

論 文

CO-CO₂-N₂ 混合ガスによる焼結鉄単一
粒子の段階ごとの等温還元速度の解析碓井建夫*・近江宗一*²・平嶋成晃*³・北川伸和*⁴Kinetic Analysis on the Rate of Stepwise Reduction of a Single Sinter with
CO-CO₂-N₂ Gas Mixture

Tateo USUI, Munekazu OHMI, Shigeaki HIRASHIMA and Nobukazu KITAGAWA

Synopsis :

Stepwise reduction experiments of commercial sinter under the same conditions were repeated more than 4 times over a temperature range of 700° to 1 000°C.

In the analysis, reduction of calcium ferrite was not taken into consideration. Mass transfer rate from naphthalene-coated sinter was measured and the following correlation equation for estimating mass-transfer coefficient in a gas film of sinter, k_f (cm/s), was derived in consideration of shape factor :

$$k_f d_p^*/D = 4 + 0.82 (\nu/D)^{1/3} (u d_p^*/\nu)^{1/2}$$

where D : diffusivity (cm²/s), d_p^* : volume equivalent diameter (cm), u : gas velocity (cm/s), ν : kinematic viscosity (cm²/s).

Values of chemical reaction rate constant k_c and effective diffusivity D_e in the unreacted-core shrinking model for one interface were so determined by trial and error that the calculated reduction curve might agree well with the experimental one. Their temperature dependencies are

$$k_c^{(h/m)} = \exp[6.88 - 16\,000/(RT)] \quad (\text{cm/s}) \quad D_e^{(m)} = \exp[-0.721 - 4\,130/(RT)] \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$k_c^{(m/w)} = \exp[5.34 - 12\,200/(RT)] \quad D_e^{(w)} = \exp[0.609 - 5\,470/(RT)]$$

$$k_c^{(w/Fe)} = \exp[3.39 - 8\,560/(RT)] \quad D_e^{(Fe)} = \exp[3.23 - 9\,060/(RT)]$$

where R : gas constant [cal/(mol · K)], T : temperature (K), h , m , w : abbreviations for hematite, magnetite and wustite.

Although microscopic observation of partially reduced samples showed the application of the single interface model was rather not suitable from the viewpoint of reduction fashion, it was good enough for evaluating the reduction rate because of satisfactory agreement between the calculated and the measured reduction curves.

Key words : sinter; reduction; kinetic analysis; unreacted-core shrinking model; mass transfer coefficient; diffusivity; ironmaking.

1. 緒 言

近年、高炉における安定操業、省資源化等を目指して、数学的モデルによる解析が精密化するにつれて¹⁾²⁾、主原料である焼結鉄の還元の適切な速度式が必要となってきた。従来、ガス還元速度の研究は、酸化鉄ペレットに関しては多数行われているが³⁾⁴⁾、焼結鉄に関してはまだ始まったばかりである^{5)~9)}。そこで焼結鉄の還元速度

を評価するための基礎研究として、CO-CO₂-N₂ 混合ガスによる単一粒子の段階ごとの等温還元実験を行い、一界面未反応核モデル³⁾⁴⁾を用いて解析した。

解析に際しては、まず還元速度の計算に必要な諸定数の評価方法について検討を加えた。なかでもガス境膜内物質移動係数 k_f については、焼結鉄をナフタリンで被覆して物質移動実験を行い、実験式を作成したうえで、これに理論的考察を加味して、実際の焼結鉄の k_f 値を

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表、第 5 回鉄鋼国際会議⁹⁾にて一部発表 昭和 62 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1987)

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

*² 大阪大学 工学部 (現: 帝京大学) 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Teikyo University)

*³ 大阪大学 大学院 (現: ニチメン(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Nichimen Co., Ltd.)

*⁴ 大阪大学 大学院 (現: 川崎製鉄(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Kawasaki Steel Corp.)

推算する式を提出した。つづいて、上記還元実験の実測値に計算還元曲線がよく合うように、化学反応速度定数 k_c と有効拡散係数 D_e の値を試行錯誤で求め、温度依存式を作成した。また、各還元段階途中の部分還元試料の断面観察を行い、考察を加えた。

