

ウスタイト-石炭チャー混合ペレット高温加熱時の 間接・直接反応速度と混合による促進作用

孟 繁明*・日浦 誠章*・井口 義章*²

Indirect and Direct Reaction Rates and Acceleration Effect in Wustite-Coal Char Composite Pellet
Heated at Elevated Temperature

Fanming MENG, Masafumi HIURA and Yoshiaki IGUCHI

Synopsis : The weight loss curves of wustite-coal char composite pellet were measured and the rate is proved to be much faster than the overall rate of the indirect reactions of reduction and gasification. The indirect reaction rates were calculated by substituting the rate constant of reduction and the constant of iron catalyzing gasification estimated by the reduction of the wustite and the gasification of the char in electrolytic iron-char composite pellet into the rate equation of the grain model. The large difference in the experimental and calculated weight loss curves may be attributed to the direct reactions of wustite with char and carbon dissolved in reduced iron. The weight loss curves of the direct reaction were gravimetrically measured in vacuum. The experimental weight loss curves were still significantly faster than the sum of the weight loss curves of the calculated indirect reactions and the direct reactions in the later stage of the reactions of the composite pellet. It was reasonably concluded that the significant acceleration effect of the close mixing of wustite and char in the pellet can be attributed to the direct reduction of wustite with dissolved carbon in indirectly reduced iron.

Key words : composite pellet; wustite; char; indirect reaction; direct reaction; gasification; reduction; electrolytic iron; acceleration; grain model.

1. 緒言

粉鉄鉱石と炭材の混合物を加熱する方法によって10 min 以内の短時間のうちに還元鉄が製造できる。この混合物を加熱した時の反応については多くの研究¹⁻⁵⁾が行われてきた。ここでは、酸化鉄のCOガスによる還元反応が、還元生成ガスCO₂のCOガスへの再生を経て、すなわちガス相を介して継続的進行する反応経路が検討されている¹⁻⁵⁾。しかし、酸化鉄と炭材が粉体の状態で混合されているため、固体炭素による酸化鉄の直接還元も考えられる。また、直接接触による浸炭反応が起こるため⁵⁾、浸炭した炭素による還元反応も無視できない。真空中においての炭素による酸化鉄の還元の研究⁶⁾も行われ、900°C以上では鉄の生成が可能なが確認されている。しかし、これまでの研究では、鉄鉱石と炭材混合物内の反応の機構は明らかにされていない。

鉄鉱石と炭材の混合物を加熱した時の反応は多くの反応が同時に進行しており、非常に複雑である。そこで本研究では、鉄鉱石をあらかじめウスタイトに還元し、炭材としては石炭チャーを使うことによって混合物内の反応を単純化した。さらに、混合ペレットの直径を重量の測定精度と均質な試料作製の下限と考えられる3.5 mmと小さくした。これによって、ペレットは等温として扱えると仮定し、単

純化をはかった。このような単純化を行ったうえで、つぎの手順で複雑な反応機構の解明を試みた。

(1) ウスタイト-チャー混合物加熱時の反応が主に間接反応であると仮定する。チャーのCO-CO₂混合ガス中での反応速度を測定して、反応モデルの速度定数を決定する。そのうえで実験結果を反応モデルによるシミュレーション結果と比較して、ほぼ一致するかどうかを判定する。

(2) (1)で実験結果の反応が間接反応のシミュレーション結果のそれより有意差をもって大きければ、間接反応以外の反応、直接反応と予想される反応が、有意な寄与をしていると判断する。

(3) 直接反応を真空中において熱重量法で測定する。

(4) 実験結果を間接反応のシミュレーション結果と直接反応の実験結果の合計と比較する。有意差をもって前者の反応率が大きければ、考慮されていない何らかの要因による寄与があると判断する。

2. 反応モデル

鉄鉱石のガス還元反応に関する従来の研究では、未反応核モデルが多く使われてきた。しかし、炭材内装ペレットの場合、2つの固体反応物が混合状態で存在し、ペレット全域で反応すると考えるのがより一般的な取り扱いであ

平成14年10月3日受付 平成14年11月12日受理 (Received on Oct. 3, 2002, Accepted on Nov. 12, 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)

る。そこで、本研究では、単一還元反応と単一ガス化反応を含めたすべての反応に対するシミュレーションにグレインモデルを採用した。以下に反応モデル作製にあたっての仮定を示す。

(1) 炭材内装ペレットは45~53 mmの一定半径をもつ形状係数一定のウスタイト粒子とチャー粒子の均一混合物である。ウスタイトの形状係数は、反応速度定数に取り込み、両者の積を反応速度定数とする。

(2) ウスタイト粒子のCOガスによる還元は一次可逆反応であり、反応律速でトポケミカル的に進行する。チャー粒子のガス化は反応律速であり、一次反応速度式で表される。

(3) ペレット直径は十分小さいので、体積に対して表面積が十分大きいため、ペレット内の温度は均一であり、雰囲気温度に等しい。

(4) 擬定常状態を仮定して、ペレット気孔中のガスの蓄積項をゼロとする。

(5) 物質移動についてはCOとCO₂分子の拡散と、ガス化反応によるガス分子数の増加によるガスの流れを考慮する。

以上の仮定に基づいて、単一還元反応と単一ガス化反応および間接反応のみを考慮した炭材内装ペレットの反応の計算にはCO、CO₂についての物質収支を行って以下の式を得た。

単一還元反応：

$$D_A^e \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_A}{dR} \right) - V_r = 0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$D_B^e \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_B}{dR} \right) + V_r = 0 \quad \dots\dots\dots(2)$$

