

UDC 669.181 : 622.341.1-188 : 669.094.1/.2 : 669.162.282

論 文

小型高圧移動層による酸化鉄ペレットの水素還元*

高橋礼二郎**・古藪 幸夫***・石井 正夫**
石垣 政裕**・高橋 愛和****Hydrogen Reduction of Iron Oxide Pellets in Laboratory Scale
High Pressure Moving BedReijiro TAKAHASHI, Yukio KOYABU, Masao ISHII
Masahiro ISHIGAKI, and Yoshikazu TAKAHASHI

Synopsis :

In order to clarify the effect of the pressure on the hydrogen reduction of iron oxide pellets by a laboratory moving bed, the experiments were performed under the conditions of pressure at 0.117, 0.304 and 0.507 MPa by using the apparatus which was 0.13 m in internal diameter of reaction tube and 2.0 m in available height. The results obtained were analysed by the one dimensional mathematical model considering both heat and material transfer.

Final fractional reduction, gas utilization and production rate of reduced iron were increased by pressure increase and pressure drop in the moving bed were decreased. The rate parameters in the reduction rate equation were determined by the stepwise reduction experiments of a single iron oxide pellet and overall heat transfer coefficient of the moving bed was obtained by the heat transfer experiments of a fixed bed. The distribution of calculated process variables such as gas temperature, fractional reduction and mol fraction of hydrogen are well agreed with the observed data at 0.117 MPa. However, both calculated distributions and observed data at high pressure were not in agreement sufficiently. Furthermore, observed pressure drops in the moving bed were represented by the Ergun's equation.

1. 緒 言

エネルギーの節約と多様化, 良質なスクラップ代替原料の確保, 製鉄業における環境改善, 開発途上国におけるミニプラント建設の要望などの観点から新しい製鉄法としてガス還元鉄製造プロセスが見直され¹⁾ 実用化の時期を迎えている。

常圧下における移動層による鉄鉱石の還元反応操作と解析については実験と理論の両面よりいくつかの研究^{2)~6)}がなされている。原ら²⁾は小型移動層による還元実験を行い, 得られた結果に温度分布を与えて物質収支だけを考慮した一次元数式モデルで解析した。その場合, 単一酸化鉄ペレットの還元速度は3界面モデルによ

る速度式¹¹⁾で表示しているがその速度パラメータの値は従来の単一粒子の実験で得られているデータを参考として, 移動層の実測値に適合するように定めている。しかし, この方法では数式モデルの不完全さや装置の特性が速度パラメータの中に集約されてしまう可能性がある。また, 原らはその後熱と物質の収支を考慮した数式モデルにより移動層操業条件の理論的検討も行っている⁹⁾¹⁰⁾。さらに村山ら⁴⁾は移動層の実験とは独立に求めた速度パラメータを用いて理論解析を行い, 移動層による実験結果をよく説明できることを示しているがこの場合反応管径と粒子径の比が小さく, 管壁の影響を無視できないのが欠点である。これらの実験は外部からの電気炉加熱により強制的に温度分布をつけたもので, 実用移動層の解

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 5 月 26 日受付 (Received May 26, 1980)

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*** 住友重機械工業(株)新居浜研究所 (Niihama Technical Research Laboratory, Sumitomo Heavy Industries, Ltd.)

**** 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

析に必要な熱収支まで考慮した数式モデルによる検討が困難となる。一方、YANAGIYA et al.⁶⁾ は粒子径の約 10 倍の直径を有し、反応管を断熱材で被覆した実験室規模の装置で水素ガスによる酸化鉄ペレットの還元実験を行った。一方、物質収支⁶⁾ ならびに熱と物質の収支⁷⁾ を考慮した一次元数式モデルで解析した結果は実測値をよく表現したことを報告している。この場合、還元速度式の速度パラメータは移動層の実験とは独立に段階ごと還元実験から求めているがその測定温度範囲が不十分であり、また、移動層実験における固体試料の採取法にも問題がある。さらに、成田ら⁸⁾ は粒子径の約 20 倍の直径をもつ反応管を有する移動層反応装置により還元実験を行い、実用移動層による操業結果との比較、各種銘柄および試験法との関連性等を明らかにしている。

他方、生産性の向上と設備コストの低減を目ざしてプロセスの高圧化が指向されているがその反応操作ならびに操作解析に関する基礎的研究はほとんどなされていない。移動層による還元反応に及ぼす圧力の影響については宮下ら¹²⁾ が固定層を用いた微分層モデルにより、移動層に近似させた条件下で実験を行い、実験操作ならびに副次反応の評価等に有用な知見を得ているが、ガス分析に高い精度が要求され、その測定が困難である。一方、村木ら¹³⁾ はガス吹き込み圧力 0.608 MPa^{*}、還元鉄生産量 5.8 kg/s^{**} 規模の装置により高圧下での操業実験を行ったがこの目的は前述の成田ら⁸⁾ の研究と同様、実用装置操業のノウハウや装置設計の資料を得ることが主体であり、移動層による反応操作解析等の基礎的研究を目的としたものではない。いずれにしても常圧および高圧下にかかわらず移動層による還元反応の操作と解析については今後基礎的データの集積が必要である。

以上の観点から著者らは別報¹⁴⁾ で示したように、移動層による酸化鉄ペレットの還元反応と副次反応の速度論的検討ならびに動力学モデルによる還元反応の操作解析に関する基礎研究を行うことを目的として内径 0.13m、有効長 2.0m の規模で最高使用温度と圧力がそれぞれ 1373K および 0.912 MPa である装置を製作した。本研究ではこの装置を使用して酸化鉄ペレットの水素還元反応操作に及ぼす圧力の影響に関する実験を行い、移動層内における酸化鉄ペレットの還元挙動を明らかにする。また、得られた結果は原ら⁹⁾、OMORI et al.⁷⁾ と同様熱と物質の移動を考慮した一次元数式モデルによる解析結果と比較し、数式モデルならびに解析方法の妥当性について検討を行う。

2. 実 験

2.1 実験装置

実験装置の設計、製作および性能等の詳細については別報¹⁴⁾ に報告してあるので、本報では装置の模式図を Fig. 1 に示し、その主要部分について説明する。本装置はガス流量制御部、移動層本体ならびに計測制御部で構成されており、最高使用温度、圧力およびガス流量はそれぞれ 1373K、0.912 MPa および 0.05 m³(STP)/s である。本体のガス加熱管ならびに反応管は 27Cr-50Ni-W 耐熱鋳鋼 (“Super” 22H) を用いて製作され、内径 0.13m、厚さ 20 mm、有効長 2m の実験室規模のものである。この反応管の管径はガスおよび固体の流れにおよぼす管壁の影響を小さくするため、使用するペレット直径の約 10 倍となるように定めてある。また、反応管の周囲は管壁からの熱損失を小さくするため厚さ 0.1m の断熱材 (アルミナ繊維、珪酸カルシウム成型品ともに厚さ 0.05m) で被覆している。

