移動層による酸化鉄ペレット還元の理論解析*

八木順一郎** 森山 昭** 鞭 巖**

Jun-ichiro Yagi, Akira Moriyama and Iwao Muchi : Theoretical Analysis of Iron Oxide Pellets in a Moving Bed. By means of the expression of the reaction rate, Eq. (3), which has been reported by the authors⁽⁴⁾⁽⁵⁾, the fractional reduction of pellets in a moving bed is determined as the function of operating conditions.

On the assumptions that the temperature in the bed is constant and the distributions of both gaseous concentration and fractional reduction of pellets in the radial direction are uniform, Eqs. (4) and (5) are derived by the material balances. These equations are non-linear and impossible to solve analytically. However, they are linear in the extreme cases of the piston flow and the complete mixing of gas flow, for which Eqs. (12) and (19) are obtained as their solutions. The fractional reductions of pellets are shown in Figs. 2~5 under various operating conditions. For the case of the incomplete mixing in which cannot be analytically solved, Eqs. (4) and (5) are numerically solved with the aid of a digital computer. The effects of the mixing of gas flow on the longitudinal distributions of the gaseous concentration and the fractional reduction of pellets are illustrated in Figs. 6 and 7. Fig. 8 represents the results when CO and H₂ are used as the reducing gases. Conclusively, the effect of the longitudinal mixing of gas flow on the fractional reduction of pellets is not great and it has been found that at 1000°C the reduction rate by H₂ gas is faster than that by CO.

(Received July 12, 1967)

I. 緒 言

ガスによる酸化鉄の還元反応装置に関する研究には、固定層について Barner ら⁽¹⁾, Hedden ら⁽²⁾, Privalov ら⁽³⁾の研究があるが、いずれも反応速度を極端に単純化している。

移動層は粒子を装置内に連続的に供給し、反応生成物を連続的に取り出すことができるので均質な製品を得るのに有利である。

本報では、著者らがすでに報告した酸化鉄の CO ガスおよび H₂ ガスによる還元反応速度⁽⁴⁾⁽⁵⁾を用いて、酸化鉄ペレットを移動層で還元する場合の反応成績と操作条件の関係を理論的に解析した。

II. 基 礎 式

Fig. 1 に示すような移動層の層内で温度は一定、半径方向ではガス、粒子ともに均一組成であり、粒子は押し出し

流れであるとする。定常状態で層内の任意の微小高さ dz の回りで、ガスと粒子について物質収支を行なうと (1),

(2) 式が得られる。

ガス側物質収支:

$$\varepsilon E_z d^2c/dz^2 + u_0 dc/dz - R^* = 0 \quad (1)$$

粒子側物質収支:

$$df/dz = MR^*/3S \quad (2)$$

ここで R^* は層単位容積当りの反応速度で (3)

式で与えられる。

$$R^* = \{3(1-\varepsilon)(c-C^*)/\phi r_0\} / \{1/k_f + r_0(r_0 - r_i)/r_i D_s + r_0^2/r_i^2 k(1+1/K)\} \quad (3)$$

つぎの 8 個の無次元数

を使つて (1), (2) を無次元化すると (4), (5) 式が得られる。

$$\begin{aligned} z/L = \eta, \quad (c-C^*)/(c_1-C^*) = \chi, \quad uL/E_z = (u d_p/E_z) \\ \times (L/d_p) = Pe_m, \quad \phi u_0 r_0/3(1-\varepsilon) L k_f = \alpha, \quad k_f r_0/D_s = \beta, \\ k_f/k(1+1/K) = \delta, \quad r_i/r_0 = \gamma, \quad Mu_0(c_1-C^*)/9S = \varphi \\ d^2\chi/Pe_m d\eta^2 + d\chi/d\eta - \chi\tau^2/\alpha\{(1-\beta)\tau^2 + \beta\tau + \delta\} = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$d\tau/d\eta = -\varphi\chi/\alpha\{(1-\beta)\tau^2 + \beta\tau + \delta\} \quad (5)$$

(4), (5) 式をつぎの境界条件 (6), (7), (8) 式で解く。

$$\eta=0 \text{ で } d\chi/d\eta=0 \quad (6)$$

$$\eta=0 \text{ で } \tau=1 \quad (7)$$

Fig. 1 Schematic profile of moving bed for taking material balances.

** 名古屋大学工学部鉄鋼工学教室 (Department of Iron & Steel Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 1965 年 4 月本会東京大会に一部発表

(1) H.E. Barner, F.S. Manning and W.O. Philbrook: Trans. AIME, **227** (1963), 897.

(2) K. Hedden and G. Sommer: Arch. Eisenhütt., **35** (1964), 9.

(3) S.I. Privalov, V.N. Timofeev and B.A. Bokovikov: Stal in English, No. 1 (1960), 4.

