

論文

ウスタイトペレットの CO-H₂ 混合ガス
による還元速度趙 鍾 敏*・前田敬之*²・村山武昭*³・小野陽一*³Reduction Rate of Wustite Pellets with CO-H₂ Gas Mixtures

Chongmin CHO, Takayuki MAEDA, Takeaki MURAYAMA and Yoichi ONO

Synopsis:

A mathematical model for the kinetics of reduction of porous wustite pellets with CO-H₂ gas mixtures was developed on the basis of the unreacted-core model. In this model, (1) the water-gas shift reaction with reduced iron as catalyst was taken into consideration, and (2) the diffusion rates of gases through the gas-film and the product iron layer were evaluated using the Stefan-Maxwell equations for multi-component gas diffusion. Porous wustite pellets were reduced with CO-H₂ gas mixtures (5Nl/min) at 900°C, and experimental data obtained were analyzed by the model. The results were as follows:

- (1) The effect of the water-gas shift reaction on the reduction kinetics was negligibly small.
- (2) Relation between the reduction rate and bulk gas composition showed negative deviation from linearity. It was due to the dominant contribution of diffusional resistances through the product layer to the overall reaction rate.
- (3) The values of rate parameters in the model varied with bulk gas composition. When bulk gas composition was constant, however, the effects of the changes of gas composition within the pellet during reduction on the values of the parameters were negligibly small, and therefore the values can be treated as constants.

Key words: reduction rate; wustite pellet; modelling; gaseous diffusion; multi-component gas; water-gas shift reaction.

1. 緒 言

酸化鉄のガス還元に関する研究は数多く行われており、その還元のメカニズムについても多くの報告がなされているが、還元ガスとしては通常 H₂ あるいは CO の単一ガスが使用されている。しかし、高炉や直接製鉄の実操業では、CO-CO₂-H₂-H₂O-N₂ などの多成分系ガス中で酸化鉄の還元が行われている。このため、近年、このような多成分系ガスによる還元反応に関する研究が行われるようになった^{1)~11)}。しかし、CO あるいは H₂ 単独ガスによる還元の研究に比べると圧倒的に情報が不足している。

多成分系ガスによる酸化鉄の還元速度の数式モデルによる解析において問題となるのは、(1)水性ガスシフト反応、メタネーション反応、炭素析出反応等の副次反応の取扱い、(2)還元ガス(H₂, CO)と生成ガス(H₂O, CO₂)からなる多成分系ガスの拡散速度の取扱い、(3)酸化鉄

のガス還元速度解析に通常使用されている未反応核モデルの速度パラメーターの取扱い、についてである。著者らは先にメタネーション反応や炭素析出反応が無視できるような条件下で緻密なウスタイト(Fe_xO)薄板のCO-H₂混合ガスによる還元実験を行い、上記の問題について検討を加えた。その結果、水性ガスシフト反応の影響は無視できるほど小さいこと、界面化学反応速度についてはCOとH₂の還元速度の和で表され、加成性が成り立つが、総括反応速度の方は物質移動過程の寄与のため、加成性から負に偏倚することがわかった¹⁰⁾。

高炉や直接製鉄で使用される焼結鉱や酸化鉄ペレットは一般に多孔質であり、還元によつて緻密なウスタイト薄板の場合よりも鉄触媒も多量に生成し、水性ガスシフト反応も起こりやすいと考えられる。また、緻密なウスタイト薄板の場合には未反応核モデルが適用できたが、多孔質体の場合には厳密には未反応核モデルが適用できるとは限らない。

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 1 月 10 日受付 (Received Jan. 10, 1986)

* 九州大学大学院 (現:産業科学研究所 (韓国)) (Graduate School, Kyushu University, Now Research Institute of Industrial Science and Technology (Korea))

*² 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

*³ 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

そこで本研究では多孔質ウスタイトペレットの CO-H₂ 混合ガスによる還元実験を行い、この場合にも緻密なウスタイト薄板の場合と同様な取扱いが可能であるかどうかについて理論的な検討を加えたので報告する。

2. 還元実験

2.1 実験方法

試料は広畑（ヘマタイト）ペレット（重量：約 2.6 g，直径：11.5 mm，気孔率：約 28%，T.Fe：61.38%，塩基度：1.29）を用いた。還元には自記熱天秤¹⁴⁾を使用して試料の重量変化を測定した。反応管内径は 3.5 cm である。使用したガスはいずれも市販のものである。還元実験は、まずウスタイト (Fe_xO) の試料を得るためにヘマタイトペレットを N₂ 気流中で 900°C まで昇温した後、CO-CO₂(1:1) 混合ガスを 2 Nl/min の流量で流してウスタイト ($x=0.919$) まで還元した。還元による重量変化がなくなった後、N₂ ガスに置換し、その後、同じ 900°C で所定の比率の CO-H₂ 混合ガスを 5 Nl/min の流量で流して鉄まで還元した。

CO-H₂ 混合ガスによる還元実験の場合、副反応として、水性ガスシフト反応のほかにメタネーション反応や炭素析出反応が起こりうる。本研究の場合、常圧、高温で実験を行つたため、メタネーション反応は無視できると考えられるが、900°C の還元温度では炭素析出反応は起こりうる。しかし、還元反応中は生成 CO₂ 濃度が高くなるので炭素析出反応は起こりにくいと考えられる。ただし、反応後期にはガス境膜内物質移動抵抗の全反応抵抗に対する寄与の割合が小さくなるため、ペレット表面における CO₂ 濃度も低くなり、炭素析出が起こりうる。炭素析出反応が起こると解析が複雑になるため、本研究では、種々の還元率で還元を中断し、炭素析出の有無を調査し、炭素析出が起こらずに還元反応が進行する限界を調べた。その結果、還元率 85% 以下では炭素析出は認められなかった。そこで安全性を考慮して還元率約 80% で還元実験を中断した。

