

鉄粉との混合ペレット中炭材のガス化反応における鉄の触媒作用と反応速度定数

孟 繁明*・井口 義章*²・林 昭二*²

Catalytic Effect of Iron on the Carbon Gasification Reaction and Its Rate Constants in Iron–Carbon Composite Pellet

Fanming MENG, Yoshiaki IGUCHI and Shoji HAYASHI

Synopsis : The rate of the gasification reaction of coal char- and graphite-electrolytic iron composite pellets were gravimetrically measured in CO–CO₂ mixtures from 850 to 1000°C. The gasification curves of high accuracy were obtained by a combination of weight loss measurements and carbon analysis by combustion method for reacted pellets. By applying the integrated first-order reaction rate equation to the curves, the apparent gasification rate, k' , was estimated. Based on the relation between effectiveness factor and Thiele modulus for the Langmuir–Hinshelwood type catalytic reaction in a spherical catalyst, the straight line relation between $(1/k')^2$ versus R^2 was extrapolated to zero R^2 to obtain the intrinsic gasification rate. By comparing the intrinsic gasification rates for carbon–electrolytic iron, the catalytic effect of electrolytic iron on the gasification is to increase the rates by the factors of 1.5~4.9 and 14.3 times respectively. The gasification rate parameters of the rate equation, $k=(k_0P_{CO_2})/(1+k_1P_{CO}+k_2P_{CO_2})$, were evaluated from the two series experiments in the following conditions. Series A: $P_{CO}+P_{CO_2}=101325$ Pa, $P_{CO_2}=(0.1\sim0.2)\times 101325$ Pa. Series B: $P_{CO}/P_{CO_2}=4$, $P_{CO}+P_{CO_2}+P_{N_2}=101325$ Pa, $P_{CO_2}=(0.1\sim0.2)\times 101325$ Pa. The catalytic effect of the electrolytic iron was in good agreement with that of the iron reduced from a hematite ore, and the results obtained in this study are applicable to the reduction of the iron ore–coal char composite pellet.

Key words : gasification; coal char; graphite; composite pellet; catalytic effect; intrinsic rate; rate parameter; CO₂.

1. 緒言

炭材内装鉄鉱石ペレットを高温に加熱して直接還元鉄を製造するプロセスでは、鉄鉱石のガス還元反応と炭材のガス化反応がそれぞれの反応ガスと生成ガスを交換して進行するが、後者のガス化反応が総括反応の律速段階であるとの報告が多い^{1,2)}。また、ガス化反応は、強い吸熱反応であり、温度を低下させて還元反応を遅くする原因となり、その速度は熱収支を取る上で重要である。したがって、炭材のガス化反応の速度を決める要因を明らかにしておくことは、炭材内装ペレットの総括反応を速くするために極めて重要である。

ところで、炭材内装ペレット内のガス化反応は、還元によって生成した金属鉄が触媒作用を有することから、酸化鉄、特に炭材と直接接触した酸化鉄が優先的に還元されて、その金属鉄の触媒作用によって反応が促進される可能性がある。そこで本研究では、まず、金属鉄粉（電解鉄粉を使用）と炭材の混合ペレットを作製し、CO–CO₂ 混合ガスによる金属鉄安定条件下における炭素のガス化反応速度を測定した。つぎに、鉄粉の代わりに同体積の珪石と混合した炭材のガス化速度を、鉄粉混合下でのガス化速度と比較し、

金属鉄粉の触媒作用を定量化した。また、鉄の触媒作用をより正確に評価するために、異なるサイズのペレットのガス化速度を測定し、ガス拡散抵抗を完全に分離して真のガス化反応速度を求めた。さらに、石炭チャーと鉄粉の混合ペレットに対して、1000°C以下でのガス化反応速度にも適用できる、平衡関係をも考慮したLangmuir–Hinshelwood型の速度式に基づいて速度パラメーターを求めた。

炭材中炭素のガス化反応の速度論的研究と金属鉄の触媒作用はこれまでも数多く報告されている³⁻⁶⁾。特に鉄触媒についてはWalkerらのレビュー³⁾があり、 P_{CO_2}/P_{CO} 比や反応時の鉄の状態などがガス化反応速度に及ぼす影響が論じられている。鳥飼ら⁵⁾は炭素材ブロックと原子炉用黒鉛の2種類の試料をFe(NO₃)₃に浸し、乾燥後0~4%鉄の範囲で反応温度700~900°Cの間で炭素と二酸化炭素との反応における鉄触媒の効果を調べた。黒鉛に対する鉄の触媒効果が極めて大きいことを報告している。また、Mehrotra⁴⁾らは、鉄含有量1~15%のペレットを使って、CO₂ガスでガス化反応速度を測定し、鉄の触媒作用を調べた。

炭材内装ペレット内の反応の場合、かなりの量の還元された鉄が共存している。鉄の触媒作用についての従来のほとんどの研究では、試料内における鉄の含有量は少なく、

平成14年2月20日受付 平成14年6月3日受理 (Received on Feb. 20, 2002; Accepted on June 3, 2002)

* 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology)

*² 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

これまでの結果を炭材内装ペレットへ応用することは適切でないと考えられる。そこで、炭材内装ペレットを加熱して還元鉄を製造するプロセスにおける反応機構を解明するために、多量の鉄存在下でのガス化反応速度を調べた。

