

論 文

各種ヘマタイトペレット水素還元速度の多段反応帯
モデルによる解析近江 宗一*・内藤 誠章*²・碓井 建夫*Kinetic Analysis of Hydrogen Reduction of Various Hematite
Pellets on the Basis of the Multi-stage Zone-reaction Models

Munekazu OHMI, Masaaki NAITO, and Tateo USUI

Synopsis :

Hydrogen reduction of various hematite pellets (firing temperature, 1 100°~1 300°C; slag content, 0~10 wt%; basicity, (wt% CaO)/(wt% SiO₂)=0~2; total porosity, 0.05~0.45; reduction temperature, 800°~1 000°C) is analyzed by using the multi-stage zone-reaction model (MSZR1 model) and that with solid-state diffusion of oxygen dissolved in iron (MSZR2 model).

In pellets having wüstite particles encircled with dense iron (particle E), reduction curves and boundary radii calculated by using MSZR2 model agree well with experimental data up to the final stage of reduction. In pellets having almost no particle E, such as the pellets of basicity 0.5, the results calculated by using MSZR1 model agree well with experimental data. It is quantitatively confirmed that the reduction rate in the final stage varies according to the amount and diameter of particle E and to reduction temperature.

Expressions for chemical-reaction rate-constants and effective diffusivities are presented as functions of temperature and porosity, respectively. Moreover, the analytical method for the hydrogen reduction of any hematite pellets is proposed; reduction curves for other pellets, such as Hamersley pellet and laboratory (acid and fluxed) pellets, are estimated well by this method.

1. 結 言

前報¹⁾で、焼成条件、塩基度、スラグ量、全気孔率の異なるヘマタイトペレットの還元前および還元途中における気孔構造と組織を調べ、さらにスエリングを測定して、ヘマタイトペレットの水素還元速度に及ぼす各因子の影響を検討した。その結果、還元初期では、還元前の気孔構造ならびにスエリングの大きさによつて、還元中期以降では、鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子(粒子Eと呼んだ)の有無と、この粒子が存在する場合には、粒子径と還元温度によつて、還元速度が異なることを報告した。

ここでは、前に示した多段反応帯モデル²⁾、固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル³⁾を用いて、各種ヘマタイトペレットの水素還元速度を解析するが、その際各パラメータの値は、計算値が還元曲線ならびに各層境界位置の実測値と全般的によい一致を示すようになるまで、いろいろと変えて最終的に決定した。さらに、その結果を用いて、有効拡散係数とペレットの気孔構造、スエリ

ングの大きさとの関係を明らかにするとともに、粒子Eの有無ならびに粒子Eの粒径、還元温度が還元曲線の形状に与える影響を調べた。また、有効拡散係数と気孔率、化学反応速度定数とスラグ組成、焼成温度ならびに還元温度との関係式を求め、各パラメータを整理することにより、ヘマタイトペレットの水素還元速度の解析法を提示した。

2. 実 験

内径 5.4cm の反応管⁴⁾を使用し、温度 800°~1 000°C、水素ガス流量 10 Nl/min で還元を行った。

試料¹⁾は、焼成温度 1 150°C または 1 250°C、スラグ量 wt% CaO+wt% SiO₂=S=5 または 10wt%、塩基度 (wt% CaO)/(wt% SiO₂)=B=0, 0.5, 1, 1.5, 2 のヘマタイトペレットならびに 1 100°C と 1 300°C で焼成した全気孔率 30% と 10% 前後の純粋ヘマタイトペレットと、後者を破碎・ふるい分け後、1 300°C で再焼成した全気孔率 20% 以上のものである。

各種ペレットの全気孔率、焼成後と部分還元後の気孔

昭和 55 年 10 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, 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

Table 1. Some properties and analytical results for various pellets.

(a) Pellets with different firing temperatures, slag contents, and basicities.

Reduction temp. (°C)	Firing temp. (°C)	Basicity (-)	Slag (wt%)	Swelling (%)	2r _c (μ)	F _h (-)	D ₀ ΔC ₀ [*] /r _c ² (×10 ⁴) (g/cm ³ ·s)	f ₀ (-)	Case	Fig.	
1000	1150	0.0	10	10~15	5	0.5~0.6	2.3	0.52	E1	2 a	
		0.5	10	7~12	—	0.7	—	—	E0	1 a	
		1.0	10	6~12	6	0.55~0.6	1.6	0.50	E2	2 b	
		1.5	10	6~11	8	0.6	0.90	0.54		1 b	
		2.0	5	10	8	0.6	0.90	0.70			
		2.0	10	10	8	0.6	0.90	0.52			
	1250	0.0	10	10	7	—	0.8~0.9	1.2	—	E2	1 c
		0.5	10	6~10	—	—	0.7~0.8	—	—	E0	3 a
		1.0	5	10~20	10	—	—	—	0.55	E3	1 d 3 b
		1.5	10	7~9	10	—	—	0.31			
		1.5	10	6~10	10	—	—	0.43			
		2.0	5	7	10	—	—	0.40			
2.0	10	8	10	—	—	0.43					
950	1250	2.0	5	6	7	0.7	0.39	0.60	E3	3 b	
900	1150	0.0	10	7	6	0.6~0.7	1.2	0.66	E2	2 a	
		1.0	10		7		0.91	2 b			
		1.5	10		7		0.91				
		2.0	5		7		0.91	3 a			
		2.0	10		7		0.91				
	1250	1.0	5	7	0.91	0.70					
		1.5	10	7	0.91	0.66					
		2.0	5	7	0.91	0.70	3 b				
850	1250	2.0	5	6	4	0.7	0.68	0.70	E2 E3	3 b	
800	1150	0.0	10	7	5	0.6	0.20	0.60	E3	2 a	
		1.0	10		4		0.32	0.66		2 b	
		2.0	5		4		0.32	0.58			
	1250	1.0	5	4	0.32	0.60	3 a				
		2.0	5	4	0.32	0.59	3 b				

