

論文

UDC 669.046.464 : 669.094.1-988 : 621.341.1-188

高圧下における酸化鉄ペレットの水素ガスによる
還元反応速度*

黒豆 伸一**・高橋礼二郎***・高橋 愛和****

Reduction Rates of Iron Oxide Pellet with Hydrogen
at High Pressures

Shin-ichi KUROZU, Reijiro TAKAHASHI, and Yoshikazu TAKAHASHI

Synopsis:

In order to obtain the reduction rate equation and the rate parameters of iron oxide pellet at high pressure, a single iron oxide pellet was reduced with hydrogen at pressure up to 13 atmospheres in the temperature range of 800 to 1 000°C. The reduction rate equation was derived from the three-interface core model.

The reduction rate increased by a pressure increase, but was found to be constant at about 5 atmospheres. The various rate parameters were determined by the method of data fitting based on the observed data. The calculated reduction curves based on the rate equation almost coincided with observed data under various temperatures and pressures. And also, the reaction interfaces observed from the partially reduced pellets were nearly consistent with the calculated values. It was found from these results that the reduction rate equation in this paper could be applied to the analysis of the rate of reduction with mixtures of hydrogen and carbon monoxide at high pressures.

1. 緒 言

鉄鋼製錬においては原料炭、石油などの省資源とエネルギー多様化、良質なスクラップ代替原料の確保ならびに製鉄業における環境改善等の諸問題の解決と資源国および発展途上国における工業化などの観点から直接還元プロセスの重要性が見直されてきている。還元条件を高圧化することにより装置規模の縮小が可能となり還元鉄の生産性の向上等が期待されるが高圧下における鉄鉱石の還元挙動^{1)~7)}については実験された例も少なく、まだ十分な解明はなされていない。

McKEWAN¹⁾²⁾は温度 350~1 000°C、圧力 1~40 atm の範囲で酸化鉄ペレットの H₂ ガスによる還元を行い、還元速度に及ぼす圧力の効果は約 10 atm までは向上するがそれ以上では停滞することを報告している。そして

高圧化による加圧効果の停滞を H₂ の吸着を考慮した反応律速の解析で説明した。一方、WARNER³⁾は圧力 0.1~1.0 atm の条件における還元実験の結果から、粒子内ガス拡散の重要性を指摘し、高圧下の還元における加圧効果の停滞は粒子内ガス拡散抵抗の増加によるものであると推論した。さらに、原ら⁷⁾は装置解析にも適用できる一般性をもつた速度式を得ることを目的として、1~10 atm 条件下で H₂ ガスによる酸化鉄ペレットの還元実験を行い、高圧下の還元挙動ならびに加圧効果の停滞などを 3 界面反応核モデルに基づく速度式で解析した。

本研究では還元速度に及ぼすガス圧力の効果を検討するため、温度 800~1 000°C、圧力 1~13 atm の範囲で酸化鉄ペレットの H₂ ガスによる還元実験を行った。実験結果を、高圧下におけるペレットの還元速度を表現し、CO と H₂ の混合ガスによる還元反応⁸⁾や還元シャ

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 2 月 13 日受付 (Received Feb. 13, 1979)

** 住友重機械工業(株)新居浜研究所 (Niihama Technical Research Laboratory, Sumitomo Heavy Industries, Ltd.)

*** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

**** 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

フト炉などの装置解析^{9)~11)}への適用可能な速度式ならびに速度パラメータを得ることを目的として原ら⁷⁾と同様に3界面未反応核モデルに基づいて解析した。また、得られた速度パラメータの値を検討し、高圧下におけるガス境膜内物質移動抵抗に関して一考察を加えた。

2. 実 験

2.1 試 料

直接製鉄用の還元鉄は大部分が電気炉製鋼に使用される。したがって、その原料の性状としては、被還元性ならびに耐粉化性や耐クラスター生成などの物理性状が良好であることに加えて、りん、硫黄などの不純物が少なく、鉄品位の高いことが要求されている¹²⁾。

このような観点から、本研究では(株)神戸製鋼所より提供された高品位酸化鉄ペレットを試料として使用した。本試料は高品位の MBR 鉱 (Mineracoes Brasileiras Reunidas 鉱) にベントナイトを 0.5% 添加して造粒したのち、ポットグレート炉で予熱し、バッチキルンにて 1280°C で 25 min (昇温 15 min, 保持 10 min) 空気雰囲気下で焼成したものである。その化学分析値を Table 1 に示したが本研究においては、重量 3.10~3.40 g, 粒子径 1.15~1.18 cm ϕ , 気孔率 20~22% の範囲のものを使用した。

2.2 実験装置および方法

実験には Fig. 1 に示す装置を使用した。本装置はガス供給部、反応部、重量測定部および圧力制御部より構

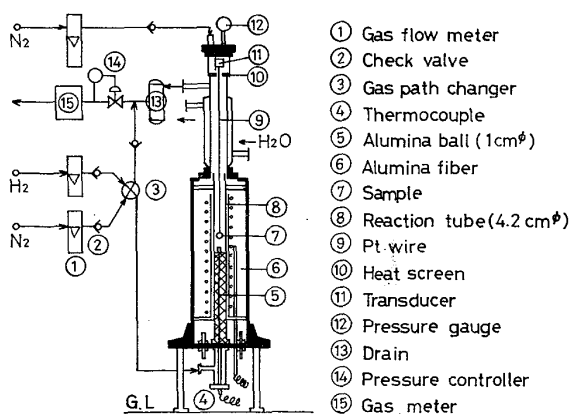


Fig. 1. Experimental apparatus

成され、1000°C で最大 20 atm の耐圧性を持つている。なお、耐圧は外壁によつて保たれる構造となつている。反応管は内径 4.2 cm の SUS 310 鋼管を用い、これをカンタルスーパー線を発熱体とする電気炉内に設定した。発熱体の周囲に約 60 mm の厚さでアルミナ繊維の断熱材が巻いてあり、炉内温度が 1000°C の場合でも耐圧容器の外壁温度は 50°C 以下となる。酸化鉄ペレットは反応管内の均熱帯に位置するように白金線により荷重変換器 (最大荷重 50 g, 感度 2 mg) に懸垂した。荷重変換器には抵抗線歪計を使用した。これは温度および水分の影響を強く受ける。したがって、反応部と重量測定部の中間に伝導伝熱を防ぐ冷却帯と副射伝熱を防ぐしゃへい板を設け、さらに反応管上部よりページ用の N₂ ガスを流入し両者の影響を除去している。また、還元ガスの導入による反応管内の温度降下を防止するため反応管下部にアルミナ球 (直径 10 mm ϕ) を層高 40 cm 充填し、ガスの予熱を行つたが本実験でのガス流量は予熱が十分行われている範囲であつた。

