論 文

UDC 622.341.12-188 : 542.941 : 661.993 : 669.046.9

酸化鉄ペレットのCOガス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 by Multi-interface Model

Takeaki MURAYAMA, Yôichi ONO, and Yasuji KAWAI

Synopsis :

Reduction experiments of hematite pellets with CO or CO-CO₂ gas mixtures were carried out under various experimental conditions. The hematite pellets were made of pyrite cinder and the porosity was approximately 13%.

Observed reduction curves were simulated by the multi-interface model where rate parameters obtained by the technique of step-wise reduction of the pellets were used. Agreement between the calculated curves and observed data was satisfactory for the wide variety of experimental conditions as to reduction temperature (800~1 000 °C), gas composition ($p_{CO}^0=0.47\sim1.0\text{atm}$), gas flow rate ($Q=0.5\sim3.6\text{NI/min}$), and pellet radius ($r_0=0.52\sim0.78\text{cm}$).

1. 結 言

ヘマタイトペレットの還元反応を解析する場合、多くの場合、1界面未反応核モデルが使用されている¹⁾。しかし、575°C以上では、ヘマタイトの還元は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ と3段階を逐次的に進行する。ヘマタイトペレットの移動層や固定層による還元では、層各レベルで、ガス組成が異なり、鉄まで還元できるガス組成のレベルだけとは限らず、 Fe_xO かあるいは Fe_3O_4 までしか還元できないガス組成のレベルもあると考えられる。従来使用されている、ヘマタイトの還元を $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ の1段とした1界面未反応核モデルでは、このような広範囲のガス組成での還元の解析は困難である。SPITZERらは、これらの点を考慮して、多界面未反応核モデルを提案した²⁾。しかし、このモデルでは、速度パラメータの数が多く、その決定が困難であつて、モデルの適用性に関する検討は十分ではない。特に、ヘマタイトペレットのCOガス還元についての多界面未反応核モデルによる検討は十分なされてない。著者らは、前報において³⁾、その速度パラメータを決定する試みとして、ヘマタイトペレットのCO-CO₂混合ガスによる段階ごと還元を行ない、各々の反応段階に、1界面未反応核モデルを適用し、混合律速の解法⁴⁾で速度パラメータを決定した。今回は、前報で得られた速度パラメータが多界面未反応核モデル

の速度パラメータとして使用できるかどうかを調べる目的で、CO-CO₂ガス組成、ペレット粒径、ガス流量を変えた種々の条件下で、ヘマタイトペレットの還元実験を行ない、その実験結果を計算値と比較し、パラメータおよびモデルの妥当性を調査した。

2. 実 験

2.1 実験方法

還元による重量減は、前報³⁾と同じストレーンゲージを応用した自記熱天秤を使用して測定した。反応管は内径3.5cmφあるいは3.44cmφの透明石英管を使用した。COガスは、960~1 000°Cに加熱した木炭の充填層にCO₂ガスを通し発生させ、33%KOH水溶液、ソーダライム、シリカゲルで、洗浄、乾燥して使用した。CO-CO₂混合ガスは、COとCO₂の流量を一定に保つて混合することによつてガス組成を一定に保つた。ガス組成は、ガスクロマトグラフで調べた。

実験条件は、ガス組成 $P_{CO}=0.47\sim1\text{atm}$ 、ガス温度800~1 000°C、ガス流量0.5~3.6 NI/min、ペレット径0.52~0.78cmとした。

試料は、前報³⁾と同じ硫酸滓ペレット（化学組成：T. Fe 62 wt%, SiO₂ 6.29 wt%, CaO 2.79 wt%, 気孔率：13±3%）を使用した。

* 昭和50年10月 本会講演大会にて発表 昭和51年6月21日受付 (Received June 21, 1976)

** 九州大学大学院 (Graduate School, Kyûshû University, Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

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

Fig. 1. Effects of temperature on the reduction of hematite pellets with pure CO. Comparison of theoretical curves with observed values.

Fig. 2. Effects of particle radius on the reduction of hematite pellets with pure CO at 1000°C. Comparison of theoretical curves with observed values.

