

## 論 文

UDC 622.341.1-188:669.162.282:543.78

## 酸化鉄ペレットの還元速度に寄与する収支抵抗の実験的検討

近江 宗一\*・碓井 建夫\*・内藤 誠章\*<sup>2</sup>・南出 行信\*<sup>3</sup>

## Experimental Study of the Resistance Due to the Rate of Gas Flow on the Reduction of an Iron Oxide Pellet

Munekazu OHMI, Tateo USUI, Masaaki NAITO, and Yukinobu MINAMIDE

## Synopsis :

Single basic hematite-pellets (porosity 24%) are reduced in two reactors of 54 and 156 mm I.D. over a temperature range from 600° to 1 000°C and a flow-rate range 0.1 to 20 Nl/min. In the initial stage of reduction, hydrogen is diluted by nitrogen which flows through a reactor until it reaches a set temperature, and the reaction retards especially at low flow rates. In the course of reduction, hydrogen is also diluted by the product gas (H<sub>2</sub>O). For these dilution processes, the dispersion model has been introduced into the unreacted-core shrinking model for one interface in consideration of the resistance due to the rate of gas flow proposed by Clair.

Contribution of this resistance, denoted by  $\kappa$  ( $0 \leq \kappa \leq 1$ ,  $\kappa=0$  and  $1$  imply the analyses without and with the resistance proposed by Clair, respectively), is examined by comparing calculated reduction curves with experimental ones: The value of  $\kappa$  increases as the flow rate decreases. With appropriate selection of kinetic constants, the modified model produces a greatly improved fit to experimental data.

## 1. 緒 言

酸化鉄ペレット単一球の還元反応速度の解析には、種々のモデル<sup>1)~17)</sup>が適用されているが、ペレット周辺的气体拡散抵抗については不十分なところがある。このペレット周辺的气体拡散抵抗としては、ガス境界内拡散抵抗のみを用いる解析<sup>4)~8)14)~16)</sup>と CLAIR<sup>9)</sup>ら<sup>10)~13)</sup>の収支抵抗も考慮した解析とがあり、従来低流量(ペレット周辺的气体拡散抵抗がペレット内ガス拡散抵抗、化学反応抵抗に比べて無視できない流量)においては、後者のほうが前者よりは優れていることが、理論的に<sup>11)</sup>、あるいは実験的に<sup>10)18)19)</sup>示されてきた。しかし、低流量において、どちらの解析方法を用いても、実測還元曲線をうまく表せない<sup>18)20)</sup>。その一つは、低流量還元の場合、初期にシグモイド型還元曲線を示すが、これが従来の解析法では表せないことにある。このシグモイド型還元曲線を示す原因としては、核生成に伴う潜伏期の影響<sup>21)22)</sup>も考えられるが、本実験では高流量において顕著な潜伏期が観察されていないこと、ならびに流量が低くなるほど停

滞が著しくなることから、昇温中に流していた不活性ガスと還元ガスとの混合によるペレット近傍でのガス本体の濃度変化(以後、希釈効果と呼ぶ)が主因であると考えられる。

そこで、本研究は、従来の収支抵抗を検討しようとするものであるが、その際、解析の容易な等温系に対する一界面未反応核モデル<sup>4)~13)</sup>を使用し、ガス切り換え時の濃度変化の計算に対して、分散モデルに基づく式<sup>23)24)</sup>を利用して還元曲線を求め、二つの反応管を用いた実験値と比較することにより、前記ペレット周辺的气体拡散抵抗を再評価する。同時に低流量時における還元速度の解析法をより合理化する。さらに、流れを栓流と仮定して遅れ時間だけを考慮した解析結果も示して、前者との比較も試みた。

## 2. 実 験

同一流量において、還元初期の不活性ガスと還元ガスとの混合状態、ならびにペレット周辺的气体拡散抵抗に占める収支抵抗の割合を変えて検討する目的で、内径

昭和 53 年 4 月本会講演大会および第 3 回国際鉄鋼会議にて一部発表<sup>23)</sup>

昭和 55 年 8 月 22 日受付 (Received Aug. 22, 1980)

\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

\*<sup>2</sup> 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

\*<sup>3</sup> 大阪大学大学院 (現:大蔵省) (Graduate School, Osaka University, Now The Ministry of Finance)

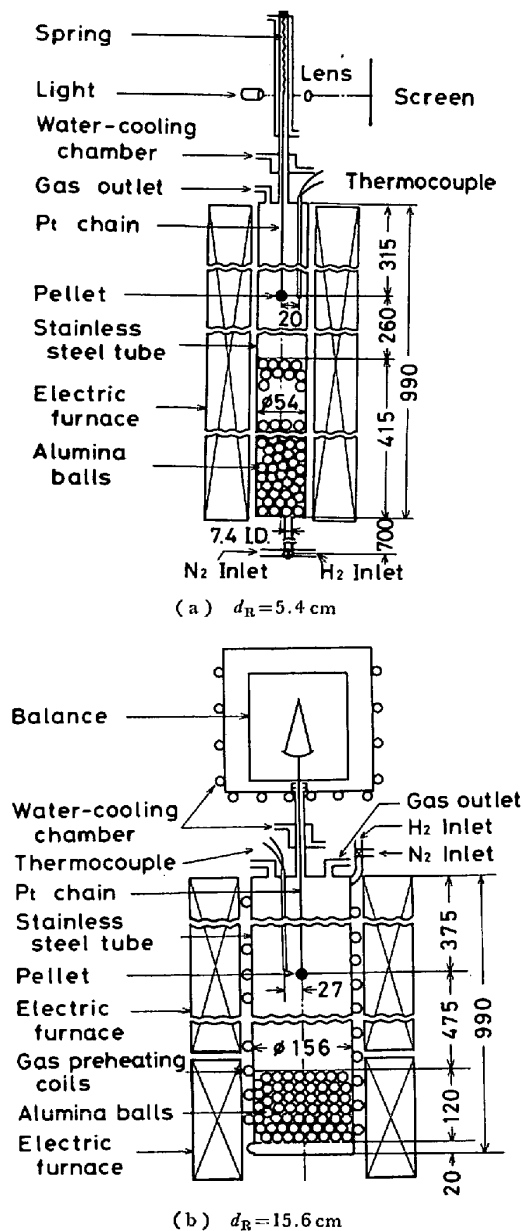


Fig. 1. Schematic representation of the apparatus used; dimensions in mm.

