

## 論 文

固相内拡散を含めた三界面モデルによる  
還元停滞の解析

© 1986 ISIJ

小林 一彦\*・相馬 胤和\*2

Analysis of Retardation Phenomenon in Iron Ore Reduction by  
Three-Interface Model with Solid-State Diffusion Step

Kazuhiko KOBAYASHI and Tanekazu SŌMA

## Synopsis :

In order to investigate the retardation phenomenon in iron ore reduction, fine ore particles were reduced with Hydrogen gas in the temperature range from 650°C to 850°C by microbalance technique. Many unreacted wüstite particles, of which diameter is 0.58  $\mu\text{m}$ —0.76  $\mu\text{m}$ , surrounded by dense iron were micrographically observed in a sponge iron. Three-interface model combined in series with solid-state diffusion step can simulate very well reduction curve involving retardation period. Permeability of oxygen obtained by parameter-fitting method is in the range of  $5.3 \times 10^{-14}$  g/cm s— $1.6 \times 10^{-12}$  g/cm s at 650°C—850°C, which results coincide with previously reported data within a range of one order.

## 1. 緒 言

高還元率領域に現れる還元停滞現象は、高還元率を狙った直接還元プロセスの操業においては極めて重要な問題である。

この点に関して KOHL ら<sup>1)</sup>は、還元鉄相が緻密である場合還元反応は著しい停滞を示すと報告している。

一方、碓井ら<sup>2)</sup>や村山ら<sup>3)</sup>は、BOGDANDY らが示した固相内拡散律速式を三界面モデルに組み込み、このモデルで固定層の還元データを解析して決定した酸素の透過度は KOHL らの示したデータと良く一致するという計算結果を報告している。

しかしこれらの解析で決定した酸素の透過度に対する吟味は必ずしも十分ではなく、またその解析法も確立されているとは言えない。しかも還元ガス濃度により還元鉄の緻密度が影響されるという HAYES ら<sup>4)</sup>の報告もあり、高還元率領域で起る還元停滞現象は必ずしもその全容が明らかにされているとは言えない状況にある。

そこで本報では鉱石層中のガス濃度変化を無視できる

ような条件下で還元し、この時得られた還元率曲線に対するモデル解析及び組織観察の両面から検討を加えたところ若干の知見が得られたので報告する。

## 2. 実験装置及び実験方法

## 2.1 鉱石試料

実験に供された鉱石試料はブラジル産の高純度ヘマタイト系 MBR 鉱であり、Table 1 にその分析値を示す。この鉱石は板状で結晶性があり緻密な外観形状を呈している。

鉱石は篩で 0.71 mm~1.00 mm に整粒後、定温乾燥器で附着水を除去した後、実験に供した。

## 2.2 実験装置

Fig. 1 は還元を使用した実験装置を示す。反応管は内径 60 mm, 全長 1500 mm の透明石英管である。鉱石は石英スプリングに吊したバスケット上に単層に置いた。還元ガスは純度 99.99% のボンベ入り水素ガスである。このガスを反応管下部より導入して充填層で予熱・整流後バスケット上に乗せた鉱石と反応させた。鉱

Table 1. Chemical compositions of MBR ore (Xo: oxygen combined with ore except for moist. and C.W.)

Component	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	P	Mn	Moist.	C. W	Xo
wt (%)	67.97	0.32	0.60	0.79	0.05	0.03	0.003	0.042	0.19	5.5	0.78	29.17

昭和 57 年 9 月 本会講演大会にて発表 昭和 60 年 4 月 9 日 受付 (Received Apr. 9, 1985)

\* 東京大学大学院 (現: 東邦チタニウム(株)技術研究所) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Technical Research Laboratories, Toho Titanium Co., Ltd, 3-3-5 Chigasaki Chigasaki 253)

\*2 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

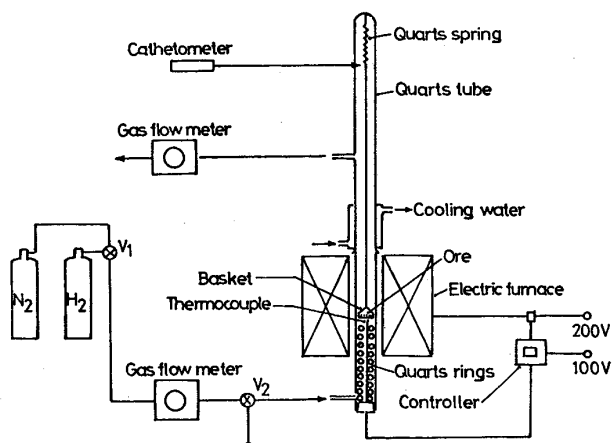


Fig. 1. Experimental apparatus for reducing single ore layer with H<sub>2</sub> gas.