(b) Pure hematite pellets

Reduction temp. (°C)	Firing temp. (°C)	T. Porosity (-)	Swelling (%)	2r _c (μ)	F _h (-)	D ₀ ΔC ₀ [*] /r _c ² (×10 ⁴) (g/cm ³ ·s)	f ₀ (-)	Case	Fig.
1000	1300	0.35	30	10	0.2~0.4	0.58	0.9	E3	
	1300	0.26		8		0.90	0.8	E2	
	1100	0.28	9	3	0.5~0.6	6.4	E1		
	1300	0.16	6~9	—	0.9	—	—	E0	
	0.11								
900	1300	0.44	20	4	0.2~0.4	2.8	0.7	E1	
	1300	0.30		4		2.8	0.7		
	1100	0.30	5	4	0.5~0.6	2.8	0.7		
	1300	0.11	5		0.9				
800	1300	0.37	10~15	4	0.2~0.4	0.32	0.77	E3	4
	1300	0.26		4		0.32	0.80		
	1100	0.29	2	2	0.5~0.6	1.28	0.75	E2	
	1300	0.11	2	2	0.95	1.28			

径分布・組織などについて、前報¹⁾に示したが、後の解析に必要となる密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子(粒子E)の平均粒径とスエリングの大きさについてはTable 1に再録しておく。また、ペレット内、特にヘマタイト-マグネタイト層内におけるガス拡散抵抗の大きさを判定する一つの方法として、ヘマタイトの消失する還元率F_hを測定し(Fig. 1の■参照)、Table 1に付記しておいた。F_hは、未還元時の気孔径分布とスエリングによつて異なり、下記の3つのグループに分類できる。

[I] F_h=0.2~0.4, [II] F_h=0.5~0.7, [III] F_h=0.7~0.95

[I]に属するペレットは、1300°Cで再焼成した全気孔率20%以上の純粋ヘマタイトペレットで、未還元

時には、直径4~10数μの開気孔を持つ。スエリングは、800, 900°Cで10~20%, 1000°Cで30%である。

[II]に属するペレットは、1150°Cで焼成した各ペレット、1250°Cで焼成した塩基度0のペレットならびに1100°Cで焼成した全気孔率30%前後の純粋ヘマタイトペレットで、未還元時には、それぞれ直径4~20μ, 1~2μならびに0.4μ程度の開気孔を有する。スエリングは、800, 900°Cで2~7%, 1000°Cで10%前後である。

[III]に属するペレットは、1250°Cで焼成した塩基度0.5~2のペレット†と、1300°Cで焼成した全気孔率10%前後の純粋ヘマタイトペレットである。未還元時の気

† 一部F_h=0.6程度のも(Table 1 参照)もあるが、グループ[III]に属する。

孔は、ペレットによつては、直径 1μ 前後、 20μ 前後のものも少しあるが、ほとんどの場合、直径 $0.03\sim 0.2\mu$ 程度の小気孔あるいはネック部をもつ気孔が主体であり、ペレットによつては、かなりのものが閉気孔である。スエリングは還元温度 $800^\circ\sim 950^\circ\text{C}$ で $2\sim 6\%$ 、 1000°C で 10% 前後である。

以上の分類によると、スエリングの大きなペレットほど、また未還元時に閉気孔が多く、気孔径も大きなペレットほど、 F_h が小さくなることから、 F_h の値からヘマタイト-マグネタイト層における気孔内ガス拡散抵抗の大きさがある程度判定できる(4.2.2 項参照)。

3. 解析方法

多段反応帯モデル(MSZR1 モデル)²⁾ならびに固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル (MSZR2モデル)³⁾の基礎式、初期および境界条件ならびに解析手順については、前報²⁾³⁾に詳述してあるので、ここでは省略する。ただし、MSZR1 モデルと MSZR2 モデルとは、第3層と第4層の分け方が異なっているため、境界位置については、以下、MSZR1 モデルでは r_3 、MSZR2 モデルでは r_3' として区別する。

両モデルの各層境界位置とそれぞれの境界内に存在する粒子の還元組織との対応を分かりやすくするために、Photo. 1 に模式図を示しておく。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 に \blacksquare 、マグネタイト粒子がほぼ消失

する位置 r_2 に \blacktriangle 、ウスタイト粒子中にはじめて鉄核が現れる位置に \triangle 、鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子が大部分観察される位置 r_3' に \bullet 、ウスタイト粒子が完全に消失する位置 r_3 に \circ を使用した (Fig. 1 参照)。

MSZR1 モデルにおいては、化学反応速度定数 $k^{[1]}$ 、 $k^{[2]}$ 、 $k^{[3]}$ と有効拡散係数 $De^{[1]}$ 、 $De^{[2]}$ 、 $De^{[3]}$ 、 $De^{[4]}$ の7個の速度パラメータが含まれるが、MSZR2 モデルにおいては、第3層と第4層の境界における固体酸素濃度として $(1-f_0)C_0^{(w)}$ 、第4層に存在するウスタイト粒子の還元速度式として次式^{5)~7)}

$$\frac{df}{dt} = \frac{(3/d_0)(D_0\Delta C_0^*/r_c^2)V_M^{(Fe_xO)}/V_M^{(FeO)}}{(1-f)^{-1/3} - (1-\sigma f)^{-1/3}} \dots (1)$$

ここで、 $\sigma = 1 - V_M^{(FeO)}/V_M^{(Fe_xO)}$

を使用するため、上記の速度パラメータの他に、さらに f_0 と $D_0\Delta C_0^*/r_c^2$ の2個のパラメータが余分に加わる。 $D_0\Delta C_0^*/r_c^2$ の値に関しては、前報³⁾の解析によつて得られた酸素の透過率 $D_0\Delta C_0^*$ の温度依存式

$$D_0\Delta C_0^* = \begin{cases} \exp[-2.18 - 54.0 \times 10^3/(RT)] & (1073 \leq T < 1184\text{K}) \\ \exp[1.92 - 68.0 \times 10^3/(RT)] & (1184 < T \leq 1273\text{K}) \end{cases} \dots (2)$$

と組織観察によつて得られる粒子Eの平均粒径 $2r_c$ (Table 1 参照) の値から評価する。また、両モデルとも同一ペレットの場合、 $k^{[1]}$ と $De^{[1]}$ の値には、それぞれ同じものを用いた。

