

H₂-N₂ ならびに CO-N₂ 混合ガスによる酸化鉄 (Fe_xO) ペレットの還元速度の未反応核モデルによる解析

村山 武昭*・吉原 隆史**・小野 陽一*

Analysis of Reduction Rate of an Iron Oxide (Wustite) Pellet with H₂-N₂ and CO-N₂ by Unreacted-core Model

Takeaki MURAYAMA, Takashi YOSHIHARA, and Yoichi ONO

Synopsis :

Reduction experiments of wustite pellets with H₂-N₂ and CO-N₂ gas mixtures of various compositions were carried out at 1 000°C. The wustite pellets were prepared by partial reduction of pure hematite pellets (about 3.9 g in weight, about 0.62 cm in radius, and 0.20~0.25 in porosity) in 50%CO-50%CO₂ gas mixture at 1 000°C. The rate parameters contained in the unreacted-core model were determined by applying the methods of the mixed-control plot and the data-fitting to the reduction data.

In the reduction with H₂-N₂, the rate parameters for both the reactant gas and the product gas should be estimated. The relation between the effective diffusion coefficient in the product layer and the N₂ gas concentration X_{N_2} , is explained in terms of the dependency of the ternary diffusion coefficient on X_{N_2} , but the relation between the apparent chemical reaction rate constant and X_{N_2} cannot be solely explained by that effect. The change of the specific surface area of solid reactant during the reduction should also be taken into account.

In the reduction with CO-N₂, the effect of N₂ gas concentration on the reduction mainly results from the change of the driving force of the reduction.

1. 緒 言

2. 問 題 点

酸化鉄ペレットのガス還元に関する基礎的研究は、従来主として CO あるいは H₂ の単一ガスについて行われており、この場合、反応系のガスは CO-CO₂, H₂-H₂O のように 2 成分系であり、その取り扱い比較的簡単である。しかし、高炉あるいは直接製鉄の実操業では、多くの場合還元ガスとして CO-N₂, CO-H₂-N₂ あるいは CO-H₂ が使われており、その場合、反応系は CO-CO₂-N₂, CO-CO₂-H₂-H₂O-N₂ あるいは CO-CO₂-H₂-H₂O のように多成分系になり、ガスの拡散速度の取り扱いは非常に複雑になる。このような多成分系ガスによる還元に関する基礎的研究は非常に少ない¹⁾²⁾。そこで、本研究では酸化鉄ペレットのガス還元の解析によく使われている未反応核モデルを多成分ガス中での還元解析に応用する場合に生じる問題について、CO-N₂ 系ならびに H₂-N₂ 系ガスによる還元を対象にして検討を加えたので報告する。

還元ガスに N₂ を含む場合の酸化鉄ペレットの還元速度を未反応核モデルで解析する際に生じる問題として、次の点があげられる。

- i) N₂ が混入することにより、反応の駆動力が低下する。
- ii) ガス境界膜内物質移動係数の評価方法。
- iii) 生成物層内有効拡散係数の評価方法。
- iv) ペレットが多孔質で反応帯を形成する場合、未反応核モデルの見掛けの化学反応速度定数は反応帯の有効拡散係数の変化に伴って変化する。したがって、未反応核モデルの見掛けの化学反応速度定数の推算の方法が問題となる。
- v) N₂ が混入することにより反応時間が長くなり、そのためペレットの細孔構造が変化する可能性がある。
- ii) ~iv) の問題の根底には、多成分ガス中でのガスの拡散をどのように取り扱うかという問題がある。還元

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 8 月 13 日受付 (Received Aug. 13, 1981)

* 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: 日本鉱業(株)) (Graduate School, Kyushu University, Now Nippon Mining Company)

によつて生じるガス (CO₂ あるいは H₂O) を含めると、今回の場合、CO-CO₂-N₂ あるいは H₂-H₂O-N₂ 3成分系ガス中におけるガスの拡散を取り扱うことになる。

一般に、多成分系の気相における拡散は、Stefan-Maxwell の式³⁾

$$\nabla X_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{CD_{ji}} (X_i N_j - X_j N_i) \quad (1)$$

で表される。ここで、D_{ij} は i, j 2成分系気体の相互拡散係数、X_i, N_i は、それぞれ i 成分のモル分率と固定座標基準のモル流束を表す。

いま、A-B-C 3成分系の気体を考え、成分 A, B は等モル相互拡散で移動し、一方、成分 C は静止しているとする。すなわち、

$$N_A + N_B = 0 \quad (2)$$

$$N_C = 0 \quad (3)$$

とする。(2), (3)式を(1)式に代入し、さらに

$$X_A + X_B + X_C = 1 \quad (4)$$

の關係を使うと、

$$N_A = -\frac{CD_{AB}}{1 - \left(1 - \frac{D_{AB}}{D_{AC}}\right) X_C} \nabla X_A \quad (5)$$

$$N_B = -\frac{CD_{AB}}{1 - \left(1 - \frac{D_{AB}}{D_{BC}}\right) X_C} \nabla X_B \quad (6)$$

を得る。ここで、

$$D_{Am} = \frac{D_{AB}}{1 - \left(1 - \frac{D_{AB}}{D_{AC}}\right) X_C} \quad (7)$$

$$D_{Bm} = \frac{D_{AB}}{1 - \left(1 - \frac{D_{AB}}{D_{BC}}\right) X_C} \quad (8)$$

とおくと、(5), (6)式はそれぞれ、

$$N_A = -CD_{Am} \nabla X_A \quad (9)$$

$$N_B = -CD_{Bm} \nabla X_B \quad (10)$$

となる。ここで、(7), (8)式で定義される D_{Am}, D_{Bm} はそれぞれ成分 A, B の有効拡散係数 (effective binary diffusivity) と呼ばれている³⁾。(9), (10)式は A-B 2成分系における等モル相互拡散の流束式

$$N_A = -CD_{AB} \nabla X_A, \quad N_B = -CD_{AB} \nabla X_B$$

と形式的には一致している。しかし、一般に D_{AC} ≠ D_{BC} であるので、(7), (8)式から明らかなように、一般には

$$D_{Am} \neq D_{Bm} \quad (11)$$

である。ところで、成分 C の濃度勾配 ∇X_C は(1)~(3)式より、

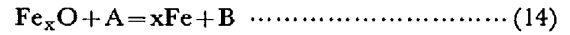
$$\nabla X_C = \frac{X_C}{C} \left(\frac{1}{D_{AC}} - \frac{1}{D_{BC}} \right) N_A \quad (12)$$

