

論 文

水性ガスシフト反応を考慮した緻密な
ウスタイト薄板の CO-H₂ 混合ガスによる
還元速度の解析

© 1985 ISIJ

村山 武昭*・川上 潔*²・小野 陽一*Analysis of Reduction Kinetics of Dense Wustite Foils in CO-H₂
Gas Mixtures by Mathematical Model with Water-gas Shift Reaction

Takeaki MURAYAMA, Kiyoshi KAWAKAMI and Yōichi ONO

Synopsis :

A mathematical model for the kinetics of reduction of wustite with CO-H₂ gas mixtures was developed based on the unreacted-core model. In this model, (i) the water-gas shift reaction with reduced iron as a catalyst was taken into consideration, and (ii) the diffusion rates of gases through the gas-film and the product iron layer were evaluated from the STEFAN-MAXWELL equations for multi-component diffusion.

Reduction experiments of dense wustite foils with CO-H₂ gas mixtures were carried out at 1 000°C and the data obtained were analyzed by the above-mentioned mathematical model with the following results.

(i) The effect of the water-gas shift reaction on the reduction kinetics was negligibly small.

(ii) Relation between the reduction rate and gas composition showed negative deviation from the additivity, i.e. a linear combination of the rates of reduction with the pure component gases. It was attributed to the predominant contribution to the overall reaction resistance of the diffusional resistances through the gas-film and the product iron layer.

1. 結 言

直接製鉄法においては、還元ガスとして通常 CO と H₂ の混合ガスが使用されている¹⁾²⁾。また、高炉においても、鉄鉱石類の還元性状におよぼす H₂ の影響が、近年、オール・コークス操業への移行にともなう水素入量の低下との関連において特に注目されている^{3)~6)}。したがって、直接製鉄炉や高炉の操業解析を行うためには、その基礎として CO-H₂ 混合ガスによる酸化鉄の還元速度式を得ることがぜひ必要である。この問題について、近年、若干の実験的あるいは理論的研究が発表されているが^{7)~15)}、CO あるいは H₂ 単独の還元ガスによる還元の研究にくらべると圧倒的に情報が不足している。

CO-H₂ 混合ガスによる還元速度の数式モデルによる解析において問題になるのは、(i) 水性ガスシフト反応、メタネーション反応、炭素析出反応等の副次反応の取扱いと、(ii) 還元ガス (H₂, CO) と生成ガス (H₂O, CO₂) からなる多成分系ガスの拡散速度の取扱いについてである。従来の文献⁷⁾¹¹⁾¹³⁾¹⁵⁾ では、いずれも副次反応

を無視しているが、このことが妥当であるかどうかの十分な検討はなされていない。ガスの拡散については、H₂ と CO の 2 成分系として評価しているもの¹³⁾¹⁵⁾、H₂/H₂O と CO/CO₂ の擬 2 成分系として取り扱っているもの⁸⁾、多成分系として取り扱ってはいるものの多成分系における 2 成分相当拡散係数を WILKE の式を使用して推算しているもの¹¹⁾がある。本来は、多成分系ガスの拡散に関する STEFAN-MAXWELL の式を使用すべきである¹⁰⁾¹²⁾。

そこで、本研究では、これらの点を検討するため、比較的取扱いの簡単なケースとして、緻密なウスタイト薄板の CO-H₂ 混合ガスによる還元を対象にして、水性ガスシフト反応と STEFAN-MAXWELL の式に基づく多成分系拡散を考慮に入れた数式モデルを考案し、これを還元データと比較することによつて、還元速度におよぼす水性ガスシフト反応の影響および還元速度のガス濃度依存性について検討を加えた。副次反応として、他にメタネーション反応や炭素析出反応があるが、それらの反応は還元ガス圧が高く還元温度が低い場合に著しい¹³⁾¹⁶⁾。そこで本研究ではそれらの影響のない条件下(常圧、高温)

昭和 57 年 9 月本会講演大会・昭和 58 年 4 月日本金属学会講演大会にて発表 昭和 59 年 8 月 27 日受付 (Received Aug. 27, 1984)

* 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*² 九州大学大学院 (現: 山陽特殊製鋼(株)) (Graduate School, Kyushu University, Now Sanyo Special Steel Co., Ltd.)

で実験を行った。

2. 数式モデル

還元中断試料の肉眼ならびに光学顕微鏡による断面観察によると、反応は巨視的にトポケミカルに進行していたので、未反応核モデルを適用することにした。また、本研究で使用した試料は薄いウスタイト板であるので、還元反応に対する側面の効果を無視して、還元は板厚方向にのみ進行すると仮定して、1次元の数式モデルを設定した。

まず、生成鉄層内においては、細孔内のガスの拡散と細孔壁を触媒とする水性ガスソフト反応が起こっていると仮定する。そこで、擬定常状態を仮定して、反応に関与する H₂, H₂O, CO, CO₂ の各ガスについて物質収支をとると、(1)~(4)式を得る。

