

論 文

UDC 622.341.1-188 : 669.162.282 : 546.74-31

ペレット (酸化ニッケル) の還元におけるガス側物質
移動抵抗の評価について*小野 陽一^{***}・上 甲 忠 嗣^{***}On the Evaluation of Mass Transfer Resistance through Gas
Phase in Reduction Kinetics of Oxide Pellets

Yōichi ONO and Tadatsugu JOKO

Synopsis:

The problem of how to evaluate the mass transfer resistance through the gas phase surrounding an oxide pellet during its reduction was studied experimentally. Reduction experiments were carried out in which NiO pellets were reduced by hydrogen at various flow rates between 0.5 and 8.0 Nl/min in the temperature range from 800 to 1 000°C. The data were analysed by the graphical method of the so-called mixed-control plot, which was proposed in the previous paper (Trans. ISIJ, 8(1968), p. 377). It has been concluded that the gas phase resistance should include the resistance due to the mass balance which takes into account the dilution effect of produced gas as well as the gas-film diffusion resistance.

1. 結 言

鉱石やペレットの還元速度に関する研究において、次のことがしばしば問題になる。実験をどのようなガス流量で行なつたらよいか？ 実験結果を解析する際にガス側の物質移動抵抗をどのように評価したらよいか？

還元ガスの流量を増すと、それにつれて還元速度も大きくなるが、流量がある程度以上になると、もはやそれ以上流量を増しても還元速度はほとんど変化しなくなる。以前はこのいわゆる臨界流量以上で実験を行ない、その結果をガス側の抵抗を無視して解析していた^{1)~4)}。しかし、この取扱いは一般的には正しくないことが明らかにされた。WARNER⁵⁾は流量に臨界値が現われるのは、還元生成ガスによつて試料近傍の還元ガスの濃度が低下するいわゆる希釈効果が、この流量値付近で無視できる程度に小さくなつたためであつて、臨界流量以上でもガス境膜内拡散抵抗は必ずしも無視できないことを指摘した。St. CLAIR⁶⁾は生成ガスの希釈効果を考慮に入れた速度式を提案した。これは、試料周辺のガスは完全混合であると仮定して還元ガスに関する物質収支を取ること

によつて得られるもので、この希釈効果による抵抗を原ら⁷⁾⁸⁾は収支抵抗と名付けた。原らおよび近江、碓井⁹⁾はこの収支抵抗を考慮に入れた St. CLAIR の速度式を酸化鉄ペレットの H₂ 還元の実験データの解析に適用してその妥当性を確認した。また、近江らは収支抵抗の必要性を理論的にも論じた。高橋ら¹⁰⁾は、彼らの行なつた酸化鉄ペレットの H₂ 還元の実験データはこの速度式では表現できないことを示した。このように還元データの解析に際してのガス側物質移動抵抗の評価の仕方について、現在必ずしも一致した結論は得られていない。

そこで、著者らも酸化鉄ペレットの還元速度に関する研究の一環としてこの問題の検討を試みた。しかし、酸化鉄ペレットの還元では、Fe₂O₃→Fe₃O₄、Fe₃O₄→FeO、FeO→Fe の3つの還元反応が逐次的にしかも同時に進行するために、非常に複雑でガス側物質移動に関する過程だけを取り出して厳密に解析することは困難である。そこで、本研究では反応が一界面で進行する NiO ペレットの H₂ 還元という比較的単純な系を選んでこの問題の実験的検討を行なつた。

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 17 日受付 (Received Sep. 17, 1976)

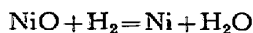
** 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*** 九州大学大学院 (現 住友金属工業(株)鹿島製鉄所) (Graduate School, Kyushu University)

2. 研究 方 法

2.1 解析方法

NiO ペレットの H₂ による還元反応



が一界面未反応核モデルに従い、しかもガス境膜内拡散、粒内拡散、界面化学反応の3つの過程がそれぞれ定常逐次的に進行するものと仮定すると、総括反応速度は次式で表わされる^{6)~13)}。

$$n_c = -\frac{d}{d\theta} \left(\frac{4}{3} \pi r_i^3 d_0 \right) = \frac{C_{\text{H}_2}^{(b)} - C_{\text{H}_2}^{(e)}}{\frac{1}{k_G} \cdot \frac{1}{4\pi r_0^2} + \frac{1}{D_s} \cdot \frac{r_0 - r_i}{4\pi r_0 r_i} + \frac{K}{k_r(1+K)} \cdot \frac{1}{4\pi r_i^2}} \quad \text{mol/sec} \dots (1)$$

