

.....  
論 文  
.....

UDC 622.341.1-188 : 669.046.464

## 脈動流による酸化鉄ペレット単一球の水素還元反応速度\*

谷口 滋次\*\*・近江 宗一\*\*\*・山田 光矢\*\*\*\*

### Rate of Hydrogen Reduction of an Iron Oxide Pellet under Pulsating Flow

Shigeji TANIGUCHI, Munekazu OHMI, and Mitsuya YAMADA

#### Synopsis:

In order to examine the effect of pulsating flow on the reduction kinetics, a single iron oxide pellet was reduced with hydrogen under pulsating flow in the temperature range of 500 °C~1 100 °C and in the frequency range of 3.3~43.3 Hz. Three kinds of apparatus were employed to generate pulsating flow i.e. butterfly valve, rotary cock, and piston.

The rate of reduction was markedly accelerated by pulsating flow under the condition of a small flow rate of hydrogen.

After analysing the experimental results by the shrinking core model, it was found that the mass transfer coefficient in the gas film under pulsating flow was increased compared with that under steady flow.

The effect of pulsating flow on kinetic parameter such as mass transfer coefficient, intraparticle diffusivity and chemical reaction rate constant was also discussed.

(Received April 2, 1973)

## 1. 緒 言

鉄鉱石類の還元反応に脈動流を用いた場合、定常流の場合に比較して、物質移動および熱移動が促進され、総括反応速度も増大するであろうことが期待されるが、この方面の研究は 1960 年頃<sup>1)~3)</sup>から行なわれるようになった。H. SCHENCK<sup>1)</sup>らは鉄鉱石類の還元反応に各種の脈動発生装置を考案して周波数 0.1~430 000 Hz の脈動流を利用した研究結果を報告している。つづいて児玉ら<sup>2)</sup>、山田ら<sup>3)</sup>も同様の研究を行なっているが、これらはいずれも脈動流の効果を認めたことを定性的に述べているものである。他方、高炉をはじめとする各種反応装置においては不可避免的に発生するガス脈動があり、高炉内に発生するガス脈動の発生機構に関する研究<sup>4)~6)</sup>、あるいは脈動圧力の伝達特性に関する研究<sup>7)</sup>などは行なわれているが、還元反応に及ぼす影響に関するものはほとんどみあたらない。これらの装置内における反応過程をより適確に把握するためには、脈動流れが化学反応や熱および物質移動にどのような影響を与えるかを検討する必要がある。そこで著者らは脈動流を積極的に利用しようとする立場にたつて、まず酸化鉄ペレットの単一球を対象と

し、これに水素の脈動流をあてることによつて還元反応を行なわせ、その影響を実験的に調べた。またその結果を未反応核モデルを用いて解析し、脈動流におけるガス境界膜物質移動係数を求め定常流の場合と比較検討したので、ここに報告する。

## 2. 実験方法

実験に使用した酸化鉄ペレットは高炉原料として使用されているマルコナペレットで、その気孔率は約 22%、化学組成は Table 1 に示してある。実験装置の概要は Fig. 1 に示すとおりであり、内径 5.2 cm、長さ 120 cm の縦型反応管内にモリブデン線で試料をつり、還元反応にともなう重量減少をバネの変位にかえ、それを光学系で拡大して読みとるようになっている。この場合の感量は 2.5 mg であつた。加熱にはカンタル線を発熱体とした電気炉を用い、還元温度の制御は ±10°C 以内の精度

\* 昭和47年10月本会講演大会にて発表  
昭和48年4月2日受付

\*\* 大阪大学工学部

\*\*\* 大阪大学工学部 工博

\*\*\*\* 大阪大学大学院

Table 1. Chemical compositions of iron oxide pellets.

Element	T.Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn	P	S	FeO
Wt (%)	65.42	4.12	0.77	0.60	0.74	0.06	0.013	0.012	2.18

Table 2. Experimental conditions under pulsating flow.

Apparatus	Frequency (Hz)	Temperature (°C)	Flow rate (Nl/min)	Diameter of pellets (cm)
Butterfly valve	3.3~43.3	500~800	1	1.5
Rotary cock	1.7, 3.3, 33.3	600, 800	1, 5	1.2
Piston	5, 10	600~1100	1	1.0

