

# CO ガス輸送層内ウスタイト微粒子の溶融還元速度

林 昭二\*・井口 義章\*

Smelting Reduction Rate of Fine Wustite Particles in a CO Gas-conveyed Bed

Shoji HAYASHI and Yoshiaki IGUCHI

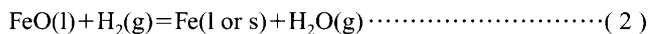
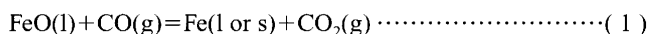
**Synopsis** : Using a laboratory scale fine particles-gas conveyed bed, the reduction rates of liquid wustite with CO gas were measured. CO-CO<sub>2</sub> mixtures having various flow rates and compositions were flowed downward through a cylindrical reactor maintained at a constant temperature of 1723 to 1823K. A batch of pure spherical wustite particles (mean dia.: 48.5 μm) was concurrently fed into the reactor at a small constant rate and reduced in a hot zone.

The reduction process was found to proceed in such a manner that metallic iron particles were enclosed inside a wustite droplet. Rate analysis was made of one dimensional mass balance equations for particles and gas in a steady moving bed under an isothermal condition using the reaction rate for a single particle taking the shrinkage into consideration. Under relatively small reducing potentials, it was concluded that the major fraction of overall reaction resistance is attributable to chemical reaction. However, under higher reducing potentials, the reduction process was estimated to include some mass transfer resistances within the liquid oxide phase. From the temperature dependence of forward chemical reaction rate constants, the activation energy was evaluated to be 90.6 kJ/mol.

**Key words** : particles-gas conveyed bed; liquid wustite particles; CO reduction; rate analysis; chemical reaction rate constant; rate controlling process.

## 1. 緒言

溶融酸化鉄の一酸化炭素ガスや水素ガスによる高温還元反応は、それぞれ(1)、(2)式に従って起こる。



これらのガス還元反応は、高炉下部における還元反応や高炉羽口からの微粉炭、微鉱石吹込み操業<sup>1,2)</sup>、そして将来的な溶融還元製鉄法<sup>3-5)</sup>などに関連して重要である。しかし、これらの反応に関する速度論的研究はあまり多くはなされていない。

萬谷らは1673, 1523Kの温度にて純鉄るつぼ中の溶融酸化鉄表面に水素系ガス<sup>6)</sup>あるいはCO系ガス<sup>7)</sup>を吹き付けて還元を行い、その重量変化よりガス還元反応速度を測定しているが、水素ガスの場合には総括反応速度が特に大きい。そのため、反応過程が溶融酸化鉄表面上のガス境膜内物質移動律速の傾向となり、正確な化学反応速度定数を求めることは容易ではない。

そこで、著者ら<sup>8)</sup>は以前、ガス側の物質移動抵抗の少ない粒子-ガス輸送層を用いて(2)式の溶融酸化鉄の水素ガスによる還元反応速度を測定した。

ここで、粒子-ガス輸送層を用いた場合には次のような特徴が考えられる<sup>8-10)</sup>。

・酸化鉄試料は50 μm程度の微粒子であるため、総括反

応抵抗に対するガス側の物質移動抵抗の影響を数%以下にすることができる。

・微粒子は単位試料重量当たりの表面積が大きい。そのため、短時間のうちに高反応率を得ることができる。

・溶融状態では表面張力によって試料が球状になるために、反応面積を正確に把握でき、かつ反応モデルの解析も容易となる。

・微粒子-ガス間の対流伝熱は速いので<sup>9)</sup>、粒子の急熱急冷が可能である。したがって、低温域での反応量が少ない場合には所定の高温域での反応を設定できる。

・るつぼを使用しないので外部からの物質の汚染がない。

・反応ガス流量、試料供給速度、試料径、並流や向流条件によって反応帯での粒子滞留時間を、そしてガス組成によって還元駆動力をそれぞれ自由に制御できる。

また、問題点としては、反応管内低温域での反応進行の評価が必要と考えられる。

本研究では、前報<sup>8)</sup>と同様に上記の特徴を有する粒子-ガス輸送層を用いて(1)式の溶融酸化鉄の常圧下におけるCOガス還元反応速度を測定した。

月橋ら<sup>10)</sup>は既に粒子-ガス輸送層によって溶融酸化鉄のCOガス還元反応速度を測定している。彼らの研究では、還元反応前の試料が球状化されておらず、測定結果にばらつきが見られた。そこで本研究では、あらかじめ予備溶融によって球状化したウスタイト(Fe<sub>1-y</sub>O)試料を用い、反応

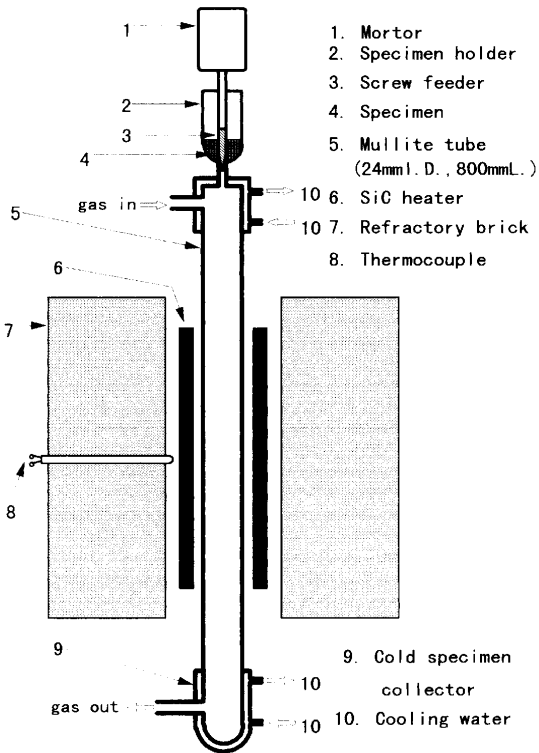


Fig. 1. A schematic particles-gas conveyed system.

