

塊成鉱のガス還元の速度論(その2)

塊成鉱のガス還元モデルの速度定数

村山 武昭*・碓井 建夫*²・内藤 誠章*³・小野 陽一*

Kinetic Analysis on Gaseous Reduction of Agglomerates, Part 2,
Rate Parameters Included in the Mathematical Model for Gaseous Reduction of Agglomerates

Takeaki MURAYAMA, Tateo USUI, Masaaki NAITO and Yoichi ONO

Key words: ironmaking; gaseous reduction; pellet; sinter; iron oxide; agglomerates; kinetic analysis; reaction model; rate parameter.

1. はじめに

鉄鉱石の還元は高炉や各種直接製鉄における主要な反応であるため、従来から数多くの研究がなされてきた^{1)~3)}。還元反応速度解析用のモデルも碓井ら⁴⁾が解説しているように多くの改良がなされてきている。厳密さの点からは問題は残るが、簡便であること、ならびに還元データをある程度よく再現できることなどから、未反応核モデルがよく使用されている。しかも酸化鉄の還元の経路を考慮した多界面未反応核モデル⁵⁾が使用されるようになった。また、未反応核モデルのもつ問題点を克服すべく、中間モデル⁶⁾やグレインモデル⁷⁾など、他の複雑なモデルによる検討もなされている。

このように数学的モデルに関する検討はかなりなされているが、そのモデル解析に必要な速度定数についてまとめた報告はまだみあたらない。本解説では、まず、モデルに応じた速度定数の決定法を解説し、ついで、従来報告されている速度定数の代表的なものを示し、それらの問題点や使用上の注意などについて述べる。

2. 速度定数の決定法

速度定数の決定法には次の方法があげられる⁸⁾。

- 1) 律速段階を利用する方法(化学反応律速, 拡散律速)
- 2) 混合律速の場合の方法

それぞれの場合について、反応速度を測定するのに単一粒子を用いる方法と固定層を用いる方法がある。固定層法の場合、数式モデルの問題や粒子充填構造の影響を受ける

などの問題があるため、ここでは単一粒子を用いる場合に限定して説明を加える。

2・1 律速段階を利用する方法

単一過程が律速であるような状況、すなわち実験条件を操作して化学反応律速かあるいは拡散律速となるような条件下で実験を行い、反応速度や物質移動速度を測定すれば、速度定数は容易に求まる。

2・1・1 化学反応速度定数

化学反応が律速となるように緻密な薄板を用いた研究がなされている^{9)~12)}。しかし、化学反応律速となるような実験条件を設定するのは困難であり、板厚を薄くして、拡散抵抗は低減できても、ガス境膜内物質移動抵抗はなかなか低減できない。また、薄板を用いた研究で得られた化学反応速度定数の値の方が、ペレットを用いた研究でパラメータフィッティング法で求められた値よりも1桁大きく、まだ問題を残している。理想的には、化学反応速度定数は細孔構造などによらず一定であるはずであるが、適用する還元モデルの方にまだ問題があり、化学反応速度定数は細孔構造によって異なる。その問題と併せて今後検討の余地がある。

2・1・2 粒内有効拡散係数

粒内有効拡散係数の測定法には、代表的なものとして隔膜法¹³⁾とカニスター法¹⁴⁾¹⁵⁾がある。

カニスター法は、酸化物を円筒容器に入れ、多孔質試料をその容器の底にはめ込み、多孔質固体を通して、反応ガスと生成ガスを相互拡散させ、酸化物と反応ガスとの反応量を測定して拡散係数を求める方法である。比較的高温で測定が行われており、Olssonら¹⁶⁾、高橋ら¹⁴⁾が測定を行って

平成5年9月10日受付 平成5年12月3日受理(Received on Sep. 10, 1993; Accepted on Dec. 3, 1993) (依頼解説)

* 九州大学工学部(Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

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

* 3 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所(Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

いる。高橋らは、この方法でH₂-H₂O系ガスの還元鉄層内有効拡散係数を測定し、混合律速の解法で求めた値とよく一致する事を報告している¹⁴⁾。

隔膜法は、Wickeら¹³⁾が考案した方法であり、多孔質固体の両面に組成の異なるガスを流し、多孔質固体を拡散して出てきたガスの量を測定することにより拡散係数を求める方法である。この方法では、比較的低温で測定が行われ、試料の両面で圧力差をなくす事ができる。高温での測定は、重野ら¹⁷⁾によってなされている。

高温での測定は、試料接着部の気密性をいかに良好に保つかが課題である。特に、カニスター法ではカニスター容器内外で圧力差が生じるため、その意味で高度の実験技術を要する。また、これらの測定法は通気孔内の拡散のみの測定であり、還元では一端閉塞気孔も関与してくるので、それをどのように見積もるかが課題である。

粒内有効拡散係数の推算方法についても、random pore model¹⁸⁾やdusty gas model¹⁹⁾など、多くのモデルが提出されているが、まだ普遍的なモデルは導出されていない。

2.2 混合律速の場合の方法

理想的には独立した方法で速度定数を決定した方が反応速度の評価のためには望ましいが、上述のように、それらの方法や、実際に還元解析で使用するモデルの方に問題があるため、現実には多くの場合、還元データから直接、速度定数を決定する方法がとられている。その方法に大きく分けて、パラメータフィッティング法と図式解法の2つの方法がある。次にそれらについて説明する。

2.2.1 パラメータフィッティング法

モデルが複雑になると簡単な方法では速度定数を求めることはできず、速度定数の値を任意に変動させて、計算値が測定値と一致する速度定数を最適値とする方法がとられる。この場合、(1)式に示すような還元率の計算値F_{cl}と測定値F_{al}の残差の平均値あるいは平均相対残差が目的関数として使用され、それが最小となるように速度定数が決定される²⁰⁾。

$$\Delta F = \sum_{i=1}^N |F_{cl} - F_{al}| / N \quad \dots\dots\dots (1)$$

碓井ら²¹⁾は、残差の代わりに、還元率曲線の測定値と計算値の差によってできる面の面積が最小となるように速度定数を決定する最小面積法を提案している。データ数を多くとれば、残差を用いる方法でも同じ結果が得られると思われるが、データ数が少ない場合にはこの方法が有効であろう。異なったデータ間で、フィッティングの程度を比較しようとするならば、相対残差を用いた方がよい。パラメータフィッティング法では、適用したモデルが適正でなくても、測定値をある程度再現できる速度定数は求まる。従って、この場合に得られた速度定数をもとに何か考察を加えようとするならば、還元途中の試料断面の観察を行い、還元様式の調査や、界面の移動状況の調査、組織観察などを