Fig. 3. Effects of particle radius on the reduction of hematite pellets with pure CO at 900°C. Comparison of theoretical curves with observed values.

Fig. 4. Effects of particle radius on the reduction of hematite pellets with pure CO at 800°C. Comparison of the theoretical curves with observed values.

Fig. 5. Effects of gas composition on the reduction of hematite pellets with CO-CO₂ gas at 1000°C. Comparison of theoretical curves with observed values.

Fig. 6. Effects of gas composition on the reduction of hematite pellets with CO-CO₂ at 900°C. Comparison of theoretical curves with observed values.

2.2 実験結果

Fig. 1～8には、実験の結果得られた還元率曲線を示した。Fig. 1は、ガス温度を変えた場合である。Fig. 2～4は粒子径を変えた場合であるが、いずれのガス温度

とも、粒子径によつて還元速度が異なっている。Fig. 5～7はガス組成を変えた場合である。COガス濃度が下がるにつれ、還元速度も遅くなっている。Fig. 5のNo. 82は、鉄まで還元できないガス組成である。図に見るよ

Fig. 7. Effects of gas composition on the reduction of hematite pellets with CO-CO₂ at 800°C. Comparison of theoretical curves with observed values.

Fig. 8. Effects of gas flow rate on the reduction of hematite pellets with pure CO at 1000°C. Comparison of theoretical curves with observed values.

Fig. 9. Unreacted-core model with three reaction fronts.

うに, Fe₃O₄ までの還元は進行していることがわかる。

Fig. 8はガス流量を 0.5 から 2 NI/min まで変えた場合であるが, 流量による差は, あまり認められない。

3. 多界面未反応核モデル

反応モデルとしては, SPITZER らによつて提案された多界面未反応核モデル²⁾を使用した。このモデルは, Fig.

9に示すように, 還元反応は, Fe/Fe_xO, Fe_xO/Fe₃O₄, Fe₃O₄/Fe₂O₃ の3つの界面において, 同時に, トポケミカルに進行するとするもので, 素過程として, 上記3つの界面化学反応過程の外にガス境膜内物質移動過程, 還元鉄層内拡散過程, Fe₃O₄ 層内拡散過程および Fe₂O₃ 層内拡散過程を考慮に入れたもので, 各素過程の速度は次の諸式で表わされる。

(1) ガス境膜内物質移動過程

$$\dot{n}_{Fj} = -\frac{1}{R_F} (P_j^{(b)} - P_j^{(o)}) \quad (1)$$

$$R_F = \frac{RT}{4\pi r_0^2 k_f} \quad j = A, B$$

(2) Fe 層内拡散過程

$$\dot{n}_{Sj}^{(Fe)} = -\frac{1}{R_s^{Fe}} (P_j^{(o)} - P_j^{(Fe)}) \quad (2)$$

$$R_s^{(Fe)} = \frac{RT(r_0 - x^{Fe})}{D_{Fe} 4\pi r_0 x^{Fe}} \quad j = A, B$$

(3) Fe_xO 層内拡散過程

$$\dot{n}_{Sj}^{(w)} = -\frac{1}{R_s^w} (P_j^{(Fe)} - P_j^{(w)}) \quad (3)$$

$$R_s^w = \frac{RT(x^{Fe} - x^w)}{D_w 4\pi x^{Fe} x^w} \quad j = A, B$$

(4) Fe₃O₄ 層内拡散過程

$$\dot{n}_{Sj}^{(m)} = -\frac{1}{R_s^m} (P_j^{(w)} - P_j^{(m)}) \quad (4)$$

$$R_s^m = \frac{RT(x^w - x^m)}{D_m 4\pi x^w x^m} \quad j = A, B$$

(5) 界面化学反応過程

$$\dot{n}_i^{(t)} = -\frac{1}{R_i^t} (P_A^{(t)} - P_A^{(e)}) \quad (5)$$

$$R_i^t = \frac{RT}{k_{ct} 4\pi [x^t]^2} \cdot \frac{K_t'}{1 + K_t'} \quad t = Fe, w, m$$

