

論 文

UDC 622.341.1-188 : 669.094.1 : 536.244 : 541.127 : 546.72-31

単球酸化鉄ペレットの水素還元における熱および物質の移動*

村山 武昭**・石松 節生***・沢村 企好****

Heat and Mass Transfer in the Reduction of Single Hematite Pellet by Hydrogen

Takeaki MURAYAMA, Setsuo ISHIMATSU, and Kiyoshi SAWAMURA

Synopsis:

The weight-loss and the variations in temperature at the center and the surface of a spherical hematite pellet were measured during H_2 gas reduction in the bulk gas temperature range of $800^\circ\text{--}1050^\circ\text{C}$.

Two step temperature drop in the center of a pellet was observed in the reduction. It was proved by X ray diffraction that the first step mainly corresponds to the reduction of Fe_2O_3 to Fe_xO and the second step corresponds to the reduction of Fe_xO to Fe . The surface temperature did not agree with the center temperature during the reduction.

Applying the isothermal model and the non isothermal semi-unsteady model to the measured values, the applicability of the models was investigated. The reduction curves, which were calculated by both models, agreed with the measured values closely. The temperature variation predicted by non isothermal semi-unsteady model agreed with the measured value except the first step.

1. 緒 言

酸化鉄ペレットの水素還元反応は吸熱反応であり、反応は非等温状態で進行する。このような場合、熱と物質の移動を考慮したモデルを使用し解析を行なう必要がある。しかし、従来、この現象は等温状態で起きると仮定し解析されており、その場合でも解析結果は比較的実測値とよく一致しており、等温モデルの使用も可能であると考えられる。高橋¹⁾は、この現象に非等温モデルおよび等温モデルを適用し、その実験条件下では等温モデルの使用が可能であることを示している。しかし、この件に関しては、まだ十分に検討されているとは言えない。

近藤²⁾は、ペレット粒子内に熱電対を埋め込み、還元による試料の温度変化を測定し、輻射熱のため、粒子流体間伝熱は無視できるものとし、生成層内有効熱伝導度を求めている。また、原³⁾は、多界面非等温モデルを使用し、速度パラメータを仮定して解析している。そ

のため、伝熱過程において、いずれの過程が支配的であるか明確でない。一方、高橋¹⁾は、自動光高温計で試料表面の還元による温度変化を測定し解析を行ない、生成層は鉄であり、その熱伝導度が大きいであるため、試料内にはほとんど温度差はないと報告している。

このように、いずれも試料中心あるいは表面の一方のみの温度変化を測定しており、また実験条件も異なるので、その真偽は明らかではない。そこで著者らは、この点を明確にするため、試料中心、表面に熱電対を配置し還元による温度変化を測定した。また、あわせて、同じ条件で還元による重量域をも測定した。さらに顕熱変化の項を考慮したモデルを設定し解析を行ない、顕熱の影響を無視した高橋¹⁾のモデルによる結果と比較した。また、本報のモデルで $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値を調査することにより熱移動と物質移動の抵抗の大小を調査した。さらに、等温モデルを使用し解析を行ない、本報のモデルによる解析結果と比較し、等温モデルの適用性を調査した。

* 昭和 47 年 4 月, 49 年 11 月本会講演大会にて発表 51 年 4 月 22 日受付 (Received April 22, 1976)

** 九州工業大学大学院 (現:九州大学大学院) (Graduate School, Kyushu Institute of Technology; Now Graduate School, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*** 九州工業大学大学院 (現:住友金属工業(株)和歌山製鉄所) (Graduate School, The Kyushu Institute of Technology)

**** 九州工業大学工学部 工博 (現:久留米工業学園短大) (The Kyushu Institute of Technology)

2. 実験装置および方法

還元による重量減は熱天秤法 (Mo 製スプリング (感度 2mg) の変化を讀取り望遠鏡で測定した.) を用いて測定した. 還元炉はアルミナ炉心管 (内径 6cmφ, 長さ 80cm) にカンタル線 (1mmφ) を巻いたもの (等温帯として約 5cm 得られた.) を使用した⁴⁾. レギュレータを使用し ±3°C の範囲で炉温を一定に保つた. ガスは脱酸, 脱水, 予熱して使用した.

還元による温度変化はペレットの中心および表面に C A 熱電対 (0.3mmφ) を配置し, 重量減測定と同じ条件で測定し, 自動温度記録計に記録された.

熱電対の埋込みは次のように行なつた. まず, ペレットに所定の深さ超硬ドリルで穴 (2mmφ) をあけ, その中へ外径 1mmφ の絶縁管に通した 0.3mmφ の C A 熱電対を挿入し, ペレット粉末を水で練つて埋め込む. 乾燥後, その試料を実験炉中に吊し, 約 1000°C で数時間焼結させた. 還元途中で試料を取り出し調査したところ充分焼結されており, 未反応核内では熱電対に沿つた還元はほとんど認められなかつた.

実験条件は H₂ ガス流量 5.5 NI/min, H₂ ガス温度 800~1050°C (50°C ごと) とした.

使用したペレットは気孔率 20~35% のハマスレペレットで割れない健全な試料であつた. その化学組成を Table 1 に示す.