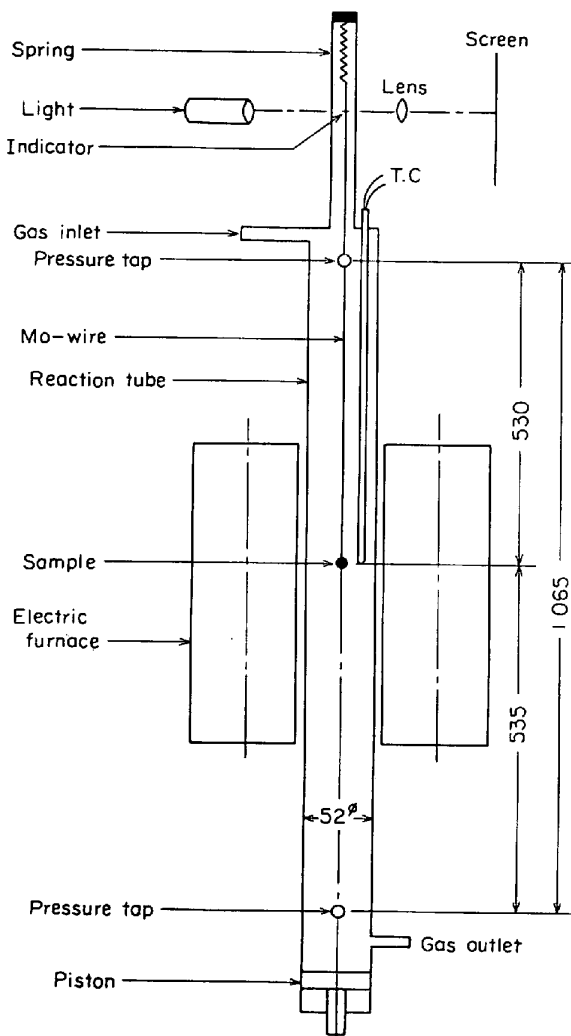


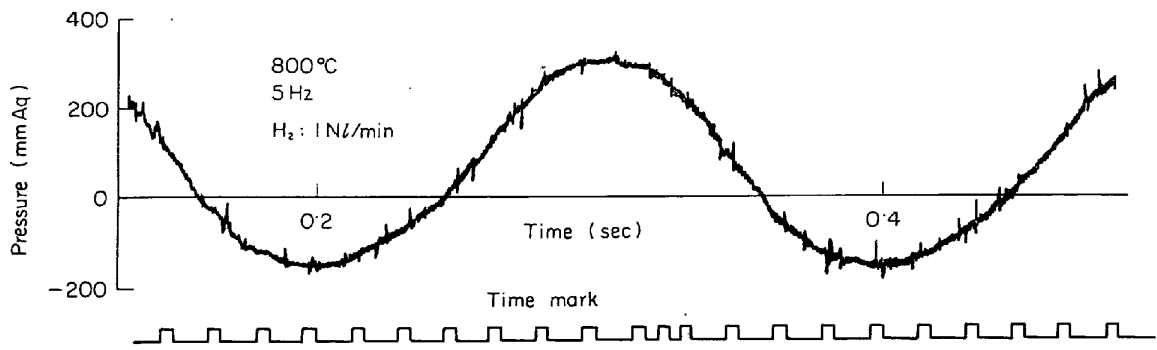
Fig. 1. Experimental apparatus.

で行なえるようになってきている。また制御用検出端子としての熱電対のほかに、試料の近傍に裸の熱電対を装入してガスの温度を記録するようにした。還元ガスは市販の高純度水素で、シリカゲルで脱水後圧力計および流量計を経て上部より反応管内に導入したが、加熱中および冷却中は窒素雰囲気となるようにした。還元率の算定は所定時間ごとに重量減少を測定して行なった。

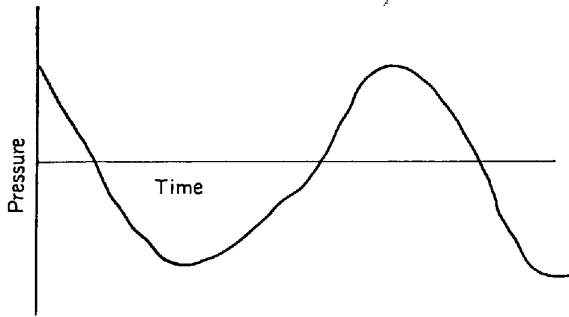
脈動流の発生装置としては、反応管下端において、蝶型弁を回転させる方法、コックを回転させる方法およびピストンを運動させる方法の3種類を採用した。おのおのの脈動発生装置は可変速モーターで駆動し、2~43.3 Hzまで任意の周波数を得ることができるようになっている。また反応管内部においてどの程度脈動流が生じているかを検出するために、反応管上部と下部に設けた二つの圧力測定孔に歪ゲージ型圧力変換器を装着して、圧力波形を電磁オシログラフ上に記録した。さらにこのオシログラフ上にはフォトトランジスタを用いてタイムマークを入れ、各位相における圧力の値も必要に応じてわかるようにした。脈動流の場合の実験条件は Table 2 に示すとおりである。定常流における還元速度パラメータを得るために還元速度が流量に依存しないようになる流量を求める実験も行なった。その一部を Fig. 7 に示す。このときは反応管上部に予熱ヒーターを置きガス温度の降下を防止するようにしたが、ガス流量増大による実際の温度降下は認められず、試料近傍における測定温度は制御器の範囲内であった。

### 3. 実験結果

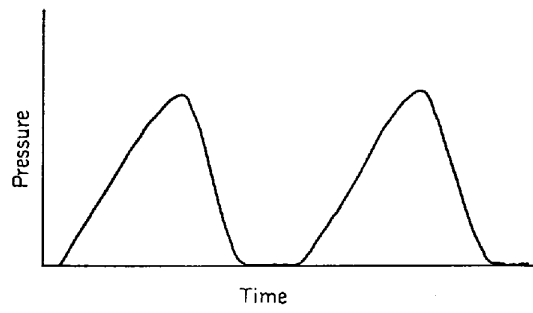
3種類の脈動発生装置による圧力波形を Fig. 2 に示す。ピストンによる脈動の場合、圧力振幅は 250~300 mmAq で、正弦波に近い形状をしている。Fig. 3 に脈動の1周期を12等分した各位相における圧力を示す。これによると反応管内における脈動の減衰はほとんどなく、試料の位置でも圧力変動が生じていると考えてよい。温度を 600°C と 800°C に、水素流量を 1, 2, 5, 10 Nl/min に変えて調べてみたがほとんど同じ傾向であった。蝶型弁による脈動流の特性については著者の一人が別に報告<sup>9)10)</sup>しているが圧力波形はピストンの場合と同様に正弦波に近いものであった。Fig. 4 に蝶型弁による脈動流を用いた場合の還元曲線を定常流の場合のものと比較して示す。500°C と 600°C においては定常流の



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Pressure wave patterns of pulsating flow caused (a) by piston, (b) by butterfly valve and (c) by rotary cock.

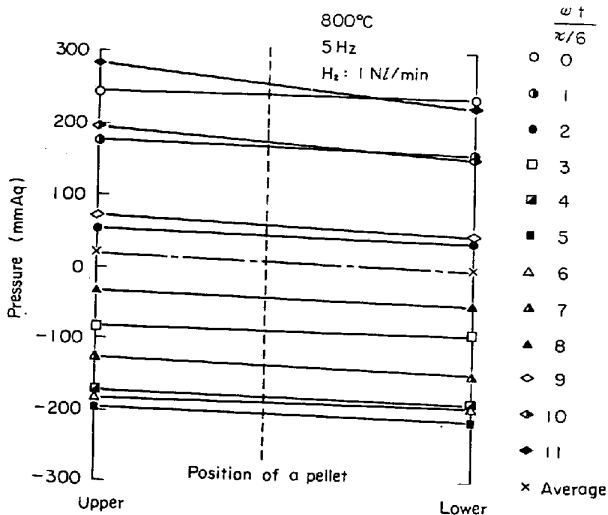


Fig. 3. Distribution of pulsating pressure caused by piston in the reaction tube.

