

論 文

COガス輸送層による酸化鉄の溶融還元

月橋文孝*・加藤公雄*²・大塚研一*³・相馬胤和*⁴

Reduction of Molten Iron Oxide in CO Gas Conveyed System

Fumitaka TSUKIHASHI, Kimio KATO, Ken-ichi OTSUKA, and Tanekazu SŌMA

Synopsis :

The kinetics and mechanism of reduction of molten iron oxide with CO gas at high temperatures of 1450°C and 1600°C were investigated. In order to reduce the influence of mass transfer rate on overall reaction rate of reduction, fine powders of iron oxide were used as specimen and were reduced in a transport reactor. The specimens of fine powder of reagent grade were melted during falling down in reaction zone and liquid oxide drops were reduced with CO gas. Mean diameter of liquid particles was 25 μ .

The oxide particles were melted and became spherical, and the reduced iron was surrounded by liquid FeO. It is considered that liquid FeO always existed on the spherical surface and the nucleation, growth and cohesion of iron in liquid drop did not influence the overall reaction. The results were analysed by considering only the mass transfer in a gas film and the chemical reaction at the gas liquid interface.

The value of mass transfer coefficient k_g was estimated by using the Ranz-Marshall equation. Considering the shrinkage of particles by production of metallic iron, the values of rate constant of chemical reaction k_c were obtained as 19.4cm/s at 1600°C and 9.3cm/s at 1450°C.

1. 緒 言

溶融状態における酸化鉄の還元反応は高炉内の軟化溶融帯における反応の理解のため、また溶融還元プロセスの発展の上で基本的であり重要な反応である。しかし、溶融酸化鉄の還元反応は耐火物の侵食の問題があり、高温での還元実験は難しく、あまり研究が行われていない。

溶融酸化鉄の還元反応は、還元剤の状態により $\text{FeO}(l) + \text{C}(s) = \text{Fe}(l \text{ または } s) + \text{CO}(g) \dots\dots(1)$ $\text{FeO}(l) + \text{CO}(g) = \text{Fe}(l \text{ または } s) + \text{CO}_2(g) \dots\dots(2)$ の反応が起こる。固体炭素還元剤による溶融還元反応(1)の研究はいくつか行われている^{1)~5)}。しかし溶融酸化鉄のガス還元反応(2)に関しては、その速度論的研究は少ない。

P. GRIEVESON, E. T. TURKDOGAN⁶⁾ は溶融酸化鉄の還元速度について報告した。それによると、再融アルミナるつぼ中で溶解した酸化鉄を一定組成の CO, CO₂ 混合ガスと平衡させた後に、1550°C で酸化、還元を行った。その結果、律速段階は鉄イオンと酸素イオンの相互

拡散であると報告した。

また、加藤、佐々木、相馬⁷⁾ は 1600°C で、アルミナるつぼ中の溶融酸化鉄表面に CO ガスを吹き付けて還元を行い、溶融酸化鉄の CO ガス還元速度についての研究を行った。溶融酸化鉄に吹き付ける CO ガス流量を 0.6 Nl/min から 16.0 Nl/min まで変えたときに、反応速度はガス流量の平方根に比例することから、律速段階はガス境界膜内の物質移動であるとし、その結果(2)式のガス還元反応の化学反応速度定数は非常に大きい値であると報告した。

しかし、溶融酸化鉄の CO ガスによる還元反応の化学反応速度については必ずしも明らかとなっていない。そこで本研究では溶融酸化鉄の CO ガス還元速度を明らかにすることを目的とした。総括反応速度に及ぼす物質移動の影響を少なくするために、微粉酸化鉄を本実験の試料として用いた。微粉酸化鉄試料を分散状態で輸送し、反応帯域において溶融し液滴とし、CO ガスにより還元する実験を行った。本研究では 1450°C と 1600°C において CO ガスによる溶融酸化鉄の還元反応の機構、速度論について検討した。

昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 6 月 29 日受付 (Received June 29, 1981)

* 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

*² 東京大学大学院(現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Nippon Steel Corp.)

*³ 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

*⁴ 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

2. 実験装置および方法

2.1 試料

使用した微粉酸化鉄試料は市販の酸化第一鉄試薬である。一定の粒度分布を得るために、 44μ 以下にふるい分け、さらに 20~30 回、水ひを行って粒度をそろえたものである。Photo. 1 に酸化鉄試料の形状を示す。試料は角ばった形状である。試料の X 線回折の結果、試料にはウスタイトの他にマグネタイトが含まれていた。化学分析値は T. Fe 74.0~74.2% であつた。

2.2 装置および方法

分散状態の微小液滴と還元ガスとの反応速度が求められるならば、反応界面積と物質移動係数が相対的に大きくなるために、総括反応速度におよぼす物質移動の影響を少なくすることができる。そのために還元反応を輸送層反応器を用いて行つた。還元ガス流量を変化させることにより液滴の反応帯内の滞在時間を変化させ、酸化鉄液滴の還元率を変えた。反応帯内を液滴が通過後、冷却帯内で急冷され反応は停止する。急冷後の試料を、塩化第一すず還元重クロム酸カリウム滴定法により化学分析を行い、T. Fe の分析値から還元率を算出した。

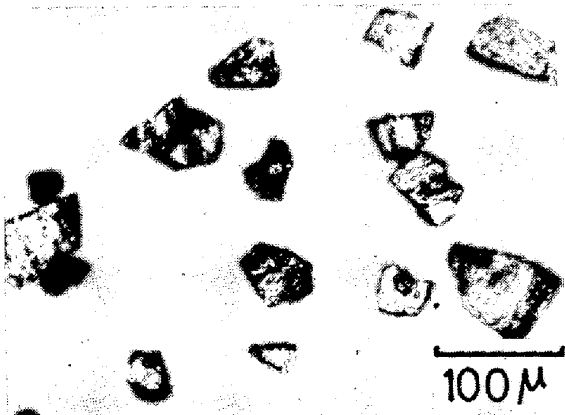


Photo. 1. External view of wustite specimen.