2. 物性値、諸定数の推算

まず、一界面未反応核モデルによる解析 (Appendix 参照) で必要なガス境膜内物質移動係数、粘性係数、拡散係数、平衡定数の評価方法について検討した。

2.1 ガス境膜内物質移動係数の評価

2.1.1 理論的考察

焼結鉍の還元速度の解析には、粒子径として球等価径 d_p^* (粒子と同じ体積を持つ球の直径、等体積球相当径とも呼ばれる¹⁰⁾) を用いている。またガス境膜内の物質移動には粒子の表面積が大きく関与している。したがってガス境膜内物質移動係数 k_f の評価には、単位体積当たりの表面積すなわち比表面積 S_v が重要な因子と考えられる。 S_v は LEVA¹¹⁾ の形状係数 ϕ_L と d_p^* とを用いて表すと

$$S_v = (\text{粒子の表面積}) / (\text{粒子の体積}) \\ = 6 / (\phi_L d_p^*) \quad \dots\dots\dots (1)$$

と書ける¹⁰⁾。この値は直径が $\phi_L d_p^*$ である球の比表面積と同じであることがわかる。そこで、既報¹²⁾の単一球に対する物質移動の実験式 (Fig. 1 参照)

$$k_f d_p^* / D = 2 + 0.58 Sc^{1/3} (u d_p^* \rho / \mu)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

で球直径 d_p のかわりに、 $\phi_L d_p^*$ を代入して整理した次式

$$k_f d_p^* / D = 2 / \phi_L \\ + (0.58 / \sqrt{\phi_L}) Sc^{1/3} (u d_p^* \rho / \mu)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

により、焼結鉍に対する k_f が評価できるものと考えられる。なお同様の置き換えは、充填層の圧損の評価において、球形でない粒子に Ergun 式を適用する際にも行われている¹³⁾¹⁴⁾。

2.1.2 物質移動実験に基づく検討

焼結鉍をナフタリンで被覆した試料について、ナフタリン球の場合¹²⁾と同様の物質移動実験を行った。すなわち、試料を管内につるし、送風機により 1~60 l/min の空気を送り、所定時間 Δt (s) 後の質量変化 ΔW (g) から、次式

$$k_f^* = (\Delta W / \Delta t) / [\pi (d_p^*)^2 C_{C_{10}H_8}] \quad \dots\dots\dots (4)$$

により、収支抵抗を含むガス境膜内物質移動係数 k_f^* を算出した。ここで実験時間 Δt については、 ΔW が 10 mg 以上になるように、流量に応じて 1.5~7 h 程度に設定した。また、試料径には、ナフタリンと焼結鉍に

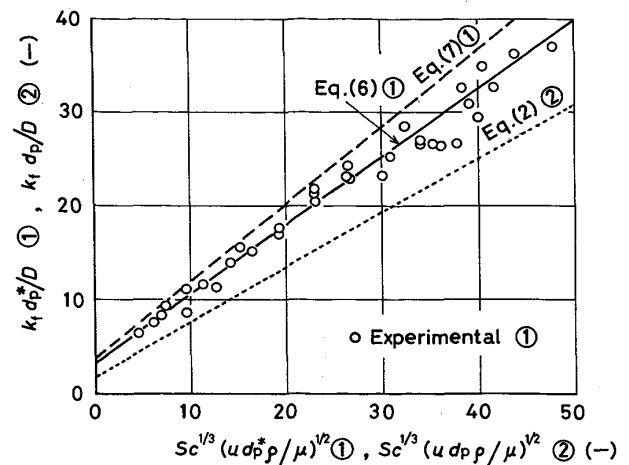


Fig. 1. Mass transfer from naphthalene-coated sinter and sphere.

ついて、その質量および見掛け密度からそれぞれの体積を求め、その和より球等価径 ((22)式参照) を算出して用いた。つぎに次式

$$k_f = [1/k_f^* - \pi \kappa (d_p^*)^2 / V_T]^{-1} \quad \dots\dots\dots (5)$$

から k_f の値を算出したが、収支抵抗の寄与率 κ の値を 0, 0.5, 1 と変えて計算したところ、低流量域でわずかに差がみられる程度で、全般的には大差がなかったため、高流量域で通常用いている値 $\kappa = 0.5$ ¹⁵⁾ を採用することにした。

実験結果を Fig. 1 に示す。これから得られた実験式

$$k_f d_p^* / D = 3.2 + 0.73 Sc^{1/3} (u d_p^* \rho / \mu)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

と (3) 式とを比べると、 $\phi_L = 0.63$ とおくと、それぞれの右辺第 1 項の値および第 2 項の係数値が一致することがわかる。したがって、球形でない粒子に対する k_f 値が (3) 式により評価できることが実験的に明らかとなった。そこで、もとの焼結鉍に対しては、被覆した試料よりも角張っているため、(3) 式で $\phi_L = 0.5$ ¹⁴⁾¹⁶⁾ とおいた次式 (Fig. 1 参照)

$$k_f d_p^* / D = 4 + 0.82 Sc^{1/3} (u d_p^* \rho / \mu)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

