

論 文

酸化鉄ペレットの高温度域における水素還元*

原 行明**・土屋 勝**・近藤 真一***

Reduction of Iron Oxide Pellets with Hydrogen at High Temperatures

Yukiaki HARA, Masaru TSUCHIYA, and Shin-ichi KONDO

Synopsis:

Porous iron oxide pellets prepared from the pulverized Brazilian ore, high quality hematite, were reduced with H_2-H_2O mixtures in the temperature range from 800° to $1100^\circ C$ and the rate of reduction was measured by a thermobalance. Cross sections of partially reduced pellets were examined under the microscope and poresize distributions were measured. The microscopic observation of the cross sections showed that the reduction from hematite to wustite had finished in the early stage of overall reduction period and the reduction from wustite to iron proceeded in the topochemical fashion.

On the assumption that the region in more than 30% reduction in the reduction curve of pellet was correspond to the latter step in the reduction reaction, the process was analysed on the basis of the mixed control mechanism, in which the interface chemical reaction, gaseous diffusion in the particle and surface film, and the dilution effects of produced gas were taken into account. The chemical reaction constant k_c and the intraparticle diffusivity D_e for the reduction in the temperature range from 900° to $1100^\circ C$ were obtained. The apparent activation energies of k_c and D_e were 28.0 and 17.2 kcal/mol, respectively.

These large values are attributed to the high porosity of the pellets and to the large temperature dependence of physical properties of reduced pellets, such as pore size and iron grain.

(Received June 24, 1969)

1. 緒 言

酸化鉄ペレットを $1000^\circ C$ 前後の高温度域でガス還元した場合、その反応曲線は界面反応律速のプロットで直線性を示す場合が多いために、従来化学反応律速として解析している報告が多い¹⁾²⁾。しかし還元条件に対して粒内ガス拡散、および境膜内拡散の抵抗を試算してみると、反応抵抗に対してそれらが無視できず、反応、粒内拡散、境膜の3抵抗の混合律速が見かけ上、反応律速プロットで直線性を示すものであることが指摘されている³⁾。

また従来ヘマタイトペレットを還元した場合でも還元段階が1段であるとして解析している報告が多いが、多孔質なペレットの場合は $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \text{wustite} \rightarrow Fe$ の各ステップを分離して解析すべきであることが提案されている⁴⁾。

著者らも多孔質なヘマタイトペレットを H_2-H_2O 混合ガスで $800^\circ \sim 1100^\circ C$ において還元したデータについて、上記2点を考慮した解析を試みたのでその結果を報

告する。

2. 実 験

2.1 試料ペレット、実験方法

還元を使用した酸化鉄ペレットは 200 mesh 以下に粉碎したブラジル鉱石を、実験用皿型ペレタイザー（直径 50cm）で水噴霧下で造粒し、乾燥後シリコニット抵抗炉で、 $1300^\circ C$ 、1 hr 焼成したものである。焼成後の粒径は約 1 cm で、気孔率は約 24% である。一部気孔率の異なる試料も使用した。原料のブラジル鉱石は高品位ヘマタイトで、その化学分析値を Table 1 に示す。

還元装置には熱天秤（応用理化製、ORK-B型）を使用した。Fig. 1 はその説明図である。これは重量変化による桿の傾きを桿上のミラーと光電管で検出して、これを試料皿に連結した鉄心に電磁石を働かせて、試料をもとの位置にもどす定位装置型のものである。重量変化は

* 昭和44年6月24日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所

*** 八幡製鉄(株)東京研究所 理博

Table 1. Chemical composition of Brazilian ore.

T.Fe	Fe++	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	P	C.W.
68.76	0.55	0.60	0.67	0.05	0.003	0.024	0.50

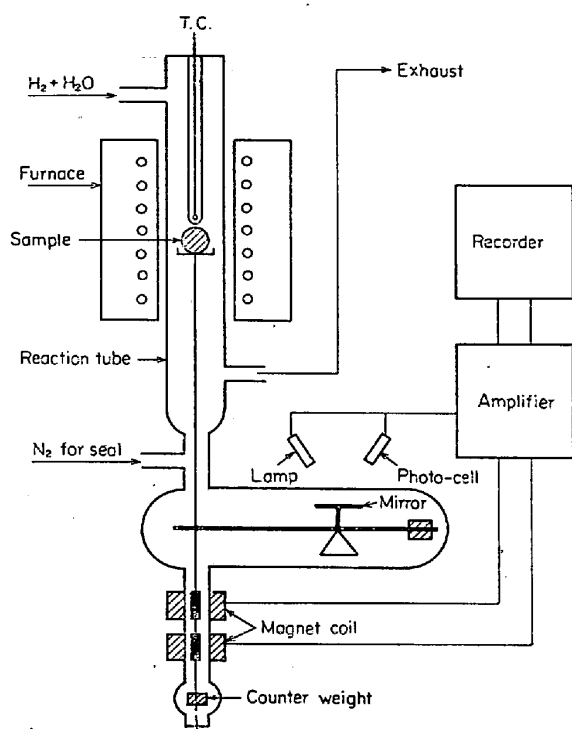


Fig. 1. Schematic diagram of the thermobalance.

電磁石に流れる電流を増幅して自動記録される。許容最大重量変化は 2.0 g で、感度は 0.001 g である。反応管は内径 3cm の透明石英管で、加熱は 3kW の白金線抵抗炉により、温度が $\pm 1^\circ\text{C}$ に保持されるように加熱用電流の制御機構が付属している。

還元は石英製バスケットの試料皿にペレット 1 個を入れてセットした後、 N_2 ガス流通下で所定温度まで昇温後、還元ガスの H_2 または $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスに切替えて還元させ、終了後はふたたび N_2 ガスに切替えて冷却する。測温は反応管上部より試料直上部に挿入した石英保護管を介して、Pt-PtRh 熱電対により行なつた。ガス流量は通常 5 Nl/min とした。 H_2 は市販ボンベ入りのガスをそのまま使用し、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ガスの調整は反応用 H_2 が流してある約 500°C に加熱された石英球充填層に水をミルトンロイポンプで定量的に送液し、蒸発させる方法によつた。ミルトンロイポンプの容量は $0\sim 1.3\text{cm}^3/\text{min}$ であり、その定流量性は十分であつた。水蒸発器から反応管までの管路は H_2O が凝縮しないようにニクロム線を巻き通電加熱した。

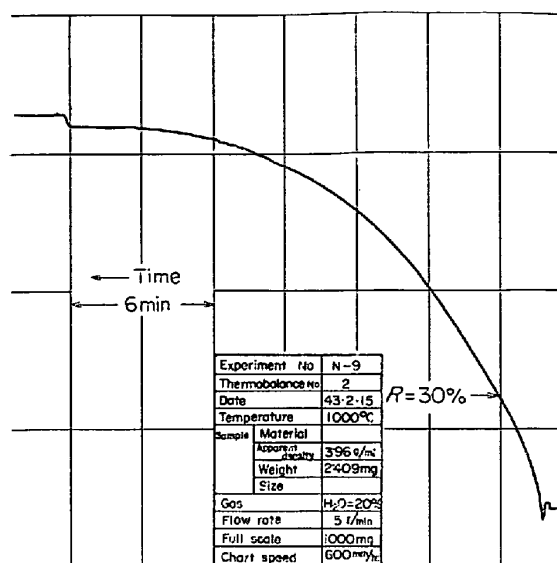


Fig. 2. A chart of time-weightloss curve ($\times 1/4$, $W_0=2.409\text{g}$, $\varepsilon_0=24.3\%$, $t=1000^\circ\text{C}$, $C_F=20.1\%$, chart speed: 60cm/hr, weight scale: 1.0 g/24cm).

2.2 還元曲線

熱天秤によつて得られた還元による重量減曲線の一例を Fig. 2 に示す。還元温度が 900°C 以上の場合、重量減曲線が平坦化した点での重量減少量は鉱石の化学分析値から推算されるペレットの被還元酸素量 (29.5 wt%) とよく一致したので、重量減曲線をもつて還元曲線とみなすことができる。

Fig. 2 は 1000°C , 20% H_2O -80% H_2 ガスの場合であるが、還元率で 30% 付近に屈曲が認められる。これは後述する還元途中のペレットの断面観察とあわせて推定されることであるが、この屈曲の前半は主として Fe_2O_3 から wustite までの反応に相当し、後半は wustite が Fe に還元される段階に相当している。そこで実験データの解析では還元率 30% (wustite 組成として $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ に相当) 以上の還元曲線の部分が wustite $\rightarrow$ Fe の反応を表わしているとして、wustite 基準の時間対還元率の関係を求めて、これについて解析することにした。

Fig. 3 に温度と H_2O 濃度の異なる還元曲線をいくつか示した。これから還元率 30% 付近の屈曲は純 H_2 の還元ではほとんど認められず、 H_2O 濃度が増すにつれて顕著になつている。したがつて H_2O が添加されたガスでの還元速度を考えると 1 段の反応として扱うのは適切でないことがわかる。

Fig. 3 のような還元曲線から還元率 30% 以前をカットした wustite 基準の時間対還元率の関係を求めて、これを McKewan¹⁾ の手法と同様に反応律速でプロットした例が Fig. 4 である。これを見ると 1000°C 以上では H_2O

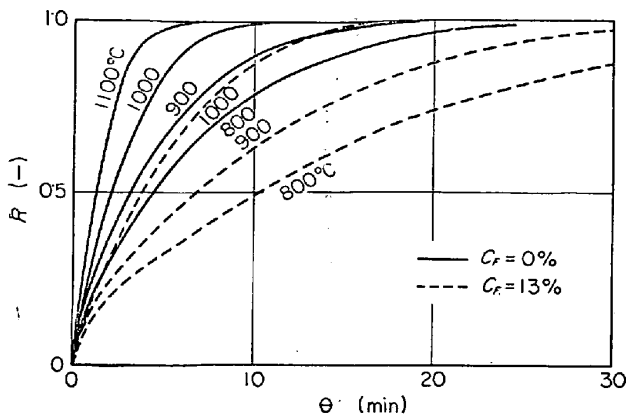


Fig. 3. Typical reducing curves when H_2O contents in bulk gas were 0 and 13%.

