

# CH<sub>4</sub>ガスに随伴された微粉鉱石の高速輸送還元

野村 要平\*・中川 大\*<sup>2</sup>・前田 敬之\*<sup>2</sup>・西岡 浩樹\*<sup>2</sup>・清水 正賢\*<sup>2</sup>

Rapid Reduction of Fine Iron Ore Transported with CH<sub>4</sub> Gas

Yohei NOMURA, Hiroshi NAKAGAWA, Takayuki MAEDA, Koki NISHIOKA and Masakata SHIMIZU

**Synopsis** : Acceleration of reduction rate and decrease of reaction temperature in ironmaking process are key issues to reduce the CO<sub>2</sub> emission and the energy consumption. To solve the problem, effective use of H<sub>2</sub> gas or CH<sub>4</sub> gas including both reducing agent of carbon and hydrogen is proposed. Therefore, a laboratory scale fine iron ore particles-gas conveyed system was utilized to measure the reduction rates of fine ore by using H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gas at high temperature. H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> mixture having various flow rates and compositions were flowed downward with fine iron ore through a cylindrical reactor maintained at a constant temperature of 1373 to 1723K.

The reduction process was found to proceed in such manner that the iron ore particles were reduced topochemically under the condition of 1573K. The reduction rate in CH<sub>4</sub> gas became larger than that in H<sub>2</sub> gas with increase in the temperature, because of the contribution of carbon deposited on the surface of iron ore particle. Fractional reduction of ore in CH<sub>4</sub> gas reached over 0.8 at 1573K in 1 s. In the reaction rate analysis, it was concluded that the major fraction of overall reaction resistance was attributable to chemical reaction between the iron oxide and the carbon dissolved in metallic iron. The activation energy in CH<sub>4</sub> reduction was evaluated to be 192.5 kJ/mol and it was almost same as that in decomposition of CH<sub>4</sub>.

**Key words** : ironmaking; fine iron ore; CH<sub>4</sub> gas; H<sub>2</sub> gas; in-flight reduction; reduction rate; overall reaction resistance; activation energy.

## 1. 緒言

鉄鋼製錬における還元反応の高速化と低温化は、省エネルギーおよびCO<sub>2</sub>削減への重要な鍵といえる。その有効な手段として近年炭材内装還元法が開発され、高炉法の数十倍に及ぶ高速還元が達成されている<sup>1-3)</sup>。この還元機構は、還元ガスを粒子内部で生成させて還元反応に利用する自己還元法であり、特に炭材と酸化鉄粒子を近接配置した場合には、熱力学的な相互作用（カップリング反応）によって反応開始温度が低下することも見出されている<sup>4)</sup>。こうした還元特性に着目すると、微小な鉱石粒子一個一個を炭材で稠密に被覆できれば、伝熱速度にも支配されない超高速の還元が実現できると考えられる。野沢ら<sup>5)</sup>は、約48 μmの鉱石粒子にタールを被覆させることにより、1秒以内で50~70%の還元率を達成しているが、この方法ではタール被覆のための事前処理工程が必要である。この問題に対して、事前処理工程を必要としない炭素被覆方法としてメタンガス（以降はCH<sub>4</sub>ガスと記す）の利用が考えられる。CH<sub>4</sub>ガスは、773K以上の温度域で容易に炭素と水素に分解することから、微粉の鉱石粒子をCH<sub>4</sub>ガスに随伴させて高温場に吹き込むことにより、鉱石粒子表面でのCH<sub>4</sub>の分解による炭素被覆層の形成を還元反応と並列的に行わせることが可能であると考えられる。特に、CH<sub>4</sub>の分解は鉄を触媒として高速に進むことから、粒子表層部での金属鉄の

生成は炭素被覆層の安定形成に極めて有効に作用すると考えられる。また、分解生成したH<sub>2</sub>ガスによる還元反応の高速化も期待できる。

次世代の環境保全型エネルギーに位置付けられているCH<sub>4</sub>ガスの製錬プロセスでの利用は、前述した還元反応の高速化やH<sub>2</sub>利用によるCO<sub>2</sub>の削減に加え、CH<sub>4</sub>成分を相当量含有する有機系廃棄物やバイオマスのガス化利用にも発展する可能性を有しており、環境、エネルギーの両面において将来的にも大きな波及効果を持つものと考えられる。このような視点から、本研究ではCH<sub>4</sub>ガスを還元材として用い、これに微粉鉱石を随伴させて1373K以上の温度場に吹き込んだ場合の、CH<sub>4</sub>の分解と鉱石の還元挙動および還元反応の機構と速度について基礎的に調査、解析した。

## 2. 実験方法

還元実験にはTable 1に示す組成のヘマタイト鉱石を、粒度32~45 μmになるよう粉碎、分級して用いた。Fig. 1に実験装置の概略図を示す。装置は、試料を供給するための振動フィーダー、電気抵抗炉および水冷された試料回収器より構成されている。実験では、まず、反応管内（アルミナ製、内径0.05 m、外径0.06 m、長さ1 m、均熱帯長さ17 cm）を所定温度に加熱した後、系内を窒素ガスで置換した。続いて所定流量の還元ガスを反応管内に流しながら、

平成16年12月2日受付 平成17年2月22日受理 (Received on Dec. 2, 2004; Accepted on Feb. 22, 2005)

\* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

\*2 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

Table 1. Chemical composition of iron ore (mass%).

