

論 文

UDC 622.341.12-188 : 542.941 : 661.993 : 541.104

CO-CO₂ 混合ガスによる酸化鉄ペレットの段階ごと還元*

村山 武昭**・小野 陽一***・川合 保治***

Step-wise Reduction of Hematite Pellets with CO-CO₂ Gas Mixtures

Takeaki MURAYAMA, Yōichi ONO, and Yasuji KAWAI

Synopsis:

A series of reduction experiments was made in which hematite pellets were reduced step-wise from Fe₂O₃ to Fe₃O₄, Fe₃O₄ to Fe_xO, and finally Fe_xO to Fe by CO-CO₂ mixtures of appropriate compositions in the temperature range from 800 to 1 050°C. The hematite pellets were made of pyrite cinder and the porosity was approximately 13%. Experimental data for each reduction step were analyzed in terms of the mixed-control kinetics based on the isothermal unreacted-core model.

The results obtained are summarized as follows:

- (1) Rate constants for the reduction steps of Fe₂O₃ to Fe₃O₄, Fe₃O₄ to Fe_xO, and Fe_xO to Fe are expressed, respectively, by following equations:

$$kc_m = \exp(7.768 - 18.92 \times 10^3/RT) \quad (\text{cm/sec})$$

$$kc_w = \exp(12.18 - 28.80 \times 10^3/RT) \quad (\text{cm/sec})$$

$$kc_{Fe} = \exp(12.70 - 29.91 \times 10^3/RT) \quad (\text{cm/sec})$$

- (2) Labyrinth factors of the reduction product layers of Fe₃O₄, Fe_xO, and Fe are expressed, respectively, by following equations:

$$\log_{10} \xi_m = 0.382 \times 10^{-2}T - 5.352 \quad (-)$$

$$\log_{10} \xi_w = 0.159 \times 10^{-2}T - 2.467 \quad (-)$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.124 \times 10^{-2}T - 1.734 \quad (T \geq 1173\text{K}) \quad (-)$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.102 \times 10^{-1}T - 12.25 \quad (T < 1173\text{K}) \quad (-)$$

- (3) Reduction curves calculated for each reduction step by using the rate parameters based on the unreacted-core model are in satisfactory agreement with experiments.

1. 結 言

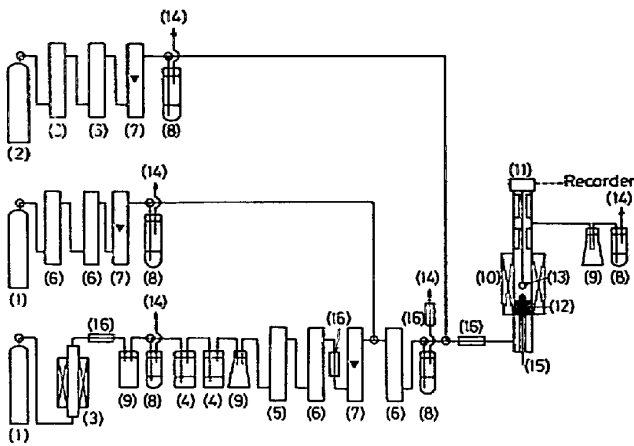
酸化鉄ペレットのガス還元については、これまでも数多くの研究がなされているが¹⁾、その多くは、ヘマタイトを純粋な H₂ あるいは CO ガスによつて、直接、鉄まで還元し、その結果について議論している¹⁾。しかし、ヘマタイトを鉄まで還元する場合、575°C 以上では、反応は Fe₂O₃→Fe₃O₄→Fe_xO→Fe の段階を経て進行する。ところが、従来は、ヘマタイトの還元を Fe₂O₃→Fe の1段階とした1界面未反応核モデルで、そして、平衡定数として Fe_xO→Fe の段階のものを使用して解析されている。しかし、ヘマタイトを固定層や移動層のような反応器で還元する場合、層のある部分では、ガスがもはや Fe_xO を Fe に還元できない組成になつていくこともありうる。しかし、そのガス組成でも、Fe_xO とか Fe₃O₄ の生成反応は可能であるし、その反応は実際に進行す

る。しかるに、これらの現象は、ヘマタイトの還元を Fe₂O₃→Fe の1段階と考えるモデルでは説明できない。SPITZER らは、これらのことを考慮し、3つの反応段階を考慮した多界面未反応核モデルを提案した²⁾。しかし、このモデルには、速度パラメータが数多く含まれており、その決定が困難である。そのため、その速度パラメータを求める研究は、あまりなされてない。SPITZER らは、界面の移動速度から各界面における化学反応速度定数を決定しているが、その際に、各生成物層の有効拡散係数などを仮定しているため、問題がある。1段階ごとの還元については、Fe_xO→Fe の段階の研究は、いくらか見受けられるが³⁾、その他の段階の研究は少ない⁴⁾。段階ごとの還元を同一試料で一貫して行なつた研究としては、TRUSHENSKI らの研究⁵⁾がある。ただ、TRUSHENSKI らの研究は、気孔率が75%と非常に高いペレットについて行つたものであり、その結果を、工業用ペレットにその

* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和51年6月21日受付 (Received June 21, 1976)

** 九州大学大学院 (Graduate School, Kyushu University, Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*** 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)



- (1) CO₂ gas, (2) N₂ gas, (3) CO generator, (4) KOH,
 (5) Soda lime, (6) SiO₂ gel, (7) Flow meter, (8) Bleeder,
 (9) Empty bottle, (10) Reduction furnace, (11) Strain gauge,
 (12) Preheating zone, (13) Sample, (14) Gas outlet, (15)
 Thermo-couple connected with PID temperature controller,
 (16) Rubber tube for gas sampling.

Fig. 1. Schematic representation of the apparatus.

