



# 炭材接合低気孔率ペレットの反応挙動に及ぼす 雰囲気ガスの影響

植木 保昭\*・前田 敬之\*<sup>2</sup>・清水 正賢\*<sup>2</sup>・松井 良行\*<sup>3</sup>・笠井 昭人\*<sup>3</sup>

Effect of Atmospheric Gas Composition on Reaction Behavior of  
Low Porosity Carbon Composite Iron Ore Pellet

*Yasuaki UEKI, Takayuki MAEDA, Masakata SHIMIZU, Yoshiyuki MATSUI and Akito KASAI*

**Synopsis :** The reaction behavior of low porosity carbon composite pellet produced by hot briquetting process was examined under various gas atmospheres such as N<sub>2</sub>, CO and 50vol%CO–50vol%CO<sub>2</sub>. The reduction reaction was affected largely by atmospheric gas at low temperature, and affected small at high temperature. On the other hand the gasification of coal was affected by not atmospheric gas but temperature. The effect of atmospheric gas on the reaction behavior was explained by variation of pressure in sample during reaction. The reactions in nitrogen gas atmosphere above 1000°C were controlled by the gasification of coal. Therefore, kinetic analysis in nitrogen gas atmosphere was carried out by using the first order reaction model. The temperature dependencies of reaction rate constants for the gasification of coal obtained by kinetic analysis were as follows.

$$k_{C1} = \exp(5.51 - 130 \times 10^3 / RT)$$

$$k_{C2} = \exp(5.67 - 160 \times 10^3 / RT)$$

**Key words:** iron ore; coal; hot briquetting; atmospheric gas; reduction; gasification.

## 1. 緒言

従来、炭材内装還元法では主にセメント等のバインダーによって、石炭と鉄鉱石を塊成化するコールドボンド法で製造された炭材内装塊成鉱（炭材内装コールドボンドブリケット）を使用している。この炭材内装コールドボンドブリケットを使用した場合、バインダーに用いるセメント等によりスラグ量が増加するなど、還元鉄製造上で問題点となっている。

しかし、最近バインダーレスで高密度・高強度な炭材内装塊成鉱を製造する方法として熱間成型法<sup>1)</sup>、すなわち石炭粉と鉱石粉とを石炭が熱可塑性を示す温度域に加熱し加圧成型する方法が提案されている。熱間成型法は、石炭が軟化溶融した状態で成型するためバインダーを必要とせず、密着性が高く（高密度、低気孔率）、高強度な塊成鉱が製造可能である。この熱間成型法によって製造された炭材内装塊成鉱を炭材接合低気孔率ブリケットという。

炭材内装コールドボンドブリケットの還元挙動に関しては、還元反応機構の解明や還元速度向上、金属化率向上等を目的とした基礎的な研究<sup>2-7)</sup>が精力的に実施されている。しかし、炭材接合低気孔率ブリケットに関しての研究は数

が少ない。

また近年、炭材内装還元法は、高速還元が可能な製錬法として回転炉床法の開発、さらに直接還元溶融法<sup>8,9)</sup>や高炉法への適用も検討されている。いずれのプロセスにおいても酸化性もしくはCO<sub>2</sub>ガスを含む雰囲気での還元が想定されており、Innes<sup>10)</sup>は炭材内装ペレットをN<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>混合ガス中で、また井口ら<sup>11)</sup>はO<sub>2</sub>ガス含有雰囲気中での加熱による実験を行っているが、反応に及ぼす雰囲気の影響はまだ明確にはなっていない。

そこで、本研究では熱間成型法で製造された炭材接合低気孔率ペレットの反応挙動に及ぼす雰囲気ガスの影響を調べ、反応速度解析を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料

試料は、鉄鉱石粉と石炭を混合し約500°Cで熱間成型法によって製造された炭材接合高密度ブリケットを、直径約11 mmのペレット状に整形したもの(CP)を用いた。CPの平均重量は約2.2 g、直径は約11.6 mm、平均気孔率は約18%である。また、比較のために工業用焼成ペレットにつ

平成15年6月27日受付 平成15年9月10日受理 (Received on June 27, 2003; Accepted on Sep. 10, 2003)

\* 九州大学大学院生(現:JFEスチール(株))(Graduate Student, Kyushu University, now JFE Steel Corp.)