実験操作は次の手順にて行つた。

(1) 所定温度まで昇温した反応管内に酸化鉄ペレットを懸垂し、N₂ 気流中にて約 30 min 保持する。同時に反応管上部からページ用の N₂ ガスも流入する。

(2) 保圧弁と減圧弁を操作して所定の流量の N₂ ガスを反応管内に流しながら所定の圧力まで昇圧する。この際の N₂ ガス流量は H₂ ガスへの切換えによる浮力変動をなくするため、H₂ ガス流量との比を約 2/5 とした。

(3) 一方、所定流量の H₂ ガスは四方切換弁から直接保圧弁に流通し、ガス流通系全体を同一圧力に保持する。

(4) 四方切換弁を操作して反応管内に還元ガスを導入し還元反応を開始する。

(5) 還元反応による重量減少を荷重変換器により電気信号として検出し、所定時間記録する。

(6) 還元反応の終了時には 1)~4) の逆操作を行い、反応管内を N₂ ガスで置換して常圧まで減圧する。

(7) 還元したペレットを冷却帯まで持ち上げて約 30 min 冷却し系外に取り出す。

(8) 還元したペレットの重量を測定し最終還元率を求める。

Table 1. Chemical composition of the pellets.

Component	T·Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	P
wt%	67.97	0.10	0.17	1.69	0.69	0.001	0.029

Table 2. Experimental conditions.

Temperature (°C)	800	900	1 000
Pressure (atm)	1~10.1	1~13.2	1~10.5
Flow rate of gas (Nl/min)	10, 20	20	20

2.3 実験条件および予備実験

本実験は還元ガスとして H_2 ガスを使用し, 800, 900 および 1 000°C の温度レベルで行った. 各温度レベルにおける圧力およびガス流量の範囲を Table 2 に示す.

Table 2 においてガス流量の条件は次のようにして定めたものである. すなわち, 本実験条件下では温度 1 000 °C, 圧力 10 atm の条件は還元速度がもつとも速く, ガス流量の還元速度に及ぼす影響がもつとも大きい条件である. 本実験ではこの条件下でガス流量を 5, 10, 20 および 30 Nl/min と変えた場合の還元曲線を求めたが, その結果, ガス流量の増加とともに還元速度も速くなる結果を得た. しかし, 20 と 30 Nl/min の場合の還元曲線は一致しており, ガス流量 20 Nl/min でガス流量が還元速度に影響を及ぼさないように見える見掛けの臨界流量に到達していると考えられる. 同様に 800°C で 5 atm 以下の条件では 10 Nl/min で見掛けの臨界流量に到達した. したがって, 本実験におけるガス流量の範囲はすべて見掛けの臨界流量以上であると考えてよい.

温度 900°C, 圧力 9.0 atm の条件における還元曲線の測定例を Fig. 2 に示す. 反応開始時のガスの切替後, 数秒経過したのち, その重量変化が浮力変動もなく滑らかな曲線として記録された.

荷重変換器によって測定された Fig. 2 に示す最終還元率の精度を調べるため, 還元後試料を天秤を用いて重量測定して得た最終還元率を比較して Fig. 3 に示す. 天秤で測定した値を見るといずれの試料も 1 000°C で

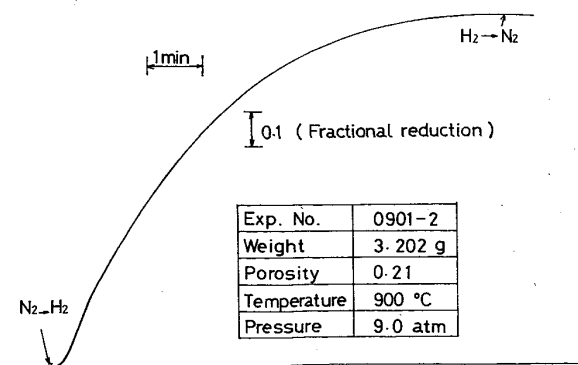
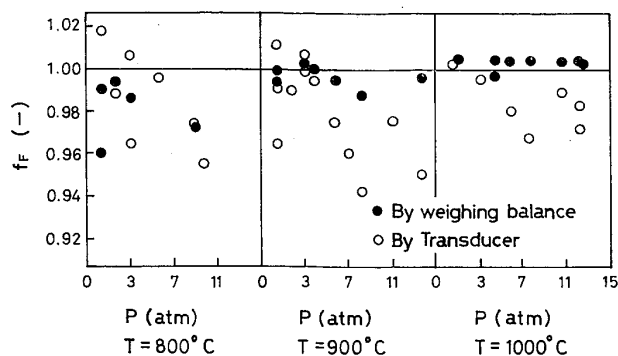


Fig. 2. Example of reduction curve

Fig. 3. Comparison of final fractional reduction, f_F measured by weighing balance with that measured by transducer.

は還元率 100% に達しているが 800°C では還元率 97~99% となり, 未還元部分がわずかに残っている. 一方荷重変換器による測定値はややばらつきが見られ, 天秤による測定値ともいくぶん差異がある. この理由として, ガス切替による浮力変動あるいは荷重変換器による測定時の零点位置の変動などが考えられるが, いずれにしてもその差は小さいので本実験では荷重変換器で得られた還元曲線の最終値は還元後試料の天秤による測定値で補正して表示することとした. また, 温度のみならず

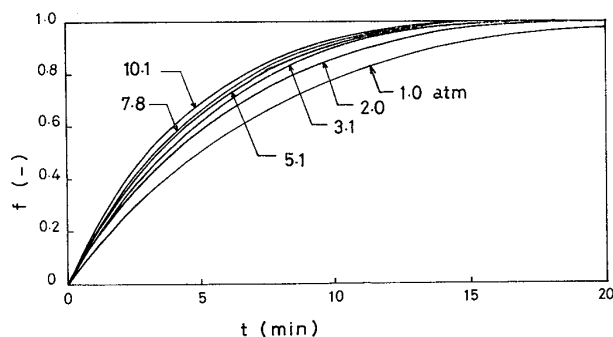


Fig. 4. Effect of hydrogen pressure on the observed reduction curves at 800°C.