ここで

$$\lambda_a = R_s^a + R_i^a \quad (6)$$

$$1/\lambda_b = 1/R_i^b + 1/\lambda_a \quad (7)$$

$$\lambda_c = R_s^c + \lambda_b \quad (8)$$

$$1/\lambda_d = 1/R_i^d + 1/\lambda_c \quad (9)$$

$$Pe^* = \lambda_d \left\{ \frac{P_{Ae}^{Fe}}{R_i^{Fe}} + \frac{\lambda_b}{\lambda_c} \left(\frac{P_{Ae}^w}{R_i^w} + \frac{P_{Ae}^m}{\lambda_a} \right) \right\} \quad (10)$$

と置くと, (1)~(5)式から(11)式が得られる。

$$-\dot{n}_A^{(Fe)} = \frac{P_A^{(b)} - Pe^*}{R_F + R_s^{Fe} + \lambda_d} \quad (11)$$

一方, (5)式から界面の移動速度は次式で考えられる。

$$\frac{dx^t}{d\theta} = -\frac{k_{ct}}{RT d_0 \varphi_s^t} (1 + 1/K_t') (P_A^{(t)} - P_A^{(e)}) \quad (12)$$

ここで, S は w, m, h を, t は Fe, w, m を代表する。

まず, (11)式から, 物質移動速度 $\dot{n}_A^{(Fe)}$ を求め, $\dot{n}_A^{(Fe)}$

$\dot{n}_{sA}^{Fe}$ の関係があるので、この関係を(1)式に代入し、 $P_j^{(0)}$ を求める。さらに、 $P_j^{(0)}$ の値を(2)式に代入して P_A^{Fe} を求める。 P_A^{Fe} を(5)式に代入し、 $\dot{n}_{IA}^{Fe}$ を求め、 $\dot{n}_{sA}^{Fe} = \dot{n}_{IA}^{Fe} + \dot{n}_{sA}^{w}$ の関係を利用し、 $\dot{n}_{sA}^{w}$ を求める。さらに、(3)式に $\dot{n}_{sA}^{w}$ および P_A^{Fe} の値を代入して P_A^{w} を求める。 P_A^{w} を(5)式に代入し、 $\dot{n}_{IA}^{w}$ を求める。 $\dot{n}_{sA}^{w} = \dot{n}_{IA}^{w} + \dot{n}_{sA}^{m}$ より $\dot{n}_{sA}^{m}$ を求める。 $\dot{n}_{sA}^{m}$ および P_A^{w} を(4)式に代入し P_A^{m} を求める。このようにして、各界面のガス分圧 $P_j^{(i)}$ を求め、(12)式を Runge Kutta 法で、あるいは、差分法して解くと、時間 θ と各界面の位置 x^i の関係が求まる。各界面の位置がわかると次式から還元率が求まる。

$$F = \frac{r_0^3 - (x^{Fe})^3 + 0.2993[(x^{Fe})^3 - (x^w)^3] + 0.1111[(x^w)^3 - (x^m)^3]}{r_0^3} \dots\dots (13)$$

4. 速度パラメータおよび諸定数

4.1 ガス境膜内物質移動係数 k_f

k_f は、(14)式で示される RANZ らの式⁵⁾ から推算したもの (k_g) に、(15) 式に示すように収支抵抗⁶⁾ を考慮したものを使用した。

$$\frac{k_g(2r_0)}{D_{AB}} = 2 + 0.6 \left(\frac{2r_0 u}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{1/3} \dots\dots (14)$$

$$k_f = 1 / (1/k_g + 4\pi r^2 / V_T) \dots\dots (15)$$

(14)式において、ガス拡散係数 D_{AB} は藤田の式⁷⁾ から求め粘性係数 μ については、LICHT-STECHERT の式⁸⁾ から単一成分の値を求め、WILKE の式⁹⁾ を使用し、混合ガスの値を求めた。ガス流速 u は、平均流速を使用した。