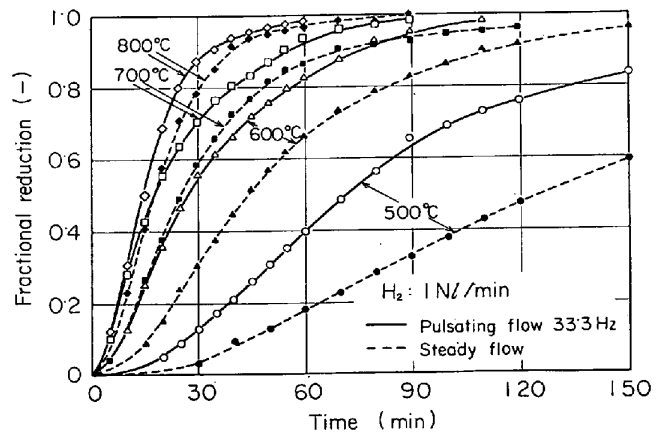


Fig. 4. Effect of pulsating flow caused by butterfly valve on reduction.

場合の還元（以下定常還元とよぶ）より脈動流の場合の還元（以下脈動還元とよぶ）の方が反応が速く、脈動流による反応促進の効果は著しい。700°C、800°C と還元温度を上げるにつれて定常還元と脈動還元の曲線は近づき脈動流の効果は少なくなる。次に還元温度を 600°C と一定値に保ち、脈動の周波数を 3.3~43.3 Hz まで変えた場合の実験結果を Fig. 5 に示す。どの周波数においても定常還元より脈動還元の方が反応が速く、脈動流

の効果は著しいが周波数依存性は明らかでなく、測定点は図中に示した 2 本の実線には含まれた範囲内にはいつている。Fig. 6 にピストンによる脈動還元の結果を示す。蝶型弁の場合と同様に還元温度を上げていくと脈動流の効果は少なくなる傾向にあり、1100°C においては脈動還元と定常還元の曲線が一致している。Fig. 7 には水素流量を 1 Nl/min から 20 Nl/min まで変化させた場合の定常流における還元曲線が示してある。図には流量 1 Nl/min の場合に限りピストンによる脈動還元の場合の結果も比較のために記入してあるが、流量増大によ

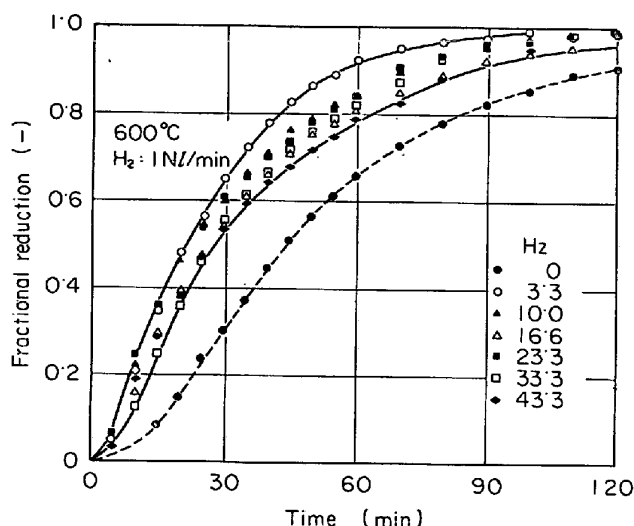


Fig. 5. Frequency dependence of the effect of pulsating flow caused by butterfly valve on reduction.

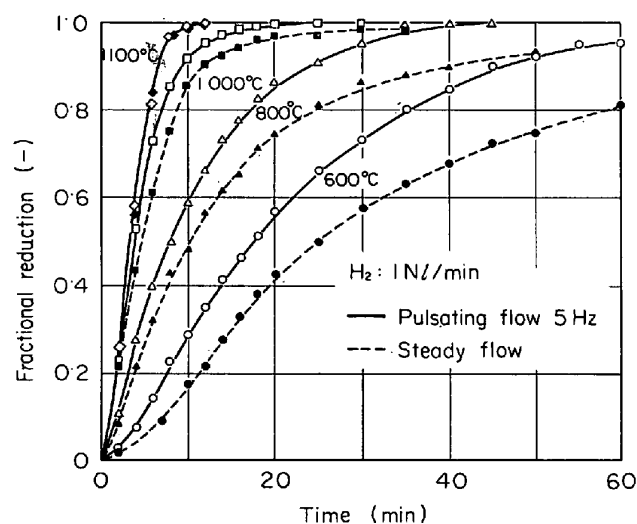


Fig. 6. Effect of pulsating flow caused by piston on reduction.

る効果と脈動流による効果とでは、その内容が異なっているのではないと思われる。

還元曲線を微分すれば還元速度が得られるが、いま Fig. 6 の還元曲線のうちで温度 600°C の場合の曲線をとって数値微分によって求めた還元速度を還元時間および還元率に対してプロットするとそれぞれ Fig. 8(a), (b) となる。Fig. 8(a) において反応初期には定常還元速度より脈動還元速度の方が大きく、時間の経過とともにその差は少なくなり、みかけ上脈動流の効果は反応初期のみにあると思われるが、Fig. 8(b) に示すように還元率についてみると全還元過程にわたって脈動還元の方が速度が大きくなっている。これについては、脈動流れをあてることにより、還元された試料の内部になんらかの組織的またはその他の変化が生ずることも考えられ

るので、還元した試料の断面の顕微鏡観察を行なってみたが両者に差はみられなかった。また各温度における還元途中の試料の断面を観察してみたところ、生成した金属鉄と酸化物の界面はマクロ的にみてトポケミカルであるとみなしてさしつかえないと考えられた。また試料付近の温度測定の結果から、定常流の場合、温度は設定値のまわりにわずかの幅で変動しているのに対して、脈動流の場合には温度の変動はほとんどなく設定値と一致していることがわかった。蝶型弁およびピストンによる脈動流のほかに比較のため回転コックによる脈動流を用いる実験も行なった。その一例を Fig. 9 に示す。脈動流の効果は著しく認められる。またこの場合、圧力波形は正弦波ではなく Fig. 2(c) に示すようなものであった。