5.4 cm と 15.6 cm の二つの反応管を使用した (Fig. 1 参照). また, 還元ガスとして, 市販の水素ガスを用いた. 反応管内には, ガスの予熱と整流を兼ねて, アルミナ球充填層を設置した. Fig. 2 に反応管内の温度分布を示すが, 10~15 cm の均熱帯が存在し, この部分にペレットを設置した. なお昇温中に反応管内に流していた N<sub>2</sub> ガスを, 炉が所定温度に到達した後, 約 30 min 保持してから, 4方コックで H<sub>2</sub> ガスに切り換えたが, その瞬間を解析の際の時間の原点 ( $t=0$ ) にとつた.

実験条件は, 還元温度 600~1000°C, ガス流量 0.095~20 Nl/min で, 試料としては, 気孔率 0.24, 直径 1.10 ± 0.02 cm, 重量 2.7 ± 0.1 g, 真密度 5.1 g/cm<sup>3</sup>, みか

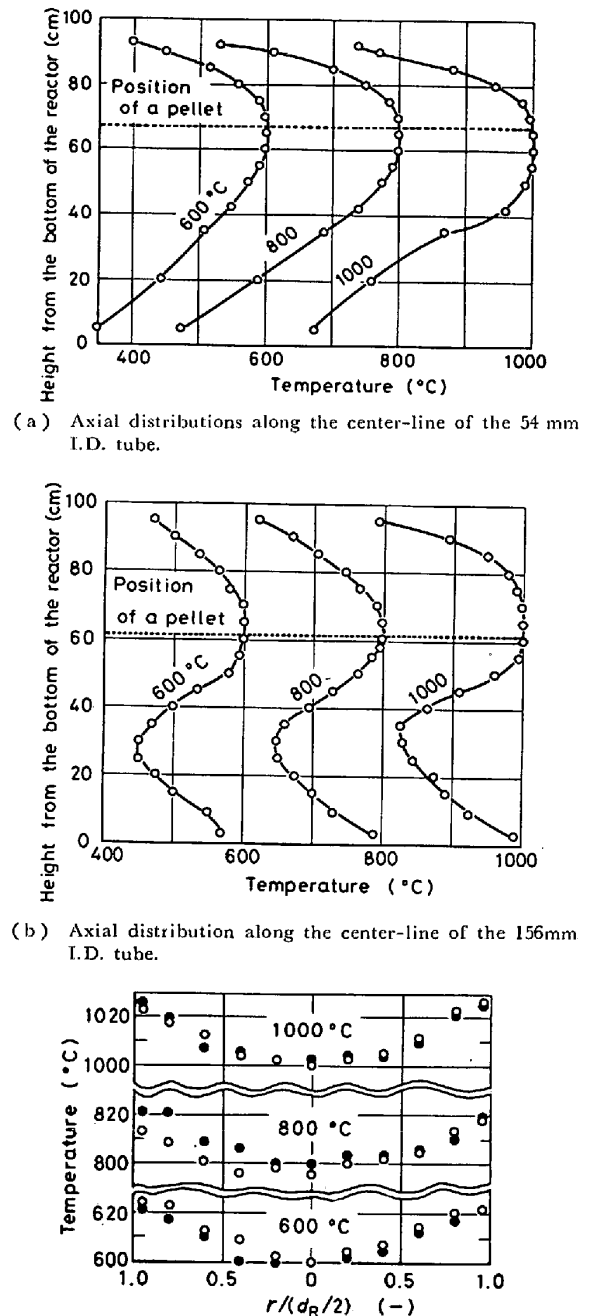


Fig. 2. Temperature distribution profiles in the reactors.

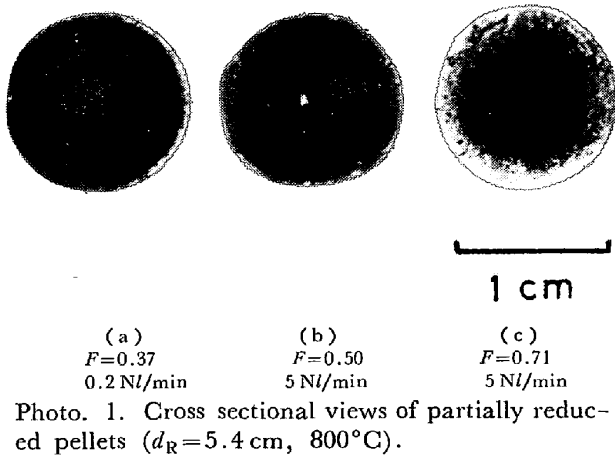
け密度 3.9 g/cm<sup>3</sup> の実験用塩基性ペレットを使用した. その化学分析値は, Table 1 のとおりである.

### 3. 理 論

部分還元したペレットの断面写真を Photo. 1 に, EPMA による線分析結果を Fig. 3 に示すが, 低流量においてもマクロ的には界面は比較的明瞭であるといえる. またペレット内温度降下も,  $d_R=5.4$  cm, 5 Nl/min

Table 1. Chemical analysis of the sample pellets.

Component	Total Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	P	S	Others
Weight %	67.5	0.216	0.753	0.334	1.62	0.028	0.020	0.010	0.001	0.758



く、したがって上述のようにポアズイユ分布を形成している場合にもペレット近傍でのガス濃度は、管横断面上では均一と考えてもよいとされている。本実験装置では、(1)式が満足されており、さらにガス入口が閉端で、ペレット位置が直管 (closed-open (semi-infinite) 系) であることから、ペレット直前での H<sub>2</sub> ガス濃度の時間的变化すなわち希釈効果を表す式として、分散モデル (dispersion model) に基づく次式<sup>23)24)</sup>が適切であると考えられる。

$$C_{H_2b}^* = C_{H_2b} \{ \exp(Pe \cdot Z) \operatorname{erfc}(\sqrt{Pe \cdot Z/\tau/2} + \sqrt{Pe \cdot Z \cdot \tau/2}) + \operatorname{erfc}(\sqrt{Pe \cdot Z/\tau/2} - \sqrt{Pe \cdot Z \cdot \tau/2}) \} / 2 \quad (2)$$

ここで

$$\tau = t/\theta, \quad \theta = L/u, \quad Pe = u \cdot d/D, \quad Z = L/d \quad (3)$$