3. 実験結果

Fig. 1 に酸化鉄ペレットの H₂ 還元における粒子内外温度の経時変化測定結果と, それに対応する還元率曲線を示した. 図のように中心温度は, まず反応初期に大きな温度降下 (最高約 34°C) を示し, 次いで少々上昇しほぼ一定温度を保つた後, 徐々に上昇している. 一方, 粒子表面温度は吸熱反応の影響を受け, 温度降下 (最高約 13°C) が認められるが, 中心温度のような反応初期の大きな温度降下は認められない. 反応の初期に試料の中心と表面に大きな温度差が認められるが, 反応後期ではあまり差はない. ペレット近傍 2mm の所 (r₀+2mm) の温度を測定した結果, (この温度がガスの温度かどうか疑問であるが.) Fig. 1 に示すように, 粒子表面ほどではないが温度降下が認められた. また, ペレット近傍 1

Table 1. Chemical composition of the pellet. (wt%)

T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S
62.84	0.29	5.66	0.55	0.55	3.22	0.002

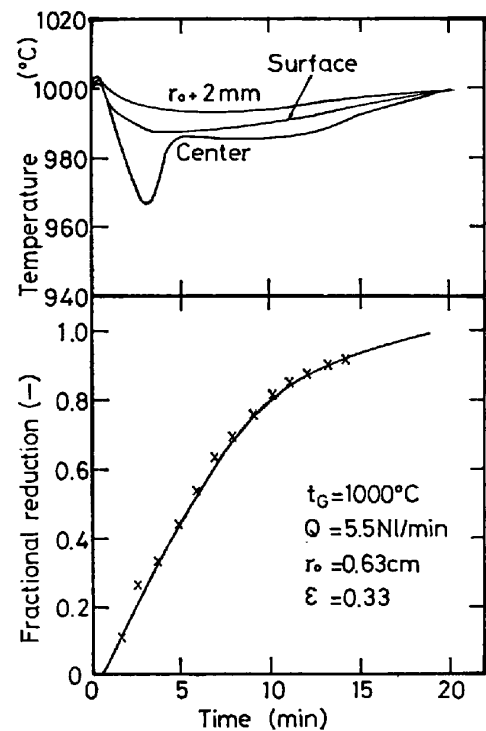


Fig. 1. The observed temperature variations at the center, the surface, and the neighbour of a pellet (upper figure) and the observed fractional reduction (lower figure) during the reduction of a hematite pellet with H₂ gas.

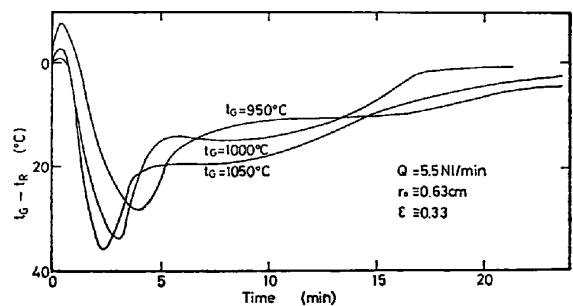


Fig. 2. Intraparticle temperature variations of the spherical hematite pellet in H₂ reduction. (Effect of bulk gas temperature)

mmおよび 5mm (r₀+1mm, r₀+5mm) の所の温度を測定した結果, r₀+1mm では粒子表面温度に近い温度を示し, 粒子表面温度との温度差は 0~3°C であつた. また r₀+5mm では反応初期にわずかに温度降下 (約 5°C) が認められるだけで, ほとんどバルクガス温度と一致した.

Fig. 2 には, バルクガス温度と中心温度の差をとり, そのバルクガス温度による違いを示した. 図のように, バルクガス温度が高いほど, 反応初期の温度降下が大きくそして温度降下ピークが鋭くなつていくことがわかる. 全体的にバルクガス温度が低いほど温度低下は少なく, 温度降下の時間は長い.

還元率 10~70% の試料 (気孔率約 30%, バルクガス温度 1000°C) の断面中央部を X線回折で調査したところ, 還元率約 20% では, まだ Fe₂O₃ が存在するが, 約 30% 以上では Fe_xO のみとなつてることが明らかになつた. このことから, バルクガス温度 1000°C の場合, 還元率約 30% までの反応初期の大きな温度降下は主として Fe₂O₃→Fe_xO の還元段階に相当し, その後は, Fe_xO→Fe の段階に相当していると思われる.

反応初期に粒子表面と中心とで大きな温度差が認められるのは, その段階での生成層は主として Fe_xO であり, その熱伝導度が小さいためであると考えられる. その後の段階の生成層は Fe であり, その熱伝導度が大きいためそして, 前段階に比して反応速度が遅いため, 試料中心と表面とで, あまり温度差がないのであろう.

Fig. 2 の温度変化曲線において, 初期にわずかに温度上昇が認められるが, これは大部分は N₂→H₂ へのガスの切換えによるものと考えられる. 還元後の試料について N₂→H₂ へガスを切換えて温度測定した結果, 同様の温度上昇が認められた. しかし, 一部は原ら³⁾ が指摘しているように Fe₂O₃→Fe₃O₄ の急速な発熱反応によるものかもしれない.

以上のように, 反応初期を除けば, 中心と粒子表面の温度差は小さく, 一方, バルクガス温度と粒子表面温度の差は, それに比して大きい. このことから反応初期を除けば, 粒子内伝熱より粒子流体間の伝熱が重要であることがわかる.

本実験の場合, 試料が比較的多孔質であり, 大きく分けて 2 つの段階を経て還元が進行し, 試料中心温度もバルクガス温度より 10~35°C ほど低いことから, この現象を非等温モデルを使用し, これらの段階を考慮して解析すべきであると思われる.

4. モ デ ル

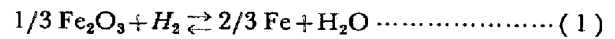
実験結果では, この現象を大きく分けて Fe₂O₃→Fe_xO, Fe_xO→Fe の 2 段に分けて解析すべきことがわかつたが 2 段に分けた場合, パラメータ数が多くなり, その決定が困難であるため, その適用が難しい. 本来は Fe₂O₃→Fe₃O₄, Fe₃O₄→Fe_xO→Fe の 3 段階を考慮すべきであるが, 上記の理由から, ここでは Fe₂O₃→Fe の 1 段で近似する.

