

論 文

UDC 669.094.1

水素と一酸化炭素の混合ガスによる金属酸化物の還元反応の近似解析

千田 侖*・酒井 昇**・只木 楨力*

Approximate Analysis of Metallic Oxide Reduction with Mixtures of Hydrogen and Carbon Monoxide

Tadashi CHIDA, Noboru SAKAI, and Teiriki TADAKI

Synopsis :

An approximate and simple mathematical model is proposed in order to analyze the reduction behavior of a metallic oxide pellet with gas mixtures of hydrogen and carbon monoxide. The model used is the (single interface) unreacted-core shrinking model, and the following assumptions are made: the gas mixture of hydrogen and carbon monoxide is considered to be as a single-component gas so that oxide pellets are reduced with this imaginary gas, and the apparent reaction rate constant k^a is proportional to the real constant k . The correction factor $\alpha (=k^a/k)$ can be evaluated approximately by the assumption that the reaction rate at the reaction surface is calculated by summing the reduction rates due to hydrogen and carbon monoxide. The evaluated values of α are in a relatively good agreement with the experimental results. These facts show that the simple model proposed can be applied to the reduction processes with mixtures of hydrogen and carbon monoxide.

1. 結 言

金属酸化物のガス還元の基本研究は従来 H_2 あるいは CO 単独によるものが多かったが近年特に直接製鉄を目的として H_2 と CO の混合ガスによる還元の研究がおこなわれるようになってきている^{1)~7)}。

しかし、混合ガスによる還元は決定すべき速度パラメータも多く、速度論的解析は複雑となり、まだ十分解明されているとはいえないようである。

たとえば、 H_2 と CO の混合ガスによる酸化鉄ペレットの還元の際、SMITH and McKEWAN¹⁾ および柿崎ら²⁾ は一界面未反応芯モデルによる速度解析をおこなった。反応速度定数は H_2 と CO のモル分率に対し線形でないと報告している。また、TSAY et al³⁾ および高橋ら⁴⁾ は H_2 と CO ガスによる還元がそれぞれ独立におこり、総括の還元反応はそれらの和であると仮定して三界面未反応芯モデルにより解析をおこなっている。特に高橋らはラビリス係数のガス組成依存性を導入し、 H_2 および CO それぞれ単独による還元から得られた速度パラメータを用いれば H_2 -CO 混合ガスによる還元結

果を三界面モデルにより比較的良好に表現できている。しかし、反応率の全範囲にわたって実験値とモデルによる計算値が完全に一致するわけではなく、また、ラビリス係数がガス組成に比例するという仮定などはさらに検討を要すると思われる。このように反応モデルを複雑にしてもかならずしも実験値を正確に表現しえないのであれば、より簡単な反応モデルを用いることにより解析を容易にすることも一つの行き方であろう。本論文は H_2 -CO 混合ガスによる還元を一種類の仮想的なガスによる還元と考へて解析し補正係数を導入することにより混合ガスによる還元速度を表現しようとした研究を述べたものである。

2. 混合ガスによる還元速度の解析

一界面モデルを用いて H_2 -CO 混合ガスによる金属酸化物の還元速度の解析をおこなう。酸化鉄の還元の際には三界面モデルによる解析が多くみられるが、このモデルは速度パラメータも多く複雑である。

一方、一界面モデルは酸化鉄の還元進行状態を必ずしも完全には表現しないが、速度パラメータが少なく簡単

昭和 55 年 9 月 17 日受付 (Received Sept. 17, 1980)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

** 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

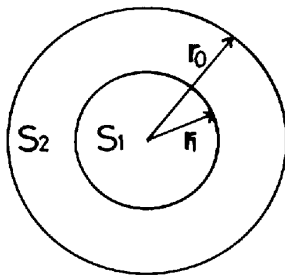
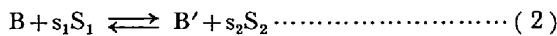
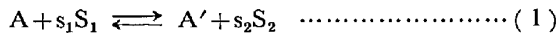


Fig. 1. Unreacted-core shrinking model.

