

論文

UDC 622.341.1-188:542.941

酸化鉄ペレットの還元時における粒子内温度*

原 行明**・土屋 勝***・近藤 真一****

Intraparticle Temperature of Iron-Oxide Pellet during the Reduction

Yukiaki HARA, Masaru TSUCHIYA, and Shin-ichi KONDŌ

SYNOPSIS:

Intraparticle temperatures of the porous iron-oxide pellets having about 30% porosities during the gaseous reduction were measured by a thermocouple embedded into the center of the sample and the reduction rates of the similar samples were observed by a thermo-gravimetric method. Those intraparticle temperatures reflected that the reduction of iron-oxide was a multi-stage successive reaction and the variations of the temperatures with the progress of reduction corresponded to the reaction rates and heats of each reduction step.

To predict theoretically such a temperature variation, the rate equations of the chemical reaction and the heat transfer were developed on the basis of the multi-interface unreacted core model. The calculated variations of the temperature by these equations adopting appropriate rate parameters coincided fairly well with the experimental results.

Further, the errors of the rate parameters by ignoring the heat transfer resistances in the analysis of the experimental data of reduction were discussed from the theoretical calculation for the single step reduction. The exact values regarding the chemical reaction rate constant can be obtained but the considerable deviations may arise about the intraparticle effective diffusivity.

(Received Dec. 18, 1973)

1. 緒 言

酸化鉄ペレットの還元反応を解析する場合、従来はペレット粒子の温度を雰囲気温度と同じとして解析するのが普通であつたが、最近還元反応の物質移動と同時に、反応熱の出入による熱移動も考慮して解析すべき場合のあることが指摘されている¹⁾²⁾。また実験的にも還元時における粒子内温度の測定が試みられており、還元条件によつては雰囲気温度に対して、かなりの差のあることが認められている^{3)~6)}。

すなわち、LAHIRI¹⁾ および ISHIDA ら²⁾ はいずれも MCKEWAN⁷⁾ のヘマタイト (Fe_2O_3) ペレットの H_2 還元 のデータに対して、伝熱抵抗の計算から還元時の粒子内温度の変化を考慮して反応解析すべきであることを提案しており、STRANGWAY ら³⁾、FORD ら⁴⁾ および沢村ら⁵⁾ は試料内に埋込んだ熱電対によつて還元時における粒子内温度の測定を行なつて、雰囲気温度との差が $20\sim 60^\circ\text{C}$ に達することを認めている。さらに高橋ら⁶⁾ は還元時の試料表面温度を光高温計によつて測定し、その結果に

対して熱と物質の同時移動を考慮した解析を試みている。

しかしながら、これらの熱移動を考慮した解析では、 Fe_2O_3 ペレットの還元であつてもすべて還元反応は1段で Fe まで還元されるとした。1界面未反応核モデルによつて反応解析している。周知のように酸化鉄の還元は高温度域 (575°C 以上) では、ヘマタイト (Fe_2O_3) \rightarrow マグネタイト (Fe_3O_4) \rightarrow ウスタイト (FeO) \rightarrow 鉄 (Fe) と進行する3段の逐次反応であり、かつ各還元段階によつて反応熱の大きさは非常に異なつている。したがつて熱移動を考慮した反応解析を行なうには、還元反応を多段化し、反応モデルも多界面化して解析する必要があると考えられる。

著者らは多孔質酸化鉄ペレットのガス還元における粒

* 昭和45年4月本会講演大会にて発表
昭和48年12月18日受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所

**** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博

子内温度の測定を行ない、その温度変化を多界面未反応核モデルに基づいた熱と物質の同時移動を考慮した速度式によつて表わすことを検討したので報告する。

2. 還元時の粒子内温度の測定

2.1 試料および測定方法

還元時の粒子内温度を測定するために、中心部に熱電対を埋込んだ試料を2種調整した。原料酸化鉄には高品位ヘマタイト鉱石であるブラジル鉱石(TFe 86.76%)を-200メッシュに粉砕したものを使用し、その1つは円柱状に加圧成形して、1300°Cで1hr焼成したもので、Photo. 1にその外観を示す。この試料では2.5 mmφの

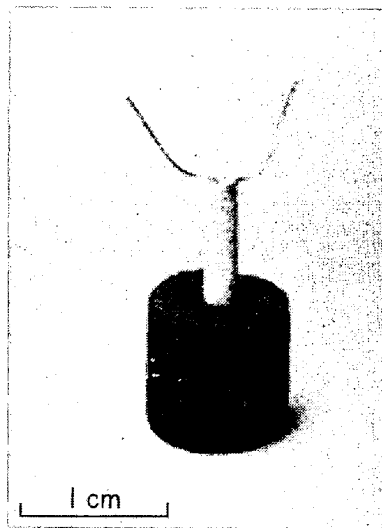


Photo. 1. Cylindrical sample.

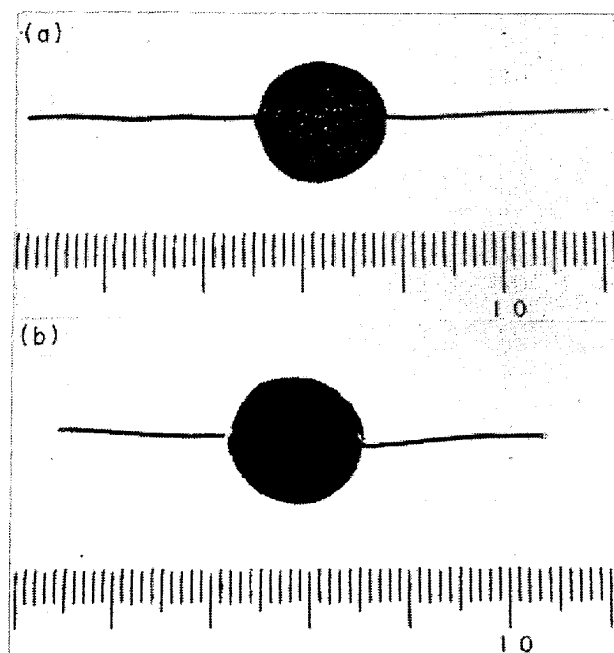


Photo. 2. Spherical sample, a: Unreduced, b: Reduced.

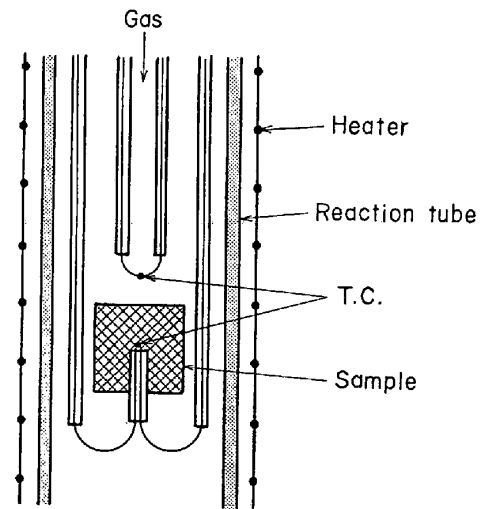


Fig. 1. Measurement method of the intraparticle temperature during reduction.