また、還元前後の試料の細孔径分布を水銀圧入式ポロシメーターで測定し、細孔構造の観察を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を使用して行つた。

2.2 実験結果

ウスタイトの CO-H₂ 混合ガスによる還元率曲線を純 CO 及び純 H₂ による還元率曲線と共に Fig. 1 に示す。図のように H₂ 濃度が高くなるにつれて顕著に還元速度が速くなっている。おのおの還元率曲線から求めた還元率 30, 50, 70% における還元速度を Fig. 2 に示す。

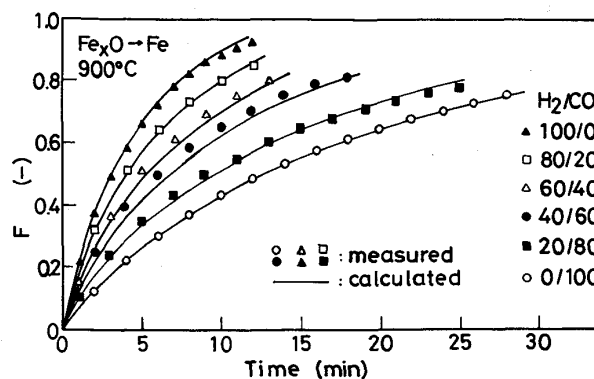


Fig. 1. Reduction curves for CO-H₂ reduction of wustite pellets at 900°C.

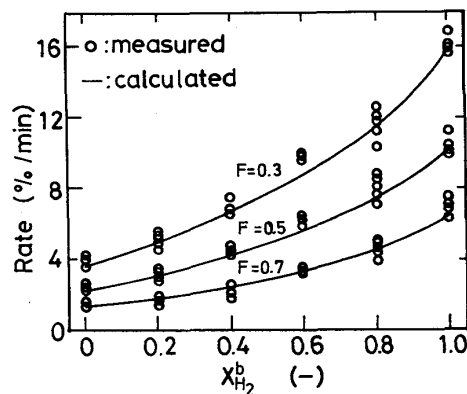


Fig. 2. Effects of gas composition on the reduction rates of wustite pellets with CO-H₂ gas mixtures at 900°C.

還元速度は H₂ 濃度に比例して速くなるのではなく、純 CO による還元速度と純 H₂ による還元速度を結ぶ直線より負に偏倚している。このような現象はウスタイト薄板の場合¹⁰⁾ とほぼ同様である。なお、Fig. 1, 2 中の計算曲線については後で説明する。

3. 数式モデルによる解析

3.1 数式モデル

純 CO、純 H₂ 及び CO-H₂ 混合ガスによる還元中断試料の肉眼による断面観察によると、反応は巨視的にトポケミカルに進行しており、ガス組成による進行状況の差はなかった。そこで、一界面未反応核モデル¹²⁾ を適用することにした。また、前述のように本研究ではメタネーション反応及び炭素析出反応は無視できる条件下で実験を行つているので、それらの反応は以下の解析では無視した。

まず、生成鉄層内では細孔内ガス拡散と細孔壁の鉄を触媒とする水性ガスシフト反応が起こっていると仮定する。そこで、擬定常状態を仮定¹⁵⁾ して、反応に参与す

る H_2 , H_2O , CO , CO_2 の各ガスについて物質収支を取ると, (1)~(4)式が得られる.

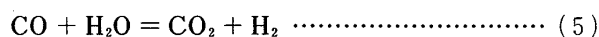
$$De_{H_2} \left(\frac{d^2 C_{H_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_{H_2}}{dr} \right) + \dot{\gamma}_w = 0 \dots\dots\dots (1)$$

$$De_{H_2O} \left(\frac{d^2 C_{H_2O}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_{H_2O}}{dr} \right) - \dot{\gamma}_w = 0 \dots\dots\dots (2)$$

$$De_{CO} \left(\frac{d^2 C_{CO}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_{CO}}{dr} \right) - \dot{\gamma}_w = 0 \dots\dots\dots (3)$$

$$De_{CO_2} \left(\frac{d^2 C_{CO_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_{CO_2}}{dr} \right) + \dot{\gamma}_w = 0 \dots\dots\dots (4)$$

ここで, $\dot{\gamma}_w$ は水性ガスシフト反応(5)式の反応速度で, 石垣ら¹³⁾によると(6)式で与えられる.



$$\dot{\gamma}_w = k_w (P_{CO} \cdot P_{H_2O} - P_{CO_2} \cdot P_{H_2} / K_w) \dots\dots\dots (6)$$

(1)~(4)式の境界条件は生成鉄層の両端すなわち試料表面と反応界面における連続の条件により与えられる.