2. 実験方法

石炭チャー、試薬黒鉛、電解鉄および珪石をそれぞれ粉砕して粒度 $45 \mu\text{m}$ 以下の粉末を試料原料とした。これらの原料の組成を Table 1 に示す。石炭チャーと電解鉄粉の混合ペレットは、電解鉄粉 80 mass% 石炭チャー 20 mass% に、結合剤としてベントナイトを外量で 1 mass% の割合とした。混合には、構成物の比重が大きく異なるため、均一になるよう特に注意を払った。まず密閉容器に入れ、それを振動して十分に混合し、さらに水を加えてから十分に混合してマクロ、ミクロの混合に留意した。造粒はハンドローリング法で行った。ペレット直径はガス化速度が十分な精度で測定できる下限の 3.5 mm を中心にして実験した。また、その速度の直径依存性をみるため、さらに 7 mm と 10 mm のペレットを製造した。これらのペレットを、 105°C で 24 h 以上十分乾燥して実験に使った。炭素のガス化反応速度は重量法で測定した。ガス化反応による減量を熱天秤によって測定し 2 s ごとに自動的にデータを取り込んだ。反応管は、電気炉内に垂直に置かれた内径 23 mm のアルミナ管である。実験はつぎの手順で行った。ペレット 1 個を白金線製のバスケットに乗せ、天秤にセットした後、窒素ガスを $8.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で管内に流しながら 0.283 K/s で 700°C まで昇温した。 700°C に達して、重量変化がなくなった後、 $8.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量の水素に切り換えて、電解鉄表面に形成された酸化鉄を重量変化がなくなるまで 1.8 ks 間十分に還元した。なお、この温度ではチャーのガス化反応は起こらないことを確認した。還元後約 300 s 間 N_2 気流中に保持したのち、窒素流通下で所定のガス化反応温度まで昇温した。所定の温度に到達した後、 N_2 を 20% CO_2 -CO 混合ガスに切り換えて、ガス化反応を開始させた。ガス流量は $16.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ とした。反応温度は、主に 850°C , 900°C , 950°C , 1000°C の 4 水準で、実験時間は 5400 s とした。

本研究では、乾燥した反応前ペレットの炭素分析を複数回行った結果、反応前ペレットの炭素量に微量なばらつきがあることが確認された。これは、鉄粉とチャーという比重の差の大きい二つの粉体を均一に混合することのむずかしさに原因があると考えられる。そこで、反応前個々のペレットの炭素量を定めるために、反応後の試料の炭素分析を行い、熱天秤で測定した重量減少量と残留炭素量の和が反応前ペレット内の炭素量とした。これによりガス化率曲線の精度を著しく改善することができた。ガス化率 F_g は以下の式で計算した：

Table 1. Composition of the raw materials used in this study.

(a) Coal char (mass%)

Proximate analysis			Ultimate analysis		
Ash	V.M	FC	C	H	O.N.S
2.79	6.17	91.04	88.28	0.86	8.07

(b) Graphite (mass%)

Water	Ash	Purity
<0.50	<0.05	>99.50

(c) Electrolytic iron (ppm)

C	P	S	Si	Mn
20	7	47	6	8

(d) Bentonite (mass%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
67.52	12.97	2.97	3.15	2.04	1.14	2.43

$$F_g = \Delta W_i / W_T = \Delta W_i / (\Delta W_e + W_r) \dots \dots \dots (1)$$

本研究では、3つの直径のペレットのガス化反応速度を測定して、直径に依存しないガス化反応速度の推算を行うとともに、ガス化反応速度のガス組成依存性を定量的に評価する実験を行った。金属鉄の安定な範囲で Fig. 1 に示す 9 つの組成でガス化速度を測定した。シリーズ A の条件は、 $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 101325 \text{ Pa}$ のもとで $P_{\text{CO}_2} = (0.1 \sim 0.2) \times 101325 \text{ Pa}$ の範囲を 4 等分した 5 条件である。シリーズ B は、 $P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2} = 4$ のもとで $P_{\text{CO}_2} = (0.1 \sim 0.2) \times 101325 \text{ Pa}$ の範囲を 4 等分した 5 条件で全圧は $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{N}_2} = 101325 \text{ Pa}$ とした。

3. 実験結果

予備実験として、電解鉄と石炭チャー混合ペレットと電解鉄の代わりに同比率の鉄鉱石と石炭チャー混合ペレットのガス化反応の比較実験結果を Fig. 2 に示す。鉄鉱石の組成は前報⁷⁾と同じである。鉄鉱石と石炭チャーの混合ペレットについては、 700°C 水素で、3600 s で十分還元しておいた後、所定の温度まで昇温してガス化反応速度の測定を行った。 900°C , 950°C , 1000°C の 3 つの温度条件で、両種類ペレットのガス化反応速度はほぼ同じであることが確認された。これは、酸化鉄から還元された鉄と電解鉄とがほぼ同じ触媒作用をもつことを示している。以後のガス化反応実験には、触媒として電解鉄を使った。

20% CO_2 -CO 混合ガスによる石炭チャー 20 mass% 混合ペレットのガス化率曲線を Fig. 3 に示す。180 s 間隔で実験点を示す。石炭チャーと電解鉄混合ペレットおよび石炭チャーと珪石混合ペレットともに直径 3.5 mm のペレットのガス化反応速度が最も速く、ペレットが大きくなるとともに、また F_g の増大とともにしだいに遅くなる。また、温度上昇にしたがってガス化反応は速くなり、同じ温度においては珪石と混合したペレットより電解鉄と混合したペレットの方が反応速度が速い。鉄の触媒作用が顕著に観察

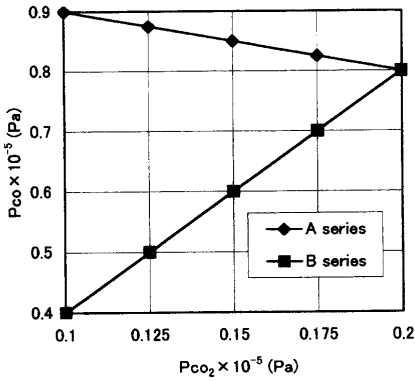


Fig. 1. Reaction gas composition for the estimation of k_0 , k_1 , and k_2 .