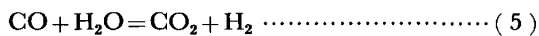
$$D_{eH_2} d^2 C_{H_2} / dx^2 + \dot{\gamma}_w = 0 \dots\dots\dots (1)$$

$$D_{eH_2O} d^2 C_{H_2O} / dx^2 - \dot{\gamma}_w = 0 \dots\dots\dots (2)$$

$$D_{eCO} d^2 C_{CO} / dx^2 - \dot{\gamma}_w = 0 \dots\dots\dots (3)$$

$$D_{eCO_2} d^2 C_{CO_2} / dx^2 + \dot{\gamma}_w = 0 \dots\dots\dots (4)$$

ここで、座標軸 x は試料の中心を原点として板厚方向にとる。(1)~(4)式中の $\dot{\gamma}_w$ は水性ガスソフト反応



の反応速度(単位体積あたり単位時間に反応で生成する H₂ あるいは CO₂ のモル数)で、石垣ら¹⁶⁾によると(6)式で与えられる。

$$\dot{\gamma}_w = k_w (p_{CO} p_{H_2O} - p_{CO_2} p_{H_2} / K_w) \dots\dots\dots (6)$$

(1)~(4)式に対する境界条件は、生成鉄層の両端、すなわち、試料表面と反応界面における連続の条件より与えられる。まず、試料表面 ($x=x_0$) において、ガス境界膜内の物質移動を考慮に入れると、(7)~(10)式が得られる。

$$D_{eH_2} dC_{H_2} / dx = k_{fH_2} (C_{H_2}^b - C_{H_2}^o) \dots\dots\dots (7)$$

$$D_{eH_2O} dC_{H_2O} / dx = k_{fH_2O} (C_{H_2O}^b - C_{H_2O}^o) \dots\dots\dots (8)$$

$$D_{eCO} dC_{CO} / dx = k_{fCO} (C_{CO}^b - C_{CO}^o) \dots\dots\dots (9)$$

$$D_{eCO_2} dC_{CO_2} / dx = k_{fCO_2} (C_{CO_2}^b - C_{CO_2}^o) \dots\dots\dots (10)$$

つぎに、反応界面 ($x=x_i$) において、還元反応を考慮に入れると、(11)~(14)式が得られる。

$$SD_{eH_2} dC_{H_2} / dx = \dot{n}_{cH_2} \dots\dots\dots (11)$$

$$SD_{eH_2O} dC_{H_2O} / dx = -\dot{n}_{cH_2} \dots\dots\dots (12)$$

$$SD_{eCO} dC_{CO} / dx = \dot{n}_{cCO} \dots\dots\dots (13)$$

$$SD_{eCO_2} dC_{CO_2} / dx = -\dot{n}_{cCO} \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 \dot{n}_{cH_2} , \dot{n}_{cCO} はそれぞれ H₂ および CO によるウスタイトの還元の界面反応の速度 (mol/s) で、いずれもガス濃度に関して1次可逆反応であると仮定すると、それぞれ(15)式および(16)式で与えられる。

$$\dot{n}_{cH_2} = Sk_{cH_2} (C_{H_2}^i - C_{H_2}^o / K_{H_2}) \dots\dots\dots (15)$$

$$\dot{n}_{cCO} = Sk_{cCO} (C_{CO}^i - C_{CO}^o / K_{CO}) \dots\dots\dots (16)$$

ここで、反応界面においては、H₂ による還元反応とCOによる還元反応がそれぞれ(15)式と(16)式にしたがつて独立に起こると仮定すると、還元によるウスタイトからの酸素の除去速度 \dot{n}_O (mol/s) は(17)式のように表される⁷⁾¹¹⁾¹³⁾。

$$\dot{n}_O = \dot{n}_{cH_2} + \dot{n}_{cCO} \dots\dots\dots (17)$$

一方、 \dot{n}_O と還元率 $F = (x_0 - x_i) / x_0$ との間には(18)式の関係があるので、(15)~(17)式を(18)式に代入すると、(19)式を得る。

$$\dot{n}_O = -d(Sx_i d_O) / dt = Sx_0 d_O dF / dt \dots\dots\dots (18)$$

$$dF / dt = \{k_{cH_2} (C_{H_2}^i - C_{H_2}^o / K_{H_2}) + k_{cCO} (C_{CO}^i - C_{CO}^o / K_{CO})\} / x_0 d_O \dots\dots\dots (19)$$

(19)式に対する初期条件は(20)式で与えられる。

$$t=0 \text{ において, } F=0 \text{ (} x_i = x_0 \text{)} \dots\dots\dots (20)$$

基礎式(1)~(4)式および(19)式を境界条件(7)~(14)式ならびに初期条件(20)式のもとで解くと、還元率と反応時間との関係およびガスの濃度分布が求まる。解析に際しては、基礎式を差分方程式に直して、数値計算によつて解を求めた。その際、板厚方向の分割数は20~100、時間きざみは0.001~0.01 s とした。

