

度を測定し、考察の結果次のことが明らかとなった。

(1) 本団鉱中に配合する M.Fe 量は強度に最も大きな影響をおよぼし、M.Fe 配合量の異なるほど常温、熱間ともに強度を増大する。

(2) 本団鉱の強度を保持する最も支配的な因子は M.Fe の酸化によつて生成する水酸化鉄であるが、この水酸化鉄は 300~500°C において脱水作用を受けるにもかかわらず、各粒子間の結合状態には変化なく、圧壊強度約 100 kg を示す。

(3) また 600°C 以上での還元では還元率の上昇とともに M.Fe の発生も見られ、試料そのものに粘着性を有するようになって圧壊強度の測定に問題はあるが、一応約 40~50 kg の強度を示し、本団鉱は還元雰囲気において約 1000°C まで粉化崩壊現象を生じない。

(4) 実際に高炉で使用しているペレットの還元熱間強度は、常温強度の非常に高い点より比較して意外と低く約 5 kg 程度で軟弱であつた。

(5) 焼結鉱については 400~500°C の低温において粉化崩壊現象が見られたが、600°C 以上での還元においてはむしろ還元温度の上昇とともに強度の増大することが認められ特徴的であつた。

文 献

- 1) 沢村: 鉄と鋼, 40 (1954) 9, p. 229
- 2) 八木, 小野, 坂田: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p.315
- 3) 石光, 菅原: 製鉄研究, 252 (1965) 9
- 4) 石光, 菅原, 仲田: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p.671

酸化鉄ペレットの粒内ガス拡散係数の測定*

八幡製鉄, 東京研究所

理博 近藤真一・原 行明・会田敏男

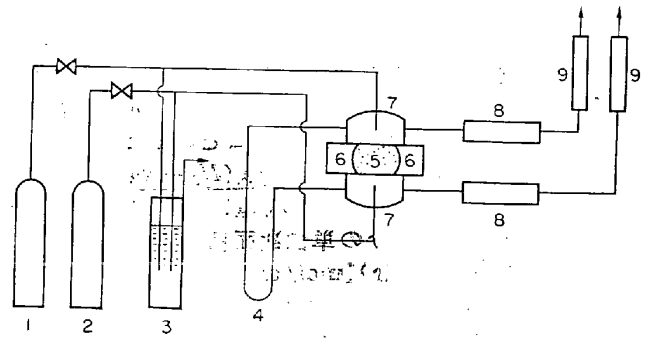
The Measurements of the Intraparticle Gaseous Diffusibility of the Iron-oxide Pellets

Dr. Shin-ichi KONDO, Yukiaki HARA and Toshio AIDA

1. 結 言

酸化鉄ペレットをガス還元する場合の反応機構の研究や、その被還元性を検討するとき、ペレット粒内のガス拡散抵抗の評価が問題である。粒内の有効拡散係数の算出において、ラビリンス係数に細孔の平均傾き角が 45° であるとした Wheeler の単純なモデルから導かれる 1/2 なる数値を採用している例が多い¹⁾²⁾。一方酸化鉄の還元実験からの値は各研究者によつてバラツキが大きく、有効拡散係数をガス拡散係数で割つた拡散率 δ で 1.0 から 0.002 の範囲に互つている³⁾。

筆者らは先に⁴⁾ 低温度域 (570°C 以下) における酸化鉄ペレットの水素還元において、還元実験のデータから水の吸着項を考慮した場合も含めて、反応速度係数と粒内ガス拡散係数を求める解析方法を提案しているが、この適用から求めた拡散係数が妥当なものであるかどうかを検討するため、さらに酸化鉄ペレットの粒内拡散



1, 2: H₂, N₂ cylinders, 3: Surge tank, 4: Manometer, 5: Pellet, 6: Container, 7: Sample holder, 8: T.C. cell, 9: Soap-film meter.

Fig. 1. Experimental apparatus.

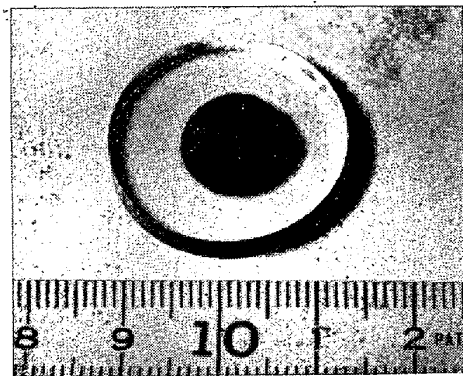


Photo. 1. A diffusion sample.

