

© 1988 ISIJ

## 論文

ウスタイトペレットの  $H_2$ -CO-CO<sub>2</sub> 及び  
 $H_2$ -CO<sub>2</sub> 混合ガスによる還元村山武昭\*・趙 鍾敏\*<sup>2</sup>・東耕一郎\*<sup>3</sup>・小野陽一\*Reduction of Wustite Pellets with  $H_2$ -CO-CO<sub>2</sub> and  $H_2$ -CO<sub>2</sub> Gas Mixtures

Takeaki MURAYAMA, Chong Min CHO, Koichiro HIGASHI and Yoichi ONO

## Synopsis:

The applicability of the reduction model proposed in the previous paper (Tetsu-to-Hagané, 73 (1987), p. 972), in which the water-gas shift reaction and multi-component gas diffusion were taken into account, to the reduction kinetics of wustite pellets with  $H_2$ -CO-CO<sub>2</sub> and  $H_2$ -CO<sub>2</sub> gas mixtures was examined. The gas composition was such that the reduction was possible to take place not with CO-CO<sub>2</sub> but only with  $H_2$ . In the calculation, the parameters included in the model were modified depending on the gas composition by using the method proposed in the previous paper.

The following results were obtained;

- 1) The reduction curves calculated by the model agreed well with the observed data except the case of lower  $H_2$  concentration.
- 2) The effect of the water-gas shift reaction was not so significant on the reduction curves, but it was remarkable on the mass transfer rate of each component of gas mixture.
- 3) Depending on the reduction condition, especially at higher  $H_2$  concentration, CO/CO<sub>2</sub> ratio in the pellet increased because of the water-gas shift reaction. As a result, the reduction of wustite with CO took place instead of the oxidation of reduced iron with CO<sub>2</sub>.

Key words : reduction rate ; wustite pellet ; water-gas shift reaction ; multi-component gas.

## 1. 緒 言

高炉や直接製鉄の実操業では、酸化鉄の還元は CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> などの多成分系ガス中で行われている。このため、近年、このような多成分系ガスによる還元反応に関する研究がなされるようになった<sup>1)~13)</sup>。しかし、水性ガスシフト反応等の副次反応の取扱い、多成分系ガス還元の場合の未反応核モデルとその速度パラメーターの取扱いについてはまだ満足な研究はなされていない。著者らは先に、メタネーション反応や炭素析出反応が無視できるような条件下でウスタイトペレットの CO-H<sub>2</sub> 混合ガスによる還元を行い、上記の問題について検討を加えた<sup>13)</sup>。その結果、還元反応が起こっている場合には水性ガスシフト反応の影響は小さいこと、多成分系ガスの拡散の取扱いには、Stefan-Maxwell の式<sup>14)</sup>を使用すべきであること、ペレットが多孔質な場

合、未反応核モデルの化学反応速度定数は見掛けの定数であり、ガス拡散係数の影響を受けるため、それに対する補正を必要とすることがわかった。しかし、前報の場合、水性ガスシフト反応の平衡からのずれが小さい場合の検討であり、それが大きい場合にも同じ結論が得られるかどうか疑問である。

そこで、今回は、 $H_2$ -CO-CO<sub>2</sub> 及び  $H_2$ -CO<sub>2</sub> 混合ガスを使用し、水性ガスシフト反応の平衡からのずれを大きくし、前報<sup>13)</sup>同様の検討を行ったので報告する。

## 2. 数式モデル

## 2.1 水性ガスシフト反応を考慮したモデル (モデル 1)

このモデルの詳細は前報<sup>13)</sup>に示したので、ここではその概略を述べる。このモデルは一界面未反応核モデルに基づくもので、素過程として、ガス境膜内物質移動過程、生成鉄層内における水性ガスシフト反応を伴うガス

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 3 月 22 日受付 (Received Mar. 22, 1988)

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

\*<sup>2</sup> 九州大学大学院 (現:産業科学研究所) (Graduate School, Kyushu University, Now Research Institute of Industrial Science and Technology, Korea)

\*<sup>3</sup> 九州大学大学院 (現:(株)リクルート) (Graduate School, Kyushu University, Now Recruit Co, Ltd.)

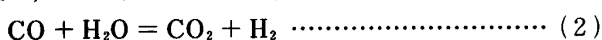
拡散過程, 界面化学反応過程が考慮されている. また, 後述のように本研究ではメタネーション反応や炭素析出反応は無視できる条件下で実験を行つているので, それらの反応は以下の解析では無視した.

基礎式 (生成鉄層内における物質収支式) は次のように与えられる.

$$De_j \left( \frac{d^2 C_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_j}{dr} \right) + (-1)^n \dot{\gamma}_w = 0 \quad \dots (1)$$

$j$	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
$n$	2	1	1	2

(1) 式中の  $\dot{\gamma}_w$  は水性ガスシフト反応 (2) 式の反応速度で, 石垣ら<sup>15)</sup> によると, (3) 式で与えられる.



$$\dot{\gamma}_w = kw(P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}_2}P_{\text{H}_2} / Kw) \quad \dots (3)$$

(1) 式の境界条件は次のように与えられる.

