

## 炭素析出反応を伴う場合の CO ガスによる

70530

## 酸化鉄粒子の還元反応速度\*

谷口正彦\*\*・久保敏彦\*\*\*・鞭 巖\*\*\*\*

Reduction Velocity of Iron-Oxide Pellet by CO Gas  
Accompanied with Carbon Deposition

Masahiko TANIGUCHI, Toshihiko KUBO, and Iwao MUCHI

## Synopsis:

In order to determine the reduction velocity of hematite pellet by CO gas, experiments of the reduction were conducted by use of thermobalance over the range of temperature where carbon deposition might take place simultaneously. The rate constant of the reduction was determined, and the value of activation energy was obtained as 18.51 kcal/mol.

It was found also that the moles of deposited carbon increased with the increase in temperature for the case below 600~650°C, but the moles decreased gradually for the case beyond these temperatures.

(Received July 23, 1969)

## 1. 緒 言

## 2. 実 験 方 法

一酸化炭素ガスによる鉄鉱石の間接還元反応は高炉内で起こる重要な反応の一つであるが、間接還元反応と同時に炭素析出反応が起こると考えられる。とくに、炭素析出反応が盛んに並発するような温度領域においては、一酸化炭素による酸化鉄の間接還元の反応速度に関する研究報告は、従来ほとんど発表されていないし、その速度定数はまだ明らかにされない。

間接還元反応と炭素析出反応が並発する場合に、還元率と炭素析出量を分離して測定した研究例としては八木らの研究<sup>1),2)</sup>がある。八木ら<sup>1)</sup>は、赤鉄鉱の破碎粒子を反応後、系外に取り出してその重量変化と、それまでに発生した炭酸ガスの発生量を測定しおり、また、循環法による別の実験<sup>2)</sup>では、赤鉄鉱を密閉系内で反応させ、系内のガスの組成と容積減少量の変化を連続的に測定して、還元率と炭素析出量を求めている。

本研究では、ヘマタイト球形粒子を一酸化炭素によつて還元する際の間接還元反応と炭素析出反応に注目して流通法による実験を行ない、ヘマタイト粒子の質量変化と炭酸ガスの発生量の連続的な実測値に基づいて還元率と炭素析出量の変化を算出して、酸化鉄の還元反応の速度定数を求めるとともに、炭素析出反応についても定性的な検討を行なうが、本実験では反応実験中に粒子に接触する反応ガスの組成や全圧が変化しないので、速度論的な解析が容易になる。

## 2.1 試 料

粒子試料は、市販されている 97.47% ヘマタイト粉末のうち 150~200 mesh の部分を使用した。このヘマタイト粉末に少量の水を添加してから球状に成形し、実体顕微鏡による観測によつてほぼ球形であることを確かめてから、恒温乾燥器中で 120°C で一昼夜以上放置した。これら粒子試料のうち、直径 2.6 mm 前後のものを小粒子、7.5 mm 前後のものを大粒子として使用した。本実験で採用する反応温度としては 1000°C 以下に留めることにしたが、最高温度まで加熱する間に酸化鉄粒子試料の性状が変化しないようにするため、乾燥粒子試料を 1300°C まで加熱処理して放冷した。最後に、粒子試料を X線回析によつて調べた結果、試料の主成分はヘマタイトであり還元されていないことを確認した。得られた試料の見かけ密度は 4.95~5.00 g/cm<sup>3</sup> であった。

反応ガスとしては、市販の高純度の一酸化炭素ガス（一酸化炭素 99.82%、窒素 0.08%、炭酸ガス 0.04%、酸素 0.02%、水素 0.04% など）を使用した。なお、不活性ガスとして、高純度の窒素ガスを使用した。一酸化

