

© 1983 ISIJ

論文

多孔質ヘマタイトペレットの水素還元に対する 固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル

近江 宗一*・内藤 誠章*²・碓井 建夫*

Multi-stage Zone-reaction Model with Solid-state Diffusion for the Hydrogen Reduction of Porous Hematite Pellets

Munekazu OHMI, Masaaki NAITŌ, and Tateo USUI

Synopsis :

A mathematical model is presented for describing the hydrogen reduction of porous basic hematite-pellets which show extremely low reduction-rate in the final stage at relatively high temperatures.

From the fact that the reduction rate in the final stage depends on the amount and diameter of wüstite particles encircled with dense iron, such slow rate is considered to be controlled by the rate of solid-state diffusion of oxygen through the recrystallizing iron layer. To take into account the solid-state diffusion, the multi-stage zone-reaction model presented previously is partly modified, i.e., cross section of a pellet is divided into the following four reaction zones: hematite-magnetite, magnetite-wüstite, wüstite-iron layer in which wüstite particles are dotted with iron nuclei, and the other wüstite-iron layer composed of wüstite particles encircled with dense iron. In the former three layers, chemical reaction and gaseous diffusion proceed simultaneously. In the last layer, the reduction rate of wüstite particles is controlled by the rate of solid-state diffusion mentioned above.

The calculated results agree well with experimental data up to the final stage of reduction.

The values of oxygen permeability through iron layer show good agreement with those reported previously.

1. 緒 言

多孔質なヘマタイトペレットを還元すると、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-鉄のそれぞれ共存した組織をもつ反応帯が観察される。そのため、前報¹⁾では、これらの反応帯を考慮したモデル（これを多段反応帯モデルと名付けた）を作成して解析を行い、このような還元挙動を満足のいく程度に記述できることを示した。ただし、塩基性ペレットを1000°Cで水素還元した場合には、還元後期において、還元速度の顕著な減少が生じるために、計算値は実測値と一致しなかつた。そこで、この場合の組織を観察してみたところ、ち密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子が還元後期においても、ペレット中心から表面近傍まで存在していることが分かつた。上記不一致の原因は、このような粒子の還元律速段階をモデル中に組み込んでいなかつたことにある。

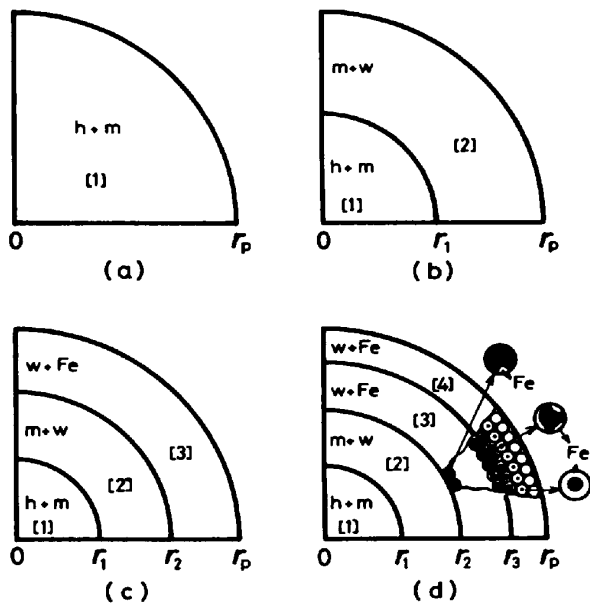
KOHL ら²⁾、RIECKE ら³⁾は、ち密な鉄層を生成する板状ウスタイト試料の還元反応について研究し、この反応を律速するのは生成鉄層内に固溶した酸素の固相内拡散となることを示した。須賀田ら⁴⁾は、粉状ヘマタイト鉱石の水素還元について、ヘマタイトからウスタイトへの反応をトポケミカル化学反応律速とし、ウスタイトから鉄への反応を固相内拡散律速としたモデルを提出し、その還元速度を満足のいく程度に記述できることを示した。また井口ら⁵⁾は、ペレット内に存在する鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の水素還元に対して、固相内拡散が律速するとして解析を行い、還元後期の還元挙動をよく表せることを示している。

しかし、多孔質なヘマタイトペレットを還元する場合には、還元の進行に伴つて、ヘマタイト-マグネタイト、マグネタイト-ウスタイトの各共存領域が存在し、反応帯を形成するので、須賀田らの粉状ヘマタイト鉱石を対象とする解析法では還元挙動を十分に記述することがで

昭和55年4月本会講演大会にて発表 昭和57年2月26日受付 (Received Feb. 26, 1982)

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

*² 大阪大学大学院(現: 新日本製鉄(株)生産技術研究所) 工博 (Graduate School, Osaka University, Now Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)



(h, hematite; m, magnetite; w, wüstite)

Fig. 1. Sketch of multi-stage zone reaction model with solid-state diffusion in (a) the 1st, (b) the 2nd, (c) the 3rd, and (d) the 4th stages.

