

論 文

UDC 622.341.1-188 : 669.162.282 : 543.78 : 622.341.1 : 669.094.2 : 661.993

高压下における酸化鉄ペレットの H_2 と CO の混合ガス による還元反応速度*

高橋礼二郎**・黒豆 伸一***・高橋 愛和****

Reduction Rates of Iron Oxide Pellet with Mixtures of Hydrogen and Carbon Monoxide at High Pressures

Reijiro TAKAHASHI, Shin-ichi KUROZU, and Yoshikazu TAKAHASHI

Synopsis:

In order to clarify the reduction behaviour of iron oxide pellets at high pressures, a single iron oxide pellet was experimentally reduced with the mixtures of hydrogen and carbon monoxide at 1000°C . The results obtained were analyzed by a mathematical model representing the reduction rate of a single iron oxide pellet with the mixtures at high pressures.

The reduction rate equation of pellets with the mixtures was derived from the three-interface core model on the basis of following assumptions: the reduction rate may be calculated by summing the reaction due to hydrogen and carbon monoxide with the pellet and these reactions proceed independently. In this model, the rate parameters were determined by the reduction of the pellet with hydrogen or carbon monoxide independently. However, diffusion coefficients were evaluated as binary diffusion of hydrogen and carbon monoxide.

The calculated reduction curves based on the rate equation were found to be in a relatively good agreement with observed curves over the range of gas concentrations, temperatures, and pressures examined. It was found that the reduction rate equation in the paper could be applied to the analysis of the reduction process with mixtures of hydrogen and carbon monoxide at high pressures.

1. 緒 言

直接製鉄における還元鉄製造プロセスでは通常 H_2 と CO の混合ガスが使用される。シャフト炉などの装置解析に適用できる還元反応速度式を得るには H_2 と CO の混合ガスによる鉄鉱石の還元挙動を把握し、その速度式を得ることが必要となる。しかし、混合ガスによる還元は常圧下で行われた例^{1)~8)}はあるが高压下での実験⁹⁾¹⁰⁾はほとんど例がなく、速度論的検討もなされていない。

混合ガスによる 1 atm における還元については、SMITH and MCKEWAN¹⁾ が H_2 の反応座への CO ガスの吸着を考慮した反応律速に基づく速度式で解析し、得られた速度定数、 K ($\text{mg}/\text{cm}^2/\text{min}$) が H_2 と CO の濃度比に比例するものでないことを報告している。しか

し、その実験温度範囲は $760\sim 1120^\circ\text{C}$ であり、高温での CO ガス吸着の影響は小さいと考えられる¹¹⁾。さらに、柿崎ら⁴⁾ は温度 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 、ガス組成 $CO/(H_2 + CO) = 0\sim 1.0$ の範囲で実験を行い、得られた結果を 1 界面未反応核モデルに基づく混合律速の速度式で解析し、SMITH and MCKEWAN と同様、速度定数は H_2 と CO の濃度比に比例しないことを報告している。また、TSAY et al.⁶⁾ は H_2 と CO ガスによる還元がそれぞれ独立に起こると仮定して、3 界面未反応核モデルに基づく速度式で解析し、総括還元反応の速度式は H_2 と CO ガスによる還元の和として表示できることを示している。しかし、実測値に適合するように化学反応速度定数の頻度因子を定めていることと、ガス組成および温度のすべての範囲にわたって迷宮度を一定としていることに疑問が残る。いずれにしても混合ガスによる還元を表す

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 2 月 13 日受付 (Received Feb. 13, 1979)

** 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 Works, 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)

速度式については十分な説明はなされておらず、とくに高圧下での実験結果も含めて検討された例はほとんどない。

本報においては高圧下における酸化鉄ペレットの H_2 と CO の混合ガスによる還元速度式を得ることを目的として、温度 $800\sim 1000^\circ C$ 、圧力 $1\sim 7\text{ atm}$ の条件下で、炭素析出およびメタネーション反応、試料のふくれなどが無視できる範囲内の混合ガスによる還元実験を行った。実験結果の解析では、まず、 CO ガスによる還元を3界面未反応核モデルに基づく速度式で表現し、その速度パラメータを決定した。ついで、前報¹¹⁾で得た H_2 ガスによる還元速度式と組み合わせることによりガスの混合を考慮した還元速度式を求め、それを還元実験の結果に適用し、その妥当性について検討を行った。

2. 実験方法

実験に使用した試料、実験装置および実験操作は前報¹¹⁾と同様である。本報では CO ガスおよび H_2 と CO の混合ガスを使用した。混合ガスはあらかじめ定められた組成に調整したものを使い、前報¹¹⁾ Fig. 1 の H_2 ガスの流通系に接続して実験を行った。

実験は温度 $800\sim 1050^\circ C$ 、圧力 $1\sim 7\text{ atm}$ の範囲で行ったがそれら実験条件の範囲を Table 1 に示す。

CO ガス濃度が高い場合、本実験の範囲では低温で高圧ほど炭素析出が起こりやすい^{12)~14)}。 CO ガスによる還元における速度パラメータを求めるため、炭素析出が起こりにくいと考えられる CO_2 を添加した case 1 の条件で実験を行った。この場合、圧力は 1 atm に限定した。 H_2 と CO の混合ガスによる case 2 の実験条件は温度 $800\sim 1000^\circ C$ 、圧力 $1\sim 7\text{ atm}$ の範囲である。還元ガスの製造方法やガスの還元性、また、装置内での熱収支、炭素析出などの作業上の問題からガス還元によ

る実用の還元鉄製造装置において、 CO ガスが 50% 以上で操作されることはほとんどない。このような実用的観点から混合ガスの組成比は $CO/(H_2+CO) < 0.5$ の範囲と設定した。比較のため $CO\ 100\%$ の実験も一部行なった。

一般に CO ガスによる還元は H_2 ガスによる還元と比較して還元速度が遅く、 H_2 ガスによるよりも低い流量で、還元速度に影響を及ぼさないように見える見掛けの臨界流量となる。Table 1 に示したいずれのガスについてもそのガス流量は見掛けの臨界流量以上の範囲にあることを流量を変えた実験で確認した。

3. CO ガスによる実験結果

3.1 常圧下における還元曲線

CO ガスによる酸化鉄ペレットの還元における速度式の数値パラメータを得るため CO と CO_2 の混合ガスを使った 1 atm における還元実験を行ったが得られた結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 の実測値についてみれば、温度の上昇とともに還元速度が速くなる。しかし、 800 と $900^\circ C$ の還元速度の差は小さく、このことは繰り返し実験でも明白であった。また、還元後試料の肉眼観察によれば、いずれの試料についても炭素析出はなかった。Fig. 1 の計算曲線については 3.3 で述べる。なお、 CO ガス還元における炭素析出やふくれの効果を検討するため、 CO ガス 100% 、圧力 $1.1\sim 10.5\text{ atm}$ の範囲の実験も行った。

3.2 速度パラメータの決定

CO ガスで還元したペレットの還元途中における断面を観察したところ、いずれの還元段階においても反応界面が不明瞭となり、未反応核的ではあるが広い反応帯を有する還元様式を呈していた。しかし、後述するように、混合ガスによる還元が未反応核モデルに従って進行

Table 1. Experimental conditions.