\* 昭和43年4月本会講演大会にて発表  
昭和44年7月23日受付

\*\* 八幡製鉄(株)技術研究所

\*\*\* 名古屋大学工学部

\*\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

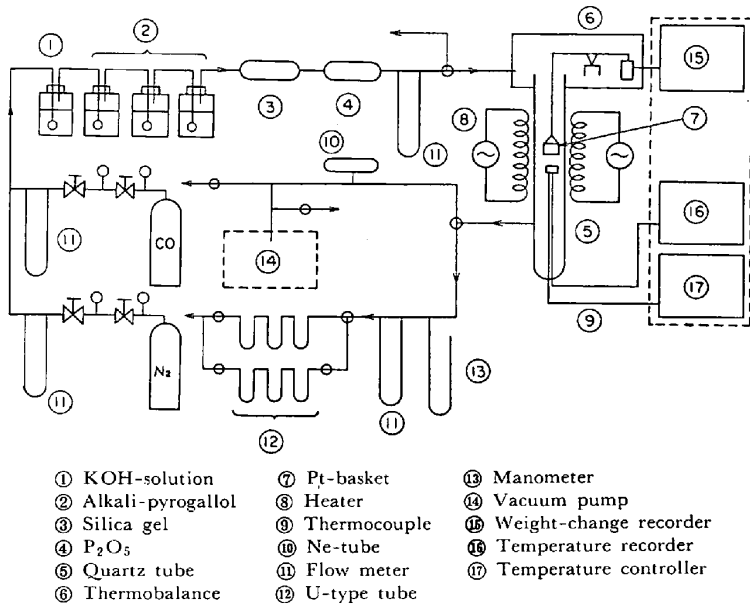


Fig. 1. Experimental apparatus.

炭素ガス中に含まれる微量の酸素と炭酸ガスは、33% KOH 水溶液、33% KOH と 15%ピロガロールの 1:3 の混液、シリカゲルおよび五酸化リンの順に流通させる方法<sup>3)</sup>にしたがって除去した。実験装置の概略を Fig. 1 に示す。

2.2 測定法

本実験では、炭酸ガスの発生量とヘマタイト粒子の質量変化を測定するが、反応の進行に伴う粒子の質量変化の測定には、熱天秤装置を使用した。質量変化の計測器の目盛幅は 100mg と 200mg の 2 種類を用い、感度は各定格値の 0.15% である。

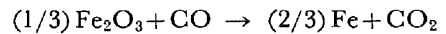
反応管は石英製で長さ 720 mm、内径 28 mm であり、電気炉によつて加熱する部分の長さは 300 mm である。白金金鋼製のバスケット (直径 17 mm、深さ 5 mm) の中に試料粒子を装入するが、粒子と流通ガスとの接触がなるべく阻害されないように、小粒子の場合には 8 個 (0.3~0.4 g) にし、大粒子の場合には 1 個 (0.7~1.0 g) を装入した。バスケットを石英反応管内に設置後、反応管と粒子試料を清浄にするために、反応管内の排気を行なう。すなわちネオンランプによつて 10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>mmHg 程度の真空になっていることを確かめてから約 1hr 真空に保持した。

つぎに、精製した窒素を反応管内に流通させながら所定の反応温度まで昇温する。反応温度の測定は、白金バスケットの直下に設定した Pt-Pt·Ph 熱電対によつて行ない、その温度制御は熱天秤装置付属の温度制御系統によつた。所定の反応温度に達し、管内の温度が十分安定していることを確かめてから、流通ガスを一酸化炭素にきりかえて反応を開始する。反応を通じて、反応温度の

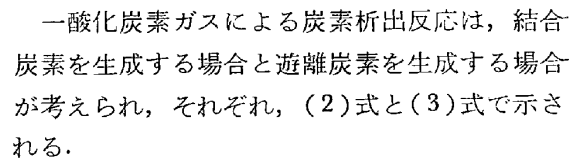
変動は最大 ±3°C であつた。

生成ガスである炭酸ガスは、ナトロンカルクと塩化カルシウムを充填した U 字管によつて捕集した。この U 字管は数分間隔で取りかえ、直示天秤によつて秤量後、炭酸ガスの発生量の測定値を使用して後述の (8), (9) 式に基づいて、還元率と炭素析出量を算出する。

一酸化炭素ガスによる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の間接還元反応は (1) 式で示される。



