

論 文

多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する
多段反応帯モデル近江 宗一*・内藤 誠章*²・碓井 建夫*

Multi-stage Zone-reaction Model for the Gaseous Reduction of Porous Hematite Pellets

Munekazu OHMI, Masaaki NAITO, and Tateshi USUI

Synopsis :

A mathematical model is presented for describing the multi-stage reaction of a porous hematite pellet with a reducing gas on the basis of the ISHIDA and WEN's intermediate model. This model represents non-topochemical behavior; cross section of a pellet is divided into four layers—iron layer and the three reaction zones of hematite-magnetite, magnetite-wüstite, and wüstite-iron layers, in which chemical reaction and gaseous diffusion proceed simultaneously. Semi-analytical solutions to reducing gas and oxygen concentrations in a pellet are derived and fractional reduction and boundary radii are calculated numerically. Acid and basic hematite pellets (porosity = 0.23) were reduced with hydrogen of 5 Nl/min over a temperature range 700° to 1000°C. Calculated reduction curves and boundary radii agreed well with experimental data except in the final stage of reduction of the basic pellet at 1000°C.

1. 結 言

ヘマタイトペレットを還元すると、還元途中にマグネタイト、ウスタイト、鉄が生成する。これら、3つの反応が同時に進行するとしてモデルとして SPITZER ら¹⁾の三界面未反応核モデルと TRUSHENSKI ら²⁾の非トポケミカルモデルが出されている。前者は、解析が容易であり、多孔質なヘマタイトペレットにおいても、おおよその還元挙動が表現できる³⁾ために、現在よく用いられている^{3)~7)}。ところが、多孔質なヘマタイトペレットの還元途中の組織を観察すると、ヘマタイト-マグネタイト、マグネタイト-ウスタイト、ウスタイト-鉄がそれぞれ共存し、反応帯を形成しているため、未反応核モデルでは還元曲線は表せても、ペレット断面内の反応帯の挙動までは、記述できない。後者は、反応、焼結などに起因する比表面積の変化を取り入れ、多段の反応を考慮した唯一の非トポケミカルモデルであるが、多くの仮定が設定されており、さらにパラメータが多く含まれていることから、実用上、解析が困難である。

そこで、本研究においては、多孔質なヘマタイトペレットの還元曲線だけでなく、ペレット断面内の反応帯の挙動までなるべく忠実に記述できて、しかも解析の容易なモデルとして、多段反応帯モデルを考案し、それによ

つて計算した結果を、水素還元による実験値と比較して検討した。

2. 理 論

多孔質なヘマタイトペレットを水素で還元すると、ヘマタイト-マグネタイト、マグネタイト-ウスタイト、ウスタイト-鉄がそれぞれ共存し、反応帯を形成した組織が観察される (Photo. 1 参照)。このような反応様式を表すモデルとして、ISHIDA and WEN のモデル⁸⁾ (中間モデル) を基に、多段反応帯モデルを導いた。Fig. 1 にモデルの模式図を示す。還元途中で Fig. 1(a)~(d) に相当する還元過程を経るため、解析にあたっては、第1段階としてヘマタイトからマグネタイトへ (Fig. 1(a)参照)、第2段階としてヘマタイトからウスタイトへ (Fig. 1(b)参照)、第3段階としてヘマタイトから鉄へ (Fig. 1(c)参照)、第4段階として、さらに鉄単独層が生成する場合 (Fig. 1(d)参照) のそれぞれの還元過程を考える。ここで、以下の仮定を設ける。

- 1) ペレットは均質な球で、反応によつて大きさは変わらない。
- 2) 還元ガスの移動に関して擬定常状態が成立する⁹⁾。
- 3) 反応速度は、固体反応物濃度には依存せず、還元ガス濃度の一次式で表せる⁹⁾。

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 5 月 27 日受付 (Received May 27, 1981)

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

*² 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

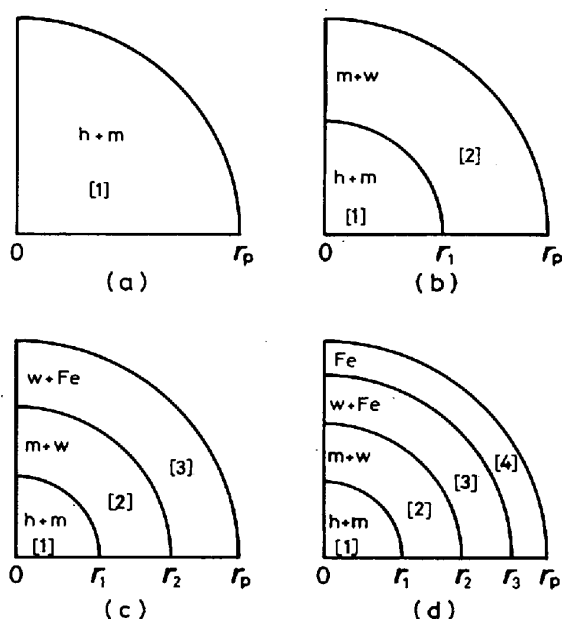


Fig. 1. Sketch of multi-stage zone-reaction model in (a) the 1st, (b) the 2nd, (c) the 3rd, and (d) the 4th stages. (h, hematite; m, magnetite; w, wüstite)

4) ペレット内のガス拡散は有効拡散係数によつて表され、反応が終るまで各層内で、それぞれ一定値をとる⁸⁾。

なお、解析は、等温・等圧下で行つた。

2.1 基礎式

還元過程は Fig. 1(a)~(d) の四つの段階に大別され、各段階におけるガス成分と固体反応物の物質収支をとると、次式が得られる。

$$0 = (D_e^{[i]}/r^2) d(r^2 dC_{H_2}^{[i]}/dr) / dr - k^{[i]} (C_{H_2}^{[i]} - C_{H_2e}^{(s/t)}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\partial C_O^{[i]} / \partial t = -k^{[i]} (C_{H_2}^{[i]} - C_{H_2e}^{(s/t)}) \dots\dots\dots (2)$$

$i = 1 \sim n$

ここで、 i, n はそれぞれ各反応帯および一番外側の反応帯の層番号を示す。したがつて、反応段階番号 N は n と一致する。 i と s, t の対応関係は記号表に示した。また、第4層 (Fe 層) では $k^{[4]} = 0$ ととる。

境界条件は、

$$r = 0 : D_e^{[1]} dC_{H_2}^{[1]} / dr = 0 \dots\dots\dots (3)$$

$$r = r_i : \left\{ \begin{array}{l} C_{H_2}^{[i]} = C_{H_2}^{[i+1]} \\ D_e^{[i]} dC_{H_2}^{[i]} / dr = D_e^{[i+1]} dC_{H_2}^{[i+1]} / dr \end{array} \right\} \dots\dots (4)$$

$$C_O^{[i]} = C_O^{[i+1]} = C_O^{(s)} \dots\dots\dots (5)$$

$i = 1 \sim (n-1)$

$$r = r_p : D_e^{[n]} dC_{H_2}^{[n]} / dr = k_f^* (C_{H_2b} - C_{H_2}^{[n]}) \dots (6)$$