3. 還元実験

3.1 実験方法

還元試料は次のようにして作った。電解鉄(純度99.9%以上)を真空溶解鋳造後、熱間および冷間圧延によつて厚さ0.15 mmの薄板とし、これをCO₂ 50%のCO₂-CO混合ガス気流中に1250°Cで7h保持して酸化調整し、40 mm×25 mm×0.30 mmのウスタイトの薄板(被還元酸素濃度 $d_0 = 0.0852 \text{ g-atm O/cm}^3$)を得た。得られた試料はX線回折によつてウスタイト以外のピークは見られないことを確認した。Fe²⁺ イオンの欠陥濃度は酸化前後の重量変化から算出すると、 $y = 0.082$ で、文献値¹⁷⁾と良く一致していた。また、酸化後の試料断面を光学顕微鏡で観察した結果、試料の中心線上に小さな気孔列が認められる場合があつたが、これは酸化が試料の両表面から中心に向けて進行するために生じたもので、その他の場所には気孔や介在物などは認められなかつた。

還元実験には、ストレイン・ゲージを使つて作った自動記録熱天秤を使用し、還元による試料の重量変化を連続的に測定した²⁶⁾。石英反応管(内径3.5 cm)内の均熱帯(6 cmが±2°C)に試料を白金線にて試料の縦長方向が鉛直になるようにつるし、アルゴン気流中で加熱

し、実験温度 1000°C に達した後、所定の組成の CO-H₂ 混合ガスに切り換えて還元を開始した。CO と H₂ はいずれも市販のボンベ入りガスを使用し、流量計を通して所定の割合に混合して反応管に導いた。流量は CO と H₂ あわせて 5 Nl/min とした。

3.2 実験結果

実験によつて得られた還元率曲線の例を Fig. 1, 2 に示す。また、還元率曲線より求めた $F=0.5$ における還元速度 $100 dF/dt$ (%/s) と還元ガスの組成との関係を Fig. 3 に示す。図中、○●印で示される測定点は実験で得られた還元率曲線の $F=0.5$ における傾きから求めた。これらの図からわかるように、H₂ 濃度が高くなるにつれて、還元速度は大きくなる。しかし、Fig. 3 によると、還元速度は H₂ 濃度に比例して大きくなるので

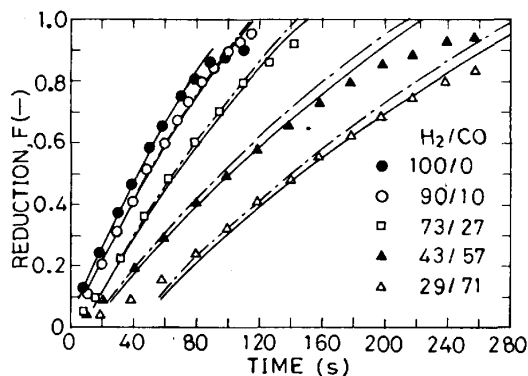


Fig. 1. Reduction curves for CO-H₂ reduction of dense wustite foils at 1000°C with various gas composition.

Full lines show the theoretical curves calculated by taking the water-gas shift reaction into consideration. Dot-dash lines are calculated by assuming the partial equilibrium of the water-gas shift reaction.

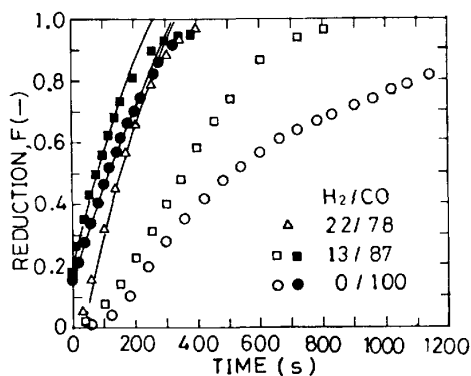


Fig. 2. Reduction curves for CO-H₂ reduction of dense wustite foils at 1000°C. Marks, ■ and ●, indicate that samples were preliminarily reduced with pure H₂ for 10 s. Full lines show the theoretical curves calculated by taking the water-gas shift reaction into consideration.

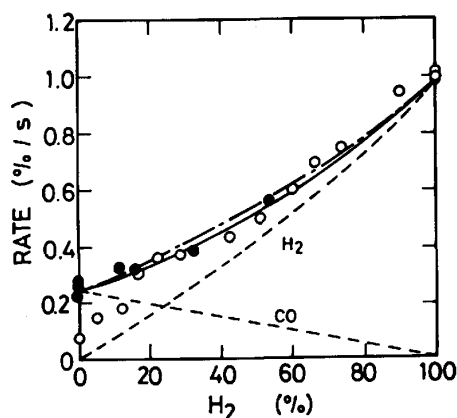


Fig. 3. Effect of gas composition on the reduction rate (at $F=0.5$) of dense wustite foils at 1000°C. Broken lines show the contributions of CO and H₂ to the overall reduction rate. Full and dot-dash lines refer to the caption of Fig. 1.