実験を遂行した。

そして、輸送層は高い空間率を持つが、基本的に粒子-ガス系の移動層反応装置と見なせる。そこで、八木らが提出した向流式移動層反応装置の数学モデル<sup>11)</sup>を参照し、本研究では並流式移動層の数学モデルとして反応速度解析を行い、得られた結果から化学反応速度定数などを求めた。

## 2. 実験方法

市販の高純度ヘマタイト試薬 (Chloride:0.003, Sulfate:0.01, Cu:0.005, Zn:0.01 mass%) から作成した生ペレットを 1473K で空気中にて焼成後に、50%CO-50%CO<sub>2</sub> 混合ガス、1273K にてウスタイトに予備還元した。このペレットの緻密化と組成を均一にするためにアーク溶解炉にて減圧アルゴン中で溶解させた。得られたボタン状の試料を粉砕し、25~45 μm に分級した。この粒子を流量 0.5 Nl/min の窒素ガスと並流にて反応管上部より高温部に落下供給し、予備溶融させ球状化しておく。この前処理により本反応系の数学モデルへの適用性がより改善できると考えた。作成した球状ウスタイト試料は 44~53 μm の粒径、Fe<sub>1-y</sub>O の初期組成 y=0.0861 であった。

Fig. 1 に、反応装置の概略図を示す。炭化珪素を発熱体とするサイリスタ式電力調節器を使用して反応管内 (ムライト製、内径 24 mm、長さ 800 mm) を所定温度に加熱した。ガス流通下にて反応管軸方向温度分布を熱電対にてあらかじめ測定した。温度分布に及ぼすガス流量依存性は認めら

れず ±15°C の高温範囲を輸送層反応帯 (長さ 13 cm) と見なした。

所定の反応温度に到達後、反応管底部に水冷式ガラス製試料捕集瓶を取付け、反応管上部の軸回転式粒子供給器に試料を約 0.27 g 装着する。まず、反応管内と粒子供給器内の空気を窒素ガス 1.0 Nl/min で 3 分間置換する。つぎに所定流量の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを反応管内にその組成均一化のため 20 分間流す。つぎに粒子供給器を作動させ還元反応を開始する。本実験ではガスから粒子への伝熱や粒子の分散性を十分に達成させるため、Fig. 2 中に示すように CO ガス供給速度に対する試料供給速度比  $F_p$  を 0.017~0.054 (g/Nl) の範囲の所定速度で試料を供給した。

供給された酸化鉄微粒子は、ガスの流れと自由落下によって高温反応帯を通過中に溶融還元反応が進行する。その後、反応管底部の試料捕集瓶に試料が捕集される。粒子供給に要した時間を記録する。反応実験後、管内を N<sub>2</sub> ガスで置換後に試料捕集瓶から試料を取り出しその重量を測る。反応管からの排出ガスは都市ガスとともに燃焼後に室外に導かれる。

CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの CO<sub>2</sub> 濃度を 0, 2, 5, 10% に変化させ、かつ混合ガス全流量を 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5 (Nl/min) に変えて測定した。

反応温度は各 CO<sub>2</sub> 濃度、混合ガス全流量条件とも 1723K, 1773K, 1823K の 3 水準で行った。反応後試料中全鉄濃度は重クロム酸カリウム溶液滴定法 (JIS M8212-1983) で定量した。

輸送層底におけるウスタイト粒子の還元率  $f_1$  は (3) 式より算出した<sup>10)</sup>。

$$f_1 = \frac{1 - (\text{mass}\% \text{Fe})_B / (\text{mass}\% \text{Fe})_A}{1 - (\text{mass}\% \text{Fe})_B / 100} \dots \dots \dots (3)$$

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 層内粒子滞留時間

本実験では、還元ガス流量を変化させることにより溶融酸化鉄粒子の均熱帯中の滞留時間  $\tau$  値を変化させた。本研究における粒子の輸送層内移動速度  $U_p$  は粒子の還元反応による密度、粒径変化を考慮しても高々 4%  $U_p$  値に影響するのみであるので、層頂で与えられる移動速度  $U_p$  値で層内を等速落下するとした。したがって  $U_p$  や  $\tau$  は粒子の Stokes 終端速度  $U_S$ <sup>12)</sup> とガスの空塔速度  $U_0$  を用いて以下の (4) 式によって算出された。

$$U_S = g(\rho_p - \rho_g)d_w^2 / 18\mu_g, \quad U_p = U_0 + U_S, \quad \tau = L/U_p \dots \dots \dots (4)$$

ここで、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの粘性係数  $\mu_g$  は、CO, CO<sub>2</sub> の粘性<sup>13)</sup> と Wilke の式により求めた。

3・2 ガス輸送層還元及ぼす粒子供給速度の影響

Fig. 2に1773K, 98%CO-2%CO<sub>2</sub>, 1.0 Nl/minの条件で得られた還元率  $f_1$  値に及ぼすCOガス供給速度に対する試料供給速度比  $F_p$  (g/Nl)の影響を示す(粒子滞留時間  $\tau=0.441$  sec)。供給速度比  $F_p$  の増加に伴い実測の  $f_1$  値は減少傾向を示した。図中の曲線は  $k_p$  値 (Fig. 8に示す) を用いて  $f_1$  値を再計算したものである。測定  $f_1$  値は高  $F_p$  値ほど計算した  $f_1$  値よりも低下した。この程度の  $F_p$  値の条件では粒子-ガス間の対流伝熱は十分に大きいと考えられるので<sup>9)</sup>, 層内粒子の分散性の悪化による粒子周囲の生成ガスによる還