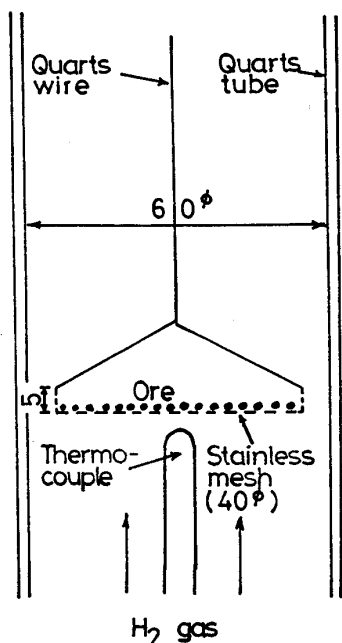


Fig. 2. Detail sketch in the reaction zone.

石の還元に伴う石英スプリングの伸びはカセットメーターで観測した。反応部の温度はバスケット下方の熱電対で検出し、温度コントローラーで一定に制御した。ガス流量は積算型乾式流量計で計測した。

Fig. 2 は、バスケット部の詳細図である。バスケットの外径は 40 mm、高さは 5 mm である。バスケットは水素ガスとの接触を良好にすべく 140 mesh のステンレス網で製作した。バスケット上には鉱石を一層だけ並べて、水素ガス濃度ができるだけ変化しないように工夫した。

### 2.3 実験方法

窒素気流中で反応管を所定温度迄昇温後、30 min 間温度の安定を待った。コック (V<sub>1</sub>) とコック (V<sub>2</sub>) を切

り換えて窒素ガスを止め、反応管にはガスを流さないで流量計だけに通じて流量を所定量に調整した。次にコック (V<sub>2</sub>) を切り換えて反応管に水素ガスを流通して反応を開始した。この時刻を反応開始時刻として、最初の 5 min 間は 30 s ごとに、また 5 min 以後は 1 min ごとに石英スプリングの伸びをカセットメーターで読んだ。反応開始後約 10 min で石英スプリングの伸びの変化が認められなくなつたので水素ガスと電気炉を止めて炉冷した。

## 3. 実験結果

### 3.1 還元率曲線

Fig. 3 は 650°C, 750°C, 850°C の還元温度で約 0.5 g の MBR 鉱を 2 Nl/min の水素で還元した際に得られた還元率曲線の一例である。

還元温度が 650°C の場合、初期の還元反応は順調に進行しているが還元率が約 70% を越えた還元後期に入ると、反応速度は急速に低下して反応は還元率が約 85% で停滞している。

還元温度が 750°C の場合、初期の反応速度は 650°C での反応速度よりも大きいが還元率が約 70% を越えた還元後期に入ると反応速度は急速に低下して反応は還元率が約 90% で停滞している。

還元温度が 850°C の場合、初期の反応速度は 750°C の反応速度と同程度であるが還元率が約 50% を越えた頃に入ると反応速度は急速に低下して反応は還元率が約 95% で停滞している。

### 3.2 組織観察

還元した数個の鉱石粒子を樹脂に埋め込み研磨後、光学顕微鏡で単一鉱石粒子の内部と外部の組織写真を撮影

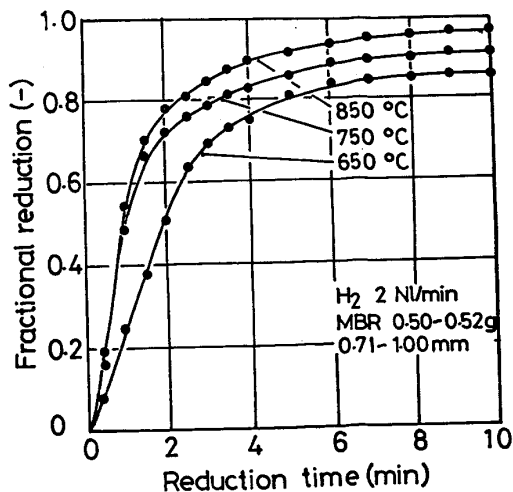
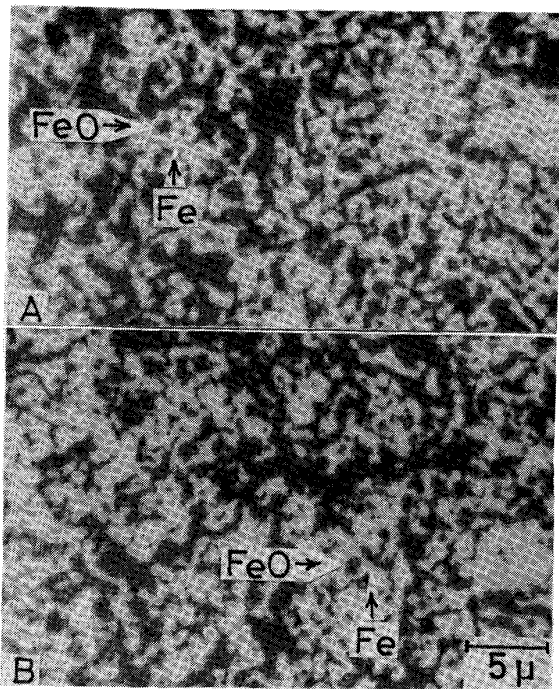
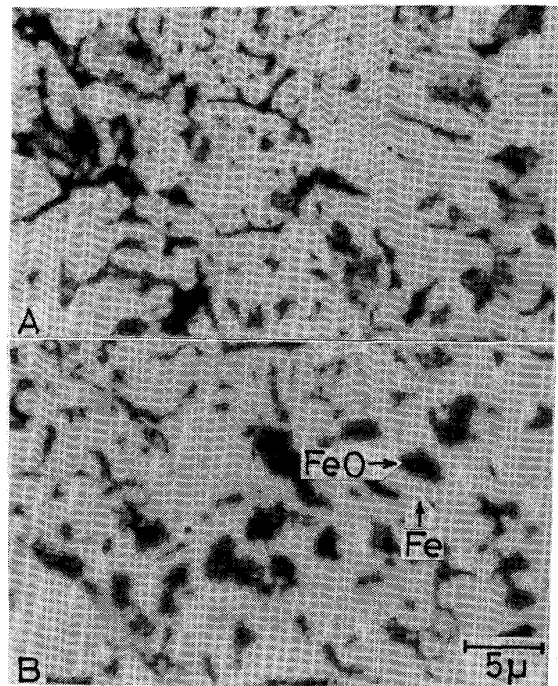