初期条件：

$$t=0; \quad r_i = r_g \quad \dots\dots\dots(3)$$

境界条件1：

$$R=0; \quad \left(\frac{dC_A}{dR} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$R=0; \quad \left(\frac{dC_B}{dR} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots(5)$$

境界条件2：

$$R=R_0; \quad D_A^e \left(\frac{dC_A}{dR} \right) = k_f (C_A^b - C_A^s) \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$R=R_0; \quad D_B^e \left(\frac{dC_B}{dR} \right) = k_f (C_B^b - C_B^s) \quad \dots\dots\dots(7)$$

単一ガス化反応

$$D_A^e \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_A}{dR} - X_A U_g \right) + 2V_g = 0 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$D_B^e \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_B}{dR} - X_B U_g \right) - 2V_g = 0 \quad \dots\dots\dots(9)$$

炭材内装ペレットの反応

$$D_A^e \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_A}{dR} - X_A U_g \right) + (2V_g - V_r) = 0 \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$D_B^e \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_B}{dR} - X_B U_g \right) + (2V_r - V_g) = 0 \quad \dots\dots\dots(11)$$

ただし、

$$U_g = \int_0^R R^2 V_g dR \quad \dots\dots\dots(12)$$

ガス流れを考慮した式(8)~(11)についての初期条件と境界条件1は式(3)~(5)で表わされ、境界条件2は次式で表される。

$$R=R_0; \quad D_A^e \left(\frac{dC_A}{dR} \right) - \frac{X_A U_g}{4\pi R^2} = k_f' (C_A^b - C_A^s) \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$R=R_0; \quad D_B^e \left(\frac{dC_B}{dR} \right) - \frac{X_B U_g}{4\pi R^2} = k_f' (C_B^b - C_B^s) \quad \dots\dots\dots(14)$$

$$k_f' = k_f \frac{\ln \left(\frac{1 - \alpha X_A^b}{1 - \alpha X_A^s} \right)}{(1 - \alpha X_A^b) - (1 - \alpha X_A^s)} \quad \dots\dots\dots(15)$$

k_f' は、ガス境膜内の流れを考慮した物質移動係数である⁸⁾。仮定(2)により、ペレット単位体積あたりの還元反応速度は次式で表される。

$$V_r = (1 - \epsilon) d_o \frac{df_r}{dt} = \frac{3(1 - \epsilon)}{r_g} (1 - f_r)^{2/3} k_r (C_A - C_B / K_c) \quad \dots\dots\dots(16)$$

チャー粒子のガス化反応に関しては、本研究で使用したのと同じチャーの鉄による触媒効果も考慮したガス化反応速度定数⁷⁾を使い、単位体積あたりのガス化反応速度は次式で表わされる。

$$V_g = (1 - \epsilon) d_c \frac{df_g}{dt} = (1 - \epsilon) d_c \frac{k_0 (P_{CO_2} - P_{CO}^2 / K_B)}{1 + k_1 p_{CO} + k_2 p_{CO_2}} (1 - f_g) \quad \dots\dots\dots(17)$$

ペレット内の反応率分布からペレット平均反応率は次式で計算した。

$$F_r = \frac{3}{R_0^3} \int_0^{R_0} R^2 f_r dR \quad \dots\dots\dots(18)$$

$$F_g = \frac{3}{R_0^3} \int_0^{R_0} R^2 f_g dR \quad \dots\dots\dots(19)$$

炭材内装ペレットに対するグレインモデルに使われる速度定数は4・1, 4・2項で述べる方法により, 単一還元反応, 単一ガス化の実験反応率曲線にグレインモデルによる曲線をフィッティングさせることにより決定した。ペレットガス境界内の物質移動係数はRanz-Marshallの式⁹⁾を用いて計算した。式(1)と(2), 式(8)と(9), 式(10)と(11)のそれぞれから導出した差分方程式をペレット中心から外表面で連立させてTDMA法¹⁰⁾でガス濃度の変化がなくなるまで繰り返し計算を行い, Runge-Kutta法¹¹⁾で還元率あるいはガス化率を計算した。ペレット全体の反応率とガス流れの計算における積分はSimpson法¹¹⁾を用いた。

3. 実験

3.1 試料

試料調製には, 赤鉄鉱石から予備還元したウスタイト, 前報⁷⁾のガス化反応速度の測定に使用したのと同じ石炭チャーを用い, 結合材としてベントナイト(Bentonite)を使用した。それらの化学組成をTable 1に示す。水造粒した赤鉄鉱石のグリーンペレットを大気中, 1200°Cで1h焼成した焼成ペレットを, 1000°Cで, 50%CO-50%CO₂混合ガスにより6h還元して調製した。これらの試料原料は十分に乾燥したのち, ウスタイトは粒径45~53 μmに, チャーは-45 μmに篩い分けた。

還元実験に使用したウスタイトペレットは, 上記方法で用意したウスタイトに1mass%のベントナイトを加えて製造した。ガス化実験に使用したペレットは, 後述のウスタイト+チャー混合ペレットにおける全鉄量と同一含有量の電解鉄粉とチャーに1mass%のベントナイトを加えた混合物ペレットである。炭材内装ペレットは, ウスタイトの被還元酸素量とチャーの固定炭素量のモル比が1:1になるように両試料を混合し, さらに1mass%のベントナイトを加えて製造した。これらはすべて蒸留水を加え, ハンドローリング法で直径約3.5 mmの球状に造粒した。ペレットは105°Cで乾燥した後, 実験に使用した。