4.2 各界面における化学反応速度定数 k_{ci}

前報の段階ごとの還元実験³⁾ から求められた(16)～(18)式を使用して k_{ci} の値を求めた。

$$k_{cm} = \exp(7.768 - 18.92 \times 10^3 / RT) \dots\dots (16)$$

$$k_{cw} = \exp(12.18 - 28.80 \times 10^3 / RT) \dots\dots (17)$$

$$k_{cFe} = \exp(12.70 - 29.91 \times 10^3 / RT) \dots\dots (18)$$

4.3 各生成物層内有効拡散係数 D_i

D_i は(19)式で表わされるものとし、迷宮度 ξ_i として、前報³⁾ で求められた(20)～(23)式を使用して D_i を求めた。

$$D_i = D_{AB} \xi_i \dots\dots (19)$$

$$\log_{10} \xi_m = 0.382 \times 10^{-2} T - 5.352 \dots\dots (20)$$

$$\log_{10} \xi_w = 0.159 \times 10^{-2} T - 2.467 \dots\dots (21)$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.124 \times 10^{-2} T - 1.734$$

$$(T \geq 1173^\circ \text{K}) \dots\dots (22)$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.102 \times 10^{-1} T - 12.25$$

$$(T < 1173^\circ \text{K}) \dots\dots (23)$$

ただし、各生成物層の気孔率 ε_i は、還元によつて試料径の変化がないと仮定し、純粋なヘマタイトと各還元生成物のモル数の関係から得られる値¹⁾²⁾ に脈石成分を考慮して、それぞれ以下に示す式から求めた³⁾。

$$\varepsilon_m = 0.008 + 0.992 \varepsilon_h \dots\dots (24)$$

$$\varepsilon_w = 0.122 + 0.878 \varepsilon_h \dots\dots (25)$$

$$\varepsilon_{Fe} = 0.435 + 0.565 \varepsilon_h \dots\dots (26)$$

4.4 平衡定数 K_i^e

K_i^e はそれぞれの反応系について以下の式を使用して求めた。

$$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 : K_e^m = \exp(7.255 + 3720/T) \dots\dots (27)^{10)}$$

$$\frac{x}{4x-3} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = \frac{3}{4x-3} \text{Fe}_x\text{O} + \text{CO}_2 :$$

$$K_e^w = \exp(5.289 - 4711/T) \dots\dots (28)^{11)}$$

$$\text{Fe}_x\text{O} + \text{CO} = x\text{Fe} + \text{CO}_2 :$$

$$K_e^e = \exp(-3.127 + 2879/T) \dots\dots (29)^{10)}$$

5. 実測値と計算値の比較

実測値と計算値の比較を Fig. 1～8 および Fig. 10 に示す。なお、計算で使用した主なパラメータの値を Table 1 に示す。

Fig. 1 では、温度を変えて比較した。高還元率側で、やや実測値と計算値に差があるが、全体的にはよく一致していると言えよう。

Fig. 2～4 では粒子径を変えて比較した。Fig. 2 は 1000°C の場合であるが、よく実測値と計算値が一致していることがわかる。Fig. 3 は、900°C の場合であるが、1000°C の場合ほどではないが、かなり計算値が実測値を表現していると思われる。Fig. 3 の No. 240 では、実測の還元率曲線が、シグモイド型になつてゐるが、こういう挙動は、多界面未反応核モデルでは表わせない。Fig. 4 は、800°C の場合である。やや、実測値と計算値が高還元率側でずれている。もつと高還元率側でも比較できればよいが、800°C の場合炭素析出のため、100% CO ガスでは、せいぜい還元率 80% までしか測定できない。しかし、以上のように、粒子径が変わつても、多界

Table 1. Parameters used.