(4) 森山, 八木, 鞭: 本誌, **29** (1965), 528.

(5) 鞭, 八木, 田村, 森山: 本誌, **30** (1966), 826.

$$\eta=1 \text{ で } \chi_{1-} + d\chi_{1-}/Pe_m d\eta = 1 \quad (8)$$

(6)式は層頂でガスの濃度勾配がない, (7)式は層頂でベレットはまったく還元されていない, (8)式は層底でガスの逆混合があるという三つの条件から求められたものである。(4), (5)式は非線型であり解析解が得られない。

III. 押し出し流れ

ガスが押し出し流れの場合には(4)式は(9)式でおきかえられ, 境界条件は(10), (11)式となる。

$$d\chi/d\eta = \chi r^2/\alpha \{ (1-\beta)r^2 + \beta r + \delta \} \quad (9)$$

$$\eta=1 \text{ で } \chi=1 \quad (10)$$

$$\eta=0 \text{ で } r=1 \quad (11)$$

(5)式と(9)式を連立させて, (10), (11)の境界条件で解くと解として次式が得られる。

$$\begin{aligned} (1-\beta) \ln \frac{A^3 - r^3}{A^3 - 1} + \frac{1}{A^2} \left\{ (\beta A + \delta) \ln \frac{A-r}{A-1} \right. \\ \left. - \frac{\beta A + \delta}{2} \ln \frac{r^2 + A r + A^2}{1 + A + A^2} + \sqrt{3} (\beta A - \delta) \right. \\ \left. \times \left(\tan^{-1} \frac{2r+A}{\sqrt{3}A} - \tan^{-1} \frac{2+A}{\sqrt{3}A} \right) \right\} = -\frac{\eta}{\alpha} \quad (12) \end{aligned}$$

$$\text{ただし } A = 3\sqrt{r_1^3 + 3\varphi} \quad (13)$$

(12)式は $\alpha, \beta, \delta, \varphi$ を層内で一定として求めたが, 層内軸方向でガス組成の分布があるので, ガスの粘度や密度がわずかではあるが変化する。そのため境膜物質移動係数が変化し, 実際には, α, β, δ は一定にはならない。しかし, 温度が一定である限り, これらの変化は微小であり近似的に一定と考えてよい。(12)式は無次元操作変数 $\alpha, \beta, \delta, \varphi$ と層内における任意の位置 η での反応率との関係を示している。なお, (13)式中に含まれる r_1 は(12)式で $\eta=1$ の場合の r の値である。

IV. 完全混合

前節の押し出し流れは層内でガスの混合がない場合であったが, ここでは層内でガスの混合が非常に速く, ガス濃度が層内で一定になる場合について解析する。

(14)式の還元反応から化学量論的に(15)式の関係が導かれる。

$$f_1 = Mu_0(c_1 - c_0)/3S = 3\varphi(1 - \chi_0) \quad (15)$$

また粒子側物質収支から(16)式が得られる。

$$d\chi/d\eta = -\varphi\chi_0/\alpha \{ (1-\beta)r^2 + \beta r + \delta \} \quad (16)$$

境界条件はつぎのようになる。

$$\eta=0 \text{ で } r=1 \quad (17)$$

$$\eta=\eta \text{ で } r=r \quad (18)$$

(16)式を境界条件(17), (18)式のもとで解き, (15)式を用いて χ_0 を消去すると(19)式が得られる。

$$\begin{aligned} (1-\beta)r^3 + 3\beta r^2/2 + 3\delta r - (1+\beta/2 + 3\delta) \\ + \eta(3\varphi - f_1)/\alpha = 0 \quad (19) \end{aligned}$$

(19)式は r に関する3次方程式であるが, 操作条件とし

て $\alpha, \beta, \delta, \varphi$ が与えられると, r の根のうち $0 \leq r \leq 1$ が求める r の値である。また, (19)式で $\eta=1$ とにおいて(20)式を代入すると, f_1 が操作条件の関数として表わされる。

$$f_1 = 1 - r_1^3 \quad (20)$$

$$r_1 = (r_1/r_0)_{\eta=1} \quad (21)$$

この f_1 を用いると, (19)式で η に任意の値を代入することによって, 層内任意の位置での反応率を求めることができる。

V. ガスに軸方向混合拡散がある場合

この場合は前述のように解析的に解くことはできないので, (4), (5)式を連立でRunge-Kutta法を用いて数値計算する。(6), (7), (8)式の境界条件は層頂と層底に分かれているので, どちらから計算しても, 試行錯誤になるが, ここでは層頂($\eta=0$)におけるガス濃度を仮定し層底に向って計算し, $\eta=1$ で(8)式の条件を満足すれば解が得られたとし, 満足しない場合には層頂でのガス濃度の数値を仮定しなおし満足するまで計算をくり返した。

