影響についての検討

ペレット直径 18 mm, バルク温度 1373K, 酸素濃度 30% O₂, 拡散率 0.5 のときの、ペレット温度 T_s , 還元率 F_r , ガス化率 F_c , 正味の還元率 $F_{r,\text{net}}$, 炭素の全反応率 $F_{c,\text{total}}$, 再酸化率 F_{ox} の反応時間による変化を Fig. 2 に示す。拡散律速である O₂ の浸入はペレット温度が低いときから進行して、炭素の燃焼熱によって T_s を上昇させる。温度がさらに上昇して、吸熱反応である炭素のガス化反応が進み始めると T_s は下がり始める。温度が上がり 1300K を超えると、還元とガス化が並行してかなり速い速度で進行する。二つの固体反応物が近接して存在し、CO, CO₂ のガス分子を介して、反応が

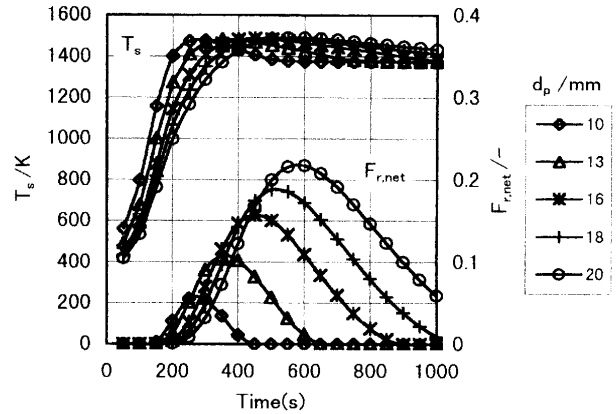


Fig. 3. Effect of the diameter of pellet on the temperature and net reduction degree while heating it in 30% O₂-N₂ flow. $T_b = 1373\text{K}$.

進行するためである。反応後半で両反応の速度が鈍ってくると、拡散律速で進行する再酸化の速度が勝り、 $F_{r,\text{net}}$ は最大値を経て 0 に向かって減少して行く。この条件で最大値は約 0.18 で、前報の Fig. 3 に示した実験結果とほぼ一致している。しかし、最大となる反応時間は 500 s であり、ペレットの降下時間差を考慮した実験結果からの予想時間、 $250 + 180 - 6 = 424$ s, よりやや遅れている。これはペレット降下時に炉下部からの放射熱によりペレットの下部が、炉の温度分布測定値よりも高温に加熱されるなどの理由によると推察される。反応率の変化では、ガス化と燃焼と並行して炭素消費反応が進行するので $F_{c,\text{total}}$ が最も速く 1 に到達し、つづいて再酸化の F_{ox} が 1 に到達する。この条件では O₂ の浸入が勝り F_r , F_c が 1 に到達する前に、炭素が消費して反応が終了する。

1373K でペレット直径の影響を計算した結果を Fig. 3 に示した。ペレットが大きくなると体積/表面積の比、 $r_o^3/3r_o^2$ が増し、還元優勢期間が長く続き、 $F_{r,\text{net}}$ が大きくなる。この傾向は実験結果とよく一致している。直径 10 mm で最大 $F_{r,\text{net}}$ は約 0.06 で非常に小さいが、20 mm で 0.22 である。 T_s の最大値は約 1500K で大差ないが、 r_o が大きくなるほど高温に保たれる時間が増す。

30% O₂, 18 mm での T_b の影響を Fig. 4 に示す。高温ほど短時間で最高の T_s と最大の $F_{r,\text{net}}$ 値に到達する。指数関数的に増大する k_r , k_c の効果と推定される。これに対して再酸化はガス拡散律速で温度上昇に対して相対的に増大が小さい。しかし、実際には T_s が 1600K を超えると溶融するので T_b を 1573K とする条件は採用できない。

T_b 1373K, 18 mm で O₂% の影響を Fig. 5 に示した。O₂% が小さいほどその浸入が弱く、還元期間が長く続き、最大の $F_{r,\text{net}}$ は大きくなる。その意味で $F_{r,\text{net}}$ に及ぼす O₂% の影響は非常に大きい。しかし温度差は意外に小さく、 T_s の最大値は 30K しか違わない。反応初期だけを見れば、燃焼熱のために O₂% が大きいほどわずかながら還元率が高い。初期の炭素燃焼反応による発熱のためである。プロセスに