4.1 半非定常非等温モデル

4.1.1 物質移動過程

(1)式に示す反応がトポケミカルに, かつ, 定常的に進行するものとし, ガス境膜内物質移動, 生成 Fe 層内拡散, 界面における化学反応を考慮すれば(2)式が得ら

れる.



$$\dot{n} = 4\pi r_0^2 (C_b - C_c) / \{1/k_f + r_0(r_0 - r)/r D_{ep} + r_0^2/r^2(1 + 1/K_c)k_c\} \dots\dots\dots (2)$$

物質移動速度は(3)式でも表わされる.

$$\dot{n} = -4\pi r^2 d_0(1 - \epsilon) \frac{dr}{d\theta} = \frac{4}{3} \pi r_0^2 d_0(1 - \epsilon) \frac{df}{d\theta} \dots\dots (3)$$

(2), (3)式から(4)式が得られる.

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{-r_0^2(C_b - C_c)}{r^2 d_0(1 - \epsilon) \{1/k_f + r_0(r_0 - r)/r D_{ep} + r_0^2/r^2(1 + 1/K_c)k_c\}} \dots\dots\dots (4)$$

4.1.2 熱移動過程

モデル設定にあたり, 未反応核内は等温であると仮定し, 粒子流体間伝熱, 生成 Fe 層内伝導伝熱を考慮すれば以下に示す式が得られる.

$$\text{粒子流体間伝熱 } \dot{q} = 4\pi r_0^2 h_T (T_G - T_S) \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{生成 Fe 層内伝導伝熱 } \dot{q} = 4\pi k (T_S - T_R) / (1/r - 1/r_0) \dots\dots\dots (5)$$

(5), (6)式から粒子表面温度 T_S を消去すると次式が得られる.

$$\dot{q} = 4\pi r_0^2 (T_G - T_R) / \{1/h_T + r_0(r_0 - r)/rk\} \dots\dots (7)$$

供給された熱は界面における化学反応と試料の温度上昇に使用されるものとする(8)式が得られる⁵⁾.

$$\dot{q} = \Delta H \cdot \dot{n} + m_{th} \frac{dT_R}{d\theta} \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{ただし } m_{th} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \left\{ \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \right] \rho_{\text{Fe}} C_{\text{Fe}} + \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \rho_{\text{Fe}_x\text{O}} C_{\text{Fe}_x\text{O}} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

ここで, モル比熱 C_{Fe_xO}, 密度 ρ_{Fe_xO} を使用したのは, 本報の場合, 還元率約 30% 以上では, 未反応核内はほとんど Fe_xO となつていたからである. (8)式右辺第 2 項が補正項であり, この項により顕熱の影響を考慮した.

(7), (8)式から次式が得られる.

$$\frac{dT_R}{d\theta} = \{ -\Delta H \cdot \dot{n} + 4\pi r_0^2 (T_G - T_R) / [1/h_T + r_0(r_0 - r)/rk] \} / m_{th} \dots\dots\dots (10)$$

速度パラメータ決定後, (4), (10)式からなる連立微分方程式をルンゲ・クッタ法を使用して解くと, 時間 θ, 還元率 f, 反応界面温度 T_R の関係が求まる.

4.2 等温一界面未反応核モデル

反応は等温で進行するものとするれば, (4)式を積分することができ, 次式が得られる.

$$\theta = \frac{d_0 r_0 (1-\varepsilon)}{C_b - C_e} \left\{ \frac{f}{3k_f} + \frac{r_0}{6D_{ep}} \right. \\ \left. [3-2f-3(1-f)^{2/3}] + \frac{1-(1-f)^{2/3}}{k_c(1+1/K_e)} \right\} \dots (11)$$

(11)式から時間 θ と還元率 $f (=1 - [\tau/r_0]^3)$ の関係が求まる。

5. 速度パラメータおよび諸定数の決定

5.1 非等温モデルの速度パラメータ

5.1.1 物質移動過程の速度パラメータ

ガス境膜内物質移動係数 k_f はバルクガス温度に依存するものとし、(12)式で示される RANZ ら⁶⁾の式から求めた。

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3} = k_f(2r_0)/D_{H_2-H_2O} \dots (12)$$

(12)式において、ガス拡散係数 $D_{H_2-H_2O}$ は藤田⁷⁾の式から、また粘性係数は LICHT-STECHERT⁸⁾の式から H_2 ガスおよび H_2O ガスについて別々に求め、WILKE⁹⁾ の式を使用して混合ガスの粘性係数を求めた。

粒子内有効拡散係数 D_{ep} は(13)式を使用して求めた。

$$D_{ep} = D_{H_2-H_2O} \cdot \varepsilon_F \cdot \xi \dots (13)$$

ここで ε_F は還元鉄層の気孔率であり、反応前後でほとんど膨張収縮は認められなかつたのでペレットの体積は不変とし Fe_2O_3 と Fe のモル数の関係から得られる式¹⁰⁾に脈石の影響を考慮した次式を使用して求めた。

$$\varepsilon_F = 0.478 + 0.522\varepsilon \dots (14)$$

等温と仮定し実測値に YAGI and ONO¹¹⁾ の混合律速の解法を適用して D_{ep} を求め、(13)式を使用して ξ の値を求めた結果、高橋¹⁾が示したような温度依存性は明確に得られず 1000°C と 1050°C とを除けば、比較的、森山¹⁰⁾の式に近い値が得られた。

それでラピリンス係数 ξ は、森山¹⁰⁾の式(15)式を使用して求めた。

$$\xi = 0.238\varepsilon + 0.04 \dots (15)$$

1000°C と 1050°C の場合は森山らの式から得られる値より高い値となつた。今のところ、まだ ξ の値については充分研究されていず、今後、 ξ の値の温度依存性、気孔率依存性について調査されるべきであると思う。(13)式で $D_{H_2-H_2O}$ は藤田⁷⁾の式から求めた。ただし、 $D_{H_2-H_2O}$ は中心温度に依存するものとした。実験結果から明らかなように反応後期では粒子中心と表面とであまり温度差がないためである。また、以下の解析、比較などにおいて、測定された中心温度を反応界面温度とみなした。この仮定は反応初期の急速な温度変化を除けば妥当であろう。