まず試料表面 ($r=r_o$) においてガス境膜内物質移動を考慮に入れると, (7)式が得られる.

$$De_j \left(\frac{dC_j}{dr} \right) = k_{fj} (C_j^b - C_j^o)$$

$$(j = H_2, H_2O, CO, CO_2) \dots\dots\dots (7)$$

次に反応界面 ($r=r_i$) において還元反応を考慮に入れると(8), (9)式が得られる.

$$4\pi r_i^2 De_A (dC_A / dr) = \dot{n}_{cA} \quad (A = H_2, CO) \dots\dots (8)$$

$$4\pi r_i^2 De_B (dC_B / dr) = -\dot{n}_{cA}$$

$$(A = H_2, CO \quad B = H_2O, CO_2) \dots\dots\dots (9)$$

ウスタイトの還元反応の界面化学反応はガス濃度に関して一次可逆反応であると仮定すると, (10)式が得られる.

$$\dot{n}_{cA} = 4\pi r_i^2 k c_A (C_A^i - C_B^i / K^A)$$

$$(A = H_2, CO \quad B = H_2O, CO_2) \dots\dots\dots (10)$$

反応界面では, H_2 による還元反応と CO による還元反応が(10)式に従ってそれぞれ独立に起こると仮定すると, 還元によるウスタイトからの酸素の除去速度 $\dot{n}_o$ は(11)式のように表される¹⁰⁾.

$$\dot{n}_o = \dot{n}_{cH_2} + \dot{n}_{cCO} \dots\dots\dots (11)$$

ここで, $\dot{n}_o$ と還元率 $F=1-(r_i/r_o)^3$ との間には(12)式の関係があるので, (10), (11)式を(12)式に代入すると(13)式を得る.

$$\dot{n}_o = \frac{4}{3} \pi r_o^3 d_o \frac{dF}{dt} \dots\dots\dots (12)$$

$$\frac{dF}{dt} = \frac{3(1-F)^{2/3}}{r_o d_o} \{ k c_{H_2} (C_{H_2}^i - C_{H_2O}^i / K^{H_2}) + k c_{CO} (C_{CO}^i - C_{CO_2}^i / K^{CO}) \} \dots\dots\dots (13)$$

(13)式の初期条件は(14)式で与えられる.

$$t=0 \text{ で } F=0 \quad (r_i=r_o), \quad X_j^i = X_j^b \dots\dots\dots (14)$$

速度パラメーターを決定した後, 基礎式(1)~(4)式及び(13)式を境界条件(7)~(9)式ならびに初期条件(14)式のもとで解くと, 還元率 F と反応時間 t の関係及びガス濃度分布が求まる. 具体的には, (1)~(4)式を差分化して解き, まずガス濃度分布を求め, 次に(13)式を RUNGE-KUTTA 法で解き, t と F の関係を求めた. なお, 半径方向分割数は 200 とし, 時間きざみは 10^{-2} s とし, 各計算時間ごとに濃度分布を計算した. 時間きざみについては, 本報の数値解法により純 H_2 及び純 CO 還元の場合について計算した結果, それぞれの場合の解析解と良く一致し, 時間きざみは 0.1 s で十分であることが分かったが, 安全性を考慮して 10^{-2} s とした.

3.2 速度パラメーター及び諸定数の推算

3.2.1 平衡定数: K^{CO} , K^{H_2} , K_w

平衡定数はそれぞれ以下の式を使用して求めた¹⁰⁾.

$$Fe_xO + CO = xFe + CO_2 : K^{CO} = \exp(-3.127 + 2879/T) \dots\dots\dots (15)$$

$$Fe_xO + H_2 = xFe + H_2O : K^{H_2} = \exp(0.9733 - 1743.3/T) \dots\dots\dots (16)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 : K_w = K^{CO} / K^{H_2} \dots\dots (17)$$

3.2.2 水性ガスシフト反応の速度定数: k_w

k_w の値は酸化鉄ペレットを還元して得られた鉄を触媒として石垣ら¹³⁾が求めた次式を使用して推算した.

$$k_w = 93.32 \exp(-30620/1.987T) \dots\dots\dots (18)$$

3.2.3 収支抵抗を考慮したガス境膜内物質移動係数: k_{fj} ($j = CO, CO_2, H_2, H_2O$)

k_{fj} は, まず(19)式で示される RANZ ら¹⁶⁾の式で k_{gj} を求め, それに(20)式に示すように収支抵抗¹⁷⁾を加味して求めた.

$$\frac{k_{gj}(2r_o)}{D_{jm}} = 2 + 0.6 \left(\frac{2r_o u \rho}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D_{jm}} \right)^{1/3} \dots\dots (19)$$

$$\frac{1}{k_{fj}} = \frac{1}{k_{gj}} + \frac{4\pi r_o^2}{V_r} \dots\dots\dots (20)$$

ここで μ は粘性係数であり, H_2 については HIRSCHFELDER の式¹⁹⁾, CO, CO_2, H_2O については LIGHT-STECHERT の式¹⁸⁾ から単一成分の値を求め, WILKE の式²⁰⁾ を使用して混合ガスの値を求めた.

また, D_{jm} は多成分系ガス中のガス j の 2 成分相当拡散係数であり, 還元においては H_2 と H_2O , CO と CO_2 は等モル相互拡散であることを考慮に入れて STEFAN-MAXWELL の式をもとに得られる次式¹⁰⁾²⁵⁾より求めた.

$$\frac{1}{D_{jk}} = \sum_{k=1}^4 \frac{1}{D_{jk}} \left(X_k - X_j \frac{N_k}{N_j} \right) \quad (k \neq j)$$

$$(k=1 \sim 4, 1: H_2, 2: H_2O, 3: CO, 4: CO_2) \dots\dots (21)$$

ここで, D_{jk} は j - k 2 成分系の拡散係数であり,

H₂-H₂O 系は ANDRUSSOW の式²⁴⁾、その他の系は藤田の式²³⁾を使用して求めた。また、(21)式のガス組成 X_j と流束比 N_k/N_j の値は、ガス境膜内の D_{jm} を求める場合は、それぞれ(22)、(23)式より求まる値¹⁰⁾を使用した。

$$X_j = (X_j^b + X_j^g)/2 \quad (22)$$

$$N_{CO}/N_{H_2} = (\dot{n}_{CO} + \dot{n}_w)/(\dot{n}_{CH_4} - \dot{n}_w) \quad (23)$$