試料表面 ( $r=r_o$ ) において,

$$De_j \left( \frac{dC_j}{dr} \right) = kf_j(C_j^b - C_j^o) \quad \dots (4)$$

( $j=\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2$ )

反応界面 ( $r=r_i$ ) において,

$$4\pi r_i^2 De_A \left( \frac{dC_A}{dr} \right) = \dot{n}_{cA} \quad \dots (5)$$

$$4\pi r_i^2 De_B \left( \frac{dC_B}{dr} \right) = -\dot{n}_{cA} \quad \dots (6)$$

( $A=\text{H}_2, \text{CO}$   $B=\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$ )

ここで,  $\dot{n}_{c\text{H}_2}$  と  $\dot{n}_{c\text{CO}}$  はそれぞれ界面における H<sub>2</sub> と CO による還元速度で, それぞれ次式で表される.

$$\dot{n}_{c\text{H}_2} = 4\pi r_i^2 k c_{\text{H}_2} (C_{\text{H}_2}^i - C_{\text{H}_2}^o / K^{\text{H}_2}) \quad \dots (7)$$

$$\dot{n}_{c\text{CO}} = 4\pi r_i^2 k c_{\text{CO}} (C_{\text{CO}}^i - C_{\text{CO}}^o / K^{\text{CO}}) \quad \dots (8)$$

なお,  $\dot{n}_{c\text{H}_2}$ ,  $\dot{n}_{c\text{CO}}$  が正の値をとる時は還元の方に, 負の値をとる時は酸化の方に反応が進行する. 反応界面においては, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ガスによる反応と CO-CO<sub>2</sub> ガスによる反応がそれぞれ (7), (8) 式に従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  $\dot{n}_o$  は (9) 式で表される<sup>13)7)</sup>.

$$\dot{n}_o = \dot{n}_{c\text{H}_2} + \dot{n}_{c\text{CO}} \quad \dots (9)$$

一方,  $\dot{n}_o$  と還元率  $F=1-(r_i/r_o)^3$  の間には (10) 式の関係があるので, (7)~(9) 式を (10) 式に代入すると (11) 式を得る.

$$\dot{n}_o = \frac{4}{3} \pi r_o^3 \frac{dF}{dt} \quad \dots (10)$$

$$\frac{dF}{dt} = \frac{3(1-F)^{2/3}}{r_o d_o} \{ k c_{\text{H}_2} (C_{\text{H}_2}^i - C_{\text{H}_2}^o / K^{\text{H}_2}) + k c_{\text{CO}} (C_{\text{CO}}^i - C_{\text{CO}}^o / K^{\text{CO}}) \} \quad \dots (11)$$

(11) 式の初期条件は (12) 式で与えられる.

$$t=0 \text{ において } F=0 (r_i=r_o) \quad \dots (12)$$

速度パラメーターを決定した後, 基礎式 (1) 式および (11) 式を境界条件 (4)~(6) 式ならびに初期条件 (12) 式のもとで解くと, 還元率  $F$  と反応時間  $t$  の関係およびガス濃度分布が求まる. 上記の解析解は得られないので, ここでは数値解析によつて解を求めた. 具体的には, 基礎式 (1) 式を差分化して解き, まずガス濃度分布を求め, 次に (11) 式を Runge-Kutta 法で解き  $t$  と  $F$  の関係を求めた. なお, 時間きざみは  $10^{-2}$  s とし, 各計算時間ステップごとに濃度分布を計算した.

## 2.2 水性ガスシフト反応を無視したモデル (モデル 2)

水性ガスシフト反応が無視でき, しかも速度パラメーターが反応中一定とみなすことができれば, 前述のモデルの解析解が得られる.

上記の仮定を置くと総括反応速度式は次式で与えられる.

$$\begin{aligned} \dot{n}_o &= \dot{n}_{c\text{H}_2} + \dot{n}_{c\text{CO}} = -4\pi r_i^2 d_o \frac{dr_i}{dt} \\ &= \sum_A \frac{4\pi r_o^2 (C_A^b - C_A^o / K^A) \{1 / (1 + 1 / K^A)\}}{kf^A + \frac{r_o(r_o - r_i)}{De^A r_i} + \left(\frac{r_o}{r_i}\right)^2 \frac{1}{kc_A(1 + 1 / K^A)}} \end{aligned} \quad \dots (13)$$

ここで,

$$\frac{1}{kf^A} = \left( \frac{1}{kf_A} + \frac{1}{kf_B K^A} \right) \left( \frac{1}{1 + 1 / K^A} \right) \quad \dots (14)$$

$$\frac{1}{De^A} = \left( \frac{1}{De_A} + \frac{1}{De_B K^A} \right) \left( \frac{1}{1 + 1 / K^A} \right) \quad \dots (15)$$

( $A=\text{H}_2, \text{CO}, B=\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$ )

ここで, 生成鉄層の相対厚さ  $f$  を

$$f = 1 - (r_i / r_o) = 1 - (1 - F)^{1/3}$$

で定義し, (13) 式を次の境界条件<sup>20)</sup>のもとで解くと (17) 式が得られる. なお, 本研究の解析では,  $t_1=0, r_1=r_o$  とし, (12) 式と同じ条件を使用した.

$$\left. \begin{aligned} t=t_1 \text{ で } F=F_1 \quad (f=f_1, r_i=r_1) \\ t=t \text{ で } F=F \quad (f=f, r_i=r_i) \end{aligned} \right\} \quad \dots (16)$$

$$\begin{aligned} t-t_1 &= \frac{Y_1}{3} (f^3 - f_1^3) + \frac{Y_2}{2} (f^2 - f_1^2) \\ &+ Y_3 (f - f_1) + M \ln \frac{f-L_1}{f_1-L_1} + N \ln \frac{f-L_2}{f_1-L_2} \end{aligned} \quad \dots (17)$$