きない。また、ウスタイトから鉄への還元初期段階では、ウスタイト粒子中に鉄核の散在する領域が広範囲にわたって現れるが、ここでは固相内拡散律速とはならない。したがって、ウスタイトから鉄への還元初期段階の還元挙動も十分に記述することはできない。

井口らの解析も、ペレット構成粒子すべてが同じ還元状態にあり、還元初期から固相内拡散律速としているので、同様の理由で、還元初期段階の還元挙動を十分に記述することはできない。

このような点を考慮して、本研究では、多段反応帯モデル¹⁾のウスタイトから鉄への還元領域をウスタイト粒子中に鉄核が散在している領域 (第3層) と、ち密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の存在する領域 (第4層) とに分割し直し⁶⁾、後者の領域中に含まれる粒子の還元に対して、固相内拡散律速式を適用したモデルを作成した。そして、このモデルを使つた計算値を水素還元による実測値と比較することによつて、同モデルの妥当性を検討するとともに、酸素の透過率 $D_0 \cdot J C_0^*$ の値を吟味した。

2. 理 論

前報¹⁾に示したとおり、塩基性ペレットの 1000°C における水素還元で、還元途中の顕微鏡組織を観察すると (文献1の Photo. 1 参照)、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。特に、ウスタイトから鉄

への還元領域には、ウスタイト粒子中に鉄核が散在している領域Dと、ち密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の存在する領域Eとがあり、領域DとE内の粒子の還元は、同時に進行している。

そこで、解析にあつては、前報¹⁾に提示した多段反応帯モデルの第3層 [「ウスタイト+鉄」領域]、第4層 [鉄領域]の取り扱いを以下のように変更して、より精緻なものとした。Fig. 1に、還元の進行に従つて四つの段階に分けたモデルの模式図を示す。すなわち、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、4段階として、ヘマタイトから鉄へ (Fig. 1(c), (d)参照)のそれぞれの還元過程を考える。ここで、ウスタイト-鉄共存領域のうち、領域Dを第3層、領域Eを第4層に組み入れ、鉄のみの領域は第4層に含まれるものとする。さらに、モデル設定にあたり、前報¹⁾で示した多段反応帯モデルに対する四つの仮定¹⁾のほか、つぎの仮定を設ける。

5) 第3層と第4層の境界 ($r=r_3$)におけるウスタイト粒子の固体酸素濃度を $(1-f_0)C_0^{(w)}$ とする。ここで、 f_0 は $r=r_3$ に存在する粒子のウスタイト基準の還元率である。

6) 第4層においては、ガス成分に対する物質収支式中の反応項は、還元速度が遅いため無視できる [(2)式で $k^{(4)}=0$ とする]¹⁾。

7) 第4層に存在する、ち密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の還元は、鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によつて律速されるものとする。速度式には、個々の粒子を同一半径 r_0 の球と考え、その収縮を考慮した次式⁵⁾⁷⁾⁸⁾を用いる。

$$\frac{df}{dt} = (3k_0/r_0^2) / [1-f]^{-1/3} - (1-\sigma f)^{-1/3} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{ここで、 } k_0 = (D_0 J C_0^* / d_0) V_M(\text{Fe}_2\text{O}) / V_M(\text{Fe})$$

$$\sigma = 1 - V_M(\text{Fe}) / V_M(\text{Fe}_2\text{O})$$

なお、 $J C_0^*$ は厳密にはガス相の酸素分圧により異なり、還元の進行とともに、また、ペレット半径方向の位置により変化するが、ここでは近似的に一定値とする。解析は、等温、等圧下で行った。

2.1 基礎式

還元過程は Fig. 1(a)~(d) の四つの段階に大別さ

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。
 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。
 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、反応が終わるまで各層内で、それぞれ一定値をとる。
 5) この仮定は $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 値がある限度を越して大きくなると、通常のガス拡散速度も小さくなるため、成立が難しくなる。

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。

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

$$\partial C_0^{[i]}/\partial t = -k^{[i]}(C_{H_2}^{[i]} - C_{H_2}^{(s)}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$i = 1 \sim n$

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。 i と s, t の対応関係は記号表に示した。また、第4層では仮定(6)から $k^{[4]} = 0$ とし、固体反応物の物質収支は(1)式に従う。

境界条件は、

$$r = 0 : D_e^{[1]}dC_{H_2}^{[1]}/dr = 0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$C_{H_2}^{[i]} = C_{H_2}^{[i+1]}, D_e^{[i]}dC_{H_2}^{[i]}/dr = -D_e^{[i+1]}dC_{H_2}^{[i+1]}/dr \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$r = r_i : \left. \begin{aligned} C_0^{[i]} &= C_0^{[i+1]} - C_0^{(t)} \quad (i = 1, 2) \\ C_0^{[3]} &= C_0^{[4]} - (1 - f_0) C_0^{(w)} \quad (i = 3) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

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

$$r = r_p : D_e^{[n]}dC_{H_2}^{[n]}/dr = k_f^*(C_{H_2b} - C_{H_2}^{[n]}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ととる。ただし

$$k_f^* = (1/k_f + 4\pi\kappa r_p^2/V_T)^{-1} \quad \dots\dots\dots (8)^9$$

表面の固体酸素濃度 $C_0^{[n]}|_{r=r_p}$ が $C_0^{(t)}$ ($n=1, 2$) あるいは $(1-f_0)C_0^{(w)}$ ($n=3$) 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。したがって、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。

$$t = t_n : \left\{ \begin{aligned} C_0^{[1]} &= C_0^{(h)} \quad (0 \leq r \leq r_p) \quad (n=1) \\ C_0^{[n]}|_{r=r_p} &= C_0^{(s)} \quad (n=2, 3) \\ C_0^{[4]}|_{r=r_p} &= (1-f_0) C_0^{(w)} \quad (n=4) \end{aligned} \right. \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $t_1 = 0$ 。