ここで、 $\dot{n}_w$ は水性ガスシフト反応の速度で次式より求まる。

$$\dot{n}_w = \int_{r_i}^{r_o} 4\pi r^2 \dot{\gamma}_w dr \quad (24)$$

3・2・4 生成鉄層内有効拡散係数: De_j ($j = CO, CO_2, H_2, H_2O$)

De_j は分子拡散を仮定した次式によつて推算した¹⁰⁾。

$$De_j = D_{jm} \delta \quad (25)$$

ここで、拡散率 δ は純 H₂ および純 CO による還元の場合の δ_{H_2} と δ_{CO} の値を使用して(26)式により推算した。

$$\delta = \delta_{H_2} X_{H_2}^b + \delta_{CO} X_{CO}^b \quad (26)$$

δ_{H_2} と δ_{CO} の値は、純 H₂ 及び純 CO による還元で得られた還元率曲線に混合律速の解法¹²⁾²²⁾を適用して求めた生成鉄層内有効拡散係数 De_A ($A = H_2, CO$) の値を $\delta_A = De_A/D_{AB}$ の式に代入して求めた。900°C における δ_{H_2} と δ_{CO} の値は次のとおりである。

$$\delta_{H_2} = 8.6 \times 10^{-2}, \delta_{CO} = 9.9 \times 10^{-2}$$

上記のように δ_{H_2} と δ_{CO} の差はあまり大きくない。Fig. 3 には、純 CO、純 H₂ 及び CO-H₂ 混合ガスによる還元後の還元鉄の細孔径分布の測定結果を示したが、図のようにガスの種類によつて還元鉄の細孔構造にはほとんど差が無い。従つて、本研究の場合、 δ に関する(26)式

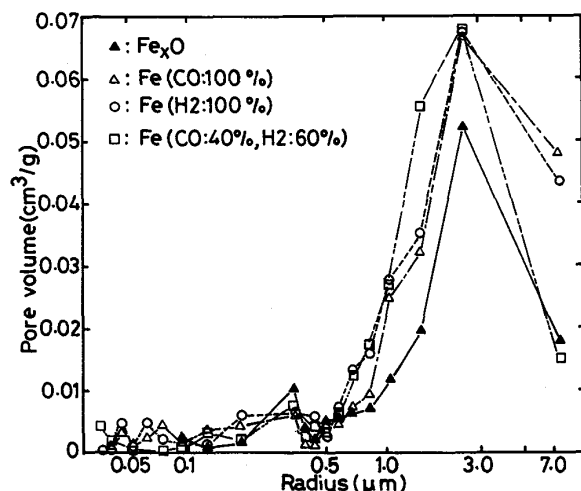


Fig. 3. Pore radius distributions of a wustite pellet and iron layers reduced by CO, H₂ or CO-H₂ gas at 900°C.

の仮定は妥当と言えよう。また本研究の場合、細孔径は大部分が 1 μm 以上であり、CO, H₂ の平均自由行程より大きく、生成鉄層内の拡散は分子拡散とみなしても良いと考えられる。このことは走査電顕による観察でも確認された。

(25)式中の D_{jm} は(21)式を使用して推算した。ただし、この場合、 X_j , N_{CO}/N_{H_2} の推算にはそれぞれ(27)、(28)式を使用した。

$$X_j = (X_j^g + X_j^b)/2 \quad (27)$$

$$N_{CO}/N_{H_2} = (\dot{n}_{CO} + \frac{1}{2}\dot{n}_w) / (\dot{n}_{CH_4} - \frac{1}{2}\dot{n}_w) \quad (28)$$

3・2・5 還元反応の化学反応速度定数: kc_A ($A = H_2, CO$)

酸化鉄ペレットのガス還元の解析に未反応核モデルが適用できるのは見掛け上のことにとどまり、従つて、未反応核モデルの化学反応速度定数 kc_A も見掛けの定数である。巨視的にみるとトポケミカルに反応が進行していても、細かく見ると反応帯を形成している。見掛け上未反応核モデルが成り立つ場合には、中間モデル²⁶⁾との比較から次の関係が近似的に成り立つ⁹⁾²¹⁾²⁷⁾。

$$kc_A(1 + 1/K^A) \propto \sqrt{kv_A D_{so}^A} \quad (A = H_2, CO) \quad (29)$$

ここで、 kv_A は中間モデルの化学反応速度定数であり、 D_{so}^A は反応帯内の有効拡散係数である。ここで、 D_{so}^A が次式で表されると仮定する⁹⁾。

$$D_{so}^A = D_m^A \delta' \quad (30)$$

ここで

$$\frac{1}{D_m^A} = \left(\frac{1}{D_{Am}} + \frac{1}{D_{Bm} K^A} \right) \left(\frac{1}{1 + 1/K^A} \right) \quad (A = H_2, CO; B = H_2O, CO_2) \quad (31)$$

kv_A はグレインモデル²⁸⁾と中間モデルの比較⁹⁾²⁷⁾よりペレットの細孔構造に依存するが、ガス組成には依存しない。また、拡散率 δ' は前述のように本研究の場合、ガス組成によつてあまり変わらないと考えられるので、

$$kc_A \propto (D_m^A)^{1/2} \quad (32)$$

となる。そこで、ここでは次式を使用してガス組成補正を行った。

$$kc_A = kc_A^0 (D_m^A/D_{AB})^{1/2} \quad (A = H_2, CO; B = H_2O, CO_2) \quad (33)$$

