

論 文

UDC 622.341.1—188:669.162.282

等温固定層における酸化鉄ペレットのCO還元の
多界面未反応核モデルによる解析

村山 武昭**・小野 陽一***・川合 保治***

Analysis of CO Reduction of Hematite Pellets in an Isothermal
Fixed Bed by Multi-interface Model

Takeaki MURAYAMA, Yōichi ONO, and Yasuji KAWAI

Synopsis:

Reduction experiments of hematite pellets with CO in an isothermal fixed bed were carried out under various experimental conditions. The pellets used were made of pyrite cinder and their porosity was approximately 15%.

The equation of continuity for CO reduction of pellets in an isothermal fixed bed was numerically solved by the application of the multi-interface model to describe the reduction rate of the pellets where parameters obtained previously by the technique of step-wise reduction of the pellets were used. Agreement between the calculated curves and observed data was satisfactory.

In the experiments it was observed that pellets in the vicinity of the tube wall were reduced more or less rapidly than in the central part of the tube. The wall was found, however, to have a small effect on the calculated results of the average fractional reduction of the bed and exit gas concentration.

1. 緒 言

固定層における酸化鉄ペレットの還元では、排ガス組成や還元率の経時変化、層の各レベルでのガス組成と還元率の変化が認められ、広範囲の還元条件が含まれている。したがって、固定層還元実験は、単一粒子ペレットについて考案されたモデルの広範囲にわたる還元条件下での適用性を調査するかつこうの手段と言える。

固定層における酸化鉄ペレットの還元に関する研究として、PRIVALOV ら¹⁰⁾をはじめとして、BARNER ら¹¹⁾、SPITZER ら¹⁾、OSMAN ら²⁾、[相馬¹²⁾、森山¹³⁾、嶋村ら¹⁴⁾、八木ら⁶⁾、天辰ら¹⁸⁾の研究があげられる。固定層還元の解法としては、層全体を一次反応式で解く方法¹⁴⁾、層を構成している1個の粒子に一界面未反応核モデルを使用する方法¹⁶⁾、あるいは、グレイン・モデル¹⁵⁾を使用する方法¹⁷⁾、同じく、多段反応モデルを使用する方法¹²⁾¹³⁾¹⁸⁾があげられる。嶋村ら¹⁴⁾は、一次反応式および MCKEWAN 式の適用性を調査し、還元率曲線の整理法としては、ある程度、それらの式の利用の可能性はあるが、それらの

式の妥当性に問題があり、得られた定数(指示値)は装置解析ならびに操業解析の基礎となるパラメータにはなり得ないと述べている。層を構成する1個の粒子に一界面未反応核モデルを適用した場合の解法では、森山¹³⁾が厳密解法を、八木ら⁶⁾が数値解法を示している。八木ら⁶⁾は、比較的層高が低く、ガス流速が速い場合について実験し、理論と良く一致することを示している。八木ら¹⁶⁾は、非等温固定層についても解析を行なっている。EVANS ら⁷⁾は、グレイン・モデル¹⁵⁾を使用した場合の解を示しているが、理論解析だけである。層における還元の場合、排ガス中の反応生成ガス濃度が高くなり、反応ガス濃度が $\text{Fe}_x\text{O}/\text{Fe}$ 系平衡濃度以下になることも考慮に入れねばならない。その場合、 $\text{Fe}_x\text{O}/\text{Fe}$ 系の平衡定数を使い、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ の一段階反応とした一界面モデルは不適当である。このように、反応ガス濃度が広範囲にわたって変化する場合には、3つの反応段階を考慮した多段反応モデルの適用が妥当であると考えられる。

多段反応モデルを適用した例として、SPITZER ら¹⁾、OSMAN ら²⁾、相馬¹²⁾、天辰ら¹⁸⁾の研究があげられる。相

* 昭和52年4月本会講演大会にて発表 昭和52年8月31日受付 (Received Aug. 31, 1977)

** 九州大学大学院(現九州大学工学部) (Graduate School, Kyushu University, now Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

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

馬¹²⁾は、SPITZER ら⁵⁾の多界面未反応核モデルに比して、ガス拡散過程が簡略化されている三界面並列還元モデルを設定し解析を行なっている。天辰ら¹⁸⁾は、そのモデルを応用し層半径方向で充填粒子の粒度が異なる場合の解析を行なっている。しかし、相馬のモデルは計算が容易であるという利点はあるが、固定層還元実験で得られる一本のガス利用率曲線から、6つの速度定数を決定するため、得られた速度定数の値に任意性がともなう。一方、SPITZER らが考案した多界面未反応核モデル⁵⁾を適用した例としては、SPITZER ら¹⁾および OSMAN ら²⁾の研究があるが、彼らは、多界面未反応核モデルの速度パラメータを固定層還元実験の測定値に合うようにパラメータフィッティングをして定めている。そのため、層の特性（たとえば、層の粒子充填構造の不均一性や粒子径のばらつきなど）の影響があつても、それを確認することはできないし、また、果して、モデルやパラメータが、どの程度彼らの使用した装置、操作条件以外の他の一般の固定層の還元現象の解析に適用できるかということについても明らかでない。また、固定層ではないが、シャフト炉の還元解析において、原ら¹⁹⁾は、多界面未反応核モデルを使用した場合と、一界面未反応核モデルの完全な三段逐次反応とした場合を比較し、完全な三段逐次反応として取扱うことが不適切であることを示している。しかし、原らもシャフト炉実験データに合うようにパラメータフィッティングにより、パラメータを決定している。

ところで、著者らは、先に、多界面未反応核モデルの速度パラメータを CO-CO₂ 混合ガスによるヘマタイトペレットの段階ごと還元で求め、その速度パラメータが、種々の CO-CO₂ 混合ガス組成でのヘマタイトペレット（単一粒子）の還元現象の解析に使用できることを確認した³⁾⁴⁾。したがって、著者らが求めた速度パラメータおよびヘマタイトペレットを使用すれば、反応装置の特性を確認し、モデルおよび速度パラメータの適用性をみることが可能である。そこで著者らは、多界面未反応核モデルおよび著者らが決定した速度パラメータの値が、どの程度、等温固定層における酸化鉄ペレットの CO 還元現象の解析に使用し得るかということ、実験と解析の両面から調査したので報告する。