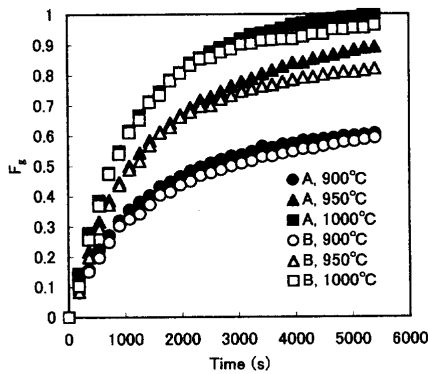


Fig. 2. Comparison of gasification rate between the two kinds of pellets (A: electrolytic iron+coal char; B: iron ore+coal char).

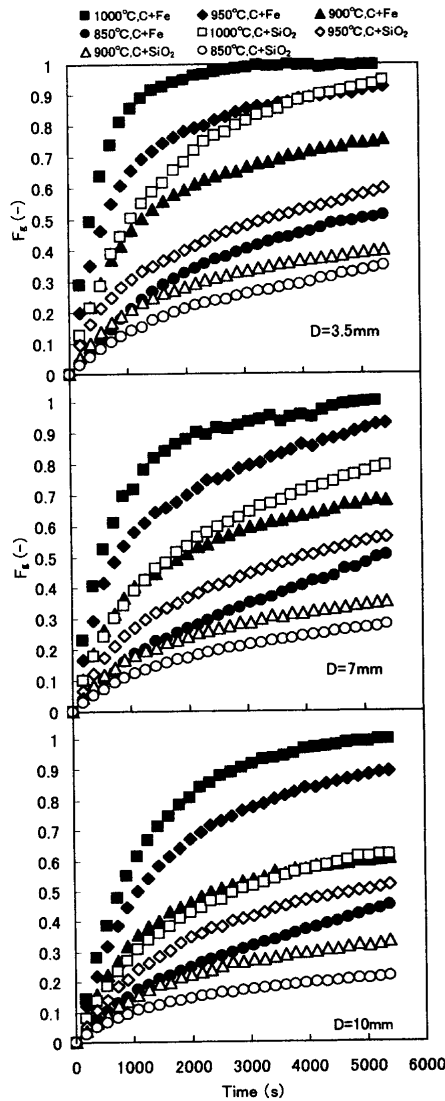


Fig. 3. Gasification curves of coal char-electrolytic iron (C+Fe) or -silica (C+SiO₂) composite pellets with 3.5, 7 and 10 mm diameter.

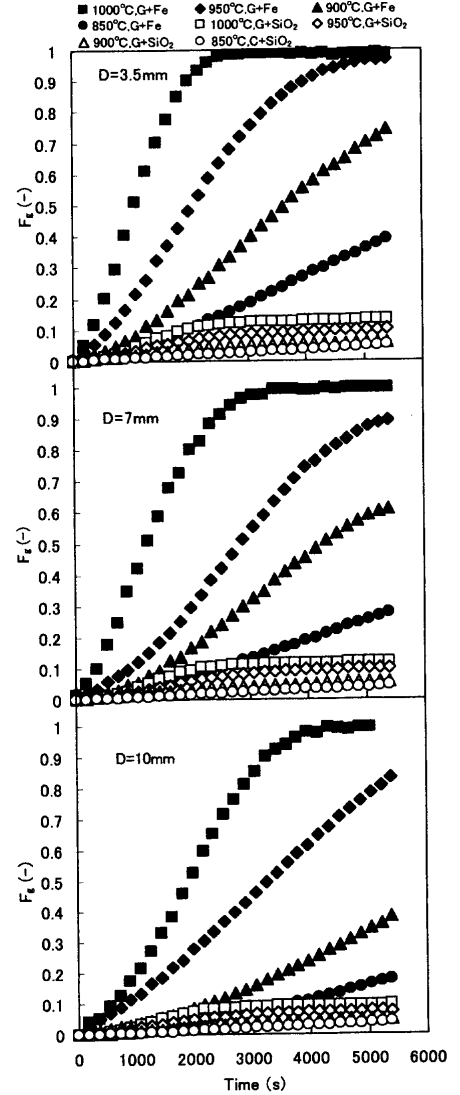


Fig. 4. Gasification curves of graphite-electrolytic iron (G+Fe) or -silica (G+SiO₂) composite pellets with 3.5, 7 and 10 mm diameter.

された。

つぎに、20%CO₂-CO 混合ガスによる黒鉛 18.53 mass% 混合ペレットのガス化率曲線を Fig. 4 に示す。180s 間隔で実験点を示す。ガス化率曲線はシグモイド型であり、反応初期にはガス化速度はしだいに速くなって、最大速度を示したのち、しだいに遅くなる。また、石炭チャーの結果と同様に温度上昇にしたがってガス化反応は速くなる。石炭チャー混合ペレットと比較すると、黒鉛と珪石との混合ペレットの速度が黒鉛と電解鉄との混合ペレットのそれより著しく遅く、灰分をほとんど含まない黒鉛のガス化反応速度を解析することによって鉄の触媒作用を評価することができると思われる。

石炭チャー混合ペレットのガス化反応速度パラメーター k_0 , k_1 , k_2 を決めるために、直径 3.5 mm のみのペレットを用いて CO-CO₂ 混合ガス中 (シリーズA) および CO-CO₂-N₂ 混合ガス中 (シリーズB) でガス化反応速度を測定し

た。Fig. 5 にシリーズAとシリーズBの一例として 900°C の実験結果を示す。180s 間隔で実験点を示す。CO₂ 含有量が高いほどガス化反応速度が速い。また、シリーズAでは P_{CO_2} の増大とともに P_{CO}/P_{CO_2} 比が減少して、シリーズBと比べてガス化速度の差が大きい。シリーズBでは P_{CO}/P_{CO_2} 比一定の条件では、ガス化速度の差が小さく、 P_{CO_2} の増大とともにわずかに速くなる。

4. 考察

4.1 見掛けガス化反応速度の決定

鉄の触媒作用をより正確に、より定量的に確定するために、拡散の影響を受けない真のガス化反応速度を求めることが必要である。しかし、一定温度下のガス化速度はペレットのサイズに依存し、直径 3.5 mm のペレットの場合でも拡散の影響は無視できないことが明らかになった。こ