T (°C)	k_{cFe} (cm/s)	k_{cw} (cm/s)	k_{cm} (cm/s)	ξ_{Fe}	ξ_w	ξ_m
1000	2.386	2.202	1.326	0.703	0.359	0.324
950	1.471	1.383	0.977	0.609	0.299	0.209
900	0.870	0.834	0.701	0.528	0.249	0.134
850	0.491	0.481	0.488	0.148	0.207	0.0866
800	0.263	0.264	0.329	0.046	0.173	0.0558

面未反応核モデルおよび段階ごと還元で求めたパラメータで表わせると言える。

Fig. 5～7では、ガス組成を変えて比較した。Fig. 5～7は、それぞれ、1000°C, 900°C, 800°Cの場合である。各温度とも、測定値と計算値が比較的良好一致していると思われる。このように、ガス組成が変わつても、多界面未反応核モデルで表わせることがわかる。しかも、Fig. 5のNo. 82に示すように、鉄が現われないガス組成の場合にも、測定値と計算値がよく一致していることがわかる。

Fig. 8では、ガス流量を変えて比較した。この場合も、比較的、測定値と計算値が一致していると思われる。本報の場合、Fig. 8のように、流量によつて、あまり変わらないと思われる。ふくれの影響もあるので断言はできないが、Fig. 8中、0.5Nl/minの場合に、測定値が計算値よりやや高くなっているのは、ガス境膜抵抗の中に収支抵抗を含めたため、ガス境膜抵抗を見積りすぎたことによるのかもしれない。しかし、ガス境膜抵抗を無視した場合、それからガス境膜抵抗は考慮するが収支抵抗は含めない場合についても計算した結果、ガス境膜抵抗を無視すると、測定値と全然一致しないが、ガス境膜抵抗を考慮する場合、どちらかと言えば収支抵抗を入れた方がよく測定値と一致することがわかつたので収支抵抗を含めた。

一般的に見ると、粒子径が大きいほど、あるいは還元が進行するにつれ、測定値が計算値より、わずかながら高くなる傾向がある。これは主として、還元時のペレットのふくれに原因があると思われる。還元時にふくれがある場合、還元の進行とともに気孔率や拡散距離が変化する。それにしたがつて D_t も変化するべきであるが、本報では、それを一定としている。このあたりにモデルの問題点があるようである。ふくれの影響については、今

後検討を要す課題であると思われる。測定値と計算値に、いくらか差が認められるところもあるが、速度パラメータが本実験とは別の独立した実験で求められたものであることを考えれば、測定値と計算値が、ここで示した程度に一致していれば十分で、これ以上一致することを要求するのは無理であると思われる。

Fig. 10には、界面移動のデータと計算値の比較を示した。界面移動のデータは、還元途中で試料を取り出し、樹脂に埋め込み、断面を取り、ノギスで各界面の位置を測定して得た。magnetite と wustite は SnCl_2 飽和水溶液で腐食して判別した¹²⁾。図に示すように、かなり大ざっぱな測定ではあるが、計算値と測定値がかなり一致していると言えよう。

以上のように、計算に使用した速度パラメータは、本実験とは別の独立した実験によつて求められたものであるにもかかわらず、計算値は比較的良好測定値と一致している。このようにして、多界面未反応核モデルのヘマタイトペレットのCOガス還元への適用性が確認されるとともに、このモデルのための速度パラメータの決定法として、段階毎還元・混合律速プロットの方法が妥当であることがわかつた。

なお、今回の検討は、気孔率の比較的低いペレットについての検討であり、未反応核モデルの適用が問題となる気孔率が高い場合にあてはまるかどうかは、還元時のペレットのふくれの影響や還元率曲線がシグモイド型になる場合の解析とあわせて、今後、検討を要す課題であると思われる。

6. 結 言

気孔率の比較的低いヘマタイトペレットのCOあるいはCO-CO₂混合ガスによる還元実験をガス組成($P_{\text{CO}} = 0.47 \sim 1 \text{ atm}$) 温度(800°C～1000°C) ガス流量(0.5～3.6Nl/min) 粒子径($r_0 = 0.52 \sim 0.78 \text{ cm}$)の種々異なる実験条件下で行なつた。これらの実験で得られた還元率曲線を多界面未反応核モデルにより、前報⁹⁾の段階ごとの還元で求めた速度パラメータを使用し計算を行ない再現した。その結果、実測値と計算値はよく一致した。このことにより、多界面未反応核モデルの速度パラメータの決定法として、段階ごと還元による方法が妥当であることが証明された。