2.2 解法

2.2.1 第1, 2, 3 段階

この還元段階は、多段反応帯モデル¹⁾の第1~3段階の解析方法と同一である。

Fig. 1(a), (b), (c) の各場合に成立する物質収支式および初期・境界条件は(2), (3), (5)~(7), (9)式で $n=1, 2$ あるいは3とした式と(4)式とである。

水素ガス濃度は(2)式より、つぎのように表せる。

$$C_{H_2}^{[i]} = C_{H_2}^{(s)} + A_N^{[i]} \sinh(\phi^{[i]}\xi)/\xi + B_N^{[i]} \cosh(\phi^{[i]}\xi)/\xi \quad \dots\dots\dots (10)$$

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

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

$$\xi = r/r_p, \phi^{[i]} = r_p \sqrt{k^{[i]}/D_e^{[i]}}$$

境界条件(4)式より $B_N^{[1]} = 0$ となる。第1段階では、残る積分定数 $A_1^{[1]}$ は境界条件(7)式により定まる [(12)式参照]。また第2, 3段階では、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(5), (7)式より決定する (前報¹⁾の付録参照)。

(10)式を(3)式に代入して、初期条件(9)式¹⁰⁾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。第1段階では

$$C_0^{[1]} = C_0^{(h)} - A_1^{[1]} k^{[1]} t \sinh(\phi^{[1]}\xi)/\xi \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$A_1^{[1]} = \frac{r_p k_f^* (C_{H_2b} - C_{H_2}^{(h/m)})}{D_e^{[1]} \phi^{[1]} \cosh \phi^{[1]} + (r_p k_f^* - D_e^{[1]}) \sinh \phi^{[1]}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

と表せるが、第2, 3段階では、そのようにして導いた固体酸素濃度の式の中に $A_N^{[i]}, B_N^{[i]}$ の時間積分項が含まれる。そこで、それらの項を、まず(6)式を用いてつぎのように表しておく。

$$\int_{t_1}^t A_N^{[i]} dt = \frac{\xi_i (C_0^{(s)} - C_0|_{\xi_i}) \cosh(\phi^{[i]}\xi_{i-1})}{k^{[i]} \sinh[\phi^{[i]}(\xi_i - \xi_{i-1})]} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\int_{t_1}^t B_N^{[i]} dt = - \frac{\xi_i (C_0^{(s)} - C_0|_{\xi_i}) \sinh(\phi^{[i]}\xi_{i-1})}{k^{[i]} \sinh[\phi^{[i]}(\xi_i - \xi_{i-1})]} \quad \dots\dots\dots (14)$$

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

ただし、 $C_0|_{\xi_i}$ は、前記の諸関係から $i=1, (n-1)$ のとき $C_0^{(t)}$, $i=n$ のとき $C_0^{[n]}|_{r=r_p}$ を表す。すると、固体酸素濃度は、

$$C_0^{[i]} = C_0^{(s)} - \frac{\xi_i \sinh[\phi^{[i]}(\xi - \xi_{i-1})]}{\xi \sinh[\phi^{[i]}(\xi_i - \xi_{i-1})]} \cdot (C_0^{(s)} - C_0|_{\xi_i}) \quad \dots\dots\dots (15)$$

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

となり、 $C_0^{[1]}$ は ξ_1 , $C_0^{[n-1]}$ は ξ_1 と ξ_{n-1} , $C_0^{[n]}$ は ξ_{n-1} と $C_0^{[n]}|_{r=r_p}$ の関数である。ところで、表面の固体酸素濃度 $C_0^{[n]}|_{r=r_p}$ の時間的变化は(3), (10)式より、

¹⁰⁾ 第2段階では $n=1$, 第3段階では $n=1, 2$ の場合の初期条件も使用する。

また層境界移動速度は、(13)、(14)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。

$$dC_o^{[n]}|_{r_p} = -k^{[n]}(A_N^{[n]} \sinh \phi^{[n]} + B_N^{[n]} \cosh \phi^{[n]}) \dots \dots \dots (16)$$

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \frac{k^{[i]} \{ A_N^{[i]} \sinh(\phi^{[i]} \xi_i) + B_N^{[i]} \cosh(\phi^{[i]} \xi_i) \}}{(C_o^{[s]} - C_o^{[i]}) \{ 1 - \phi^{[i]} \xi_i \coth[\phi^{[i]}(\xi_i - \xi_{i-1})] \}} \dots \dots \dots (17)$$

i=1, n-1 N=2, 3

解析にあたっては、第 1 段階では、(11)式を次式に代入して還元率を算出する。

$$F \equiv 1 - \frac{3}{C_o^{[n]}} \sum_{i=1}^n \int_{\xi_{i-1}}^{\xi_i} \xi^2 C_o^{[i]} d\xi \dots \dots \dots (18)$$

また、第 2, 3 段階では、(16)、(17)式を差分化して時刻 t における C_o^{[n]}|_{r_p}, \xi_1, \xi_{n-1} を求め、これらを(15)式に代入した結果を(18)式に適用して還元率を算出する。

2.1 節で述べたとおり、C_o^{[n]}|_{r_p} が C_o^{[i]} に等しくなると、つぎの段階に移行する。

2.2.2 第 4 段階

第 3 段階で表面の固体酸素濃度 C_o^{[3]}|_{r_p} が (1-f_o) C_o^{[w]} に等しくなると、第 4 段階に移行する (Fig. 1(d) 参照)。物質収支式および初期・境界条件は、(2)、(3)、(5)~(7)、(9)式で n=4 とした式と(1)、(4)式とである。