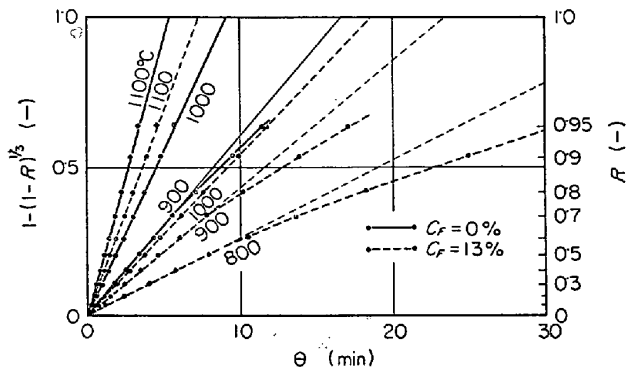


Fig. 4. Reaction control plots of relations between reaction time and fractional reduction of wustite base.

添加の場合も含めて、還元率95%以下の全域においてほとんど直線性が成立している。900°Cでは高還元率側でやや直線関係からのずれが生じ、800°Cでは還元率70%以上でずれがはつきりしている。還元温度によるこの種の傾向は他の実験者²⁶⁾によつても認められているが、これから直ちに1000°C以上の高温側で反応律速が成立していると断定するのは早計である。Fig. 4から求まる反応終了時間が10 min以下であることから、拡散抵抗・境界膜抵抗が無視できないであろうことは容易に想像される。

しかし一応 McKEWAN¹⁾と同様に反応律速を仮定して見かけの反応終了時間 θ'_c を求め、これとガス組成との関係を見ると Fig. 5 のようになる。これから θ'_c と水濃度差 ($C_e - C_F$) とはほぼ一次の関係にあるから、粒内および境界膜内のガス拡散も濃度に一次の速度過程であることを考えると、 H_2O の添加が特別に反応を阻害するというのではなく、570°C以下の低温度域での H_2 還元²⁷⁾ のようにデータ解析時に H_2O の吸着項を考慮する必要はなさそうである。本報では以下、還元の化学反応は可

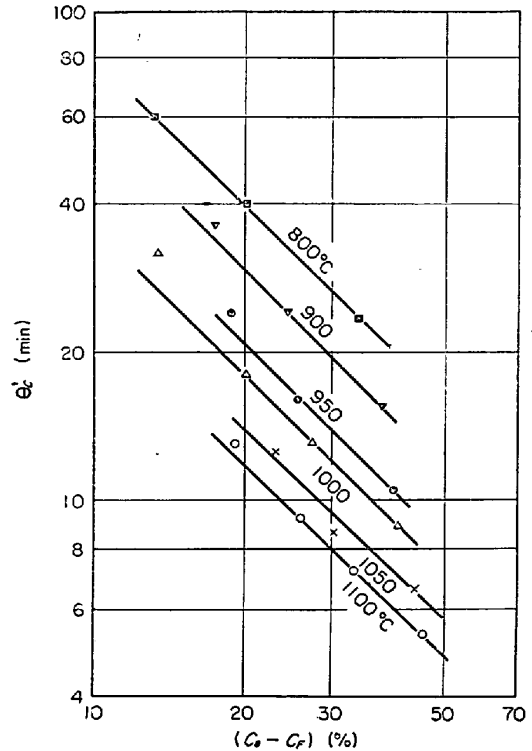


Fig. 5. Correlations of complete reduction times in the case of the reaction control was postulated θ'_c and the differences of H_2O concentration between bulk gas and equilibrium ($C_e - C_F$).

逆一次反応として扱っている。

2.3 還元途中のペレットの断面観察

データ解析の前提として反応モデルを設定する必要があるため、この目的のために還元途中のペレットの断面観察を行なった。

Photo. 1は800°Cと1100°Cで純 H_2 で還元し、総還元率を $R=15, 23, 60\%$ で止めた試料の断面接写である。1100°Cの場合、 $R=15\%$ では外周から灰色の wustite が層状に生成しており、中央に球殻状に Fe_2O_3 相が残っている。 Fe_3O_4 相と wustite 相との判別は困難であるが、腐食法などによるミクロな観察によるとその量比は非常に小さいと推定される。 $R=23\%$ になると、 Fe_2O_3 核は縮少し、wustite 層が厚くなり、外表面には白色の Fe 層の生成が始まっている。 $R=60\%$ になると Fe_2O_3 核はすでに消失しており、Fe 層の厚さが増大している。以上のことから Fe_2O_3 相-wustite 相の境界、wustite 相-Fe 相の境界ともに乱れはあるが、一応ペレット外表面に平行になつており、マクロな意味でのトポケミカルモデルが成立している。

これに比較して800°Cの場合には、 $R=15\%, 23\%$ の断面から Fe_2O_3 相と wustite 相の境界は不明確である。

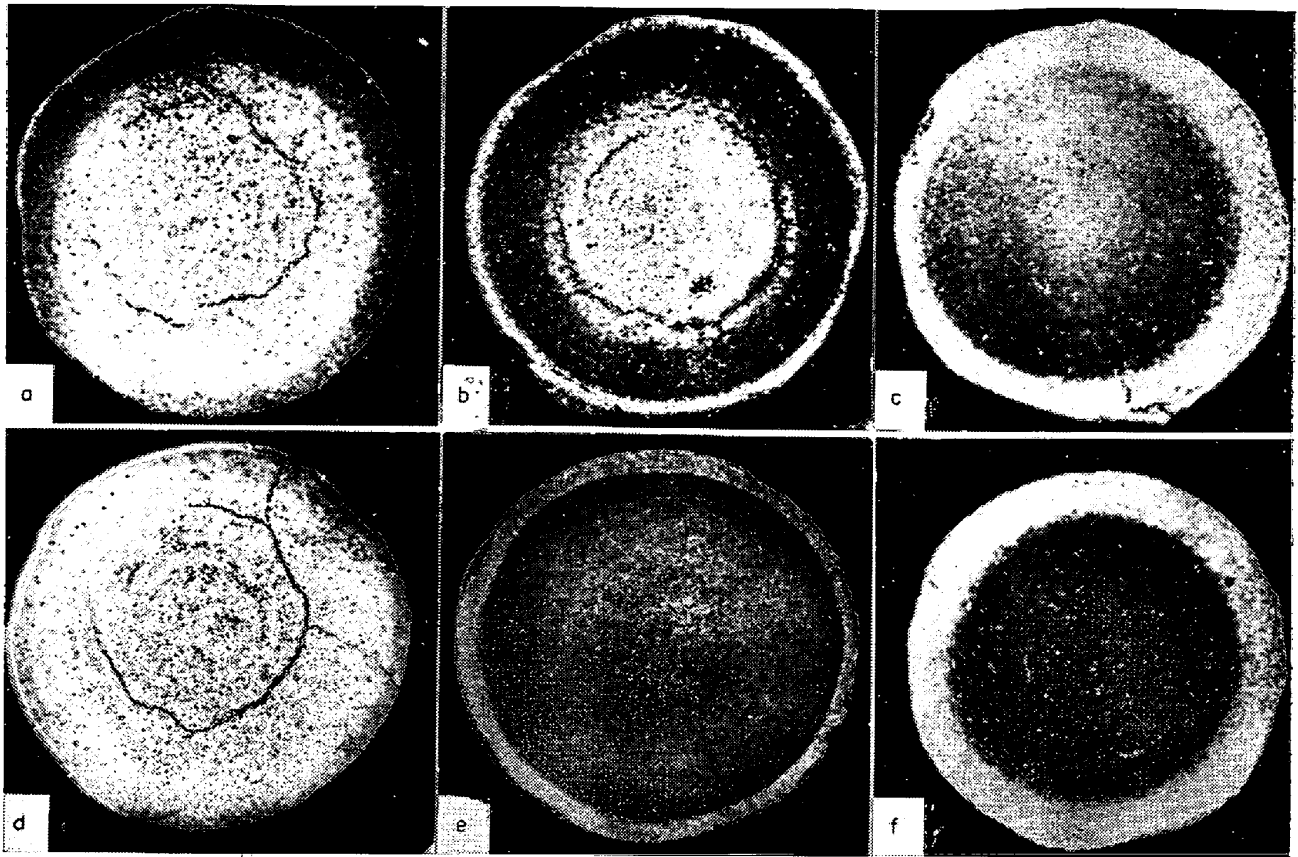


Photo. 1. Cross sections of partially reduced pellets at 1100 and 800°C. $\times 5.0$.

(a) $t=1100^{\circ}\text{C}$, $R=0.15$, (b) $t=1100^{\circ}\text{C}$, $R=0.23$, (c) $t=1100^{\circ}\text{C}$, $R=0.60$
 (d) $t=800^{\circ}\text{C}$, $R=0.15$, (e) $t=800^{\circ}\text{C}$, $R=0.23$, (f) $t=800^{\circ}\text{C}$, $R=0.60$.