はなく、純 CO による還元速度と純 H₂ による還元速度を結ぶ直線より負に偏倚している。また、Fig. 1, 2 によると、H₂ 濃度が減少して純 CO に近づくにつれて、反応初期に還元が遅れ、還元率曲線がいわゆるシグモイド型を示すようになる。還元中断試料の断面の顕微鏡観察によると、純 H₂ および H₂ 濃度約 15% 以上の CO-H₂ 混合ガスによる還元では、生成鉄層は多孔質で、しかも反応界面は試料外表面にほぼ平行で、反応はトポケミカルに起こっていた。一方、純 CO および H₂ 濃度が約 15% 以下の混合ガスによる還元では、海绵鉄が試料の内部深くまで生成している個所と緻密な薄い鉄の層が表面に生成して反応が停滞している個所とがあつて、反応はトポケミカルには進行していなかつた。そこで、最初の 10 s 間純 H₂ で還元して試料の表面を海绵鉄で覆つた後、純 CO あるいは低 H₂ 濃度の混合ガスに切り換えて還元を続行したところ、還元はトポケミカルに進行し、その場合の還元率曲線は Fig. 2 に ■, ● 印で示すように、このような処理をしていない □, ○ 印の場合とくらべて、還元の停滞もなく、高 H₂ 濃度の場合と同様な曲線の形を示した。Fig. 3 において、●印は H₂ による 10 s 間の予備還元を行つた場合であるが、H₂ 濃度が約 15% を越えると、最初から混合ガスで還元した場合 (○印) と還元速度に差は見られなくなる。

なお、Fig. 1~3 中の計算曲線については後で説明する。

4. 数式モデルによる解析

4.1 速度パラメータの決定

4.1.1 ガス境膜内物質移動係数 k_{fj}

平板とそれに沿つた流れとの間の物質移動に関する無

次元相関式, (21)式¹⁸⁾, と収支抵抗の寄与を表す(22)式¹⁹⁾²⁵⁾によつて推算した.

$$\frac{k_{gj}L}{D_{jm}} = 0.664 \left(\frac{\rho u L}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D_{jm}} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (21)$$

$$1/k_{fj} = 1/k_{gj} + S/V_T \dots\dots\dots (22)$$

ここで, j は H₂, H₂O, CO, CO₂ を表す. (21)式中の粘度 μ は, CO, CO₂ については LIGHT-STECHERT の式²⁰⁾, H₂, H₂O については HIRSCHFELDER の式²⁰⁾を使つてそれぞれ単一成分の粘度を求め, さらに WILKE の式²⁰⁾を適用して混合ガスの値を計算した. D_{jm} は多成分系ガス中の成分 j の 2 成分相当拡散係数で, この値の推算法については 4.1.4 で述べる.

4.1.2 還元反応の速度定数 k_{CH_2} , k_{CO}

k_{CH_2} , k_{CO} はそれぞれ純 H₂ および純 CO による還元実験のデータに先に報告した未反応核モデルに基づく混合律速の修正解法²¹⁾を適用して求めた.

1 次元の場合, 混合律速の還元率曲線は (23) 式で表される.

$$\frac{(C_j^b - C_j^a)}{d_0 x_0} \cdot \frac{(t - t_1)}{(F - F_1)} - \frac{1}{k_{fj}} = \frac{x_0}{2D_{ej}} (F + F_1) + \frac{K_j}{k_{cj}(1 + K_j)} \dots\dots\dots (23)$$

ここで, j は H₂ あるいは CO を表す. 還元データより (23) 式の左辺の値を $F + F_1$ に対してプロットすると, 直線が得られ, その切片より反応速度定数 k_{cj} , 傾斜より生成鉄層内有効拡散係数 D_{ej} が求まる. ここで, 基準点 (t_1, F_1) としては, 還元率 0.3 近傍の実験点をとつた.

純 H₂ による還元の場合, 混合律速プロットの直線性は非常に良く, 1000°C において $k_{CH_2} = 4.090$ cm/s なる値を得た.

一方, 純 CO による還元の場合, 混合律速プロットは直線にならなかつた. これは前述のように, 反応がトポケミカルに進行しないためである. そこで, 最初の 10 s 間 H₂ で予備還元した後, CO に切り換えて還元を行つたデータの混合律速プロットを取ると, 良い直線が得られた. この直線の切片より, 1000°C において $k_{CO} = 0.7291$ cm/s を得た.

4.1.3 生成鉄層内有効拡散係数 D_{ej}

純 H₂ および純 CO による還元データの混合律速プロットの傾斜より, 1000°C における純 H₂ および純 CO による還元における生成鉄層内有効拡散係数として, それぞれ $D_{eH_2} = 0.0947$ cm²/s, $D_{eCO} = 0.0230$ cm²/s を得た. 生成鉄層内のガスの拡散は分子拡散機構によると仮定して拡散率 δ を求めると,

$$\delta_{H_2} = D_{eH_2} / D_{H_2-H_2O} = 7.587 \times 10^{-3}$$

$$\delta_{CO} = D_{eCO} / D_{CO-CO_2} = 9.286 \times 10^{-3}$$

を得る.