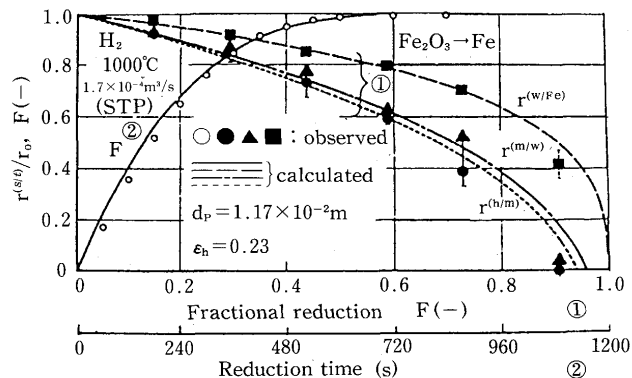


Fig. 1. Comparison between measured and calculated reduction curves and core radii. Example of the analysis by 3 interface unreacted-core model²⁴⁾.

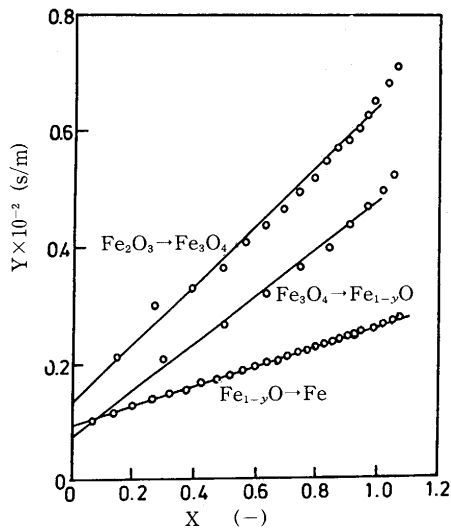
行い、それらと併せた速度定数の決定が必要となる。例えば、三界面未反応核モデルの速度式には、ヘマタイト/マグネタイト、マグネタイト/ウスタイト、ウスタイト/鉄界面における化学反応速度定数 $k_c^{(h/m)}$ 、 $k_c^{(m/w)}$ 、 $k_c^{(w/Fe)}$ とマグネタイト、ウスタイト、鉄層における有効拡散係数 $D_e^{(m)}$ 、 $D_e^{(w)}$ 、 $D_e^{(Fe)}$ の6個の速度パラメータが含まれている。これらの値を求める方法として、還元曲線の計算値が実測値によく合うように試行錯誤で決める方法²²⁾と段階ごとの還元実験により決める方法²³⁾とが用いられてきた。ところが、前者の場合には、1本の還元曲線の実測値から6個のパラメータを求めるため、その値にかなりの任意性がある。また、後者の場合、各反応段階(s→t)ごとに混合律速プロットから $k_c^{(s/t)}$ 、 $D_e^{(t)}$ が一意的に定まる点で優れているが、還元ガス濃度を調節して段階ごとに還元を行う関係上、ヘマタイトから鉄への連続還元の場合と比べて、反応様式が異なることも考えられる。そこで、ヘマタイトから鉄までの還元曲線と還元途中の肉眼で判別した各界面半径の両実測値にそれぞれの計算値が、できるだけよく合うようにパラメータフィッティングする方法もとられている²⁴⁾。この方法によると、4つの実測値曲線(Fig. 1²⁴⁾参照)を参考としてフィッティングしていることから、各速度パラメータの値を決定する際の任意性は、かなり狭まることになる。

2.2.2 図式解法

図式解法には、モデルの適用性や適用範囲を知る事ができるなどの特徴がある。代表的なものに未反応核モデルに関するYagi Onoの方法²⁶⁾と中間モデルに関する村山らの方法²⁹⁾がある。ここでは、未反応核モデルの場合について説明を加える。

未反応核モデルは反応はシャープな界面でのみ進行するとするもので、ガス境膜内物質移動、生成物層内拡散、界面化学反応を考慮した積分形速度式は

$$\begin{aligned} & \{ (C_A^b - C_{Ae}) / (r_0 d_0) \} (t/f) - (3 - 3f + f^2) / (3 k_r^*) \\ & = \{ r_0 / (6 D_e) \} (3f - 2f^2) + 1 / \{ k_c (1 + 1/K) \} \\ & A = H_2, CO \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

Fig. 2. Example of mixed control plot³⁵⁾.

$$f = 1 - (1 - F)^{1/3} \dots \dots \dots (3)$$

で与えられる。段階ごと還元の場合は、 k_c を $k_c^{(s/t)}$ で、 D_e を $D_e^{(t)}$ で、 K を $K^{(s/t)}$ で、 d_o を $d_o^{(s/t)} = \rho_o^{(s)} - \rho_o^{(t)}$ で置き換える。ここで、

$$Y = \{(C_A^b - C_{Ae}) / (r_o d_o)\} (t/f) - (3 - 3f + f^2) / (3k_f^*) \dots \dots \dots (4)$$

$$X = 3f - 2f^2 \dots \dots \dots (5)$$

と置くと、(2)式は

$$Y = \{r_o / (6D_e)\} X + 1 / \{k_c(1 + 1/K)\} \dots \dots \dots (6)$$

となり、ガス境膜内物質移動係数 k_f^* の値を推算式⁴⁾で別に求めてY対Xのプロットを行うと、未反応核モデル³⁾が当てはまれば、YとXの間に直線関係が得られ、直線の傾きから生成物層内有効拡散係数 D_e が、切片から化学反応速度定数 k_c が求まる(Fig. 2参照)。ここで、Y対Xのプロットのことを混合律速プロット、この解析方法のことを混合律速の解法²⁶⁾という。このプロットの直線性から、未反応核モデルの適用性を調査する事もできる。(2)式は式の導出の際に還元率曲線の原点($t=0$, $F=0$)を積分の下限とした場合の式であるが、実験開始時のガス切り換えなどの影響を除外するために原点以外の点を積分の下限とする方法も考案されている²⁰⁾。