一酸化炭素ガスによる炭素析出反応は、結合炭素を生成する場合と遊離炭素を生成する場合が考えられ、それぞれ、(2)式と(3)式で示される。



本研究では炭素析出量は、(2)式と(3)式の両反応によつて消費された一酸化炭素ガスの mg mol 数でもつて表わす。炭酸ガスの発生量 Q<sub>1</sub>(mg) と反応に伴う試料の質量変化 Q<sub>2</sub>(mg) は、ヘマタイト粒子の質量 W(mg)、還元率 f(-)、粒子の装入個数 m、粒子 1 個あたりの炭素析出量 Nd(mg mol(CO))でもつて (4), (5) 式のように表わすことができる。ただし M は分子量または原子量を表わす。

$$Q_1 = 3M_{CO_2} \cdot Wf / M_{Fe_2O_3} + M_{CO_2} \cdot mNd / 2 \quad (4)$$

$$Q_2 = M_C \cdot Nd / 2 - 3M_O \cdot Wf / M_{Fe_2O_3} \quad (5)$$

(4)式と(5)式から、f と Nd を表わす式として(6), (7)式が書ける。

$$f = \frac{M_{Fe_2O_3}(M_C Q_1 - M_{CO_2} \cdot Q_2)}{3M_{CO_2} \cdot W \cdot (M_O + M_C)} \quad (6)$$

$$Nd = \frac{M_O \cdot Q_1 + M_{CO_2} \cdot Q_2}{M_{CO_2}(M_O + M_C)} \quad (7)$$

(6)式と(7)式に M<sub>CO<sub>2</sub></sub>, M<sub>O</sub>, M<sub>C</sub>, M<sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> の数値を代入すると

$$f = (0.51865 Q_1 - 1.90038 Q_2) / W \quad (8)$$

$$Nd = (2.59574 Q_1 + 7.14016 Q_2) / (100m) \quad (9)$$

が得られる。(8)式と(9)式によつて、f と Nd を算出した。

3. 実験結果と考察

解析には粒内拡散抵抗が無視できるように酸化鉄粒子として粒子径 2.6 mm の小粒子による実験値を採用した。まず、小粒子を使用して、あらかじめ粒子外表面上でのガス境膜内拡散抵抗が無視できるようなガス流速を求めめるための予備実験を行なつた。

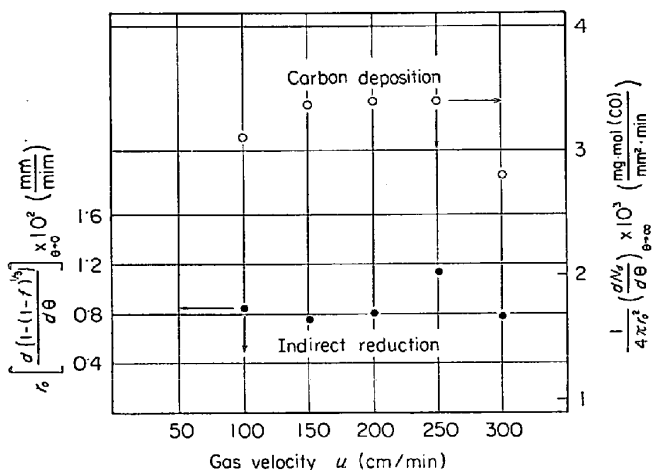


Fig. 2. Effect of gas velocity on reaction velocities.

一般に、間接還元反応については、ガス流速を増加させると、ガス境膜内拡散抵抗が減少して総括的な還元反応速度が増加するが、炭素析出反応については、SCHENCK<sup>4)</sup>らおよび八木ら<sup>5)</sup>は、ガス流速の増加に伴つてある値以上では炭素析出反応の速度が減少するという実験結果を報告している。

著者らは、温度 600°C、圧力(絶対圧) 1 atm において、純粋の一酸化炭素ガスの流速を 100~300 cm<sup>3</sup>(NTP)/cm<sup>2</sup>·min まで変化させて実験を行なった。その実験結果を Fig. 2 に示した。

炭素析出反応については、後述のように誘導期間が存在するため、反応後期における析出速度を採用し、還元反応速度については、粒内拡散の影響がなくなるように反応初期における速度を採用してプロットした。ここで、炭素析出反応速度は粒子外表面の単位面積で表わしている。