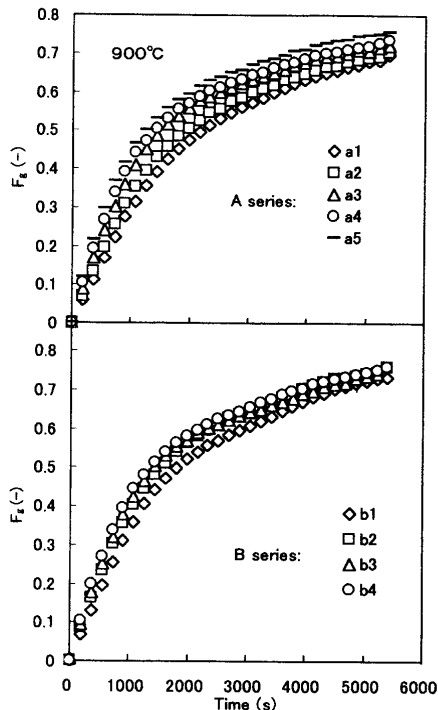


Fig. 5. Effect of the reaction gas composition on the gasification rate of the coal char composite pellet.

れは、単一ペレットのみの実験結果から真のガス化反応速度を求めることが不可能であることを示している。また、石炭チャー混合ペレットと異なり、黒鉛混合ペレットの反応曲線はシグモイド型となっていて、速度定数の決定はさらに複雑になると考えられる。そこで、本研究では、三水準のサイズのペレットの実験結果に基づいて、反応ガス、生成ガスの拡散抵抗の影響がない真のガス化反応速度の決定を検討した。黒鉛混合ペレットについても、解析方法を統一し、鉄の触媒作用およびガス化反応に関する両種類炭材の反応特性を比較、検討した。

4.1.1 石炭チャー混合ペレットの見掛けのガス化反応速度

石炭チャー混合ペレットのガス化反応速度を1次反応と見なし(2)式を採用し、その $t=0$ で $F_g=0$ の初期条件での積分速度式(3)式で解析した。

$$dF_g/dt = k'(1-F_g) \dots\dots\dots(2)$$

$$-\ln(1-F_g) = k't \dots\dots\dots(3)$$

実験結果を、式(3)に基づき $-\ln(1-F_g)$ 対 t でプロットした結果を Fig. 6 に示す。30s 間隔で実験点を示す。反応の初期から、ある一定の反応率まで直線関係が成り立っていることを確認した。ただし、反応温度の上昇とともに、直線関係の成立する F_g の範囲はしだいに大きくなる。本研究では、データを最小二乗法で処理して直線の回帰式の有効性を示す指標が 0.99 以上であることを確認した上でその範囲を決めた。

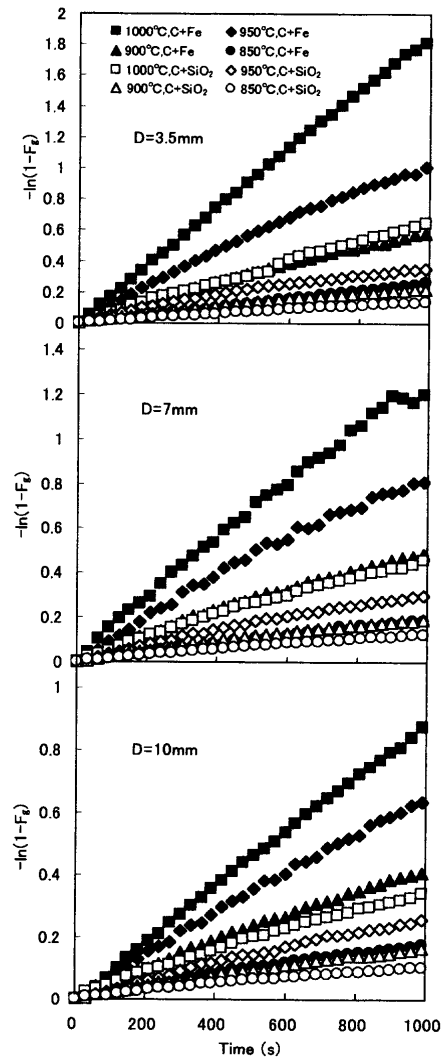


Fig. 6. Rate analysis of the gasification curves by the integrated rate equation for the first order reaction.

4.1.2 黒鉛混合ペレットの見掛けのガス化反応速度

黒鉛混合ペレットのすべてのガス化反応率曲線はシグモイド型であるため、石炭チャー混合ペレットと同じように解析するのは困難である。そこで、以下のように推論して結果を解析した。ガス化反応は、結晶子の側面に存在するダングリングボンド部から進行すると考えられる⁹⁾。完全性の高い結晶構造をもつ黒鉛の場合、反応の進行に伴う結晶子平面内にある原子の一部が反応し、ダングリングボンドが新たに生成され、結果としてダングリングボンド部は増加する。一方、反応の進行に伴い、炭素量が減少し、変曲点では平衡状態となり、変曲点以降になると石炭チャーと同じようにダングリングボンド部の量が減少していき、反応速度も時間とともに減少する。黒鉛の反応率曲線の全体に対して、変曲点までの時間は短く、変曲点以降の反応メカニズムは石炭チャーのそれと類似であると考えられる。

そこで本研究では、黒鉛混合ペレットのガス化反応率曲線に対して、変曲点を決め、それ以後のガス化反応率曲線

について速度を解析した。すなわち、変曲点以降のガス化反応率および反応速度は以下のように表される：

$$F'_g = (F_g - F_{g0}) / (1 - F_{g0}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$dF'_g / dt = k' (1 - F'_g) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ただし、 F_{g0} は変曲点における反応率である。変曲点に対して以下の関係が成り立つ。

$$(dF_g / dt) = (dF_g / dt)_{\max} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$(d^2 F_g / dt^2) = 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