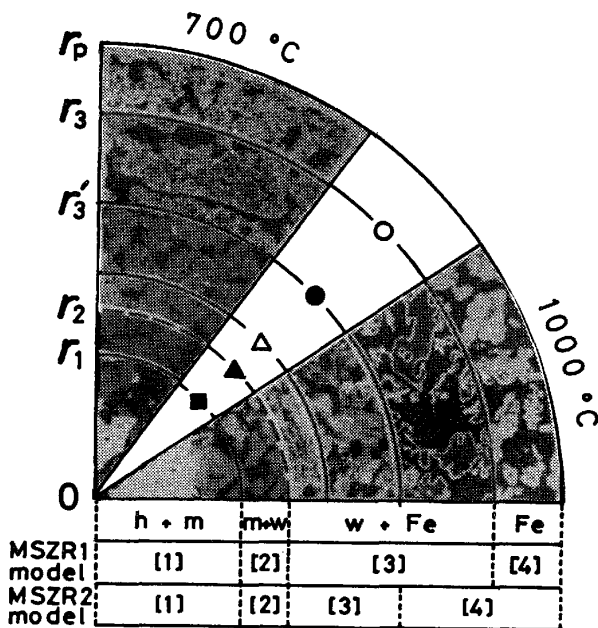
パラメータを求める際には、計算値が還元曲線と層境界位置の両実測値によく合うようにパラメータフィッティングする方法をとつた²⁾³⁾。この解析方法によると、各パラメータの値を決定する際の任意性は、ほとんどない。

4. 結果および考察

4.1 多段反応帯モデルの適用性

Fig. 1~4 に、MSZR1 モデルおよび MSZR2 モデルによる解析結果と実測値との比較を示す。また Table 1 中に、粒子Eがほとんど存在しない場合を Case E0 と記し、存在する場合には、(1)式中のパラメータ $D_0\Delta C_0^*/r_c^2$ の値によつて後述の Case E1~E3 に分類して示した。

さて、粒子Eのほとんど存在しない塩基度 0.5 のペレット (Fig. 1 (a), (c)参照)、および気孔率 10% 前後の純粋ヘマタイトペレットの 1000°C 還元 (Case E0) に対する解析では、MSZR1 モデルを使用することによつて還元初期から後期まで、還元曲線をよく記述できる。



(h, hematite; m, magnetite; w, wüstite)
Photo. 1. The correspondence of plots (\blacksquare \blacktriangle \triangle \bullet \circ) to the boundaries of micro-structures of pellets B²⁾ (see Table 2) reduced partially.

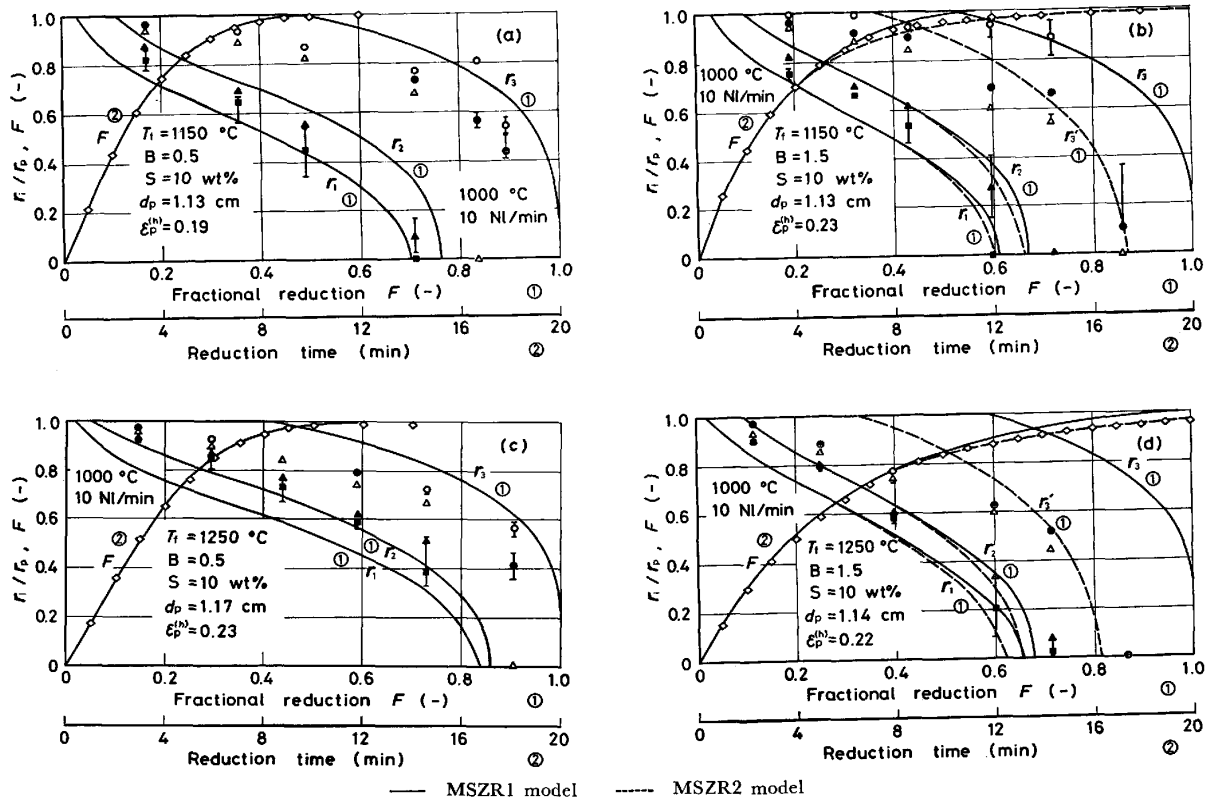


Fig. 1. Comparison between measured and calculated reduction curves and boundary radii.