T.Fe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
68.60	0.28	0.05	0.58	0.60	0.03

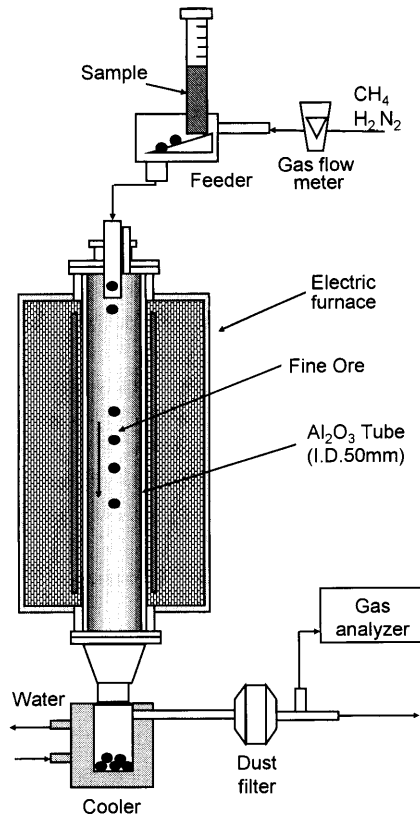


Fig. 1. Schematic view of apparatus.

所定量の鉱石試料を還元ガスに随伴させて管内に供給した。還元ガスには11%CH<sub>4</sub>-89%N<sub>2</sub>混合ガスおよび20%H<sub>2</sub>-80%N<sub>2</sub>混合ガスを用いた。ここでH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスを用いた理由は、CH<sub>4</sub>ガスを用いた際に分解生成するH<sub>2</sub>成分の還元反応への寄与を独立に把握するためである。また、それぞれの混合ガスにおけるN<sub>2</sub>との混合比は、1モルのCH<sub>4</sub>の分解によって2モルのH<sub>2</sub>ガスが生成されると仮定し、両条件でH<sub>2</sub>の分圧が等しくなるように設定した。ガス流量を0.25~1.50×10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>/sの範囲で数段階変化させることによって滞留時間(還元時間)を変えた。均熱帯でのガスおよび試料の滞留時間は以下の(1)~(2)式により計算した。

$$U_p = U_g + U_s, \quad U_g = Q/S, \quad U_s = \frac{2(\rho_p - \rho_g)g \cdot r_0^2}{9\mu} \dots\dots(1)$$

$$t_g = \frac{L}{U_g}, \quad t_p = \frac{L}{U_p} \dots\dots(2)$$

各混合ガスの粘性係数は、H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>の粘性係数<sup>6)</sup>とWilkeの式<sup>7)</sup>により求めた。反応速度の解析において物質移動速度や化学反応の速度定数を精度良く見積もるためには、反応速度が還元ガスの供給律速とならない条件が必要である。

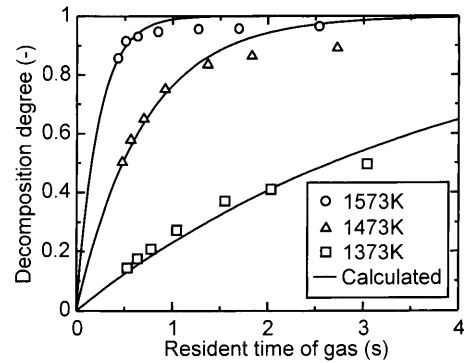


Fig. 2. The relationship between resident time of gas and decomposition degree of CH<sub>4</sub>.

予備実験において、還元ガス中の水素原子と酸化鉄中の酸素原子のモル比が0.1以上(O/H≧0.1)の場合には供給律速となることから、本実験ではガス流量に対する試料の供給速度を1.2~7.0×10<sup>-3</sup> g/s (O/H≦0.1)の範囲で変化させた。実験温度は1373K, 1473K, 1573Kの3水準とした。

実験時には排ガス組成をガスクロマトグラフィーにより分析するとともに、回収した試料は、化学分析によって還元率を求めた。また、光学顕微鏡による組織観察、EPMAによる炭素の定量も行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 CH<sub>4</sub>の分解

還元実験に先立ち、まずCH<sub>4</sub>ガスの炉内での熱分解挙動を排ガス分析から調べた。排ガス中の未分解CH<sub>4</sub>の体積流量から供給CH<sub>4</sub>の分解率*f<sub>d</sub>*を(3)式を用いて算出した。

$$f_d = \frac{Q_{CH_4,i} - Q_{CH_4,f}}{Q_{CH_4,i}} \dots\dots(3)$$

Fig. 2のプロット点は実測値に基づくCH<sub>4</sub>の分解率である。1373Kでは約2秒で40%分解し、1473Kおよび1573Kではほぼ全量が分解している。