アルミナ絶縁管を通して中心部まで、0.3 mmφのPt-Pt-Rh熱電対を埋込んである。他の一つは前記粉鉱石に水添加して球状に手造粒し、絶縁管なしのPt-Pt-Rh熱電対を中心部に埋込んで、1250°Cで3hr焼成したものである。Photo. 2(a)はその外観を示す。大きさは前者が直径、高さとも約10 mm、後者は直径約13 mmである。気孔率は両者とも約30%である。

円柱状試料の場合、試料の調整が比較的容易であるが還元時に絶縁管に沿つて大きな割れが生じ易いことと、球形でないため理論解析が困難である欠点がある。球形試料は還元時の割れを少なくするようにしたもので、Photo. 2(b)は還元後の外観であり、細かなクラックはみられるが、外形は球状が保たれており、理論解析にも耐えるものと考えている。

測定方法は円柱状試料を用いた場合の例をFig. 1に示した。内径27 mmの透明石英管内に上記試料をセットし、N₂流通下で白金線抵抗炉により、試料直上の熱電対が所定温度に達するまで昇温し、その後はその熱電対指示が所定値を維持するように加熱電源の制御系を連結する。その後でN₂ガスを還元ガスに切換えて還元させ、埋込み熱電対の指示温度を記録させる。この温度は周囲温度との差を指示するように熱電対を接続しておくこともできる。還元ガスの流量は5 Nl/minとした。なお還元速度を知るために別試料を同じ反応管で還元させ、その重量変化を従来の熱天秤法⁸⁾によつて測定した。

2.2 測定結果

円柱状試料の還元時粒子内温度の測定例をFig. 2とFig. 3に示した。Fig. 2はH₂ガスによる還元で、雰囲気温度との差で測定しており、Fig. 3は90% CO-10

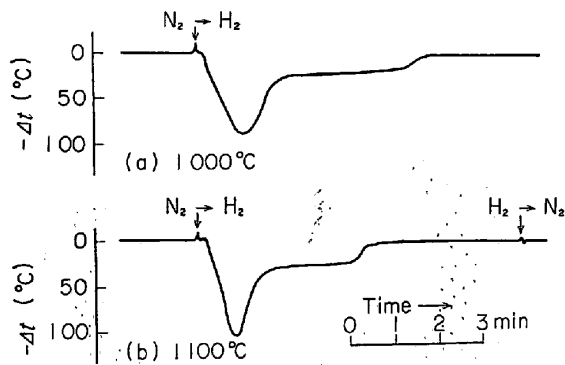


Fig. 2. Intraparticle temperature variations of the cylindrical samples in H₂ reduction.

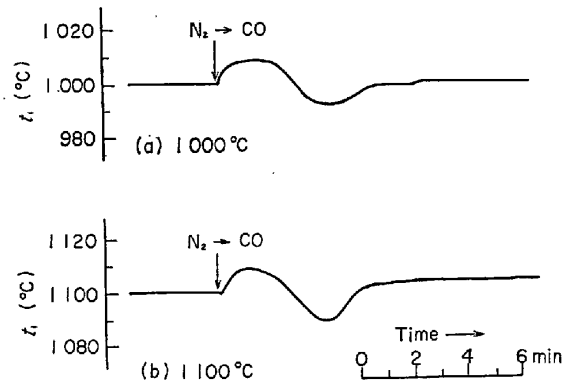


Fig. 3. Intraparticle temperature variations of the cylindrical samples in CO reduction.

%CO₂ ガスによる還元で粒子内温度を絶対値で測っている。これらの還元速度は 1000°C の場合で、H₂ 還元が還元終了時間で約 7 min であり、CO 還元は還元率 90% に達する時間で約 50 min である。

H₂ 還元の場合、前半での温度低下が非常に大きく、1000°C 還元で最高 90°C、1100°C 還元で最高 100°C 程度に達している。後半では 20°C 程度の温度低下になっている。これを還元速度ならびに各還元段階の反応熱と対応させると、前半の温度低下は Fe₃O₄→FeO 段階の大きな吸熱によるものであり、後半の温度低下は FeO→Fe 段階の還元に対応していると考えられる。

CO 還元の場合は、最初に 10°C 程度の温度上昇があり、その後で逆に 10°C 程度の低下になって、以後は雰囲気温度に回復している。Fig. 3 (b) で回復温度が高くなっているのは CO ガスによる熱電対の劣化によるものと思われる。この経過も、還元速度を参照するとき、CO 還元の反応熱とよく対応しており、Fe₂O₃→Fe₃O₄ 段階の弱発熱、Fe₃O₄→FeO 段階の弱吸熱が初期の温度変化の原因になっているとみられる。FeO→Fe 段階も弱発熱であるが、この段階では還元速度が非常に遅いために

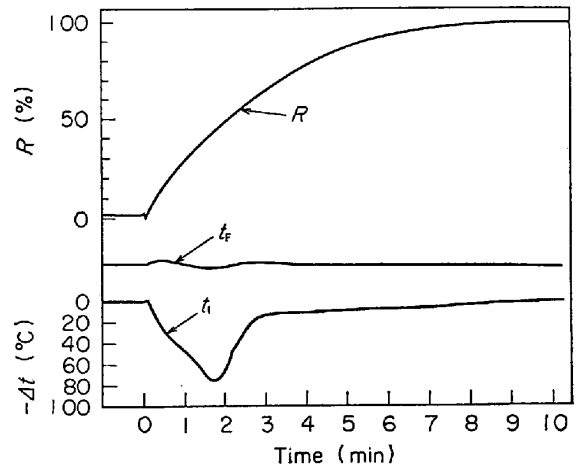


Fig. 4. Measured results of the spherical sample in H₂ reduction at 1000°C.

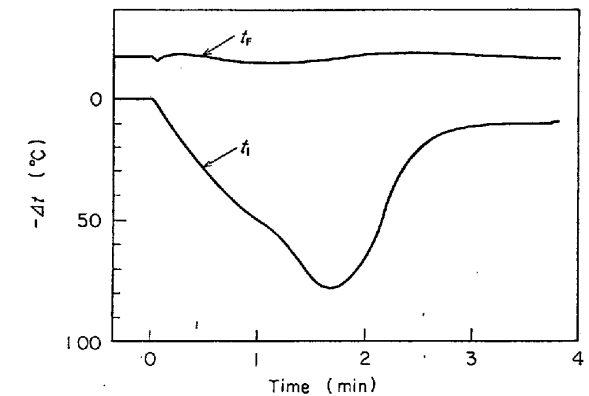


Fig. 5. Enlarged recording chart of the initial stage of intraparticle temperature of the spherical sample in H₂ reduction at 1000°C.