#### 4. 解 析

実験結果の解析にあたっては、還元反応はマクロ的にみてトポケミカルに進行しているとみることもできることを顕微鏡観察によつて確かめてあるので、ここでは簡単に一界面の未反応核モデルを適用することにした。さらにここで行なう解析の手順としては従来よく用いられている YAGI と ONO<sup>11)</sup> による混合律速プロットの方法を利用することとした。すなわちはじめに定常還元的数据に対して混合律速により化学反応速度定数  $k_c$  と粒子内拡散係数  $D_p$  を求める。つぎにこの  $k_c$  の値が脈動還元に対してもそのまま適用できると仮定して、脈動還元的数据を混合律速で解析することにより脈動流におけるガス境膜内物質移動係数  $k_f$  を求めようとするものである。

還元の化学反応は次の反応式に従うものとして、

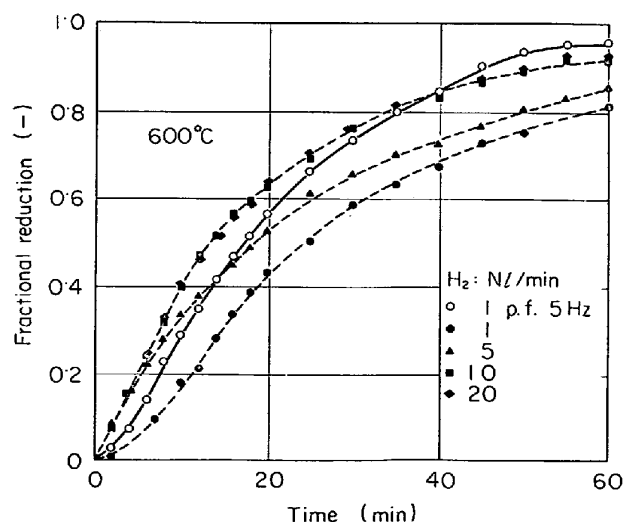


Fig. 7. Comparison of reduction curves under steady flow with increased flow rate and under pulsating flow caused by piston.

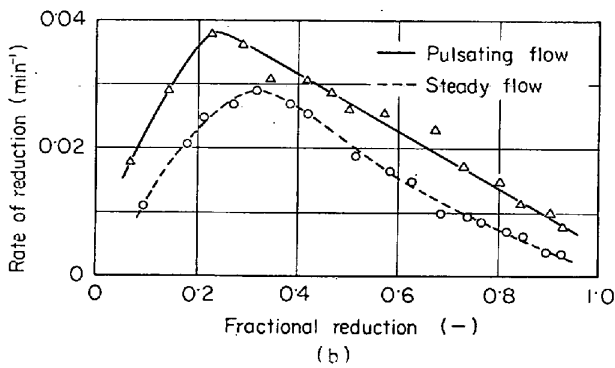
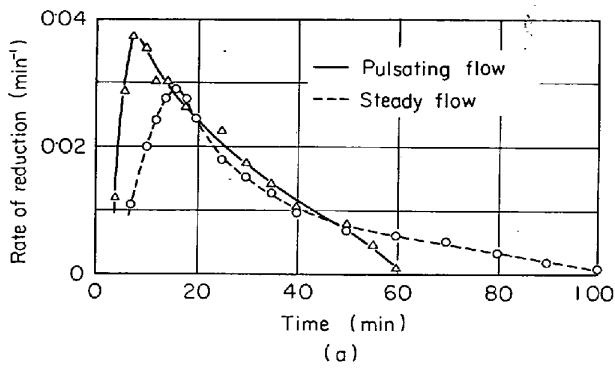


Fig. 8. Relationship between rate of reduction and (a) reduction time and (b) fractional reduction.

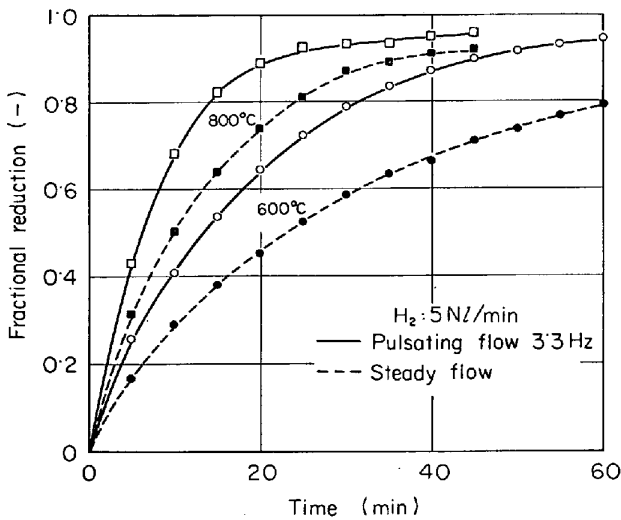
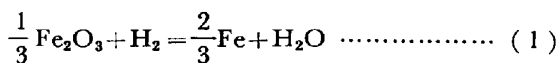


Fig. 9. Effect of pulsating flow caused by rotary cock on reduction.



ガス境膜内物質移動，粒子内拡散および界面化学反応の3過程を考慮した還元速度式を求めると反応時間  $t$  は次式で与えられる<sup>11)~15)</sup>。

$$t = \frac{3d_0r_0}{C-C^*} \left[ \frac{F}{3k_f} + \frac{r_0}{6D_p} \{ 3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F \} + \frac{1 - (1-F)^{1/3}}{k_c(1+1/K)} \right] \dots\dots\dots (2)$$

(2)式を変形すれば次式となる。

$$\frac{C-C^*}{3r_0d_0} \cdot \frac{t}{f} - \frac{1}{k_f} \left( \frac{3-3f+f^2}{3} \right) = \frac{r_0}{6D_p} (3f-2f^2) + \frac{1}{k_c(1+1/K)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

定常流における  $k_f$  を与える式としては FRÖSSLING<sup>16)</sup> による次式を採用する。

$$k_f = \frac{D}{d_p} (2 + 0.55 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで  $F$  は還元率，  $f = 1 - (1-F)^{1/3}$  である。