Fig. 3. Reduction curves observed with microbalance technique.



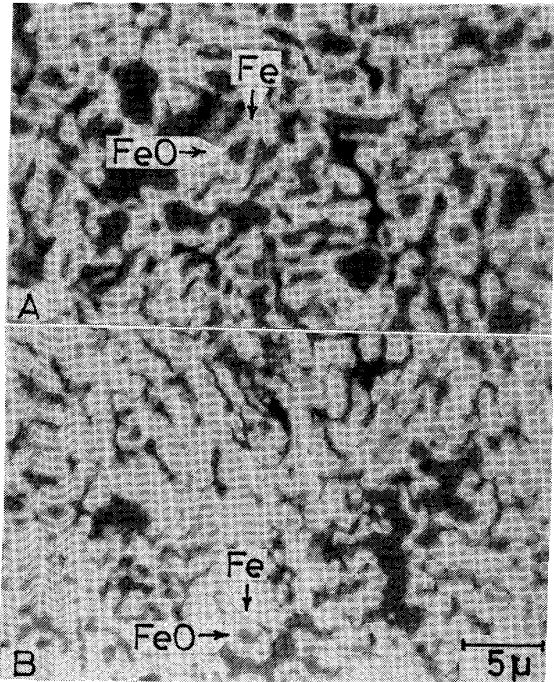
(a) Outer part of an ore particle  
(b) Inner part of an ore particle

Photo. 1. Optical micrographs showing unreacted wüstite particles surrounded by dense iron in a sponge iron reduced with  $H_2$  gas at  $650^\circ C$ .



(a) Outer part of an ore particle  
(b) Inner part of an ore particle

Photo. 3. Optical micrographs showing unreacted wüstite particles surrounded by dense iron in a sponge iron reduced with  $H_2$  gas at  $850^\circ C$ .



(a) Outer part of an ore particle  
(b) Inner part of an ore particle

Photo. 2. Optical micrographs showing unreacted wüstite particles surrounded by dense iron in a sponge iron reduced with  $H_2$  gas at  $750^\circ$ .

した。200 倍程度の倍率では組織の様子が不鮮明であったので油浸レンズを使用して 1500 倍に拡大後写真を撮

つた。

Photo. 1 は  $650^\circ C$  で還元した単一鉱石粒子の断面写真である。Aは粒子の外周部でBは中心部の写真である。白色に見える領域が金属鉄相であり金属鉄相内に見える黒色領域はヴェスタイトである。この写真だけから金属鉄相が緻密かどうか判断できないが還元率は約 85% で停滞しており、完全還元迄にはかなりの時間を要するものと思われるのでこの金属鉄相はガス拡散の容易な組織構造を有しているとは考え難く、したがって緻密であるものと推察される。

Photo. 2 は  $750^\circ C$  での鉱石の断面写真である。異形のヴェスタイトが観察された  $650^\circ C$  の組織に比べて矢印で示したヴェスタイトに代表されるように  $750^\circ C$  でのヴェスタイトの粒径はかなり大きく形状は丸味を帯びている。

Photo. 3 は  $850^\circ C$  での鉱石の断面写真である。粒子の外周部を撮影したAでは、金属鉄相中に微細なヴェスタイト粒子が見られる。粒子の中心部を撮影したBでは金属鉄相中に粗大なヴェスタイト粒子がとりこまれている。

### 3.3 ヴェスタイト粒子径の測定

モデル計算では緻密な金属鉄相で囲まれたヴェスタイト

Table 2. Diameter of wüstite particle surrounded by dense iron.