(1)の右辺で、分子は反応の推進力、分母は反応抵抗を表わし、分母の各項のうち第1項はガス側の物質移動抵抗(その内容については後述する)、第2項は粒内拡散抵抗、第3項は化学反応抵抗を表わす*。

(1)式において、 r_i 以外は反応の途中で変化しないと仮定して(1)式を積分し、還元 Ni 層の相対厚さ f

$$f = (r_0 - r_i)/r_0 = 1 - (1 - X_R)^{1/3} \dots (2)$$

を使って書き換えると、積分形速度式として次式を得る。¹²⁾

$$\frac{C_{\text{H}_2}^{(b)} - C_{\text{H}_2}^{(e)}}{r_0 d_0} \cdot \frac{\theta}{f} = \frac{1}{k_G} \cdot \frac{3 - 3f + f^2}{3} + \frac{r_0}{6D_s} \cdot (3f - 2f^2) + \frac{K}{k_r(1+K)} \dots (3)$$

(3)式で、左辺は積分形の総括抵抗で、右辺の各項はそれぞれ積分形のガス側物質移動抵抗、粒内拡散抵抗、化学反応抵抗を表わす。ここで、

$$A = \{ (C_{\text{H}_2}^{(b)} - C_{\text{H}_2}^{(e)}) / r_0 d_0 \} (\theta / f) \dots (4)$$

$$A_0 = (3 - 3f + f^2) / 3k_G \dots (5)$$

$$A_D = (r_0 / 6D_s) (3f - 2f^2) \dots (6)$$

$$A_R = K / k_r (1 + K) \dots (7)$$

とおくと、(3)式は次のようになる。

$$A - A_G = A_D + A_R \dots (8)$$

(8)式で、 A_D は $(3f - 2f^2)$ に比例して変化し、一方 A_R は f によらず一定であるので、 k_G が既知の場合は、還元実験のデータより左辺の $A - A_G$ の値を計算し、これを $3f - 2f^2$ に対してプロットすると、直線関係が得られるはずである。この直線の切片の値 $A_0 - A_{G,0}$ より**

$$A_R = A_0 - A_{G,0} \dots (9)$$

にて反応抵抗 A_R の値が求まる。さらに、 A_R から(7)式によつて化学反応速度定数 k_r が求まる。粒内拡散抵抗 A_D は $(3f - 2f^2)$ とともに直線的に変化するが、横座標が1のとき(このとき $f = 1/2$)の直線の縦座標の値 $A_{1/2} - A_{G,1/2}$ より**

$$A_{D,1/2} = (A_{1/2} - A_{G,1/2}) - A_R \dots (10)$$

にて $f = 1/2$ における粒内拡散抵抗 $A_{D,1/2}$ の値が求まる。さらに、(6)式によると

$$A_{D,1/2} = r_0 / 6D_s \dots (11)$$

であるから、 $A_{D,1/2}$ より(11)式によつて粒内拡散係数 D_s を求めることができる($A_{D,1/2}$ は直線の勾配であるから、 D_s を直線の勾配から求めると言つてもよい¹²⁾)。このようにして速度パラメータ k_r と D_s を求める方法¹²⁾は、混合律速プロットによる解法と呼ばれている。

この混合律速プロットによる図式解法を実験データに適用するにあつて、問題は A_G 、あるいは k_G 、をどのように見積るかということであるが、ここでは Fig. 1 に図解した次の3つの場合を考える。

ケース① $A_G \leftarrow 0$ の場合…… A_G を全く無視してしまうもので、 A を $(3f - 2f^2)$ に対してプロットする。この直線から上述の方法で得られた A_R 、 $A_{D,1/2}$ をそれぞれ $A_R^{(0)}$ 、 $A_{D,1/2}^{(0)}$ で表わす***。

