

氏 名	いし 石 垣 政 裕
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 58 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学 位 論 文 題 目	高圧移動層における酸化鉄ペレットの水素・一酸化 炭素混合ガスによる還元および副次反応の研究
指 導 教 官	東北大学教授 高橋 愛和
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 高橋 愛和 東北大学教授 大森 康男 東北大学教授 萬谷 志郎

## 論 文 内 容 要 旨

現在の製鉄法は高炉・転炉法が主流を占めているが、最近、エネルギー資源の多様化、原料事情の変転に対応すること、さらに環境保全などの観点から、高炉によらない製鉄法として直接製鉄法が開発され、実際に稼動している。とくに、発展途上国においては、自国の資源の活用、工業化促進などの目的からその需要はますます高まっている。

今日、直接製鉄法の中ではシャフト炉法が主体になっており、さらに装置の大型化、操業の高圧化が目ざされている。しかし、これらのプロセスの重要性の増大に比べて、プロセスの設計および操作解析に必要なデータの蓄積は少なく、とくに、副次反応を考慮した混合ガスによる高圧操業に関する研究はほとんどなされていない。

本論文は既設の小型高圧移動層により、水素・一酸化炭素混合ガスを用いて種々の実験条件下で還元鉄製造の実験を行ない、その操業の実験的検討を行なうと同時に、移動層の操作解析に必要な、還元および副次反応の速度式に適用可能な速度定数を別の基礎実験からもとめ、移動層内の反応の挙動を明らかにするものである。

### 第 1 章 緒 論

本章では本研究の目的と本論文の構成について述べている。

## 第2章 従来の研究

本章では従来の研究の経過を、単一球酸化鉄ペレットを用いた還元反応速度の測定とその評価、副次反応の反応速度の測定さらに移動層による還元鉄製造に関して述べている。

単一球酸化鉄ペレットについては、水素および一酸化炭素など単味ガスによる測定について述べ、続いて混合ガス還元への適用についても述べる。ここでは移動層を用いた混合ガス還元に応用可能な速度定数の測定、検討が、従来の研究では十分でないことを明らかにしている。副次反応については、それを水性ガスシフト反応、メタンの生成分解反応およびカーボン析出反応の研究とに分け、それぞれの反応毎に従来の速度論的研究経過を述べ、さらに、移動層の操業への適用性と問題点を述べる。移動層を用いた還元実験については、混合ガスを用いた研究の経過について述べ、前述の基礎実験も含めた本研究の必要性を論述する。

## 第3章 酸化鉄ペレットの水素および一酸化炭素による還元反応速度定数の測定

本章では工業用酸化鉄ペレットの水素および一酸化炭素単味ガスによる還元反応について速度論的に検討する。

まず、工業用酸化鉄ペレットを用いて単一球ペレットの $H_2-H_2O$ による段階毎の還元反応を行なわしめ、一界面未反応核モデルに基づく速度式より、各反応段階の反応速度定数を求めた。この結果、 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ の段階毎還元においては、843~973 Kの比較的低温域で反応速度が著しく小さくなることが明らかになった。この遅滞現象は後述の $CO-CO_2$ 混合ガスを用いた実験でも観察され、さらにペレットの種類に依存しない、この温度領域に特異な現象であることが明らかになった。(Fig. 1)

つぎに同一のペレットを用い、水素単味ガスによる還元反応の実験を行った。各反応段階の速度定数は三界面未反応核モデルによる速度式に基づくデータフィッティング法で求めた。(Fig. 1) 段階毎還元実験より得られた値を、このデータフィッティング法より求めた値と比較すれば、高温側ではデータフィッティング法の値がいずれも小さく、低温側では逆転している場合が多い。

つぎに、これら二つの方法で求めた値を用いて、単一球ペレットの還元曲線を再現した結果、

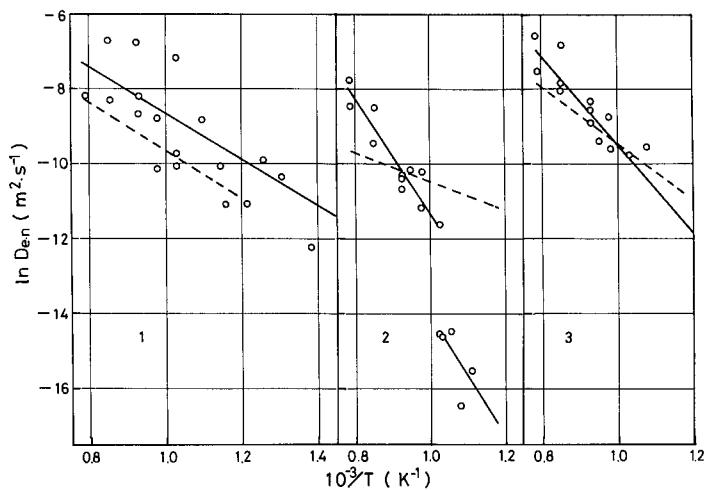


Fig. 1 Temperature dependences of intraparticle diffusion coefficients.