試料タンクおよび反応管内に装入したペレットは反応管下部のテーブルフィーダで降下させる。一方、還元ガスは所定の組成および流量に調整したのち SiC 発熱体を有する電気炉で加熱して反応管内に供給する。ここで、ガス吹き込みは 2 重管構造とし、反応管と同一直径をもつ内管の同一レベル円周方向に合計 40 個 (孔径 5 mm) の穴を開けている。また、ガス吹き込み口の外側に保温炉を設けているので温度降下を防止し、一定温度のガスを反応管に供給することができる。したがって、吹き込み口近傍のガス流れならびに温度分布は円周方向均一に近い条件となる。反応後ガスは冷却し、水分とダストを除去したのち自動圧力制御弁を通して燃焼後系外に排気する。

反応管高さ方向には温度、圧力、ガス濃度を同時に測

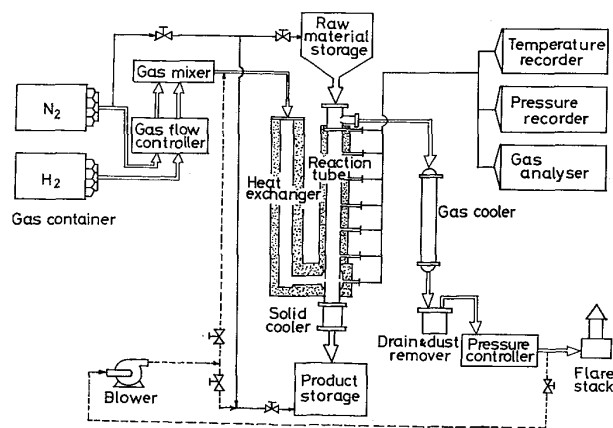


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

^{*}, ^{**} それぞれ 5 kg/cm² G, 500 t/d に相当する

Table 1. Chemical composition of acid iron oxide pellets. (wt%)

T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	S	P
64.60	0.26	0.26	3.71	0.14	2.18	0.002	0.036

定できる計測管が等間隔で7本取り付けられており、非定常および定常状態におけるそれらの値を測定できる。また、 H_2-H_2O のガスを分析する本実験のガス分析は測定精度の高い濃硫酸への吸収法で水蒸気濃度のみを測定する。反応管内温度はクロメル、アルメルシース熱電対で測定するが管内測温位置は管内壁より5mm内部へ入った位置である。径方向に温度分布のあることが考えられるが本装置のような非外熱式移動層においては径方向の温度差は極めて小さいことが常圧下の実験で確かめられており⁶⁾、前述の測温位置はそのレベルにおける代表温度と見なしうる。

2.2 試料

本報で使用した酸化鉄ペレットは高炉装入用に作られたものであるが比較的鉄品位が高く、高温還元性状のよい工業用酸性ペレット（豪州産ペレット）である。その化学分析値は Table 1 に示してあるが見掛け比重の平均値は 3800 kg/m^3 である。このペレットのうち $13 \pm 1 \text{ mm}$ の粒度範囲のものを実験に使用した。

2.3 実験方法

本実験の目的は定常状態における反応管内の各種情報を得ることであるが実験の操作手順については別報¹⁴⁾にて詳しく報告したので参照されたい。実験終了後の試料採取において、各レベルの還元ペレットは反応管上部より塩化ビニール管を使い、ブロワーにて吸引採取したがこの方法によれば半径方向に区分けした採取も可能であった。各レベルより採取したペレットの還元率は約50~60個試料を固定層状態で還元率100%まで水素還元を行い、その重量減と未還元ペレットの化学分析値に基づいて算定した。その還元条件は温度1323K、ガス流量 $3.33 \times 10^{-4} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{s}$ 、還元時間3.6ksである。なお、この条件で未還元ペレットを還元した場合、数回のくり返し実験における重量減少値は化学分析値より計算される値とほとんど同一であることを確認した。

3. 実験結果

3.1 移動層プロセス変数の分布におよぼす圧力の影響

単一酸化鉄ペレットの水素還元反応においては5~10 atmの圧力までは昇圧に伴い還元速度の向上することが知られている^{15)~17)}。移動層プロセス変数の分布にお

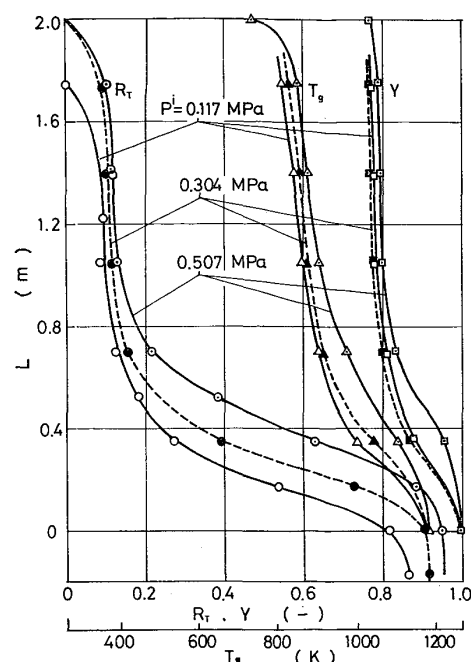


Fig. 2. Effect of the pressure on the longitudinal distributions of process variables observed by the hydrogen reduction.

Experimental conditions ; $T_g^1 = 1183 \text{ K}$, $G = 0.0143 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{s}$, and $W = 9.67 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$.

よぼす圧力の影響を検討するため、吹き込みガス温度 $T_g^1 = 1183 \text{ K}$ 、ガス流量 $\tilde{G} = 0.0143 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{s}$ 、ペレット装入速度 $W = 9.67 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$ の条件を一定とし、吹き込みガス圧力を0.117, 0.304, 0.507 MPaの3段階に変えた実験を行つたが得られた結果を Fig. 2 に示す。ここで圧力の異なる実験をそれぞれ Run 1, Run 2 および Run 3 と呼ぶこととする。Run 1 および 3 の結果を比較してみると Run 3 の場合、圧力の効果により還元速度が向上したため還元率 R_r 、水素濃度 Y とともに層上部方向にシフトした分布となつた。また、層下部においては高還元率が達成されたために吸熱反応の影響が上部方向にシフトして高い温度分布となつている。したがって、圧力の効果により同一還元率を得るために必要な層高は低くすることが可能となる。いずれの圧力においてもその還元率分布を見た場合、層下部で急速に反応が進んでいるにもかかわらず、層上部では還元率が約10~15%で停滞している。これは本条件下の温度ならびにガス組成分布からみて、シャフト炉酸素交換操作線¹⁸⁾における操作線が M 点 ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ 還元平衡) に近いためで、これが水素還元反応操作の1つの限界となる。同じ理由により圧力の効果はさほど大きくない結果となつている。したがって、水素還元の場合、生産速度を向上させるためには吹き込みガス量の増加とともに

Table 2. Effect of injection gas pressure on the performance of moving bed.