ととる。ただし $k_f^* = (1/k_f + 4\pi\kappa r_p^2/V_T)^{-1} \dots\dots (7)^{11)}$

表面の固体酸素濃度 $C_O^{[n]}|_{r=r_p}$ が $C_O^{(t)}$ に等しくなると、一つの段階を終了して、つぎの段階に移行する。第 N 段階の開始時刻すなわち第 n 層の生成開始時刻を t_n とおくと、初期条件はつぎのように表せる。

$$t = t_1 = 0 : C_O^{[1]} = C_O^{[h]} \quad (0 \leq r \leq r_p) \dots\dots\dots (8)$$

$$t = t_n : C_O^{[n]}|_{r=r_p} = C_O^{(s)} \quad (n = 1 \sim 4) \dots\dots (9)$$

2.2 解法

2.2.1 第1段階

Fig. 1(a) の場合に成立する物質収支式および初期・境界条件は、(1), (2), (6)式で $n=1$ とした式と(3), (8)式とである。この段階は中間モデル⁸⁾ の第1段階に相当し、水素ガス濃度は、(1), (3), (6)式より、つぎのようになる。

$$C_{H_2}^{[1]} = C_{H_2e}^{(h/m)} + A_1^{[1]} \sinh(\phi^{[1]}\xi) / \xi \quad (0 \leq \xi \leq 1) \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 $\xi = r/r_p$, $\phi^{[i]} = r_p \sqrt{k^{[i]}/D_e^{[i]}}$ ($i = 1 \sim 3$)

$$A_1^{[1]} = \frac{r_p k_f^* (C_{H_2b} - C_{H_2e}^{(h/m)})}{D_e^{[1]} \phi^{[1]} \cosh \phi^{[1]} + (r_p k_f^* - D_e^{[1]}) \sinh \phi^{[1]}}$$

固体酸素濃度は、(2), (8), (10)式より

$$C_O^{[1]} = C_O^{[h]} - A_1^{[1]} k^{[1]} t \sinh(\phi^{[1]}\xi) / \xi \dots\dots\dots (11)$$

となる。 $r_0 = 0$, $r_n = r_p$ とおくと、還元率は一般に次式

$$F \equiv 1 - \sum_{i=1}^n \int_{r_{i-1}}^{r_i} 4\pi r^2 C_O^{[i]} dr / \int_0^{r_p} 4\pi r^2 C_O^{(h)} dr \dots\dots (12)$$

で表せるので、いまの場合、つぎのようになる。

$$F = \frac{3k^{[1]} (C_{H_2b} - C_{H_2e}^{(h/m)}) (\phi^{[1]} \coth \phi^{[1]} - 1) t}{(\phi^{[1]})^2 C_O^{(h)} \left\{ (\text{Sh}^{[1]})^{-1} \phi^{[1]} \coth \phi^{[1]} \right\} + 1 - (\text{Sh}^{[1]})^{-1}} \dots (13)$$

$$\text{Sh}^{[1]} = k_f^* r_p / D_e^{[1]}$$

第1段階の終了時刻、つまり第2段階の開始時刻 t_2 は(9), (11)式より、つぎのように表せる。

$$t_2 = (C_O^{(h)} - C_O^{(m)}) / (A_1^{[1]} k^{[1]} \sinh \phi^{[1]}) \dots\dots\dots (14)$$

2.2.2 第2および第3段階

Fig. 1(b) あるいは (c) の場合に成立する物質収支式および初期・境界条件は(1), (2), (4)~(6)式、(9)式で $n=2$, あるいは $n=3$ とした式と(3)式とである。水素ガス濃度は、(1)式よりつぎのように表せる。

$$C_{H_2}^{[i]} = C_{H_2e}^{(s/t)} + A_N^{[i]} \sinh(\phi^{[i]}\xi) / \xi + B_N^{[i]} \cosh(\phi^{[i]}\xi) / \xi \dots\dots\dots (15)$$

$$\xi_{i-1} \leq \xi \leq \xi_i, \quad i = 1 \sim n, \quad N = 2, 3$$

ここで、 $\xi_i = r_i/r_p$, $\xi_0 = 0$, $\xi_n = 1$

境界条件(3)式より $B_N^{[1]}=0$ となり, その他の積分定数 $A_N^{[i]} (i=1\sim n)$, $B_N^{[i]} (i=2, n)$ は ξ_1, ξ_{n-1} の関数で†, 境界条件(4), (6)式より決定する(付録参照).

(15)式を(2)式に代入して, 初期条件(8), (9)式のもとで‡ 積分することによつて固体酸素濃度が記述できるが, その中に含まれる $A_N^{[i]}$, $B_N^{[i]}$ の時間積分項は(5)式と $C_O^{[n]}|_{r=r_p}$ を用いて, つぎのように表せる.

$$\int_{t_1}^t A_N^{[i]} dt = \frac{\xi_1 (C_O^{(s)} - C_O|_{\xi_1}) \cosh(\phi^{[i]} \xi_{i-1})}{k^{[i]} \sinh[\phi^{[i]} (\xi_1 - \xi_{i-1})]} \dots (16)$$

$$\int_{t_1}^t B_N^{[i]} dt = - \frac{\xi_1 (C_O^{(s)} - C_O|_{\xi_1}) \sinh(\phi^{[i]} \xi_{i-1})}{k^{[i]} \sinh[\phi^{[i]} (\xi_1 - \xi_{i-1})]} \dots (17)$$

$$i=1\sim n, N=2, 3$$

ただし, $C_O|_{\xi_1}$ は前記の諸関係から, $i=1, (n-1)$ のとき, $C_O^{(t)}$, $i=n$ のとき, $C_O^{[n]}|_{r=r_p}$ を表す.

そこで, 固体酸素濃度は,

$$C_O^{[i]} = C_O^{(s)} - \frac{\xi_1 \sinh[\phi^{[i]} (\xi - \xi_{i-1})]}{\xi \sinh[\phi^{[i]} (\xi_1 - \xi_{i-1})]} (C_O^{(s)} - C_O|_{\xi_1})$$

$$\xi_{i-1} \leq \xi \leq \xi_1, i=1\sim n \dots (18)$$

となり, $C_O^{[1]}$ は ξ_1 , $C_O^{[n-1]}$ は ξ_1 と ξ_{n-1} , $C_O^{[n]}$ は ξ_{n-1} と $C_O^{[n]}|_{r=r_p}$ の関数である. ところで, 表面の固体酸素濃度 $C_O^{[n]}|_{r=r_p}$ の時間的变化は(2), (15)式より, また層境界移動速度は(16), (17)式 [$i=1, (n-1)$ の場合] を t で微分することにより, つぎのように表せる.

$$\frac{dC_O^{[n]}|_{r=r_p}}{dt} = -k^{[n]} (A_N^{[n]} \sinh \phi^{[n]} + B_N^{[n]} \cosh \phi^{[n]}) \dots (19)$$

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \frac{k^{[i]} \{A_N^{[i]} \sinh(\phi^{[i]} \xi_1) + B_N^{[i]} \cosh(\phi^{[i]} \xi_1)\}}{(C_O^{(s)} - C_O^{(t)}) \{1 - \phi^{[i]} \xi_1 \coth[\phi^{[i]} (\xi_1 - \xi_{i-1})]\}} \dots (20)$$

$$i=1, (n-1) \quad N=2, 3$$

解析にあつては, (19), (20)式を差分化して時刻 t における $C_O^{[n]}|_{r=r_p}$, ξ_1, ξ_{n-1} を求め, これらを(18)式に代入した結果を(12)式に適用して還元率を算出する.