Case	1	2
Gas	$CO+CO_2$	H_2+CO
Temperature ($^\circ C$)	$800\sim 1050$	$800\sim 1000$
Pressure (atm)	1	$1\sim 7$
Composition of gas	$CO/CO_2=0.87/0.13$	$CO/(H_2+CO)=0.1\sim 0.5$
Flow rate of gas (Nl/min)	5	10, 20

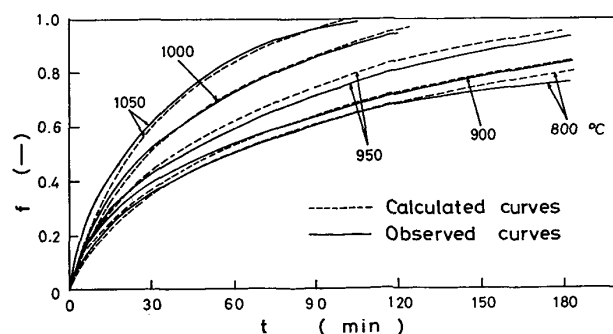


Fig. 1. Comparison of the observed reduction curves with the calculated ones according to the three-interface model. Experimental conditions: $CO/CO_2=0.87/0.13$, $V=5\text{ Nl/min}$, $P=1\text{ atm}$.

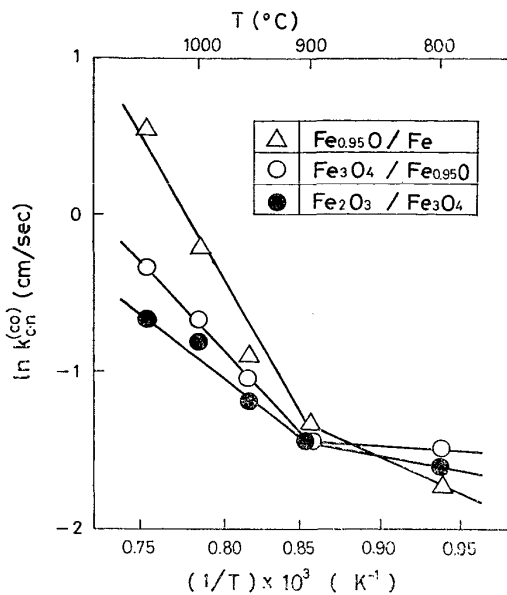


Fig. 2. Relationship between chemical reaction rate constant, k_c^{CO} , obtained by means of parameter fitting according to the three-interface model and $1/T$.
Experimental conditions: $CO/CO_2=0.87/0.13$, $V=5$ Nl/min, $P=1$ atm.

していることと、混合ガスによる還元を表す速度式の表示を容易にするため、CO ガスによる還元速度も前報¹¹⁾の方法に従い3界面未反応核モデルによる速度式で解析することとした。

Fig. 1 に示す実測値について、前報¹¹⁾と同様にパラメータフィッティングの方法で得られた化学反応速度定数、 k_c^{CO} および有効拡散率、 $H_n^{CO} (=D_n^{CO}/D_0)$ のアレニウスプロットをそれぞれ Fig. 2 と Fig. 3 に示す。Fig. 2 において、 k_c^{CO} は 900°C 以上ではほぼ直線性を示しているが 900°C 以下では傾きが異なっている。この現象は数回の追加実験を行って確認したが再現性も十分あるので速度定数の値は 900°C を境にして別々に表現することとした。一方、Fig. 3 によれば H_3^{CO} はやはり 900°C を境にして傾きが異なっているが H_1^{CO} 、 H_2^{CO} は一定値を示している。 900°C を境として異なる傾向を示すことや拡散率が一定値を示すことなどは還元機構の相異によると考えられ、それを解明することは今後の課題である。Fig. 2 と Fig. 3 から求まる速度パラメータの実験式は次のように表せる。

$$k_c^{CO_1} = \exp(5.21 - 15.6 \times 10^3/RT) \quad (T > 900^\circ\text{C}) \quad (1)$$

$$k_c^{CO_1} = \exp(0.28 - 4.0 \times 10^3/RT) \quad (T \leq 900^\circ\text{C}) \quad (2)$$

$$k_c^{CO_2} = \exp(8.23 - 22.7 \times 10^3/RT) \quad (T > 900^\circ\text{C}) \quad (3)$$

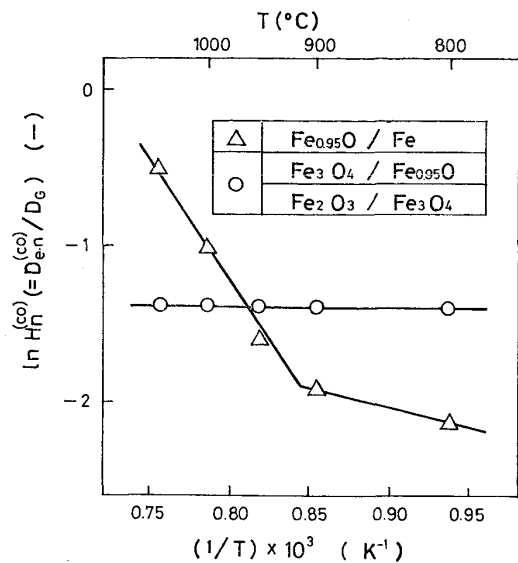


Fig. 3. Relationship between effective diffusibility, H_n^{CO} , obtained by means of parameter fitting according to the three-interface model and $1/T$.
Experimental conditions: $CO/CO_2=0.87/0.13$, $V=5$ Nl/min, $P=1$ atm.