まま適用することはできない。そこで、著者らは、多界面モデルの速度パラメータを求めること、各素過程の反応について研究することを目的とし、工業用ヘマタイトペレットのCOガス還元について、適当な組成のCO-CO₂混合ガスを用いて、Fe₂O₃→Fe₃O₄、Fe₃O₄→Fe_xO、Fe_xO→Feの各段階ごとの還元実験を行ない、その結果を未反応核モデルで解析し、各段階ごとの還元速度パラメータを求めた。

2. 実験方法

Fig. 1に実験装置の概略を示した。還元による重量減はストレイン・ゲージを応用して製作した自動記録熱天秤(感度1mg)で測定した。ストレイン・ゲージ(新興通信工業株式会社製, UL-10-120型, 定格容量10g)には定電圧装置を通して、4Vの直流電圧をかけ、検出される出力が、1gの重量変化に対し、0.8mVになるようにした。ペレットの重量が、9gまで測定できる。ストレイン・ゲージの出力は、最低、フルスケール0.5mVまで記録できるマルチレンジの記録計(記録幅25cm)を使用し、連続記録した。ストレイン・ゲージは、雰囲気および、温度の影響を受けるので、水冷した容器の中に入れシールガスとして、N₂ガスを少量流した。しかし、CO、CO₂、N₂は熱伝導度が同程度であるためか、あまり雰囲気の影響は受けなかつた。還元炉(電気抵抗炉)は、電圧をSCR電圧調整器を使用し、PID制御し、一定温度に保つた。炉の温度分布は±1°Cの均熱帯が約3cmあつた。また、反応管は、内径3.44cmφあるいは3.5cmφの透明石英管を使用した。COガスは、960~1000°Cに加熱した木炭(白かし、粒径5mm

以下)の充填層に、CO₂ガスを通して発生させ、33% KOH水溶液、ソーダライム、シリカゲルで洗浄、乾燥して使用した。発生したガスをガスクロマトグラフで分析した結果、H₂は、ほとんど1%以下であつた。また、CO₂は認められなかつた。CO-CO₂混合ガスは、COとCO₂の流量をそれぞれ所定の値に保ち、組成が一定になるようにした。ガスの分析は、毎回、オルザットまたはガスクロマトグラフを使用して行なつた。分析のためのガス採取は、Fig. 1中に示したゴム管のところで、マイクロシリンジ(2.5ml)を使用して行なつた。

段階ごとの実験は、まず、ヘマタイトペレットを、900°Cから1050°Cでは、マグネタイトの安定領域であるCO 10~15%のCO-CO₂混合ガスで、800°Cから900°CまではCO 15~20%のCO-CO₂混合ガスで、重量変化がなくなるまで還元し、その後、しばらく、その状態に保ち、重量変化がないことを確認する。この重量変化が停滞するまでの変化量は、あらかじめ試料の重さから試料のヘマタイトが全てマグネタイトに変化したとして計算した量とよく一致した。次に、マグネタイトまで還元した試料をCO 50%のCO-CO₂混合ガスでウスタイトまで還元する。前段階と同様に、重量変化がないことを確認したら最後に、このウスタイトペレットを100%COガスで鉄まで還元する。実験温度は800°Cから1050°Cまで、50°Cごととした。

使用したペレットは硫酸滓ペレットで、その化学組成は、T.Fe 62wt%、SiO₂ 6.29 wt%、CaO 2.79 wt%であり、気孔率は13±3%である。なお、このように比較的気孔率の低いペレットを使用したのは、気孔率が高くなると、反応界面がぼけてきて、未反応核モデルの適用性が悪くなり、解析が著しく困難になるおそれがあるからである。

3. 解析方法

酸化鉄ペレットの還元モデルは、反応がトポケミカルに起こるとする未反応核モデルと、ペレットが多孔質であるため反応ガスがペレットの内部まで没入して非トポケミカルに起こるとするモデル(中間モデル⁶⁾、並列モデル⁷⁾などに大別される。本実験の場合、後述のようにThiele数が20以下になり、反応帯を形成し、界面がぼけてくることが多いため、未反応核モデルを適用するには多少問題がある。しかし、反応帯を考慮したモデルには、たとえば、計算に長時間を要すること、パラメータの決定が困難なこと、反応帯での有効拡散係数をどのように見積るかということ、反応表面積をどのように定めるか、反応表面積と反応率の関係はどうかなど、解決

を要する困難な問題が多く、実用の面では未反応核モデルに劣る。そこで、ここでは未反応核モデルで整理した。また、反応速度は一般に、反応熱によるペレットの温度変化の影響を受ける。しかし、酸化鉄ペレットのCO還元の場合反応熱が小さく、その影響は、あまりないと考えられるので、等温モデルで整理することにした。

反応はトポケミカルに進行するものとし、ガス境膜内物質移動、生成層内ガス拡散、界面における化学反応を考慮すると、反応時間 θ と生成物層の相対厚さ $f (=1-r/r_0=1-(1-F)^{1/3})$ の関係は次式で与えられる。

$$\frac{C_b - C_e}{r_0 d_0} \theta = \frac{1}{3k_f} (3f - 3f^2 + f^3) + \frac{r_0}{6D_s} (3f^2 - 2f^3) + \frac{f}{kc(1+1/Ke)} \dots \dots \dots (1)$$

なお、使用した記号の説明は一括して論文末尾に示した。ここで、

$$LHS = \frac{C_b - C_e}{r_0 d_0} \cdot \frac{\theta}{f} \cdot \frac{1}{k_f} \cdot \frac{(3 - 3f + f^2)}{3} \dots \dots \dots (2)$$

$$X = 3f - 2f^2 \dots \dots \dots (3)$$

と置くと、(1)式は(4)式となる。

$$LHS = \frac{r_0}{6D_s} X + \frac{1}{kc(1+1/Ke)} \dots \dots \dots (4)$$

LHS 対 X のプロットをした時、等温一界面未反応核モデルが成り立てば、LHS と X の間で直線関係が得られ、直線の傾きから粒子内有効拡散係数 D_s 、切片から界面における化学反応速度定数 kc の値が求まる⁹⁾。なお、このプロットを以下混合律速プロットと呼ぶことにする。