\* 2 九州大学大学院工学研究院(Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashiku Fukuoka 812-8581)

\* 3 (株)神戸製鋼所加古川製鉄所(Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

いても実験を行った。焼成ペレットの平均重量は約 2.7 g, 直径は約 11.4 mm, 平均気孔率は約 29% である。CP と焼成ペレットの化学組成を Table 1 に示す。CP の炭素含有量は約 18 mass% であり、炭素と酸化鉄中の酸素のモル比は約 1.02 となる。

## 2・2 実験装置および実験方法

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。反応管は内径 35 mm のアルミナ製反応管を使用し、炉内温度は PID 温度制御装置で制御した。試料は白金線で作った試料ホルダーとステンレス線を用いて反応管内の所定温度位置に吊るした。ガス流量はマスフロコントローラーにより制御した。排出ガスは積算型流量計を通って、ポンプにより赤外線分析装置に導入し排出した。

実験方法は、試料をステンレス線を用いて熱天秤に吊るし、炉内の約 500°C の位置で、N<sub>2</sub> ガス雰囲気で 30 分保持して、予熱し揮発成分を除去した。その後、試料を実験温度に設定した均熱帯に降下させ反応を開始させた。予熱後、100% N<sub>2</sub>, 100% CO, 50%CO–50%CO<sub>2</sub> の各ガス雰囲気下で実験を行った。また、焼成ペレットは 100% CO ガス雰囲気下でのみ実験を行った。実験温度は 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C で、ガス流量は 3.33 × 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/s とした。

この実験では、熱天秤により重量変化を、積算型流量計により排出ガス流量を、赤外線分析装置により排出ガス中の CO, CO<sub>2</sub> 濃度を測定した。実験は重量変化がなくなった時点で終了とした。

## 2・3 還元率およびガス化率の算出法

CP は実験中に酸素のみではなく同時に炭素の減少も起こるので、単に重量減少量を測定するだけでは還元率を算出することができない。還元率を算出するためには、酸素の重量減少量と炭素の重量減少量を区別する必要がある。

CP の反応は、酸化鉄の還元反応と炭素のガス化反応が同時に進行しており、総括的には (1) 式のような反応式になる。



(1) 式より、反応によって生じた生成ガスのモル数は、試料内で減少した炭素のモル数に等しいことが分かる。つまり、生成ガスの体積は炭素のガス化反応にのみ依存しており、炭素重量減少量  $\Delta W_C$  は次式のように生成ガス体積  $\Delta V$  から求めることができる。

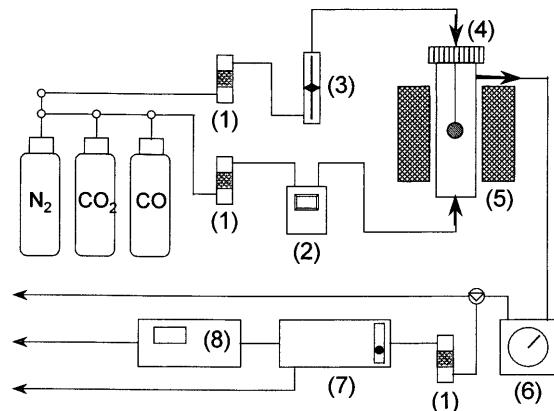
$$\Delta W_C = \frac{12}{22.4 \times 10^{-3}} \Delta V \quad (2)$$

生成ガス体積は排出ガス体積から導入ガス体積を引くことによって求めた。

一方、酸素重量減少量  $\Delta W_O$  は (3) 式に示すように、重量減少量  $\Delta W$  から炭素重量減少量を引くことにより求めることができる。

Table 1. Chemical analysis of sample (mass%).

sample	T-Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	C
CP	53.1	0.005	2.1	0.1	0.9	0.09	17.5
pellet	62.2	0.1	2.8	4.0	1.2	2.3	—



(1)silica gel (2)mass flow controller (3)float type flow meter  
(4)strain gauge (5)electric furnace (6)dry test gas meter  
(7)pump (8)infra-red analyzer

Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

$$\Delta W_O = \Delta W - \Delta W_C \quad (3)$$

以上のようにして得られた酸素重量減少量から還元率  $F$  を、炭素重量減少量からガス化率  $F_C$  をそれぞれ以下のように求めた。

$$F = \frac{\Delta W_O}{D_O} \quad (4)$$

$$F_C = \frac{\Delta W_C}{D_C} \quad (5)$$

## 2・4 試料内部圧力の測定方法

CP の反応では酸化鉄の還元反応と炭素のガス化反応、つまり、ブドワー反応の 2 つが同時に進行する。ガス化反応により CP 内で 1 mol の CO<sub>2</sub> ガスより 2 mol の CO ガスが生成することによって、CP 内の圧力が上昇し、CP 内のガス拡散、あるいは還元反応やガス化反応そのものに影響を与えることが考えられる。そこで、実験中の CP の試料内部圧力変化を測定し、試料内部圧力が CP の反応へ与える影響について調べた。

CP の中心にドリルで直径 2 mm の穴を開けて、直径 1 mm のステンレスパイプを差しこみ、セラミック製高温用ボンドによって隙間を塞ぎ、ステンレスパイプの他端をデジタルマノメータに接続した。このような試料を 500°C, N<sub>2</sub> ガス雰囲気で 30 分間予熱した後、100% N<sub>2</sub>, 100% CO, 50%CO–50%CO<sub>2</sub> の各ガス雰囲気下で実験を行い、試料内部の圧力変化を測定した。実験温度は 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C で、ガス流量は 3.33 × 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/s とした。