$$k_c^{CO_2} = \exp(-1.23 - 0.6 \times 10^3/RT) \quad (T \leq 900^\circ\text{C}) \quad (4)$$

$$k_c^{CO_3} = \exp(13.79 - 35.6 \times 10^3/RT) \quad (T > 900^\circ\text{C}) \quad (5)$$

$$k_c^{CO_3} = \exp(2.82 - 9.7 \times 10^3/RT) \quad (T \leq 900^\circ\text{C}) \quad (6)$$

$$H_1^{CO} = H_2^{CO} = 0.25 \quad (7)$$

$$H_3^{CO} = \exp(10.60 - 14.8 \times 10^3/T) \quad (T > 900^\circ\text{C}) \quad (8)$$

$$H_3^{CO} = \exp(0.42 - 2.8 \times 10^3/T) \quad (T \leq 900^\circ\text{C}) \quad (9)$$

3.3 計算値と実測値との比較

CO ガスによる還元に及ぼす温度の影響について、前述の速度パラメータを使って速度式から計算した計算値と実測値との比較を Fig. 1 に示す。いずれの温度においても計算値は実測値に近く、得られた速度パラメータは温度の影響を表現しているといえる。

4. H_2 と CO の混合ガスによる実験結果

4.1 還元後試料のふくれおよび炭素析出現象

還元後試料のふくれに及ぼす温度、圧力およびガス組成の影響を Fig. 4 に示す。ここで還元後試料は還元率 $90 \sim 98\%$ の範囲内にあり、その体積膨張率は水銀置換法により測定したものである。Fig. 4 によれば、 H_2 および CO 50% 以下の還元においては圧力およびガス組成はふくれに大きな影響を持つとは見られず、還元温度の

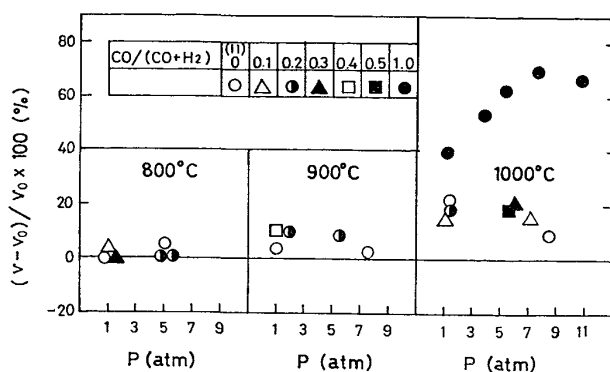


Fig. 4. Effect of the experimental conditions for the reduction by the mixture of H_2 and CO on the volume expansion degree of the pellet after reduction.

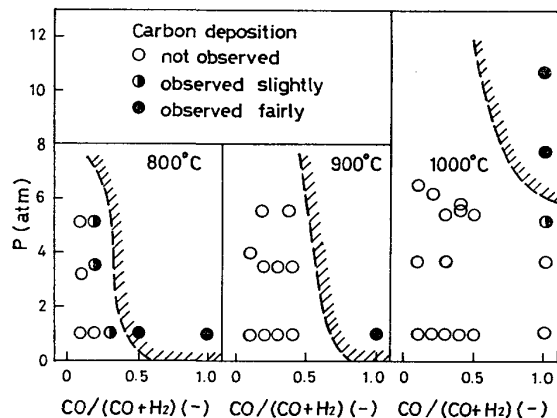


Fig. 5. Effect of the experimental conditions for the reduction by the mixture of H_2 and CO on the carbon deposition of the pellet after reduction.

上昇がふくれをいくぶん増加させる傾向にある。しかし、その体積膨張率は 20% 以下で大部分がいわゆる正常ふくれの領域にあり、反応速度の解析に大きくは影響しない。1000°C で CO ガス 100% による還元の場合は、体積膨張率の増加は全圧力範囲にわたって顕著であり、とくに圧力の増加に伴ってその値も増加する傾向にある。

一方、還元後試料の炭素析出に対する温度、圧力およびガス組成の傾向を Fig. 5 に示す。Fig. 5 において、記号●は肉眼で観察し、ペレット外表面の大部分が析出した炭素でおおわれた場合を表している。その析出量はペレット 1 個あたり数ミリグラムから十数ミリグラムであつた。また、記号●はペレット外表面の一部分に析出した炭素の認められるもので、○は全く認められない場合を表している。図の中に炭素析出が顕著で速度解析が不可能と予想される範囲を斜線で示しているが圧力および濃度が高く、温度が低くなるにつれて炭素が析出しや

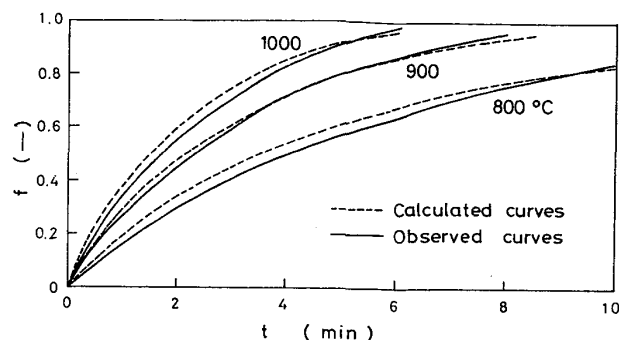


Fig. 6. The observed reduction curves by the mixture of H_2 and CO at various temperature and the calculated ones according to the three-interface model. Experimental conditions: $P=5$ atm, $CO/(H_2+CO)=0.21$.

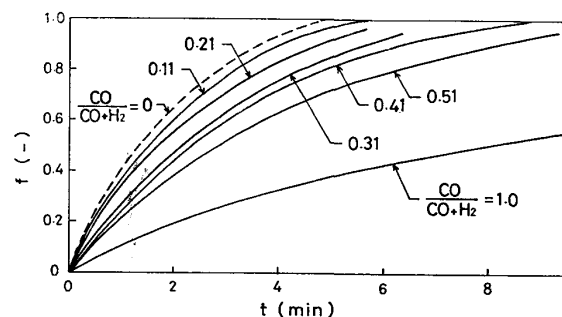


Fig. 7. Effect of the gas composition on the observed reduction curves. Experimental conditions: $T=1000^\circ C$, $P=5$ atm.