相対的に伝熱抵抗が検知できない程度に小さくなっているものと考えられる。全体として、CO 還元では還元速度が遅いことと、反応熱が小さいことにより、還元時の粒子内温度の変化は問題にしないでよいと考える。

球状試料を使った 1000°C での H₂ 還元の測定例を Fig. 4 に示した。この場合、埋込電対の指示温度 *t_i* は絶対値で指示させたが、図の目盛は雰囲気温度の設定値との温度差で示した。またペレットの温度低下がかなり大きいことから、加熱制御機構の追従性にも限度が考えられるので、雰囲気温度 *t_F* の変化も同時記録させている。温度変化の目盛幅は *t_i* と同じである。以下の測定例も同様である。Fig. 4 には還元速度の測定結果も時間軸を合せて併記した。さらに前半の温度低下部分を拡大して記録させた測定例が Fig. 5 である。この試料の場合最大 75°C 程度の低下を示している。この温度低下曲線で前後の非対称性がみられるが、これは Fe₂O₃→Fe₃O₄ 段階の発熱反応が影響していると考え、Fe₃O₄ まで予備還

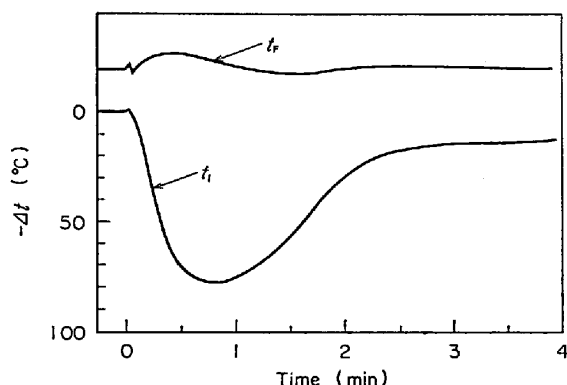


Fig. 6. Intraparticle temperature variation of the prerduced spherical sample (Fe_3O_4) in H_2 reduction at 1000°C .

元した (550°C ; H_2 - H_2O ガス) 試料について測定してみた。Fig. 6 はその結果で、対称性の回復がみられる。Fig. 4 で後半の $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 段階の温度低下が 10°C 以下になっているが、この試料の場合、裸熱電対を埋込んであるので、 Fe 生成の進んだ段階での指示値は必ずしも正確なものではないと思われる。

以上の測定結果からみると、還元時の粒子内温度の変化は各還元ステップの還元速度と反応熱によく対応しており、この点から熱移動を考慮した反応解析をするには還元反応を多段化して扱わなければならないといえる。なお温度変化の大きさから、伝熱抵抗を大きく問題にしなければならないのは H_2 還元における $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 段階である。

3. 多界面モデルによる反応速度式と粒子内温度変化の計算

3.1 多界面反応モデル

一般に酸化鉄ペレットをガス還元する場合の抵抗としては、還元の化学反応、ペレット粒子内のガス拡散、表面ガス境膜内拡散の3抵抗が考えられ、還元反応を1段とした場合の、1界面未反応核モデルによる総括還元速度式はよく導かれており、前述のようにこの場合に熱移動をも考慮した解析もなされている¹⁾²⁾⁶⁾。しかし酸化鉄の還元反応は多段逐次反応であり、前章の粒子内温度の測定結果から、多段反応として解析すべきであることが明らかになったので、反応モデルは多界面の未反応核モデルを採用する必要がある。

酸化鉄ペレットの還元反応の解析に多界面モデルを採用する試みも熱移動を考慮しない場合については若干なされており、 FeO までを1段とした2界面モデルを採用した還元速度の計算は著者ら⁸⁾、堀尾ら⁹⁾、西田ら¹⁰⁾、によつてなされている。還元を3段逐次とした3界面モ

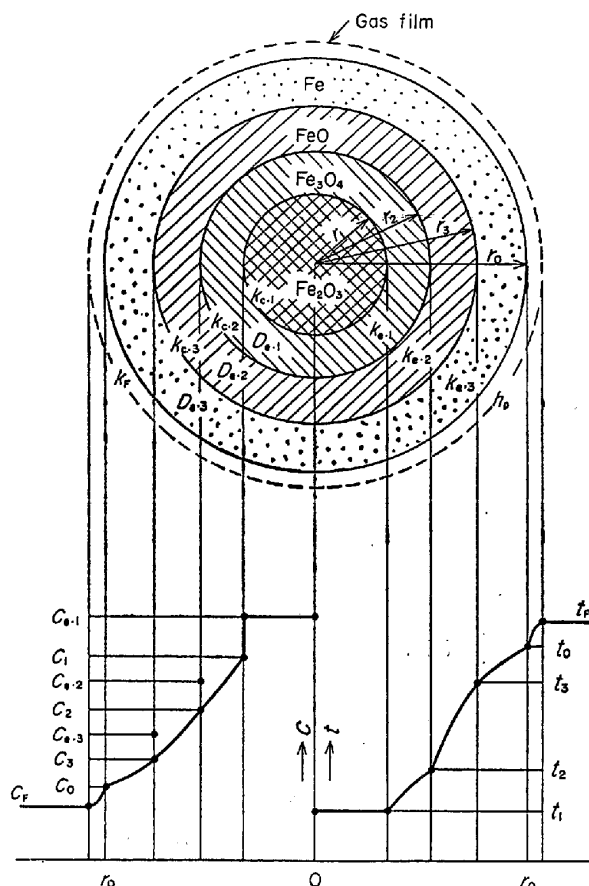


Fig. 7. Three interfaces reaction model.

デルについては、SPITZER ら¹¹⁾がすでに反応モデルを提出し、電算機による数値計算により、各ステップの反応進行状況の計算をしている。また相馬¹²⁾は3界面モデルを採用して、計算には近似式を使っているが、向流還元炉のガス利用率を計算している。

3界面反応モデルの説明図をFig. 7 に示した。ガス濃度 C は生成ガス H_2O または CO_2 の濃度で表示してあり、記号の添字は前段の反応から 1, 2, 3 としてある。多孔質ペレットであつても、比較的広範囲に未反応核モデルが採用できることはすでに検討してあるが¹³⁾、反応速度式を導出する前提として次の仮定を採用した。

- i) ペレット粒子内のガス拡散は分子拡散域にあり、 H_2 と H_2O あるいは CO と CO_2 の拡散抵抗は等価である。
- ii) ガス拡散過程については擬定常状態が成立する。
- iii) 粒子内温度の変化にともなう顕熱の変化量は反応熱に比較して小さく無視できる。
- iv) 粒子内の熱伝導についても擬定常状態が成立する。
- v) 最内部の未反応核の温度は均一で、実験で試料中心部に埋込まれた熱電対の温度はこの温度を示す。