### 3. 実験結果

#### 3.1 重量変化率曲線

Fig. 2 に 900°C と 1000°C, Fig. 3 に 1100°C と 1200°C での重量変化率曲線を示す。ここで、示している重量変化率は実験前と実験後での重量変化量を、実験前の試料重量で割った値である。また、CPの化学組成より求めた理論上の最大重量変化率、つまり、CP中の酸素と炭素がすべて除去された時の重量変化率は約 0.4 の値である。

900°Cの場合、100% N<sub>2</sub> と 50%CO–50%CO<sub>2</sub> では重量変化率が約 0.1 で反応が停滞しているが、100% CO では重量変化率が約 0.3 まで反応が進行しており、還元はほぼ終了していると考えられる。900°Cでは重量変化率曲線への雰囲気ガスの影響が大きく現れている。1000°Cの場合には、すべての雰囲気で 900°C よりも重量変化率が増加しており、さらに反応が進行している。100% CO の反応速度が最も速く、100% N<sub>2</sub> と 50%CO–50%CO<sub>2</sub> ではあまり変わらないことが分かる。900°Cと同様に、重量変化率曲線への雰囲気ガスの影響が大きく現れている。

1100°Cの場合、1000°Cと比べて特に 100% N<sub>2</sub> と 50%CO–50%CO<sub>2</sub> の重量変化率が大幅に増加しており、雰囲気ガスの影響が 1000°C に比べて小さいことが分かる。また、

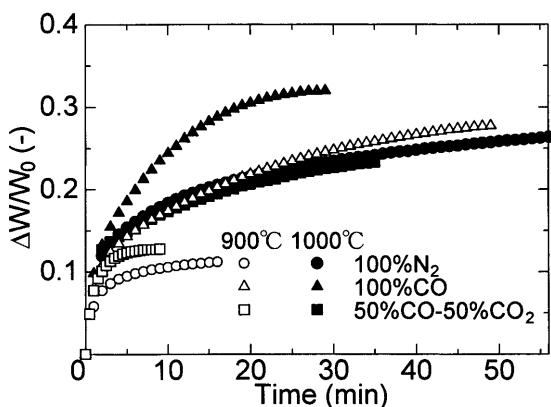


Fig. 2. Weight change curves of carbon composite pellet at 900°C and 1000°C.

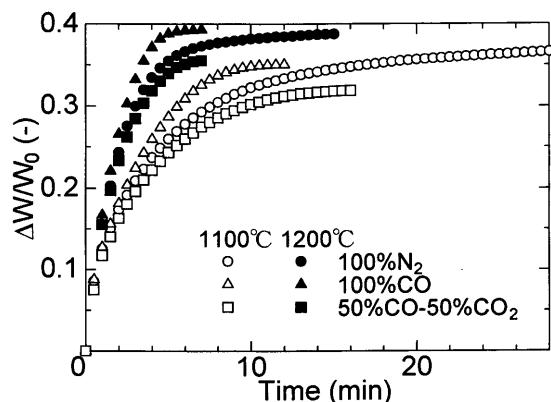


Fig. 3. Weight change curves of carbon composite pellet at 1100°C and 1200°C.

1200°Cの場合は、すべての雰囲気で 0.35 以上の重量変化率が得られており、1100°Cと同様に雰囲気ガスの影響が小さい。

以上の重量変化率曲線より、900°Cでは重量変化率は雰囲気ガスによって 0.1 (N<sub>2</sub>) から 0.3 (100% CO) まで変化するのに対して、1200°Cでは 0.35 (50%CO–50%CO<sub>2</sub>) から 0.4 (100% CO) までとその差が小さくなっている。したがって、重量変化率曲線への雰囲気ガスの影響は、温度が上昇するほど小さくなるものと考えられる。

前章で述べたように、CPの反応は(1)式の酸化鉄の還元反応と(2)式の炭素のガス化反応が同時に進行する。そのため、酸素の減少と炭素の減少が同時に生じており、実験で得られる重量変化量はこの2つの減少を含むことになる。したがって、重量変化率曲線からは還元反応とガス化反応の個々の反応に与える雰囲気ガスの影響を考察することはできない。そこで、次節では(4)式～(5)式を用いて還元率とガス化率を算出し、各雰囲気での還元率曲線およびガス化率曲線を基に、雰囲気ガスが還元反応とガス化反応にどのような影響を与えるか考察した。