3.2 実験方法

実験に使用した熱重量測定装置は市販の熱天秤の反応管部, 電気炉部を改造したものである。反応管は内径20 mmの透明石英製である。単一還元実験, 単一ガス化実験では, ペレットを白金かごに乗せ, 石英反応管にセットし, 窒素ガスを流しながら昇温して, 所定温度安定後に窒素ガスを反応ガスに切り替えて反応させた。炭材内装ペレットの反応実験では, 反応管に反応ガスを流しておき, 所定温度(1000°C, 1100°C, 1200°C)まであらかじめ昇温した炉を試料位置まで引き上げて, 試料を急速加熱し, 反応させた。急速加熱時の温度制御は, 電気炉を急速に上げた直後は手動で電流値を一定に調節し, 目的温度に達した後に自動制御に戻す方法を採用した。これにより, 約120sで所定温度

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

(a) Coal char (mass%)

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

(b) Iron ore (mass%)

T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S	FeO	CaO
66.74	1.76	0.35	0.051	0.005	0.68	0.06

(c) Bentonite (mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
67.52	12.97	2.97	3.15	2.04	1.14	2.43

(d) Electrolytic iron (ppm)

C	P	S	Si	Mn
20	7	47	6	8

に到達し, それ以降は5°C以内の変動に抑えることができた。すべての実験について, 反応ガスの組成はCO/CO₂=95/5, 88/12, 80/20, ガス流量は16.7×10⁻⁶ m³/sとした。

炭材内装ペレットについては真空中での熱重量測定も行った。下端が封じられた石英製の内径20 mmの反応管内にペレットを吊るし, ロータリーポンプで真空に引きながら, 上述したのと同様に電気炉を引き上げて急速昇温してペレットの重量変化を連続的に測定した。実験中の真空度は約5 Paであった。ペレット断面はピクリン酸アルコール溶液(5%)で腐食して組織観察した。ウスタイトペレットの平均還元率と電解鉄-チャー混合ペレットの平均ガス化率は以下の式で定義した。

$$F_r = \frac{\Delta W_r}{W_o} \dots\dots\dots(20)$$

$$F_g = \frac{\Delta W_g}{W_c} \dots\dots\dots(21)$$

炭材内装ペレットの反応では, 排ガス分析する程の反応量がなく, 反応による重量減少を還元によるものと, ガス化によるものに分離することができなかつたため, 総合重量減少率を以下の式で定義した。

$$F_t = \frac{\Delta W_t}{W_o + W_c} \dots\dots\dots(22)$$

4. 実験結果および計算結果との比較

4.1 単一還元反応

20%CO₂-CO, 12%CO₂-CO, 5%CO₂-CO混合ガス中での1000, 1100, 1200°Cにおける還元率曲線をFig. 1に示す。高温ほどまた混合ガス中のCOの割合が高いほど還元が短時間で完了する。20%CO₂-CO混合ガスによる還元は, 他の2つのガス組成に比べて極端に遅い。グレインモデルに基づく速度定数を求めるため, まず初期速度を中間モデル¹²⁾

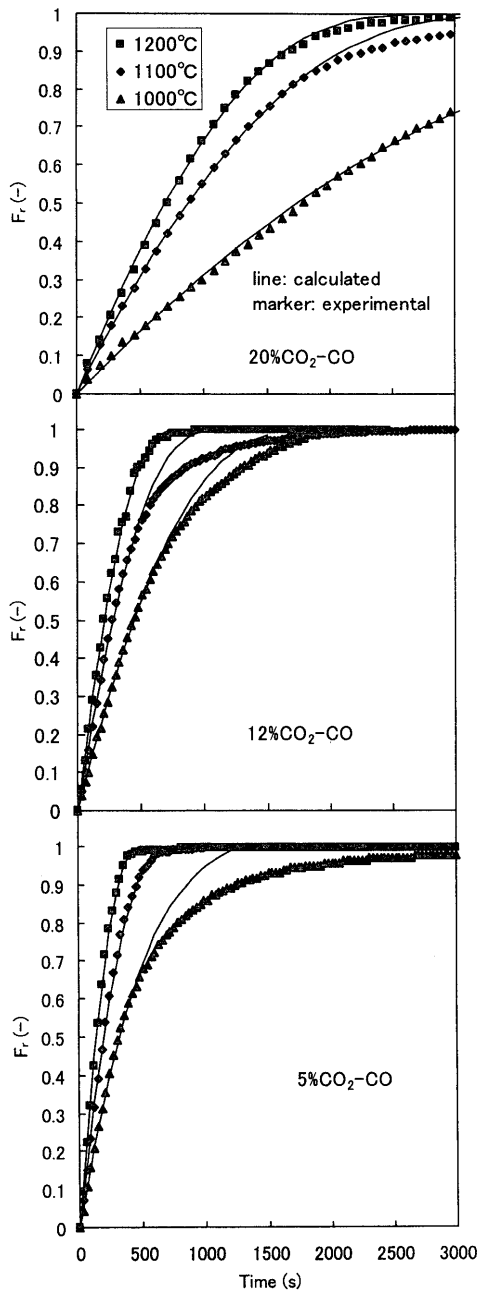


Fig. 1. Reduction curves of wustite pellet and the calculated curves by the grain model.