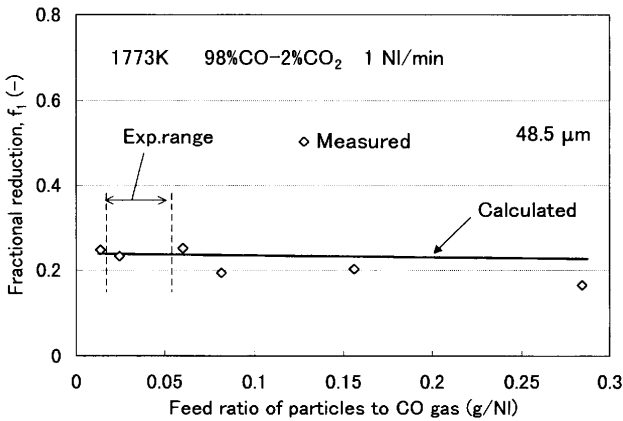


Fig. 2. Relation between fractional reduction and feed ratio of particles to CO gas.

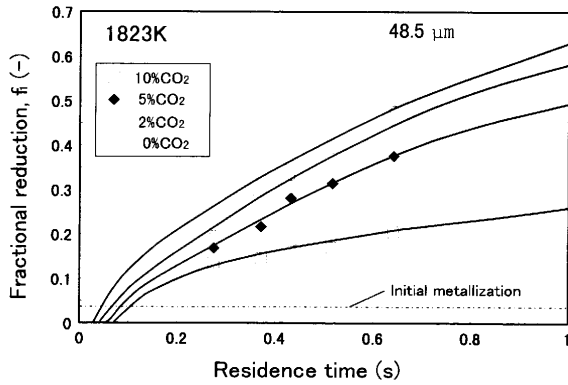


Fig. 3. Relation between fractional reduction and particle residence time at 1823K. (Each curve shows measured results.)

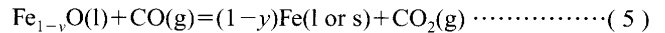
元反応の遅れが測定  $f_1$  値低下の一因と思われた。したがって、本研究では図に示す供給速度比  $F_p=0.017\sim 0.054$  g/Nlの低値範囲で以後の反応実験を遂行した。

3・3 還元及ぼす測定条件の影響

Fig. 3に1823Kの条件で得られた還元率  $f_1$  値に及ぼす粒子滞留時間  $\tau$  とCO-CO<sub>2</sub>混合ガス組成の影響を示す。図中の各曲線は各CO<sub>2</sub>濃度の条件で得られた測定  $f_1$  値に対応している。これらの還元初期過程において金属鉄出現までの誘導期間が認められた。萬谷ら<sup>14)</sup>によって報告された溶融ウスタイトと金属鉄平衡下溶融ウスタイトの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  値は温度依存性がほとんどなく0.12であるので、この値を使用すると始めの金属化における  $f_1$  値は0.038である。この条件下では  $y=0.0508$  となる。本研究で得られた結果は、金属鉄出現までの誘導期間は低反応温度、高CO<sub>2</sub>濃度のCO-CO<sub>2</sub>混合ガスほど長い傾向を示した。この図に示すように還元率  $f_1$  値は粒子滞留時間  $\tau$  値が長く低CO<sub>2</sub>濃度のCO-CO<sub>2</sub>混合ガスほど高い傾向を示した。

3・4 速度解析

本研究における反応式は(5)式であり、その反応の標準自由エネルギー変化値  $\Delta G^\circ$  (J/mol)には(6)式および(7)式を用いた。



$$\Delta G^\circ = -64957 + 49.77T \text{ (J/mol)}, \quad (1642 \sim 1808K)^{(10)} \dots\dots (6)$$

$$\Delta G^\circ = -49706 + 41.51T \text{ (J/mol)}, \quad (1808 \sim 2000K)^{(10)} \dots\dots (7)$$

還元後の試料断面観察の結果(Fig. 4), 還元初期から中期段階においても大部分の試料が球状の金属鉄(固体, 液体に依らず)を溶融ウスタイトが取囲む形で、還元は進行している。これは前報のN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>系ガスの場合<sup>8,15)</sup>と同様な反応形態を示している。そこで本研究における単一粒子の還元反応モデルをFig. 5に示すが、前報と同様に<sup>8,15)</sup>, ガス境膜内物質移動, 溶融ウスタイト表面での還元反応による鉄イオン  $Fe^{2+}$  の生成, 溶融ウスタイト中  $Fe^{2+}$  の内方拡散, 溶融ウスタイト-金属鉄界面での金属鉄析出の各過程を経て還元反応が進行するものと考えた。まず、ガス境膜内物質

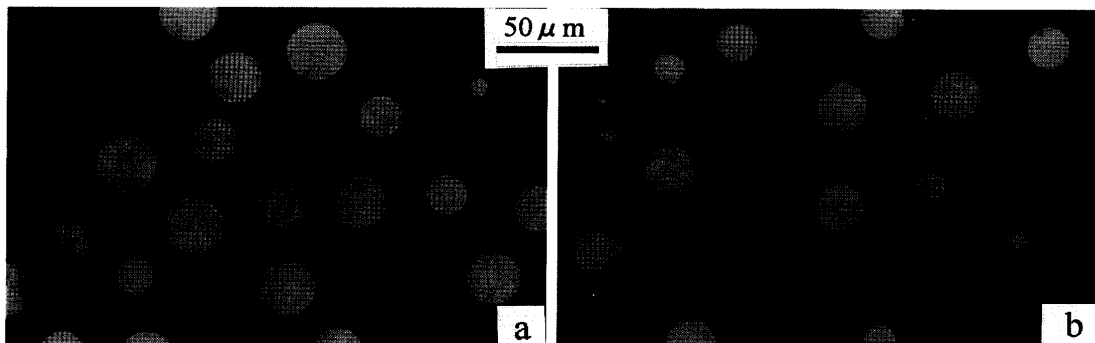


Fig. 4. Cross sections of particles after reduction with 100% CO gas at 1773K, a)  $Q=0.60$  Nl/min,  $f_1=0.359$ ,  $\tau=0.520$  sec, b)  $Q=1.5$  Nl/min,  $f_1=0.183$ ,  $\tau=0.279$  sec.