3. 速度定数の報告値

従来報告されている速度定数のうち、比較的实验条件等が明らかなものを集めて載せた。

塊成鉄の化学組成や細孔構造から速度定数を推定できることが理想である。その理想に向けて、従来報告されている速度定数を整理しようとしたが³⁾、実験条件等で不明な点

が多く、整理することはできなかった。再実験の必要があることを思い知らされた。

ここでは、従来、一般に使用されている未反応核モデルの速度定数をまず示し、さらに、より複雑なモデルである多段反応帯モデルならびにグレインモデルの速度定数の報告値を示す。

3.1 未反応核モデルの速度定数

一般に塊成鉄は多孔質であり、その場合の未反応核モデルの化学反応速度定数は見かけの定数であり、塊成鉄の化学組成や気孔率、比表面積などによって異なる。多くの研究者によって速度定数の温度依存式が提出されているが、ここでは紙面の関係上、すべてをあげることはできないので、速度定数が報告されている文献のリストを示し、主なものを図示した。上記の理由で、速度定数は塊成鉄の製造条件や還元条件によっても異なるので、ここではおおよその目安を示すにすぎない。

塊成鉄関係の文献のリストをTable 1に示す。段階ごと還元によるものは少なく、パラメータフィッティングによるものが多い。水素還元ではその傾向が著しい。CO還元の場合の各反応段階の化学反応速度定数 $k_c^{(s/t)}$ ($s=h, m, w; t=m, w, Fe$; h :ヘマタイト, m :マグネタイト, w :ウスタイト, Fe :鉄)をFig. 3~5に示す。また、CO還元の場合の各生成物層内の有効拡散係数 $D_e^{(t)}$ ($t=m, w, Fe$; m :マグネタイト層, w :ウスタイト層, Fe :鉄層)をFig. 6~8に示す。粒内有効拡散係数については、拡散率やラビリンズ係数で報告されているものもあるが、分子拡散係数の推算の問題などがあり、ここでは粒内有効拡散係数として報告されているものに限定した。なお、図中の番号は文献番号である。

かなりのばらつきがある。フィッティングで求めたものは任意性が高い。気孔率や化学組成が異なることなどを考慮すれば、ばらつきは当然の結果である。全体的なばらつきは還元段階があがるにつれて小さくなっている。

試料の気孔率が明記されていない文献が多い。表の文献

Table 1. List of reference number in which the values of rate parameters for the unreacted-core model were reported³⁰⁾.

Gas	Method of Determination of rate parameter	Reduction step		
		Fe ₂ O ₃ →Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ →Fe _{1-y} O	Fe _{1-y} O→Fe
CO	Stepwise reduction	23,31*, 35 37,38,50*	23,31*, 35 37,38,50*	23,31*, 34**, 35 36,37,38,49**, 50*
	Parameter fitting	39,40*, 48	39,40*, 48	39,40*, 48
H ₂	Stepwise reduction	31*, 41,47	31*, 41	31*, 34**, 36 41,46,49**
	Parameter fitting	5,32,39,40* 42,43***, 44 45***, 48	5,32,39,40* 42,43***, 44 45***, 48	5,32,33,39,40* 42,43***, 44,45*** 48

No mark: Pellet, *: Sinter, **: Quaternary calcium ferrite, ***: Reduction under high pressure (Pellet).

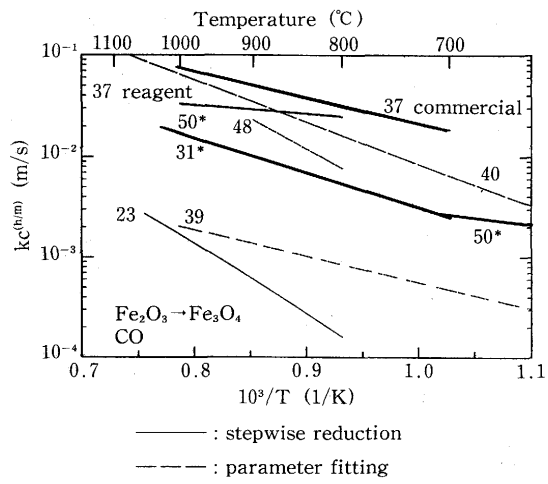


Fig. 3. Temperature dependency of chemical reaction rate constant, $k_c^{(h/m)}$, for the CO reduction of hematite to magnetite³⁰⁾. (No.: reference number. Refer to table 2)

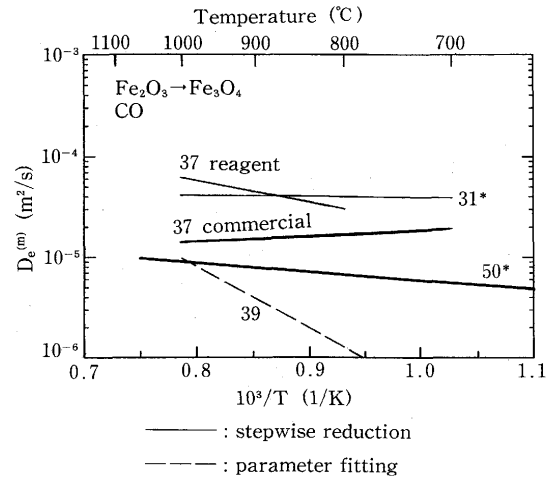


Fig. 6. Temperature dependency of effective diffusion coefficient, $D_e^{(m)}$, in the magnetite layer³⁰⁾. (CO reduction; No.: reference number. Refer to table 2)

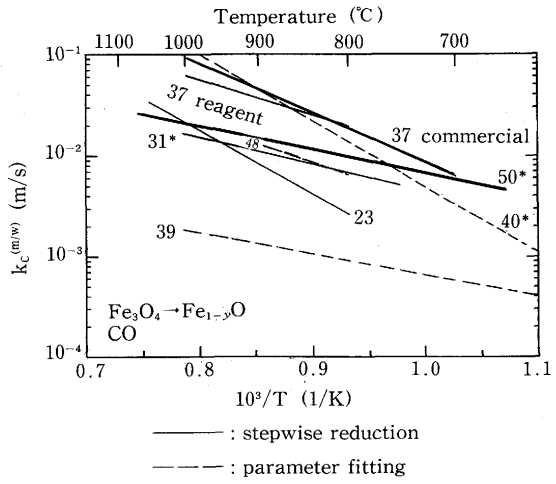


Fig. 4. Temperature dependency of chemical reaction rate constant, $k_c^{(m/w)}$, for the CO reduction of magnetite to wustite³⁰⁾. (No.: reference number. Refer to table 2)