混合律速プロットを行なうには、ガス境膜内物質移動係数 k_f の値を見積る必要がある。 k_f は、(5)式で示される RANZ らの式⁹⁾から推算したもの (k_g) に(6)式に示すように収支抵抗¹⁰⁾を考慮したものを使用した。

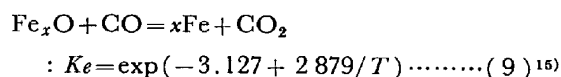
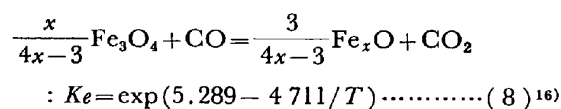
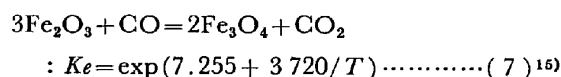
$$\frac{k_g(2r_0)}{D_{AB}} = 2 + 0.6 \left(\frac{2r_0 u}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{1/3} \dots \dots \dots (5)$$

$$k_f = 1 / (1/k_g + 4\pi r_0^2 / V_T) \dots \dots \dots (6)$$

(5)式において、ガス拡散係数 D_{AB} は藤田らの式¹¹⁾から求め粘性係数 μ については、LICHT-STECHERT の式¹²⁾から単一成分の値を求め、WILKE の式¹³⁾を使用し混合ガスの値を求めた。ペレットに向かうガス流速 u は、管横断面平均流速 \bar{u} を使用した。近江らは、ガス流速が Poiseuille 分布しており、ペレットがその中心にあるとし、 u として、平均流速の2倍の値 ($u = u_{max.} = 2\bar{u}$) を使用すべきであると主張している¹⁴⁾。しかし、ガス流速が Poiseuille 分布していても、ペレットの径に比べて反応管径が相対的に小さい場合は、ペレットに向かうガス流速が Poiseuille 分布の頂点だけでなく低流速側をも含

むことがあり、必ずしも、平均流速の2倍を使用することが妥当とは言えない。また、収支抵抗は、生成したガスによつて、バルクガスが反応管半径方向に均一に混合稀釈されると仮定して得られるものであり、収支抵抗そのものは便宜的なものであるにせよ、バルクガスは均一に稀釈されると考えるのに、ガス流速には分布があると考え、平均流速の2倍を使用するというのは問題があるように思える。しかし、近江らの計算¹⁴⁾からも分るように、低流量域では、平均流速を使用しても、またその2倍を使用しても大差ないので、ここでは従来使用されている平均流速の方を使用することにした。

平衡定数は、それぞれの反応系について以下の式を使用した。



4. 実験データとその解析結果

4.1 化学反応速度定数と粒子内有効拡散係数の決定

以上の様にして求めた諸定数を使用し、実験の結果得られた還元率曲線に上記の混合律速の解法を適用し、混合律速プロットを得た。そのプロットの例を Fig. 2~4 に示す。Fig. 2 は $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ の段階のもの、Fig. 3 は $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ の段階のもの、Fig. 4 は $Fe_xO \rightarrow Fe$ の段階のものである。図の様に、各反応段階、各温度とも、かなり直線性が良い。しかし、中には、低還元率側で直線より上にずれているものもある。これは、一つは界面のぼけによるものと考えられる⁷⁾。しかし、ほかに、たとえば還元生成物相の核生成が原因の一つと考えられる¹⁷⁾シグモイド型の還元率曲線の場合にも同様の傾向が認められるので、ただ、界面のぼけのみが原因とは言いきれない。

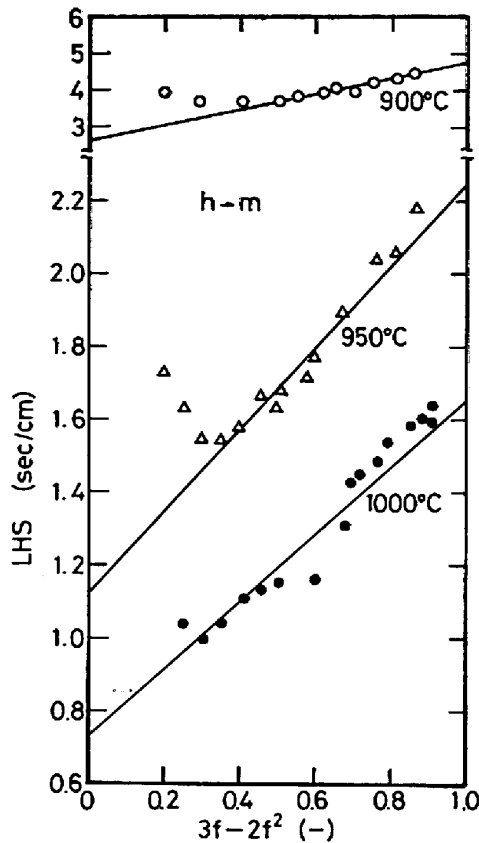
これらの直線の切片から得られた化学反応速度定数 kc_i の Arrhenius プロットをすると、各々の反応段階についてそれぞれ、Fig. 5~7 のようになる。最小自乗法によると、各段階の速度定数はそれぞれ (10)~(12) の Arrhenius の式で表わされる。

$$kc_m = \exp(7.768 - 18.92 \times 10^3/RT) \dots \dots \dots (10)$$

$$kc_w = \exp(12.18 - 28.80 \times 10^3/RT) \dots \dots \dots (11)$$

$$kc_{Fe} = \exp(12.70 - 29.91 \times 10^3/RT) \dots \dots \dots (12)$$

活性化エネルギーとして、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ で約 19kcal/



No.	T°C	Q NI/min	r ₀ cm	P _{CO} atm	k _f cm/sec
○ 52	900	2.5	0.553	0.2	6.98
△ 66	950	3.35	0.613	0.149	7.55
● 98	1000	3.35	0.625	0.149	7.89