ここで,

$$\begin{aligned} a &= 1 / kf^{\text{H}_2}, & b &= r_o / De^{\text{H}_2} \\ c &= 1 / \{ k c_{\text{H}_2} (1 + 1 / K^{\text{H}_2}) \}, & d &= 1 / kf^{\text{CO}} \\ e &= r_o / De^{\text{CO}}, & g &= 1 / \{ k c_{\text{CO}} (1 + 1 / K^{\text{CO}}) \} \\ h &= (C_{\text{H}_2}^b - C_{\text{H}_2}^o) / r_o d_o, & l &= (C_{\text{CO}}^b - C_{\text{CO}}^o) / r_o d_o \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A &= (S - Y_2X - Y_3W) / V, \quad B = (U - Y_3X) / V \\
 L_1 &= (-W + \sqrt{W^2 - 4VX}) / 2V \\
 L_2 &= (-W - \sqrt{W^2 - 4VX}) / 2V \\
 M &= A - N, \quad N = -(L_2A + B) / (L_1 - L_2) \\
 P &= (a - b)(d - e) \\
 Q &= (b - 2a)(d - e) + (a - b)(e - 2d) \\
 R &= (a + c)(d - e) + (b - 2a)(e - 2d) \\
 &\quad + (a - b)(d + g) \\
 S &= (a + c)(e - 2d) + (b - 2a)(d + g) \\
 U &= (a + c)(d + g) \\
 V &= (a - b)l + (d - e)h \\
 W &= (e - 2d)h + (b - 2a)l \\
 X &= (d + g)h + (a + c)l \\
 Y_1 &= P / V, \quad Y_2 = (Q - Y_1W) / V \\
 Y_3 &= (R - Y_1X - Y_2W) / V
 \end{aligned}$$

3. 速度パラメーターの決定

速度パラメーターの決定法は前報<sup>13)</sup>と同じである。以下に使用した主なパラメーターの推算法の概略を述べる。

- 1) ガス境膜内物質移動係数  $kf_j$   
( $j = H_2, H_2O, CO, CO_2$ )

$kf_j$  は、以下の式を使用して求めた。

$$\frac{kg_j(2r_o)}{D_{jm}} = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad \dots\dots\dots (18)^{16)}$$

$$\frac{1}{kf_j} = \frac{1}{kg_j} + \frac{4\pi r_o^2}{V_T} \quad \dots\dots\dots (19)^{17)}$$

- 2) 還元反応の化学反応速度定数  $kc_{H_2}, kc_{CO}$

多孔質酸化鉄ペレットのガス還元解析に未反応核モデルが適用できるのは、見掛け上のことにすぎず、未反応核モデルの化学反応速度定数  $kc_{H_2}, kc_{CO}$  も見掛けの定数である。そこで本報では前報同様、次式を使用して化学反応速度定数のガス組成補正を行った<sup>9)13)18)</sup>。

$$\begin{aligned}
 kc_A &= kc_A^0 (Dm^A / D_{AB})^{1/2} \quad \dots\dots\dots (20) \\
 (A &= H_2, CO \quad B = H_2O, CO_2)
 \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Dm^A} &= \left( \frac{1}{D_{Am}} + \frac{1}{D_{Bm}K^A} \right) \left( \frac{1}{1 + 1/K^A} \right) \quad \dots\dots (21) \\
 (A &= H_2, CO \quad B = H_2O, CO_2)
 \end{aligned}$$

ここで  $kc_A^0$  は純  $H_2$  および純  $CO$  による還元の化学反応速度定数で、次の値を使用した。

$$\begin{aligned}
 kc_{H_2}^0 &= 6.28 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \quad kc_{CO}^0 = 1.51 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \\
 (1 &173 \text{ K})
 \end{aligned}$$

- 3) 生成鉄層内有効拡散係数  $De_j$   
( $j = H_2, H_2O, CO, CO_2$ )

$De_j$  は分子拡散を仮定して次式によつて推算した。

$$De_j = D_{jm} \delta \quad \dots\dots\dots (22)$$

ここで、

$$\delta = \delta_{H_2} X_{H_2}^b + \delta_{CO} (X_{CO}^b + X_{CO_2}^b) \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$\delta_{H_2} = 8.6 \times 10^{-2}, \quad \delta_{CO} = 9.9 \times 10^{-2} \quad (1173 \text{ K})$$

- 4) 多成分ガス中の 2 成分相当拡散係数  $D_{jm}$   
( $j = H_2, H_2O, CO, CO_2$ )

多成分ガス中のガス拡散は Stefan-Maxwell の式<sup>14)</sup>をもとに得られる次式を使用して推算した。

$$\frac{1}{D_{jm}} = \sum_{k=1}^4 \frac{1}{D_{jk}} \left( X_k - X_j \frac{N_k}{N_j} \right) \quad \dots\dots\dots (24)$$

(24)式でガス組成  $X_j$  と流速比  $N_k/N_j$  の値としては、ガス境膜内の  $D_{jm}$  を求める場合には、それぞれ(25)、(26)式より求まる値を使用し、

$$X_j = (X_j^o + X_j^i) / 2 \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$\begin{aligned}
 N_{CO} / N_{H_2} &= (n_{CO} + n_w) / (n_{CO_2} - n_w) \\
 &= n_{CO} / n_{CO_2} \quad \dots\dots\dots (26)
 \end{aligned}$$

生成鉄層内の  $D_{jm}$  を求める場合には、それぞれ(27)、(28)式より求まる値を使用した。

$$X_j = (X_j^o + X_j^i) / 2 \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$\begin{aligned}
 N_{CO} / N_{H_2} &= (n_{CO} + n_w / 2) / (n_{CO_2} - n_w / 2) \\
 &\quad \dots\dots\dots (28)
 \end{aligned}$$