Rum No.	P_i (MPa)	R_F (—)	$Y_{H_2O}^\circ$ (—)	ΔP (kPa)	T_g° (K)	PS** (kg(Fe)/s)
1	0.117	0.817	0.119*	2.25	—	5.10×10^{-3}
2	0.304	0.905	0.220*	0.93	—	5.65×10^{-3}
3	0.507	0.952	$\begin{matrix} 0.232^* \\ 0.233 \end{matrix}$	0.58	$\begin{matrix} 723 \\ \sim 773 \end{matrix}$	5.95×10^{-3}

* Calculated values, ** $PS = W \times R_F \times T.Fe/100$

ガス温度を高めることが還元速度と反応の駆動力を向上させるので重要な操業条件となる。

本実験結果に及ぼす圧力の影響を示せば、Table 2 のようになり、圧力の増加に伴い、最終還元率 R_T 、層出口水蒸気濃度 $Y_{H_2O}^\circ$ 、層圧力損失 ΔP および生産速度 PS などの操業成績が向上していることがわかる。ここで、 $Y_{H_2O}^\circ$ は総括物質収支より求まる計算値を示したものであり、Run 3 の場合は実測値も示しているが計算値にほぼ等しい値となつている。 ΔP も Run 1 の場合は 2.25 kPa であつたものが Run 3 では 0.58 kPa と減少した。これは流動化開始速度が吸き込みガス量の限界となる場合、大量のガス吹き込みが可能であることを意味している。また層出口温度 T_g° は 723~773K の間で変動したがこれはペレットが層状に数秒~数十秒間隔で非連続的に降下する特徴をもつためである。このため計算に際しては温度に関する境界値の設定がむずかしい。

3.2 酸化鉄ペレットの還元様式

Run 1 および Run 3 の実験において、移動層内各レベルから採取したペレットの断面写真をそれぞれ Photo. 1-(a) と (b) に示す。No. 1~No. 12 はそれぞれ層頂付近からガス吹き込み口レベルに向かつて等間隔で区切つた各レベルの ± 20 mm の範囲内から採取したものである。ここで、白色部は還元鉄、灰色部は酸化鉄および黒色部は気孔を表している。灰色部においてマグネタイト相 (Fe_3O_4) とウスタイト相 (Fe_xO) の区別がつかないので写真とは別に塩化第一錫 ($SnCl_4$) 飽和アルコール溶液で腐食して識別することとした。

Photo. 1-(a) において No. 1, 2 は未還元ペレットでほとんど反応が進行していない。また、No. 3~8 はペレット全体が Fe_3O_4 であり、No. 9 からわずかに Fe_xO が生成し始めている。No. 11 ではペレット周辺に還元鉄 (Fe) が観察され、また、腐食試験によれば Fe 殻の内側に層状の Fe_xO が観察された。No. 12 は周辺が Fe で中心が Fe_xO となつている。一方、Photo. 1-(b) において、No. 1 は未還元ペレットで No. 2~7 はペレットの大部分が Fe_3O_4 である。No. 9 からペレ

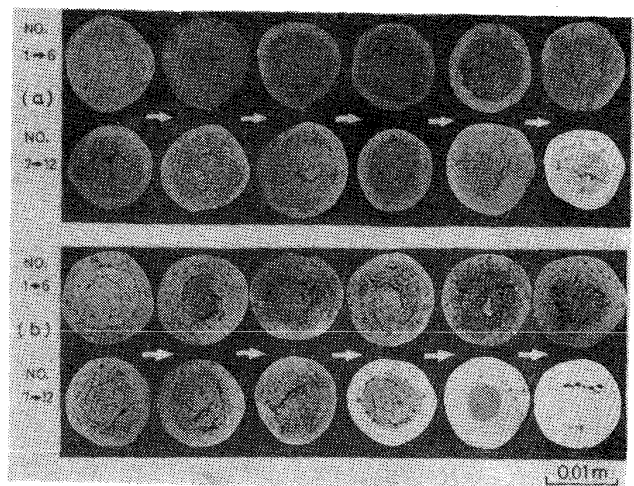


Photo. 1-(a), (b). Cross sections of the pellets taken out from each levels in the moving bed for Run 1 (a) and Run 3 (b).

Levels: No. 1-L=1.925m, 2-1.75m, 3-1.575m, 4-1.40m, 5-1.225m, 6-1.05m, 7-0.875m, 8-0.70m, 9-0.525m, 10-0.35m, 11-0.175m, 12-0m.

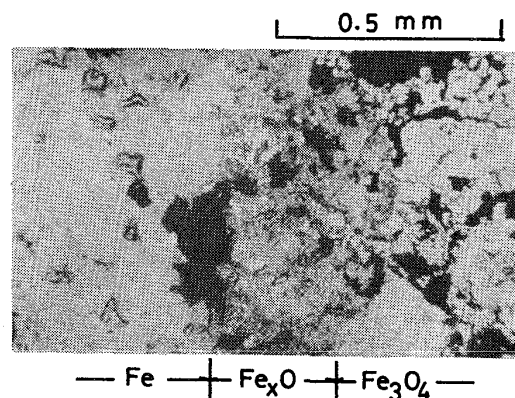


Photo. 2. Reaction interfaces of the pellet shown in Photo. 1-(b) No. 9.

ットの周辺に Fe が殻として生成する。No. 9 を腐食した結果、Photo. 2 に示すように中心核の Fe_3O_4 と外殻の Fe との間に厚さ約 0.3mm の Fe_xO の存在することが確認された。このことは、No. 9 レベルにおいては Fe_3O_4 から Fe_xO までの還元反応が遅いことによるもので、同様のことは単一粒子の還元実験でも確かめられている¹⁹⁾。速度パラメータの決定に際してはこの点も十分考慮して評価した。No. 10 は No. 9 と同様であり、No. 11 では周辺が Fe で中心が Fe_xO の未反応核的に反応が進行している。

以上、 Fe_2O_3 - Fe_3O_4 還元段階の還元様式は明らかではないが、 Fe_3O_4 - Fe_xO 、 Fe_xO -Fe の還元段階においてはいずれの反応境界も反応帯を有してはいるもののほぼ未反応核的に反応が進行していることがわかる。さらに、層頂からガス吹き込み口に至るまでの還元反応の挙動は