しかし $R=23\%$ と 60% の断面から Fe 相の生成は球殻状であり、その境界もかなり明確である。したがってこの温度では $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{wustite}$ の反応はトポケミカルとはいえないが、 $\text{wustite} \rightarrow \text{Fe}$ の反応はやはりマクロにトポミカルであるとみられる。

Photo. 1 で低還元率のものの粒内に大きなクラックが見られるが、高還元率試料ではクラックがないこと、クラック発生部分での反応面の異常性も見当たらないことから、これらは還元後の試料の冷却時に熱膨張率の違いにより発生したものと考えられる。

以上はマクロな断面観察であるが、相境界付近のミクロな断面写真を Photo. 2, 3 に示した。Photo. 2 は 1100°C 還元で、(a) は Photo. 1 (b) の外周部分、すなわち Fe 相-wustite 相の境界部分の様子を示したものであり、(b) は同じ試料の Fe_2O_3 相と wustite 相との境界部分である。(c) は Photo. 1 (c) の wustite 相-Fe 相境界部分である。これからペレットの構成粒子を考えた場合、反応の進行中の粒子は何層にもわたっており、いわゆる反応帯を形成していることがわかる。しかしそれらの厚みは $300 \sim 400 \mu$ くらいであるから、粒径に比

較すれば $3 \sim 4\%$ であつて、トポケミカルモデルとして扱うのには支障がないといえよう。 1100°C の場合、中間段階の wustite 粒子が緻密であること、Fe の生成が wustite 粒子の外周から全面的ではなく局部的に進行していることなどが特徴的である。

Photo. 3 は 800°C 還元で、(a) は Photo. 1 (e) の wustite 相-Fe 相の境界部分である。これからマクロには還元 Fe 相と見られる部分に、実は未還元の wustite がかなり残っていることがわかる。しかもその残存 wustite 量のペレット内の位置による変化は小さい。(b) は同じ試料の Fe_2O_3 -wustite 界面である。wustite 化した粒子には多くの細かい気孔が内在しているが、外形はペレット構成粒子の原形を保持している。 Fe_2O_3 の残っている粒子をみると、 Fe_2O_3 相の外側に薄く ($2 \sim 3 \mu$) Fe_3O_4 相の存在が認められる。(c) は Photo. 1 (f) の $R=60\%$ の wustite 相-Fe 相の境面部分である。還元された Fe 粒子中には気孔が多くなっているが、未還元 wustite がまだ残存している。この残存 wustite を無視して反応帯を設定するならば、反応帯の幅は先の 1100°C の場合より狭くなつていといえよう。



Photo. 2. Microscopic aspects of interfaces of partially reduced pellets at 1100°C.
 (a) Fe-wustite interface (a part of Photo. 1(b)), (b) Wustite-hematite interface
 (a part of Photo. 1(b)), (c) Fe-wustite interface (a part of Photo. 1(c)).

還元 Fe 中に wustite が残存するのは初期に生成した Fe が wustite 粒子を完全に包んでしまうため、以後の還元が Fe 内の固相拡散を介してしか反応が進まなくなつて、反応速度の絶対値が小さくなることによると考えられる⁸⁾⁹⁾。ところでこの Fe 中の残存 wustite が量的に多くなると単純なトポケミカルモデルの適用が不適当になる。800°C 還元でも最終重量減量は理論値に一致するか、不足の場合でも 3% 以下であつたから、断面写真から感じられる wustite 残量よりは重量比にすると少なくなつてゐる。しかし 800°C 還元データの先の反応律速プロットで直線性の範囲の狭いこと、後述する混合律速による解析が不能であつたことは、トポケミカルモデルの適用の限界を示していると考えられる。

2.4 還元ペレットの細孔分布

ペレット粒内のガス拡散抵抗に対しては細孔の大きさが問題である。そこで還元したペレットの細孔分布を水銀圧入法¹⁰⁾で測定した。Fig. 6 に 100% H₂ により、800°~1100°C で還元した試料の累積細孔分布曲線を示した。比較のため未還元試料についても測定してある。

多孔質ペレットの場合、未還元時の気孔は工業的に使用されるものも含めて、細孔の大きさは大体一定しており相当半径で 2~3 μ 前後である¹¹⁾。これを 570°C 以下の低温域で H₂ 還元した場合には、最初からの気孔に相当するマクロ孔はそのまま、ペレット構成粒子が多孔質化して、相当半径が数 100 Å のミクロ孔が生成する¹⁰⁾¹¹⁾。ところが 600°C 以上の高温域の還元では、Fig. 6 のようにミクロ孔の半径が温度とともに次第に大きくなり、やがてその分布域はマクロ孔と重畳するようになる。さらにマクロ孔自身も未還元時の 2~3 μ よりかなり大きくなり数 μ になる。したがつて高温域還元では相当半径が 1 μ (10000 Å) 以上の細孔が多くなり、分子拡散が支配的であり、かつ拡散率も比較的大きくなるであろうと推定される。

Fig. 6 で最終の細孔容積が還元温度によりかなり異なつてゐる。このことは還元によつてペレット粒径に変化のあることを示している。いま初期気孔率 $\epsilon_0 = 24\%$ のペレットが還元されて、粒径に変化がなかつたとするとその細孔容積は Table 1 の分析値を考慮して計算する

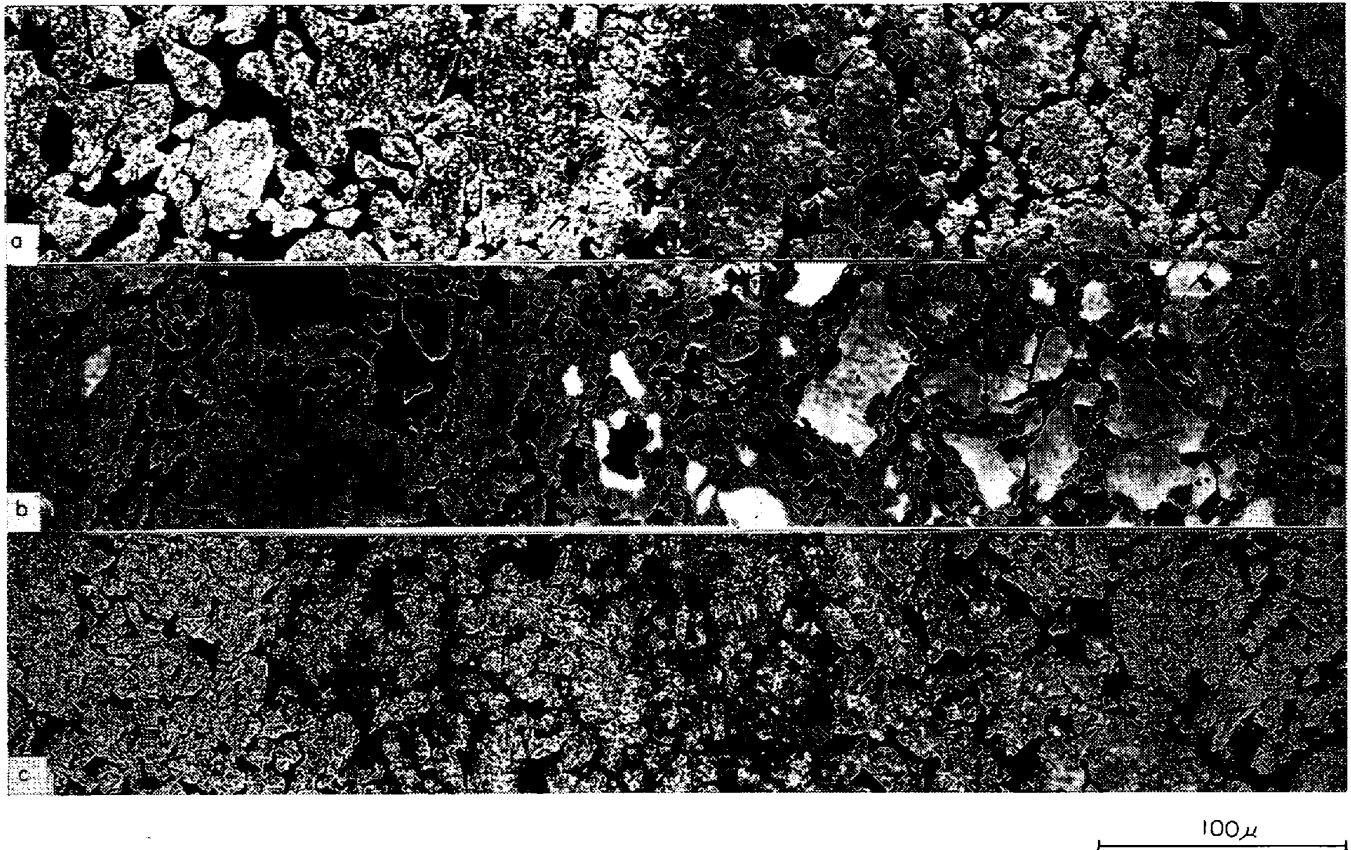


Photo. 3. Microscopic aspects of interfaces of partially reduced pellets at 800°C.

(a) Fe-wustite interface (a part of Photo.1 (e)), (b) Wustite-hematite interface (a part of Photo.1 (e)), (c) Fe-wustite interface (a part of Photo. 1 (f)).

と $0.224 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。したがって Fig. 6 の最終値がこれより大きいものは膨張を、小さいものは収縮を起こしていることになる。図から体積膨張率を求めると、800°, 900°, 1000°, 1100°C に対して、それぞれ -10.1 , -6.1 , $+3.7$, $+7.0\%$ になる。なお Fig. 5 には還元前後の重量と見かけ密度が記入してあるが、これからも膨張率が計算できる。ただし冷却時に大きなクラックが入った場合には密度測定は誤差が大きくなる。

EDSTRÖM¹²⁾は緻密な Fe_2O_3 を 1000°C で CO 還元した場合、wustite 段階で 38% 膨張し、Fe 段階では収縮が起こり、最終の体積膨張率は26%になると報告している。多孔質ペレットの H_2 還元の場合については、BOGDANDY ら¹³⁾、SCHENCK ら¹¹⁾¹⁴⁾が還元の進行にともなう見かけ密度、気孔率、比表面積などの変化を測定しているが、還元途中で膨張率が最大になり、還元終了時には収縮することを報告している。Fig. 6でもマクロ孔の大きさが未還元時より大きくなっているのは wustite 段階で膨張が起こつて

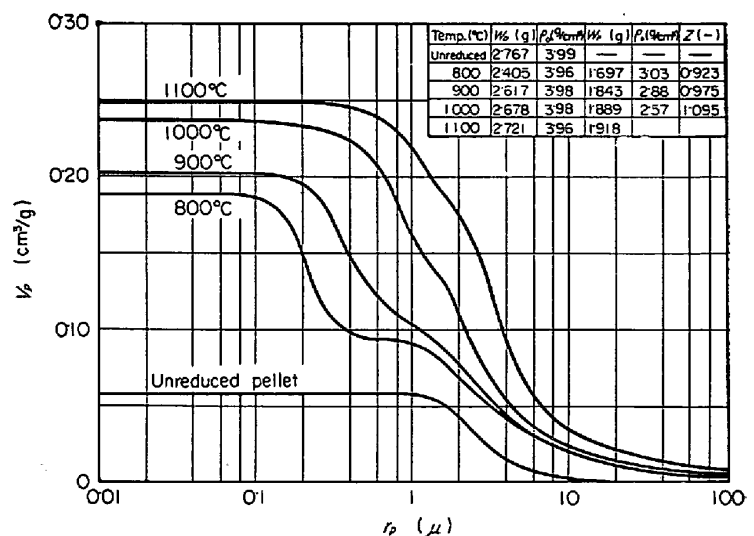


Fig. 6. Cumulative pore-size distribution curves of reduced pellets.