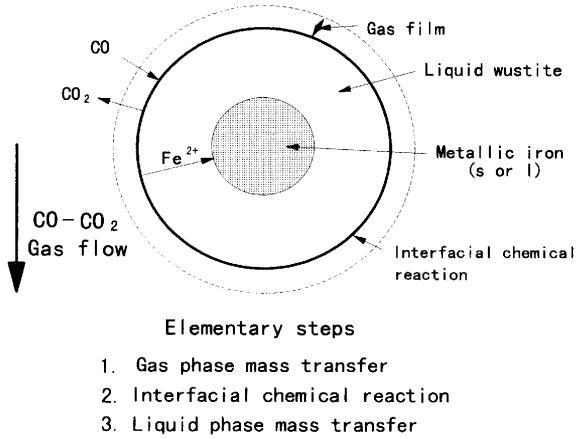


Fig. 5. A reaction model for a single particle.

移動とウスタイト表面でのCOガスによる還元反応の二つの過程を考慮して還元反応速度の解析を行うことにする。

還元反応に伴って、密度  $\rho_w$  のウスタイトより密度  $\rho_{Fe}$  の鉄が生成するので、粒子が収縮することを考慮すると、 $f$  だけ還元が進んだ粒子の半径は、

$$r_p = (1 - af)^{1/3} \cdot r_0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

となる。ただし、 $a = (\rho_w - \rho_{Fe}) / \rho_w$  である。したがって、COガスに関する粒子-ガス輸送層単位体積当たりの反応速度  $R^*$  (mol CO/cm<sup>3</sup>·s) は次式となる。

$$R^* = \frac{3(1-\varepsilon)(1-af)^{2/3}(c-c^e)}{r_0\{1/k_f + K/k_c(1+K)\}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $k_c$  は見かけの化学反応速度定数、 $k_f$  はガス境膜内物質移動係数で Ranz-Marshall 式の(10)式<sup>16)</sup>から計算される。

$$Sh = 2.0 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで、分子拡散係数  $D_{CO-CO_2}$  は Andrussow の式より定まる指数式<sup>13)</sup>を用いた。

本研究の粒子-ガス輸送層は移動層モデル<sup>11)</sup>とは層の空間率が大きく異なるのみで基本的には同じ数学的取扱いが可能である。

Fig. 6 に並流式粒子-ガス輸送層の模式図を示す。本研究では層高  $L$  は均熱帯長さとし、 $U_p$ ,  $\varepsilon$  は層頂の値で不変とした。粒子とガスの押し出し流れを仮定し、固気並流移動層内定常状態下一次元のCOガスとウスタイト粒子に関する物質収支を層頂から  $z$  の位置での微小高さ  $dz$  に関して考えるとそれぞれ(11), (12)式を得る<sup>11)</sup>。

$$U_0 \frac{dc}{dz} = -R^* \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{df}{dz} = \frac{MR^*}{S} \quad \dots\dots\dots (12)$$

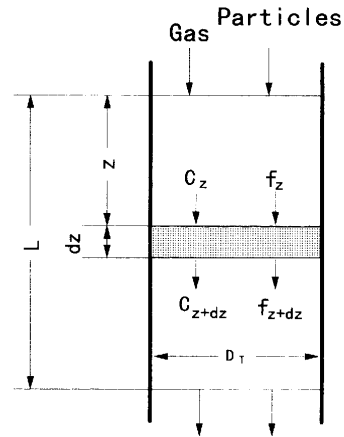


Fig. 6. Concept for the analysis of a steady isothermal particles-gas conveyed reaction system.

ここで、幾つかの無次元変数を  $\eta = z/L$ ,  $\alpha = U_0 r_0 / 3(1-\varepsilon)Lk_f$ ,  $\chi = (c - c^e) / (c_0 - c^e)$ ,  $\delta = k_f K / k_c(1+K)$ ,  $\phi' = MU_0(c_0 - c^e) / S$  とおき、これらを(11), (12)式に代入して無次元化すると、それぞれ(13), (14)式となる。

$$\frac{d\chi}{d\eta} = \frac{-\chi(1-af)^{2/3}}{\alpha(1+\delta)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\frac{df}{d\eta} = \frac{\phi' \chi(1-af)^{2/3}}{\alpha(1+\delta)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

つぎに、二つの境界条件  $\eta = 0$  (層頂) で、 $\chi = 1, f = 0$  と  $\eta = 1$  (層底) で、 $\chi = \chi_1, f = f_1$  および  $\eta = \eta$  (層内) で、 $\chi = \chi, f = f$  の各条件と式(13), (14)を組合せると次式(15)を得る。この式は  $f = 0 \sim f, \eta = 0 \sim \eta$  の積分式である。

$$\int_0^f \frac{df}{(\phi' - f)(1-af)^{2/3}} = \int_0^\eta \frac{d\eta}{\alpha(1+\delta)} = \frac{\eta}{\alpha(1+\delta)} \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここで、 $(1-af)^{1/3} = \xi, a\phi' - 1 = b^3$  とおくと(15)式の左辺は解析的に(16)式のように解ける。

$$\begin{aligned} \int_0^f \frac{df}{(\phi' - f)(1-af)^{2/3}} &= -3 \int_1^\xi \frac{d\xi}{\xi^3 + b^3} \\ &= -\frac{1}{2b^2} \left\{ \ln \frac{(\xi+b)^2 |1-b+b^2|}{(1+b)^2 |\xi^2 - b\xi + b^2|} \right\} \\ &\quad - \frac{\sqrt{3}}{b^2} \left\{ \arctan \frac{2\xi - b}{\sqrt{3}b} - \arctan \frac{2-b}{\sqrt{3}b} \right\} \quad \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

ここで、層底の条件  $\eta = 1$  および各測定条件すなわち反応温度  $T$ , 反応ガスの体積流量速度  $Q$ , 反応ガス組成  $CO_2\%$ , 粒子の供給速度  $S$  において得られた層底での還元率  $f_1$  を(15), (16)式に代入すると見かけの化学反応速度定数  $k_c$  (cm/sec) が得られる。この  $k_c$  は式(17)によって  $k_r$  (g/cm<sup>2</sup>·sec·atm) 値に単位変換できる<sup>8)</sup>。

$$k_r = M_0 k_c / RT \quad \dots\dots\dots (17)$$

Table 1. Data employed for reaction rate analysis.