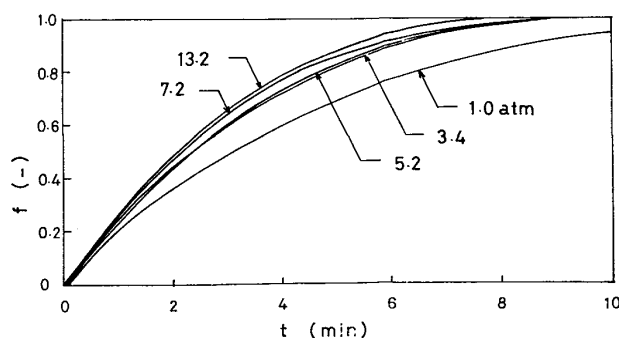


Fig. 5. Effect of hydrogen pressure on the observed reduction curves at 900°C.

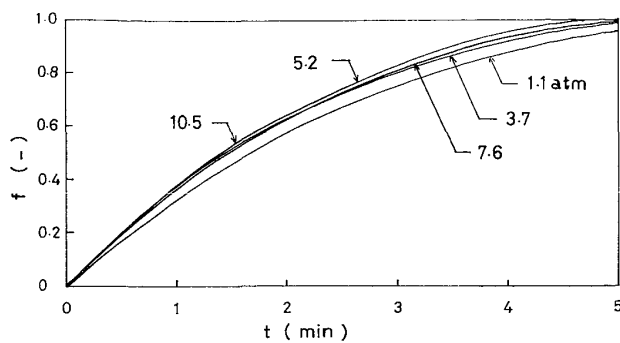


Fig. 6. Effect of hydrogen pressure on the observed reduction curves at 1000°C.

圧力変化によつて抵抗線に膨張収縮がおり歪計の出力が変化することも考えられるが Fig. 3 の結果を見れば本実験の圧力範囲ではその影響が小さいと考えられる。

2.4 実験結果

2.4.1 還元曲線に及ぼす圧力の影響

温度 800, 900 および 1000°C における還元速度に及ぼす圧力の影響についての実測値をそれぞれ Fig. 4 ~ 6 に示す。いずれの温度の場合も圧力の増加に伴い還元速度は増加するが 5 atm 以上では圧力の還元速度に及ぼす効果が小さくなる。また、本実験で用いた試料および実験条件の場合、圧力の還元速度に及ぼす効果は温度の影響に比べれば小さく、とくに 1000°C での還元の場合にその影響はさらに小さい。

Fig. 4~6 で得た結果を 90% の還元率に到達する時間と圧力との関係ならびに 1 atm と高圧下における 90% の還元率に到達する時間の比と圧力との関係をそれぞれ Fig. 7-(a) と Fig. 7-(b) に示したが温度の上昇に伴い、圧力の還元速度に及ぼす効果は小さくなる。以上の結果は McKewan¹⁾²⁾ および原ら⁷⁾ の結果と同様の傾向を示すものであるがその理由は、高温および高圧ほど相対的に粒子内およびガス境膜内のガス拡散抵抗が

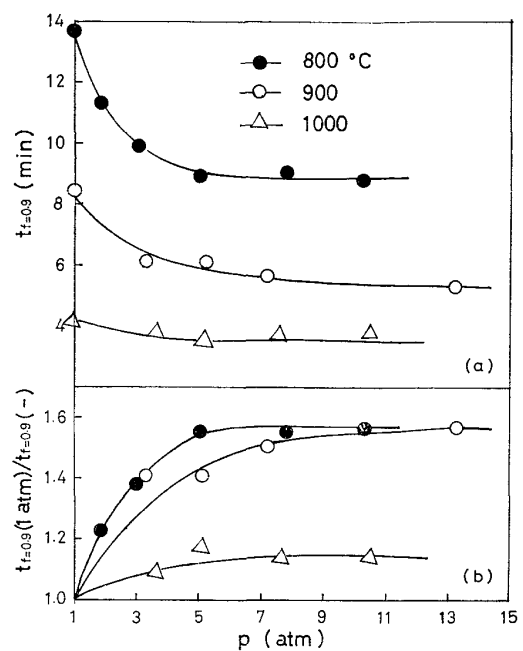


Fig. 7. Effect of hydrogen pressure on the reduction rate at various temperatures.

増大し、還元反応機構がガス拡散律速に近づいたためであると考えられる。

2.4.2 還元途中における酸化鉄ペレットの断面写真
温度 800°C, 圧力 3 atm の条件で還元したペレットの還元途中における断面写真を Photo. 1 に示す。写真においてペレット周辺の白色部は Fe, 暗灰色部は Fe_3O_4 もしくは Fe_{1-x}O , ペレット中心の白色部 (たとえば, $f=0.199$) は Fe_2O_3 を表す。Photo. 1 から明らかのように, Fe- Fe_{1-x}O 界面はほぼトポケミカルに反応が進行しており, 低還元率の試料においては Fe_3O_4 (もしくは Fe_{1-x})- Fe_2O_3 界面もトポケミカルに進行していることがわかる。他の温度および圧力においても同様の現象が観察され、とくに高温ほど反応界面は明確であつた。

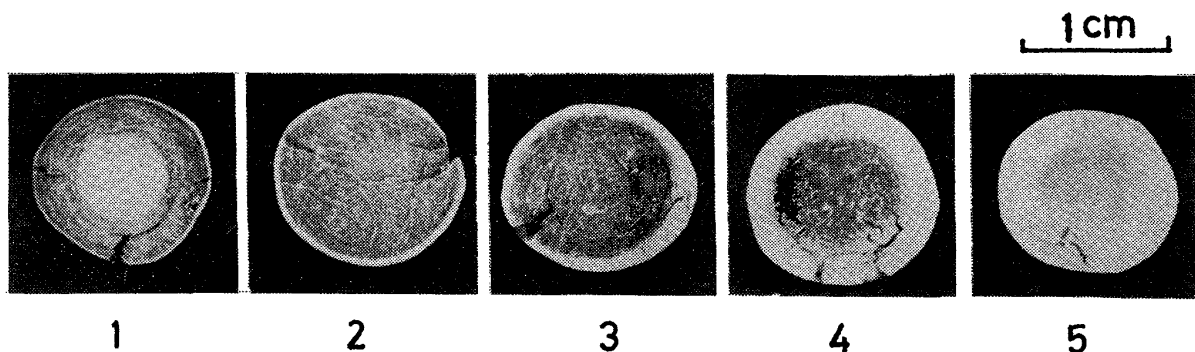


Photo. 1. Cross sections of partially reduced pellets. Fractional reduction, f 1 : 0.199, 2 : 0.311, 3 : 0.531, 4 : 0.765, 5 : 0.872.
Experimental conditions : $T=800^\circ\text{C}$, $P=3$ atm.