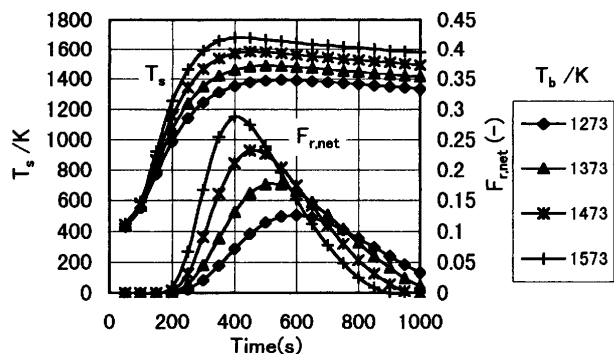


Fig. 4. Effect of the bulk temperature on the temperature and net reduction degree of pellet while heating it in 30%O₂-N₂ flow. $d_p=18$ mm.

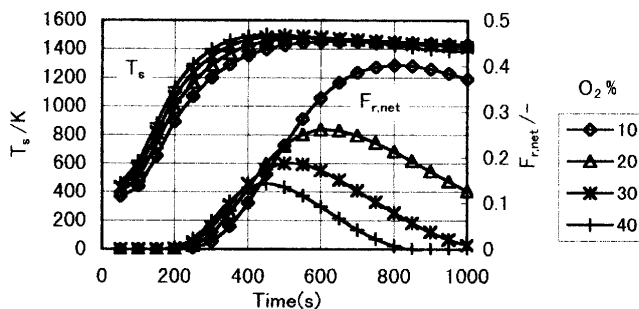


Fig. 5. Effect of the O₂% on the temperature and net reduction degree of pellet while heating it in the flow of O₂-N₂ gas mixture. $T_b=1373$ K, $d_p=18$ mm.

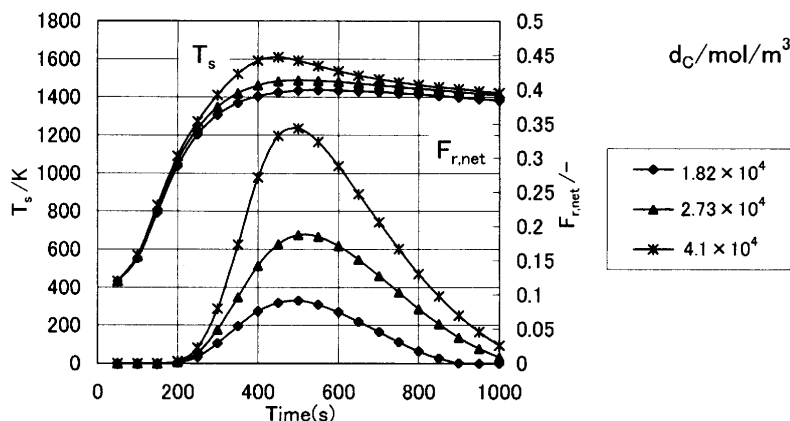


Fig. 6. Effect of the contents of mixed carbon on the temperature and net reduction degree of pellet while heating it in 30% O₂-N₂ flow. $T_b=1373$ K, $d_p=18$ mm.

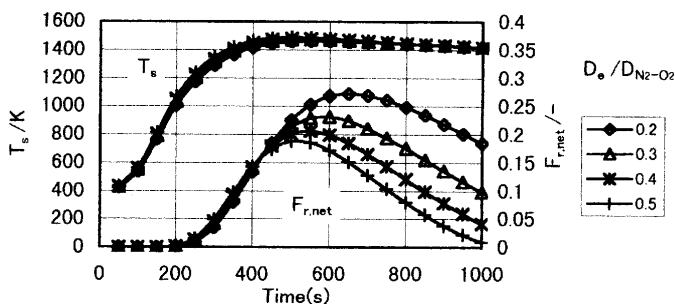


Fig. 7. Effect of the effective diffusivity of oxygen on the temperature and net reduction degree of pellet while heating it in 30%O₂-N₂ flow. $T_b=1373$ K, $d_p=18$ mm.

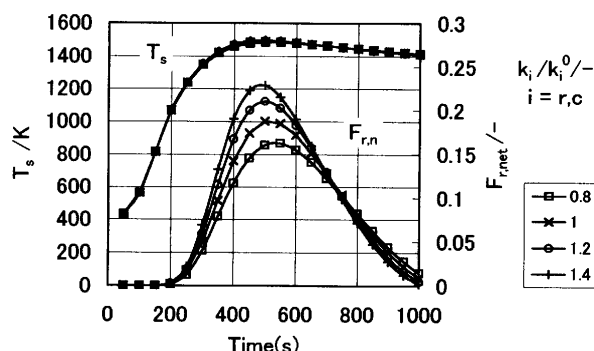


Fig. 8. Effect of the rates of reduction and gasification on the temperature and net reduction degree of pellet in 30%O₂-N₂ flow. $T_b=1373$ K, $d_p=18$ mm.