の初期速度式に等しいとおいた。中間モデルでは生成物層が生成するまでの第一段階の反応率変化速度は以下の式で表される。

$$\frac{df_r}{dt} = k_v(C_A - C_A^e) \frac{3}{(\phi'_v)^2} (\phi'_v \coth \phi'_v - 1) = k_v(C_A - C_A^e) E_f \quad \dots(23)$$

$$E_f = \frac{3}{(\phi'_v)^2} (\phi'_v \coth \phi'_v - 1) \quad \dots(24)$$

$$\phi'_v = R_0 \sqrt{\frac{k_v}{D_A^e}} \quad \dots(25)$$

ただし、中間モデルでの体積基準の速度定数 k_v とグリーンモデルでの反応速度定数 k_r の関係は次式で表される。

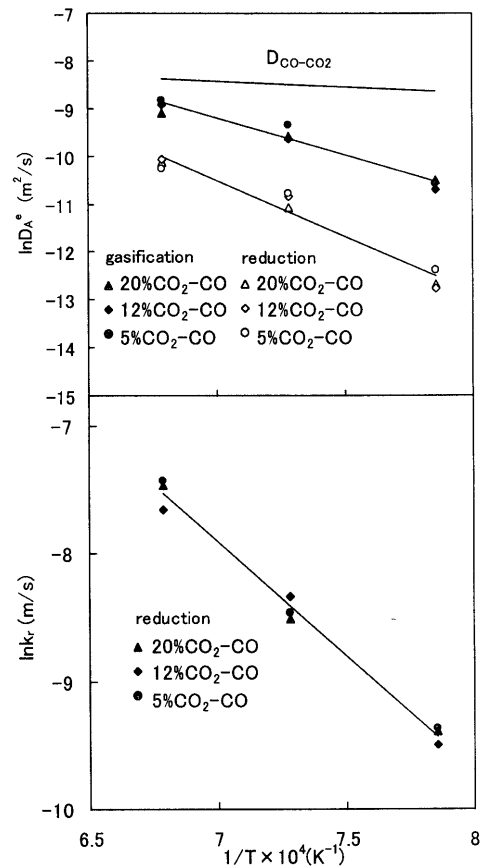


Fig. 2. Arrhenius plots of the gasification and reduction rate constant for the grain model.

$$k_v = \frac{3(1-\epsilon)}{r_g} \left(1 + \frac{1}{K_e} \right) k_r \quad \dots(26)$$

つぎに、(23) 式の k_v と D_A^e の間、すなわち k_r と D_A^e の間での拘束条件のもとで、 k_r を変化させて還元の前半について実験結果に計算結果をフィッティングすることにより、 k_r と D_A^e を求めた。それらの Arrhenius プロットを Fig. 2 に、最小二乗法で決定した温度関数を以下に示す。

$$k_r = \exp(-17.94 \times 10^3/T + 4.66) \quad \dots(27)$$

$$D_A^e = \exp(-24.07 \times 10^3/T + 6.34) \quad \dots(28)$$

これらの定数を用いて、式 (1), (2) により計算した還元率曲線を Fig. 1 に併せて示した。

計算結果と実験結果のフィッティングは良好であった。還元の後半においては、すべての条件において計算曲線が実験曲線より高還元率側にある。還元ガス組成が Fe/FeO 平衡に近づくにつれ、この傾向は顕著になる。還元末期には、ウスタイト粒子を覆うかたちで形成された鉄殻内の拡散が無視できなくなるためと推定される。

4.2 単一ガス化反応

20%CO₂-CO, 12%CO₂-CO, 5%CO₂-CO 混合ガス中での 1000, 1100, 1200°C におけるガス化率曲線を Fig. 3 に示す。反応ガス中 CO₂% が大きいほどまた温度が高いほどガス化

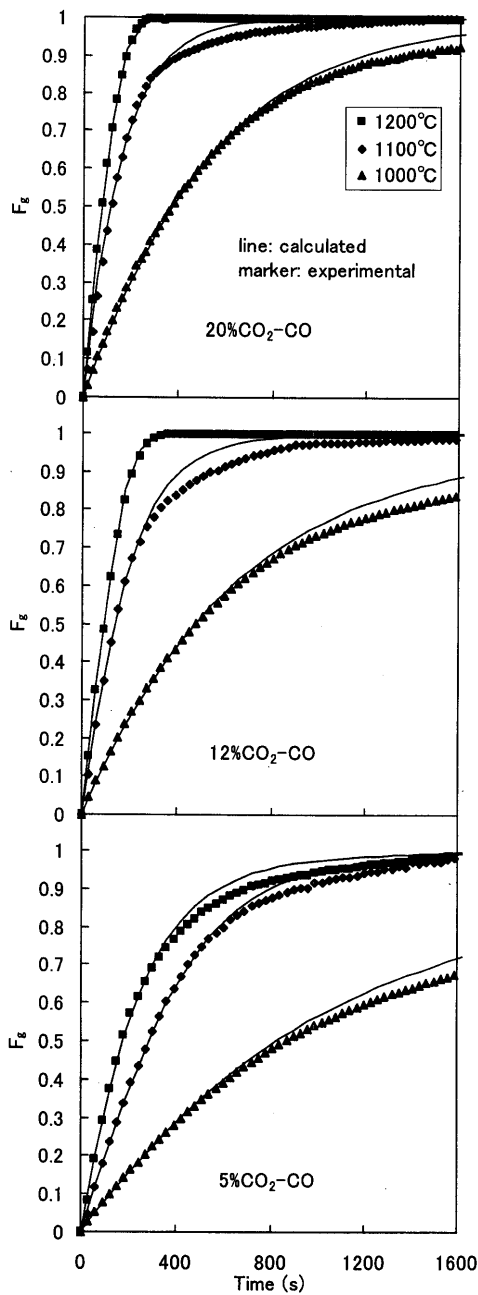


Fig. 3. Gasification curves of electrolytic iron-char composite pellet and the calculated curves on the grain model.

