

論 文

UDC 622.341.1-188 : 669.094.1 : 541.127

酸化鉄ペレット単一球の水素還元反応速度の検討*

近 江 宗 一**・碓 井 建 夫***

Study on the Rate of Reduction of Single Iron Oxide Pellet with Hydrogen

Munekazu OHMI and Tateo USUI

Synopsis:

An equation for the rate of reduction of a hematite pellet is derived based on an unreacted-core shrinking model, considering the resistance due to the mass balance of reactions. Then, a modified diffusion coefficient, $D'_{H_2-H_2O}$, of H_2 gas in ternary gas system, $H_2-H_2O-N_2$, is derived considering the influence of stagnant N_2 gas. The estimation methods for the viscosity and diffusion coefficients or equilibrium constants are also described in view of the best agreement with experimental values.

Using these results, the above mentioned equation and experimental data of TAKAHASHI, et al. and FEINMAN, et al., calculation is carried out by the method offered by YAGI and ONO, then the reasonable values of effective diffusion coefficient through the porous shell of reduced pellet and chemical reaction constants are obtained. On the other hand reduction rate equation without the resistance due to the mass balance gives unsatisfactory results. Consequently, it becomes clear that consideration of this resistance is rather reasonable and necessary.

(Received April 24, 1973)

1. 結 言

現在酸化鉄ペレット単一球の還元反応の解析には一界面の未反応核モデル、三界面モデル¹⁾、中間モデル²⁾、並列モデル³⁾などが検討されているが、気孔率のあまり大きくない酸化鉄ペレットでは、反応がマクロな意味でトポケミカルに進行するため、一界面の未反応核モデルが工業的に有用であることが知られている。

この一界面の未反応核モデルにおいて、当初 McKEWAN⁴⁾⁵⁾、THEMELIS and GAUVIN⁶⁾らの化学反応律速、BOODANDY and JANKE⁷⁾、KAWASAKI, et al⁸⁾らの粒内拡散律速などの単一の律速過程を仮定した解析が行なわれていたが、臨界流速以上の流速域においては化学反応と粒内拡散の二過程の混合律速とすべきことが LU⁹⁾、森¹⁰⁾、SETH and ROSS¹¹⁾らによつて示され、さらに流速の影響を考慮した三過程の混合律速とする解析^{12)~22)}が現在最も妥当と考えられて用いられている。ところがこのガス側の抵抗としてはガス境膜内拡散抵抗のみを用いる解析^{16)~18)20)22)}と CLAIR¹⁵⁾らの反応収支に基づく抵抗も考慮する解析¹⁵⁾¹⁹⁾²¹⁾とがあり、原ら¹⁹⁾²¹⁾は収支抵抗の必要性を実験結果より論じているが、この抵抗を考慮す

べきかどうかまだ十分明らかにされたとは言えない。なおこの未反応核モデルを採用して YAGI and ONO²⁰⁾の方法などにより実測値を使つて化学反応速度定数、粒内の有効拡散係数などを求める際に諸定数の推算方法も問題になる。

そこで本報ではまず H_2-N_2 混合ガスによる還元において濃度を変えた場合の物性値の評価方法も明らかにしておくために、 $H_2-H_2O-N_2$ 3成分系における H_2 基準の拡散速度の式を TOOR²³⁾、原ら²⁴⁾の解析を基にして求め、従来の物性値、諸定数の推算方法について再吟味した。さらにこれらの値を用いて従来の実験結果より化学反応速度定数、粒内の有効拡散係数を求め従来よりも一層妥当な結果の得られることを確認した。続いて収支抵抗の必要性を理論と従来の実験結果の両面から検討した。なおガス境膜内拡散抵抗を評価する際に単一球に向かう流速 u として従来は管横断面平均速度 u_m が用いられていたが、ポアズイユ分布を形成するような十分発達

* 昭和47年10月本会講演大会にて一部発表

昭和48年4月24日受付

** 大阪大学工学部 工博

*** 大阪大学大学院

した速度の場合では $u = 2u_m$ とすべきこと²⁵⁾についても検討した。

2. 理 論

あとの収支抵抗の必要性に関する議論を明確にするため、まず収支抵抗を含むガス境膜内拡散過程、粒内拡散過程および化学反応過程の三過程を考慮した一界面の未反応核モデルによる総括反応速度の式を導き、つぎにこれを実測値に適用する際に必要な物性値、諸定数の推算方法を再検討する。

2.1 拡散速度に及ぼす希釈ガスの影響

ガス境膜内や粒内などの拡散過程に及ぼす希釈ガスの影響を考慮した $H_2-H_2O-N_2$ 3 成分系における H_2 基準の拡散速度の式は Toor²³⁾、原ら²⁴⁾の解析に基づいてつぎのようにして求められる。まずこの 3 成分系に対する STEFAN-MAXWELL の拡散方程式²⁶⁾は単一球の場合一般に次式となる。

$$\frac{P}{RT} \frac{dx_{H_2}}{dr} = \frac{x_{H_2}N_{H_2O} - x_{H_2O}N_{H_2}}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{x_{H_2}N_{N_2} - x_{N_2}N_{H_2}}{D_{H_2-N_2}} \quad (1)$$

$$\frac{P}{RT} \frac{dx_{H_2O}}{dr} = \frac{x_{H_2O}N_{H_2} - x_{H_2}N_{H_2O}}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{x_{H_2O}N_{N_2} - x_{N_2}N_{H_2O}}{D_{H_2O-N_2}} \quad (2)$$

ここで N は単位断面積当りのガス拡散速度であり、 R は気体定数 ($cm^3 \cdot atm / ^\circ K \cdot mol$) である。そこでガス中のモル分率 x の間に成立する関係

$$x_{H_2} + x_{H_2O} + x_{N_2} = 1 \quad (3)$$

と N_2 ガスが停滞し、 H_2 , H_2O ガスが定常等モル相互拡散する場合の関係

$$N_{N_2} = 0, \quad N_{H_2} + N_{H_2O} = 0 \quad (4)$$

を用いれば式 (1), (2) はそれぞれ次式となる。

$$\frac{P}{RTN_{H_2}} \frac{dx_{H_2}}{dr} = - \frac{x_{H_2} + x_{H_2O}}{D_{H_2-H_2O}} - \frac{x_{N_2}}{D_{H_2-N_2}} \quad (5)$$

$$\frac{P}{RTN_{H_2}} \frac{dx_{H_2O}}{dr} = \frac{x_{H_2} + x_{H_2O}}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{x_{N_2}}{D_{H_2O-N_2}} \quad (6)$$

粒内の拡散過程はガス境膜内とは異なり有効拡散係数への修正が必要であるが、後に修正することにして、いま仮に気相内拡散過程と同一であるとした場合、反応界面 r_i からバルクガス濃度の領域 r_b までの球かくにおける拡散速度 n_{H_2} は、式 (5), (6) を加え、これにつぎの関係

$$N_{H_2} = n_{H_2} / (4\pi r^2) \quad (7)$$

を代入し、 r について r_i から r_b まで積分することによ

り次式のように表わされる。

$$n_{H_2} = -n_{H_2O} = - \frac{4\pi P}{(1/r_i - 1/r_b)} \frac{P/(RT)}{(1/D_{H_2-N_2} - 1/D_{H_2O-N_2})} \ln \frac{x_{N_2i}}{x_{N_2b}} \quad (8)$$

また式 (3), (5)~(8) より、この 3 成分系における H_2 ガスの濃度分布と N_2 ガスが停滞する場合に生ずる濃度分布との間のつぎの関係も得られる。

$$\left(\frac{D_{H_2-H_2O}}{D_{H_2O-N_2}} - \frac{D_{H_2-H_2O}}{D_{H_2-N_2}} \right) (x_{H_2i} - x_{H_2b}) + \left(1 - \frac{D_{H_2-H_2O}}{D_{H_2-N_2}} \right) (x_{N_2i} - x_{N_2b}) = \ln \frac{x_{N_2i}}{x_{N_2b}} \quad (9)$$

ここでバルクガス中の H_2O 濃度が零 ($x_{H_2Ob} = 0$) の場合、反応界面における H_2O 濃度 x_{H_2Oi} は比較的小さいと考えられる²⁴⁾ ので、このような x_{H_2Oi} に対しては x_{H_2i} と x_{N_2i} の関係は Fig. 1 からわかるように近似的に直線

$$x_{N_2i} - x_{N_2b} = l (x_{H_2i} - x_{H_2b}) \quad (10)$$

で表わすことができ、さらに勾配 l は式 (9) を用いてつぎのように近似できる。

$$l = \left(\frac{dx_{N_2i}}{dx_{H_2i}} \right)_{x_{N_2i} = x_{N_2b}} = -D_{H_2-H_2O} \frac{(1/D_{H_2O-N_2} - 1/D_{H_2-N_2})}{(1 - D_{H_2-H_2O}/D_{H_2-N_2} - 1/x_{N_2b})} \quad (11)$$

そこで式 (9)~(11) の関係を式 (8) に代入すれば $H_2-H_2O-N_2$ 3 成分系における H_2 基準の拡散速度の式は近似的につぎのように表わせる。

$$n_{H_2} = -4\pi D'_{H_2-H_2O} (C_{H_2b} - C_{H_2i}) / (1/r_i - 1/r_b) \quad (12)$$

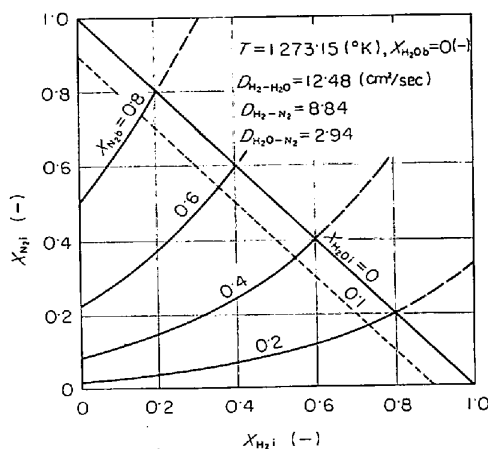


Fig. 1. Relation between x_{N_2i} and x_{H_2i} under the equimolar countercurrent diffusion of components H_2 and H_2O calculated by eq. (9); component N_2 is stagnant.