ここで、 kc_A^0 は純 H₂ 及び純 CO による還元の化学反応速度定数で、純 H₂ 及び純 CO によるウスタイトペレットの還元で得られた還元率曲線に未反応核モデルの混合律速の解法¹²⁾²²⁾を適用して求めた。 $kc_{H_2}^0$ と kc_{CO}^0 の 900°C における具体的な値は次のとおりである。

$$kc_{H_2}^0 = 6.28 \text{ cm/s}, kc_{CO}^0 = 1.51 \text{ cm/s}$$

3.3 解析結果

以上のようにして得られた速度パラメーターを使用し、解析した結果を Fig. 1 に示す。また Fig. 2 には、計算結果から得られた還元率 30, 50, 70% における還元速度とバルクガス組成の関係を示した。両図のように計算値は測定値と比較的良好一致し、モデル式及びパラメーターの決定法が妥当であったと言える。

4. 考 察

4.1 水性ガスシフト反応の影響

水性ガスシフト反応を無視した場合 ($k_w = 0 \text{ mol/s} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{atm}^2$) についても解析を行ったが、Fig. 1 の実線とほとんど一致した。極端な場合として、水性ガスシ

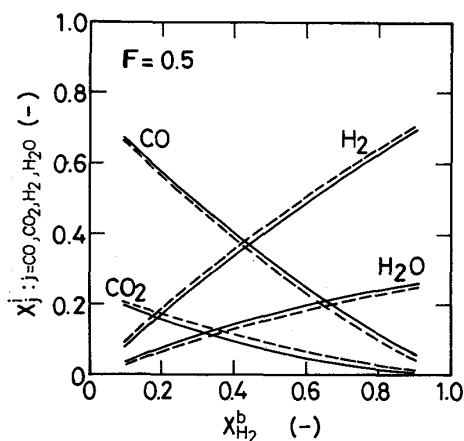


Fig. 4. Effects of bulk gas composition on the gas composition at the reaction interface. Full lines are calculated by ignoring the water-gas shift reaction. Broken lines are calculated by assuming the partial equilibrium of the water-gas shift reaction.

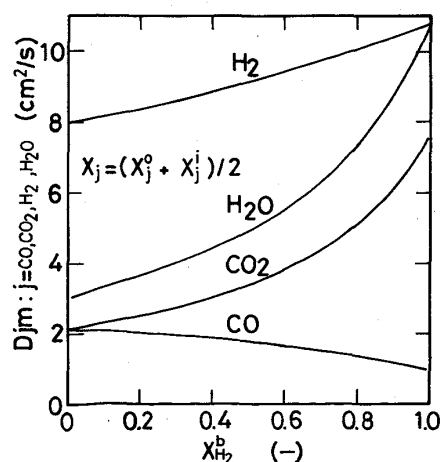


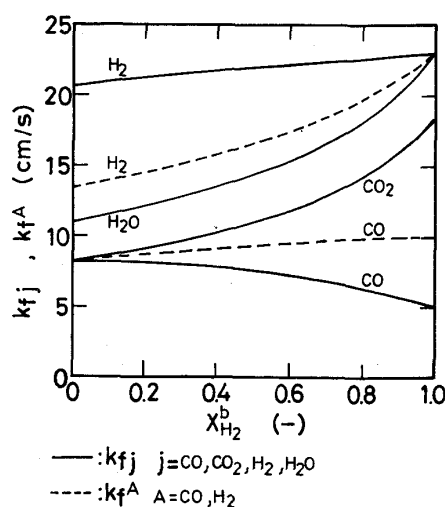
Fig. 5. Effects of bulk gas composition on diffusion coefficients D_{jm} for CO- H_2 reduction of a wustite pellet at 900°C ($F=0.5$).

フト反応の速度が非常に速く、界面では常に部分平衡に達していると仮定して還元率 50% の場合の界面濃度を計算し、Fig. 4 に示した。図には水性ガスシフト反応を無視した場合の界面濃度も示してあるが、両者の差は小さく、水性ガスシフト反応の影響は無視できることがわかる。 $F=0.5$ 以外の還元率においても同様な計算を行ったが、同様な結果が得られた。

4.2 速度パラメーターのバルクガス濃度依存性

Fig. 5 には $F=0.5$ の場合の D_{jm} とバルクガス濃度との関係を示した。図のように、 D_{jm} は CO の場合を除き、 H_2 濃度が高くなるにつれて大きくなり、その変化の程度も著しい。しかし、 D_{jm} は還元率によつてはほとんど変化しなかった。

Fig. 6~8 には $F=0.5$ の場合の k_f , De_j , kc_A とバルクガス濃度との関係を示した。Fig. 6, 7 に示すように、 k_f , De_j は D_{jm} と同様の变化を示している。 kc_A のガス濃度による変化も Fig. 8 に示すように大きい。 k_c^0 , k_c^{CO} を基準にすると、それぞれ変動幅は約 40%, 約 30% にも及んでいる。このように、 k_f , De_j , kc_A とバルクガス濃度による変化が大きく、解析に際しては、この点を考慮する必要がある。一方、還元率によるこれらのパラメーターの変化は小さく、 $F=0.5$ の場合を基準にとると、 $k_{f\text{CO}}$, De_{CO} を除いてほとんどが $\pm 2\%$ 以下であり、還元率によらず一定とみなしても良いことがわかった。 $k_{f\text{CO}}$, De_{CO} の還元率による変化は少し大きい ($F=0.1\sim 0.9$ で $\pm 4\%$ 以下) が、速度パラメーターを還元率によらずに一定として計算しても、還元率曲線



Gas flow rate: 5 NL/min $F=0.5$

Fig. 6. Effects of bulk gas composition on gas film mass transfer coefficients of unreacted-core model for CO- H_2 reduction of a wustite pellet at 900°C .