以上のように解析すれば、黒鉛混合ペレットの見掛けガス化反応速度 k' は (8) 式で求められる。

$$k' = (dF_g / dt)_{\max} / (1 - F_{g0}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ガス化率曲線を 6 乗までの多項式で近似して、変曲点を決めた。

4.2 真のガス化反応速度の推算

ここで、ガス拡散抵抗を分離して石炭チャー、黒鉛粉の真のガス化反応速度を求める。これによって、本研究で求めるガス化反応速度式と速度定数を同じ炭材を使用する他の研究に応用することができる。また鉄の触媒作用を定量的に評価することができる。石炭チャーおよび黒鉛混合ペレットのガス化実験を 3 水準の直径のペレットで行ったところ、ガス化曲線はペレット直径に依存し、直径 3.5 mm のペレットにおいてもガス拡散抵抗が無視できないことが分かった。そこで、ペレット直径 R をゼロに外挿したときの真のガス化反応速度 k を求めることを試みる。そのための理論的關係として、ガス化反応を $kC_A / (1 + KC_A)$ の Langmuir-Hinshelwood 式で近似したときの、球状触媒の触媒有効係数 η とペレット半径の關係 (9) 式を使う。

$$\eta = (1/\phi) \{1/\tanh(3\phi) - 1/(3\phi)\} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\phi = mR(k_v/D_e)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (10a)$$

$$m = (1/3) \{1/(1 + KC_{A,S})\} [(1/2)(KC_{A,S})^2 / \{KC_{A,S} - \ln(1 + KC_{A,S})\}]^{1/2} \quad \dots\dots\dots (10b)$$

η を用いると見掛けの反応速度 k' は真の反応速度 k と η の積として (11) 式で表される。

$$k' = \eta k \quad \dots\dots\dots (11)$$

またガス化反応では固体反応物も反応して減少するが、ガス化率 $F_g = 0$ ときの速度を計算するものとして、固体反応物側が反応に関与しない触媒反応の有効係数を使用した。 K は A の吸着係数 ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)、 $C_{A,S}$ はペレット表面での A の濃度 (mol m^{-3}) である。式 (9) の η と ϕ の關係は、 η に対して最大 8% の誤差範囲内で式 (12) で近似することができる⁸⁾。式 (12) を使用すると、 k' と k の關係は式 (13) で表される。

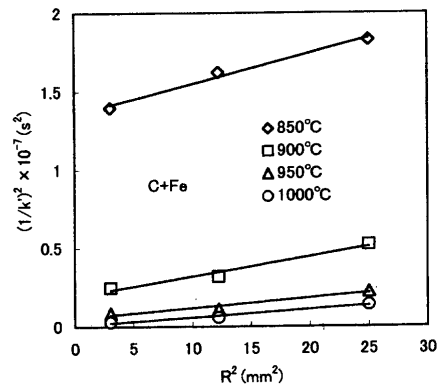


Fig. 7. Derivation of the intrinsic gasification rate from the apparent rate on the basis of the relationship between the effectiveness factor and pellet radius for a spherical catalyst.

$$\eta = 1 / (1 + \phi^2)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$(1/k')^2 = \{1 + m^2(k_v/D_e)R^2\} (1/k)^2 \quad \dots\dots\dots (13)$$

式 (13) に基づいて、見掛けの反応速度 k' の逆数の 2 乗とペレット半径 R の 2 乗は近似的に直線關係にある。一例として、石炭チャーと電解鉄混合ペレットの見掛けのガス化反応速度とペレット半径の依存關係を Fig. 7 に示す。ペレット半径が小さいほどガス化反応速度が速くなるのが分かる。(13) 式に基づいてペレット半径ゼロに外挿して、それに対応する反応速度はガス拡散の抵抗を含まないガス化反応速度、すなわち、真のガス化反応速度である。求められた真の速度のアレニウスプロットを Fig. 8 に示す。

4.3 ガス化反応における鉄の触媒作用の定量的な評価および炭材種類の影響

Fig. 3 と Fig. 4 に示したように、珪石と混合した炭材ペレットより電解鉄と混合した炭材ペレットの反応速度の方が速い。特に、石炭チャー混合ペレットより黒鉛混合ペレットは、鉄と珪石混合の速度比が顕著に大きい。これは、黒鉛のガス化速度が石炭チャーより著しく遅いこと、石炭チャー中に灰分として約 0.7 mass% の鉄が含有されているのに対して黒鉛には不純物がほとんど含まれないことが原因であると考えられる。石炭チャーのように灰分として Fe_2O_3 が 1 mass% 弱含まれる場合にも多量の鉄の混合によってガス化反応速度が速くなることは重要である。鉄の触媒作用の評価のためには、黒鉛混合ペレットを用いて検討するのがより正確であると考えられる。Table 2 に炭素と鉄および珪石との混合ペレットのガス化反応速度の比率を示す。珪石あるいは鉄と混合した炭材ペレットのガス化反応速度の比率は、石炭チャー混合ペレットについては温度に依存して $(k(\text{char} + \text{Fe})/k(\text{char} + \text{SiO}_2)) = 1.5 \sim 4.9$ 倍であるのに対して、黒鉛混合ペレットについてはほとんど温度に依存せず $(k(\text{graphite} + \text{Fe})/k(\text{graphite} + \text{SiO}_2)) = 14.3$ 倍である。

炭材のガス化反応特性は炭材内装ペレットの還元および熔融温度に大きな影響を与えることをすでに報告⁸⁾した

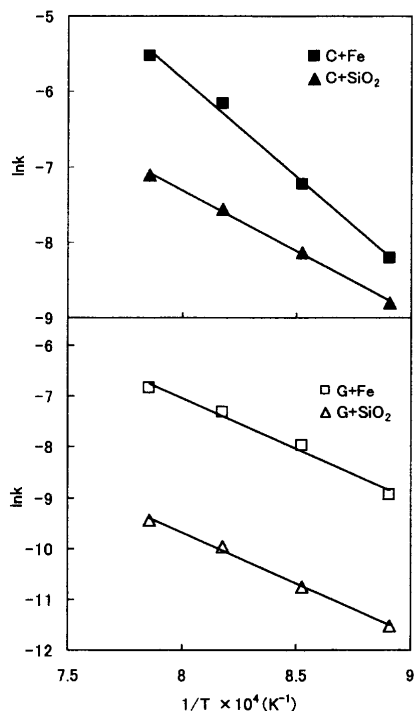


Fig. 8. Arrhenius plot for the intrinsic gasification rate of the coal char (C) and graphite (G) in 20%CO₂-CO mixture.