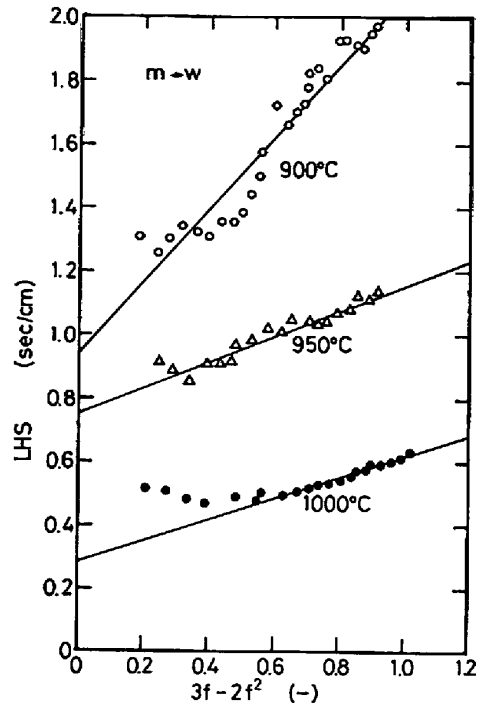
Fig. 2. Determination of D_s and k_c for the reduction of hematite to magnetite.

mol, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ で約 29kcal/mol, $Fe_xO \rightarrow Fe$ で約 30kcal/mol が得られた。TRUSHENSKI らは、気孔率の非常に高い試料について、750°C から 800°C のせまい温度域で段階ごとの実験を行ない、内部へのガス浸透を考慮した彼らのモデルでシミュレーションし、化学反応速度定数を求め、活性化エネルギーとして、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ で 16.5~23.9kcal/mol, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ で 15.4~18.7 kcal/mol, $Fe_xO \rightarrow Fe$ で 27.7kcal/mol を得ている⁵⁾。

これらを本実験の結果と比較すると、 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ の段階の値にやや差があるが、他の段階は大差ない。各反応段階の化学反応速度定数 k_{cm} , k_{cw} , k_{Fe} を比較すると、(10)~(12)式、そして、Fig. 5~7 からわかるように、ばらつきを考えると、いずれも、ほとんど同程度の値であることがわかる。

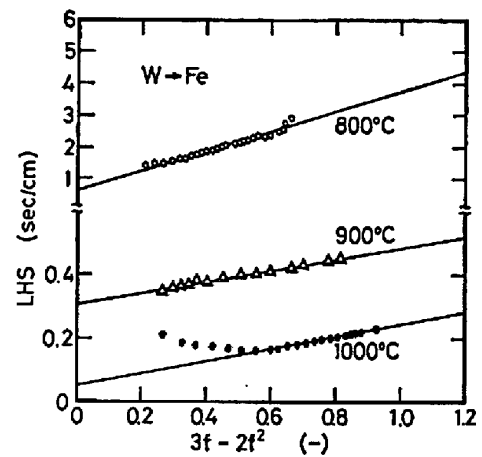
次に、混合律速プロットの傾きから得られる粒子内有効拡散係数 D_i は、(13)式で表わされると仮定し、生成層の迷宮度 ξ_j を求めた。その結果を各反応段階について Fig. 8~10 に示した。

$$D_i = \bar{D}_{AB} \epsilon_i \xi_i \dots \dots \dots (13)$$



No.	T°C	Q NI/min	r ₀ cm	P _{CO} atm	k _f cm/sec
○ 280	900	1	0.557	0.5	4.86
△ 229	950	1	0.540	0.5	5.38
● 48	1000	1	0.604	0.5	5.01

Fig. 3. Determination of D_s and k_c for the reduction of magnetite to wustite.



No.	T°C	Q NI/min	r ₀ cm	P _{CO} atm	k _f cm/sec
○ 270	800	2	0.521	0.981	5.84
△ 90	900	1	0.633	1	4.16
● 63	1000	1	0.624	1	4.78

Fig. 4. Determination of D_s and k_c for the reduction of wustite to iron.

ここで、 ϵ_i は各生成物層の気孔率であり、(14)~(16)式を使用して求めた。純粋なヘマタイトペレットの各還元生成物層の気孔率の算出式は、すでに提出されている¹²⁾。しかし、本報のペレットは脈石成分を含んでいるので補正する必要がある。本報のペレットでは、脈石成分中、FeO がなく、CaO も少ないので、また、簡単

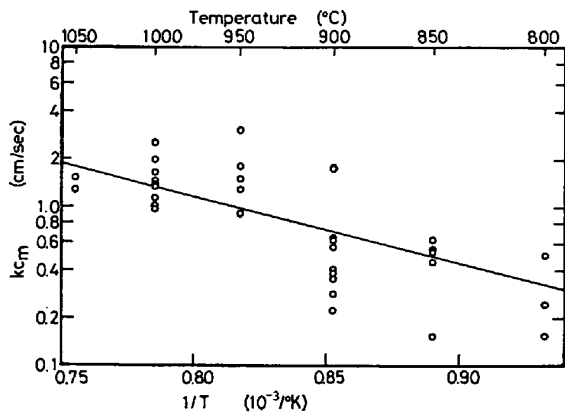


Fig. 5. Arrhenius plot of rate constant for the reduction of hematite to magnetite.

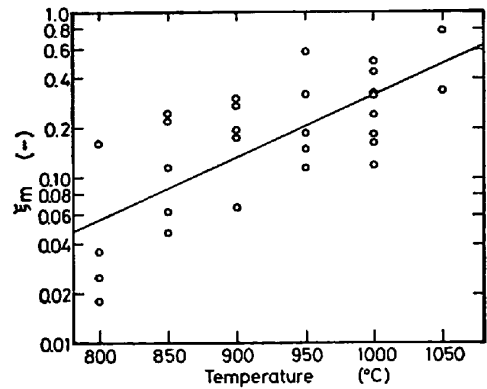


Fig. 8. Labyrinth factor of magnetite layer vs. reduction temperature.