仮定 i) は通常多孔質ペレットでは相当半径で 1μ 以上の細孔が多いので⁹⁾、一般に成立すると考えられる。
 ii) は固気反応の場合、広く採用できるものである。仮定 iii)~v) は関連した内容であり、iii), iv) には若干問題があるが、顕熱変化を考慮して伝熱解析することは取扱いをきわめて複雑にするので¹⁴⁾、近似的に成立するとした。v) の最内部未反応核内の温度勾配についてはその比熱と熱伝導度から恐らく厳密に計算してみても 1°C 以内になるであろうと考えられる¹⁴⁾。

SPITZER ら¹¹⁾ は 3 界面反応モデルの反応速度式を導出しているが、各段階の反応速度を既知変数による陽関数の形には提示していないので、次節に伝熱速度式も含めて、それらを示す。もちろん、還元条件ないし還元の進行にともなつて 1 界面または 2 界面で進行する場合もあるので、それらの速度式も示す。なお 3 界面の場合、表示がやや複雑であるので、その導出根拠を付録に示した。

3.2 反応および伝熱の速度式

未反応核モデルを採用すると、還元反応速度および伝熱速度はそれぞれペレットの被還元酸素濃度ないし反応熱量によつて反応界面半径の減少速度に等置できる。これらを前記のように化学反応、粒子内拡散、境界の 3 抵抗を考慮し、既知変数の代数式で表わせば次のようになる。

3.2.1 1 界面モデル

$$V_1 = -4\pi r_0^3 d_{0.1} (1 - \epsilon_{0.1}) x^2 \left(\frac{dx}{d\theta} \right) = \frac{4\pi r_0^3}{W_1} (C_{e.1} - C_F) \dots\dots\dots (1)$$

$$q_1 = -4\pi r_0^3 \Delta H_1 d_{0.1} (1 - \epsilon_{0.1}) x^2 \left(\frac{dx}{d\theta} \right) = \frac{4\pi r_0^3}{E_1 + H} (t_F - t_1) = \frac{4\pi r_0^3}{H} (t_F - t_0) \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 $x = r_1/r_0$, $W_1 = A_1 + B_1 + F$

$$A_1 = \frac{1}{x^2} \cdot \frac{1}{k_{e.1}(1+1/K_1)}, B_1 = \frac{1-x}{x} \cdot \frac{r_0}{D_{e.1}}$$

$$F = \frac{1}{k_F}, E_1 = \frac{1-x}{x} \cdot \frac{r_0}{k_{e.1}}, H = \frac{1}{h_p}$$

3.2.2 2 界面モデル

$$V_1 = -4\pi r_0^3 d_{0.1} (1 - \epsilon_{0.1}) x^2 \left(\frac{dx}{d\theta} \right) = \frac{4\pi r_0^3}{W_2} \left[(A_2 + B_2 + F) \cdot (C_{e.1} - C_F) - (B_2 + F) \cdot (C_{e.2} - C_F) \right] \dots\dots\dots (3)$$

$$V_2 = -4\pi r_0^3 d_{0.2} (1 - \epsilon_{0.2}) y^2 \left(\frac{dy}{d\theta} \right) = \frac{4\pi r_0^3}{W_2} \left[(A_1 + B_1 + B_2 + F) \cdot (C_{e.2} - C_F) - (B_2 + F) \cdot (C_{e.1} - C_F) \right] \dots\dots\dots (4)$$

$$q_1 = -4\pi r_0^3 \Delta H_1 d_{0.1} (1 - \epsilon_{0.1}) x^2 \left(\frac{dx}{d\theta} \right) = \frac{4\pi r_0^3}{E_1} (t_2 - t_1) \dots\dots\dots (5)$$

$$q_2 = -4\pi r_0^3 \Delta H_2 d_{0.2} (1 - \epsilon_{0.2}) y^2 \left(\frac{dy}{d\theta} \right) = \frac{4\pi r_0^3}{E_2 + H} (t_F - t_2) = \frac{4\pi r_0^3}{H} (t_F - t_0) \dots\dots\dots (6)$$

ただし、 $x = r_1/r_0$, $y = r_2/r_0$

$$W_2 = (A_1 + B_1) \cdot (A_2 + B_2 + F) + A_2 (B_2 + F)$$

$$A_1 = \frac{1}{x^2} \cdot \frac{1}{k_{e.1}(1+1/K_1)},$$

$$A_2 = \frac{1}{y^2} \cdot \frac{1}{k_{e.2}(1+1/K_2)}$$

$$B_1 = \frac{y-x}{xy} \cdot \frac{r_0}{D_{e.1}}, B_2 = \frac{1-y}{y} \cdot \frac{r_0}{D_{e.2}}$$

$$E_1 = \frac{y-x}{xy} \cdot \frac{r_0}{k_{e.1}}, E_2 = \frac{1-y}{y} \cdot \frac{r_0}{k_{e.2}}$$

$$F = 1/k_F, H = 1/h_p$$

3.2.3 3 界面モデル

$$V_1 = -4\pi r_0^3 d_{0.1} (1 - \epsilon_{0.1}) x^2 \left(\frac{dx}{d\theta} \right) = \frac{4\pi r_0^3}{W_3} \left[\{A_3(A_2 + B_2 + B_3 + F) + (A_2 + B_2) \cdot (B_3 + F)\} \cdot (C_{e.1} - C_F) - \{A_3(B_2 + B_3 + F) + B_2(B_3 + F)\} \cdot (C_{e.2} - C_F) - A_2(B_3 + F) \cdot (C_{e.3} - C_F) \right] \dots\dots\dots (7)$$

$$V_2 = -4\pi r_0^3 d_{0.2} (1 - \epsilon_{0.2}) y^2 \left(\frac{dy}{d\theta} \right) = \frac{4\pi r_0^3}{W_3} \left[\{A_1 + B_1 + B_2\} \cdot (A_3 + B_3 + F) + A_3(B_3 + F)\} \cdot (C_{e.2} - C_F) - \{B_2(A_3 + B_3 + F) + A_3(B_3 + F)\} \cdot (C_{e.1} - C_F) - (A_1 + B_1) \cdot (B_3 + F) \cdot (C_{e.3} - C_F) \right] \dots\dots\dots (8)$$

$$V_3 = -4\pi r_0^3 d_{0.3} (1 - \epsilon_{0.3}) z^2 \left(\frac{dz}{d\theta} \right) = \frac{4\pi r_0^3}{W_3} \left[\{(A_1 + B_1) \cdot (A_2 + B_2 + B_3 + F) + A_2(B_2 + B_3 + F)\} \cdot (C_{e.3} - C_F) - A_2(B_3 + F) \cdot (C_{e.1} - C_F) - (A_1 + B_1) \cdot (B_3 + F) \cdot (C_{e.2} - C_F) \right] \dots\dots\dots (9)$$