3. 3 界面未反応核モデルに基づく 反応速度式

3.1 反応速度式の決定

酸化鉄ペレットの還元反応は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x} \rightarrow \text{Fe}$ の各段が併発あるいは逐次的に進行する。これらの反応様式を表わすものとして各種のモデル⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾が提唱されているが、本研究では還元途中におけるペレットの組織観察の結果から、反応はトポケミカルに進行していることとシャフト炉などへ操業解析に適用すること^{(9)~(11)}を考慮して本報では3界面未反応核モデルによる速度式を採用した。また、本報でそのような解析を行つたのは次の2つの理由によつてである。まず第1は約10 atmで加圧効果が向上しない理由をMcKewan⁽¹⁾は H_2 の吸着項を考慮した反応律速の解析で説明している。しかし、原ら⁽²⁰⁾および高橋ら⁽²¹⁾の報告によれば本実験の温度範囲における還元速度はガス濃度の一次に比例する結果を得ており、 H_2 および H_2O の吸着は無視できると考えられる。第2は還元途中でのペレットの観察からも推察さ

れるように、本研究では還元反応は混合律速で行われ、圧力の上昇とともに拡散抵抗が相対的に増大することにより加圧効果が向上しなくなると考えた。

3界面未反応核モデルを模式的に Fig. 8 に示す。また、モデルに基づく化学反応、粒子内ガス拡散およびガス境膜内ガス拡散の各抵抗の相互関係を電気回路に変換して図示すれば Fig. 9 のように表わせる。Fig. 8 と9から等温および等圧反応を仮定し、ペレットのふくれを無視すれば H_2 基準の反応速度⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾は(1)~(3)式で表わせる。

$$V_{C \cdot n} = \frac{P \cdot 4\pi r_0^2}{R \cdot T \cdot A_n} (Y_{e \cdot n} - Y_n) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$V_{D \cdot n} = \frac{P \cdot 4\pi r_0^2}{R \cdot T \cdot B_n} (Y_n - Y_{n+1}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$V_f = \frac{P \cdot 4\pi r_0^2}{R \cdot T \cdot F} (Y_0 - Y_b) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{ただし, } A_n = \frac{1}{(1-f_n)^{2/3}} \cdot \frac{1}{k_{C \cdot n}(1+1/K_n)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$B_n = \left\{ \frac{(1-f_{n+1})^{1/3} - (1-f_n)^{1/3}}{(1-f_n)^{1/3}(1-f_{n+1})^{1/3}} \right\} \frac{r_0}{D_{e \cdot n}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$F = 1/k_f \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$n = 1, 2, 3, f_4 = 0, Y_4 = 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$f_n = 1 - (r_n/r_0)^3 \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、Fig. 9 の関係から (9)~(12) が成立する。

$$V_{D \cdot 1} = V_{C \cdot 1} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$V_{D \cdot 2} = V_{C \cdot 1} + V_{C \cdot 2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$V_{D \cdot 3} = V_{C \cdot 1} + V_{C \cdot 2} + V_{C \cdot 3} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$V_f = V_{D \cdot 3} \quad \dots\dots\dots (12)$$

(9)~(12)式の関係を用いて、(1)~(3)式より Y_0 , Y_1 , Y_2 , Y_3 を消去して $V_{C \cdot 1}$, $V_{C \cdot 2}$ および $V_{C \cdot 3}$ を求めることができる。また、還元に伴うペレット中の酸素除去速度は H_2 ガス基準で考えると(13)式で示される。

$$V_{C \cdot n} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_o d_{o \cdot n} \frac{df_n}{dt} \quad \dots\dots\dots (13)$$

速度パラメータの値を定め、実験条件を与えたのち、(1)~(13)式を連立して解くことにより各還元段階における還元率を求めることができる。最終的に総括還元率、 f は(14)式によつて決まる。

$$f = 0.111 f_1 + \left(\frac{3X-2}{3X} - 0.111 \right) f_2 + \left(\frac{2}{3X} \right) f_3 \quad \dots\dots\dots (14)$$

還元率の時間変化を求める数値計算は Runge-Kutta 法による逐次計算で行つた。逐次計算の時間刻みは各還元段階の反応終了時間の 1/200 とした。

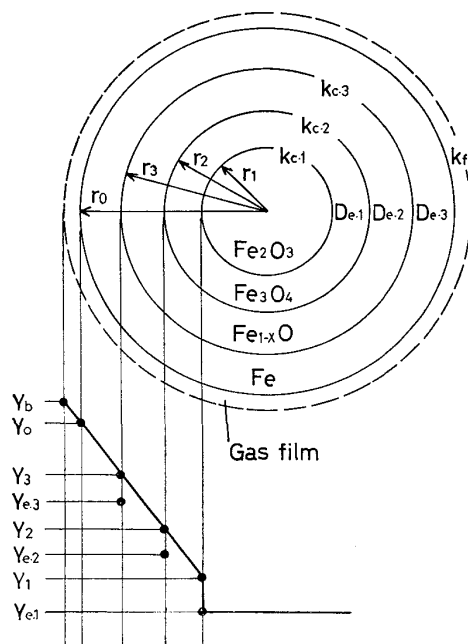


Fig. 8. Three-interface model.

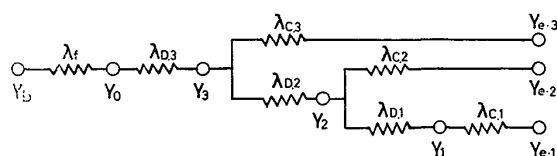


Fig. 9. Schematic representation of the parameters for various resistances in the rate equation based on the three-interface model.