#### 3.2 還元率・ガス化率曲線

1000°Cと1200°Cでの還元率曲線をFig. 4に示す。1000°Cの場合、100% CO では還元が終了しているのに対して、100% N<sub>2</sub> と 50%CO–50%CO<sub>2</sub> ではそれぞれ還元率約 70% と 50% で還元が停滞している。1200°Cでは、100% N<sub>2</sub> の還元速度が急激に増加しており、100% CO と同様に還元率がほぼ 100% まで達している。50%CO–50%CO<sub>2</sub>の場合も還元速度は増加するものの、約 80% の還元率で停滞しているのが分かる。1200°C、50%CO–50%CO<sub>2</sub>で還元した試料の断面を光学顕微鏡により観察した結果、試料内部は一部ウスタイトが残ってはいるもののほぼ鉄まで還元されていたが、試料表面ではウスタイト相のみが観察された。これは還元により生成した鉄がウスタイトへ再酸化されたためであると考えられる。したがって、1200°C、50%CO–50%CO<sub>2</sub>で還元した試料が還元率約 80% で停滞するのは、この再

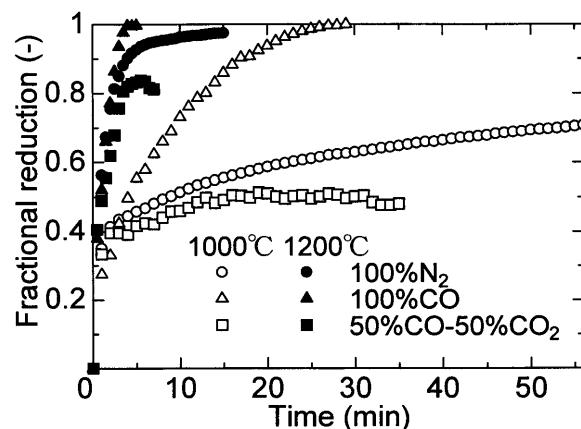


Fig. 4. Reduction curves of carbon composite pellet at 1000°C and 1200°C.

酸化のためであると考えられる。これらのことから、還元反応は雰囲気ガスの影響を大きく受けるが、高温になるとその影響が小さくなることが分かる。

Fig. 5 は 100% CO を用い、1000°C と 1200°C における CP と工業用焼成ペレットの還元速度を比較したものである。この図から焼成ペレットの場合は温度の上昇による還元速度の増加は小さいが、CP の場合は温度が上昇するとともに還元速度が急激に増加する。CP の還元速度はペレットに比べて非常に速く、CP はペレットより還元性が非常に優れていることが分かる。これはペレットは試料内でのガス拡散抵抗が還元速度に影響するが、CP は試料内部で還元により生成した CO<sub>2</sub> が試料内部に存在する炭素とのガス化反応で CO を生成するため、試料内でのガス拡散抵抗を無視できるものと考えられる。

Fig. 6 に 1000°C と 1200°C でのガス化率曲線を示す。この図より温度が上昇するほどガス化速度が増加していることが分かる。1000°C、1200°C ともガス化反応への雰囲気ガスの影響は小さい。ただし、1000°C の場合、100% N<sub>2</sub> と 100% CO ではガス化率約 50% でガス化反応が停滞しているが、50%CO-50%CO<sub>2</sub> は停滞することなく約 70% まで達

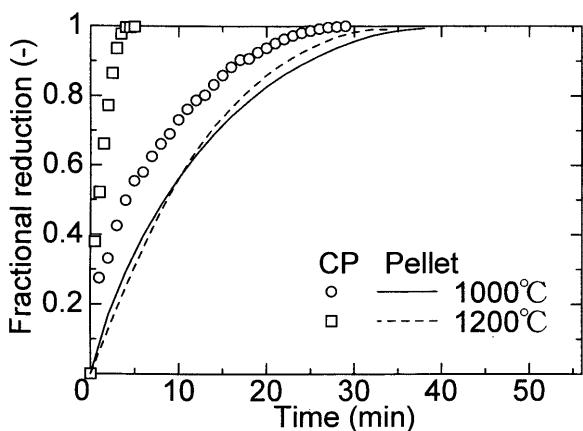


Fig. 5. Reduction curves of carbon composite pellet and pellet with 100% CO.

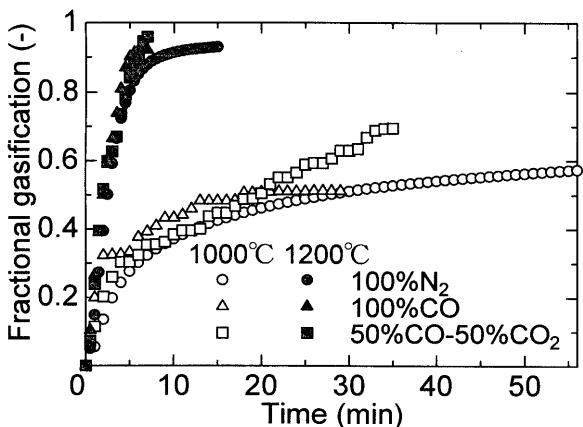


Fig. 6. Gasification curves of carbon composite pellet at 1000°C and 1200°C.