すくなつていくことがわかる。本報ではふくれおよび炭素析出が顕著な範囲のデータは混合ガスによる還元を速度論的に検討する場合の対象から除外することとした。

4.2 還元速度に及ぼす温度、ガス組成および圧力の影響

混合ガスによる還元の還元速度に及ぼす温度、ガス組成および圧力の影響を Fig. 6~Fig. 11 に示す。圧力 5 atm, ガス組成 $CO/(H_2+CO)=0.21$ の条件で、異なる温度における還元曲線の実測値を Fig. 6 に示す。高圧下の混合ガスによる還元においても温度の上昇とともに還元速度は速くなることが明らかである。Fig. 6 の計算曲線については 5.3.1 で述べる。

温度 1000°C, 圧力 5 atm の条件で混合ガスの組成を変えた実験を行つた結果を Fig. 7 に示した。Fig. 7 には比較のため前報¹¹⁾の H_2 ガスによる還元のデータも載せてあるが還元率 50% に到達する時間で比較した場合、 CO ガスによる還元速度は H_2 ガスによる速度の約 1/5 となる。混合ガスによる還元においては、ほぼ CO ガス濃度に比例して還元速度が遅くなる。この傾向は他

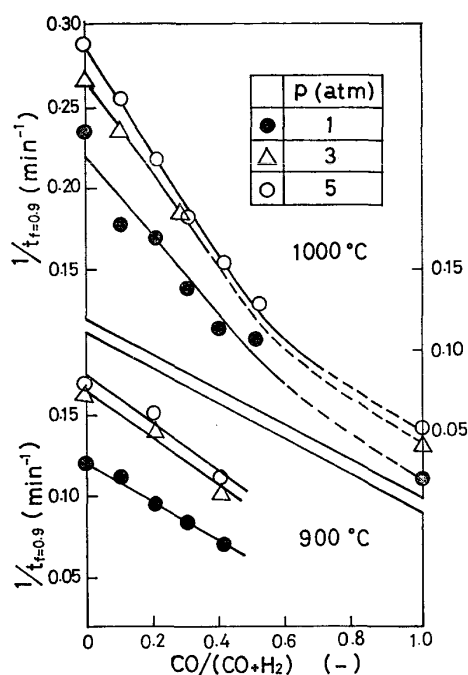


Fig. 8. Effect of gas composition on the reduction rate at various pressures.

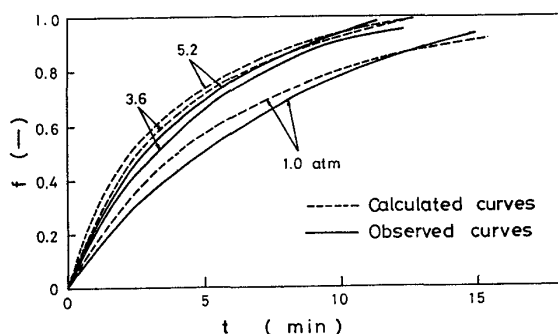


Fig. 9. The observed reduction curves by the mixture of H_2 and CO at various gas pressures and the calculated ones according to the three-interface model.

Experimental conditions : $T=800^\circ C$, $CO/(H_2+CO)=0.21$.

の温度および圧力においても同様の結果が得られている。他の条件下でも得られた結果を整理して混合ガス組成、 $CO/(H_2+CO)$ と還元速度に相当する還元率 90% に到達する時間、 $t_{f=0.9}$ の逆数との関係を表せば Fig. 8 となる。Fig. 8 によれば $1/t_{f=0.9}$ で表示される還元速度は $CO/(H_2+CO)=0\sim0.5$ の範囲までは CO ガス濃度と直線関係にある。しかし、温度 $1000^\circ C$ において、CO 100% の実験で得た結果まで含めて考えると必ずしも直線関係とはならず、この関係は混合ガス組成の全範囲にわたって成立するものではないようである。

混合ガスによる還元の還元速度に及ぼす圧力の影響を温度 $800^\circ C$ 、ガス組成 $CO/(H_2+CO)=0.21$ の場合を

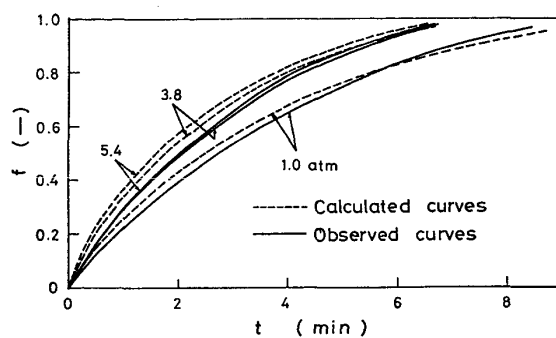


Fig. 10. The observed reduction curves by the mixture of H_2 and CO at various gas pressure and the calculated ones according to the three-interface model. Experimental conditions : $T=1000^\circ C$, $CO/(CO+H_2)=0.31$

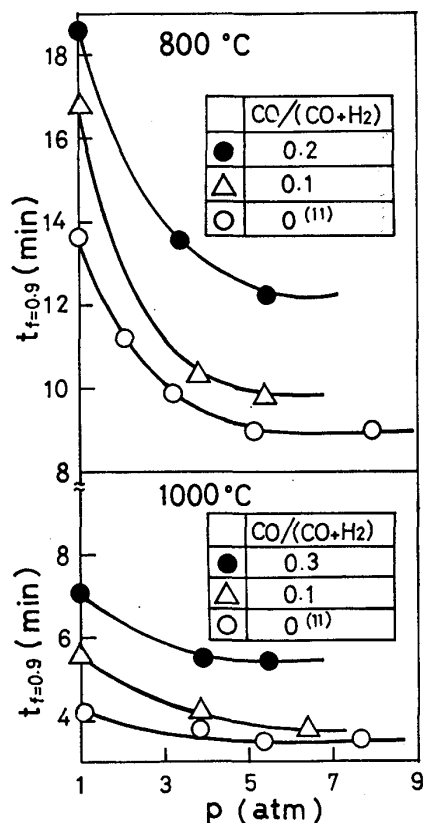


Fig. 11. Effect of gas pressure on the reduction rate at various gas compositions.