Temperature (K)	Density (mol/cm <sup>3</sup> )		Equilibrium constant, K <sup>(10)</sup>
	$\rho_w$ <sup>(16)</sup>	$\rho_{Fe}$ <sup>(17)</sup>	
1723	0.0623	0.128	0.2342
1773	0.0609	0.127	0.2061
1823	0.0594	0.126	0.1804

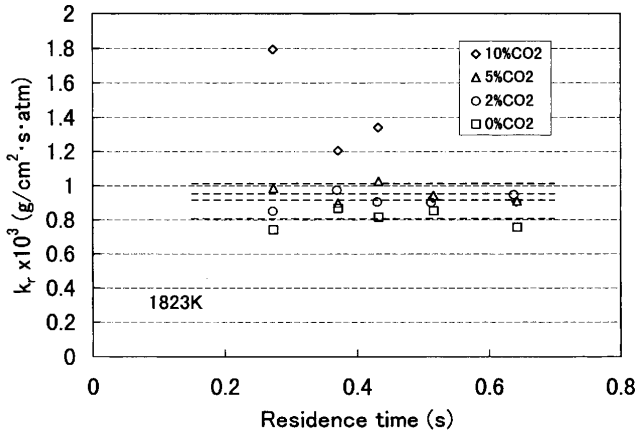


Fig. 7. Relation between apparent chemical reaction rate constant and particle residence time at 1823K.

3.5 解析結果

Fig. 3に示されたように、金属鉄生成までの誘導期間が各温度とガスの組成と流量で認められた。溶融ウスタイトの活量は金属化中は本質的に一定なので速度解析は始めの金属化段階以降の区間で実施された。したがって、始めの金属化段階基準の還元率  $f'_1$  と  $f'_1=0$  の時  $\chi=1$  の条件、そして(15), (16)式を用いて解析された。金属化以前で生成するCO<sub>2</sub>は無視できる。なぜなら長坂らの研究<sup>7)</sup>より固体ウスタイトの還元速度は液体ウスタイトのそれよりも1~2桁小さいためである。反応温度における粒子内ウスタイトと鉄の密度<sup>17,18)</sup>と(5)式反応の平衡定数 $K^{(10)}$ はTable 1に示された値を用いた。

1823Kの温度で得られた測定値を用いて上記の解析で求めた $k_r$ 値を滞留時間 $\tau$ に対してFig. 7に示す。10% CO<sub>2</sub>の条件の短い滞留時間側を除いて各 $k_r$ 値は $\tau$ 値ではなくCO<sub>2</sub>濃度に依存した。他の反応温度においても同様な測定と解析を行い、各ガス組成、反応温度での $k_r$ 値の平均値をまとめてFig. 8に示した。CO<sub>2</sub>濃度が増加するに伴い $k_r$ 値も増加の傾向を示し、CO<sub>2</sub>濃度が5%になった辺りから $k_r$ 値はほぼ一定になっている。低CO<sub>2</sub>濃度側では特に1823, 1773Kにおいて $k_r$ 値は減少した。

後述のように $k_r$ 値はかなり大きいため、全反応抵抗に占めるガス境膜内拡散抵抗は数%程度であるので、化学反応律速を仮定して反応ガスの反応駆動力 $P_{CO}-P_{CO_2}/K$  (atm)を横軸にとり、始めの金属化基準、層底における粒子単位

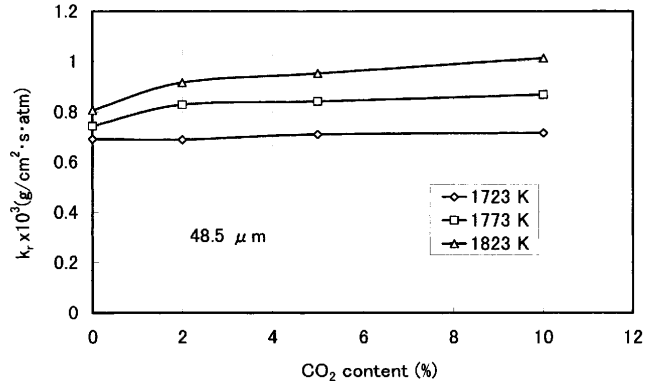


Fig. 8. CO<sub>2</sub> gas content dependence of apparent chemical reaction rate constants.

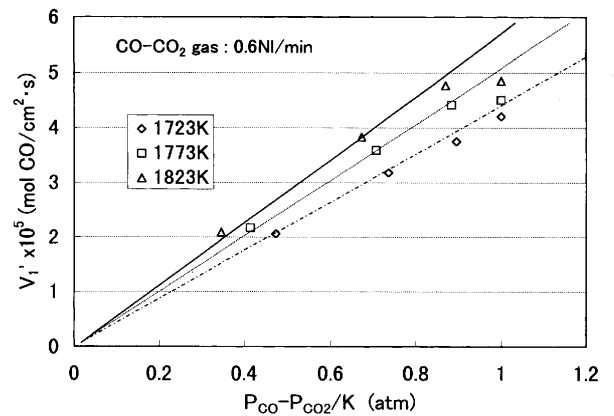


Fig. 9. Relation between overall reduction rates and driving force for chemical reaction.

