

© 1986 ISIJ

多孔質ウスタイトペレット水素還元速度の 反応帯を考慮したモデルによる解析

.....
論 文
.....

碓井 建夫*・近江 宗一*・山村 英二*²

Analysis of Rate of Reduction of Porous Wustite Pellets with Hydrogen on the Basis of Zone-Reaction Models

Tateo USUI, Munekazu OHMI and Eiji YAMAMURA

Synopsis :

Porous wustite pellets were reduced with hydrogen at 900°C, and reduction curves, position of reaction zone and local fractional-reduction profiles were measured.

Basic equation for the grain model was re-examined and solved as it was (unsteady numerical solution), and under quasi-steady (quasi-steady numerical one) and moreover linearization approximations (quasi-steady analytical one). When kinetic parameters are selected suitably in each case, measured reduction curves and reaction zone behavior are comparatively well reproduced by the calculated results.

When the unsteady numerical solution is calculated, reducible oxygen density is divided by M to reduce the computation time; the error at $M \leq 2000$ is within a permissible range, although the solution most faithful to the basic equation is obtained at $M=1$. Comparison between the unsteady and the quasi-steady numerical solutions shows that the latter is an approximate solution having rather good accuracy. The quasi-steady analytical solution is better than the others from practical viewpoint, because its computation time is the shortest and degree of agreement between the measured and the calculated results is nearly the same among the three.

1. 緒 言

従来、酸化鉄ペレットのガス還元反応の解析には、一界面¹⁾²⁾あるいは三界面^{3)~5)}の未反応核モデルがよく用いられ、気孔率のあまり大きくない酸化鉄ペレットでは、反応がマクロな意味でトポケミカルに進行するため、反応挙動をかなりよく記述できる。しかし、ペレットが多孔質な場合には、反応帯が存在するため未反応核モデルでは精密な取扱いができない。

現在までのところ、反応帯を考慮した解析として、ペレット内全域で反応が起こる場合の均一モデル⁶⁾と未反応核モデルとの中間の反応様式をとるとした中間モデル⁷⁾⁸⁾や、化学反応とガス拡散が微粒子の集合体であるペレットの中で並列に進行するとしたグレインモデル^{9)~17)}など種々のモデル^{18)~23)}が提案あるいは検討され、各種実験結果と比較されている。しかしながら、酸化鉄ペレットのガス還元に応用した研究は、まだ断片的にしか実施されていない^{8)11)21)~27)}。著者らは前に、ヘマタイトから鉄への還元に対して、中間モデルを拡張した多段反応帯モデルを2種類作成し²⁸⁾、これに基づく解析によ

り、ペレット断面上の還元挙動と還元速度とをよく表せることを示したが²⁸⁾²⁹⁾、基礎式に対する検討は行っていないかつた。

そこで本研究では、反応帯が一つだけ現れる多孔質ウスタイトペレットの水素還元を取り上げ、まず還元曲線と反応帯の挙動を調べる実験を行つた。つぎに、グレインモデルに基づく解析を行つて、その基礎式の取扱およびそれぞれの解の優劣について実測値と比較しながら検討することにより、測定結果をできるだけよく表わす適当な解析方法を明らかにしようとした。

2. 反 応 モ デ ル

2.1 基礎式

グレインモデルに基づく基礎式の導出に際して、SZEKELY ら⁹⁾¹⁰⁾、原¹¹⁾と同様の以下の仮定を設ける。

- (1) ペレットは球状で、一定半径 r_g のち密なウスタイト微粒子の集合体であり、還元前の気孔率 ϵ_0 はペレット内部で一定である。
- (2) ウスタイト微粒子の還元は1次可逆反応であり、化学反応律速でトポケミカルに進行する。

昭和 55 年 4 月・60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 8 月 21 日受付 (Received Aug. 21, 1985)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*2 (株)中山製鋼所技術部 (Technical Dept., Nakayama Steel Works, Ltd.)

(3) 還元時にペレット径に変化がなく、またクラックも発生しない。

(4) ペレット周辺および内部は等温、等圧である。するとまず微粒子の反応速度 $n_{H_2,g}$ は次式で表される。

$$n_{H_2,g} = -4\pi r_i^2 k_c (1 + 1/K_e) (C_{H_2} - C_{H_2e}) \dots\dots\dots (1)$$

局所還元率 $f = 1 - (r_i/r_g)^3$ を用いて、微粒子内の反応界面の半径 r_i を消去すると、上式はつぎのようになる。

$$n_{H_2,g} = -4\pi r_g^2 k_c (1 + 1/K_e) (1 - f)^{2/3} (C_{H_2} - C_{H_2e}) \dots\dots\dots (2)$$

さらに微粒子の反応速度と局所還元率との関係

$$n_{H_2,g} = (4/3) \pi \rho_0 \partial r_i^3 / \partial t = - (4/3) \pi \rho_0 r_g^3 \partial f / \partial t \dots\dots\dots (3)$$

を用いて(2)式を変形すると、次式が得られる。

$$\partial f / \partial t = [3k_c / (\rho_0 r_g^3)] (1 + 1/K_e) (1 - f)^{2/3} (C_{H_2} - C_{H_2e}) \dots\dots\dots (4)$$

つぎにペレット内部の球殻 $R \sim R + \Delta R$ で H_2 ガスの物質収支をとると次式が得られる。

$$\partial(\varepsilon \cdot 4\pi R^2 \cdot \Delta R \cdot C_{H_2}) / \partial t = 4\pi R^2 \cdot N_{H_2}|_R - 4\pi (R + \Delta R)^2 \cdot N_{H_2}|_{R + \Delta R} - (1 - \varepsilon_0) \cdot 4\pi R^2 \cdot \Delta R \cdot n_{H_2,g} / [(4/3) \pi r_g^3] \dots\dots\dots (5)$$