(3)式の右辺を差分化すると(16)式が得られる。

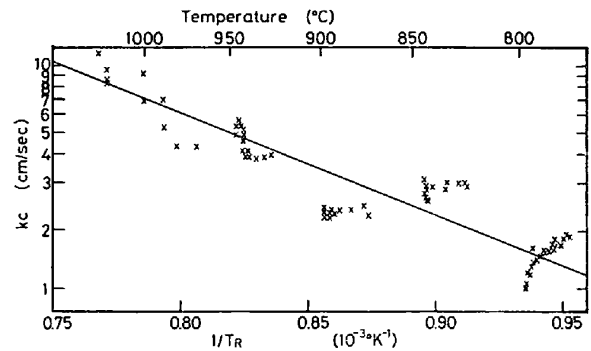


Fig. 3. Arrhenius plots of the chemical reaction rate constant k_c obtained from observed values through the nonisothermal model.

$$\dot{n} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 d_0 (1-\varepsilon) \frac{f_{i+1} - f_i}{\theta_{i+1} - \theta_i} \dots (16)$$

ここで f_i は時間 θ_i における還元率である。上記のようにして求めた k_f , D_{ep} および実測値 ($\theta_i, f_i, T_G, T_{Ri}$) を(16), (2)式の順に代入すると、(16)式から \dot{n} , (2)式から化学反応速度定数 k_c の値が求まる。その結果を Fig. 3 および(17)式に示す。ただし、 k_c は反応界面温度 T_R に依存するものとした。

$$k_c = \exp(10.18 - 20.76 \times 10^3 / RT_R) \dots (17)$$

5.1.2 熱移動過程の速度パラメータ

(8)式右辺第2項を差分化すると(18)式が得られる。

$$\dot{q} = \Delta H \cdot \dot{n} + m_l h \frac{T_{Ri+1} - T_{Ri}}{\theta_{i+1} - \theta_i} \dots (18)$$

ただし T_{Ri} は時間 θ_i の時の反応界面温度である。ここで、 \dot{n} は(16)式から求まるのでペレット中心温度を反応界面温度とみなすと、(18)式に実測値 (θ, f, T_G, T_R) を代入すれば熱移動速度 \dot{q} が求まる。(7)式において $Y = 4\pi r_0^2 (T_R - T_G) / \dot{q}$, $X_A = r_0 / r - 1$ と置くと(19)式が得られる。(19)式に実測値を代入すると Y と X_A の関係が直線となり、その切片から複合伝熱係数 h_T 、傾きから粒子内有効熱伝導度 k が求まる。

$$Y = (r_0/k) X_A + 1/h_T \dots (19)$$

Fig. 4に Y と X_A の関係を示した。図のように比較的よい直線性が得られた。このようにして求められた k および h_T の温度依存性を Fig. 5, 6 と(20)式に示した。

$$h_T = 1.69 \times 10^{-5} T_G - 1.63 \times 10^{-2} \dots (20)$$

Fig. 5に示すように、 k の値の温度依存性は得られなかつたが、 $0.00275 \text{ cal/cm secK}$ を中心にばらついているように見受けられる。Fe の熱伝導度 (800~1100°C で $k_{Fe} = 0.07 \text{ cal/cm secK}$)¹²⁾ をもとに高橋¹⁾が使用した(21)式から生成鉄層の有効熱伝導度を求めると、 $10^{-2} \text{ cal/cm secK}$ のオーダーとなる。この値は、本報で求めた値より、1オーダー大きい。

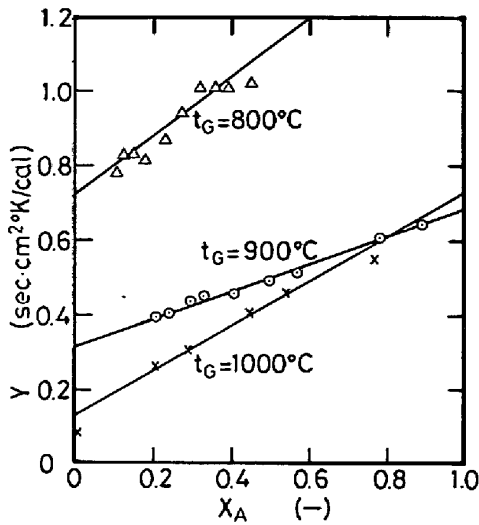


Fig. 4. Determination of the effective thermal conductivity of reduced iron layer k and the heat transfer coefficient between surroundings and pellet surface h_T . Example of graphical analysis by the mixed control. ($Q=5.5$ NI/ min, $r_0\cong 0.63$ cm)

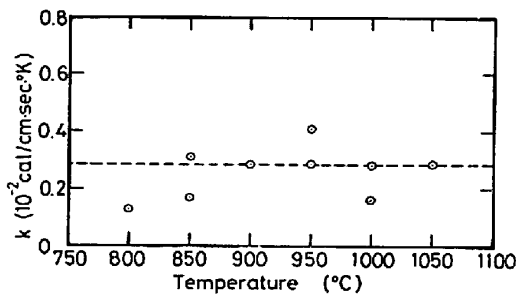


Fig. 5. Temperature dependence of the effective thermal conductivity of reduced iron layer k .

$$k_a = k_{Fe}(1 - \epsilon_F) \dots\dots\dots (21)$$

一方、WOODSIDE ら¹³⁾が提出した(22)式を使用すると $k_b \cong 0.0042$ cal/cm·secK となる。

$$k_b = (k_{H_2-H_2O})^{\epsilon_F} (k_{Fe})^{1-\epsilon_F} \dots\dots\dots (22)$$

