

UDC 622.341.1-188 : 669.162.282 : 541.127.3

論 文

昇温過程における酸化鉄ペレットの還元速度*

井口 義章**・牧 章***・井上 道雄**

Reduction Rate of Iron-Oxide Pellets Under Heating Series

Yoshiaki IGUCHI, Akira MAKI, and Michio INOUE

Synopsis :

Based on the fact that gas diffusibility ($D_e/D_{H_2-H_2O}$) of reduced iron depends on its reduction temperatures remarkably, a mathematical model of diffusion rate through shell layer of reduced iron under heating series was presented.

This model was examined by reduction experiments which were carried out in isothermal conditions and heating series using ferric oxide pellet. By analyzing the rates of isothermal reduction by the unreacted core model, parameters of chemical reaction constant k_r and intraparticle diffusivity D_e were estimated as functions of reduction temperature.

The reduction rates under heating series were calculated by using a model in which the above parameters were substituted. Those calculated results agreed well with the experimental results.

1. 緒 言

昇温過程における鉄鉱石のガス還元については、900°C 以上の高温域で CO 還元についての研究¹⁾がなされているほか、低温域では温度とガス組成が連続的に変化する条件下で、鉄鉱石、ペレット、焼結鉱などの下向流と、ガスの上昇流の向流還元の研究²⁾³⁾がある。

しかし、この場合、個々の単一ペレット、粒が昇温過程で還元されるという条件下で生成した還元鉄内のガス拡散速度が、還元速度にどのような寄与をするかについてはいまだ明らかにされていない。

一般に、還元鉄の細孔径分布、ひいては還元鉄内のガス拡散速度はその還元温度にかなり強く依存する。

そこで、著者らは、昇温過程における還元においては個々のペレットの還元鉄層は外周部から中心に向かって連続的に高い温度で還元されたものであることに注目して、単一ペレットの昇温過程における還元実験を行ない、等温還元から得た速度パラメーターを使つて計算した結果と比較検討した。

もとより、昇温過程の還元においては、還元鉄内のガス拡散のみならず、各段階還元の反応速度、反応帯の広がり、反応界面の温度など多くの問題があるが、本研究では、界面の未反応核モデルを使用して、還元鉄内のガ

ス拡散に関する問題を中心に検討した。

2. 数 学 モ デ ル

昇温過程におけるペレットのガス還元速度を一界面の未反応核モデルで記述する。

反応界面における化学反応の速度は、同じ温度での等温還元の化学反応の速度に等しいと考えることができる。

還元鉄の性質は昇温によつて変化しないと仮定する。

いま、半径 r_0 、重量 W の球状ペレットが還元率 F (小数表示) まで還元されたときの還元鉄球殻内の平均ガス拡散率を求める。

還元温度 T は時間 t の関数として (1) 式で与えられる。

$$T = g(t) \dots\dots\dots (1)$$

未反応核の半径 r_i は (2) 式から求まる。

$$r_i = r_0(1-F)^{1/3} \dots\dots\dots (2)$$

還元鉄の体積 V_{iron} は、等温還元の還元鉄の見掛け密度 $\rho_{\text{iron}}(T)$ 、ペレットの被還元酸素の重量比 f を用いて (3) 式で与えられる。

$$V_{\text{iron}} = W \cdot (1-f) \int_0^F \frac{dF}{\rho_{\text{iron}}(T)} \dots\dots\dots (3)$$

したがつて、還元率 F のときのペレットの半径 r_s は

* 昭和 46 年 3 月本会講演大会にて一部発表 昭和 49 年 7 月 29 日受付 (Received July 29, 1974)

** 名古屋大学工学部 工博 (Nagoya University, Furo-cho, Chikusaku, Nagoya 464)

*** 名古屋大学大学院 (現在 日本鋼管(株)福山製鉄所) (Nagoya University)

(4)式となる.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot V_{\text{iron}} + r_i^3 \right)^{1/3} \quad (4)$$

かくして, 内径 r_i , 外径 r_s の球殻状還元鉄の平均ガス拡散率 $\bar{D}_e/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ は(5)式で計算される.

$$\frac{1}{\bar{D}_e/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}} = \int_{r_i}^{r_s} \frac{dr}{r^2 \cdot h(T)} \left/ \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_s} \right) \right. \quad (5)$$

ただし, $h(T)$ は等温還元された還元鉄の拡散率であり, 還元温度の関数である.

このようにして, 昇温過程におけるペレットの還元速度は, 等温還元の化学反応速度定数 $k_r(T)$ と $\bar{D}_e$ を使つて(6)式で計算することができる.

$$\frac{dr_i}{dt} = \left(\frac{-1}{RTC_0} \right) \left(p_{\text{H}_2}^b - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^b}{K} \right) \left[\frac{r_i^2}{r_s^2 \alpha} + \frac{r_i(r_s - r_i)}{r_s \beta} + \frac{1}{k_r} \right] \quad (6)$$

ここで, α , β はそれぞれガス境膜内ガス拡散, 還元鉄内ガス拡散に関するパラメーターであり, それぞれ(7), (8)式により, k_f , $\bar{D}_e$ の関数として表わされる.

$$\alpha = \frac{K \cdot k_f(\text{H}_2\text{O}) \cdot k_f(\text{H}_2)}{K \cdot k_f(\text{H}_2\text{O}) + k_f(\text{H}_2)} \quad (7)$$

$$\beta = \frac{K \cdot \bar{D}_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot \bar{D}_e(\text{H}_2)}{K \cdot \bar{D}_e(\text{H}_2\text{O}) + \bar{D}_e(\text{H}_2)} \quad (8)$$

以上が著者らの提案する数学モデルであり, モデル 1 とする.

一方, モデル 1 と比較するため, 単純に等温還元での還元鉄内ガス拡散率 $h(T)$ を $\bar{D}_e/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ の代りに用いて, 還元速度を計算した (モデル 2).

3. 実験試料および実験方法

試薬特級の Fe_2O_3 を攪拌搗潰機によつて粉碎した粉体の約 12 g を内径 16 mm 長さ約 150 mm のステンレスのパイプに充填し, 複動ダイスに約 2 kg の金鎚で合計 40 回の衝撃力を加えて成形した. これを大気中で約 900°C に加熱して, 圧粉体をその収縮を利用してステンレスパイプから分離し, つづいて 1300°C に 5 hr 焼成した. これを所定の大きさの球に削り出して実験に供した.

実験に使用した装置は Fig. 1 に示した自記示差熱天秤 (理学電機製) である. 反応管は内径 40 mm の透明石英管である. 加熱炉は 3 kW のカンタル線抵抗炉であり, 温度は PID 制御で SCR を作動させて, 所定温度の $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内におさめた.

還元剤は H_2 であり, ガス流量は限界流量以上である 4000~5000 cc(STP)/min とした.