となるが、ここでも一般に D_{AC} ≠ D_{BC} のため、

$$\nabla X_C \neq 0 \quad (13)$$

となり、成分 C の流束 N_C は 0 であるが、濃度勾配は一般には存在する。

いま、球状ウスタイト Fe_xO の A-B-C 3成分系ガス (A: H₂ または CO, B: H₂O または CO₂, C: N₂) 中での還元を考える。



上記の反応がトポケミカルに進行すると仮定すれば、反応は次の 5 段階を逐次的に経て進行する。

- 1) 気相本体から粒子外表面までのガス境膜を通しての反応ガス A の移動
- 2) 生成物層を通しての粒子外表面から反応界面までの A の拡散
- 3) 反応界面における (14) 式の反応
- 4) 生成物層を通しての反応界面から粒子外表面までの生成ガス B の拡散
- 5) 粒子外表面から気相本体までのガス境膜を通しての B の移動

ここで、1), 5) をガス境膜内物質移動過程、2), 4) を生成物層内ガス拡散過程、3) を界面化学反応過程と呼ぶ。各過程の速度式は次のように与えられる。

ガス境膜内物質移動過程：

$$-\dot{n}_{gA} = 4\pi r_o^2 k_{fA} (C_A^o - C_A^i) \quad (15)$$

$$\dot{n}_{gB} = 4\pi r_o^2 k_{fB} (C_B^o - C_B^i) \quad (16)$$

生成物層内ガス拡散過程：

$$-\dot{n}_{dA} = \frac{4\pi r_o r_i}{r_o - r_i} D_{eA} (C_A^o - C_A^i) \quad (17)$$

$$\dot{n}_{dB} = \frac{4\pi r_o r_i}{r_o - r_i} D_{eB} (C_B^i - C_B^o) \quad (18)$$

界面化学反応過程：

$$\dot{n}_c = 4\pi r_i^2 kc (C_A^i - C_B^i / Ke) \quad (19)$$

以上の各部分過程が定常的に進行するとすれば、

$$\dot{n} = -\dot{n}_{gA} = -\dot{n}_{dA} = \dot{n}_c = \dot{n}_{dB} = \dot{n}_{gB} \quad (20)$$

となる。(20)式に(15)~(19)式を代入して反応界面および粒子外表面の濃度を消去すると、次式が得られる。

$$\dot{n} = \frac{4\pi r_o^2 (C_A^o - C_B^o / Ke)}{\left\{ \frac{1}{k_{fA}} + \frac{1}{k_{fB} Ke} + \left(\frac{1}{D_{eA}} + \frac{1}{D_{eB} Ke} \right) \cdot \frac{r_o (r_o - r_i)}{r_i} \right\} + \left(\frac{r_o}{r_i} \right)^2 \frac{1}{kc}} \quad (21)$$

ここで、

$$C_{A_e}^o = C(1 - X_C^o) / (1 + Ke) \quad (22)$$

$$\frac{1}{k_f} = \left(\frac{1}{k_{fA}} + \frac{1}{k_{fB}Ke} \right) \left(\frac{1}{1+1/Ke} \right) \dots\dots\dots (23)$$

$$\frac{1}{De} = \left(\frac{1}{De_A} + \frac{1}{De_BKe} \right) \left(\frac{1}{1+1/Ke} \right) \dots\dots\dots (24)$$

とおけば(21)式は次式のようになる.

$$\dot{n} = \frac{4\pi r_o^2 (C_A^b - C_{A_o}^b)}{\frac{1}{k_f} + \frac{r_o(r_o - r_i)}{r_i De} + \left(\frac{r_o}{r_i} \right)^2 \frac{1}{kc(1+1/Ke)}} \dots (25)$$

また, Fe_xO 中の酸素の消費速度は次式で与えられる.

$$\dot{n} = -4\pi r_i^2 d_o \frac{dr_i}{dt} \dots\dots\dots (26)$$

(25), (26)式において,

$$f = (r_o - r_i)/r_o = 1 - (1 - F)^{1/3} \dots\dots\dots (27)$$

とおき, $t = t_1$ で $f = f_1$, $t = t$ で $f = f$ の条件下で積分すると次式が得られる.

$$\begin{aligned} & \frac{(C_A^b - C_{A_o}^b)(t - t_1)}{r_o d_o (f - f_1)} \\ & - \frac{1}{k_f} \frac{\{3 - 3(f + f_1) + f^2 + ff_1 + f_1^2\}}{3} \\ & = -\frac{r_o}{6De} \{3(f + f_1) - 2(f^2 + ff_1 + f_1^2)\} \\ & + \frac{1}{kc(1+1/Ke)} \dots\dots\dots (28) \end{aligned}$$

(28)式において

$$\begin{aligned} Y &= \frac{(C_A^b - C_{A_o}^b)(t - t_1)}{r_o d_o (f - f_1)} \\ & - \frac{1}{k_f} \frac{\{3 - 3(f + f_1) + f^2 + ff_1 + f_1^2\}}{3} \dots (29) \end{aligned}$$

$$X = 3(f + f_1) - 2(f^2 + ff_1 + f_1^2) \dots\dots\dots (30)$$

とおくと(28)式は次のようになる.

$$Y = \frac{r_o}{6De} X + \frac{1}{kc(1+1/Ke)} \dots\dots\dots (31)$$

還元データをもとにY対Xのプロットを行えば, 未反応核モデルがあてはまるときは, その関係は直線となり, その直線の傾きから生成物層内有効拡散係数 De , 切片から化学反応速度定数 kc の値を求めることができる⁴⁾. このY対Xのプロットのことを混合律速プロットと呼ぶ.

まず, 問題点 (i) の反応の駆動力は(25)式に $(C_A^b - C_{A_o}^b)$ の形で含まれており, ここで, 特に問題はないものと思われる. なお, $C_{A_o}^b$ は気相本体と同じ全モル濃度 C および N₂ 濃度 C_B^b のもとにおける A の平衡濃度を表す. いま, H₂-N₂ あるいは CO-N₂ 混合ガスによる還元の場合のように $C_B^b = 0$ の場合は

$$C_A^b - C_{A_o}^b = \frac{C(1 - X_B^b)}{(1 + 1/Ke)} \dots\dots\dots (32)$$

となり, 反応の駆動力は N₂ 濃度 X_B^b の増加にともなつて, それに比例して減少する.