Fig. 2 によればこの予備実験でのガス流速範囲では両反応の反応速度は大きく変化していない。したがって、以後の実験では空塔基準のガス流速として 200cm/min を採用することにし、この流速ではガス境膜内拡散抵抗が無視できるものとみなした。

つぎに、上記ガス流速に保つて、各温度で Table 1 に示した実験条件下で求めた実験結果について述べる。Fig. 3 に炭素ガスの発生量  $Q_1$  および、Fig. 4 に試料の質量変化  $Q_2$  の時間的な変化をそれぞれ示したが、いずれも一回の実験で使用した粒子 8 個分の炭酸ガスと質量変化

Table 1. Experimental condition.

Key	Temp. (°C)	Pellets		
		Diameter (mm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (-)
○	483	2.648	4.916	0.0618
●	525	2.570	4.956	0.0543
◐	562	2.576	4.986	0.0485
◑	600	2.649	4.902	0.0645
◒	640	2.579	5.008	0.0444
◓	690	2.535	5.026	0.0408
◔	737	2.507	4.999	0.0459
◕	812	2.545	5.012	0.0433
◖	856	2.553	4.964	0.0527
◗	920	2.661	4.974	0.0508
△	980	2.631	4.968	0.0519

Pressure of CO gas: 1 atm; superficial gas velocity: 200cm<sup>3</sup> (N.T.P.)/min·cm<sup>2</sup>; number of pellets: 8

が示されている。

なお、Fig. 3 では、640°C 以下の反応温度においては高温になるほど炭酸ガスの発生速度が増加するが、690°C 以上では、 $Q_1$  の変化速度は緩慢になることがわかる。また、反応の初期においては高温になるほど曲線の勾配が大きくなっている。これは後述の Fig. 5、および Fig. 6 の各曲線群の温度変化に現われた特徴によるものと推察される。

Fig. 4 では、640°C より低温領域では、温度上昇に伴

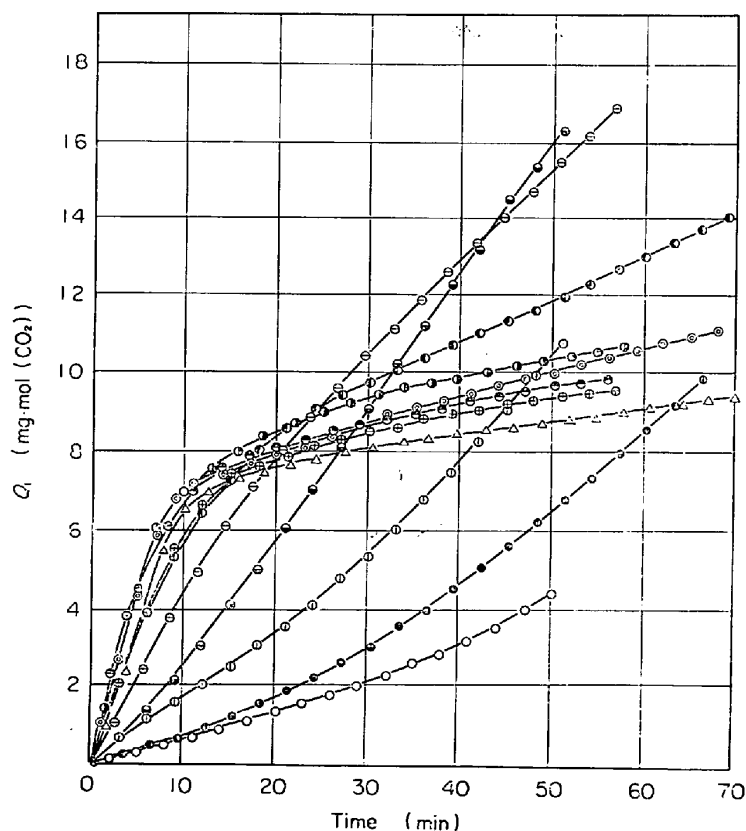


Fig. 3. Effect of temperature on the formation CO<sub>2</sub>.