いることを示していると考えられる。膨張ないし収縮の程度に対しては試料の状態、還元温度、時間、ガス組成などが複雑に関係しているので統一的な扱いはむずかしい。還元 Fe の焼結による収縮は α -Fe 生成域での800°

～900°C還元において大きいようである。

還元時にペレット粒径に変化があるとすると、反応解析時にこれを考慮しなければならないが、粒内拡散係数を一定として扱えるならば、体積で30%以内の膨張、収縮の場合には、粒径変化を考慮しなくても解析誤差は大きくないようである¹⁵⁾。還元率によつて膨張率が異なり、粒内拡散係数が変化すると考えると解析は困難になるので、本報ではこれを一定とし、かつ粒径変化も先の膨張率から無視できるとして解析を行なっている。

3. 解 析

3.1 混合律速による解析法

前章から wustite→Fe の還元段階についてはマクロなトポケミカルモデルの適用が可能であるので、この反応についての混合律速による解析を試みる。

トポケミカルモデルが成立している場合、化学反応を可逆一次とし、反応、拡散、境膜の各抵抗および反応によつて生成するガスの稀釈効果も考慮した速度式を設定すると次式ようになる。(記号は本報告の末尾参照)

$$V = -4\pi r_i^2 \cdot d_0 \left(\frac{dr_i}{d\theta} \right) = \frac{4\pi r_0^2 (C_i - C_F)}{\left\{ \left(\frac{r_0}{r_i} \right)^2 \cdot \frac{1}{k_c(1+1/K)} + \frac{r_0(r_0-r_i)}{r_i} \cdot \frac{1}{D_e} + \frac{1}{k_F} + \frac{4\pi r_0^2}{Q} \right\}} \quad (1)$$

ただし生成ガスの稀釈効果は CLAIR¹⁵⁾ のモデルに準じて、ガス境膜の外側では水蒸気濃度が均一として扱えるとしてある。(1)式の積分形を求めると還元率 R を使つて次式になる。

$$\frac{d_0 r_0}{(C_e - C_F)} \cdot \frac{1 - (1-R)^{1/3}}{k_c(1+1/K)} + \frac{d_0 r_0^2}{(C_e - C_F)} \cdot \frac{1}{6D_e} \left\{ 3 - 3(1-R)^{2/3} - 2R \right\} + \frac{d_0 r_0}{(C_e - C_F)} \cdot \frac{R}{3} \left\{ \frac{1}{k_F} + \frac{4\pi r_0^2}{Q} \right\} = \theta_{C \cdot R} + \theta_{D \cdot R} + \theta_{F \cdot R} = \theta_R \quad (2)$$

これから還元率 R に達する反応時間 θ_R は反応、拡散、境膜(生成ガスの稀釈効果も含める)の各抵抗によつて消費されるに相当する時間の一次結合になつている。したがつて実験条件から比較的正確に計算できる $\theta_{F \cdot R}$ を求めて、 $\theta_R - \theta_{F \cdot R} = \theta_{C \cdot R} + \theta_{D \cdot R}$ の値を得るならば、この値と還元率の関係は反応と拡散の過程2の混合律速となり解析が可能で⁷⁾反応速度数 k_c と粒内拡散係数 D_e を求めることができる。

ただし、この場合解析精度を上げる意味で反応曲線上の多点のデータを使うのが望ましく、それには八木、小野¹⁷⁾の方法に準じた図解法によるのがよい。それは

$(\theta_{C \cdot R} + \theta_{D \cdot R}) / \{1 - (1-R)^{1/3}\}$ の値を $\{1 + (1-R)^{1/3} - 2(1-R)^{2/3}\}$ に対してプロットするもので、反応と拡散の混合律速の場合このプロットにより直線関係が得られ、その直線の切片と勾配から θ_C と θ_D が求まり、 k_c と D_e を計算することができる。

この方法を wustite→Fe ステップに適用するには時間軸の原点の取り方が問題である。本報では SPITZER¹⁸⁾ の指摘に従つて混合律速の時間対還元率の関係を反応律速プロットして、 $R=30\sim70\%$ 範囲の直線関係を $R=0\%$ に外挿することで時間原点を求めた。

混合律速による図解法の例を Fig. 7 に示した。1000°C 還元のデータであるが、従横軸の値に対する一次式の関係が成立しているといえる。 $R=10\%$ および 20% の点にややずれが認められるのは、この範囲は前段の wustite までの反応が完全に終わっていないためである。したがつて $R=30\%$ 以上の点をもとに直線を引く必要がある。

解析の実施においてガス拡散係数 D_G 、境膜係数 k_F の算出は次式によつた。

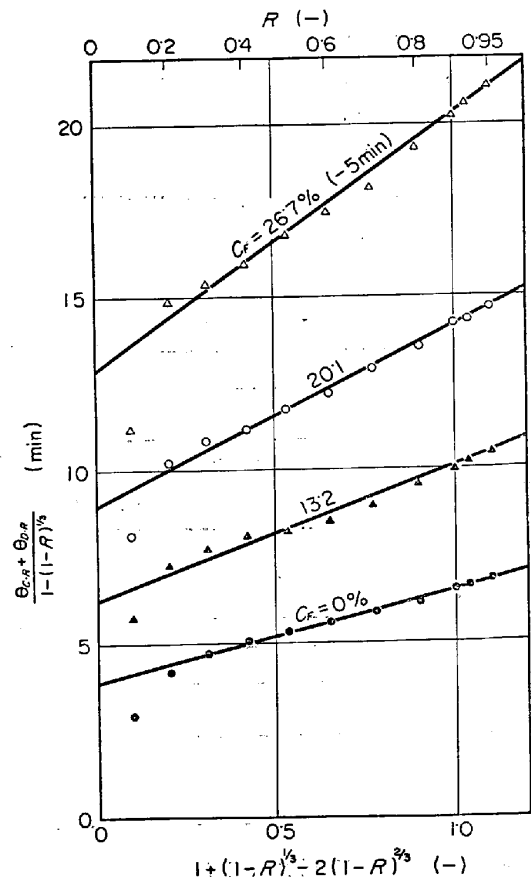


Fig. 7. Determinations of θ_C and θ_D for the data at 1000°C (example of graphical analysis by the mixed control).

$$D_G = D_0 (T/T_0)^{1.83} \dots\dots\dots (3)$$

$$D_0 = 0.7516 \text{ cm}^2/\text{sec}, T_0 = 273^\circ\text{K}$$

$$k_F = \frac{D_G}{2r_0} \left\{ 2.0 + 0.60 \left(\frac{2r_0 G}{\mu} \right)^{1/2} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

すなわち D_G の計算では温度指数に比較的大きな値を採用し¹⁸⁾, k_F は Ranz-Marshall の式でシュミット数を 1.0 と仮定した。

3.2 解析結果

前節の方法で解析して求めた反応速度係数 k_c , ならびに粒内拡散係数 D_e を $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系のガス拡散係数 D_G で割った拡散率 δ の還元温度による変化を Fig. 8 に示した。ただし 800°C のデータについては混合律速プロットの直線性が得られなかつたので解析は行なわなかつた。これは断面観察でみたように単純なトポケカルモデルの適用に問題があると考えられる。

実験誤差のほかに、解析上の $\theta_{F,R}$ の推算、時間軸の取り方などによる誤差も含むために解析結果のばらつきがやや大きくなっているが、一応本解析法により混合律速による解析が可能であり、還元温度に対する傾向も有意なものになっているといえる。

Fig. 8 の傾向を直線近似して、見かけの活性化エネルギーを求めると、 k_c , δ に対してそれぞれ 28, 13 kcal/mol となり、かなり大きな値である。実験式として表わすと次のようになる。

$$k_c = 6.8 \times 10^5 \cdot e^{-14000/T} \text{ [cm/sec]} \dots\dots\dots (5)$$

$$\delta = 57.0 \cdot e^{-6500/T} \text{ [-]} \dots\dots\dots (6)$$

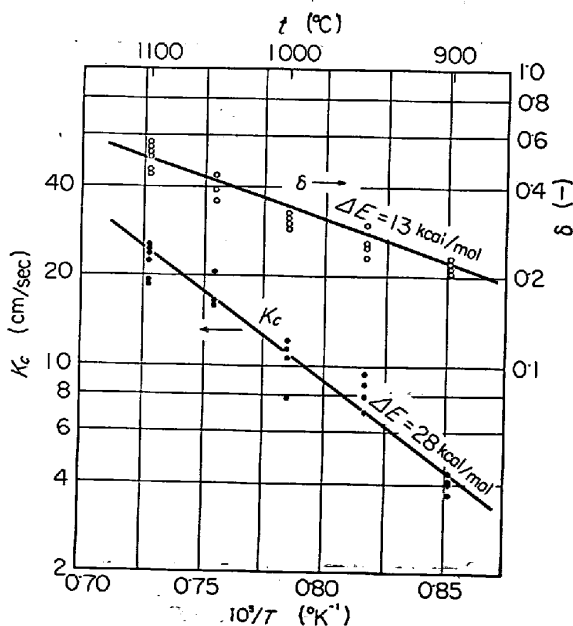


Fig. 8. Temperature dependences of the chemical reaction constant k_c and intraparticle diffusibility $\delta (=D_e/D_G)$.