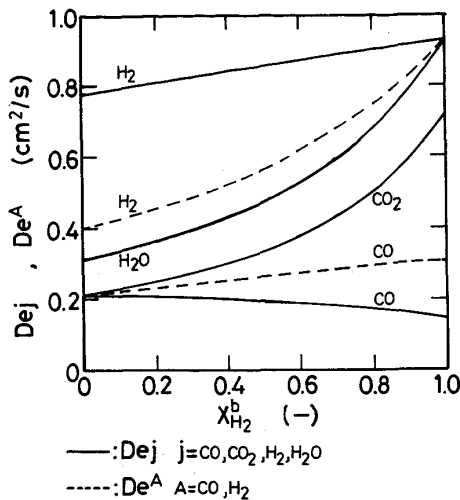


Fig. 7. Effects of bulk gas composition on diffusion coefficients of unreacted-core model for CO-H₂ reduction of a wustite pellet at 900°C ($F=0.5$).

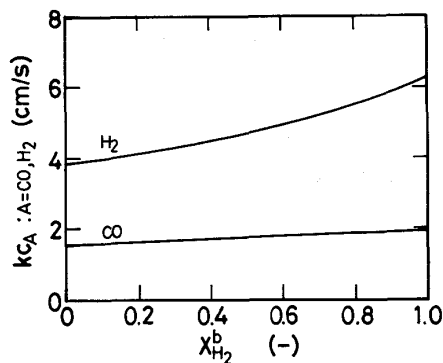


Fig. 8. Effects of bulk gas composition on chemical reaction rate constants of unreacted-core model for CO-H₂ reduction of a wustite pellet at 900°C ($F=0.5$).

やガス濃度分布では、速度パラメーターを一定としない場合に比べて差は認められなかった。

4.3 還元速度のバルクガス濃度依存性

水性ガスシフト反応が無視できる場合、CO-H₂ 混合ガスによる還元の総括反応速度 $\dot{n}$ は次のように表される。

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \dot{n}_o = \dot{n}_{\text{CH}_2} + \dot{n}_{\text{CCO}} \\ &= \frac{4\pi r_o^2 \cdot C \cdot (X_{\text{H}_2}^b - X_{\text{H}_2\text{O}}^b/K^{\text{H}_2}) / (1 + 1/K^{\text{H}_2})}{\frac{1}{k_f^{\text{H}_2}} + \frac{1}{De^{\text{H}_2}} \cdot \frac{r_o(r_o - r_i)}{r_i} + \left(\frac{r_o}{r_i}\right)^2 \frac{1}{k_{\text{CH}_2}(1 + 1/K^{\text{H}_2})}} \\ &\quad + \frac{4\pi r_o^2 \cdot C \cdot (X_{\text{CO}}^b - X_{\text{CO}_2}^b/K^{\text{CO}}) / (1 + 1/K^{\text{CO}})}{\frac{1}{k_f^{\text{CO}}} + \frac{1}{De^{\text{CO}}} \cdot \frac{r_o(r_o - r_i)}{r_i} + \left(\frac{r_o}{r_i}\right)^2 \frac{1}{k_{\text{CCO}}(1 + 1/K^{\text{CO}})}} \end{aligned} \quad (34)$$

ここで、

$$\frac{1}{k_f^A} = \left(\frac{1}{k_{fA}} + \frac{1}{k_{fB}K^A} \right) \left(\frac{1}{1 + 1/K^A} \right) \quad (35)$$

$$\frac{1}{De^A} = \left(\frac{1}{De_A} + \frac{1}{De_BK^A} \right) \left(\frac{1}{1 + 1/K^A} \right) \quad (36)$$

ただし、 $A=\text{H}_2, \text{CO}$, $B=\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$

(35), (36)式において、 $D_{Am}=D_{Bm}$ であれば $k_f^A=k_{fA}=k_{fB}$, $De^A=De_A=De_B$ となり、また K^A が非常に大きければ、 $k_f^A=k_{fA}$, $De^A=De_A$ となるが、本研究の場合、 $D_{Am} \neq D_{Bm}$ であり、 K^A もそれほど大きくない。従って、 k_f^A , De^A は (35), (36)式を使用して見積もる必要がある。(35), (36)式を使用して k_f^A , De^A を推算した結果を Fig. 6, 7 に示す。図のように k_f^A 及び De^A はバルクガス中の H₂ 濃度が高くなるにつれて大きくなる。

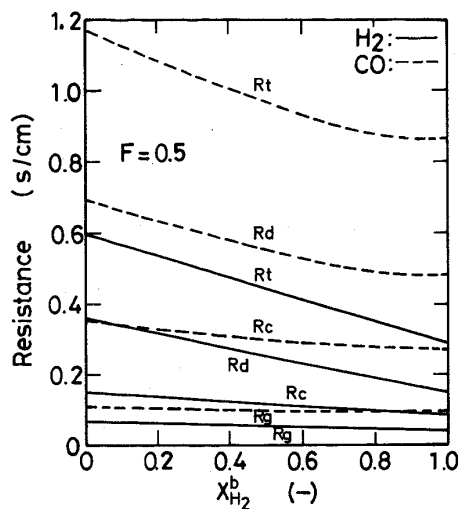
(34)式において、H₂, CO ガスに関するおのこの速度式の分母の第1項はガス境膜内物質移動抵抗 R_g , 第2項は生成鉄層内拡散抵抗 R_d , 第3項は界面化学反応抵抗 R_c を示す。もしこれらの抵抗がいずれもガス組成に依存しないとすると、(34)式は(37)式のように書き表せる。