している。これは、CO-CO<sub>2</sub>混合ガス雰囲気にはCO<sub>2</sub>ガスが含まれているために、CP中に炭素が存在すればガス化は進行するが、N<sub>2</sub>ガス雰囲気やCOガス雰囲気では還元が終了、もしくは停滞するとガス化に必要なCO<sub>2</sub>ガスが生成されなくなり、ガス化反応が停滞してしまうためである。

以上の結果から CP の反応に対する雰囲気ガスの影響についてまとめると以下のようになる。還元反応は雰囲気ガスの影響を受け、低温側ほどその影響が大きくなる。ガス化反応への雰囲気ガスの影響はほとんどなく温度のみに依存する。これらのことから雰囲気ガスはガス化反応よりも還元反応に大きく影響することが分かる。

### 3・3 試料内部圧力の反応挙動への影響

Fig. 7 と Fig. 8 に、それぞれ 1000°C と 1200°C での重量変化率曲線および試料内部の圧力変化曲線を合わせて示す。試料内部圧力は全温度、全雰囲気において、同じような変化挙動を示している。実験開始後、急激に圧力が上昇し、反応初期（実験開始から約 1 分間）でピークを迎えて、その後、低下して約 10 分でほぼ圧力はゼロになった。試料内部の圧力変化は雰囲気ガスの影響をほとんど受けず、高温になるほど最大圧力が増加し、ピークとなる時間が早くなることが分かる。重量変化率への雰囲気ガスの影響は、

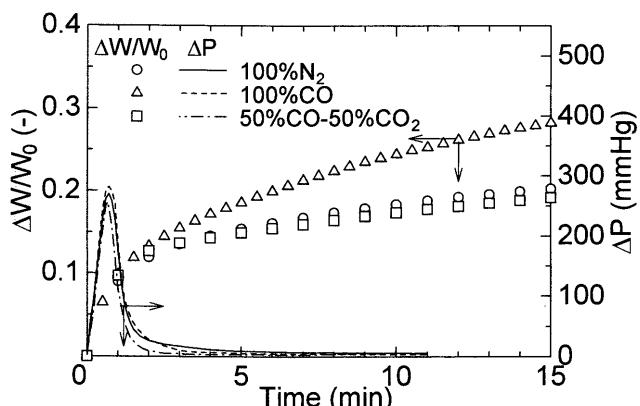


Fig. 7. Weight change curves and variation curves of pressure of carbon composite pellet at 1000°C.

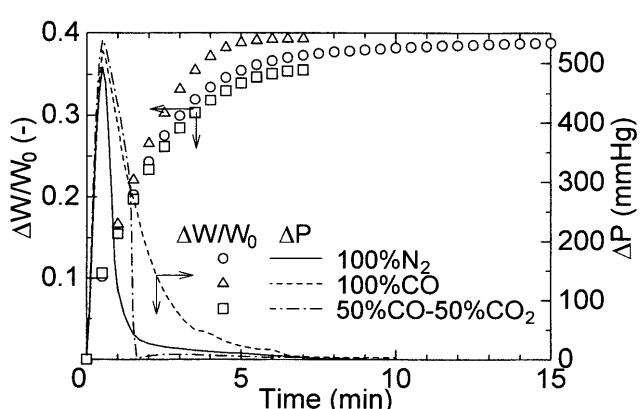


Fig. 8. Weight change curves and variation curves of pressure of carbon composite pellet at 1200°C.

いずれの温度でも反応初期は小さく、反応後期に大きく現れている。特に、1000°Cにおいて顕著であり、1200°Cでは1000°Cと比べて、雰囲気ガスの影響が比較的小さい。このような反応挙動への雰囲気ガスの影響を試料内部の圧力変化から考察してみた。

1000°C、1200°Cのいずれの温度でも反応初期は試料内部の圧力がいちじるしく上昇し、試料外部からのガスの侵入を抑制しているため、重量変化への雰囲気ガスの影響が少ないと考えられる。一方、反応後期は試料内部の圧力低下によって外部からのガス拡散が増加するために、重量変化への雰囲気ガスの影響が大きく現れると考えられる。

反応後期において、試料内部に雰囲気ガスが拡散していくと、1000°Cでは試料内部でのCO<sub>2</sub>ガスによる炭素のガス化反応が遅いため、100%N<sub>2</sub>の場合、試料内部がN<sub>2</sub>ガスによって希釈されるので反応速度が低下してしまう。しかし、100%COの場合、試料内部に拡散してきたCOガスによって還元速度が維持される。以上に述べたような理由から、1000°Cでは、反応後期において雰囲気ガスの影響を大きく受けてしまうと推察される。それに対して1200°Cでは、試料内部でのガス化反応が非常に速く、試料内部に雰囲気ガスが侵入してきても、常に高い還元速度が維持されるために、雰囲気ガスの影響が比較的小さいものと考えられる。