3.2 速度パラメータの決定と速度式への適用

3.1 に示した還元速度式が高圧下における酸化鉄ペレットの還元速度を表現しているか否かを検討するには、速度式のパラメータを決定する必要がある。速度パラメータの数は化学反応速度定数が 3 個、粒子内有効拡散係数が 3 個、ガス境界膜内物質移動係数 1 個の計 7 個となる。この中でガス境界膜内物質移動係数、 k_f については (15) 式に示す RANZ の式¹⁶⁾ から推算した。

$$k_f = (2.0 + 0.6 R_e^{1/2} \cdot S_c^{1/3}) D_G / d_p \quad \dots\dots\dots (15)$$

(15) 式において、 H_2 - H_2O 系のガス拡散係数、 D_G はガス拡散機構が分子拡散であることを仮定して (16) 式¹⁷⁾ に基づいて決定した。また、ガスの粘度は単一成分の値を SUTHERLAND の式²⁵⁾ によつて求め、WILKE の式²⁶⁾ に適用して混合ガスの値を推算した。

$$D_G = 2.788 \times 10^{-5} T^{1.78} / P \quad \dots\dots\dots (16)$$

また、各還元段階の平衡定数は原ら¹⁸⁾ が EMMETT and SCHULTZ¹⁹⁾ による実測値を整理して得た (17)~(19) 式から決定した。

$$K_1 = \exp (10.32 + 362/T) \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$K_2 = \exp (8.98 - 8580/T) \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$K_3 = \exp (1.30 - 2070/T) \quad \dots\dots\dots (19)$$

本報において速度パラメータは本実験の温度および圧力の条件下で得られた還元曲線の実測値を表現するのに最適の速度パラメータを求める方法、いわゆるパラメータフィッティングの方法により決定した。

前述のように、ガス境界膜内物質移動係数 k_f は実験条件により定まる計算値であるため、決定すべき速度パラメータの数は計 6 個となるが、ここでは実測値に適合する速度パラメータは次の制限条件内で定めたものである。

(1) 速度パラメータは各還元段階における化学反応速度定数 $k_{c,1}$, $k_{c,2}$, $k_{c,3}$ および有効拡散率 H_1 , H_2 , H_3 ($H_n = D_{e,n} / D_G$) の計 6 個である。

(2) 各速度パラメータは圧力依存性をもたない。

(3) 還元最終段階の速度パラメータ $k_{c,3}$ および H_3 の値は 1 界面未反応核モデルに基づいて定めた値を指標として決める。

(4) 還元初期段階の速度パラメータ $k_{c,1}$, $k_{c,2}$ および H_1 , H_2 の値は総括還元率が約 50% で Fe_2O_3 - Fe_3O_4 界面および Fe_3O_4 - $Fe_{1-x}O$ 界面がほぼ消失するように定める。

以上の条件を設けた場合、与えられる速度パラメータの値は比較的狭い範囲に限定され、さほど大きな自由度をもたなくなつた。また、計算した結果、一般に $k_{c,n}$ は総括の還元速度に、 H_n は還元速度の圧力依存性に対し

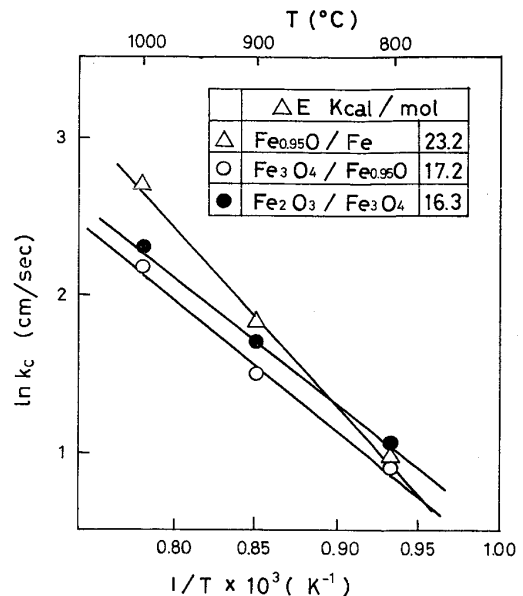


Fig. 10. Relationship between chemical reaction rate constant, k_c obtained by means of parameter fitting according to the three-interface model and $1/T$.

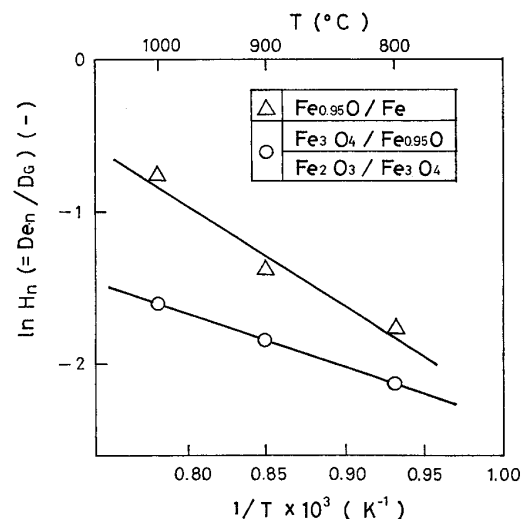


Fig. 11. Relationship between fractional effective diffusivity, D_e/D_G obtained by means of parameter fitting according to the three-interface model and $1/T$.

て大きな影響を与えることが明らかとなつた。

各温度、圧力の条件下の実測値について定められた速度パラメータ $k_{c,n}$ と H_n のアレニウスプロットをそれぞれ Fig. 10 と Fig. 11 に示す。そのプロットは両者ともほぼ直線性を示しており、温度依存性を表わす実験式はそれぞれ (20)~(24) 式となる。

$$k_{c,1} = \exp(8.70 - 16.3 \times 10^3 / RT) \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$k_{c,2} = \exp(8.92 - 17.2 \times 10^3/RT) \quad (21)$$

$$k_{c,3} = \exp(11.85 - 23.2 \times 10^3/RT) \quad (22)$$

$$H_1 = H_2 = \exp(1.09 - 3.44 \times 10^3/T) \quad (23)$$

$$H_3 = \exp(4.51 - 6.78 \times 10^3/T) \quad (24)$$

Fig. 10 において、還元最終段階での化学反応速度定数 $k_{c,3}$ の活性化エネルギーの値はやや異なっているが他の還元段階の値と比較して大きな差はないといえる。

一方、Fig. 11 において、還元最終段階における有効拡散率、 H_3 だけが活性化エネルギー、頻度因子ともに高い値を示している。得られた速度パラメータの評価については後述するが、その妥当性については $k_{c,n}$ の場合、段階還元の実測値との比較、 H_n の場合、段階還元から求まる値や有効拡散係数の直接測定による値との比較などによつて検討する必要がある。