よっては高 $F_{r,net}$ を得るのに利用できる。

炭材の混合量を変えた結果を Fig. 6 に示した。18.4 mass% (2.73×10^4 mol/m³) を標準値として、その 2/3, 1, 3/2 と d_c を増すと、 $F_{r,net}$ 値、 T_s ともに明確に大きくなる。炭素が還元反応、温度上昇の両面で寄与した結果である。

ペレットを緻密にして気孔率を小さくしてやれば O₂ の浸入が妨げられて、 $F_{r,net}$ が大きくなることが考えられる。拡散率を変化させて計算した結果を Fig. 7 に示す。拡散率が大きくなって、平均温度はほんのわずかながら増すだけである。しかし、O₂ の浸入による再酸化が促進されて、 $F_{r,net}$ は確実に小さくなる。

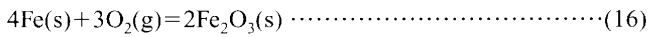
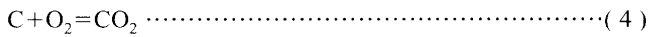
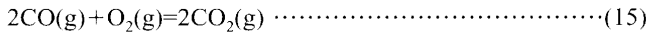
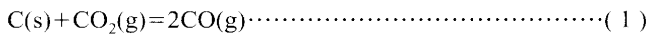
炭材と鉄鉱石の反応性を増して、 k_r, k_c を大きくするのも還元を促進するのに効果がある。Fig. 8 に示すように T_s はほとんど差がない。

5. 反応モデルとシミュレーション結果の検討

5.1 ペレット中でのガス流れ、N₂ 浸入の影響

3 に記述した反応モデルでは、ペレット内における物質移動でガス流れを無視した。ここで、反応によるガス分子数の変化について考察する。

ペレットの内部に浸入した O_2 は、まず内部からガス化反応(1)で生成したCOを(15)式により燃焼する。残留した炭素、還元鉄等の還元生成物と(4)、(16)式で反応する。



内部の均一反応部分では(1)式でガス分子数が増加し、外部へ向けてのガス流れが生じる。一方、外部から浸入した O_2 分子は(15)、(4)、(16)式により反応し、(4)式を除いてガス分子数は減少する。したがって、反応初期に内部で(1)式が活発なときは、再酸化層内を外向きのガス流れがある。反応後半では(1)式に対して(4)、(16)式が優勢となり、内向きの流れがある。本論文では簡単のため、 O_2 分子はガス流れの影響を受けないとした。さらに子細に考察¹⁹⁾すれば、約1000K以上では、(1)式で生じたCOが外向きに拡散して O_2 と(15)式で CO_2 を生じる。ここでは簡単のため両式の総括反応(4)式で単純化し、未反応核モデルを適用した。

また、反応ガス中 N_2 がペレットに浸入すれば、均一反応での還元反応、ガス化反応の速度が(5)、(6)式からずれてくる可能性がある。しかし、両速度式が N_2 中での測定結果であり、両式が反応中終始適用できると近似した。

5.2 単一ペレットによる反応特性

Fig. 5に示した O_2 分圧の影響を見ると、ペレットの最高温度に及ぼす影響は意外に小さい。その原因は、 O_2 による酸化でペレット温度が上昇してもその周囲温度が低いいため、高温で非常に大きい放射伝熱による熱ロスが大きくなる。しかし、ペレットが充填状態にあれば O_2 との反応による発熱が有効に利用できるはずである。

6. 結言

前報¹¹⁾で、粉鉄鉱石と石炭チャーの混合ペレットを O_2 含有ガス流中において反応させ、その結果を詳述した。本報では、この反応の数学モデルによるシミュレーション結果を示した。還元反応とガス化反応は、均一反応モデルの一次反応式で、 O_2 の浸入による再酸化はガス境膜内と再酸化生成物層内のガス拡散律速の界面未反応核モデル式で表わし、ペレット内温度を均一として温度の時間変化を考慮した反応モデルを作成した。全般的に反応が100s程度長時間側にずれるが、このモデルにより実験結果をほぼシミュレートすることができた。これに基づき、最大正味還元率に及ぼす温度、ペレット径、酸素分圧、炭材濃度等の影響を調べ、ほぼ実験結果を再現することができた。このモデルによりペレット径を大きく、温度を溶融しない程度に高くするのが有効であるとする実験結果を裏付けるこ