ケース② $A_G \leftarrow A_M$ の場合…… A_G として次式

$$A_M = (3 - 3f + f^2) / 3k_G \dots (12)$$

で与えられるガス境膜内拡散抵抗 A_M を使い、 $(A - A_M)$ を $(3f - 2f^2)$ に対してプロットするもので、得られた A_R 、 $A_{D,1/2}$ をそれぞれ $A_R^{(1)}$ 、 $A_{D,1/2}^{(1)}$ で表わす***。こ

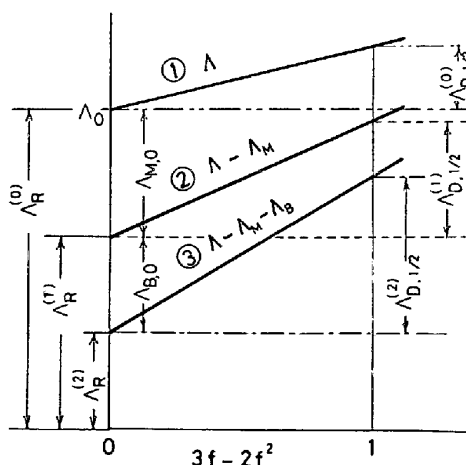


Fig. 1. Illustration of a method of estimating the chemical reaction resistance and the intraparticle diffusion resistance by means of the graphical analysis of experimental reduction data in terms of mixed-control kinetics.

* 記号の説明は論文の末尾にまとめて記す。

** subscript 0, 1/2 はそれぞれ $f = 0, 1/2$ における値であることを示す。

ここで、 k_g はガス境膜物質移動係数で、RANZ-MARSHALL の式¹⁴⁾

$$k_g = (D_{H_2-H_2O}/2r_0) (2.0 + 0.6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}) \dots\dots (13)$$

から求める。

ケース③ $A_G \leftarrow A_M + A_B$ の場合…… A_G としてガス境膜内拡散抵抗 A_M の外に収支抵抗 A_B

$$A_B = (4\pi r_0^2 / Q_T) (3 - 3f + f^2) / 3 \dots\dots\dots (14)$$

をも考慮に入れるもので、 $(A - A_M - A_B)$ を $(3f - 2f^2)$ に対してプロットする。この方法で得られた両抵抗を $A_R^{(2)}$, $A_D^{(2), 1/2}$ とおく***。 (5), (12), (14) 式を比較すると、 k_G を次式のように見積つたことになる⁷⁾⁻⁹⁾。

$$1/k_G = 1/k_g + 4\pi r_0^2 / Q_T \dots\dots\dots (15)$$

以上3つの場合のうちいずれが最も妥当であるかは、反応抵抗 A_R と粒内拡散抵抗 A_D はともにガス流量によつては変化しないということを基準にして判断する。

2.2 実験方法

(i) 試料……試薬 NiO 粉末 (片山化学製, 1 級相当) を 325 ヶッシュ以下に篩分けた後, ボール・ミルでさらに 5 日間粉碎した。この粉末 100 g あたりに純水 13.8 cc をビューレットにて添加し, 手で丸めてペレットを作つた。この生ペレットを自然通風下で 1300°C まで加熱し, 1h 保持して焼成した後炉冷した。焼成ペレットの半径は $r_0 = 0.58 (\pm 0.01)$ cm, 気孔率は $\epsilon_0 = 0.12 (\pm 0.01)$ であつた。

(ii) 還元装置……還元にはストレイン・ゲージを応用して作つた自動記録熱天秤を使用した。Fig. 2 に装置の概略を示す。ストレイン・ゲージ (新興通信工業製,