A : H_2 in
B : N_2 in
C : Furnace
D : Pellet
E : Thermo-couple
F : Balance
G : Vacuum pump

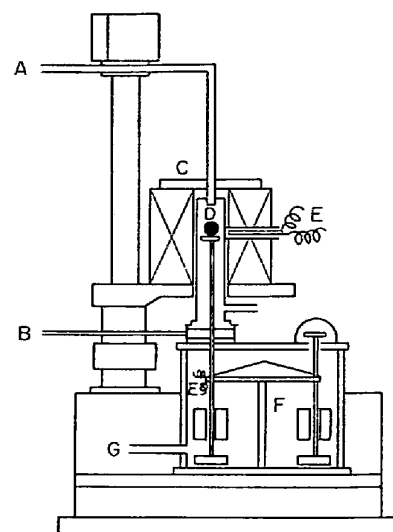


Fig. 1. Experimental apparatus.

還元温度は, 試料の約 5 mm 下で, 天秤支持棒中に挿入した Pt-Pt·13% Rh 熱電対で測定した.

還元の際には, あらかじめ直径および重量を測定した球状ペレットを熱天秤にセットし, 反応管内および天秤室内を窒素で置換し, N_2 流通下で所定温度 (昇温還元の場合は, 所定の昇温速度で還元開始温度) まで加熱し, H_2 に切り換えて還元した.

還元終了後, ペレットの再酸化を防止するため, H_2 雰囲気中で室温まで冷却し, N_2 雰囲気にした. その後, 大気中に取り出して, 重量および直径を測定した.

4. 速度パラメーターの決定(等温還元)

等温での還元の実験条件を Table 1 に示した. 使用した酸化鉄ペレットの平均半径は 0.53 cm, 平均気孔率は 9.9% であつた. 気孔率は Fe_2O_3 の真の密度 5.261 g/cm³⁴⁾ と見掛け密度から計算した.

還元中に亀裂を生じたものは解析から除外した.

等温での還元の実験結果に, 一界面未反応核モデルに基づく, ガス境膜内のガス拡散, 還元鉄内のガス拡散および界面化学反応の混合律速式を適用して, 化学反応速度定数および還元鉄内のガス有効拡散係数の 2 つの速度パラメーターを求めた.

本研究では, Table 1 に示した還元による体積収縮率から明らかなように, 還元後のペレットの体積は還元前の体積の約 30% だけ小さい. そこで, 還元速度の解析に際しては, 次の 2 つの仮定, (1)還元鉄の見掛け密度は一定である, (2)収縮は反応界面で酸化鉄から還元鉄に還元されるときに生ずる, のもとに還元による収縮を考慮した. なお, 体積収縮率は常温での測定によつた. 常温と還元温度では, 体積は必ずしも等しくないが,

Table 1. Experimental conditions and various characters of pellets.

No.	$p_{H_2}^b$ (atm)	T (°K)	W (g)	r_0 (cm)	r_e (cm)	$1 - \left(\frac{r_e}{r_0}\right)$ (—)	ε (—)	$\frac{k_r}{\left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)}$	$\frac{D_e}{\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)}$	$\frac{k_r'}{\left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)}$	$\frac{D_e'}{\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)}$
1	1.0	876	2.5465	0.507	0.443	0.332	0.378	0.466	0.116	—	—
2	1.0	887	2.8012	0.520	0.470	0.259	0.422	0.452	0.192	0.478	0.215
3	1.0	895	2.9580	0.531	0.493	0.201	0.471	0.489	0.165	0.475	0.202
4	1.0	920	3.1729	0.545	0.489	0.278	0.419	0.659	0.199	0.708	0.218
5	1.0	981	2.3152	0.488	0.436	—	—	1.45	0.588	—	—
6	1.0	983	2.5225	0.505	0.455	0.269	0.425	1.23	0.441	1.28	0.506
7	1.0	984	2.8964	0.531	0.480	0.261	0.438	1.29	0.463	1.35	0.515
8	1.0	984	2.5661	0.511	0.470	0.218	0.528	1.18	0.429	1.16	0.526
9	1.0	1022	2.8929	0.526	0.476	0.256	0.426	1.96	0.572	1.99	0.686
10	1.0	1022	2.6897	0.510	0.458	0.272	0.402	2.10	0.650	2.16	0.758
11	1.0	1076	2.9251	0.529	0.470	0.296	0.403	3.45	1.14	—	—
12	1.0	1080	1.7475	0.446	0.390	0.332	0.370	2.98	1.66	—	—
13	1.0	1085	3.2875	0.549	0.509	0.202	0.440	2.78	1.82	2.89	1.77
14	1.0	1088	3.0314	0.531	0.486	0.233	0.435	3.29	1.36	3.31	1.59
15	1.0	1137	3.1668	0.538	0.505	0.175	0.475	5.39	1.76	5.52	1.86
16	1.0	1174	2.6155	0.509	0.475	0.186	0.482	7.67	6.61	—	—

その差は Table 1 に示した値に比べて無視しうると考えた。

SCRIVER と MANNING⁵⁾は、上述の2つの仮定のもとに、還元速度式として(9)式を提出している。

$$\frac{1}{3\bar{\alpha}(1-\gamma^{1/3})} \ln \left\{ \gamma^{1/3} + (1-\gamma^{1/3}) \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^3 \right\} + \frac{r_0}{3\bar{\beta}(1-\gamma^{1/3})} \cdot \left[\frac{3(1-\gamma^{1/3})}{2} \left\{ \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^2 - 1 \right\} - \ln \left\{ \gamma^{1/3} + (1-\gamma^{1/3}) \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^3 \right\} \right] + \frac{r_i - r_0}{r_0 k_r} = \left(\frac{-1}{RT r_0 C_0} \right) \left(p_{H_2}^b - \frac{p_{H_2O}^b}{K} \right) \cdot t \quad (9)$$

ここで、 $\bar{\beta}$ は(8)式中の $\bar{D}_e$ の代りに D_e を使用したものである。 $\bar{\alpha}$ 、 $\bar{\beta}$ はそれぞれ α 、 β の還元中の平均値であるが、簡単のため、 $\bar{\alpha}$ はペレット半径が r_0 のときの値を使用し、 D_e は還元中変化しないと仮定して、 β も還元中変化しないとした。 γ は還元によるペレットの体積変化の程度を表わす定数であり、 Fe_2O_3 ペレットの場合 $(r_e/r_0)^3$ に等しい。