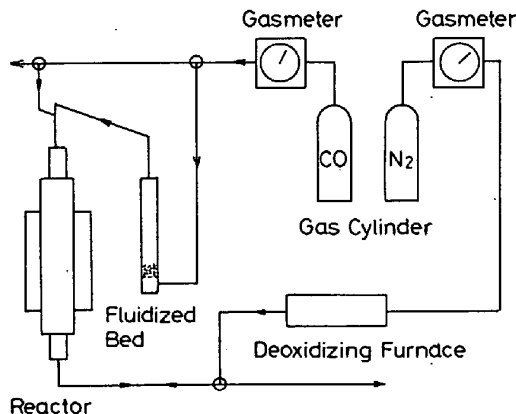


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

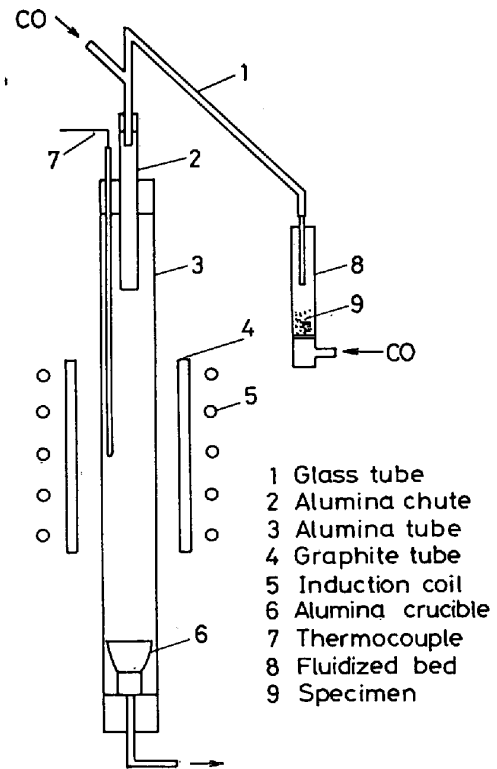


Fig. 2. Schematic cross section of chemical reactor.

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。Fig. 2 に反応部および酸化鉄粒子の供給部の断面概略図を示す。還元ガス流中に微粉酸化鉄を分散状態で供給するために、流動層を用いて試料供給を行つた。流動層において分散状態になつた酸化鉄粒子はガス流れに乗つて反応部へ供給される。

還元反応は高周波誘導炉により加熱された黒鉛管からの間接加熱により加熱されたアルミナ管（内径 42 mm, 外径 50 mm, 長さ 600 mm）内でおこる。反応管底部の冷却帯域にアルミナのつぼを設置し、還元された酸化鉄粒子を回収した。

実験温度は反応管内の炉中心部に設置した Pt 6% Rh-Pt 30% Rh 熱電対により測定した。温度調節は手動にて行い、すべての実験は 1450°C と 1600°C で行つた。実験温度 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ の領域を均熱帯と考え、均熱帯の長さは 10 cm であつた。この均熱帯の長さを、試料酸化鉄粒子の反応部滞在時間の算出に用いた。

CO ガスポンペから反応部への CO ガスの経路は 2 つの経路からなり、第 1 の経路はポンペから流動層を通過して反応部へ流れ、第 2 の経路は直接、反応部へ通じるものである。実験中は流動層内に CO ガスを流し、微粉酸化鉄試料を流動化させる。流動層で試料を安定に供給することのできる CO ガス流量の最大値は 1.8 Nl/min である。還元 CO ガス流量が 1.8 Nl/min 以下の

実験では、すべての CO ガスは流動層内を通り微粉酸化鉄を輸送しながら反応部へ送られる。CO ガス流量が 1.8 Nl/min 以上で実験を行う場合には、一部のガスを流動層を通さずに直接、反応部へ送り試料の供給が安定に行われるようにした。実験開始前に CO ポンペから直接、反応部に CO を送り、反応部内をすべて CO ガスで置換した後、流動層へ CO ガスを送ることにより実験を開始する。流動化した酸化鉄粉はガラス管を通り反応部へ送られる。微粉酸化鉄は反応部で溶融し、反応部内を落下中に CO ガスにより還元される。その後、反応管底部に設置されたアルミナるつぼ中に集められる。各実験の実験時間は 7~10 min であり、CO ガスにより輸送された酸化鉄の全量は 1.0~3.0 g であった。実験終了後、反応器内は還元された粒子の再酸化を防ぐため、脱酸した窒素で置換した。

還元した酸化鉄の化学分析を行い全鉄 (T. Fe%) の値を得て、この値から (3) 式により還元率を算出した。

$$R = \frac{1 - T.Fe(1)/T.Fe(2)}{1 - T.Fe(1)/100} \cdot 100 \dots\dots\dots (3)$$

微粉酸化鉄粒子の平均直径は、窒素ガス中で輸送しながら溶融した粒子の顕微鏡写真撮影を行い、撮影した粒子写真の直径を測定した平均値を算出した。平均粒径は 25 μ であった。Fig. 3 に一例として代表的な粒度分布を示す。

均熱帯中の粒子の滞留時間は (4) 式により計算した。

$$\left. \begin{aligned} U_p &= U_g + U_s \\ U_g &= Q/S \\ U_s &= \frac{(\rho_p - \rho_g)g \cdot d^2}{18\mu} \\ t &= L/U_p \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

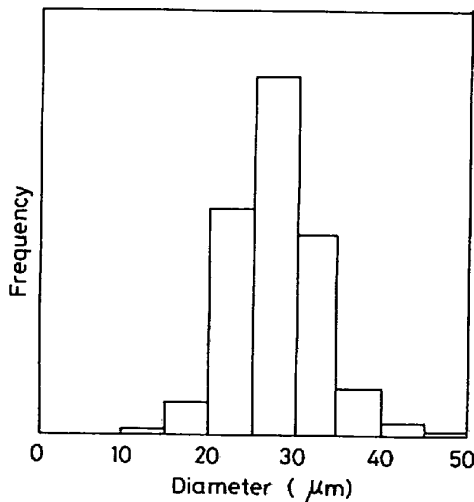


Fig. 3. Typical size distribution of molten wustite particles.