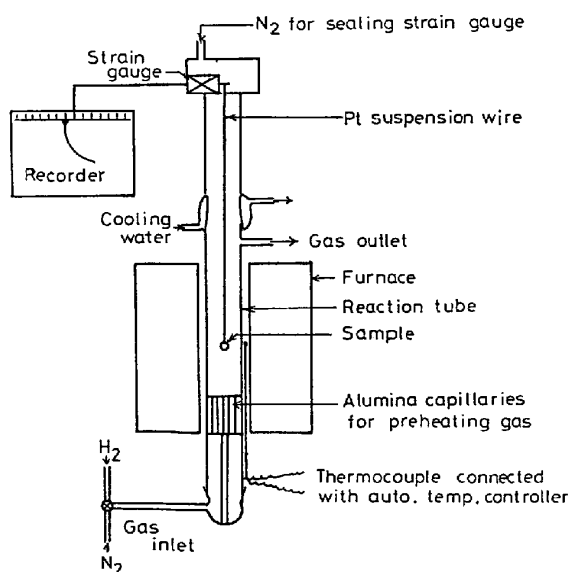


Fig. 2. Experimental apparatus for gaseous reduction of an oxide pellet.

UL-10-120型) に定電圧装置を通して 4 V の直流電圧をかけ, 重量変化に比例して生じる出力 (1 g の重量変化に対して 0.8 mV) を記録計 (理研電子製, SP-H 6 P 型) に自動記録した。天秤としての感量は 10 g, 感度は 1 mg である。ストレイン・ゲージは雰囲気組成が変り熱伝導度が変わると, その影響を敏感に受けるので, N₂ ガスを少量シール・ガスとして流した。

反応管は内径 3.44 cm の透明石英管で, 下部にアルミナ毛細管 (内径 2 mm, 長さ 10 cm) をつめて還元ガスの予熱を行なつた。反応管内の温度分布はガス流量によつて変化するので, 流量と温度分布の関係をあらかじめ調べた。いずれの場合も $\pm 1^\circ\text{C}$ の均熱帯が 3 ~ 4 cm 得られた。電気炉はカンタル線炉で, 自動温度調節計によつて一定温度に保つた。

(iii) 還元操作……ペレットを白金線にて反応管内の均熱帯につす。この際, 先に求めた温度分布と対照して, 実験温度およびガス流量に応じて試料の位置を調節した。N₂ 気流中で昇温し, 実験温度に達したら H₂ ガスに切り換えて還元を行なわせる。ガスを N₂ から H₂ に切り換える際に, 温度分布が変化しないように, N₂ ガスの流量は H₂ ガスの流量に応じて増減した。

実験条件は, 800°C で H₂ ガス流量 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 Nl/min, 900°C と 1000°C で流量 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 Nl/min とした。各条件で平均 3 回ずつの実験を行なつた。

3. 研究結果

還元途中で急冷した試料の断面写真の例を Photo. 1 に示す。反応はマクロ的にはトポケミカルに進行しており, 未反応核モデルに基づく解析法を適用してもよいことがわかる。そこで, すべてのデータについて前述の 3 種類の混合律速プロットをとつた。その 1 例を Fig. 3 に示す。大部分の実験でこの図に示すような良好な直線性が得られた。各直線の $3f - 2f^2 = 0$ の切片の値より A_R を, $3f - 2f^2 = 1$ における直線の値より $A_{D, 1/2}$ を求めた。

このようにして求めた先の 3 ケースの反応抵抗 A_R とガス流量 Q との関係を Fig. 4, 5 に, 先の 3 ケースの粒内拡散抵抗 $A_{D, 1/2}$ と流量 Q との関係を Fig. 6, 7 に示す。Fig. 4 ~ 7 は 900°C と 1000°C のデータを示したものであるが, 800°C でも同様のプロットが得られた。Fig. 4 ~ 7 によると, 点のばらつきがかなり大きい, 収支抵抗を考慮に入れたケース③の場合の点がガス流量による変化が最も少なく実質上一定とみなすことができる (もつとも, 0.5 Nl/min に対する点は多