抵抗の評価の一助とする目的で、ペレットの粒内拡散係数の直接測定を試みた。方法は 2 成分系ガスの等圧下における定常相互拡散を利用する Wicke-Kallenbach method⁵⁾であり、常温、常圧下で行なつた。最近 McKew-AN⁶⁾は緻密な酸化鉄のタブレットを高温度域 (800~1000°C) で水素還元したものの有効拡散係数を測定しているが、 $\delta = 0.16 \sim 0.20$ になつている。

2. 実験装置および方法

拡散係数を測定した実験装置のフローシートを Fig. 1 に示したが、Wicke-Kallenbach method と呼ばれる通常の方法⁷⁾である。すなわち還元したペレットを球台状に切出した拡散セルの両側に 2 種の非吸着性ガスをそれぞれ定常的に流しておき、等圧下における定常拡散による両側の濃度を熱伝導度セルを応用したガス分析計で計測して求めるものである。

拡散セルの作り方はペレットを粉末アクリル樹脂中に埋込み、150°C 位で加圧重合させる。このさい樹脂はペレット内の細孔には侵入しない。これをペレットが球台状になるように切出して仕上げる。Photo. 1 に拡散セルの写真を示した。セルの保持は高粘性グリスにより、周辺の樹脂部分をガラス性のホルダーの摺合せに密着させた。使用したガスは N₂, H₂ で、ガス分析計には北辰電機製の熱伝導度式水素計 (I-301 B 型) を使用した。ガス流量の測定は石けん膜流量計によつた。

3. 計算式と測定結果

本実験で測定に使用したペレットは、ブラジル鉱石を -200 mesh に粉碎したものから、水造粒し、1300°C で 1hr 焼成したもの、およびこれを低温度域で水素還元し

* 第73回講演大会にて発表 講演番号10 昭和42年5月6日受付

たものである。

2成分系のガス拡散速度は(1)式で表わされるが、上のペレットを水銀圧入法で測定した細孔分布⁵⁾から細孔半径1μ以上の分率が大きいことより Knudsen 拡散を無視して、分子拡散域として扱うことにした。

$$N_A = \frac{-D_{AB}(dC_A/dL) + y_A(N_A + N_B)}{1 + (D_{AB}/D_{K \cdot A})} \quad (1) \dots$$

N_A, N_B : A, B成分の単位断面積当りの拡散速度 (拡散方向の符号も含む) [mol/cm²·sec]

D_{AB} : A, B 2成分間のガス拡散係数 [cm²/sec]

$D_{K \cdot A}$: A成分の Knudsen 拡散係数 [cm²/sec]

C_A : A成分の濃度 [mol/cm³]

L : 拡散方向の距離 [cm]

y_A : A成分のモル分率 [-]

一方、多孔質体中の有効拡散係数は次式で表わされる。

$$D_e = \delta \cdot D_G = \epsilon_P \cdot \xi \cdot D_G \quad (2)$$

D_e : 有効拡散係数 [cm²/sec], D_G : ガス拡散係数 [cm²/sec], δ : 拡散率[-], ϵ_P : 気孔率[-], ξ : ラピリンス係数[-]

(1)式で D_e を使って、分子拡散域として積分すると次式が得られる⁹⁾。

$$N_A + N_B = \frac{P}{RTL} D_e \ln \left\{ \frac{N_A \cdot y_{B \cdot 2} - N_B \cdot y_{A \cdot 2}}{N_A \cdot y_{B \cdot 1} - N_B \cdot y_{A \cdot 1}} \right\} \quad (3)$$

R : ガス定数, P : 圧力[atm], T : 絶対温度[°K]

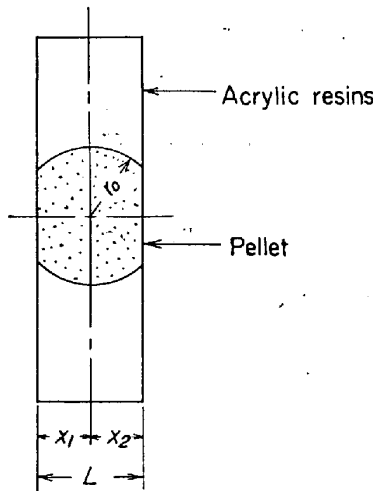


Fig. 2. Section of diffusion sample.