なお、希釈効果を考慮しない場合には次式を用いる。

$$C_{H_2b}^* = C_{H_2b} \quad (4)$$

### 3.1.1 分散係数の評価

ペクレ数 *Pe* を評価する場合、まず充填層内および空筒内での分散係数 *D<sub>J</sub>* (*J*=B, C, E) を求めておく必要がある。

#### (1) 充填層における分散係数の評価

乱れが完全に発達したときの極限状態については、McHENRY ら<sup>26)</sup>、ARIS ら<sup>27)</sup>によつて研究されているが、極限状態でない場合の分散係数の実測値は、比較的少ない。BISCHOFF ら<sup>28)29)</sup>は、各種流れ場にある流体の分散を記述するため、一般性のあるモデルを提出して理論値を求め、一部従来の実験値を加えて、レイノルズ数に対する分散係数の関係をシュミット数 ( $Sc = \mu/(\rho D_{X-Y})$ ) をパラメータとした線図 (文献 29) の Fig. 2) で表している。ここでは、これを用いて本実験の各レイノルズ数、シュミット数 ( $Sc = \mu_{H_2}/(\rho_{H_2} D_{H_2-N_2}) \approx 1$ ) における分散係数を評価する。

#### (2) 空筒内における分散係数の評価

空筒内における分散係数 *D<sub>J</sub>* (*J*=C, E) は、ARIS<sup>30)</sup>によつて次式のように求められている。

$$D_J = D_{H_2-N_2} + u_m^2 d^2 / (192 D_{H_2-N_2}) \quad (5)$$

一方、BISCHOFF らは、空筒の場合についても充填層の場合と同様の線図 (文献 29) の Fig. 1) を示しており、*Sc*=1 の場合にその図から読み取つた *D<sub>J</sub>* 値は (5)式から得られる *D<sub>J</sub>* 値とほぼ一致 (本実験の条件では ±15% 程度以内) している。したがってここでは、

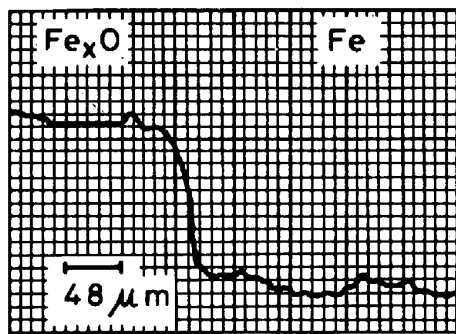


Fig. 3. Oxygen concentration profile measured by EPMA over cross section of a pellet after 48% reduction (*d<sub>R</sub>*=5.4 cm, 800°C, 2 Nl/min).

の場合、還元初期に現れる最大値が、600, 800, 1000°C でそれぞれ 10, 20, 30°C 程度であり、比較的小さい。そこで、本研究では特に、ペレット周辺でのガス拡散抵抗を問題としていることから、解析の容易な等温系に対する一界面未反応核モデル<sup>4)~13)</sup>を使用することにした。

### 3.1 初期ガス濃度変化の解析

4 方コックで N<sub>2</sub> ガスを H<sub>2</sub> ガスに切り換えた瞬間から、後者は前者と混合し始めるが、アルミナ球充填層、空筒部分を流れる間にさらに混合され、ペレットに到達することになる。また、反応管内の流れ自体は、アルミナ球充填層で整流され、さらに空筒内の助走区間を経てペレット近傍では、ハーゲン・ポアズイユの法則に従う分布に近づくものと思われる。ところが、TAYLOR<sup>25)</sup>によれば、次式

$$28.9(L/d_R) \gg u_m d_R / D_{H_2-N_2} \quad (1)$$

が満足される場合には、管半径方向の拡散の影響が大き

Table 2. Values of  $Pe_J$  and  $\theta_J$  at the maximum and the minimum temperatures in the sections of empty tube and packed bed.

Section	Temperature(°C)	$Pe_J(-)$	$\theta_J(s)$
Empty tube	800 (max.)	0.47	44.8
	730 (min.)	0.50	48.1
Packed bed of alumina balls	730 (max.)	1.13	31.0
	470 (min.)	1.22	41.5

Condition :  $d_R=5.4\text{cm}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $0.2\text{ NI/min}$

(5)式により分散係数を評価することにする。

3.1.2 ペクレ数  $Pe$  および平均滞留時間  $\theta$  の評価

Fig. 2 に示すように反応管内に温度分布が存在する場合、流速が変化するため、各位置におけるペクレ数  $Pe$  および平均滞留時間 (mean residence time)  $\theta$  を評価する必要がある。なお管半径方向の温度変化は、管軸方向の変化と比べて小さいので、これを無視して、管中心軸上の温度を基に検討を行う。

アルミナ球充填層の区間とその上部のペレット位置までの空筒の区間において、最高温度または最低温度をその区間の温度とした場合のペクレ数  $Pe_J$  と平均滞留時間  $\theta_J$  の計算値の一例を Table 2 に示す。このような結果から判断して、ここでは各区間における  $Pe_J$  および  $\theta_J$  の値として、最高温度と最低温度において得られるそれぞれの値の平均値を使用することにした。

そこで、まず平均滞留時間  $\theta$  は、次式のように表される。

$$\theta = \theta_C + \theta_B + \theta_E \dots\dots\dots (6)$$

$$\theta_C = L_C/u'_m, \theta_B = L_B/u_B, \theta_E = L_E/u_m \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $\theta_C$  は4方コックから反応管入口までの導管の区間の平均滞留時間であり、温度分布の影響は同じように加味してある。つぎに、(2)式中の  $Pe \cdot Z$  の項についても、導管の区間も含めた三つの区間全体に対する値を求めなければならないが、これを正確に評価することはむずかしい。導管内は短時間で通過するために、上記の値に与える混合分散の影響は小さいと考えられる。そこで、全体の区間に対する  $Pe \cdot Z$  の値を、反応管内のアルミナ球充填層と空筒の二つの区間の  $Pe_J \cdot Z_J$  値の和、すなわち次式

$$Pe \cdot Z = Pe_B \cdot L_B/d_R + Pe_E \cdot L_E/d_R \dots\dots\dots (8)$$

$$Pe_B = u_B \cdot d_R/D_B, Pe_E = u_m \cdot d_R/D_E \dots\dots\dots (9)$$

の形で近似することにした。このようにして計算した  $Pe \cdot Z$  と  $\theta$  の値の例を Table 3 に、また(2)式から計算したガスの濃度変化を Fig. 4 に示す。  $Pe \cdot Z=0$  が完全混合流れ (backmix flow),  $Pe \cdot Z=\infty$  が栓流 (plug

Table 3. Values of  $Pe \cdot Z$  and  $\theta$  at various temperatures and flow rates.