Photo.	Temp.	A	B	Average
Photo. 1	650°C	0.57	0.58	0.58 μm
Photo. 2	750°C	0.80	0.54	0.67 μm
Photo. 3	850°C	0.42	1.10	0.76 μm

トの粒径が必要であるので Photo. 1~Photo. 3 に示したヴェスタイト粒子の定方向最大径<sup>5)</sup>を測定した。各写真について内外部それぞれ 30 個の粒子の定方向最大径を測定し、それらの算術平均をヴェスタイトの代表直径とした。

Table 2 は Photo. 1~Photo. 3 について測定したヴェスタイトの代表直径を表している。還元温度が上昇すると金属鉄相中にとりこまれたヴェスタイトの粒径は粗大化する傾向にある。ところで粒子の還元速度が拡散律速の未反応核モデルに従うとすれば、還元速度は拡散係数に比例し、粒径の 2 乗に反比例する。すなわち拡散係数は温度の上昇に伴い大きくなるので還元速度も上昇し、この傾向は粒径が小さいほど大きい。したがって還元温度の上昇に伴い粒径の小さい粒子程還元速度は大きく結果的にその数は粒径の大きい粒子に比べて減少して粒径の大きい粒子が残つたものと考えられる。

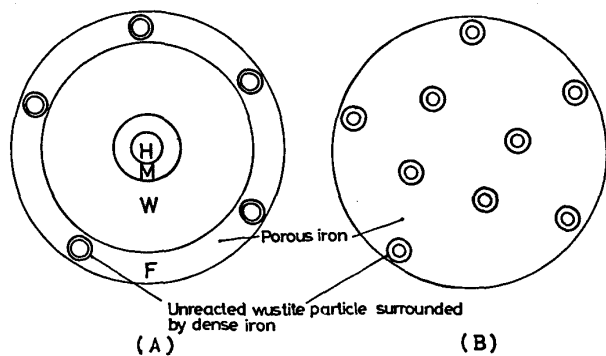
#### 4. モデル計算

3 節の実験結果を説明するため固相内拡散過程<sup>6)</sup>を三界面モデル<sup>7)</sup>に組み込んだ簡単なモデルを導出して実験値と比較検討した。

##### 4.1 モデリング

Fig. 4 は組織観察結果に基づき鉱石粒子内部の時間的な構造変化をモデル化したものである。

A 図は還元初期の鉱石粒子の内部を表している。反応は三界面モデルのみで進行し還元鉄中には緻密な金属鉄相で囲まれたヴェスタイト粒子がとり残されている様子



(a) Interface reaction control period  
(b) Solid-state diffusion control period

Fig. 4. Schematic model in an ore particle.

を表している。

B 図は還元後期の鉱石粒子の内部を表している。三界面は既に消滅しており緻密な金属鉄相で囲まれたヴェスタイト粒子のみが固相内拡散律速反応によつて収縮している様子を表している。

##### 4.2 計算式

Fig. 4 に示した A 図の状態から B 図の状態に移行する時刻を  $t_s$ 、その時の還元率を  $R_s$ 、また三界面モデルから計算される還元率を  $R(t)$ 、固相内拡散律速式から計算される還元率を  $R_w(t)$  とすれば、全還元過程を表す還元率は (3) 式で表せる。

$$f(t) = \begin{cases} R(t) & (0 < t < t_s) \\ R_s (= R(t_s)) & (t = t_s) [-] \dots (3) \\ R_s + (1 - R_s) \cdot R_w(t) & (t > t_s) \end{cases}$$

すなわち (3) 式は時刻  $0 < t < t_s$  では三界面モデルのみで反応が進み、時刻  $t = t_s$  で反応界面は消滅し、時刻  $t > t_s$  では、界面反応で生じた金属鉄中にとり残されたヴェスタイト粒子の全酸素に対応した還元率  $(1 - R_s)$  が固相内拡散律速反応によつて還元されている様子を表している。

なお  $R_w(t)$  は次に示した (4) 式で表される。

$$\frac{dR_w(t)}{dt} = \frac{3 \cdot k}{r_0^2} \cdot \frac{1}{(1 - R_w(t))^{-1/3} - (1 - \nu \cdot R_w(t))^{-1/3}} \quad [1/s] \dots (4)$$

ここで  $k = D_0 C_0^* / d_0 \cdot V_M(\text{FeO}) / V_M(\text{Fe})$  [cm<sup>2</sup>/s]

$$\nu = 1 - V_M(\text{Fe}) / V_M(\text{FeO}) \quad [-]$$

$r_0$  は時刻  $t_s$  の緻密な金属鉄相で囲まれたヴェスタイトの半径 [cm]、 $D_0 C_0^*$  はヴェスタイトをとり囲む緻密な金属鉄相中の酸素の透過度 [mol/cm<sup>2</sup>·s]、 $V_M(\text{Fe})$  と  $V_M(\text{FeO})$  はヴェスタイト及び金属鉄のそれぞれの分子容 [cm<sup>3</sup>/mol]、 $d_0$  はヴェスタイトに含まれる酸素のモル密度 [mol/cm<sup>3</sup>] である。

##### 4.3 使用データ

本研究で使用した小粒鉱石では粒内拡散抵抗と物質移動抵抗は無視できることを予備計算で確かめているので反応律速の三界面モデルにしたがって還元率  $R(t)$  を計算した。反応速度パラメーターは後述する方法により決定した。Table 3 に示した  $P_{e1}$ 、 $P_{e2}$ 、 $P_{e3}$  はそれぞれ H-M、M-W、W-F と平衡する大気圧で無次元化した水素の平衡分圧である。これらの平衡分圧は KUBASCH-IEWSKI の熱力学データ<sup>8)</sup>から計算した。

Table 4 は固相内拡散律速式の計算に使つた諸定数で

Table 3. Properties used for three-interface model ( $R_p=0.0425$  mm).