y の添字 1, 2 は拡散距離 L の両端の位置を示す。

上式から実験的に N_A, N_B, y_A, y_B などを知ることにより、 D_e が求まる。ただし(3)式は単位断面積についてのものであるため、全拡散量 n を求めるには拡散セルの面積を掛ける必要がある。この場合試料が球台状であるので平均拡散面積を、ペレット内の横方向の拡散を無視して次のように計算した。

$$n_A = A \cdot D_e \frac{dC_A}{dx} \equiv A_e \cdot D_e \frac{\Delta C_A}{L}$$

とにおいて、定常拡散であるから

$$n_A = D_e \frac{\int_{x_1}^{x_2} dC_A}{\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{A}} = D_e \frac{\Delta C_A}{\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\pi(r_0^2 - x^2)}} = \frac{2\pi r_0}{\ln\left(\frac{r_0+x_1}{r_0-x_1}\right)\left(\frac{r_0+x_2}{r_0-x_2}\right)} D_e \cdot \Delta C_A$$

となり、上の2つの式の比較から、 $L = x_1 + x_2$ として

$$A_e = \frac{2\pi r_0 L}{\ln\left(\frac{r_0+x_2}{r_0-x_1}\right)\left(\frac{r_0+x_2}{r_0-x_2}\right)} \quad (4)$$

となる。

n : 全拡散量 [mol/sec]

A, A_e : 拡散面積, 平均拡散面積 [cm²]

ΔC : 濃度差 [mol/cm³], r_0 : ペレット半径 [cm]

x_1, x_2 : ペレット中心より両端面までの距離 [ml]

測定結果の一部を Table 1 に示した。試料欄で Hema とあるのは、1300°C で焼成のままのもの、Mag とあるのは 550°C で H₂-H₂O 系ガスでマグネタイト組成まで還元したもの、500°C, 550°C とあるのは、マグネタイトまで還元したペレットをさらに 500°C と 550°C において、純 H₂ で完全に還元したものである。還元には熱天秤を使用し、ガス流量 5 Nl/min である。次に Fig. 3 にペレットの初期気孔率 ϵ_0 に対する有効拡散係数の傾向を図示した。ただしペレット造粒時に ϵ_0 を変えるため原料粉の粒度分布は一定でなく、また Table 1 に使った試料とも異なる。低 ϵ_0 のものは閉気孔を少し持つが、開気孔でプロットしてある。還元ペレットのデータが少ないのは低 ϵ_0 の場合、還元後の冷却時にクラックが入って測定できないためである。なお、輸入 K 社ペレットについての測定値も参考までに示してある。

4. 考 察

Table 1 中に示した H₂ と N₂ の流速比 n_{H_2}/n_{N_2} の

Table 1. Experimental data.

Run No.	Sample	A_e/L (cm)	t (°C)	Q_1 (cm ³ /min)	Q_2 (cm ³ /min)	$y_{H_2 \cdot 2}$ (%)	$y_{N_2 \cdot 1}$ (%)	n_{H_2} (cm ³ /min)	n_{N_2} (cm ³ /min)	n_{H_2}/n_{N_2} (-)	D_e (cm ² /sec)	δ (-)
1	Hema.	1.07	26.5	18.7	22.1	16.5	4.3	3.64	0.805	4.53	0.0378	0.0495
2	"	1.26	27	18.6	22.6	19.6	5.7	4.44	1.06	4.18	0.0404	0.0514
3	Mag.	1.22	25	15.7	24.2	23.7	7.8	5.73	1.225	4.68	0.0576	0.0740
4	"	1.16	25	37.0	43.0	14.2	3.9	6.10	1.45	4.21	0.0505	0.0647
5	500°C	1.41	25	32.9	46.8	20.1	6.4	9.42	2.11	4.49	0.0755	0.0987
6	"	1.51	26	34.4	45.7	21.2	6.3	9.67	2.17	4.45	0.0745	0.0945
7	550°C	0.571	23	35.7	43.8	11.2	3.6	4.91	1.29	3.86	0.0912	0.118
8	"	1.58	25	31.6	48.3	23.4	8.7	11.4	2.75	4.15	0.0928	0.119

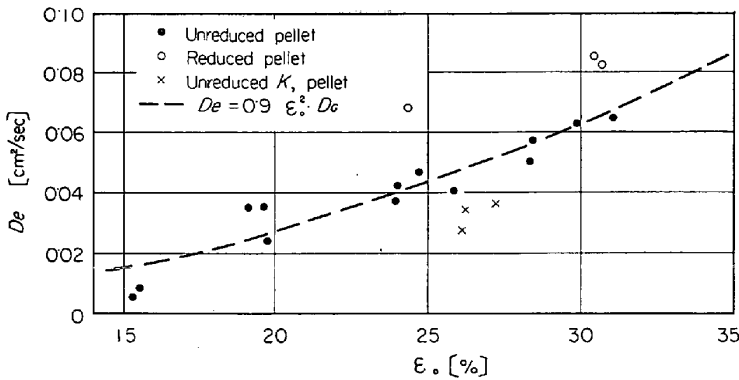


Fig. 3. Plot of the effective diffusivity D_e against the porosity ϵ_0 of fired pellet.