反応部を通過する粒子の速度 U_p はガス流速 U_g と粒子の Stokes の終端速度 U_s の和として計算した。滞在時間 t は均熱帯 10 cm を速さ U_p で通過するに要する時間とした。

気体の粘性係数は (5) 式⁸⁾ により算出した。

Table 1. Experimental results of reduction of wustite with CO gas at 1600°C.

No.	Q (Nl/min)	U _g (cm/s)	U _s (cm/s)	U _p (cm/s)	t (s)	R (%)
1	0.91	7.51	2.15	9.66	1.035	44.2
2	1.20	9.90	2.46	12.36	0.809	43.5
3	1.27	10.48	2.19	12.67	0.789	54.7
4	1.02	8.42	2.40	10.82	0.924	62.3
5	1.60	13.21	2.36	15.57	0.642	52.4
6	1.99	16.42	2.18	18.60	0.538	38.2
7	1.62	13.37	2.54	15.91	0.629	43.7
8	0.93	7.68	2.02	9.70	1.031	60.8
9	2.42	19.97	3.79	23.76	0.420	37.1
10	3.10	25.59	4.51	30.10	0.332	24.7
11	0.67	5.53	2.39	7.92	1.263	71.1
12	3.72	30.70	4.14	34.84	0.287	21.9
13	1.78	14.69	2.11	16.80	0.595	26.0
14	2.66	21.96	2.63	24.59	0.407	23.9
15	1.80	14.86	1.48	16.34	0.612	35.0
16	2.40	19.81	1.79	21.60	0.463	29.2

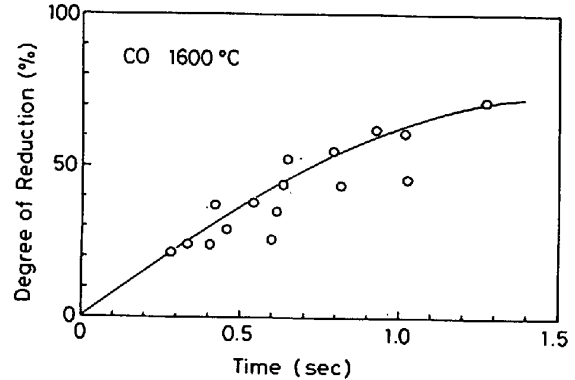


Fig. 4. Reduction degree curve of wustite reduced with CO at 1600°C.

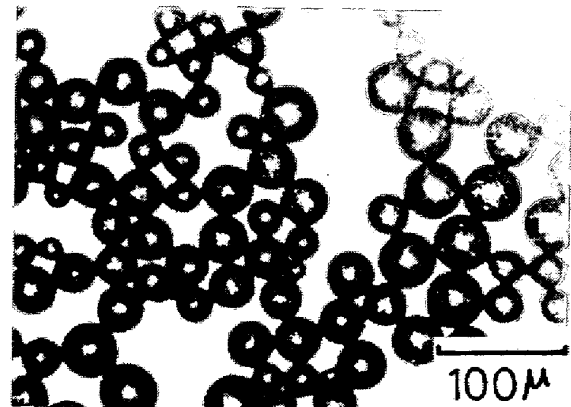


Photo. 2. External view of reduced wustite particles at 1600°C.

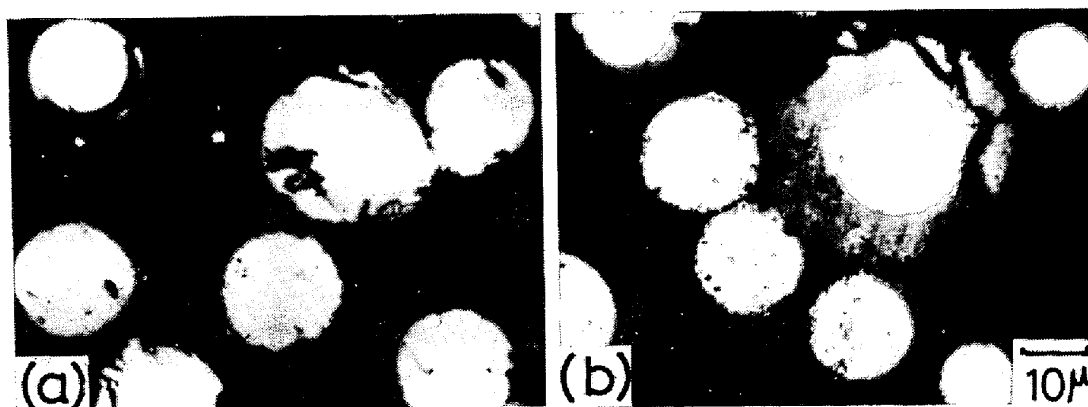


Photo. 3. Cross section of reduced wustite particles at 1600°C. Reduction degree is (a) 23.9% and (b) 60.8%.