上式は $\Delta R \rightarrow 0$ の極限をとり、 $N_{H_2} = -D_e \partial C_{H_2} / \partial R$ の関係と(2)式を用いると、つぎのようになる。

$$\partial(\varepsilon \cdot C_{H_2}) / \partial t = (1/R^2) \partial(R^2 D_e \partial C_{H_2} / \partial R) / \partial R - [3(1 - \varepsilon_0) k_c / r_g] (1 + 1/K_e) (1 - f)^{2/3} (C_{H_2} - C_{H_2e}) \dots\dots\dots (6)$$

原¹¹⁾は(6)式で ε と D_e を微分の外に出した形 ($\partial \varepsilon / \partial t = \partial D_e / \partial R = 0$) を示したが、 ε は f の関数、 D_e は ε の関数と考えられることから、それぞれ t と R に依存する²²⁾。なお SZEKELY ら⁹⁾¹⁰⁾はさらにガス成分に関して擬定常状態を仮定して、 C_{H_2} の時間微分も省略した基礎式 ($\partial(\varepsilon C_{H_2}) / \partial t = \partial D_e / \partial R = 0$) を採用している。

2.2 数値解

(4)式と(6)式からペレット内部の H_2 ガス濃度と局所還元率を求めることになるが、ともに非線形であるので、数値計算が有効である。以後これを非定常数値解と呼ぶ。この場合、計算に膨大な時間を要するため、原¹¹⁾は被還元酸素モル密度 ρ_0 を 1/8000 倍することによつて還元終了までの計算を行つている。ここでも 1/M 倍 ($M \geq 1$) して計算するとともに、 M 値の影響を検討した。なお、還元時間の値には計算還元曲線の時間を M 倍した値を用いることにする。また、(6)式左辺の非定常項を 0 とおいた場合を擬定常数値解と呼ぶ。この場合には実時間 ($M=1$) での計算ができる。これらの数値解析の場合の初期・境界条件および $D_e - \varepsilon$, $\varepsilon - f$ の関係式には次式を用いた。

$$t = 0, R < R_0 : f = 0, C_{H_2} = C_{H_2e} \dots\dots\dots (7)$$

$$t \geq 0, R = 0 : \partial C_{H_2} / \partial R = 0, \partial f / \partial R = 0 \dots\dots\dots (8)$$

$$t \geq 0, R = R_0 : D_e \partial C_{H_2} / \partial R = k_f^* (C_{H_2b} - C_{H_2(a)}), f = 1 \dots\dots\dots (9)$$

$$k_f^* = (1/k_f + 4\pi \kappa R_0^2 / V_T)^{-1} \dots\dots\dots (10)^2$$

$$D_e = \varepsilon^2 D_{H_2 - H_2O} / \tau \dots\dots\dots (11)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + (\varepsilon_{Fe} - \varepsilon_0) f \dots\dots\dots (12)$$

ただし、擬定常数値解の計算では(7)~(9)式のそれぞれ第1式のみを用いている。(11)式の D_e は、ペレットの気孔がマクロ孔のみから成る場合の、改良ランダムポアモデル³⁰⁾による式である。原¹¹⁾はガス境界内拡散抵抗を無視して(9)式の第1式を $C_{H_2} = C_{H_2b}$ とおき、また(11), (12)式では $D_e = B\varepsilon^a$, $\varepsilon = \varepsilon_0 + Af$ と表して a , B の値の影響について調べているが、それ以外は同じ式を用いている。総括還元率 F は次式を用いて算出する。

$$F = \int_0^{R_0} 4\pi R^2 f dR / \left(\frac{4}{3} \pi R_0^3 \right) \dots\dots\dots (13)$$

そこで以上の式を差分近似し、時間きざみを非定常数値解、擬定常数値解でそれぞれ、はじめは 10^{-6} s および 0.1 s, 100 ステップ後からは 2×10^{-6} s および 0.2 s とし、半径を 100 分割して数値計算を行つた[†]。なおガス境界内物質移動係数 k_f は文献 31), 拡散係数 $D_{H_2 - H_2O}$, 平衡定数 K_e , および k_f を求める際に必要な水素ガスの粘性係数 μ_{H_2} は文献 1) に示した式を用いて評価した。また収支抵抗の寄与率 κ の値は、高流量の実験であるので、本研究では 0 とした²⁾。

2.3 擬定常解析解

これは中間モデル⁷⁾に準じた解で、鉄層がペレット表面に生成するまでの第1期と生成後の第2期に分けて解析を行う。第2期における内部の層を第1層、外部の鉄層を第2層と呼ぶと、第2層ではガス拡散だけが進行し、第1層および第1期の場合はペレット全域で、反応と拡散が同時に進行する。基礎式には、(6)式の左辺を 0 とおいた式と(4)式とに、さらにつぎの仮定を適用したものをを用いる。

(5) 第1層および第2層における有効拡散係数 $D_e^{(1)}$, $D_e^{(2)}$ は各層内で一定で、反応中その値は変化しない⁷⁾。

(6) 反応項中の局所還元率については、反応帯における分布を無視し、 $f=0$ とおく。これは中間モデル⁷⁾で

[†] 両者とも、本論文中に示した計算条件の範囲では、すべて安定な解が得られた。原¹¹⁾は並列モデルにおいて計算モジュラス $m = (R_0/n)^2 \varepsilon / (D_e \cdot \Delta t)$ (ただし n : ペレット半径の分割数, Δt : 時間きざみ) を用いて、数値計算の安定と収束性を確保するための条件を $m \geq 4.0$ ($n \geq \phi$) と与えている。同モデルと対応する非定常数値解においては、Table 1 に示した計算条件の中で、試験ペレットの $M=50000$ の場合に m 値が最も小さく ($F=0.99$ で $m=1.02$), $\tau=0.42 \sim 0.38$ とした計算では還元途中から解が発散し、発散する直前の還元率における m 値は 1.01~1.10 であった。このことから、安定な解の得られる条件は、本研究ではおおむね $m > 1$ と考えられる。