$d_R$ (cm)	Temperature (°C)	Flow rate (NI/min)	$Pe \cdot Z$ (-)	$\theta$ (s)	
5.4	600	0.2	13.0	111	
		5	57.6	4.4	
	800	0.095	6.0	182	
		0.2	11.4	91	
		5	57.2	3.6	
	1000	5	0.095	5.4	155
5			52.9	3.1	
15.6	800	0.2	0.7	867	
		20	26.4	8.7	
	1000	20	0.2	0.6	749
			20	49.2	7.5

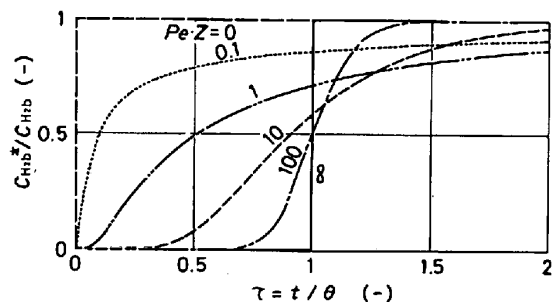


Fig. 4. Hydrogen-concentration changes, calculated by Eq. (2), at the position of a pellet.

flow) の場合であり、本実験の条件では、両者の中間的な混合状態となる。

3.2 収支抵抗

CLAIR<sup>9)</sup> は、反応管内において還元ガスと生成ガスとの間の完全混合を仮定して還元ガスの収支式より、ペレットのまわりのガス相の濃度を算出したが、ここではガス相の濃度について再吟味し、収支抵抗を表す式に修正を加えることにする。

いまペレット前方の水素ガス濃度  $C_{H_2b}$  は(2)式で表され、ペレット後方の水素ガス濃度を  $C_{H_2a}$  と表しておくと、反応速度に擬定常状態を仮定した場合の物質収支式は、つぎのようになる。

$$C_{H_2b} V_T + n_{H_2} = C_{H_2a} V_T \dots\dots\dots (10)$$

反応により生成した水蒸気は、ペレット表面から半径方向に拡散してゆくので、まず前岐点近傍では、この拡散してきた一部の水蒸気とバルクガスとが混ざり合う。つづいてその混合ガスは、ペレット表面近傍を下流へ進むに従つて水蒸気をさらに含んでいく。ところで流量によつて程度は異なるが、円管内にある球のまわりの速度分布、反応管内の温度分布、自然対流などの影響を受けて、

ガス相がよく混合される場合には、境界層の外側のペレット周辺部では、ほぼ均一な濃度  $\bar{C}_{H_2a}$  になっているものと考えられる。しかも総括反応速度を導出する際に、球対称を仮定しているため、ガス境界のまわりの水素ガス濃度として、このような平均濃度  $\bar{C}_{H_2a}$  を用いると解析が容易になる。この  $\bar{C}_{H_2a}$  は、ペレット前方の水素ガス濃度  $C_{H_2b}^*$  とペレット後方の水素ガス濃度  $C_{H_2a}$  の重みつき平均値として次式のように表しておく。

$$\bar{C}_{H_2a} = (1-\kappa)C_{H_2b}^* + \kappa \cdot C_{H_2a} \quad (0 \leq \kappa \leq 1) \dots (11)$$

(10), (11)式より

$$\bar{C}_{H_2a} = C_{H_2b}^* + \kappa \cdot n_{H_2} / V_T \dots (12)$$

となり、ここで  $\kappa$  は収支抵抗の寄与の程度を表す係数である。すなわち従来解析では  $\kappa=0$  ( $\bar{C}_{H_2a} = C_{H_2b}^*$ , 栓流に対応) が収支抵抗を考慮しない場合、 $\kappa=1$  ( $\bar{C}_{H_2a} = C_{H_2a}$ , 完全混合流れに対応) が収支抵抗を考慮した場合に相当するが、一般には、 $\kappa$  はこれらの中間程度の値をとるものと考えられる。

### 3.3 総括反応速度

ヘマタイトペレットの水素ガスによる還元反応が一界面未反応核モデルに従い、さらに収支抵抗も加味したガス境界内拡散

$$n_{H_2r}^* = -4\pi r_0^2 k_f^* (C_{H_2b}^* - C_{H_2(o)}) \dots (13)$$

擬定常状態を仮定した粒内拡散

$$n_{H_2d} = -4\pi D_e (C_{H_2(o)} - C_{H_2i}) / (1/r_i - 1/r_0) \dots (14)$$

および化学反応

$$n_{H_2c} = -4\pi r_0^2 k_c (1 + 1/K_e) (C_{H_2i} - C_{H_2e}) \dots (15)$$

の三つの過程が定常逐次的に進行する混合律速

$$n_{H_2r}^* = n_{H_2d} = n_{H_2c} = n_{H_2} (< 0) \dots (16)$$

を仮定すると、総括反応速度は次式で表される<sup>11)</sup>。

$$n_{H_2} = - \frac{4\pi r_0^2 (C_{H_2b}^* - C_{H_2e})}{\frac{1}{k_f^*} + \frac{(1-F)^{-1/3} - 1}{D_e/r_0} + \frac{(1-F)^{-2/3}}{k_c(1+1/K_e)}} \dots (17)$$

ここで

$$k_f^* = (1/k_f + 4\pi r_0^2/V_T)^{-1} \dots (18)$$

$$F = 1 - (r_i/r_0)^3 \dots (19)$$

つぎの関係

$$n_{H_2} = 4\pi r_0^2 (dr_i^3/dt) = -4\pi r_0^2 (dF/dt) \dots (20)$$

を(17)式に代入し、 $t$  で積分するとつぎのような  $F$  と  $t$  の関係式が得られる。

$$\frac{1}{3\rho_P r_0} \int_0^t (C_{H_2b}^* - C_{H_2e}) dt = \frac{F}{3k_f^*} + \frac{3-3(1-F)^{2/3}-2F}{6D_e/r_0} + \frac{1-(1-F)^{1/3}}{k_c(1+1/K_e)} \dots (21)$$