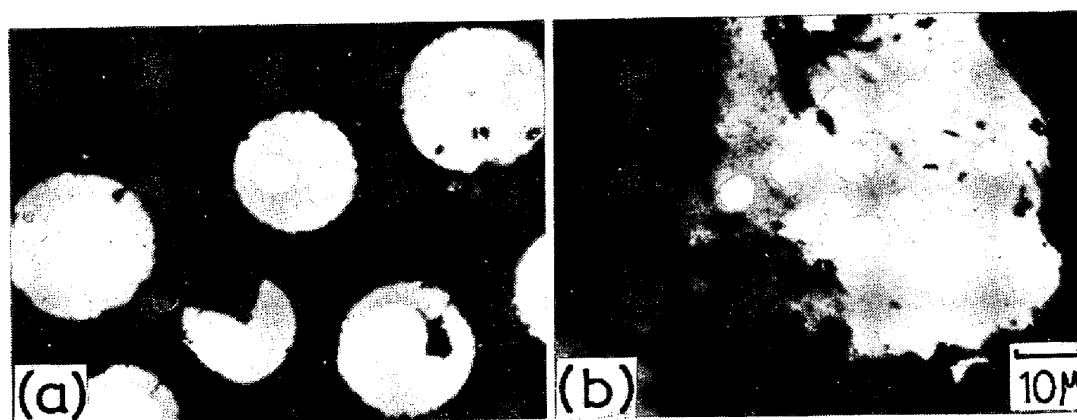


Photo. 4. Cross section of reduced wustite particles at 1450°C. Reduction degree is (a) 26.1% and (b) 35.1%.

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_{CO} T}}{\sigma_{CO}^2 \Omega_{\mu, CO}} \dots \dots \dots (5)$$

3. 実験結果

3.1 1600°C での還元結果

1600°C での還元実験の結果を Table 1 に示す。おのおのの実験において、還元後の試料の顕微鏡写真を撮影し粒径を測定し、その値を終端速度の算出に用いた。そのため各実験ごとに粒子の終端速度は異なる。還元率と酸化鉄粒子の反応部滞在時間の関係を Fig. 4 に示す。熔融酸化鉄ははじめの 1s に約 60% 還元されることがわかる。Photo. 2 は還元した酸化鉄粒子の顕微鏡写真である。酸化鉄粒子は熔融して球状になっている。Photo. 3 には球状化した酸化鉄粒子の断面の写真を示す。還元率が 23.9% および 60.8% のものである。白く丸く見える部分が還元された鉄であり、そのまわりを灰色に見えるウスタイトが包んだ形となっている。還元により生成した鉄はウスタイトの内部にはいり、従って球状ウスタイトの全表面において還元反応が起こることになる。還元試料断面をナイタールで腐食したが、還元鉄球への浸炭は見られなかった。

Table 2. Experimental results of reduction of wustite with CO gas at 1450°C.

No.	Q (Nl/min)	U_g (cm/s)	U_s (cm/s)	U_p (cm/s)	t (s)	R (%)
1	1.04	7.90	5.77	13.67	0.732	26.6
2	1.95	14.80	2.10	16.90	0.591	35.1
3	2.35	17.84	2.81	20.65	0.484	28.3
4	0.96	7.29	1.85	9.14	1.094	40.3
5	3.15	23.91	1.98	25.89	0.386	27.0
6	1.44	10.93	2.42	13.35	0.749	29.9
7	3.29	24.98	1.70	26.68	0.375	35.0
8	1.38	10.48	2.87	13.35	0.749	34.3
9	0.74	5.62	2.05	7.67	1.304	62.4
10	2.36	17.92	3.12	20.94	0.478	26.1

3.2 1450°C での還元結果

1450°C での還元実験の結果を Table 2 に示す。還元率と粒子の反応部滞在時間の関係を Fig. 5 に示す。1450°C の場合も均熱帯は 10 cm であつた。1600°C の場合と同様に平均粒径を測定し、平均粒径はほぼ同じであつた。Fig. 4 と Fig. 5 を比較して、還元速度は 1600°C におけるよりも 1450°C の場合が小さくなっていることがわかる。還元した粒子断面の顕微鏡写真を Photo. 4 に示す。還元率が 26.1% および 35.1% の場合である。たいていの実験では、Photo. 4 に見られるよ

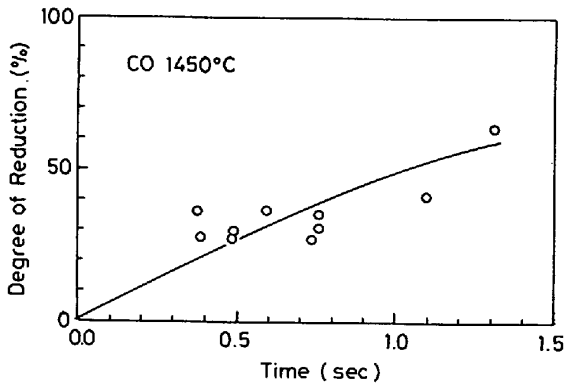


Fig. 5. Reduction degree curve of wustite reduced with CO at 1450°C.

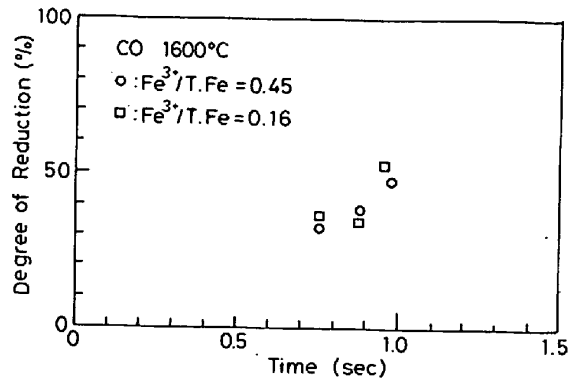


Fig. 7. Effect of prereduction degree on reduction rate at 1600°C.