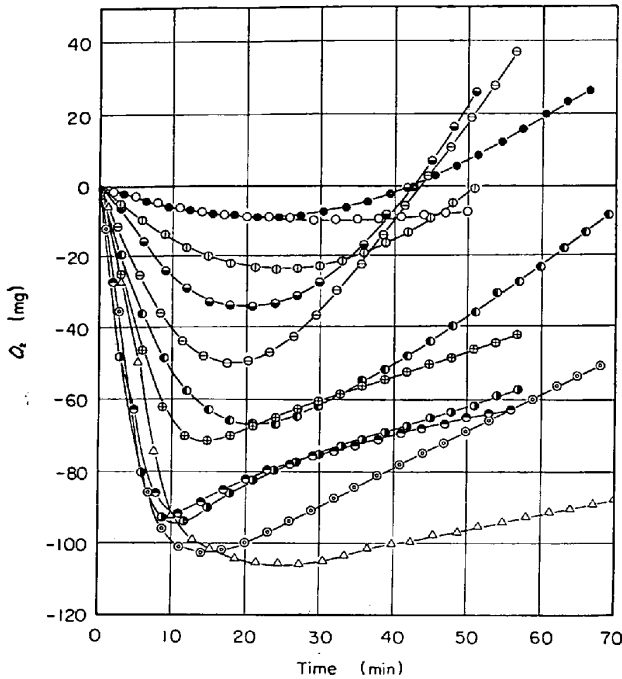


Fig. 4. Effect of temperature on the change of pellet mass.

つて、反応初期における質量減少率が大きくなり、また、反応後期での質量増加率も大きくなっているが、690°Cより高温においては温度上昇に伴って、反応初期における質量減少率はやはり大きくなるが、反応後期における質量の増加率はあまり変わらないことがわかる。

さらに、(8)式および(9)式によつて $Q_1$ 、 $Q_2$ から計算した、還元率 $f$ および炭素析出量 $N_d$ の時間的な変化を、それぞれFig. 5とFig. 6に示した。Fig. 5では、還元率曲線はたち上がりにおいてその勾配がもつとも大きくなつており、温度の上昇に伴って還元速度は増加する傾向がある。また、640、690、737°Cおよび920°Cでの各実験結果では、還元率が1に達していないことがわかるが、これは粒内に析出した炭素や炭化物のため還元鉄相内の細孔がつまり、還元反応の進行が阻害されたためと考えられる。

Fig. 6では、析出量の曲線は反応時間の経過とともにその勾配が大きくなり、次第に一定の析出速度に近づく傾向がある。そして、その析出速度は温度の上昇に伴って大きくなるが、690°C以上の温度では、逆に温度上昇に伴って析出速度が減少している。なお、737°C以上の温度の曲線は、相互にかなり近接しているが、この傾向は同様な反応温度におけるFig. 5の還元率曲線群と類似している。

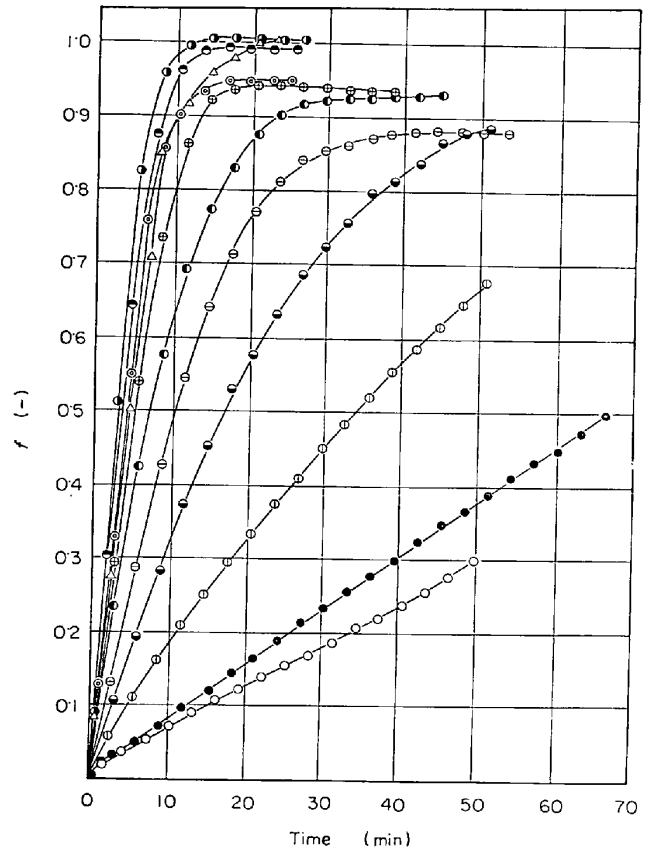


Fig. 5. Effect of temperature on the fractional reduction.