平衡定数 K は、wustiteの水素還元反応の平衡定数であり、(10)式⁶⁾から求めた。

$$\log K = 0.4044 - 688.5/T \quad (10)$$

k_f については、還元ガスと還元生成ガスの等モル拡散であるから、 $k_f(H_2) = k_f(H_2O)$ なる関係が成立し、Ranz-Marshallの関係、(11)式から計算した。

$$Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} / Sc^{1/3} \quad (11)$$

無次元数、 Sh 、 Re 、 Sc を計算するときに、次の物性値の温度式⁷⁾を使用した。

$$D_{H_2-H_2O} = 1.02(T/307)^{1.78} = 3.81 \times 10^{-5} T^{1.78} \quad (12)$$

$$\rho_{H_2} = 2 p_{H_2}^b / (RT) = 2.44 \times 10^{-2} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

$$\mu_{H_2} = 1.94 \times 10^{-6} T^{0.6729} \quad (14)$$

$$u = 2.22 \times 10^{-6} Q(T+203) \quad (15)$$

空塔速度 u は、著者らが実測した反応管中の H_2 の温度式を使つた計算式である。

(9)式を使用して、YAGI, ONO⁸⁾が行なつた解析方法によつて、 k_r と D_e を求めた。すなわち、(9)式の両辺を $(r_i/r_0 - 1)$ で割り、(16)、(17)式の関係をそれぞれ ξ 、 ψ で表わせば、(9)式は(18)式に変形できる。

$$\xi = \frac{1}{RT r_0 C_0 (1 - r_i/r_0)} \left(p_{H_2}^b - \frac{p_{H_2O}^b}{K} \right) \cdot t + \frac{1}{3\bar{\alpha}(1-\gamma^{1/3})(1-r_i/r_0)} \ln \left\{ \gamma^{1/3} + (1-\gamma^{1/3}) \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^3 \right\} \quad (16)$$

$$\psi = \frac{r_0}{3(1-\gamma^{1/3})} \left[\frac{3(1-\gamma^{1/3})}{2} (1 + r_i/r_0) + \frac{1}{(1-r_i/r_0)} \ln \left\{ \gamma^{1/3} + (1-\gamma^{1/3}) \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^3 \right\} \right] \quad (17)$$

$$\xi = \psi / \bar{\beta} + 1/k_r \quad (18)$$

(9)式が満たされるときには、 ξ を縦軸に ψ を横縦にとつて実験結果をプロットすれば、直線関係が成立し、その勾配から $\bar{\beta}$ (すなわち D_e)が、縦軸の切片から k_r が求まる。

ξ 対 ψ のプロットの一例を Fig. 2 に示した。ここで、 D_e は(19)式の関係によつて定義した。したがつて、 $D_e(H_2) = D_e(H_2O)$ のときには、 $D_e = D_e(H_2) = D_e(H_2O)$ となる。

$$\bar{\beta} = \beta = \frac{K \cdot D_e(H_2O) \cdot D_e(H_2)}{K \cdot D_e(H_2O) + D_e(H_2)} = \frac{K \cdot D_e}{1 + K} \quad (19)$$

一方、還元中のペレットの径の変化を無視した場合についても、(9)式で $\gamma=1$ として、同様に解析した。このとき得た化学反応速度定数を k_r' 、有効拡散係数を D_e' とした。解析によつて得た k_r 、 k_r' 、 D_e 、 D_e' を還元温度、

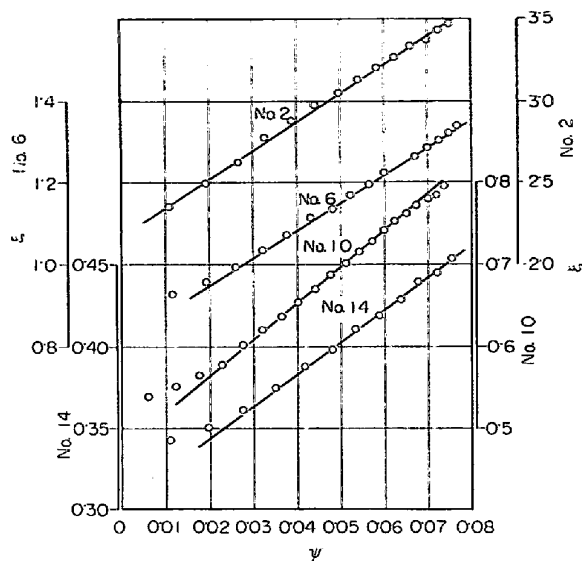


Fig. 2. Graphical analysis of reduction rate of iron-oxide pellet by mixed-control equation (Contraction is considered).

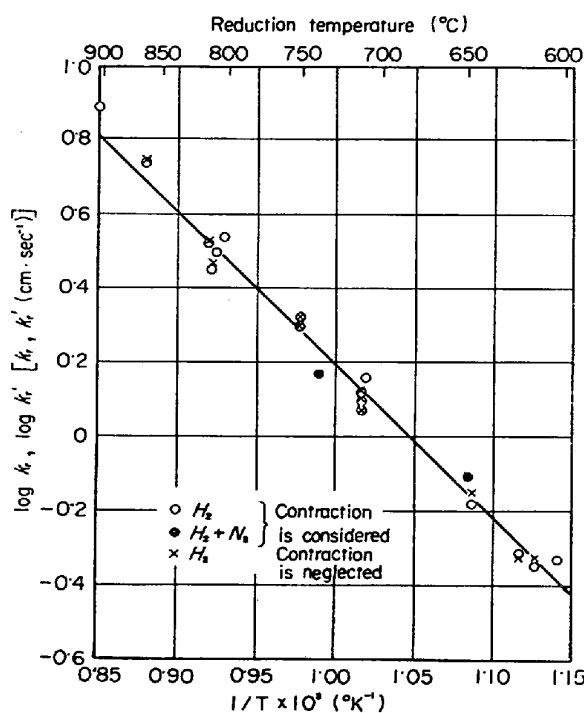


Fig. 3. Temperature dependence of chemical reaction constant.

収縮率, ペレット半径, 還元ペレットの気孔率とともに Table 1 に示した.

$k_r, k_r', D_e/D_{H_2-H_2O}, D_e'/D_{H_2-H_2O}$ の温度依存性を Fig. 3, 4 に示した.

これらの図から明らかなように, 収縮を考慮して求めた k_r と無視して求めた k_r' の間にはほとんど差がないが, 収縮を考慮して求めた $D_e/D_{H_2-H_2O}$ はそれを無視して求めた $D_e'/D_{H_2-H_2O}$ の値の約 12% だけ小さい.

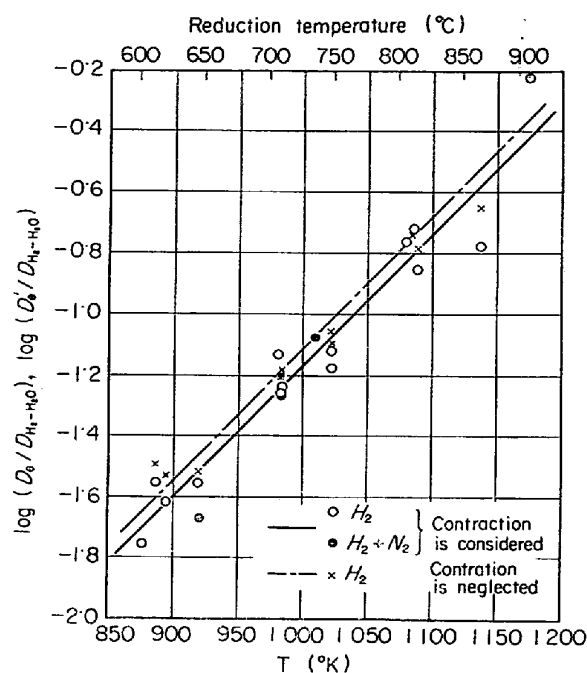


Fig. 4. Temperature dependence of intraparticle diffusivities.