*** superscript (0), (1), (2) はそれぞれ第 0 近似, 第 1 近似, 第 2 近似であることを表わす。

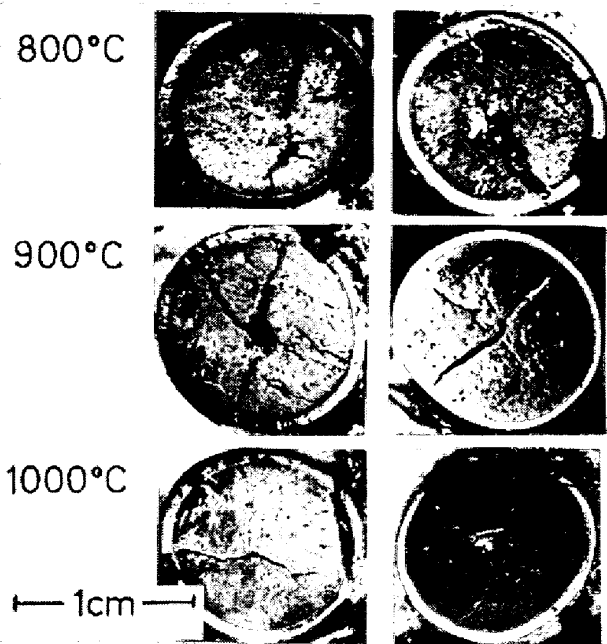


Photo. 1. Cross sections of partially reduced NiO pellets.

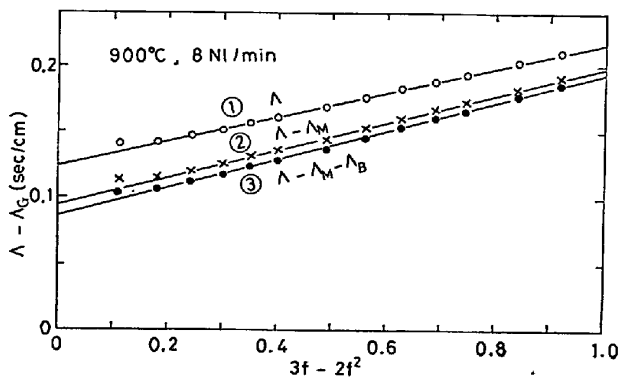


Fig. 3. An example of experimental data for H₂-reduction of a NiO pellet plotted according to the schema illustrated in Fig. 1.

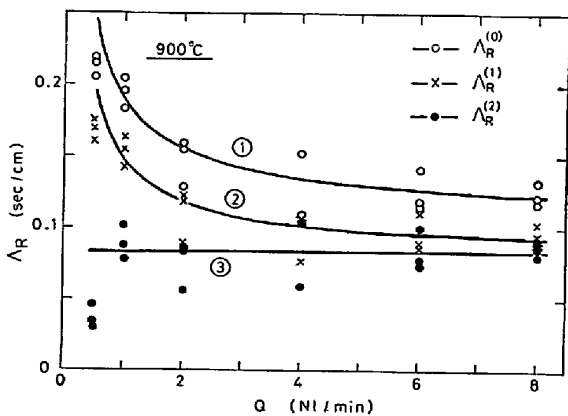


Fig. 4. Estimated values of chemical reaction resistance vs. flow rate of reducing gas for H₂-reduction of NiO pellets at 900 °C.

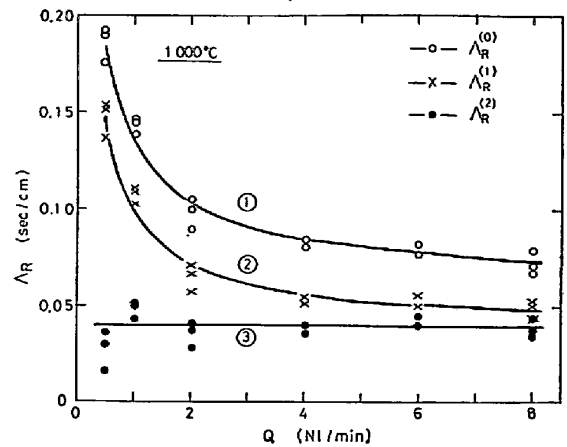


Fig. 5. Estimated values of chemical reaction resistance vs. flow rate of reducing gas for H₂-reduction of NiO pellets at 1000 °C.