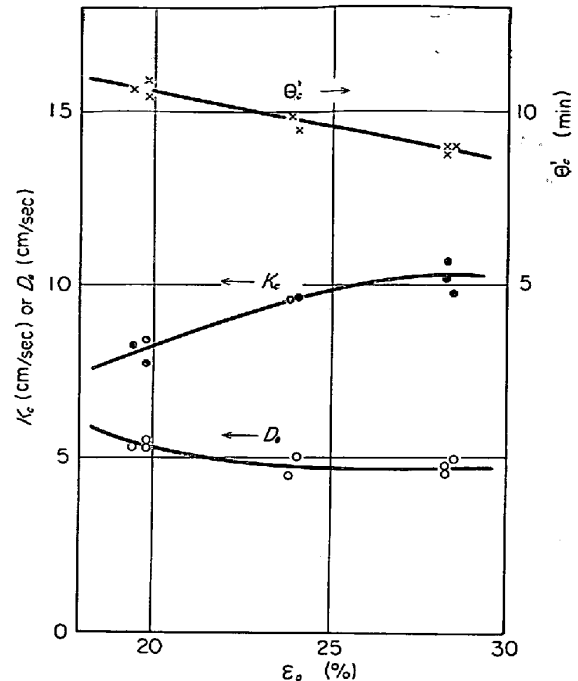


Fig. 9. Variations of k_c , D_e , and θ'_c for with ϵ_0 for reduction at 1000°C .

粒内拡散係数 D_e をそのまま表わすと次式になる。

$$D_e = 3.50 \times 10^{-3} \cdot e^{-8600/T} \text{ [cm}^2/\text{sec]} \dots\dots (7)$$

次に 1000°C に限るが、試料の気孔率を標準の $\epsilon_0 = 24\%$ に対して約 5% 上下に変化した場合の解析結果を Fig. 9 に示した。低温域の還元のように¹⁹⁾、還元速度が ϵ_0 に非常に強く影響されるということはない。これは還元後の気孔率が ϵ_0 であまり大きく変化しないためと考えられる。不思議なのは D_e の ϵ_0 に対する傾向が予想とは逆に ϵ_0 の小さいほうが大きくなる傾向がみられることである。ヘマタイトの塊鉱を低温域で H_2 還元した場合²⁰⁾にも同様の傾向があつたが、塊鉱では高密度の試料ほど還元時にクラックが入りやすい傾向のためであつた。この場合も同種の現象かと想像されるが詳しくは不明である。ともかく通常の工業的ペレットでは気孔率は 20~30% の範囲にあると考えられるが、この範囲での被還元性の変化があまり大きくないことは注目しておいてもよいことである。

4. 考 察

4.1 解析方法について

まず混合律速の解析の必要性について検討すると、(1)式から化学反応抵抗に対する粒内拡散抵抗の比および生成ガスの稀釈効果も含めた境界膜抵抗の比を求めるとそれぞれ次式になる。

$$\frac{\lambda_D}{\lambda_C} = \left(1 - \frac{r_i}{r_0} \right) \left(\frac{r_i}{r_0} \right) \cdot \frac{r_0 k_c (1 + 1/K)}{D_e} \dots\dots (8)$$

$$\frac{\lambda_F}{\lambda_C} = \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^2 \cdot \frac{k_c(1+1/K)}{k'_F} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ただし, $1/k'_F = 1/k_F + 4\pi r_0^2/Q$

いま Fig. 8 を参照して, 1000°C 還元の場合として, $r_0 = 0.50\text{cm}$, $k_c = 11.0\text{cm/sec}$, $D_e = 5.50\text{cm}^2/\text{sec}$, $k'_F = 30\text{cm/sec}$ として上の比の最大値を計算すれば, 0.62, 0.91 となり, 平均値で考えても (θ_D , θ_F の θ_C に対する比に相当する), 0.41, 0.30 である. McKEWAN¹⁾ のように θ_C から求めた k_c を使ってみても上の値の約 1/2 になる程度であるから, 粒内拡散と境膜の抵抗を無視して解析するのは適切でない.

つぎに反応時間の原点の求め方として反応律速プロットによる直線性を仮定しているが, この精度について考察する. 解析結果から θ_C , θ_D , θ_F の相対比を求めると 900°C の場合 0.65 : 0.25 : 0.10, 1100°C で 0.50 : 0.25 : 0.25 程度になっている. そこでこの二例の場合の時間対還元率の関係を計算すると, Table 2 のようになる. (時間は反応終了を 1.0 として無次元化してある.) この関係を反応律速でプロットしてみると $R = 0.70$ 以下の点については作図の精度以内において原点を通る直線上にあるとみることができる. 一方断面観察からペレットが多孔質であるので wustite までの還元は $\text{wustite} \rightarrow \text{Fe}$ の還元率が 30% に達するまでは終了している. したがってデータ解析において $R = 0.30 \sim 0.70$ の範囲の直線関係を $R = 0$ に外挿してもよいといえる. このための解析結果の誤差は 4% 以下であろう.

解析方法における最大の問題は θ_F の推定である. 還元曲線がどんな場合も反応律速プロットでほぼ直線になることは θ_F によつて k_c , D_e の値が決まってくる傾向のあることを意味する. θ_F の算出において, 境膜係数 k_F は Ranz-Marshall の式で求めたが, この式の流速項の係数は実験者によつて, 0.50~0.75 くらいにばらついている²¹⁾. したがって実験条件でシャーウッド数を 4.0 とすれば $\pm 20\%$ 程度の誤差がありうる. さらに試料バスケットと反応管壁の k_F への影響も考えられるが, それらは評価方法が不明であるので, (4) 式をそのまま使用した.

さらにガス流量の影響のうち, 反応によつて生成した

ガスが還元ガスを稀釈する効果がある. これは反応の収支の結果によるものであるので, “収支抵抗” と呼ぶことにするが, この抵抗も反応速度の絶対値が大きい場合には無視できないことが FEINMAN ら²²⁾の実験から明らかである. 本報では境膜の厚さは薄いとして CLAIR¹⁶⁾ に準じたモデルで (1) 式を設定している.

いま実験条件からシャーウッド数が小さく, k_F のガス流速による変化が非常に小さいとすると, (2) 式で θ_R と $1/Q$ は一次式の関係になり, その勾配は $4\pi r_0^2 d_0 R / 3(C_e - C_F) = \beta \cdot R$ になる. そこで本実験に使った試料と別試料であるが, 均一試料を使つて 1000°C でガス流量 Q を $1.0 \sim 12.0\text{NL/min}$ の範囲で変えた実験結果¹⁵⁾ から, $\text{wustite} \rightarrow \text{Fe}$ ステップについて上の関係を調べたのが, Fig. 10, 11 である. $Q = 1.0\text{NL/min}$ のデータはややずれるが, 他は θ_R と $1/Q$ の一次関係が成立し Fig. 11 から β を求めると 1.54NL となる. 一方試料の特性値から計算した β は 1.51NL になるから両者はよく

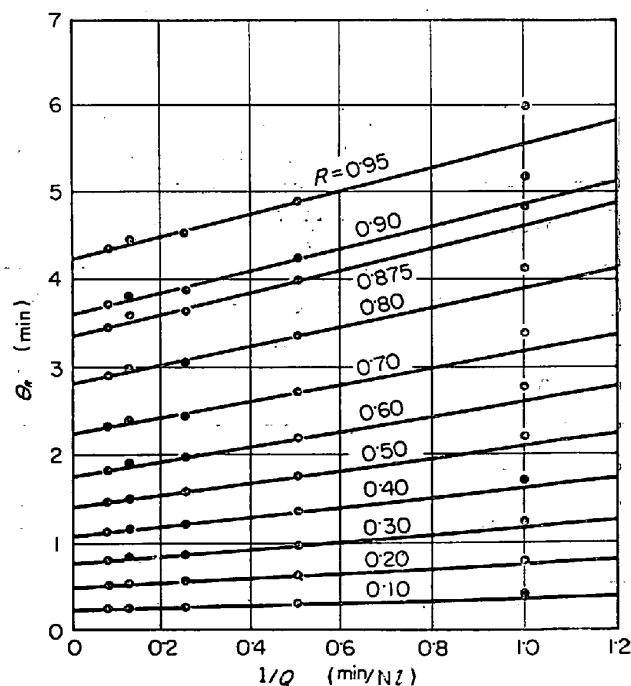


Fig. 10. Plots of reaction times required for various reduction degrees θ_R against the reciprocal of gas flow-rate $1/Q$.

Table 2. Relations of reaction time vs. fractional reduction in mixed control.