上式はさらにつぎのようにも変形できる<sup>6)</sup>。

$$\Psi(t) \equiv \frac{1}{3\bar{F}} \left\{ \frac{1}{\rho_P r_0} \int_0^t (C_{H_2b}^* - C_{H_2e}) dt - \frac{F}{k_f^*} \right\} = \frac{3\bar{F} - 2\bar{F}^2}{6D_e/r_0} + \frac{1}{k_c(1+1/K_e)} \dots (22)$$

ただし

$$\bar{F} = 1 - (1-F)^{1/3} \dots (23)$$

実験データを  $\Psi(t)$  対  $(3\bar{F} - 2\bar{F}^2)$  でプロットすると、一界面未反応核モデルに従う場合、直線関係が得られるはずであり、その結果この直線の切片と勾配よりそれぞれ化学反応速度定数  $k_c$  と有効拡散係数  $D_e$  が求まることになる。なお、ガス境界内物質移動係数の推算には、著者らの一部がナフタリン球を用いて実験的に導出した、シャーウッド数  $Sh$  に対する次式<sup>31)</sup>をそのまま用いることにした。

$$2r_0 k_f / D_{H_2-H_2O} \equiv Sh = 2 + 0.58 Sc^{1/3} Re_P^{1/2} \dots (24)$$

ただし

$$Sc = \mu_{H_2} / (\rho_{H_2} D_{H_2-H_2O}), \quad Re_P = 2r_0 u \rho_{H_2} / \mu_{H_2} \dots (25)$$

とし、ペレットに向かう流速  $u$  は  $u_m$  の2倍とした<sup>11)</sup>。また  $\mu_{H_2}$ ,  $D_{H_2-H_2O}$ ,  $D_{H_2-N_2}$ ,  $K_e$  (鉄-ウスタイト系の値を仮定する<sup>11)</sup>) の各値は、文献<sup>11)</sup>に示した推算式を用いて評価した。さらに(21), (22)式中の積分値の評価に際しては、時間さきみを1sとし、(2)式から求めた各瞬間の  $C_{H_2b}^*$  値を用いて、1minごとにシンプソン法により数値積分を行い、時刻0~ $t$ の和を求めた。(22)式に基づいて混合律速プロットによる解析を行う場合には、各還元時間  $t$  に対する実測還元率  $F$  を用いて、 $\Psi(t)$  と  $(3\bar{F} - 2\bar{F}^2)$  を算出した。また(21)式により還元曲線を計算する場合には、所定時間  $t$  に対して、同式を満足する  $F$  値を数値的に求めた。なお以上の結果は、時間さきみを0.1sとした場合の結果とほとんど差がない。

## 4. 結果および考察

解析に先立ち、まず部分還元した試料の直径とそれらから求めた体積膨脹率とを還元率との関係で示した例をFig. 5に掲げる。ウスタイトから鉄への還元が律速段階であると考えられる約30%以上の還元率領域で、還元

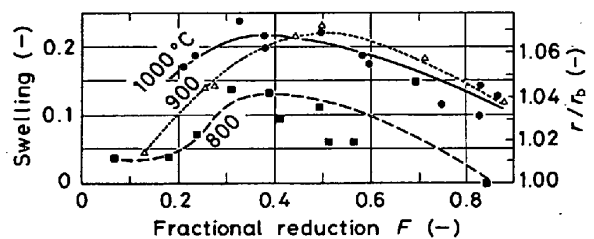


Fig. 5. Swelling behavior during reduction ( $d_R = 5.4$  cm, 5 Nl/min).

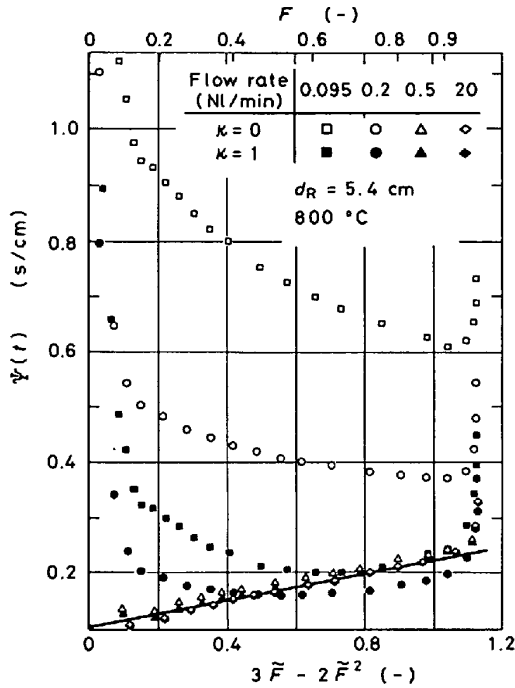


Fig. 6. Effect of flow rate on the mixed-control plots:  $\Psi(t)$  in Eq. (22) vs.  $3\bar{F}-2\bar{F}^2$  in case of  $C_{H_2b}^* = C_{H_2b}$ .

末期を除くと、平均的には 800°C で約 12%、900、1000°C で約 20% 体積膨脹している。そこで計算に使用するペレット直径としては、この段階の平均的な直径を用いることにした。

4.1 速度パラメータの決定

Fig. 6 に  $d_R=5.4$  cm の反応管において 800°C, 0.095 ~ 20 NI/min で、バルクガス濃度を一定とした場合 (すなわち希釈効果を考慮しない場合) の  $\kappa=0$  と 1 の混合律速プロットを示す。高流量では、 $\kappa=0$  と 1 のプロットの間、ほとんど差がなく、プロット全体の形状も還元初期と末期を除けば、ほぼ直線性を示しており、勾配も正である。それに反し、低流量では、両者でプロットが大きく上下に離れており、しかも低還元率側でともに上に大きくずれている。この原因として、核生成・成長を伴う潜伏期の影響、前述の希釈効果の影響、ヘマタイトの還元では還元初期においてマグネタイトを経てウスタイトに至る還元反応が起こっており、そのため一界面未反応核モデルに従わないことによる影響などが考えられる。このようなことから速度パラメータを決定するためには、上記各種影響とペレット周辺のガス拡散抵抗とがほとんど無視できる高流量において実験を行い、混合律速プロットを用いて解析することが望ましい。Fig. 7 にガス流量 5 NI/min の実験から得られた速度パラメータの温度依存性を、Fig. 8 には還元曲線の計算値と実測

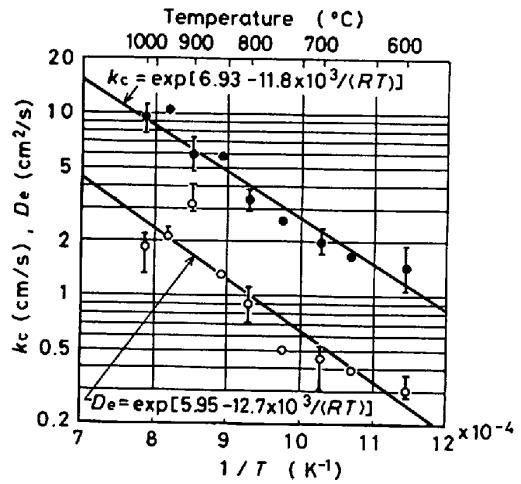


Fig. 7. Arrhenius plots of rate parameters ( $d_R=5.4$  cm, 5 NI/min).