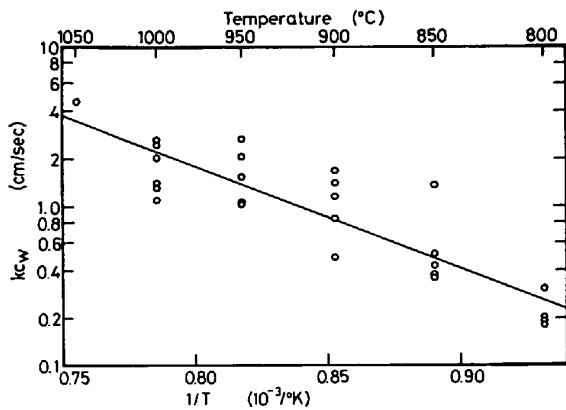


Fig. 6. Arrhenius plot of rate constant for the reduction of magnetite to wustite.

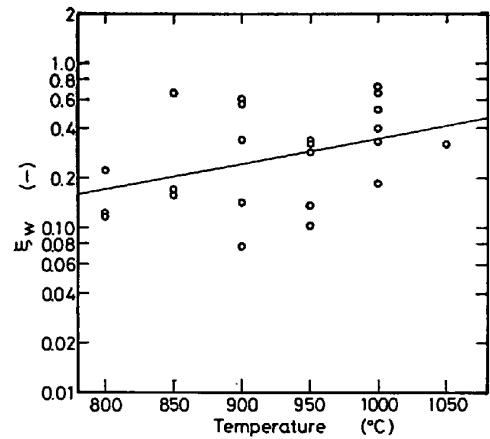


Fig. 9. Labyrinth factor of wustite layer vs. reduction temperature.

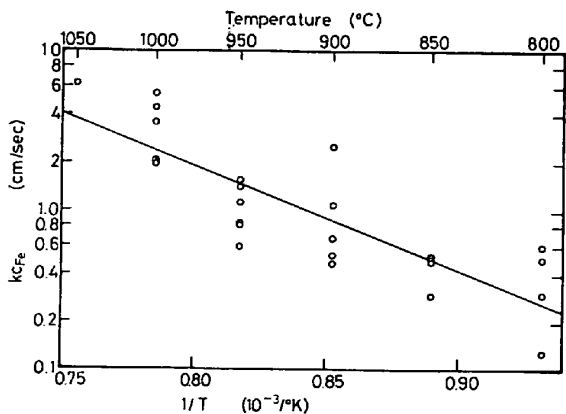


Fig. 7. Arrhenius plot of rate constant for the reduction of wustite to iron.

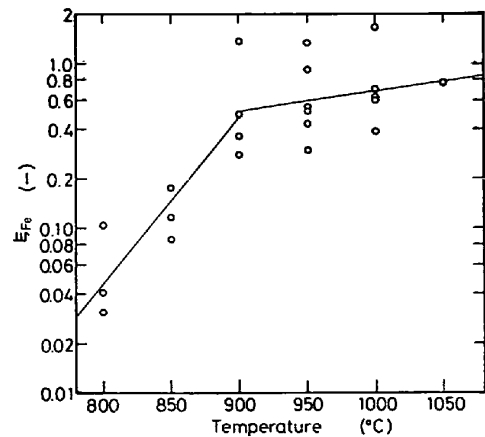


Fig. 10. Labyrinth factor of iron layer vs. reduction temperature.

のためペレット中のヘマタイトは、脈石成分と化合物を造らず、ヘマタイトと脈石が混合しているものとし、さらに、反応によつて粒子径が変化しないと仮定して、純粋なヘマタイトの場合の各還元生成物層の気孔率の算出式¹⁾²⁾をもとに下記のような補正式を得た。

$$\epsilon_m = 0.008 + 0.992 \epsilon_h \quad (14)$$

$$\epsilon_w = 0.122 + 0.878 \epsilon_h \quad (15)$$

$$\epsilon_{Fe} = 0.435 + 0.565 \epsilon_h \quad (16)$$

ξ_i の値は、各反応段階とも、かなりばらついてはいるが $\log_{10} \xi_i - T(K)$ の形で整理し、最小自乗法で関係式を求めると、次のようになった。

$$\log_{10} \xi_m = 0.382 \times 10^{-2} T - 5.352 \quad (17)$$

$$\log_{10} \xi_w = 0.159 \times 10^{-2} T - 2.467 \quad (18)$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.124 \times 10^{-2} T - 1.734 \quad (T \geq 1173K)$$

.....(19)

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.102 \times 10^{-1} T - 12.25 \quad (T < 1173K)$$

.....(20)

各生成物層の迷宮度を比較すると、ばらつきを考慮すれば、いずれも、同程度の値であることがわかる。ξ_{Fe}の場合、900°Cを境にして値が大きく異なる。800°Cでの値が極端に小さくなっている。試料は全体的に還元によって、ふくれ気味であったが、後で述べるふくれの割合を考えると、Fe₂O₃→Fe₃O₄→Fe_xOまでは、いくらか、ふくれるが、800°Cでは、Feまで還元すると、Fe_xOに比べ、少し収縮しているのではないかと思われる。これは、温度が低いと、反応時間が長くなるためかもしれない。900°C以上でξ_{Fe}が高いのは、Fe_xOまでの還元段階に引き続き、Feまでの還元段階でもふくれているためであると思われる。また、ξ_iの値は、理論的には、最大1の値までしかとれないが、実際には、1より大きい場合も生じている。このことも、ふくれが主な原因で、実際にはふくれて気孔率が高くなっているのに、整理する場合には、ふくれてない場合の理論気孔率を使用しているためであると考えられる。当然、ふくれのため、気孔率が計算値と違うのなら、ε_iとξ_iを無理に分けなくても、diffusibility ε_iξ_iで整理した方が良いのではないかという疑問も生じる。しかしながら、各生成物層によって、気孔率が大きく異なり、各層のdiffusibilityで比較したのでは、各層間の傾向がつかめない。迷宮度が気孔率によって変化するかも知れないし、一応、問題はあがるが、みかけ上、気孔率の影響を除くという意味で、迷宮度で整理した*。また、還元時に粒径が変化するならば、解析する時に、これを考慮することが必要であると思われるが、体積が30%以内のふくれの場合、誤差は小さいようであり¹⁰⁾。また、解析が困難となるので無視した。各段階のふくれの程度は、ヘマタイト試料を基準にとると、Fe₂O₃→Fe₃O₄の段階で半径が0~8%、Fe₂O₃→Fe₃O₄→Fe_xOの段階を経たもので、5~8%、Fe₂O₃→Fe₃O₄→Fe_xO→Feの段階を経たもので、3~11%程度であった。いずれも、温度が高い方がふくれの程度は大きい傾向にあった。