Fig. 9 また、 $1000^\circ C$ 、 $CO/(H_2+CO)=0.31$ の場合を Fig. 10 に示す。両図からも明らかなように、混合ガスによる還元の場合も H_2 ガスによる還元¹¹⁾と同様、圧力の上昇とともに還元速度は増加するが約 4~5 atm 程度で圧力の還元速度に及ぼす効果が小さくなっていく。Fig. 9 と 10 など得た結果を 90% の還元率に到達する時間、 $t_{f=0.9}$ と圧力、 P との関係で表せば 800 と $1000^\circ C$ については Fig. 11 と示される。Fig. 11 には前報¹¹⁾で得た H_2 ガスによる還元の結果も示しているが、

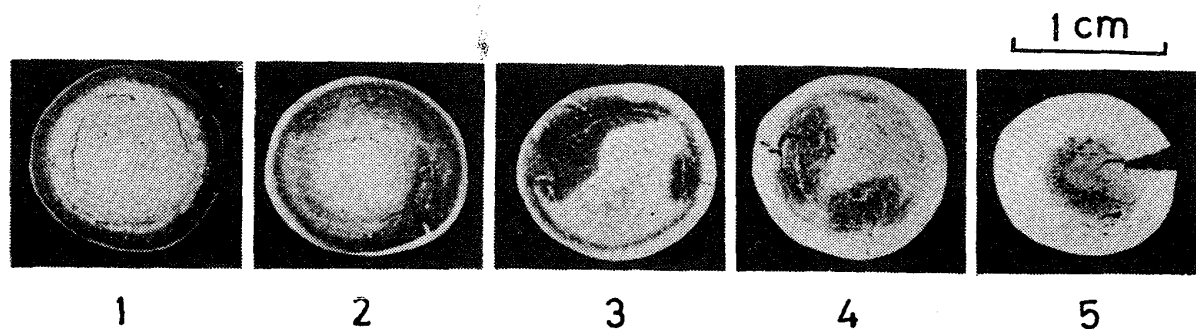


Photo. 1. Cross sections of partially reduced pellets. Fractional reduction, f 1 : 0.142, 2 : 0.301, 3 : 0.474, 4 : 0.652, 5 : 0.858.
Experimental conditions : $T=900^\circ C$, $P=3$ atm, $CO/(H_2+CO)=0.31$.

いずれの温度およびガス組成においても約 5 atm 程度で還元速度に及ぼす圧力の効果が減少していることがわかる。また、 $800^\circ C$ と $1000^\circ C$ の結果を比較した場合、高温ほど圧力の効果が小さいことがわかる。以上の結果は高温でしかも高圧ほど相対的にガス拡散の抵抗が増大するためであると考えられる。なお、Fig. 9 および 10 の計算曲線については 5.3.1 で述べる。

4.3 還元途中における酸化鉄ペレットの断面写真

温度 $900^\circ C$ 、圧力 3 atm、ガス組成 $CO/(H_2+CO)=0.31$ の条件で還元したペレットの還元途中における断面写真を Photo. 1 に示す。写真においてペレット周辺の白色部は Fe 、暗灰色部は Fe_3O_4 もしくは $Fe_{1-x}O$ 、ペレット中心部の白色部は Fe_2O_3 を表す。 H_2 ガスによる還元と同様 $Fe_{1-x}O-Fe$ 界面はトポケミカルに反応が進行しており、低還元率の試料においては $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ 界面もトポケミカルに反応していることがわかる。しかし、反応が進行して反応率が 0.474 および 0.652 となった場合、 $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ 界面は不規則な形状をとるようになる。しかも Fe_3O_4 までの反応が進行している個所には割れの発生していることが他の試料の場合にも観察された。 $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ 界面が不規則形状になったのは還元過程においてペレット内部に割れが発生し、その部分で $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ($\rightarrow Fe_{1-x}O$) の反応が促進したことによると考えられる。割れの発生する要因は明らかでないが総括の還元速度に及ぼすこの影響は小さいので、本報では H_2 と CO の混合ガスによる還元速度は 3 界面未反応核モデルに基づいて解析した。

5. H_2 と CO の混合ガスによる還元の反応速度式

5.1 反応速度式の導出

酸化鉄ペレットの還元は前報¹¹⁾と同様の仮定のもとに 3 界面未反応核モデルに基づいて解析したが、 H_2 と CO

の混合ガスであるために新しく次のような仮定を設定した。

- (1) 粒子内のガス拡散機構は分子拡散である。
- (2) 炭素析出、メタネーションおよび水性ガス反応は無視する。
- (3) 混合ガス中の H_2 および CO ガス分率にしたがつて、各々独立に未反応核モデルに基づいて還元反応が進行し、混合ガスによる総括の還元率は両者の和で表される。
- (4) 混合ガスの還元における有効拡散率、 $H_n(D_{e,n}/D_G)$ は H_2 および CO ガスによる還元で求めたそれぞれの値から混合ガス組成に比例して定まる。
- (5) 各分率にわたる H_2 と CO ガスによるそれぞれの還元において、気体の粘度、密度、拡散係数などの気体物性定数は H_2-CO の 2 成分系として取り扱う。

以上の仮定のもとに前報¹¹⁾と同様に H_2 および CO 基準の反応速度は以下のように表せる。

$$V_{e,n}^{(K)} = C P^{(K)} (Y_{e,n}^{(K)} - Y_n^{(K)}) / A_n^{(K)} \dots \dots \dots (10)$$

$$V_{b,n}^{(K)} = C P^{(K)} (Y_n^{(K)} - Y_{n+1}^{(K)}) / B_n^{(K)} \dots \dots \dots (11)$$

$$V_f^{(K)} = C P^{(K)} (Y_o^{(K)} - Y_b^{(K)}) / F \dots \dots \dots (12)$$

ただし、

$$A_n^{(K)} = \frac{1}{(1-f_n)^{2/3}} \cdot \frac{1}{k_{e,n}^{(K)} (1+1/K_n^{(K)})} \dots \dots \dots (13)$$

$$B_n^{(K)} = \left\{ \frac{(1-f_{n+1})^{1/3} - (1-f_n)^{1/3}}{(1-f_n)^{1/3} (1-f_{n+1})^{1/3}} \right\} \frac{r_0}{D_{e,n}} \dots \dots \dots (14)$$

$$C = 4\pi r_0^2 / RT \dots \dots \dots (15) \quad F = 1/k_f \dots \dots \dots (16)$$

$$f_n = 1 - (r_n/r_0)^3 \dots \dots \dots (17) \quad K = H_2, CO \dots \dots \dots (18)$$

$$n = 1, 2, 3, f_4 = 0, Y_4^{(K)} = 0 \dots \dots \dots (19)$$

各反応速度の間には (20) ~ (23) 式の関係が成立する。

$$V_{e,1}^{(K)} = V_{e,1}^{(K)} \dots \dots \dots (20)$$

$$V_{b,2}^{(K)} = V_{e,1}^{(K)} + V_{e,2}^{(K)} \dots \dots \dots (21)$$

$$V_{b,3}^{(K)} = V_{e,1}^{(K)} + V_{e,2}^{(K)} + V_{e,3}^{(K)} \dots \dots \dots (22)$$

$$V_f^{(K)} = V_{b,3}^{(K)} \dots \dots \dots (23)$$

(20)~(23)式の関係を用いて, (10)~(12)式から $Y_1^{(K)}$, $Y_2^{(K)}$, $Y_3^{(K)}$ を消去して $V_{c,n}^{(K)}$, $V_{c,n}^{(K)}$ および $V_{c,n}^{(K)}$ を求めることができる. また, 還元に伴うペレット中の酸素除去速度は H_2 および CO ガス規準で考えると (24)式で示される.