2. 実 験

実験装置の概略を Fig. 1 に示した。図中、(12) が反応管であり、内径 5.46 cm、長さ 140 cm の SUS 304 ステンレスパイプでできている。図中 (23) がペレットの充填層である。反応管内壁ぴつたりと作られたステン

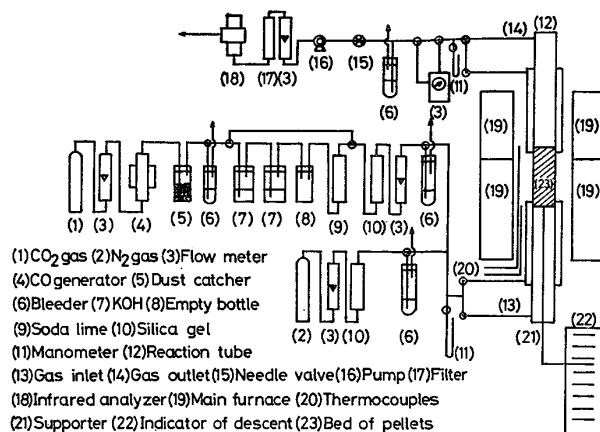


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

レス金網かごに、まず、ガスの予熱のため、高さ 6 cm ほどアルミナ球 (1 cmφ) を充填し、その上にペレットを 200~400 g (層高 $L=4\sim12.6$ cm) 充填して層とした。この層は、ちょうど等温帯 ($\pm 10^\circ\text{C}$ が 13 cm) にくるように、(21) の支持棒で支えられている。(19) は加熱炉であり、上下 2 段に分かれており、(20) の PR 熱電対をレギュレータに接続し、温度制御 (目的温度 $\pm 10^\circ\text{C}$) している。なお、この装置は移動層還元実験にも使えるようになっており、本報では層を動かさずに固定して使用した。したがって、(22) の層降下装置および降下指示器は本実験では使用していない。また、反応管のペレット層 (23) 上下の二重円管部も下記のように本報の固定層実験では使用していない。

還元を使用した CO ガスは、CO₂ ガスを約 1000°C に加熱した木炭あるいは活性炭の充填層を通して発生させ、それをダストキャッチャー、KOH 33% 水溶液、ソーダライム、シリカゲルで除じん、洗浄、乾燥して使用した。流量が高い場合には、CO ガス発生炉から出てくるガス中に CO₂ が多く含まれており、十分に除去しきれないので CO₂ の除去は行なわなかった。その場合、ガスクロマトグラフで分析した結果、CO₂ 濃度は一定であることがわかったので、実験結果の解析にあたっては、その CO₂ 濃度を考慮した。Fig. 1 の反応管の下端部から導入された CO ガスは、途中、ペレットと反応し、反応管の上端部から排出されるが、その排ガスの一部を図中 (18) の赤外線分析計に導入し、排ガス中の CO₂ 濃度を連続的に分析した。なお、反応管としてステンレス鋼管を使用しているため、CO の分解による C 析出の恐れがある。そこでペレットの代りにアルミナ球を充填し、ブランク実験を行なった。その結果、反応管

前後で CO_2 濃度の差は、およそ 1% 以下であつたのでステンレス鋼管への C 析出はないものとみなした。また、CO ガスを発生させるのに木炭あるいは活性炭を使用しているため、 H_2 が発生したが、ほとんど 1% 以下であり、CO の量に比して少ないので、解析に際してはその H_2 を CO とみなし加算した。

使用したペレットは前報³⁾⁴⁾と同じ硫酸滓ペレットである。ペレットを篩でふるい、篩分けした各グループから 100 個ずつサンプリングし、粒径、重量、気孔率を測定し、平均値を求めた。実験には、 $1.2\text{ cm} < 2r_0 < 1.4\text{ cm}$ (平均 $2r_0 = 1.279\text{ cm}$, $W_p = 4.4665\text{ g}$, $\varepsilon_h = 0.147$) と $1.0\text{ cm} < 2r_0 < 1.1\text{ cm}$ (平均 $2r_0 = 1.074\text{ cm}$, $W_p = 2.6109\text{ g}$, $\varepsilon_h = 0.155$) のものを使用した。

還元温度は 800, 905, 1000°C, ガス流量は 1~4 Nl/min とした。

また、層の特性の影響を調べるために、わざと、反応管内壁とステンレス金網かごの間にすきまをつけた実験も行なつた。

還元後、試料を取出し、還元状況の観察、還元率分布の測定も行なつた。還元率は、試料を箱型シリコニット炉に入れ、1000°C, 1.5 h 自然通風下で再酸化させ、その重量増から求めた。

3. 解 析

3.1 多界面モデル

解析にあたり、次の仮定を置いた。

- 1) 層内は等温である。
- 2) 層内の空隙率は均一である。
- 3) ガスは押し出し流れである。
- 4) 層半径方向で、ガス・粒子とも組成は均一である。

以上の仮定のもとで基礎式を設定する。まず、ガスの物質収支について次式が得られる。ただし、ペレット充填層の下端を $z=0$ とし、ガスの流れる方向を z 軸の正方向とする。

$$\frac{\varepsilon_b}{RT} \left(\frac{\partial P_{\text{CO}}}{\partial \theta} \right) + \frac{u_G}{RT} \left(\frac{\partial P_{\text{CO}}}{\partial z} \right) + R_{\text{CO}} = 0 \quad \dots (1)$$