次に (ii) のガス境膜内物質移動係数 k_f の評価の問題であるが, 還元実験のデータを混合律速の解法によつて解析するには, まず k_f の値を決定する必要がある. k_f は(23)式で定義されているが, 式中の k_{fA} , k_{fB} は Ranz-Marshall の式⁶⁾ (33)式より求まる k_{gi} ($i = A, B$) に収支抵抗⁷⁾ を加味した(34)式から求めることができる.

$$\frac{k_{gi}(2r_o)}{D_{im}} = 2 + 0.6 \left(\frac{2r_o u \rho}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D_{im}} \right)^{1/3} \quad i = A, B \dots\dots\dots (33)^{6)}$$

$$\frac{1}{k_{fi}} = \frac{1}{k_{gi}} + \frac{4\pi r_o^2}{V_T} \kappa \quad i = A, B \dots\dots\dots (34)^{6)}$$

前述のように, 一般に $D_{Am} \approx D_{Bm}$ であるので, 一般に $k_{fA} \approx k_{fB}$ であり, k_{fA} , k_{fB} の両方を考慮する必要がある. その点において, 原ら¹⁾ および近江ら²⁾ の取り扱いに問題がある. また, X_C の値が変わると D_{im} の値が変化し, その結果, k_{fi} , したがつて k_f の値が変わる. (34)式中, κ は収支抵抗の寄与の程度を表すパラメータであり, 通常, $\kappa = 1$ が使われる. しかし, κ の値は反応装置やガスの流量によつて異なると考えられる. 還元ガス中に N₂ が混入した場合, 反応によつて生成したガスの濃度は還元ガスが純粋な場合に比べて低くなるため, 収支抵抗の寄与の程度も減少する可能性があるが, この点については, まだ検討がなされていない.

以上, k_f の評価については, k_{fA} , k_{fB} の両方を考慮した解析があまりなされていない点 (これを考慮した解析例としては SPITZER ら⁹⁾ の報告がある.), 収支抵抗の寄与の程度が X_{N_2} の値によつてどのように変化するか明確でない, などの問題がある.

次に (iii) の生成物層内有効拡散係数の評価の問題にうつると, 混合律速の解法で得られる生成物層内有効拡散係数 De は, (24)式で示すような意味を持つ. 生成物層内のガス拡散において分子拡散が支配的であるとすると, De_A , De_B は次のように表される.

$$De_i = D_{im} \epsilon_{Fe} \xi_{Fe} \quad i = A, B \dots\dots\dots (35)$$

ここで, ϵ_{Fe} , ξ_{Fe} はそれぞれ生成鉄層の気孔率ならびに迷宮度で, $\epsilon_{Fe} \xi_{Fe}$ は diffusibility と呼ばれる. diffusibility はペレットの細孔構造によつて決まる値であるので, ガス種には依存しない. したがつて, (24)式は次のように書きかえられる.

$$\frac{1}{De} = \left(\frac{1}{D_{Am}} + \frac{1}{D_{Bm}Ke} \right) \left(\frac{1}{1+1/Ke} \right) \frac{1}{\epsilon_{Fe} \xi_{Fe}} \dots\dots\dots (36)$$

ここで、

$$\frac{1}{D_m} = \left(\frac{1}{D_{Am}} + \frac{1}{D_{Bm}/K_e} \right) \left(\frac{1}{1+1/K_e} \right) \dots (37)$$

とおくと、(36)式は

$$De = D_m \epsilon_{Fe} \epsilon_{Fe} \dots (38)$$

となる。\$D_m\$ の推算が正しければ、実験データをもとにして混合律速の解法で得られる \$De\$ の値を使って(38)式から \$\epsilon_{Fe} \epsilon_{Fe}\$ を求めると、それはC成分の濃度に依らず一定となるはずである。\$D_{im}\$ の値は前述の(7)、(8)式のようにC成分の濃度 \$X_c\$ に依存し、その \$X_c\$ の値は生成物層内の場所によつて異なる。したがつて、\$D_{im}\$ は場所によつて変化することになる。ところで、もともと(17)、(18)式を得るさいに、\$D_{im}\$ は場所によらず一定であると仮定しており、その点、矛盾があり、この解析は元来近似的なものである。\$D_{im}\$ を得るには \$X_c\$ の値を適当に仮定して近似計算をする必要があり、\$X_c\$ の値としてどういう値をとるかが問題となる。原ら¹⁾は、\$H_2-N_2\$ 還元において、気相本体の \$H_2O\$ 濃度 \$X_{H_2O}^g\$ が0の時、反応界面における \$H_2O\$ 濃度 \$X_{H_2O}^i\$ は10%以下であり、この場合、近似的に \$X_c\$ の値として気相本体の値 \$X_B^g\$ を用いれば良いことを理論的に示している¹²⁾。\$X_B\$ の値が10%より大きい場合にも、この近似が成り立つかどうか問題となる。

つぎに、(iv)の化学反応速度定数 \$kc\$ の評価の問題であるが、生成物層内拡散抵抗が十分に大きく、見掛け上、未反応核モデルが成り立つ場合には、中間モデル¹⁰⁾との比較から、\$H_2\$ あるいは \$CO\$ による還元の場合は、

$$kc(1+1/K_e) = \sqrt{k_v D_{so}} \dots (39)$$

の関係が近似的に成り立つ¹¹⁾。ここで、\$k_v\$ は中間モデルの化学反応速度定数、\$D_{so}\$ は反応帯内の有効拡散係数で、2成分系の場合は、\$D_{so} = D_{AB} \epsilon_r \epsilon_r\$ (\$\epsilon_r \epsilon_r\$: 反応帯の diffusibility) で表される。しかし、\$N_2\$ を含む3成分系の場合は、反応帯内の拡散と反応を同時に考慮に入れた中間モデルの基礎式の解析解を得ることができないので、中間モデルによる速度式と未反応核モデルによる速度式を直接比較することはできない。そこで、ここでは(39)式が3成分系の場合にも成立すると仮定し、式中の \$D_{so}\$ は(38)式と同形の(40)式で表されるものと仮定する。

$$D_{so} = D_m \epsilon_r \epsilon_r \dots (40)$$

すなわち、2成分系における \$D_{AB}\$ を3成分系の \$D_m\$ でおきかえれば、(39)式が3成分系においても成り立つと仮定する。(39)、(40)式が成り立つときは、\$kc\$ は \$D_m^{1/2}\$ に比例する。原ら¹⁾は \$D_m\$ のかわりに \$D_{Bm}\$ を使用して \$kc\$ の \$N_2\$ 濃度依存性を説明しているが、多成分系の場

合、B成分側のパラメータだけで解析するのは、前述の式の導出で明らかのように、無理がある。この点について検討を加えた報告はまだない。

つぎに、(v)の反応時間による細孔構造の変化については、固体反応物の焼結による比表面積の変化が問題になる。固体反応物の比表面積を考慮に入れた反応モデルとしてグレイソモデル¹²⁾があるが、その速度パラメータと中間モデルの化学反応速度定数 \$k_v\$ との間には、次の関係がある¹¹⁾。

$$k_v = a k_r (1+1/K_e) \dots (41)$$

ここで、\$a\$ は固体反応物の比表面積、\$k_r\$ はグレイソモデルの化学反応速度定数である。\$N_2\$ ガスが混入することにより反応時間が長くなり、焼結のため \$a\$ が減少し、反応速度が遅くなることも考えられる。(39)、(41)式から \$kc\$ は \$a^{1/2}\$ にも比例することがわかる。