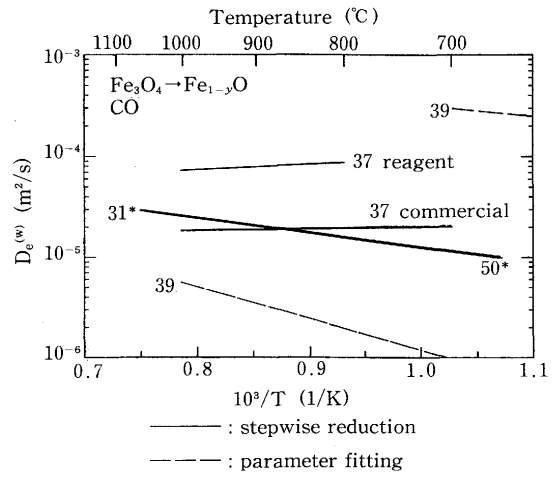


Fig. 7. Temperature dependency of effective diffusion coefficient, $D_e^{(w)}$, in the wustite layer³⁰⁾. (CO reduction; No.: reference number. Refer to table 2)

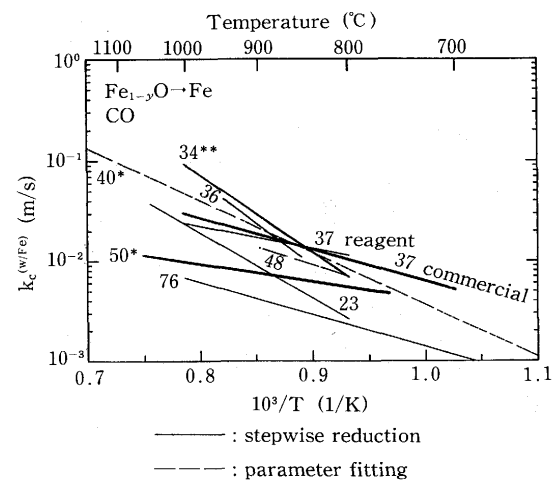


Fig. 5. Temperature dependency of chemical reaction rate constant, $k_c^{(w/Fe)}$, for the CO reduction of wustite to iron³⁰⁾. (No.: reference number. Refer to table 2)

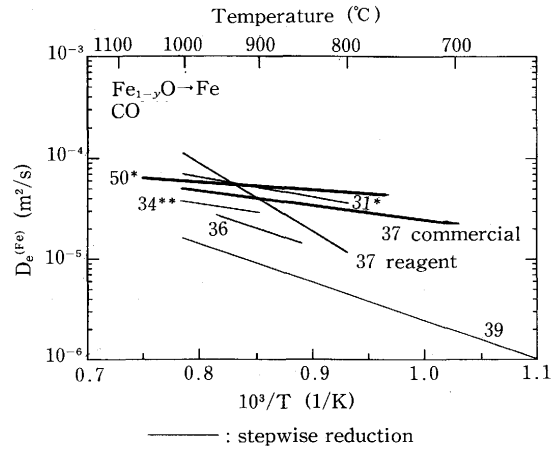


Fig. 8. Temperature dependency of effective diffusion coefficient, $D_e^{(Fe)}$, in the iron layer³⁰⁾. (CO reduction; No.: reference number. Refer to table 2)

では、文献[23], [32], [42], [46]がヘマタイト時の気孔率が10%台、文献[43], [45], [36], [41], [46]が20%台の気孔率である。気孔率が高い方が化学反応速度定数ならびに粒内有効拡散係数は大きい傾向にある。例えばFig. 3~5で、例外もあるが、気孔率が低い文献[23]や[32]の化学反応速度定数は小さく、気孔率の高い文献[37]や[41]のものは大きい。小野らが報告した気孔率の影響をFig. 9³⁸⁾に示した。本来、化学反応速度定数の値は気孔率に依存しないはずであるが、このように気孔率によって化学反応速度定数の値が変わるのは、未反応核モデルが塊成鉱のガス還

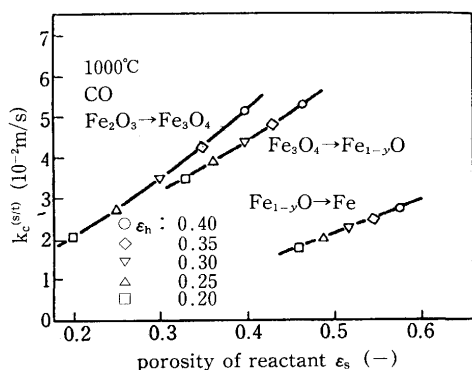


Fig. 9. Relationship between the chemical reaction rate constant obtained by the mixed control analysis of unreacted-core model using the data of step wise reduction of porous pure hematite pellet with CO-CO₂ gas mixture and the porosity³⁸⁾.

Table 2. Chemical composition of various pellets³⁵⁾.

Brand	Chemical composition (mass%)				
	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
Marcona	65.1	2.36	4.38	—	0.97
MBR	68.6	0.22	0.77	0.05	0.34
MBR(CaO add.)	68.0	0.14	1.38	0.57	0.31
Pyrite cinder	62.0	—	6.29	2.79	1.5
Robe River	62.3	0.36	6.06	0.89	3.14
Savage River	66.4	—	1.98	—	0.44
Hirohata	61.9	0.5	3.7	4.3	1.3
Nibrasco	65.9	0.34	2.39	—	0.46
Whyalla	64.5	—	4.04	—	2.14
Reagent Grade	69.9	—	—	—	—

Table 4. Rate parameters of multi-stage zone-reaction model⁵²⁾.