定常還元の場合の  $k_c$  および粒子内拡散係数  $D_p$  を求めるために，Fig. 10 に示す還元速度がガス流量に依存しない 10 Nl/min の実測値を (3) 式によつて混合律速でプロットした結果を Fig. 11 に示す。低温側では還元初期において適用したモデルよりずれるが高温側では直線性はよくなり，このモデルの適用が妥当であると考えられる。この直線の切片と勾配よりそれぞれ  $k_c$  と  $D_p$  が算出できる。ここで計算に用いた水素-水蒸気系の拡散係数には ANDRUSSOW<sup>17)</sup> の式を用いた。

$$D = 3.7104 \times 10^{-5} T^{1.78} \quad \dots\dots\dots (5)$$

また水素の粘性係数には HIRSCHFELDER ら<sup>18)</sup> の第3近似まで考慮した式より作成したつぎの指数式を用いた。

$$\mu_{\text{H}_2} = 2.2656 \times 10^{-6} T^{0.64555} \quad \dots\dots\dots (6)$$

得られた  $k_c$  および  $D_p$  を他の研究者らによるものと比較してそれぞれ Fig. 12 および Fig. 13 に示す。  $k_c$  の値は次式

$$k_c = \exp(5.67 - 9.92 \times 10^3 / RT) \quad \dots\dots\dots (7)$$

で示され，その活性化エネルギーは約 10 kcal/mol となった。これらの  $k_c$  と  $D_p$  の値を (2) 式に代入して還元時間と還元率との関係を逆算した結果が Fig. 10 の実線で

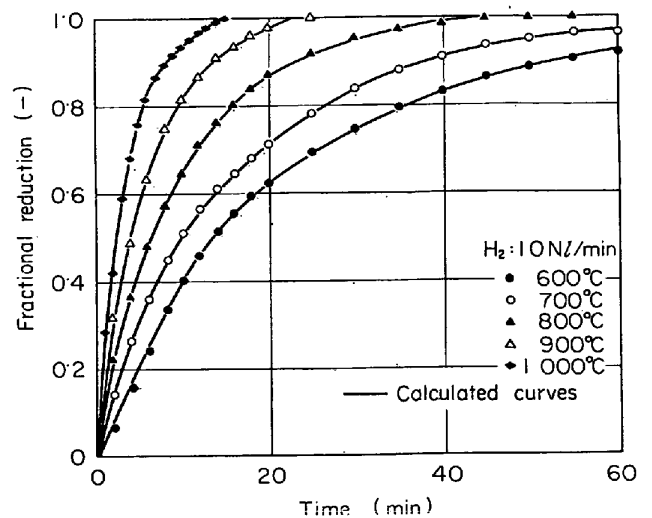


Fig. 10. Comparison of calculated reduction curves and observed data.

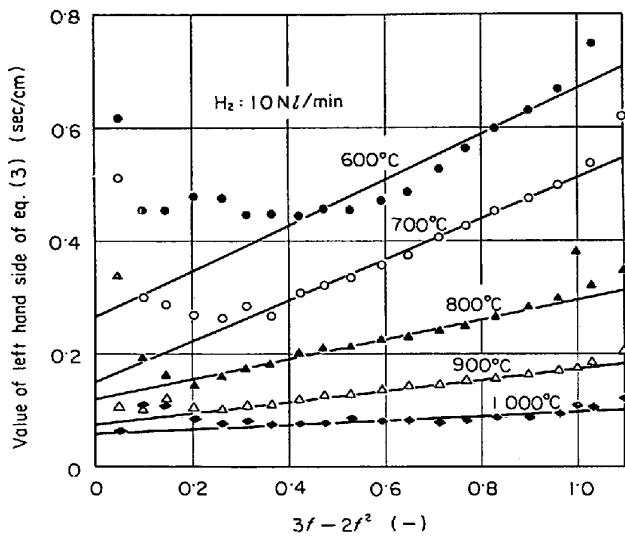


Fig. 11. Mixed control plots for the determination of  $k_c$  and  $D_p$  under steady flow.

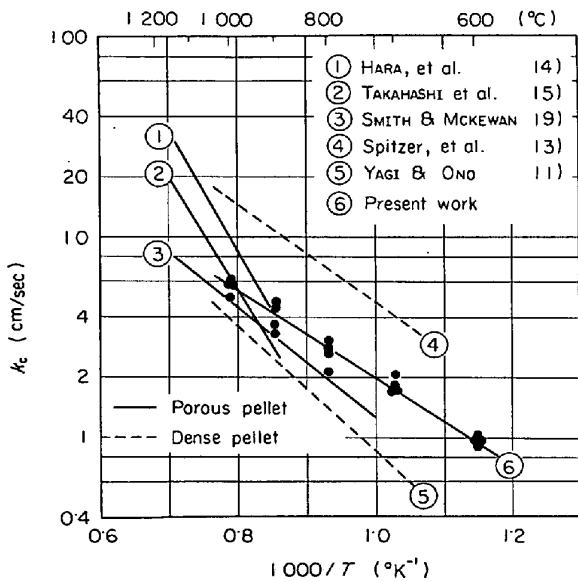


Fig. 12. Temperature dependence of chemical reaction rate constant.