3. 実験方法

上記の諸点を検討するために、まず、酸化鉄ペレットを \$CO-N_2\$ あるいは \$H_2-N_2\$ 混合ガスで還元し、\$N_2\$ ガス濃度と還元速度の関係を調べた。ペレットは純ヘマタイトペレットで、重量は約 3.9 g、半径は約 0.62 cm、気孔率は 20~25% である。ペレットは純ヘマタイト特級試薬粉末 (-325 mesh) を水で練り、ハンドロール法で成形し、1150°C で 100 min 焼成して得た。この試料を 1000°C において、50% \$CO-50\% CO_2\$ 混合ガスでウスタイトまで還元し、いつたん、\$N_2\$ に置換後(還元開始後これまでの所要時間 30 min)、同じく 1000°C で種々の組成の \$CO-N_2\$ あるいは \$H_2-N_2\$ 混合ガスで還元した。ガス流量は約 2 \$l/min\$ である。なお、還元には既報¹⁰⁾の装置を一部改良し、\$H_2\$ ガスも流せるようにして使用した。また、ペレットの細孔構造を調べるため、還元前後ならびに還元途中の試料断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察および比表面積測定 (BET 法) も行つた。なお、ガスの分析にはガスクロマトグラフおよび赤外線分析計を使用した。

4. 解析方法

得られた還元率曲線をもとに、混合律速の解法ならびにデータフィッティング法(以下、DF法と略記する)により、\$k_f\$、\$De\$、\$kc\$ を決定した。混合律速の解法は、前述のように \$k_f\$ を(23)、(33)、(34)式を用いて推算し(ただし、\$k=1\$)、還元データをもとに \$Y\$ 対 \$X\$ の混合律速プロットを行い、(31)式をもとに \$De\$、\$kc\$ を決定する方法である⁹⁾。ただし、(29)式の \$t_1, f_1\$ (基準点) は次式で定義される、還元時間の測定値 \$t_{d1}\$ と(28)式を用いて得

られる計算値 t_{ci} の平均相対残差 Δt_r が最小となる還元データ上の点である⁹⁾。

$$\Delta t_r = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{t_{di} - t_{ci}}{t_{di}} \right| \dots \dots \dots (42)$$

DF 法によるパラメータの決定は次のように行つた。まず、 $f_1=0$ とし、 k_f, t_1 を任意の値に決め、それをもとに (29)~(31) 式を使用して混合律速の解法で De, kc を決定する。次に、得られたパラメータをもとに (28) 式を使用して還元率曲線を計算し、(42) 式を用いて Δt_r を求める。この Δt_r が最小となるような k_f, t_1 の値を求めた。なお、 Δt_r の値は 0.01 以下になつた。

次に、ここで使用した物性定数について述べる。

平衡定数 Ke は次の式を使用して求めた。

$$\text{H}_2 \text{還元}^{2)} : Ke = \exp(0.9733 - 1743.3/T) \dots (43)$$

$$\text{CO 還元}^{13)} : Ke = \exp(-3.127 + 2879/T) \dots (44)$$

粘性係数 μ については、CO-N₂ 還元の場合は Licht-Stechert の式¹⁴⁾ を、H₂-N₂ 還元の場合は Hirschfelder の式¹⁵⁾ を使って単一成分の値を求め、Wilke の式¹⁶⁾ を使用して混合ガスの値を求めた。

2 成分系の拡散係数については、±20% 以内の誤差範囲で実測値と一致するとされている藤田の式¹⁷⁾ を使用して求めた。ただし、 $D_{\text{H}_2-\text{N}_2}, D_{\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2}$ については、後述のように DF 法で求めた k_f の値を参考にして藤田の式から得られる値の 20% 増の値を、 $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ については Andrussov の式から求められる値²⁾ を使用した。Table 1 に使用した D_{ij} の値を示す。表からわかるよ

Table 1. Values of binary molecular diffusion coefficient at 1000°C used in this work.

$D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} = 12.48 \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{CO}-\text{CO}_2} = 2.48 \text{ cm}^2/\text{s}$
$D_{\text{H}_2-\text{N}_2} = 11.43 \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{CO}-\text{N}_2} = 2.88 \text{ cm}^2/\text{s}$
$D_{\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2} = 4.45 \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{CO}_2-\text{N}_2} = 2.51 \text{ cm}^2/\text{s}$

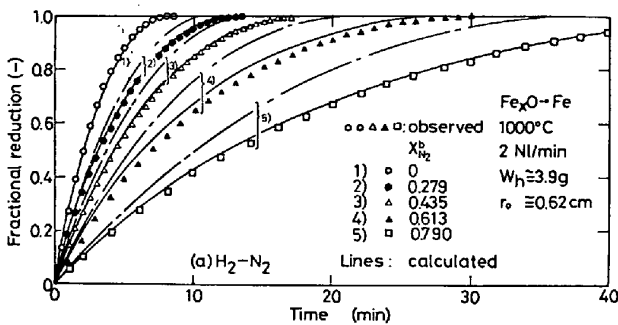
うに、 $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}, D_{\text{H}_2-\text{N}_2}$ にくらべて $D_{\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2}$ はかなり小さいが、一方、 $D_{\text{CO}-\text{CO}_2}, D_{\text{CO}-\text{N}_2}, D_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$ の3者の間にはほとんど差がない。したがつて、CO-N₂ 還元の場合には、N₂ 濃度によつて拡散抵抗はあまりかわらないことが予想される。

5. 結果および考察

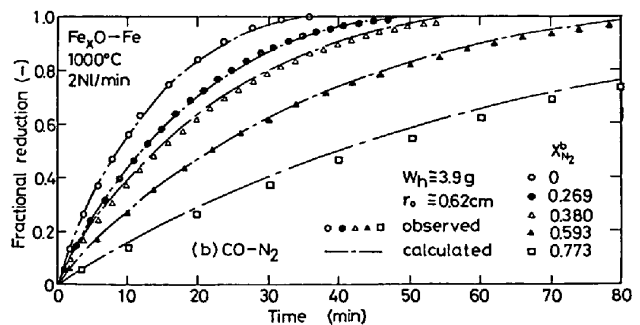
本報では未反応核モデルを使用して解析を行つた。ここで、未反応核モデルに従つて反応が進行しているかどうかを知るために、還元途中の試料の切断面の観察を行つた。その結果、H₂-N₂ 還元では界面がシャープでトポケミカルに反応が進行していることがわかつた。一方、CO-N₂ 還元では、いくぶん界面が不鮮明になつたが、マクロに見ればトポケミカルに進行していると言える。

Fig. 1 (a), (b) に還元の結果得られた還元率曲線を示した。図のように、H₂-N₂, CO-N₂ 還元のいずれも N₂ 濃度が高くなるにつれ、還元速度が遅くなつており、解析にあたり、その影響を考慮する必要がある。図中の曲線は解析によつて得られた曲線であり、その詳細は後で述べる。

この還元率曲線に混合律速の解法を適用して速度パラメータを決定した。Fig. 2 (a), (b) に混合律速プロットの例を示した。図のように直線性が非常に良い。しかし、Fig. 2 (a) の H₂-N₂ 還元の場合には、とくに N₂ 濃度が高い場合に、還元率曲線上のどの点を基準点としても直線の切片ならびに Y の値の一部が負になるという事態が生じた。この原因の一つとして、混合律速プロットの計算の際の (23), (33), (34) 式による k_f の推算、とくに κ の見積りに問題があるものと考えて、H₂-N₂ 還元では、 k_f をも含めて DF 法で速度パラメータを決定した。



(a) Reduction with H₂-N₂



(b) Reduction with CO-N₂

Fig. 1. Effect of N₂ gas concentration on the gaseous reduction of wustite pellets. (—) The effect of N₂ gas concentration on the driving force was taken into account. (—) The effects of N₂ gas concentration on the driving force and the ternary diffusion coefficient were taken into account.)