WOODSIDE ら¹³⁾は、種々のガスを含んだ、種々の気孔率の砂岩の有効熱伝導度を測定し、(22)式がよくあてはまることを報告している。本報の k の値と比べてもオーダーは一致する。しかし、 k/k_b の値は 0.3~0.8 となり、本報の k 値の方がいくらか小さい。この違いは、原ら³⁾が指摘しているようにペレットを構成している粒子が点接触到に近いことによるものかもしれない。また、松田ら¹⁴⁾が指摘しているように、反応が起こっている部分では結晶格子に乱れが生じ熱伝導度の値が非反応時より小さくなるのが影響しているかもしれない。この反応を $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$ の 1 段反応と仮定したことの影響も考えられ

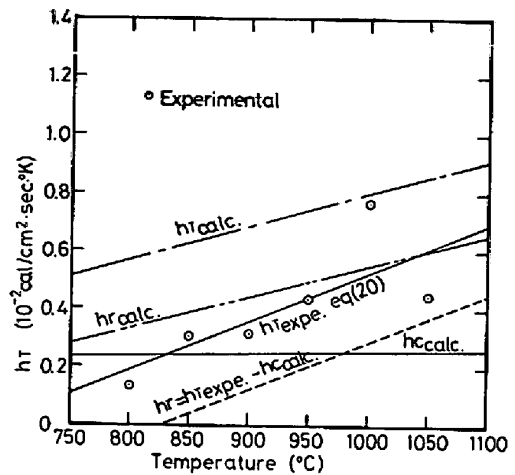


Fig. 6. Temperature dependence of the heat transfer coefficient between surroundings and pellet surface h_T . ($h_{Tcalc.}$, $h_{rcalc.}$, $h_{Tcalc.}$: calculated values by the method of TAKAHASHI, et al¹⁾, $h_{Texp.}$: obtained values through graphical analysis from experimental values) ($Q=5.5$ NI/ min, $r_0\cong 0.63$ cm)

るので、還元率 30% 以上を $Fe_xO \rightarrow Fe$ の反応段階と仮定し、前述の方法で k の値を求めると、 $k \cong 0.0021$ cal/cm secK ($k/k_b \cong 0.5$) となった。 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$ の 1 段反応とした場合の値より少し小さいが大差ないようである。いずれにしても、 k の値は k_b の値よりも小さく、今後正確な有効熱伝導度の測定が待たれる。

Fig. 6 には高橋ら¹¹⁾の方法で求めた $h_T (= h_c + h_r)$ の値を同時に示した。高橋らの方法で求めた値は、本報で求めた値より少し大きいですが、オーダーはあつている。対流伝熱係数 h_c を(23)式で示される RANZ ら¹²⁾の式から求め、 h_T (20) 式から h_c を引き、放射伝熱係数 h_r を求めた。その結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 には、同時に高橋らの方法で求めた h_r の値も示した。図の様に本報で求めた h_r の値は高橋らの方法で求めた値より、全般的に低くなつている。 h_c と h_r を比較すると、高橋らの方法で求めた h_r は h_c よりガス温度が高くなるにつれて大きくなつており、その値はバルクガス温度 800°C の場合でも h_c より大きい。本報で求めた h_r は 980°C 付近を境にして低温側では h_c より小さい。 k の値と同様に、この反応を $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$ の 1 段反応としたことによる影響が考えられるので、還元率 30% 以上を $Fe_xO \rightarrow Fe$ の反応段階とし、前述の方法で h_T の値を求めると、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$ の 1 段反応とした場合よりもいくらか小さくなり、Fig. 6 中の $h_{Tcalc.}$ の値とほぼ一致した。いずれの場合も高橋らの方法で求めた値とオーダーは同じだが全般的に小さい。

$$Nu = 2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3} = \frac{2hc r_0}{h_{H_2-H_2O}} \dots\dots\dots (23)$$

5.2 等温モデルの速度パラメータ

反応はバルクガス温度で起こり、速度パラメータはバルク温度に依存すると仮定し、非等温モデルの速度パラメータと同様の方法で求めた。まず、 k_f を (12) 式を使用して、次に D_{ep} を (13) 式を使用して求めた。それらの k_f , D_{ep} および実測値 (θ, f) を (11) 式に代入し k_c を求めた。 k_c の温度依存性を Fig. 7 および (24) 式に示した。

$$k_c = \exp(11.90 - 25.4 \times 10^3 / RT_G) \dots\dots\dots (24)$$

5.3 その他定数

平衡定数 K_c は $Fe/Fe_xO/H_2/H_2O$ 系の平衡定数を使用した¹⁵⁾。

$$K_c = \exp(1.0103 - 1671.1 / T_R) \dots\dots\dots (25)$$

反応熱 ΔH は (1) 式の反応の ΔH を使用した¹⁵⁾

$$\begin{aligned} \Delta H &= 12347.9 - 8.69T_R + 2.147 \times 10^{-3} T_R^2 \\ &\quad + 0.04 \times 10^{-5} / T_R \quad (T_R \leq 1181K) \\ &= 8730.5 - 3.92T_R + 0.597 \times 10^{-3} T_R^2 \\ &\quad + 0.04 \times 10^5 / T_R \quad (T_R \geq 1181K) \end{aligned} \dots\dots\dots (26)$$

Fe および Fe_xO のモル比熱はそれぞれ (27), (28) 式¹⁵⁾を使用した。

$$\begin{aligned} C_{Fe} &= 4.18 + 4.66 \times 10^{-3} T \quad (T \leq 1030) \\ &= 9.0 \quad (1181K \leq T \leq 1033K) \\ &= 1.84 + 4.66 \times 10^{-3} T \quad (1181K \leq T \leq 1674K) \end{aligned} \dots\dots\dots (27)$$

$$C_{Fe_2O} = 12.38 + 1.62 \times 10^{-3} T - 0.38 \times 10^5 / T^2 \dots\dots\dots (28)$$