$$q_1 = -4\pi r_0^3 \Delta H_1 d_{0.1} (1 - \varepsilon_{0.1}) x^2 \left(\frac{dx}{d\theta} \right) \\ = \frac{4\pi r_0^2}{E_1} (t_2 - t_1) \dots\dots\dots (10)$$

$$q_2 = -4\pi r_0^3 \left\{ \Delta H_1 d_{0.1} (1 - \varepsilon_{0.1}) x^2 \left(\frac{dx}{d\theta} \right) \right. \\ \left. + \Delta H_2 d_{0.2} (1 - \varepsilon_{0.2}) y^2 \left(\frac{dy}{d\theta} \right) \right\} = \frac{4\pi r_0^2}{E_2} (t_3 - t_2) \\ \dots\dots\dots (11)$$

$$q_3 = -4\pi r_0^3 \left\{ \Delta H_1 d_{0.1} (1 - \varepsilon_{0.1}) x^2 \left(\frac{dx}{d\theta} \right) \right. \\ \left. + \Delta H_2 d_{0.2} (1 - \varepsilon_{0.2}) y^2 \left(\frac{dy}{d\theta} \right) \right. \\ \left. + \Delta H_3 d_{0.3} (1 - \varepsilon_{0.3}) z^2 \left(\frac{dz}{d\theta} \right) \right\} \\ = \frac{4\pi r_0^2}{E_3 + H} (t_F - t_3) = \frac{4\pi r_0^2}{H} (t_F - t_0) \dots\dots\dots (12)$$

ただし, $x = r_1/r_0$, $y = r_2/r_0$, $z = r_3/r_0$

$$W_3 = (A_1 + B_1) \cdot \{A_3(A_2 + B_2 + B_3 + F) \\ + (A_2 + B_2) \cdot (B_3 + F)\} \\ + A_2 \{A_3(B_2 + B_3 + F) + B_2(B_3 + F)\}$$

$$A_1 = \frac{1}{x^2} \cdot \frac{1}{k_{c,1}(1 + 1/K_1)},$$

$$A_2 = \frac{1}{y^2} \cdot \frac{1}{k_{c,2}(1 + 1/K_2)},$$

$$A_3 = \frac{1}{z^2} \cdot \frac{1}{k_{c,3}(1 + 1/K_3)},$$

$$B_1 = \frac{y-x}{xy} \cdot \frac{r_0}{D_{e,1}}, \quad B_2 = \frac{z-y}{yz} \cdot \frac{r_0}{D_{e,2}},$$

$$B_3 = \frac{1-z}{z} \cdot \frac{r_0}{D_{e,3}}$$

$$E_1 = \frac{y-x}{xy} \cdot \frac{r_0}{k_{e,1}}, \quad E_2 = \frac{z-y}{yz} \cdot \frac{r_0}{k_{e,2}},$$

$$E_3 = \frac{1-z}{z} \cdot \frac{r_0}{k_{e,3}}$$

$$F = 1/k_F, \quad H = 1/h_P$$

3.3 粒子内温度変化の計算

前節の反応速度 V と伝熱速度 q を連立して解けば, 還元時の粒子内温度の変化を求めることができる. 計算対象としては球状試料を H_2 還元する場合を選んだ. この際, 種々の物性値ならびに速度パラメーターを与える必要があるが, それらは次のようにした. ただしウスタイト組成を正しくは $Fe_{0.95}O$ とし, この段階の Fe_2O_3 からの総括還元率は 30.0% とした.

反応熱

BOGDANDY ら¹⁵⁾が示している酸化鉄の各温度における生成熱から, 反応熱を計算し, 高温度域 (800°C ~ 1200

°C) における計算式として次のように与えた.

$$\Delta H_1 = -3000 - 3.18(T - 1023)$$

$$\Delta H_2 = 13500$$

$$\Delta H_3 = 3975 - 0.90(T - 673) \quad [\text{cal/mol-Gas}]$$

平衡定数

既存の文献値¹⁶⁾から次の計算式で与えた.

$$K_1 = \exp(362/T + 10.32)$$

$$K_2 = \exp(-8580/T + 8.98)$$

$$K_3 = \exp(-2070/T + 1.30) \quad [-]$$

化学反応速度定数

$FeO \rightarrow Fe$ 段階の速度定数 $k_{c,3}$ は著者ら⁸⁾の実験値を採用した. $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 段階, $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 段階については適切な文献値が見当たらない. こゝで活性化エネルギーを前段については若干の実験¹⁷⁾から 13.1 kcal/mol とし, 次段については化学反応の常識的な値として 16.0 kcal/mol とし, 頻度因子はそれぞれ計算結果が実験値に適合する値として次のよう決めた.

$$k_{c,1} = 4.0 \times 10^3 \exp(-6650/T)$$

$$k_{c,2} = 8.0 \times 10^3 \exp(-8000/T)$$

$$k_{c,3} = 6.8 \times 10^6 \exp(-14000/T) \quad [\text{cm/sec}]$$

粒内有効拡散係数

この値についても, 十分適切な値はないが, $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 段階¹⁸⁾, $FeO \rightarrow Fe$ 段階⁸⁾については参考値があるので, それらから次のよう与えた.

$$D_{e,n} = \delta_n \cdot D_G, \quad (n=1 \sim 3) \quad [\text{cm}^2/\text{sec}]$$

$$\delta_1 = 0.13, \quad \delta_2 = 0.20, \quad \delta_3 = 0.35$$

ただし, $D_G = 0.7516(T/273)^{1.83} \text{cm}^2/\text{sec}$ とする.

境膜物質移動係数

実験条件より収支抵抗⁸⁾も考慮した計算値から次のようにした.

$$k_F = 30.0 \quad [\text{cm/sec}]$$

粒内有効熱伝導度

この値は粒子内温度への影響が最も大きいものであるが, 十分なデータがない. 本来は試行計算から適合する値を選ぶべきものと考えが, 一応 1150°C 焼成の気孔率 30% のペレットで約 0.0015 cal/cm·sec (温度 100 ~ 400°C) なる実験値¹⁹⁾があるので, 還元後にも同じ値が採用できるとした. k_e を高橋らの報告⁹⁾の(19)式のように, 緻密な物質の熱伝導度に気孔率を補正した形で求めると, $k_{e,3}$ は上の値より非常に大きくなるが, 計算結果が Fig. 2 などに適合するためには小さくしなければならない. したがって還元鉄粒子間の結合は点接触に近いものと考えられるが, その詳細構造は不明である. 正確には $k_{e,3}$ についても独立に測定する必要があると考える.

$$k_{e,1} = k_{e,2} = k_{e,3} = 0.0015 \quad [\text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{°C}]$$

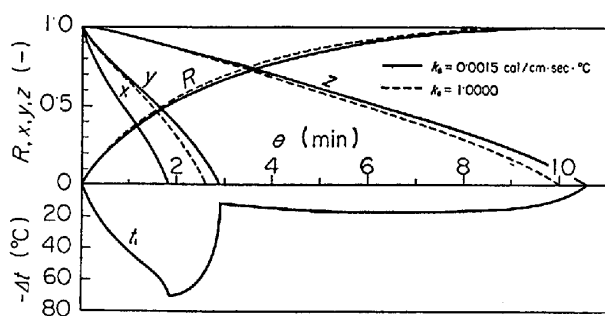


Fig. 8. Calculated results by the multi-interfaces model for the reduction with H₂ at 1000°C.