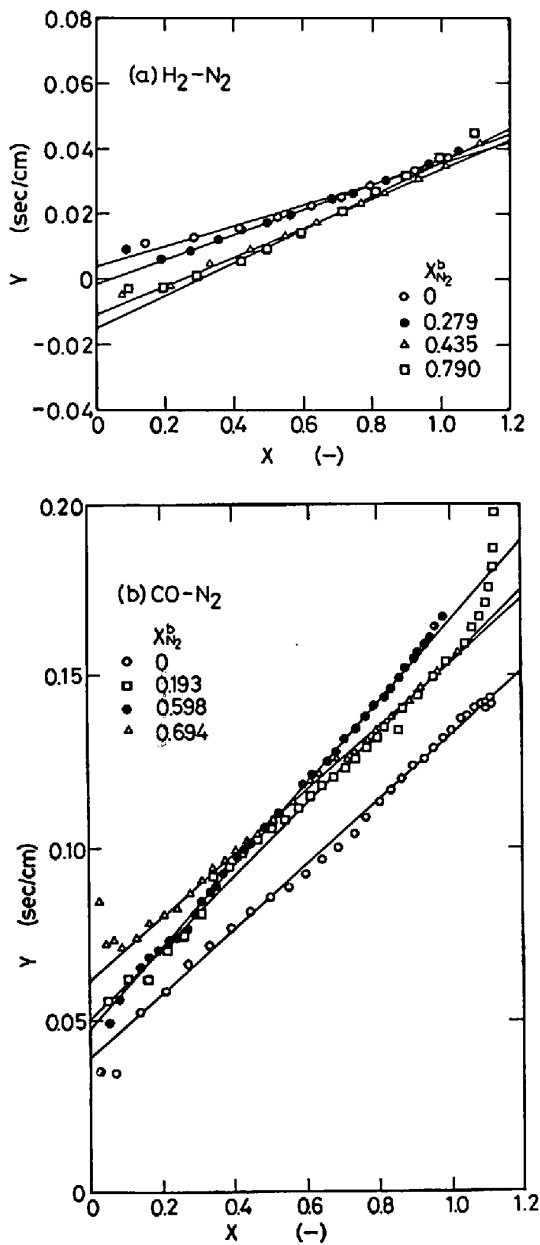


Fig. 2. Mixed-control plot.

つぎに、得られた速度パラメータの N_2 濃度依存性について述べる。

Fig. 3 に得られた k_f の値の N_2 濃度依存性を示した。Fig. 3(a) には H_2-N_2 還元の場合について(23), (33), (34)式による推算値 ($\kappa=0$ と 1 の場合) と DF 法により求めた値を示した。図のように、DF 法で求めた値は、気相本体の N_2 のモル分率 $X_{N_2}^b$ が小さい場合には収支抵抗を加味した場合 ($\kappa=1$) にはほぼ等しくなっている。 $X_{N_2}^b$ が高い所では DF 法で求めた k_f の方が収支抵抗を除外 ($\kappa=0$) した k_f の値より少し高くなっているが、この程度のずれは次に述べる理由で誤差範囲内にあると言える。すなわち、DF 法で求めた k_f , De ,

Table 2. Values of k_f , De and kc used in the calculation of the reduction curves shown in Fig. 1 (a) and (b).

(a) H_2-N_2

Line	$x_{N_2}^b$ (-)	k_f (cm/s)	De (cm ² /s)	kc (cm/s)
---	0~0.790	20.1*	4.76	22.3
—	0	20.1*	4.76	22.3
	0.279	20.1*	3.62**	19.4***
	0.435	20.0*	3.20**	18.3***
	0.613	20.9*	2.83**	17.1***
	0.790	20.0*	2.53**	16.3***

* Determined by fitting the reduction data to Eq. (28) and shown in Fig. 3 (a).
 ** Calculated from Eq. (38).
 *** Calculated from Eq. (45).

(b) $CO-N_2$

Line	$x_{N_2}^b$ (-)	k_f (cm/s)	De (cm ² /s)	kc (cm/s)
---	0~0.773	6.38*	1	7.7

* Calculated from Eq. (23).

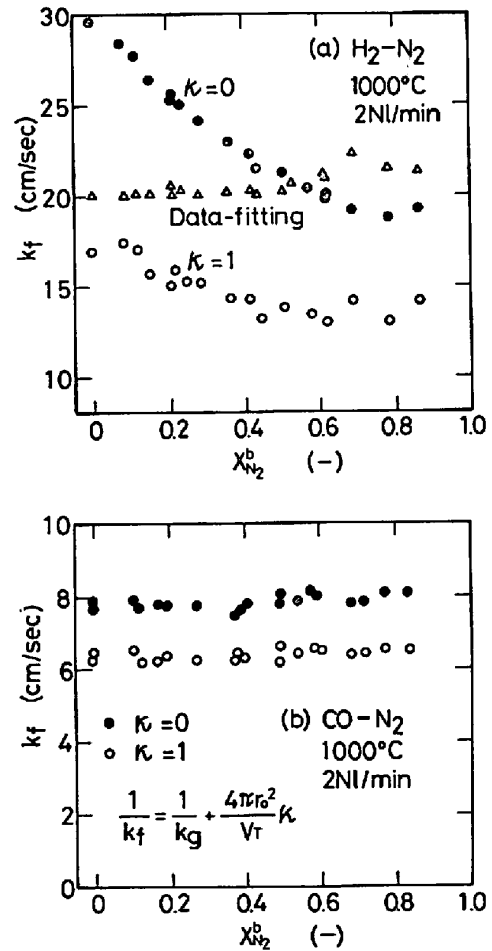


Fig. 3. Relation between the mass transfer coefficient in the gas film k_f and the bulk N_2 gas concentration $X_{N_2}^b$.