反応項中の固相濃度の値に初期濃度を与えた仮定と対応し、これにより基礎式が線形化される。

そこで基礎式はつぎのように表される。

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{D_e^{(1)}}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C_{H_2}}{\partial R} \right) - \frac{3(1-\epsilon_0)k_c}{r_g} \left(1 + \frac{1}{K_e} \right) \\ (C_{H_2} - C_{H_2e}) = 0 \dots \dots \dots (14) \\ \frac{\partial f}{\partial t} = [3k_c / (\rho_0 r_g)] (1 + 1/K_e) (C_{H_2} - C_{H_2e}) \\ (0 \leq R \leq R_i) \dots \dots \dots (15) \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned} (D_e^{(2)}/R^2) \frac{\partial}{\partial R} (R^2 \frac{\partial C_{H_2}}{\partial R}) / \partial R = 0 \\ (R_i \leq R \leq R_0) \dots \dots \dots (16) \end{aligned}$$

ただし第1期では、層境界 R_i は存在せず、ペレット全域で(14)、(15)式が成立する。初期・境界条件は(7)~(9)式の第1式で表される。また第2期では、層境界 R_i におけるガス濃度と流束の連続の条件も用いる。グレインの反応を組み入れているため反応項の表示が異なるが、解析解の導出過程および解の形は中間モデル⁷⁾と全く同じである。

3. 実験

3.1 実験装置および実験方法

実験装置の概要を Fig. 1 に示す。水蒸気発生装置には中野ら³²⁾と同様のものを使用した。実験ではまず、 N_2 ガスを流して昇温後、流量 2 Nl/min、水素分率 0.55 の H_2 - H_2O 混合ガスを用いて、900°C で酸化鉄ペレットをウスタイト ($Fe_{0.93}O$) まで予備還元した。つづいて、反応管内を N_2 ガスで置換した後、同温度で流量 5 Nl/min において水素還元し、重量変化から還元速度を求めた。また、炉上部の天秤を試料巻き上げ装置と取り替えて、同様の実験を行い、所定の還元時間後に試料を低温部に巻き上げ、 N_2 気流中で急冷して、断面観察等に供した。

3.2 試料

試料には、試薬ヘマタイトペレットと実験用酸性ペレ

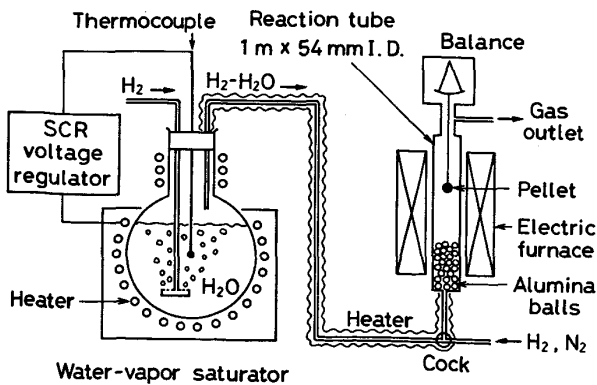


Fig. 1. Schematic representation of experimental apparatus.

ットを用いた。前者は、試薬酸化第2鉄粉末に蒸留水を添加し、ハンドローリングにより球状にして、大気中で1300°C、4h 焼成して作成した。また後者は、MBR 鈹粉末にベントナイト 0.7 wt% を添加して1280°C で15 min 焼成したもので、化学分析値は T. Fe 68.14, FeO 0.218, SiO₂ 1.252, Al₂O₃ 0.441, CaO 0.065, MgO 0.036, TiO₂ 0.030, P 0.012 wt% である。両試料の直径は $2R_0 = 1.2 \pm 0.1$ cm であり、ウスタイト微粒子直径は Photo. 1 などにに基づき、両者とも $2r_g = 0.002$ cm と決定した。ウスタイト段階の気孔率およびウスタイト微粒子の被還元酸素モル密度は試薬ペレットと酸性ペレットでそれぞれ $\epsilon_0 = 0.44 \pm 0.04, 0.49 \pm 0.07$ および $\rho_0 = 0.084, 0.076$ mol O/cm³ である。

4. 結果と考察

4.1 実測値との比較

Photo. 1 (a) に試薬ペレットの還元率 67% における断面組織を示す。表面近傍では反応はほぼ終了しており、中心部では反応が始まつたばかりであるが、中間部に微粒子表面から反応が進行中の領域すなわち反応帯が見られる。酸性ペレットの場合にも、Photo. 1 (b) に示すように同様の傾向が見られた。

そこでこのような断面観察により、局所還元率が 5% と 95% 程度と考えられる半径位置を求め、総括還元率に対してプロットしたものが Fig. 2 である^{†2}。また還元曲線の実測値も合わせて示した。図中に示した各数値解の計算値は、対応する実測値とできるだけよく合うように、速度パラメータ k_c と D_e (すなわち τ) の値を試行錯誤で決定することにより求めたものである。さらに、擬定常解析解の計算値を Fig. 2 (b) と Fig. 3 に示したが、この場合にも $k_c, D_e^{(1)}, D_e^{(2)}$ の値を試行錯誤で決定してある。実測値のばらつきを考慮すれば、各計算値はいずれも両実測値と比較的よく一致している。このことは非定常数値解の場合、図示していないものもあるが $M = 200 \sim 50000$ の範囲では、 M 値によらない。Fig. 3 には未反応核モデルによる計算結果も参考のために示しておいたが、還元曲線はよく表わしており、同様のことが酸性ペレットの場合についても認められた。以上の各解析の速度パラメータの値を計算時間^{†3}とともに

^{†2} ウスタイト領域から反応帯領域さらには鉄領域への変化はゆるやかで、それぞれの境界はあまり明確でないので、まず計算結果から得られる反応帯の両端の局所還元率を $f = 0.05$ および 0.95 と定め、還元途中の各ペレット断面上で6方向について、これらの還元率に相当すると考えられる半径位置を測定し、最小値から最大値までの幅と平均値を示した。