Fractional reduction	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.875	0.90	0.95	1.00
Normalized reaction time												
Case (a) *	0.0333	0.0703	0.112	0.158	0.212	0.274	0.349	0.443	0.538	0.577	0.679	1.00
Case (b) **	0.0432	0.0896	0.140	0.195	0.256	0.325	0.404	0.501	0.594	0.631	0.727	1.00

* Case (a), $\theta_C : \theta_D : \theta_F = 0.65 : 0.25 : 0.10$

** Case (b), $\theta_C : \theta_D : \theta_F = 0.50 : 0.25 : 0.25$

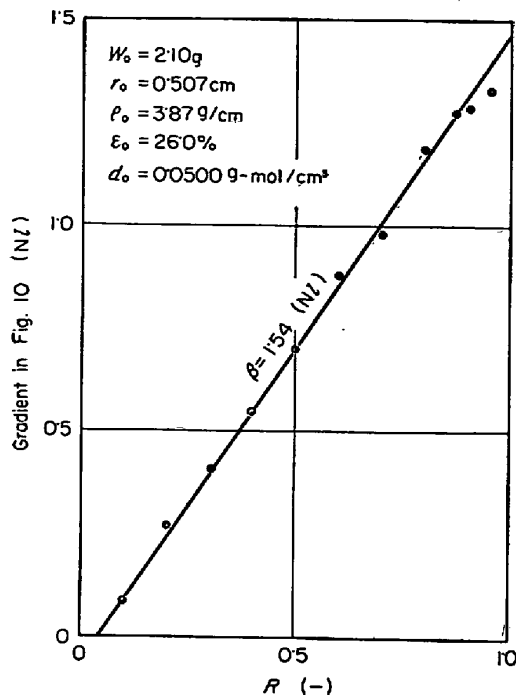


Fig. 11. Plot of the gradients of lines in Fig. 10 against fractional reduction R .

一致している。したがって物理的な状態は必ずしも設定モデルと一致していないが、収支抵抗の評価は(1)、(2)式に示した形でよいと考えられる。 $Q=5\text{ Nl/min}$ の場合、 1000°C で $k_F=30\text{ cm/sec}$ 程度であるのに対して、 $Q/4\pi r_0$ の値が 300 cm/sec 程度になるから、収支抵抗は境膜抵抗の約1割に相当するので、これを全く無視してしまうのは適切でない。

SPITZER³⁾は高温度域の H_2 還元に対しても H_2O の吸着項を認めているが、解析結果で k_c 、 D_e の H_2O 濃度に対する一定傾向は見られなかつたので、とくに吸着項を考慮する必要はないと考えられる。Fig. 8のばらつきの原因は解析方法よりも、実験誤差によるものが大きいであろう。

4.2 解析結果について

酸化鉄の高温度域(600°C 以上)における H_2 還元について、従来の代表的な文献にみられる反応速度係数 k_c と粒内有効拡散係数 D_e の値を本報における解析結果と比較してみよう。比較するにあたり、試料の状態、還元条件、解析方法によつて結果が異なってくる可能性がある。Table 3にそれらを一括して示した。

Table 3. Experimental conditions and analysis method of various investigators for H_2 reduction at high temperature.

No	Investigator	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Gas	Sample	Method of analysis	Activation energy of k_c (kcal/mol)
①	McKEWAN ²³⁾	700-1000	$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$	Dense pellet $D_0=0.9\text{cm}$, $\epsilon_0=4\%$	Reaction control $\text{Hem.} \rightarrow \text{Fe}$	13.8
②	McKEWAN ²⁴⁾	700-1000	H_2 (0.1~40 atm)	Dense tablet $0.7\text{cm} \times 1.0\text{cm}$, $\epsilon_0=2\%$	Reaction control $\text{Hem.} \rightarrow \text{Fe}$	12.5
③	WARNER ²⁵⁾	650-950	$\text{H}_2\text{-N}_2$	Dense tablet $1.0\text{cm} \times 1.0\text{cm}$, $\epsilon_0<2\%$	Mixed control $\text{Wus.} \rightarrow \text{Fe}$	15.2
④	YAGI & ONO ⁷⁾	700-1000	H_2	Dense tablet $0.8\text{cm} \times 0.8\text{cm}$, $\epsilon_0<3\%$	Mixed control $\text{Hem.} \rightarrow \text{Fe}$	14.2
⑤	SPITZER et al. ³⁾	700-1000	H_2	Dense tablet $0.7\text{cm} \times 1.0\text{cm}$, $\epsilon_0=2\%$	Mixed control* $\text{Hem.} \rightarrow \text{Fe}$	8.9
⑥	KOHL & MARINCEK ²⁶⁾	900-1200	$\text{H}_2\text{-CO}$	Dense wus. plate $1 \times 15 \times 30\text{ mm}^3$, $\epsilon_0=0\%$	Reaction control $\text{Wus.} \rightarrow \text{Fe}$	15.3
⑦	SMITH & McKEWAN ²⁷⁾	760-1120	$\text{H}_2\text{-CO}$	Porous pellet $D_p=1.5\text{-}1.9\text{cm}$, $\epsilon_0=29\%$	Reaction control $\text{Hem.} \rightarrow \text{Fe}$	11.9
⑧	OLSSON & McKEWAN ²⁸⁾	800-900	$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$	Dense tablet $0.6\text{cm} \times 0.6\text{cm}$, $\epsilon_0<2\%$	Measurements of D_e	
⑨	BOGDANDY & RIECKE ²⁹⁾	600-900	H_2	Porous pellet $D_p=0.3\text{-}3.1\text{cm}$, $\epsilon_0=26\%$	D_e by Thiele's method $\text{Wus.} \rightarrow \text{Fe}$	
⑩	Present authors	800-1100	$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$	Porous pellet $D_p=1.0\text{cm}$, $\epsilon_0=24\%$	Mixed control $\text{Wus.} \rightarrow \text{Fe}$	28.0

* Calculation for data ②.

表から、 H_2-H_2O 混合ガスでの実験が少ないのは、水蒸気添加の方法のむずかしさによると思う。また緻密ペレットまたはタブレットの還元が多いのは、緻密酸化鉄の場合、ガス-固体反応が起こるのは wustite-Fe 界面のみで、wustite までの還元は固相内拡散で進行すると仮定するか¹²⁾、ないしは断面観察から Fe_2O_3 , wustite 層の厚さが粒径に比較して十分に薄いとするならば、ヘマタイトペレットの還元であつても、wustite $\rightarrow$ Fe 還元の反応として扱える²⁴⁾解析上の容易さにあると思われる。厳密には緻密試料であつても、wustite 化の段階でかなり多孔質になるので、この解析方法は問題である。表の解析方法の欄で、hem. $\rightarrow$ Fe とあるのは $Fe_2O_3\rightarrow$ Fe の還元を 1 段の反応として扱つたもの、wus. $\rightarrow$ Fe とあるのは wustite $\rightarrow$ Fe の還元段階を分離して解析したものである。

表の最後の欄に k_c の活性化エネルギー ΔE の値を示してあるが、これは文献中の値をそのまま記載したものである。 ΔE は k_c の定義により異なってくるので、ガス基準にするか、鉱石基準にするか、あるいは頻度因子に絶対温度の項を考慮するかどうかで、2~3 kcal/mol 程度の差は生じる。それゆゑ ΔE の比較には k_c の定義を揃えて行なわねばならない。しかしそれにしても文献中の ΔE が 9~15 kcal/mol であるのに対して、本報の 28 kcal/mol は過大な値である。

そこで k_c の絶対値を比較したのが Fig. 12 である。ただし k_c の定義の異なるものについては著者がガス基準の [cm/sec] 単位に換算してある。図中で実線は緻密な試料を使つたもの、破線は多孔質な試料を使つたものである。太い実線で示した⑥の線は KAHL ら²⁶⁾の wustite の薄片試料を使つた実験値で、一応実験条件から正確な化学反応速度係数を表わしているとみることができよう。これに対して他のデータは Fe_2O_3 から出発したものであり、温度を考慮するとすべてこの値より大きくなっている。しかし還元条件、解析方法が違つてもかわらず McKEWAN らの値に近い結果になつていくものが多い。

McKEWAN のデータより 3~4 倍大きくなつていく⑤の線は SPITZER ら²⁵⁾が McKEWAN の②のデータを混合律速で再計算したものである。彼らは H_2O の吸着項も認めているので厳密ではないが、この例にみるように同一データを混合律速で解析すると、拡散抵抗、境界膜抵抗に相当する分だけ k_c は大きくなる。著者らのデータも反応律速を仮定して、 θ_c から k_c を求めるならば、McKEWAN の線の延長上に位置して、活性化エネルギーも 15 kcal/mol 程度となつてよく一致することになる。

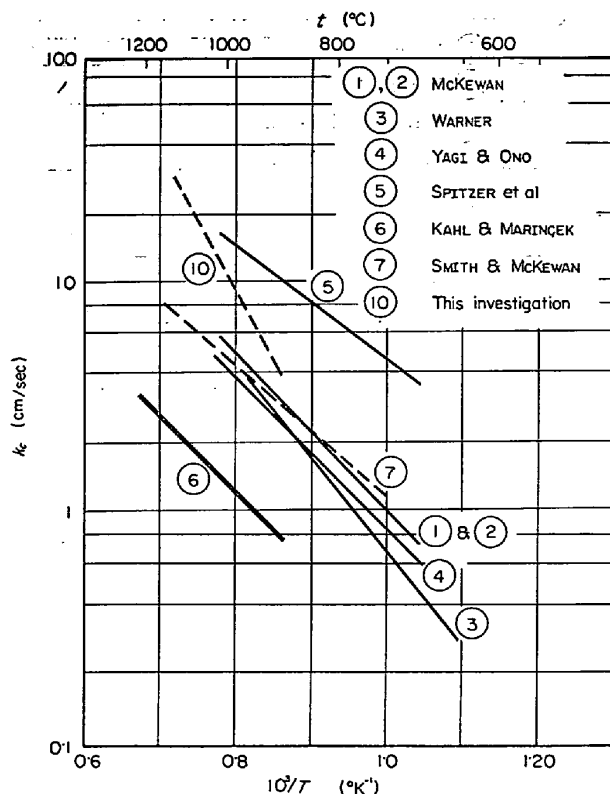


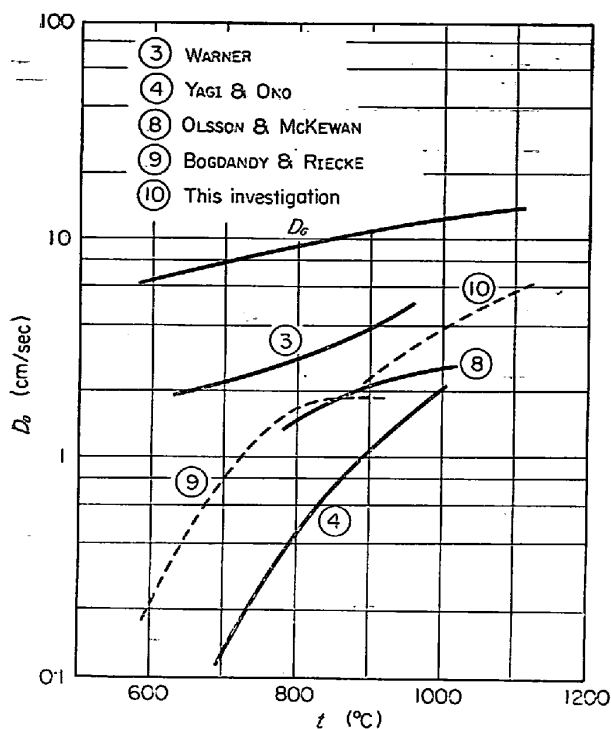
Fig. 12. Comparison of chemical reaction constants k_c .