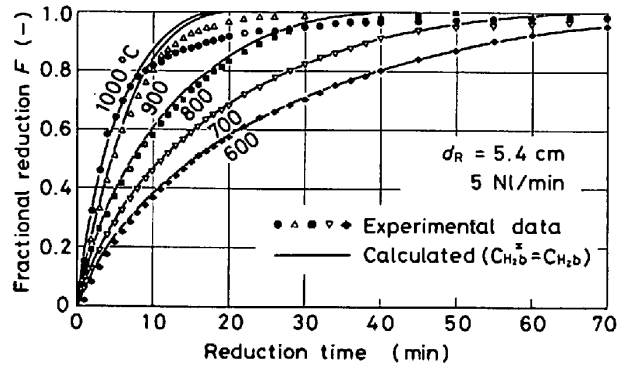


Fig. 8. Variation of reduction curves with reduction temperature.

値との比較を示す。高温度の還元曲線の末期の部分を除けば両者はかなりよく一致している。

4.2 低流量における解析

収支抵抗の寄与の程度を調べるには、他の抵抗に対してペレット周辺のガス拡散抵抗が相対的に大きくなる低流量において実験を行い解析する必要がある。ところが、低流量の場合には還元初期にシグモイド型の還元曲線を示し、このため従来の混合律速プロットにより解析を行う場合には任意の還元率に対する反応時間が大きすぎるため、特に低還元率側で直線より大きく上にずれる (Fig. 6 参照)。そこで、(2) 式を (22) 式に適用して希釈効果を考慮した混合律速プロットを行い収支抵抗の寄与の程度を調べた。Fig. 9 に 800°C, 0.2 NI/min で希釈効果を考慮した場合と考慮しない場合について、 $\kappa=0, 0.8, 1$  の場合の混合律速プロットの比較を示す。ウスタイトから鉄への還元が律速段階と考えられる  $F=0.3$  以降のプロットにおいて、希釈効果を考慮しない場合には、プロットの形状も傾きが負となり解析できないが希

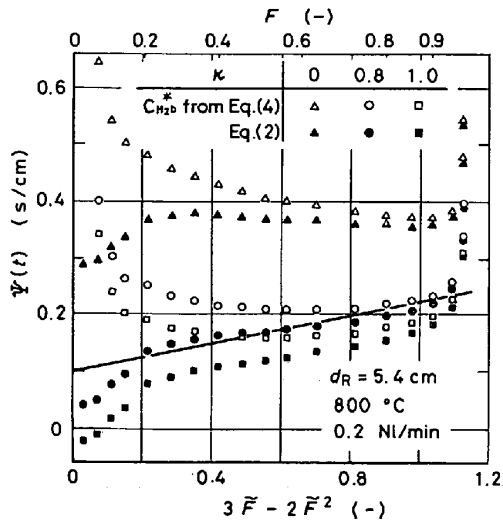


Fig. 9. Comparison between the mixed-control plots calculated by using Eqs. (2) and (4). —, mixed-control plots at high flow rates (see Fig. 6).

積効果を考慮した場合には、収支抵抗を加味すると傾きが正の直線で近似できる。同一試料では、化学反応速度定数  $k_c$  と有効拡散係数  $D_e$  の値が、ガス流量によつて変化しないことを基準にして判断すると、この条件では  $\kappa=0.8$  のときに流量の高い場合の混合律速プロットにほぼ一致する。

つぎに、これらの  $\kappa$  の値を用いて還元曲線を計算し、実測還元曲線と比較したものが Fig. 10 である。なお、この図の中には希釈効果を考慮しない場合についても参考のために合わせて示してある。希釈効果を考慮すると、還元初期のシグモイド型になる還元曲線が良好に表され、さらに  $\kappa=0.8$  とすると、還元中期以降まで定量的にかなりよく一致してくる。他の条件で同様の解析を行い、実測値と比較した結果を Fig. 11 に示す。ここで  $\kappa$  には、Table 4 に示す値を用いた。(2)式で  $Pe \cdot Z = \infty$  すなわち栓流と仮定して遅れ時間  $\theta$  だけを考慮した場合

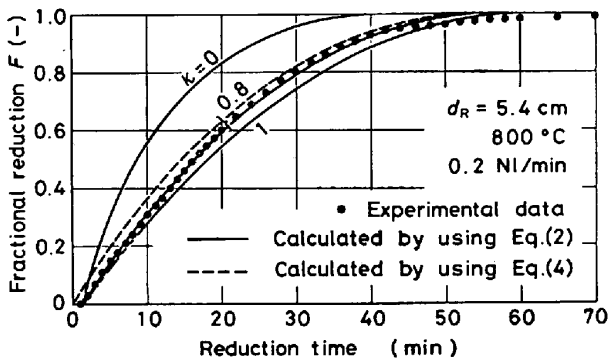
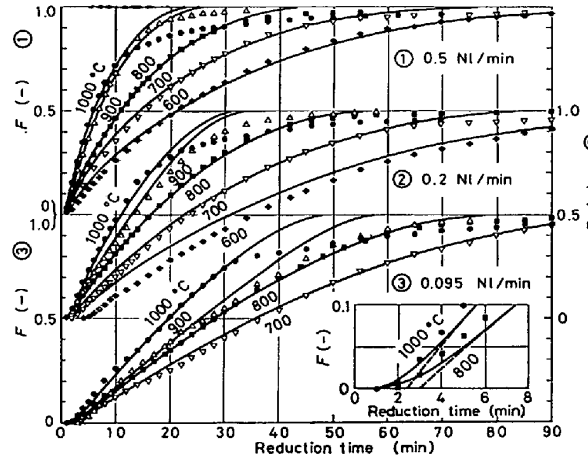
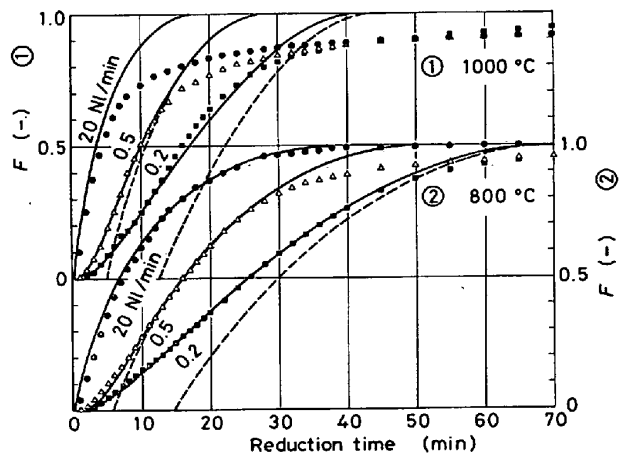