$T$ [°C]	$(R_p=0.0425$ mm)		
	$P_{s1}$ [-]	$P_{s2}$ [-]	$P_{s3}$ [-]
650	0	0.498	0.734
750	0	0.304	0.689
850	0	0.183	0.649

Table 4. Properties used for solid-state diffusion model.

$V_M(\text{Fe})$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$V_M(\text{FeO})$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$d_0$ [mol/cm <sup>3</sup> ]	$\nu$ [-]
7.11	12.1	0.064	0.041

ある。鉄の分子容  $V$  (Fe) は密度 7.86 g/cm<sup>3</sup>, 分子量 55.85 より 7.11 g/mol と計算した<sup>9)</sup>。ヴェスタイトの分子容  $V_M(\text{FeO})$  は密度 5.65 g/cm<sup>3</sup>, 分子量 71.85 g/mol より 12.72 cm<sup>3</sup>/mol と計算した<sup>10)</sup>。ヴェスタイトの酸素のモル密度  $d_0$  は鉄石の真密度 5.2 g/cm<sup>3</sup> 気孔率 0.04, 酸素分率 0.2917, ヴェスタイトに含まれる酸素量の全被還元酸素量に占める割合 0.7 より 0.064 mol/cm<sup>3</sup> と計算した。このとき  $\nu$  は 0.441 と計算される。

#### 4.4 計算法

初期の還元速度を表す三界面モデルには 3 個の反応速度パラメーターが, また後期の還元速度を表す固相内拡散律式 ((4)式) に含まれる  $k$  には酸素の透過度  $D_0$ ,  $C_0^*$  が未知パラメーターとして残り, また  $r_0$  は時刻  $t_s$  における緻密な金属鉄相で囲まれたヴェスタイト粒子の初期半径であるがこれも不明であるので実際の計算に使った (4) 式の積分形に含まれる  $r_0^2/2k$  を未知パラメーター  $\alpha$  と置いた。

したがって 3 個の反応速度パラメーター ( $k_{c1}$ ,  $k_{c2}$ ,  $k_{c3}$ ), 三界面反応律速から固相内拡散律速に移行する時の還元率  $R_s$ , それに未知パラメーター  $\alpha$  の合計 5 個が決定すべきパラメーターである。

しかしながら 5 個のパラメーターを同時には決定できないので, まず初期の還元率曲線を使つて三界面モデルに含まれる 3 個の反応速度パラメーターのみを決定した。実際の計算では 3 個の反応速度パラメーターを同時には決定できないので  $k_{c1}=k_{c2}$ ,  $k_{c1}=0.8k_{c3}$  と仮定して  $k_{c3}$  だけを変えて還元率曲線に最も良く合うように  $k_{c1}$ ,  $k_{c2}$ ,  $k_{c3}$  を決定した。なお, 係数 0.8 に相当する値を変えた結果この値 (0.8) が還元率曲線に最も良く説明できるのでこの値を使つた。  $k_{c1}=k_{c2}$  についても同様の理由からこの仮定を採用した。この時三界面モデルによる

還元率の計算値が還元率曲線からはずれ始める時の還元率を  $R_s$  とした。

こうして決定した反応速度パラメーター ( $k_{c1}$ ,  $k_{c2}$ ,  $k_{c3}$ ) と還元率  $R_s$  を変えないで後期の還元率曲線に現れる停滞部を説明できるように固相内拡散律速式に含まれるパラメーター  $\alpha$  を決定した。この操作だけでは必ずしも還元率曲線を説明できない場合があるので還元率  $R_s$  を若干変更してパラメーター  $\alpha$  を最終的に決定した。

Fig. 5 は 650°C の還元で得られた還元率曲線に対するパラメーターフィッティングの過程を表している。

まず初期の還元率曲線を使つて三界面モデルに含まれる反応速度パラメーターを決定する。

曲線 1 は反応速度パラメーター (0.32 cm/s, 0.32 cm/s, 0.40 cm/s) を三界面モデルに使つて計算した還元率曲線である。計算値は測定値よりも大きいので 2 割小さい反応速度パラメーター (0.24 cm/s, 0.24 cm/s, 0.30 cm/s) を使つて還元率曲線を計算した。この還元率曲線が曲線 2 である。しかしまだ計算値が測定値よりも大きいので更に 2 割小さい反応速度パラメーター (0.20 cm/s, 0.20 cm/s, 0.25 cm/s) を使つて計算した還元率曲線が曲線 3 である。計算値は還元率が 70% まで測定値を良く説明しているので反応速度パラメーターを (0.20 cm/s, 0.20 cm/s, 0.25 cm/s), 固相内拡散移行時の還元率を 0.7 と決定した。