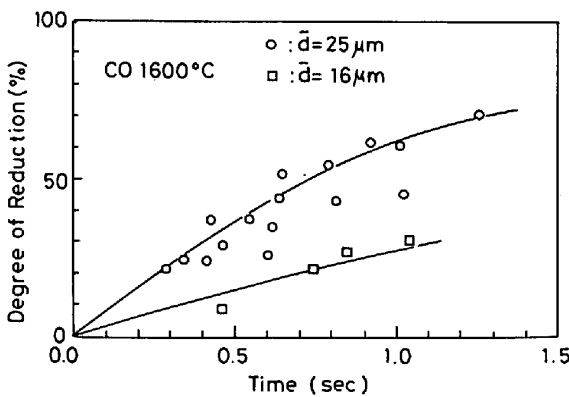


Fig. 6. Effect of wustite particle diameter on reduction rate at 1600°C.

うに、ウスタイトの粒子内にいくつかの小さい鉄粒が分散していた。試料断面をナイトールで腐食したが、鉄粒には浸炭は見られず、1450°Cの実験温度ではウスタイトは液体状態であるが、還元された鉄は固体状態にあると考えられる。1450°Cの場合も、1600°Cの場合と同様にウスタイトは溶融状態で還元鉄のまわりをおおっているため、ウスタイトの全表面で反応にあずかれることになる。

3.3 還元速度に及ぼす粒径の影響

還元速度に及ぼす粒径の影響を調べるために、試料を粉砕した後、水ひを行い、粒径のより小さい試料を作成した。その平均粒径は16μであった。Fig. 6は1600°Cにおける還元速度に及ぼす粒径の影響を示す。粒径が小さくなると還元速度が小さくなっていることがわかる。

3.4 還元速度に及ぼす予備還元の影響

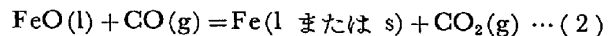
還元前の鉱石中のFe³⁺/Fe²⁺の比は相互拡散係数D_{Fe-O}に影響を与えるので、この比が反応速度に影響を及ぼすならば、液滴中の拡散が重要な役割を果たしている可能性がある。そこで予備還元した微粉酸化鉄試料を用いて輸送層中の還元を行った。Fig. 7に予備還元した

試料の還元率の経時変化を示す。Fe³⁺/Fe²⁺比は還元速度にはほとんど影響していない。

4. 考 察

還元した酸化鉄粒子の断面顕微鏡観察によると、還元された鉄球(液体または固体)は液体内部に押しやられて、したがって液滴表面はすべてウスタイトであり、気液反応は全表面上で起こっていると考察される。そこで液滴中の鉄の核発生、成長、凝集は総括反応速度に影響しないと仮定し、還元反応はガス境膜中の物質移動とウスタイトとCOガスの気液界面での化学反応のみを考慮して解析を行った。輸送層における還元反応では輸送される微粉酸化鉄量がわずかであるので、反応により発生するCO₂ガス量は微小であるが、還元ポテンシャルC_{CO}^b - C_{CO}^{*}には影響することも考えられる。以下の解析ではバルクCO濃度C_{CO}^bに対応するCO分圧は1atmとした。

還元反応は(2)式により表される。



バルクCOガスから気液界面へのガス境膜内の物質移動速度 \dot{n}_g は

$$\dot{n}_g = 4\pi r_p^2 k_g (C_{CO}^b - C_{CO}^i) \dots (6)$$

で与えられる。気液界面での化学反応速度 \dot{n}_c は

$$\dot{n}_c = 4\pi r_p^2 k_c (C_{CO}^i - C_{CO}^*) a_{FeO} \dots (7)$$

で与えられる。反応は定常であると仮定しているため、

$$\dot{n}_g = \dot{n}_c = \dot{n}_{overall} \dots (8)$$

である。(6)、(7)、(8)式から、総括反応速度 $\dot{n}_{overall}$ はウスタイトの活量 a_{FeO} を1として、

$$\dot{n}_{overall} = 4\pi r_p^2 \frac{C_{CO}^b - C_{CO}^*}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_c}} \dots (9)$$

で与えられる。

ここで、金属鉄の生成により比重 ρ_1 のウスタイトより比重 ρ_2 の鉄が生成するので、粒子が収縮することを

考慮すると、粒子半径は

$$r_p = \sqrt[3]{(1-R) + \frac{\rho_1}{\rho_2} R} \cdot r_0 \dots\dots\dots (10)$$

で与えられる。(9)式に(10)式を代入して

$$\dot{n}_{overall} = 4\pi \left(1 - \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) R\right)^{2/3} \cdot r_0^2 \frac{C_{CO}^b - C_{CO}^*}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_c}} \dots\dots\dots (11)$$

となる。(11)式を

$$\dot{n}_{overall} = O_1 \frac{dR}{dt} \dots\dots\dots (12)$$

$$O_1 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_1 \dots\dots\dots (13)$$

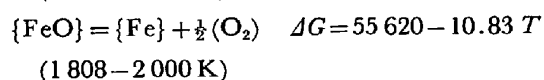
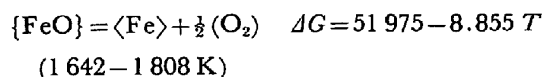
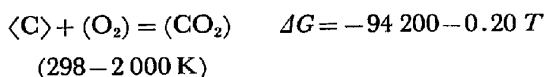
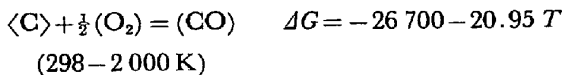
を用いて書き直すと

$$O_1 \frac{dR}{dt} = 4\pi \left(1 - \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) R\right)^{2/3} r_0^2 \frac{C_{CO}^b - C_{CO}^*}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_c}} \dots\dots\dots (14)$$

となる。これを積分して

$$r_0 \left(\frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_2 - \rho_1} \right) \left[1 - \left\{ 1 - \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) R \right\}^{1/3} \right] = \frac{C_{CO}^b - C_{CO}^*}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_c}} t \dots\dots\dots (15)$$