#### 3.2 H<sub>2</sub>還元とCH<sub>4</sub>還元の比較

Fig. 3にて1573Kにて還元した試料の断面写真を示す。図中の(a)はH<sub>2</sub>における還元時間(均熱帯での滞留時間)0.82sの試料断面であり、(b)はCH<sub>4</sub>還元における滞留時間0.36sの断面である。H<sub>2</sub>還元(a)とCH<sub>4</sub>還元(b)を見ると、いずれの場合も還元前の形状を保ったまま、表面から内部に向かってトポケミカルに還元が進行している。Fig. 4にて1373, 1473, 1573Kの還元率曲線を示す。Fig. 4から、1373KではCH<sub>4</sub>還元よりもH<sub>2</sub>還元が速いが、1473, 1573Kでは逆にCH<sub>4</sub>還元がH<sub>2</sub>還元よりも速くなっている。また、還元速度に及ぼす温度の影響はH<sub>2</sub>還元よりもCH<sub>4</sub>還元の方が大きいことも分かる。水素分圧が同一であるにもかかわらず、CH<sub>4</sub>還元がH<sub>2</sub>還元より速くなる現象については、CH<sub>4</sub>から析出した炭素が還元反応に何らかの寄与をしていたと

推察される。さらに、CH<sub>4</sub>還元時の排ガス分析結果から、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、COは検出されたが、H<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>は検出されなかった。

### 4. 考察

#### 4.1 CH<sub>4</sub>の分解速度

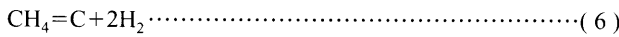
反応器内でのCH<sub>4</sub>の分解速度は、CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>平衡における分解率 $f_{de}$ と滞留時間 $t_g$ におけるCH<sub>4</sub>の分解率 $f_d$ との差が駆動力であると仮定すれば(4)式で表される。

$$\frac{df_d}{dt_g} = k_d(f_{de} - f_d) \dots\dots\dots(4)$$

(4)式を境界条件 $t_g=0$ で $f_d=0$ 、 $t_g=t_g$ で $f_d=f_d$ として解くと(5)式が得られる。

$$\ln\{f_{de}/(f_{de}-f_d)\} = k_d t_g \dots\dots\dots(5)$$

ここで、CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>平衡における分解率 $f_{de}$ は(6)~(9)式により求めた。



$$\Delta G^\circ = 69120 - 51.26T \log T + 67.36T^{0.8} \dots\dots\dots(7)$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{2f_{de}Q_{\text{CH}_4,i}}{Q}, \quad p_{\text{CH}_4} = \frac{(1-f_d)Q_{\text{CH}_4,i}}{Q} \dots\dots\dots(8)$$

$$Q = Q_{\text{N}_2} + (1-f_d)Q_{\text{CH}_4,i} \dots\dots\dots(9)$$

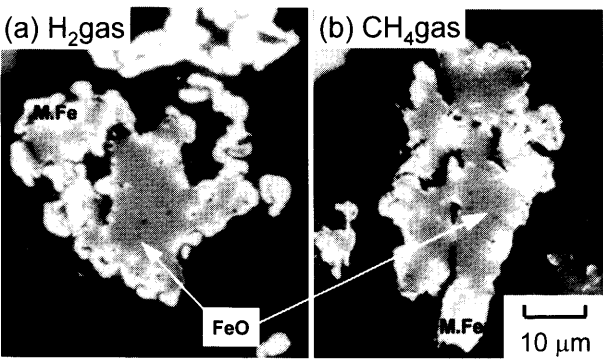


Fig. 3. Cross section of samples after reduction at 1573K.

(5)式より、横軸に $t_g$ 、縦軸に $\ln\{f_{de}/(f_{de}-f_d)\}$ をプロットするとFig. 5に示すような直線関係が得られ、その直線の傾きからCH<sub>4</sub>の分解速度定数 $k_d$ を求めることができる。このようにして求めた $k_d$ のアレニウスプロットをFig. 6に示す。この図より、 $k_d$ の温度依存性を求めると、(10)式のようなになる。

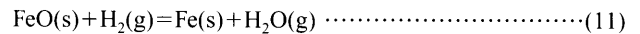
$$k_d = 1.51 \times 10^9 \exp(-255.9 \times 10^3/RT) \dots\dots\dots(10)$$

(10)式より、CH<sub>4</sub>の分解の活性化エネルギーは255.9(kJ/mol)となり、比較的大きな値となった。さらに、(5)~(10)式を用いて推算したCH<sub>4</sub>の分解率をFig. 2中に実線で示す。実測値と計算値はほぼ一致していることが分かる。

#### 4.2 H<sub>2</sub>還元およびCH<sub>4</sub>還元の還元速度解析

##### 4.2.1 H<sub>2</sub>還元の還元速度解析

Fig. 3(a)の断面写真に示したように、H<sub>2</sub>還元では、反応はトポケミカルに進行していることから、速度解析には未反応核モデルを用いた。(11)式の反応を考え、反応は界面化学反応律速であると仮定した。この場合、反応速度式は(12)式で表される。



$$n_{\text{CH}_2} = k_{\text{CH}_2} 4\pi r_i^2 \left( C_{\text{H}_2} - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{K} \right) \dots\dots\dots(12)$$

$$f = 1 - \left( \frac{r_i}{r_0} \right)^3, \quad n_{\text{CH}_2} = - \frac{d}{dt_p} \left( \frac{4}{3} \pi r_i^3 d_{\text{O}} \right) \dots\dots\dots(13)$$