kc の値をそれぞれ $\pm 10\%$ 変動させても t_r の変動は $\pm 5\%$ 以内にすぎない。この結果をもとに(23), (33)両式から κ の値を逆算して求めると、 $X_{N_2}^b$ が大きくなるに

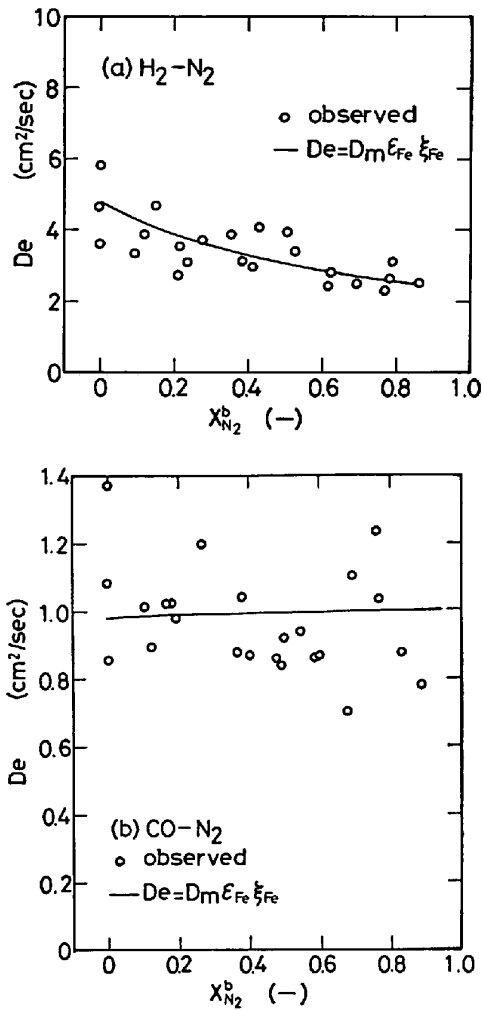


Fig. 4. Relation between the effective diffusion coefficient in the iron layer D_e and the bulk N₂ gas concentration $X_{N_2}^b$.

つれて κ は小さくなる傾向にあつた。H₂-N₂ 還元の場合、(23), (33), (34)式による k_f の推算において、藤田の式より得られる $D_{H_2-N_2}$, $D_{H_2O-N_2}$ の値をそのまま使つたと、 $\kappa=0$ における k_f の推算値のほとんどが DF 法で求めた値よりも小さくなる。 k_f の真の値は $\kappa=0$ と $\kappa=1$ の値の間にくるものと考えられる。したがつて、DF 法による値の方が正しいものと考え、これは藤田の式による $D_{H_2-N_2}$, $D_{H_2O-N_2}$ の推算値が小さすぎるためであると考えられる。そこで、仮に藤田の式による値の 20% 増しの値を使つて k_f を見積つてみると、Fig. 3 (a) に示したように、DF 法で求めた k_f の値はほとんどが $\kappa=0$ と 1 の間にあり、妥当な結果が得られた。藤田の式は前述のように $\pm 20\%$ 以内の誤差で実測値と一致すると言われているが、このことは逆に $\pm 20\%$ の誤差を含んでいる可能性があることを示しており、上述の取り扱いはずしも不当なものとは言えないであ

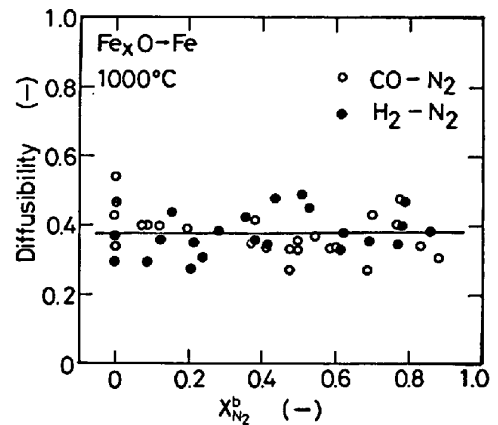


Fig. 5. Relation between the diffusibility in the iron layer and the bulk N₂ gas concentration.

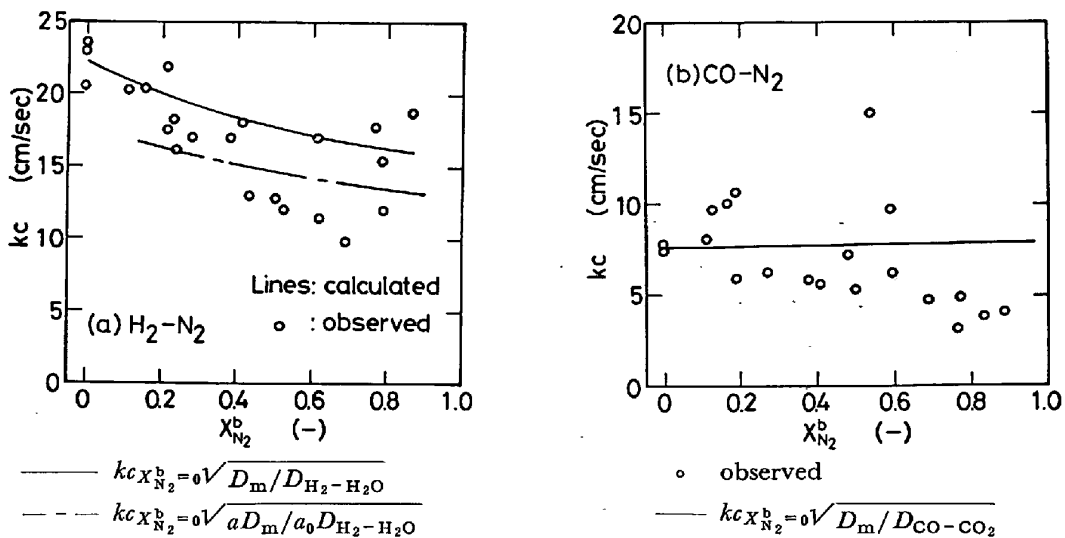


Fig. 6. Relation between the apparent chemical reaction rate constant kc and the bulk N₂ gas concentration $X_{N_2}^b$.