Sample : Sinter, Savage pellet
Chemical composition(mass%)
T.Fe FeO CaO SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO
sinter 57.1 5.69 9.56 5.56 1.98 1.27
pellet 66.79 0.83 0.28 1.64 0.52 1.02
Diameter : Pellet 9×10 ⁻³ m,
Sinter(Single particle) 8×10 ⁻³ m,
(Fixed bed) 10×10 ⁻³ –15×10 ⁻³ m, 15×10 ⁻³ –20×10 ⁻³ m(0.1–0.5kg)
Porosity : Sinter 32±5%
Temperature : 500–1000°C, Gas : CO-CO ₂ -N ₂ , H ₂ , Gas flow rate : 1.7×10 ⁻⁴ –3.3×10 ⁻⁴ m ³ /s(STP)
Reaction tube diameter : Fixed bed 75×10 ⁻³ m
Model : Multi-stage zone-reaction model ; Determination of rate parameters : Fitting
Intraparticle diffusivity(m ² /s, CO, H ₂ , Pellet)
De = {1.2+0.3×2 ^{(T-1073)/100} } ε ^{3.59} D×10 ⁻⁴
D : Molecular diffusivity, ε : porosity
ε _m = ε _h + 0.022A(1-ε _h)
ε _w = ε _h + 0.165A(1-ε _h)
ε _{Fe} = ε _h + 0.533A(1-ε _h)
A : (Volume of hematite)/(Total volume of sample)
ε _h = ε _{h-m} - 0.022A(1-ε _h)0.78(FeO%)/(T.Fe%)
ε _{h-m} : porosity of the sample containing hematite and magnetite (which was determined based on the H ₂ reduction data at 1073-1273K. The applicability was confirmed in the reduction with CO-CO ₂ -N ₂ at 773-1173K) (T _c = T - 273)
ε _w = ε _{wo} [-43.2025 + {0.0931905 + (-0.583×10 ⁻⁴ + 0.925926×10 ⁻⁸ T _c)T _{c}] (1423K ≤ T < 1523K)}
= 0.1623ε _{wo} (1523K ≤ T)
ε _{wo} = ε _h + 0.165A(1-ε _h)
ε _{Fe} = ε _{Feo} (11.0 - T _c /120) (1473K ≤ T < 1593K)
= ε _w (1593K ≤ T)
ε _{Feo} = ε _h + 0.533A(1-ε _h)
Chemical reaction rate constant k _v ^(s/l) (l/s)
Sinter
CO(Fixed bed)
k _v ^(h/m) = exp(6.44 - 3316/T) (1073K ≤ T)
= exp(34.75 - 33633/T) (973K ≤ T ≤ 1073K)
= exp{0.2692×10 ⁸ ×(1/T - 12.93×10 ⁻⁴) ² - 1.966}(773K ≤ T ≤ 973K)
k _v ^(m/w) = exp(7.36 - 6260/T) (1073K ≤ T)
= exp(27.82 - 28208/T) (T ≤ 1073K)
k _v ^(w/Fe) = exp(9.57 - 8443/T) (1073K ≤ T)
H ₂ (Single particle, Sinter ; Diameter : 8×10 ⁻³ m ; Flow rate : 8.3×10 ⁻⁵ m ³ /s(STP) ; Porosity 23%)
k _v ^(h/m) = exp(16.25 - 14090/T) (T < 973K)
= exp(3.574 - 1912/T) (973K ≤ T ≤ 1023K)
= exp(28.28 - 37736/T) (1023K ≤ T ≤ 1073K)
= exp(14.85 - 12750/T) (1073K ≤ T)
k _v ^(m/w) = exp(-1.324 + 2860/T) (T < 973K)
= exp(3.574 - 1912/T) (973K ≤ T ≤ 1023K)
= exp(30.88 - 29846/T) (1023K ≤ T ≤ 1073K)
= exp(13.38 - 11070/T) (1073K ≤ T)
k _v ^(w/Fe) = exp(36.20 - 35121/T) (T < 1073K)
= exp(13.80 - 11084/T) (1073K ≤ T)

Table 3. Rate parameters of unreacted-core model for the CO reduction of various pellets at 1000°C³⁵⁾.

Brand	Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄		Fe ₃ O ₄ → Fe _{1-y} O		Fe _{1-y} O → Fe		porosity ε _s (-)
	De ^(m) (10 ⁻⁴ m ² /s)	k _c ^(h/m) (10 ⁻² m/s)	De ^(w) (10 ⁻⁴ m ² /s)	k _c ^(m/w) (10 ⁻² m/s)	De ^(Fe) (10 ⁻⁴ m ² /s)	k _c ^(w/Fe) (10 ⁻² m/s)	
Marcona	0.343	1.64	3.07	2.09	1.15	1.23	0.28
MBR	1.18	1.50	1.03	4.11	1.15	0.843	0.24
MBR(CaO add.)	5.12	0.815	6.47	2.58	10.1	0.832	0.22
Pyrite cinder	0.072	1.90	0.537	3.60	0.736	6.92	0.13
Robe River	—	0.139	1.04	1.17	0.601	0.965	0.15
Savage River	0.484	3.87	1.97	3.28	—	0.784	0.28
Hirohata	0.172	7.35	0.200	6.09	0.320	3.78	0.28
Nibrasco	0.080	21.4	0.259	5.56	0.215	2.74	0.24
Whyalla	0.548	0.645	0.843	1.11	0.878	0.874	0.26
Reagent Grade	0.258	2.50	0.447	6.41	0.643	1.41	0.21
Reagent Grade	0.605	5.76	0.587	17.6	0.774	3.33	0.31

元解析に適用できているのは見かけ上のことにすぎないことによるものである。

鉱石銘柄の影響はTable 3⁵⁵⁾に示した。また、Table 3中のペレットの化学組成をTable 2に示した。銘柄によって気孔率や脈石量が異なり、それらの影響を定量的に表すのは難しく、そのためには、さらに基礎研究が必要である。

フィッティングで求めたものは粒内有効拡散係数の推算で、拡散率やラビリンス係数あるいは迷路度を気孔率の関数などを用いて仮定して使用しているため、任意性が高い。そのことを考慮して、ヘマタイト時の気孔率を20%台に限定すると、CO還元の場合、ペレットでは文献[37]、焼結鉱では文献[50]の速度定数が代表的なパラメータとしてあげられる。焼結鉱の場合、構成鉱物の構成割合が変われば、速度パラメータの値も変わってくるのが予想される。Fig. 5 (文献[34])に示すように4成分系カルシウムフェライトの化学反応速度定数の値が他よりも少し大きい。