#### 4. 間接還元反応速度定数の算出

従来、還元反応についてはいくつかの速度式が提出さ

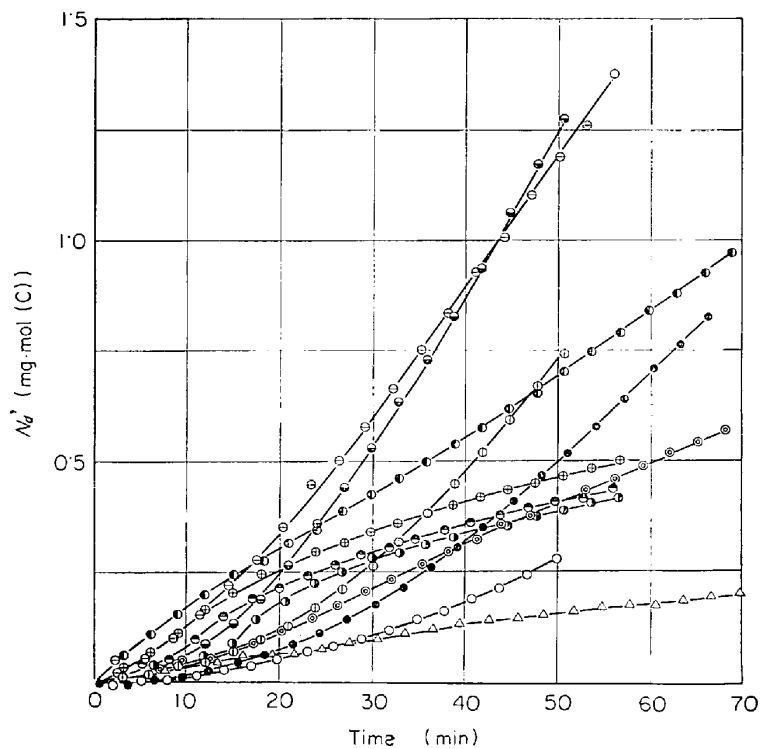


Fig. 6. Effect of temperature on the deposition of carbon.

れているが、本研究では、反応界面モデルによつて間接還元反応速度定数を求めた。炭素析出を伴う酸化鉄粒子の間接還元反応では、ガス境膜内拡散、炭素析出相内拡散、粒内拡散、および、化学反応の各過程が考えられるが、粒子の周囲のガス流速が十分大きい場合には、反応初期においては、化学反応の抵抗に比べて他の過程の抵抗は非常に小さくなる。この場合には、析出反応が並発していても、反応初期では還元反応単味の場合の速度式が適用できると考えられる。すなわち、還元反応の速度定数  $k_r$  の解析を次式によつて行なつてよいものと考えられる。

$$R_r = 4 \pi r^2 k_r [C_{CO} - (1/K_r) C_{CO_2}] \dots \dots \dots (10)$$

本研究で得た実験結果のうち反応初期のデータは、(10)式を適用して解析することがゆるされるものと推察される。

(10)式で生成する炭酸ガスの濃度を無視できるとすると、

$$R_r = 4 \pi r^2 k_r C_{CO} = 4 \pi r_0^2 k_r C_{CO} (1-f)^{2/3} \dots \dots \dots (11)$$

となる。一方、 $R_r$  は次式のように表わせる。

$$R_r = (4/3) \pi r_0^3 \rho_0 (df/d\theta) \dots \dots \dots (12)$$

(11)式と(12)式より、

$$df/d\theta = 3 C_{CO} \cdot k_r (1-f)^{2/3} / (r_0 \rho_0) \dots \dots \dots (13)$$