ここで、境界条件 $t_p=0$ で $r_i=r_0$ 、 $t_p=t_p$ で $r_i=r_i$ として、(12)式および(13)式を組み合わせると、(14)式を得る。

$$1 - (1-f)^{1/3} = \frac{k_{\text{CH}_2} (C_{\text{H}_2}^b - C_{\text{H}_2\text{O}}^b/K)}{r_0 d_{\text{O}}} t_p \dots\dots\dots(14)$$

なお、 $r_0$ には粒子の初期平均径をそのまま用いている。界面化学反応律速であるとする、 $1 - (1-f)^{1/3}$ と $t_p$ の間には直線関係が得られる。Fig. 7は各温度条件における $1 - (1-f)^{1/3}$ の $t_p$ 関係を示したもので、この図から分かるように両者の間にはよい直線関係が得られ、この直線の傾きから化学反応速度定数 $k_{\text{CH}_2}$ を求めた。

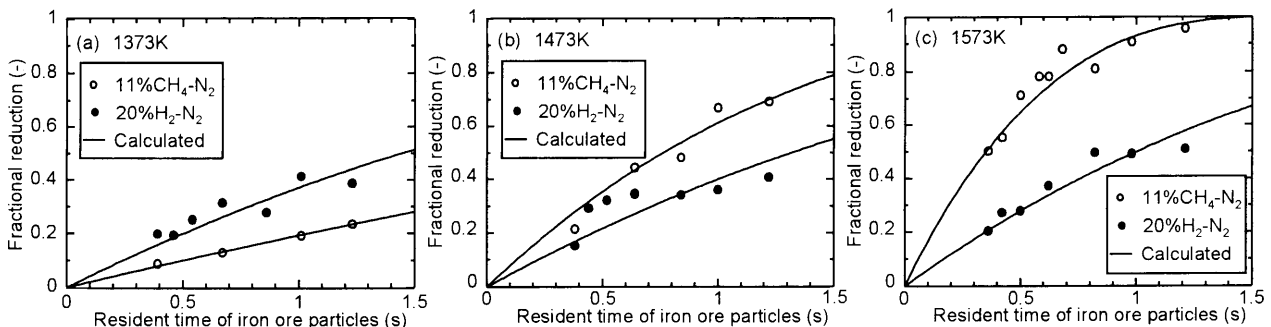


Fig. 4. The relationship between resident time of iron ore particles and fractional reduction.

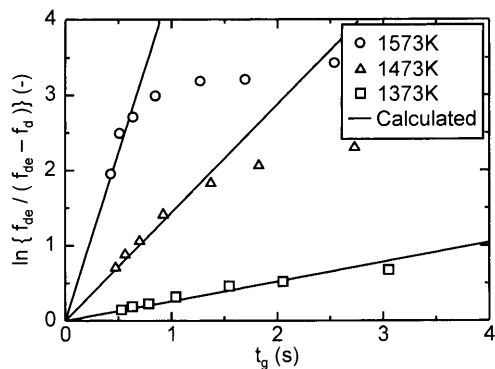


Fig. 5. The relationship between resident time of gas mixture and  $\ln\{f_{de}/(f_{de}-f_d)\}$ .

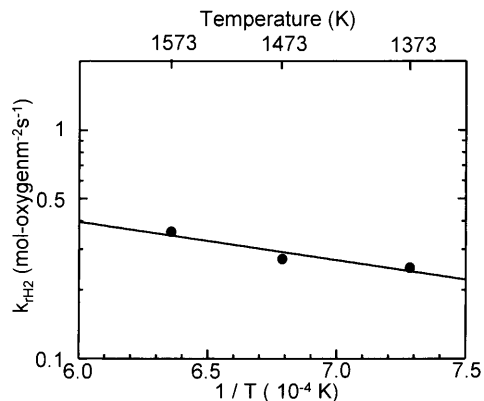


Fig. 8. The relationship between temperature and  $k_{rH_2}$ .

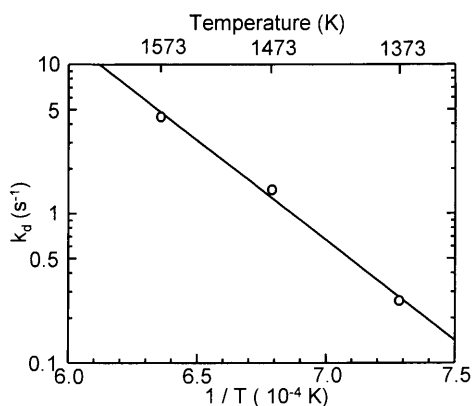


Fig. 6. The relationship between temperature and  $k_d$ .

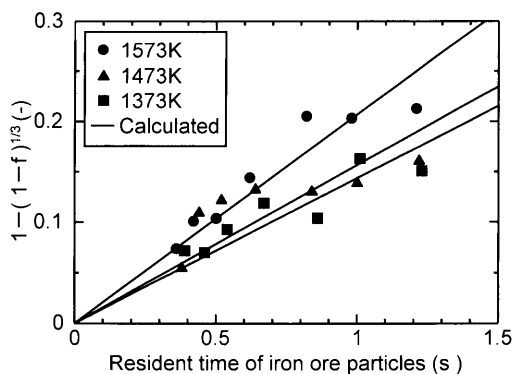


Fig. 7. The relationship between resident time of iron ore particles and  $1 - (1 - f)^{1/3}$ .