水素還元の場合は、ペレットでは文献[41]、焼結鉱では文献[31]が代表的なものとしてあげられる。

3・2 中間モデルおよび多段反応帯モデルの速度定数

モデルが複雑になるにつれて、その速度定数の報告は少なくなってくる。中間モデルや多段反応帯モデルの速度定数の報告は少ない。中間モデルの速度定数は小野ら⁵¹⁾によって求められている。多段反応帯モデルの速度定数の値は、碓井ら³²⁾、内藤⁵²⁾によって求められている。ここでは内藤が纏めた結果をTable 4に示す。

3・3 グレインモデルの速度定数

グレインモデルの速度定数は、小野ら⁵¹⁾、Szekelyら⁵³⁾、碓井ら²⁵⁾、Trushenskiら⁵⁴⁾によって求められている。その化学反応速度定数 $k_r^{(s/l)}$ をFig.10に示した。Trushenskiらは試料の膨張収縮も考慮したモデルを用いている。SzekelyらとTrushenskiらの値は1桁違うが、小野らの値はSzekelyらの値のほぼ延長線上にある。これらの値はウスタイト板の還元で得られたもの¹¹⁾より1~2桁小さい。

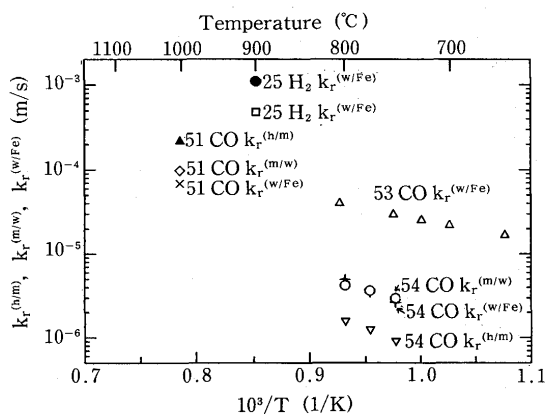


Fig. 10. Chemical reaction rate constants for grain model³⁰⁾. (No.: reference number.)

4. モデル解析への速度定数の適用上の注意事項

4・1 気孔率の影響⁵⁵⁾

上記のように、未反応核モデルの速度定数は見かけ上の値であり、気孔率等の影響を受ける。従って、速度定数の報告値を使用する場合には、気孔率の補正も必要となる。

Thiele数が十分大きい場合、未反応核モデルの化学反応速度定数 k_c と中間モデルの化学反応速度定数 k_v との間には次の関係がある⁵⁵⁾。

$$k_c = (k_v \cdot D_{so})^{1/2} / (1 + 1/k) \dots\dots\dots (7)$$

このように k_c は反応帯内有効拡散係数 D_{so} にも依存する。また、グレインモデルの化学反応速度定数 k_r と中間モデルの化学反応速度定数 k_v との間には次の関係がある⁵⁵⁾。

$$k_v = a \cdot k_r (1 + 1/K) \dots\dots\dots (8)$$

これらの関係を参考にして補正すれば良い。

4・2 多成分ガスによる還元速度解析への適用上の注意事項⁵⁶⁾

多孔質酸化鉄ペレットのガス還元解析に未反応核モデルが適用できるのは、見掛け上のことにすぎず、未反応核モデルの化学反応速度定数 k_{CH_2} 、 k_{CO} も見掛けの定数である。多成分ガスによる還元の場合、次式を使用して化学反応速度定数をガス組成に応じて補正する必要がある⁵⁶⁾。

$$k_{c_j} = k_{c_j}^0 [D_{e_j} / (D_{jk} \delta_j)]^{1/2} \dots\dots\dots (9)$$

(j = H₂, CO; k = H₂O, CO₂)

ただし、

$$D_e^j = \delta (1 + 1/K^j) / \{ 1/D_{jm} + 1/(D_{km} K^j) \} \dots\dots\dots (10)$$

ここで $k_{c_j}^0$ は純H₂および純COによるウスタイトの還元の化学反応速度定数で、純H₂および純COで還元し、得られた還元率曲線に混合律速の解法を適用して求めた値を使用する。

多成分ガス中の成分jの2成分相当拡散係数 D_{jm} の値はガス組成に応じて変化するので、 k_{rj}^* 、 D_{e_j} 及び k_{c_j} の値もガス組成に応じて変化する。

生成鉄層内有効拡散係数 D_{e_j} (j = H₂, H₂O, CO, CO₂)もガス組成に応じて補正する必要がある。

D_{e_j} は分子拡散を仮定し、次式を使用して推算する⁵⁷⁾。

$$D_{e_j} = D_{jm} \delta \dots\dots\dots (11)$$

$$\delta = \delta_{H_2} (X_{H_2} + X_{H_2O}) + \delta_{CO} (X_{CO} + X_{CO_2}) \dots\dots\dots (12)$$

ここで δ_{H_2} 、 δ_{CO} はそれぞれ純H₂、CO還元の場合の拡散率であり、ウスタイトペレットの純H₂、CO還元実験で得られた式を使用する⁵⁷⁾。

4・3 充填層還元解析時の注意事項^{57)~59)}

充填層の場合、粒子の充填構造でガス流れの分布が異なり、それで反応速度も変わってくる。従って、粒子充填構

造を考慮したモデルの構築が必要である。鉱石等の被還元性を調査する目的で固定層で還元実験を行うことがあるが、その際に、反応管径と粒子径の比率が重要になる。この比が小さいと、反応管壁部の高空隙率部分を流れるガスの割合が高くなる。層中央部分を流れるガスの量が少ないため、還元は遅れる。

4・4 物性定数の推算式の違いによる影響³⁷⁾

速度定数の報告値は、物性定数の推定法が研究者によって異なっており、その使用にあたっては、そのことも考慮にいれなければならない。例えば、同じ還元データを使用しても、分子拡散係数の推算に藤田の式⁶⁰⁾を使用した場合より Andrussov の式⁶¹⁾を使用した場合の方が、混合律速の解法で得られる化学反応速度定数が大きくなる。温度が高くなるにつれてその程度は大きくなり、1000℃ではガス流量等の還元条件によっては30~50%も大きくなる。これは藤田の式による推算値の方が Andrussov の式による推算値より大きく、温度が高くなるにつれてその差が大きくなるためである。