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \dot{n}_{\text{CH}_2}^0 (X_{\text{H}_2}^b - X_{\text{H}_2\text{O}}^b/K^{\text{H}_2}) \\ &\quad + \dot{n}_{\text{CCO}}^0 (X_{\text{CO}}^b - X_{\text{CO}_2}^b/K^{\text{CO}}) \end{aligned} \quad (37)$$

ここで、 $\dot{n}_{\text{CH}_2}^0$, $\dot{n}_{\text{CCO}}^0$ はそれぞれ純 H₂ 及び純 CO による還元速度を表す。本実験の場合のように還元ガス中に H₂O, CO₂ が含まれていない場合には、 $X_{\text{H}_2\text{O}}^b = X_{\text{CO}_2}^b = 0$ とおくと、(37)式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \dot{n}_{\text{CH}_2}^0 \cdot X_{\text{H}_2}^b + \dot{n}_{\text{CCO}}^0 \cdot X_{\text{CO}}^b \\ &= \dot{n}_{\text{CCO}}^0 + (\dot{n}_{\text{CH}_2}^0 - \dot{n}_{\text{CCO}}^0) X_{\text{H}_2}^b \end{aligned} \quad (38)$$

(38)式において $\dot{n}$ は $X_{\text{H}_2}^b$ に比例して直線的に増加するので、還元速度はガス組成に関して加成性が成り立つことになる。しかし、上述のように(34)式に含まれる速度パラメーターは一定でなく、ガス組成によつて変化する。Fig. 9 には $F=0.5$ における上記の三つの抵抗とバルクガス濃度との関係を示した。図のように R_g と R_c は R_d に比べて小さく、ガス組成によつてあまり変化しない。しかし、 R_d はガス組成によつて大きく変化している。そのため、総括抵抗 $R_t (=R_g+R_d+R_c)$ もガス組成によつて大きく変化する。H₂ 還元の総括抵抗 Rt^{H_2} は H₂ 濃度の増加とともに減少するので、H₂ による還元速度 $\dot{n}_{\text{CH}_2} (\propto X_{\text{H}_2}^b/Rt^{\text{H}_2})$ は H₂ 濃度とともに直線的には変化せず、直線より負に偏倚する。一方、CO 還元の総括抵抗 Rt^{CO} は CO 濃度の増加とともに増加するので、CO による還元速度 $\dot{n}_{\text{CCO}} (\propto X_{\text{CO}}^b/Rt^{\text{CO}})$ も CO 濃度とともに直線的には変化せず、直線より正に偏倚する。ところが、 Rt^{H_2} の方が Rt^{CO} より小さく、また、 Rt^{H_2} の変化の割



R_t : Total resistance
 R_g : Gas film resistance
 R_d : Intraparticle diffusion resistance
 R_c : Reaction resistance

Fig. 9. Effects of bulk gas composition on the resistances for the CO-H₂ reduction of a wustite pellet at 900°C ($F=0.5$).

合の方が Rt^{CO} の変化割合よりも大きいため、加成性からのずれの程度は n_{CH_2} の方が n_{CO} よりも大きく、その結果、総括反応速度 $\bar{n} (=n_{CH_2} + n_{CO})$ は Fig. 2 に示したように加成性から負に偏倚する。以上のように、CO-H₂ 混合ガス還元において還元速度に加成性が成り立つかどうかは、緻密なウスタイト薄板の場合¹⁰⁾と同様に多孔質ペレットの場合にも物質移動過程（本研究の場合には特に生成鉄層内拡散過程）の寄与の程度によることがわかる。

本研究の場合、ウスタイトの試料を作成するために CO-CO₂ 混合ガスを使用した。そのためか、反応物はもちろんのこと、還元鉄層の細孔構造もガス組成によってそれほど変化しなかつた。ヘマタイトを直接 CO-H₂ 混合ガスで還元する場合には、細孔構造がガス組成によって変化する可能性がある。また、本研究で使った CO-H₂ 混合ガス組成では水性ガスシフト反応からのずれがもともと小さく、その結果、その影響が小さかつたとも言える。今後、さらに幅広い還元条件下での検討が必要であるが、その際にもここで示した解析手法が役立つと考えられる。

5. 結 言

多孔質酸化鉄ペレット (Fe_xO) の CO-H₂ 混合ガスによる還元実験を行い、水性ガスシフト反応を考慮した未反応核モデルで解析を行い、本研究の実験条件 (900°C,

5 Nl/min, ペレット直径 1.15 cm, 気孔率約 28%) の下で、次のような知見を得た。

1) 還元率曲線に及ぼす水性ガスシフト反応の影響は無視できるほど小さい。

2) 本研究では還元速度のガス濃度への依存性は加成性から負に偏倚した。その理由は生成鉄層内における拡散抵抗の寄与が大きいためである。

3) 本研究に使用したモデルの速度パラメーターはバルクガス組成に依存して変化することがわかつた。しかし、バルクガス組成が一定であれば、反応中のペレット内外のガス濃度変化の影響は小さく、速度パラメーターは一定であるとして取り扱えることがわかつた。