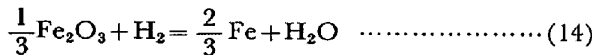
ここで $D'_{H_2-H_2O}$ は次式

$$D'_{H_2-H_2O} = D_{H_2-H_2O} / \{1 - (1 - D_{H_2-H_2O}/D_{H_2-N_2})x_{N_2b}\} \dots\dots\dots (13)$$

で表わされ、 N_2 ガスが存在しない場合の拡散速度を規定する拡散係数 $D_{H_2-H_2O}$ を修正する形になっている。したがって気相内の拡散過程に及ぼす稀釈ガスの影響はこのように修正した拡散係数 $D'_{H_2-H_2O}$ を用いることによつて表わすことができる。

2.2 総括反応速度

酸化鉄ペレットの水素還元反応



が Fig. 2 に示す未反応核モデルに従つて進行する場合、まず H_2 基準のガス境膜内拡散速度 n_{H_2f} は一般に次式で表わされる。

$$n_{H_2f} = -4\pi r_0^2 k_f (C_{H_2a} - C_{H_2(O)}) \dots\dots\dots (15)$$

ここで k_f はガス境膜内物質移動係数を表わし、後に述べるようにシャーウッド数 Sh に対する半理論的な実験式を用いて $k_f = Sh \cdot D'_{H_2-H_2O}/d_p$ の関係より算出する。

つぎに粒内拡散速度 n_{H_2d} は式(12)に準じてつぎのように表わされる。

$$n_{H_2d} = -4\pi D_e (C_{H_2(O)} - C_{H_2i}) / (1/r_i - 1/r_0) \dots (16)$$

ここで D_e は反応ガスと生成ガスが相互に拡散する還元鉄層内の有効拡散係数を表わし、分子拡散が支配的であるとした場合、次式で表わせる。

$$D_e = \epsilon_F \cdot \xi \cdot D'_{H_2-H_2O} \dots\dots\dots (17)$$

ただし ϵ_F , ξ はそれぞれ還元鉄層内の気孔率およびラピンス係数である。なお還元反応の進行に伴つてペレット直径が変化しないとすれば、 ϵ_F はヘマタイトと鉄のモル数の関係から、未還元ペレットの気孔率 ϵ_p を用いて $\epsilon_F = 0.534 + 0.466 \epsilon_p$

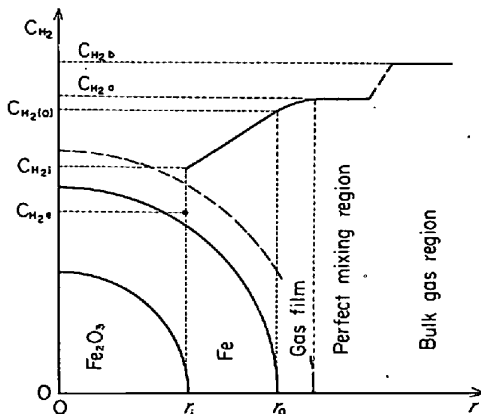


Fig. 2. Schematic diagram for concentration profile in the single pellet reduction under unreacted-core shrinking model.

と表わされる¹⁶⁾²⁷⁾。

最後に、化学反応速度は還元反応(14)の平衡定数 K を用いて

$$n_{H_2c} = -4\pi r_1^2 k_c (1 + 1/K) (C_{H_2i} - C_{H_2e}) \dots\dots (18)$$

と表わされ、反応が定常的に進行するとすれば、

$$n_{H_2f} = n_{H_2d} = n_{H_2c} \equiv n_{H_2} (< 0) \dots\dots\dots (19)$$

となる。そこでいま、 n_{H_2} だけ反応が進めば試料周辺の H_2 ガス濃度は平均として次式

$$C_{H_2a} = \{1 + n_{H_2}/(V_T \cdot C_{H_2b})\} C_{H_2b} \dots\dots\dots (20)$$

のように低下すると考えよう。ここで V_T は流量 (cm^3/sec) を表わし、標準状態における流量 V (Nl/min) との間に $V_T = 1000 VT / (60 \times 273 \cdot 15)$ の関係がある。けつきよく式(20)を変形して次式

$$n_{H_2} = -V_T (C_{H_2b} - C_{H_2a}) \dots\dots\dots (21)$$

のように表わせば、ガス境膜内拡散抵抗、粒内拡散抵抗、化学反応抵抗のほかにも反応の収支に基づく抵抗を考慮した形になる。

そこで収支抵抗、稀釈ガス (N_2) の影響を考慮した総括反応速度 n_{H_2} は式(15), (16), (18), (19), (21) よりつぎのように表わされる。

$$n_{H_2} = - \frac{4\pi r_0^2 (C_{H_2b} - C_{H_2e})}{\frac{1}{k_f} + \frac{4\pi r_0^2}{V_T} + \frac{r_0(r_0 - r_i)}{r_i D_e} + \frac{r_0^2}{r_1^2 k_c (1 + 1/K)}} \dots\dots\dots (22)$$

いまガス側の抵抗を表わす際に収支抵抗を含めて修正したガス境膜内物質移動係数

$$k'_f = (1/k_f + 4\pi r_0^2/V_T)^{-1} \dots\dots\dots (23)$$

を用いることにし、さらに反応界面の半径と還元率との関係

$$F = 1 - (r_i/r_0)^3 \dots\dots\dots (24)$$

とを用いて式(22)を書き改めるとつぎのようになる。

$$n_{H_2} = - \frac{4\pi r_0^2 (C_{H_2b} - C_{H_2e})}{\frac{1}{k'_f} + \frac{r_0}{D_e} \left\{ \frac{1}{(1-F)^{1/3}} - 1 \right\} + \frac{1}{k_c (1 + 1/K)} \frac{1}{(1-F)^{2/3}}} \dots\dots\dots (25)$$

ここで各過程の抵抗はそれぞれつぎのように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} \lambda'_f &= 1/k'_f, \\ \lambda_d &= (r_0/D_e) \{1/(1-F)^{1/3} - 1\}, \\ \lambda_c &= \{k_c(1 + 1/K)(1-F)^{2/3}\}^{-1} \end{aligned} \right\} \dots (26)$$

ただし λ'_f , λ_d , λ_c はそれぞれ収支抵抗を加味したガス側の抵抗、粒内拡散抵抗および化学反応抵抗である。さらに相対的な抵抗はつぎのように表わせる。

$$\left. \begin{aligned} A'_f &= \lambda'_f / (\lambda'_f + \lambda_d + \lambda_c), \\ A'_d &= \lambda_d / (\lambda'_f + \lambda_d + \lambda_c), \\ A'_c &= \lambda_c / (\lambda'_f + \lambda_d + \lambda_c). \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (27)$$

また還元率と総括反応速度との関係

$$n_{H_2} = 4\pi\rho_p(dr_1^3/dt) = -4\pi\rho_p r_0^3(dF/dt) \dots\dots (28)$$

式(25)に代入して積分すると還元時間を求める式が得られる。

$$t = \frac{3\rho_p r_0}{C_{H_2b} - C_{H_2o}} \left\{ \frac{F}{3k'_f} + \frac{3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F}{6D_e/r_0} + \frac{1 - (1-F)^{1/3}}{k_c(1+1/K)} \right\} \text{ (sec)} \dots\dots\dots (29)$$

上式は変形してつぎのようにも表わせる。

$$\frac{(t-t'_f)}{\tilde{F}} = \frac{3\rho_p r_0}{C_{H_2b} - C_{H_2o}} \left\{ \frac{3\tilde{F} - 2\tilde{F}^2}{6D_e/r_0} + \frac{1}{k_c(1+1/K)} \right\} \text{ (sec)} \dots\dots (30)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} t'_f &= \rho_p r_0^3 / \{k'_f(C_{H_2b} - C_{H_2o})\}, \text{ (sec)} \\ \tilde{F} &= 1 - (1-F)^{1/3}, \end{aligned} \right\} \dots\dots (31)$$

このように収支抵抗を考慮した場合にも還元データに YAGI and ONO²⁰⁾の方法を適用して $(t-t'_f)/\tilde{F}$ 対 $(3\tilde{F} - 2\tilde{F}^2)$ の混合律速プロットを描くと、酸化鉄ペレットの化学反応速度定数 k_c 、粒内拡散係数 D_e あるいはラビリンズ係数 ξ が求められることになる。ただ得られる k_c , D_e あるいは ξ の値は物性値、諸定数の値に依存するので、これらの推算方法が問題になる。

2.3 物性値、諸定数の推算

式(30)に基づいて混合律速プロットをとり k_c , D_e あるいは ξ を求める場合や、さらに式(25), (27), (29)により還元速度、各抵抗の変化、還元時間などを推定する際に、粘性係数、拡散係数、ガス境膜内物質移動係数、平衡定数などの評価方法が問題になるので、それらのおのおのについて従来の結果を比較検討してみる。

2.3.1 粘性係数

単一ガスの粘性係数には実測値と非常によく一致する HIRSCHFELDER の第3近似まで考慮した式²⁸⁾を用いる。

$$\mu = 26 \cdot 693 \times 10^{-6} f_{\eta}^{(3)} \sqrt{MT} / (\sigma^2 \Omega_{\mu}) \dots\dots (32)$$

ここで M , σ はそれぞれ分子量、低温における衝突半径 (Å) を表わし、 $f_{\eta}^{(3)}$, Ω_{μ} はそれぞれ第3近似の補正係数および分子運動論に基づいて決定される $\kappa T / \epsilon$ (κ : ボルツマン定数 (erg/°K), ϵ : 引力の最大エネルギー (erg)) の関数で、表によつて与えられている。いま便宜上、上式よりつぎの指数式

$$\mu_{H_2} = 2 \cdot 2656 \times 10^{-6} T^{0 \cdot 64555} \dots\dots (33)$$

$$\mu_{N_2} = 4 \cdot 6411 \times 10^{-6} T^{0 \cdot 64823} \dots\dots (34)$$

を作成すると、これは $873 \cdot 15 \leq T \leq 1473 \cdot 15$ (°K) の温

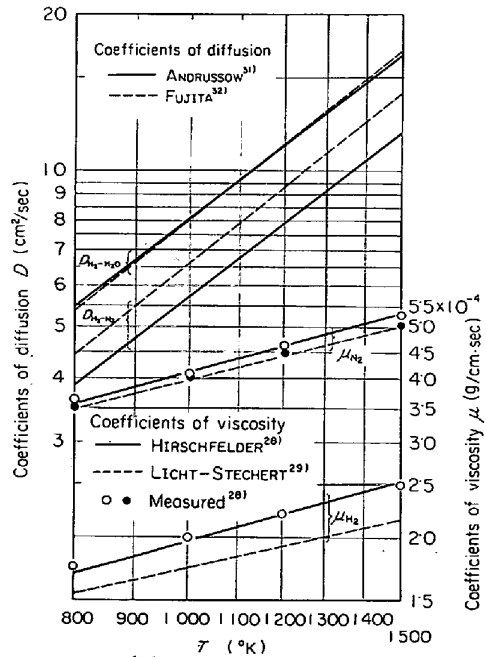


Fig. 3. Coefficients of viscosity μ_{H_2} , μ_{N_2} and diffusion $D_{H_2-H_2O}$, $D_{H_2-N_2}$ as a function of temperature T .