ここで、得られた  $k_{CH_4}$  (m/s) を (15) 式を用いて  $k_{rH_2}$  (mol-oxygen/m<sup>2</sup>·s) に単位変換する。

$$k_{rH_2} = k_{CH_4} (C_{H_2}^b - C_{H_2}^0 / K) \dots \dots \dots (15)$$

(15) 式により計算された  $k_{rH_2}$  を Fig. 8 に示す。この図より  $k_{rH_2}$  の温度依存式を求めると (16) 式の関係が得られた。

$$k_{rH_2} = 4.12 \exp(-32.4 \times 10^3 / RT) \dots \dots \dots (16)$$

(16) 式より、H<sub>2</sub>還元における活性化エネルギーは 32.4 (kJ/mol) である。(14), (15), (16) 式を用いて推算した H<sub>2</sub>

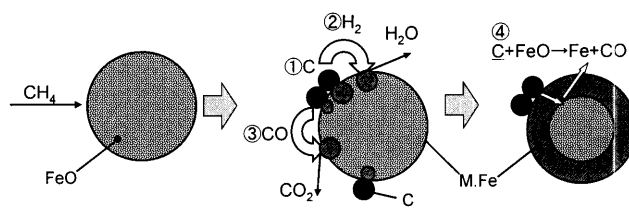


Fig. 9. A reduction model with CH<sub>4</sub>.

還元の還元率曲線を Fig. 4 中に実線で示しているが、実測値と計算値には良い一致が見られた。

#### 4・2・2 CH<sub>4</sub>還元の還元機構

鉱石粒子表面に吸着した CH<sub>4</sub> 分子の分解反応 (H<sub>2</sub> ガスの生成と炭素析出) を考慮すると、還元反応には Fig. 9 に示すように次の四つの機構が考えられる。①は試料表面で析出した炭素による還元、②は H<sub>2</sub> による還元、③は①によって生成された CO による還元、④は生成鉄中に浸炭した炭素による還元である。

まず、①については、鉱石中の酸化鉄と接触できたときのみ起こり、Fig. 3(b) に示したように反応がトポケミカルに進行し、生成される金属鉄が非常に緻密であることから、析出炭素と酸化鉄との反応は鉱石表面に酸化鉄が存在する反応初期に限られると推察される。このため、①の還元全体に及ぼす寄与は小さいと考えられる。

次に、②の反応の寄与について考察する。4・2・1 で求めた H<sub>2</sub> 還元の反応速度定数を用いて、Fig. 4 の CH<sub>4</sub> 還元について H<sub>2</sub> のみによる還元を仮定し、H<sub>2</sub> 分圧をパラメータとしてフィッティングを行い、必要とされる H<sub>2</sub> 分圧を見積もった。その結果、H<sub>2</sub> 分圧は 1373, 1473, 1573K でそれぞれ、1.1, 2.8, 6.4 × 10<sup>4</sup> (Pa) となった。CH<sub>4</sub> 還元の場合、本実験条件では CH<sub>4</sub> が完全に H<sub>2</sub> と炭素へ分解すると仮定し、分解により生成する H<sub>2</sub> 分圧は H<sub>2</sub> 還元時の H<sub>2</sub> 分圧 2.0 × 10<sup>4</sup> (Pa) と等しくなるようにガス濃度を決定している。しかしながら、CH<sub>4</sub> 還元において H<sub>2</sub> のみによる還元を仮定した場合、1573K での還元に必要な H<sub>2</sub> 分圧は、CH<sub>4</sub> の分解で生成する H<sub>2</sub> 分圧の約 3 倍以上にもなる。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、H<sub>2</sub>O は検出できなかった

め、還元によって生成したH<sub>2</sub>Oが析出炭素によってH<sub>2</sub>ガスに改質されたと考えられる。このような改質反応により粒子近傍のH<sub>2</sub>分圧が低下しないと仮定してもこのようなH<sub>2</sub>分圧の上昇はありえない。したがって、高温域でのCH<sub>4</sub>による高速還元はCH<sub>4</sub>の分解により生成したH<sub>2</sub>のみの寄与では説明することはできない。

さらに、③については、ガスクロマトグラフィーの分析においてCO<sub>2</sub>が検出されなかったこと、また、CO還元はH<sub>2</sub>還元に比べて還元速度が非常に遅いという従来の研究結果<sup>9)</sup>からCO還元の寄与は小さいと判断される。

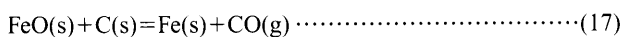
そこで、3・1で示したように、CH<sub>4</sub>のH<sub>2</sub>と炭素への分解は非常に高速であること、また、排ガス中にCOが検出されることから、④の還元機構について考察した。

Fig. 9に示すように、反応開始時には粒子表面においてH<sub>2</sub>, CO, 析出炭素による還元が進行する。金属鉄が生成すると生成鉄を触媒として鉄表面でCH<sub>4</sub>が高速で分解し、析出炭素による鉄中への浸炭が一気に生じるものと推測される。また、還元の進行とともに生成鉄の凝集によるメタリックシェルが形成され、トポケミカルに内部に成長することから、メタリックシェル中の炭素の拡散が未反応核の還元に寄与しているものと考えられる。Fig.10に1573Kで還元したメタリックシェル中の炭素濃度のEPMA分析結果を示す。均熱帯滞留時間が0.42秒という非常に短時間であるにもかかわらず、金属鉄相中に約1~2mass%の炭素が認められ、浸炭反応が高速に生じていることが伺える。この分析結果に基づき、生成鉄中に浸炭した炭素による還元反応について検討した。