Fig. 2 の還元率分布とよく対応し、圧力の還元率分布に及ぼす影響をもよく表している。また、Photo. 1-(a), (b) の数レベルにおいて、周辺 4 箇所と中心部とに区別して採取したペレットの断面を調べたが、同一レベルにおける径方向の還元率の違いはさほど大きくないことがわかった。

3.3 圧潰強度ならびに体積膨張率の分布

実用移動層の操作においても、数式モデルによる理論解析においても移動層内におけるペレットの還元粉化やふくれなどの物理的挙動を知ることが必要となる。本報

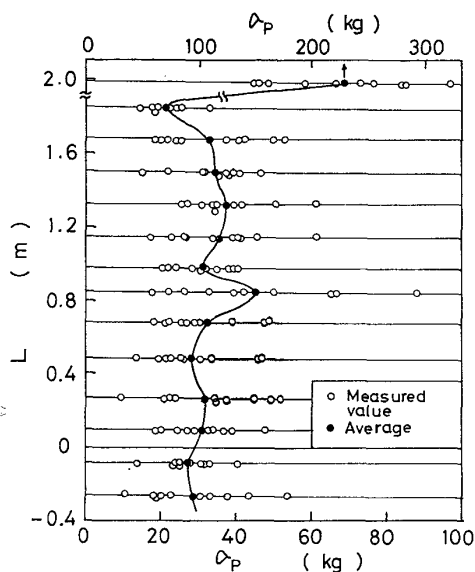


Fig. 3. Longitudinal distribution of the measured crushing strength for the pellets obtained by Run 3.

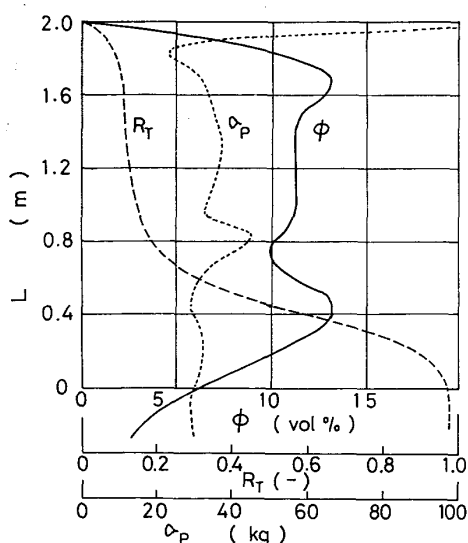


Fig. 4. Longitudinal distributions of the volume expansion degree, the crushing strength and the overall fractional reduction for the pellets obtained by Run 3.

では移動層内各レベルから採取したペレットの圧潰強度ならびに体積膨張率を測定した。

層高 40 mm 幅から採取した試料を同一レベルにおける試料として取り扱ったがその中から 10 個のペレットを無作為に抽出し、JIS 法 (JIS, M 8718) により圧潰強度の測定を行った。なお、この方法の加圧盤速度は 1.67×10^{-4} m/s である。Run 3 の実測値とその平均値の分布を Fig. 3 に示す。Fig. 3 によれば平均圧潰強度 $\bar{\sigma}_p$ は装入前に約 230 kg であったものが移動層内での還元反応の進行とともに約 20 kg まで急速に低下する。その後わずかに強度の回復が認められるものの移動層内での値はほぼ 30~40 kg という小さな値を示している。一方、体積膨張率 ϕ は各レベル 60~180 個の試料について水銀置換法により測定した。Run 3 の試料について測定した ϕ の分布を先述の $\bar{\sigma}_p$ 、総括還元率 R_T の分布と比較して Fig. 4 に示す。 ϕ の分布を R_T の分布と比較してみた場合、移動層上部における $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ の還元段階ならびに下部における $\text{Fe}_x\text{O-Fe}$ の還元段階でもつとも大きな値を示している。さらに、還元が進行し、還元率 70~80% になると収縮が始まり、最終的に 2~3% の膨張率となつた。また、 $\bar{\sigma}_p$ の分布と比較すると $\bar{\sigma}_p$ と ϕ とはほぼ相関関係にあり、酸化鉄相の相変化が急速に起こる段階はふくれが大きく、 $\bar{\sigma}_p$ の低下していることが明らかである。実験途中に、移動層上部かもしくは下部において、しばしば棚吊りの発生が見られたが、この現象は Fig. 4 の ϕ の分布と密接に関連しており、ペレットのふくれが棚吊りの要因の 1 つと考えてよい。 R_T と $\bar{\sigma}_p$ と ϕ との相互関係については圧力の異なる実験でも同様の結果が得られている。

4. 移動層シミュレーション数式モデルによる検討

4.1 一次元数式モデル

移動層内のガス組成、ペレットの還元率、ペレットおよびガスの温度などの高さ方向分布を記述する数式モデルは原ら⁹⁾、OMORI et al.⁷⁾ と同様 Fig. 5 の一次元

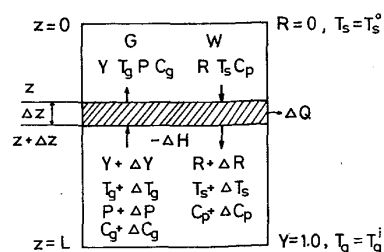


Fig. 5. Schematic profile of moving bed for taking heat and material balances.

デルにより次の仮定に基づいて誘導した。

- (1) 定常状態。
- (2) ガスとペレットは押し出し流れ。
- (3) 反応熱はペレットのみに与えられ、ペレット内温度は均一
- (4) ペレットの大きさは一定。
- (5) ペレットおよびガス温度は径方向均一であり、管壁からの熱損失は反応管内と管外のガス温度差に比例する。
- (6) ペレットの総括還元速度は3界面未反応核モデルで表す。

以上の仮定のもとにガスとペレットの比熱の温度依存性も考慮すれば微小区間 Δz の回りの物質と熱の収支に関する基礎式は次のように表せる⁷⁾。

物質収支について、

$$\frac{dY}{dz} = \frac{6(1-\varepsilon)}{\pi d_p^3} \cdot \frac{S}{G} \sum_{i=1}^3 v_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{dR_i}{dz} = \frac{6(1-\varepsilon)}{\pi d_p^3} \cdot \frac{S}{W \cdot d_{oi}} v_i \quad (i=1\sim 3) \quad \dots\dots\dots (2)$$

熱収支について固体およびガスの成分数をそれぞれ、 m 、 n とすれば、

$$\frac{dT_g}{dz} = \left\{ \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} h_p \cdot S (T_g - T_s) + \pi D_t U (T_g - \bar{T}_a) \right\} \times \left[\sum_{j=1}^n \left\{ G_j \left(c_{gj} + T_g \frac{dc_{gj}}{dT_g} \right) \right\} \right]^{-1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{dT_s}{dz} = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} S \left[h_p (T_g - T_s) + \sum_{i=1}^3 \{ (\Delta H_i) \cdot v_i \} / (\pi D_p^2) \right] \times \left[\sum_{k=1}^m \left\{ W_k \left(c_{pk} - T_s \frac{dc_{pk}}{dT_s} \right) \right\} \right]^{-1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