R_{CO} は層単位体積あたりの反応速度 (CO の消費速度, mol CO/sec cm³) である。ここで、層単位体積あたりの粒子数を N_p とすると次式が得られる。

$$R_{\text{CO}} = N_p \cdot \dot{n} \quad \dots (2)$$

ここで、 $\dot{n}$ は単一粒子の反応速度 (単位時間あたり反応で消費される CO のモル数) である。SPITZER⁵⁾ の提案した多界面モデルにおいて生成物層内のガス拡散を分子拡散であると仮定すると、単一粒子の反応速度 $\dot{n}$ は次のように与えられる⁴⁾。

$$\dot{n} = \frac{P_{\text{CO}} - P_e^*}{R_F + R_s^* + \lambda_d} \quad \dots (3)$$

ただし、 $\lambda_a = R_s^* + R_T^*$, $1/\lambda_b = 1/R_T^* + 1/\lambda_a$, $\lambda_c = R_s^* + \lambda_b$, $1/\lambda_d = 1/R_T^* + 1/\lambda_c$, $P_e^* = \lambda_d \{ P_{\text{CO}_e}^* / R_T^* + (\lambda_b / \lambda_c) (P_{\text{CO}_e}^* / R_T^* + P_{\text{CO}_e}^* / \lambda_a) \}$, $R_s^* = RT(x^i - x^j) / (D_j 4\pi x^i x^j)$ $i \rightarrow o, \text{ Fe}$, w , $j \rightarrow \text{Fe}, w, m$, $x^0 = r_0$

$$R_T^* = (RT / k_{ct} 4\pi [x^t]^2) (K_e^t / (1 + K_e^t)) \quad t = \text{Fe}, w, m$$

$$P_{\text{CO}_e}^* = 1 / (1 + K_e^t) \quad t = \text{Fe}, w, m$$

$$R_F = RT / (4\pi r_0^2 k_f)$$

単一粒子内の各反応界面の移動速度は次式で与えられる。

$$\frac{\partial x^t}{\partial \theta} = - \frac{k_{ct}}{RT d_0^2 \varphi_s^t} (1 + 1/K_e^t) (P_{\text{CO}}^t - P_{\text{CO}_e}^t) \quad \begin{matrix} s \rightarrow w, m, h \\ t \rightarrow \text{Fe}, w, m \end{matrix} \quad \dots (4)$$

初期条件および境界条件は次のとおりである。

$$\left. \begin{array}{l} \theta = 0 \text{ で } x^t = r_0 \quad t = \text{Fe}, w, m \\ z = 0 \text{ で } P_{\text{CO}} = P_{\text{CO in let}} \end{array} \right\} \quad \dots (5)$$

(1)~(4) 式が基礎式である。(1)~(4) 式を (5) 式の条件下で、特性曲線法⁶⁾を利用して解けば、反応時間と層内各レベルでのガス濃度、各反応界面の位置の関係が求まる。なお計算では層軸方向を 50 等分 (近似的には 1 キザミを半粒子径まで下げて計算しても良いことがわかつた。) し、時間キザミを 20 sec とし計算した。還元率は、各反応界面の位置から次式を使用して求められ

$$F = \frac{r_0^3 - (x^{\text{Fe}})^3 + 0.2993 [(x^{\text{Fe}})^3 - (x^w)^3] + 0.1111 [(x^w)^3 - (x^m)^3]}{r_0^3} \quad \dots (6)$$

る。層平均の還元率は次式から求められる。

$$\bar{F} = \frac{\int_0^L F dz}{\int_0^L dz} \quad \dots (7)$$

上式は、ある反応時間における平均還元率であるが、特性曲線法の都合上、実際にはその時間にはガスが反応帯を通りぬける時間分だけの幅がある。しかし、ガスが通りぬけるに要する時間 (0.6~2.5 sec) は短いので、その幅はここでは無視する。

3.2 一界面モデル

八木ら⁶⁾は等温固定層における鉄鉱石ペレットのガス還元を一界面モデルで解析し、彼らの実験範囲では、実測値と良く一致することを示している。しかし、一界面モデルには前報⁴⁾で述べたように、 CO_2 ガス濃度が高い場合には問題がある。八木らの実験範囲は層高があまり高くなく、排ガス中の CO_2 濃度があまり高くないような範囲であつたため、良く一致したのではないと思われる。ここでは比較のために、一界面モデルによ

る解析も行なつた。基礎式の上で、多界面モデルの場合と、(1), (2) 式は同じである。一界面モデルの場合、単一粒子の反応速度 $\dot{n}$ は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \dot{n} &= -4\pi d_0(1-\varepsilon_h)r^2 \frac{dr}{d\theta} \\ &= \frac{4\pi r_0^3}{RT} (P_{CO} - P_{Fe}^{Fe}) \\ &= \frac{1}{k_f} + \frac{r_0(r_0-r)}{rD_s} + \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \frac{1}{kc(1+1/K_{Fe}^{Fe})} \end{aligned} \quad (8)$$

(1), (2), (8) 式を初期条件 ($\theta=0$ で $r=r_0$) および境界条件 ($z=0$ で $P_{CO}=P_{CO \text{ inlet}}$) のもとで、特性曲線法⁶⁾を利用して解けば、時間と層内各レベルでの還元率、ガス濃度の関係が求まる。ただし、この場合、還元率は次式で与えられる。

$$F=1-(r/r_0)^3 \quad (9)$$

3.3 速度パラメータ

速度パラメータは、それぞれ、以下に示す式を使用して求めた。

ガス境膜内物質移動係数 k_f は、次に示す城塚ら⁷⁾の式を使用して求めた。

$$\varepsilon_b Sh = \varepsilon_b \frac{k_f 2r_0}{D_{AB}} = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (10)$$