CO-H₂ 混合ガスによる還元の場合の生成鉄層内有効拡散係数 D_{ej} ($j = H_2, H_2O, CO, CO_2$) はやはり分子拡散機構を仮定して (24) 式によつて推算した.

$$D_{ej} = D_{jm} \delta \dots\dots\dots (24)$$

ここで, 拡散率 δ は上述の δ_{H_2} と δ_{CO} の値を使つて (25) 式¹⁹⁾より求めた.

$$\delta = \delta_{H_2} X_{H_2} + \delta_{CO} X_{CO} \dots\dots\dots (25)$$

4.1.4 2 成分相当拡散係数 D_{jm}

一般に多成分系の気相における拡散は STEFAN-MAXWELL の式, (26) 式²²⁾, で表される.

$$\nabla X_j = \sum_{k=1}^n \frac{1}{CD_{jk}} (X_j N_k - X_k N_j) \dots\dots\dots (26)$$

ここで, (27) 式で多成分系気相における成分 j の 2 成分相当拡散係数 (effective binary diffusivity)²²⁾ D_{jm} を定義し,

$$N_j = -CD_{jm} \nabla X_j + X_j \sum_{k=1}^n N_k \dots\dots\dots (27)$$

(26) 式を (27) 式に代入し, さらに還元の場合は H₂ と H₂O および CO と CO₂ は等モル相互拡散であることを考慮に入れると, (28) 式が得られる.

$$\frac{1}{D_{jm}} = \sum_{k=1}^4 \frac{1}{D_{jk}} \left(X_k - X_j \frac{N_k}{N_j} \right) \dots\dots\dots (28)$$

(21) 式および (24) 式に使用する D_{jm} の値は (28) 式より推算する.

(28) 式によると, D_{jm} はガスの組成 X_j と流束比 N_k/N_j に依存する. ここでは, $X_j, N_{CO}/N_{H_2}$ の値としては, ガス境膜内の D_{jm} を求める場合は, それぞれ (29), (30) 式より求まる値を使用し,

$$X_j = (X_j^b + X_j^a) / 2 \dots\dots\dots (29)$$

$$N_{CO}/N_{H_2} = (\dot{n}_{CO} + \dot{n}_w) / (\dot{n}_{CH_2} - \dot{n}_w) \dots\dots\dots (30)$$

生成鉄層内の D_{jm} を求める場合は, それぞれ (31), (32) 式より求まる値を使用した.

$$X_j = (X_j^b + X_j^i) / 2 \dots\dots\dots (31)$$

$$N_{CO}/N_{H_2} = (\dot{n}_{CO} + 1/2 \dot{n}_w) / (\dot{n}_{CH_2} - 1/2 \dot{n}_w) \dots\dots\dots (32)$$

ここで, \dot{n}_w は水性ガスシフト反応の速度で, (33) 式より求める.

$$\dot{n}_w = S \int_{x=x_i}^{x=x_0} \dot{\gamma}_w dx \dots\dots\dots (33)$$

なお, (28) 式による計算に必要な 2 成分系の分子拡散係数 D_{jk} の値としては, $D_{H_2-H_2O}$ は ANDRUSSOW の式²³⁾²⁵⁾, その他は藤田の式²⁴⁾を使用して求めた.

4.1.5 水性ガスシフト反応の速度定数 k_w

k_w は石垣ら¹⁶⁾ が酸化鉄ペレットを還元して得られた鉄を触媒として求めた(34)式より推算した。

$$k_w = 93.32 \exp(-30620/1.987T) \dots\dots\dots (34)$$

石垣らの実験で使用した触媒は、本研究の場合の生成鉄層とは細孔構造が異なっており、その点に問題があるが、ほかに報告がないので、この値を使用することにした。

4.1.6 平衡定数 K_{H_2} , K_{CO} , K_w

それぞれ(35), (36), (37)式より求めた。

$$K_{H_2} = \exp(0.9733 - 1743.3/T) \dots\dots\dots (35)^{25)}$$

$$K_{CO} = \exp(-3.127 + 2879/T) \dots\dots\dots (36)^{26)}$$

$$K_w = K_{CO}/K_{H_2} \dots\dots\dots (37)$$

4.2 解析結果

計算によつて得られた還元率曲線を Fig. 1, 2 に実線で示す。また、 $F=0.5$ における還元速度と H_2 濃度との関係を Fig. 3 に実線で示す。これらの図にみるように、計算値は実測値と比較的良好一致している。もつとも、 H_2 濃度が約 15% 以下で還元率曲線がシグモイド型になる場合はこのモデルでは表現できないが、最初の 10s 間 H_2 で予備還元を行うと、その後の還元の経過は Fig. 2, 3 に示すように計算値と良く一致している。

5. 考 察

5.1 水性ガスシフト反応の影響について

水性ガスシフト反応を無視した計算[†]も行つてみたが、その結果は、Fig. 1~3 において水性ガス反応を考慮に入れて計算した実線とほとんど完全に一致した。また、(34)式で k_w を推算することに多少問題があるので、極端なケースとして水性ガス反応が実質上平衡に達していると仮定した計算^{†2}も行つてみたが、Fig. 1, 3 に一点鎖線で示すように、実線よりも少し上にずれているがその差はあまり大きくない。Fig. 4 は上記三つの場合のガスの濃度分布の計算例であるが、水性ガス反応が平衡に達していると仮定した場合とそうでない場合とでガス濃度の差は精々 2% であつた。 F 値をかえても板厚をかえても同様の結果が得られた。以上のことから、少なくとも本研究の実験条件、すなわち緻密なウスタイト薄板の 1000°C における還元においては、水性ガスシフト反応の影響は無視できるくらい小さいといふことができる。