と表せる。(1)と(2)式において添字 i は各還元段階を表し、総括還元率 R_T はその和として次式で表せる。

$$R_T = 0.111R_1 + 0.189R_2 + 0.700R_3 \quad \dots\dots\dots (5)$$

(3)式における G_j はガス流量を示し、本報では H_2 と H_2O の2成分である。さらに(4)式における W_k はペレット中の固体成分の供給速度で、 $k=1\sim 8$ はそれぞれ、1: Fe_2O_3 , 2: Fe_3O_4 , 3: Fe_xO , 4: Fe , 5: CaO , 6: SiO_2 , 7: Al_2O_3 , 8: MgO を表しており、たとえば W_1 と W_5 (kmol/s) はペレットの供給速度を W (kg/s) と表示すれば、 $W_1 = (1-R_1)(\rho_{Fe_2O_3}/M_{Fe_2O_3})(W/\rho_s)$, $W_5 = \gamma_{CaO}(\rho_{CaO}/M_{CaO})(W/\rho_s)$ と表せる。他の成分についても同様である⁷⁾。

以上の基礎式に基づいて、熱と物質の移動係数、移動層の操作変数およびガスとペレットの物性値等を与えて

次の境界条件のもとで解く。

$$\left. \begin{array}{l} Z=0 \text{ において, } R=0, T_s=T_s^0 \\ Z=L \text{ において, } Y=1, T_g=T_g^1 \end{array} \right\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

(6)式の境界条件のもとに(1)~(5)式を Runge-Kutta 法により層頂から層底に向かって数値計算を行った。計算の刻み幅 Δz は 0.1 mm で正常な解が得られている。(1)~(4)式において、固体の比熱 c_p と反応熱 $-\Delta H$ の温度依存性、ガスの熱伝導度 k_g の評価については OMORI et al.⁷⁾ が使用した式を用い、粒子流体間の伝熱係数 h_p は白井の式²⁰⁾により算出した。また、ガス境膜内物質移動係数 k_f は充填層基準の RANZ の式²¹⁾、分子拡散係数 D_G は ANDRUSSOW の式²²⁾から計算した。ガスの粘度は SUTHERLAND の式²³⁾より単一成分の値を求め、混合ガスによる値は WILKE の式²³⁾より算出した。また、計算に必要な段階ごと還元反応の平衡定数 K_e は熱力学データから計算した式⁷⁾を用いている。さらに、3界面未反応核モデルに基づく速度式 v_i は SPITZER et al.¹¹⁾ が提唱し、原ら²⁴⁾ が改良した式を使用した⁷⁾が詳しくは既報²⁾¹⁷⁾を参照されたい。速度式に含まれる速度パラメータの値については次に述べる。

4.2 段階ごと還元による速度パラメータの測定

工業用焼成酸化鉄ペレットを対象として非等温移動層のように温度ならびにガス濃度分布を有するプロセスを解析する場合、多界面未反応核モデルに基づく速度式が適切であることが知られており²⁾⁴⁾⁶⁾、本報におけるペレットの観察結果 (Photo. 1 参照) もそれを裏付けている。したがって、速度式に含まれる速度パラメータの値は移動層数式モデルの妥当性を評価するうえでも重要となる。本報では移動層実験とは独立に、単一ペレットの段階ごと還元実験を行い速度パラメータの値を決定した。実験方法ならびに結果の詳細は前報¹⁹⁾にて報告したが 723~1273K の温度範囲で得られた各還元段階の速度パラメータ (化学反応速度定数 $k_{c,i}$ 、粒子内有効拡散係数 $D_{e,i}$) の温度依存性は(7)~(14)式で示される。ここで、 Fe_2O_3 - Fe_3O_4 還元段階の実験式は本報で必要な 848~973K の範囲のデータに基づいて定めた式である。また、 Fe_3O_4 - Fe_xO 還元段階の $k_{c,2}$ および $D_{e,2}$ は 973K を境にして異なる式で表現している。これは前報¹⁹⁾でも述べたように 973K 以下の温度では還元速度が極めて遅いため、 $D_{e,2}$ および $k_{c,2}$ の値は高温からの外挿値のそれぞれ約 1/10 および 1/2 という小さな値となつた。

$$k_{c,1} = \exp(5.82 - 76.03/\tilde{R}T_s) \quad (848 \leq T_s \leq 973K) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$k_{c,2} = \exp(6.75 - 104.0/\tilde{R}T_s) \quad (848 \leq T_s \leq 973K) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$k_{c,2} = \exp(7.44 - 104.0/\tilde{R}T_s) \quad (973 < T_s \leq 1273\text{K}) \quad (9)$$

$$k_{c,3} = \exp(2.79 - 56.82/\tilde{R}T_s) \quad (848 \leq T_s \leq 1273\text{K}) \quad (10)$$

$$D_{e,1} = \exp(-1.48 - 7.43 \times 10^3/T_s)/P \quad (848 \leq T_s \leq 973\text{K}) \quad (11)$$

$$D_{e,2} = \exp(2.47 - 16.55 \times 10^3/T_s)/P \quad (848 \leq T_s \leq 973\text{K}) \quad (12)$$

$$D_{e,2} = \exp(3.95 - 15.24 \times 10^3/T_s)/P \quad (973 < T_s \leq 1273\text{K}) \quad (13)$$

$$D_{e,3} = \exp(2.46 - 11.96 \times 10^3/T_s)/P \quad (848 \leq T_s \leq 1273\text{K}) \quad (14)$$

4.3 総括伝熱係数の測定

熱収支を考慮した数式モデルで解析する場合、炉壁からの熱損失を評価する(3)式の総括伝熱係数 U を正確に把握する必要がある。本報では固定層で反応管高さおよび径方向の温度分布を測定し、 U の値は志垣ら²⁵⁾によって導かれた(15)式に基づいて決定した。

$$U = \left\{ \int_{T_g^i}^{T_g^0} S \cdot G \left(c_a + T_g \frac{dc_a}{dT_g} \right) dT_g \right\} \times \left\{ \int_0^L \pi D_z (T_g - \bar{T}_a) dz \right\}^{-1} \quad (15)$$

酸化鉄ペレット-空気系で吹き込み圧力 0.125 MPa, 吹き込み空気流量 $6.67 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ を一定として、吹き込み温度を 977K と 1182K とした場合の定常状態における管外 (T_a) ならびに管内温度 (T_g) の分布を Fig. 6 に示す。Fig. 6 から明らかなように固定層中心と管内壁との間には約 30K の温度差がある。しかし、移動層の状態ではこの差は極めて小さくなり、径方向の温度は