なお, (9)式のところで述べたとおり, $C_O^{[n]}|_{r=r_p}$ が $C_O^{(t)}$ に等しくなると, つぎの段階に移行する.

2.2.3 第4段階

Fig. 1(d) の場合, 最外層(第4層)が反応の完了

した Fe 層であるため, 第3段階までとは, 解法が一部異なる. この場合に成立する物質収支式および初期・境界条件は, (1), (2), (4)~(6), (9)式で $n=4$ とした式と(3)式とである. 水素ガス濃度は(1)式より, $i=1\sim 3$ については(15)式 ($N=4$ ととる), $i=4$ については $k^{[4]}=0$ のため次式で表される.

$$C_{H_2}^{[4]} = -A_4^{[4]}/\xi + B_4^{[4]} (\xi_3 \leq \xi \leq 1) \dots (21)$$

ここでも, 境界条件(3)式により, (15)式中の $B_4^{[1]}$ は 0 となるが, その他の積分定数 $A_4^{[i]} (i=1\sim 4)$, $B_4^{[i]} (i=2\sim 4)$ は, $\xi_1\sim \xi_3$ の関数で, 境界条件(4), (6)式より決定する(付録参照). 固体酸素濃度は, $i=1\sim 3$ については前項と同様にして(18)式で $C_O|_{\xi_1} = C_O^{(t)}$ とおいた式で, また $i=4$ については(2), (5)式より次式で表される.

$$C_O^{[4]} = C_O^{(Fe)} = 0 \quad (\xi_3 \leq \xi \leq 1) \dots (22)$$

$C_O^{[1]}$ は ξ_1 , $C_O^{[2]}$ は ξ_1 と ξ_2 , $C_O^{[3]}$ は ξ_2 と ξ_3 の関数である. また, 層境界移動速度は(16), (17)式 ($C_O|_{\xi_1} = C_O^{(t)}$, $i=1\sim 3, N=4$) を t で微分することにより, (20)式 ($i=1\sim 3, N=4$) で表せる.

解析にあつては, (20)式を差分化して‡, 時刻 t における $\xi_1\sim \xi_3$ を求め, これらを(18)式に代入した結果を(12)式に適用して還元率を算出する. なお, $\xi_3=0$ となつた時, 反応は終了する.

以上, 2.2 節の解析で必要とするガス境膜内物質移動係数の推算式ならびに諸物性値^{†4} の温度依存式としては, 前報³⁾⁹⁾¹⁰⁾ で述べた式を用いる.

3. 実 験

内径 5.4 cm の反応管¹¹⁾を使用し, 還元温度 700~1000°C, 水素ガス流量 5 Nl/min の条件で, ヘマタイトペレットの還元を行つた. 重量変化を測定して還元曲線を求めるとともに, 所定の還元率に到達した試料を炉上部の低温部に巻き上げ, 窒素気流中で急冷後, 顕微鏡による断面観察を行つて, 各反応帯の境界半径も測定した.

試料には, Table 1 に示した酸性ペレット(ペレット A) と塩基性ペレット(ペレット B) とを用いた. 前者は, MBR 鉱粉末にベントナイト 0.7 wt% 添加して 1280°C で 15 min 焼成したものであり, 後者は, 同粉末に CaCO₃ 3 wt% 添加して 1250°C で 15 min 焼成した

†3 本解析では, 時間きざみを 1s とした.

†4 平衡定数 $K_0^{(H/m)}$, $K_0^{(m/w)}$, $K_0^{(w/Fe)}$ およびガス境膜内物質移動係数を求める際に必要な水素-水蒸気系の分子拡散係数 $D_{H_2-H_2O}$, 水素ガスの粘性係数 μ_{H_2} .

† $n=2$ の時は, ξ_1 のみの関数となる.

†2 第2段階では, 還元開始時の初期条件(8)式, 第3段階では, (8)式の外に, 第2段階開始時の初期条件(9)式 ($n=2$) も使用する.

ものである。

4. 結果と考察

4.1 顕微鏡組織と層境界半径との対応

Photo. 1 には、ペレット B の断面を肉眼で観察した

断面組織と各層の顕微鏡で観察した組織とを示しているが、肉眼でヘマタイト層に見える領域は、ヘマタイトとマグネタイトの共存した組織であり、同様に、肉眼でウスタイト層^{†5}あるいは鉄層に見える領域もウスタイト