多界面モデルの各界面における 化学反応速度定数 kc_i は前報³⁾の段階ごと還元で得られた以下の式を使用して求めた。

$$kc_m = \exp(7.768 - 18.92 \times 10^3/RT) \quad (11)$$

$$kc_w = \exp(12.18 - 28.80 \times 10^3/RT) \quad (12)$$

$$kc_{Fe} = \exp(12.70 - 29.91 \times 10^3/RT) \quad (13)$$

多界面モデルの各生成物層内の有効拡散係数 D_i は、前報³⁾で得られた以下に示す関係式を使用して求めた。

$$D_i = D_{AB} \varepsilon_i \xi_i \quad t=m, w, Fe \quad (14)$$

$$\varepsilon_m = 0.008 + 0.992 \varepsilon_h \quad (15)$$

$$\varepsilon_w = 0.122 + 0.878 \varepsilon_h \quad (16)$$

$$\varepsilon_{Fe} = 0.435 + 0.565 \varepsilon_h \quad (17)$$

$$\log_{10} \xi_m = 0.382 \times 10^{-2} T - 5.352 \quad (18)$$

$$\log_{10} \xi_w = 0.159 \times 10^{-2} T - 2.467 \quad (19)$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.124 \times 10^{-2} T - 1.734 \quad (T \geq 1173K) \quad (20)$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.102 \times 10^{-1} T - 12.25 \quad (T < 1173K) \quad (21)$$

一界面モデルの化学反応速度定数 kc と粒子内有効拡散係数 D_s は、直接、ヘマタイトから鉄まで CO または CO-CO₂ 混合ガスで還元した時のデータ⁴⁾に混合律速の解法⁸⁾を適用して求めた式を使用して求めた。次にそれらの式を示す。

$$kc = \exp(14.40 - 32.33 \times 10^3/RT) \quad (22)$$

$$D_s = D_{AB} \varepsilon_{Fe} \xi \quad (23)$$

$$\log_{10} \xi = 0.514 \times 10^{-2} T - 6.594 \quad (24)$$

3.4 排ガス中の CO₂ ガスの経時変化から 平均還元率 $\bar{F}$ を算出する方法

層中のヘマタイトペレットが還元前に持っていた酸素の総量 (ペレット中の O 1 g atom が CO 1 mol と反応し、CO₂ 1 mol ができるとし、ペレット中の酸素を CO₂ 量に換算) $O_t(l)$ は次式で与えられる。

$$O_t = \frac{4}{3} \pi r_0^3 d_0 \times 22.4 W_b / W_p \quad (25)$$

時間 θ_i までに除去された酸素の量 S_i は次式で与えられる。

$$S_i = \int_{\theta=0}^{\theta=\theta_i} Q X_{CO_2} d\theta - Q X_{CO_2 \text{ inlet}} \theta_i \quad (26)$$

したがって、平均還元率 $\bar{F}$ は次式で与えられる。

$$\bar{F} = S_i / O_t \quad (27)$$

後に示す図中で平均還元率 $\bar{F}$ の測定値とあるのは、シンプソン則を使用して (26) 式の S_i を求め、(27) 式から $\bar{F}$ を求めた結果である。

4. 結 果

Fig. 2~11 に測定結果および計算結果を示した。Fig. 2~5 は層重量 $W_b \approx 400$ g, 温度 905°C で CO ガス流量がそれぞれ 1~4 Nl/min の場合の実験結果ならびに計算結果である。図中、○印が排ガス中の CO₂ 濃度 X_{CO_2f} の測定結果、×印が排ガス中の CO₂ 濃度の経時変化を積分して得た平均還元率 $\bar{F}$ である。曲線のうち、実線が多界面モデルによる計算結果、破線が一界面モデルによる計算結果である。これらの図をみると、いずれ

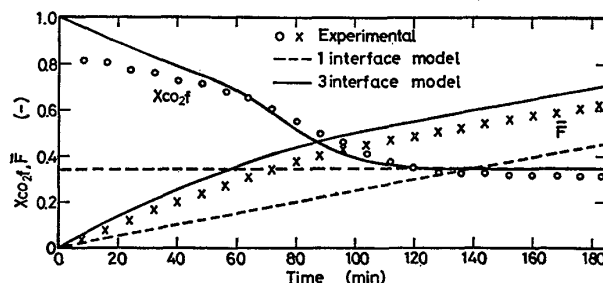


Fig. 2. Comparison of calculated curves of average fractional reduction of the pellets over the whole bed $\bar{F}$ and CO₂ concentration in exit gas X_{CO_2f} with experimental data for CO reduction of hematite pellets in the fixed bed. The operating condition is that $T=905^\circ\text{C}$, $W_b=400$ g, $r_0=0.64$ cm, $L=7.8$ cm, $P_{CO \text{ inlet}}=1$ atm, and $Q=1$ Nl/min.

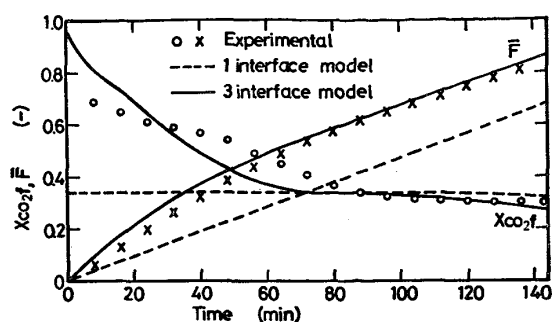


Fig. 3. Comparison of calculated curves of $\bar{F}$ and X_{CO_2f} with experimental data for CO reduction of the pellets in the fixed bed. The operating condition is approximately the same as in the case shown in Fig. 2 except that $L=8.5$ cm and $Q=2$ Nl/min.

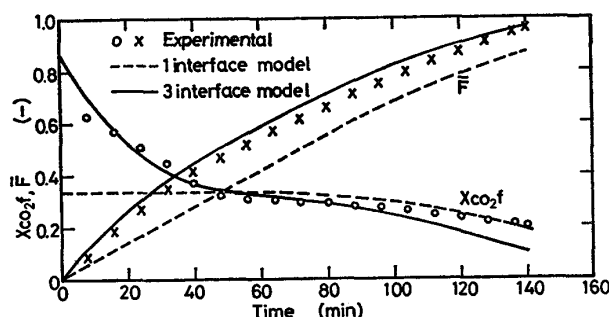


Fig. 4. Comparison of calculated curves of $\bar{F}$ and X_{CO_2f} with experimental data for CO reduction of the pellets in the fixed bed. The operating condition is that $T=905$ °C, $W_b=402$ g, $r_0=0.64$ cm, $L=8.7$ cm, $P_{CO\text{ inlet}}=1$ atm, and $Q=3$ Nl/min.