表面伝熱係数

還元実験の条件は試料が輻射加熱を受けている状態であり、正確な評価が困難であるので、十分に大きな値として、次の値を採用した。この値で表面伝熱抵抗を計算してみると最大値で 2°C 以下であった。

$$h_p = 0.20 \quad [\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}]$$

計算は Runge-Kutta 式による数値積分を行ない、計算刻みは第 1 段の反応が終るまでを 0.2 sec, その後の第 2 段の反応が終るまでを 0.4 sec, 以後の第 3 段反応は 2.0 sec とした。計算機は IBM-1800 を使った。計算精度は各段の反応のみを取出し、1 段反応として k_0 を十分大きくしたときの反応終了時間の計算値が理論値と一致するかどうかで評価できるが、上記の刻みで誤差は 1% 以下であることを確認した。次に計算結果を示す。

Fig. 8 は 1000°C で還元するとした場合の計算結果である。反応界面半径 x, y, z , 還元率 R および雰囲気温度との温度差で示したペレット中心温度 t_1 の時間変化を示してある。なお比較のために伝熱抵抗が十分小さい場合として、 $k_0 = 1.0 \text{ cal}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ とした計算値を破線で示した。ただし、この場合 x はほとんど前者と変化がなく、粒子内温度の低下は 5°C 以内であった。

仮定 iii) からペレット粒子内の顕熱による蓄熱効果を考慮していないので、各反応段階の終了時において粒子内温度の変化曲線が不連続に屈折しているが、全体としての傾向は実験値の Fig. 4 ないし Fig. 5 によく一致しているといえる。後半の FeO→Fe 段階の温度差が計算値では 15°C 程度を示しているのに、実験値の Fig. 4 では小さくなっているが、これは先述のように熱電対の指示値に問題があり、円柱状試料の Fig. 2 のような結果がより正確なものと考えられる。

Fig. 9 は Fe₃O₄ ペレットを還元するとした場合の計算結果であり、これは Fig. 6 の傾向とよく一致している。

使用した速度パラメーターは必ずしも十分正確なもの

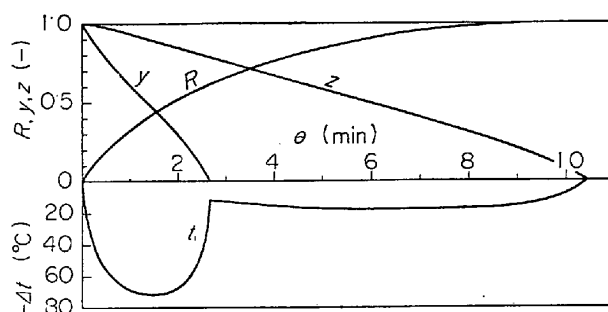


Fig. 9. Calculated results for the reduction of Fe₃O₄ pellet with H₂ at 1000°C.

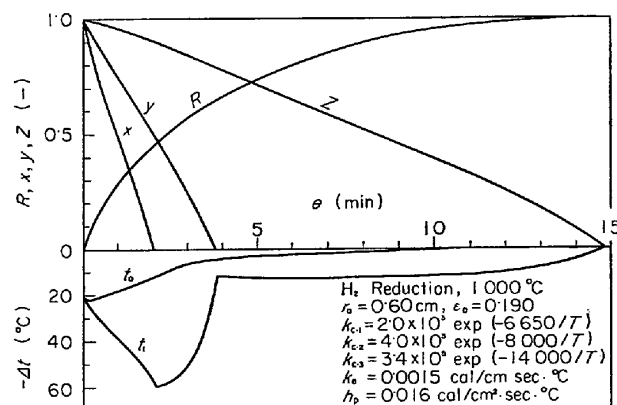


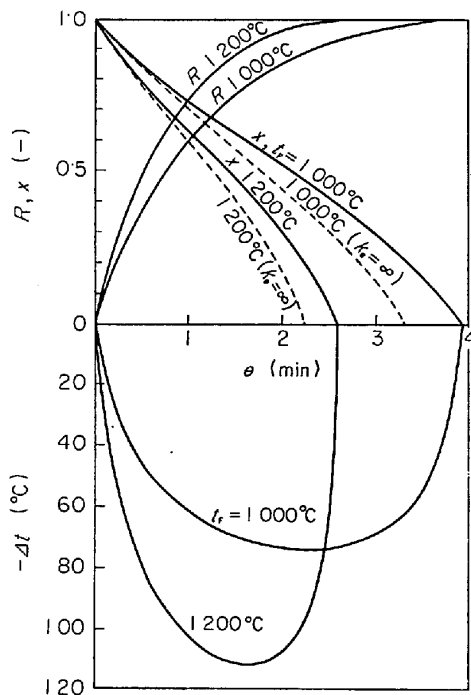
Fig. 10. Calculated results by the multi-interfaces model for a case taken account of the surface heat transfer resistance.

ではないが、粒子内の温度変化の傾向は実験結果とよく対応しており、これから酸化鉄ペレットの還元時における温度変化は多界面モデルによる速度式で表示できるといえる。もちろん、使用する物性値や速度パラメーターによつて計算結果は異ってくるわけで、沢村ら⁵⁾は 1000°C の H₂ 還元で、反応初期に粒子内温度が雰囲気温度より僅かに高くなる測定結果を示しているが、このような傾向は第 1 反応の化学反応速度定数を先に掲げた値より大きくすると計算結果でも現われてくる。また高橋ら⁶⁾はペレット粒子内の熱伝導度を大きく評価し、表面伝熱抵抗を主体にした理論計算を行なっているが、Fig. 10 は 3 界面モデルでペレット粒径、気孔率などを彼らの値に合せ、化学反応速度定数を各段とも前掲の 1/2 とし、表面伝熱係数を $h_p = 0.016 \text{ cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ として計算した結果である。図にはペレット表面温度 t_0 の変化も示してあるが、最大約 20°C の温度低下で高橋らの実験値に近似した曲線になつている。上の h_p は高橋ら⁶⁾の用いた値の約 2 倍であり、速度パラメーターの信頼度には問題があるけれども、このように表面伝熱抵抗の存在する場合も 3 界面モデルでペレット粒子温度を追跡することができる。CO 還元に対しても適切な速度

Table 1. Comparison of reaction times between the cases that the heat transfer resistance is ignored or not.