^{†5} マグネタイトとウスタイトとを判別するために、SnCl₂ 飽和水溶液で腐食を行った。

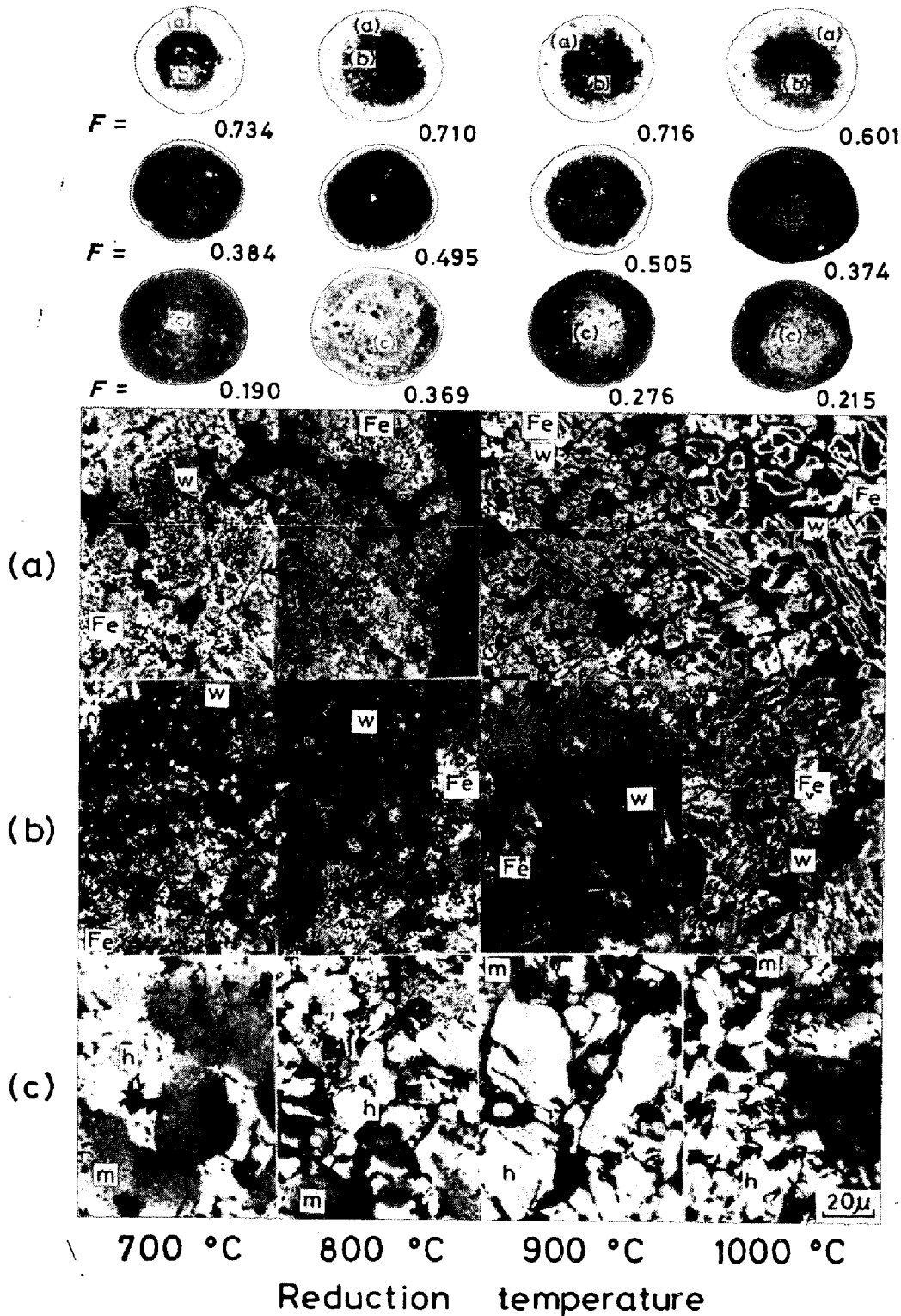


Photo. 1. Macro- and Micro-structures of pellets B reduced partially. (5 Nl/min) (h, hematite; m, magnetite; w, wüstite)

Table 1. Some properties and chemical analysis of pellets.

Component	T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	P	S	Others
wt% { Pellet A	68.1	0.218	1.252	0.441	0.065	0.030	0.036	0.012	0.001	0.733
	Pellet B	67.5	0.216	0.753	0.334	1.62	0.028	0.020	0.001	0.758

Pellet	Total porosity (-)	Open porosity (-)	Apparent density (g/cm ³)	True density (g/cm ³)
A	0.22	0.21	4.0	5.1
B	0.24	0.17	3.9	5.1

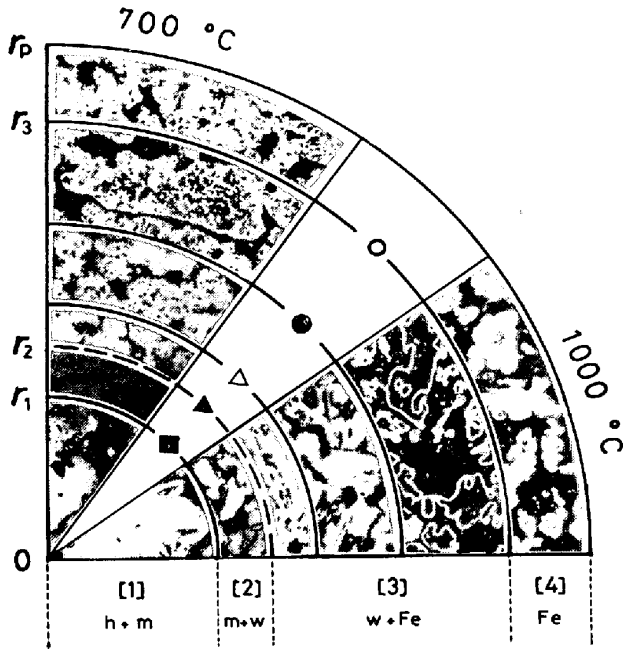
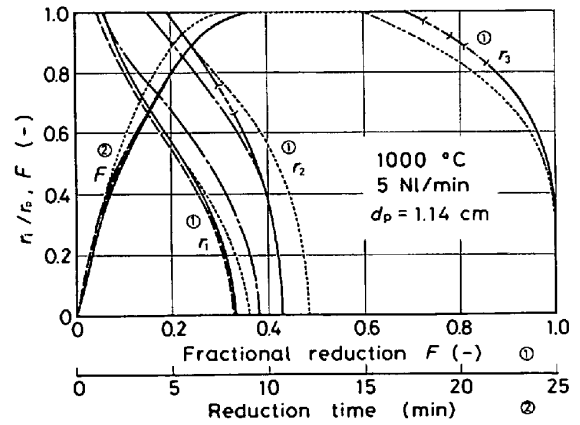


Photo. 2. The correspondence of plots (■▲△●○) to the boundaries of microstructures of pellet B reduced partially. (5 Nl/min) (h, hematite; m, magnetite; w, wüstite)

と鉄の共存した組織であることがわかる。ペレット断面内の還元挙動すなわち各酸化鉄の存在状態の変化を調べるために、倍率400倍で顕微鏡による組織観察を行い、以下の定義により層境界半径などの位置を定め、還元率に対してプロットすることにした (Fig. 5, 6, 8, 9 参照)。ペレット中心から表面へ向かつて組織観察したときに、ヘマタイト粒子が完全に消失する位置 r_1 を■, マグネタイト粒子がほぼ消失する位置 r_2 を▲, ウスタイト粒子中にはじめて鉄核が現れる位置を△, ウスタイト粒子のまわりを鉄殻の取り囲んだ粒子が大部分観察される位置を●, ウスタイト粒子が完全に消失する位置 r_3 を○で示す。測定はペレット断面内3~6箇所で行い、平均値をプロットで最大値, 最小値を縦線の両端で示した。Photo. 2に、ペレットBの1000°Cと700°Cの各反応帯内に存在する粒子の顕微鏡組織を上記各プロットと対応づけて示した。ペレット中心からプロット■の間の領域は、ヘマタイトとマグネタイトの共存層、



	$k^{[1]}$	$k^{[2]}$	$k^{[3]}$	$De^{[1]}$	$De^{[2]}$	$De^{[3]}$	$De^{[4]}$
—	65.6	69.6	103.4	1.2	1.8	2.0	8.0
- - -	131.2	69.6	103.4	1.2	1.8	2.0	8.0
— · — ·	65.6	139.2	103.4	1.2	1.8	2.0	8.0
- - - -	65.6	69.6	206.7	1.2	1.8	2.0	8.0

Fig. 2. Influences of parameter values $k^{[1]}$ upon reduction curves and boundary radii.