- by stepwise reduction
- by data fitting method
- 1.  $De_1$ , 2.  $De_2$ , 3.  $De_3$

段階還元法では必ずしも単味ガスによる還元曲線を再現できるとは云えなかった。

しかし、実際の移動層内での還元形態は単一球ペレットの還元形態と同一ではなく、高橋らの数式モデルに、本研究の測定値を適用した結果は、むしろ、低温域での  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O}$  の還元段階の反応を正しく評価した段階還元法による反応速度定数が、より適用性をもつことが明らかになった。(Fig. 2)

ついで  $\text{CO}-\text{CO}_2$  混合ガスを用いて、全く同様に、段階還元法とデータフィッティング法とによって速度定数をもとめた。その結果  $\text{CO}-\text{CO}_2$  混合ガス還元における反応速度定数は水素還元の場合の約  $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{4}$  となった。(Fig. 3) したがって、 $\text{CO}-\text{H}_2$  混合ガスによる還元の場合、水素ガスが大きく寄与するものと思われ、その意味で、水素ガスによる還元反応速度を正確に測定する必要がある。

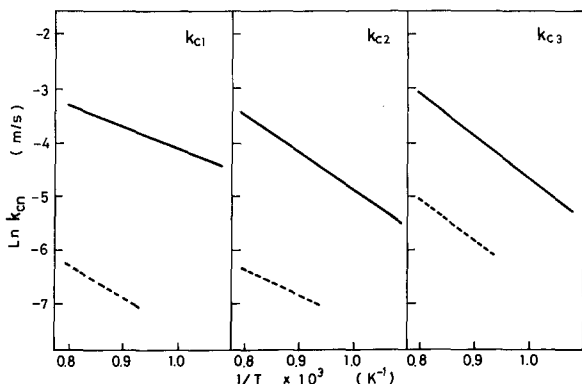


Fig.3 Temperature dependences of chemical reaction rate constants  
— with  $\text{H}_2$ , ---- with  $\text{CO}-\text{CO}_2$

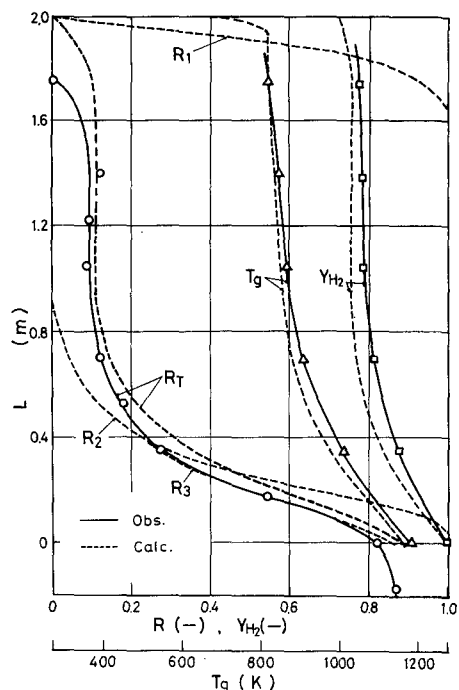
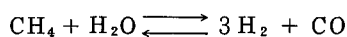


Fig.2 Comparison between the data observed for the longitudinal distributions of process variables and the curves calculated by using the rate parameters obtained by stepwise reduction.  
— Observed data, ---- Calculated curves  
 $R_T$ : Overall fractional reduction.  
 $R_{1,2,3}$ : Fractional reduction in the reduction step of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O}$ ,  $\text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ ,  $Y_{\text{H}_2}$ : Concentration of  $\text{H}_2$ ,  $T_g$ : Temperature of gas.