表面積当たりの反応速度  $V'_1$  値 (mol CO/cm<sup>2</sup>.s) との関係を求め Fig. 9に示した。CO-CO<sub>2</sub>混合ガス 0.6 Nl/minの条件 ( $\tau=0.513\sim 0.522$  sec)の場合を示しており、 $V'_1$  値は(18)式を用いて算出した。

$$V'_1 = \frac{r_0 R_1^{*'}}{3(1-\epsilon)\xi_1^{1/2}} \dots \dots \dots (18)$$

各反応温度において反応駆動力の増大に伴い  $V'_1$  値は直線的に増加したが、高反応駆動力において多少低値側に偏倚する傾向を示した。この理由として次のようなことが考えられる。

(1) ガス境膜内の物質移動抵抗：本実験の条件ではガス境膜内物質移動係数  $k_g$  が 1150~1840 (cm/s) と十分大きいため、物質移動抵抗の影響は数%程度でありほとんど無視できる (Table 3参照)。

(2) ガスから粒子への伝熱：ガスから粒子への伝熱が、 $k_r$  値に影響を及ぼしているかどうかを調べるために、ガス-粒子間の伝熱係数  $h_p$  (J/s.cm<sup>2</sup>.K) を求めた。COとCO<sub>2</sub>の熱伝導率は文献<sup>19)</sup>から推定した値を用い、Lindsay-Bromleyの方法<sup>20)</sup>によってCO-CO<sub>2</sub>混合ガスの熱伝導率を算出した。反応温度1773K、ガス組成98%CO-2%CO<sub>2</sub>、全ガ

ス流量 1.0 Nl/min の場合において  $h_p$  値を平均粒径  $35 \mu\text{m}$  と  $48.5 \mu\text{m}$  に対して求め、Table 2 に示した。本実験では、Reynolds 数が  $\text{Re}=0.0030\sim 0.065$  と小さいので Nusselt 数  $\text{Nu}=2.0$  として伝熱係数を求めた。表より小粒径の方が大粒径のものより伝熱係数  $h_p$  が 39% ほど大きいにもかかわらず、得られた  $k_r$  値はどちらの粒径もほぼ同じ値となった。したがって、ガスと粒子間の伝熱は  $k_r$  値に影響していないと思われる。

(3) 熔融ウスタイト内の物質移動抵抗：反応後試料断面観察に基づいた単一粒子の反応モデル図を Fig. 5 に示した。熔融ウスタイト表面において CO ガスと反応し、直接金属鉄が生成するのではなく一旦過飽和鉄イオン  $\text{Fe}^{2+}$  となり、この鉄イオンが熔融ウスタイト中を金属鉄核との界面に向かって正孔、空孔と相互拡散し、その界面で鉄イオンから金属鉄と正孔、空孔が生成する反応機構にて還元反応が進行すると考えられる<sup>8,15)</sup>。反応ガス中 CO 濃度が高くなり反応駆動力が増大すると総括反応速度も増加するが、その反応速度に対応する気液界面への正孔と空孔流束が減少傾向となり総括反応速度の増加傾向が漸減すると考えられる。すなわち液内物質移動抵抗が総括反応速度に影響することが示唆される。

(4) 化学反応熱の影響：(5) 式の正反応は生成金属鉄が固体、液体に依らずともに発熱反応のため反応中の粒子の温度低下は考えられない。

以上のことより、CO 濃度の増加に伴う  $k_r$  値減少は熔融ウスタイト中の物質移動抵抗の増大のためであると考えられる。

また、Fig. 9 に示した  $1773\text{K}$ 、 $Q=0.6 \text{ Nl/min}$  の条件に対して、総括反応抵抗に占める各過程の抵抗の割合を見積もり、その結果を Table 3 に示す。ガス境膜内物質移動抵抗の影響は 2.6~4.2% でありほとんど化学反応律速といえるが、

Table 2. The values of  $h_p$  and  $k_r$  obtained for the condition of 98%CO-2%CO<sub>2</sub> mixture,  $Q=1.0 \text{ Nl/min}$  at  $1773\text{K}$ .

Particle Diameter ( $\mu\text{m}$ )	$h_p$ ( $\text{J/cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{K}$ )	$k_r \times 10^3$ ( $\text{g/cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{atm}$ )
35	0.488	0.801
48.5	0.352	0.802

高反応駆動力側で 13.9% 液側物質移動抵抗が認められる結果となった。

上記より、総括反応速度が比較的小さい 10% CO<sub>2</sub> 濃度の条件で得られた見かけの化学反応速度定数  $k_r$  は (5) 式反応の真の正方向の化学反応速度定数  $k_r^\circ$  ( $\text{g/cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$ ) と見なせる。この条件で得られた  $k_r^\circ$  値の温度依存性を示す実験式は (19) 式となった。

$$\log k_r^\circ = -4733/T - 0.396 \dots \dots \dots (19)$$

この式より得られる (5) 式の還元反応の活性化エネルギーは  $E=90.6 \text{ (kJ/mol)}$  となった。

$k_r^\circ$  値の反応温度依存性を他研究結果も含め Fig. 10 に示す<sup>21)</sup>。CO ガス輸送層による月橋ら<sup>10)</sup>の  $k_r^\circ$  値とガス吹き付け法による長坂ら<sup>7)</sup>の  $k_r^\circ$  値はともに近い結果となっているが、本研究の  $k_r^\circ$  値は彼らよりも 3.3~3.7 倍ほど高値を与えた。月橋らと本研究の違いは試料の予備熔融の有無や反応帯長さの評価などに起因することが考えられる。しかし、長坂らが得た固体ウスタイトの水素ガスと CO ガスによる還元反応速度定数の差 20.9 倍は、林ら<sup>8)</sup>が得た液体ウスタイトの水素ガスと本研究の CO ガスによる還元反応速度定数との差 16.3 倍とかなり符号した差を示しており、液体ウスタイトの水素ガスと CO ガスの還元反応速度定数には研究者間でまだかなりの偏倚が見られる。