しかしながら混合律速で解析したために図のように大きな温度勾配になつていく。正確な反応速度係数とみられる KAHL ら²⁶⁾の値に比較すると 900°C で約 5 倍、1100°C で約 12 倍の大きさになつていく。

このように k_c が理論値とみられる値より非常に大きくなつていく理由は、解析によつて得られた k_c は反応面がペレット外表面に平行な球面であると仮定した計算であるためである。実際には断面写真でみたように、反応帯を形成して、真の反応面積はかなり拡大している。先の倍率はこの反応面積の拡大率に相当している。したがつて k_c の活性化エネルギーが大きいのは、この反応面積の拡大率の温度依存性が大きいことを意味している。

本来還元によつてペレット構成粒子の大きさ、配位関係などが変わらないとするならば、拡散係数の温度変化は小さいから、 k_c の活性化エネルギーは理論的な反応速度係数 k_{Th} の値の 1/2 程度まで小さくなるはずである³⁰⁾。この場合その傾向が逆になつていくのは、還元ペレットの細孔が未還元時の細孔より大きくなつていくこと、さらにその量的な関係の温度依存性が大きくなつていくことによると考えられる。結局還元鉄核の生成や粒度に対する温度の影響がここに現れていくと見られる。

次に粒内拡散係数 D_e を比較したのが Fig. 13 であ

Fig. 13. Comparison of intraparticle diffusivities D_e .

る。実験者により大きくばらついているが、 D_e は実験条件の影響を受けやすいためとみられる。多孔質なペレットでは低温度域還元のように生成する細孔が 0.1μ 以下で小さい場合には、原料ペレットの持つ細孔が D_e に対して支配的であるから、拡散率 δ で考えれば温度による変化はなくなる⁷⁾。しかし高温域では Fig. 6 にみるように、 800°C くらいまではマクロ孔とミクロ孔の二元構造がはつきりしているが、 900°C 以上になると両細孔の分布域が重畳してきて、マクロ孔の分率が增大する。したがって拡散率 δ も温度勾配を持つことになる。

いま D_e について、その大きさがマクロ孔の分率 ε_a で表わされるとする次の近似式が成立つとして、

$$D_e = \delta \cdot D_G = \varepsilon_a^2 \cdot D_G \quad \dots\dots\dots (10)$$

(6)式に対応する ε_a を計算してみると、 900° 、 1000° 、 1100°C に対して、それぞれ 0.47 、 0.59 、 0.71 となる。初期気孔率の $\varepsilon_0 = 24\%$ ペレットが還元されて、膨張、収縮がなかつたとすると、全気孔率は 0.63 であるから高温側では粒径膨張も含めて全気孔が ε_a に相当していることになり、低温側ではミクロ孔の一部が有効であるという計算になる。

ところで(10)式は粒内拡散が分子拡散にあることを前提としたものであるが、実際には Knudsen 拡散の関与が考えられる。Knudsen 拡散と分子拡散の重畳域にある総括拡散係数は次式で計算される³²⁾。

$$1/\bar{D} = 1/D_G + 1/D_K \quad \dots\dots\dots (11)$$

上式は両拡散を抵抗の形で積算した近似式であるが、いま 1000°C 、 1 atm 下の H_2 - H_2O 系について、両抵抗が等価になる細孔半径 r_p を逆算すると、 H_2 について 5μ 、 H_2O について 15μ となる。そこで両拡散の重畳域を $\bar{D}$ に対して相互に 10% 以上の影響を持つ範囲とすれば、上の r_p の値の上下に各 1 桁の範囲が重畳域になる。したがって細孔分布と比較して Knudsen 拡散の介入は十分考えられる。

しかし Knudsen 拡散域にあるデータを分子拡散域として解析した場合の D_e は次の式で補正すればよい²⁰⁾。
(H_2O の拡散係数について)

$$D_e = \frac{1+K}{1+mK} \cdot D_e^\circ \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 D_e° が分子拡散域として求めた拡散係数、 m が H_2O と H_2 の拡散係数の比で Knudsen 域ならば $1/3.0$ である。いま Fig. 6 から平均細孔半径を 2.0μ とすれば、 1000°C で $m = 1/1.4$ になり、補正係数 $(1+K)/(1+mK)$ は 1.13 となる。したがって解析結果に対して 13% 程度の補正が必要になることになるが、細孔形状が WARNER²⁵⁾ の指摘しているように bottle-neck 型であること、細孔分布の範囲が広く平均細孔半径が求め難いことなどを考えて上の補正は行なわなかつた。補正係数の大きさからみて、 D_e の値は実際と太差はないといえる。

ただし拡散率 δ を求めるさいに総括拡散係数 $\bar{D}$ を基準にして求めるならば、 δ の温度勾配はもつと小さくなるであろう。八木ら¹⁷⁾は Fig. 13 にみるように、彼らの D_e の絶対値は非常に小さくなっているが、 $\bar{D}$ を使つてラビリンス係数を求めるならば妥当な値になることを報告している。なお Knudsen 拡散が介入すると H_2 と H_2O の拡散係数の差により反応面での圧力上昇が考えられるが、この値も八木ら¹⁷⁾が 900°C 還元に対して試算した場合で最高 7% 程度となつていたので、その影響も実験誤差範囲内と考えられる。

細孔構造から D_e ないし δ を推算する方法は二元系の多孔質体については比較的よく合う計算式も提出されているが³¹⁾、一元系の場合の(10)式は必ずしも精度がよくないので³³⁾本報では実用的な立場から、簡単な形の(6)式または(7)式のままと止めておいた。

k_c と D_e の相互関係については、低温度域還元での考察³⁰⁾を適用すると、反応面積の拡大率 γ が触媒反応における Thiele の計算法によるガスの濃度勾配に逆比例すると仮定して、次の比例関係が導かれる。

$$k_c = k_{\text{Th}} \cdot \gamma \propto k_{\text{Th}} \cdot \sqrt{D_e/K_c} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$K_c = \frac{3(1-\epsilon_0)}{r_c} \cdot k_{Th}(1+1/K) \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで ϵ_0 と r_c は低温域還元と異なり、未還元時の気孔率と構成粒子半径ではなく、wustite まで還元された状態における気孔率と粒子径である。したがってこれらは還元温度の影響を大きく受けるものであつて、その結果 K_c の温度勾配が k_{Th} のそれより大きくなるために、 γ が温度勾配を持つものと考えられる。

さらに詳細な検討はミクロな反応機構の問題になるので、本報の実験範囲では不十分であり、今後の研究課題である。Fig. 9 の気孔率 ϵ_0 の影響についても十分な考察根拠を持たないので現象的な報告に止める。

4.3 総括還元速度について

以上のようにヘマタイトペレットの H_2 還元について wustite $\rightarrow$ Fe 段階の反応速度係数と粒内拡散係数は求めたのであるが、総括の還元速度を知るためには、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow$ wustite の段階の各係数も必要である。したがって3段の逐次反応と考えると、各段の反応速度係数と粒内拡散係数に境界係数を加えて7変数が必要になる。

OSMAN ら³⁴⁾はヘマタイト鉱石およびペレットのCO還元からこの7変数を求める解析を行なっているが、1つの還元曲線から7変数を求めるのは任意性が大きすぎて、解析は不可能に近いと考えられる。したがって前段の反応についての係数は Fe_3O_4 , wustite の各段階で止まる還元条件での実験から求めるのが適切であると考えられる。これには水蒸気濃度を大きくする必要があり、実験手法上困難であつたので、本報では扱えなかつた。

ここでは断面観察において Fe_3O_4 相が少ないことから、 $Fe_2O_3 \rightarrow$ wustite $\rightarrow$ Fe の2段の逐次反応を考え、両反応ともトポケミカルに進行するとした、Fig. 14 に示したモデルで総括の反応速度を計算してみた。ただし第2反応の速度係数と粒内拡散係数には先に求めた値を使用し、第1反応 ($Fe_2O_3 \rightarrow$ wustite) については粒内拡散係数を第2反応の1/2と仮定して、反応速度係数は実験による還元曲線に一致するように試行法で求めることにした。なお第1反応の平衡定数には Fe_2O_3 -wustite 系の値を使った。

計算は電子計算機を使い、時間刻みを0.1 secとして、Runge-Kutta 式による逐次計算で時間対還元率の関係を求めた。しかし両反応を併発とした場合、第2反応に対して計算値と実験値の間かなりの時間のずれを生じるので、第2反応は総括還元率が20%に達するまで開始されないとする条件を付け加えた。純 H_2 による還元について