5.2 還元速度のガス濃度依存性について

上述のように、水性ガスシフト反応の影響は無視でき

るので、(1)~(4)式で $\dot{\gamma}_w = 0$ とおくと、これらは容易に積分できて、還元速度は(17)および(38), (39)式で表される。

$$\dot{n}_O = \dot{n}_{cH_2} + \dot{n}_{cCO} \dots\dots\dots (17)$$

ただし

$$\dot{n}_{cH_2} =$$

$$\frac{S(C_{H_2}^b - C_{H_2O}^b/K_{H_2})}{\left(\frac{1}{k_{fH_2}} + \frac{1}{K_{H_2}k_{fH_2O}}\right) + Fx_0\left(\frac{1}{D_{eH_2}} + \frac{1}{K_{H_2}D_{eH_2O}}\right) + \frac{1}{k_{cH}}} \dots\dots\dots (38)$$

$$\dot{n}_{cCO} =$$

$$\frac{S(C_{CO}^b - C_{CO_2}^b/K_{CO})}{\left(\frac{1}{k_{fCO}} + \frac{1}{K_{CO}k_{fCO_2}}\right) + Fx_0\left(\frac{1}{D_{eCO}} + \frac{1}{K_{CO}D_{eCO_2}}\right) + \frac{1}{k_{cCO}}} \dots\dots\dots (39)$$

(38), (39)両式において、右辺の分母の第1項はガス境界膜内物質移動抵抗、第2項は生成鉄層内の拡散抵抗、第3項は界面化学反応抵抗を表す。いま、かりにこれらの抵抗がいずれもガスの組成に依存しないとすると、(38), (39)式はそれぞれ(40), (41)式となる。

$$\dot{n}_{cH_2} = \dot{n}_{cH_2}^0 (X_{H_2}^b - X_{H_2O}^b/K_{H_2}) \dots\dots\dots (40)$$

$$\dot{n}_{cCO} = \dot{n}_{cCO}^0 (X_{CO}^b - X_{CO_2}^b/K_{CO}) \dots\dots\dots (41)$$

ここで、 $\dot{n}_{cH_2}^0$, \dot{n}_{cCO}^0 はそれぞれ純 H_2 および純 CO による還元速度を表す。本実験の場合のように、還元ガスに H_2O , CO_2 が含まれていない場合は、(40), (41)式において $X_{H_2O}^b = X_{CO_2}^b = 0$ とおいて(17)式に代入すると

$$\begin{aligned} \dot{n}_O &= \dot{n}_{cH_2}^0 \cdot X_{H_2}^b + \dot{n}_{cCO}^0 \cdot X_{CO}^b \\ &= \dot{n}_{cCO}^0 + (\dot{n}_{cH_2}^0 - \dot{n}_{cCO}^0) \cdot X_{H_2}^b \dots\dots\dots (42) \end{aligned}$$

となり、 \dot{n}_O は $X_{H_2}^b$ に比例して直線的に増加する。すなわち、ガス濃度に関して加成性が成り立つはずである。

ところで、本実験の場合について、 k_{fj} と D_{ej} を $F=0.5$ において計算してみると、Fig. 5 のようになり、いずれもガス濃度によつて変化する。すなわち、ガス境界膜抵抗、生成鉄層内拡散抵抗ともにガスの組成に依存する。したがつて、還元速度のガスの組成に関する加成性(42)式が成立するのは、反応が化学反応律速の場合に限られることになる。

$CO-H_2$ 混合ガスによる還元において、 H_2 による還元と CO による還元のそれぞれについて、抵抗比、すなわち、(38), (39)式において右辺分母の各項の分母全体に対する比を、本実験での $F=0.5$ において計算してみると、Fig. 6 のようになる。これによると、 CO による還元においては、化学反応抵抗がかなり大きい、それでも 40~50% である。一方、 H_2 による還元では、化学反応抵抗は 20~30% にすぎない。このように、本

† (6)式で $k_w = 0$ において計算した。

†2 k_w を(34)式から求まる値の1万倍において計算した。

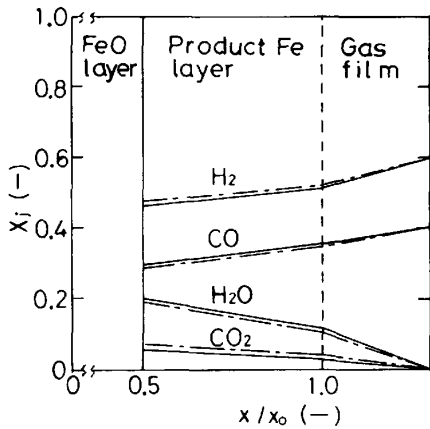


Fig. 4. Concentration profiles of gaseous components in the gas-film and the reduced iron layer calculated at $F=0.5$ for CO-H₂ reduction of a dense wustite foil at 1000°C. Full and dot-dash lines refer to the caption of Fig. 1.

