

(97) 鉄鉱石還元と水性ガスシフト反応の速度

北海道大学工学部

○秋山反宏 石井邦宜
日野賢二 近藤真一

1. 目的

H₂とCOを含む鉄鉱石還元においては、多種の反応がかかわっており、その各速度を分別することはむづかしい。今回は、固体炭素の関与しない条件下で、鉄鉱石のH₂還元とCO還元、ならびに両者の平衡関係としての水性ガスシフト反応の速度について興味ある結果が得られたので報告する。

2. 方法

MBR鉱(-9~+16 mesh)の5~10gを内径20mmの反応管に充填し、Arで稀釈した混合ガス2000Ncc/minと反応させた。排出ガスは四重極質量分析計¹⁾および赤外線ガス分析計で定量し、炉入口と出口の酸素バランスから還元速度を計算した。なお反応温度は1000℃とした。

3. 結果と考察

水性ガスシフト反応(H₂+CO₂=CO+H₂O以下WSR)の効果を明確にするため、反応系または生成系の組合せに相当する混合ガスで還元実験を試みた。結果をFig. 1に示す。還元速度はH₂-CO₂の方がCO-H₂Oよりも大きい。とくにH₂-CO₂の場合、ガスの平衡酸素分圧を超えて還元が進む。例えば、H₂/CO₂=3/2の場合、平衡上はウスタイト(還元率f=0.3)で還元が停止するはずが100%近い高還元率に達する。このことは還元にくらべWSRが遅い反応であることを意味している。単一粒子の還元速度v_Rを均一反応モデル(1)式で表わし等温固定層として解析する。ここでは

$$v_R = k_R^n (1-f)(P_X - P_{X_0}/K_R^n) / RT \dots\dots (1)$$

Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe_xOを、XはH₂またはCOを表わす。適用結果をFig. 2に示す。Fe_xO段階におけるH-O系の速度定数k_Rは約75(s⁻¹)でC-O系にくらべ約10倍大きい。WSRの速度v_{WSR}を(2)式で表わす。

$$v_{WSR} = k_{WSR} (P_{H_2} P_{CO_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{WSR}) / (RT)^2 \dots\dots (2)$$

充填層の微小区間で還元とWSRが独立に進行するとして計算し、実測値と比較したのがFig. 3である。図中破線はWSRが進行しないとした場合である。H₂-CO₂, CO-H₂O両系ともWSRを考慮することによって、よく実測値を説明できる。k_{WSR}は2×10⁷(cm³mol⁻¹s⁻¹)で文献値²⁾に比べ約1桁大きい。

なお、100%還元後のガス組成変化も、この速度定数でほぼ説明できた。

- 文献 1)秋山ら ; 鉄と鋼, 69 (1983), S 763.
2)石垣ら ; 東北大学選研彙報, 38 (1983), 35.

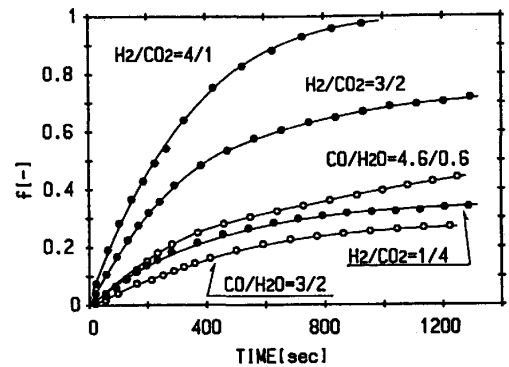


Fig. 1 Effect of the ratio of H₂/CO₂ or CO/H₂O on the reduction curve.

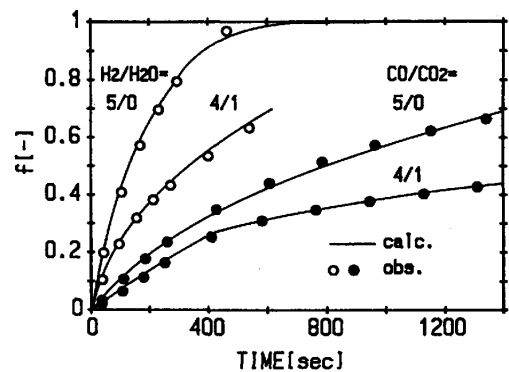


Fig. 2 H₂-H₂O and CO-CO₂ reduction calculated by homogeneous reaction model.

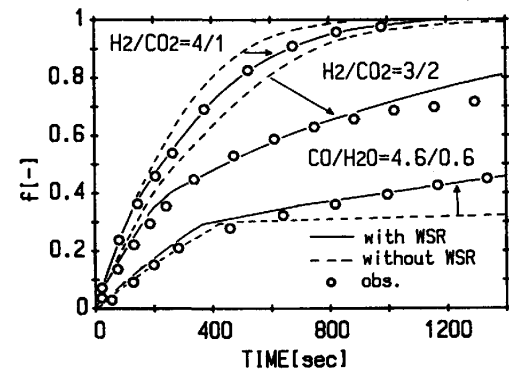


Fig. 3 Reduction curves calculated by considering water-gas shift reaction.