プロット■と▲の間の領域は、マグネタイトとウスタイトの共存層、プロット▲と△の間の領域は、ウスタイト層、プロット△から●を経て○までの間の領域は、ウスタイトと鉄の共存層、プロット○とペレット表面までの間の領域は、鉄単独層となっている。なかでも、プロット△と●の間の領域には、ウスタイト粒子中に鉄核が生成している粒子が存在し、プロット●と○の間の領域には、ウスタイト粒子のまわりを鉄殻の取り囲んだ粒子が存在している。ペレットAの場合には、各還元温度で上記プロットの測定が可能であつて、Fig. 5, 6に示したが、ペレットBの場合には、各還元温度とも還元後期においても、ペレット表面近傍にウスタイトの残留した粒子がところどころに存在しているため、 r_3 を測定することは困難で、したがつてFig. 8, 9にも示すことはできなかつた。

4.2 速度パラメータの決定方法

ペレット周囲のガス拡散抵抗が、ほとんど無視できる高流量での実測値を用いて解析を行うと、希釈効果¹¹⁾および収支抵抗¹¹⁾がほとんど無視できる (ここでは、(7)

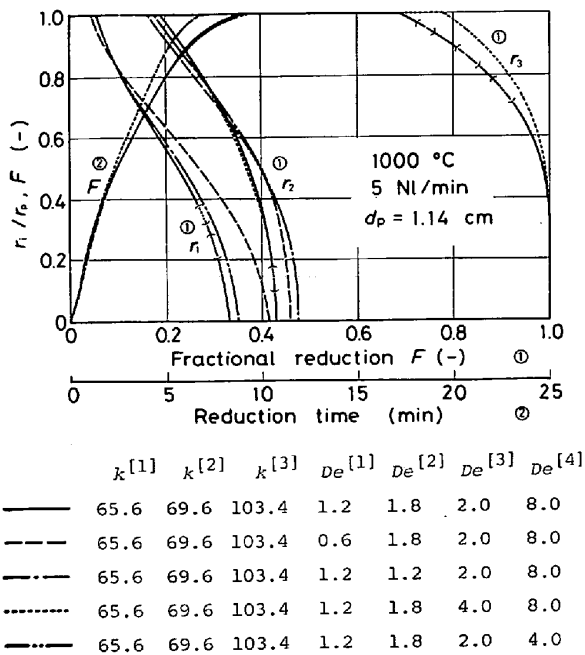


Fig. 3. Influences of parameter values $D_e^{[1]}$ upon reduction curves and boundary radii.

Table 2. Influences of parameter values $k^{(i)}$ and $D_e^{(i)}$ upon reduction curves and boundary radii. (5 NI/min)

Kinetic parameters	Reduction curve			Boundary radii		
	Initial $F \leq 0.2$	Middle $0.2 < F < 0.7$	Final $0.7 \leq F$	r_1	r_2	r_3
$k^{[1]}$	○	△	×	△	×	×
$k^{[2]}$	△	○	△	○	○	×
$k^{[3]}$	×	○	○	○	○	○
$D_e^{[1]}$	△	△	×	○	○	×
$D_e^{[2]}$	△	△	×	○	○	×
$D_e^{[3]}$	×	○	○	×	△	○
$D_e^{[4]}$	×	×	△	×	×	×

○ : large, △ : small, × : non

式で $\kappa=0.5$ としておく¹¹⁾). したがって, 解析に使用する速度パラメータとしては, 第 1, 2, 3 層の各反応帯における反応速度定数 $k^{[1]}$, $k^{[2]}$, $k^{[3]}$ と有効拡散係数 $D_e^{[1]}$, $D_e^{[2]}$, $D_e^{[3]}$ ならびに第 4 層における有効拡散係数 $D_e^{[4]}$ の 7 個が存在する. そこで, $D_e^{[4]}$ については, 一界面未反応核モデルに基づく解析によつて得られる値を目安にし, 他の 6 個の速度パラメータについては, 還元曲線と層境界半径の測定値の両方に, よく合うように, パラメータフィッティングを行う¹⁶⁾. Fig. 2, 3 は, Pellet A の 1000°C 還元の場合を例にとり, ①境界半径 r_1 と還元率 F ならびに②還元率 F と還元時間 t の関係を表す理論曲線が, 各速度パラメータの値によつ

¹⁶⁾ ペレット B では, r_3 に対応する位置を測定することが困難であったため, パラメータフィッティングする際には, 他の測定値を参考にして速度パラメータを求めた.

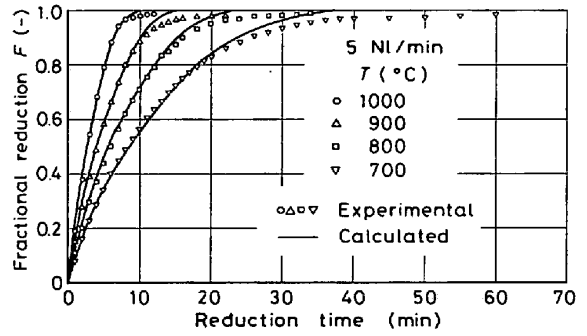


Fig. 4. Comparison between measured and calculated reduction-curves for pellet A.

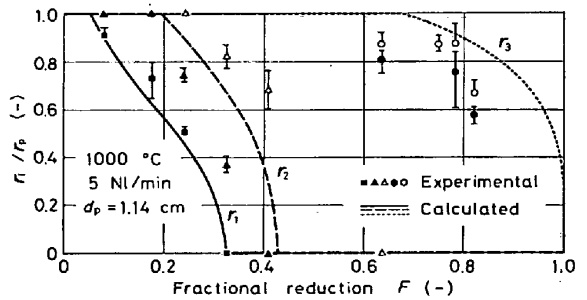


Fig. 5. Variation of boundary radii with fractional reduction for pellet A.

て, どのように変化するかを示したものである. これらの図から, 各速度パラメータの値が理論線の形状に影響する程度を読みとつてまとめると, Table 2 のように整理される. したがって, パラメータフィッティングする手順をつぎのように定めた. 一界面未反応核モデルの解析によつて得られる D_e を $D_e^{[4]}$ として使用し, まず最も影響の大きい $k^{[3]}$ と $D_e^{[3]}$ を還元中期以降の還元曲線の形状と層境界半径 r_1, r_2, r_3 の測定値に基づいて求める. つぎに残る速度パラメータを還元初期の還元曲線の形状と r_1, r_2 の測定値とに基づいて求め, 最後に $D_e^{[4]}$ も含めて各速度パラメータを微調整する. この方法によつて, 多くのデータを使用していることから, パラメータの値の任意性が比較的小さい.

4.3 解析結果

前記パラメータフィッティング法により求めたパラメータ値を用いた計算値と実測値との比較を Fig. 4~9 に示す. ペレット A の解析においては, 還元温度によらず, 還元初期から還元率 90 数% まで, 還元曲線とペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる. ペレット B の 1000°C 還元では, 還元率 80% 以降で, 顕著な還元速度の減少が生じているため, 本モデルによる計算値と合わない. ところが, 還元温度 700~900°C の解析においては, 還元初期から還元率 90 数% まで, 還元

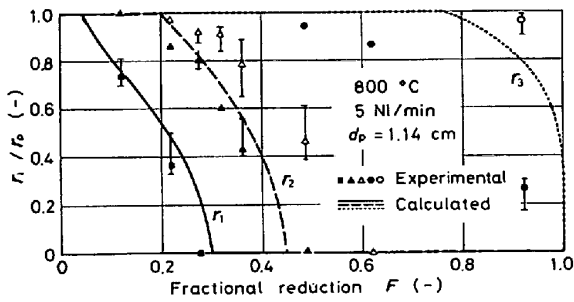


Fig. 6. Variation of boundary radii with fractional reduction for pellet A.