次に後期の還元率曲線に現れている停滞部を使つて固相内拡散律速式に含まれるパラメーター  $\alpha$  を決定した。

曲線 4 は反応速度パラメーター (0.20 cm/s, 0.20 cm/s, 0.25 cm/s), 還元率  $R_s$  (0.7) を使つて還元率曲線の停滞部に合わせるべくパラメーター  $\alpha$  を  $10 \times 10^3$  s と置いて計算した還元率曲線である。停滞部の計算値

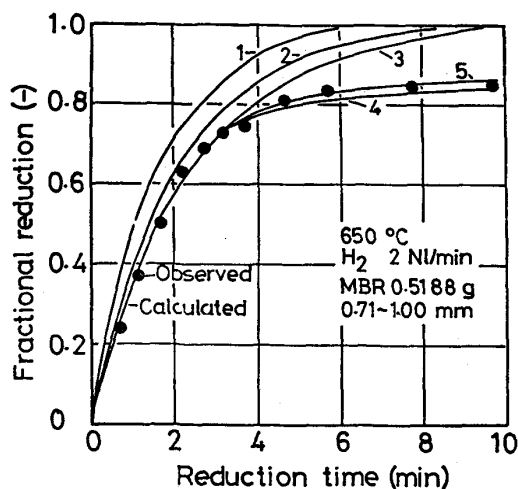


Fig. 5. Parameter-fitting procedure.

Table 5. Data applied for curve fitting.

No.	$kc_1$ [cm/s]	$kc_2$ [cm/s]	$kc_3$ [cm/s]	$R_s$ [-]	$\alpha$ [s]
1	0.32	0.32	0.40	1	—
2	0.24	0.24	0.30	1	—
3	0.20	0.20	0.25	1	—
4	0.20	0.20	0.25	0.7	$10 \times 10^3$
5	0.20	0.20	0.25	0.7	$9 \times 10^3$

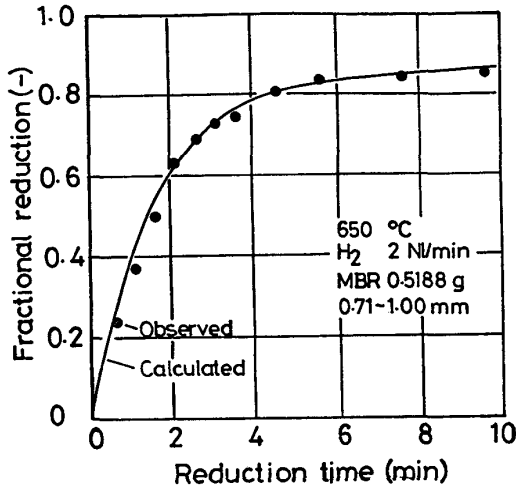


Fig. 6. Comparison of calculated curve with observed.

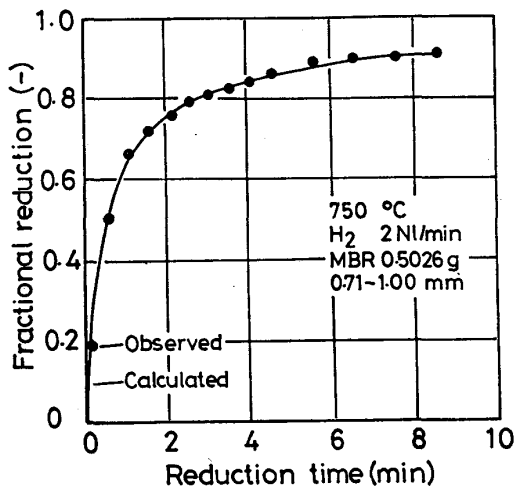


Fig. 7. Comparison of calculated curve with observed.

は測定値よりも若干小さいので、パラメーター  $\alpha$  を  $9 \times 10^3$  s に変えて計算した結果が曲線 5 である。計算値は還元初期から還元後期まで測定値を良く説明しているのでこの操作を終了して反応速度パラメーター ( $k_{c1}$ ,  $k_{c2}$ ,  $k_{c3}$ ) を (0.20 cm/s, 0.20 cm/s, 0.25 cm/s), 固相内拡散移行開始時の還元率  $R_s$  を 0.7, それに固相内拡散律速式に含まれるパラメーター  $\alpha$  を  $9 \times 10^3$  s と最終決定した。Table 5 には上記に述べた過程で決定したデータを示した。

計算は NEC PC9801F2 を使った。三界面モデルの

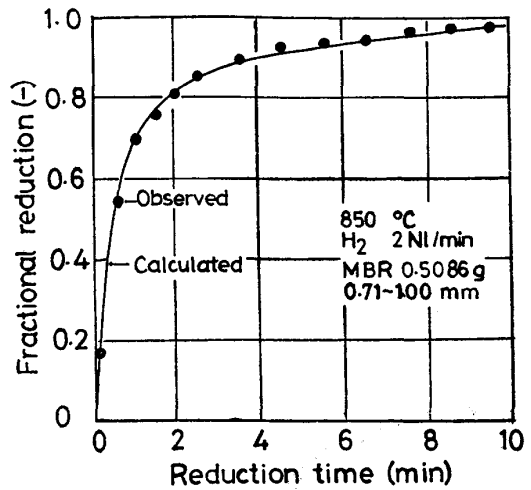


Fig. 8. Comparison of calculated curve with observed.