ここで、 $\dot{n}_w$  は水性ガスシフト反応の速度で、(29)式より求まる。

$$\dot{n}_w = \int_{r_i}^{r_o} 4\pi r^2 \gamma_w dr \quad \dots\dots\dots (29)$$

$D_{jm}$  は  $X_j$  の値によつて変化する。 $X_j$  の値は反応中一定ではないため、 $D_{jm}$  も反応の進行とともに変化する。ところが、モデル 2 では  $X_j$  を一定として  $D_{jm}$  を推算する必要がある。その場合、次のように、 $X_j$  を決定し、 $D_{jm}$  を求めた。まず  $F=0.5$  を仮定する。次に  $X_j^o, X_j^i$  が不明であるため、まず、それらの代わりにバルクガス濃度  $X_j^b$  を使用して  $D_{jm}$  を求める。それをもとに他のパラメーターを決定し、(13)式で  $\dot{n}_o$  を計算し、それから  $X_j^o$  および  $X_j^i$  を求める。次に、それをもとに  $D_{jm}$  を推算する。同じ操作を同じ  $X_j^o, X_j^i$  の値(従つて同じ  $D_{jm}$  の値)が得られるまで繰り返し行い、最終的に得られる  $D_{jm}$  の値を使用した。

- 5) 水性ガスシフト反応の速度定数  $kw$

$kw$  の値は、石垣ら<sup>15)</sup>の式を使用して求めた。1173 K における値は次のとおりである。この値を  $kw_I$  とおく。

$$kw = kw_I = 1.79 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-2}$$

また、水性ガスシフト反応の影響を調べるため、石垣ら

の値を 10<sup>2</sup> 倍した値及び 10<sup>-6</sup> 倍した値をも使用した。

#### 4. 実験

試料には前報<sup>13)</sup>と同じ広畑(ヘマタイト)ペレット(重量:約 2.6×10<sup>-3</sup> kg, 直径:1.15×10<sup>-2</sup> m, 気孔率:約 28%, T. Fe: 61.38%, 塩基度:1.29)を用いた。還元には自記熱天秤<sup>19)</sup>を使用して試料の重量変化を測定した。反応管内径は 3.5×10<sup>-2</sup> m である。使用したガスはいずれも市販のものである。還元実験は、まず、ウスタイト(Fe<sub>x</sub>O)の試料を得るためにヘマタイトペレットを N<sub>2</sub> 気流中で 1173 K まで昇温した後、CO-CO<sub>2</sub> (1:1) 混合ガスを 3.3×10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>(STP) 流してウスタイトまで還元した。還元による重量変化がなくなった後、N<sub>2</sub> ガスに置換し、その後同じ 1173 K で所定の比率の H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> (20~80% H<sub>2</sub>, CO/CO<sub>2</sub>=3/2) 混合ガスあるいは H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (55~80% H<sub>2</sub>) 混合ガスを 8.3×10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>(STP) 流し、鉄まで還元した。

また還元中断試料の肉眼ならびに光学顕微鏡観察を行い、還元様式を調べた。

CO-H<sub>2</sub> 系混合ガスによる還元実験の場合、副反応として水性ガスシフト反応のほかにメタネーション反応や炭素析出反応が起こり得る。しかし、本研究の場合、常圧、高温でしかも CO<sub>2</sub> ガス濃度が比較的高い条件下で実験を行っているためそれらの反応は無視できる<sup>21)</sup>。

#### 5. 結果及び考察

Fig. 1(a), (b)には実験の結果得られたそれぞれ H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> 系及び H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 系の還元率曲線を示した。本研究の場合、H<sub>2</sub> 濃度が低くなるにつれて還元速度は遅くなっているが、還元速度の減少割合は前報の H<sub>2</sub>-CO 系の場合に比べて著しい。それは本研究では CO-CO<sub>2</sub> 系では還元は起きない条件を採用しているためである。図中には計算結果も示してある。モデル 2 (解析解) の計算値、モデル 1 の  $kw = kw_1$  の場合及び  $kw = kw_1 \times 10^{-6}$  の場合の計算値はいずれもほとんど一致し、図中の実線のようになった。図のように  $X_{H_2}^b = 0.2$  の場合を除けば、計算値は測定値と良く一致している。一方、 $kw = kw_1 \times 100$  の場合(破線)は、他の場合(実線)よりも還元速度が遅くなっている。 $kw = kw_1 \times 100$  の場合、ペレット内の濃度分布を計算してみると、どの場合もほとんど水性ガスシフト反応の平衡に達している。H<sub>2</sub> が水性ガスシフト反応に消費された分だけ還元速度が遅くなったと考えられる。測定値と比較すると、Fig. 1(a)  $X_{H_2}^b = 0.2$  と同(b)の  $X_{H_2}^b = 0.65$  の場合を除けば、測定値より下方にずれてはいるが、データのばらつきの範囲