であり、かつ速度パラメータの総括反応速度に及ぼす影響などを数式を用いて明確に表現できる。

本論文は混合ガスによる還元速度を仮想的な単一還元ガスでの還元速度で近似簡単化できるかどうかを検討するものであり、数式的表現が比較的簡単な一界面モデルを用いて考察する。

さて、次のような非触媒気固反応を考える。つまり A と B の混合ガス (A を H₂, B を CO と考えてよい) が固体 S₁ と反応し、固体 S₂ を生成する場合を考える。



いま、Fig. 1 に示す一界面モデルにおいて、反応界面すなわち $r=r_1$ における単位面積当たりのガス A および B の消失速度は次式で与えられるものとする。

$$(-r_A) = k_A (C_A - C_A^0) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$(-r_B) = k_B (C_B - C_B^0) \quad \dots\dots\dots (4)$$

生成物層における A および B の拡散過程はそれぞれ有効拡散係数 D_{eA} および D_{eB} により表現でき、また、ガス境界物質移動抵抗は無視できるものとし、さらに擬定常状態を仮定すれば、一界面モデルの基礎式および境界条件は次のようになる。

$$\frac{d}{dX} \left(X^2 \frac{dY_A}{dX} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{d}{dX} \left(X^2 \frac{dY_B}{dX} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$X=1$ で

$$Y_A = Y_{Ab}, \quad Y_B = Y_{Bb} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$X=X_1$ で

$$\left. \begin{aligned} \frac{dY_A}{dX} &= N_A Y_A \\ \frac{dY_B}{dX} &= \frac{KN_A}{D} Y_B \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし $X=r/r_0$, $X_1=r_1/r_0$, $Y_A=(C_A-C_A^0)/C_0$, $Y_B=(C_B-C_B^0)/C_0$, $N_A=k_A r_0/D_{eA}$, $D=D_{eB}/D_{eA}$, $K=k_B/k_A$, $C_0=C_{Ab}+C_{Bb}-C_A^0-C_B^0$ であり、 C_{Ab} および C_{Bb} はそれぞれ気体本体における A および B の濃度、 C_A^0 および C_B^0 それぞれ A および B の平衡濃度である。また、

反応界面の移動速度は次式により与えられる。

$$-\frac{dX_1}{dT} = Y_A|_{X_1} + KY_B|_{X_1} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$T=0 \text{ で } X=1 \quad \dots\dots\dots (10)$$

ただし $T=s_1 t k_A C_0 / r_0 \rho_{S_1}$ であり、 ρ_{S_1} は固体 S₁ のモル密度である。

(5)~(8)式は容易に解くことができ、 $X=X_1$ における Y_A および Y_B は次のように与えられる*

$$Y_A = \frac{Y_{Ab}}{1 + N_A X_1 (1 - X_1)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$Y_B = \frac{Y_{Bb}}{1 + \frac{K}{D} N_A X_1 (1 - X_1)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

(11), (12)式を(9)式に代入し、初期条件(10)のもとで解くと次式が得られる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (1 - X_1^2) - \frac{1}{3} (1 - X_1^3) + \frac{1}{N_C} (Y_{Bb} D \\ & + Y_{Ab} K / D) (1 - X_1) + \frac{Y_{Ab} Y_{Bb} (D - K)^2}{N_C^2 D \sqrt{1 + 4R / N_C}} \\ & \ln \frac{(X_1 - q)(1 - p)}{(X_1 - p)(1 - q)} = \frac{Y_{Ab} + Y_{Bb} D}{N_A} T \quad \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