数値積分における時間刻みを 10s, 30s, 60s と変えて計算したが結果はほとんど変わらなかつたので 60s とした。この時の 1 本の還元率曲線の計算に要した時間は 10s であつた。

4.5 計算結果

Fig. 6 は 650°C の還元で得られた還元率の測定値 (・印) と計算で得られた還元率曲線を比較したものである。還元初期から停滞を含む還元後期まで両者の一致の程度は良好である。Fig. 7 と Fig. 8 はそれぞれ 750°C と 850°C での比較結果である。計算で得られた還元率曲線と測定値との一致の程度は良好である。

以上の計算結果より、三界面モデルだけでは表せなかつた後期の還元率曲線にあらわれる停滞部も本研究で示したように固相内拡散律速過程を三界面モデルに組みこむことにより還元率曲線を良く説明できることが分かつた。

4.6  $D_0C_0^*$  の計算

酸素の透過度  $D_0C_0^*$  はパラメーター  $\alpha$  ( $=r_0^2/2k$ ) の  $k$  に含まれており  $\alpha$  は既に決定されているので時刻  $t_s$  における緻密な金属鉄相で囲まれたヴェスタイトの粒径  $r_0$  が推算できないと  $D_0C_0^*$  を決定できない。そこで緻密な金属鉄相で囲まれたヴェスタイトの還元速度が未反応核モデルにしたがうと仮定して以下のように  $r_0$  を決定した。

実験を終了した時刻  $t_e$  の全還元率を  $R_e$  とすれば (3) 式より  $R_e$  は (5) 式で表せる。

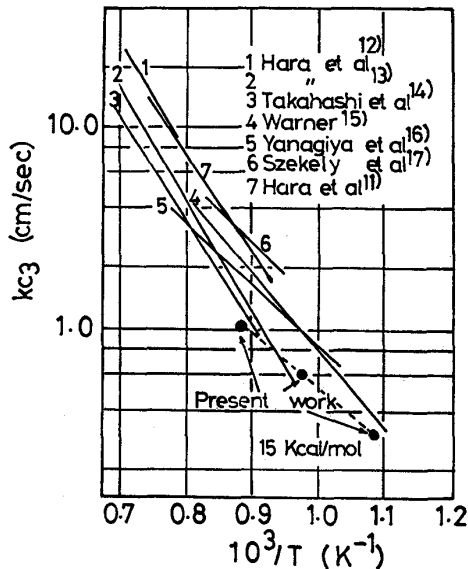
$$R_e = R_s + (1 - R_s) \cdot R_w(t_e) \quad [-] \dots\dots\dots (5)$$

還元率  $R_e$  と  $R_s$  は既知であるので (5) 式より  $R_w(t_e)$  を計算することができる。

一方、緻密な金属鉄相で囲まれたヴェスタイト粒子

Table 6. Parameters computed from curve-fitting method.

$T$ [°C]	$kc_1$ [cm/s]	$kc_2$ [cm/s]	$kc_3$ [cm/s]	$R_s$ [—]	$R_e$ [—]	$\alpha$ [s]	$r_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_0C_0^*$ [g/cm s]
650	0.20	0.20	0.25	0.70	0.90	$9 \times 10^3$	0.41	$5.3 \times 10^{-14}$
750	0.48	0.48	0.60	0.60	0.93	$5 \times 10^3$	0.61	$2.2 \times 10^{-13}$
850	0.80	0.80	1.00	0.60	0.99	$3 \times 10^3$	1.30	$1.6 \times 10^{-12}$

Fig. 9. Comparison of present work with previous data on the reaction rate parameter of wüstite reduced with  $H_2$  gas.