4.2 計算値と実測値の比較

Fig. 11~13には、上記の様に得られた速度パラメータを使用し、等温未反応核モデルによる(1)式より計算した結果を測定値とともに示した。いずれの計算値

* 本文中で述べたように、ここで求めたξ_iは、迷宮度の本来の物理的意味と異なるが、ほかに適当な名称がみあたらないので、ここではξ_iを「迷宮度」と呼ぶことにする。

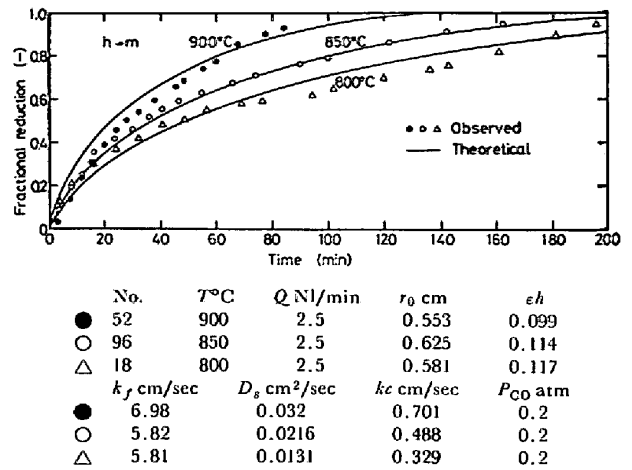


Fig. 11. Reduction curves of hematite to magnetite.

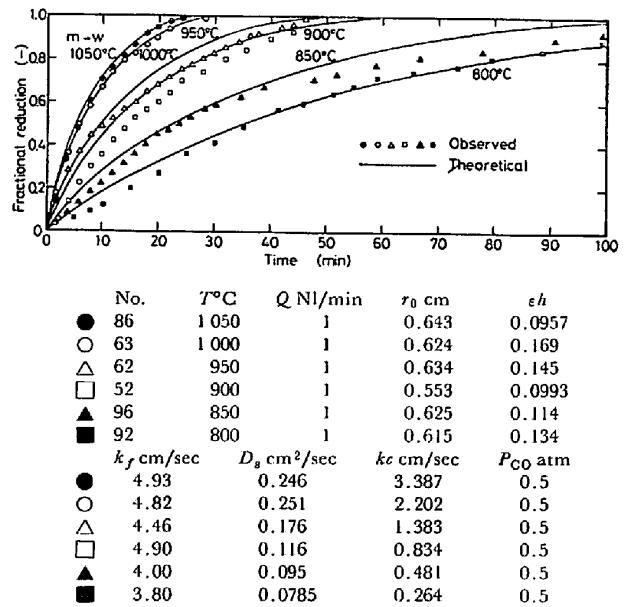


Fig. 12. Reduction curves of magnetite to wustite.

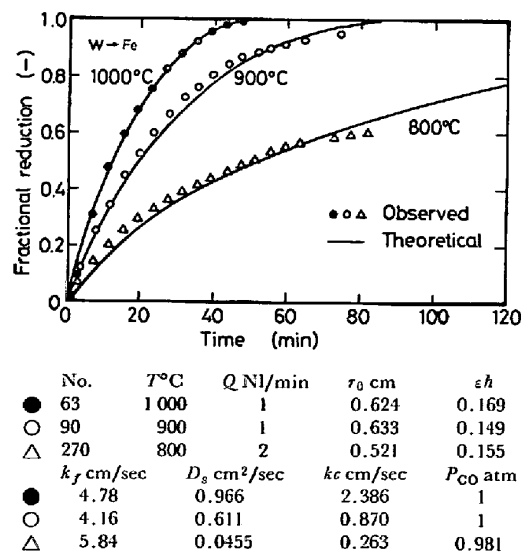


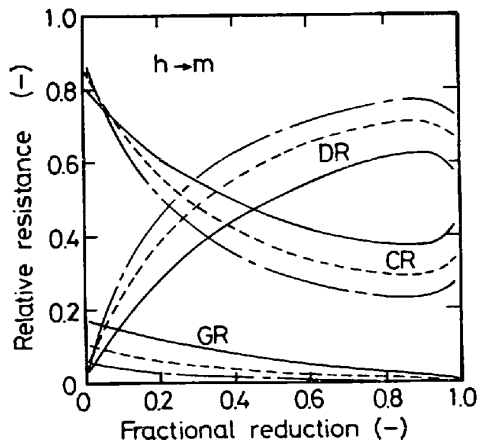
Fig. 13. Reduction curves of wustite to iron.