ここに

$$p = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 + 4R / N_C})$$

$$q = \frac{1}{2} (1 - \sqrt{1 + 4R / N_C})$$

$$N_C = \frac{N_A K}{D} (Y_{Ab} + Y_{Bb} D)$$

$$R = Y_{Ab} + KY_{Bb}$$

である。

(13)式が一界面モデルにより求めた反応界面の位置 X_1 と無次元時間 T の関係であり、もちろん反応率 F は次式により求まる。

$$F = 1 - X_1^3 \quad \dots\dots\dots (14)$$

(13)式中の有効拡散係数の比 $D (=D_{eB}/D_{eA})$ は反応生成ガスである H₂O および CO₂ の濃度の影響を無視し、気体を H₂-CO の 2 成分系と考えれば $D=1$ とおくことができる。

したがって(13)式は次式となる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (1 - X_1^2) - \frac{1}{3} (1 - X_1^3) + \frac{1}{N_C} (Y_{Bb} \\ & + Y_{Ab} K) (1 - X_1) + \frac{Y_{Ab} Y_{Bb} (1 - K)^2}{N_C^2 \sqrt{1 + 4R / N_C}} \\ & \ln \frac{(X_1 - p)(1 - p)}{(X_1 - q)(1 - q)} = \frac{T}{N_A} \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

* ラビンス係数がガス濃度の関数であれば N_A がガス濃度の関数となり(5)~(8)式の解は容易に求められない。しかし、高橋ら⁷⁾の述べているようにラビンス係数が気体本体の組成にのみ関係しているとみなすことができれば、解は(11), (12)式となる。

ここに $N_C = N_A K$ である。

3. 近似解析

混合ガスによる還元の場合について求めた(15)式において $K=1$ とおくと 次式が得られる。

$$N_A \left\{ \frac{1}{2} (1 - X_1^2) - \frac{1}{3} (1 - X_1^3) \right\} + 1 - X_1 = T \quad \dots\dots\dots (16)$$

(16)式は還元ガスAのみを用いて還元した場合に得られる X_1 対 T の関係そのものである。いま、(16)式によつて(15)式を近似することを考える。

(15)式を(16)式によつて近似したときに(16)式より求まる速度定数はみかけのものであるから、これを k_A^* と書くことにすれば、 N_A および T も k_A^* を含むので N_A^* 、 T^* と書くべきであろう。

つまり、(16)式は次式となる。

$$N_A^* \left\{ \frac{1}{2} (1 - X_1^2) - \frac{1}{3} (1 - X_1^3) \right\} + 1 - X_1 = T^* \quad \dots\dots\dots (17)$$

さて、みかけの速度定数 k_A^* を次のように書けるものとする。

$$k_A^* = \alpha k_A \quad \dots\dots\dots (18)$$

つまり補正係数 α を導入して(17)式により(15)式を近似することを考える。もし X_1 の全範囲にわたつて α が一定とみなせれば、この近似は可能である。

(18)式より

$$N_A^* = \alpha N_A \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$T^* = \alpha T \quad \dots\dots\dots (20)$$

となるから (19)、(20)式を(17)式に代入して

$$\alpha N_A \left\{ \frac{1}{2} (1 - X_1^2) - \frac{1}{3} (1 - X_1^3) \right\} + (1 - X_1) = \alpha T \quad \dots\dots\dots (21)$$

となる したがつて α は 次のように求まる。

$$\alpha = \frac{1 - X_1}{T - N_A \left\{ \frac{1}{2} (1 - X_1^2) - \frac{1}{3} (1 - X_1^3) \right\}} \quad \dots\dots\dots (22)$$

ところで、 X_1 対 T の関係は (15)式を満足しなければならない。(22)式中の T を消去するように(15)式を用いて(22)式を書き改めると次式となる。

$$\alpha = \frac{1 - X_1}{1 - X_1 + \frac{Y_{Bb}(1-K)}{K} \left\{ 1 - X_1 + \frac{Y_{Ab}(1-K)}{N_C \sqrt{1+4R/N_C}} \ln \frac{(X_1 - q)(1 - p)}{(X_1 - p)(1 - q)} \right\}} \quad \dots\dots\dots (23)$$