#### 第4章 酸化鉄ペレットの混合ガス還元における副次反応の反応速度

本章では移動層の操作解析に容易に適用できる速度定数を得ることを目的として、移動層内で生じていると見られる以下の水性ガスシフト反応 ((1)式) およびメタンの生成分解反応 ((2)式) の酸化鉄または還元鉄ペレット存在下での反応速度定数を測定し、それについての検討を行なっている。





実験には図のような固定層型流通反応装置(Fig. 4)を用いた。また、移動層で用いたものと同一の酸化鉄ペレットを所定の段階まで還元して触媒とした。実験条件は、温度773~1273 K、圧力0.142~1.033MPa、ガス流量範囲1.3~3.3 × 10<sup>-4</sup>m<sup>3</sup>(STP)/sである。反応速度は、固定層入口および出口でのガス分析値と流量から求め、反応速度定数は(1)式および(2)式とも一次の可逆反応を仮定した。

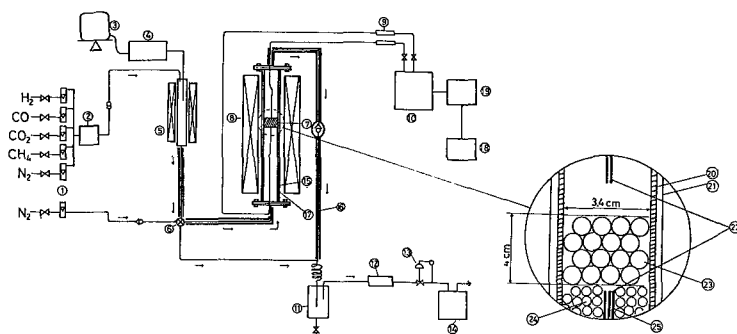


Fig.4 Schematic diagram of measurement system for side reactions.

1. Gas flow meter, 2. Gas mixer, 3. Distilled water,
4. Water pump, 5. Electric furnace, 6. Gas path changer, 7. Catalyst, 8. Electric furnace, 9. Dust filter, 10. Process mass analyzer, 11. Drain
12. Silica gel, 13. Pressure controller, 14. Gas meter, 15. Reaction tube (4.3 cm ID), 16. Heater,
17. Alumina tube (3.4 cm ID), 18. Printer, 19. Micro-computer, 20. Alumina tube, 21. Stainless steel tube, 22. Sampling tube, 23. Catalyst, 24. Alumina ball, 25. Thermocouple

その結果、水性ガスシフト反応は、マグネタイト、ウスタイトおよび還元鉄のいずれの場合も促進される (Fig.5) が、メタンの生成分解反応は還元鉄以外の触媒ではほとんど生じないことが明らかになった。

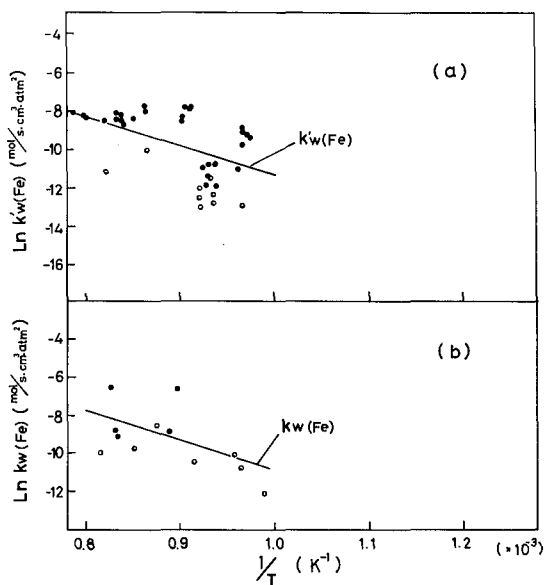


Fig. 5  
Temperature dependences of reaction rate constants of water gas shift reaction under the reduced iron as catalyst.

Pressure range

- 0.142 < P < 0.158
- 0.494 < P < 1.033
- (a)  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- (b)  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

## 第5章 小型高圧移動層を用いた混合ガスによる酸化鉄ペレットの還元反応の実験的検討

本章では移動層による混合ガス還元反応についての実験的検討を行なう。本研究に用いた実験装置は実験室規模の小型高圧移動層で、内径0.13 m, シャフト部の有効長2 m, 最高使用温度および圧力はそれぞれ1273 K, 1.0 MPaのものである。還元ガスはCO-H<sub>2</sub>混合ガスを主体として、各種ガスの影響を見るため、CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>を適宜添加した。実験はこれらのガス組成、吹込ガス温度および圧力を変え、広範囲な条件下で行なった。(Table 1, 2)

本章ではそれらの実験条件のプロセス変数の分布に及ぼす影響を述べ、さらに移動層内部での副反応の挙動について述べている。

まず、還元ガス中のCOの割合を0~30%と増加することによって移動層内の温度分布は上方へ移行し、還元率も上昇する。また、吹込ガスの圧力を高めると、加熱炉内およびシャフト炉ともメタン濃度が増加し、それによってガスの還元ポテンシャルが低下するため還元率が低下する傾向がある。(Fig. 6)そして、吹込ガスの温度を高くすることによって、生産性が高まることも明らかになった。