炭素による還元の律速段階は、(A)生成鉄中の炭素の拡散、(B)生成鉄・酸化鉄界面での炭素による還元反応の二つが考えられ、(A)または(B)のいずれかが律速過程にあるとして解析した。解析には、Fig. 3(b)に示したように反応がトポケミカルに進行することから未反応核モデルを用いた。

(A) 生成鉄中の炭素の拡散

炭素と酸化鉄の反応は(17)式で与えられるとすると、この反応の平衡定数は実験した温度範囲では156~861×10<sup>5</sup>(Pa)と非常に大きいことから、COガスの発生による駆動力の低下は無視できる。まず、(A)の金属鉄中の炭素の拡散を律速過程と考えると、生成鉄中の炭素濃度分布が拡散の駆動力になる。したがって、拡散律速の場合の反応速度式は(18)式で与えられる。ここで、メタリックシェルの表層部炭素濃度をC<sub>C</sub><sup>0</sup>、反応界面での濃度C<sub>C</sub><sup>i</sup>を0と仮定すると、境界条件t<sub>p</sub>=0でr<sub>i</sub>=r<sub>0</sub>、t<sub>p</sub>=t<sub>p</sub>でr<sub>i</sub>=r<sub>i</sub>として、(18)式を(19)式を用いて解くことにより(20)式を得る。



$$n_D = D_C \frac{4\pi r_0 r_i}{r_0 - r_i} (C_C^0 - C_C^i) \dots\dots\dots(18)$$

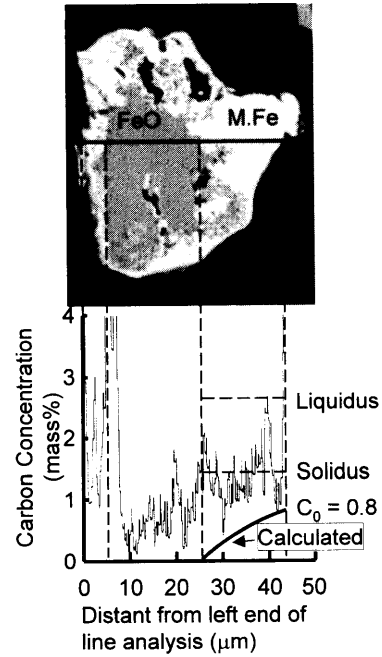


Fig. 10. Carbon distribution profile in a sample analyzed by EPMA.

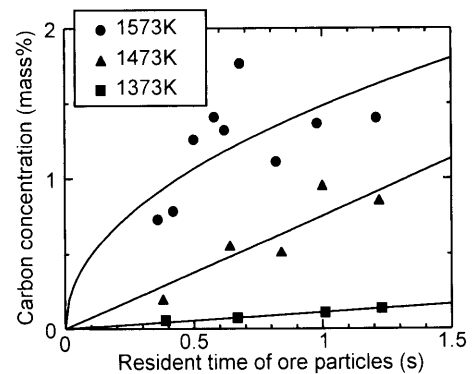


Fig. 11. The relationship between resident time of iron ore particles and calculated carbon concentration.

$$f = 1 - \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^3, \quad n_D = -\frac{d}{dt_p} \left(\frac{4}{3} \pi r_i^3 d_O\right) \dots\dots\dots(19)$$

$$3\{1 - (1-f)^{1/3}\}^2 - 2\{1 - (1-f)^{1/3}\}^3 = \frac{3\rho_{Fe} D_C C_C^0}{50 M_C r_0^2 d_O} t_p \dots\dots\dots(20)$$

D<sub>C</sub>については永田ら<sup>10)</sup>による(21)式を用い、実験で得られた還元率fに対するC<sub>C</sub><sup>0</sup>を求めた。

$$D_C = 2.0 \times 10^{-6} \exp(-112.0 \times 10^3 / RT) \dots\dots\dots(21)$$

(20)式から得られたC<sub>C</sub><sup>0</sup>をmass%の単位C<sub>0</sub>に変換した。得られたC<sub>0</sub>の計算値をFig.11に示す。

次に、メタリックシェル中の炭素濃度分布を計算した。メタリックシェル中に任意の半径rの球面をとると、その面を反応界面に向けて通過する炭素の移動速度は、(22)式で表される。

$$n_D = 4\pi r^2 D_C \frac{dC_C}{dr} \dots\dots\dots(22)$$

擬定常状態においては、 $n_D$ は半径 $r$ に無関係に一定とみなすことができるため、境界条件 $r=r_0$ で $C_C=C_C^0$ 、 $r=r$ で $C_C=C_C$ として、(22)式を解くと、

$$C_C = C_C^0 - \frac{n_D}{4\pi D_C} \frac{r_0 - r}{r_0 r} \dots\dots\dots(23)$$

(23)式を(18)式を用いて変形すると、(24)式が得られる。

$$C_C = \frac{r_0(r-r_i)}{r(r_0-r_i)} C_C^0 \dots\dots\dots(24)$$

例えば、1573Kで還元時間が0.42秒の場合、計算で得られた $C_0$ の値はFig.11より0.8mass%である。この結果と(24)式を用いて計算された炭素濃度分布をEPMA分析結果と比較したものがFig.10である。炭素濃度分布の計算結果はEPMA分析結果に比べ、非常に小さい値を示している。このことから、炭素の拡散は律速過程ではないものと考えられる。