^{†3} 計算には大阪大学大型計算機 NEC-ACOS システム 1000 を用いた。

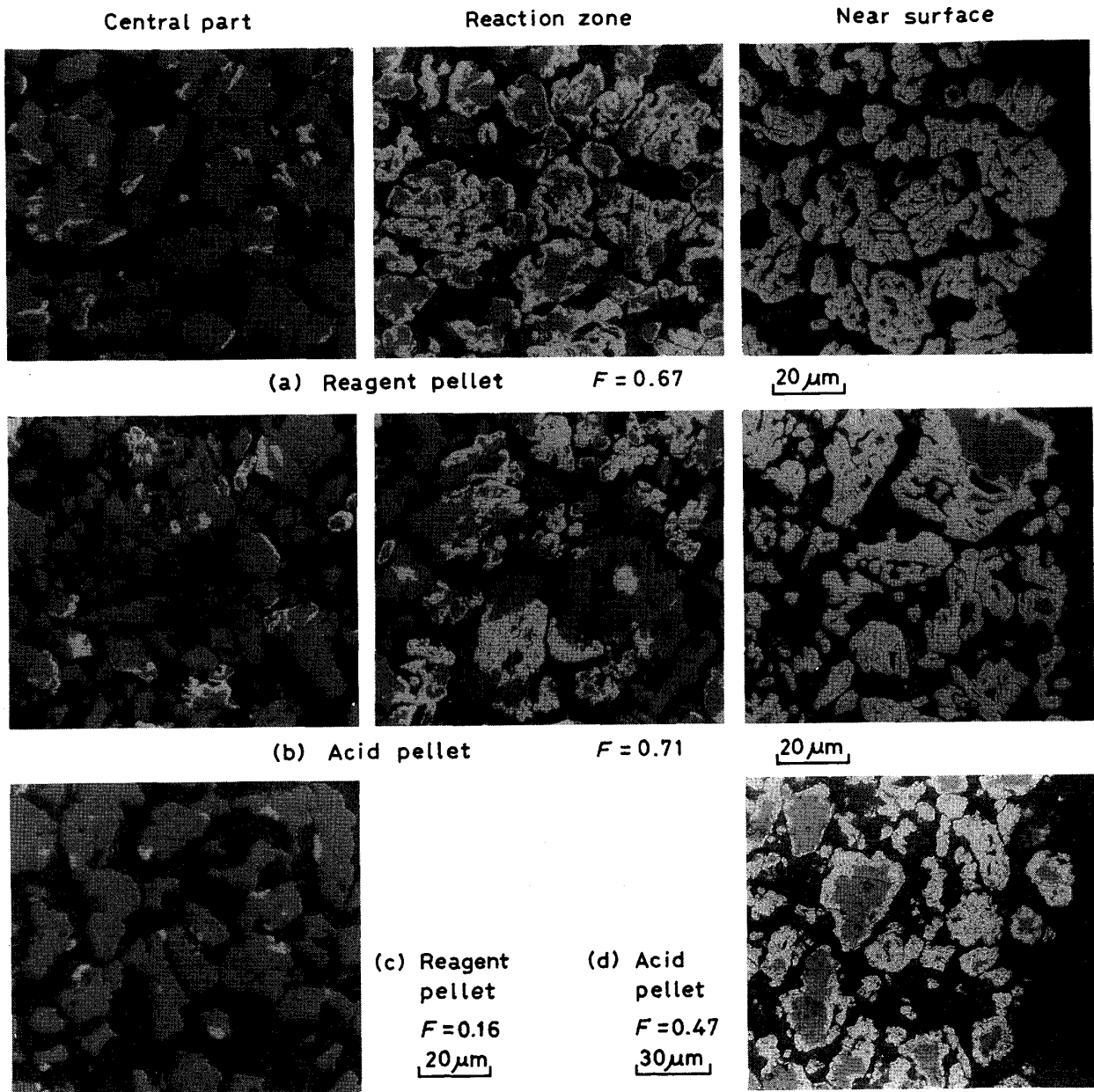


Photo. 1. Microstructures of partially reduced wustite pellets.

に Table 1 に示しておく。

なお理論解析において考慮されていない現象として、還元初期にペレット全体にわたりウスタイト微粒子内に還元鉄の核が散在している (Photo. 1 (c) 参照) ことと、還元途中にウスタイト微粒子の直径が大きくなるほど反応が遅れ、微粒子内にウスタイトが残留している (Photo. 1 (d) 参照) ことがあげられる。

Fig. 4 に試薬ペレットの還元率 67% の場合の試料断面の EPMA による線分析結果 (ビーム径 10 μm , 試料送り 0.2 mm/min, 時定数 10 s) を示す。Fe と O の X 線強度が同時に下つているところは気孔と対応している。その部分は無視して考えると、Fe の X 線強度はペ

レット全体にはほぼ同じ値を示している。また O の X 線強度についても、気孔部分は無視してなめらかに結び、これから局所還元率分布を求めた。なお酸性ペレットの場合には、スラグの部分で Fe の X 線強度は下がり、O の強度は上昇するため、変動はもつと大きいですが、この点を除けば試薬ペレットの場合と同様の傾向が見られた。

Fig. 5 に局所還元率の半径方向の変化を計算値と比較して示す。ある方向のペレット直径全体にわたって線分析しているため、測定値はそれぞれ 2 本ずつ得られている^{†4}。非定常数値解による計算値と擬定常数値解によ

^{†4} Fig. 5(a) の $F=0.67$ と (b) の $F=0.33$ の場合に、2 本の測定値の差がかなり大きいのは、反応帯が偏心して生成していたためである。試料によっては、反応の仕方が円周方向で不均一となる。