により k_f 値を推算することにした。

2.2 粘性係数

(7) 式を還元条件に適用する際に必要な粘性係数については、HIRSCHFELDER¹⁷⁾ の第 3 近似まで考慮した式から作成した次式

$$\mu_{CO} = 4.22 \times 10^{-6} T^{0.665} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\mu_{CO_2} = 2.88 \times 10^{-6} T^{0.708} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\mu_{N_2} = 4.65 \times 10^{-6} T^{0.648} \quad \dots\dots\dots (10)^{18)}$$

を WILKE¹⁹⁾ の式に代入して、CO-CO₂-N₂ 混合ガスの場合の値を算出した。 μ_{CO} , μ_{CO_2} について、LICHT-STECHERT²⁰⁾ の式、実測値¹⁷⁾²¹⁾と比較して Fig. 2 に示し

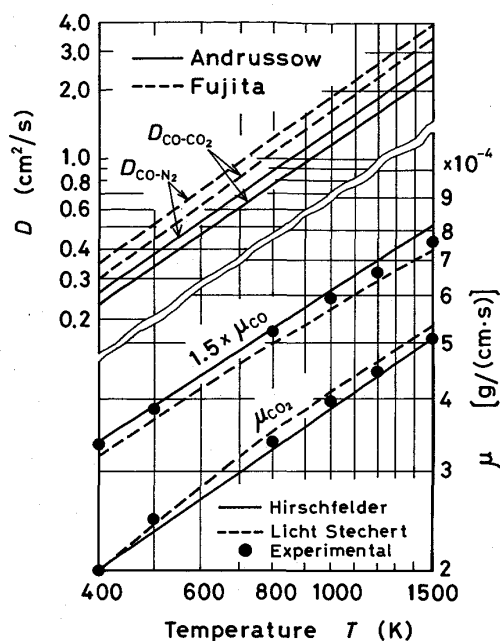


Fig. 2. Coefficients of viscosity μ_{CO} , μ_{CO_2} and diffusivities $D_{\text{CO-CO}_2}$, $D_{\text{CO-N}_2}$ as a function of temperature T on logarithmic scales.

ておく。

2.3 拡散係数

ここでは、希釈ガス N_2 の存在下で CO , CO_2 ガスが相互拡散する場合の拡散係数が必要である。多成分系における拡散係数としては、CURTISS ら²²⁾の厳密な式があるが、その中に濃度依存の項が含まれていて使用しにくいので、その基礎式を裏返しにした STEFAN-MAXWELL の式を使うのが順当であるとされている²³⁾。著者ら¹⁸⁾は前に、原ら²⁴⁾の解析に基づいて、STEFAN-MAXWELL の式を用いて H_2 - H_2O - N_2 系における近似的な拡散係数の式

$$D'_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} = D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} / [1 - (1 - D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} / D_{\text{H}_2-\text{N}_2}) x_{\text{N}_2,b}] \quad (11)$$

を得た。そこで、 $\text{CO-CO}_2\text{-N}_2$ 系に対しても同様の式

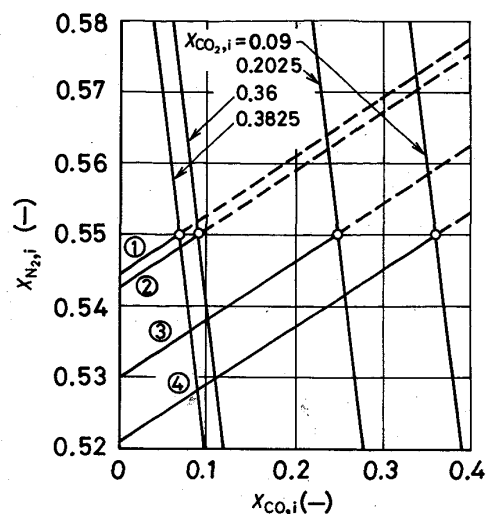
$$D'_{\text{CO-CO}_2} = D_{\text{CO-CO}_2} / [1 - (1 - D_{\text{CO-CO}_2} / D_{\text{CO-N}_2}) x_{\text{N}_2,b}] \quad (12)$$

が成立するかどうか検討する。前報¹⁸⁾で述べたように、この式は、あるモル分率値 $x_{\text{CO}_2,i}$ に対して、 $x_{\text{CO},i}$ と $x_{\text{N}_2,i}$ の関係 (Fig. 3 の説明文参照) が近似的に直線

$$(x_{\text{N}_2,i} - x_{\text{N}_2,b}) \propto (x_{\text{CO},i} - x_{\text{CO},b}) \quad (13)$$