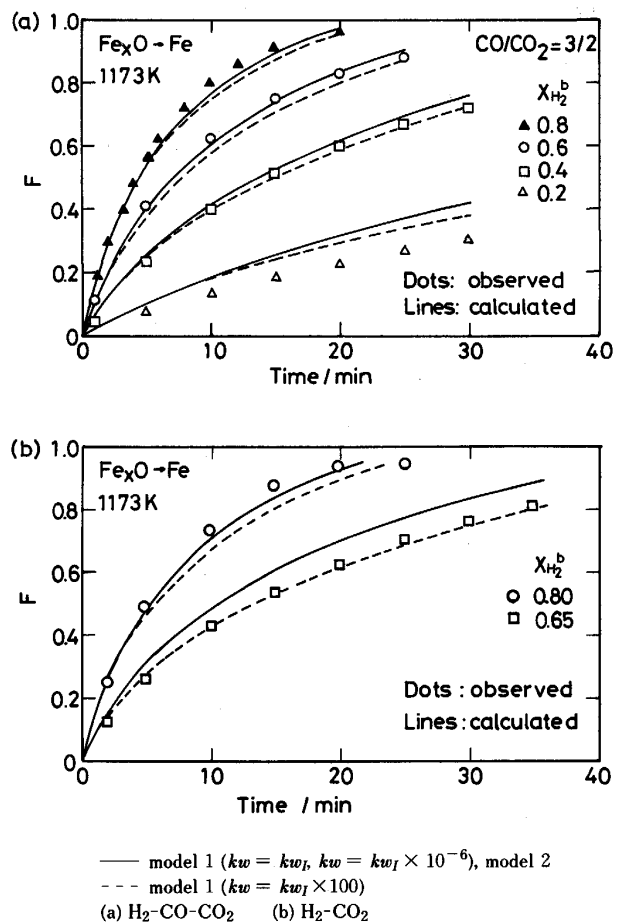


Fig. 1. Reduction curves of wustite pellets at 1173K.

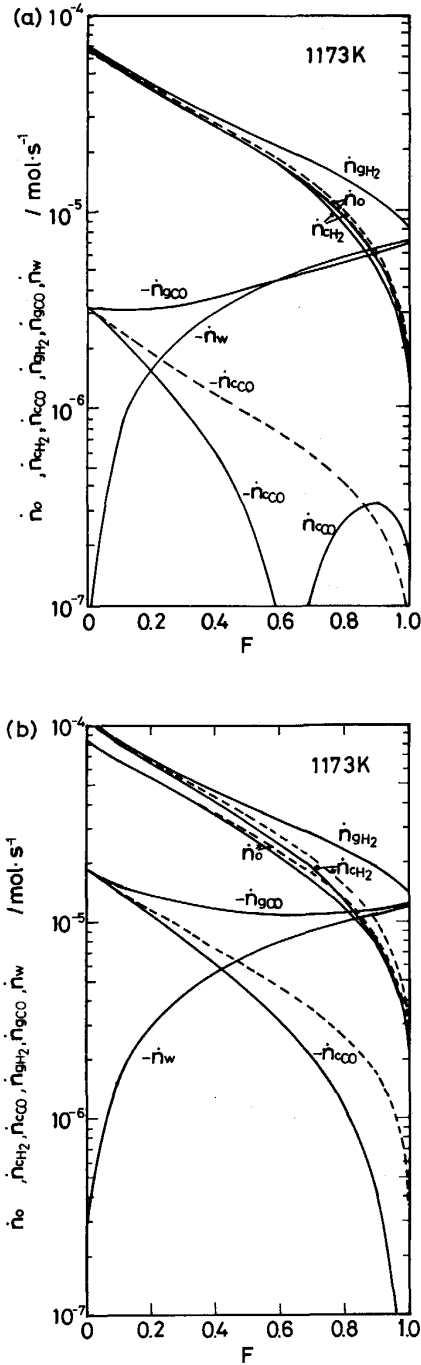
内とみることもできる。Fig. 1(a)  $X_{H_2}^b = 0.2$  の場合と Fig. 1(b)の  $X_{H_2}^b = 0.65$  の場合は  $kw = kw_1 \times 100$  の場合(破線)の方が測定値に近く、後者ではむしろ破線の方が測定値と一致している。しかし、これは次に述べるような理由で偶然の一致にすぎない。すなわち、本研究では化学反応速度定数の補正を(20)式を使用して行っているが、これはガス組成によつて還元様式が変化せず、基準となる  $kc_A^b$  の値として純 H<sub>2</sub>, 純 CO の値が使えるということを前提にしている。ところが還元中断試料の断面観察によると、これらの場合には他の場合に比べて界面がかなり不鮮明になつており、ちみつな金属鉄にかこまれたウスタイトが多数観察され、H<sub>2</sub> 濃度が高い場合と還元様式が異なつていた。従つて、これらの場合には、 $kc_A^b$  の値として純 H<sub>2</sub>, 純 CO の場合の値が使えないと考えられ、(20)式の前提条件を満足せず補正の限界を越えており、それがずれの原因と考えられる。それ故、これらの場合の測定値と計算値(実線)のずれは、Fig. 1(a)  $X_{H_2}^b = 0.2$  ( $kw = kw_1 \times 100$ ) の場合にも測定値と一致しないこととあわせて考えると、水性ガスシフト反応の影響というよりもむしろ未反応核モデルの適用性の方に

原因があると考えられる。

前報の場合、 $kw = kw_I$  および  $kw = kw_I \times 100$  の場合で還元率曲線には差がなかったこと、Fig. 1(a)の高  $H_2$  濃度側では  $kw = kw_I$  の場合の方が測定値に近いこと、さらに  $kw = kw_I$  の場合と水性ガスシフト反応を無視したモデル2の計算結果が互いによく一致していること、