も平均的な速度パラメータの値を使つて求めたものであるがかなり実測値と一致している。Fig. 11 には、Fe₂O₃ → Fe₃O₄ の還元段階の還元率曲線を示した。計算値と実測値とでいくらか合わない所もあるが、おおむね一致していると言えよう。Fig. 12 には、Fe₃O₄ → Fe_xO の還元段階の還元率曲線を示した。900 と 950°C を除けば実測値と計算値がかなり良く一致している。Fig. 13 には Fe_xO → Fe の還元段階の還元率曲線を示した。図に示す様に各温度とも計算値と実測値が良く一致している。以上の様に、一部を除けば、ほとんど計算値と実測値が良く一致していることがわかる。

ここで、未反応核モデルの適用性の 1 つの目安となる Thiele 数を調べてみる。Thiele 数 ϕ は次式で定義される⁷⁾。

$$\phi = r_0 \sqrt{\frac{k_p}{D_s}} \dots\dots\dots (21)$$

ここで k_p はペレット単位体積あたりの化学反応速度定数であり、 D_s は未反応核内有効拡散係数である。 ϕ が大きければ、未反応核内への還元ガス拡散が、化学反応によつて還元ガスが消費される速度よりも遅いため、界面がシャープになる。一方、 ϕ が小さいと、逆に還元ガスが内部まで拡散し、反応帯を形成し、界面がぼけてくる。原は、 $\phi > 20$ であれば未反応核モデルが適用できることを報告している⁷⁾。ここで、Thiele 数を求めてみると、ほとんどが、20 以下の値であつた。また、還元途中の断面観察でも、界面のぼけが、かなり著しいことが

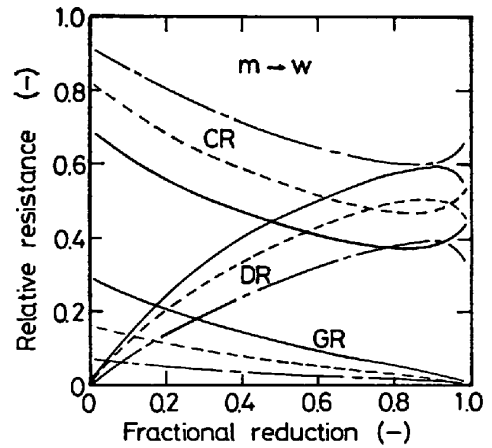


GR : Diffusion resistance in gas film,
DR : Diffusion resistance in magnetite layer,
CR : Chemical reaction resistance.

T°C	k _f cm/sec	D _s cm ² /sec	kc cm/sec
1000	6.23	0.0982	1.326
900	5.50	0.0350	0.701
800	4.80	0.0124	0.329

r₀ = 0.5cm, εh = 0.11, Q = 1 NI/mil

Fig. 14. Contributions of resistances to the overall resistance. (Reduction step of hematite to magnetite.)

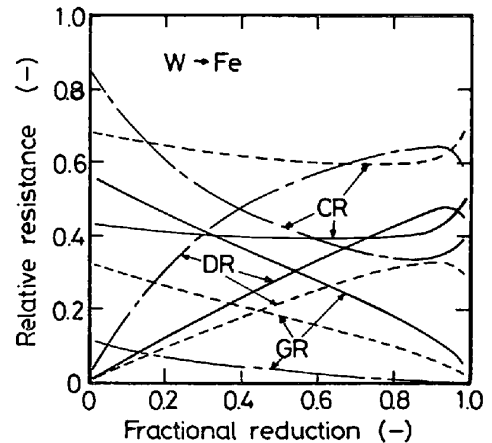


GR : Diffusion resistance in gas film,
DR : Diffusion resistance in wustite layer,
CR : Chemical reaction resistance.

T°C	k _f cm/sec	D _s cm ² /sec	kc cm/sec
1000	6.22	0.203	2.202
900	5.49	0.121	0.834
800	4.79	0.0716	0.264

r₀ = 0.5cm, εh = 0.11, Q = 1 NI/min.

Fig. 15. Contributions of resistances to the overall resistance. (Reduction step of magnetite to wustite.)



GR : Diffusion resistance in gas film,
DR : Diffusion resistance in iron layer,
CR : Chemical reaction resistance.

T°C	k _f cm/sec	D _s cm ² /sec	kc cm/sec
1000	6.16	0.905	2.386
900	5.45	0.585	0.870
800	4.76	0.0433	0.263

r₀ = 0.5cm, εh = 0.11, Q = 1 NI/min

Fig. 16. Contributions of resistances to the overall resistance. (Reduction step of wustite to iron.)

わかつた。しかし、還元率曲線は、未反応核モデルで充分表現されていると考えられる。したがつて、工業的な実用性の点からは、未反応核モデルで充分であると思われるが、学問的な興味という点からは、今後、検討を要す課題と言えよう。

4.3 抵抗比

Fig. 14~16 に各反応段階における 3 つの過程の抵抗

比を示した. 3つの過程の総抵抗は次式で表わされ,

$$R_M = \frac{1}{k_f} + \frac{r_0(r_0-r)}{D_{sr}} + \frac{(r_0/r)^2}{kc(1+1/Ke)} \dots\dots\dots (22)$$

抵抗比は, この式の左辺で右辺の各項を割ることによつて得られる.

Fig. 14 には, $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ の段階の抵抗比を示した. 図の様に, はじめ化学反応抵抗が大きく, 高還元率側では粒子内拡散抵抗が大きくなっている. また, 温度が高くなるにつれて, 粒子内拡散抵抗は小さくなっているが, 化学反応抵抗の方は逆に大きくなっており, 温度が高くなれば化学反応抵抗が小さくなるという一般に認められている傾向¹⁾とは反対になっている. しかし, この傾向は, 化学反応速度定数 kc_m の温度上昇による増加より, 迷宮度の温度上昇による増加の方が大きいという事実によつて説明できる. すなわち, ガス拡散係数 D_{AB} は温度によつて, さほど大きく変化はしないが, ペレットの細孔構造が温度によつて大きく変わり, そのため, 迷宮度, したがつて, 粒子内有効拡散係数が温度とともに急激に大きくなり, その結果, 温度が高い方で, 化学反応抵抗が相対的に大きくなったものと思われる.

Fig. 15 には, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ の段階の抵抗比を示した. この場合は, 温度が高くなると, 化学反応抵抗が小さくなり, 粒子内拡散抵抗が大きくなっている.