積分して

$$k_r = \frac{\rho_0 r_0}{C_{CO}} \{1 - (1-f)^{1/3}\} / \theta \dots \dots \dots (14)$$

反応時間  $\theta$  と  $\{1 - (1-f)^{1/3}\}$  とをプロットした結果が Fig. 7 である。Fig. 7 で示した反応初期の部分の各直線の勾配から間接還元反応速度定数  $k_r$  を求めてアレニウス・プロットを行なつたところ、Fig. 8 が得られた。Fig. 8 から、920°C、および 980°C での  $k_r$  の値 (◎△印) は小さくなつていくことがわかる。これは高温における還元生成鉄の焼結による気孔率の減少によるものと推察される。

856°C までの反応速度定数に従つて、最小二乗法によつて整理したところ次式が得られた。

$$k_r = 3 \cdot 94 \times 10^5 \exp(-18 510/RT) [\text{cm}/\text{min}] \dots (15)$$

活性化エネルギーの 18.51 kcal/mol という値は、従来の研究<sup>5,6,7,8,9,)</sup>で報告されている活性化エネルギーと比較すると多少大きくなつていく。本研究以外の諸研究で使用された試料粒子はいずれも本研究のそれよりも大きい。これら諸研究で示された活性化エネルギーをみると、粒子径が大きいほど活性化エネルギーの値は小さくなるという傾向があることがわかる。

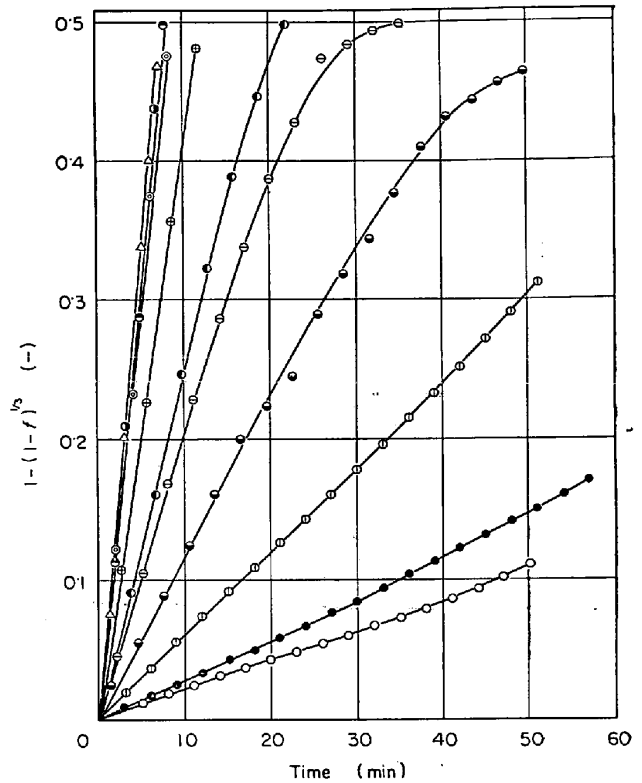


Fig. 7. Variations of fractional reduction with time.

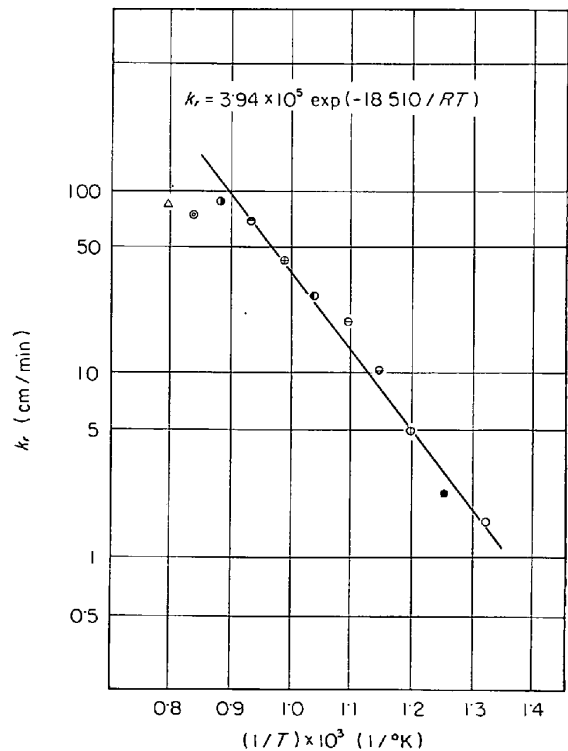


Fig. 8. Relation between rate constant  $k_r$  and temperature.