以上の方法で求めた(20)～(24)式の速度パラメータの値を使つて前述の速度式から還元曲線を再計算し、実測値と比較した。結果の一例を Fig. 12 と 13 に示す。温度 800 および 1000°C いずれの場合も計算値は実測値とかなり一致しており、本報における反応モデルと得られた速度パラメータは還元速度に及ぼす圧力および温

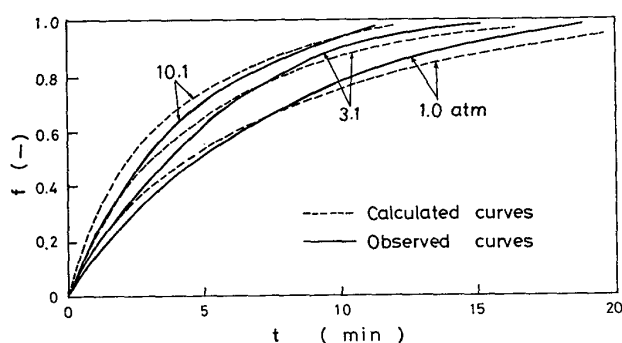


Fig. 12. Comparison of the observed reduction curves at 800°C with the calculated ones according to the three-interface model.

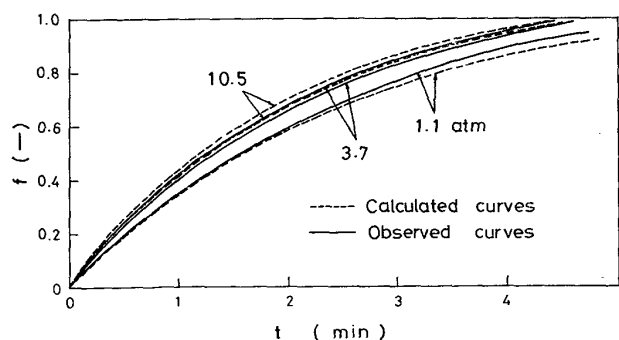


Fig. 13. Comparison of the observed reduction curves at 1000°C with the calculated ones according to the three-interface model.

度の効果を十分表現しているといえる。また、計算値の場合もいずれの温度でも 5 atm 以上では圧力の効果が著しく減少しているが、これは高温でしかも高圧ほどガス境膜内および粒子内のガス拡散抵抗が相対的に増大するようになるためと考えられる。なお、Fig. 12 の場合、還元の初期において計算値がわずかに高く、その傾向は高圧ほど顕著となる。これはガス境膜内物質移動係数の評価に関係すると考えられるがこの点に関しては 4 で詳述する。

3.3 速度パラメータの評価

3.3.1 反応界面位置の測定

還元途中におけるペレットの断面写真から、反応界面位置を実測することにより前述の方法で得られた速度式および速度パラメータの妥当性について検討した。

Photo. 1 に示す還元途中のペレットのマクロ写真から肉眼によつて識別できる反応界面位置を測定し、前述の速度パラメータを使つた計算値との比較を行つた。各還元段階における還元率の推移についての実測値と計算値の比較を Fig. 14 に示す。ここで f は重量測定から求めた総括還元率である。Fig. 14 の実測値は 2 回のデータを載せてあり、再現性があると思なすことができる。Photo. 1 から $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{1-x}\text{O}$ 界面は観察されなかったが、他の界面についての計算値と実測値はよく一致している。したがつて得られた速度パラメータおよび速度式は実際の還元現象をよく表現しているといえる。

3.3.2 従来の研究との比較

酸化鉄ペレットの H_2 ガスによる還元で、段階還元を行い、速度パラメータの検討を行つた例は少ない¹⁰⁾。 Fe_2O_3 から Fe_{1-x}O までの還元初期段階での還元速度定数は信頼できるデータが少ないのでここでは最終還元段階 ($\text{Fe}_{1-x}\text{O} \rightarrow \text{Fe}$) の速度パラメータ、 $k_{c,3}$ および H_3 について従来の研究と比較検討する。

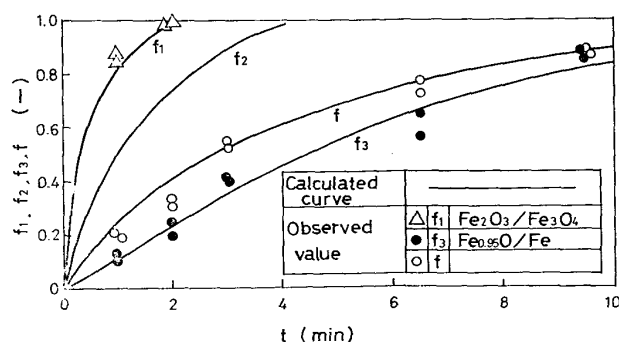


Fig. 14. Comparison between the calculated reduction curves based on the three-interface model and the data obtained from observed value with reaction interfaces.

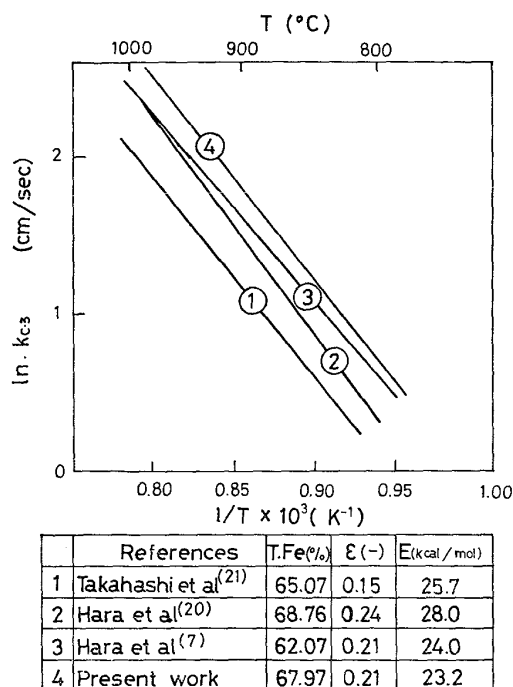


Fig. 15. Comparison of various chemical reaction rate constants.