#### 4. 一次反応モデルによる解析

##### 4.1 ガス化反応速度

Fig. 9に100%N<sub>2</sub>ガス雰囲気でのCPの反応中のガス組成変化を示す。図中の破線は各温度でのFe-FeO平衡ガス組成を示している。1000°C以上の温度ではFe-FeO平衡ガス組成の近傍、もしくはそれよりも上にあるので、還元反応はFe-FeO平衡に達しており、ガス化反応がCPの100%N<sub>2</sub>ガス雰囲気における反応での律速となっていると推測できる。

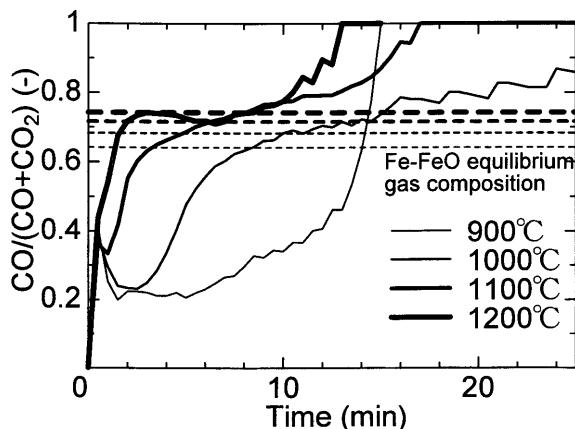


Fig. 9. Relationship between CO/(CO+CO<sub>2</sub>) and time with 100% N<sub>2</sub>.

ガス組成の結果から、CPの100%N<sub>2</sub>ガス雰囲気下での反応において1000°C以上ではガス化律速であると仮定し、張ら<sup>7)</sup>が行ったように、ガス化反応が炭素残留量に比例する一次式で表わせるものとして解析を試みた。しかし、反応全過程を1つの式で表すことが難しいので、反応過程を前半と後半に分けて解析を行った。この一次反応モデルで用いた式を(6),(7)式に示す。(6)式は反応前半、(7)式は反応後半を表す式である。

$$\ln(1-F_C) = -k_C t \quad (F \leq F_C^*) \cdots \cdots (6)$$

$$\ln(1-F_C) = -k_{C2}t + (1-k_{C1}/k_{C2})\ln(1-F_C^*) \quad (F > F_C^*) \cdots \cdots (7)$$

Fig.10に炭素の未反応率の自然対数  $\ln(1-F_C)$  と実験時間  $t$  の関係を示す。図中の破線は(6)式を、実線が(7)式を表わしており、反応前半のガス化速度定数は破線の傾き、後半のガス化速度定数は実線の傾きより求めた。ここで、Fig.10の前半（破線）と後半（実線）の交点（×印）のガス化反応率 ( $F_C^*$ ) と温度の関係はFig.11に示すような直線関係となる。この直線の上部が(6)式、下部が(7)式の適用範囲である。

Fig.12に反応前半と後半のガス化速度定数の温度依存性

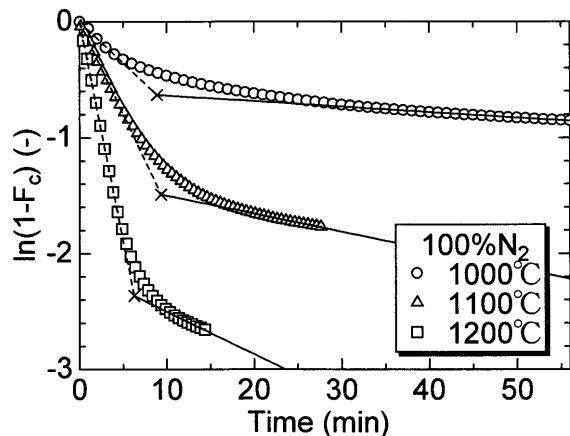


Fig. 10. Relationship between ln(1-F<sub>C</sub>) and time.

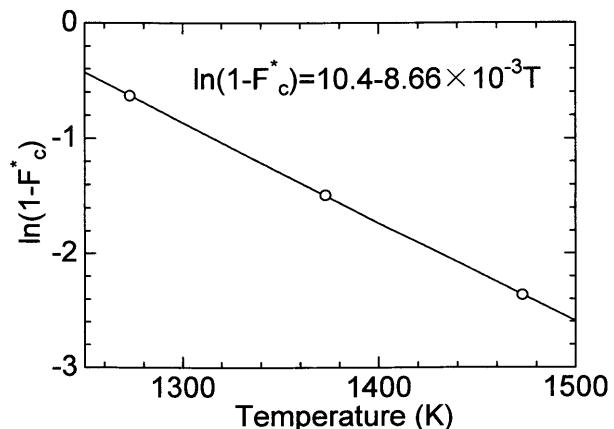


Fig. 11. Relationship between ln(1-F<sub>C</sub><sup>\*</sup>) and temperature with 100% N<sub>2</sub>.