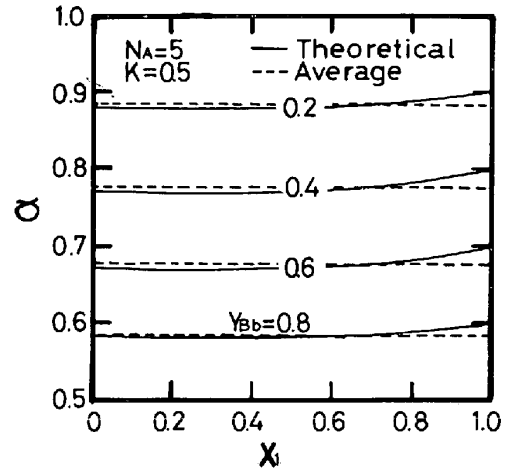


Fig. 2. Relationship between correction factor α and position of reaction surface in a case of $N_A=5$ and $K=0.5$.

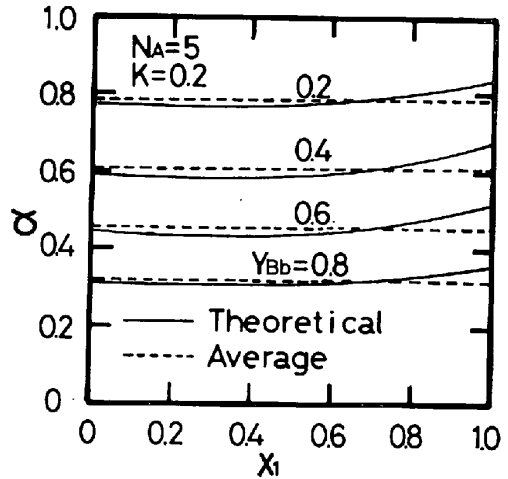


Fig. 3. Relationship between correction factor α and position of reaction surface in a case of $N_A=5$ and $K=0.2$.

4. 計算結果および考察

(23)式からわかるように α は X_1 の複雑な関数であつて X_1 の値により α は変化する。しかしその変化量が小さければ(18)式より求まるみかけの速度は近似的に一定とみなせ実用性が生ずる。Fig. 2 および 3 中の実線は、 $N_A=5$ と一定にし、 K を 0.5 および 0.2 と変化させた場合について α の値を示したものである。 $K=0.5$ の場合 (Fig. 2) には X_1 による α の変化量は小さく、ほぼ一定とみなせるが、 $K=0.2$ と小さくなつた場合 (Fig. 3) には α の変化量はやや大きくなつていようである。

しかし、この場合でも近似的には α を一定にみなせるようである。いま、 α の平均値について考える。平均値には種々のとり方があるが、ここでは算術平均 $\int_0^1 \alpha dX_1 /$

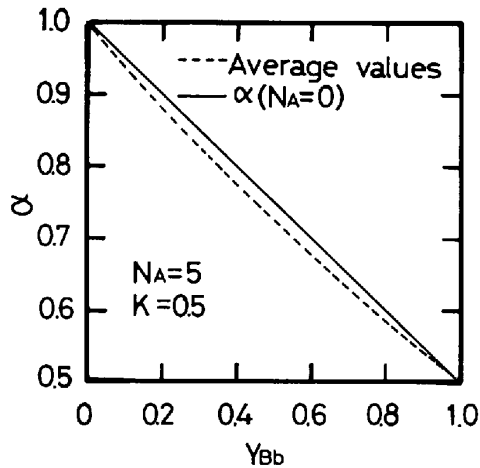


Fig. 4. Relationship between correction factor α and dimensionless bulk gas concentration Y_{Bb} in a case of $N_A=5$ and $K=0.5$.