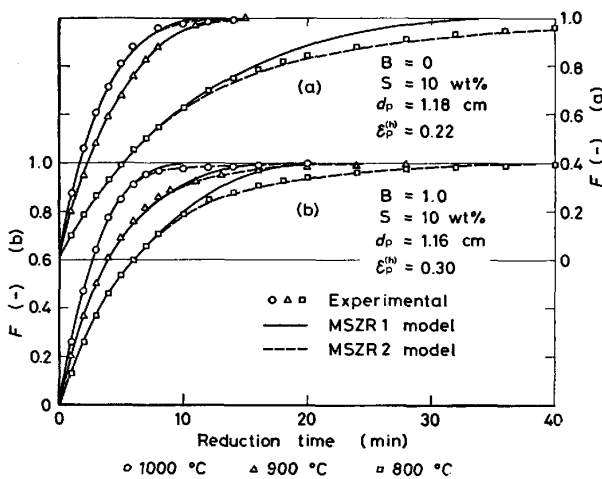


Fig. 2. Comparison between measured and calculated reduction curves for pellets indurated at 1150°C. ($V=10 \text{ Nl/min}$)

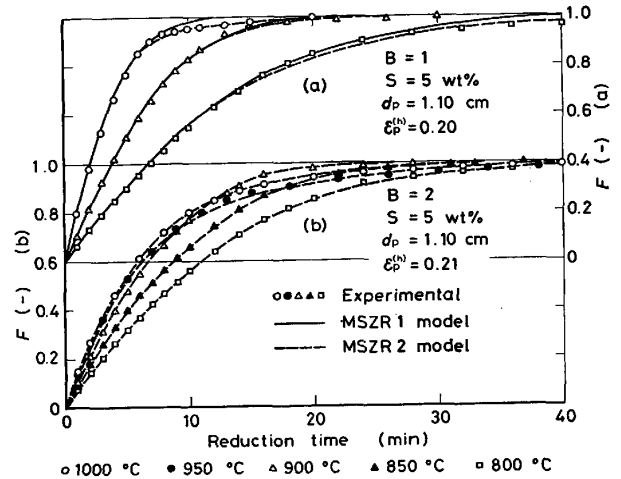


Fig. 3. Comparison between measured and calculated reduction curves for pellets indurated at 1250°C. ($V=10 \text{ Nl/min}$)

ただし、 r_3 とプロット○との対応、ならびに気孔内ガス拡散抵抗の大きなペレット^{†2}の r_1 とプロット■との対応は若干悪い (Fig. 1 (c)参照)。

一方、粒子Eが存在する場合 (Case E1~E3) に対しては、MSZR2モデルによる解析が適当であることが分かる。そして、還元温度一定 (D_0AC^* 値一定) の条件

^{†2} 2章の分類[III]に属するペレットは、 0.2μ 以下の気孔あるいはネック部をもつため、全気孔率の値に関係なく、気孔内ガス拡散抵抗が大きい。

のもとでは、Table 1に示した粒子Eの粒径 $2r_c$ の小さなペレットほど、還元後期の還元速度が大きくなること (たとえば Fig. 4の△と▲参照)、また還元温度が異なる (D_0AC^* 値が異なる) 場合には、 $2r_c$ 値も異なるため、ペレットによつて還元後期の還元挙動が変化すること (Fig. 3参照) などが定量的に記述できている。

このように、粒子Eが存在する場合には、 D_0AC^*/r_c^2 値 (Table 1参照) によつて還元後期の還元挙動が異なる

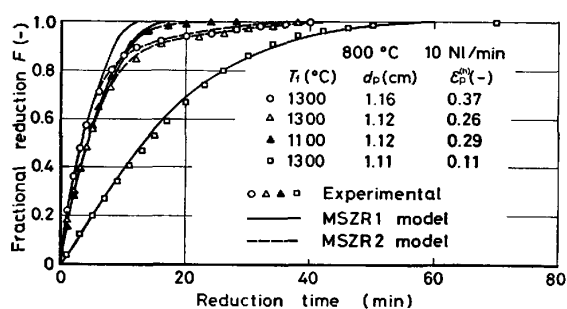


Fig. 4. Comparison between measured and calculated reduction curves for pure hematite pellets.

るが、さらにこの値によつて以下の3グループにほぼ大別できることが分かる。

i) Case E1: $D_0 \Delta C^* / r_0^2 \geq 2.3 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ この場合、還元率約98%以降にならないと還元速度の顕著な減少は見られない (Table 1, Fig. 2 参照). MSZR1 モデルによる解析でも、同還元率付近までの還元挙動を記述できている。このことは、粒子Eが存在し、固相内拡散が生じていても、 $D_0 \Delta C^* / r_0^2$ 値がこの程度の値をとると、固相内拡散を考慮しても (MSZR2 モデル)、しなくても (MSZR1 モデル)、還元曲線の計算値には、ほとんど影響が現れないことを意味している。

ii) Case E2: $0.9 \times 10^{-4} \leq D_0 \Delta C^* / r_0^2 \leq 1.6 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ この場合、MSZR1 モデルによる解析でも、還元率90%までの還元挙動を記述できている [Table 1, Fig. 1(b), 2~4 参照]。

iii) Case E3: $D_0 \Delta C^* / r_0^2 \leq 0.6 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ この場合、還元率80%以降において還元速度の顕著な減少が生じている。 [Table 1, Fig. 1(d), 2~4 参照]。このような還元挙動は、固相内拡散の影響を考慮していない MSZR1 モデルによる解析では記述できない。

4.2 パラメータ

Fig. 5 は、4.1 節の解析に使用した化学反応速度定数と有効拡散係数の値を未還元時のペレットの全気孔率 $\epsilon_p^{(h)}$ に対してプロットしたものである。

4.2.1 化学反応速度定数

Fig. 5 によると、化学反応速度定数には気孔率に対する相関は見られない。傾向としては、1250°C で焼成したペレットのように未還元時に閉気孔あるいは直径の小さな気孔を多く持つペレットのほうが、開気孔の多い1150°C で焼成したペレットよりも若干小さな値を示している。また、1000°C 還元では、ウスタイトから鉄への化学反応速度定数 $k^{[3]}$ は、焼成温度、塩基度、スラグ量によつて値が異なり、 $k^{[3]}$ の値が 80s^{-1} 以下と 100s^{-1} 以上の2つのグループに別れる。前者は、おもに焼成温度1250°C の塩基度 0, 1~2 のペレットであり(グルー

プA)、後者は、おもに1150°C で焼成したペレットならびに純粋ヘマタイトペレットである(グループB)。2つのグループに別れる原因は、はつきりしないが、一つには反応表面積の相違による影響が考えられる。Fig. 6 は、化学反応速度定数の温度依存性を示したものである。プロット□は、各種ペレットの反応速度定数の値を平均したものであり、縦線の上限、下限は最大値、最小値を示す。 $k^{[3]}$ についてのみ、上記2つのグループのそれぞれの平均値を800~1000°C において○と●で表示した。