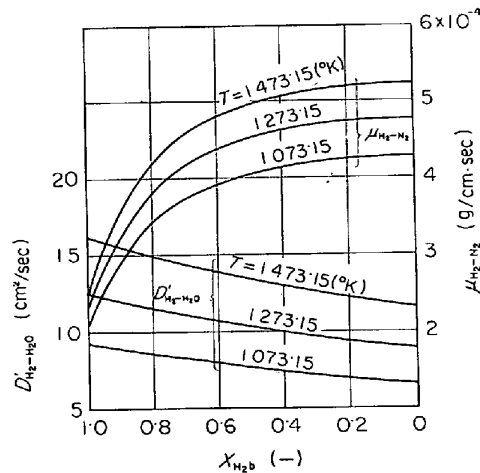


Fig. 4. Coefficients of viscosity $\mu_{H_2-N_2}$ and diffusion $D'_{H_2-H_2O}$ in ternary system $H_2-H_2O-N_2$ as a function of mole fraction x_{H_2b} ; in bulk gas $x_{H_2b} = 0$.

度範囲で元の値とそれぞれ $\pm 0 \cdot 06\%$ および $\pm 0 \cdot 12\%$ 以内の精度で一致する。Fig. 3に実測値および LIGHT-STECHERT²⁹⁾の式との比較を示したが、HIRSCHFELDERの式は実測値と非常によく一致することがわかる。そこでバルクガスの粘性係数は、 H_2O ガスを無視し H_2-N_2 混合ガスと考へて HIRSCHFELDER の式を用い WILKE の式³⁰⁾により推算する。Fig. 4に示すようにその値はバルクガス中の H_2 のモル分率 x_{H_2b} の減少とともに増加してゆくことがわかる。

2.3.2 拡散係数

2成分系の拡散係数には常温付近で実測値と非常によく一致する ANDRUSSOW³¹⁾ の実験式より定まるつぎの指数式

$$D_{H_2-H_2O} = 3.7104 \times 10^{-5} T^{1.78} \dots\dots\dots (35)$$

$$D_{H_2-N_2} = 2.6288 \times 10^{-5} T^{1.78} \dots\dots\dots (36)$$

を用いることにする. なお藤田³²⁾の式も常温付近で実測値とよく一致し, 温度依存性についても ANDRUSSOW の式とよく似た指数 1.8333 をとり, Fig. 3 に示すようにほぼ同じ程度の値を与えるが, 圧力依存性が気体運動論の結果に反する形であるので, 高温の実測値は得られていないため比較できないが, 一応 ANDRUSSOW の式を用いることにした. そこで稀釈ガス (N₂) の影響を考慮した修正拡散係数 $D'_{H_2-H_2O}$ の値を上記の値を用いて式 (13) より求めてみる. これは Fig. 4 に示すように x_{H_2b} によつて $(D'_{H_2-H_2O})_{x_{H_2b=1}} = D_{H_2-H_2O}$ から $(D'_{H_2-H_2O})_{x_{H_2b=0}} = D_{H_2-N_2}$ までなめらかに値が減少してゆく.

2.3.3 ガス境膜内物質移動係数

単一球から流体中への熱・物質移動を表わす関係は, 一般につぎのように表わせる²⁶⁾³³⁾³⁴⁾.

$$Sh = A + BSc^m Re_p^n \dots\dots\dots (37)$$

ここで熱移動の場合にはシャーウッド数 Sh をヌッセルト数 Nu に, シュミット数 Sc をプラントル数 Pr に置き換えればよい. いま定数 A, B, m, n について従来

の結果を整理してみよう. まず A は $Re_p = 0$ の時無限に広い空間内にある単一球では自然対流が生じない場合 $A = 2$ となり²⁶⁾, m は境界層理論³⁴⁾あるいは多くの実験結果³³⁾より $m = 1/3$ ととられている. また n は境界層理論³³⁾³⁴⁾によると前半球に対して $n = 1/2$ となるが, Re_p 数によつては離点の位置が異なることなどのため, Re_p 数が非常に小さい場合の $n = 1/3$ から非常に大きい場合の $n = 2/3$ まで Re_p 数とともになめらかに増大することが実験結果より認められている³⁵⁾³⁶⁾. 厳密には Re_p 数の値によつて最もよく回帰される³⁵⁾³⁶⁾ $n = n(Re_p)$ を用いるべきであると考えられるが, 実用上の見地からよく用いられる値 $n = 1/2$ をとることにしよう.

すると最後に残つた係数 B は空気中への熱・物質移動の場合, 実験者, Re_p 数範囲によつて Fig. 5 に示す値をとり^{33)35)37)48)~55)}, 全体的には Re_p 数とともに増大する傾向が認められる. なおほかに詳しく研究されている水中への熱・物質移動の場合にも, 値は空気中の場合より少し大きい, 同じ傾向で Re_p 数とともに増大する. このように流体による差異はわずかにあるが, ここでは気相中の物質移動を考えているので, 一応 Fig. 5 に示した空気中の場合の B の値を参考にするにすれば, 普通程度の還元条件ではほぼ $0.5 < Re_p < 500$ であることから $B = 0.55$ 程度の値が妥当であると思われる.

以上の考察より得られる式はけつきよく FRÖSSLING³³⁾ が最初に境界層理論を踏まえて実験的に決定した次式

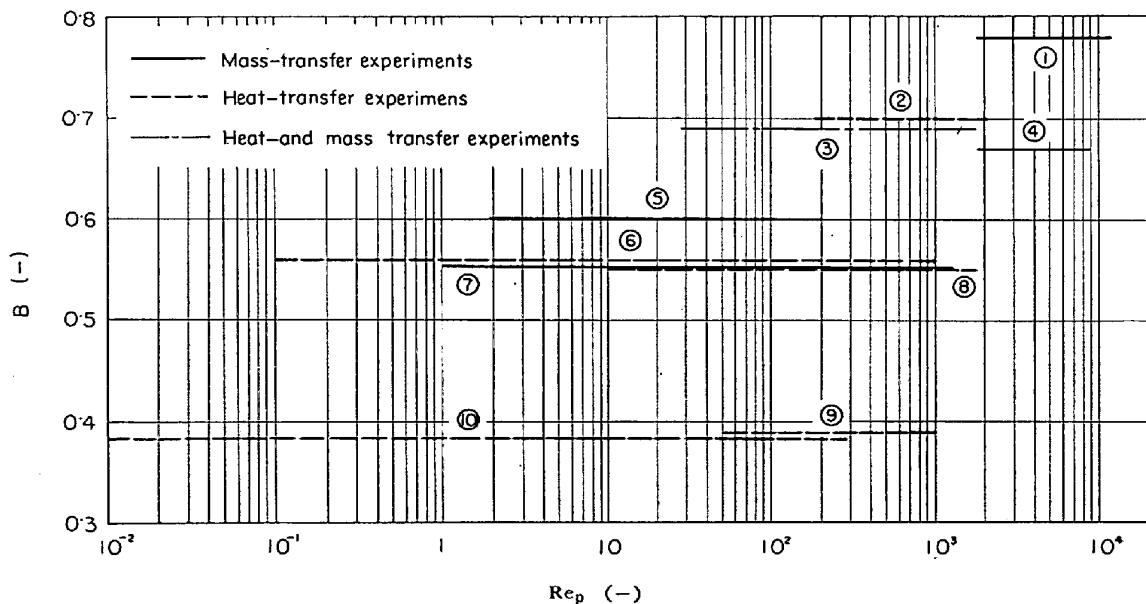


Fig. 5. Relation between constant B of equation $Sh(or Nu) = 2 + B \cdot Sc^{1/3}(or Pr^{1/3}) \cdot Re_p^{1/2}$ and Reynolds number.

- ① EVNOCHIDES and THODOS⁴⁸⁾-ROWE, et al.³⁵⁾ ② KRAMERS⁴⁹⁾-ROWE, et al.³⁵⁾
- ③ ROWE, et al.³⁵⁾ ④ YEN and THODOS⁵⁰⁾-ROWE, et al.³⁵⁾ ⑤ RANZ and MARSHALL³⁷⁾
- ⑥ TSUBOUCHI and SATO⁵¹⁾ ⑦ FRÖSSLING³³⁾, MAXWELL and STORROW⁵²⁾ ⑧ YUGE⁵³⁾
- ⑨ TANG, et al.⁵⁴⁾-ROWE, et al.³⁵⁾ ⑩ KUDRYASHEV and IPATENKO⁵⁵⁾