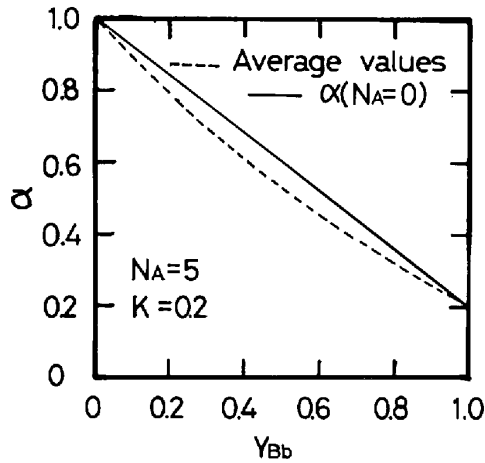


Fig. 5. Relationship between correction factor α and dimensionless bulk gas concentration Y_{Bb} in a case of $N_A=5$ and $K=0.2$.

$\int_0^1 dX_1$ により α の平均値を求めたところ、その値は $X_1=0.7$ における α の値にほぼ等しいものであつた。そこで $X_1=0.7$ における α の値をもつて平均値とすることとした。この平均値を示したのが Fig. 2 および 3 の点線である。Fig. 4 および 5 に $K=0.5$ および 0.2 の場合の α の平均値を点線で示した。

図中 $Y_{Bb}=0$ は純ガス A を示しこのときの α は

$$\alpha = \frac{k_A^a}{k_A} = 1 \quad \text{つまり} \quad k_A^a = k_A$$

であつて k_A^a は純ガス A の速度定数を示す。同様に $Y_{Bb}=1$ のときの α は k_A に対する純ガス B の速度定数の比を示す。

実線はこの 2 つの α の値を直線で結んだものであり、総括反応に対する拡散抵抗の寄与がなく ($N_A=0$) 総括反応速度が単純にガス A および B による還元速度の和と

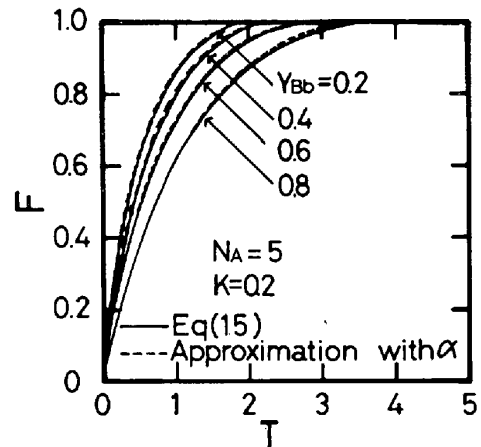


Fig. 6. Comparison of exact solutions and approximate solutions.

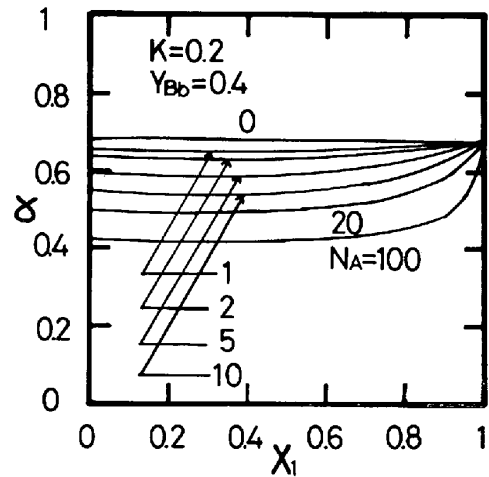


Fig. 7. Effects of the parameter $N_A (=k_A r_0 / D_{eA})$ on the relationship between α and X_1 .

して表されば、この実線に従うことになる。しかし、実際には点線のように実線から下方にずれていることがわかる。これはペレット内の拡散抵抗の寄与によるもので Fig. 4 と 5 を比較すればわかるように反応速度定数の比 K の値が $K=1$ から離れるほど実線からの点線のずれは大きい。速度定数がガス組成 Y_{Bb} に比例しないことは実験的に SMITH and MCKEWAN¹⁾、柿崎ら²⁾、高橋ら³⁾ によつて確認されているが、これらの事実を本論文に示した簡単なモデルで十分説明できることがわかる。