各化学反応速度定数の温度依存性は次式で表される。

$$k^{[1]} = \exp[8.18 - 8.21 \times 10^3 / (RT)] \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$k^{[2]} = \exp[10.2 - 14.6 \times 10^3 / (RT)] \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{グループA : } k^{[3]} = \begin{cases} \exp[10.9 - 16.0 \times 10^3 / (RT)] & (1073 \leq T \leq 1173\text{K}) \\ \exp[5.14 - 2.6 \times 10^3 / (RT)] & (1173 \leq T \leq 1273\text{K}) \end{cases} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{グループB : } k^{[3]} = \exp[12.7 - 19.4 \times 10^3 / (RT)] \quad \dots\dots\dots (6)$$

4.2.2 有効拡散係数

前報¹⁾で明らかになつたように、ペレット内ガス拡散抵抗は、ペレットの全気孔率だけでなく気孔径分布によつても異なる。このことは、有効拡散係数についても同様である。そこで、Fig. 5 に見られる有効拡散係数と全気孔率との関係を、前報¹⁾に示した各ペレットの未還元時および還元途中の気孔径分布の測定結果をもとにして、検討すると以下のように説明できる。

1300°C で再焼成した全気孔率20%以上の純粋ヘマタイトペレットならびに1150°C で焼成したペレットでは、未還元時において開気孔を多く持ち、気孔径もほとんど1 μ 以上であるため、ペレット内ガス拡散が容易に行われる。そのため、Fig. 5 に見られるように、各層とも気孔率の増大に伴つて有効拡散係数の値は、大きくなつていく。

一方、1250°C で焼成した塩基度0.5~2のペレットならびに全気孔率10%前後の純粋ヘマタイトペレットのように、未還元時に閉気孔や直径0.2 μ 以下の小さな気孔をもつペレットでは、全気孔率の値によらず、ペレット内ガス拡散抵抗が大きい。そのため、第1層の有効拡散係数 $De^{[1]}$ には、気孔率依存性は見られない。しかし、還元が進行すると直径1 μ 以上の気孔が数多く存在するようになり、開気孔がふえ、さらに気孔率も大きく

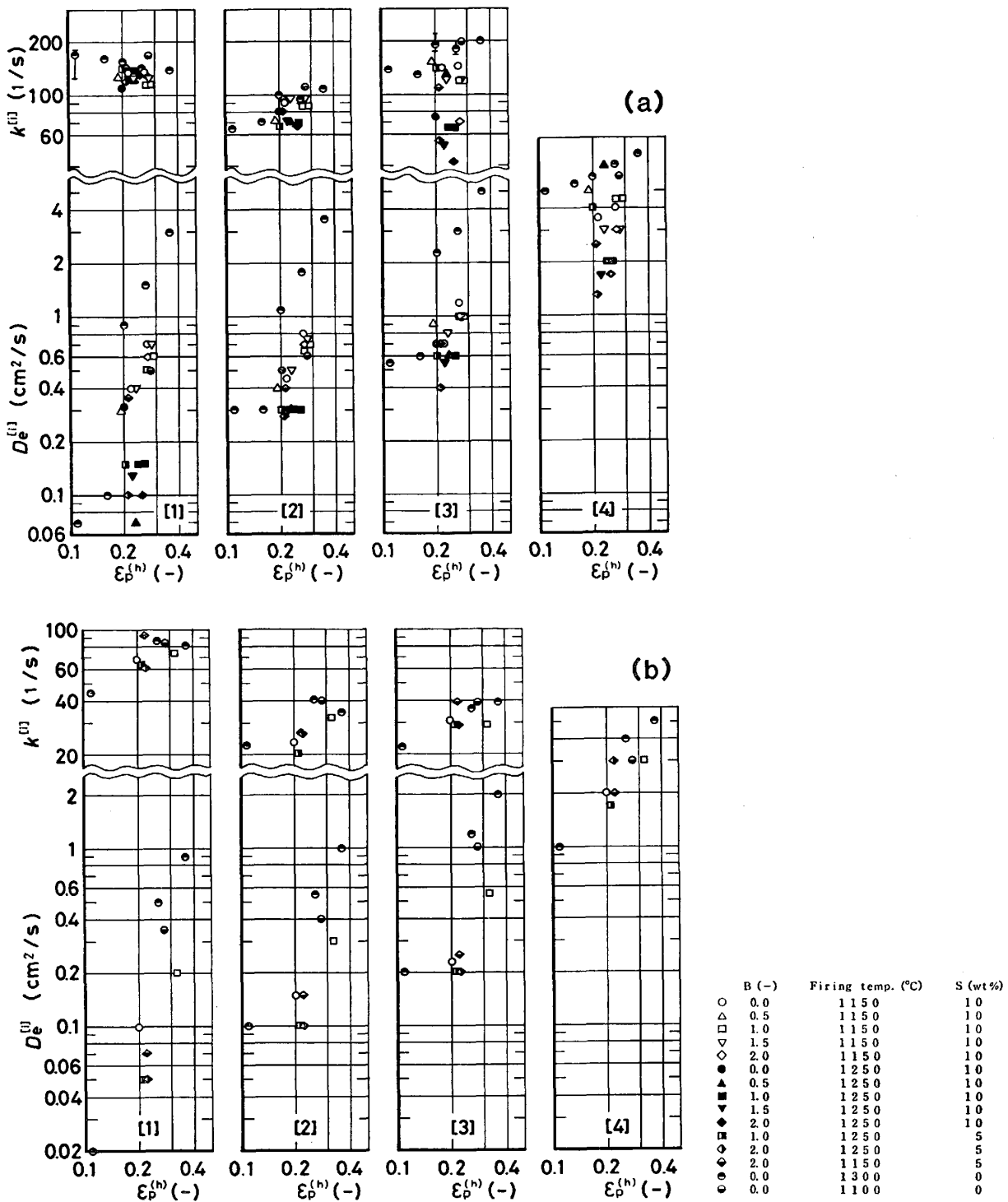


Fig. 5. Total-porosity dependence of chemical-reaction rate-constants $k^{[1]}$, and effective diffusivities $D_e^{[1]}$ for various pellets reduced at (a) 1000°C, (b) 800°C.