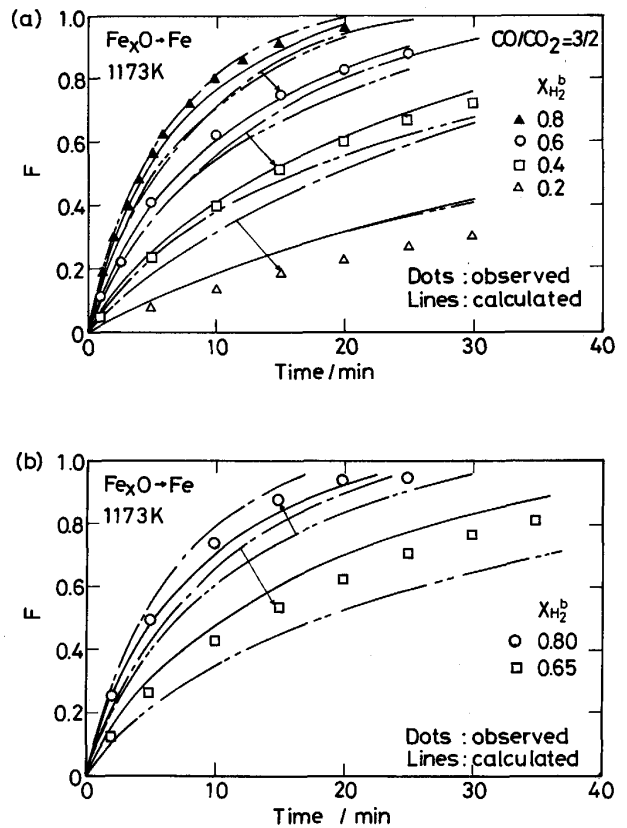
モデルの簡便さ、から考えて還元率曲線の面では水性ガスシフト反応は無視しても良いと考えられる。厳密には、水性ガスシフト反応の速度式として(3)式が妥当かどうかという問題もあり、その速度式の検討とその速度定数の正確な測定が必要である。

つぎに Fig. 2 において、水性ガスシフト反応の影響を物質移動速度の面から検討してみた。Fig. 2(a)は  $H_2$ -CO-CO<sub>2</sub> 系で  $X_{H_2}^b = 0.6$  の場合である。水性ガスシフト反応が起こらなければCO-CO<sub>2</sub>系では常に酸化が起こるはずであるが、図のように還元率が高くなるにつれて鉄触媒が多くなり水性ガスシフト反応の速度が大きくなり、ペレットの内部でCO分圧が増加し、途中で酸化から還元へと転じている。図中、 $\dot{n}_{gH_2}$  および  $\dot{n}_{gCO}$  はそれぞれ  $H_2$  と CO のガス境膜内物質移動速度であるが、 $H_2$ , CO の界面反応速度  $\dot{n}_{cH_2}$ ,  $\dot{n}_{cCO}$  と比較すると高還元率になるほど  $\dot{n}_{gA}$  と  $\dot{n}_{cA}$  の差が大きくなるのがわかる。Fig. 2(b)の  $H_2$ -CO<sub>2</sub> 系では、CO-CO<sub>2</sub>系が還元へ転じることはないが、 $\dot{n}_{gA}$  と  $\dot{n}_{cA}$  の差は高還元率ほど大きくなっている。水性ガスシフト反応を無視し



— model 1 ( $kw = kw_I$ )    - - - model 2  
 (a)  $H_2$ -CO-CO<sub>2</sub> ( $X_{H_2}^b = 0.6$ , CO/CO<sub>2</sub> = 3/2)  
 (b)  $H_2$ -CO<sub>2</sub> ( $X_{H_2}^b = 0.8$ )

Fig. 2. Variation of the rates of the reaction and the mass transfer during the reduction.



— Stefan-Maxwell    - - - Wilke    - - - De,  $k_c = \text{const.}$   
 (a)  $H_2$ -CO-CO<sub>2</sub>    (b)  $H_2$ -CO<sub>2</sub>

Fig. 3. Effects of the estimation method of the parameters on the reduction curves calculated by model 2.

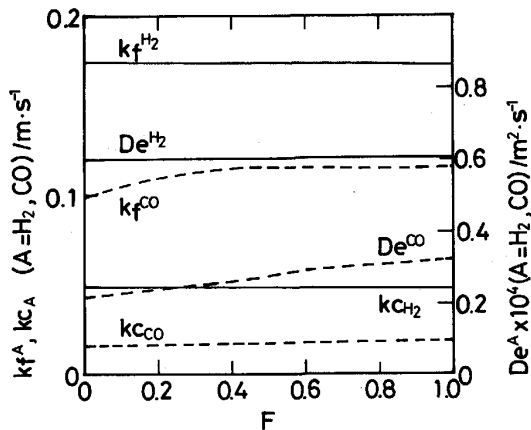
たモデル 2 (図中破線) では  $\dot{n}_{gA} = \dot{n}_{cA}$  である. このよ  
うに物質移動速度のみつもりでは水性ガスシフト反応は  
無視できないことがわかる. 特に充填層における還元で  
は層内のガス組成の計算にはこの物質移動速度を使用す  
るので水性ガスシフト反応は無視できないと考えられ  
る.