あり、実測値をよく説明している。さてガス流量 1 Nl/min という少流量において同様に (2) 式による計算値と実測値とを比較してみると、Fig. 14 に示すようにいずれの温度においても一致しなくなる。これは本実験装置においてはガス流量が少ない場合、自然対流の影響を大きく受けて試料付近の流れの状態が複雑になり、 $k_f$  を評価するのに (4) 式を用いることが妥当でなくなるためと思われる。また脈動流の場合にも (4) 式を用いることは妥当でない。そこで次のようにして少流量の場合および脈動流の場合の  $k_f$  を求めた。すなわち、(2) 式を変形して次式のように表わしておく。

$$\left\{ \frac{C-C^*}{3r_0d_0} \cdot t - \frac{1-(1-F)^{1/3}}{k_c(1+1/K)} \right\} / F$$

$$= \frac{1}{3k_f} + \frac{r_0}{6D_p} \{3-3(1-F)^{2/3}-2F\} / F \dots (8)$$

つぎに実験値と (7) 式で計算される  $k_c$  の値を用いて計算した (8) 式の左辺の値を縦軸にとり混合律速プロットを行ないこの縦軸の切片より脈動流あるいは少流量の場合の  $k_f$  を求めた。一例として Fig. 6 に示す還元曲線ととり、混合律速プロットをしてみると、定常還元の場合 Fig. 15 (a)、脈動還元の場合 Fig. 15 (b) に示すような結果が得られる。ただし Fig. 6 には繁雑を防ぐため温度 700°C および 900°C の場合の還元曲線を記入してないが、この場合のプロットの結果も示した。Fig. 11 と同様に低温側では還元初期にモデルよりずれるが高温側では比較的直線性が良好に現われる。これらの図から求めた  $k_f$  の値を Fig. 16 に示した。各温度において脈動流により  $k_f$  の値は増大しているが、温度の上昇とともにその差は小さくなる傾向にある。

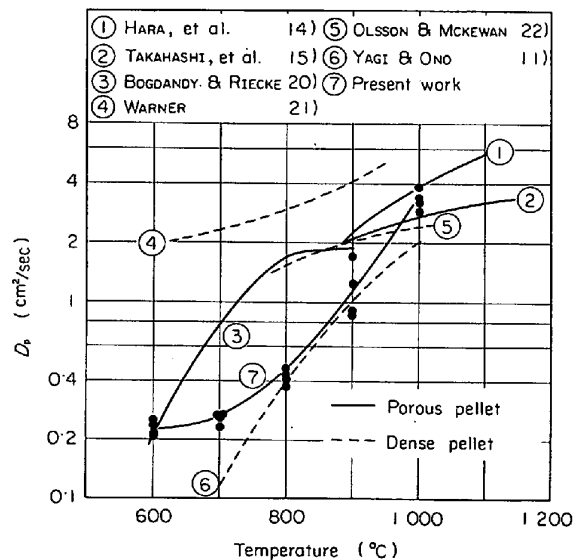


Fig. 13. Temperature dependence of effective intraparticle diffusivity.

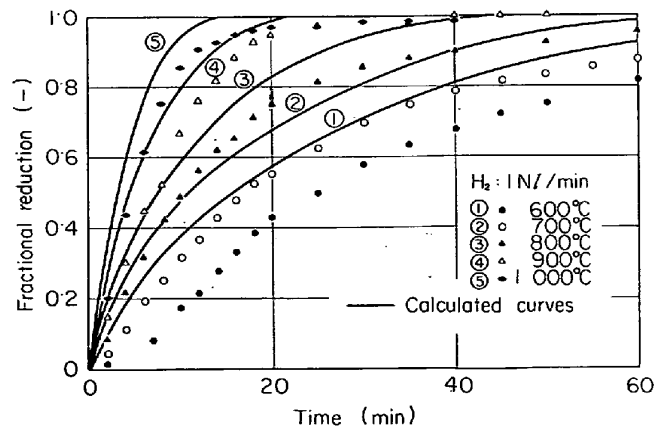


Fig. 14. Comparison of calculated reduction curves and observed data with flow rate of 1 Nl/min.

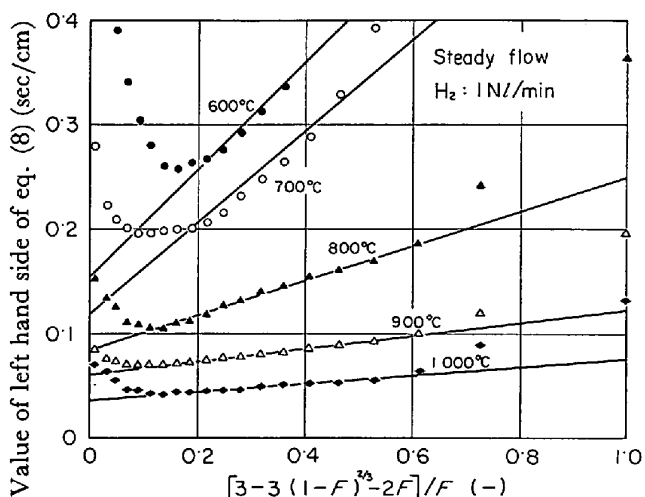


Fig. 15. (a) Mixed control plots for the determination of  $k_f$  under steady flow with flow rate of 1 NL/min.

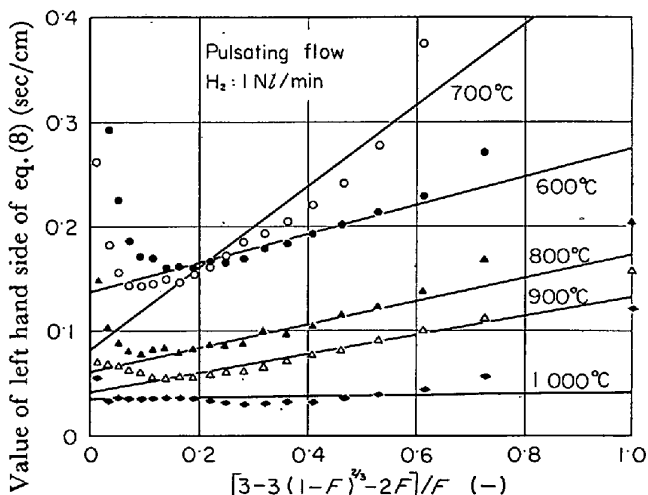


Fig. 15. (b) Mixed control plots for the determination of  $k_f$  under pulsating flow caused by piston.