なるため、各層間の有効拡散係数の値には $De^{[1]} < De^{[2]} < De^{[3]} < De^{[4]}$ の関係が生じている。

そこで各ペレットに対して有効拡散係数と気孔率との関係をより合理的に整理するために、 $De^{[1]}$ の場合は、 $\epsilon_p^{(h)}$ のまま、また、 $De^{[2]}, De^{[3]}, De^{[4]}$ の場合は、ヘマタイトがマグネタイト、ウスタイト、鉄にそれぞれ還元さ

れた時の理論気孔率^{†3}に対してプロットした。還元温度

^{†3} スエリングがない場合の理論気孔率は、各相間の分子量・真密度などの関係から次式で表される。

$$\epsilon_p^{(m)} = \epsilon_p^{(h)} + 0.022A(1 - \epsilon_p^{(h)}) \dots \dots \dots (1a)$$

$$\epsilon_p^{(w)} = \epsilon_p^{(h)} + 0.165A(1 - \epsilon_p^{(h)}) \dots \dots \dots (2a)$$

$$\epsilon_p^{(Fe)} = \epsilon_p^{(h)} + 0.533A(1 - \epsilon_p^{(h)}) \dots \dots \dots (3a)$$

$$\text{ここで } A = \frac{(\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3) \times \rho_p}{100 \times \rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

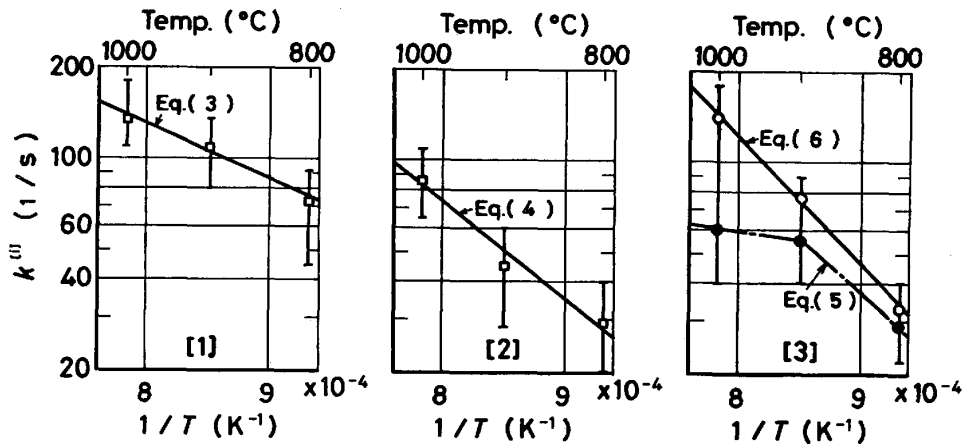


Fig. 6. Temperature dependence of chemical-reaction rate-constants $k^{[1]}$.

1000°C の場合に得られた結果を Fig. 7 に例示する。900°C, 800°C についても同様の関係が得られた。理論気孔率には、スエリングあるいは割れによる気孔率増大の影響が考慮されていないが、プロットは第2章で、 F_h によつて分類した [I]~[III] の3つのグループに対応して大別され、次式で整理できた。

1000°C : $D_e = a \times \epsilon^{2.11} \times D_{H_2-H_2O}$ (7)

900°C : $D_e = b \times \epsilon^{2.43} \times D_{H_2-H_2O}$ (8)

800°C : $D_e = c \times \epsilon^{2.68} \times D_{H_2-H_2O}$ (9)

[I] $a=2.06, b=2.04, c=2.19$ (10)

[II] $a=0.72, b=0.68, c=0.73$ (11)

[III] $a=0.44, b=0.43, c=0.46$ (12)

なお、1300°C で焼成した気孔率 10% 前後の純粋ヘマタイトペレットの場合、第1層は[III]に属するが、第2~4層は第2章の分類には従わずに[II]に属している。

このように、各分類によつて有効拡散係数の気孔率依存性が異なるのは、各ペレットの未還元時の気孔径分布や還元途中におけるスエリングの大きさを考慮せずに、(7)~(9)式中の気孔率に理論気孔率を使用したためである^{†4}。しかしながら、(7)~(12)式からヘマタイトの消失する還元率 F_h と理論気孔率 [(1a)~(3a)式参照] を求めることによつて、各層の有効拡散係数の値をほぼ推定できる(5章参照)。

4.2.3 層境界半径 r_s' に存在する粒子のウスタイト基準の還元率 f_0

解析に使用した f_0 の値を Table 1 に付記した。還元温度 1000°C の場合、1150°C で焼成したペレットでは約 0.5, 1250°C で焼成したペレットでは約 0.4 付近の値を示している。また、還元温度 950~800°C では

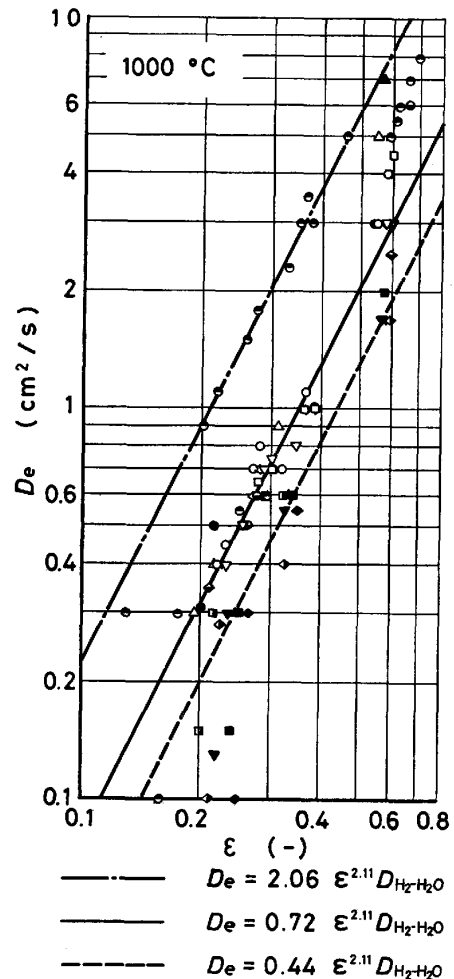


Fig. 7. Porosity dependence of effective diffusivities D_e ; notations are the same as in Fig. 5.