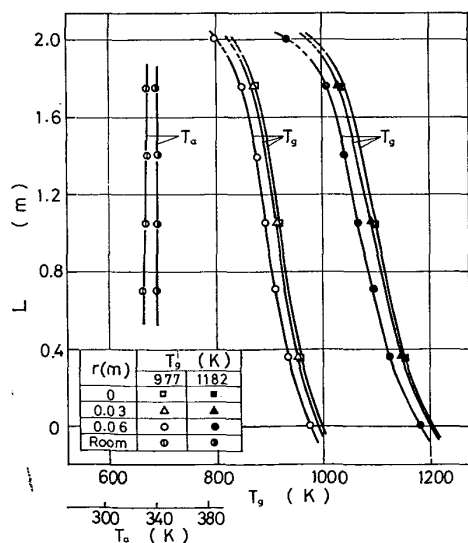


Fig. 6. Longitudinal temperature distributions under the state of fixed bed.

均一と見なし得ることが知られている⁶⁾。本報では層中心における高さ方向の温度分布と管外温度の平均値とより(15)式に基づいて U の値を計算した。吹き込み温度 977K と 1182K の場合に得られた U の値はそれぞれ 2.28, 2.68 J/(m²·s·K) となり計算にはその平均値 $U = 2.48 \text{ J/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K)}$ の値を使用した。なお、OMORI et al.⁷⁾ は本報と類似の装置を用いて、酸化鉄ペレット-空気系および鋼球-水素系で U の値を測定し、両者の値に大きな差はなかったことを報告している。したがって、本報で求めた U の値は水素ガスによる酸化鉄ペレットの還元反応の解析に適用できるものと考えられる。

4.4 移動層プロセス変数の実測値と計算値との比較

Run 1 の場合の総括還元率 R_T , ガス温度 T_g , および水素ガス濃度 Y の分布に関する実測値と数式モデルによる計算結果を比較して Fig. 7 に示す。ガス吹き込み口でのガス温度と組成の計算値が実験条件に適合するように層頂の境界条件を定めて計算を行つたが、その値は $T_g^0 = 670\text{K}$, $T_s^0 = 423\text{K}$, $Y^0 = 0.721$, $R_T^0 = 0$ である。層頂部における還元率に相異が見られ、ガス温度、還元率および水素濃度の分布にわずかに差があるものの熱と物質の収支を含む一次元数式モデルによる計算が移動層実験とは独立に行われたものであることを考慮すれば両者はかなり合っている。したがって、移動層の常圧下における水素還元反応の挙動は本報の数式モデルならびに解析法によつてよく表現できることがわかる。Fig. 7 に

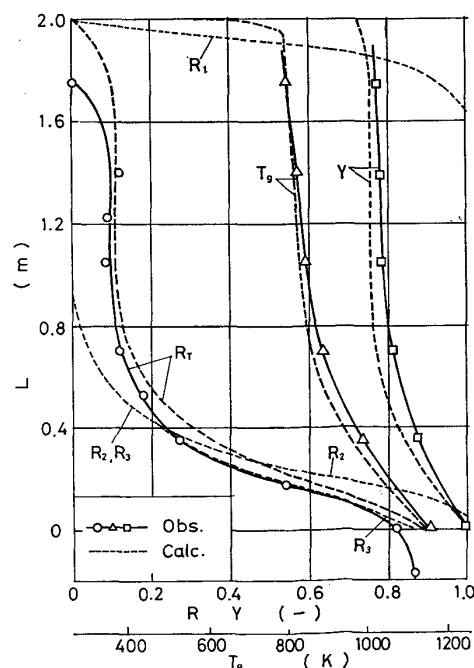


Fig. 7. Comparison between observed data and calculated curves for the longitudinal distributions of process variables obtained by Run 1 ($P_i = 0.117 \text{ MPa}$).

において、ペレット温度 T_s の計算も行っているが、 T_s は T_g と同様急激に上昇し、 $L=1.95\text{m}$ の位置で T_g とほぼ同じ値を示すようになった。以下 $L<1.95\text{m}$ でも T_g と T_s との差は極めて小さかつたので Fig. 7 には表示していない。各還元段階における還元の進行を計算値について見た場合、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ の還元は急速に進行し、 $L=1.6\text{m}$ で反応が終了している。また、 $L=0.9\text{m}$ 付近から $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_x\text{O}$ の還元が始まり、同時に $\text{Fe}_x\text{O-Fe}$ の反応も進行している。これは前報¹⁹⁾でも報告したように 973K 以下での $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_x\text{O}$ の還元段階の反応が遅く、次段の $\text{Fe}_x\text{O-Fe}$ 還元段階の反応が追いつくためである。この現象は Photo. 2 に示したように、 Fe_xO の薄い層が観察された状況と対応しており、数式モデルによる計算値はこの現象を良く表現しているといえる。

なお、本報での計算においては (1) 848K 以下の温度では $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}$ の還元が起こらないこと、(2) 各レベルにおいて前者の還元段階の還元率が後者のそれを追いつかないこと ($R_1 \geq R_2 \geq R_3$)、(3) 保温炉内にある $L<0.2\text{m}$ の範囲では $U=0$ であることを仮定して計算を行った。また、ペレット直径 d_p は層頂からガス吹き込み口までを Fig. 4 に示したように、 $\phi=10\%$ として評価し、層空隙率は後述するように $\epsilon=0.44$ として計算を行った。

Run 3 の場合の実測値と計算値との比較を Fig. 8 に示す。ここで、計算における層頂の境界条件は $T_g^\circ =$

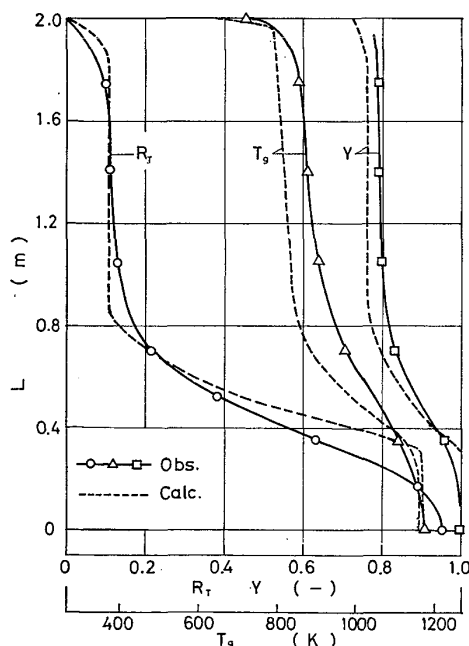


Fig. 8. Comparison between observed data and calculated curves for the longitudinal distributions of process variables obtained by Run 3 ($P^i=0.507\text{ MPa}$).