つぎに, Fig. 3(a), (b)ではパラメーターの推算法の  
簡略化について検討を加えた. 還元率曲線についての検  
討であるため, 計算が容易なモデル 2 を使用した. Ste-  
fan-Maxwell の式より推算が容易な, 次式で与えられる  
Wilke の式<sup>14)</sup> を使用すると, 還元率曲線は反応速度が  
遅い方にずれる.

$$(1 - X_j) / D_{jm} = \sum_{\substack{k=2 \\ j \neq k}}^4 (X_k / D_{jk}) \dots\dots\dots (30)$$

とくに Fig. 3(b) の H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 系ではそのずれが顕著で  
ある.  $kc, De$  をガス拡散係数補正せずに純 H<sub>2</sub> あるいは  
純 CO 還元で得られた値を使用すると, いずれも還元  
速度は速い方にずれる.  $kc$  のみ補正しない場合につい  
ても計算を行つたが, H<sub>2</sub> 濃度が低くなるにつれて還元  
速度が速い方へのずれが大きくなって. このように, パ  
ラメーターはやはり本報の方法で推算する必要があるこ  
とがわかる.

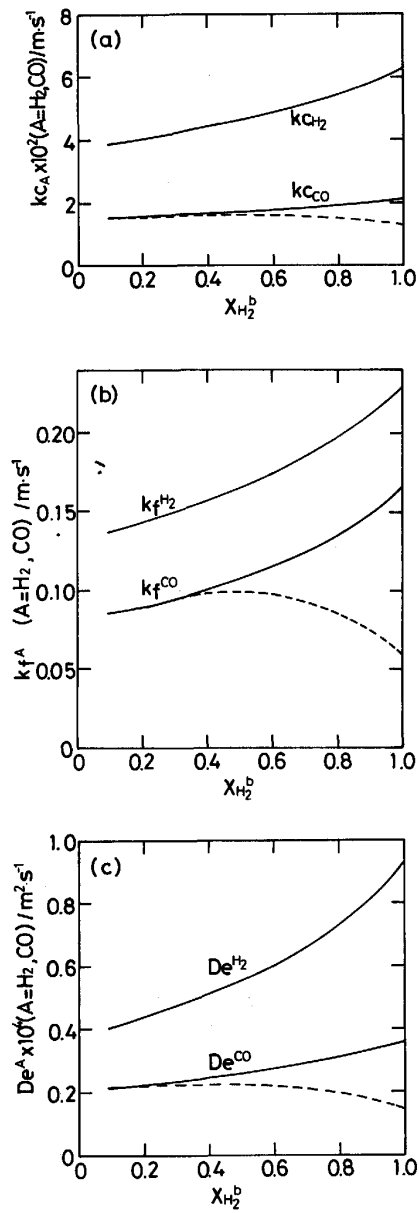
Fig. 4 には, 各パラメーターと還元率の関係を示し  
た. H<sub>2</sub> 系の方は, いずれもほとんど一定とみなせるが,  
CO 系の方は, 変化が大きい. これらは, いずれも  $D_{jm}$   
の影響を受けるが,  $N_{H_2}$  が大きく,  $N_{CO}$  が相対的に小  
さいため, H<sub>2</sub> 系では(24)式より  $N_{CO}/N_{H_2}$  で効いてくる  
ため, その影響は小さく, 一方, CO 系では  $N_{H_2}/N_{CO}$   
で効いてくるため, とくに  $N_{CO}$  の変化に敏感で, その  
影響を大きく受けることによるものと考えられる. しか



model 1,  $kw = kw_1$ ,  $X_{H_2}^b = 0.6$ , 1173K, CO/CO<sub>2</sub> = 3/2  
Fig. 4. Variations of the parameters  $kf^A$ ,  $kc_A$  and  $De^A$  during the reduction.

し, 本研究の場合, H<sub>2</sub> 系の反応速度の方が CO 系の反  
応速度より大であるため, パラメーターを反応期間中一  
定としたモデル 2 の結果も測定値と良く一致したのであ  
らう.

Fig. 5(a), (b), (c)には  $F=0.5$  の場合のそれぞれ  
 $kc, kf, De$  とバルク H<sub>2</sub> 濃度  $X_{H_2}^b$  の関係を示した. 図の  
ように, いずれもバルクガス組成に応じて大きく変化す  
ることがわかる. 図には, モデル 1 (実線) とモデル 2  
(点線) の両方のパラメーターを示している. 図のよう  
に, H<sub>2</sub> 系では両者はよく一致したが, CO 系では両者



— model 1,  $kw = kw_1$  --- model 2  
1173K, CO/CO<sub>2</sub> = 3/2,  $F = 0.5$   
(a)  $kc_A$  (b)  $kf^A$  (c)  $De^A$

Fig. 5. Effects of bulk gas composition  $X_{H_2}^b$  on the parameters.

は必ずしも一致しない。これは、モデル1とモデル2とでは、Fig. 2 に示したように、水性ガスシフト反応の影響で双方の H<sub>2</sub> と CO の物質移動速度が異なり、そのため2成分相当の拡散係数の値が双方で異なることが原因であろう。

## 6. 結 言

水性ガスシフト反応の平衡からのずれを大きくし、CO/CO<sub>2</sub> 比を 3/2 とし、CO 系では還元が起こらず、H<sub>2</sub> 系でのみ還元が進行するような組成の H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスおよび H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスを使用し、ウスタイトペレットのガス還元を行い、水性ガスシフト反応の影響を考慮した未反応核モデルによる計算結果と対比させたところ、低 H<sub>2</sub> 濃度条件の場合を除き良い一致を見た。解析により得られた知見は以下のとおりである。

1) 還元率曲線の解析では水性ガスシフト反応は無視できるが、各ガス成分の物質移動速度の面では水性ガスシフト反応は無視できない。

2) 還元条件によつては、とくに H<sub>2</sub> 濃度が高いとき、水性ガスシフト反応の影響でペレット内部で CO<sub>2</sub> が H<sub>2</sub> で還元され CO が増加し、そのためバルクガス組成は CO<sub>2</sub> による鉄の酸化が起こる方向にあるにもかかわらず、CO によるウスタイトの還元が起こることがある。