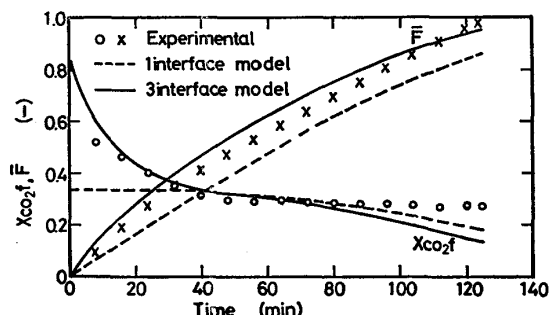


Fig. 5. Comparison of calculated curves of $\bar{F}$ and X_{CO_2f} with experimental data for CO reduction of the pellets in the fixed bed. The operating condition is approximately the same as in the case shown in Fig. 4 except that $Q=4$ Nl/min and $P_{CO\text{ inlet}}=0.97$ atm.

の場合も多界面モデルによる計算結果が測定値とかなり良く一致していることがわかる。一方、一界面モデルによる計算結果は測定値からかなりかけはなれている。多界面モデルによる計算結果でも、全体的には測定値と計

算値が良く一致していると言えるが、排ガス中の CO_2 濃度 X_{CO_2f} についてみると計算値と測定値の間に、反応初期には、計算値の方が測定値より高くなり、後期には、測定値の方がいくらか高くなるという差が認められる。これはおそらく、今回の実験では、(反応管直径 D_{tube})/(粒子直径 $2r_0$) の比が 10 以下であり、管壁近傍の空隙率 ϵ_b が高くなるため管壁部近傍では単位体積あたりの粒子数 N_p が小さくなり、この部分でのガス流量が多くなることの影響(この影響を今後、管壁の影響と呼ぶことにする。)が層全体に及んだためと考えられる。すなわち、反応初期において、管壁近傍ではガス流量が多く粒子数が少ないため、反応により生成する CO_2 の量が少ない。一方、層中央部では粒子数が多く、流量は少なく、 CO_2 濃度は高くなるが、層全体としては $D_{tube}/2r_0 < 10$ のために管壁近傍領域の断面積が広く²⁰⁾、 CO_2 濃度は低くなる。つまり、計算では、層半径方向でガス粒子とも均一であると仮定して解いているが、現実には管壁部近傍領域が層中央部に比して無視できないほどの空間を占めているため、その部分から未反応のガスが多く排出され、層全体としては計算値より低い X_{CO_2f} となる。逆に反応後期では、反応初期および中期までに、管壁部近傍のペレットはガス流量が多いため、ほとんど還元されてしまっているが、層中央部では、ガス流量が少なく、 CO_2 濃度も高いので、還元がなかなか進行せず、反応後期まで未還元部が多量残っている。このことは、実験後の試料観察で認められた。したがって、その分の還元のため計算値より CO_2 濃度が高くなっている。反応初期に測定値 X_{CO_2f} が計算値を下まわる理由として、そのほかに、前報⁴⁾で認められた還元率曲線がシグモイド型になることの影響(反応初期に反応が遅れるため、それにしたがって CO_2 濃度も低くなること)も考えられるが、本報の場合、平均還元率曲線上でそのようなシグモイド型の傾向は認められなかったため、その影響は一応小さいものと思われる。そのほかに、 N_2 から CO へのガス切換えによる影響も考えられたが、排ガス分析の結果、ガスの置換はかなり早く、その影響はほとんどないと言って良い。

これらの図 (Fig. 2~5) の X_{CO_2f} の経時変化をみると、反応初期では X_{CO_2f} がかなり高く、まだ未還元へのヘマタイトやマグネタイトが存在することがわかる。また、途中、 $FeO+CO=Fe+CO_2$ の平衡濃度に相当する $X_{CO_2f} \cong 0.34$ のあたりで X_{CO_2f} がほとんど変化しないところがある。この領域では、層全体ではウスタイトまでの還元は完了しているものの、あるレベルで Fe_xO/Fe の平衡濃度 ($X_{CO_2f} \cong 0.34$) に達し、それより上のレ

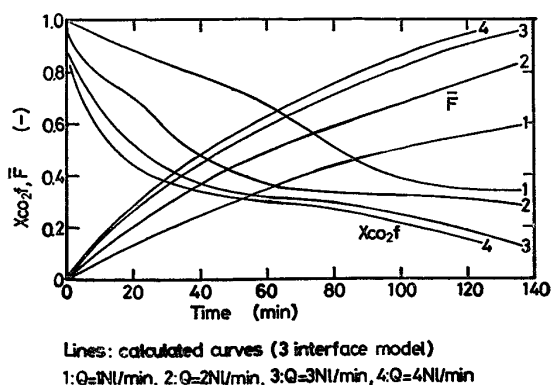


Fig. 6. Effect of CO gas flow rate on the average reduction curve and X_{CO_2f} for the CO reduction of the hematite pellets in the fixed bed. ($T \cong 905^\circ\text{C}$, $W_b \cong 400\text{ g}$, $r_0 = 0.64\text{ cm}$)

ベルでは $\text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ の反応が起こっていないことを示している。その後、 X_{CO_2f} が低くなっているが、そこではもう層頂付近でも $\text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ の反応が進行している。

Fig. 2~5 では流量を変えた結果を示したが、Fig. 6 には、多界面モデルによる計算結果のみを流量を変えて示した。ガス流量が 1 NL/min (Fig. 2) と 2 NL/min (Fig. 3) では、かなり還元速度、 X_{CO_2f} の経時変化に差が認められるが、 3 NL/min (Fig. 4) と 4 NL/min (Fig. 5) の場合では、あまり差がない。ガス利用率の点から言えば低流量の方が良いが、還元速度から言えば高流量の方が良い。本実験結果から考えると、還元速度は流量を増加させても 3 NL/min 程度で、その加速効果はうすれる。したがって、それ以上流量を増してもガス利用率を下げるだけである。ガス利用率が高く還元速度も高い最適流量は、本実験条件下では 3 NL/min である。