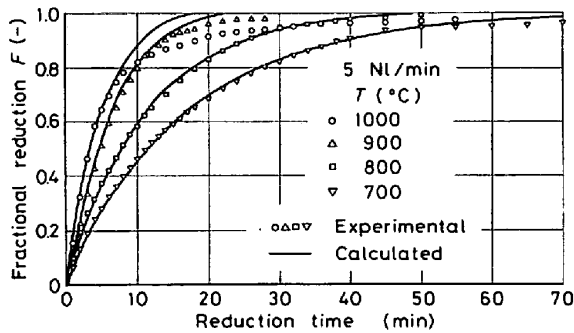


Fig. 7. Comparison between measured and calculated reduction-curves for pellet B.

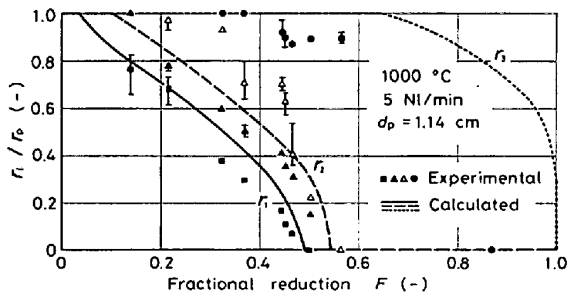


Fig. 8. Variation of boundary radii with fractional reduction for pellet B.

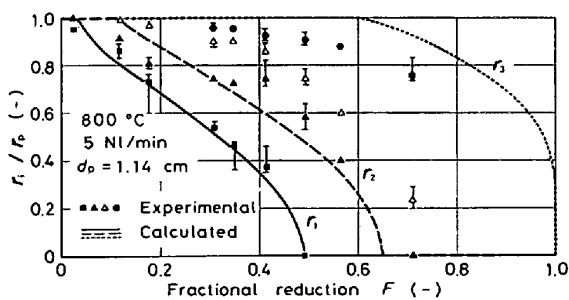


Fig. 9. Variation of boundary radii with fractional reduction for pellet B.

曲線とペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる。ただし、ウスタイト-鉄共存層と鉄層との境界位置については、測定が困難であるため明確なことは言えない。なお、本解析結果と測定値とが一致しなかつた還元温度 1000°C の還元率約 80% 以降のペレット内に

は、ウスタイトのまわりをち密な鉄殻の取り囲んだ粒子がペレット中心から表面近傍まで存在している。また、この還元率以降で顕著な還元速度の減少が見られることから、上記粒子の還元は、ち密な鉄殻中を通る酸素の拡散によつて律速されているものと思われる^{12)~14)}。したがつて、還元温度 1000°C の還元後期において、計算値と実測値とが大きくなる原因は、本モデルでは考慮していない上記律速過程が存在することにある。

4.4 速度パラメータ

Fig. 10, 11 に解析によつて得られた速度パラメータの温度依存性を示す。最小自乗法によつて各速度パラメータを整理した結果、以下に示す温度依存式を得た。

ペレット A :

$$k^{[1]} = \exp[8.16 - 10.1 \times 10^3 / (RT)] \dots\dots\dots (23)$$

$$k^{[2]} = \exp[7.76 - 9.33 \times 10^3 / (RT)] \dots\dots\dots (24)$$

$$k^{[3]} = \exp[9.65 - 13.1 \times 10^3 / (RT)] \dots\dots\dots (25)$$

$$D_e^{[1]} = \exp[4.69 - 11.7 \times 10^3 / (RT)] \dots\dots\dots (26)$$

$$D_e^{[2]} = \exp[5.66 - 12.9 \times 10^3 / (RT)] \dots\dots\dots (27)$$

$$D_e^{[3]} = \exp[5.31 - 11.6 \times 10^3 / (RT)] \dots\dots\dots (28)$$

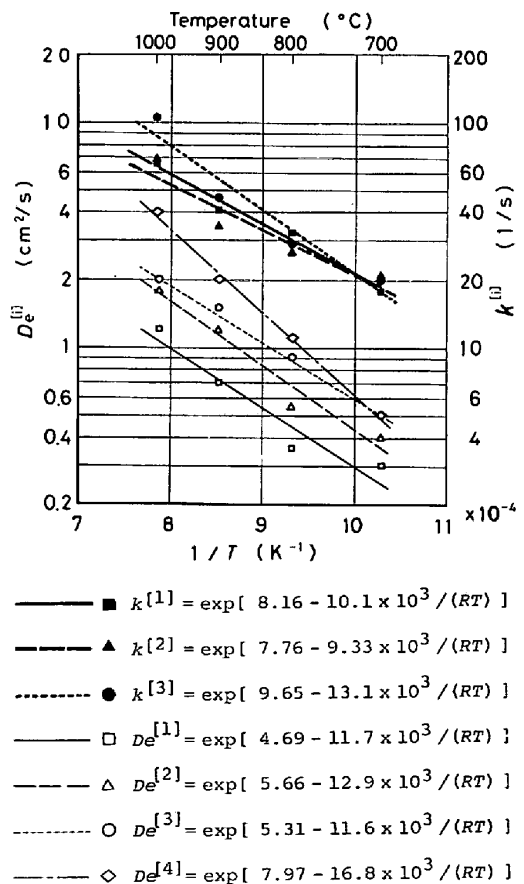


Fig. 10. Temperature dependence of chemical-reaction rate-constants $k^{[i]}$ and effective diffusivities $D_e^{[i]}$ for pellet A. (5 NI/min)

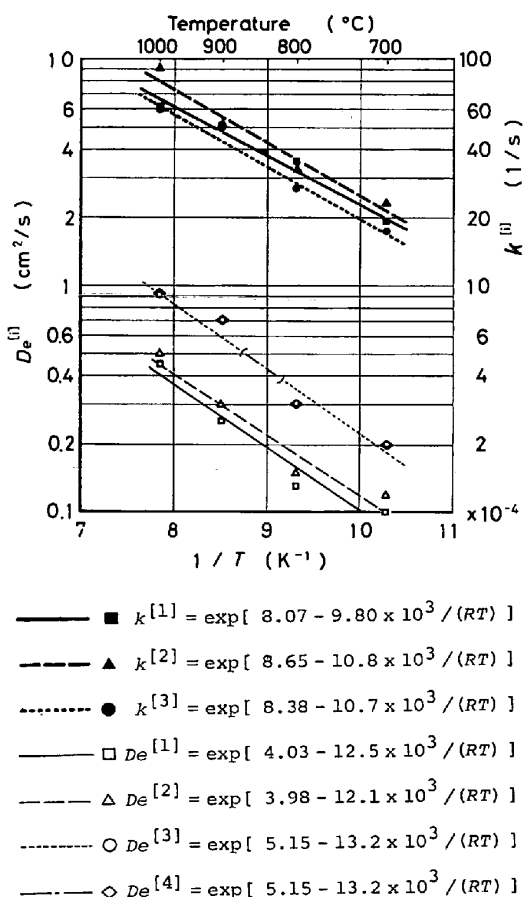


Fig. 11. Temperature dependence of chemical-reaction rate-constants $k^{[i]}$ and effective diffusivities $D_e^{[i]}$ for pellet B. (5 Nl/min)

$$D_e^{[4]} = \exp[7.97 - 16.8 \times 10^3 / (RT)] \dots (29)$$

ペレット B :

$$k^{[1]} = \exp[8.07 - 9.80 \times 10^3 / (RT)] \dots (30)$$

$$k^{[2]} = \exp[8.65 - 10.8 \times 10^3 / (RT)] \dots (31)$$

$$k^{[3]} = \exp[8.38 - 10.7 \times 10^3 / (RT)] \dots (32)$$

$$D_e^{[1]} = \exp[4.03 - 12.5 \times 10^3 / (RT)] \dots (33)$$

$$D_e^{[2]} = \exp[3.98 - 12.1 \times 10^3 / (RT)] \dots (34)$$

$$D_e^{[3]} = \exp[5.15 - 13.2 \times 10^3 / (RT)] \dots (35)$$

$$D_e^{[4]} = \exp[5.15 - 13.2 \times 10^3 / (RT)] \dots (36)$$

反応速度定数の値は、両ペレットで大差ないが、拡散係数の値はペレット B のほうが小さい。この原因としては、全気孔率は、ほぼ同じであるが、開気孔率は、ペレット A では約 21%、ペレット B では約 17% と差があること (Table 1 参照)、およびスラグ組成の違いにより気孔構造が異なることが挙げられる¹⁵⁾。