Table 1 Experimental conditions of moving bed reactor (1)

Run No.	$T_G^1$ (K)	$P^1$ (MPa)	$G \times 10^2$ (m <sup>3</sup> (STP)/s)	$W \times 10^3$ (kg/s)	$G/W$ (m <sup>3</sup> (STP)/kg)
1	1180	0.116	1.43	9.7	1.45
2	1123	0.152	1.67	9.7	1.72
3	1131	0.152	1.50	9.5	1.58
4	1133	0.304	1.01	8.4	1.13
5	1139	0.304	1.33	8.2	1.62
6	1123	Some conditions		—	—
7	1136	0.507	1.50	8.8	1.70
8	1132	0.810	1.50	8.8	1.70
9	1135	0.152	0.80	3.6	2.24
10	1141	0.507	0.60	3.9	1.55
11	1143	0.507	0.60	4.0	1.52
12	1183	0.132	0.80	4.5	1.76
13	1230	0.142	0.80	4.7	1.72
14	1083	0.142	0.80	4.0	2.01
15	1132	0.142	0.80	4.0	1.20
16	1193	0.142	0.80	4.0	2.02
17	1189	0.523	1.50	8.8	1.70

$T_G^1$ : Temperature of blowing gas,  $P^1$ : Pressure of blowing gas,  $G$ : Flow rate of gas,  $W$ : Feed rate of pellets

Table 2 Experimental conditions of moving bed reactor (2), Gas composition

Run No.	Concentration of blowing gas (%)						Concentration of original gas (%)					
	$Y_{H_2}^1$	$Y_{CO}^1$	$Y_{N_2}^1$	$Y_{CO_2}^1$	$Y_{CH_4}^1$	$Y_{H_2O}^1$	$Y_{H_2}$	$Y_{CO}$	$Y_{N_2}$	$Y_{CO_2}$	$Y_{CH_4}$	$Y_{H_2O}$
1	100	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
2	70	30	0	0	0	0	70	30	0	0	0	0
3	84.1	13.2	2.72	0	0	0	83.3	14.7	2.0	0	0	0
4	78.1	18.9	2.0	0.44	0.61	0	83.3	14.7	2.0	0	0	0
5	79.6	9.17	2.18	1.15	4.01	3.85	83.3	14.7	2.0	0	0	0
6	(H <sub>2</sub> /CO=50/50, 70/30)						(H <sub>2</sub> /CO=50/50, 70/30)					
7	65.01	16.1	2.91	4.43	6.52	5.05	75.6	13.3	3.0	5.1	3.0	0
8	64.3	13.4	3.33	4.26	9.02	5.69	75.6	13.3	3.0	5.1	3.0	0
9	75.38	15.2	2.87	0.39	4.38	1.78	75.6	14.25	3.0	0	3.2	0
10	79.05	12.44	0	0.75	4.06	3.70	77.9	13.7	0	3.1	5.3	0
11	75.2	6.4	0	2.63	7.41	8.89	75.6	13.3	0	3.0	3.0	5.1
12	76.21	16.07	2.61	0.72	2.50	2.06	77.65	13.35	3.0	3.0	3.0	0
13	76.39	13.84	2.69	1.6	2.98	2.78	77.65	13.35	3.0	3.0	3.0	0
14	74.38	8.49	3.0	3.3	5.28	5.79	77.65	13.35	3.0	3.0	3.0	0
15	71.45	13	2.98	1.67	7.37	3.44	74.19	13.09	3.0	2.9	6.8	0
16	73.51	14.87	2.84	0.82	5.48	2.34	74.19	13.09	3.0	2.9	6.8	0
17	65.71	7.17	2.90	4.12	11.48	8.79	72.0	12.7	3.0	2.7	6.6	3.0

さらに、酸化度が操業成績に大きく影響することも述べられている。(Fig. 7)

つぎに、シャフト炉内部でのガスの分析値と、その温度における平衡濃度との比較から、還元鉄が存在する下部ではメタンの生成分解反応が支配的であるのに対し、中・上部では水性ガスシフト反応が平衡濃度に近い値を示した。これは第4章で測定した結果とよく一致することが明らかになった。