Fig. 7 は粒子径が $2r_0 = 1.07\text{ cm}$ のペレットを使用した場合の結果であるが、 $2r_0 = 1.28\text{ cm}$ の Fig. 4 の結果

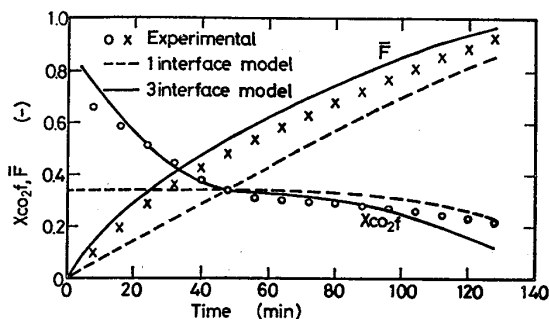


Fig. 7. Comparison of calculated curves of $\bar{F}$ and X_{CO_2f} with experimental data for CO reduction of the pellets in the fixed bed. The operating condition is approximately the same as in the case shown in Fig. 4 except that $r_0 = 0.535\text{ cm}$.

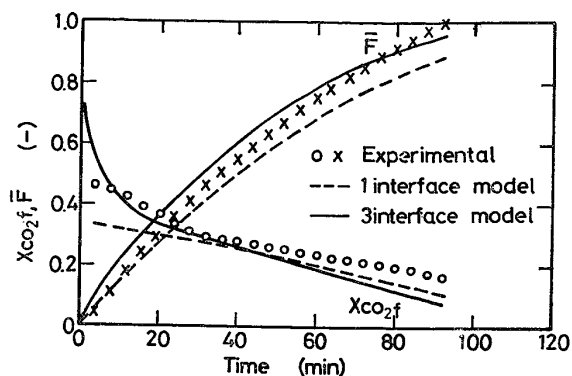


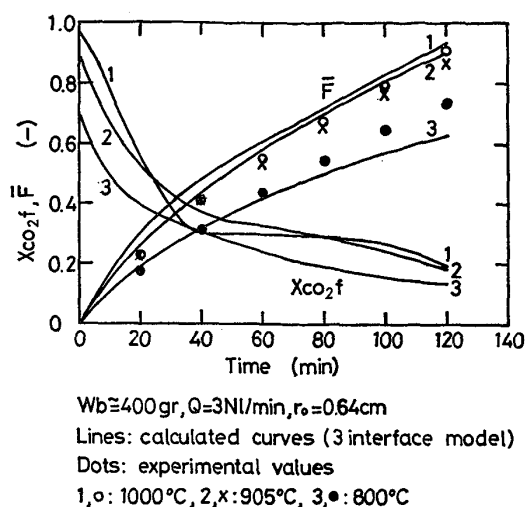
Fig. 8. Comparison of calculated curves of $\bar{F}$ and X_{CO_2f} with experimental data for CO reduction of the pellets in the fixed bed. The operating condition is approximately the same as in the case shown in Fig. 4 except that $W_b = 202\text{ g}$ and $L = 4\text{ cm}$.

と比較してみると、いくら還元速度が速くなっているようにも見受けられるが、大差ないと言った方が良いでしょう。このことから、この程度の粒子径のばらつきがあつても、還元速度にたいした影響はないことがわかる。

Fig. 8 は、層重量を 202 g にした場合の結果である。Fig. 4 と比較してみると、層高が低いためか、 X_{CO_2f} が全体的に低く、 X_{CO_2f} が停滞するような領域がなく、連続的に変化している。

Fig. 2~5, 7, 8 で、一界面モデルによる計算結果と測定値を比較してみると、 X_{CO_2f} の経時変化は X_{CO_2f} が低いところでは測定値と良く一致しているが、 X_{CO_2f} が高い反応初期に両者の差が大きい。ガス流量が高くなるにつれ、また層高が低くなると、一界面モデルによる計算結果と測定値の差は縮小しているが、それでも、まだかなり差がある。平均還元率曲線をみてみると、低流量のところではかなり両者の差が大きい、高流量になると差は小さくなる。また、Fig. 8 のように層高が低い場合にはあまり差がないと言って良い。このように一界面モデルは排ガス中の CO_2 濃度の低い場合にしか適用できなく、実用的な層高の高い充填層を解析する場合には、一界面モデルより多界面モデルの方が適用範囲が広いという点ですぐれたモデルと言えよう。

Fig. 9 には、温度をかえて行なつた実験の結果を示している。 1000°C での平均還元率曲線と 905°C での平均還元率曲線にあまり差がない。だが、 800°C の平均還元率曲線は 1000°C , 905°C の場合に比べると、還元がかなり遅いことを示している。 X_{CO_2f} 曲線は温度が高いほど、反応段階が分離する傾向にあることを示している。たとえば 1000°C の場合、 $X_{\text{CO}_2f} \cong 0.3$ のところで

Fig. 9. Effect of temperature on $\bar{F}$ and X_{CO_2f} .

X_{CO_2f} が一時、変化せず一定になっているのはつきり認められる。これは、層頂まですでに Fe_xO までの還元は完了しているが層頂付近では、まだ Fe まで還元するに十分な CO がいないことを示す。この傾向は、温度が下がるにつれ認められなくなる。これは、温度が高くなるほど反応が早くなり、CO 濃度が層の上に行くにつれて急激に低下し、1000°C では途中で Fe_xO/Fe 反応の平衡濃度に達するが、800°C ではそうならないためである。なお、Fig. 9 によると、800°C の場合、平均還元率曲線の測定値が計算値をいく分、上まわっているが、これは、還元後、取り出した試料に炭素が認められたことから、主として炭素析出によるものと思われる。なお、900°C 以上でも C 析出があるかどうかを知るために、還元鉄中の C 分析を行なった結果、還元鉄中の C は 0.5% C 以下であることがわかった。したがって 900°C 以上では C 析出の排ガス濃度に及ぼす影響は小さいものと考えられる。