Fig. 10. Comparison between reduction curves calculated by using Eqs. (2) and (4) and experimental data.



(a)  $d_R=5.4\text{cm}$



(b)  $d_R=15.6\text{cm}$

- ▲ ▼ ◆ Experimental data
- Calculated by using Eq.(2) (Present work)
- - - Calculated by using Eq.(2) at  $Pe \cdot Z = \infty$  (In case of plug flow)

Fig. 11. Variation of reduction curves with reduction temperature and flow rate.

の解析も Fig. 11(a) では、流量 0.095 NI/min の場合に、Fig. 11(b) では、低流量の場合に示してあるが、流量が低くなるほど、また反応管径が大きいほど、還元初期に実測値からはずれてくる。それに対して希釈効果を考慮した本解析では、低流量の場合に実測値に明りように現れた還元初期のシグモイド型曲線が、どちらの反応管を用いた場合にも忠実に表されている。ところで、特に 1000°C の場合、還元末期に反応の停滞が顕著に見られ、計算値からはずれてくる。顕微鏡を用いた断面観察結果によると、ペレットの中心から表面近傍まで個々のウスタイト粒子のまわりに、ち密な鉄層が形成されており、このような場合、鉄中に固溶した酸素の固相内拡散が律速する還元形態をとっているものと考えられる<sup>32)</sup>。また 600°C の還元の場合には、初期の停滞期間が長く、

Table 4. Values of  $\kappa$  at various temperatures and flow rates.(a)  $d_R=5.4\text{ cm}$ 

Temperature (°C)	Flow rate (Nl/min)			
	0.095	0.2	0.5	5
600	—	1.0	0.8	0~1
700	0.9	0.9	0.6	0~1
800	0.9	0.8	0.8	0~1
900	1.0	0.8	0.6	0~1
1000	0.8	0.8	0.7	0~1

(b)  $d_R=15.6\text{ cm}$ 

Temperature (°C)	Flow rate (Nl/min)		
	0.2	0.5	20
800	0.9	0.8	0~1
1000	0.8	0.8	0~1

したがって、核の生成・成長による潜伏期や生成水蒸気の吸着などの影響を少しは受けている可能性もあろう。しかしながら、本解析結果は、各温度とも、高流量から低流量まで実測還元曲線の挙動を比較的良好に表している。

以上の解析より、還元曲線を満足いく程度に忠実に記述できる  $\kappa$  の値として、本実験で用いたペレットに対して、Table 4 に示す結果を得た。高流量では 0~1 のいずれの値を与えても還元曲線の計算値には、ほとんど差が現れなかつた。どちらの反応管においても全般的には  $\kappa$  の値は、流量が低くなるほど、わずかに大きくなり、1 に近づいてゆく傾向があるが、細い反応管のほうが、いくぶん小さな値をとる。前述の傾向が現れる一つの要因として、低流量においてペレット後方に発生する死水域の影響ならびに自然対流などの影響が考えられる。これらについては、今後ペレットのまわりのガス流れ、ガス濃度分布を実測して検討することが必要である。

## 5. 結 論

酸化鉄ペレット単一球の水素還元反応において、ペレット周辺の水素拡散抵抗を再評価する目的で、流量 0.095~20 Nl/min、還元温度 600~1000°C の範囲で内径 5.4 cm と 15.6 cm の二つの反応管を用いた実験と、収支抵抗の寄与率を考慮した一界面未反応核モデルに基づく解析とを行い、両者の結果を比較検討して、つぎの結論を得た。

(1) 収支抵抗の影響が大きくなる低流量における実験では、還元初期に反応の停滞が現れる。これは昇温中に流していた窒素ガスによる還元ガス希釈の影響による

ものであるが、このガス切り換え時の濃度変化の計算に対して、分散モデルによる式を使用して解析を行うと、栓流と仮定して遅れ時間だけを考慮した解析では表すことができないシグモイド型還元曲線を記述することができる。

(2) 従来の収支抵抗の項に寄与率  $\kappa$  を導入し、還元曲線を満足いく程度に忠実に記述できる  $\kappa$  の値を検討した結果、本実験で用いたペレットに対して、Table 4 に示す値を得た。0.095~0.5 Nl/min の低流量域では、1~0.6 の値をとり、流量が低くなるほど 1 に近づく。高流量域では 0~1 のいずれの値もとり得る。

(3) (1), (2) 項で述べたように希釈効果を考慮して収支抵抗を加味した一界面未反応核モデルに基づく計算値は、高温度における還元末期の部分を除けば、どちらの反応管を用いた場合にも 700°C 以上の温度における実測還元曲線と、低流量までかなりよく一致する。

おわりに、試料ペレットをご提供いただいた(株)神戸製鋼所中央研究所 成田貴一氏ならびに小野田守氏に対し厚く御礼申し上げます。また本研究に協力した貝田忠彦君(現在、阪和興業(株))に感謝の意を表す。