水素ガス濃度は、(2)式より、i=1~3 については(10)式 (N=4 ととる)、i=4 については仮定 6) により、次式で表される。

$$C_{H_2}^{[4]} = -A_4^{[4]} / \xi + B_4^{[4]} \quad (\xi_3 \leq \xi \leq 1) \dots \dots \dots (19)$$

ここでも、境界条件(4)式により、(10)式中の B_4^{[4]} は 0 となるが、その他の積分定数 A_4^{[4]} (i=1~4)、B_4^{[4]} (i=2~4) は \xi_1~\xi_3 の関数で、境界条件(5)、(7)式より決定する (前報¹⁾の付録参照)。

固体酸素濃度は、i=1~3 については、前項と同様に、(15)式で表される。ただし、C_o|_{\xi_i} は i=1, 2 のとき C_o^{[i]}, i=3 のとき (1-f_o) C_o^{[w]} となり、C_o^{[1]} は \xi_1, C_o^{[2]} は \xi_1 と \xi_2, C_o^{[3]} は \xi_2 と \xi_3 の関数である。また i=4 については、(1)式で得られたウスタイト基準の還元率 f を用いて

$$C_o^{[4]} = (1-f) C_o^{[w]} \dots \dots \dots (20)$$

のように表されるが、具体的な計算方法については次項

で述べる。なお、層境界移動速度は、(13)、(14)式 (i=1, 2 のとき C_o|_{\xi_1} = C_o^{[i]}, i=3 のとき C_o|_{\xi_3} = (1-f_o) C_o^{[w]}, N=4) を t で微分することにより、(17)式 (i=1, 2, N=4) と次式で表せる。

$$\frac{d\xi_3}{dt} = \frac{k^{[3]} \{ A_4^{[3]} \sinh(\phi^{[3]} \xi_3) + B_4^{[3]} \cosh(\phi^{[3]} \xi_3) \}}{f_o C_o^{[w]} \{ 1 - \phi^{[3]} \xi_3 \coth[\phi^{[3]}(\xi_3 - \xi_2)] \}} \dots \dots \dots (21)$$

解析にあたっては、まず(17)式 (i=1, 2, N=4) と(21)式を差分化して時刻 t における \xi_1~\xi_3 を求める。つぎに、これらを(15)式 (i=1, 2 のとき C_o|_{\xi_i} = C_o^{[i]}, i=3 のとき C_o|_{\xi_3} = (1-f_o) C_o^{[w]} に代入した結果と(20)式とを(18)式に適用して還元率 F を算出する。なお、F=1 となつた時、反応は終了する。

2.2.3 第 4 層における固体酸素濃度

(21)式で表される第 3 層と第 4 層の境界の移動速度式を、時間きざみを \Delta t, 時間ステップを m として差分近似することにより、第 4 段階の開始時刻 t=t_4 から m \Delta t 後の境界半径 r_3^{[m]} が定まる (Fig. 2 参照)。また、これより前の時刻 t=t_4 + j \Delta t (j < m) に存在していた境界の半径は r_3^{[j]} と表せる。ただし、境界半径 r_3^{[m]} がペレット中心に到達した時、境界が消失するが、その時間ステップを M とすると (r_3^{[M]} = 0), 時間ステップ j の取り得る範囲はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} m \leq M \text{ の場合, } & 0 \leq j \leq m \\ m > M \text{ の場合, } & 0 \leq j \leq M \end{aligned}$$

ここで、r_3^{[0]} = r_p, r_3^{[m]} |_{m \geq M} = 0 とする。

さて、時間ステップ m, 位置 r_3^{[j]} におけるウスタイトの還元率 f は、f_m^{[j]} と表しておく、(1)式を t=(t_4 + j \Delta t) ~ (t_4 + m \Delta t), f=f_o ~ f_m^{[j]} について積分した次式により評価できる。

$$\begin{aligned} (1-f_o)^{2/3} - (1-f_m^{[j]})^{2/3} - (1-\sigma f_o)^{2/3} / \sigma \\ + (1-\sigma f_m^{[j]})^{2/3} / \sigma = 2k_o (m-j) \Delta t / r_3^2 \dots \dots \dots (22) \end{aligned}$$

Fig. 2 に示すように、球殻

$$V^{(j)} = (4\pi/3) [\{ r_3^{[j-1]} \}^3 - \{ r_3^{[j]} \}^3] \dots \dots \dots (23)$$

内に含まれる個々のウスタイト粒子は、同一還元率 f_m^{[j]} を持つものと考え、V^{(j)} 内の固体酸素濃度は (1-f_m^{[j]}) C_o^{[w]} となる。したがって、第 4 層全体の固体酸素モル数は、次式で表される。

$$\int_{r_3^{[m]}}^{r_p} 4\pi r^2 C_o^{[4]} dr = \begin{cases} C_o^{[w]} \sum_{j=1}^m \{ V^{(j)} (1-f_m^{[j]}) \} & (m \leq M) \\ C_o^{[w]} \sum_{j=1}^M \{ V^{(j)} (1-f_m^{[j]}) \} & (m > M) \end{cases} \dots \dots \dots (24)$$

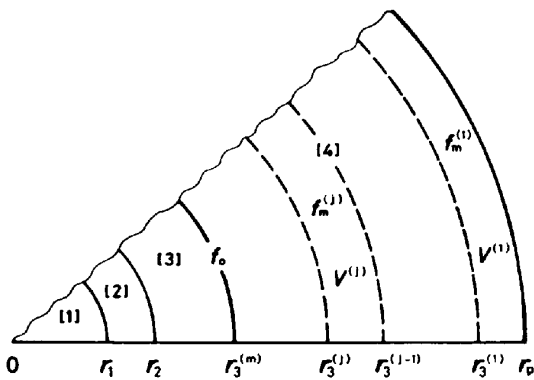


Fig. 2. Boundary radii $r_3^{(j)}$ and fractional reduction $f_m^{(j)}$ of wüstite particles included in volume element $V^{(j)}$.