Fig. 6 は $N_A=5$, $K=0.2$ の場合について時間 T 対反応率 F の関係を示したもので実線が (15) 式より計算した結果であり、点線は Fig. 3 に示した α の平均値 (点線) を用いて (17) 式により求めたものである。両者はほぼ一致しており、 α を一定とする仮定は妥当なものである。Fig. 7 は $K=0.2$, $Y_{Bb}=0.4$ として N_A を変化させた場合の α 対 X_1 の関係である。 N_A が大きいほど (拡散抵抗が大きいほど) α の X_1 に対する依存性は大きい

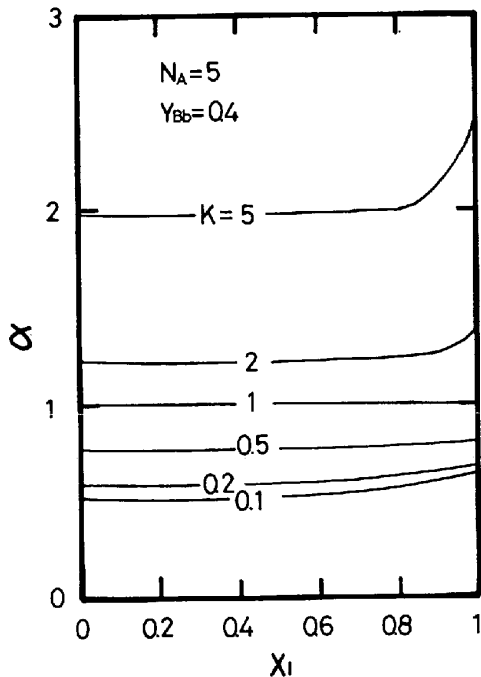


Fig. 8. Effects of the parameter $K(=k_B/k_A)$ on the relationship between α and X_1 .

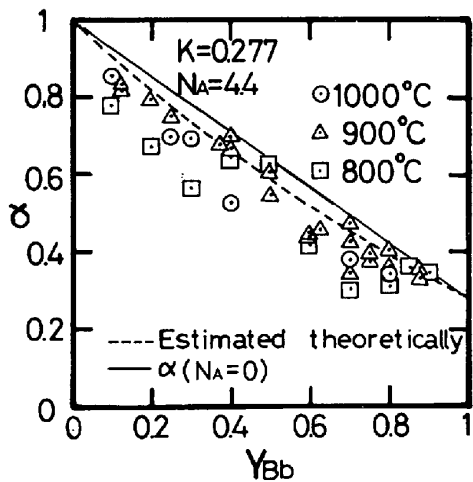


Fig. 9. Comparison of the value of α estimated theoretically with that calculated from the experimental results²⁾.

が $X_1=1$ 附近を除けばほぼ一定とみなせることがわかる。また、Fig. 8 には $N_A=5$, $Y_{Bb}=0.4$ の場合について K をパラメータとして X_1 対 α の関係を示した。 K の値が $K=1$ から離れるほど α に対する X_1 の依存性は強くなるが、やはり $X_1=1$ 附近を除けば α を一定とみなしてもよいようである。いずれの場合にも α の平均値として算術平均あるいは $X_1=0.7$ における α の値をとれば (18) 式におけるみかけの速度定数を一定とみなして (17) 式による近似は成立する。柿崎ら²⁾ は H_2 -CO 混合ガスにより酸化鉄を還元し一界面モデルにより解析して

いる。その実験結果を再整理してみる。還元ガス A を H_2 , B を CO とみなすことにする。まず、 N_A については用いているペレットの半径が約 0.55 cm また $k_A/D_{eA}=8$ と報告されているから $N_A=k_A r_0/D_{eA}=4.4$ と見積れる。また、 K に関しては 800°C, 900°C, 1000°C でそれぞれ 0.266, 0.276, 0.290 となるが、これらはほぼ一定とみなせるので平均をとって $K=0.277$ と見積られる。そこで、 $N_A=4.4$, $K=0.277$ の場合について平均の α を求めると Fig. 9 の点線のようなになる。一方、柿崎らはみかけの速度定数を報告しているので、その結果から α を計算することができる。