(B) 生成鉄・酸化鉄界面での炭素による還元反応

そこで、(B)の生成鉄・酸化鉄界面での炭素による還元反応を律速過程として解析を行った。

この場合、反応速度式は(25)式で表される。

$$n_{c,c} = k_{c,c} 4\pi r_i^2 \left( C_C^i - \frac{C_{CO}^i}{K} \right) \dots\dots\dots(25)$$

ここで、炭素の拡散が還元反応に比べ速いため、生成鉄シエルの表層部炭素濃度は反応界面での濃度と等しく、両者を炭素飽和濃度 $C_{sat}$ と仮定した。また、先に述べたように、平衡定数 $K$ が非常に大きい値をとることから、境界条件 $t_p=0$ で $r_i=r_0$ 、 $t_p=t_p$ で $r_i=r_i$ および(26)式を用いて(25)式を解くと、(27)式を得る。

$$f = 1 - \left( \frac{r_i}{r_0} \right)^3, \quad n_{c,c} = - \frac{d}{dt_p} \left( \frac{4}{3} \pi r_i^3 d_O \right) \dots\dots\dots(26)$$

$$1 - (1-f)^{1/3} = \frac{k_{c,c} C_{sat}}{r_0 d_O} t_p \dots\dots\dots(27)$$

各温度条件における $t_p$ と $1-(1-f)^{1/3}$ の関係をFig.12に示す。いずれの実験温度条件でもほぼ直線関係が得られ、金属鉄層中の炭素による還元反応が律速過程にあると判断される。この直線の傾きより炭素による化学反応速度定数 $k_{c,c}$ を求めた。さらに、 $H_2$ 還元解析と同様に(28)式を用いて $k_{c,c}$ (m/s)を $k_{r,c}$ (mol-oxygen/m<sup>2</sup>s)に単位変換した。

$$k_{r,c} = k_{c,c} C_{sat} \dots\dots\dots(28)$$

Fig.13に得られた $k_{r,c}$ のアレニウスプロットを示す。図中の直線関係より、 $CH_4$ 還元 $k_{r,c}$ の温度依存式は(29)式のように得られた。

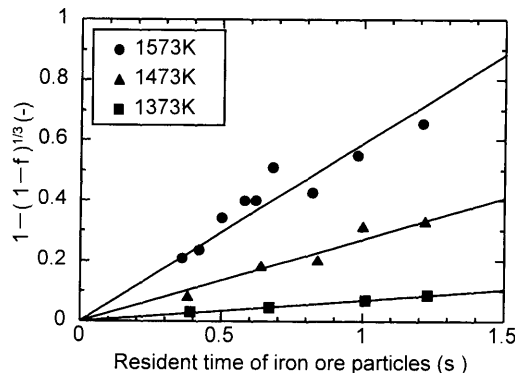


Fig. 12. The relationship between resident time of iron ore particles and  $1-(1-f)^{1/3}$ .

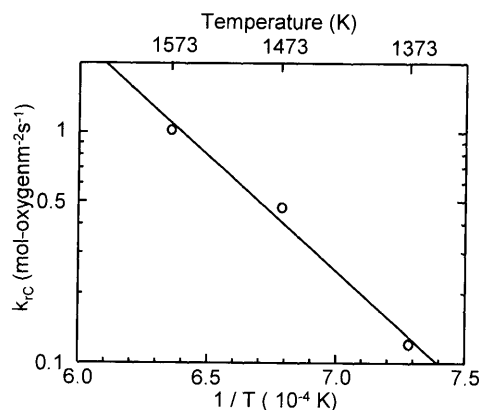


Fig. 13. The relationship between temperature and  $k_{r,c}$ .

$$k_{r,c} = 2.74 \times 10^6 \exp(-192.5 \times 10^3 / RT) \dots\dots\dots(29)$$

(29)式より、生成鉄・酸化鉄界面での炭素による還元の活性化エネルギーは192.5(kJ/mol)となり、上述した $H_2$ 還元における活性化エネルギーの約5倍となり、 $CH_4$ の分解の活性化エネルギーにほぼ近い値となった。したがって、生成鉄・酸化鉄界面での炭素による還元の活性化エネルギーは、 $CH_4$ の分解反応、水素、COおよび炭素等による還元反応など総てを包含した活性化エネルギーであるものと考えられる。(27)、(28)、(29)式を用いて推算した $CH_4$ 還元の還元率曲線をFig. 4中にも実線で示しているが、実測値と計算値には良い一致が見られた。

以上の考察から、微粉鉱石の $CH_4$ 還元は、1473K以上ではメタル中に高速浸炭した炭素の寄与によって $H_2$ ガス以上の高速還元が得られることが明らかとなった。

5. 結言

還元反応の高速化および炭化水素系ガスの還元反応への活用を目的に、 $CH_4$ および $H_2$ を用いて微粉鉱石の飛翔還元を行い、以下の結果を得た。

- (1)  $CH_4$ ガスは1473K以上の温度域ではほぼ完全に $H_2$ および炭素に分解する。
- (2)  $CH_4$ による還元速度は1473K以上では $H_2$ 還元より