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 k_r 、平衡定数 $K_e^{(w/Fe)}$ 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 $D_{H_2-H_2O}$ と水素ガスの粘性係数 μ_{H_2} については、文献 10)、11) に示した式を使用する。残りの平衡定数 $K_e^{(h/m)}$ 、 $K_e^{(m/w)}$ については、ELLIOTT ら¹²⁾、および ASTIER ら¹³⁾ のデータに基づいて作成した次式を用い、

$$K_e^{(h/m)} = \exp(8.185 + 3364/T) \quad (873 \leq T \leq 1600K)$$

$$K_e^{(m/w)} = \exp(7.767 - 7345/T) \quad (873 \leq T \leq 1273K)$$

また、 $V_M^{(FeO)}/V_M^{(Fe)}$ の値は 1.8 とした¹⁴⁾。

3. 実験

前報¹⁾で使用した塩基性ペレット (塩基度 2.15, スラグ量約 3.5 wt%) の水素ガス流量 5 Nl/min, 還元温度 800, 900, 1000°C における還元曲線ならびに部分還元したペレットの層境界半径の測定値をそのまま使用する。さらに、ここでは同流量で 850, 950°C の場合の実験を行って、測定値を追加した。顕微鏡による層境界位置の測定結果と後に示す図中のプロットとの対応関係は、以下のとおりである。

ペレットの中心から、表面へ向かつて組織観察したときに、ハマト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 r_3 を●^{†4)}、ウスタイト粒子が完全に消失する位置を○^{†5)}で示す。プロット間の領域中の顕微鏡組織は、前報¹⁾に示してある。

†4) この位置は、前報¹⁾の多段反応帯モデルの場合の r_3 の位置とは異なる。

†5) この位置が、前報¹⁾の多段反応帯モデルの場合の r_3 の位置と一致する。

4. 解析結果および考察

4.1 速度パラメータの評価

高流量での実測値を用いて解析を行うと、希釈効果⁹⁾ および収支抵抗⁹⁾ がほとんど無視できる(ここでは、(8) 式で $\kappa=0.5$ としておく)。したがって、解析に際して与える必要のあるパラメータとしては、第 1, 2, 3 層の各反応帯における化学反応速度定数 $k^{[1]}, k^{[2]}, k^{[3]}$ と有効拡散係数 $D_e^{[1]}, D_e^{[2]}, D_e^{[3]}$ 、第 4 層における定数 $D_0 J C_0^*/r_c^2$ と有効拡散係数 $D_e^{[4]}$ ならびに第 3 層と第 4 層の境界位置にあるウスタイト粒子の還元率 f_0 の 9 個が存在する。

まず、 $k^{[1]}, k^{[2]}, k^{[3]}, D^{[1]}, D^{[2]}, D^{[3]}$ の各値には、前報¹⁾の多段反応帯モデルによる解析で得られた値がそのまま使用できる。また、計算結果にほとんど影響を及ぼさない $D_e^{[4]}$ の値には、一界面未反応核モデルに基づく解析によつて得られた値⁹⁾ を使用することにした。各パラメータの温度依存式を以下に再録しておく。

$$k^{[1]} = \exp[8.07 - 9.80 \times 10^3/(RT)] \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$k^{[2]} = \exp[8.65 - 10.8 \times 10^3/(RT)] \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$k^{[3]} = \exp[8.38 - 10.7 \times 10^3/(RT)] \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$D_e^{[1]} = \exp[4.03 - 12.5 \times 10^3/(RT)] \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$D_e^{[2]} = \exp[3.98 - 12.1 \times 10^3/(RT)] \quad \dots\dots\dots (29)$$

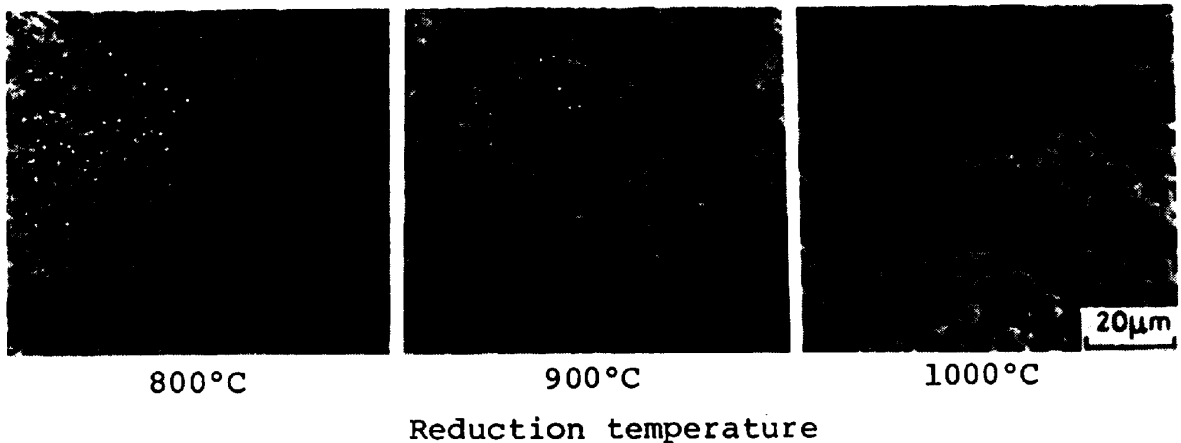
$$D_e^{[3]} = \exp[5.15 - 13.2 \times 10^3/(RT)] \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$D_e^{[4]} = \exp[5.95 - 12.7 \times 10^3/(RT)] \quad \dots\dots\dots (31)$$