その結果が Fig. 9 中の各プロットである。800°C および 1000°C のデータ中に一致しない点もみられるが、点線はほぼ実験結果の傾向を表現しているようである。

以上のように混合ガスによる還元解析においても (17) 式を使用することができ、それから求まるみかけの速度定数 k_A^* は補正係数 α を考慮すれば真の速度定数 k_A と (18) 式の関係にあることがわかった。

5. 近似計算手順

もし還元ガス A, B 単独による実験結果から A-B 混合ガスによる還元率を推定するとすれば以下の手順となる。

- ①還元ガス A, B 単独による実験結果より速度定数、ラビリンズ係数を求め、 K および N_A を定める*。
- ②実験条件より Y_{Ab} , Y_{Bb} を決定する。
- ③ $X_1=0.7$ として (23) 式より α を定める。
- ④単独の実験から k_A は求まっているから k_A^* を決定することができる ($k_A^*=\alpha k_A$)。
- ⑤(14), (17), (19), (20) 式より F 対 T の関係が求まるからある還元率に達するまでの時間が推定できる。

6. 結 言

H_2 -CO 混合ガスによる金属酸化物の還元では総括反応速度を H_2 および CO による還元速度の和として考えるのが普通の考え方であるが、速度論的解析がやや複雑となる。そこで近似的解法について検討したところ次のことがわかった。

- ① H_2 -CO 混合ガスによる還元を仮想的な単一ガスの還元でおきかえることができる。
- ②近似的解法により求まるみかけの速度定数 k_A^* は補

* もし、A および B に対するラビリンズ係数の差が小さければ A に対するそれ代表する。一般にラビリンズ係数はガス成分で大きな差はないと考えられる。もし、この差が大きければ解析が困難となるが、高橋ら⁷⁾の報告にあるように、ラビリンズ係数がガス組成に比例すると考えられれば、(13) 式中の N_A がガス組成で変化するとして、前章で述べた方法と全く同様の取り扱いが可能となる。

正係数 α を用いて (18) 式のようにかける.

③ α の値は近似的に一定とみなせその値は (23) 式において $X_1=0.7$ として計算できる.

記 号

C : 濃度 (mol/cm³)
 C^* : 平衡濃度 (mol/cm³)
 D_e : 有効拡散係数 (cm²/s)
 F : 反応率 (-)
 k : 反応速度定数 (cm/s)
 N_A : $k_A r_0 / D_{eA}$ (-)
 r : 半径方向座標 (cm)
 r_0 : ペレット半径 (cm)
 r_1 : 反応界面半径 (cm)
 $(-r)$: 反応速度 (mol/cm²·s)
 T : $s_1 t k_A C_0 / r_0 \rho_{S_1}$ (-)
 t : 時間 (s)
 α : $= k_A^2 / k_A$ (-)
 ρ_{S_1} : 固体成分 S_1 のモル密度 (mol/cm³)

添字

A : ガス成分 A を表す
 a : みかけの値を表す
 B : ガス成分 B を表す
 b : ガス本体の状態を表す

文 献

- 1) N. D. SMITH and W. M. McKEWAN: Blast Furnace, Coke Oven, Raw Materials Comm., Proc., 21 (1962), p. 3
- 2) 柿崎光雄, 丸山信俊, 不破 祐: 学振 54 委-No. 1289 (昭和 48 年 9 月 25 日)
- 3) 佐々木晃, 岡部狭児: 鉄と鋼, 61 (1975), S3
- 4) Q. T. TSAY, W. H. RAY, and J. SZEKELY: AICHEJ, 22 (1976), p. 1664
- 5) 原 行明, 土屋 勝, 鉄と鋼, 63 (1977), S4
- 6) 大場 章, 清水治郎: 鉄と鋼, 63 (1977), S453
- 7) 高橋礼二郎, 黒豆伸一, 高橋愛和: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 336