終わりに臨み、還元実験の試料として広畑ペレットを提供していただいた新日本製鉄(株)中央研究本部広畑技術研究部に感謝します。

記 号

- C : ガスのモル濃度 (mol/cm³)
- C_j^k : 成分 j の k におけるモル濃度 (mol/cm³)
- De_j, De^A : 成分 j 及び A ガス系の生成鉄層内有効拡散係数 (cm²/s)
- D_{jm} : 多成分系ガス中の成分 j の 2 成分相当拡散係数 (cm²/s)
- D_{jk} : j - k 2 成分系の拡散係数 (cm²/s)
- d_o : 被還元酸素濃度 (g-atom O/cm³)
- F : 還元率 (—)
- K^A, K_W : A ガス系の還元反応及び水性ガスシフト反応の平衡定数 (—)
- kc_A, kv_A : それぞれ未反応核モデルと中間モデルの A ガス系の化学反応速度定数 (cm/s), (s⁻¹)
- k_f, k_{sj} : 成分 j のそれぞれ収支抵抗を考慮したガス境膜内物質移動係数及び無視したガス境膜内物質移動係数 (cm/s)
- k_f^A : A ガス系のガス境膜内物質移動係数 (cm/s)
- k_W : 水性ガスシフト反応の速度定数 (mol/s·cm³·atm²)
- N_j : 成分 j の固定座標基準のモル流束 (mol/s·cm²)
- $\bar{n}$: 総括反応速度 (mol/s)
- $\bar{n}_o$: 酸素除去速度 (mol/s)
- $\bar{n}_{CH_2}, \bar{n}_{CO}$: CO-H₂ 混合ガス還元における H₂ 還元速度及び CO 還元速度 (mol/s)
- $\bar{n}_{CH_2}^0, \bar{n}_{CO}^0$: 純 H₂ 及び純 CO ガス還元の総括反応速度 (mol/s)
- $\bar{n}_w$: 水性ガスシフト反応の反応速度 (mol/s)
- r, r_i, r_o : ペレット半径方向距離, 未反応核半径, ペレット半径 (cm)
- T : 温度 (K)
- t : 時間 (s)
- u : ガス流速 (cm/s)
- V_T : ガス流量 (cm³/s)
- X_j : 成分 j のモル分率 (—)
- X_j^k : 成分 j の k におけるモル分率 (—)
- γ_w : 水性ガスシフト反応の速度 (mol/cm³·s)
- δ, δ_A : 生成鉄層の拡散率, 純 A ガスによる還元で生じ

た鉄層の拡散率 (—)

δ' : 反応帯の拡散率 (—)

μ : ガスの粘性係数 (g/cm²·s)

ρ : ガスの密度 (g/cm³)

添字

A: 下つき添字; CO, H₂, 上つき添字; CO-CO₂ 系, H₂-H₂O 系

B: CO₂, H₂O, b: 気相本体, e: 平衡,

o: ペレット表面, i: 反応界面

文 献

- 1) H. K. KOHL and B. MARINCEK: *Helv. Chim. Acta*, **48** (1965), p. 1857
- 2) J. SZEKELY and Y. EL-TAWIL: *Metall. Trans. B*, **7** (1976), p. 490
- 3) Q. T. TSAY, W. H. RAY and J. SZEKELY: *AIChE J.*, **22** (1976), p. 1064
- 4) N. TOWHIDI and J. SZEKELY: *Ironmaking Steelmaking*, **8** (1981), p. 237
- 5) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: *Metall. Trans.*, **3** (1972), p. 156
- 6) V. CROFT: *Metall. Trans. B*, **10** (1979), p. 121
- 7) 高橋礼二郎, 黒豆伸一, 高橋愛和: *鉄と鋼*, **66** (1980), p. 336
- 8) 千田 信, 酒井 昇, 只木楨力: *鉄と鋼*, **67** (1981), p. 1485
- 9) 村山武昭, 吉原隆史, 小野陽一: *鉄と鋼*, **68** (1982), p. 2253
- 10) 村山武昭, 川上 潔, 小野陽一: *鉄と鋼*, **71** (1985), p. 680
- 11) A. A. EL-GEASSY and V. RAJAKUMAR: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **25** (1985), p. 449
- 12) T. YAGI and Y. ONO: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8** (1968), p. 377
- 13) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和: *鉄と鋼*, **68** (1982), S827
- 14) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: *鉄と鋼*, **63** (1977), p. 1099
- 15) 確井建夫, 近江宗一, 山村英二: *鉄と鋼*, **72** (1986), p. 1263
- 16) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: *Chem. Eng. Prog.*, **48** (1952), p. 141, p. 173
- 17) H. W. St. CLAIR: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), p. 1145
- 18) W. LICHT and D. G. STECHERT: *J. Phys. Chem.*, **48** (1944), p. 23
- 19) 佐藤一雄: 物性定数推算法 (1965) [丸善]
- 20) C. R. WILKE: *J. Chem. Phys.*, **18** (1950), p. 517
- 21) 村山武昭, 小野陽一: *鉄と鋼*, **71** (1985), S819
- 22) 村山武昭, 小野陽一: *鉄と鋼*, **67** (1981), p. 1478
- 23) 藤田重文: *化学工学*, **28** (1964), p. 251
- 24) L. ANDRUSSOW: *Z. Elektrochem.*, **54** (1950), p. 556, **55** (1951), p. 51
- 25) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: *Transport Phenomena*, (1960), p. 570 [John, Wiley and Sons]
- 26) M. ISHIDA and C. Y. WEN: *AIChE J.*, **14** (1968), p. 311
- 27) 小野陽一, 村山武昭: *日本金属学会会報*, **20** (1981), p. 775
- 28) H. Y. SOHN and J. SZEKELY: *Chem. Eng. Sci.*, **27** (1972), p. 763