となる。鉄の密度は 1450°C, 1600°C でそれぞれ 7.12 g/cm³, 7.00 g/cm³ とした⁹⁾。また FeO の密度は 1450°C では 4.35 g/cm³ の値を用い¹⁰⁾、1600°C でも密度はあまり変化なく、球体径を計算するのに 1450°C の値を代用しても差しつかえないと考え、1600°C でも 1450°C の値である 4.35 g/cm³ を用いた。ρ₁, ρ₂ の単位は mol/cm³ であるので ρ₁ = 4.35/71.85 mol/cm³, ρ₂ = 7.00/55.85 mol/cm³ または ρ₂ = 7.12/55.85 mol/cm³ となる。これらの値を式(15)に代入すると、1600°C では 1 - (1 - 0.517 R)^{1/3} 対 t の関係が得られる。Fig. 8 に 1600°C での実験値のこの関係を示す。Fig. 8 の直線の傾きは、((ρ₂ - ρ₁)/r₀ρ₁ρ₂)(C_{CO}^b - C_{CO}^{*})/(1/k_g + 1/k_c) を表すものである。この傾きから総括抵抗 1/K が得られる。反応(2)の平衡 CO 分圧は次式により計算される¹¹⁾。



1600°C では全圧が 1 atm のとき、反応(2)の平衡 CO

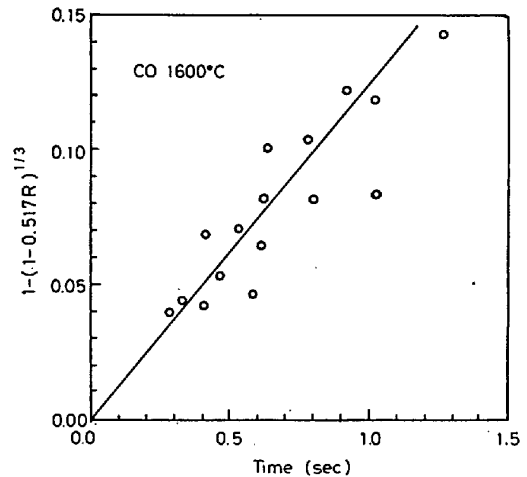


Fig. 8. Relation between time and 1 - (1 - 0.517R)^{1/3}.

分圧は 0.858 atm であるので還元ポテンシャルは 0.142 atm である。この値を理想気体の状態方程式を用いて mol/cm³ の単位の CO ガス濃度に変換すると、C_{CO}^b - C_{CO}^{*} = 9.23 × 10⁻⁷ mol/cm³ となる。Fig. 8 の直線の傾き [1 - {1 - (1 - ρ₁/ρ₂) R}^{1/3}]/t = 0.123 であることから、(15)式にこれらの値を代入すると、総括抵抗は

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_c} = 5.2 \times 10^{-2} \text{ s/cm} \dots\dots\dots (16)$$

となる。ガス境膜内物質移動係数 k_g の値は Ranz-Marshall 式¹²⁾(17)式から計算することができる。

$$\frac{k_g d}{D} = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \dots\dots\dots (17)$$

ここで CO ガスの粘性係数 μ_{CO} は(5)式から、CO-CO₂ の相互拡散係数 D_{CO-CO₂} は(18)式⁹⁾から計算される。

$$D_{CO-CO_2} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_{CO}} + \frac{1}{M_{CO_2}} \right)}}{P \cdot \sigma_{CO-CO_2}^2 \Omega_{D,CO-CO_2}} \dots\dots\dots (18)$$

1600°C では D_{CO-CO₂} は 3.6 cm²/s, μ は 6.2 × 10⁻⁴ g/cm·s であるので(17)式から計算されるガス境膜内物質移動係数 k_g は 2900 cm/s と非常に大きな値となる。この値を(16)式に代入して化学反応速度定数 k_c は 19.4 cm/s となる。

1600°C における場合と同様にして、1450°C での 1 - {1 - (1 - ρ₁/ρ₂) R}^{1/3} 対 t の関係を Fig. 9 に示す。Fig. 9 の直線の傾きから [1 - {1 - (1 - ρ₁/ρ₂) R}^{1/3}]/t は 0.086 である。また 1450°C で D_{CO-CO₂} は 3.10 cm²/s, μ_{CO} は 5.9 × 10⁻⁴ g/cm·s, ρ_{CO} は 1.98 × 10⁻⁴ g/cm³ である。全圧が 1 atm での平衡 CO 分圧は 0.810 atm であるので還元ポテンシャルは 0.190 atm となる。この値を mol/cm³ の単位に変換すると 1450°C で C_{CO}^b - C_{CO}^{*} = 1.34 × 10⁻⁶ mol/cm³ となる。これらの値を(15)

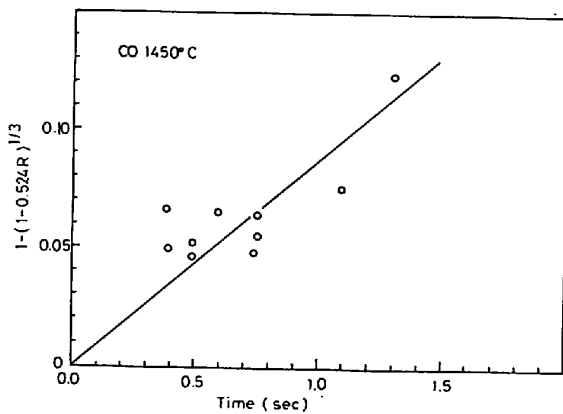


Fig. 9. Relation between time and $1-(1-0.524R)^{1/3}$.