そこで残る $D_0 J C_0^*/r_c^2$ と f_0 の値を定める必要があるが、 r_c と f_0 に関しては、第 3 層と第 4 層の境界位置に存在する粒子を観察することによつて、以下のように、ある程度評価できる。Photo. 1 に、境界付近の粒子の顕微鏡組織を示す。還元温度 800°C を除くと、ち密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子がはつきりと観察され、粒子内におけるウスタイトと鉄との境界も明瞭である。いま、上記粒子を球状と考えると、鉄殻の厚み Jr_c と粒子半径 r_c からウスタイト基準の粒子の還元率 f_0 が、次式により評価できる。

$$f_0 = 1 - \left(\frac{r_c - Jr_c}{r_c} \right)^3 \quad \dots\dots\dots (32)$$

Photo. 1 によると、 $(r_c - Jr_c)/r_c$ が 0.6~0.85 の範囲内の値を示すため、 f_0 は 0.4~0.8 程度の値をとることになる。Table 1 に、組織観察によつて測定した粒径 $2r_c$ を示す。還元温度 800°C の場合には、1つの粒子の中でウスタイトと鉄とが混在しているが、その中のウスタイトが鉄によつて取り囲まれた部分をあらためて 1



Reduction temperature

(white, iron; grey, wüstite; black, pore)

Photo. 1. Microstructures of wüstite particles encircled with dense iron at the boundary between the 3rd and the 4th layer.

Table 1. The diameter of wüstite particles encircled with dense iron.

Reduction temp. (°C)	2r _c (µ)		
	min.	max.	mean
1 000	10	20	15
950	8	15	10
900	5	10	7.5
850	5	10	6
800	3	5	4

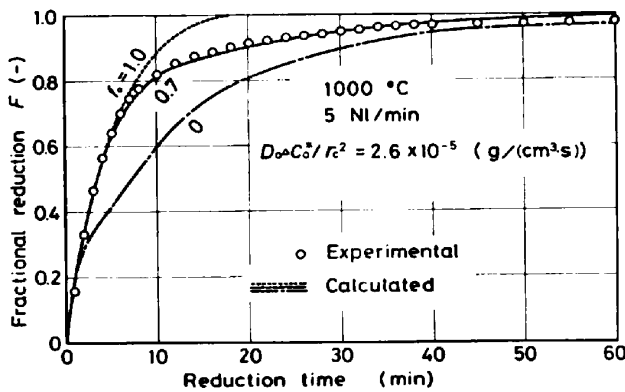


Fig. 3. Comparison between measured and calculated reduction-curves.

つの粒子と考へて測定したものである。

したがつて、 f_0 の値は(32)式で推定した値を参考にし、 $D_0 C_0^* / r_c^2$ とともに、パラメータフィッティングにより、計算値が実測値にできるだけよく合うように決定した。

4.2 解析結果

Fig. 3~7 に計算値と実測値との比較を示す。還元温度 1000°C だけでなく、950°C、850°C の場合にも還元後期に還元速度の顕著な減少が生じている。

Fig. 3, 4 は還元温度 1000°C の場合の比較であるが、 $f_0=0.7$ とした本モデルによる計算結果は、還元初

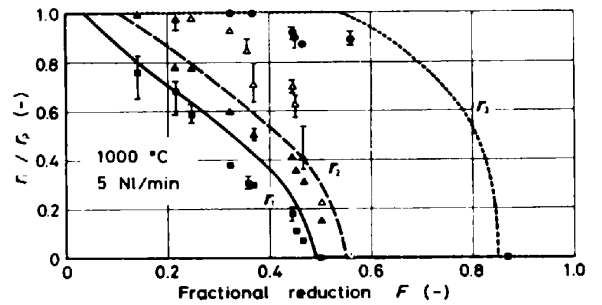


Fig. 4. Variation of boundary radii with fractional reduction. ($f_0=0.7$)

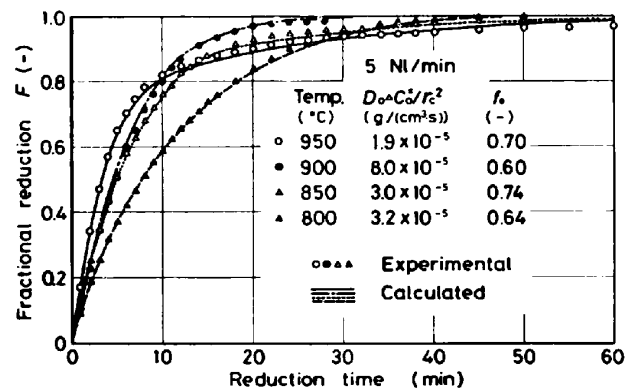


Fig. 5. Comparison between measured and calculated reduction-curves.