### 5. 考 察

脈動流の流体力学的特性についての研究<sup>23)~27)</sup>もいろいろ見られるが、とくに円管内の脈動流においては管壁近傍に変動速度の最大値が現われる<sup>28)29)</sup>ことが判明している。また円管内につるした単一球の表面においても圧力変動が生じていることが実測<sup>29)</sup>されている。しかしこれらの研究は常温付近におけるものがほとんどであり、高温における脈動流の流体力学的特性については実験が困難であるので検討されていないようである。Fig. 3に示したように高温においても試料を置く位置において圧力変動が生じていることは十分予想される。還元反応に及ぼす脈動流の影響を各過程について検討してみる。まずガス境膜内物質移動過程についてであるが、脈動によ

つて確かにこの過程は促進されると考えられる。このことは Fig. 16 に示すように脈動流によつて  $k_f$  の値が増大することから明らかである。つぎに粒子内拡散過程については多少促進される効果があると思われる。H. SCHENCK ら<sup>1)</sup>は脈動流の機械的作用によつて還元途中の組織に変化が生ずることおよび、気孔率が増大することを報告している。本研究においては脈動流による試料の組織変化は認められなかつたが Fig. 7 および Fig. 8(b) に示すように、一般に粒子内拡散抵抗の割合が増大<sup>12)15)</sup>する還元末期においても脈動流による還元速度の増大が見られること、また先に述べた解析法で脈動還元における  $D_p$  の値を計算してみるとわずかに増大していることなどを考えるとこの過程も促進されると考えられる。しかし解析の精度が十分でないのでより定量的な議論については今後さらに検討を必要とする。化学反応過程については周期的に変動する圧力下での反応速度に関する研究はみあたらず、あまり明白なことは言えないが、本研究の場合、圧力は平均値のまわりに変動しているので大きく影響しない。また還元の進行とともに反応界面はペレット内部に進んでいくので、脈動は気孔内で減衰することが容易に想像できる。さらに脈動流により促進される熱伝達についても考慮する必要があるが、本研究のように単一ペレットの場合には反応熱は少なくほとんど無視できると思われるので、前述の解析において  $k_c$  の値は脈動の影響を受けないと仮定した。

脈動流の効果の温度依存性については、先に報告<sup>30)</sup>し

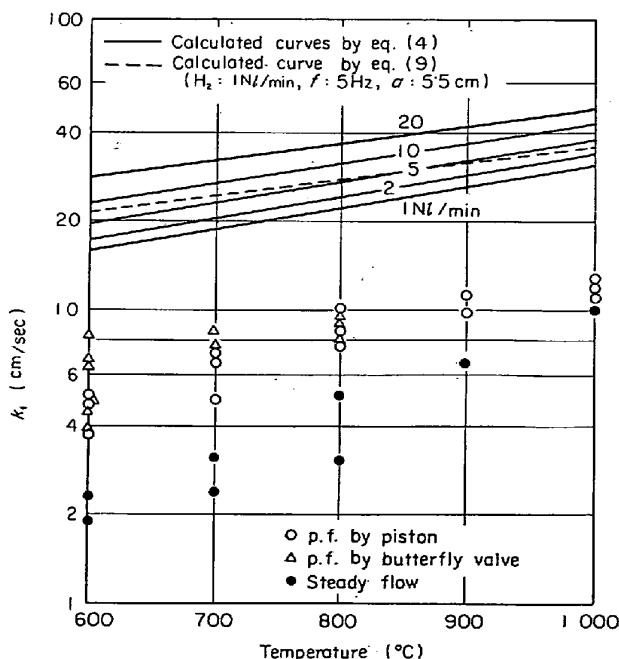


Fig. 16. Comparison of  $k_f$  under steady flow and under pulsating flow.

Table 3. Sherwood numbers by eq.(9)

°C	Hz			
	3.3	5	10	43.3
600	3.0	3.3	4.4	8.6
700	2.8	3.1	4.0	7.9
800	2.7	3.0	3.8	7.2
900	2.6	2.9	3.5	6.7
1 000	2.6	2.8	3.4	6.3

Flow rate=1 Nl/min  $a=5.5$  cm

たように脈動流がガス境膜内物質移動過程のみに影響すると仮定すると、温度の上昇とともに脈動流の効果は増大する傾向にあり、A. B. YAVOISKY ら<sup>4)</sup>の報告によれば定性的にこの傾向をとっている。本研究で用いた実験装置では少流量のときに自然対流の影響を大きく受け、Fig. 16 に示す  $k_f$  の値は自然対流の影響を含んでいる。実験結果が理論から予想されるものと逆の傾向を示したのは、温度の上昇とともに自然対流の影響の方が脈動流によるものより大きくなるため見かけ上脈動流の効果は少なくなる傾向を示したためと思われる。周波数依存性は本実験の範囲内 (3.3~43.3 Hz) ではみられなかつた。本実験における脈動流の場合に対して、北浦ら<sup>26)</sup>の式

$$Sh_{pl} = \left[ (2 + 0.55 Re_p^{1/2} Sc^{1/3})^3 + (0.35 Re_p^{1/2} Sc^{1/3})^3 \left( \frac{2\pi a f}{u} \right)^2 \left( \frac{3u}{2\pi d_p f} \right)^{1/2} \right]^{1/3} \dots (9)$$

が成立するものとして計算してみると Table 3 のようになる。したがって、周波数を 10 倍に増大してもシャーウッド数は大きく見積つて 2.5 倍程度しか増大しない。還元曲線に与える影響はさらに小さくなることから考えても、周波数依存性は少ないと思われる。また、(4)式および(9)式より求めた  $k_f$  の値の比較を Fig. 16 に示す。これによるとこの条件における脈動流の効果は定常流における 5 Nl/min の効果に近いものである。しかし両式とも同図に示す実測値とは一致しない。これは上に述べたように自然対流の影響と考えられる。

## 6. 結 言

酸化鉄ペレット単一球の水素還元反応に、蝶型弁あるいはコックを回転させる方法、ならびにピストンを運動させる方法の 3 種類の方法による脈動流を利用して実験を行なった結果次の知見を得た。

(1) 3 種類の脈動発生法について、いずれの場合にも還元反応を促進する効果を認めた。

(2) 脈動流の効果の周波数依存性は、本実験範囲内 (3.3~43.3 Hz) では認められなかつた。

(3) 脈動流は高温の還元反応においてガス境膜内物

質移動過程を促進する。

(4) 脈動流は粒子内拡散過程を促進させる可能性がある。

おわりに本研究を遂行するにあたって、試料を提供していただきました新日本製鉄株式会社に対し厚くお礼申し上げます。また実験に協力した柳井良夫技官、碓井建夫君および松田順二君に感謝の意を表す。