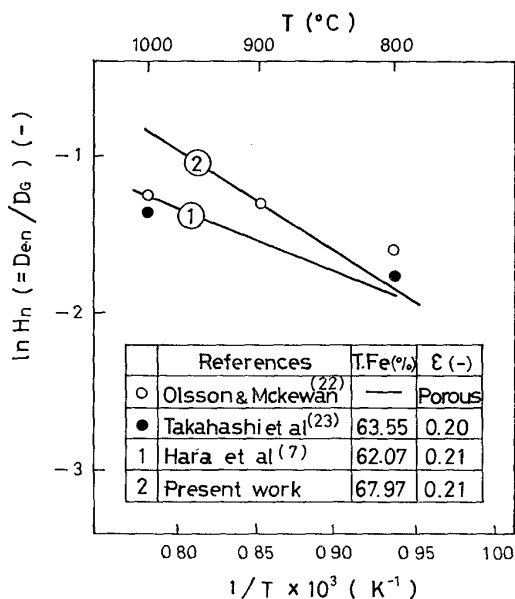


Fig. 16. Comparison of various fractional effective diffusivities.

物理性状の類似しているペレットについて測定された $k_{c,3}$ のアレニウスプロットを Fig. 15 に示す。Fig. 15 によれば本研究で得られた値は原ら²⁰⁾、高橋ら²¹⁾が常圧下における還元実験および原ら⁷⁾が高圧下における還元実験で得た活性化エネルギーの値と類似している。一方、 H_3 についてのアレニウスプロットを Fig. 16 に示す。Fig. 16 によれば原ら⁷⁾が高圧還元実験で得た値および

OLSSON and MCKEWAN²²⁾、高橋ら²³⁾がカニスターによる直接測定によつて得た値と本実験で得た結果は比較的良好に一致している。また、各速度パラメータの内容を検討した場合、3 界面未反応核モデルに基づいて計算される還元曲線では $Fe_{1-x}O \rightarrow Fe$ 段階の速度パラメータが総括還元反応の中で支配的な役割を果たしていることは Fig. 14 の結果からも明らかである。

以上のごとく、実測値との比較、反応界面位置の測定、従来の研究結果との比較検討を行つた結果、パラメータフィッティングにより本研究で得られた値は十分妥当なものであると考えられる。また、高圧下における還元実験により得られた速度パラメータと常圧下で得られたものが一致していることは還元モデルに示された速度パラメータが圧力依存性を持たないことを示しており、このことは常圧下における還元実験から得られた速度パラメータを高圧下の領域まで拡大して使用できることを示唆している。しかし、高圧反応装置の装置解析に使用する精度の高い速度パラメータは広範囲の圧力下での実験から求めるべきであろう。

4. ガス境膜内物質移動抵抗の評価

ガス境膜内物質移動抵抗、 λ_f の全抵抗に占める割合は 3.1 に示した 3 界面未反応核モデルに基づく速度式からは解析的に求めることができない。ここでは便宜的に実測値を 1 界面未反応核モデルによつて解析し、その割合を評価することとした。

温度 1000°C、ガス流量 20Nl/min、圧力範囲 1.1~10.5 atm の条件で還元して得られた還元曲線を混合律速プロット²⁴⁾することにより反応速度定数と粒子内有効拡散係数を決定した。なお、混合律速プロットは還元率 5~95% の範囲で極めてよい直線関係を示しており、得られた値も先述のパラメータフィッティングから得た $k_{c,3}$ および $H_3 (= D_{e,3}/D_g)$ の値に近いものであつた。求めた速度パラメータとガス境膜内物質移動係数の推算値ならびに各圧力における還元曲線の実測値から還元の進行に伴うガス境膜内物質移動抵抗比 $(= \lambda_f/(\lambda_f + \lambda_D + \lambda_c))$ の変化²¹⁾を求め Fig. 17 に示す。Fig. 17 によれば、圧力の増加に伴い、 $\lambda_f/(\lambda_f + \lambda_D + \lambda_c)$ の値は増加し 10.5 atm の場合は還元過程における全抵抗の約半分を占めるようになる。このことは高圧で、しかも還元初期段階ほど抵抗の割合が大きく、還元速度に及ぼす影響の大きいことを示している。

ガス境膜内物質移動抵抗を無視した場合の 3 界面未反応核モデルに基づく還元曲線の計算値と実測値との比較を Fig. 18 に示す。Fig. 18 から明らかなように、還元

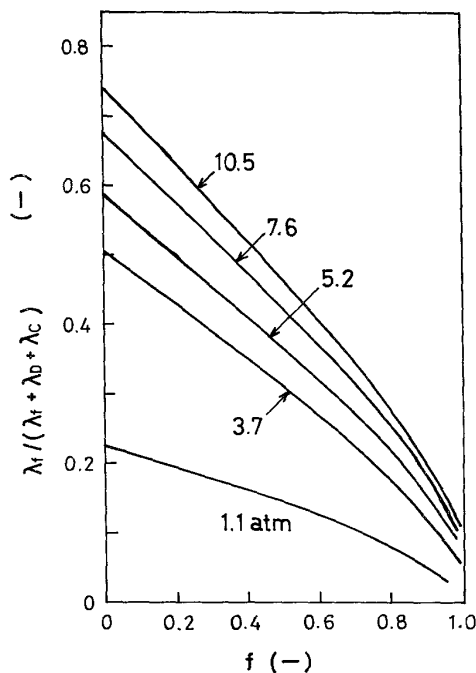


Fig. 17. Resistance ratio of gaseous film diffusion with the reduction at 1000°C under high pressures.

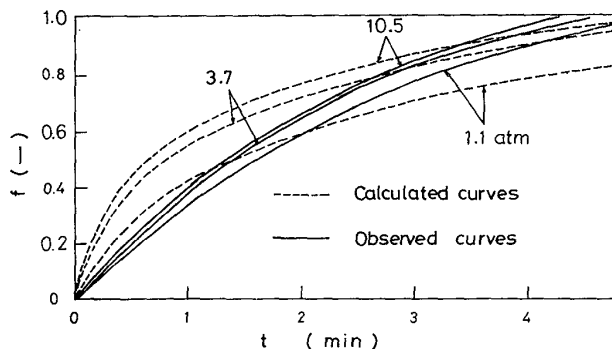


Fig. 18. Comparison of the observed reduction curves at 1000°C with the calculated ones in case of $k_f = \infty$.