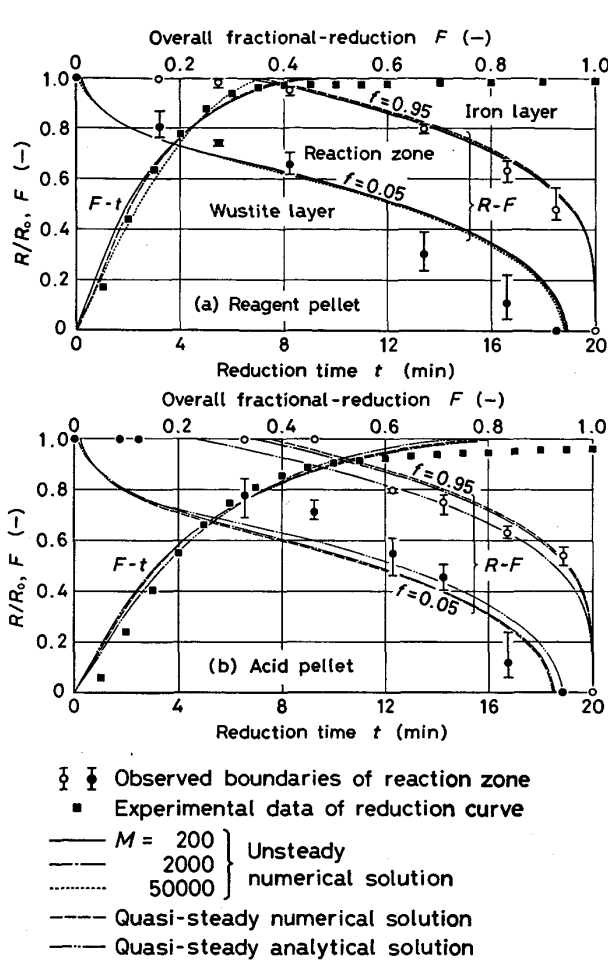


Fig. 2. Comparison between experimental and computed results of the reaction zone $R-F$ and the reduction curve $F-t$.

る計算値にほとんど差はなく、どちらのペレットについても実測値の反応帯の傾向をおおむね表している。また、擬定常解析解の計算値を Fig. 5(b) と Fig. 6 に示したが、実測値のばらつきも考慮すれば、上記両数値解に劣らず、ほぼ満足のいく結果が得られていることがわかる。Fig. 6 には未反応核モデルの界面半径も示したが、反応帯の平均的な位置にほぼ対応している。

以上より、反応帯の挙動と還元曲線については、反応帯を考慮した本解析によつてほぼ記述できることと、三

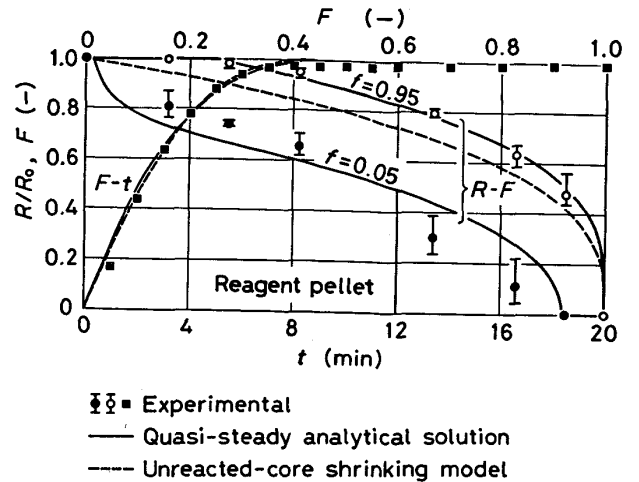


Fig. 3. Comparison between experimental and computed results of the reaction zone $R-F$ and the reduction curve $F-t$.

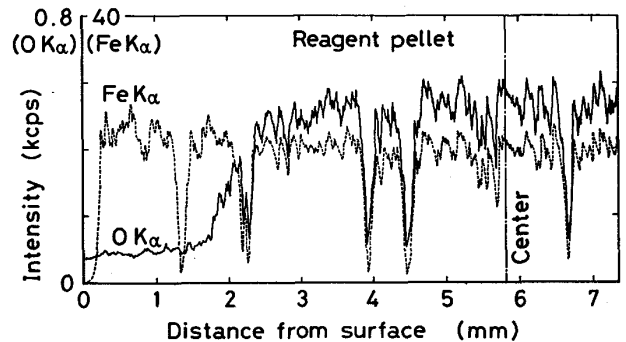


Fig. 4. EPMA line analysis of Fe and O over cross section of a wustite pellet after 67% reduction.

とおりの解による計算結果には、各実測値との全般的な一致の程度にあまり差がないことがわかった。

4.2 考察

Table 1 に示した各解析の速度パラメータ k_c , D_e の値を比較すると、試薬ペレット、酸性ペレットともに、非定常数値解の中で $M=50000$ のものだけが他からかけ離れているが、 $M=2000$ および 200 の場合の k_c , D_e 値は擬定常数値解のものと同様であり、それらの k_c 値, D_e の最小値, 最大値と比べて、擬定常解析解の

Table 1. List of values of chemical reaction rate constant k_c , effective diffusivity D_e (tortuosity factor τ), Thiele's modulus ϕ and computation time t_{cpu} for each solution.

		Reagent pellet				Acid pellet			
		k_c (cm/s)	D_e (cm ² /s) [τ (-)]	ϕ (-)	t_{cpu} (s)	k_c (cm/s)	D_e (cm ² /s) [τ (-)]	ϕ (-)	t_{cpu} (s)
Unsteady numerical solution	$M=200$ (-)	0.11	0.82~1.8 [2.9]	14.2	6700	0.048	0.45~0.84 [7.2]	11.9	1240
	2000	0.11	0.95~2.1 [2.5]	13.2	670	0.12	2.5~4.7 [1.3]	8.0	41
	50000	0.25	5.5~12 [0.43]	8.3	22				
Quasi-steady numerical solution		0.11	0.88~2.0 [2.7]	13.7	16	0.045	0.40~0.74 [8.2]	12.2	27
Quasi-steady analytical solution		0.07	$D_e^{(1)}=1.0, D_e^{(2)}=3.0$	10.3	1	0.032	$D_e^{(1)}=0.34, D_e^{(2)}=1.7$	11.2	1
Unreacted-core shrinking model		6.2	11	—	—	2.4	6.0	—	—