ろう。

CO-N₂ 還元の場合は Fig. 3 (b) に示すように、収支抵抗を入れても入れなくても差はあまりないので、収支抵抗を入れた k_f の値を使用した。

つぎに、得られた De と $X_{N_2}^b$ の関係を Fig. 4 (a), (b) に示した。図のように、H₂-N₂ 還元では $X_{N_2}^b$ の増加とともに De は減少、CO-N₂ 還元では、ばらつきが大きいものの、ほぼ一定であることがわかる。気相本体の N₂ のモル分率 $X_{N_2}^b$ を使って、(7), (8)式より D_{Am} , D_{Bm} を計算し、これらと De の実験値を使って (36)式より diffusibility $\epsilon_{Fe}\epsilon_{Fe}$ を求めた結果を Fig. 5 に示す。H₂-N₂ 還元, CO-N₂ 還元とも $\epsilon_{Fe}\epsilon_{Fe}$ は $X_{N_2}^b$ によらず一定であり、しかも同程度の値となることがわかる。Fig. 4 (a), (b) の実線は、このようにして求めた $\epsilon_{Fe}\epsilon_{Fe}$ の平均値を使って (38)式により計算で求めた値である。図のように Fig. 4 (a) では $X_{N_2}^b$ とともに減少し、Fig. 4 (b) では $X_{N_2}^b$ によらず、ほぼ一定になっており、測定値とよく一致しており、Stefan-Maxwell の式にもとづく (7), (8)式および (37)式による D_m の推算法が妥当であることを示している。

kc と $X_{N_2}^b$ の関係を Fig. 6 (a), (b) に示した。図のように、H₂-N₂, CO-N₂ 還元ともばらつきは大きい、H₂-N₂ 還元では $X_{N_2}^b$ の増加とともに減少の傾向にあり、CO-N₂ 還元では $X_{N_2}^b$ が高い所で kc が少し小さくなっている。(39), (40)式の関係から kc は次のように表される。

$$kc = kc_{X_{N_2}^b=0} \sqrt{D_m/D_{AB}} \dots \dots \dots (45)$$

この関係をもとに推算した結果が図中の実線である。Fig. 6 (a) に示すように傾向としては一致しているが、 $X_{N_2}^b$ が大きくなるにつれて計算値の方が測定値より上方にずれている。Fig. 6 (b) の場合も同様である。したがって、拡散係数の変化だけでは説明できない。

つぎに、(39), (41)式の関係が成り立つときは、 kc は固体反応物の比表面積 a の平方根に比例する。そこで、ウスタイトの比表面積を、ウスタイトを作製してすぐのものと、ウスタイトを作製後そのまま 1000°C に 30 min, 50%CO-50%CO₂ 混合ガス中で保持したものについて測定した。その結果、前者が約 0.3 m²/g (Fig. 6 中 a_0 に対応)、後者が約 0.2 m²/g (同じく a に対応) であり、ウスタイトを高温に保持することによって比表面積が減少することを示している。また、H₂-N₂, CO-N₂ 還元の途中のウスタイト層の組織を SEM で観察したが、いずれも $X_{N_2}^b$ が大きくなるにつれて表面がなめらかになり、比表面積が小さくなっていることが確認できた。そこで、(45)式で推算される kc の 0.82 倍

($=\sqrt{0.2/0.3}$) の値を図中に一点鎖線で示した。このように補正すると $X_{N_2}^b$ が高い所で測定値にかなりあってくる。もつとも、 $X_{N_2}^b$ によつて反応時間が異なり、比表面積の変化の程度も異なつてくると考えられるので、この点についてはさらに詳細な実験的検討が必要である。

Fig. 1 (a), (b) には還元率曲線の測定値と計算値の比較を示した。計算に使用したパラメータの値を Table 2 に示した。Fig. 1 (a) は H₂-N₂ 還元の還元率曲線であるが、速度パラメータは N₂ 濃度によらず一定とし、N₂ が入つた分だけ driving force ($C_A^b - C_A^o$) が低下するとして計算した曲線 (図中、一点鎖線) は、 $X_{N_2}^b$ が大きくなるにつれて測定値より上方にずれる。一方、($C_A^b - C_A^o$) のほかに、拡散係数の $X_{N_2}^b$ による変化を考慮して、 k_f は Fig. 3 (a) に示した DF 法で求めた値を使用し、さらに De , kc をそれぞれ (38), (45) を使用して推算し、3 成分系で解析した結果 (図中、実線) は、 $X_{N_2}^b$ が高い所で少しずれが大きくなるが、 Δt_r が約 0.1 程度で測定値と計算値が一致している。また、Fig. 1 (b) の CO-N₂ 還元では、driving force の低下のみを考慮するだけで、よく測定値と計算値が一致 ($\Delta t_r < 0.1$) している。これは、この場合、Fig. 3 (b), Fig. 4 (b), Fig. 6 (b) に示したように、 k_f , De , kc の $X_{N_2}^b$ による変化が小さいためである。

つぎに、得られた速度パラメータをもとに、ペレット表面、界面、稀積混合領域 (収支抵抗によるもの) における H₂, H₂O, N₂ の濃度を求めた。その例を Fig. 7 に示す。図のように、各成分とも界面濃度は反応中ほぼ一定であることがわかる。H₂O の界面濃度 $X_{H_2O}^i$ は 10% よりかなり高くなっている。また、N₂ 濃度は気相本体 ($X_{N_2}^b$) より界面 ($X_{N_2}^i$) の方が少し低くなっている。ここでは、3 成分ガス中におけるガス拡散係数 D_m を

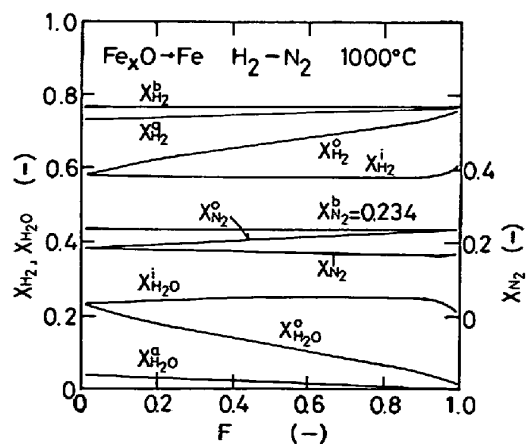


Fig. 7. Gas concentration profile during the reduction.

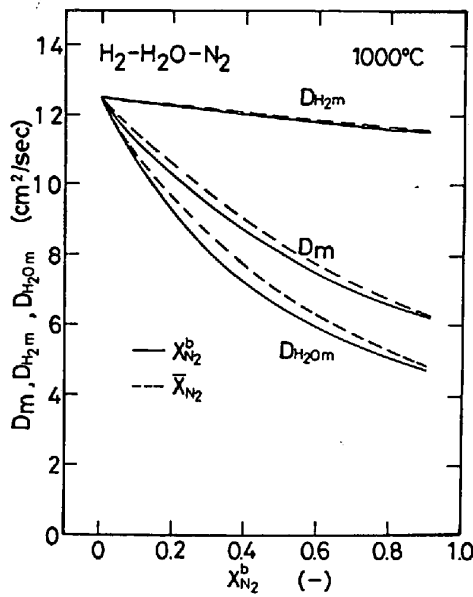


Fig. 8. Effect of the bulk N₂ gas concentration $X_{N_2}^b$ on the diffusion coefficient D_m, D_{H_2m}, D_{H_2Om} . (Equation of Stefan-Maxwell).