$$V_{c,n} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_0 d_{o,n} \frac{df_n}{dt} \quad (24)$$

$$\text{ただし, } V_{c,n} = V_{c,n}^{(H_2)} + V_{c,n}^{(CO)} \quad (25)$$

H_2 および CO ガス還元における速度パラメータの値を定め, 実験条件を与えたのち, (10)~(25)式を連立して解くことにより H_2 および CO ガスの還元における各還元段階の還元率を求めることができる. 最終的に混合ガスによる総括還元率, f は (26)式から求めることができる.

$$f = 0.111 f_1 + \left(\frac{3X-2}{3X} - 0.111 \right) f_2 + \left(\frac{2}{2X} \right) f_3 \quad (26)$$

還元率の時間変化を求める計算は前報¹¹⁾と同様に Runge-Kutta 法による逐次計算で行った.

5.2 速度式の導出における仮定の吟味

速度式の導出において設定された仮定について吟味する. 仮定(1)は, 多孔質ペレットの細孔径は通常 1μ 以上といわれており妥当であると考えられる.

仮定(2)に関し, 炭素析出反応については, 本報では温度, 圧力およびガス組成を変えた実験を行い, 炭素析出の起こらない範囲における結果についてのみ速度論的に検討した. また, メタネーション反応については温度 1000°C , 圧力 3 atm , ガス組成 $CO/(H_2+CO)=0.31$ の条件で反応管出口ガス組成のガス分析を行ったが, メタン濃度は 0.01% 以下と極めて低い値であった. 本報ではガス間反応を考慮せずにガスに関する物性値はバルクガスに基づいて評価した.

仮定(3)については同様の仮定を設けて反応速度定数や還元速度が混合ガス組成に比例するか否かを検討した例¹⁴⁾⁶⁾がある. 本報においても H_2 および CO ガスにより, 高圧下で行った実験から求めた速度式と速度パラメータを使つて混合ガスによる還元を表す速度式は数学的に両ガスによる還元の和として表現した. 仮定(2)と(3)の妥当性は実測された還元曲線との比較ならびに反応界面位置の測定などによつて確認できるがくわしくは 5.3.1 で述べる.

仮定(4)については有効拡散率に相当するラビリンス係数を還元温度および組成の広い範囲にわたつて一定値として解析した例⁶⁾があるが, 還元条件によつて異なつた値を示すのが一般的である. ここでは H_2 および CO

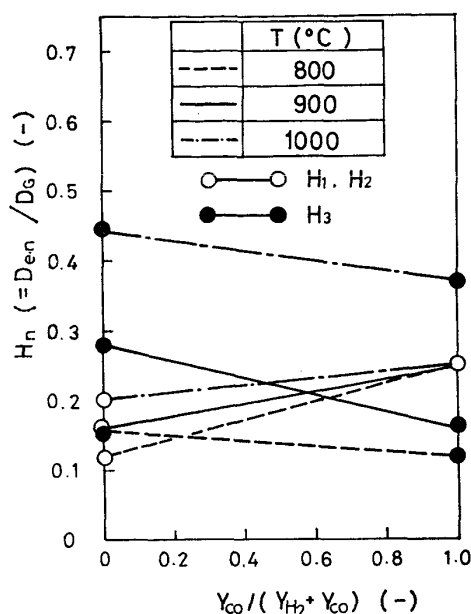


Fig. 12. Relationship between effective diffusibility, H_n obtained by means of parameter fitting and CO mol fraction of the mixture of H_2 and CO , $Y_{CO}/(Y_{H_2}+Y_{CO})$.

単体ガスによる高圧下の還元実験に基づいて, パラメータフィッティングの方法で求めたそれぞれのガスにおける有効拡散率の値から混合ガスによる還元の値は混合ガス組成に比例して定まるとしたもので, その値は各温度で (27)~(32)式で表せる.

$$800^\circ\text{C}: H_1=H_2=0.12Y_{H_2}+0.25Y_{CO} \quad (27)$$

$$H_3=0.16Y_{H_2}+0.12Y_{CO} \quad (28)$$

$$900^\circ\text{C}: H_1=H_2=0.16Y_{H_2}+0.25Y_{CO} \quad (29)$$

$$H_3=0.28Y_{H_2}+0.16Y_{CO} \quad (30)$$

$$1000^\circ\text{C}: H_1=H_2=0.20Y_{H_2}+0.25Y_{CO} \quad (31)$$

$$H_3=0.44Y_{H_2}+0.37Y_{CO} \quad (32)$$

これらの関係を図示すれば Fig. 12 となる. Fig. 12 によれば各還元段階における有効拡散率のガス組成に対する依存性には一定の傾向が見られない. しかし, 1000°C における H_3 の値がやや大きな値を示しているだけで他の値はすべて $0.1 < H_n < 0.3$ の範囲内にある. また, 同一温度および還元段階における $H_n^{(H_2)}$ および $H_n^{(CO)}$ の値に大きな差がないことから H_2 および CO ガスによる還元から定まつた有効拡散率をもとにして, 混合ガスによる還元の H_n の値がガス組成に比例すると仮定しても大きな誤差は生じないと考えられる. H_n の値を装置解析に適用する場合, 温度依存性をもつ形で表示する心要があろう.

仮定(5)については反応生成ガスである CO_2 および H_2O の濃度が問題となるが本報ではその影響を無視することとした. 混合ガスによる還元の有効拡散係数は

(33)式で評価される。(33)式において, H_n は (27)~(33)式で求めた値を使用し, 拡散係数は H_2 - CO 2成分系の値を ANDRUSSOW の式¹⁵⁾から推算して使用した.

$$D_{e-n} = H_n \cdot D_{H_2-CO} \quad \dots\dots\dots (33)$$

他の気体物性定数 (粘度および密度) についても H_2 - CO の2成分系として評価した. しかし, バルクガス中に H_2O や CO_2 を含むシャフト炉などの装置解析へ適用する場合は多成分系の取り扱いが心要となろう.