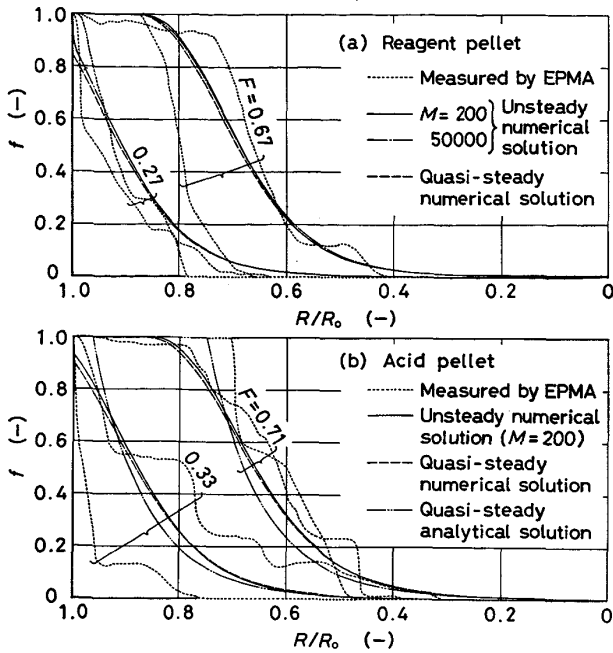


Fig. 5. Comparison between measured and calculated distribution profiles of local fractional-reduction f .

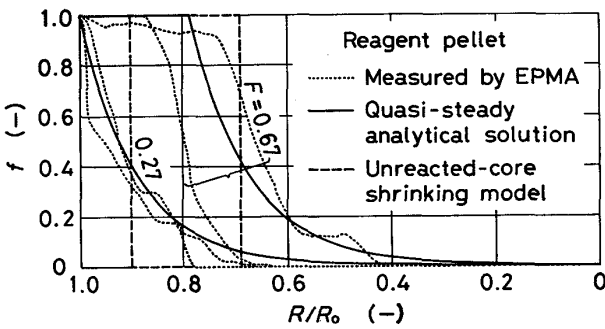


Fig. 6. Comparison between measured and calculated distribution profiles of local fractional-reduction f .

$k_c, D_e^{(1)}, D_e^{(2)}$ の各値は、あまり大きくはかけ離れていない。

原¹¹⁾は Thiele 数

$$\phi = R_0 \sqrt{3(1-\varepsilon_0)k_c(1+1/K_e)/(r_g D_{e,o})} \dots (17)$$

について、並列モデル¹¹⁾による計算（非定常数値解に対応）からは $\phi \geq 20$ 、中間モデルによる計算（擬定常解析解に対応）では $\phi \geq 10$ の時、見掛け上未反応核モデルを適用しようと述べている。本実験条件における ϕ の値は、Table 1 に併記したように、各解析・ペレットにより少し異なるが、後に述べる理由から $M=50000$ の非定常数値解のものを除くと、ほぼ 10~14 であり、この程度の値をとる場合には、反応様式は未反応核モデルのものとは大きく異なり、反応帯が現れるため、これを考慮したモデルによる解析が必要であることがわかる。

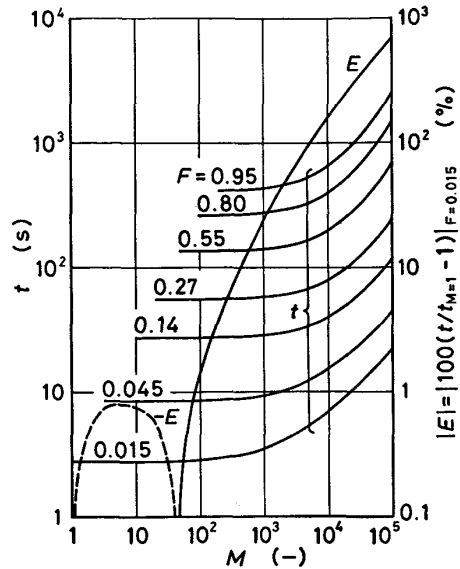


Fig. 7. Variations of reduction time t and its error E with the value M , computed under the experimental conditions for the reagent pellet by using its kinetic parameters at $M=200$. (Unsteady numerical solution)

非定常数値解については M の値が小さいほど、基礎式に忠実な結果が得られるはずであるが、試薬ペレットの実験条件の場合、計算時間 2h（通常の最大使用時間）で、 $M=1$ では還元率 1.5%、 $M=10$ では 14%、 $M=100$ では 81% 程度までの結果しか得られていない。そこで、還元末期まで結果が得られ、実測値をよく表わすことが確かめられている $M=200$ の試薬ペレットの場合の k_c, τ 値を用いて、各 M 値における計算を行い、 M 値の影響を検討した。

まず Fig. 7 に非定常数値解による還元時間 t の M 値による変化、および還元率 1.5% において $M=1$ の場合の還元時間 ($t_{M=1}$) を基準とした、各 M 値での還元時間の誤差

$$E = [100(t/t_{M=1} - 1)]_{F=0.015} (\%) \dots (18)$$

を示す。 $M=200$ で誤差 4%、 $M=2000$ で 45% 程度である。 $F > 0.015$ ではこのような誤差を直接求めることはできないが、前者の曲線はすべてほぼ同じように変化していることから、全還元率において誤差は上記と同じ程度であると考えられる。

このような誤差の原因について考察するため、基礎式 (4)、(6) をつぎのように書き換える。

$$\frac{\partial f}{\partial t'} = [3k_c / (\rho_0' r_g)] (1 + 1/K_e) (1-f)^{2/3} (C_{H_2} - C_{H_2e}) \dots (4a)$$

$$\frac{\partial (\varepsilon \cdot C_{H_2})}{\partial t'} = M \times [(6) \text{式右辺}] \dots (6a)$$

$$t' = t/M, \rho_0' = \rho_0/M$$

(4a) 式のみに着目すると、 ρ_0 を $1/M$ 倍してモル密度

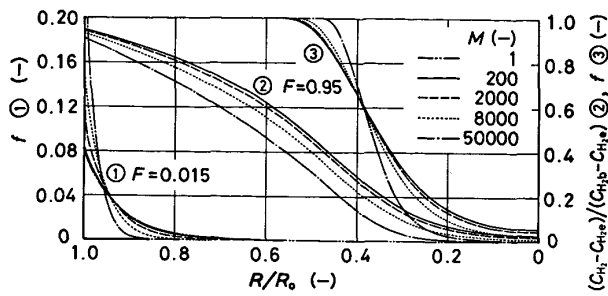


Fig. 8. Variations of distribution profiles of local fractional-reduction and hydrogen concentration with the value M , calculated under the same conditions as in Fig. 7. (Unsteady numerical solution)