推算する際に、(7)、(8)式において、 X_C として $X_{N_2}^b$ を使用した。つぎに、それが妥当であるかどうか検討を加えておこう。 X_C として、気相本体と界面の平均値 $(X_{N_2}^b + X_{N_2}^i)/2$ を用いる方法が考えられる。しかし、 $X_{N_2}^i$ は予測できない。そこで、そのかわりに極端ではあるが、ガス境膜内のガス拡散が律速とした場合の N_2 のペレット表面濃度 (平衡濃度) $X_{N_2}^e$ を使用し $\bar{X}_{N_2} = (X_{N_2}^b + X_{N_2}^e)/2$ を求めた。たとえば、Fig. 7 をもとに $(X_{N_2}^b + X_{N_2}^e)/2$ と \bar{X}_{N_2} を比較すると、 \bar{X}_{N_2} の方が少し低い、両者に大差はなかつた。Fig. 8 には、(7)、(8)式において、 X_C として $X_{N_2}^b$ ならびに \bar{X}_{N_2} を用いた場合の D_{H_2m}, D_{H_2Om}, D_m を示したが、どちらを基準としても大きな差はない。これは、 $X_{N_2}^b$ と \bar{X}_{N_2} の差が小さいためと考えられる。 $X_{N_2}^b$ と $(X_{N_2}^b + X_{N_2}^e)/2$ の場合にはさらに差が小さくなるので、その場合、 X_C の違いによる D_m の差はもつと小さくなる。したがって、この場合には $X_{N_2}^b$ を基準にしてもさしつかえないと言える。

6. 結 言

以上、酸化鉄 (ウスタイト) ペレットの H₂-N₂, CO-N₂ 還元を未反応核モデルを用いて解析する際に生じる問題点について、還元実験のデータに基づいて検討を加えた結果、次の知見を得た。

H₂-N₂ 還元の場合：

1) N₂ ガスが入ることにより、反応ガスと生成ガスの拡散係数が異なるため、速度式においても簡略化することはできず、反応ガス側と生成ガス側の両方を考慮し

た式を使用すべきである。たとえば、ガス境膜内物質移動係数を推算する際には、反応ガス側と生成ガス側の両方を見積る必要がある。

2) ガス境膜内物質移動係数に含められる収支抵抗の割合は、N₂ 濃度が高くなるにつれて小さくなる。

3) 生成物層内有効ガス拡散係数の N₂ 濃度依存性は、3成分系のガス拡散係数の N₂ 濃度依存性で説明できる。

4) 未反応核モデルの見掛けの化学反応速度定数の N₂ 濃度依存性は、反応帯の有効拡散係数の N₂ 濃度依存性だけでは説明がつかず、その一因として、固体反応物の比表面積の変化による影響が考えられた。

CO-N₂ 還元の場合：

1) $D_{CO-CO_2}, D_{CO-N_2}, D_{CO_2-N_2}$ とも差がなく、そのため、 k_f, De, kc の N₂ 濃度による変化が小さく、N₂ 濃度による影響は主として driving force が変化することによることが確認できた。

記 号

- a : 比表面積 (cm²/m³)
- C : ガス濃度 (mol/cm³)
- C_A^0 : 気相本体基準の A の平衡濃度 (mol/cm³)
- C_i : i 成分のガス濃度 (mol/cm³)
- C_j^i : i 成分の j におけるガス濃度 (mol/cm³)
- De : 生成物層内有効拡散係数 (cm²/s)
- De_i : i 成分の生成物層内有効拡散係数 (cm²/s)
- D_{ij} : ij 2成分系ガスの相互拡散係数 (cm²/s)
- D_{so} : 反応帯内有効拡散係数 (cm²/s)
- d_o : 被還元酸素濃度 (g-atomO/cm³)
- F : 還元率 (-)
- F_1 : 基準還元率
- f : 生成物層の相対厚さ (-)
- f_1 : $F=F_1$ の時の f の値 (-)
- Ke : 平衡定数 (-)
- kc : 未反応核モデルの化学反応速度定数 (cm/s)
- k_f, k_{fi}, k_{gi} : ガス境膜内物質移動係数 (cm/s)
- k_r : グレインモデルの化学反応速度定数 (cm/s)
- k_p : 中間モデルの化学反応速度定数 (s⁻¹)
- N : データ数 (-)
- N_i : i 成分のモル流束 (mol/s cm²)
- \dot{n} : 総括反応速度 (mol/s)
- \dot{n}_{di} : i 成分の生成物層内物質移動速度 (mol/s)
- \dot{n}_{gi} : i 成分のガス境膜内物質移動速度 (mol/s)
- \dot{n}_c : 化学反応速度 (mol/s)
- r_1 : 未反応核半径 (cm)
- r_o : ペレット半径 (cm)
- T : 温度 (K), (°C)
- t : 時間 (s)
- t_1 : 基準反応時間 (s)
- u : ガス流速 (cm/s)
- V_T : ガス流量 (cm³/s)
- W_h : ヘマタイト状態のペレットの重量 (g)
- X_i : i 成分のモル分率 (-)
- X_j^i : i 成分の j におけるモル分率 (-)
- ギリシャ文字
- $\epsilon_{Fe}, \epsilon_r$: それぞれ Fe 層と反応帯の気孔率 (-)

κ : 収支抵抗の寄与の割合 (-)

μ : ガスの粘度 (g/cm s)

ξ_{Fe} , ξ_r : それぞれ Fe 層と反応帯の迷宮度 (-)

ρ : ガスの密度 (g/cm³)

添 字

A: CO または H₂, B: CO₂ または H₂O, C: N₂

a: 平均値あるいは混合稀釈領域, b: 気相本体

e: 平衡, i: 反応界面, o: ペレット表面

文 献

- 1) 原 行明, 会田敏男, 近藤真一: 日本金属学会誌, 31 (1976), p. 987
- 2) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59 (1973)p. 1888
- 3) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960), p. 570 [John Wiley & Sons]
- 4) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377
- 5) 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1478
- 6) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), p. 141, p. 173
- 7) H. W. St. CLAIR: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1145
- 8) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 薩摩貴文: 鉄と鋼, 64 (1978), S77
- 9) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 726
- 10) M. ISHIDA and C. Y. WEN: AIChEJ, 8 (1968), p. 311
- 11) 小野陽一, 村山武昭: 学振 54 委 No. 54-1539, (昭和 55 年 11 月)
- 12) H. Y. SOHN and J. SZEKELY: Chem. Eng. Sci, 27 (1972), p. 763
- 13) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1099
- 14) W. LIGHT and D. G. STECHERT: J. Phys. Chem., 48 (1944), p. 23
- 15) 佐藤一雄: 物性定数推算法 (1965) [丸善]
- 16) C. R. WILKE: J. Chem. Phys., 18 (1950), p. 517
- 17) 藤田重文: 化学工学, 28 (1964), p. 251