5.3 反応速度式の評価

5.3.1 反応速度式による計算値と実測値との比較

前述の反応速度式が高圧下における酸化鉄ペレットの混合ガスによる還元速度を表現しているか否かを検討するため反応速度式による計算値と実測値とを比較した. 計算に際し反応速度定数と有効拡散率の値は, H_2 ガスによる還元に関しては前報¹¹⁾の値, また, CO ガスによる還元の場合は本報で示した(1)~(9)式から決定した. ガス境膜内物質移動係数 k_f は(13)式に示す RANZ の式¹⁶⁾から推算したが(36)式で必要な気体物性定数は H_2 - CO の2成分系として計算した.

$$k_f = (2.0 + 0.6 Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}) D_{H_2-CO} / d_p \quad \dots\dots\dots (36)$$

各還元段階の平衡定数は H_2 ガスによる還元では前報¹¹⁾の値を, CO ガスによる還元では各還元段階で村山ら¹⁷⁾が他の研究者のデータに基づいて整理した(37)~(39)式を使用した.

$$K_1^{(CO)} = \exp(7.255 + 3720/T) \quad \dots\dots\dots (37)$$

$$K_2^{(CO)} = \exp(5.289 - 4711/T) \quad \dots\dots\dots (38)$$

$$K_3^{(CO)} = \exp(-3.127 + 2879/T) \quad \dots\dots\dots (39)$$

前述の速度式から還元温度および圧力の異なる条件下の還元曲線を計算し, 実測値と比較して Fig. 6, 9 および 10 に示す.

Fig. 6 は圧力 5 atm, ガス組成 $CO/(H_2+CO) = 0.20$ の条件で温度の影響を見たものであるがいずれの温度においても計算値と実測値はかなり一致している. また, 温度 800 と 1000°C で圧力の影響を見たものをそれぞれ Fig. 9 と 10 に示す. 両図ともに還元の初期においては計算値が高い傾向を示しているが, これは前報¹¹⁾でも述べたごとくガス境膜内物質移動抵抗の評価に問題があるためと考えられる. しかし, 還元反応全体にわたって計算値は実測値を比較的良好に表現しているといえる.

比較のため, Fig. 9 に示した実験の場合, 気体の物性定数を H_2 - CO の2成分系として取り扱わずに H_2 ガスについては H_2 - H_2O の2成分系, 一方 CO ガスについては CO - CO_2 の2成分系として各々独立に取り扱った場合の計算値を実測値と比較して Fig. 13 に示した.

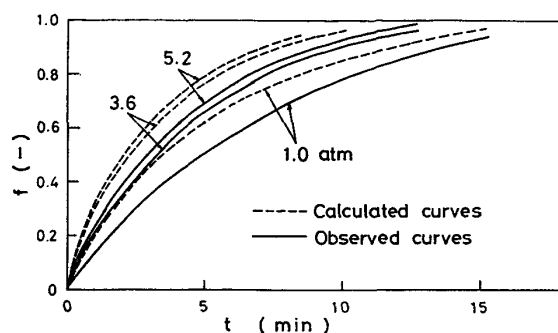


Fig. 13. Comparison of the observed reduction curves by the mixture of H_2 and CO at various gas pressures with the calculated ones by neglecting the mixture of gas. (refer to Fig. 9).
Experimental conditions: $T=800^\circ C$, $CO/(H_2+CO)=0.21$.

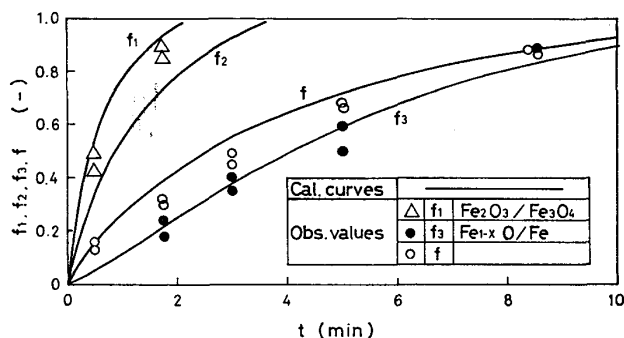


Fig. 14. Comparison between the calculated reduction curves based on the three-interface model and the data obtained from observed values with reaction interfaces.
Experimental conditions: $T=900^\circ C$, $P=3.1 \text{ atm}$, $CO/(CO+H_2)=0.31$.

Fig. 9 の結果と比較しても明らかなように Fig. 13 の計算値は実測値と大きくかけ離れており, 気体物性定数を H_2 と CO ガス側各々独立に取り扱った場合の速度式では実測値を説明できないことがわかる.

以上の結果から混合ガス中の H_2 および CO 各々のガスによる還元を表す速度式において, 粒子内有効拡散係数およびガス境膜内物質移動係数を評価する場合, H_2 と CO の2成分系として評価することにより, 両者の和として表される混合ガスによる還元速度式はかなりよく実測値を表現することが明らかとなった.

5.3.2 反応界面位置の測定

還元途中におけるペレットの断面写真から反応界面位置を測定することにより, 前述の速度式で表される結果と比較した. Photo.1 に示す温度 $900^\circ C$, 圧力 3.1 atm ガス組成 $CO/(H_2+CO)=0.31$ の条件で還元した場合の還元途中のペレットから, Fe_2O_3 - Fe_3O_4 および

$\text{Fe}_{1-x}\text{O}-\text{Fe}$ 界面位置を測定し、各還元段階における還元率の経時変化の計算値と比較して Fig. 14 に示す。Fig. 14 の実測値は 2 回のデータが載せてあり、再現性があると思ふことができる。重量測定から求まる総括還元率 f は実測値がやや遅い結果となつてゐるが $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\text{Fe}_{1-x}\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ 還元段階の計算値と実測値はよく一致している。したがつて、速度式は実際の還元挙動をよく表現しているといえる。

6. 考 察

本研究は炭素析出やメタネーション反応などのいわゆる副次反応の影響の少ない条件範囲内で酸化鉄ペレット単一粒子の還元に及ぼす圧力の影響を速度論的に検討したものである。移動層などの反応装置内での酸化鉄の還元挙動を把握する場合、副次反応に及ぼす影響についてさらに詳しく検討する必要がある。また、本研究は還元速度にもつとも影響を及ぼす $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ という比較的高い温度域で実験を行つたものであり、移動層などの還元反応操作解析に適用する場合、さらに低い温度域、たとえば $500 \sim 800^\circ\text{C}$ での反応生成ガスの吸着効果⁹⁾ も考慮した速度論的検討が必要である。