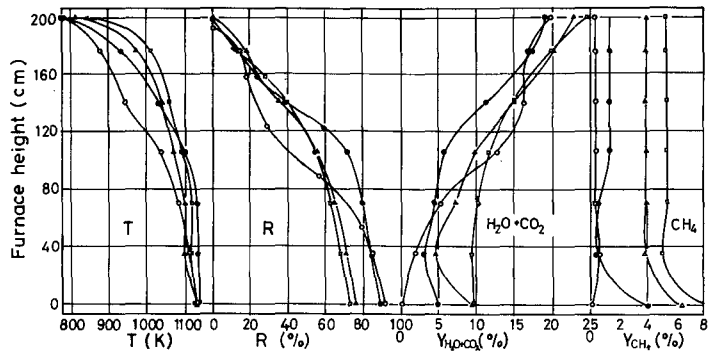


Fig. 6 Effect of pressure on the distribution of process variables.

—○— 0.152 MPa, —●— 0.304 MPa,  
—△— 0.507 MPa, —□— 0.810 MPa.

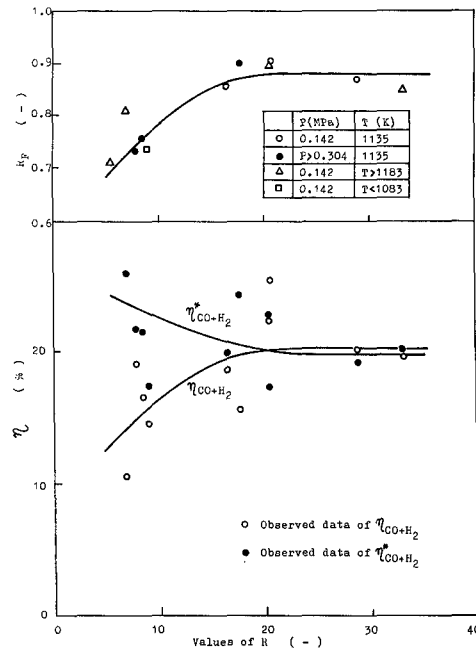


Fig. 7 Relation between R values and gas utilization degree ( $\eta$ ), and final reduction degree ( $R_p$ ).

## 第6章 結 論

本章では全体を総括し、結論を述べた。

## 審査結果の要旨

還元ガスを利用した直接製鉄プロセスは、今後高圧操業が指向され、その場合には還元反応のみならず、ガス-ガス間反応が重要となる。本論文はシャフト炉法の装置設計や操作解析に必要な基礎として、数式モデルに適用するための速度パラメータを求めるとともに高圧移動層反応装置を用いて実験的検討を行ないその結果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、酸化鉄ペレットの還元反応速度、ガス-ガス間の副次反応速度および移動層を用いた還元鉄製造に関する理論的、実験的検討に関する既往の研究結果と問題点を概説し、本研究の必要性を述べている。

第3章は酸化鉄ペレットの単一粒子を用いて、移動層還元反応の数式モデルに適用するための $H_2$ およびCOによる還元反応速度パラメータを求めたものである。 $H_2$ による段階還元においては、低温における $Fe_3O_4$ から $Fe_xO$ への還元がきわめて遅く、この時の速度パラメータは数式モデルに適用する場合にもきわめて重要であることを指摘した。これは重要な新しい知見である。

第4章は数式モデルに適用するための、水性ガスシフト反応および $CH_4$ の生成、分解反応の速度パラメータを固定層反応容器を用いて求めたものである。触媒がmet. Feの場合にはいずれの反応も進行するが、 $Fe_xO$ および $Fe_3O_4$ の場合には前者の反応のみ進行し、 $Fe_2O_3$ の場合にはいずれの反応もほとんど進行しないことを明らかにしている。

第5章は、最高圧力0.9 MPa、最高温度1273 K、内径0.13 m、有効高さ2 mの小型移動反応装置を用いて、 $H_2$ -CO混合ガスによる還元反応を種々の条件下で行ない、その実験的検討結果をまとめたものである。 $H_2$ にCOを混合すると還元速度が速く進行するが、これは水性ガスシフト反応による $H_2$ の再生と発熱による温度補償による寄与が大きいことを指摘している。また圧力を上昇させると、 $CH_4$ が生成しやすくなり、それにもなって還元ガスの還元ポテンシャルを下げるなど、高圧においてはとくに副次反応に注目する必要性を述べている。速度パラメータの評価は最終的には数式モデルに適用した検討によるべきであるが、移動層におけるプロセス変数の変化を定性的に説明するのに有用であることを明らかにしている。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は還元および副次反応の反応速度パラメータを求めるとともに、小型移動層反応装置を用いて実験的検討を行なったもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。