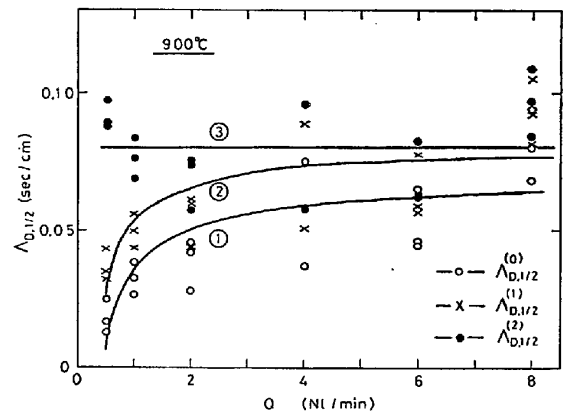


Fig. 6. Estimated values of intraparticle diffusion resistance vs. flow rate of reducing gas for H₂-reduction of NiO pellets at 900 °C.

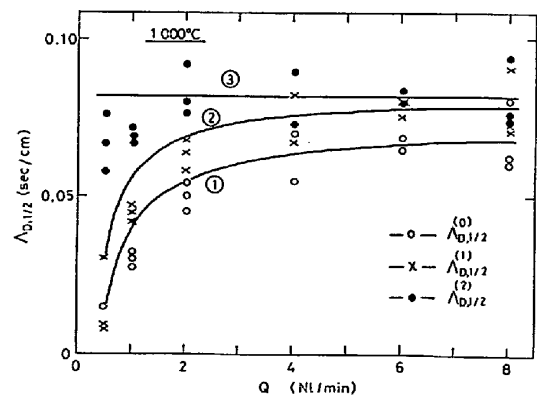


Fig. 7. Estimated values of intraparticle diffusion resistance vs. flow rate of reducing gas for H₂-reduction of NiO pellets at 1000 °C.

少ずれているが). そこで, 0.5 NI/min のデータを除いて各温度で $A_R^{(2)}$ および $A_{D,1/2}^{(2)}$ のデータの平均をとった. Fig. 4~7 に示した横軸に平行な直線③がそれである.

一方, (9) 式と $A_R^{(0)}$, $A_R^{(1)}$, $A_R^{(2)}$ の定義から明らかのように, これらの抵抗値の間に次の関係式が成り立つ.

$$A_R^{(0)} = A_R^{(2)} + A_{M,0} + A_{B,0} \dots\dots\dots (16)$$

$$A_R^{(1)} = A_R^{(2)} + A_{B,0} \dots\dots\dots (17)$$

同様に, (10) 式と $A_{D,1/2}^{(0)}$, $A_{D,1/2}^{(1)}$, $A_{D,1/2}^{(2)}$ の定義から, これらの抵抗値の間に次の関係式が得られる.

$$A_{D,1/2}^{(0)} = A_{D,1/2}^{(2)} - (5/12)(A_{M,0} + A_{B,0}) \dots\dots (18)$$

$$A_{D,1/2}^{(1)} = A_{D,1/2}^{(2)} - (5/12) A_{B,0} \dots\dots\dots (19)$$

(12) 式より $A_{M,0} = 1/k_g$, (14) 式より $A_{B,0} = 4\pi r_0^2/Q_T$.
 そこで, $A_R^{(2)}$ および $A_{D,1/2}^{(2)}$ の平均値を使つて, 各温度および流量において, (16)~(19) 式からそれぞれ $A_R^{(0)}$, $A_R^{(1)}$, $A_{D,1/2}^{(0)}$, $A_{D,1/2}^{(1)}$ の値を求めた. その結果が Fig. 4~7 に曲線 ①, ② として示されている. 計算曲線はデータ点とかなりよく一致しており, 先に $A_R^{(2)}$ および $A_{D,1/2}^{(2)}$ を一定とみなしたことが適切であつたことを示している.

以上のことより, ガス側物質移動抵抗 A_G としては, ガス境膜内拡散抵抗 A_M と収支抵抗 A_B の両方を考慮に入れたケース③の場合が最も妥当であると結論することができる. なお, 収支抵抗は前述のように試料周辺のガスが完全混合の状態にあると仮定して導かれたもので, 反応管内の実際のガスの流れの状況とは一致しない. 試料周辺の実際のガス速度分布を考慮に入れた厳密なモデルについては今後の研究に待たなければならない.