式に代入すると総括抵抗は

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_c} = 1.08 \times 10^{-1} \text{ s/cm} \dots\dots\dots (19)$$

となる。これより 1450°C での化学反応速度定数 k_c は 9.3 cm/s となる。 1450°C と 1600°C での化学反応速度定数より化学反応の活性化エネルギーは 31.4 kcal/mol となる。

前報の CO ガス吹き付け法による溶融酸化鉄の還元では、 1600°C においてアルミナ管つぼ内の溶融酸化鉄の表面に内径 5 mm のアルミナ管により、 10 mm 上方から CO ガスを吹き付けて還元を行った。吹き付け CO ガス流量を 0.60 Nl/min から 16 Nl/min まで変化させ、反応速度が CO ガス流量の平方根に比例することから、CO ガス吹き付け法による溶融酸化鉄のガス還元では、ガス境膜内拡散が律速であるとして間接的に化学反応速度を推定し、約 1300 cm/s 以上と非常に大きな値になることを示した。

本実験では微粉鉱石の輸送層還元を行い、ガス境膜内物質移動係数の推定に Ranz-Marshall の式を用いた。通常 Ranz-Marshall 式が適用されるのはペレット等の比較的粒径の大きい粒子に対してである。しかし、Ranz, Marshall は 1 mm 前後の粒径の水滴での実験に基づいてこの式を提出しており、さらに小さい粒径の粒子に対して適用している例¹³⁾も多いので、本実験で用いた試料に対して適用しても差しつかえないと考えられる。本実験では Ranz-Marshall 式によるガス境膜内物質移動係数 k_g の値は非常に大きな範囲にあり、ガス境膜の影響を除いて実験を行ったものと考えられる。その結果、 1600°C における化学反応速度定数 k_c は 19.4 cm/s となり、CO ガス吹き付け法による 1300 cm/s というような大きい反応速度定数は実証することはできなかった。本研究の総括反応速度は $2.8 \times 10^{-4} \text{ g-酸素/cm}^2\cdot\text{s}$ であり、CO ガス吹き付け法による場合は $1.6 \sim$

$5.0 \times 10^{-4} \text{ g-酸素/cm}^2\cdot\text{s}$ となり両者のオーダーは同じである。

Ranz-Marshall による式(17)に従うと、粒径が小さくなるとガス境膜内物質移動係数 k_g の値は大きくなり、CO ガス吹き付け法による溶融酸化鉄の還元で律速段階となつているガス境膜内物質移動抵抗は無視できるようになる。このことから本実験の総括反応速度は増加すると予想される。しかし本研究における総括反応速度は、CO ガス吹き付け法による総括反応速度とほぼ一致していた。

そこで CO ガス吹き付け法により測定された反応速度定数を再評価する必要がある。CO ガス吹き付け法では、反応界面全体にわたって吹き付けガスが存在するとして解析したが、還元反応により発生する CO_2 ガス量が多い場合には反応のガス側の還元ポテンシャルは低下すると考えられる。還元による CO_2 の発生による反応後の CO 分圧は、還元前の 1 atm に対して還元後には $0.90 \sim 0.97 \text{ atm}$ である。 1600°C における反応(2)の平衡分圧は 0.86 atm であるから、発生した CO_2 ガスによる還元ポテンシャルの低下は無視できない。

Fig. 10 は 1600°C で CO ガス吹き付け法による溶融酸化鉄の還元実験の結果⁷⁾に基づいて CO ガス流量と、反応器の入口と出口での還元ガスの平均の還元ポテンシャルで総括反応速度を割つたものとの関係を示したものである。流量が増大すると、縦軸の値は増加している。もし化学反応律速であり化学反応速度が還元ポテンシャルの一次に比例するとすれば、この値は一定値を示すはずである。CO 流量が増大して還元ポテンシャルがほとんど変化しなくなつても、この値が変化していることは、物質移動係数 k_g が流量による変動の影響を受けていることを示しており、CO ガス流量が 16 Nl/min

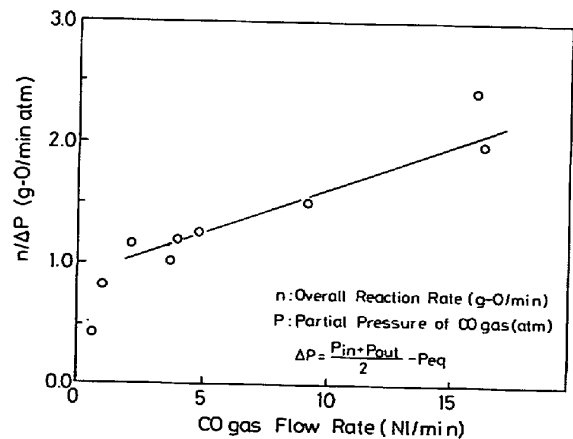


Fig. 10. Relation between reduction rate divided by mean reduction potential of CO of inlet and outlet and flow rate of CO.

であつても、ガス境膜内物質移動過程が総括反応速度に大きく寄与しているといえる。

ガス吹き付け系での物質移動の研究を行つた谷口ら¹⁴⁾によると、るつぼ型反応器内での気相内物質移動特性を検討し、グラファイトの酸化実験より次の実験式を提案している。

$$\frac{k_g d}{D} = n \left(\frac{r_s}{d} \right)^{-1.5} Re^{0.66} Sc^{0.5} \dots\dots\dots (20)$$

$$n = 0.32 \pm 0.06$$

(d は吹き付けノズル内径, r_s はるつぼ半径)

この実験は、CO ガス吹き付け法の実験系との相似性があるので(20)式により CO ガス吹き付け法の実験結果を検討する。(20)式に各物性値を代入することにより、ガス境膜内物質移動係数 k_g の値は、吹き付けガス流量が 16 Nl/min の場合に約 50 cm/s となる。この値は吹き付けガス流量が 16 Nl/min の場合の総括反応速度の値とほぼ同じであり、CO ガス吹き付け法では物質移動が律速段階となる。