Table 4 には他研究者によって得られている CO ガスと H<sub>2</sub>

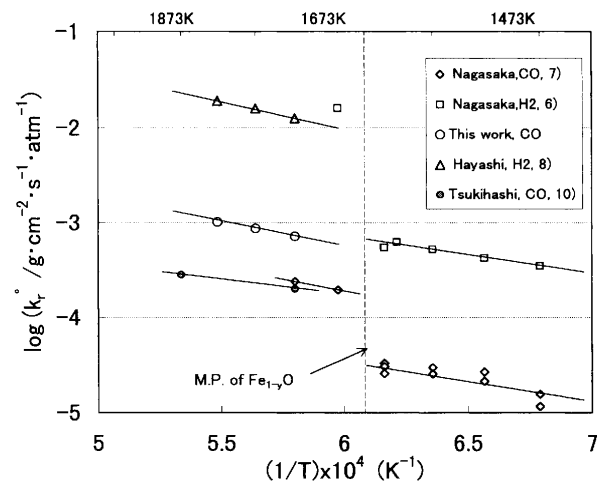


Fig. 10. Temperature dependence of chemical reaction rate constants.

Table 3. Fractional resistances estimated for the reduction results in the conditions of  $Q=0.60 \text{ Nl/min}$  at  $1773\text{K}$ .

Process	Fractional resistances (%)			
	10 Vol% CO <sub>2</sub>	5 Vol% CO <sub>2</sub>	2 Vol% CO <sub>2</sub>	0 Vol% CO <sub>2</sub>
Mass transfer in gas phase	4.2	3.6	3.2	2.6
Chemical reaction in the liquid surface	95.8	93.3	92.3	83.5
Mass transfer in liquid oxide phase	0	3.0	4.4	13.9

Table 4. Several chemical reaction rate constants obtained previously for gaseous reduction of liquid or solid wustite.

Researchers	Reaction	Empirical equation of $k_r$ ( $g/cm^2 \cdot sec \cdot atm$ ), (Temperatures)	Activation energy for chemical reaction (kJ/mol)
Tsukihashi et al. <sup>19)</sup>	CO reduction of liquid wustite	$\log k_r = -3163/T - 1.865$ (1723-1873K)	60.5
Nagasaka et al. <sup>7)</sup>	CO reduction of liquid wustite	$\log k_r = -5130/T - 0.646$ (1673-1723K)	98.2
Hayashi et al. <sup>9)</sup>	H <sub>2</sub> reduction of liquid wustite	$\log k_r = -5728/T + 1.422$ (1723-1823K)	110
This work	CO reduction of liquid wustite	$\log k_r = -4733/T - 0.396$ (1723-1823K)	90.6
Nagasaka et al. <sup>7)</sup>	CO reduction of solid wustite	$\log k_r = -4123/T - 1.995$ (1473-1623K)	78.9
Nagasaka et al. <sup>9)</sup>	H <sub>2</sub> reduction of solid wustite	$\log k_r = -3879/T - 0.814$ (1473-1623K)	74.3

ガスによる固体や液体ウスタイトの還元における  $k_r$  値の反応温度依存性と活性化エネルギーを本研究結果とともに示す。液体や固体ウスタイトのCOガス還元反応における活性化エネルギーはそれぞれ60.5~98.2, 78.9 kJ/mol であり, H<sub>2</sub>ガス還元の場合にはそれらはそれぞれ110, 74.3 kJ/mol となっている。

4. 結言

ガス側の物質移動抵抗の少ない粒子-ガス輸送層を用いて溶融酸化鉄のCO-CO<sub>2</sub>混合ガスによる還元反応速度を1723~1823Kの温度にて測定した。そして, 得られた結果を並流移動層における数学モデルを用いて解析し次なる結言を得た。

(1) 溶融ウスタイト球状微粒子のCOガス還元は, 溶融ウスタイトの中心部に生成した球状金属鉄が反応進行に伴いその径を増大させる形で進行した。これは以前の著者らによる水素ガス輸送層還元の場合と同様である。

(2) 反応による粒子収縮を考慮した単一粒子反応モデルと並流移動層の数学モデルに基づく速度解析より見かけの化学反応速度定数  $k_r$  値を得た。総括反応速度が比較的小さい条件下では化学反応律速と見なせ, 真の化学反応速度定数  $k_r^0$  値の反応温度依存式の(19)式を得た。しかし, 総括反応速度が比較的高い条件では溶融ウスタイト内の物質移動抵抗の存在が示唆された。

(3) (19)式よりCO還元反応の活性化エネルギー90.6 kJ/molを得た。本研究で得られた真の化学反応速度定数  $k_r^0$  値は従来の結果よりもかなり高値を示したが, これらは固体と液体ウスタイトのCOガスと水素ガス還元反応速度定数の相対的な差においては妥当なものと考えられた。