両者とも 0.6~0.7 程度の値をとる。顕微鏡により、第3層と第4層の境界位置にある粒子の直径 $2r_c$ と鉄殻の厚み Δr_c とを測定し、

$$f_0 = 1 - (1 - \Delta r_c / r_c)^3 \dots \dots \dots (13)$$

から f_0 を推定すると³⁾, 0.4~0.7 程度の値になるた

^{†4} スエリングの影響を考慮して、有効拡散係数と気孔率との関係を整理した結果については、付録に示した。

め、Table 1 に示した値は、ほぼ妥当なものである。同一ペレットでも還元温度によつて f_0 の値が異なるのは、鉄殻の厚みは同程度であるのに対して、粒径が異なるためと考えられる。一方、1300°C で再焼成した気孔率 20% 以上の純粋ヘマタイトペレットの場合には f_0 の値が 0.7~0.9 程度の値を示している。1000°C 還元の場合の $r=r_3'$ における粒子を観察すると、粒子 E のほかに鉄のみの粒子も存在していた。このことから、解析上 f_0 の値が相対的に大きくなったものと思われる。

4.2.4 酸素の透過率 $D_0\Delta C^*$

MSZR2 モデルによる解析結果は、還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる還元挙動を忠実に表現している。したがつて、前報³⁾の解析で得られた $D_0\Delta C^*$ の温度依存式(2)式は適切なものである。

5. 各種ヘマタイトペレットの水素還元速度の解析法

4.2.2 項によると、有効拡散係数の値は、ヘマタイトの消失する還元率 F_h を基にして(7)~(12)式により評価できる。また化学反応速度定数には(3)~(6)式が適用できる。さらに、 $D_0\Delta C^*$ には(2)式がそのまま使用できる。したがつて、組織観察によつて $2r_0$ 値、 F_h 値と層境界半径 r_3' にある粒子 E の鉄殻の厚さ Δr_0 とを評価し、(13)式を用いて f_0 値を推定すると、計算に必要なパラメータが決定されるため、各種ヘマタイトペレットに対する還元曲線を推定することができる。

一例として、工業用ハマスレーペレット⁸⁾⁹⁾の 1000°C 還元、前報²⁾で使用したペレット A の 800°C 還元、ペレット B の 1000°C 還元の解析例を以下に示す。各ペレットの焼成温度、塩基度、全気孔率、 F_h などは Table 2 に示すとおりである。上記方法と 4.2 節を参考にして、有効拡散係数、化学反応速度定数を Table 2 に示した各式で評価した。なお、ハマスレーペレットの場合には、焼成温度が不明なことから、スラグ組成として、本報で取り扱った CaO、SiO₂ の他に Al₂O₃ が含有されていることから、 $k^{(1)}$ については、(5)式と(6)式のどちらが適当であるのか判断できないので、ここでは二通りを用いた。解析には、ハマスレーペレットとペレット A に対しては MSZR1 モデル、ペレット B に対しては MSZR2

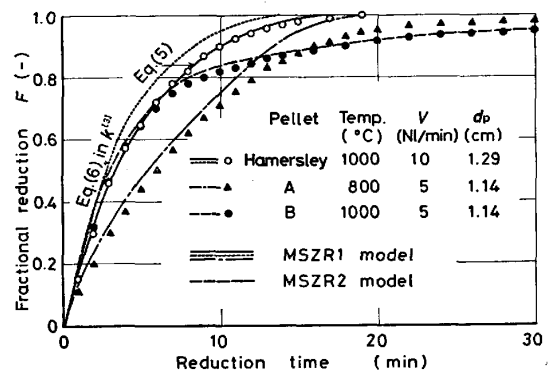


Fig. 8. Comparison of estimated reduction-curves with experimental data.

モデルを用いた。ペレット B の場合、 $D_0\Delta C^*$ には(2)式を、 r_0 、 f_0 には前報³⁾の値 $r_0=7.5\mu$ 、 $f_0=0.7$ を適用した(この f_0 値は組織観察結果を用いて(13)式から推定した値を参考にして、パラメータフィッティングによつて決定したものである)。解析結果を Fig. 8 に示す。ハマスレーペレットの場合、 $k^{(1)}$ に(5)式を採用した計算値は、実測値をかなりよく再現できている。ペレット A、ペレット B の場合、図に見られるように、実測値と計算値との間に、最大 10% 程度の差は見られるが、計算値がフィッティング値ではなく予想値であることを考えると、許容できる誤差と思われる。なお、ペレット A の場合、Case E2 程度に属すると考えられ、MSZR2 モデルを適用すれば、計算値は実測値にもつとよく一致してくる。

以上の解析例から判断すると、4.2 節で整理したパラメータは、各種ヘマタイトペレットの水素還元速度の解析に適用できるものと思われる。また、焼成条件、スラグ組成が本実験試料と若干ずれていても、Table 1 と 4.1 節を参照することにより、適用すべきモデルを決定すればよい。

6. 結 論

焼成条件、スラグ組成、気孔構造などの異なる各種ヘマタイトペレットの 800~1000°C における還元に対して、多段反応帯モデル(MSZR1 モデル)、および固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル(MSZR2 モデル)による解析を行い、Table 1 に示した範囲の実測値と比較

Table 2. Some properties and chemical analysis of pellets and parameters.

Pellet	Firing temp. (°C)	Basicity (-)	CaO (wt%)	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	$\epsilon_p^{(h)}$ (-)	$\rho_p^{(h)}$ (g/cm ³)	Reduction temp. (°C)	F_h (-)	D_0 (cm ² /s)	$k^{(1)}$ (1/s)
Hamersley	—	0.0	—	5.1	2.96	0.21	4.8	1000	0.5	Eq. (7), (11)	Eq. (3)~(6)
A	1280	0.052	0.065	1.25	—	0.22	5.1	800	0.3	Eq. (9), (10)	Eq. (3)~(5)
B	1250	2.14	1.62	0.75	—	0.24	5.1	1000	0.5	Eq. (7), (11)	Eq. (3)~(5)

検討し、以下の知見を得た。

(1) ウスタイトから鉄への還元領域において、鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子 (粒子E) の存在するペレットの還元速度の解析に対しては、MSZR2 モデルによる解析が適当であり、解析結果は、還元初期から終了時に至るまで、還元曲線だけでなく、層境界位置の移動挙動をも忠実に記述できる。また、この解析によつて、還元中期以降の還元速度が $D_0\Delta C^*/r_c^2$ 値すなわち粒子Eの粒径と還元温度によつて異なることを定量的に説明できた。