これらの値を使用して $\phi^{[i]}$ の値を計算してみると、Table 3 のようになる。

Table 3. The values of Thiele's modulus.

Pellet	$\phi^{[i]}$	Temperature (°C)			
		1000	900	800	700
A	$\phi^{[1]}$	4.2	4.4	5.4	4.4
	$\phi^{[2]}$	3.5	3.1	4.0	4.1
	$\phi^{[3]}$	4.1	3.2	2.9	3.7
B	$\phi^{[1]}$	6.7	8.1	9.4	8.0
	$\phi^{[2]}$	7.7	7.5	7.5	8.0
	$\phi^{[3]}$	4.6	4.8	5.2	5.3

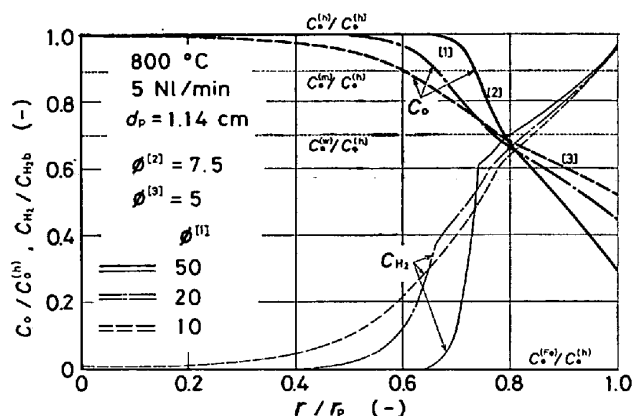


Fig. 12. Distribution profiles of hydrogen and oxygen concentrations in various pellets. ($F = 0.28$)

4.5 本モデルの適用性

Fig. 12 に、ペレット内の固体酸素濃度および水素ガス濃度を計算した結果の一例を示す。 $C_o^{(w)}/C_o^{(b)} \leq C_o/C_o^{(b)} \leq 1$ の領域が第 1 層 ($C_o/C_o^{(b)} = 1$ の領域はヘマタイトのみの層)、 $C_o^{(w)}/C_o^{(b)} \leq C_o/C_o^{(b)} \leq C_o^{(w)}/C_o^{(b)}$ の領域が第 2 層、 $C_o^{(w)}/C_o^{(b)} < C_o/C_o^{(b)} \leq C_o^{(w)}/C_o^{(b)}$ の領域が第 3 層、 $C_o/C_o^{(b)} = C_o^{(w)}/C_o^{(b)} = 0$ 領域が第 4 層に対応する。 $\phi^{[1]}$ の値^{†7)} を 20, 50 ととつてみると、ペレット内部への水素ガスの拡散が生じにくくなる。したがって、ヘマタイトとマグネタイトの共存領域 ($C_o^{(w)} \leq C_o \leq 0.99 C_o^{(b)}$) の幅 ($\phi = 50$ の場合、 $0.64 \leq r/r_p \leq 0.74$) は、 $\phi^{[1]} = 10$ のものよりも狭い。このことは、還元が生じていないヘマタイトのみの層が、第 2 層の近傍に存在することを意味している。図中、水素ガス濃度の勾配が、各層の境界で不連続になつているのは、境界条件 (4) において $D_e^{[i]}$ と $D_e^{[i+1]}$ に対し、それぞれ異なつた一定値を与えているため、 $r = r_i$ で $dC_{H_2}^{[i]}/dr$ と $dC_{H_2}^{[i+1]}/dr$ が異なつてくることに起因する。ところで、 $\phi^{[2]}$ あるいは $\phi^{[3]}$ の値が約 10 以上になると、水素ガス濃度分布を記述する段階で、計算結果が不安定になるため、適正な水

†7) $\phi^{[1]}$ の値を変化させるために、反応速度定数を一定に保ち、異なる拡散係数を与えている。ここでは、還元温度 800°C、ガス流量 5 Nl/min、 $k^{[1]} = 35.3 \text{ s}^{-1}$ 、 $k^{[2]} = 26.1 \text{ s}^{-1}$ 、 $k^{[3]} = 24.9 \text{ s}^{-1}$ と計算した。

素ガス濃度分布が得られなくなる。そのため、本モデルの適用範囲は $\phi^{[1]}$ の値によらず、 $\phi^{[2]}$ 、 $\phi^{[3]}$ の値が約 10 以下に限られる。 $\phi^{[2]}$ 、 $\phi^{[3]}$ の値が 10 を越えるような場合には、反応を一段とした中間モデルの解析で、原¹⁶⁾が指摘したように、近似的に未反応核モデルが適用できる。本実験で使用したペレットは、すべて多孔質であり、還元温度によらず、すべて 10 以下である (Table 3 参照)。したがって、多孔質ペレットを解析する際には、本モデルが有効であると考えられる。

5. 結 論

気孔率 20% 代の多孔質なヘマタイトペレットを水素で還元すると、還元途中において、ヘマタイト-マグネタイト、マグネタイト-ウスタイト、ウスタイト-鉄の共存層が存在し、反応帯を形成している。このような還元反応の挙動をできるだけ忠実に表現するモデルとして、多段反応帯モデルを作成して計算を行い、実測値と比較検討し、以下の知見を得た。

- (1) 酸性ペレットの解析においては、還元温度によらず、還元初期から還元率 90 数% まで還元曲線と、ペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる。
- (2) 塩基性ペレットの 1000°C 還元では、還元率約 80% 以降で、顕著な還元速度の減少が生じており、本モデルによる計算値と合わない。
- (3) 塩基性ペレットの 700°C~900°C 還元の解析においては、還元初期から還元率 90 数% まで、還元曲線とペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる。ただし、ウスタイト-鉄共存層と鉄層との境界位置については、測定が困難であるため明確なことは言えない。
- (4) 本モデルに含まれる 7 個の速度パラメータの温度依存性は、ここで用いたペレットに対して (23)~(36) 式で表される。

終わりに、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る。また、実験に協力した薩摩貴文君 (現在、(株)丸島水門製作所) に感謝の意を表す。