667K, $T_g^\circ=423\text{K}$, $Y=0.73$, $R_T=0$ である。Fig. 8 によれば、物質収支に関する R_T と Y の計算値は比較的実測値に近いが、温度分布 T_g に関する両者の差は大きい。また、 $L<0.8\text{m}$ のレベルにおける T_g および Y の計算値は実測値に比べて急激に変化しており、そのパターンも異なっているがこれは圧力の影響を受けて還元反応が急速に進んだためである。本報の数式モデルにおいては圧力の効果として、反応の駆動力の向上とともに粒子内有効拡散係数が圧力の逆数に比例するとして評価した。Fig. 8 の誤差の原因として単一粒子の還元速度は常圧下の実験結果から評価したものであること、高圧下の還元速度の評価に吸着項¹⁶⁾を考慮しなかつたこと、さらに、本実験でのガス濃度ならびに温度分布がシャフト炉操作線図のM点に近く、反応の駆動力の評価に誤差の生じやすいことなどが考えられるが単一粒子の高圧下における段階ごと還元速度に関してはさらに詳しい検討が必要である。

反応管内の圧力損失は次の ERGUN の式²⁶⁾ で計算した。

$$\frac{dP}{dz} = \frac{150(1-\epsilon)/Re_p + 1.75}{g_c \cdot d_p \cdot \epsilon^3 / (1-\epsilon)} G_M \cdot u \quad \dots\dots\dots (16)$$

圧力の異なる実験において、ガス吹き込み口を基準とする圧力損失の実測値を計算値と比較して Fig. 9 に示す。各圧力ともに計算値は実測値に近く、移動層内の圧力損失は(16)式でよく表現できることがわかつた。なお、(16)式で重要な移動層の空隙率 ϵ は 0.44 の値を使って計算した。この値は室温において、本実験と同一の条件で未還元酸化鉄ペレットを降下させ、その排出量と降下高さを測定して求めたものであり、固定層状態で得られた 0.38 よりも大きな値であつた。

5. 考 察

以上小型移動層による酸化鉄ペレットの水素還元にお

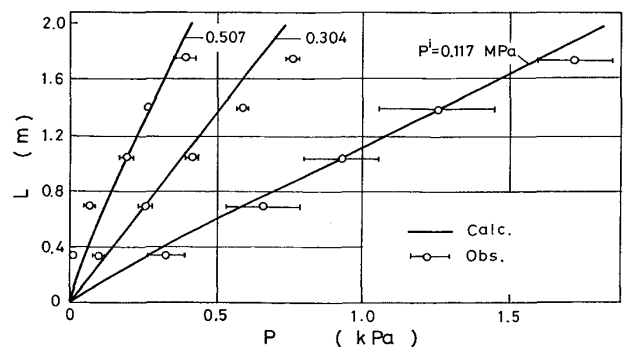


Fig. 9. Comparison between observed data for pressure drop of the moving bed and calculated values by Ergun's equation.

よばす圧力の影響について実験と理論の両面より検討してきたがここで得られた知見を実用の還元鉄製造プロセスへ適用する場合、 H_2 と CO 混合ガスによる還元反応操作との関連性ならびに大型装置への適用性などが問題となる。前者の混合ガスによる還元については現在本装置を使つて実験を進めており、今後報告する予定であるが、本報ではまず水素還元実験を圧力の異なる条件下で行い、移動層数式モデルならびに解析方法の妥当性を基礎的に研究したものである。高圧下における混合ガスによる還元では発熱を伴う還元反応およびガス間相互反応などにより熱収支の面で利点が多くなる。しかし、混合ガス還元での速度パラメータの評価とともにメタネーション反応、シフト反応、カーボン析出反応等の副次反応の還元反応操作に及ぼす影響が重要な課題となり、今後この点を解明する必要がある。

一方、大型装置への適用に際しては温度分布ならびにガス流れの不均一性、還元粉化とふくれの挙動、クラスター生成等が問題となるがここでは小型装置の実験で重要な反応管径と管壁からの熱損失との関係について考察する。生産速度 $PS=0.579 \text{ kg (Fe)/(m}^2\cdot\text{s)}$ 、ガス利用率 $\eta=0.28$ を一定とし、水素ガス 100% による還元を行い、最終還元率を 95% に到達させるに必要な吹き込みガス温度と層高との関係を管径をパラメータとして計算し Fig. 10 に示す。ただし、ここで $U=2.48 \text{ J/(m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K)}$ 、 $G/W=1.58 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{kg}$ は一定の条件で計算した。Fig. 10 から明らかなように一定の生産速度を維持するために必要な温度と層高との関係は吹き込みガス温度が低くなると反応管径の影響を受け、管径が大きいほど断熱状態 ($U=0$) に近づいている。このことは大型装

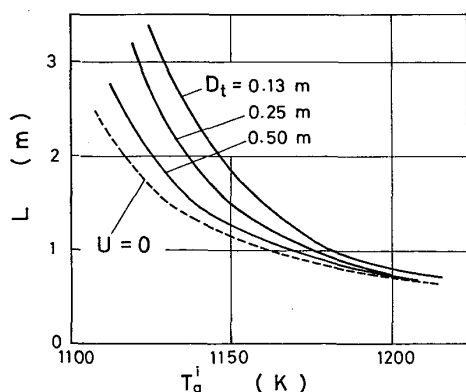


Fig. 10. Relationship between injection gas temperature and required bed height calculated by the mathematical model.

Calculating conditions ; $PS=0.579 \text{ kg/(m}^2\cdot\text{s)}$, $\eta=0.28$, $R_F=0.95$, $U=2.48 \text{ J/(m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K)}$, $G/W=1.58 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{kg}$ and $P_i=0.10 \text{ MPa}$.