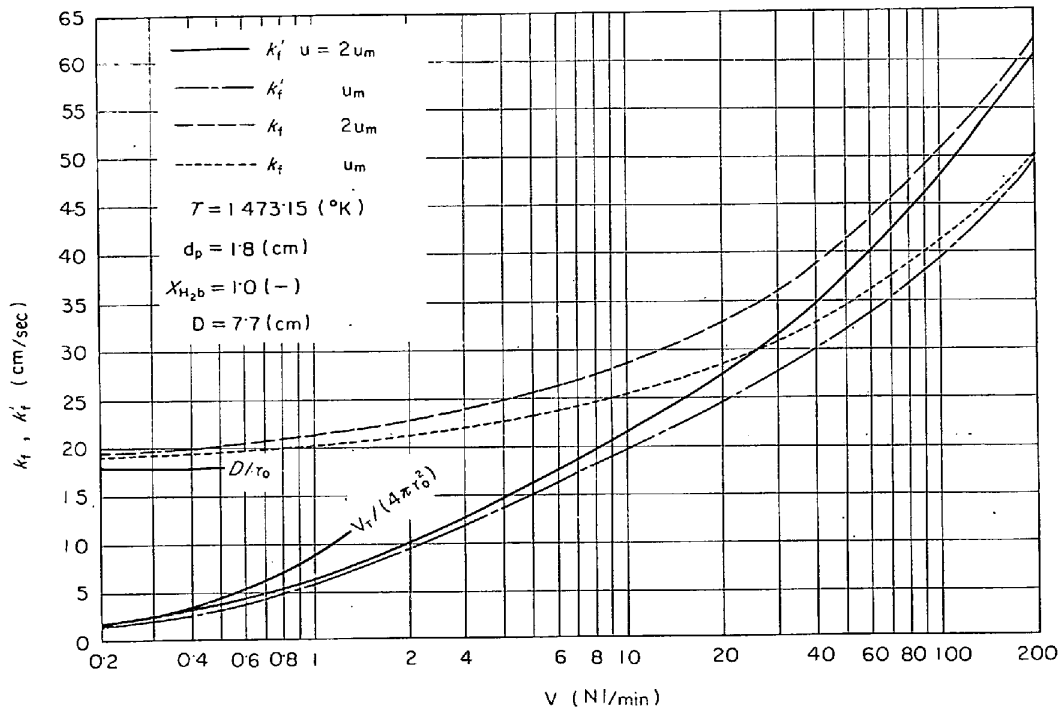


Fig. 6. Mass-transfer coefficients k_f and $k'_f = (1/k_f + 4\pi r_0^2/V_T)^{-1}$ as a function of flow rate V .

$Sh = k_f \cdot d_p / D'_{H_2-H_2O} = 2 + 0.55 Sc^{1/3} Re_p^{1/2} \dots (38)$
 と一致し、これをガス境膜内物質移動係数 k_f の推算に用いることにする。なお $Re_p = u d_p \rho / \mu$ の評価に際して流速 u は本来無限に広い空間内の一様な速度の場合には問題がないが、一般に用いられる円管内の層流域の場合のガス還元では、流れの助走区間を経ていればポアズイユ分布が形成されるので管中心につるされたペレットに向かう速度として管横断面平均流速 u_m の2倍をとる必要がある²⁵⁾。

Fig. 6 は $u = u_m$ と $u = 2u_m$ をとつた場合の k_f および収支抵抗を含めた値 k'_f をそれぞれ広い流量範囲にわたつて示したもので、低流量域では $u = u_m$ ととつても $u = 2u_m$ ととつても大差ないが、高流量域ではかなり異なる値を与える。ここで高流量域とは言つても層流域に限るわけであるが、臨界レイノルズ数 $Re_c = (u_m D \rho / \mu)_c = 2320$ に達する流量 V_c は $V_c = 12.87 \mu D Re_c / (\rho T)$ で表わされ、Fig. 6 に示した条件の場合には $V_c = 2353$ (NI/min) となる。また流れの助走区間距離 Z は、管入口から管軸に沿う速度がポアズイユ分布の場合の値の99%に達する点までの距離とすると、近似的に $Z = 0.049 D Re = 0.049 u_m D^2 \rho / \mu$ と表わされ⁵⁶⁾、Fig. 6 に示した条件で $V = 100$ (NI/min) の場合には $Z = 37.2$ (cm) となる。したがつて高流量域における解析ではこの二点について検討しておく必要がある。なお Fig. 6 より、同じ流量 V の場合の k_f と k'_f は高流量域では差がなくな

るが、低流量域ではかなり値が異なることもわかる。また図中にも示したように低流量域における $V \rightarrow 0$ の極限を考えると、 k_f は式(38)から一定値 $D'_{H_2-H_2O}/r_0$ に漸近するのに対し、 k'_f は式(23)から $V_T/(4\pi r_0^2)$ の形で0に漸近することがわかる。

2.3.4 平衡定数

酸化鉄ペレットの還元反応(14)の平衡定数 K としては、ウスタイト金属鉄間の平衡関係を用いればよい⁷⁾²²⁾³⁸⁾が、1930年頃この $(p_{H_2O}/p_{H_2})_{eq}$ の測定値には、static experiment の場合最大40%程度のバラツキが認められていた。EMMETT ら³⁹⁾は精密に先の方法で実験を行ない、flow experiment の場合とも比較した結果同一値を得て、このバラツキが反応装置内の熱拡散に帰因することを確認している。

Fig. 7にはこの値を最も偏きした WÖHLER らの値などとともに示し、さらに最近の結果と比較してある。KUBASHEWSKI らの熱力学データに基づいて決定された高橋らの値²²⁾は少し大きく、McKEWAN³⁸⁾によるヘマタイト還元の実験値を平衡点に外挿した値は比較的 EMMETT らの値に近い。ELLIOTT⁴⁰⁾によつて整理された最近の熱力学データに基づく値は破線で示したように α , γ -Fe 変態の温度を境にギャップを有し、温度依存性が少し異なることを表わしたかなり精密なものである。ただ実用上は図中の実線で示したように一つの直線

$$K = \exp(0.9733 - 1743.3/T) \dots \dots \dots (39)$$

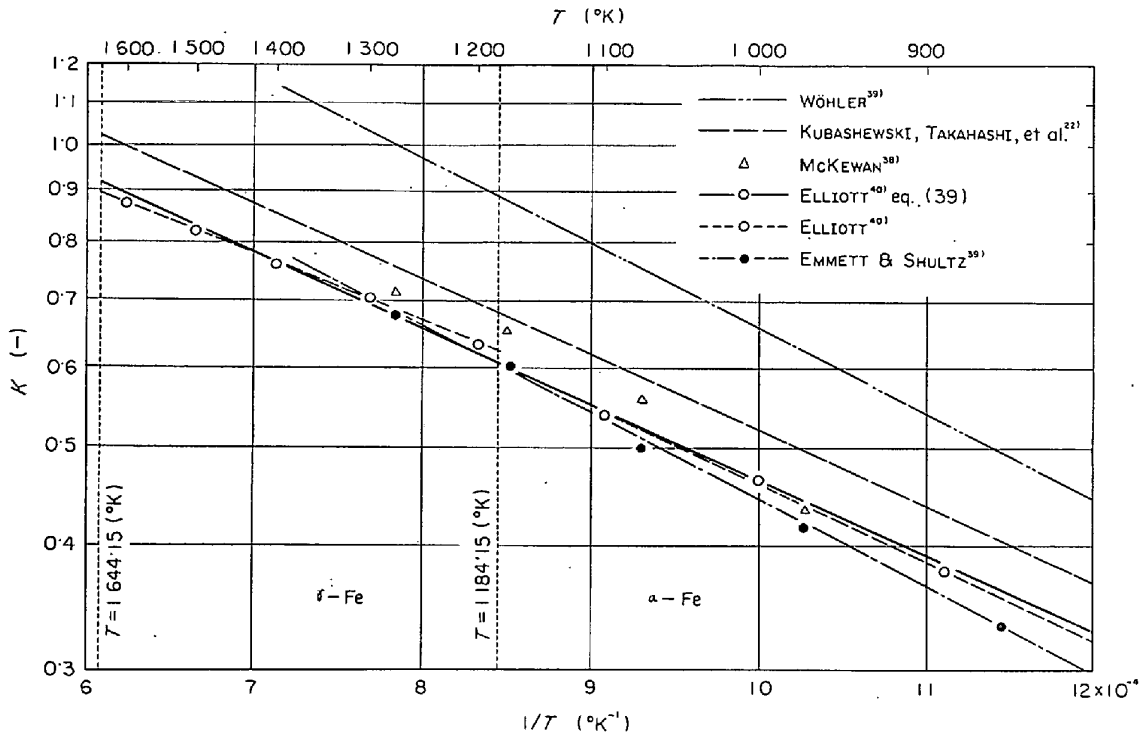


Fig. 7. Equilibrium constant K of the reaction $FeO + H_2 = Fe + H_2O$ as a function of $1/T$.

で表わしても十分であるものと思われる。ウスタイトの組成は上記 ELLIOTT の場合 $Fe_{0.947}O$ である。なおほかに KOHL ら⁴¹⁾の整理したウスタイト-鉄などの平衡状態図から得られる値もほぼ式(39)に近い値を与える。そこで以後の計算では式(39)を用いることにする。

3. 従来の実験結果に基づく検討

まず2章で述べた物性値、諸定数の推算値を用いて従来の実験結果より化学反応速度定数、粒内の有効拡散係数あるいはラピリス係数を求め、得られた結果の妥当性を検討し、つぎにこれらの値を用いて収支抵抗の必要性を理論的にあるいは従来の実験結果より論ずることにする。なお未反応核モデルによる混合律速過程の一般的な解析方法についても検討を行なう。

3.1 大流量における実験値の混合律速プロット

従来の実験結果のうちで、まず収支抵抗があまり問題

とならない大流量の H_2-N_2 混合ガス還元の実測値を用いて、2章で述べた物性値、諸定数、球に向かう流速などの推算方法の妥当性を検討してみよう。工業的な意味から多孔質ペレットの還元データを用いるのが望ましいと思われるが、あまり気孔率が大きい場合には一界面の未反応核モデルの近似の度合が悪くなる²⁴⁾ので、高橋ら²²⁾の $\epsilon_p = 0.15$ の場合の還元データを用いることにする。

高橋らの実験条件を Table 1 に還元曲線を Fig. 8 に示す。Table 1 に示した球に向かう流速 u は管横断面平均流速 u_m の2倍を表わしており、2章で述べた推算方法によりガス境膜内物質移動係数 k_f および収支抵抗を加味した k'_f を求めて表示してある。先に Fig. 6 でも示したように、このように大流量の実験では k_f と k'_f には差がないので、どちらを用いてもほぼ同じ混合律速プロットが得られる。収支抵抗の必要性は後に検討する

Table 1. Estimation of mass-transfer coefficients and calculated value of D_e , ξ and k_c under experimental conditions carried out by TAKAHASHI, et al²²⁾.