速度が大きい。前報⁷⁾では、ペレット半径をゼロに外挿することによってガス拡散抵抗を分離して真のガス化反応速度を決定した。その結果、850~1000°C範囲で炭材のガス化反応に及ぼす共存する鉄の影響により、ガス化反応速度が1000°Cでチャーについては5倍、黒鉛については14倍速くなることが明らかになった。この真のガス化反応速度から速度定数を決定した。その際CO、CO₂分圧の関数としてのガス化反応速度式としては、従来の速度式^{13,14)}を参考にして、(29)式のLangmuir-Hinshelwood型の速度式を用いた。(29)式は、ガス化反応が平衡にある時正味反応速度もゼロとなり、1000°C以下の低温でも使用できる。しかし、従来の多くの研究で用いられている分子を $k_0 P_{CO_2}$ とした式

は使えない。決定した速度定数の温度依存式を式(30)~(32)に示す。

$$k_g = k_0(P_{CO_2} - P_{CO}^2/K_B)/(1 + k_1 P_{CO} + k_2 P_{CO_2}) \approx k_0(1 + 2P_{CO_2,e}/P_{CO,e})(P_{CO_2} - P_{CO_2,e})/(1 + k_1 P_{CO} + k_2 P_{CO_2}) \dots\dots\dots(29)$$

$$k_0 = \exp(-3.1214 \times 10^4/T + 10.28) \dots\dots\dots(30)$$

$$k_1 = \exp(1.4802 \times 10^4/T - 24.413) \dots\dots\dots(31)$$

$$k_2 = \exp(-1.748 \times 10^4/T + 4.6255) \dots\dots\dots(32)$$

以上の速度定数を1200°Cまで外挿して用い、ガス有効拡散係数 D_A^e を変化させて、実験結果にフィッティングすることにより、 D_A^e を求めた。決定した D_A^e の Arrhenius プロットを Fig. 2 に併せて示し、実験式を次式に示す。

$$D_A^e = \exp(-22.405 \times 10^3/T + 7.0326) \dots\dots\dots(33)$$

これらの定数を(29)式に代入して(8)、(9)式により計算したガス化率曲線を Fig. 3 に併せて示す。反応初期ではフィッティングは良好であるが、反応後半において計算結果が実験結果よりも高反応率側に偏倚する。しかし、その差は10%以内である。このことから、いずれの実験条件においても1000°C以下で求められた速度定数が1000°C以上の実験条件にも適用できると考えられる。また(33)式の有効拡散係数はCO-CO₂の分子拡散係数 D_{CO-CO_2} ¹⁵⁾の0.14倍~0.61倍となっており、ほぼ妥当な値と言える。

4.3 CO₂-CO混合ガス中におけるウスタイト-チャー混合ペレットの反応

ウスタイト-チャー混合ペレットの20%CO₂-CO、12%CO₂-CO、5%CO₂-CO混合ガス中での1000、1100、1200°Cにおける重量減少率曲線および上記2つの単一反応について求めた反応速度定数を用い、有効拡散係数は単一ガス化反応へのフィッティングから求めた有効拡散係数を用いて、(10)、(11)式により計算した重量減少率曲線を Fig. 4 に示す。温度が高いほど、また反応ガス中のCO₂含有量が高いほど反応速度が大きい。重量減少率の計算値はすべての条件において、実験結果より大幅に低い。Fig. 1の単一還元、Fig. 3の単一ガス化反応では、反応後半において計算結果が実験結果よりも高反応率側にあるが、ウスタイト-チャー混合ペレットでは両者が逆転することは注目すべきである。

5. 考察

炭材内装ペレット内における反応を Fig. 5 に示すように整理して検討する。まず反応を固体-ガス間の間接反応と固体-固体間の直接反応に分類する。前者は間接還元と間接ガス化であり、後者は酸化鉄と固体炭素および鉄中に浸炭した炭素との直接反応である。還元反応としては、ガス

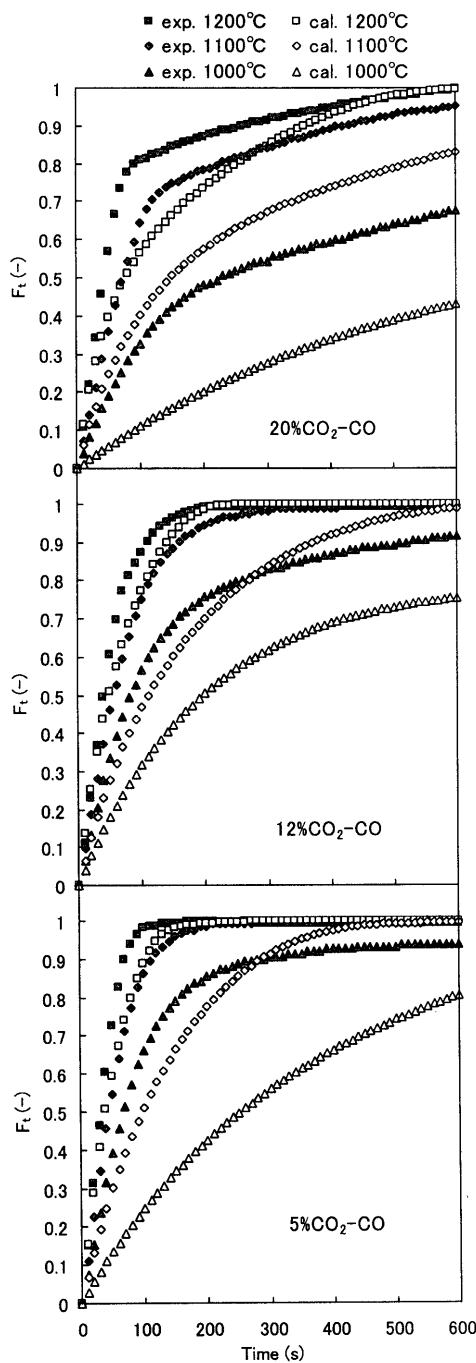


Fig. 4. Fractional weight loss curves of wustite-char composite pellet and the calculated indirect reduction and gasification curves on the grain model.