ガスの熱伝導度は H_2, H_2O について以下に示す式¹⁶⁾から求め WILKE⁹⁾の式を使用して混合ガスのものを求めた。

$$k_{H_2} = 0.9476 \times 10^{-3} \{ \exp(0.3072 \times 10^{-3} T) - \exp(-1.4277 \times 10^{-3} T) \} \dots\dots\dots (29)$$

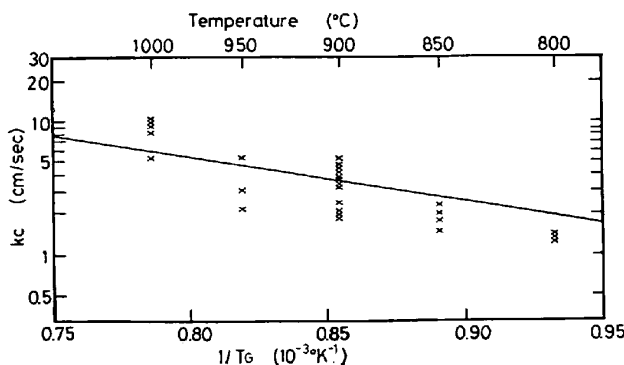


Fig. 7. Arrhenius plots of the chemical reaction rate constant k_c obtained from observed values through the isothermal unreacted core model.

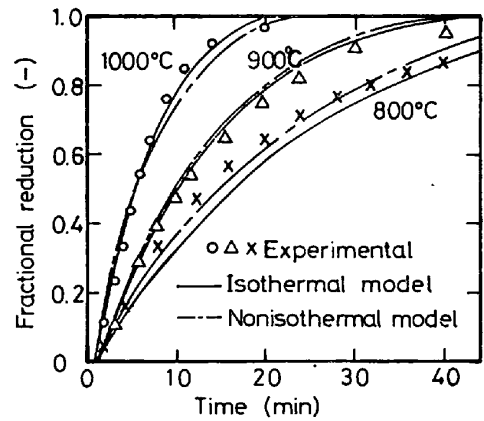


Fig. 8. Comparison of calculated reduction curves with experimental value. ($Q = 5.5$ NL/min, $r_0 \cong 0.63$ cm, $\epsilon \cong 0.33$)

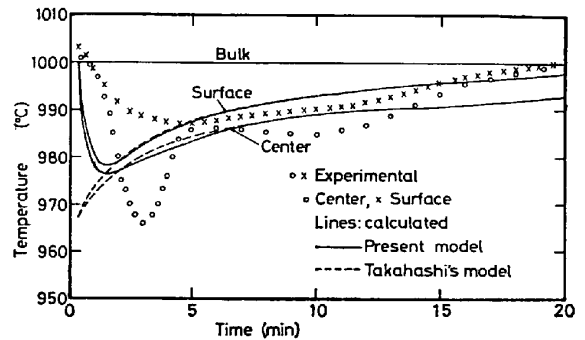


Fig. 9. Comparison of calculated temperature variation curves with experimental value. ($r_G = 1000^\circ C, Q = 5.5$ NL/min, $r_0 = 0.63$ cm, $\epsilon = 0.33$)

$$k_{H_2O} = 0.1895 \times 10^{-3} \{ \exp(0.4367 \times 10^{-3} T) - \exp(-9.255 \times 10^{-7} T^2) \} \dots\dots\dots (30)$$

6. 解析結果および測定値との比較

Fig. 8 に還元率曲線の測定値と計算値の比較を示した。等温モデル、非等温モデルのいずれの場合も計算値と測定値がかなり一致している。なお、以下に示す計算で速度パラメータとして、断わらない限り等温モデルでは、それぞれ (12), (13), (24) 式から得られる k_f, D_{ep}, k_c の値を非等温モデルでは (12), (13), (17), (20) 式から得られる k_f, D_{ep}, k_c, h_T の値および 5.1.2 で実験データから得られた k の値を使用した。

Fig. 9 に温度変化曲線の測定値と計算値の比較を示した。Fig. 9 に示すように本報のモデルによる計算値と測定値とで還元率曲線ほどの一致はみられないが、反応初期を除けば温度変化のパターンは類似しており、本報で示した非等温モデルでこの現象をほぼ表現できると思われる。Fig. 9 に示す様に試料の顕熱変化を考慮した場合としない場合とでは、考慮しない場合、その計算結果に

において、反応初期に、幾分、温度降下が大きすぎる傾向にある。しかし、全体的に見ると、差はない。

粒子内有効熱伝導度 k の値として、本報の方法で求めた値を使用した場合と、高橋ら⁹⁾の(21)式を使用した場合とでは、(21)式を使用した場合、 k の値が大きすぎるため、反応界面温度と粒子表面温度が、ほとんど一致した。本報の方法で得られた k の値を使用すると、Fig. 9 に示すように、(21)式を使用した場合よりも実測値に近い結果が得られる。

温度変化曲線で、初期に計算値と測定値とで大きな差があるのは、次の理由による。初期にみられる大きな温度降下は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O}$ の反応段階に相当するものであり、全体的には $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ の2段階にわたって反応は進行している。しかるに、本研究で示したモデルでは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ の1段階しか考慮していない。そのため、本報のモデルで表現しきれない事態が生じる。 $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}$, $\text{Fe}_x\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の3界面が接近している。ちみつなペレットの還元では、多孔質ペレットの還元にみられる $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O}$ の急速な反応による中間生成物層の増大はみられないと考えられるので、その場合には、本報で示したモデルが一層あてはまるのではないかと考えられる。本報の場合、多界面非等温モデルを使用すれば、実測値とさらに一致するであろう。