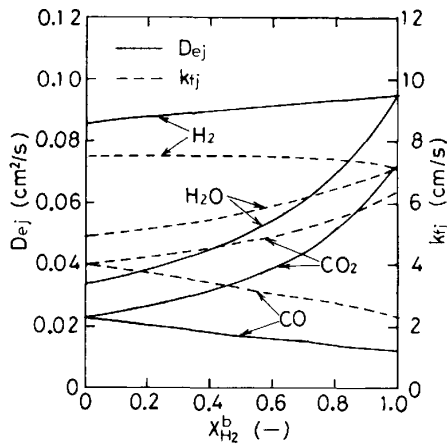


Fig. 5. Effects of gas composition on the gas-film mass transfer coefficients and the intraparticle diffusivities of gaseous components at 1000°C at $F=0.5$.

実験の場合、境膜抵抗と生成鉄層内拡散抵抗の寄与が大きいため、還元速度のガス濃度に関する加成性は成り立たない。従来の文献によると、加成性が成り立つという結果⁷⁾¹²⁾と成り立たないという結果^{8)~10)13)14)}がともに報告されているが、これは上述のことから考えて、試料と実験条件によつて境膜および生成鉄層内の拡散抵抗の寄与の程度が異なるためであると考えられる。

つぎに、(38)、(39)式より、それぞれ H₂ による還元速度 \dot{n}_{CH_2} と CO による還元速度 \dot{n}_{CO} を $F=0.5$ において計算して、Fig. 3 に H₂ 濃度に対してプロットすると破線で示すようになる。これによると、CO による還元の寄与を表す曲線はほとんど直線に近いが、H₂ による還元の寄与を表す曲線は直線からかなり大きく負に偏倚しており、このために全体としても加成性から負

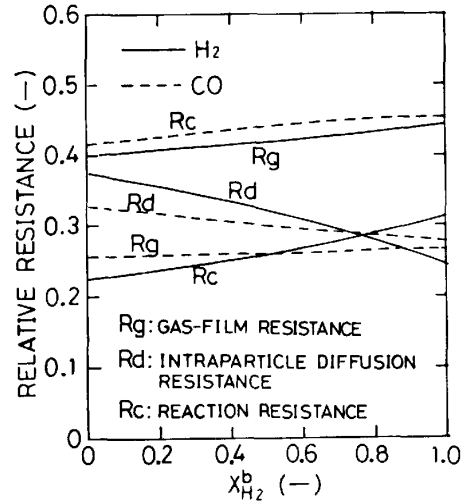


Fig. 6. Effects of gas composition on the relative resistances to the CO-H₂ reduction of a dense wustite foil at 1000°C at $F=0.5$.

に偏倚する曲線となつたものと考えられる。

6. 総 括

ウスタイトの CO-H₂ 混合ガスによる還元速度に関して、未反応核モデルに基づく数式モデルを展開した。このモデルにおいて、

(1) 還元鉄を触媒とする水性ガスシフト反応を考慮に入れた。

(2) ガス境膜および生成鉄層内のガスの拡散速度は多成分系の STEFAN-MAXWELL の式によつて推算した。

緻密なウスタイトの薄板の CO-H₂ 混合ガスによる還元実験を 1000°C において行い、そのデータをこの数式モデルを用いて解析した。その結果、次のことがわかつた。

(1) 水性ガスシフト反応の影響は無視できるほど小さい。

(2) 還元速度のガス濃度への依存性は加成性から負に偏倚する。その理由はガス境膜および生成鉄層における拡散抵抗の寄与が大きいためである。

記 号

- C : ガスのモル密度 (mol/cm³)
- C_j : ガス成分 j の濃度 (mol/cm³)
- C_j^0, C_j^s, C_j^i : 成分 j のガス本体、試料表面、反応界面における濃度 (mol/cm³)
- C_j^* : 成分 j の平衡濃度 (mol/cm³)
- D_{ej} : 成分 j の生成鉄層内有効拡散係数 (cm²/s)
- D_{jk} : $j-k$ 2 成分系ガスの分子拡散係数 (cm²/s)
- D_{jm} : 多成分系ガス中の成分 j の 2 成分相当拡散係数 (effective binary diffusivity) (cm²/s)
- d_0 : ウスタイトの被還元酸素濃度 (g-atm/cm³)
- F : 還元率 (-)
- $K_{\text{CO}}, K_{\text{H}_2}$: ウスタイトの CO 還元, H₂ 還元の平衡

定数 (-)

K_w : 水性ガスシフト反応の平衡定数 (-)

k_{CO}, k_{CH_2} : ウスタイトの CO 還元, H_2 還元の界面化学反応速度定数 (cm/s)

k_{fj}, k_{gj} : 成分 j のガス境界内物質移動係数 (cm/s)

k_w : 水性ガスシフト反応の速度定数 (mol/s·cm³·atm²)