期から還元後期に至るまで、還元曲線と層境界半径の両実測値によく一致している。図中、 $f_0=1.0$ とした計算結果は、多段反応帯モデルによる計算値に等しく、 $f_0=0$ とした計算結果は、ウスタイトから鉄への還元反応が、ち密な鉄殻内に固溶した酸素の拡散のみによつて律速されるとしたものである。 $f_0=1.0$ では、還元率約 80% 以降の還元挙動を表すことができない。 $f_0=0$ では、還元率 90 数%以降の還元曲線の形状は、実測値と

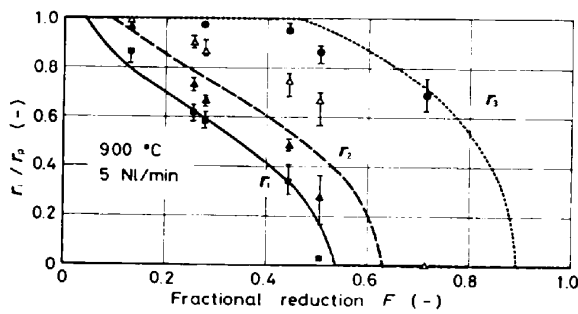


Fig. 6. Variation of boundary radii with fractional reduction.

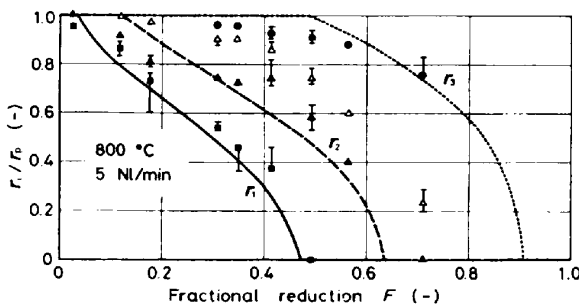


Fig. 7. Variation of boundary radii with fractional reduction.

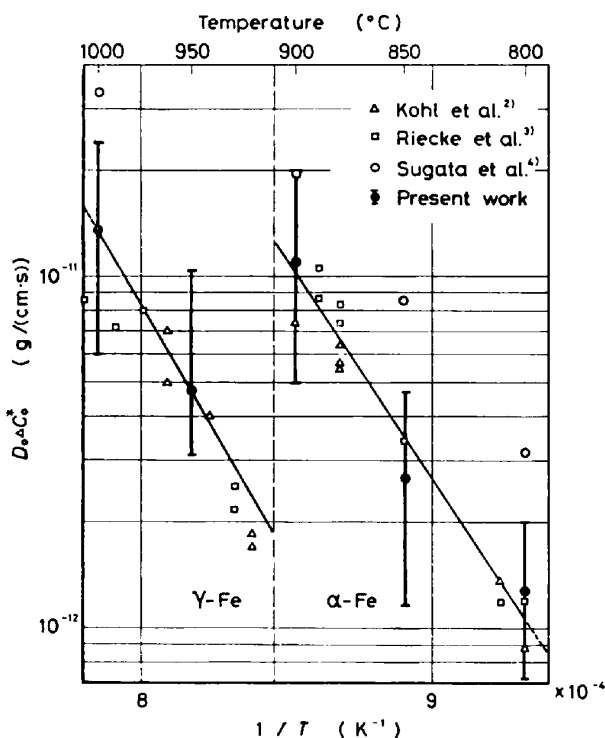


Fig. 8. Temperature dependence of $D_0 J C^*$.

対応しているものの還元率 30~90 数%の還元挙動は表すことができない。また図には示さなかつたが、層境界半径についても実測値とは大きく異なる。したがって、ウスタイトから鉄への還元領域に、ち密な鉄殻内に固溶した酸素の拡散によつて律速される領域とそうでない領

域とを考慮した本解析が適切であることがわかる。

Fig. 5~7 は、還元温度 800~950°C の場合の計算値と実測値との比較である。いずれの還元温度においても、還元初期から還元後期まで、計算値は両実測値とよく対応している。

解析によつて得られた $D_0 J C^*/r_0^2$ と Table 1 に示した粒径 $2r_0$ とから $D_0 J C^*$ の値を求め、従来の結果と比較したものが Fig. 8 である。縦線の上限、下限は、それぞれ Table 1 に示した粒径の最大値、最小値を用いた値を示し、プロット●は、平均粒径を用いた場合の値を示している。 $D_0 J C^*$ の温度依存式として次式を得た。

$$D_0 J C^* = \begin{cases} \exp[-2.18 - 54.0 \times 10^3 / (RT)] & (1073 \leq T < 1184\text{K}) \\ \exp[1.92 - 68.0 \times 10^3 / (RT)] & (1184 < T \leq 1273\text{K}) \end{cases} \dots\dots\dots (33)$$

本解析によつて得られた $D_0 J C^*$ の値は、 α 鉄と γ 鉄領域で異なつた傾向を示しており、Kohl ら²⁾、Riecke³⁾らのデータとよく対応している。活性化エネルギーは、 α 鉄領域で 54 kcal/mol、 γ 鉄領域で 68 kcal/mol である。

Schenck ら¹⁵⁾は、鉄合金の内部酸化の実験から、酸素の透過率 $D_0 J C^*$ を求め、その活性化エネルギーが α 鉄領域で 47~51 kcal/mol、 γ 鉄領域で 61~62 kcal/mol となることを報告している。これらの値は、本解析結果と非常に近い値である。したがって、ち密な鉄殻で取り囲まれたウスタイトの還元が、鉄殻内に固溶した酸素の拡散によつて律速されると考えてよいことが確かめられた。