が、未反応核モデルに従うとすれば初期半径  $r_0$  は実測したヴェスタイト粒子の半径  $r_e$  と還元率  $R_w(t_e)$  より (6) 式で計算できる。

$$r_0 = r_e \cdot (1 - R_w(t_e))^{-1/3} \quad [\text{cm}] \quad \dots \quad (6)$$

すなわち、(6) 式で計算されたヴェスタイトの初期半径  $r_0$  とパラメーターフィッティングで決定した  $\alpha$  を関係式  $\alpha = r_0^2 / 2k$  に代入すると  $k$  が決まり、したがって  $k$  に含まれた  $D_0C_0^*$  が決まる。

こうして決定した諸パラメーターを Table 6 に示した。

## 5. 諸パラメーターの評価

### 5.1 反応速度パラメーター

Fig. 9 はヴェスタイト-水素系の反応に関する既往の反応速度パラメーター  $kc_3$  の温度依存性<sup>11)~17)</sup> を表している。

・印は本研究結果を示している。650°C~850°C において 0.25 cm/s~1.00 cm/s と計算され本研究結果は既往のデータとほぼ一致している。ちなみに活性化エネルギーは 15 kcal/mol と計算された。

### 5.2 酸素の透過度

Fig. 10 は KOHL らが板状試料で測定した酸素の透

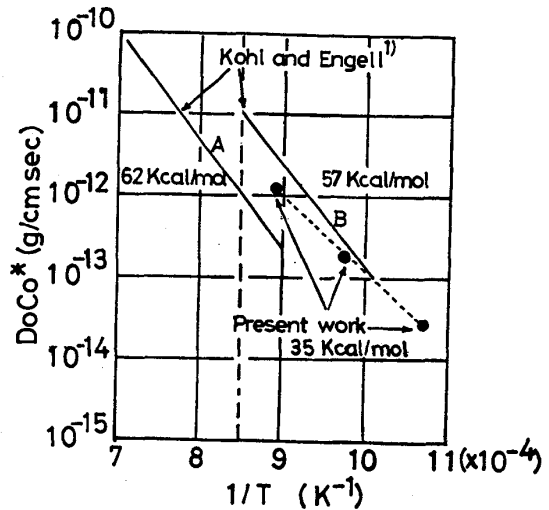


Fig. 10. Comparison of present work with previous data on permeability of oxygen.

過度  $D_0C_0^*$  の温度依存性<sup>6)</sup> を示している。図中には 2 本の直線 (A, B) が示されている。直線 A は  $\alpha$  鉄領域、直線 B は  $\gamma$  鉄領域に対する測定値を表している。一部両直線の重複する温度領域があるがこの点は明確でないようである。・印は本研究結果を示しており KOHL らの表した直線 B とほぼ一致している。ちなみに  $D_0C_0^*$  は 650°C~850°C で  $5.3 \times 10^{-14}$  g/cm·s~ $1.6 \times 10^{-12}$  g/cm·s と計算された。また活性化エネルギーは 35 kcal/mol と計算され直線 B で示された 57 kcal/mol に比べて小さい値を示している。その原因は良く分からないが試料の違いによるものと考えている。

## 6. 結 言

単層に並べた少量の MBR 鉍を熱天秤により 650°C~850°C で水素還元したところ反応は高還元率領域で停滞した。

(1) 還元後の単一鉍石粒子中の還元鉄相中に含まれた未還元ヴェスタイト粒子の径を測定したところ温度により 0.58  $\mu\text{m}$ ~0.76  $\mu\text{m}$  の範囲にある。

(2) 固相内拡散律速式を三界面モデルに組み込み、計算された還元率曲線を測定値と比較したところ両者の一致の程度は良好である。

(3) モデル計算と測定値との比較より決定したヴェスタイト-水素の反応速度パラメーター  $kc_3$  は 650°C,

750°C, 850°C でそれぞれ 0.25 cm/s, 0.60 cm/s, 1.00 cm/s である.

また酸素の透過度  $D_0C_0^*$  は 650°C, 750°C, 850°C でそれぞれ  $5.3 \times 10^{-14}$  g/cm·s,  $2.2 \times 10^{-13}$  g/cm·s,  $1.6 \times 10^{-12}$  g/cm·s である.

#### 文 献

- 1) H. K. KOHL und H. J. ENGELL: Arch. Eisenhuttenwes., 34 (1963), p. 411
- 2) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 66 (1980), S 2
- 3) 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, 68 (1982), S 826
- 4) D. H. ST. JOHN and P. C. HAYES: Metall. Trans., 13B (1982), p. 117
- 5) 三輪茂雄: 粉体工学通論 (1983), p. 3 [日刊工業新聞]
- 6) L. von BOGDANDY and H. J. ENGELL: 鉄鉱石の還元 (1975), p. 112 [養賢堂]
- 7) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 315
- 8) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metall. Thermochem. (1979), p. 380 [PERGAMON]
- 9) L. von BOGDANDY and H. J. ENGELL: 鉄鉱石の還元 (1975), p. 33 [養賢堂]
- 10) J. O. EDSTRON: JISI, 175 (1953), p. 289
- 11) 原 行明, 土屋 勝: 学振 54 委-No. 1415 (昭和 52 年 7 月)
- 12) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297
- 13) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 316
- 14) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 597
- 15) N. A. WARNER: Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), p. 163
- 16) 柳谷敏夫, 八木順一郎, 大森康男: 学振 54 委-No. 1399 (昭和 52 年 1 月); 鉄と鋼, 63 (1977), S 7
- 17) Q. T. TSAY, W. H. RAY and J. SZEKELY: AIChEJ., 22 (1976), p. 1064