Table 2. Comparison of the intrinsic gasification rate between (C+Fe) and (C+SiO₂) composite pellets or between (G+Fe) and (G+SiO₂) composite pellets.

Temperature T/°C	k _{Fe} /k _{SiO₂}	
	Char pellet*	Graphite pellet
850	1.483	13.21
900	2.486	16.18
950	4.018	14.20
1000	4.879	13.50
Average	—	14.27

* - 18.466+0.0234T(°C)

が、ここで黒鉛および石炭チャーのガス化反応への鉄の触媒作用を検討する。石炭チャーのガス化反応速度は黒鉛のそれより速い。特に反応初期段階で黒鉛混合ペレットの反応曲線はシグモイド型となっており石炭チャー混合ペレットとの差異は顕著に現れた。また、珪石と混合したペレットでは、黒鉛混合ペレットの反応速度が非常に遅く、ガス化反応が停滞する最終ガス化率も低い。石炭チャーよりガス化反応速度の遅い黒鉛の方が、電解鉄との混合によるガス化促進が珪石と混合したそれより非常に大きい。これは、ガス化反応の遅い黒鉛に対する鉄の触媒作用の効果は大きいことを示している。一方、石炭チャーはガス化反応性が相対的に高く、また灰分中の酸化鉄が反応中に還元され、触媒作用として働くと考えられる。

4.4 石炭チャー混合ペレットに対するガス化反応速度式のパラメーター k₀, k₁, k₂ の決定

ガス化速度定数を決定するために反応ガスの組成の選択

は最終結果に大きな影響を及ぼす。特に本研究の電解鉄を含有する石炭チャーペレットのガス化では、P_{CO₂} の選択範囲が鉄の安定範囲に制限され、従来⁹⁾と同じように重回帰分析によって速度パラメーターを決定するために適当な P_{CO} と P_{CO₂} 値を選択することは困難であると考えられる。また、本研究では、従来のガス化反応研究より、比較的低い温度範囲 850~1000°C 内で行ったため、平衡 CO₂ 分圧 P_{CO_{2,e}} が反応ガス中の P_{CO₂} に比較して無視できない。そこで、本研究では、平衡関係をも満たす Langmuir-Hinshelwood 型のガス化反応速度式のパラメーター計算に便利な実験条件を設け、より正確に速度パラメーターを決定した。

4.4.1 炭素ガス化反応速度式

炭素のガス化反応速度式として多くの式が提案されているが、多くの研究者によって CO, CO₂ の吸着項を含む (14) 式が用いられている^{10,11)}。

$$k = (k_0 P_{CO_2}) / (1 + k_1 P_{CO} + k_2 P_{CO_2}) \dots \dots \dots (14)$$

本研究では (14) 式をガス化反応速度式が平衡関係をも満たすように拡張した (15) 式を用いた。

$$k = [k_0 \{P_{CO_2} - (P_{CO})^2 / K_B\}] / (1 + k_1 P_{CO} + k_2 P_{CO_2}) \dots \dots \dots (15)$$

ここで、K_B は C+CO₂=2CO の平衡定数である。本研究では (15) 式に基づくパラメーター決定を簡単にするため、P_{CO₂} - P_{CO}²/K_B = {1 + 2P_{CO_{2,e}}/P_{CO_{2,e}} - (P_{CO₂} - P_{CO_{2,e}})/K_B} / (P_{CO₂} - P_{CO_{2,e}}) の (P_{CO₂} - P_{CO_{2,e}})/K_B の項が鉄安定範囲のガス組成では十分に小さいので省略し、線型化して (16) 式を導出した。ここで、P_{CO_{2,e}}, P_{CO_{2,e}} はつぎの関係を満たす平衡 CO, CO₂ 分圧である。P_{CO_{2,e}} + P_{CO_{2,e}} = P_{CO} + P_{CO₂}, K_B = (P_{CO_{2,e}})² / P_{CO_{2,e}}。これらの関係を (15) 式に代入した (16) 式によって、速度パラメーターを決定した。

$$k = \{k_0 (1 + 2P_{CO_2,e} / P_{CO_2,e}) (P_{CO_2} - P_{CO_2,e})\} / (1 + k_1 P_{CO} + k_2 P_{CO_2}) \dots \dots \dots (16)$$

4.4.2 ガス化反応速度とペレット半径の依存関係に及ぼす反応ガス組成の影響

上述したように、20%CO₂-CO 混合ガスのガス化反応速度について、ペレット半径をゼロまで外挿し、そのときの速度を真の速度とした。速度パラメーターを決定するための実験は 3.5mm 直径のペレットを試料として実験したが、ガス組成による (1/k')² 対 R² プロットの近似曲線勾配の変化を調べるため、900°C で 20%CO₂-CO 混合ガスに加えて 15%CO₂-CO および 10%CO₂-CO 混合ガスにおいてガス化反応速度を測定した。これらのガス化反応速度にはペレット内ガス拡散の影響が含まれている。(13) 式によれば (1/k')² 対 R² プロットの勾配は同じ性状 (組成、濃度など) のペレットでは k_v/D_e の比、すなわち温度のみに依存する項と、m で表された温度とガス組成に依存する項の積とな