Fig. 10 は管壁部の影響を観察するために、ペレットを充填する金網かごを管壁びつたりにつけずに管壁との間にすきまができるように、少し小さめに作って使用した場合の実験結果である。図中、一点鎖線は本報で示した管壁部の影響を無視した解、実線は管壁部の影響を考慮した場合の解（層を管壁部と層中央部の2つの空隙率の異なる領域に分け、別々に解析し、後でそれらを合成して解とした。詳細は別報⁹⁾で示す。）である。図のように管壁部の影響を考慮した場合、計算値と測定値が良く一致している。Fig. 2~9 の場合について管壁部の影響を考慮して計算した結果、反応初期と後期に、それを無視した場合の解と、いくらか差はあるが、全体的には、ほとんど差はなかった。Fig. 10 中の●印は、還元

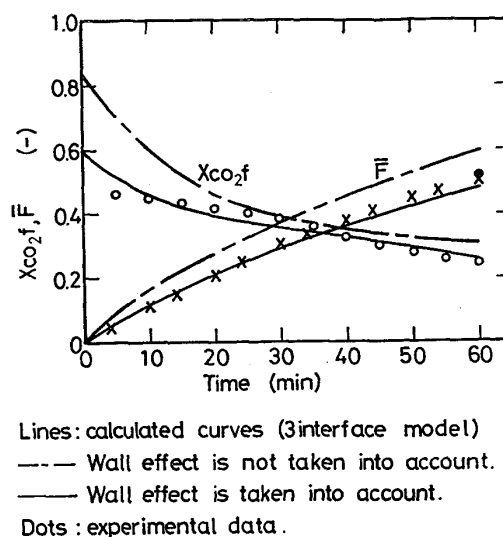


Fig. 10. Comparison of calculated curves of $\bar{F}$ and X_{CO_2f} with experimental data in the reduction of the pellets with CO in the fixed bed under the conditions of $T=950^\circ\text{C}$, $Q=4$ Nl/min, $X_{CO_2 \text{ inlet}}=0.05$, $W_b=402$ g, $r_0=0.64$ cm, $L=12.6$ cm, $D_{\text{tube}}=5.46$ cm, and basket diameter = 4.88 cm.

前後の重量変化から求めた平均還元率であり、図中×印のガス濃度から求めた平均還元率と良く一致しており、ガス濃度から平均還元率を求める方法が（800°C の場合を除いて）妥当であることがわかる。

Fig. 11 は、還元後、層内の還元率分布を求めた結果である。図中、○印が還元率の平均値、上下の矢印がばらつき幅、左右の矢印が試料を取り出した幅である。還元率は、まず試料を1個1個位置を確認しながら取り出しその重量を測定し、次に箱型シリコニット炉中自然通風下で 1000~1100°C 1.5 h 再酸化させ、再酸化後の重量を測定し、その重量増から算出した。なお、この方法の妥当性を調べるために、あらかじめ熱天秤を使用して、所定の還元率まで還元した試料を上記の条件下で再酸化させて還元率を求めたところ、熱天秤で得られた還元率と 1% 以下の誤差で良く一致することがわかったので、この方法を採用した。なお、Fig. 11 の場合も、試料を取り出しやすくするため、試料を充填する金網かごの径を小さくしてある。そのため、計算の方も、その影響を考慮した場合（図中、実線）と無視した場合（図中、一点鎖線）の両方を行ない、図に示した。図のように、やはりその影響を考慮した方が良く測定値と一致していると思われる。還元率のばらつきの原因は、主として管壁部の空隙を大きくしたことの影響によるものと考えら

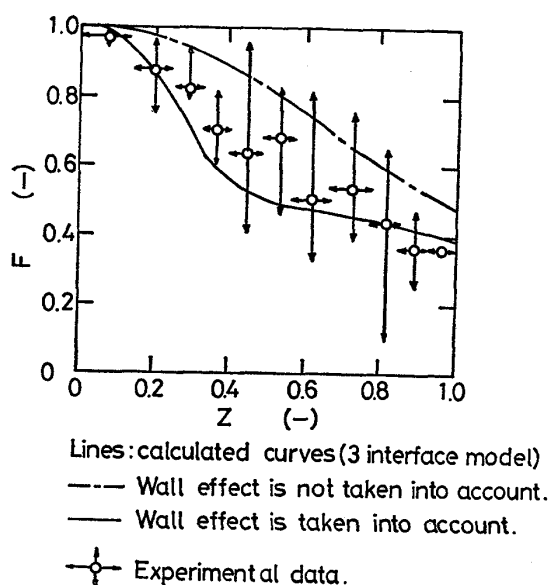


Fig. 11. Longitudinal distributions of fractional reduction. Comparison of calculated curves with experimental data. (Condition: $T=905^{\circ}\text{C}$, $Q=4\text{ NI/min}$, $W_b=403\text{ g}$, $r_0=0.64\text{ cm}$, $L=10.7\text{ cm}$, $\theta=90\text{ min}$)

れるが、そのほかにも、ペレットの粒径や気孔率のばらつきもその原因であろう。

Fig. 11 をみると、還元率は $z=0\sim 0.5$ の間で急激に変化し、 $z=0.5\sim 1.0$ では、あまり急な変化はない。 $z=0\sim 0.5$ で主として Fe_xO から Fe への還元が進行し、 $z=0.5$ までに、 CO ガスが大部分消費されることがわかる。このような還元率分布を反応時間をかけて実験し、測定した結果、Fig. 11 の $z=0\sim 0.5$ のような急激に還元率が変化する領域が時間の経過につれて、 $z=0$ (層底) から $z=1.0$ (層頂) へ向けて広がっていくのが観察された。また、Fig. 11 の $z=0.5\sim 1.0$ のような還元率にあまり差がない領域は時間の経過とともにせまくなるが、全体的に還元率が高くなっているのが認められた。