$D_e/D_{H_2-H_2O}$ and $D_e'/D_{H_2-H_2O}$

しかし, この差はばらつきの範囲内にある. 図中の直線関係は (20), (21) 式で表わされる.

$$\log k_r = 4.307 - 4110/T \dots\dots\dots (20)$$

$$\log (D_e/D_{H_2-H_2O}) = 0.00459T - 5.769 \dots\dots\dots (21)$$

上で求めた k_r と D_e を使って, 還元中の粒径変化を考慮しながら計算した還元率 F と還元時間 t の関係を実験結果と比較した結果, 両者は還元率にして 2% の範囲内でよく一致した. 還元率の計算は (6) 式を Runge-Kutta 逐次積分法で大型計算機で数値計算した. そのときの時間刻みは 99% まで還元するに要する時間の約 100 分の 1 とした. なお, (6) 式中の r_s は等温還元では (22) 式となる.

$$r_s = [\gamma r_0^3 + (1-\gamma)r_i^3]^{1/3} \dots\dots\dots (22)$$

つぎに, k_r と D_e のばらつきが計算結果に与える影響をみる. Fig. 3 の結果から, k_r には (20) 式の $\log k_r$ に $+0.080, -0.073$, Fig. 4 の結果から, D_e には (21) 式の $\log (D_e/D_{H_2-H_2O})$ に $+0.137, -0.134$ の偏差を与えた. その結果, Fig. 5 に示したように, $D_e/D_{H_2-H_2O}$ の偏差の方が k_r よりも, 計算した還元率にいちじるしく大きな影響を与えることが分かった. 計算値の間の, k_r と $D_e/D_{H_2-H_2O}$ のばらつきによる最大の差は, 還元温度と還元率によるが, 還元率にして 5% であつた. したがって, 等温還元の結果の再現性は最大 7% と見積ることができる.

本研究で求めた k_r, D_e を使って, ガス境膜内ガス拡

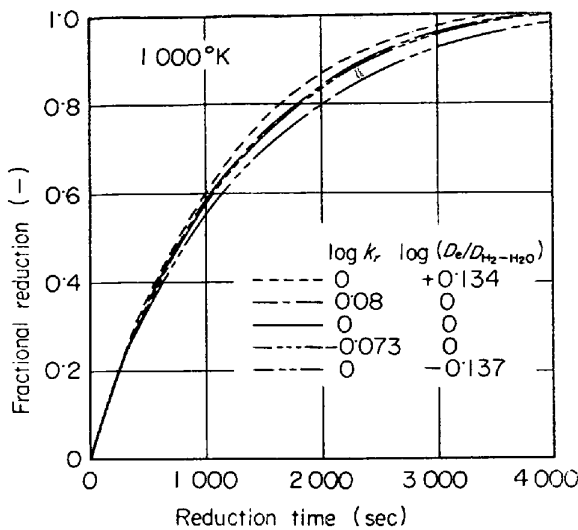


Fig. 5. Effects of values of k_r and $D_e/D_{H_2-H_2O}$ on reduction curves.

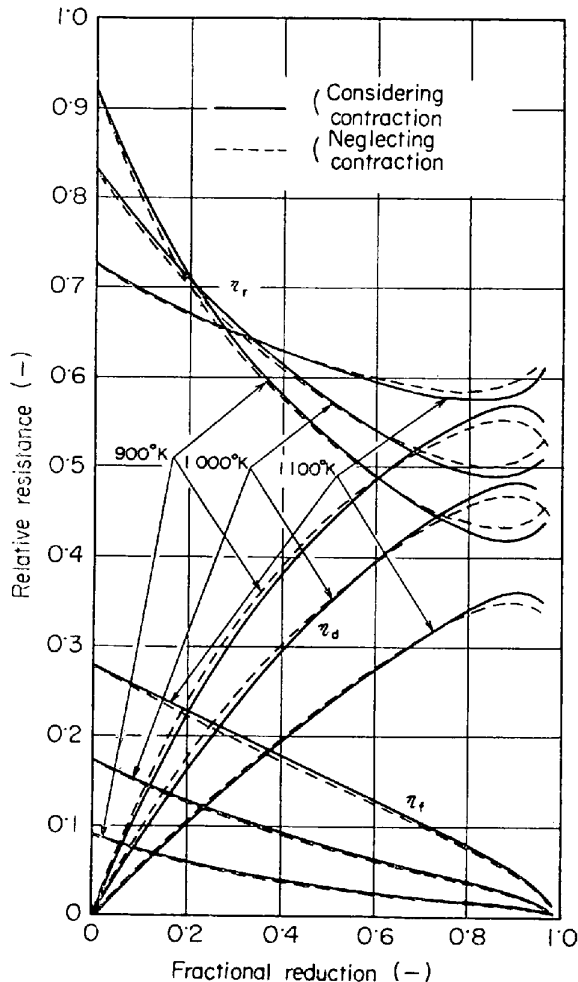


Fig. 6. Relations between relative resistance and reduction degree.

散, 還元鉄内ガス拡散, 界面化学反応の3つの抵抗, それぞれ $r_i^2/(r_s \cdot \alpha)$, $r_i(r_s - r_i)/(r_s \cdot \beta)$, $1/k_r$ が全抵抗に占める割合を, 一例として Table 1 の No 16 の条件

(r_0 , r_s , C_0 , γ)で, 900, 1000, 1100°K で計算した. また, 他の条件はすべて同じにして, γ のみを $\gamma=1$ (還元によるペレットの粒径変化がない) とした場合についても計算した. $\gamma=1$ のときの D_e' としては, Fig. 4 中の破線の関係である (23)式を使用した.

$$\log (D_e'/D_{H_2-H_2O}) = 0.00459T - 5.715 \dots \dots (23)$$

その結果, Fig. 6 に示したように, 還元温度が高くなるとともに, 還元鉄内のガス拡散抵抗の割合が減少し, 界面化学反応抵抗の割合が増加する. 森山, 八木, 鞭⁹⁾あるいは高橋, 八木, 大森¹⁰⁾の結果と異なる. これは, D_e の方が k_r より温度依存性が大きいことによる.

つぎに, 本研究で得た k_r と D_e の値を既往の研究結果とともに Fig. 7, 8 に示した. これらの結果は, 本研究と同様に, ガス境膜内ガス拡散, 還元鉄内ガス拡散および界面化学反応のすべてを考慮に入れた混合律速式による解析結果である. 原¹¹⁾らの結果は wustite $\rightarrow$ iron の還元であり, OLSSON¹²⁾らの結果は拡散速度の実測値から求めた D_e であるほかは, すべて hematite $\rightarrow$ iron の還元の結果である. k_r , D_e とも他の研究者の結果の中間に位置しており, 原らの結果のほぼ低温側への延長線上にある.