とができた。また、未実験あるいは実験が難しかった条件では、シミュレーションにより混合する炭材量を多く、ペレットを緻密にすることにより、最大正味還元率を効果的に増大できることが予測できた。

記号

C_b	: ガス相バルクの O_2 濃度 ($mol \cdot m^{-3}$)
C_{pi}	: 成分iの定圧比熱 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
d_c	: ペレットの固定炭素濃度 ($mol \cdot m^{-3}$)
d_o	: ペレットの被還元酸素濃度 ($mol \cdot m^{-3}$)
d_p	: ペレット直径 (m)
D_r	: 再酸化層内 O_2 の有効拡散係数 ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_i	: 反応管内径 (m)
F_c	: ペレット核部の炭素ガス化率 (-)
$F_{c, total}$: 1個ペレット平均の炭素全反応率 (-)
F_{ox}	: ペレットの再酸化率 (-)
F_r	: ペレット核部の還元率 (-)
$F_{r, net}$: 1個ペレットの平均正味還元率 (-)
h	: ペレット表面での伝熱係数 ($J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$)
h_c	: 対流伝熱係数 ($J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$)
h_r	: 放射伝熱係数 ($J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$)
k_c	: ガス化反応の一次反応速度定数 (s^{-1})
k_g	: ガス境膜内 O_2 物質移動係数 ($m \cdot s^{-1}$)
k_r	: 還元反応の一次反応速度定数 (s^{-1})
r_0	: 炭材内装ペレット半径 (m)
t	: 反応時間 (s)
T_s	: ペレット温度 (K)
T_b	: ガス相バルク温度 (K)
ΔH_r^0	: (4)式による炭素燃焼反応の反応熱 ($J \cdot mol^{-1}$)
ΔH_p^0	: (3)式による酸化鉄分解反応の反応熱 ($J \cdot mol^{-1}$)
ϵ_s	: ペレット表面の放射率 (-)
ϵ_w	: 反応管内壁表面の放射率 (-)

文献

- 1) J.Jimbo, Y.Miyagawa, M.Fujitomi, I.Kobayashi, T.Matsumura and M.Nishimura: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **46** (1996), 14.
- 2) J.A.Lepinski: Proc. of Ironmaking Conf., Iron and Steel Society, Warrendale, (1993), 349.
- 3) Y.Miyagawa, T.Matsumura, Y.Takenaka, T.Sugiyama and T.Harada: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 115.
- 4) Y.Miyagawa, Y.Takenaka, M.Shimizu and I.Kobayashi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 116.
- 5) K.Miyagawa, T.Matsumura, Y.Takenaka, M.Shimizu, I.Kobayashi, T.Harada and D.Meisner: Proc. of 2nd Int. Cong. on Sci. Tech. of Ironmaking, Iron and Steel Society, Warrendale, (1998), 877.
- 6) J.Borlée and R.Munnix: Proc. of 2nd Int. Cong. on Sci. Tech. of Ironmaking, Iron and Steel Society, Warrendale, (1998), 869.
- 7) B.H.Huang and W.-K.Lu: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1055.
- 8) S.Sun and W.-K.Lu: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1062.
- 9) T.Sharma: *Ironmaking Steelmaking*, **19** (1992), 372.
- 10) S.N.Misra and R.C.Gupta: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 468.
- 11) Y.Iguchi and R.Kamei: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 439.
- 12) O.Knacke and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, (1979), 268.
- 13) X.-H.Chung, R.Takahashi and J.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1043.
- 14) H.Mou and Y.Iguchi: Unpublished experimental result.
- 15) 鉄鋼製錬, 日本金属学会編, 仙台, (1979), 66.
- 16) R.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1960), 409.
- 17) R.Takahashi, J.Yagi and Y.Omori: *Bull. Res. Inst., Tohoku Univ.*, **27** (1971) 586, 175.
- 18) S.Sugiyama and M.Hasatani: *Chem. Eng. Jpn.*, **28** (1964), 355.
- 19) 小林清志, 荒木信幸, 牧野 敦: 燃焼工学, 理工学社, 東京, (1988), 123.