VI. 反応速度

(3)式の反応速度は境膜物質移動, 粒内拡散, 化学反応の三つの過程が定常逐次的に進行するとして求めたもので, この反応速度式の妥当性については, すでに著者ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾が報告している。なお, 酸化鉄を水素で還元する場合, 低温域では水蒸気の吸着の影響があることが報告されているが⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 著者ら⁽⁸⁾は高温域においては吸着の影響がないことを確認している。

VII. 計算結果

第II節で定義した無次元数のうち, 操作変数となる $\alpha, \beta, \delta, \varphi, Pe_m$ と実際の操作条件の関係をTable 1に示した。ここで圧力および空間率は変域が小さいので一定とした。

Fig. 2は, α が反応率におよぼす影響を検討するため, β, δ, φ を一定とし, 完全混合と押し出し流れの場合について, (12)式と(19)式から, 種々の α の値に対して反応率を求めた結果である。 α を減少させると反応率はよくなる

Table 1 Relations between dimensionless variables and actual operating conditions.

Dimensionless variable	Actual operating condition
α	u_0, r_0, T, L
β	$u_0, r_0, T, \varepsilon_p$
δ	u_0, r_0, T
φ	u_0, T, S
Pe_m	u_0, L

(6) 大竹, 東稔, 小田: 化工, 31(1967), 71.

(7) W.M. Mackewan: Trans. AIME, 221(1961), 141.

(8) 八木, 西尾, 佐々木, 頼: 本誌, 31(1967), 711.

傾向にあるが、これは実際の操作条件では層高 L を大きくすることに対応している。

Fig.2 Influence of dimensionless variable α on the fractional reduction at the bottom of moving bed.

Fig.3 Influence of dimensionless variable β on the fractional reduction at the bottom of moving bed.

Fig.4 Influence of dimensionless variable δ on the fractional reduction at the bottom of moving bed.

α , δ , φ を一定にし、 β と反応率の関係を示したのが Fig.3 である。 β を減少させると反応率はよくなっているが、これは実際の操作条件ではペレットの気孔率 ε_p を増加させることに対応している。この結果から、境膜物質移動過程よりも粒内拡散過程の方が反応率におよぼす影響が大

きいことがわかる。

Fig.4 は、 δ と反応率の関係を示したものであるが、実

Fig.5 Influence of dimensionless variable φ on the fractional reduction at the bottom of moving bed.

際の操作条件との関係は、(1) u_0 , r_0 が一定で T を増加すると、 δ は減少する。(2) u_0 , T が一定で r_0 を増加させると、境膜物質移動係数が減少し、 δ は減少する。(3) r_0 , T が一定で u_0 を減少すると、境膜物質移動係数が減少し、 δ は減少する。 δ が減少すると、反応率がよくなるという結果は化学反応過程が境膜物質移動過程よりも反応率に大きな影響をおよぼすことを意味している。なお、(3) の関係は、 φ を一定にしたので、 u_0 を減少すると粒子の供給速度が減少することから生じた結果である。

Fig.5 は、 α , β , δ を一定とし φ を変化させた場合の結果を示している。 φ と実際の操作条件との関係については、(1) u_0 , r_0 が一定、または u_0 , T が一定で、粒子供給速度 S を増加すると、 φ が減少する。(2) u_0 , S が一定で T を増大すると、 φ は減少する。(3) T , S が一定で u_0 を減少すると、 φ は減少する。Fig.5 から φ を減少すると反応率は悪くなっている。なお、(2) の場合は、供給ガスの容積流量一定で温度を上げると、ガスのモル流量が減少することになり、還元反応の推進力が減少し、温度上昇に伴って反応速度定数が増大する効果を打ち消したと考えられる。

Fig.2~5 は、いずれの場合でも、反応率があまりよくないところでは、完全混合を仮定した場合と押し出し流れを仮定した場合とで反応率の差は小さい。反応率がよくなるにつれて、両者の差は大きくなっていく。すなわち高反応率を得るためには層内で押し出し流れに近い状態をつくるのが有利である。

ペレットの還元率 f と還元ガスの濃度 X の軸方向分布を求めたのが Fig.6 と 7 である。Fig.6 は、還元ガスとして CO を用い、 $Pe_m=0$ (完全混合)、2, 20, ∞ (押し出し流れ) を仮定した場合の結果である。

ガスの濃度については、混合度が大きくなるにつれて、層頂で X は大きくなるが、層底では逆に小さくなっていく。

一方、ペレットの還元率は、混合度が大きくなるにつれ層頂付近でやや大きくなるが、層底に近づくと共に小さく

操作条件を同じにして、還元ガスとして CO と H₂ を用いた場合を比較したのが Fig.8 である。Fig.8 から、1000

Fig.6 Longitudinal distributions of the fractional reduction f and concentration of CO, χ , under various Pe_m at $\alpha=0.0170$, $\beta=35.9$, $\delta=23.3$ and $\varphi=0.441$, where solid line and dotted line correspond to f and χ , respectively.