還元鉄の見掛け密度 ρ_{iron} と還元温度の関係については, Fig. 9 に示すように, 還元温度が高くなるとともに ρ_{iron} は減少する傾向にある. (3)式の計算には図中の

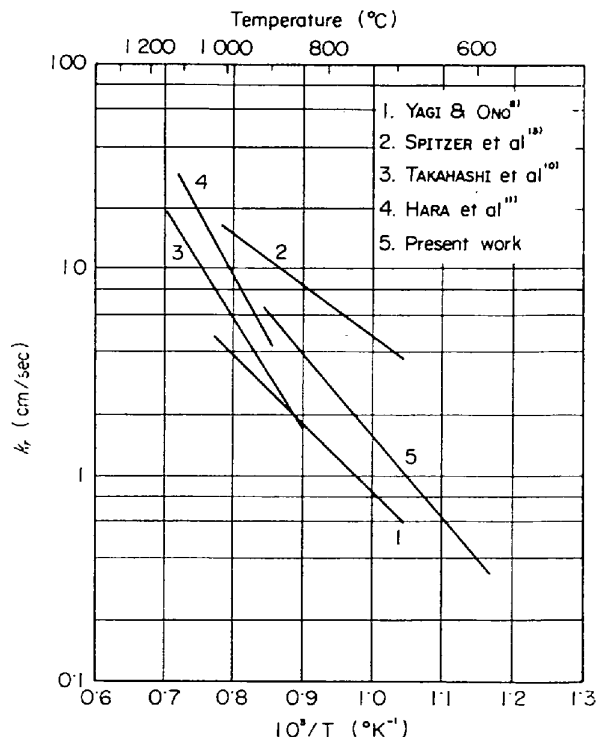


Fig. 7. Comparison of chemical reaction constants k_r .

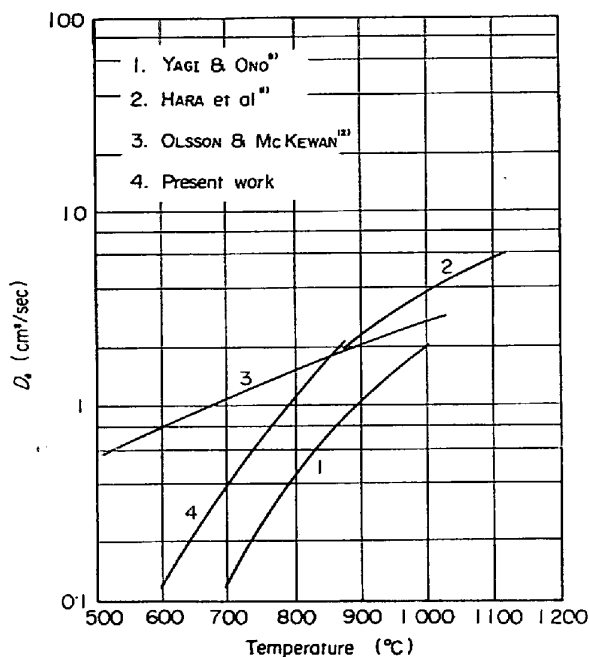


Fig. 8. Comparison of intraparticle diffusivities D_e .

実線の関係を用いた。

5. 実験値と計算値の比較

昇温過程における、ペレットの水素還元の実験条件およびペレットの特性値を Table 2 に示した。なお、還元開始温度は 600°C より高い温度とした。

まず、昇温速度が 10°C/min の場合について、ペレットの半径と見掛け密度、還元開始温度をできるだけ同一にして、還元曲線の再現性をみた。結果を Fig. 10 に

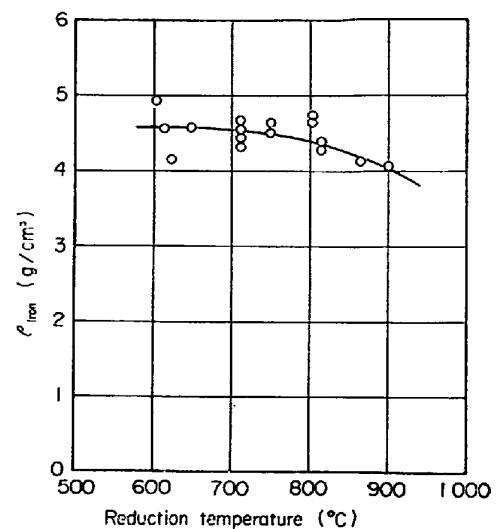


Fig. 9. Dependency of apparent densities of reduced iron in isothermal condition on reduction temperature.

示した。6つの還元曲線は、還元率にして最大7%の差を示す。しかし、還元曲線には粒径の影響がなおも入っているの、再現性は十分にあるとみなしうる。

昇温過程における還元においても、等温還元におけると同様に、未反応核モデルが適用できることは、Photo. 1の部分還元したペレットの断面写真で、マクロに見れば鋭い反応界面が見られることから明らかである。

また、Photo. 2に示した 10°C/min の昇温条件下で還元したペレットの破断面の、周辺部と中心部の走査電子顕微鏡の写真から明らかのように、その組織は中心からの距離、すなわち還元された温度によって異なっており、著者らの考え方と定性的に一致している。

Table 2. Experimental conditions and various characters of pellets.

No.	$\frac{dT}{dt}$ (°C/min)	T_s (°C)	T_e (°C)	W (g)	r_0 (cm)	ρ_{oxide} (g/cm³)	r_e (cm)	ρ_{iron} (g/cm³)	$1 - \left(\frac{r_e}{r_0}\right)^3$ (-)
17	0.5	606	743	2.8160	0.524	4.68	0.439	5.59	0.414
18	1.0	606	814	2.8650	0.527	4.67	0.446	5.41	0.396
19	2.5	656	894	3.0421	0.534	4.76	0.450	5.59	0.405
20	5.0	611	1020	2.7638	0.521	4.66	0.453	4.98	0.346
21	10	601	1040	2.8909	0.524	4.79	0.484	4.27	0.214
22	10	605	1040	2.7424	0.517	4.74	0.475	4.28	0.226
23	10	607	1040	2.5035	0.501	4.74	0.457	4.39	0.244
24	10	607	1040	2.7560	0.519	4.70	0.476	4.28	0.230
25	10	611	1040	2.6157	0.509	4.73	0.469	4.25	0.222
26	10	612	1040	2.4380	0.496	4.77	0.460	4.20	0.206
27	10	613	1040	3.0722	0.537	4.74	0.499	4.14	0.199
28	10	615	1040	3.0396	0.538	4.65	0.507	3.90	0.164
29	10	625	1040	2.9011	0.529	4.52	0.486	4.23	0.225
30	10	668	1040	2.7080	0.516	4.71	0.479	4.12	0.200
31	10	714	1040	2.5995	0.509	4.72	0.471	4.15	0.205
32	20	608	1040	2.7920	0.519	4.77	0.508	3.55	0.062
33	20	625	1060	2.6348	0.513	4.66	0.501	3.50	0.068
34	20	639	1070	3.4723	0.560	4.73	0.556	3.37	0.019