による間接還元，固体炭素あるいは鉄中に浸炭した炭素による直接還元に分類できる。直接還元は，真空中でも進行するが間接反応は進行しないと考えられるので，直接還元速度は真空中の測定により求めることが可能である。一方，間接反応が進行するためにはCO, CO₂ガスが必要である。しかし，この場合直接反応が並行して進行するため，間接反応速度だけを実測することはできない。そのため，間接反応速度は反応モデルによる計算でしか求めることができない。

Fig. 4 に示したように，ウスタイト-チャー混合ペレツ

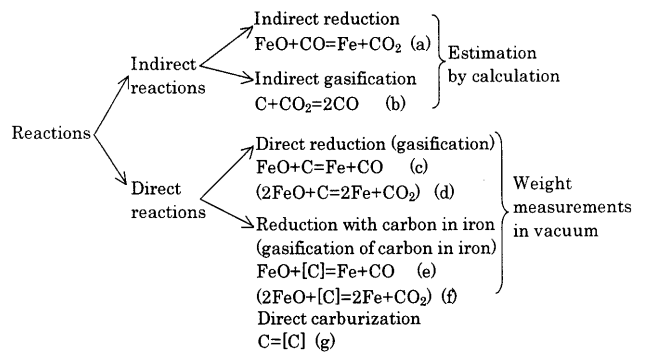


Fig. 5. Classification of the reactions occurring in wustite-char composite pellet.

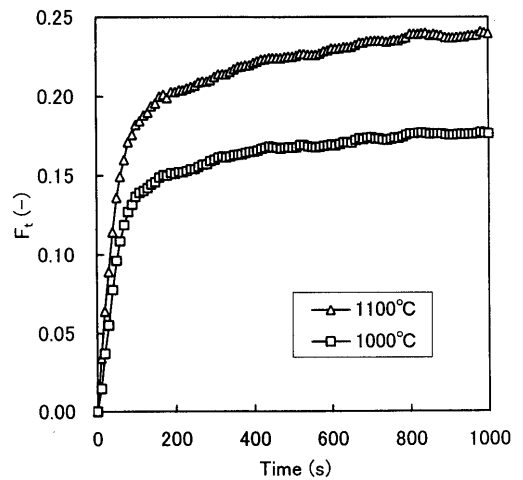


Fig. 6. Fractional weight loss curves of the wustite-char composite pellet in vacuum.

トの重量減少率が計算した還元，ガス化の間接反応による重量減少率より大幅に大きくなった。その原因の一つをウスタイトとチャーの直接反応であると推定し，その測定を試みた。

5.1 真空中におけるウスタイト-チャー混合ペレットの反応

ウスタイト-チャー混合ペレットを真空中で急速加熱して求めた重量減少率曲線を Fig. 6 に示す。反応は非常に速く，反応開始後 200s において F_t は 1100°C の場合 0.20, 1000°C では 0.15 に達する。しかし，その後の反応速度は非常に小さい。真空中で約 1200s 間反応した炭材内装ペレットの断面組織を観察し，金属鉄の生成を確認した。しかし，腐食した断面組織観察からフェライト (α -iron) 組織であると推測され，パーライト組織が形成される程の浸炭は確認できなかった。また 1200°C での真空実験も行ったが，反応途中でペレットが崩壊することがあった。これは，温度が高いほど，反応生成ガスの放出と熱衝撃が大きく，ペレットの強度が耐えられないことが原因と推定される。また，ガス生成速度が速いため，生成した多量の CO ガスによる間接反応が無視できなくなる可能性がある。以下，真空中での測定については，1000, 1100°C の実験結果について検討する。

5.2 直接反応と間接反応を取り込んだシミュレーション

真空下での炭材内装ペレットの還元は、本研究ではペレット直径が3.5mmと小さいため、直接反応 (FeO+C=Fe+CO) と推定される。ここでは、CO₂の生成がないと仮定し、また反応を均一反応と見なすと、反応速度は次式で表される。

$$V_d = (1-\epsilon) \frac{(16d_o + 12d_c)}{28} \frac{dF_i}{dt} \dots\dots\dots(34)$$

本シミュレーションでは、直接反応速度が間接反応の影響を受けないと仮定し、dF_i/dtは実験結果をそのまま使用した。この仮定のもとで直接反応の影響を式(10)に取り込むと以下の式が成立する。

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(D_A^e R^2 \frac{dC_A}{dR} - X_A U_g \right) + (2V_g - V_r + V_d) = 0 \dots\dots\dots(35)$$

計算の過程では局所還元率 f_r, 局所ガス化率 f_g が必要となるが、直接反応は均一反応で生成ガスはCOと仮定しているため、式(36)が導かれる。

$$F_{i,d} = f_{r,d} = f_{g,d} \dots\dots\dots(36)$$

局所還元率 f_r, 局所ガス化率 f_g は間接反応と直接反応の和なので式(37), (38)が導かれる。

$$f_i = f_{r,id} + f_{r,d} \dots\dots\dots(37)$$

$$f_g = f_{g,id} + f_{g,d} \dots\dots\dots(38)$$

例として1000°Cと1100°C, 12%CO₂-COの条件で還元、ガス化の間接反応に直接反応を加えた計算結果と実験結果との比較をFig. 7に示す。直接反応を考慮することで実験結果に近づいたが、依然としてかなり大きな差を示す。ガス化反応の計算においては、前報⁷⁾で求めた鉄の触媒作用を考慮し、電解鉄粉との混合により1000°Cで4.9倍、1100°Cで7.3倍、1200°Cで9.6倍の速度定数を用いたが、反応後期において実験結果の方がはるかに大きいF_i値を示す。これは、Fe, FeO, Cが密接して存在する条件によりガス化反応と還元反応の他にまだ考慮されていない混合による反応促進作用(以下混合促進作用と略記)があることを示している。