本研究の遂行に尽力された学部学生栗木知春君に感謝致します。

記号

- $a$  : 変数,  $=(\rho_w - \rho_{Fe})/\rho_w (-)$
- $b$  : 変数,  $a\phi' - 1 = b^3 (-)$
- $c, c_0, c_1, c^e$  : 層内, 層頂, 層底, Fe/FeO 平衡でのCO濃度 (mol/cm<sup>3</sup>)
- $d_w$  : ウスタイト粒子の直径 (cm)
- $D_{CO-CO_2}$  : CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)
- $D_T$  : 反応管の内径 (cm)
- $E$  : (5)式反応の活性化エネルギー (J/mol)
- $f, f_1$  : 層内, 層底におけるウスタイト粒子の還元率 (-)
- $f_1'$  : 始めの金属化基準の  $f_1 (-)$
- $F_r$  : COガス供給速度に対する粒子供給速度比 (g/Nl)
- $\Delta G^0$  : (5)式反応の標準自由エネルギー変化値 (J/mol)
- $g$  : 重力加速度 (980 cm/s<sup>2</sup>)
- $h_p$  : 粒子-ガス間伝熱係数 (J/cm<sup>2</sup>·sec·K)
- $k_c$  : 見かけの化学反応速度定数 (cm/sec)
- $k_f$  : ガス境界内物質移動係数 (cm/sec)
- $k_g$  : ガスの熱伝導度 (J/cm·sec·K)
- $k_r$  : (5)式反応の見かけの化学反応速度定数 (g/cm<sup>2</sup>·sec·atm)
- $k_r^0$  : (5)式反応の正方向見かけの化学反応速度定数 (g/cm<sup>2</sup>·sec·atm)
- $K$  : (5)式反応の平衡定数 (-)
- $L$  : 層高 (cm)
- (mass%Fe)<sub>A</sub>, (mass%Fe)<sub>B</sub> : 還元後, 前の試料の全鉄濃度 (mass%)
- $M$  : ウスタイトの分子量 (g/mol)
- $Nu$  : Nusselt 数,  $=h_p d_w / k_g (-)$
- $Q$  : 反応ガスの体積流量速度 (Nl/min)
- $r_0$  : 層頂での粒子半径 (cm)
- $r_p$  : 反応中の収縮を考慮した粒子半径,  $=(1-af)^{1/3} r_0$  (cm)
- $R$  : 気体定数,  $=82.054$  (cm<sup>3</sup>atm/K·mol)
- $R^*$  : COガスに関する層単位体積当たりの反応速度 (mol CO/cm<sup>3</sup>·s)
- $R_1^*$  : 始めの金属化基準, 層底における  $R^*$  (mol CO/cm<sup>3</sup>·s)
- $Re$  : Reynolds 数,  $=d_w U_r \rho_g / \mu_g (-)$
- $S$  : 粒子の供給速度 (g/cm<sup>2</sup>·s)
- $Sc$  : Schmidt 数,  $=\mu_g / \rho_g D_{CO-CO_2} (-)$
- $Sh$  : Sherwood 数,  $=k_f d_w / D_{CO-CO_2} (-)$
- $T$  : 反応温度 (K)
- $U_0$  : ガスの空塔速度 (cm/s)
- $U_p$  : 反応管壁に対する粒子速度 (cm/s)
- $U_r$  : 粒子に対するガス流速 (cm/s)
- $U_s$  : Stokesの粒子終端速度 (cm/s)
- $v_1'$  : 始めの金属化基準, 層底における粒子単位表面積当たりの反応速度 (mol CO/cm<sup>2</sup>·s)
- $y$  : ウスタイトの不定比度 (-)
- $z$  : 層頂からの距離 (cm)

## ギリシャ文字

$\alpha$	: 無次元変数, $=U_0 r_0 / 3(1-\varepsilon)Lk_f (-)$
$\delta$	: 無次元変数, $=k_f K / k_c(1+K) (-)$
$\varepsilon$	: 層の空間率, $(-)$
$\eta$	: 無次元変数, $=z/L (-)$
$\mu_g$	: ガスの粘性係数 (g/cm $\cdot$ s)
$\xi, \xi_1'$	: 変数, $= (1-af)^{1/3}, = (1-af_1')^{1/3} (-)$
$\rho_w, \rho_{Fe}$	: ウスタイト, 金属鉄の mol 密度 (mol/cm $^3$ )
$\rho_g$	: ガス密度 (g/cm $^3$ )
$\rho_p$	: 粒子密度 (g/cm $^3$ )
$\tau$	: 粒子の反応層内滞留時間 (s)
$\phi'$	: 無次元変数, $=MU_0(c_0-c^e)/S (-)$
$\chi$	: 層内無次元 CO 濃度, $= (c-c^e)/(c_0-c^e) (-)$
$\chi_0, \chi_1$	: 層頂, 層底での $\chi (-)$
$\chi_1'$	: 始めの金属化基準, 層底での $\chi (-)$

## 文 献

- 1) S.Inaba and J.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1187.
- 2) X.-G.Xiao, K.Nozaawa, S.Sasahara, M.Shimizu and S.Inaba: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1230.
- 3) T.Fuwa: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **26** (1987), 365.
- 4) Y.Shimomura: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 509.
- 5) T.Miyazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1238.
- 6) S.Ban-ya, Y.Iguchi and T.Nagasaka: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1689.
- 7) T.Nagasaka, Y.Iguchi and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 204.
- 8) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 555.
- 9) N.J.Themelis and W.H.Gauvin: *AIChE J.*, **8** (1962), 437.
- 10) F.Tsukihashi, K.Kato, K.Otsuka and T.Soma: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 750.
- 11) J.Yagi, A.Moriyama and I.Muchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1968), 209.
- 12) J.Szekely and N.J.Themelis: *Rate Phenomena in Process Metallurgy*, Wiley-Interscience, New York, (1971), 607.
- 13) T.Usui, M.Naito, T.Murayama and Z.Morita: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 431.
- 14) S.Ban-ya and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1809.
- 15) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 242.
- 16) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1960), 409.
- 17) K.Mori and K.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 1123.
- 18) L.D.Lucas: *Compt. Rend.*, **250** (1960), 1850.
- 19) 蒔田 薫: 粘度と熱伝導率, 培風館, 東京, (1975), 75.
- 20) 佐藤一雄: 物性定数推算法, 丸善, 東京, (1954), 118.
- 21) T.Nagasaka and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1753.