T (°K)	d_p (cm)	u (cm/sec)	Re_p (-)	k_f (cm/sec)	k'_f (cm/sec)	D_e (cm ² /sec)	ξ (-)	k_c (cm/sec)
1132	1.20	148.4	78.74	35.10	33.56	1.014	0.2069	1.907
1233	1.20	161.7	74.49	40.09	38.24	2.215	0.3881	4.863
1345	1.19	176.3	69.83	46.17	43.97	4.745	0.7119	11.55
1417	1.19	185.8	67.51	50.09	47.63	3.236	0.4426	48.73

Experimental conditions: $D = 7.7$ (cm), $V = 50$ (NI/min), $X_{H_2b} = 0.4$ ($X_{N_2b} = 0.6$)(-), $\epsilon_p = 0.15$ (-), $\rho_t = 4.93$ (g/cm³), $\rho_p = 0.0244$ (molFe₂O₃/cm³)

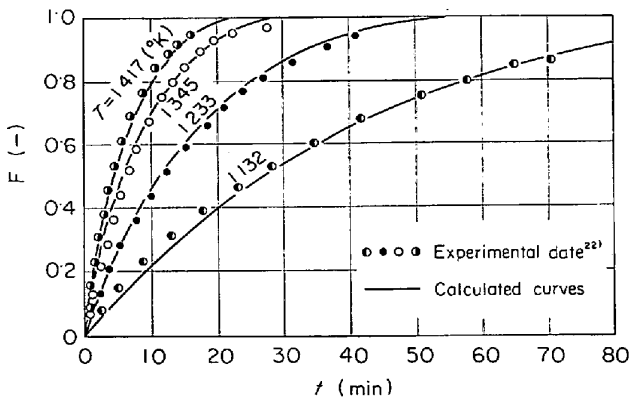


Fig. 8. Comparison of the estimated reduction curves with experimental data of TAKAHASHI, et al.²²⁾.

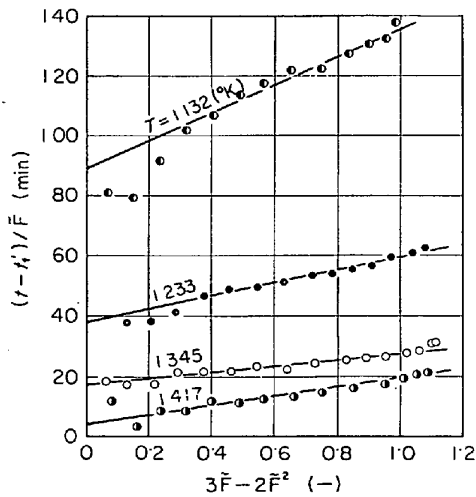


Fig. 9. $(t-t_f)/F$ as function of $3\tilde{F}-2\tilde{F}^2$. (calculated from the data of TAKAHASHI, et al.²²⁾)

ことにして、ここでは k'_f を用いて式(30)により混合律速解析を行なうことにする。

Fig. 9は Fig. 8 に示した還元曲線を上記の値を用いて混合律速プロットしたもので、還元初期 ($F < 0.3$) と末期を除けば、理論式(30)に示される直線関係をよく満している。この直線の勾配と切片より、式(30)、(17)に基づいて求めた D_e 、 ξ および k_c の値を Table 1 に示してある。

まずラビリンス係数 ξ の温度依存性について従来の結果と比較して Fig. 10 に示した。かなり直接的に、還元鉄層内の有効拡散係数を求める実験から得られた OLSSON and MCKEWAN⁴²⁾ の ξ の値は、現在最も信頼しうるデータと考えられる。そこで3点ではあるが図中の実線で示したような温度式

$$\xi = 0.4905 \times 10^{-3} T - 0.2218 \dots \dots \dots (40)$$

で表わして、比較の基準としよう。比較的低い温度域で

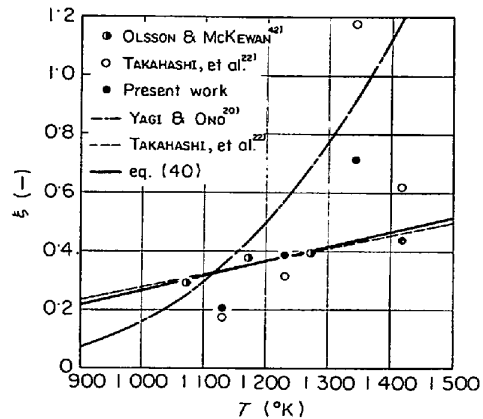


Fig. 10. Labyrinth factor ξ in reduced iron shell as a function of reduction temperature T .

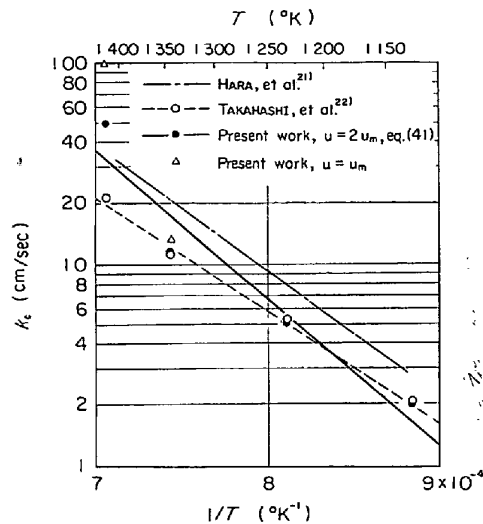


Fig. 11. Chemical reaction rate constant k_c as a function of $1/T$.

得られた YAGI and ONO²⁰⁾ の式は高温側で過大な値を与えており、低温度における原らのデータと OLSSON and MCKEWAN のデータとを結んだ高橋らの式はかなり広い温度範囲にわたって妥当な値を与えているように思われる。また今回の解析による ξ の値は高橋らが当初示した値と比べより式(40)に近い結果を示しており、今回の解析方法の妥当性がうかがえる。なお以後の計算においては式(40)を ξ の評価式として用いることにする。

つぎに化学反応速度定数 k_c の温度依存性を Fig. 11 に示す。高橋らの計算結果と比べ 1417°K の場合かなり大きな値となっているが、原ら²¹⁾ の多孔質ペレット ($\epsilon_p = 0.24$) の水素還元における値などと比べて有意な差はない。そこでアレニウスプロットでは直線性は悪いが一応 k_c の温度依存式として次式

$$k_c = \exp(15.52 - 33.84 \times 10^3/RT) \dots \dots \dots (41)$$

のように表わして用いることにする。ここで R は気体定数 (cal/°K·mol) である。なお球に向かう流速の評価

を $u=u_m$ とした場合, 各温度とも k'_f の値は 0.83 倍程度に減少し, ガス側の抵抗が律速する場合の時間 t'_f の値が約 1.2 倍になる. その結果 Fig. 11 に示すように低温側では k_c の値は少し大きくなるだけであるが, 1417°K の時には $u=2u_m$ とした場合の 2 倍となつて高温側で不満足な結果になる. これは高温側ほど還元時間 t は小さくなるので, t'_f の評価が少し大きくなつても差 ($t-t'_f$) はかなり影響を受けて小さくなり, Fig. 9 の切片も小さくなるので, 式(30)に基づいて計算した k_c がかなり大きくなつたものと思われる. このことから $u=2u_m$ として計算する方法が妥当であると思われる.

2 章で述べた物性値, 諸定数の推算方法と式(40), (41) を用いて式(29) より求めた還元曲線の計算値は Fig. 8 に示すように実測値にかなりよく一致しており, 以上述べた解析結果は十分満足なものであると思われる. そこでつぎにこれらの諸式を用いて収支抵抗の必要性について理論的にあるいは従来の実験結果より論ずることにする.

3.2 収支抵抗についての考察

3.2.1 理論的考察

先に述べた一界面の未反応核モデルによる解析は還元初期の反応機構を十分踏まえていない近似的な取扱いであるが, 一応これを用いて収支抵抗の必要性を検討してみよう. その際に高温側ほど粒内拡散および化学反応の抵抗が小さくてガス側の抵抗の寄与が相対的に大きくなるので, 収支抵抗の効果もよくわかることから還元温度を 1200°C とし理論的な考察を行なうことにする.

Fig. 12 は収支抵抗を考慮した場合としない場合について総括反応速度 n_{H_2} の還元率による変化を示したもので, ガス利用率 100% の場合の値も比較のために示してある. ここで収支抵抗を考慮しない場合とは式 (25) の k'_f の項を k_f で置き換えた場合のことである. またガス利用率 100% の場合の総括反応速度 n_{H_2max} とは, 供給される水素 $x_{H_2b}V/(22.414 \times 60)$ (molH₂/sec) のうちで還元反応 (14) が平衡に達する分圧 $[p_{H_2O}/(p_{H_2} + p_{H_2O})]_{eq}$. まだが消費されると考えた場合のものであるので次式

$$n_{H_2max} = -x_{H_2b}V / \{22.414 \times 60(1 + 1/K)\} \dots\dots\dots (42)$$

で表わされる. ただし平衡定数 K には, 反応初期には問題があると思われるが, 式(39)のウスタイト金属鉄間の値を用いた. なお式(42)は変形すると

$$n_{H_2max} = -V_T(C_{H_2b} - C_{H_2e}) \dots\dots\dots (43)$$

となつて式(22)で収支抵抗のみが律速とした場合に

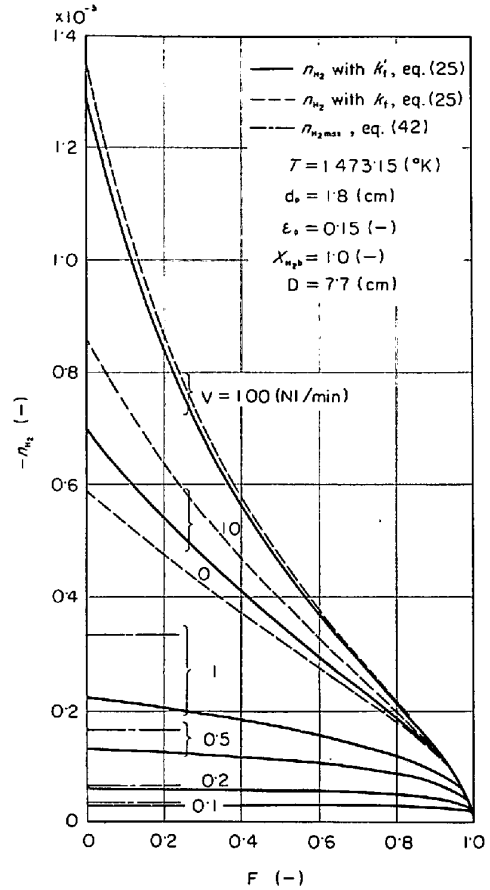


Fig. 12. Relation between n_{H_2} and F at the given flow rate V .