記 号

D_{AB} : ガス拡散係数 (cm^2/sec)
 D_t : t 層内有効拡散係数 (cm^2/sec)
 d_i^0 : 被還元酸素濃度 ($\text{g-atom}/\text{cm}^3$)

○ F ● X^{Fe}/r_0 △ X^{W}/r_0 □ X^{M}/r_0
 Fig. 10. Movement of reaction fronts for the reduction of a hematite pellet with pure CO at 1000°C. Comparison of theoretical curves with observed values. (condition : $r_0 \cong 0.63 \text{ cm}$, $\varepsilon_h \cong 0.11$, $Q = 1.5 \text{ Nl/min}$, $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$)

F : 還元率 (—)
 K_e^t : 平衡定数 (—)
 k_{cl} : 化学反応速度定数 (cm/sec)
 k_f : 収支抵抗を加味したガス境膜内物質移動係数 (cm/sec)
 k_g : RANZ らの式で求められるガス境膜内物質移動係数 (cm/sec)
 $\dot{n}_{Fj}, \dot{n}_{s_j}^t$: 物質移動速度 (mol/sec)
 $\dot{n}_{Ae}^t$: 界面化学反応速度 (mol/sec)
 $P_j^{(t)}$: ガス分圧 (atm)
 $P_{Ae}^{(t)}$: ガス A の平衡分圧 (atm)
 P^* : (10) 式で与えられるみかけの平衡分圧 (atm)
 Q : ガス流量 (Nl/min)
 R : 気体定数 (1.987 cal/mol K, 82.05 cm³·atm/mol K)
 R_F, R_s^t : ガス拡散抵抗 (atm·sec/mol)
 R_l^t : 化学反応抵抗 (atm·sec/mol)
 r_o : ペレット半径 (cm)
 T : ガス温度 (K), (°C)
 u : ガス流速 (cm/sec)
 V_T : ガス流量 (cm³/sec)
 x^t : ペレット中心からの界面の位置 (cm)
 ε_t : 気孔率 (—)
 θ : 時間 (sec), (min)
 $\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c, \lambda_d$: (6)~(9) 式で定義される関数
 μ : ガスの粘度 (g/cm·sec)
 ξ_t : 迷宮度 (—)
 ρ : ガスの密度 (g/cm³)
 φ_s^t : s から t へ還元される時の酸素の減少割合 (—)
 $\varphi_h^m=0.111, \varphi_m^m=0.2117, \varphi_w^e=1, \varphi_h^m=0.2993$

添 字

$i = b, o, Fe, w, m$; b : パルク, o : ペレット表面
 Fe : Fe/Fe_xO 界面
 w : Fe_xO/Fe₃O₄ 界面
 m : Fe₃O₄/Fe₂O₃ 界面
 $j = A, B$; A : CO, B : CO₂
 $t = Fe, w, m, h$; Fe : Fe, w : Fe_xO, m : Fe₃O₄,
 h : Fe₂O₃

文 献

- 1) たとえば, 森山 昭, 八木順一郎, 鞭 巖: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 528
- 2) R.H. SPITZER, F.S. MANNING, and W.O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) p. 1715
- 3) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1099
- 4) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377
- 5) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., 48(1952), p. 141
- 6) H. W. St. CLAIR: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1145
- 7) 藤田重文: 化学機械, 15 (1951), p. 234
- 8) W. LICHT and D. G. STECHERT: J. Phys. Chem., 48 (1944), p. 23
- 9) C. R. WILKE: J. Chem. Phys., 18(1950), p. 517
- 10) L. BOGDANDY and H.-J. ENGEL: The Reduction of Iron Ores, (1971) [Verlag Stahleisen m. b. H. Düsseldorf]
- 11) P. VALLET and P. RACCAH: Mém. Sci. Rev. Métallurg., 62 (1965), p. 1
- 12) 池野輝夫: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 249