Fig. 16 には, $Fe_xO \rightarrow Fe$ の段階の抵抗比を示した. この場合では, ガス温度が上昇するにつれて, ガス境膜内物質移動抵抗が著しく大きくなっていることがわかる. また, この場合も, ペレットの構造上の影響を受け, 化学反応抵抗と粒子内拡散抵抗の温度依存性が不規則になつている.

3つの反応段階で比較してみると, ガス境膜抵抗の影響は, $Fe_xO \rightarrow Fe$ の段階に著しいが, 他の段階では, その寄与はあまり大きくない. 他の2つの抵抗については, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$ の段階では反応後期を除いて反応抵抗の寄与の方が大きい, $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ の段階では両抵抗の寄与は同程度である. 一方, $Fe_xO \rightarrow Fe$ の段階では $900^\circ C$ と $1000^\circ C$ では反応抵抗の寄与の方が大きい, $800^\circ C$ では同程度になつている.

5. 結 言

気孔率の比較的低いヘマタイトペレットを適当な組成の $CO-CO_2$ 混合ガスによつて $800 \sim 1050^\circ C$ の温度範囲で, $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO$, $Fe_xO \rightarrow Fe$ と段階ごとに還元し, 還元率曲線を得た. その結果に, 等温未反応核モデルを適用し, 混合律速の解法で速度パラメータを得た. その結果をまとめると次のようになる.

(1) 各段階の化学反応速度定数 kc_m , kc_w , kc_{Fe} としてそれぞれ以下の式を得た.

$$kc_m = \exp(7.768 - 18.92 \times 10^3/RT)$$

$$kc_w = \exp(12.18 - 28.80 \times 10^3/RT)$$

$$kc_{Fe} = \exp(12.70 - 29.91 \times 10^3/RT)$$

(2) 各反応生成物層の迷宮度 ξ_m , ξ_w , ξ_{Fe} として以下の式を得た.

$$\log_{10} \xi_m = 0.382 \times 10^{-2} T - 5.352$$

$$\log_{10} \xi_w = 0.159 \times 10^{-2} T - 2.467$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.124 \times 10^{-2} T - 1.734 \quad (T \geq 1173K)$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.102 \times 10^{-1} T - 12.25 \quad (T < 1173K)$$

(3) これらの得られた速度パラメータを使用して, 各々の反応段階について計算で求めた還元率曲線は実測値と良く一致した.

(4) 抵抗比は, ペレットの細孔構造の影響を受け, 必ずしもガス温度が高くなれば, 粒子内拡散抵抗の寄与が大きくなり, 化学反応抵抗の寄与が小さくなるとは言えない.

最後に, 本実験で使用した自記熱天秤の考案, 設計をしてくれた九州大学大学院生, 上甲忠嗣君 (現在, 住友金属鹿島製鉄所) に深く感謝します.

記 号

C_b : バルク CO ガス濃度	(mol/cm ³)
C_e : 平衡 CO ガス濃度	(mol/cm ³)
D_{AB} : ガス拡散係数	(cm ² /sec)
D_s : 生成層内有効拡散係数	(cm ² /sec)
D'_s : 未反応核内有効拡散係数	(cm ² /sec)
d_0 : 被還元酸素濃度	(g-atom/cm ³)
F : 還元率	(-)
f : 生成層の相対厚さ ($= (r_0 - r)/r_0$)	(-)
ke : 平衡定数	(-)
kc , kc_i : 化学反応速度定数	(cm/sec)
k_f : 収支抵抗を加味したガス境膜内物質移動係数	(cm/sec)
k_g : RANZ らの式から得られるガス境膜内物質移動係数	(cm/sec)
k_v : ペレット単位体積あたりの化学反応速度定数	(sec ⁻¹)
LHS : (2)式で定義される関数	(sec/cm)
Q : ガス流量	(Nl/min)
R : 気体定数	(cal/molK)
R_M : 総括抵抗	(sec/cm)
r : 未反応球径	(cm)
r_0 : ペレット半径	(cm)
T : 温度	(K), ($^\circ C$)
u : ペレットに向かうガス流速	(cm/sec)
\bar{u} : 管断面平均ガス流速	(cm/sec)
u_{max} : 管断面最大ガス流速	(cm/sec)
V_T : ガス流量	(cm ³ /sec)
X : $= 3f - 2f^2$	(-)

θ : 時間	(sec), (min)
μ : ガスの粘度	(g/cm·sec)
ρ : ガスの密度	(g/cm ³)
ε_i : i 層の気孔率	(-)
ξ_i : i 層の迷路度	(-)
ϕ : Thiele 数	(-)

添 字

 $i = \text{Fe}, w, m, h$ Fe : 鉄層または Fe/Fe_xO 界面 w : Fe_xO 層または Fe_xO/Fe₃O₄ 界面 m : Fe₃O₄ 層または Fe₃O₄/Fe₂O₃ 界面 h : Fe₂O₃ 層

文 献

- たとえば, 森山 昭, 八木順一郎, 鞭 巖: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 528
- R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- たとえば, 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 597
- たとえば, G. NABI and W.-K. LU: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 2471
- S. P. TRUSHENSKI, K. LI, and W. O. PHILBROOK: Met. Trans., 5 (1974), p. 1149
- M. ISHIDA and C. Y. WEN: Amer. Inst. Chem. Eng. J., 14 (1968), p. 311
- 原 行明: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1441
- T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377
- W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 141
- H. W. ST., CLAIR: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1145
- 藤田重文: 化学機械, 15 (1951), p. 234
- W. LIGHT and D. G. STECHERT: J. Phys. Chem., 48 (1944), p. 23
- C. R. WILKE: J. Chem. Phys., 18 (1950), p. 517
- 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1888
- L. BOGDANDY and H.-J. ENGELL: The Reduction of Iron Ores, (1971) [Verlog Stahleisen m. b. H. Düsseldorf]
- P. VALLET and P. RACCAH: Mém. Sci. Rev. Métallurg., 62 (1965), p. 1
- 徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1899
- 八幡製鉄, 東研: 学振委 54 資料, No. 54-1088, (1967.10.17)