## 記 号

$a$  : 脈動の振幅

$C, C^*$  : 還元ガスのバルクおよび平衡濃度

(mol H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>)

$D$  : 水素-水蒸気系の拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)

$D_p$  : 粒内拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)

$d_0$  : ペレットの見かけモル密度 (mol Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cm<sup>3</sup>)

$d_p$  : ペレットの直径 (cm)

$F$  : 還元率 (-)

$f$  : 脈動周波数 (Hz), 還元率の関数 (-)

$K$  : 平衡定数 (-)

$k_c$  : 化学反応速度定数 (cm/sec)

$k_f$  : ガス境膜内物質移動係数 (cm/sec)

$R$  : 気体定数 (cal/°K mol)

$Re_p$  : 粒子レイノルズ数 (-)

$r_0$  : ペレットの半径 (cm)

$Sc$  : シュミット数 (-)

$Sh_{pl}$  : 脈動流の場合のシャーウッド数 (-)

$T$  : 絶対温度 (°K)

$t$  : 還元時間 (sec)

$u$  : ガスの反応管断面平均速度 (cm/sec)

$\mu_{H_2}$  : 水素の粘性係数 (g/(cm·sec))

## 文 献

- 1) H. SCHENCK and J. CLOTH: Stahl u. Eisen, 80 (1960) 22, p. 1453
- 2) 児玉, 重見, 東: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 379
- 3) 山田, 津田: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1370
- 4) A. B. YAVOISKY, A. A. JUXOVITSKY and B. A. GRIGORIAN: Izv. VUZov., Cher. Met., (1970) 9, p. 13
- 5) 黒田, 下間, 佐野, 長谷川, 阪本: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p. 254
- 6) A. C. KUKARKIN and B. I. KITAEV: Izv. VUZov., Cher. Met., (1963) 2, p. 31
- 7) 下間, 佐野: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p. 257
- 8) 桑野, 山本, 大谷, 本田, 張, 中根: 鉄と鋼, 58 (1972) 9, p. 1203
- 9) 近江, 碓井: 機講論, No 714-9 (昭46-6), 47
- 10) 近江, 碓井, 外山: 機講論, No 724-7 (昭47-6), 62
- 11) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8(1968),



p. 377

- 12) 森山, 八木, 鞭: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 528
- 13) R. H. SPITZER, F. S. MANNING and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 726
- 14) 原, 土屋, 近藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297
- 15) 高橋, 八木, 大森: 鉄と鋼, 57 (1971) 10, p. 1597
- 16) N. FRÖSSLING: Beitr. Geophys., 52 (1938), p. 170
- 17) L. ANDRUSSOW: Z. Electrochem., 54 (1950) 7, p. 566
- 18) J. O. HIRCHFELDER, R. B. BIRD and E. L. SPOTZ: J. Chem. Phys., 16 (1948) 10, p. 968
- 19) N. D. SMITH and W. M. MCKEWAN: Blast F., Coke O. and Raw M. Proc., 21 (1962), p. 3
- 20) L. BOGDANDY and H. G. RIECKE: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 603
- 21) N. A. WARNER: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 163
- 22) R. G. OLSSON and W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1518
- 23) 北浦, 青木: 化学工学, 24 (1960) 3, p. 134
- 24) P. NOORDSIJ and J. W. ROTTA: Chem. Eng. Sci., 22 (1967), p. 1475
- 25) Y. MORI, M. IMABAYASHI, K. HIJIKATA and Y. YOSHIDA: Heat Mass Transfer, 12 (1969), p. 571
- 26) 北浦, 田中, 上田, 小島: 化学工学, 33 (1969) 2, p. 175
- 27) 原, 島田, 遠藤: 化学工学, 35 (1971) 5, p. 597
- 28) 近江, 碓井, 平崎, 松本: 機講論, No 724-7 (昭47-6), 55
- 29) 近江, 碓井, 松本: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, S 299
- 30) 近江, 碓井, 谷口: 鉄と鋼, 58 (1972) 4, S 11

## 討 論

【質問】 東大工学部 相馬胤和

ペレットの選び方はどのようにしているか, また再現性はどうか.

## 【回答】

多数のペレットの中から球形に近いものを選び出して, 下の表に従って分類した. 直径 10 mm のものは球形と見なせるものが少ないので, グラインダーで球形に加工し, 歪を取るために 1100°C 大気中で 3 時間焼鈍後, 実験に用いた. 還元曲線の再現性については, 同一条件で数回実験を行ない, ほぼ 5% 以内の範囲で一致することを確かめた.

直径 (mm)	直径 (mm)	重量 (g)
10	9~11	1.95~2.05
12	11~13	3.10~3.30
15	14~16	5.10~5.50

【質問】 東北大選研 高橋礼二郎

ガス流量 1 Nl/min で実験を行ない  $k_f$  に脈動の効果が大きく現われる条件をとっているが, 実用の装置内では一般にガス流速はもつと速いと考えられるが, この研究のねらいは何か.

## 【回答】

脈動流を工業的に利用する可能性を検討するため, その還元反応に及ぼす影響を調査することを目的としている. 実用装置内におけるガス流速は本実験の場合よりも大きくなるのが普通と考えられるが, ガスの利用効率はずしもよくないし, また別個の配慮をしなければならないと思う.

【質問】 同上

ここにおける解析法は  $k_c$  が一定という仮定で成立する.  $k_c$  に及ぼす脈動流の効果を検討するか, 反応律速に近いような実験 ( $d_p$ : 小, T: 高,) から  $k_c$  を求める方法は考えられぬか.

## 【回答】

$k_c$  に与える脈動流の影響についても検討する必要があるが, 現在はまだ行なっていない. 還元の進行とともに反応界面は粒子内部に入っていくので気孔内で脈動が減衰することは容易に考えられる. 脈動により促進される熱伝達についても考慮する必要があるが, 単一ペレットの場合反応熱は少なく無視できると思われる. ご指摘のように, 反応律速に近い条件で還元する方法は有益であると思われる.