### 5. 結 言

一酸化炭素ガスによるヘマタイト球形粒子の間接還元

実験を行なった結果、炭素析出反応を並発する温度領域で、間接還元反応の速度定数を求め、活性化エネルギーの値として、 $18.51 \text{ kcal/mol}$  を得た。

炭素析出反応については、反応のきわめて初期に誘導期間の存在が認められたが、誘導期間後の初期における析出速度は、約  $690^\circ\text{C}$  より低温度の場合には、反応後期の析出速度よりもおそいが、より高温の領域では初期の析出速度が大となること。また、炭素析出量は、きわめて初期を除いて、 $600\sim 650^\circ\text{C}$  以下の低温領域では温度上昇とともに増加し、より高温の領域では高温になるほど析出量が減少して、 $600\sim 650^\circ\text{C}$  で析出量が最高になることが確かめられた。

## 記号

$C_{\text{CO}}$	: 一酸化炭素の濃度	[ mol/l ]
$C_{\text{CO}_2}$	: 炭酸ガスの濃度	[ mol/l ]
$E$	: 間接還元反応の活性化エネルギー	[ cal/min ]
$f$	: 酸化鉄粒子の還元率	[ - ]
$K_r$	: 間接還元反応の平衡定数	[ - ]
$k_r$	: 間接還元反応の速度定数	[ cm/mol ]
$M_C, M_{\text{Fe}}, M_O$	: 炭素, 鉄, 酸素の原子量	[ g/g. atom ]
$M_{\text{CO}_2}, M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	: 炭酸ガス, ヘマタイトの分子量	[ g/mol ]
$m$	: 1 回の実験に使用する粒子試料の個数	[ - ]
$N_d$	: 一酸化炭素の分解量で示した粒子 1 個当たりの炭素析出量	[ mg·mol(CO) ]
$N_d'$	: 炭素の生成量で示した粒子 1 個当たりの炭素析出量	[ mg·atom(C) ]

$n_d$	: 一酸化炭素の分解量で示した単位 表面積当たりの炭素析出量	[ mg·mol(CO)/mm <sup>2</sup> ]
$Q_1$	: U字管による炭酸ガス吸収量	[ mg ]
$Q_2$	: 反応による粒子の質量変化	[ mg ]
$R$	: 気体定数	[ cal/mol·°K ]
$R_r$	: 単一粒子の還元速度	[ mol(CO)/min ]
$r_0$	: 酸化鉄粒子の外表面までの半径	[ cm ]
$T$	: 絶対温度	[ °K ]
$W$	: 1 回の実験に使用する粒子の反応前の質量	[ mg ]
$\theta$	: 反応時間	[ min ]
$\rho_0$	: 反応前の酸化鉄粒子中の酸素の密度	[ g·atom/cm <sup>3</sup> ]

## 文 献

- 1) 八木, 小野, 未安: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p.673
- 2) 八木, 小野, 森: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p.1773
- 3) 日本化学会編: 実験化学講座, 2, (1956), p.56, p.68, [丸善]
- 4) H. SCHENCK and W. MASCHLANKA: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960) 5, p. 271
- 5) 八木, 小野, 桑野: 鉄と鋼, 52 (1967) 9, p.1315
- 6) N. D. SMITH and W. M. McKEWAN: Blast. Furn. Coke Oven & Raw Mat. Comm. Proc. AIME, (1962), p. 3
- 7) 笠岡, 阪田, 工化誌, 68 (1965) 1, p. 75
- 8) M. A. OSMAN, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: A.I.Ch. E., J., 12 (1966) 4, p.685
- 9) 近藤, 原, 土居: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S.31