(2) ウスタイトから鉄への還元領域において、鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子のほとんど観察されない Case E0 (Table 1 参照) に対しては、MSZR1 モデルによる解析が適当である。また、上記粒子が存在するペレットでも粒径 $2r_c$ が小さいために $D_0\Delta C^*/r_c^2$ の値が $2.3 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 程度以上の値をとる Case E1 では、MSZR1 モデルによる解析で、還元率 98% 付近までの還元挙動を記述できる。

(3) MSZR1 モデル、MSZR2 モデルに基づく各種ペレットの解析に使用した速度パラメータ $k^{[i]}$ 、 $D_e^{[i]}$ の値を Fig. 5 にまとめた。化学反応速度定数は、Fig. 6 に示した温度依存性を示し、(3)~(6)式で表せる。有効拡散係数の気孔率依存性は、各還元温度において(7)~(9)式で表される。これらの式は、各ペレットの未還元時の気孔構造とスエリングによつて異なり、ヘマタイトの消失する還元率で分類した(10)~(12)式を用いて評価することができる。さらに、MSZR2 モデルでは、 $D_0\Delta C^*/r_c^2$ と f_0 の2個のパラメータが含まれるが、 $D_0\Delta C^*$ は(2)式で、 r_c と f_0 は、組織観察結果から評価できる。

(4) (3) で示した方法により得られたパラメータは、性状の異なる各種ヘマタイトペレットの水素還元速度の解析に適用できる。

付 録

有効拡散係数と気孔率との関係をより合理的な形で表示するために、Table 1 に示したスエリング値だけ還元途中一様に気孔体積が増加すると考えて気孔率を補正し各層における有効拡散係数を整理し直した。Fig. A1 には、還元温度 1000°C の場合の整理結果を示しているが、有効拡散係数と気孔率との間には、(A1) 式の関係が得られた。900°、800°C についても、同様に(A2)、(A3) 式を得た。

$$1000^\circ\text{C} \quad D_e = 1.73\epsilon^{3.22}D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} \dots\dots\dots (\text{A1})$$

$$900^\circ\text{C} \quad D_e = 1.79\epsilon^{3.59}D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} \dots\dots\dots (\text{A2})$$

$$800^\circ\text{C} \quad D_e = 1.34\epsilon^{3.46}D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} \dots\dots\dots (\text{A3})$$

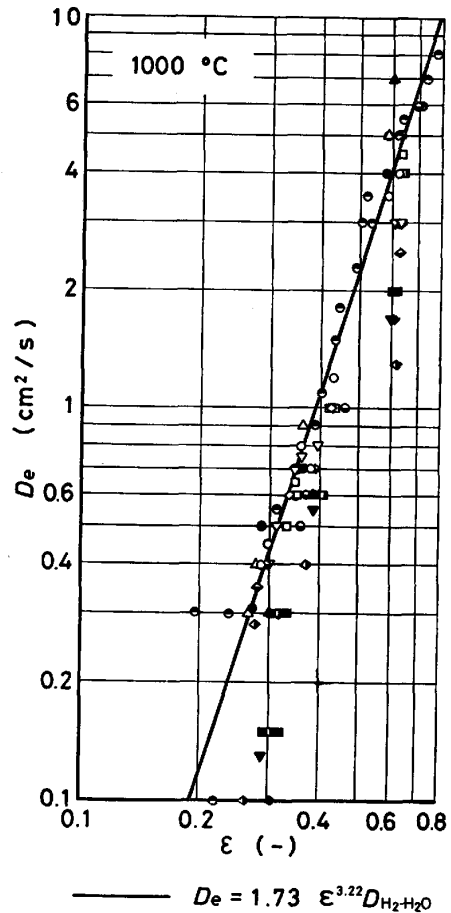


Fig. A1. Porosity dependence of effective diffusivities D_e ; notations are the same as in Fig. 5.

記 号

- B : 塩基度 $\equiv (\text{wt}\% \text{ CaO})/(\text{wt}\% \text{ SiO}_2)$
- ΔC^* : 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 : 有効拡散係数 (cm^2/s)
- $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$: $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の分子拡散係数 (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)
- d_p : ペレット直径 (cm)
- F : 還元率 (-)
- F_h : ヘマタイトの消失する還元率 (-)
- f : ウスタイト基準の還元率 (-)
- f_0 : $r=r_s'$ に存在する粒子のウスタイト基準の還元率 (-)
- $k^{[i]}$: 第 i 層における化学反応速度定数、ただし $k^{[4]}=0$ (1/s)
- R : ガス定数 $= 1.987$ [cal/(mol·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 (粒子E) の半径 (cm)
- Δr_c : 粒子E内の鉄殻の厚み (cm)
- r_i : 第 i 層と第 $(i+1)$ 層の境界半径。ただし、MSZR2 モデルにおける第3層と第4層の境界半径は ' を付して区別した (cm)
- r_p : ペレット半径 (cm)

S : スラグ量 $\equiv \text{wt}\% \text{CaO} + \text{wt}\% \text{SiO}_2$ (wt%)

T : 還元温度 (K)

T_f : 焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)

t : 還元時間 (s)

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

ε : 気孔率 (-)

$\varepsilon_p^{(m)}$, $\varepsilon_p^{(w)}$, $\varepsilon_p^{(Fe)}$: マグネタイト, ウスタイト, 鉄段階における理論気孔率

$\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$: ヘマタイトの真密度 (g/cm^3)

ρ_p : ペレットの真密度 (g/cm^3)

添字ほか

i : 各反応帯の層番号を示す.

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), p. 1503
- 2) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 592
- 3) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, **66** (1980), S 2; **69** (1983) 3, p. 363
- 4) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 南出行信: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1943
- 5) R. E. CARTER: J. Chem. Phys., **34** (1961), p. 2010
- 6) L. von BOGDANDY and H.-J. ENGELL: Die Reduktion der Eisenerze, (1967), p. 127 [Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg and Verlag Stahleisen m.b.H.]
- 7) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1692
- 8) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 薩摩貴文: 鉄と鋼, **64** (1978), S 77
- 9) M. OHMI, T. USUI, Y. MINAMIDE, and M. NAITO: Proc. 3rd Int. Iron Steel Congress, April 1978, Chicago (1979), p. 472 [ASM]