R. Step	t_F (°C)	Case	θ_0 (sec)	θ_C (sec)	θ_D (sec)	θ_F (sec)	$-\Delta t_{\max}$ (°C)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$	800	A	208.8	147.5	50.9	10.4	37.3
		B	242.2 (+16.0%)	147.5 (0.0%)	83.5 (+64.0%)	"/	
	1000	A	99.7	54.2	35.6	9.9	74.1
		B	118.1 (+18.5%)	54.2 (0.0%)	52.8 (+48.3%)	"/	
	1200	A	67.2	26.7	29.7	10.8	111.3
		B	77.9 (+15.9%)	26.7 (0.0%)	39.1 (+31.6%)	"/	
$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$	800	A	2031.5	1725.0	225.8	80.7	4.6
		B	2097.7 (+2.9%)	1725.0 (0.0%)	291.0 (+28.9%)	"/	
	1000	A	505.4	263.4	162.5	79.5	16.4
		B	535.0 (+5.9%)	264.0 (+0.2%)	189.0 (+16.3%)	"/	
	1200	A	277.2	68.4	127.4	81.4	29.4
		B	289.8 (+4.6%)	68.0 (-0.9%)	147.0 (+15.4%)	"/	

Case A : Heat transfer resistance is ignored.
Case B : " " " " is not ignored.

Fig. 11. Calculated results for the single reduction step of $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$.

パラメータを使うならば, Fig. 3 に示した傾向の計算結果を得ることは容易である. しかしより正確な計算結果を得るためには, 化学反応速度定数ならびに物質移動と熱移動についての速度パラメータに正確な値を得ることが重要である.

4. 伝熱抵抗を無視した場合の誤差

上述のように酸化鉄ペレットの H_2 還元の場合, 還元

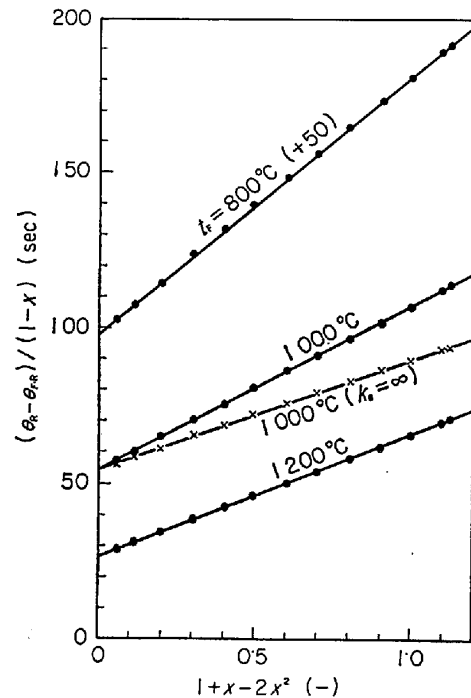


Fig. 12. Application of the graphical analysis method (YAGI ONO's plot) for the calculated results.

時にかかりの温度低下の起ることがわかったので, 還元実験データを従来のように伝熱抵抗を無視して反応解析した場合の速度パラメータの誤差について考察してみる.

現象を簡単にするために, H_2 還元の $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 段階と $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 段階のみを取出し, 各段を1段の反応とし, 前掲の速度パラメータを使って1界面モデル式による計算を行なった. Fig. 11 は $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 還元の

計算例であるが、この計算結果から逆に YAGI and ONO²⁰⁾の図解法によつて速度パラメーターを求めようとしたグラフが Fig. 12 である。ただし境膜抵抗によつて消費されるに相当する反応時間 θ_F ⁸⁾ は $k_F=30.0$ cm/sec とした計算値を使用している。伝熱抵抗を含んだ場合も YAGI and ONO プロットの直線性は良好である。

Table 1 は 800°C, 1000°C, 1200°C での還元における反応終了時間 θ_0 , 化学反応抵抗によつて消費されるに相当する反応時間 θ_C および粒子内拡散抵抗による θ_D について、伝熱抵抗を無視した場合の計算値と、伝熱抵抗を考慮した前記の計算ないし図解により求めた値を比較して示したものである。後者のカッコ内は前者に対する増減を示す。なお最終欄には伝熱抵抗を考慮した場合の粒子内温度低下の最大値を示した。

これをみると、まず反応終了時間 θ_0 で、FeO→Fe還元では数%以下であり、それほど大きな誤差にはならないことがわかり、問題は Fe₃O₄→FeO 還元で、この場合 15% 以上の誤差を生じている。さらに YAGI and ONO²⁰⁾の図解法によつて速度パラメーターを求めようとした場合、 θ_C は殆んど一致している。したがつて化学反応速度定数 k_C は正確な値が求まることになるが、誤差はすべて θ_D に集中し、粒内有効拡散係数 D_0 の評価に問題の生じることがわかる。このことは粒子内温度の低下が還元の中期中において大きく、ここで反応速度が遅くなるために、還元曲線の形状としては粒内拡散抵抗が増大したと同じ傾向になることによるものである。

粒内有効拡散係数 D_0 の正確な評価は難しく、還元の全抵抗に占める粒内拡散抵抗の割合によつても、要求されるその精度は異つてくると考えられるが、伝熱抵抗がある場合でも D_0 にある補正された値を使うならば、伝熱抵抗を無視した速度式で還元の進行状況を表示し得るとみることが出来る。ただし、その補正の程度はガスの還元ポテンシャルなどの還元条件によつて個々に異つてくるものである。詳細には今後さらに伝熱抵抗を考慮した実験と解析を対応させた研究を行なう必要があらう。ここでは H₂ 還元で、Fe₃O₄→FeO 段階の還元の場合は伝熱抵抗の考慮が必要であることを指摘するにとどめる。

5. 結 言

酸化鉄ペレットの還元時における粒子内温度の変化を測定し、この変化が熱移動を考慮した多界面未反応核モデルに基づく速度式によつて表示し得るかどうかを検討し、次の結果を得た。