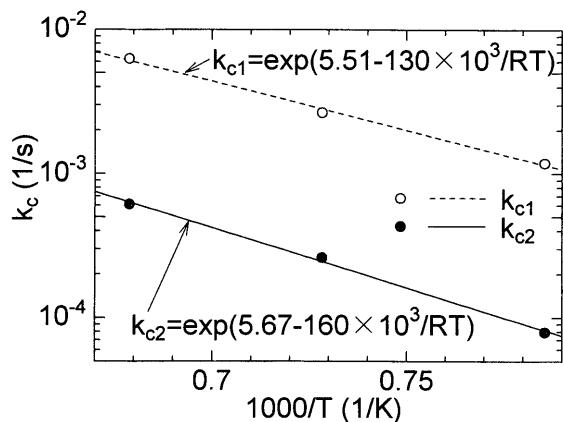


Fig. 12. Temperature dependence of reaction rate constant for gasification of coal with 100% N<sub>2</sub>.

を示す。反応前半のガス化速度定数  $k_{c1}$  を白丸と破線、後半のガス化速度定数  $k_{c2}$  を黒丸と実線で示しており、両者ともほぼよい直線関係が得られている。また、破線と実線の傾きより反応前半と後半のガス化反応の活性化エネルギーを求めたところ、それぞれ、反応前半では約 130 kJ/mol、反応後半では約 160 kJ/mol という値が得られた。この値は張ら<sup>7)</sup>が求めた活性化エネルギー（反応前期：138 kJ/mol、反応後期：116 kJ/mol）とほぼ一致している。

これらの解析結果をまとめると (8)~(10) 式のように表わせる。

$$k_{c1} = \exp(5.51 - 130 \times 10^3 / RT) \quad (8)$$

$$k_{c2} = \exp(5.67 - 160 \times 10^3 / RT) \quad (9)$$

$$\ln(1 - F_C^*) = 10.4 - 8.66 \times 10^{-3} T \quad (10)$$

#### 4・2 解析による重量変化率の再現性

前節の解析により得られたガス化反応速度式を用いて重量変化率曲線を推算した。この一次反応モデルによる解析ではガス化反応が律速であると仮定しているので、酸化鉄の還元反応は平衡状態にある。つまり、反応中のガス組成は Fe-FeO 平衡ガス組成を示すことになる。この Fe-FeO 平衡ガス組成とガス化率を用いて、(11) 式より還元率を推算した。

$$F = \frac{16}{12} \frac{D_C}{D_O} (2 - \eta_{CO}) F_C \quad (11)$$

また、(6)~(11) 式より求めたガス化率と還元率を用いて、(12) 式より重量変化率を推算した。

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{D_O \cdot F + D_C \cdot F_C}{W_0} \quad (12)$$

(12) 式より推算した重量変化率を実測値とともに Fig.13 に示す。重量変化率曲線は、反応前期と後期の境界で計算値と実測値との差があるものの、全体的に計算値と実

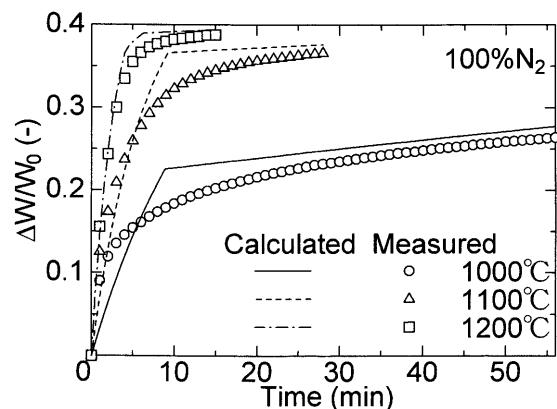


Fig. 13. Comparison of calculated weight change curves with measured weight change curves.

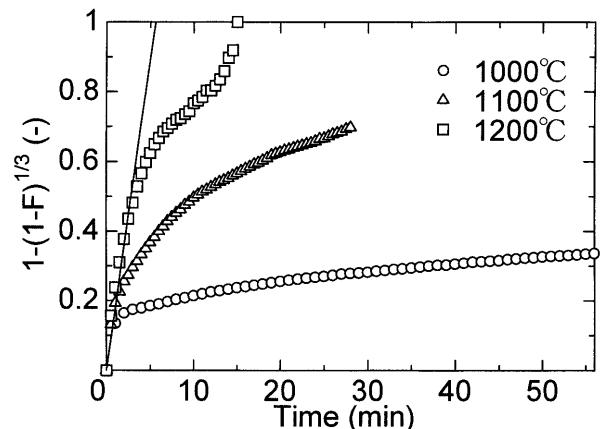


Fig. 14. Relationship between  $[1 - (1 - F)^{1/3}]$  and time.