曲線の様式が著しく異なり、還元初期において計算値が実測値より大きくなる。この傾向は $k_{c,n}$, $D_{c,n}$ および k_f の値にかなる値を使つて計算しても両者を一致させることは不可能であつた。このことはガス境膜内物質移動抵抗は、とくに高圧下の還元反応においては無視し得ないことを示すものである。しかし、本実験は 2.3 で述べたようにガス流量が還元速度に影響しない見掛けの臨界流量下で行つたにもかかわらず大きな抵抗を示すという矛盾した結果となつた。以上の結果から、高圧下における還元ではガス境膜内物質移動の影響を無視しないことは明らかであるが、その評価において RANZ の式¹⁶⁾に基づくことが必ずしも十分ではないことを示して

いる。RANZ の式の高圧領域への適用性の問題、あるいは反応モデルと実際の還元挙動の相異などが問題としてあげられるがこれらの現象については今のところ十分な説明をすることができない。ここでは高圧下でのガス境膜内物質移動係数の評価は常圧の場合よりも重要であることを指摘するにとどめる。

5. 結 言

高圧下における酸化鉄ペレットの H_2 ガスによる還元速度の速度式ならびに速度パラメータを求めるため、温度 800~1000°C、圧力 1~13 atm の条件で単一粒子 (粒子径 1.15~1.18 cm ϕ , 気孔率 0.20~0.22) による還元実験を行い次の結論を得た。

(1) 圧力の増加に伴い還元速度は増加するが約 5 atm 以上では還元速度への加速効果は小さくなる。また、高温ほど加速効果が小さい。これは、高温高圧ほど還元鉄層内およびガス境膜内のガス拡散抵抗が相対的に増加し、還元反応がガス拡散律速に近づくためである。

(2) 圧力依存性をもたない化学反応速度定数および有効拡散率 ($=D_e/D_G$) を求め、3 界面未反応核モデルに基づく速度式に適用した結果、広範囲な温度、圧力下での酸化鉄ペレットの H_2 ガスによる還元挙動をよく説明することができた。

(3) 本実験より得られた速度パラメータは従来の常圧下における還元実験により報告されている値とほぼ同じであり、常圧下で得られた値を高圧領域まで適用することは可能であると思われる。しかし、高圧反応装置の解析にも適用できる精度よい速度パラメータを得るためには常圧も含めた広範囲な圧力下での実験から求める必要がある。

(4) 還元途中のペレットの反応界面位置を測定し、計算値との比較を行い、速度パラメータの妥当性を検討した結果、両者はよく一致した。

(5) 高圧下における還元反応において、ガス境膜内ガス拡散抵抗の評価は重要であることを指摘した。

本研究を進めるにあたり、試料の提供を賜つた(株)神戸製鋼所、また、適切な御助言を賜つた東北大学選鉱製錬研究所教授、大森康男博士、同助教授、八木順一郎博士ならびに新日本製鉄(株)基礎研究所、原行明博士には深甚なる謝意を表する。

記 号

A : 化学反応抵抗 (s/cm)

B : 粒子内ガス拡散抵抗 (s/cm)

D_e, D_G : 粒子内有効拡散係数およびガス拡散係数 (cm^2/s)

d_o : ペレットの被還元酸素濃度 (gr mol/gr)

d_p : ペレットの直径 (cm)

E : 活性化エネルギー (kcal/mol)

f, f_F : 総括還元率および最終還元率 (—)

f_n : 段階ごとの還元率

H : 有効ガス拡散率 ($=D_e/D_G$) (—)

K : 平衡定数 (—)

k_c : 化学反応速度定数 (cm/s)

k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/s)

P : 圧力 (atm)

Q : ガス流量 (Nl/min)

R : ガス定数 (atm·cm³/gr mol·K)

Re : 粒子レイノルズ数 (—)

r, r_0 : ペレット任意半径および初期半径 (cm)

Sc : シュミット数 (—)

T : 温度 (°K) または (°C), 数式においては (K)

t : 時間 (s) または (min)

$t_{f=0.9}$: 還元率 90% に要する時間 (min)

V : 反応速度 (mol/s)

$X = 1 - x$

x : ウスタイトの格子欠陥濃度 ($x = 0.05$)

Y : ガスのモル分率 (—)

ϵ : 気孔率 (—)

ρ_0 : ペレットの見掛け密度 (g/cm³)

λ : 抵抗 (s/cm)

添字

c, D, f : それぞれ 化学反応, 粒子内ガス拡散およびガス境膜内ガス拡散を表わす.

1, 2, 3: それぞれ $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-x}O$ および $Fe_{1-x}O \rightarrow Fe$ の還元段階を表わす.

b, o, e : それぞれバルク, ペレット外表面および平衡を表わす.

文 献

- 1) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962) p. 387
- 2) W. M. McKEWAN: Reactivity of Solids, G.-M. Schwab ed. (1965), p. 623 [Elsevier Pub.]
- 3) N. A. WARNER: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 163
- 4) T.E. NIZHEGORODOVA and S.T. ROSTOVTSSEV: Russian Metallurgy, (1971)2, p. 12: (1972)1, p. 13
- 5) 大場 章: 鉄と鋼, 59 (1973), S 290
- 6) 岸本昭夫, 板野重夫, 下里省夫, 中川義清: 三菱重工技報, 12 (1975), p. 379
- 7) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, 63 (1975), S 4
- 8) 高橋礼二郎, 黒豆伸一, 高橋愛和: 鉄と鋼に投稿中
- 9) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 315
- 10) 柳谷敏夫, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63 (1977), S 7
- 11) 村山武昭, 小野陽一, 河合保治: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1518
- 12) 金子伝太郎, 木村吉雄, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2269
- 13) M. ISHIDA and C. W. WEN: AICHEJ., 14 (1968), p. 311
- 14) 原 行明: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1441
- 15) J. YAGI and J. SZEKELY: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 569
- 16) W. E. RANZ: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 247
- 17) L. ANDRUSSOW: Z. Elektrochem., 54 (1950), p. 566
- 18) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1261
- 19) P. H. EMMETT and J. F. SCHULTZ: J. Amer. Chem. Soc., 55 (1933), p. 1376
- 20) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297
- 21) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1597
- 22) R. G. OLSSON and W. M. McKEWAN: Met. Trans. 1 (1970), p. 1507
- 23) 高橋礼二郎, 可児 明, 八木順一郎, 大森康男: 東北大学選研彙報, 31 (1975), p. 98
- 24) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 17(1977), p. 569
- 25) 佐藤一雄: 物性定数推算法, p. 84 [丸善]
- 26) C. R. WILKE: J. Chem. Phys., 18(1950), p. 517