一致する. Fig. 6 において述べたように大流量の場合には k'_f と k_f にあまり差がないので総括反応速度の値もほとんど差がないが, 低流量側では問題が生じてくる. k'_f , k_f の値に対応して収支抵抗を考慮した総括反応速度は流量が小さくなるにつれて反応初期の値が n_{H_2max} に徐々に漸近する状態で低下してゆくが, 収支抵抗を考慮しないものはあまり低下せず, ついには供給される以上の水素ガスを消費するような反応が進行するという結果になつてしまう. 厳密には管内の試料ペレット近傍のガス濃度分布より収支抵抗を評価する必要があるものと思われるが, 式(20)に示したような平均の水素ガス濃度 C_{H_2a} によつて近似的に収支抵抗を表わして用いた本解析でも全流量域で平衡論から予想される最大の総括反応速度 n_{H_2max} よりも低い値をとるという点については十分満足な結果が得られる.

Fig. 13 は Fig. 12 の三者の比較を還元曲線上で行なつたもので, ガス利用率 100% の場合の還元時間は式(28)と式(43)より得られる次式

$$t_{min} = 4\pi r_0^3 \rho_p F / \{V_T(C_{H_2b} - C_{H_2e})\} \text{ (sec)} \dots\dots (44)$$

から求めたもので直線として表わされる. やはり収支抵抗を考慮した還元曲線は大流量側では収支抵抗を考慮し

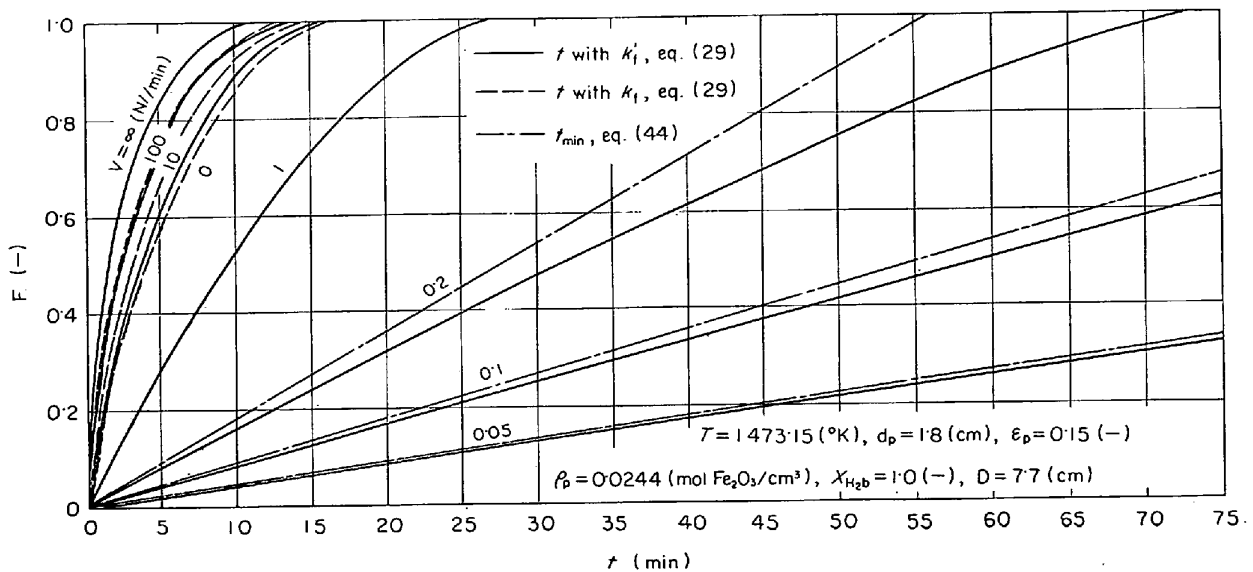


Fig. 13. Calculated reduction curves for various flow rate V .

ないものと差がなく、低流量側ではガス利用率 100% の場合の還元曲線に近くなる。また収支抵抗を考慮しないと、流量零としても還元反応は比較的短い有限時間内に終ってしまうことになり、けつきよく Fig. 12, Fig. 13 より収支抵抗を考慮する必要があることがわかる。

なおこのような結論は特定の還元条件の下に成立するものであると理解される恐れがあるので、ここでさらに一般性を持つものであることを示しておこう。2.3.3 項の終りで述べたように、 $V \rightarrow 0$ の極限で k'_f は $V_T / (4\pi r_0^2)$ の形で 0 に漸近し、その結果収支抵抗を考慮した場合の総括反応速度は式 (25), (43) より

$$\lim_{V \rightarrow 0} n_{H_2} = -V_T(C_{H_2b} - C_{H_2e}) = n_{H_2max} \rightarrow 0$$

となり、また還元時間は式 (29), (44) より

$$\lim_{V \rightarrow 0} t = 4\pi r_0^3 \rho_p F / \{V_T(C_{H_2b} - C_{H_2e})\} = t_{min} \rightarrow \infty$$

となつて現象に合致した傾向を持つ。ところが k_f は $V \rightarrow 0$ の極限で一定値 $D'_{H_2-H_2O}/r_0$ に漸近するため、収支抵抗を考慮しない場合には

$$\lim_{V \rightarrow 0} n_{H_2} = \text{const.}, \quad \lim_{V \rightarrow 0} t = \text{const.}$$

となつて物理的に説明できない傾向を示し、低流量域では温度、ペレット直径などの条件に無関係に矛盾が生ずることになる。

そこで収支抵抗を考慮して種々の流量における各過程の相対的な抵抗 A が還元の進行に伴つて変化する様子を式 (26), (27) より求めてみると Fig. 14 のようになる。還元末期を除けば収支抵抗を加味したガス側の抵抗 A'_f は還元の進行とともに単調に減少し、粒内拡散抵抗 A'_d は零から還元鉄層が厚くなるにつれて増加する。と

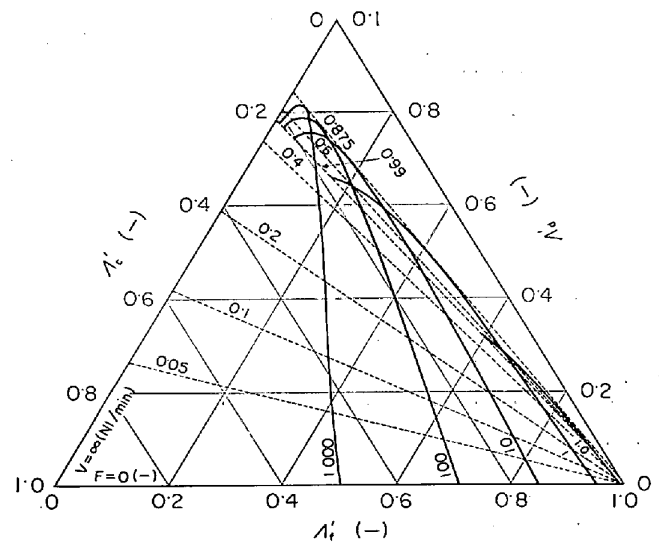


Fig. 14. Relative resistances A'_f , A'_d and A'_e with parameter of fractional reduction F ; reduction conditions are the same as in Fig. 12.

ころが化学反応抵抗 A'_e は全抵抗に対する相対的な値として表わしているため、還元の進行とともに低流量域では増加し、高流量域では一旦減少し還元末期に増加する傾向がみられる。なお低流量の場合、ガス側の抵抗が大部分を占めるが、還元末期には粒内拡散抵抗も増加することから、Fig. 12, Fig. 13 の還元末期に反応速度が低下する挙動が説明される。

3.2.2 従来の実験結果に基づく考察

Fig. 15 は高橋ら²²⁾の 1233°K における実験条件で還元率 F が 0.4 と 0.8 について還元時間 t と $1/V$ との関係を両対数座標によつて描いたものである。Fig. 12,

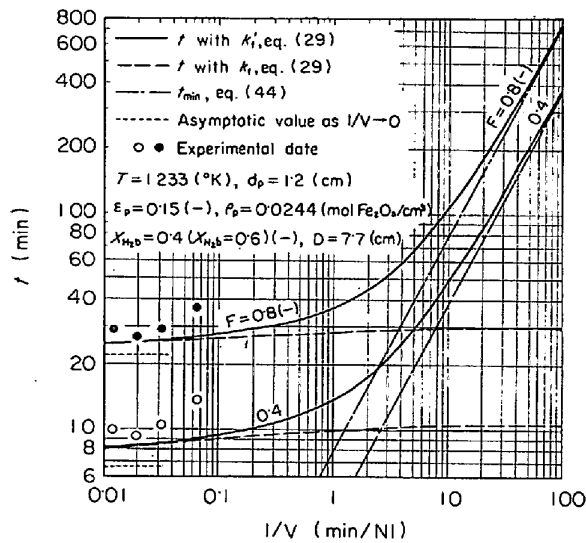


Fig. 15. Relation between reducing time t and $1/V$.

Fig. 13 でも述べたように低流量では収支抵抗を考慮した還元時間はガス利用率 100% の場合の還元時間 t_{min} に漸近し、収支抵抗を考慮しないものは t_{min} よりも小さな値となっている。また大流量では収支抵抗を考慮しなくても計算結果に差がなく、同じ値に漸近してゆく。このことから大流量における高橋らの実験結果より収支抵抗の必要性を論ずることは困難である。なお原ら¹⁹⁾²¹⁾は各還元率において t 対 $1/V$ が普通のスケール上で直線となることから収支抵抗の必要性を論じているが、実験条件は違うが両対数で描いた Fig. 15 から見て、直線となる範囲は限られていることから検討の余地があるように思われる。

FEINMAN ら⁴³⁾のデータは気孔率が大きく、実験条件に不明の点もあるが、広い流量範囲にわたって行なわれているので、これを用いて収支抵抗の必要性を調べることにする。実験条件を Table 2 に示したが、原論文で与えられていない数値については、推算値をかかげた。2章で述べた物性値、諸定数の推算方法に従って流速 u 、レイノルズ数 Re_p 、ガス境膜内物質移動係数 k_f 、収支抵抗を加味した k_f' を求め Table 2 に列記してある。

Table 2. Estimation of mass-transfer coefficients and calculated values of D_e , ξ , and k_c under experimental conditions carried out by FEINMAN, et al⁴³⁾.