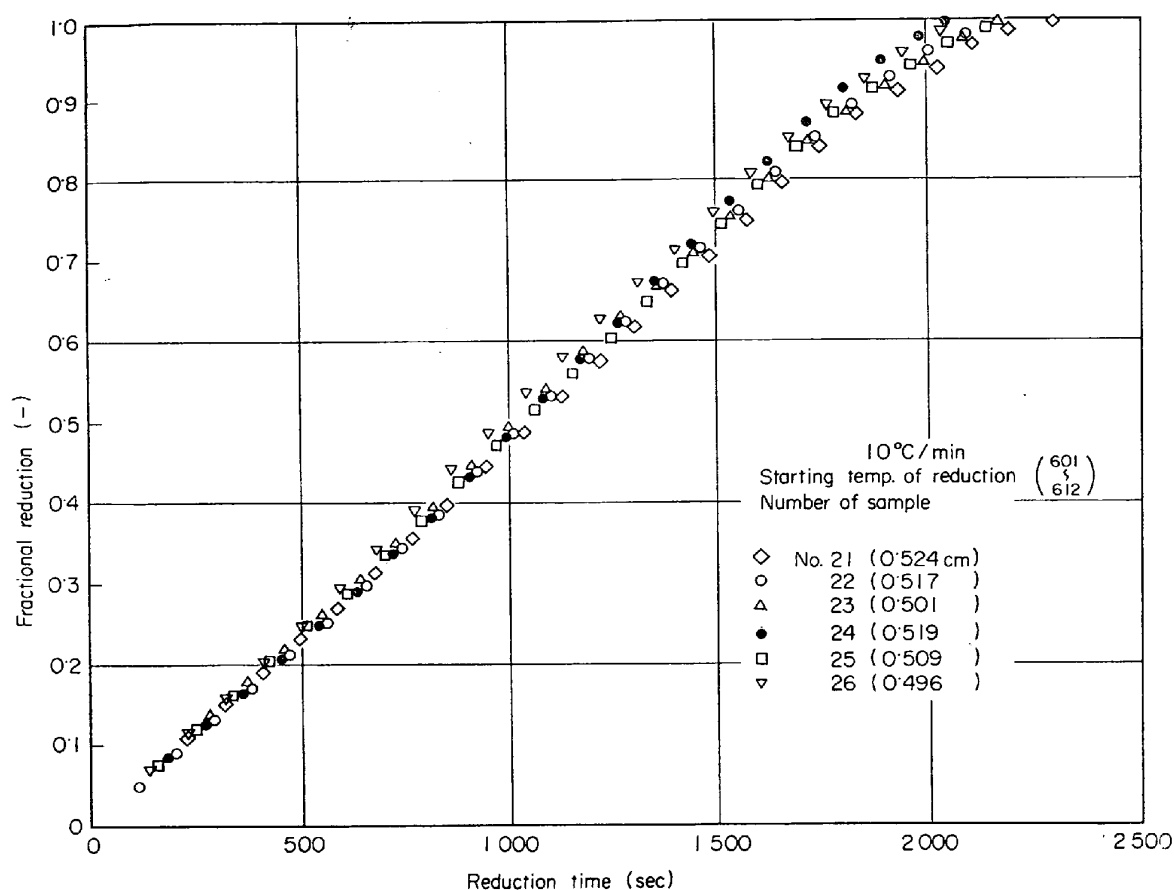


Fig. 10. Reproducibility of experimental results.

昇温過程におけるペレットの還元速度の計算は、(6)式を昇温条件下で、Runge-Kutta 法により逐次積分することによつて行なつた。そのときの時間刻みは、99%まで還元するに要する時間のおよそ 100 分の 1 とした。また、(3)式、(5)式の計算は、この時間刻みに対応させて逐次積分した。

昇温速度が 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10 および 20°C/min のときのペレットの H_2 による還元曲線をモデル 1, 2 による計算値と比較した。0.5°C/min のときの結果を Fig. 11 に、10°C/min のときには、還元開始温度を 613, 713°C と変えたときの結果をあわせて Fig. 12 に示した。

モデル 1 と 2 の計算値を比較すれば、拡散率 D_e/D_H - H_2O が還元温度とともに大きくなることの当然の帰結として、いずれの場合もモデル 2 の計算値の方がモデル 1 の計算値よりも高還元率側にある。そして、両者の差は、一例を Fig. 12 に示したように、昇温速度が大きいほど、還元開始温度が低いほど大きい。

還元開始温度を約 600°C とした場合、Fig. 11 から明らかなように、昇温速度が 5.0°C/min 未満のときには、モデル 1 と 2 の計算値の差は、4 章で述べた計算値

に入りうる最大の誤差の 7% より小さいこと、および還元曲線がモデル 1 と 2 の計算値の間にあることから、還元曲線は、モデル 1 と 2 のいずれによつても表わすことができると思なう。

一方、昇温速度が 5.0°C/min 以上のときには、10°C/min について Fig. 12 に示したように、モデル 1 と 2 の計算値の差 (Fig. 12 の No. 27 についてみれば、1500 sec のとき 12.5%) は、計算値に入りうる最大の誤差 7% より大きく、昇温速度が 20°C/min のときには、還元率にして 15% にも達するから、両者の差は無視できない。

Fig. 12 では、還元曲線はモデル 2 より 1 の計算値にずっと近く、還元率にして 6% 以下の差 (Fig. 12 の No. 27 についてみれば 1800 sec のとき 3%) でモデル 1 の計算値と一致している。他方、モデル 2 の計算値との差は計算値に入りうる最大の誤差 7% を越えるものがおおく (Fig. 12 の No. 27 についてみれば 1700 sec のとき 10%), 最大 12% に達する。かくして、還元曲線はモデル 1 によつて表わすことができる。

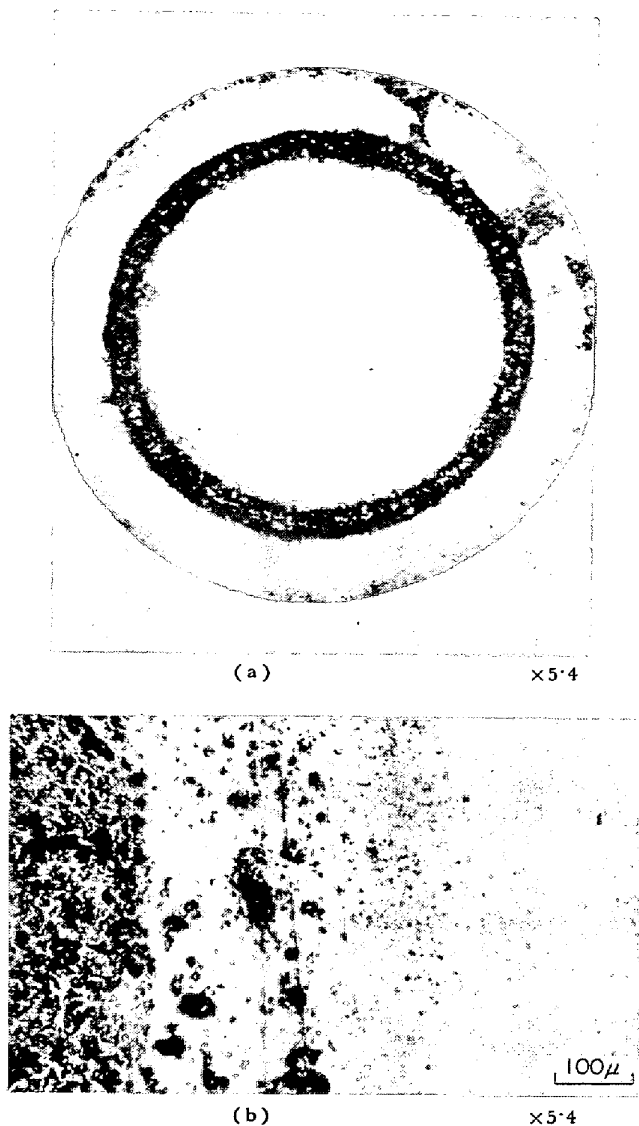


Photo. 1. (a) Cross section of a partially reduced pellet (reduction degree : 58.6%)
 (b) Microscopic aspects of cross section (left to right : hematite, magnetite, wustite and metallic iron)