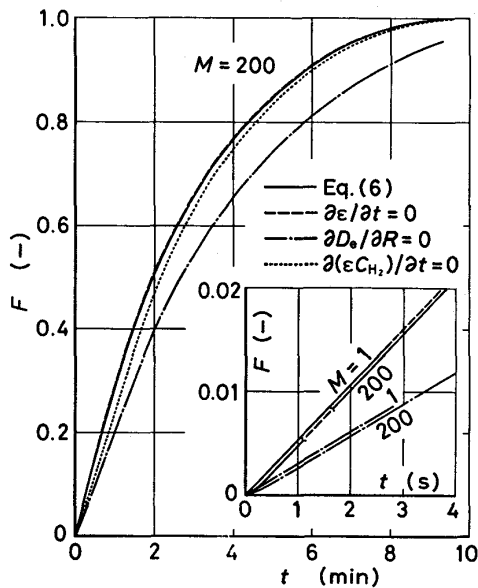


Fig. 9. Influences of the terms $\partial \epsilon / \partial t$, $\partial D_e / \partial R$ or $\partial (\epsilon C_{H_2}) / \partial t$ in Eq.(6) upon the reduction curve computed under the same conditions as in Fig. 7.

を薄めただけ、還元時間は短くなるはずなので、計算還元曲線の時間 (t') を M 倍すると、元のモル密度 ρ_0 に対する還元時間 t が得られるはずである。事実、(6)式左辺を零とおく擬定常数値解では、このとおりの結果が得られる。ところが、非定常数値解では(6)式と(6a)式の対応関係から、(6)式がゆがめて計算されていることになり、結局基礎式(4)、(6)を忠実に解いていないことが誤差の原因と考えられる。

次に Fig. 8 に非定常数値解による局所還元率および水素濃度のペレット断面上分布に及ぼす M 値の影響を示す。Fig. 7 の結果とも考え合わせて、 $M=200$ では $M=1$ の結果からのずれは無視できる程度であると考えられ、また $M=2000$ でも許容できる範囲内にあると言えるが、 $M=8000$ と 50000 では、はつきりとずれてくる。この分布図には還元時間そのものは関係してこないた

め、Fig. 7 の場合ほどの誤差は現れていないが、 M は 2000 程度までしておくことが好ましいと考えられる。

最後に(6)式中の二三の項を省略した場合の計算を同様の条件下で行い、還元曲線について非定常数値解(どの項も省略しない場合)と比較して Fig. 9 に示した。反応帯の挙動については図示しなかつたが、四とおりの計算結果は相互に Fig. 2(a) 程度に一致した。Fig. 9 よりまず、非定常解析 ($\partial C_{H_2} / \partial t \neq 0$) の各結果は $M=1$ と 200 であまり差がないことが、還元初期だけではあるが認められる。つぎに $M=200$ で還元末期まで計算した結果から、 $\partial \epsilon / \partial t = 0$ としても非定常数値解とほとんど変わらないが、 $\partial D_e / \partial R = 0$ とするとかなりずれてくることと、 $\partial (\epsilon C_{H_2}) / \partial t = 0$ とおいた擬定常数値解でも非定常数値解の結果と比較的よく一致していることがわかる。なお、ある還元時間まで算出するのに要する計算時間は、 $\partial \epsilon / \partial t = 0$ とおくと、31% 短縮されたが、 $\partial D_e / \partial R = 0$ とおいても 1.6% しか短縮されなかつた。したがって、非定常の解析を行う場合には、 $\partial \epsilon / \partial t = 0$ とおき、 M は 200~2000 程度とすればよいことになる。

擬定常数値解は、上述の結果と、速度パラメータの値をわずかに修正するだけで非定常数値解の $M=200$ あるいは 2000 の場合と同程度に実測値をよく表すことから考えて、比較的十分な精度を持った近似解であるといえる^{†5}。さらに基礎式を単純化して計算時間の短縮を計った擬定常解析解は、速度パラメータ値はもう少し違ってくるが、上述のものと同程度に実測値をよく表すことから、実用上優れた近似解である^{†6}。

5. 結 論

多孔質ウスタイトペレットを 900°C で水素還元し、還元曲線、反応帯位置および局所還元率分布の測定を行うとともに、グレインモデルに対する基礎式を再検討して、これをそのまま解く非定常数値解、擬定常近似して解く擬定常数値解、さらに線形化近似も行った擬定常解析解の三とおりの解析を実施した。非定常数値解では、計算時間の短縮のため、被還元酸素モル密度を $1/M$ 倍しており、 $M=200, 2000, 50000$ において実測値と比較した。得られた結論は以下のとおりである。

(1) 各解析とも速度パラメータ値を適当に選べば、実験結果を同程度によく表すことができるが、非定常数

^{†5} 化学反応速度が非常に速い場合については、固-気反応の解析に擬定常近似を適用しても誤差は小さいことを BISCHOFF³³⁾ が理論的に示している。

^{†6} これとはほぼ同じ基礎式を連立して用いた、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^{28) 29)} の場合、厳密さは欠けるが、複雑な系を取り扱う制約も考慮すると、この程度の基礎式で実用上十分であると考えられる。

値解の $M=50000$ の場合だけ、同値が他のものからかけ離れている。 $M=2000$ と 200 の場合のものは、擬定常数値解のものとはほぼ同じであり、これらと比べて擬定常解析解のものはあまり大きな差はなかつた。