3) 解析には、未反応核モデルを用いたが、未反応核モデルが適用できるのはあくまでも見掛け上のことであり、速度パラメーターは、ガス組成に応じた補正が必要である。

4) CO<sub>2</sub> 濃度が高い場合には反応界面が不鮮明になり、速度パラメーターの補正限界を越えたため、本報のモデルは適用できなかった。

## 記 号

$C$ : ガスのモル濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )  
 $C_j$ : 成分  $j$  のモル濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )  
 $C_j^k$ : 成分  $j$  の  $k$  におけるモル濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )  
 $De_j$ : 成分  $j$  の生成鉄層内有効拡散係数 ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $De_A$ :  $A$  成分系の生成鉄層内有効拡散係数 ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $D_{jk}$ :  $j$ - $k$  2 成分系の拡散係数 ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $D_{jm}$ : 多成分系ガス中の成分  $j$  の 2 成分相当拡散係数 ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $Dm^A$ : (21)式で定義される多成分系ガス中の  $A$  成分系の拡散係数 ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $d_o$ : 被還元酸素濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )  
 $F$ : 還元率 (—)  
 $f$ : 生成鉄層の相対厚さ (—)  
 $f_1$ :  $F=F_1$  における  $f$  の値 (—)  
 $K^A, Kw$ : それぞれ  $A$  成分系ガスによる還元反応及び水性ガスシフト反応の平衡定数 (—)  
 $kc_A$ :  $A$  成分系の還元の化学反応速度定数 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$kc_{H_2}^o, kc_{CO}^o$ : それぞれ、純 H<sub>2</sub> 及び純 CO による還元の化学反応速度定数 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$kf^A$ :  $A$  成分系の収支抵抗を加味したガス境膜内物質移動係数 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$kf_j$ :  $j$  成分の収支抵抗を加味したガス境膜内物質移動係数 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$kg_j$ :  $j$  成分のガス境膜内物質移動係数 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$kw$ : 水性ガスシフト反応の化学反応速度定数 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-2}$ )

$kw_I$ : 石垣らの式で推算される  $kw$  の値 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-2}$ )

$N_j$ : 成分  $j$  のモル流束 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )

$\dot{n}$ : 酸素除去速度 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\dot{n}_c$ : 反応界面における  $j$  成分系ガスによる還元速度 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\dot{n}_{g_j}$ : ガス境膜内における  $j$  成分の物質移動速度 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\dot{n}_w$ : 水性ガスシフト反応の反応速度 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$P_j$ : 成分  $j$  の分圧 (Pa)

$Re$ : レイノルズ数 (—)

$r$ : 半径方向距離 (m)

$r_i$ : 未反応核半径 (m)

$r_o$ : ペレットの半径 (m)

$Sc$ : シュミット数

$T$ : 温度 (K)

$t$ : 時間 (s)

$t_1$ :  $F=F_1$  における時間 (s)

$V_T$ : ガス流量 ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )

$X_j$ : 成分  $j$  のモル分率 (—)

$X_j^k$ : 成分  $j$  の  $k$  におけるモル分率 (—)

ギリシャ文字

$\dot{\gamma}_w$ : 水性ガスシフト反応の速度 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$\delta$ : 拡散率 (Diffusibility) (—)

$\delta_{H_2}, \delta_{CO}$ : それぞれ純 H<sub>2</sub>, 純 CO による還元で生成した鉄層の拡散率 (—)

添え字

下ツキ

$A$ : H<sub>2</sub>, CO,  $B$ : H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>

上ツキ

$A$ : H<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系, CO=CO-CO<sub>2</sub> 系

$b$ : 気相本体,  $e$ : 平衡,  $o$ : 試料表面,  $i$ : 反応界面

## 文 献

- 1) H. K. KOHL and B. MARINCEK: Helv. Chim. Acta, 48 (1965), p. 1857
- 2) J. SZEKELY and Y. EL-TAWIL: Metall. Trans. B, 7 (1976), p. 490
- 3) Q. T. TSAY, W. H. RAY and J. SZEKELY: AIChE J., 22 (1976), p. 1064
- 4) N. TOWHIDI and J. SZEKELY: Ironmaking Steelmaking, 8 (1981), p. 237
- 5) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTER: Metall. Trans., 3 (1972), p. 1561
- 6) V. CROFT: Metall. Trans. B, 10 (1979), p. 121
- 7) 高橋礼二郎, 黒豆伸一, 高橋愛和: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 336
- 8) 千田 信, 酒井 昇, 只木楨力: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1485
- 9) 村山武昭, 吉原隆史, 小野陽一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2253

- 10) 村山武昭, 川上 潔, 小野陽一: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 680
- 11) A. A. EL-GEASSY and V. RAJAKUMAR: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 25 (1985), p. 449, p. 1202
- 12) A. A. EL-GEASSY: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 25 (1985), p. 1036
- 13) 趙 鍾敏, 前田敬之, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 972, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 25 (1985), B 330
- 14) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960), p. 570 [John, Wiley and Sons]
- 15) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 鉄と鋼, 68 (1982), S 827
- 16) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), p. 141, p. 173
- 17) H. W. St. CLAIR: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1145
- 18) 小野陽一, 村山武昭: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 775
- 19) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1099
- 20) 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1478
- 21) 講座・現代の金属学, 製錬編 I, 鉄鋼製錬 (日本金属学会編) (1979), p. 41