## 記 号

- $C_{H_2a}$ : ペレット後方の水素ガス濃度 (mol H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>)
- $\bar{C}_{H_2a}$ : (12)式で表されるガス境膜のまわりの水素ガス濃度 (mol H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>)
- $C_{H_2b}$ : パルク相の水素ガス濃度 (一定値)  
(mol H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>)
- $C_{H_2b}^*$ : ペレット前方の水素ガス濃度 (mol H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>)
- $C_{H_2e}$ : 鉄-ウスタイト系の平衡水素ガス濃度  
(mol H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>)
- $C_{H_2i}$ : 反応界面の水素ガス濃度 (mol H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>)
- $C_{H_2(o)}$ : ペレット表面の水素ガス濃度  
(mol H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>)
- $D_e$ : 有効拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)
- $D_{X-Y}$ : X-Y 2成分系の分子拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)
- $D$ : 分散係数 (cm<sup>2</sup>/s)
- $d$ : 管路直径 (cm)
- $d_R$ : 反応管内径 (cm)
- erfc  $z$ : 余誤差関数  $\equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-x^2} dx$
- $F$ : 還元率 (-)
- $\tilde{F} \equiv 1 - (1 - F)^{1/3}$  (-)
- $K_e$ : 反応  $Fe_xO + H_2 = xFe + H_2O$  の平衡定数 (-)
- $k_c$ : 化学反応速度定数 (cm/s)
- $k_f$ : ガス境膜内物質移動係数 (cm/s)
- $k_f^*$ : 収支抵抗を加味したガス境膜内物質移動係数 [(18)式] (cm/s)
- $L$ : 管内の軸方向の距離 (cm)
- $n_{H_2}$ : 総括反応速度 (mol H<sub>2</sub>/s)
- $n_{H_2c}$ : 化学反応速度 (mol H<sub>2</sub>/s)
- $n_{H_2d}$ : 粒内拡散速度 (mol H<sub>2</sub>/s)



$n_{st}$ : 収支抵抗を加味したガス境膜内拡散速度

(mol H<sub>2</sub>/s)

$Pe$ : ペクレ数  $\equiv ud/D$  (-)

$R$ : 気体定数 [cal/(mol·K)]

$r$ : 管半径方向の座標または還元途中のペレット半径 (cm)

$r_b$ : 還元前のペレット半径 (cm)

$r_1$ : 鉄-ヘマタイト界面半径 (cm)

$r_o$ : ペレット平均半径 (cm)

$Sc$ : シュミット数  $\equiv \mu/(\rho D_X - Y)$  (-)

$t$ : 還元時間 (s)

$T$ : 還元温度 (K)

$u$ : 流速 (cm/s)

$u_B$ : アルミナ球充填層中の実流速 (cm/s)

$u_m, u'_m$ : 反応管および導管における横断面平均流速 (cm/s)

$V_T$ : 還元温度におけるガスの実流量 (cm<sup>3</sup>/s)

$Z \equiv L/d$  (-)

$\theta$ : 平均滞留時間  $\equiv L/u$  (-)

$\kappa$ : 収支抵抗の寄与率 (-)

$\mu_{H_2}$ : 水素ガスの粘性係数 [g/(cm·s)]

$\rho_{H_2}$ : 水素ガスの密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_P$ : ペレットの見かけモル密度 (mol Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cm<sup>3</sup>)

$\Psi(t)$ : (22)式の左辺 (s/cm)

添字

J=B, C, E: アルミナ球充填層, 導管および反応管内空筒の各区間における量を表す.

## 文 献

- 1) A. K. LAHIRI: JISI, 206 (1968) 9, p. 925
- 2) R. TAKAHASHI, J. YAGI, and Y. OMORI: Trans. ISIJ, 14 (1974) 1, p. 26
- 3) Y. HARA and S. KONDŌ: Trans. ISIJ, 8 (1968) 5, p. 300
- 4) 森山 昭, 八木順一郎, 靱 巖: 日本金属学会誌, 29 (1965) 5, p. 528
- 5) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) 5, p. 726
- 6) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968) 6, p. 377
- 7) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 26 (1970) 2, p. 83
- 8) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57 (1971) 10, p. 1597
- 9) H. W. ST. CLAIR: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 6, p. 1145
- 10) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969) 14, p. 1297
- 11) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59 (1973) 14, p. 1888; Trans. ISIJ, 16 (1976) 2, p. 77
- 12) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977) 7, p. 1099
- 13) A. W. D. HILLS: Met. Trans., 9B (1978) 1, p. 121
- 14) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) 12, p. 1715
- 15) M. ISHIDA and C. Y. WEN: AICHE J., 14 (1968) 2, p. 311
- 16) J. SZEKELY and J. W. EVANS: Met. Trans., 2 (1971) 6, p. 1691
- 17) 原 行明: 鉄と鋼, 57 (1971) 9, p. 1441
- 18) 小野陽一, 上甲忠嗣: 鉄と鋼, 63 (1977) 12, p. 1785
- 19) 重松浩気, 手嶋俊雄, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬勉: 日本鉱業会誌, 93 (1977) 1073, p. 500
- 20) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 30 (1974) 2, p. 109
- 21) 徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康: 鉄と鋼, 56 (1970) 14, p. 1899
- 22) W. A. JOHNSON and R. F. MEHL: Trans. AIME, Iron and Steel Div., 135 (1939), p. 416
- 23) L. LAPIDUS and N. R. AMUNDSON: J. Phys. Chem., 56 (1952) 8, p. 984
- 24) O. LEVENSPIEL and K. B. BISCHOFF: Adv. Chem. Eng., 4 (1963), p. 95 [Academic Press]
- 25) S. G. TAYLOR: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 219 (1953) 1137, p. 186
- 26) K. W. McHENRY, Jr. and R. H. WILHELM: AICHE J., 3 (1957) 1, p. 83
- 27) R. ARIS and N. R. AMUNDSON: AICHE J., 3 (1957) 2, p. 280
- 28) K. B. BISCHOFF and O. LEVENSPIEL: Chem. Eng. Sci., 17 (1962) 4, p. 245
- 29) K. B. BISCHOFF and O. LEVENSPIEL: Chem. Eng. Sci., 17 (1962) 4, p. 257
- 30) R. ARIS: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 235 (1956) 1200, p. 67
- 31) 近江宗一, 碓井建夫, 松本義朗, 増山嘉一: 鉄と鋼, 64 (1978) 8, p. 1105
- 32) H. K. KOHL and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 6, p. 411
- 33) M. OHMI, T. USUI, Y. MINAMIDE, and M. NAITŌ: Proc. 3rd Int. Iron Steel Congress, (16-20 April 1978, Chicago), p. 472 [ASM]