また、本研究は直接製鉄用の還元鉄を作ることを目的として、高品位酸化鉄ペレットを試料として、その還元速度に及ぼす圧力の影響を検討したものである。この試料の常温における物理性状（粒子径、気孔率、圧潰強度など）ならびに常圧下の還元速度は現在工業的に使用されている酸化鉄ペレットと大差ないものであつた。しかるに、本報で得られた還元速度に及ぼす圧力の影響を反応率 90% に到達する時間で比較してみた場合 (Fig. 11 参照)、温度 800°C 、ガス組成 $\text{CO}/(\text{CO}+\text{H}_2)=0 \sim 0.2$ の条件で圧力が 5 atm になつても還元速度は 2 倍までは向上せず、それ以上の圧力でもほとんど効果がなくなつてくる。また、 1000°C の場合、その効果はさらに小さなものとなつた。還元速度に及ぼす影響は、むしろ温度およびガスの種類 (Fig. 6 および 7 参照) の方がはるかに大きいことがわかる。この結果は、本報で使つた試料が粒子内拡散の支配的な還元機構であることを示唆している。換言すれば、還元速度に及ぼす圧力の効果が高めるためには化学反応が支配的な還元を行う、たとえば粒子径の小さいもの、気孔率の大きいもの、触媒効果により還元速度が著しく大きいものなどの試料が必要であり、今後その方向での研究が必要であらう。

7. 結 言

高圧下における酸化鉄ペレットの H_2 と CO の混合ガ

スによる還元速度式を求めるため、前報¹¹⁾の H_2 ガスによる還元を引き続き、まず、 CO ガスによる還元実験を行い、 CO ガス還元における速度式と速度パラメータを決定し、ふくれや炭素析出の起さない条件範囲について検討した。ついで、 H_2 および CO ガスによる還元速度式に基づいて得られた混合ガスによる還元速度式の妥当性を検討するため、温度 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、圧力 1 ~ 7 atm、ガス組成 $\text{CO}/(\text{H}_2+\text{CO})=0.1 \sim 0.5$ の条件下で還元実験を行つた。その結果、次のような結論を得た。

(1) CO ガスによる 1 atm における還元速度は 3 界面未反応核モデルに基づく速度式で表現することができた。

(2) H_2 と CO の混合ガスによる還元において、圧力の増加に伴い還元速度は増加するが約 5 atm 以上では還元速度に及ぼす圧力の効果は小さくなる。また、温度が高いほどその効果は小さい。これは高温高圧ほどペレット粒子内およびガス境界膜内のガス拡散抵抗が相対的に増加するためである。

(3) H_2 と CO の混合ガスによる高圧下の還元速度は、混合ガス中の H_2 および CO ガスのモル分率にしたがつて各々独立に反応が進行すると仮定して求めた 3 界面未反応核モデルに基づく速度式の和として表示することにより、実測値をかなりよく表現することができた。

ただし、 H_2 および CO それぞれのガスの速度式において、気体の物性定数（粘度、密度、拡散係数など）は H_2-CO の 2 成分系として評価することが必要である。

(4) 混合ガスによる還元速度式の妥当性を検討するため、高圧下における還元途中のペレットの断面から反応界面位置を測定して計算値と比較した結果、両者は一致しており、得られた速度式が混合ガスによる還元挙動を表現していることがわかつた。

本研究を進めるにあたり適切な御助言を賜つた東北大学選鉱製錬研究所教授、大森康男博士、同助教授、八木順一郎博士ならびに新日本製鉄 (株) 基礎研究所、原行明博士には深甚なる謝意を表する。

記 号

- A : 化学反応抵抗 (s/cm)
- B : 粒子内ガス拡散抵抗 (s/cm)
- D_e : 粒子内有効拡散係数 (cm^2/s)
- D_G : ガス拡散係数 (cm^2/s)
- d_0 : ペレットの被還元酸素濃度 (g mol/g)
- d_P : ペレットの直径 (cm)
- f, f_F : 還元率および最終還元率 (—)
- H : 有効ガス拡散率 ($=D_e/D_G$) (—)

K : 平衡定数 (—)
 k_c : 化学反応速度定数 (cm/s)
 k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/s)
 P : 圧力 (atm)
 Q : ガス流量 (Nl/min)
 R : ガス定数 (atm·cm³/gmol·K)
 Re : 粒子レイノルズ数 (—)
 r, r_0 : ペレット任意半径および半径 (cm)
 Sc : シュミット数 (—)
 T : 温度 (°K) または (°C)
 t : 時間 (s) または (min)
 $t_{f=0.9}$: 還元率 90% に要する時間 (min)
 V : 反応速度 (mol/s)
 v, v_0 : 還元後および初期酸化鉄ペレットの体積 (cm³)
 $X = 1 - x$
 x : ウスタイトの格子欠陥濃度 ($x=0.05$)
 Y : ガスのモル分率 (—)
 ϵ : 気孔率 (—)
 ρ_0 : ペレットの見掛け密度 (g/cm³)
 添字
 c, d, f : それぞれ化学反応, 粒子内ガス拡散および境膜内ガス拡散を表す.
 $1, 2, 3$: それぞれ $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-x}O$ および $Fe_{1-x}O \rightarrow Fe$ の還元段階を表す.
 b, o, e : それぞれバルグ, ペレット外表面および平衡を表す.
 K : H_2 もしくは CO を表す.
 n : 1, 2 および 3 を表す.

文 献

- 1) N. D. SMITH and W. M. MCKEWN: Blast Furnace, Coke Oven, Raw Materials Comm. Proc., 21 (1962), p. 3
- 2) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Met. Trans., 3 (1972), p. 1561
- 3) Von. H. KISTER, U. PÜCKOFF and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 737
- 4) 柿崎光雄, 丸山信俊, 不破 祐: 学振54委資料, (1973 年 9 月 25 日), 54-1289
- 5) 佐々木晃, 岡部俠児: 鉄と鋼, 61 (1975), S3
- 6) Q. T. TSAY, W. H. RAY, and J. SZEKELY: AIChEJ, 22 (1976), p. 1064
- 7) J. SZEKELY and Y. EL-TAWIL: Met. Trans. B, 7B (1976), p. 490
- 8) A. A. EL-GEASSY, K. A. SHEHATA, and S. Y. EZZ: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 629
- 9) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, 63 (1977), S4
- 10) 大場 章, 清水治郎: 鉄と鋼, 63 (1977), S453
- 11) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 23
- 12) 谷口正彦, 鞭 巖: 鉄と鋼, 56(1970), p. 162
- 13) 谷口正彦, 久保敏彦, 鞭 巖: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 156
- 14) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Met. Trans., 5 (1974), p. 11
- 15) L. ANDRUSSOW: Z. Elektrochem., 54 (1950), p. 7
- 16) W. E. RANZ: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 247
- 17) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1099