7. 物質移動過程と熱移動過程の抵抗の比較 および等温モデルの適用性についての検討

物質移動過程と熱移動過程の抵抗の大小を比較するために、 $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値を求めた⁴⁾。(8)式で熱移動速度と物質移動速度に支配される吸熱速度が等しければ $\dot{q} = \Delta H \cdot \dot{n}$ であるから、 $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} = 1$ となる。熱移動速度が速ければ供給された熱は化学反応と試料の温度上昇に使用されるので、 $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} < 1$ となる。物質移動速度が速く吸熱速度が速ければ化学反応は試料の持つ熱を奪って進行し試料の温度が下がるので $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} > 1$ となる。Fig. 10 に各バルクガス温度における還元率と $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値の関係を示した。図の様に反応初期においては $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値は1よりかなり大きく熱移動抵抗が、後期では $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値は1より小さく、物質移動抵抗が大きい。また中期では $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値は1に近く物質移動抵抗と熱移動抵抗が同程度効いている。

$\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ であれば反応界面温度 T_R は変化しないので $T_R = \text{一定}$ とおいて物質移動過程のみで解析が可能である。この場合、速度パラメータを実測値から求めれば T_R の一定値としてバルクガス温度をとることも可能であり、その場合が等温モデルによる解析に相当する。よ

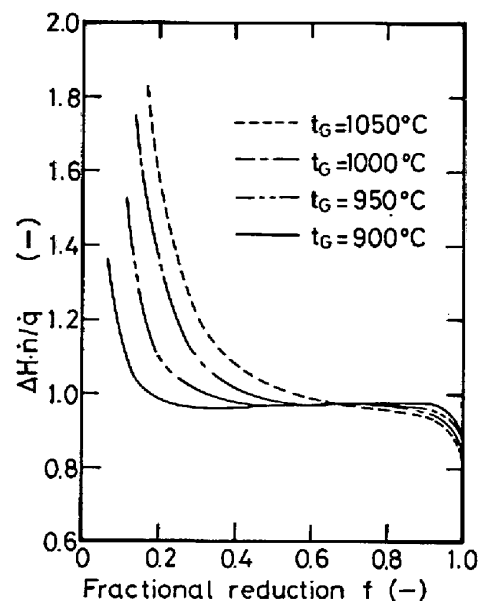


Fig. 10. Relationship between $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ and fractional reduction f obtained from predicted values by the nonisothermal model. ($Q = 5.5 \text{ NI/min}$, $r_0 \approx 0.63 \text{ cm}$, $\epsilon \approx 0.33$)

つて、 $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値を基準に等温モデルの適用範囲を調べることができる。Fig. 10 に示す様に $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} \approx 1$ である範囲はバルクガス温度が低い程広くなっており、バルクガス温度が低い程等温モデルの適用が可能となることがわかる。

速度パラメータの温度依存性を調べてみると、 30°C の温度変化に対し、本報の場合、 D_{ep} は(13)式で5%以下の変化、 k_c は(17)式で20%以下の変化であつた。 k_c の値が温度によつて大きく変化するようであるが、それでも等温モデルによる解析結果と実測の還元率曲線の差があまりないのは次の理由によると思われる。実測値から求められた等温モデルの速度パラメータは主として $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} \approx 1$ の区間のデータをもとに求められているため、みかけ上速度パラメータをバルクガス温度基準にしてはいるが、現実には速度パラメータは $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} \approx 1$ の区間の平均的な反応界面温度 T_R に対する値であるが、または温度変化の平均温度に対する値であると考えられる。いずれであつても基準となる温度はおおむね $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} \approx 1$ の区間の温度となる。反応全体を通しての温度変化をみると基準となる $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} \approx 1$ の区間の T_R からのずれは少なく、それでパラメータが一定であつても計算値と実測値にあまり差が生じないのであろう。たとえば Fig. 1 で中心温度は 1000°C と 966°C の間で変化する。すると、非等温モデルの k_c の値は Fig. 11 の c と d の間を変化するが、Fig. 1 に示すように、主として温度は 985°C 付近にあり、 k_c の値は主として b の値をとり、温

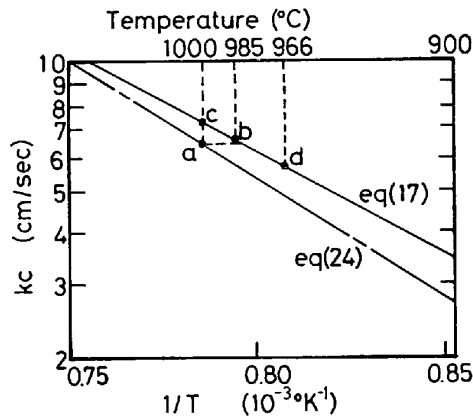


Fig. 11. Comparison of the chemical reaction rate constant k_c [eq(17)] obtained through the nonisothermal model and the chemical reaction rate constant k_c [eq(24)] obtained through the isothermal model.