(1) 還元時のペレット粒子内の温度は、酸化鉄の還

元が多段逐次反応であることを反映しており、各還元段階の反応熱に対応した変化を示す。

(2) 還元時にとくに大きな温度変化を示すのは H₂ 還元における Fe₃O₄→FeO 段階である。

(3) 最高3界面とした、多界面未反応核モデルに基づいて、伝熱抵抗も考慮した化学反応と熱移動の速度式を導出した。

(4) 前項の速度式を適用することにより、還元時の粒子内温度の変化をよく表わすことができる。

(5) 伝熱抵抗を考慮しないで還元データを反応解析する場合、化学反応速度定数は正確な値が得られるが、粒内有効拡散係数の評価にはかなりの誤差をとらう可能性がある。

記 号

A : 化学反応抵抗	sec/cm
B : 粒内拡散抵抗	sec/cm
C, C_0, C_F : 反応生成ガスの濃度, 同平衡値, 同バルクガス中の濃度	mol/cm ³
D_0, D_G : 粒内有効ガス拡散係数, ガス拡散係数	cm ² /sec
d_0 : 酸化鉄中の被還元酸素濃度	mol/cm ³
E : 粒内伝熱抵抗	cm ² ·sec·°C/cal
F : 表面物質移動抵抗	sec/cm
H : 表面伝熱抵抗	cm ² ·sec·°C/cal
ΔH : 反応熱	cal/mol-Gas
h_p : 表面伝熱係数	cal/cm ² ·sec·°C
K : 平衡定数	—
k_C : 化学反応速度定数	cm/sec
k_0 : 粒内有効熱伝導度	cal/cm·sec·°C
k_F : 表面物質移動係数	cm/sec
q : 伝熱速度	cal/sec
R : 還元率	fraction or %
r_i, r_0 : 反応界面半径 ($i=1\sim 3$), ペレット半径	cm
T : 絶対温度	°K
t, t_i, t_0, t_F : 温度, 反応界面温度 ($i=1, \sim 3$), ペレット表面温度, 雰囲気ガス温度	°C
Δt : 温度差	°C
V : 化学反応速度	mol/sec
x : 第1反応の無次元化反応界面半径	—
y : 第2反応	" "
z : 第3反応	" "
δ : ガスの有効拡散率	—
ϵ_0 : ペレットの気孔率	—
θ : 時間	sec or min
$\theta_0, \theta_C, \theta_D, \theta_F$: 反応終了時間, 化学反応, 粒内拡散,	

境膜の各抵抗によつて消費されるに相当する反応
時間 sec

ξ : ラビリンス係数 -

添字

- 1 : 第 1 反応 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$)
- 2 : 第 2 反応 ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$)
- 3 : 第 3 反応 ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$)

文 献

- 1) A. K. LAHIRI: J. Iron Steel Inst., 206(1968), p. 925
- 2) M. ISHIDA and T. SHIRAI: J. Chem. Eng. Japan, 2(1969), p. 175
- 3) P. K. STRANGWAY, S. TOPPI, and H. U. ROSS: Can. Met. Quart., 5(1966), p. 211
- 4) N. S. FORD and R. D. WALKER: Chem. Eng. Sci., 25(1970), p. 1242
- 5) 沢村, 石松, 村山: 鉄と鋼, 58(1972), S 9
- 6) 高橋, 八木, 大森: 東北大選研彙報, 27(1971), p. 175
- 7) W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 2
- 8) 原, 土屋, 近藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1297
- 9) 堀尾, 鞭: 鉄と鋼, 56(1970), S 1
- 10) 西田, 北村, 志垣: 学振54委資料, No 54-1293, (1973. 9. 25)
- 11) R. H. SPITZER, F. S. MANNING and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 12) 相馬: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1431
- 13) 原: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1441
- 14) K. NATESAN and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 1417
- 15) L. BOGDANDY and H.-J. ENGELL: The Reduction of Iron Ores, (1971), p. 3 [Verlog Stahl Eisen m. b. H. Düsseldorf]
- 16) P. H. EMMETT and J. F. SHULTZ: J. Am. Chem. Soc., 55(1933), p. 1376
- 17) 原, 橋爪, 近藤: 未発表
- 18) 原, 須賀田, 会田, 近藤: 金属学会誌, 31 (1967), p. 207
- 19) P. BEER: Techn. Mitt. Krupp., Forsh.-Ber., 21 (1963), p. 120
- 20) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8(1968), p. 377

付 録

3 界面モデルにおける反応速度式の導出

本文 Fig. 7 を参考にして, 各反応界面における化学反応速度を $V_{C.1}$, $V_{C.2}$, $V_{C.3}$, 各反応生成物およびガス

境膜内における物質移動速度を $V_{D.1}$, $V_{D.2}$, $V_{D.3}$, V_F とすると, それらは擬定常状態を仮定して, 次のように書ける.

$$V_{C.1} = \frac{4\pi r_0^2}{A_1} (C_{e.1} - C_1) \dots\dots\dots (1)$$

$$V_{D.1} = V_{C.1} = \frac{4\pi r_0^2}{B_1} (C_1 - C_2) \dots\dots\dots (2)$$

$$V_{C.2} = \frac{4\pi r_0^2}{A_2} (C_{e.2} - C_2) \dots\dots\dots (3)$$

$$V_{D.2} = V_{C.1} + V_{C.2} = \frac{4\pi r_0^2}{B_2} (C_2 - C_3) \dots\dots\dots (4)$$

$$V_{C.3} = \frac{4\pi r_0^2}{A_3} (C_{e.3} - C_3) \dots\dots\dots (5)$$

$$V_{D.3} = V_{C.1} + V_{C.2} + V_{C.3} = \frac{4\pi r_0^2}{B_3} (C_3 - C_0) \dots\dots\dots (6)$$

$$V_F = V_{D.3} = \frac{4\pi r_0^2}{F} (C_0 - C_F) \dots\dots\dots (7)$$

ただし,

$$A_1 = \frac{1}{x^2} \cdot \frac{1}{k_{C.1}(1+1/K_1)},$$

$$A_2 = \frac{1}{y^2} \cdot \frac{1}{k_{C.2}(1+1/K_2)},$$

$$A_3 = \frac{1}{z^2} \cdot \frac{1}{k_{C.3}(1+1/K_3)}$$

$$B_1 = \frac{y-x}{xy} \cdot \frac{r_0}{D_{e.1}}, \quad B_2 = \frac{z-y}{yz} \cdot \frac{r_0}{D_{e.2}},$$

$$B_3 = \frac{1-z}{z} \cdot \frac{r_0}{D_{e.3}}$$

$$F = 1/k_F$$

他の記号は本文と同じ.

(1)~(7)式から未知変数である C_1 , C_2 , C_3 , C_0 を順次消去して, $V_{C.1}$, $V_{C.2}$, $V_{C.3}$ を既知変数の陽関数の形に整理すると, 本文中の(7)~(9)式を得ることがができる.

相馬¹⁾は3界面モデルの速度式として, $V_{C.1}$, $V_{C.2}$, $V_{C.3}$ が独立で他の反応速度に影響されないとした計算式を使っているが, これを同じ記号で書くと次のようになる.

$$V_{C.1} = 4\pi r_0^2 \frac{C_{e.1} - C_F}{A_1 + B_1 + B_2 + B_3 + F} \dots\dots\dots (8)$$

$$V_{C.2} = 4\pi r_0^2 \frac{C_{e.2} - C_F}{A_2 + B_2 + B_3 + F} \dots\dots\dots (9)$$

$$V_{C.3} = 4\pi r_0^2 \frac{C_{e.3} - C_F}{A_3 + B_3 + F} \dots\dots\dots (10)$$

これらの(8)~(10)式は便宜式になるから, 使用する際には同一速度パラメーターにおける本文中の(7)~(9)式との違いを十分検討しておく必要がある.

1) 相馬: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1431