L : 試料の代表長さ (cm)

N_j : 成分 j の固定座標基準のモル流束 (mol/cm²·s)

$\dot{n}_{CO}, \dot{n}_{CH_2}$: ウスタイトの CO- H_2 混合ガスによる還元における CO による還元速度, H_2 による還元速度 (mol/s)

$\dot{n}^{\circ}_{CO}, \dot{n}^{\circ}_{CH_2}$: ウスタイトの純 CO, 純 H_2 による還元速度 (mol/s)

\dot{n}_O : ウスタイトからの酸素除去速度 (mol/s)

\dot{n}_w : 水性ガスシフト反応の速度 (mol/s)

p_j : 成分 j の分圧 (atm)

S : 試料の表面積 (cm²)

T : 温度 (K)

t : 時間 (s)

u : ガス流速 (cm/s)

V_T : ガス流量 (cm³/s)

X_j : 成分 j のモル分率 (-)

X_j^0, X_j^s, X_j^i : 成分 j のガス本体, 試料表面, 反応界面におけるモル分率 (-)

x : 試料の中心を原点とする板厚方向の距離 (cm)

x_i : 試料の中心から反応界面までの距離 (cm)

x_o : 試料の中心から表面までの距離 (cm)

$\dot{\gamma}_w$: 水性ガスシフト反応の速度 (mol/cm³·s)

$\delta_{CO}, \delta_{H_2}, \delta$: ウスタイトの純 CO, 純 H_2 , CO- H_2 混合ガスによる還元で生成した鉄層の拡散率 (-)

ρ : ガス密度 (g/cm³)

μ : ガス粘度 (g/cm·s)

文 献

- 1) 西田信直: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 705
- 2) 近藤真一: 第 59・60 回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編) (1979), p. 63
- 3) 高橋洋光, 国分春生, 久保秀穂: 鉄と鋼, 68 (1982), A1
- 4) 杉山 喬, 下村泰人, 原 行明: 鉄と鋼, 68 (1982), S80

- 5) 国分春生, 佐々木晃, 田口整司, 奥村和男, 安野元造: 鉄と鋼, 68 (1982), S81
- 6) 国分春生, 佐々木晃, 田口整司, 樋谷暢男: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2338
- 7) H. K. KOHL and B. MARINCEK: Helv. Chim. Acta, 48 (1965), p. 1857
- 8) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Can. Metall. Quart., 12 (1973), p. 9
- 9) 不破 祐, 柿崎光雄, 丸山信俊: 学振 54 委-No. 1289 (昭和 48 年 9 月)
- 10) J. SZEKELY and Y. EL-TAWIL: Metall. Trans., 7B (1976), p. 490
- 11) Q. T. TSAY, W. H. RAY and J. SZEKELY: AIChEJ., 22 (1976), p. 1064
- 12) V. CROFT: Metall. Trans., 10B (1979), p. 121
- 13) 高橋礼二郎, 黒豆伸一, 高橋愛和: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 336
- 14) N. TOWHIDI and J. SZEKELY: Ironmaking Steelmaking, 8 (1981), p. 237
- 15) 千田 侑, 酒井 昇, 只木楨力: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1485
- 16) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 鉄と鋼, 68 (1982), S827
- 17) L. von BOGDANDY and H.-J. ENGELL 著, 森山昭他訳: 鉄鉱石の還元 (1975), p. 36[養賢堂]
- 18) 城塚 正, 平田 彰, 村上昭彦: 化学技術者のための移動速度論 (1966), p. 234[オーム社]
- 19) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297
- 20) 佐藤一雄: 物性定数推算法 (1965), p. 77[丸善]
- 21) 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1478
- 22) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960), p. 570 [John Wiley & Sons]
- 23) L. ANDRUSSOW: Z. Elektrochem., 54 (1950), p. 566; 55 (1951), p. 51
- 24) 佐藤一雄: 物性定数推算法 (1965), p. 125 [丸善]
- 25) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1888
- 26) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1099

コ ラ ム

タカイタカイ

「北風が吹くと春がくる」というのは地球儀の下の方での話である。春を恋うる気持は同じだが、表現は 180° 異なる。日本海を渡ってくる風といえば、冬の荒波と凍てつく寒さを想い浮かべるが、ナホトカ辺りでは、暖かさと穏やかさを連想するという。こういうことも最近ではカルチャー・ショックというらしい。

何が問題だったのか分からなくなる程泣きわめいている幼児は、さつと抱き上げて、タカイタカイをしてやるとウソのように泣き止むことが多い。大人の目の

高さになつて視野が一変するためという。

先程、木炭高炉を使つて鋳物銃を造ろうと総力を挙げている研究所を訪ね、そこでは鉄が春を迎えようとしていることを実感した。

うつそうたる原生林の量感にひたりながら、先端技術情報の海の中でもみくちやにされている世界の人間にとつて、時には、タカイタカイをして、空間的にあるいは時間的に異なる世界に接することの有意義を今更ながら感じ取つた次第である。

(東北大学選鉱製錬研究所 徳田昌則)