の計算値と実験値の比較を Fig. 15 に示した。900°, 1000°C についてはまだ10 sec 程度の時間のずれが認められるが、ほぼ近い還元曲線になつている。この場合の第1反応の反応速度係数は次の式で表わされるものである。

$$k_{c,1} = 1.23 \times 10^4 \cdot e^{-8000/T} \text{ [cm/sec]} \quad \dots\dots\dots (15)$$

しかし、これは計算の仮定から正しいものではない。また H_2O 濃度が高い場合には、ずれが大きくなる。第2反応の開始が遅れる形になるのは固相内拡散による第1反応の進行が寄与しているものと考えられるが、さらに wustite までの還元はかなり速いから、反応熱による粒子内温度の低下も影響していると考えられる³⁵⁾。これらは wustite までの段階の速度係数を正確に求めた上でないと解析することができない。今後検討すべき問題である。

800°C 以下の還元についても解析を成しえなかつたが600°~800°C の中間温度域については還元の最後までマクロなトポケミカルモデルを適用することは不適当と考

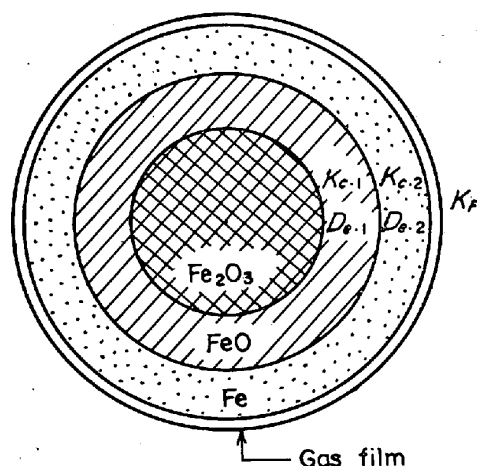


Fig. 14. A reaction model for overall reduction.

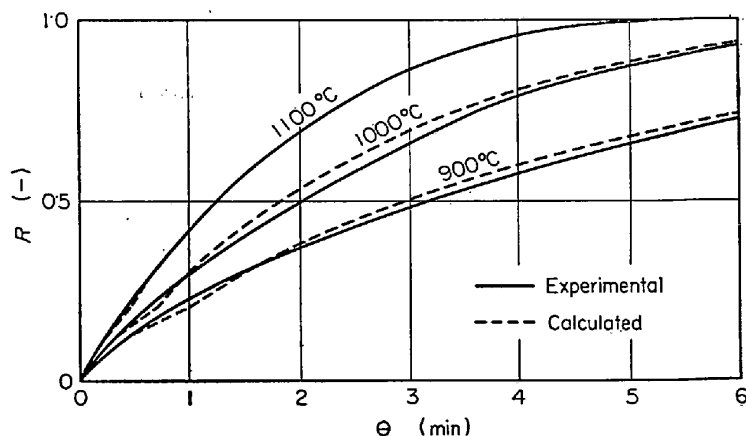


Fig. 15. Comparison between the calculated reducing curve and experimental for overall reduction with H_2 .

えられる。これらについては反応モデルの修正が必要であるので、今後検討したいと考えている。

5. 結 言

粉碎したブラジル鉱石から作った多孔質な酸化鉄ペレットを H_2-H_2O ガスにより $800^\circ\sim 1100^\circ C$ で還元した。あわせて、還元途中のペレットの断面観察と還元ペレットの細孔分布を測定した。断面観察から wustite $\rightarrow Fe$ の還元ステップは外周から層状に還元相が生成するマクロなトポケミカル様式で進行していると認められた。そこで $900^\circ\sim 1100^\circ C$ の還元データについて、還元曲線の還元率 30% 以上の部分がこの還元過程に相当しているとして、反応、拡散、境膜の抵抗および反応生成ガスの稀釈効果の影響も加えた混合律速で解析した。 $800^\circ C$ の還元では、還元 Fe 中に未還元 wustite が残るために上記トポケミカルモデルの適用に限界があり解析はできなかった。

解析から求めた $900^\circ\sim 1100^\circ C$ に対する化学反応速度係数は緻密な wustite についての値の 5~12 倍になっており、粒内拡散係数の拡散率は $0.2\sim 0.5$ であった。そしてこれらの見かけ活性化エネルギーはそれぞれ約 28 kcal/mol と 13 kcal/mol であった。この値は従来の文献値に比較するとかなり大きな値であるが、ペレットが多孔質であること、還元温度による還元鉄の状態すなわち、粒度や気孔の大きさなどの温度依存性が大きいことによるものと考えられる。

Fe_2O_3 から Fe までの総括還元速度については、wustite までの還元の諸係数を求めないと正確にはわからないが、 $Fe_2O_3 \rightarrow wustite \rightarrow Fe$ の 2 段階逐次反応として近似的にはある程度推定することができる。

記 号

C, C_e, C_F : ガス中の水蒸気濃度, 平衡水蒸気濃度, 還元ガス中の水蒸気濃度, mol/cm³ or %

d_0 : ペレット中の被還元酸素濃度, mol/cm³

$D_e, D_G, D_K, \bar{D}$: 粒内有効拡散係数, 分子拡散係数, Knudsen 拡散係数, 総括拡散係数, cm²/sec

G : ガスの質量速度, g/cm²·sec

k_c, k_{c-1}, k_{Th} : 化学反応速度係数, 第 1 反応の化学反応速度係数, 真の化学反応速度係数, cm/sec

k_F, k'_F : 境膜物質移動係数, 同補正值, cm/sec

K : 反応の平衡定数, -

Q : ガス流量, cm³/sec

r_0, r_i, r_p, r_c : ペレット半径, 反応界面半径, 細孔半径, ペレット構成粒子の半径, cm

R : 還元率, fraction or %

t : 温度, $^\circ C$

T : 絶対温度, $^\circ K$

V : 水蒸気生成量で表わしたペレット 1 箇の反応速度, mol/sec

W_0 : ペレット重量, g

$\epsilon_0, \epsilon_p, \epsilon_a$: ペレットの還元前の気孔率, 同還元後の気孔率, マクロ孔の分率, % or fraction

δ : 拡散率 $= D_e/D_G$, -

θ : 時間, sec or min

$\theta_c, \theta_D, \theta_F$: 化学反応抵抗, 拡散抵抗, 境膜抵抗のみを考えた反応終了時間, sec or min

$\theta_R, \theta_{C-R}, \theta_{D-R}, \theta_{F-R}$: 還元率 R に達する総括および反応抵抗のみ, 拡散抵抗のみ, 境膜抵抗のみを考えた反応時間, sec or min

θ'_c : 化学反応律速を仮定した反応終了時間, sec or min

$\lambda_c, \lambda_D, \lambda_F$: 化学反応, 粒内拡散, 境膜の抵抗

μ : ガスの粘度, g/cm·sec

ρ_0, ρ_p : ペレットの還元前の見掛け密度, 同還元後の見掛け密度, g/cm³

文 献

- 1) W. M. McKEWAN: Steel Making, The Chipman Conference, (J. F. Elliott, Ed., 1965), p. 141~155 [MIT, Press]
- 2) N. J. THEMELIS and W. H. GAUVIN: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 290~300
- 3) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 726~742
- 4) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHIBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1715~1724
- 5) N. B. GRAY and J. HENDERSON: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1213~1217
- 6) 草川, 川崎: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, p. 49
- 7) 原, 須賀田, 会田, 近藤: 金属学会誌, 31 (1967), p. 207~212
- 8) H. K. KOHL and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 411~418
- 9) 須賀田, 会田, 原, 近藤: 金属学会誌, 31 (1967), p. 574~580
- 10) 近藤, 原, 須賀田, 土屋: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 724~726
- 11) H. SCHENCK, A. MAJDIC, and U. PUTZER: Stahl u. Eisen, 87(1967), p. 1065~1070
- 12) J. O. EDSTRÖM: J. Iron Steel Inst., 175(1953), p. 289~304
- 13) L. BOGDANDY, H. P. SCHULZ, and B. WURZNER: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 401~409
- 14) H. SCHENCK, A. MAJDIC, and U. PUTZER: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p. 669~673

- 15) 八幡製鉄, 東研: 学振委54資料, No 54-1088, (1967, 10, 17)
- 16) H. W. CLAIR: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1145~1152
- 17) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISI J, 8(1968), p. 377~381
- 18) 佐藤: 化学工学, 28 (1964), p. 490~494
- 19) 原, 会田, 近藤: 金属学会誌, 32 (1968), p. 73~77
- 20) 原, 土屋, 近藤: 金属学会誌, 32 (1968), p. 77~83
- 21) 化学工学便覧(2版), (1950), p. 391, [丸善]
- 22) J. FEINMAN, N. D. SMITH, and D. A. MUSKAT: I & EC Process Des. Dev., 4 (1965), p. 270~274
- 23) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 2~5
- 24) W. M. McKEWAN: Reactivity of Solids, 5 (1965), p. 623~631
- 25) N. A. WARNER: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 163~176
- 26) H. K. KOHL and B. MARINECK: Helv. Chem. Acta, 48(1965), p. 1857~1867
- 27) N. D. SMITH and W. M. McKEWAN: Blast F., Coke O. and Raw M. Proc., 21(1962), p. 3~13
- 28) R. G. OLSSON and W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1518~1522
- 29) L. BOGDANDY and H. G. RIECKE: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 603~609
- 30) 原, 会田, 近藤: 金属学会誌, 31(1967), p. 987~992
- 31) N. WAKAO and J. M. SMITH: Chem. Eng. Sci., 17(1962), p. 825~834
- 32) W. G. POLLARD and R. D. PRESENT: Phys. Rev., 73(1948), p. 762~774
- 33) 若尾: 化学工学: 31 (1967), p. 832~836
- 34) M. A. OSMAN, F. S. MANNING and W. O. PHILBROOK: A.I.Ch.E.J., 12(1966), p. 685~692
- 35) A. K. LAHIRI: J. Iron Steel Inst., 206(1968), p. 925~929