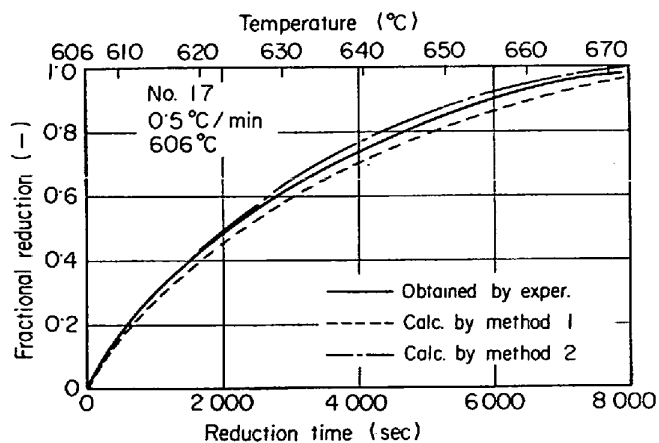


Fig. 11. Comparison of reduction curves by calculation with experimental results.

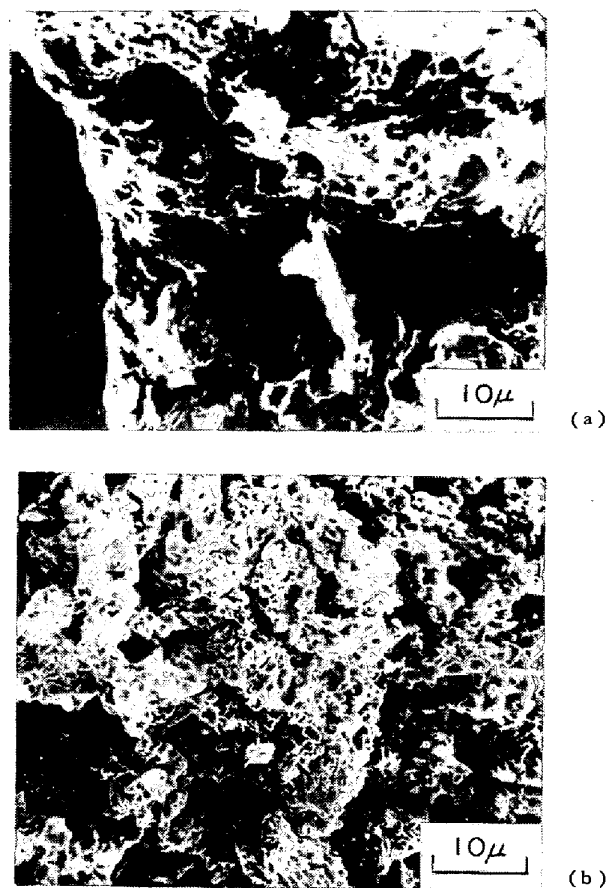


Photo. 2. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of a reduced pellet (No. 21) under heating series of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
 (a) under exterior surface
 (b) at central part

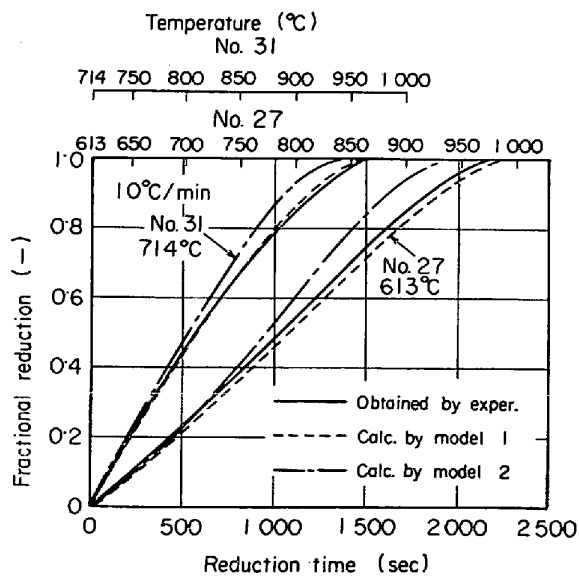


Fig. 12. Comparison of reduction curves by calculation with experimental results.

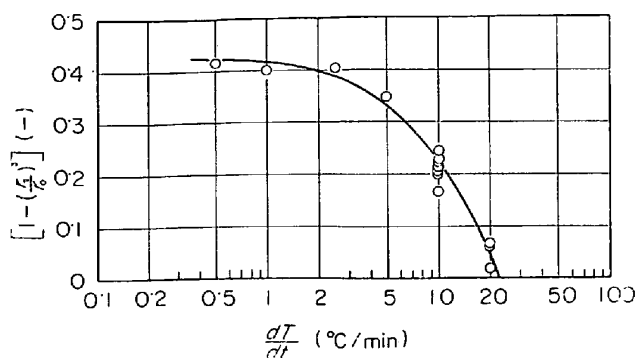


Fig. 13. Relation between volume contraction and rate of temperature increase.

6. 考 察

還元によるペレットの体積収縮率と昇温速度の関係を Fig. 13 に示した。体積収縮率は昇温速度が速くなると急激に減少する。昇温速度が速いほど、還元終了温度が高いにもかかわらず、体積収縮率が減少する点が特に注目される。

この結果から、昇温速度が速いときには、還元ペレットの見掛け密度が、等温還元のそれよりも小さいから、還元鉄内のガス拡散速度が等温還元の場合より大きくなることが考えられる。

一方、Fig. 11, 12 をみれば、還元曲線はモデル 1 の計算値とほぼ一致するか数パーセント高還元率側にあり、とくに、両者の差は還元が進行するのにもなつて、しだいに増大する。この原因を上述べた現象に求めてみよう。

ここで、見掛け密度の差から生じる拡散速度の増大が、昇温還元の各温度で同じ割合で生じると仮定する。すなわち、還元鉄内の D_e に 1.0~2.0 の係数を乗じて、モデル 1 による計算値に及ぼす影響を調べる。Fig. 14 に No. 28 の実験について計算した結果を示す。それによれば、 D_e に係数 1.4 を乗じて、モデル 1 によつて計算した値と還元曲線はよく一致する。