5.3 混合促進作用の推算

つぎに反応開始から計算の時間刻みΔtごとに重量減少率の増分ΔF_{i,int}を以下のように求めた。

$$\Delta F_{i,int} = \Delta F_i - (\Delta F_{i,id} + \Delta F_{i,d}) \dots\dots\dots(39)$$

ペレット内の局所重量減少率の増分は、ΔF_{i,int}に等しいと仮定して局所還元率 f_r, 局所ガス化率 f_g は次式で求められる。

$$\Delta f_{r,int} = \Delta f_{g,int} = \Delta F_{i,int} \dots\dots\dots(40)$$

$$f_r = f_{r,id} + f_{r,d} + f_{r,int} \dots\dots\dots(41)$$

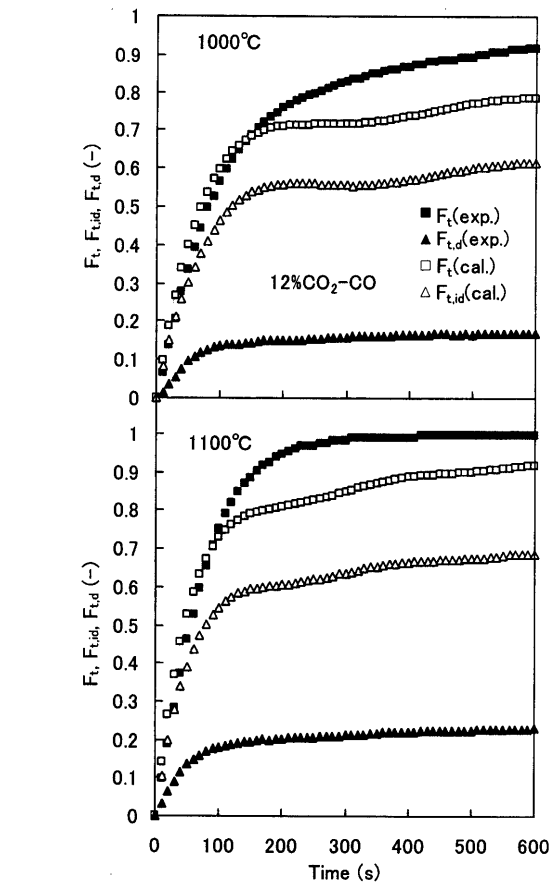


Fig. 7. Comparison of weight loss curves between experimental and calculated results in taking into consideration of the direct and indirect reactions.

$$f_g = f_{g,id} + f_{g,d} + f_{g,int} \dots\dots\dots(42)$$

F_{i,int} 曲線を Fig. 8 に示す。1000°Cと1100°Cで混合促進作用による重量減少率は始めわずかにマイナス値をとるが、やがて約14%と18%に達し、反応後半に、混合促進作用の影響が大きいことを示している。現時点では、間接還元で生成した還元鉄に対する Fig. 5 に示した直接浸炭(g)と直接反応(e)による反応促進と推定される。

6. 結論

赤鉄鉱石を予備還元して製造したウスタイトと石炭チャーを用い、直径3.5mmの小径ウスタイト-チャー混合ペレットの加熱時に起こる反応速度について、実験とグレインモデルによる計算によって研究した。

(1) ウスタイトの単一還元反応実験からグレインモデルに基づいて、ウスタイトグレインが未反応核モデル的に縮小するとし、還元反応速度定数を決定した。また、電解鉄-チャー混合ペレットの単一ガス化反応実験を行い、チャーグレインが1次反応により反応するとして決定した既報のガス化反応速度定数を使用して有効拡散係数を求めた。

(2) ウスタイト-チャー混合ペレット内の反応を間接

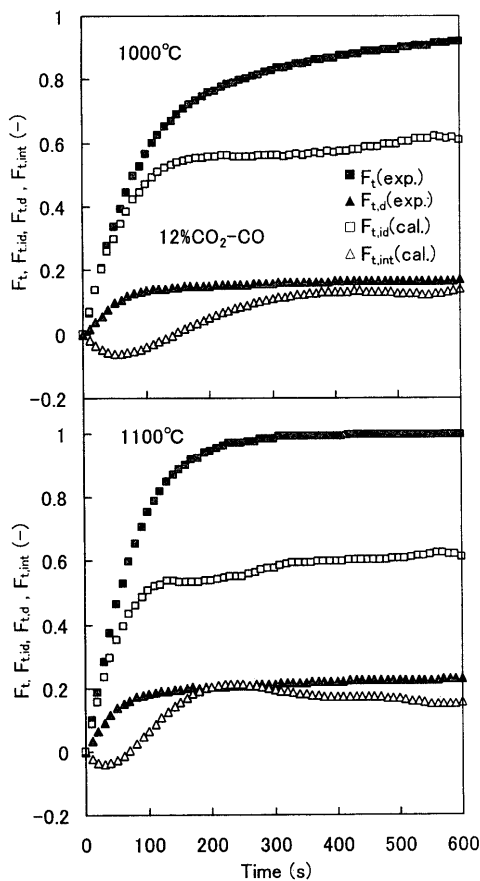


Fig. 8. Comparison of weight loss curves between experimental and calculated results in taking into consideration all of the direct reaction, indirect reaction and other unknown reactions.