置の操業解析ならびに予測等に適用する知見を得るために、小型実験装置では管壁からの熱損失を正確に評価しなければならないことを示唆している。このことは本実験 Run 1 の熱精算を行つた場合、反応に使われた熱量は 16.7% にすぎなかつたにもかかわらず管壁からの熱損失の割合は 9.5% にも達していたことから明らかである。

6. 結 言

小型高圧移動層により酸化鉄ペレットの水素還元実験を圧力の異なる条件下で行つた。同時に熱と物質の収支を考慮した移動層一次元数式モデルで解析し次の知見を得た。

- (1) 吹き込みガス圧力の上昇とともに最終還元率、ガス利用率、生産速度が向上し、層圧力損失も低下した。
- (2) 吸熱反応による温度降下ならびに平衡濃度の制約により移動層内に還元率停滞域が現れた。
- (3) ペレットの圧潰強度は還元反応の開始とともに急速に低下した。また、移動層内の強度分布は還元率ならびに体積膨張率分布との間に相関のあることがわかつた。
- (4) 本装置の総括伝熱係数を測定し $U=2.48 \text{ J/(m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K)}$ の値を得た。
- (5) 移動層内プロセス変数の分布に関する実測値と数式モデルによる計算値とを比較し、常圧下における水素還元反応の挙動は本報の数式モデルならびに解析法によつてよく表現できることがわかつた。しかし、高圧下における水素還元反応のシミュレーションは不十分で、速度パラメータの評価等の再検討が必要である。

(6) 移動層内の圧力損失は ERGUN の式によつて評価することができた。

(7) 小型移動層で得られた知見の大型移動層への適用に際しては管壁からの熱損失の評価が重要であることを指摘した。

本実験に用いた装置は文部省特別設備費により製作されたもので設備費ならびに維持管理費を支給された文部省ならびに御協力いただいた新日本製鉄(株)、日本鋼管(株)、川崎製鉄(株)、(株)神戸製鋼所、住友金属工業(株)の各社に御礼申し上げます。さらに、本研究の推進にあたり御助言、御協力をいただいた東北大学選鉱製錬研究所大森康男教授、同八木順一郎助教授、同水渡英昭助教授、同井上亮助手、同照井敏勝技官、同斉藤文良助手、(株)キカク鳴澤勇平氏、日本鋼管(株)福島勤氏、また数式モデルによる計算に対し御協力いただいた大同特

殊鋼(株)柳谷敏夫氏に厚く感謝申し上げます。

記 号

c_a, c_g, c_p : 空気, 還元ガスおよび固体のモル比熱	(J/(kmol·K))
D_e, D_G : ガスの粒子内有効拡散係数および分子拡散係数	(m ² /s)
D_t : 反応管内径	(m)
d_{oi} : 各還元段階のペレット中除去酸素濃度	(kmol(O)/kg(pellet))
d_p : ペレット直径	(m)
G : ガスのモル流量	(kmol/s)
$\tilde{G}$: ガス流量	(m ³ (STP)/s)
G_M : ガスの質量速度	(kg/(m ² ·s))
g_c : 重力換算係数	9.80665(kg·m/(kg·s ²))
$-\Delta H$: 反応熱	(J/kmol(H ₂))
h_p : 粒子流体間伝熱係数	(J/(m ² ·s·K))
K_e : 平衡定数	(-)
k_c : 化学反応速度定数	(m/s)
k_f : ガス境膜内物質移動係数	(m/s)
k_g : ガスの熱伝導度	(J/(m·s·K))
L : ガス吹き込みレベルからの反応管高さ	(m)
M : 分子量	(-)
P : 圧力	(Pa)
PS : 還元鉄の生産速度	(kg(Fe)/s)
ΔQ : 微小区間における管壁からの放熱量	(J)
R, R_F, R_T : 還元率, 最終還元率および総括還元率	(-)
$\tilde{R}$: 気体定数	8.315×10 ³ (J/(kmol·K))
Re_p : 粒子レイノルズ数	(-)
r : 反応管中心軸から径方向への距離	(m)
S : 反応管断面積	(m ²)
T, T_a, T_g, T_s : 温度, 大気温度, ガス温度およびペレット温度	(K)
U : 総括伝熱係数	(J/(m ² ·s·K))
u : 空塔速度	(m/s)
v : 反応速度	(kmol(H ₂)/s(pellet))
W : ペレット装入速度	(kg/s)
W_k : 各固体成分の供給速度	(kmol/s)
W_o : ペレットの初期重量	(kg)
$X = 1-x$	(-)
x : ウスタイトの格子欠陥濃度	(-)
Y, Y_{H_2O} : 水素および水蒸気のモル分率	(-)
y : 各固体成分の重量分率	(-)
z : 層頂からの距離	(m)
σ_p : ペレット圧潰強度	(kg)
ϵ : 空隙率	(-)
ρ, ρ_s : 密度およびペレット初期密度	(kg/m ³)
ϕ : 体積膨張率	(vol %)
η : ガス利用率	(-)

添字 $i=1, 2, 3$: それぞれ $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$,

$Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$, $Fe_xO \rightarrow Fe$ の還元段階を表す。

$j=1, 2$: それぞれ H_2 および H_2O ガス成分を表す。

$k=1 \sim 8$: それぞれ鉄酸化物と脈石成分を表す。

i, o : それぞれガス吹き込み口と層頂を表す。

文 献

- 1) 西田信直: 鉄と鋼, 62(1976), p. 705
- 2) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と鋼, 62(1976), p. 315
- 3) 沢村企好, 石松節生, 村山武昭: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1879
- 4) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 64(1978), p. 1518
- 5) 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 62(1976), S 383
- 6) T. YANAGIYA, J. YAGI, and Y. OMORI: Ironmaking & Steelmaking, (1979) 3, p. 93
- 7) Y. OMORI, J. YAGI, and T. YANAGIYA: The 7th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Moscow, USSR (1979)
- 8) 成田貴一, 金子伝太郎, 木村吉雄, 竹中芳通, 亀岡義夫, 小野田守, 田中英年, 稲田 裕: 鉄と鋼, 65(1979), S 534
- 9) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と鋼, 62(1976), p. 324
- 10) 原 行明: 鉄と鋼, 64(1978), S 69
- 11) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1715
- 12) 宮下恒雄, 福島 勤, 佐野和夫, 坂本 登, 名雪利夫, 大関彰一郎: 鉄と鋼, 65(1979), S 573
- 13) 村木潤次郎, 大槻直樹, 香春陸夫, 宮下 覚, 井口正昭, 中村 隆: 鉄と鋼, 64(1978), S 457
- 14) 高橋愛和, 高橋礼二郎: 東北大学選研彙報, 35(1979), p. 147
- 15) W. M. MCKEYAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 387
- 16) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, 63(1975), S 4
- 17) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 鉄と鋼, 66(1980), p. 23
- 18) A. RIST and N. MEYSSON: Rev. Metall., 18(1965), p. 995
- 19) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 東北大学選研彙報, 36(1980), p. 23
- 20) 白井 隆: 流動層 (1958), p. 204 [科学技術社]
- 21) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., 48(1952), p. 141
- 22) L. ANDRUSSOW: Zeit Elektrochem. angew. Physik. Chem., 55(1950), p. 566
- 23) 佐藤一雄: 物性定数推算法 (1954), p. 84, p. 96 [丸善]
- 24) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1261
- 25) 志垣一郎, 八木順一郎, 高橋礼二郎, 大森康男, 西田礼次郎: 東北大学選研彙報, 32(1976), p. 32
- 26) S. ERGUN: Chem. Eng. Progr., 48(1952), p. 89