以上の結果より、還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる多孔質酸化鉄ペレットの還元速度の解析には、本モデルが適当であることがわかる。

5. 結 論

還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる多孔質ヘマタイトペレットのガス還元反応を解析するために、ウスタイトから鉄への還元領域を、化学反応とガス拡散が並列して進行する領域[3]と、ち密な鉄殻内に固溶した酸素の拡散によつて律速される領域[4]とに分割し直した多段反応帯モデルを作成して計算を行い、塩基性ペレットの 800~1000°C における水素還元データと比較検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 本モデルを用いた計算結果は、塩基性ペレットの 1000°C 還元のみならず、他の還元温度においても、

還元初期から還元終了時まで、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) 酸素の透過率 $D_0 J C^*$ は Fig. 8 に示す温度依存性を持つ。これらの値は、ち密な鉄層が生成するウスタイトの還元の研究から求められた KOHL ら²⁾、RIECKE ら³⁾ の値とよい一致を示す。

(3) (1)、(2) より、還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる多孔質ヘマタイトペレットの水素還元反応を解析するためには、本モデルを用いて解析することが適切である。

なお、前に報告¹⁶⁾したスラグ量、塩基度、焼成条件、気孔率の異なるヘマタイトペレットの水素還元データに対して、本モデルあるいは前報¹⁾の多段反応帯モデルを用いて解析した結果についての検討は、次報¹⁷⁾にゆずる。

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 ($\text{mol H}_2/\text{cm}^3$)

$C_{H_2}^{[i]}$: 第i層における水素ガス濃度 ($\text{mol H}_2/\text{cm}^3$)

C_{H_2b} : バルク相の水素ガス濃度 ($\text{mol H}_2/\text{cm}^3$)

$C_{H_2e}^{(s/t)}$: s-t- H_2 - H_2O 系の平衡水素ガス濃度 ($\text{mol H}_2/\text{cm}^3$)

$C_O^{[i]}$: 第i層における固体酸素濃度 ($\text{mol O}/\text{cm}^3$)

$C_O^{(s)}$, $C_O^{(t)}$: s 相または t 相の固体酸素濃度

$C_{O|\xi_i}$: $\xi = \xi_i$ における固体酸素濃度 ($\text{mol O}/\text{cm}^3$)

$J C^*$: 鉄殻内側界面のウスタイトと接する鉄中酸素濃度と鉄殻外表面の気相と接する鉄中酸素濃度との差 (g/cm^3)

$D_e^{[i]}$: 第i層における有効拡散係数 (cm^2/s)

D_0 : 金属鉄に固溶した酸素の拡散係数 (cm^2/s)

d_0 : ウスタイトの酸素含有量 (g/cm^3)

F : 還元率 (-)

f : ウスタイト基準の還元率 (-)

f_0 : $r = r_3$ におけるウスタイト基準の還元率 (-)

j : 第4段階開始後に生成していた第3層と第4層の境界位置を表す時間ステップ

$k^{[i]}$: 第i層における化学反応速度定数、ただし、 $k^{[4]} = 0$ ($1/\text{s}$)

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 [(8)式] (cm/s)

M : 第3層と第4層の境界が消失する時の時間ステップ

m : 第4段階開始後の時間ステップ

R : ガス定数 [$\text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]

r : ペレット半径方向の座標 (cm)

r_c : 鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の半径 (cm)

$J r_c$: 鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子内の鉄殻の厚み (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)

T : 還元温度 (K)

t : 還元時間 (s)

t_i : 第i層の生成開始時刻 ($t_i - 0$ ととる) (s)

$V^{(i)}$: (23)式で定義した第4層内の体積要素 (cm^3)

$V_X^{(i)}$: Xの分子容 ($\text{cm}^3/\text{mol X}$)

V_T : 還元温度におけるガス流量 (cm^3/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 $\equiv r_p \sqrt{k^{[i]}/D_e^{[i]}}$ (-) 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) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 68 (1982) 6, p. 592
- 2) H. K. KOHL and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenwes., 34 (1963), p. 411
- 3) E. RIECKE, K. BOHNENKAMP, and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenwes., 38 (1967), p. 249
- 4) 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), p. 574
- 5) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1692
- 6) H. O. LIEN, A. E. EL-MEHAIRY, and H. U. ROSS: JISI (1971), p. 541
- 7) R. E. CARTER: J. Chem. Phys., 34 (1961), p. 2010
- 8) L. von BOGDANDY and H.-J. ENGELL: Die Reduktion der Eisenerze, (1967), p. 127 [Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg and Verlag Stahleisen m. b. H.]
- 9) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 南出行信: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1943
- 10) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1888; Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 77
- 11) 近江宗一, 碓井建夫, 松本義朗, 増山嘉一: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1105
- 12) J. E. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, 1 (1960), p. 177 [Addison-Wesley Publishing Company]
- 13) J. ASTIER, Y. De LASSAT De PRESSIGNY, and Ch. ROEDERER: Rev. Métall., 72 (1975), p. 679
- 14) E. R. JETTE and F. FOOTE: J. Chem. Phys., 1 (1933), p. 29
- 15) H. SCHENCK, E. SCHMIDTMANN, and H. MÜLLER: Arch. Eisenhüttenwes., 31 (1960), p. 121
- 16) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 68 (1982) 10, p. 1503
- 17) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 69 (1983) 6, 掲載予定