測値はよく合っている。以上の結果から、一次反応モデルによって CP の 100% N<sub>2</sub> ガス雰囲気下での反応の実験結果を再現できることが分かる。

#### 4・3 還元反応の化学反応律速モデルによる解析

次いで CP の 100% N<sub>2</sub> ガス雰囲気での還元反応を生成物層内のガス拡散は無視できると考えて、以下に示す化学反応律速モデル ((13) 式) を用いて解析を行った。

$$1 - (1 - F)^{1/3} = \frac{k_C (1 + K)}{K} \cdot \frac{C_{CO}^b - C_{CO}^e}{r_0 d_0} \cdot t \quad (13)$$

その結果を Fig.14 に示す。還元反応が化学反応律速である場合、(13) 式により直線関係が得られるが、Fig.14 では 1200°C の一部（還元率約 90% まで）に対してのみ直線関係が成立している。この結果から CP の 100% N<sub>2</sub> ガス雰囲気での還元反応は 1200°C のみ律速になり得ると考えられる。これらのことから、CP の 100% N<sub>2</sub> ガス雰囲気下での反応は 1000°C 以上ではガス化反応が律速であり、高温側の 1200°C では還元反応とガス化反応の混合律速となる。

## 5. 結言

炭材接合高密度ペレット(CP)について、N<sub>2</sub>ガス、COガス、CO-CO<sub>2</sub>混合ガス雰囲気下で還元実験を行い、CPの反応挙動に及ぼす雰囲気ガスの影響を調べた。さらに数式モデルにより100% N<sub>2</sub>ガス雰囲気下でのCPの反応速度の解析を行い、以下の結論を得た。

(1) 重量変化率への雰囲気ガスの影響は1000°C以下では大きく、1100°C以上では温度が上昇するほど雰囲気ガスの影響が小さくなる。

(2) 還元反応に及ぼす雰囲気ガスの影響は重量変化率と同じように、低温側で大きく高温側で小さいが、ガス化反応への雰囲気ガスの影響は温度に関わらず小さい。

(3) CPの内部圧力が急激に上昇する反応初期では、外部からのガス侵入を抑制するためCPの反応に対する雰囲気ガスの影響はない。しかし、反応後期において1200°Cでは反応初期で還元反応がほぼ終了しているので雰囲気ガスの影響は小さく、1000°Cでは還元反応が進行中であるため雰囲気ガスの影響を大きく受ける。

(4) CPの100% N<sub>2</sub>ガス雰囲気下での反応は、ガス化反応が律速であると仮定し一次反応モデルによって解析を行ったところ、以下に示すようなガス化反応速度式が得られた。この速度式を用いて重量変化率を推算した結果と実験結果はほぼ一致した。

$$k_{C1} = \exp(5.51 - 130 \times 10^3 / RT)$$

$$k_{C2} = \exp(5.67 - 160 \times 10^3 / RT)$$

(5) CPの100% N<sub>2</sub>ガス雰囲気下での反応は1000°C以上ではガス化反応が律速であり、高温側の1200°Cでは還

元反応とガス化反応の混合律速となる。

## 記号

$C_{CO}^b$	: COガスのバルク濃度 (mol/m <sup>3</sup> )
$C_{CO}^e$	: Fe-FeO平衡濃度 (mol/m <sup>3</sup> )
$D_C$	: 初期炭素含有量 (g)
$D_O$	: 初期酸素含有量 (g)
$d_O$	: 被還元酸素濃度 (mol O/m <sup>3</sup> )
$F$	: 還元率 (-)
$F_C$	: ガス化率 (-)
$F_C^*$	: 反応前半と後半の臨界のガス化率 (-)
$K$	: Fe-FeO平衡定数 (-)
$k_C$	: 還元反応の化学反応速度定数 (m/s)
$k_{C1}$	: 反応前半のガス化速度定数 (1/s)
$k_{C2}$	: 反応後半のガス化速度定数 (1/s)
$R$	: ガス定数 (8.314 J/mol·K)
$r_0$	: CPの半径 (m)
$T$	: 温度 (K)
$t$	: 実験時間 (s)
$\Delta V$	: 生成ガス体積 (m <sup>3</sup> )
$W_0$	: 反応前の試料重量 (g)
$\Delta W$	: 重量減少量 (g)
$\Delta W_C$	: 炭素重量減少量 (g)
$\Delta W_O$	: 酸素重量減少量 (g)
$\eta_{CO}$	: Fe-FeO平衡ガス組成 (-)

## 文 献

- 1) A.Kasai, Y.Matsui, F.Noma, H.Iwakiri and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 313.
- 2) H.Ree and M.Tate: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), S337.
- 3) H.Ree and M.Tate: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 465.
- 4) S.Sun and W.-K.Lu: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1062.
- 5) Y.K.Rao: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 1439.
- 6) R.J.Fruehan: *Metall. Trans. B*, **8B** (1977), 279.
- 7) X.Zhang, R.Takahashi and J.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1043.
- 8) T.Matsumura, Y.Takenaka, M.Shimizu, T.Negami, I.Kobayashi and A.Uragami: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 405.
- 9) F.Meng, Y.Iguchi and I.Kojima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 585.
- 10) J.A.Innes: *J. Met.*, **15** (1963), 294.
- 11) Y.Iguchi and R.Kamei: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 439.