Fig.7 Longitudinal distributions of the fractional reduction f and concentration of H₂, χ , under various Pe_m at $\alpha=0.0312$, $\beta=48.5$, $\delta=5.66$, $\varphi=0.468$, where solid line and dotted line correspond to f and χ , respectively.

なっている。すなわち、混合度が小さいほどガスの利用率はよく、またペレットの還元率もよくなっている。

$Pe_m=20$ の場合 (この分布を求めた操作条件から粒子ベクレ数を計算してみると $Pe_p=0.2$ となる) の f と χ の分布は押し出し流れの場合の分布に接近している。気系固定層では $Pe_p=1\sim 2^{(9)}$ であるから、実際の χ と f の分布は押し出し流れの場合とほぼ一致すると考えられる。

Fig.7 は、還元ガスとして H₂ を用いた場合の結果である。 χ と f の分布は、CO ガスを使った場合と類似の傾向を示している。

Fig.8 Longitudinal distributions of f and χ obtained by making use of CO and H₂ as reducing gas under the operating conditions of $T=1273^\circ\text{K}$, $S=0.4\text{ g/cm}^2\cdot\text{sec}$, $L=1\text{ m}$, $D_T=10\text{ cm}$, $d_p=1\text{ cm}$, $\epsilon_p=0.3$, where solid line and dotted line correspond to the cases of CO and H₂ as reducing gas, respectively.

$^\circ\text{C}$ では H₂ で還元した方が CO で還元した場合よりも反応率がよくなることがわかる。

VIII. 結 言

著者らがすでに報告した酸化鉄の CO ガス、H₂ ガスによる還元反応速度を用いて、移動層で酸化鉄を還元した場合の操作条件と反応率の関係を求めた。

ガスが押し出し流れの場合と完全混合の場合には、解析解が (12) 式と (19) 式のように得られた。これらの計算結果を Fig.2~5 に示した。不完全混合の場合については数値計算を行なった。

層内軸方向での χ と f の分布を求め、Fig.6~7 に示した。これらの結果から、ガス混合が反応率へおよぼす影響は小さいことがわかった。なお、還元ガスとして CO と H₂ を用いた場合を比較した結果、1000 $^\circ\text{C}$ では、H₂ が CO より還元速度が大きくなることを認めた。

記 号

- c, c_0, c_1, C^* : 層内, 層頂, 層底および平衡での還元ガスの濃度, mol/cm³
- d_p : ペレットの粒子径, cm
- D : 還元ガスの拡散係数, cm²/sec
- D_T : 塔径, cm
- D_s : ペレットの還元完結相内での粒内拡散係数, cm²/sec
- E_s : ガスの軸方向混合拡散係数, cm²/sec
- f, f_1 : 層内および層底での還元率, -
- K : 平衡定数, -
- k : 反応速度定数, cm/sec

(9) O. Levenspiel: Ind. Eng. Chem., 50 (1958), 343.

k_f : 境膜物質移動係数, cm/sec

L : 層高, cm

M : Fe_2O_3 の分子量, g/mol

P : 圧力, atm

Pe_m : 修正ペクレ数 $\equiv Lu/E_z$, -

Pe_p : 粒子ペクレ数 $\equiv d_p u/E_z$, -

R^* : 反応速度, mol (CO or H_2) / cm³ (bed) · sec

r , r_0 , r_i : 粒子内半径, 粒子外表面半径, 反応界面半径, cm

S : 粒子供給速度, g/sec · cm²

T : 温度, °K

u : 層内平均流速, cm/sec

u_0 : 空塔基準ガス流速, cm/sec

z : 層頂から層底に向つての軸方向距離, cm

α : 無次元変数 $\equiv \phi u_0 r_0 / 3 (1 - \varepsilon) L k_f$, -

β : 無次元変数 $\equiv k_f r_0 / D_s$, -

γ , γ_1 : 層内および層底での無次元反応界面半径, $\equiv r_i / r_0$, -

δ : 無次元変数 $\equiv k_f / k (1 + 1/K)$, -

ε : 空間率, -

ε_p : 未反応ペレットの気孔率, -

ξ : 迷宮度, -

η : 無次元距離 $\equiv z/L$, -

ϕ : 形状係数, -

χ : 層内での無次元ガス濃度, $\equiv (c - C^*) / (c_1 - C^*)$, -

χ_0 , χ_{1-} : 層頂および層底での χ , -

φ : 無次元変数 $\equiv M u_0 (c_1 - C^*) / 9 S$, -