N_{H_2} (mol H_2 / $cm^2 \cdot hr$)	V (Ni/ min)	r_0 (cm)	ϵ_p (-)	ρ_p (mol Fe_2O_3 / cm^3)	u (cm/ sec)	Re_p (-)	k_f (cm/ sec)	k_f' (cm/ sec)	D_e (cm^2 / sec)	ξ (-)	k_c (cm/ sec)
0.37	2.80	0.838	0.243	0.0226	20.2	3.15	19.8	10.7	9.08	1.25	5.72
2.72	20.6	0.853	0.266	0.0219	149	23.6	30.5	25.7	15.0	2.03	5.64
9.3	70.4	0.858	0.264	0.0219	509	81.2	45.1	41.7	6.63	0.898	6.96
12.4	93.9	0.852	0.266	0.0219	678	107	50.2	47.1	6.59	0.892	6.90

Experimental conditions: $D = 5.08$ (cm), $T = 1200$ (°K), $X_{H_2b} = 1.0$ (-), $\rho_c = 5.03$ (g/cm³)

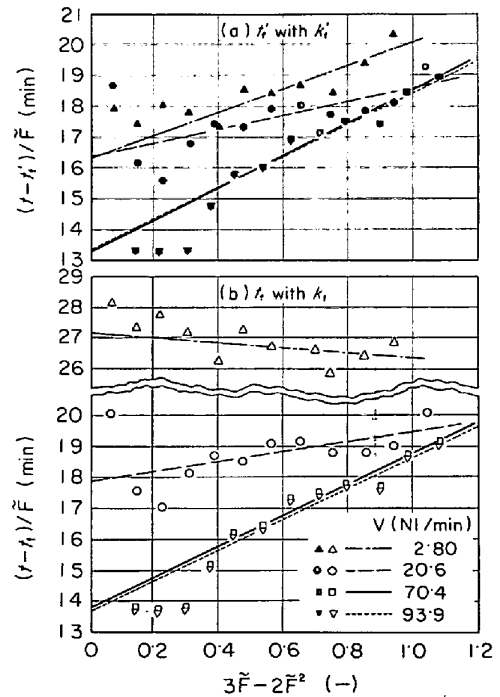


Fig. 16. Relation between (a) $(t-t_f)/\tilde{F}$, or (b) $(t-t_f)/\tilde{F}$ and $3\tilde{F}-2\tilde{F}^2$, calculated from the data of FEINMAN, et al.⁴³⁾

Fig. 16 の (a), (b) にそれぞれ収支抵抗を考慮した場合と考慮しない場合の、実験結果の混合流速プロットを示した。ここで収支抵抗を考慮しない場合とは式 (30) において t_f' の代わりに

$$t_f = \rho_p r_0 F / \{k_f (C_{H_2b} - C_{H_2s})\} \text{ (sec)} \dots\dots\dots (45)$$

を用いたものである。ほぼ鉄鉱石ペレットの性状は同一と考えられるので、妥当な解析方法を用いれば、理想的な実験の場合同一直線上にプロットがのるはずである。収支抵抗を考慮した (a) の場合には比較的そのような傾向がうかがわれ、勾配と切片から求めた D_e , ξ , k_c の値も Table 2 に示すようにある程度近い値を示している。 ξ の値は Fig. 10 などと比べてかなり大きい、 k_c の値は Fig. 11 と比べても十分満足できる。ところが収支抵抗を考慮しない場合は低流量側のプロットが他から大きくかけ離れ勾配も負になるなどの問題が生じてくる。

Table 3. Comparison of k_f' , ξ and k_c calculated by eq.(23), (40), (41), respectively with those by the method of least squares(L.S.).
(Experimental data are reported by TAKAHASHI, et al.²²)

T (°K)	k_f' (cm/sec)		ξ (-)		k_c (cm/sec)	
	eq.(23)	L.S.	eq.(40)	L.S.	eq.(41)	L.S.
1 132	33.56	20.58	0.3335	0.2072	1.611	2.049
1 233	38.24	36.32	0.3830	0.4507	5.523	4.717
1 345	43.97	157.7	0.4379	1.319	17.45	7.641
1 417	47.63	42.39	0.4732	0.4740	33.19	55.25

以上の理論的, 実験的考察より, 収支抵抗を考慮する必要のあることが確認でき, 収支抵抗の意味もより明らかになったものと思う。

3.3 三過程の抵抗を還元曲線より求める方法

以上述べたことから一応収支抵抗の必要性は確認できたが, さらに還元データより三過程の抵抗を直接求める方法を検討してみよう。まず還元率 F と還元時間 t の関係式(29)をつぎのように書き直しておく。

$$t = \alpha F + \beta G + \gamma \tilde{F} \text{ (sec)} \quad \dots\dots\dots(46)$$

ここで \tilde{F} は式(31)に示したもので, 他の量はつぎのように置き換えてある。

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \rho_p r_0 / \{k_f'(C_{H_2b} - C_{H_2e})\}, \\ \beta &= \rho_p r_0^2 / \{2D_e(C_{H_2b} - C_{H_2e})\}, \\ \gamma &= 3\rho_p r_0 / \{k_c(1 + 1/K)(C_{H_2b} - C_{H_2e})\} \\ G &= 3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots(47)$$

いま還元データ $\{t_j, F_j\}$ ($j=1, 2, \dots, n$) を式(46)に適用して最小自乗法により最も適合する α, β, γ を求めよう。そのためには次式

$$J(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{j=1}^n (t_j - \alpha F_j - \beta G_j - \gamma \tilde{F}_j)^2 \quad \dots\dots\dots(48)$$

を α, β, γ に関して最小とすればよいから, けつきよく次式

$$\left. \begin{aligned} \partial J / \partial \alpha &= -2 \sum_{j=1}^n F_j (t_j - \alpha F_j - \beta G_j - \gamma \tilde{F}_j) = 0, \\ \partial J / \partial \beta &= -2 \sum_{j=1}^n G_j (t_j - \alpha F_j - \beta G_j - \gamma \tilde{F}_j) = 0, \\ \partial J / \partial \gamma &= -2 \sum_{j=1}^n \tilde{F}_j (t_j - \alpha F_j - \beta G_j - \gamma \tilde{F}_j) = 0 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots(49)$$

を α, β, γ について解けばよい。これを整理するとつぎのような正規方程式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \left(\sum_{j=1}^n F_j^2 \right) \alpha + \left(\sum_{j=1}^n F_j G_j \right) \beta + \left(\sum_{j=1}^n F_j \tilde{F}_j \right) \gamma &= \sum_{j=1}^n F_j t_j, \\ \left(\sum_{j=1}^n F_j G_j \right) \alpha + \left(\sum_{j=1}^n G_j^2 \right) \beta + \left(\sum_{j=1}^n G_j \tilde{F}_j \right) \gamma &= \sum_{j=1}^n G_j t_j, \\ \left(\sum_{j=1}^n F_j \tilde{F}_j \right) \alpha + \left(\sum_{j=1}^n G_j \tilde{F}_j \right) \beta + \left(\sum_{j=1}^n \tilde{F}_j^2 \right) \gamma &= \sum_{j=1}^n \tilde{F}_j t_j \end{aligned} \right\}$$

.....(50)
そこで上式より求めた α, β, γ の値を用いて式(47)の関係より k_f', D_e (あるいは ξ), k_c が算出できる。Table 1 および Fig. 8 に示した高橋ら²²) の還元データに基づいて算出した k_f', ξ, k_c の値を, それぞれ式(23), (40), (41) より計算した値と比較して Table 3 に示してある。Fig. 10 において 1233°K, 1417°K の場合の ξ は式(40)にかなり近いことが認められたが, この温度では本計算結果もかなり妥当な値を示しているが, 他の場合とくに 1345°K の場合には不満足な結果しか得られていない。還元率 F が 0.3 から 0.85 程度の比較的一界面の未反応核モデルがよくあてはまる範囲で本計算を行なったが, α, β, γ の値のいずれかが負になることもあり, 計算精度も有効数字 6 けた程度を必要とする。Table 3 に示した結果は $n=6 \sim 8$ 個のデータを用いており, しかも還元データは原論文の図より読み取ったものであるため精度上問題が残る。しかも三つのパラメータ α, β, γ を還元データより求める際に計算値の精度が必ずしも十分ではないので, 今後還元中期を詳しく測定した生の還元データから本計算を行なつてさらに討検する必要があるものと思われる。なお FEINMAN ら⁴³) のデータでは還元中期のプロットが少いことなどから有意な結果は得られなかつた。

けつきよくいまの段階では収支抵抗の必要性をこのような計算結果から論ずることはできないが, 今後一般の還元反応の解析や脈動還元反応の促進機構の解明^{25)44)~47)}に適用しうるものと思う。

4. 結 言

酸化鉄ペレット単一球に対する一界面の未反応核モデルによる総括反応速度の式を収支抵抗を考慮して整理し, 従来の実験結果と比較検討した結果つぎの結論を得た。

- (1) $H_2-H_2O-N_2$ 3成分系において稀釈ガスの影響を考慮した H_2 基準の拡散速度を表わす際の修正拡散係数 $D'_{H_2-H_2O}$ を式(13)によつて表わし, できるだけ実測

値に近いと考えられる粘性係数、拡散係数、ガス境膜内物質移動係数、平衡定数などの推算方法を整理した。この結果を高橋ら²²⁾の実測値に適用したところ還元曲線の計算値はかなりよく一致し、またラビリンス係数も OLSSON ら⁴²⁾の直接測定した値と比較的よく一致してくる。

なお球に向かう流速 u に従来管横断面平均速度 u_m が用いられていたが、層流域の流れで助走区間を過ぎた管中心軸上にペレットがつるされている場合には $u=2u_m$ とする方がより妥当な化学反応速度定数などを与えることとなる。