4・5 焼結鉱の還元解析

基本的には焼結鉱の性状が異なる場合には、その構成鉱物の量比や成分値から化学反応速度定数や平衡定数を推定できる方法が望ましい。現状ではその方法はまだ十分に開発されていない⁶⁵⁾。内藤ら⁵²⁾は近似的に次式で与えられる相対化学反応速度定数 C_k を多段反応帯モデルの速度定数にかけて使用する方法を提案している。

$$C_k = -0.032572\varepsilon_T + 0.0721959(\text{JIS RI}) - 2.42924 \quad (13)$$

ε_T : 真空パック気孔率

5. おわりに

塊成鉱のガス還元速度解析に必要な数学モデルの速度定数の決定法ならびに従来報告されている速度定数の値、さらにそれらの使用上の注意について解説した。

理想的には、塊成鉱の化学組成や細孔構造などから速度定数の値を推定できることが望ましい。しかし、そのためにはまだ基礎研究が不足している。例えば速度定数については、気孔率の影響など、整理が不備な面もあり、また、速度定数の推奨値が性状の異なる塊成鉱の解析に、どの程度の精度で対応しうるものかなど、検討の余地がある。

今後の解析においては、本報告を参考に、モデルの限界を考慮した上で、目的に応じた解析モデルの選択、速度定数の選択を行って頂きたい。

還元研究に携わる者としては、本報告をステップとして、不備な点を補強するべく、速度定数を整備することに加え、例えば焼結鉱の反応を取り扱う場合にはカルシウムフェライトの還元を考慮したモデル開発や高温領域における還元の解析モデルの開発など今後、検討していきたい。

本報告は著者らの日本学術振興会製鉄第54委員会還元反応検討WGへの提出資料⁵²⁾⁶³⁾⁶⁴⁾を基本にWGでの討議内容を踏まえて纏めたもの³⁰⁾であり、有益なご意見をいただいた還元反応検討WGの委員各位に御礼申し上げます。

記号

- a: 比表面積 (1/m)
- C_A^b : 成分Aガスのバルク濃度 (mol/m³)
- C_{Ae} : 平衡濃度 (mol/m³)
- D_e : 未反応核モデルにおける生成物層内有効拡散係数 (m²/s)
- D_{ej} : 成分jの生成物層内有効拡散係数 (m²/s)
- $D_e^{(t)}$: t層内有効拡散係数 (m²/s)
- D_{jk} : j-k 2成分系の拡散係数 (m²/s)
- D_{jm} : 多成分ガス中の成分jの2成分相当拡散係数 (m²/s)
- D_{so} : 反応帯内有効拡散係数 (m²/s)
- $d_o \cdot d_o^{(s/t)}$: 被還元酸素濃度 (mol O/m³)
- d_p : ペレット直径 (m)
- F, F_{cl} , F_{dl} : 還元率, 還元率の計算値及び測定値 (-)
- f: 生成物層の相対厚さ (-)
- K, $K^{(s/t)}$: 平衡定数 (-)
- K^j : j成分系ガスによる還元反応の平衡定数 (-)
- k_c , $k_c^{(s/t)}$: 未反応核モデルの化学反応速度定数 (m/s)
- k_{cl} : j成分ガス還元の化学反応速度定数 (m/s)
- $k_{ch_2^0}$, k_{co^0} : それぞれ、純H₂及び純COによる還元の化学反応速度定数 (m/s)
- k_f^* : 収支抵抗を加味したガス境膜内物質移動係数 (m/s)
- k_r , $k_r^{(s/t)}$: グレインモデルの化学反応速度定数 (m/s)
- k_v , $k_v^{(s/t)}$: 体積基準の化学反応速度定数 (1/s)
- N: データ数
- $r^{(s/t)}$: (s/t) 界面半径 (m)
- r_o : ペレットの半径 (m)
- R: 気体定数
- T: 温度 (K)
- t: 時間 (s)
- X: (5)式で定義される変数 (-)
- Y: (4)式で定義される変数 (-)

ギリシャ文字

- ΔF : 還元率の平均残差 (-)
- δ : 拡散率 (-)
- $\delta^{(t)}$: t層の拡散率 (-)
- δ_j : 純粋なj種ガスによる還元で生成した鉄層の拡散率 (-)
- δ_{h_2} , δ_{co} : それぞれ純H₂, 純COによる還元で生成した鉄層の拡散率 (-)
- ε_j : j層の気孔率 (-)
- $\rho_o^{(j)}$: j中の酸素の濃度 (mol O/m³)
- $\phi' = \gamma_o \sqrt{k_v / D_{so}}$: Thiele数 (-)

添 字

s=h, m, w; t=m, w, Fe; j=h, m, w, Fe

(h:ヘマタイト, m:マグネタイト, w:ウスタイト, Fe:鉄)