反応のみであるとして、グレインモデルで計算した。その結果、いずれの条件でも、混合ペレットの重量減少率の実験値が間接反応による計算値よりも著しく大きいことが分かった。

(3) ウスタイト-チャー混合ペレットの直接反応を真空中で測定した結果、直接反応は初期には非常に速く、後期にはゆっくり進行し、その重量減少は無視できないことが分かった。

(4) (1)~(3) で求めた間接反応と直接反応による重量減少率の和は、いずれの条件でも実験結果の重量減少率より、反応後期で著しく小さいことが分かった。

(5) ウスタイト-チャー混合ペレットの重量減少率からグレインモデルによる間接反応と直接反応による重量減少率を差し引いた差は、混合ペレットの反応後期に大きいことが分かった。その原因は間接還元によって生成した鉄中に固体炭素から浸炭した炭素によるウスタイトの直接還元であると考えられる。

(6) ウスタイト-チャー混合ペレット加熱時の反応が非常に速い理由として、実験的に確認されたチャーのガス化反応が鉄の触媒作用によって非常に速くなること、ウスタイトとチャーの間に直接反応が起こることの他に、反応後期に間接還元で生成した鉄へ直接浸炭した炭素による直

接還元が起こることが推論される。

記号

- C_A, C_B : CO, CO₂ ガスのモル濃度 (mol·m⁻³)
- C_A^b, C_B^b : パルク中の CO, CO₂ ガスのモル濃度 (mol·m⁻³)
- C_A^s, C_B^s : ペレット表面での CO, CO₂ ガスのモル濃度 (mol·m⁻³)
- C_A^e : 還元反応の CO ガス平衡濃度 (mol·m⁻³)
- d_o, d_c : 固体中の酸素濃度および炭素濃度 (mol·m⁻³)
- D_A^e, D_B^e : CO, CO₂ の有効拡散係数 (m²·s⁻¹)
- E_f : (24) 式で定義されるパラメータ (-)
- $f_{g,i}(i=id,d,int)$: ペレット内部の局所のガス化反応に対する間接反応率、直接反応率および混合促進作用によるガス化率
- $f_{r,i}(i=id,d,int)$: ペレット内部の局所の還元反応に対する間接反応率、直接反応率および混合促進作用による還元率
- F_r, F_g : ペレット 1 個あたりの平均還元率、平均ガス化率 (-)
- F_t : 炭材内装ペレットを加熱した時の総合重量減少率
- $F_{t,i}(i=id,d,int)$: 炭材内装ペレットを加熱した時の間接反応、直接反応および混合促進作用による重量減少率 (-)
- k_0 : ガス化反応速度定数 (s⁻¹·Pa⁻¹)
- k_1 : CO の吸着係数 (Pa⁻¹)
- k_2 : CO₂ の吸着係数 (Pa⁻¹)
- k_g : ガス化反応速度定数 (s⁻¹)
- k_r : 還元反応速度定数 (m·s⁻¹)
- k_v : 中間モデルによる体積に基準とした還元反応速度 (m³·mol⁻¹·s⁻¹)
- k_f, k'_f : ペレットガス境膜内の物質移動係数 (m·s⁻¹)
- K_x : ウスタイト還元の平衡定数 (-)
- K_B^1 : ガス化反応の平衡定数 (-)
- P_{CO}, P_{CO_2} : CO, CO₂ 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)
- r_g : ペレットを構成するグレイン粒子の半径 (m)
- r_i : グレイン内の界面の半径 (m)
- R_0 : ペレット半径 (m)
- R : ペレット半径位置 (m)
- t : 反応時間 (s)
- T : 温度 (K)
- X_A, X_B : CO, CO₂ ガスのモル分数 (-)
- X_A^b, X_A^s : ペレット表面、パルク中の CO ガスのモル分数 (-)
- U_g : ペレット内の外向きのガス流れ速度 (mol·s⁻¹)
- V_r, V_g, V_d : ペレット単位体積あたりの還元速度、ガス化速度、直接反応速度 (mol·m⁻³·s⁻¹)
- W_o, W_c : ペレット内の被還元酸素量、炭素量 (g)
- $\Delta W_r, \Delta W_g$: 単一還元反応および単一ガス化反応による重量の減少量 (g)
- ϕ'_o : (25) 式で定義される Thiele 数 (-)
- ϵ : ペレットの気孔率 (-)
- α : $\alpha = 1 + N_g/N_d, N_A$ と N_B はペレット表面における CO, CO₂ の流速 (mol·m⁻²·s⁻¹)

文 献

- 1) H.Ree and M.Tate: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 465.
- 2) Y.K.Rao: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 1439.
- 3) H.Y.Sohn and J.Szekely: *Chem. Eng. Sci.*, **28** (1973), 1789.
- 4) S.Sun and W.-K.Lu: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1062.
- 5) F.Meng, Y.Iguchi and I.Kojima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 585.
- 6) T.S.Yun: *Trans. Am. Soc. Met.*, **54** (1961), 129.
- 7) F.Meng, Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 479.
- 8) 橋本健治: 反応工学, 培風館, 東京, (1992), 215.
- 9) R.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1960), 409.
- 10) 水谷幸夫, 香月正司共訳: コンピュータによる熱移動と流れの数値解析, 森北出版, 東京, (1980), 54.
- 11) 三井田惇郎, 荒井秀一: 数値計算法, 森北出版, 東京, (1991), 44, 52.
- 12) Y.Hara: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 1441.
- 13) S.Kobayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1081.
- 14) J.Gadsby: *Proc. R. Soc.*, **A193** (1948), 357.
- 15) T.Utsui, M.Naito, T.Murayama and Z.Morita: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 432.