4. 結 言

ペレットの還元速度の解析においてしばしば問題になるガス側物質移動抵抗の評価について, NiO ペレットの H_2 還元という比較的単純な反応系を選んで実験的に検討した. すなわち, 気孔率 12% の NiO ペレットを 800~1000°C で 0.5~8.0 NI/min の H_2 で還元し, そのデータを未反応核モデルにもとづく混合律速プロットによる図式解法によつて解析した. その結果, ガス側物質移動抵抗としてはガス境膜内拡散抵抗と収支抵抗の両方を考慮に入れるのが最も妥当であることがわかつた. 収支抵抗は還元生成ガスによる希釈効果を表わすもので, ガス流量が小さくなるほどその寄与は大きくなる.

終りにのぞみ, 本研究において有益な助言をいただいた九州大学工学部川合保治教授に深く感謝の意を表します.

記 号

- $C_{H_2}^{(b)}$: ガス本体の H_2 濃度 (mol/cm³)
- $C_{H_2}^{(e)}$: 平衡 H_2 濃度 (mol/cm³)
- $D_{H_2-H_2O}$: H_2-H_2O 系の分子拡散係数 (cm²/sec)
- D_S : 還元生成物層の粒内有効拡散係数 (cm²/sec)
- d_0 : ペレット中の被還元酸素濃度 (mol/cm³)
- f : 還元生成物層の相対厚さ (-)
- K : 反応 $NiO + H_2 = Ni + H_2O$ の平衡定数 (-)
- k_g : ガス境膜物質移動係数 (cm/sec)
- k_G : ガス側の物質移動係数 (cm/sec)
 ケース①の場合: $k_G = \infty$,
 ケース②の場合: $k_G = k_g$
 ケース③の場合: $k_G = (1/k_g + 4\pi r_0^2/Q_T)^{-1}$
- k_r : 化学反応速度定数 (cm/sec)
- $\dot{\epsilon}_c$: 反応速度 (mol/sec)
- Q : ガス流量 (NI/min)
- Q_T : 還元温度 T (°K) におけるガス流量 (cm³/sec)
- Re_p : ペレットに関するレイノルズ数 (-)
 $Re_p = \rho \bar{u}(2r_0)/D_{H_2-H_2O}$, ρ : ガス密度 (g/cm³),
 \bar{u} : 反応管断面平均流速 (cm/sec)
- r_i : ペレットの反応界面の半径 (cm)
- r_0 : ペレットの外半径 (cm)
- Sc : シュミット数, $Sc = \mu/\rho D_{H_2-H_2O}$, μ : ガス粘度 (g/cm·sec)
- T : 絶対温度 (°K)
- X_R : 還元率 (-)
- ϵ : 還元生成物層の気孔率 (-)
- ϵ_0 : 還元前のペレットの気孔率 (-)
- θ : 還元時間 (sec)
- A : 総括積分抵抗 (sec/cm)
- A_B : 収支抵抗 (積分) (sec/cm)
- A_M : ガス境膜内拡散抵抗 (積分) (sec/cm)
- A_D : 粒内拡散抵抗 (積分) (sec/cm)
- A_G : ガス側物質移動抵抗 (積分) (sec/cm)
- A_R : 化学反応抵抗 (積分) (sec/cm)

文 献

- 1) W. M. McKEWAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 791; 218 (1960), p.2; 221 (1961), p.140; 224 (1962), p. 2; 224 (1962), p. 387
- 2) N. J. THEMELIS and W. H. GAUVIN: Trans. AIME, 227 (1963), p. 290
- 3) L. von BOGDANDY and W. JANKE: Z. Elektrochem., 61 (1957), p. 1146
- 4) L. von BOGDANDY and H.-G. RIECKE: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 603
- 5) N. A. WARNER: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 163
- 6) H. W. St. CLAIR: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1145
- 7) 八幡製鉄, 東研: 学振 54 委資料 (1967, 10, 17)
- 8) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1967), p. 1297
- 9) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59(1973), p.1888
- 10) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 東北大学選研彙報, 30 (1974), p. 109

-
- 11) R. H. SPITZER, F. S. MANNING and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 726
- 12) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377
- 13) 高橋礼二郎, 八木頤一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1597
- 14) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL, Jr.: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 141; 48 (1952), p. 173
-