かくして、還元曲線とモデル 1 による計算値との差は、還元鉄内の D_e の増大によつて説明することができる。

4 章の結果によれば、還元鉄内のガス拡散抵抗が全抵抗に占める割合は、還元率 90% までは、還元の進行とともに増大する。したがつて、 D_e の増大は還元後期の速度の増大をもたらし、還元曲線とモデル 1 の計算値の差が還元後期に大きくなる現象をよく説明することができる。

一方、化学反応抵抗の割合は、還元率 90% までは還元の進行とともに減少するので、 k_r が増大すれば、初

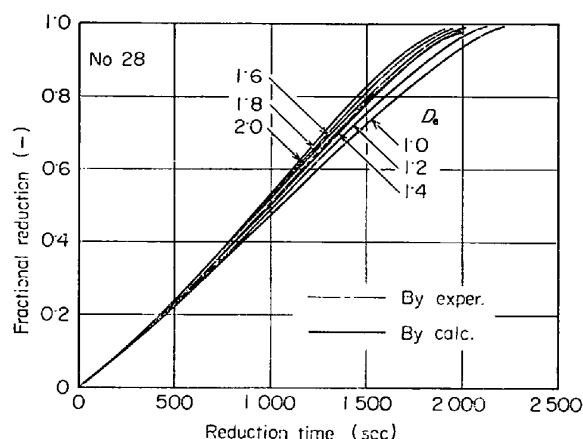


Fig. 14. Effect of intraparticle diffusivity on the rate of reduction under heating series.

期還元速度が速くなり、 k_r の増大では、還元曲線とモデル 1 による計算値の差を説明することはできない。

7. ま と め

ペレットの等温還元で、還元鉄の細孔分布、ひいてはガス拡散速度が還元温度によつてかなりいちじるしい違いを示すことに注目して、昇温還元における還元鉄球殻内のガス拡散速度について、数学モデルを提出した。

また、昇温過程と等温条件でペレットの還元実験を行ない、等温還元速度を 1 界面未反応核モデルで解析して、速度パラメーターを得た。そして、著者らの提出したモデルにもとづく速度式に、等温還元の速度パラメーターを代入した還元速度式が昇温還元の実験結果をよく表わすことを確認した。

さらに、昇温還元では、昇温速度が速くなるほど還元によるペレットの収縮率が小さくなるという興味ある現象を見出した。

おわりに、本研究の一部に担当した則武周一工学士に感謝致します。

なお、本研究は昭和 48 年度文部省科学研究費補助金を受けたものである。

記 号

C_O : ペレットの被還元酸素濃度
(g-atom-oxygen · cm⁻³)

D_e, D_e' : 等温還元の還元鉄内ガス有効拡散係数
(cm² · sec⁻¹)

$\bar{D}_e, \bar{D}_e'$: 昇温還元の還元鉄内ガス平均有効拡散係数
(cm² · sec⁻¹)

$D_e(H_2), D_e(H_2O)$: 等温還元の還元鉄内の H₂, H₂O 分子のガス有効拡散係数 (cm² · sec⁻¹)

$\bar{D}_e(H_2), \bar{D}_e(H_2O)$: 昇温還元における還元鉄内の

H_2 , H_2O 分子の平均有効拡散係数 ($cm^2 \cdot sec^{-1}$)
 $D_{H_2-H_2O}$: H_2-H_2O 系のガス拡散係数 ($cm^2 \cdot sec^{-1}$)
 F : 還元率 (小数表示) (—)
 f : ペレットの被還元酸素量の重量分率 (—)
 $g(t)$: 昇温還元における温度の時間関数 ($^{\circ}K$)
 $h(T)$: 等温還元された還元鉄内のガス拡散率の還元温度関数 (—)
 K : wustite の H_2 還元の平衡定数 (—)
 k_f : ガス境膜内の物質移動係数 ($cm \cdot sec^{-1}$)
 $k_f(H_2)$, $k_f(H_2O)$: ガス境膜内の H_2 , H_2O 分子の物質移動係数 ($cm \cdot sec^{-1}$)
 k_r , k_r' : ペレットの H_2 還元の化学反応速度定数 ($cm \cdot sec^{-1}$)
 $p_{H_2}^0$, $p_{H_2O}^0$: ガスバルク中の H_2 , H_2O の分圧 (atm)
 Q : ガス流量 ($cm^3 \cdot sec^{-1}$)
 R : ガス定数 ($atm \cdot cm^3 \cdot ^{\circ}K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
 Re : Reynolds 数 (—)
 r : ペレットの中心からの距離 (cm)
 r_0 , r_s , r_e : 還元前, 還元中, 還元後のペレットの半径 (cm)
 r_i : 未反応核の半径 (cm)
 Sc : Schmidt 数 (—)
 Sh : Sherwood 数 (—)
 T : 還元温度 ($^{\circ}K$)
 T_s , T_e : 還元開始温度, 還元終了温度 ($^{\circ}C$)
 t : 還元時間 (sec)
 u : ガス空塔速度 ($cm \cdot sec^{-1}$)
 V_{iron} : 還元鉄の体積 (cm^3)
 W : 還元前のペレットの重量 (g)
 α , $\bar{\alpha}$: ガス境膜内ガス拡散に関するパラメーター ($cm \cdot sec^{-1}$)
 β , $\bar{\beta}$: 還元鉄内ガス拡散に関するパラメーター ($cm^2 \cdot sec^{-1}$)
 γ : 還元によるペレットの体積変化の程度を表わす定

数 (—)

ε : 還元ペレットの気孔率 (—)
 μ_{H_2} : H_2 の反応条件 (温度, 圧力) での粘性係数 ($g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1}$)
 η_f , η_d , η_r : 全抵抗に対するガス境膜内ガス拡散, 還元鉄内のガス拡散, 化学反応の各抵抗の割合 (—)
 ξ : (16)式で定義される変数 ($sec \cdot cm^{-1}$)
 ψ : (17)式で定義される変数 (cm)
 ρ_{H_2} : H_2 の反応条件 (温度, 圧力) での密度 ($g \cdot cm^{-3}$)
 ρ_{iron} : 還元鉄の見掛け密度 ($g \cdot cm^{-3}$)
 ρ_{oxide} : ペレットの見掛け密度 ($g \cdot cm^{-3}$)

文 献

- 1) 江本房利, 館充: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1301
- 2) 相馬胤和: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 296
- 3) 相馬胤和: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1372
- 4) O. KUBASCHEWSKI and B. E. HOPKINS: Oxidation of Metals and Alloys, (1962) [Butterworths and Co. Ltd. London]
- 5) N. C. SCRIVER and F. S. MANNING: AICHE Journal, 16 (1970), p. 326
- 6) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALOCK: Metallurgical Thermochemistry, Fourth edition, (1967) [Pergamon Press]
- 7) 化学工学協会編: 化学工学便覧, (1968) [丸善]
- 8) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377
- 9) 森山昭, 八木順一郎, 鞭巖: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 528
- 10) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1597
- 11) 原行明, 土屋勝, 近藤真一: 鉄と鋼: 55 (1969), p. 1297
- 12) R. G. OLSSON and W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1518
- 13) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 726