(2) 上記の諸式、諸定数を用いて収支抵抗の必要性について理論的に検討したところ、つぎのような知見を得た。

(i) 低流量域における解析では収支抵抗を考慮しない場合矛盾が生じてくるが、考慮した場合には平衡論的に予測される結果に漸近する。

(ii) 広範囲の流量域で行なつた FEINMAN ら⁴¹⁾の実験結果に YAGI and ONO²⁰⁾の方法を適用して混合律速プロットすると、収支抵抗を考慮した場合の方がより妥当な結果が得られる。したがって(i)の事項と合わせ考えると、濃度場を平均値で代表してしまつていことは便宜的な感があるが、収支抵抗は近似的に十分現象の解析に有効であり、考慮する必要があるものと思われる。

(iii) 最後にガス側、粒内拡散および化学反応の三過程の抵抗を還元データより直接求める方法を検討した。ただ計算値の精度が必ずしも十分得られない上、生の実測値を用いなかつたため収支抵抗の必要性をこのような計算結果から論ずることはできなかつた。

おわりに東北大学選鉱製錬研究所大森康男教授、八木順一郎助教授、高橋礼二郎氏にはいろいろ御助言を賜わり、心から感謝申し上げます。また本研究に協力された谷口滋次助手、柳井良夫技官、佐々木正登院生の三氏にも感謝の思を表す。

記 号

- C : ガス濃度 (mol/cm³)
 D : 反応管直径 (cm)
 D : 拡散係数 (cm²/sec)
 D'_{H₂-H₂O} : N₂ 中の H₂ 基準の H₂-H₂O 修正拡散係数 [式 (13)] (cm²/sec)
 D_e : 還元鉄層内の有効拡散係数 (cm²/sec)
 d_p : ペレット直径 (cm)
 F : 還元率 (-)
 $\tilde{F} \equiv 1 - (1 - F)^{1/3}$ (-)
 K : 反応 FeO + H₂ = Fe + H₂O の平衡定数 (-)

- k_e : 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)
 k'_f ≡ (1/k_f + 4πr₀²/V_T)⁻¹ (cm/sec)
 N : 単位断面積当りのガス拡散速度 (mol/cm²·sec)
 n : 球におけるガス拡散速度 (mol/sec)
 P : 全圧 (atm)
 p : 分圧 (atm)
 R : 気体定数 (cm³·atm/°K·mol, cal/°K·mol)
 Re_p : ペレットに関するレイノルズ数 ≡ ud_pρ/μ (-)
 r : ペレットの半径方向座標 (cm)
 Sc : シュミット数 ≡ μ/(ρD) (-)
 Sh : シャーウッド数 ≡ k_fd_p/D (-)
 T : 絶対温度 (°K)
 t : 時間 (sec, min)
 t_f : ガス境膜内拡散過程が律速すると考えた場合の還元時間 [式(45)] (sec, min)
 t'_f : 収支抵抗を含むガス側の抵抗が律速すると考えた場合の還元時間 [式(31)] (sec, min)
 u : 球に向かうガス流速 (cm/sec)
 u_m : 管横断面平均流速 (cm/sec)
 V : 標準状態におけるガス流量 (NI/min)
 V_T : 流量 (cm³/sec)
 x : モル分率 (-)
 ε_F : 還元鉄層の気孔率 (-)
 ε_p : 未還元ペレットの気孔率 (-)
 A : 各過程の相対的な抵抗 (-)
 λ : 各過程の抵抗 (sec/cm)
 μ : ガスの粘性係数 (g/cm·sec)
 ξ : 還元鉄層のラビリンス係数 (-)
 ρ : ガスの密度 (g/cm³)
 ρ_p : ペレットの見かけモル密度 (mol Fe₂O₃/cm³)
 ρ_t : ペレットの真密度 (g/cm³)
 添字

a, b, e, i, o : それぞれ平均、バルクガス、平衡状態、反応界面およびペレット表面における量を表わす。

c, d, f : それぞれ化学反応過程、粒内拡散過程およびガス境膜内拡散過程における量を表わす。

文 献

- 1) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 2) W. ISHIDA and C. Y. WEN : AIChE J., 14 (1968) 2, p. 311
- 3) 原: 鉄と鋼, 57(1971) 9, p. 1441
- 4) W. M. McKEWAN; Trans. Met. Soc. AIME,

- 212(1958), p. 791
- 5) *W. M. McKEWAN*: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 2
- 6) *N. J. THEMELIS* and *W. H. GAUVIN*: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 290
- 7) *L. V. BOGDANDY* und *W. JANKE*: Z. Elektrochem., 61(1957) 9, p. 1146
- 8) *E. KAWASAKI*, *J. SANS CRAINTE*, and *T. J. WALSH*: AIChE J., 8(1962)1, p. 48
- 9) *W. K. LU*: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 203
- 10) 森: 鉄と鋼, 50(1964)13, p. 2259
- 11) *B. B. L. SETH* and *H. U. ROSS*: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 180
- 12) *O. A. HOUGEN* and *K. M. WATSON*: Indust. Eng. Chem., 35(1943)5, p. 529
- 13) 矢木, 国井: 工業化学雑誌, 56(1953)3, p. 131
- 14) *N. A. WARNER*: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 163
- 15) *H. W. St. CLAIR*: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 1145
- 16) 森山, 八木, 鞭: 日本金属学会誌, 29(1965)5, p. 528
- 17) *R. H. SPITZER*, *F. S. MANNING*, and *W. O. PHILBROOK*: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 726
- 18) *M. A. OSMAN*, *F. S. MANNING*, and *W. O. PHILBROOK*: AIChE J., 12(1966)4, p. 685
- 19) 八幡製鉄, 東研: 学振54委員会資料, No 54-1088, (1967, 10, 17)
- 20) *T. YAGI* and *Y. ONO*: Tras. ISIJ, 8(1968), p. 377
- 21) 原, 土屋, 近藤: 鉄と鋼, 55(1969)14, p. 1297
- 22) 高橋, 八木, 大森: 鉄と鋼, 57(1971)10, p. 1597
- 23) *H. L. TOOR*: AIChE J., 3(1957)2, p. 198
- 24) 原, 会田, 近藤: 日本金属学会誌, 31(1967)8, p. 987
- 25) 近江, 碓井, 松本: 鉄と鋼, 58(1972)11, S 299
- 26) *R. B. BIRD*, *W. E. STEWART*, and *E. N. LIGHTFOOT*: Transport Phenomena, (1960), p. 570; p. 409 [John Wiley & Sons]
- 27) 只木, 菊池, 大森, 八木, 井上, 郡司, 森岡: 金属製錬反応速度, (1972), p. 43 [日本金属学会]
- 28) *J. O. HIRSCHFELDER*, *R. B. BIRD*, and *E. L. SPOTZ*: J. Chem. Phys., 16(1948)10, p. 968
- 29) *W. LICHT, Jr.*, and *D. G. STECHERT*: J. Phys. Chem., 48(1944), p. 23
- 30) *C. R. WILKE*: J. Chem. Phys., 18(1950)4, p. 517
- 31) *L. ANDRUSSOW*: Z. Elektrochem., 54(1950)7, p. 566; 55(1951)1, p. 51
- 32) 藤田: 化学機械, 15(1951)5, p. 234
- 33) *N. FRÖSSLING*: Gerl. Beitr. Geophys., 52(1938), p. 170
- 34) *H. SCHLICHTING*: Boundary-Layer Theory, (1968), p. 272, [McGraw-Hill]
- 35) *P. N. ROWE*, *K. T. CLAXTON*, and *J. B. LEWIS*: Trans. Inst. Chem. Eng., 43 (1965), T 14
- 36) *P. N. ROWE* and *K. T. CLAXTON*: Trans. Inst. Chem. Eng., 43(1965), T 321
- 37) *W. E. RANZ* and *W. R. MARSHALL*: Chem. Eng. Prog., 48(1952)3, p. 141; 48(1952)4, p. 173
- 38) *W. M. McKEWAN*: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 2
- 39) *P. H. EMMETT* and *J. F. SHULTZ*: J. Amer. Chem. Soc., 55(1933), p. 1376
- 40) *J. F. ELLIOTT* and *M. GLEISER*: Thermochemistry for Steelmaking, volume 1, (1960), p. 177, [Addison-Wesley Publishing Company]
- 41) *H. K. KOHL* und *H.-J. ENGELL*: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963)6, p. 411
- 42) *R. G. OLSSON* and *W. M. McKEWAN*: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1518
- 43) *J. FEINMAN*, *N. D. SMITH*, and *D. A. MUSKAT*: Indust. Eng. Chem. Process Design and Development, 4(1965)3, p. 271
- 44) 近江, 碓井, 谷口: 鉄と鋼, 58(1972)4, S 11
- 45) 近江, 碓井: 鉄と鋼, 58(1972)11, S 297
- 46) 谷口, 近江, 山田: 鉄と鋼, 58(1972)11, S 301
- 47) 近江, 碓井, 佐々木: 鉄と鋼, 59(1973)4, S 6
- 48) *S. EVNOCHIDES* and *G. THODOS*: AIChE J., 7(1961)1, p. 78
- 49) *H. KRAMERS*: Physica, 's Gravenhage, 12(1946), p. 61
- 50) *Y. C. YEN* and *G. THODOS*: AIChE J., 8(1962)1, p. 34
- 51) *T. TSUBOUCHI* and *S. SATO*: Chem. Eng. Progress Symposium Series, 56(1960)30, p. 285
- 52) *R. W. MAXWELL* and *J. A. STORROW*: Chem. Eng. Sci., 6(1957), p. 204
- 53) *T. YUGE*: Trans. ASME, Series C, 82(1960), p. 214
- 54) *Y. S. JANG*, *J. M. DUNEAN*, and *H. E. SCHWEYER*: National Advisory Committee for Aeronautics (NACA) Technical Note 2867, (1953)
- 55) *L. I. KUDRYASHEV* and *A. YA. IPATENKO*: Soviet Physics-Technical Physics, 4(1959), p. 275
- 56) *D. FARGIE* and *B. W. MARTIN*: Proc. Roy. Soc. London, Series A, 321(1971)1547, p. 461