付 録

(3), (4), (15) 式より、つぎの関係が得られる。

$$\begin{aligned} & \xi_i C_{H_2c}^{(s/t)} \Big|_i + A_N^{[i]} \sinh(\phi^{[i]} \xi_i) + B_N^{[i]} \cosh(\phi^{[i]} \xi_i) \\ &= \xi_i C_{H_2c}^{(s/t)} \Big|_{i+1} + A_N^{[i+1]} \sinh(\phi^{[i+1]} \xi_i) + B_N^{[i+1]} \\ & \quad \cosh(\phi^{[i+1]} \xi_i) \dots\dots\dots (A1) \\ & A_N^{[i]} D_c^{[i]} \{ \phi^{[i]} \cosh(\phi^{[i]} \xi_i) - \sinh(\phi^{[i]} \xi_i) / \xi_i \} \\ & + B_N^{[i]} D_c^{[i]} \{ \phi^{[i]} \sinh(\phi^{[i]} \xi_i) - \cosh(\phi^{[i]} \xi_i) / \xi_i \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= A_N^{[i+1]} D_c^{[i+1]} \{ \phi^{[i+1]} \cosh(\phi^{[i+1]} \xi_i) \\ & - \sinh(\phi^{[i+1]} \xi_i) / \xi_i \} \\ & + B_N^{[i+1]} D_c^{[i+1]} \{ \phi^{[i+1]} \sinh(\phi^{[i+1]} \xi_i) \\ & - \cosh(\phi^{[i+1]} \xi_i) / \xi_i \} \dots\dots\dots (A2) \end{aligned}$$

$$B_N^{[i]} = 0, \quad i=1 \sim (n-1), \quad N=2 \sim 4$$

また (6), (15), (21) 式より次式が得られる。

$$\begin{aligned} & A_N^{[n]} D_c^{[n]} (\phi^{[n]} \cosh \phi^{[n]} - \sinh \phi^{[n]}) \\ & + B_N^{[n]} D_c^{[n]} (\phi^{[n]} \sinh \phi^{[n]} - \cosh \phi^{[n]}) \\ &= r_p k_f^* (C_{H_2b} - C_{H_2c}^{(s/t)} - A_N^{[n]} \sinh \phi^{[n]} - B_N^{[n]} \cosh \phi^{[n]}) \\ & \dots\dots\dots (A3) \end{aligned}$$

$$n \equiv N=2, 3$$

$$A_4^{[4]} D_c^{[4]} = r_p k_f^* (C_{H_2b} + A_4^{[4]} - B_4^{[4]}) \dots\dots\dots (A4)$$

ここで、以上の式から各段階について、積分定数 $A_N^{[i]} (i=1 \sim n)$ 、 $B_N^{[i]} (i=2 \sim n)$ を $\xi_1 \sim \xi_{n-1}$ の関数として記述できる。

記 号

- $A_N^{[i]}, B_N^{[i]}$: 第 N 段階の第 i 層における水素ガス濃度に関する積分定数 [(15) 式] (mol H₂/cm³)
 - $C_{H_2}^{[i]}$: 第 i 層における水素ガス濃度 (mol H₂/cm³)
 - C_{H_2b} : バルク相の水素ガス濃度 (mol H₂/cm³)
 - $C_{H_2c}^{(s/t)}$: s-t-H₂-H₂O 系の平衡水素ガス濃度 (mol H₂/cm³)
 - $C_O^{[i]}$: 第 i 層における固体酸素濃度 (mol O/cm³)
 - $C_O^{(s)}, C_O^{(t)}$: s 相または t 相の固体酸素濃度 (mol O/cm³)
 - $C_O \Big|_{\xi_i}$: $\xi = \xi_i$ における固体酸素濃度 (mol O/cm³)
 - $D_c^{[i]}$: 第 i 層における有効拡散係数 (cm²/s)
 - d_p : ペレット直径 (cm)
 - F : 還元率 (-)
 - $k^{[i]}$: 第 i 層における化学反応速度定数、ただし、 $k^{[4]}=0$ (1/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 [(7) 式] (cm/s)
 - R : 気体定数 = 1.987 [cal/(mol·k)]
 - r : ペレット半径方向の座標 (cm)
 - r_i : 第 i 層と第 (i+1) 層の境界位置を表す層境界半径、ただし、 $r_0=0, r_n=r_p$ とおく (cm)
 - r_p : ペレット半径 (cm)
 - $Sh^{[i]}$: シャーウッド数 $\equiv k_f^* r_p / D_c^{[i]}$ (-)
 - t : 還元時間 (s, min)
 - t_i : 第 i 層の生成開始時刻 ($t_1=0$ ととる) (s)
 - V_T : 還元温度におけるガス流量 (cm³/s)
 - ξ : ペレット半径方向の無次元座標 $\equiv r/r_p$ (-)
 - ξ_i : 第 i 層と第 (i+1) 層の境界位置を表す層境界無次元半径 $\equiv r_i/r_p$ (ただし、 $\xi_0=0, \xi_n=1$) (-)
 - κ : 収支抵抗の寄与率 (-)
 - $\phi^{[i]}$: 第 i 層における Thiele 数 $\equiv r_p \sqrt{k^{[i]} / D_c^{[i]}}$ (-)
- 添字
- i: 各反応帯の層番号を示す。
 - n: 第 N 段階の一番外側の反応帯の層番号を示す。
 - N: 反応段階を示す。N と n の値は一致する。

反応物 s, 生成物 t と i の関係

i	1	2	3	4
s	h	m	w	Fe
t	m	w	Fe	—

h, m, w: ヘマタイト, マグネタイト, ウスタイトを表す.

文 献

- 1) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966) 12, p. 1715
- 2) S. P. TRUSHENSKI, Kun LI, and W. O. PHILBROOK: *Met. Trans.*, 5(1974) 5, p. 1149
- 3) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: *大阪冶金学会誌*, 22(1982), p. 32
- 4) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: *鉄と鋼*, 62 (1976) 3, p.315
- 5) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: *鉄と鋼*, 63 (1977) 8, p. 1229
- 6) T. YANAGIYA, J. YAGI, and Y. OMORI: *Ironmaking and Steelmaking*, 6 (1979) 3, p. 93
- 7) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛和: *鉄と鋼*, 66 (1980) 1, p.23
- 8) M. ISHIDA and C. Y. WEN: *AIChE J.*, 14 (1968) 2, p. 311
- 9) 近江宗一, 碓井建夫: *鉄と鋼*, 59 (1973) 14, p. 1888; *Trans. ISIJ*, 16 (1976) 2, p. 77
- 10) 近江宗一, 碓井建夫, 松本義朗, 増山嘉一: *鉄と鋼*, 64 (1978) 8, p. 1105
- 11) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 南出行信: *鉄と鋼*, 67(1981), p. 1943
- 12) H. K. KOHL and H. J. ENGELL: *Arch. Eisenhüttenw.*, 34 (1963) 6, p. 411
- 13) 須賀田正泰, 会田敏男, 原 行明, 近藤真一: *日本金属学会誌*, 31 (1967) 4, p. 574
- 14) 井口義章, 井上道雄: *鉄と鋼*, 65 (1979) 12, p. 1692
- 15) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: *鉄と鋼*, 66 (1980), S 55; 68(1982), 掲載予定.
- 16) 原 行明: *鉄と鋼*, 57 (1971) 9, p. 1441