還元後、取り出した試料を観察してみると一般に、管壁からおよそ半粒子径までの範囲で還元がよく進行しているのが認められた。この現象は、(反応管径 D_{tube})/(粒子径 $2r_0$) の比が 10 以上でもあらわれるものと考えられる。ただ、それらが層全体の還元率にどの程度影響をおよぼすかが問題である。($D_{\text{tube}}/2r_0$) が 10 以下でも今回の研究結果が示すように層平均でみた場合、層平均還元率曲線や X_{CO_2f} の経時変化曲線では管壁部の影響は小さい。

そのほかにも観察上気がついたこととして、粒子と粒子が接触している部分での還元の遅れがある。今回の観察

での遅れの状況は、それほど顕著ではなかったが、接触面積が広い場合にはかなり問題になるのではないと思われる。

5. 結 言

等温固定層における酸化鉄ペレットの CO 還元を段階ごと還元で求めた速度パラメータを使用し多界面モデルで解析し、種々のガス流量、ガス温度での実験結果と比較した。その結果、測定値と計算値は比較的良く一致し、ここで使用したモデルおよび速度パラメータが等温固定層における酸化鉄ペレットの CO 還元を使用しうることがわかった。

本報の場合、(反応管径/粒子径) の比が 10 より小さく、管壁部近傍の高空隙率の影響が予測され、還元後の試料観察でも管壁近傍の還元の進行が著しいことが認められたが、排ガス濃度の経時変化および層平均還元率曲線では、その影響は小さかった。

記 号

- D_{AB} : ガス拡散係数 (cm^2/sec)
- D_s : 粒子内有効拡散係数 (一界面モデル) (cm^2/sec)
- D_t : t 層内有効拡散係数 (cm^2/sec)
- D_{tube} : 反応管径 (cm)
- d_o, d_o^* : 被還元酸素濃度 ($\text{g}\cdot\text{atom}/\text{cm}^3$)
- $F, \bar{F}$: 還元率, 層平均還元率 (—)
- K_i^* : 平衡定数 (—)
- k_c, h_{ct} : 化学反応速度定数 (cm/sec)
- k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/sec)
- L : 層高 (cm)
- N_p : 単位体積あたりの粒子の個数 ($\text{個}/\text{cm}^3$)
- $\dot{n}$: 粒子 1 個の反応速度 (mol/sec)
- O_t : 層中のペレットが持っている酸素の総量 (NI)
- $P_{\text{CO}_2}^*$: 平衡分圧 (atm)
- $P_{\text{CO inlet}}$: 層入口の CO 分圧 (atm)
- P_{CO} : バルク CO 分圧 (atm)
- P_i^* : みかけの平衡分圧 (atm)
- Q : ガス流量 (NI/min)
- R : 気体定数 ($1.987\text{ cal}/\text{mol K}$, $82.05\text{ cm}^3\text{ atm}/\text{mol K}$)
- R_{CO} : 単位体積あたりの反応速度 ($\text{mol}/\text{sec cm}^3$)
- Re : レイノルズ数 (—)
- R_F, R_i^* : ガス拡散抵抗 ($\text{atm}\cdot\text{sec}/\text{mol}$)
- R_i^* : 化学反応抵抗 ($\text{atm}\cdot\text{sec}/\text{mol}$)
- r : 未反応核半径 (cm)
- r_0 : 粒子半径 (cm)
- Sc : シュミット数 (—)
- Sh : シャーウッド数 (—)
- Si : 時間 θ_i までに除去された酸素の量 (NI)
- T : 温度 ($^{\circ}\text{C}$, K)
- u_G : ガス流速 (空塔速度) (cm/sec)
- W_b : 層重量 (g)
- W_p : ペレット 1 個の重量 (g)

X_{CO_2} : CO_2 濃度 (—)
 $X_{\text{CO}_2 f}$: 排ガス中の CO_2 濃度 (—)
 $X_{\text{CO}_2 \text{ inlet}}$: 入口ガス中の CO_2 濃度 (—)
 x^t : ペレット中心から界面までの距離 (cm)
 z : 層軸方向距離 (—), (cm)
 ε_b : 層空隙率 (—)
 ε_t : 気孔率 (—)
 θ : 時間 (sec, min)
 ξ, ξ_t : 迷路度 (—)
 φ_s^t : s から t へ還元される時の酸素の除去割合 (—)
 $\varphi_h^m = 0.1111, \varphi_m^w = 0.2117, \varphi_w^{\text{Fe}} = 1,$
 $\varphi_h^w = 0.2993$

添 字

b : バルク
 Fe : Fe または $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}$ 界面
 h : Fe_2O_3
 m : Fe_3O_4 または $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 界面
 w : Fe_xO または $\text{Fe}_x\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 界面
 $s = h, m, w$
 $t = h, m, w, \text{Fe}$

文 献

- 1) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Process Simulation in Iron and Steelmaking, Gordon and Breach, New York, (1966), p. 85
- 2) M. A. OSMAN, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: AIChEJ, 12 (1966), p. 685
- 3) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1099
- 4) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼: 63 (1977), p. 1229
- 5) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 6) 八木順一郎, 高橋礼二郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1453
- 7) 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. 241 [オーム社]
- 8) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377
- 9) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 64 (1978) p. 1518
- 10) S. I. PRIVALOV, V. N. TIMOFEEV, and B. A. BOKOVIKOV: STAL in English, 1 (1960), p. 4
- 11) H. E. BARNER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 897
- 12) 相馬胤和: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1431
- 13) 森山 昭: 化学工学, 34 (1970), p. 1308
- 14) 嶋村鏐郎, 照井敏勝, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1594
- 15) J. SZEKELY and J. EVANS: Chem. Eng. Sci., 26 (1971), p. 1901
- 16) 八木順一郎, 高橋礼二郎, 大森康男: 東北大学選研彙報, 27 (1971), p. 187
- 17) J. W. EVANS and S. SONG: IEC Process Des. and Dev., 13 (1974), p. 146
- 18) 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 22
- 19) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 315
- 20) R. JESHER: Arch. Eisenhütt., 35 (1964), p. 91