また本実験で、粒径が小さくなると反応速度が小さくなることから、反応器内の粒子の分散状態が問題となる。反応後の粒子の粒径測定から、凝集による粒径の増加はおこらないと考えられる。粒径の小さい程、分散状態が悪く CO₂ 濃度が高くなることも考えられるが、反応器内の粒子の分散に関しては現在のところ不明である。

次に粒子表面での鉄の核発生を考える。粒子の断面写真 (Photo. 3) からわかるように、鉄粒はウスタイトに包み込まれた形となつており、熔融酸化鉄粒子表面では、鉄粒がウスタイト-CO ガス界面上に生成するとすぐにウスタイトでおおわれ、酸化鉄粒子表面には常にウスタイトが存在すると思われる。熔融状態ではウスタイト表面上に生成した鉄粒はウスタイト中に包み込まれるので鉄の核発生が反応速度に影響することが考えられる。

以上から、本研究の熔融酸化鉄の輸送層での CO ガス還元では、ウスタイト液滴の還元の化学反応速度定数は 20 cm/s となり、CO ガス吹き付け法による熔融ウスタイトの還元の化学反応速度は、それよりもかなり大きいと推定されることが示された。

5. 結 言

熔融酸化鉄の CO ガスによるガス還元の反応機構、化学反応速度を明らかにするため、物質移動の影響を無視できるような微粉熔融酸化鉄の輸送層反応において、1450°C, 1600°C で熔融酸化鉄の CO ガス還元実験を

行い次の結果を得た。

(1) CO ガス輸送層中の熔融酸化鉄粒子 (平均粒径 25 μ) の還元の反応速度は 1600°C で 2.8×10^{-4} g-酸素/cm²·s, 1450°C で 2.0×10^{-4} g-酸素/cm²·s であつた。1600°C, 1450°C の化学反応速度定数はそれぞれ 19.4 cm/s, 9.3 cm/s であり、化学反応の活性化エネルギーは 31.4 kcal/mol であつた。化学反応速度定数の値は、るつぼ内の熔融酸化鉄に CO ガスを吹き付けて還元した実験から推定される値に比べて小さい。

(2) 粒子の平均粒径が 25 μ から 16 μ に小さくなると還元速度は小さくなる。試料のわずかの予備還元は反応速度には影響しなかつた。

(3) 熔融酸化鉄から生成した新しい鉄相は酸化物液滴中に分散し、それらは凝集して還元率の高い段階で大きな球状となり、さらにその球状の鉄のまわりを酸化鉄が包み球状となつていた。

記 号

- a_{FeO} : ウスタイトの活量 (-)
- C_{CO}^b : パルク CO ガス濃度 (mol/cm³)
- C_{CO}^i : 気液界面 CO ガス濃度 (mol/cm³)
- C_{CO}^* : 反応 $FeO + CO = Fe + CO_2$ の CO ガス平衡濃度 (mol/cm³)
- \bar{d} : 粒子平均直径 (cm)
- D_{CO-CO_2} : CO-CO₂ 相互拡散係数 (cm²/s)
- g : 重力加速度 (980 cm/s²)
- k_c : 化学反応速度定数 (cm/s)
- k_g : ガス境膜内物質移動係数 (cm/s)
- K : 総括反応速度定数 (cm/s)
- L : 均熱帯長さ (cm)
- M_{CO}, M_{CO_2} : CO および CO₂ 分子量 (-)
- \dot{n}_c : 化学反応速度 (mol/s)
- \dot{n}_g : ガス境膜内物質移動速度 (mol/s)
- $\dot{n}_{overall}$: 総括反応速度 (mol/s)
- O_i : 試料中の還元前の酸素モル数 (mol)
- P : 圧力 (atm)
- Q : ガス流量 (cm³/s)
- r_0 : 還元前の液滴粒子半径 (cm)
- r_p : 液滴粒子半径 (cm)
- R : 還元率 (%)
- Re : レイノルズ数 (-)
- S : 反応管断面積 (cm²)
- Sc : シュミット数 (-)
- t : 粒子滞在時間 (s)
- T : 温度 (K)
- T.Fe(1): 還元前試料の全鉄組成 (wt%)
- T.Fe(2): 還元後試料の全鉄組成 (wt%)
- U_g : ガス流速 (cm/s)
- U_p : 粒子速度 (cm/s)
- U_s : 粒子終端速度 (cm/s)
- μ : CO ガスの粘性係数 (g/cm·s)
- ρ_g : CO ガスの密度 (g/cm³)
- ρ_p : 試料粒子の密度 (g/cm³)
- ρ_1 : FeO の密度 (mol/cm³)
- ρ_2 : Fe の密度 (mol/cm³)
- σ : 分子の衝突直径 (Å)

$\Omega_{D,CO-CO_2}$: 拡散に対する衝突積分 (一)

$\Omega_{\mu,CO}$: 粘度に対する衝突積分 (一)

文 献

- 1) M. W. DAVIES, G. S. F. HAZELDEAN, and P. N. SMITH: Richardson Conference on Physical Chemistry, July (1973), p. 95
- 2) F. FUN: Met. Trans., 1 (1970), p. 2537
- 3) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1363
- 4) 高橋謙治, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2525
- 5) 佐々木康, 岡本恭典, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 367
- 6) P. GRIEVESON and E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1609
- 7) K. KATO, Y. SASAKI, and T. SŌMA: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 532
- 8) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, and R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids (1954) [John Wiley & Sons]
- 9) 斎藤恒三, 天辰正義, 渡辺俊六: 東北大学選鉱製錬研究所報, 25 (1969), p. 67
- 10) 森 一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 54(1968), p.1123
- 11) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: JISI, 160 (1948), p. 261
- 12) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), p. 141
- 13) B. J. D. MILLER: Rate Processes of Extractive Metallurgy, p. 222 [Plenum Press]
- 14) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1071