値は、理論的⁹⁾には分子量の逆比の平方根に一致するはずであるから 3.73 にならなければならないが、これより大きくなっている。この点実験方法について検討の余地があるが、(3)式はセル両側のホルダー内においてガスが完全混合状態にあるとした式であるから、セル表面の境膜抵抗が影響しているためと考えている。Table 1 をみると結果的にこの値の変化による D_e の計算値の変化は小さい。

還元した試料については反応解析から粒内拡散係数を求めることもできるが Table 1 に示した試料と同種のペレットを水素還元して反応解析した結果では、拡散率が 500°C, 550°C 還元ともに $\delta=0.12\sim 0.14$ になっている⁴⁾。Table 1 の 500°C 還元の δ は 0.10 でやや小さいが、温度と拡散方向の違いを考慮すれば、実験者による δ のバラツキに比較してよく一致していると言える。したがってこの種の方法でペレット内の有効拡散係数を知ることができると言える。

多孔質体の構造と有効拡散係数との関係について、WAKAO & SMITH¹⁰⁾はマクロ孔とミクロ孔を持つた bi-disperse 体について D_e を推定する理論式を提出して、実測値とよく一致することを報告しているが、この関係をミクロ孔を持たない mono-disperse 体にも適用できるとしている。これによると、分子拡散域では D_e は次式で表わされることになる。

$$D_e = \epsilon_0^2 \cdot D_g \dots\dots\dots (5)$$

Fig. 3 中の破線は (5) 式に 0.9 なる係数をかいた計算値である。原鉱の粒度分布が必ずしも同一でないことを考えると mono-disperse 体に相当する未還元ペレットについて、(5)式は比較的よく ϵ_0 による D_e の傾向を表わしていると言える。したがって(2)式との比較から、ラビリンス係数が $\xi=0.9\epsilon_0$ となる。Fig. 3 で還元ペレットの実験値は大きくなっているが、ペレットが還元されると、半径 1 μ 以上の細孔容積も数%増加するから⁸⁾、マクロ孔基準で考えれば、ほぼ同じような相関になると推定される。森山ら¹¹⁾は還元ペレットのラビリンス係数について、 $\xi=0.238\epsilon_0+0.04$ なる実験式を示しているが、上の結果と比較すると、 ϵ_0 の係数が小さい。この式で未還元ペレットについての D_e を計算してみても Fig. 3 の実測値の 1/2 以下で、かなり小さい値になる。

有効拡散係数 D_e が(5)式のような形で表わされるとすることは、それが最小断面積で規定されたとする考え

につながるものである¹⁰⁾。この点検討の余地があり、 δ あるいは ξ が ϵ_0 に対して、どのような関数形で表わすのが適切かは今後の課題であるが、一応実験的に(5)式のような関係に近い値を与えたいと言える。そしてこの関係はペレットのガス還元における粒内拡散抵抗の評価において参考になるものである。

5. 結 言

酸化鉄ペレットのガス還元において重要である粒内ガス拡散係数を直接測定する試みとして、不活性ガスによる等圧下、定常相互拡散を利用する方法で、球台状に切出したペレットの有効拡散係数を測定した。常温、常圧下で H₂-N₂ 系を採用したが、還元ペレットについての測定値は拡散率で反応解析から得られたものとほぼ一致した。また未還元のペレットについて気孔率による拡散係数の変化についても検討した。

文 献

- 1) R. H. SPITZER et al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 236 (1966), p. 726
- 2) M. A. OSMAL et al.: A.I.Ch.E.J., 12 (1966), p. 685
- 3) 大竹, 東稔, 小田: 化学工学, 31 (1967), p. 71
- 4) 原, 須賀田, 会田, 近藤: 金属学会誌, 31(1967) p. 208
- 5) E. WICKE and R. KALLENBACH: Kolloid, Z, 97 (1941), p. 135
- 6) R. G. OLSSON and W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 236 (1966), p. 1518
- 7) 若尾: 最近の化学工学 (1963), p. 15, (丸善)
- 8) 近藤, 原, 須賀田, 土屋: 鉄と鋼, 52 (1966), 11, S12
- 9) D. S. SCOTT and F.A.L. DULLIEN: A.I.Ch.E.J., 8 (1962), p. 113
- 10) N. WAKAWO and J. M. SMITH: Chem. Eng, Sci., 17 (1962), p. 825
- 11) 森山, 八木, 鞭: 金属学会誌, 29 (1965), p.528