度が上下したとしても c と b あるいは b と d の間を動くだけで、その変動は少ない。 b は等温モデルの場合の a と大差ないと考えられるため、等温モデル、非等温モデルともその解析結果が（還元率曲線が）よく一致したのであろう。もちろん、 $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} \cong 1$ の範囲がせまい場合は等温モデルの速度パラメータは平均温度に対する値とは一概に言えない。

8. 結 言

ペレット内およびペレット表面に CA 熱電対を配置し多孔質ヘマタイトペレットの水素還元を行ない、還元率およびペレット中心、ペレット表面の温度を測定し次の知見を得た。

(1) 反応初期にペレット中心温度に大きな温度降下 (24~36°C) が認められた。この温度降下はバルクガス温度が高いほど大きくなった。X線回折による調査の結果、この大きな温度降下は主として $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_xO$ の反応によることがわかった。

(2) ペレット表面温度も温度降下が認められた。初期においては中心温度との差が大きい。中期および後期において中心温度とあまり差はないが、一致はしなかった。

上記のデータに非等温モデルおよび等温モデルを適用し、速度パラメータを決定し解析を行ない、そのモデルの適用性について検討した結果、次の知見を得た。

(1) 還元率曲線は等温モデル、非等温モデルとも計算値が実測値と比較的よく一致した。その原因として、純水素で還元したにもかかわらず、反応による温度降下が小さいこと、速度パラメータの温度による変動が小さいこと、 $\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} \cong 1$ の範囲が広いこと、(バルクガス温

度が低いほどこの傾向にある。)などがあげられる。

(2) 温度変化曲線は反応初期を除けば測定値と類似した傾向を示す。反応初期の温度変化は本報のモデルでは表わせない。反応初期の温度変化を表わすには多段反応非等温モデルを使用する必要があると思われる。本報のモデルは中間生成物層の薄い、たとえばちみつなペレットの還元解析により有効であろう。

(3) 顕熱変化を考慮した本報のモデルと無視した高橋らのモデルとでは、反応初期を除けばほとんど差がない。

(4) 実測値から決定した複合伝熱係数 h_T は高橋らの方法で求めた値より小さいが、オーダーはあつている。

(5) 測定値から決定した粒子内有効熱伝導度 k は高橋らの方法で求めた値 k_a より 1 オーダー小さい。また WoodsidE らの式で求めた値 k_b とオーダーは一致するが、 k は k_b の値より小さく $k/k_b \cong 0.5$ となる。

最後に本研究にあたりいろいろ御助言下さいました九州大学工学部小野陽一助教授に深く感謝します。

記 号

- C_b : バルク H_2 ガス濃度 (mol/cm³)
- C_e : $Fe/Fe_xO/H_2/H_2O$ 系平衡ガス濃度 (mol/cm³)
- C_{Fe}, C_{Fe_xO} : Fe および Fe_xO のモル比熱 (cal/mol K)
- D_{ep} : 粒子内有効拡散係数 (cm²/sec)
- $D_{H_2-H_2O}$: ガス拡散係数 (cm²/sec)
- d_0 : 被還元酸素濃度 (g atm/cm³)
- f : 還元率 (-)
- h_c : 対流伝熱係数 (cal/cm²sec K)
- h_r : 輻射伝熱係数 (cal/cm²sec K)
- h_T : 複合伝熱係数 (cal/cm²sec K)
- K_e : $Fe/Fe_xO/H_2/H_2O$ 系平衡定数 (-)
- k, k_a, k_b : 粒子内有効熱伝導度 (cal/cm sec K)
- k_c : 化学反応速度定数 (cm/sec)
- k_{Fe} : Fe の熱伝導度 (cal/cm sec K)
- k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/sec)
- $k_{H_2}, k_{H_2O}, k_{H_2-H_2O}$: H_2, H_2O および H_2-H_2O 混合ガスの熱伝導度 (cal/cm sec K)
- m_{th} : Thermal mass (cal/K)
- Nu : ヌッセルト数 (-)
- \dot{n} : 物質移動速度 (mol/sec)
- Pr : プラレトル数 (-)
- Q : H_2 ガス流量 (Nl/min)
- \dot{q} : 熱移動速度 (cal/sec)
- R : 気体定数 (cal/mol K)
- Re : レイノルズ数 (-)
- r : 未反応球径 (cm)
- r_0 : ペレット半径 (cm)
- Sc : シュミット数 (-)
- Sh : シャーウッド数 (-)
- $T_G, t_G, T_R, t_R, T_S, t_S$: バルクガス, 反応界面, 粒子表面温度 (K): (°C)

$X_A : r_0/r - 1$ (—)

$Y : 4\pi r_0^2(T_R - T_G)/\dot{q}$ (sec cm²/K·cal)

ΔH : 反応熱 (cal/mol)

ϵ, ϵ_F : ヘマタイトおよび生成 Fe 層の気孔率 (—)

θ : 反応時間 (sec), (min)

ξ : 気孔部分のラピリンス係数 (—)

ρ_{Fe}, ρ_{Fe_xO} : Fe, Fe_xO の密度 (mol/cm³)

文 献

- 1) R. TAKAHASHI, J. YAGI, and Y. OMORI: Trans. ISIJ, 14 (1974), p. 26
- 2) 近藤真一, 原 行明, 土屋 勝: 金属学会秋期シンポジウム講演予稿, (1971. 10), p. 64
- 3) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一, 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1261
- 4) 沢村企好, 村山武昭, 平田耕一: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1065
- 5) A. W. D. HILLS: Chem. Eng. Sci., 23 (1968), p. 297
- 6) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 141, p. 173
- 7) 藤田重文: 化学機械, 15 (1951), p. 234
- 8) W. LIGHT and D. G. STECHERT: J. Phys. Chem., 48 (1944), p. 23
- 9) C. R. WILKE: J. Chem. Phys., 18 (1950), p. 517
- 10) 森山 昭, 八木順一郎, 籾 巖: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 528
- 11) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377
- 12) TPRC: Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials, Vol. 1, ed. by Y. S. Touloukian, (1967), p. 585, [McMillan]
- 13) W. WOODSIDE and J. H. MESSMER: J. Appl. Phys., 32 (1961), p. 1688, p. 1699
- 14) 松田仁樹, 架谷昌信, 杉山幸男: 化学工学論文集 2 (1976), p. 630
- 15) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOCK (丹羽貴知蔵, 横川敏雄, 中村義男共訳): 金属熱化学 (1968) [産業図書]
- 16) 蒔田 薫: 粘度と熱伝導率, (1975), p. 108, [培風館]