高速になり、1573KではH<sub>2</sub>還元約3倍の値を示した。

(3) CH<sub>4</sub>還元活性化エネルギーは192.5(kJ/mol)であり、大きな温度依存性を持つ。

(4) CH<sub>4</sub>還元時には鉱石表面で分解析出した炭素の金属鉄中への浸炭反応が同時に生じ、この浸炭した炭素によって還元反応が高速化される。炭素による還元反応は、生成鉄中の炭素の拡散律速ではなく、生成鉄・酸化鉄界面での化学反応律速である。

なお、本研究の一部は、独立行政法人日本学術振興会科学研究費補助金(若手研究A)および財団法人JFE21世紀財団技術研究助成によったことを付記する。

## 記号

$C_0$	: 生成鉄表面における炭素の濃度 (mass%)
$C_c^0$	: 生成鉄表面における炭素の濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$C_c^i$	: 反応界面における炭素の濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$C_{\text{CO}}^i$	: 反応界面におけるCOの濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$C_{\text{H}_2}^b$	: バルクガス相中におけるH <sub>2</sub> の濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$C_{\text{H}_2}^i$	: 反応界面におけるH <sub>2</sub> の濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$C_{\text{H}_2\text{O}}^b$	: バルクガス相中におけるH <sub>2</sub> Oの濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$C_{\text{H}_2\text{O}}^i$	: 反応界面におけるH <sub>2</sub> Oの濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$C_{\text{sat}}$	: 金属鉄中の炭素の飽和濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$d_{\text{O}}$	: 被還元酸素量 ( $\text{mol}\cdot\text{oxygen}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$D_c$	: 炭素の拡散係数 ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$f$	: 還元率 (-)
$f_d$	: CH <sub>4</sub> の分解率 (-)
$f_{de}$	: CH <sub>4</sub> の平衡時の分解率 (-)
$g$	: 重力加速度 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ )
$k_{\text{CH}_4}$	: H <sub>2</sub> 還元化学反応速度定数 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$k_{\text{H}_2}$	: H <sub>2</sub> 還元化学反応速度定数 ( $\text{mol}\cdot\text{oxygen}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$k_{\text{c}}$	: 金属鉄中に浸炭した炭素による還元化学反応速度定数 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$k_{\text{rc}}$	: 金属鉄中に浸炭した炭素による還元化学反応速度定数 ( $\text{mol}\cdot\text{oxygen}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$K$	: 平衡定数 (-, Pa)
$k_d$	: CH <sub>4</sub> の分解速度定数 ( $\text{s}^{-1}$ )
$L$	: 均熱帯長さ (m)
$M_c$	: 炭素の分子量 ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$n_{\text{cc}}$	: 金属鉄中に浸炭した炭素による還元化学反応速度 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$n_{\text{CH}_4}$	: H <sub>2</sub> 還元化学反応速度 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$n_{\text{D}}$	: 炭素の拡散速度 ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$p_{\text{H}_2}$	: H <sub>2</sub> の分圧 (atm)
$p_{\text{CH}_4}$	: CH <sub>4</sub> の分圧 (atm)
$Q$	: 混合ガス流量 ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
$Q_{\text{CH}_4,i}$	: 炉に入る前のCH <sub>4</sub> ガスの流量 ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
$Q_{\text{CH}_4,f}$	: 炉を通過した未分解CH <sub>4</sub> ガスの流量 ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
$Q_{\text{N}_2}$	: N <sub>2</sub> の流量 ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
$r$	: 粒子中心からの距離 (m)
$r_0$	: 粒子半径 (m)
$r_i$	: 未反応核半径 (m)
$R$	: 気体定数 ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$S$	: 反応管断面積 ( $\text{m}^2$ )
$t_g$	: ガス滞留時間 (s)
$t_p$	: 粒子滞留時間 (s)
$T$	: 温度 (K)
$U_g$	: ガス流速 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$U_p$	: 粒子速度 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$U_s$	: 粒子終端速度 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\Delta G^\circ$	: CH <sub>4</sub> の標準生成自由エネルギー ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\mu$	: ガスの粘性係数 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\rho_{\text{Fe}}$	: Feの密度 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\rho_g$	: 混合ガスの密度 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\rho_p$	: 鉄鉱石の密度 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

## 文献

- 1) Y.Takenaka, K.Miyagawa, T.Matsumura, K.Nozaawa, M.Shimizu and I.Kobayashi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 731.
- 2) T.Matsumura, Y.Takenaka, M.Shimizu, T.Negami, I.Kobayashi and A.Uragami: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 405.
- 3) Y.Matsui, M.Sawayama, A.Kasai, Y.Yamagata and F.Noma: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1904.
- 4) Y.Kashiwaya, M.Kanbe and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 818.
- 5) K.Nozaawa, K.Shibata, M.Shimizu and H.W.Gudenau: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1151.
- 6) M.Ohmi and T.Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 1888.
- 7) C.R.Wilke: *J.Chem.Phys.*, **18** (1950), 517.
- 8) F.D.Richardson: *J.Iron Steel Inst.*, **175** (1953), 53.
- 9) T.Nagasaka, Y.Iguchi and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 204.
- 10) T.Murakami, H.Fukuyama and K.Nagata: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 416.