(2) 基礎式(4)、(6)に一番忠実な解は、非定常数値解の $M=1$ の場合のものであるが、還元初期しか計算できない。 M 値を変えた計算値の比較によると、 $M=2000$ 程度までならば誤差は許容しうる範囲内にある。

(6) 式で $\partial D_e/\partial R=0$ とすると計算結果はかなりずれてくるが、 $\partial \varepsilon/\partial t=0$ としてもほとんど変わらず、また $\partial(\varepsilon C_{H_2})/\partial t=0$ とおいた擬定常数値解は計算時間が大幅に短くなるうえにずれが小さい。

(3) 擬定常数値解は、(1)、(2)項中の非定常数値解との対比から、比較的精度のよい近似解であると考えられる。また、擬定常解析解は、(1)項中に述べたことと、三とおりの解析の中で一番計算時間が短いことから、実用上優れた近似解であるといえる。

おわりに、実験用酸性ペレットをご提供いただいた株式会社神戸製鋼所に対し厚く御礼申し上げます。

記 号

- C_{H_2} , C_{H_2b} , C_{H_2e} , $C_{H_2(o)}$: ペレット中, ガス本体中, 平衡およびペレット表面における水素のモル濃度 (mol H_2 /cm³)
- D_e , $D_{e,o}$, $D_e^{(1)}$, $D_e^{(2)}$: ペレット中, 反応前, 擬定常解析解の第1層および第2層における有効拡散係数 (cm²/s)
- $D_{H_2-H_2O}$: H_2-H_2O 系の分子拡散係数 (cm²/s)
- F , f : 総括および局所還元率 (-)
- K_e : 平衡定数 (-) k_c : 化学反応速度定数 (cm/s)
- k_f : ガス境界膜内物質移動係数 (cm/s)
- M : ρ_0 値を除いた値 (-)
- N_{H_2} : 水素のモル流量 [mol H_2 /(cm²·s)]
- $n_{H_2,g}$: ペレットを構成するウスタイト微粒子の反応速度 (mol H_2 /s)
- R , R_i , R_0 : ペレット内の半径方向座標, 擬定常解析解における第1層と第2層の境界半径およびペレット半径 (cm)
- r_g , r_i : ペレットを構成するウスタイト微粒子の半径および反応界面半径 (cm)
- t : 還元時間 (s, min) V_T : 流量 (cm³/s)
- ε , ε_o , ε_{F_0} : 局所, 還元前および鉄層の気孔率 (-)
- κ : 取支抵抗の寄与率 (-)
- μ_{H_2} : 水素ガスの粘性係数 [g/(cm·s)]
- ρ_0 : ウスタイト微粒子の被還元酸素モル密度 (mol O/cm³)
- τ : 改良ランダムポアーマデル³⁰⁾における迷宮度(-)
- ϕ : Thiele 数, (17)式 (-)

文 献

- 1) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1888
- 2) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 南出行信: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1943
- 3) R. H. SPITZER, F. S. MANNING and W. O.

- PHILBROOK: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 4) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1229
 - 5) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 大阪冶金学会誌, 22 (1982), p. 32, Technology Reports of the Osaka University, 34 (1984) 1743, p. 19
 - 6) J. M. AUSMAN and C. C. WATSON: Chem. Eng. Sci., 17 (1962), p. 323
 - 7) M. ISHIDA and C. Y. WEN: AIChE J., 14 (1968), p. 311
 - 8) A. K. LAHIRI and V. SESHADRI: JISI, 206 (1968), p. 1118
 - 9) J. SZEKELY and J. W. EVANS: Chem. Eng. Sci., 25 (1970), p. 1091
 - 10) J. SZEKELY and J. W. EVANS: Metall. Trans., 2 (1971), p. 1691
 - 11) 原 行明: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1441
 - 12) H. Y. SOHN and J. SZEKELY: Chem. Eng. Sci., 27 (1972), p. 763
 - 13) D. PAPANASTASSIOU and G. BITSIANES: Metall. Trans., 4 (1973), p. 477
 - 14) R. W. BARTLETT, N. G. KRISHNAN and M. C. VAN HECKE: Chem. Eng. Sci., 28 (1973), p. 2179
 - 15) B. S. SAMPATH, P. A. RAMACHANDRAN and R. HUGHES: Chem. Eng. Sci., 30 (1975), p. 125
 - 16) P. A. RAMACHANDRAN and J. M. SMITH: Chem. Eng. J., 14 (1977), p. 137
 - 17) P. V. RANADE and D. P. HARRISON: Chem. Eng. Sci., 34 (1979), p. 427
 - 18) J. H. BOWEN and C. K. CHENG: Chem. Eng. Sci., 24 (1969), p. 1829
 - 19) A. CALVELO and R. E. CUNNINGHAM: J. Catalysis 17 (1970), p. 1
 - 20) C. CHU: Chem. Eng. Sci., 27 (1972), p. 367
 - 21) R. H. TIEN and E. T. TURKDOGAN: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2039
 - 22) S. P. TRUSHENSKI, K. LI and W. O. PHILBROOK: Metall. Trans., 5 (1974), p. 1149
 - 23) 千田 信, 只木楨力, 前田四郎: 化学工学, 38 (1974), p. 588
 - 24) 近江宗一, 碓井建夫, 中島敬治: 鉄と鋼, 61 (1975), S 368
 - 25) J. SZEKELY and C. KARATAS: Metall. Trans., 9B (1978), p. 147
 - 26) C.-H. KOO and J. W. EVANS: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 95
 - 27) 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, 66 (1980), S 57; 学振 54 委-No. 1539, 反速 100 (昭和 55 年 11 月)
 - 28) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 592; 69 (1983), p. 363; p. 546
 - 29) M. OHMI and T. USUI: Trans. ISIJ, 22 (1982), p. 66
 - 30) 近江宗一, 碓井建夫, 中島敬治: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 449
 - 31) 近江宗一, 碓井建夫, 松本義郎, 増山嘉一: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1105
 - 32) 中野義夫, 石田 愈, 白井 隆: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 20
 - 33) K. B. BISCHOFF: Chem. Eng. Sci., 18 (1963), p. 711