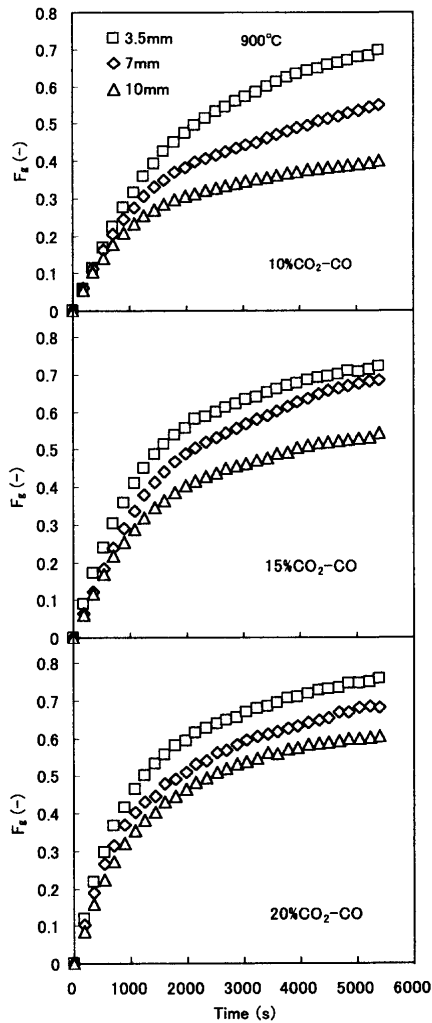


Fig. 9. Gasification curves of the coal char in the coal char-electrolytic iron composite pellet in the three compositions of CO-CO₂ system.

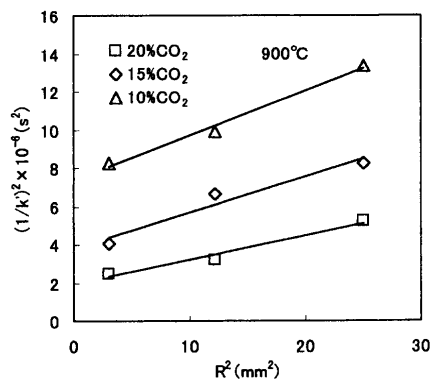


Fig. 10. Extrapolation of the apparent gasification rate to zero radius.

る。Fig. 9 に 900°C (a) 10%CO₂, (b) 15%CO₂, (c) 20%CO₂ の CO-CO₂ 混合ガスによるガス化反応速度の 3.5, 7, 10 mm のペレット直径依存性を示す。180 s 間隔で実験点を示す。Fig.10 には、 $(1/k')^2$ と R^2 の関係を示す。(13) 式で示されたように $C_{A,S}$ すなわち P_{CO_2} の増加に伴って勾配が減少する。以下において、20% CO₂ 以外のガス組成では、20% CO₂ での $(1/k')^2$ 対 R^2 プロットの勾配を基にして、その他のガ

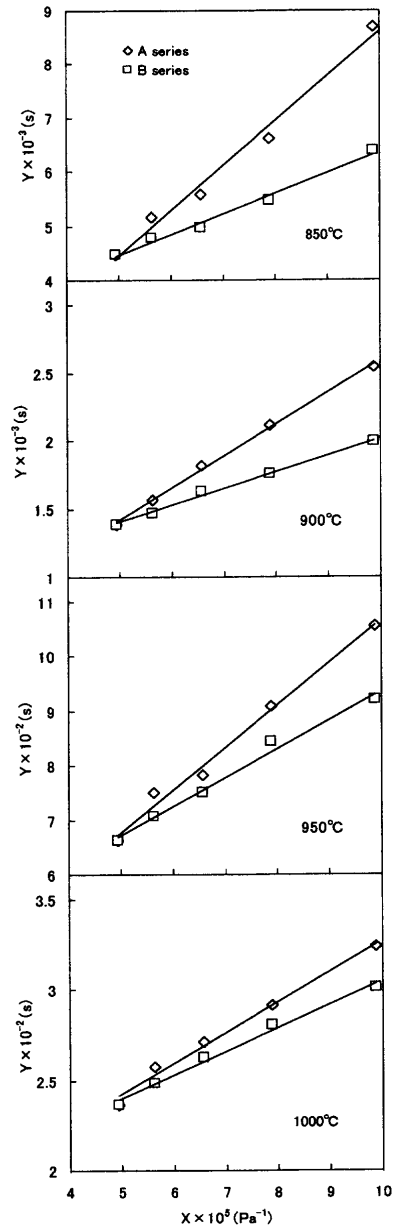


Fig. 11. Rate analysis of the intrinsic gasification rate on the basis of Eqs. (17) and (18).

ス組成での勾配を式 (10b) と式 (13) に基づいて計算して求め、その勾配で R をゼロに外挿して真のガス化反応速度を算出した。

4.4.3 速度式のパラメーター k_0, k_1, k_2 の決定

850~1000°C の温度範囲での A シリーズと B シリーズの実験結果より、式 (16) に基づいて速度式のパラメーター k_0, k_1, k_2 を決定する。(16) 式を以下の (17), (18) 式に変形し、真のガス化反応速度を縦軸 Y 対横軸 X の関係としてプロットして、その勾配と $X=0$ での切片が 3 つのパラメーターのみの関数となることを利用して、それらの値を決定した。

$$\text{A シリーズ: } Y = \{(1+k_1)/k_0\}X + (k_2-k_1)/k_0 \dots \dots \dots (17)$$

$$\text{B シリーズ: } Y = (1/k_0)X + (ak_1+k_2)/k_0 \dots \dots \dots (18)$$

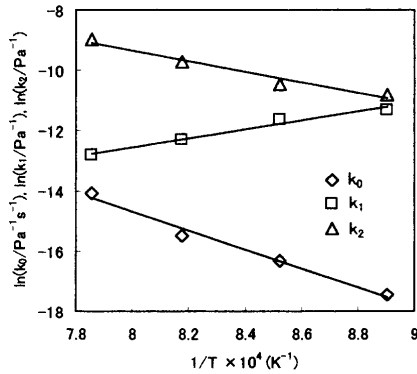


Fig. 12. Arrhenius plot of the rate constant parameters, k_0 , k_1 , k_2 , for the coal char-electrolytic iron composite pellet.