文 献

- 1) L.von Bogdandy and H.-J.Engell著, 森山 昭, 森 滋勝, 荒木和男 共訳:鉄鉱石の還元, (1975), p.110[養賢堂]
- 2) 徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康:鉄と鋼, **56**(1970), p.1899; Trans. Iron Steel Inst. Jpn.,**13**(1973), p.350
- 3) 八木順一郎:還元研究会資料, (1979)
- 4) 碓井建夫, 内藤誠章, 村山武昭, 森田善一郎:鉄と鋼, **80**(1994), p.431
- 5) R.H.Spitzer, F.S.Manning and W.O.Philbrook: Trans. Metall. Soc. AIME, **236**(1966), p.1715
- 6) M.Ishida and C.Y. Wen: AICHE J., **14**(1968), p.311
- 7) J.Szekely and J.W.Evans: Metall. Trans., **2** (1971), p.1691
- 8) 小野陽一, 村山武昭:日本金属学会会報, **20**(1981), p.775
- 9) H.K.Kohl and Marincek: Hev. Chim. Aca., **48**(1965), p.1857
- 10) J.Gerlach, H.Probst and D.Neuschütz:Arch. Eisenhüttenwes., **36**(1965), p.543
- 11) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和:東北大学選研彙報, **31**(1975), p.118, p.127
- 12) 村山武昭, 川上 潔, 小野陽一:鉄と鋼, **71**(1985), p.680
- 13) E.Wicke and R.Kallenbach: Kolloid-Z., **97**(1941), p.135
- 14) 高橋礼二郎, 可児 明, 八木順一郎, 大森康男:東北大選研彙報, **31**(1975), p.98
- 15) 只木楨力, 菊池 淳, 大森康男, 八木順一郎, 井上道雄, 郡司好喜, 森岡 進:金属製錬反応速度, (1972), p.41[日本金属学会]
- 16) R.G.Olsson and W.M.McKewan:Trans. Metall. Soc. AIME, **236**(1966), p.1518; Metall. Trans.,**1**(1970), p.1507
- 17) 重野芳人, 榊原隆之, 大森康男:鉄と鋼, **73**(1987), S737
- 18) N.Wakao and J.M.Smith: Chem. Eng. Sci., **17**(1962), p.825
- 19) C.N.Satterfield and P.J.Cadle: Indust. Eng. Chem. Fundamentals, **7**(1968), p.202
- 20) 村山武昭, 小野陽一:鉄と鋼, **67**(1981), p.1478
- 21) T.Usui, M.Ohmi, S.Kaneda, M.Ohmasa and Z.Morita: ISIJ Int., **31**(1991), p.425
- 22) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一:鉄と鋼, **60**(1974), p.1261
- 23) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治:鉄と鋼, **63**(1977), p.1099
- 24) M.Ohmi, M.Naito and T.Usui: Technol. Rep. Osaka Univ., **34**(1984), p.19
- 25) 碓井建夫, 近江宗一, 山村英二:鉄と鋼, **72**(1986), p.1263
- 26) T.Yagi and Y.Ono: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **8**(1968), p.377
- 27) W.E.Ranz and W.R.Marshall: Chem. Eng. Prog., **48**(1952), p.141, p.173
- 28) H.W.St.Clair: Trans. Metall. Soc. AIME, **233**(1965), p.1145
- 29) 村山武昭, 小野陽一:鉄と鋼, **73**(1987), p.1323
- 30) 碓井建夫, 村山武昭, 内藤誠章:学振54委-No.1969 (平成4年7月)
- 31) T.Usui, M.Ohmi, S.Hirashima and Y.Oshima: Proc. 6th Process Tech. Conf., Vol. 6 (1986), p.545[Iron Steel Soc. of AIME]
大森康男, 碓井建夫, 近江宗一, 平嶋成晃, 北川伸和, 大島 祐:学振54委-No.1838, (昭和62年11月)
- 32) T.Usui, M.Ohmi, T.Ohkata, Y.Kawaguchi, Y.Yamaoka and Z.Morita: Proc. 6th Int. Iron Steel Cong., Vol. 1 (1990), p.83[Iron Steel Inst. Jpn.]
- 33) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一:鉄と鋼, **55**(1969), p.1297
- 34) 前田敬之:九州大学博士論文, (1992)
- 35) T.Murayama and Y.Ono: Pro. 6th Process Tech. Conf., Vol. 6(1986), p.53[Iron Steel Soc. of AIME]
- 36) 村山武昭, 趙 鍾敏, 東耕一郎, 小野陽一:鉄と鋼, **74**(1988), p.2098
- 37) 春田 保:九州大学卒業論文, (1992)
- 38) 小野陽一, 村山武昭, 渋谷勝彦:学振54委-1497, (昭和54年7月)
- 39) R.Takahasi, Y.Takahasi, J.Yagi and Y.Omori: Ironmaking Proceedings, **43**(1984), p.485
- 40) K.Ishii, T.Akiyama, N. Kasai, Y.Kashiwaya and S.Kondo: Pro. 6th Process Tech. Conf., Vol. 6(1986), p.9 [Iron Steel Soc. of AIME]
- 41) T.Yanagiya, J.Yagi and Y.Omori: Ironmaking Steelmaking, **6**(1979), p.93
- 42) 河原正泰:九州工業大学卒業論文, (1974)
- 43) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛和:鉄と鋼, **66**(1890), p.23
- 44) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一:鉄と鋼, **62**(1976), p.315, p.324
- 45) 原 行明, 土屋 勝:学振54委-No.1415, (昭和52年7月)
- 46) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康雄:東北大学選研彙報, **26**(1970), p.83
高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康雄:鉄と鋼, **57**(1971), p.1597
- 47) G.Nabi and W.-K.Lu:Trans. Metall. Soc. AIME., **242**(1968), p.2471
- 48) Q.T.Tsay, W.H.Ray and J.Szekely: AICHE J., **22**(1976), p.1064
- 49) T.Maeda and Y.Ono: Proc. 6th Int. Iron Steel Cong., Vol. 1 (1990), p.92
- 50) 森田善一郎, 碓井建夫, 川端弘俊, 近江宗一, 北川伸和, 金田真司:学振54委-No.1900, (平成2年2月)
- 51) 小野陽一, 村山武昭:学振54委-No.1539, (昭和55年11月)
- 52) 内藤誠章:学振54委, 還元反応検討WG提出資料, 還元WG-25, (平成3年11月)
- 53) J.Szekely and C.Karatas: Metall. Trans., **9B**(1978), p.147
- 54) S.P.Trushenski, K.Li and W.O.Philbrook: Metall. Trans.,**5**(1974), p.1149
- 55) 小野陽一, 村山武昭:日本金属学会会報, **25**(1986), p.973
- 56) 村山武昭, 吉原隆史, 小野陽一:鉄と鋼, **68**(1982), p.2253
- 57) T.Murayama and Y.Ono: Mathematical Modelling of Materials Processing Operations, ed. by J. Szekely *et al.*, (1987), p.523[TMS AIME]
- 58) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治:鉄と鋼, **64**(1978), p.1509
- 59) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治:鉄と鋼, **64**(1978), p.1518
- 60) 藤田重文:化学機械, **15**(1951), p.234
- 61) L.Andrussow: Z.Elektrochem., **54**(1950), p.566; **55**(1951), p.51
- 62) 村山武昭, 石松節生, 沢村企好:鉄と鋼, **63**(1977), p.1090
- 63) 村山武昭:学振54委, 還元反応検討WG提出資料, 還元WG-23 (平成3年11月)
- 64) 碓井建夫:学振54委, 還元反応検討WG提出資料, 還元WG-24 (平成3年11月)
- 65) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄:鉄と鋼, **70**(1984), p.504