ここで、 $X=1/P_{CO_2}$, $Y=(1+2P_{CO_2,e}/P_{CO_2,e})(1-P_{CO_2,e}/P_{CO_2})/k_0$. Y 対 X プロットの代表例を Fig.11 に示す。A シリーズと B シリーズともに X と Y の関係は、ほぼ直線関係となる。両シリーズの結果を総合して k_0 , k_1 , k_2 を求めた。Fig.12 に求められた速度パラメーターのアレニウスプロットを示す。ほぼ直線関係を示す。それらの直線式を以下に示す。

$$\ln(k_0) = -(3.1214 \times 10^4/T) + 10.28 \dots\dots\dots(19)$$

$$\ln(k_1) = (1.4802 \times 10^4/T) - 24.413 \dots\dots\dots(20)$$

$$\ln(k_2) = -(1.748 \times 10^4/T) + 4.6255 \dots\dots\dots(21)$$

k_0 は従来^{4,9)} のそれより非常に大きい。これは、チャーが黒鉛、コークス等と比較してより非結晶質であり、ダングリングボンド部が多いことに起因すると考えられる。また、大量の鉄 (80%) と混合されていて触媒効果が大きいためであると考えられる。既報⁷⁾ の同一チャーを使った炭材内装ペレット加熱による還元鉄製造プロセスのシミュレーションのために、本研究で得られたチャーのガス化反応速度定数が利用できる。さらには、そのプロセスにおける反応機構の解明に有用である。

5. 結論

炭材内装ペレットを加熱して直接還元鉄を製造するプロセスで、金属鉄が生成した段階を模擬して、電解鉄とチャー混合ペレットによるガス化反応速度を測定し鉄の触媒作用および雰囲気の影響を検討した。つぎの結論を得た。

(1) ペレット直径を 10 mm, 7 mm, 3.5 mm と小さくするほど見掛けのガス化速度は速くなり、ガスの拡散の影響は小さくなるが、直径 3.5 mm でも無視できないことを確認した。Langmuir-Hinshelwood 型反応の触媒有効係数の理論に基づいて見掛けのガス化反応速度 k' を $(1/k')^2 = \{1 + m^2 R^2 (k_v/D_e)\} (1/k)^2$ により半径ゼロに外挿して、ガス拡散抵抗を分離した真のガス化反応速度を得ることができた。

(2) 鉄粉と混合された炭材の真のガス化反応速度は、珪石粉と混合された炭材のそれより著しく速く、混合した鉄の触媒作用が確認された。石炭チャー/鉄粉混合ペレットで 1.5~4.9 倍、黒鉛/鉄粉混合ペレットで約 14.3 倍となり、石炭チャーより黒鉛混合ペレットの方が鉄の触媒作用が強いことが明らかになった。

(3) 1000°C 以下の低温でのガス化反応速度をも記述できるように平衡関係をも満たすガス化反応速度式 (15) 式の分子側の式を線型化した近似式 (16) 式を導出した。

(4) 近似速度式を、横軸 $1/P_{CO_2}$ に対し縦軸の値が、全圧一定の $P_{CO} + P_{CO_2} = 101325$ Pa の条件と、分圧比一定の $P_{CO}/P_{CO_2} = 4$, $P_{CO} + P_{CO_2} + P_{N_2} = 101325$ Pa の条件のもとで、直線式となるように (16) 式を変形し、その切片と勾配から、ガス化反応の速度パラメーターを温度の関数として求めることができた。

本研究では、ガス拡散抵抗の寄与が小さい 1000°C 以下の温度でガス化反応速度を測定し、パラメーターを決定したが、この結果は 1000°C 以上の温度にも適用できるものである。以上の結果は、直接還元鉄製造の新しいプロセスの開発を検討する際に有効と期待している。

記号

- F_g : ガス化率 (-)
- ΔW_t : 時間 t 終了までのガス化反応による重量減少量 (g)
- W_T : 試料ペレット内の総炭素量 (g)
- ΔW_e : 重量測定終了時のガス化反応による重量減少量 (g)
- W_r : 反応後の残留炭素量 (g)
- η : 反応有効係数 (-)
- ϕ : Thiele 数 (-)
- k' : 見掛け反応速度 (s^{-1})
- k_v : 体積反応速度定数 (s^{-1})
- R : ペレット半径 (m)
- D_e : ガス有効拡散係数 ($m^2 \cdot s^{-1}$)
- k_0 : 速度パラメーター ($Pa^{-1} \cdot s^{-1}$)
- k_1 : 速度パラメーター (Pa^{-1})
- k_2 : 速度パラメーター (Pa^{-1})
- P_{CO} : CO ガスの分圧 (Pa)
- P_{CO_2} : CO₂ ガスの分圧 (Pa)
- P_{N_2} : N₂ ガスの分圧 (Pa)
- $P_{CO,e}$: CO ガスの平衡分圧 (Pa)
- $P_{CO_2,e}$: CO₂ ガスの平衡分圧 (Pa)

文 献

- 1) Y.K.Rao: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 1439.
- 2) R.J.Fruehan: *Metall. Trans. B*, **8B** (1977), 279.
- 3) P.L.Walker, Jr.: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 4, Marcel Dekker, Inc., New York, (1968), 287.
- 4) S.P.Mehrotra and V.K.Sinha: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), 723.
- 5) N.Ukai, S.Meguro, M.Horii and T.Wakasa: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **63** (1984), 107.
- 6) H.Sakamoto, Y.Iguchi and S.Hayashi: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1078.
- 7) F.Meng, Y.Iguchi and I.Kojima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 585.
- 8) 化学工学の進歩第 22 集, 反応工学, 化学工学協会編, 横書店, 東京, (1988), 26.
- 9) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
- 10) S.Kobayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1081.
- 11) J.Gadsby: *Proc. R. Soc.*, **A193** (1948), 357.