となるという仮定のもとに成立するもので、Fig. 3 に示すように、本系でも温度によらずこの関係が成り立っていることがわかる。したがって、(12)式を N_2 の影響を考慮した修正拡散係数として用いる。なお分子拡散係数には、ANDRUSSOW²⁵⁾の式より定まるつぎの指数式

$$D_{\text{CO-CO}_2} = 5.27 \times 10^{-6} T^{1.78} \quad (14)$$



No.	$x_{\text{CO},b}$	$x_{\text{CO}_2,b}$	$\frac{x_{\text{CO},b}}{x_{\text{CO},b} + x_{\text{CO}_2,b}}$
①	0.0675	0.3825	0.15
②	0.09	0.36	0.20
③	0.2475	0.2025	0.55
④	0.36	0.09	0.80

$x_{\text{N}_2,b} = 0.55$; Mole fractions given are the same as in Table 2.

Fig. 3. Relation between the mole fractions $x_{\text{N}_2,i}$ and $x_{\text{CO},i}$ under the equimolal countercurrent diffusion of components CO and CO_2 calculated by the following equation¹⁸⁾; component N_2 is stagnant.

$$\left(\frac{D_{\text{CO-CO}_2}}{D_{\text{CO-N}_2}} - \frac{D_{\text{CO-CO}_2}}{D_{\text{CO-N}_2}} \right) (x_{\text{CO},i} - x_{\text{CO},b}) + \left(1 - \frac{D_{\text{CO-CO}_2}}{D_{\text{CO-N}_2}} \right) (x_{\text{N}_2,i} - x_{\text{N}_2,b}) = \ln \frac{x_{\text{N}_2,i}}{x_{\text{N}_2,b}}$$

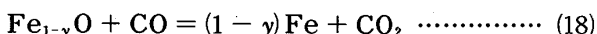
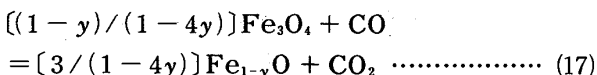
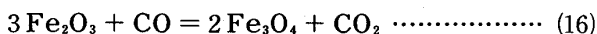
$$D_{\text{CO}_2-\text{N}_2} = 5.24 \times 10^{-6} T^{1.78} \quad (\text{from Ref. 25})$$

$$D_{\text{CO-N}_2} = 6.08 \times 10^{-6} T^{1.78} \quad (15)$$

を用いた。藤田²⁶⁾の式もよく用いられるが、前報¹⁸⁾に示した理由から前者を採用した。両者の比較を Fig. 2 に示しておく。

2.4 平衡定数

本研究では実機焼結鉱中のカルシウムフェライトの還元は、複雑でまだ解明されていないので考慮せずに解析を行う。570°C より高温度における段階ごとの還元反応



に対する平衡定数として、村山ら²⁷⁾は BOGDANDY ら²⁸⁾, VALLET ら²⁹⁾のデータをもとに温度式を作成している。ところが $K_e^{(m/w)}$, $K_e^{(w/\text{Fe})}$ についての温度式は、 Fe-C-O 系平衡図³⁰⁾上で他のデータと比較すると、Fig. 4 に示すようにずれが大きい。そこで著者ら⁸⁾は前に、(16)式の反応に対しては ELLIOTT ら³¹⁾の熱力学データを、また

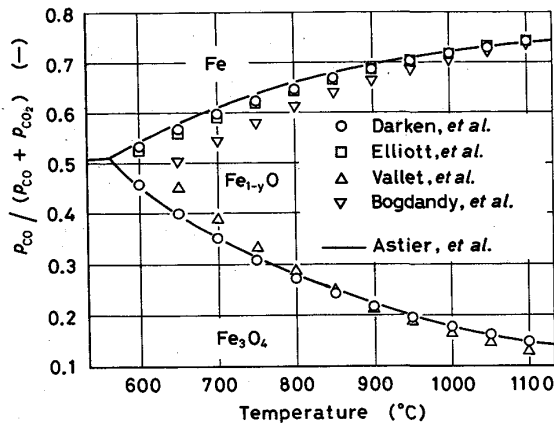
Table 1. Chemical analysis and physical properties of the sinter.

Component	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Zn
Weight %	57.08	5.07	8.78	5.46	1.91	1.37	0.83	0.36	0.102	0.008

$RDJ^* = 31.3$ (%) $SI^{*2} = 90.4$ (%) Mean size = 19.6 (mm) Apparent density = 3.8 (g/cm³) True density (calculated) = 4.59 (g/cm³)

* Reduction degradation index

*² Shutter index

Fig. 4. Equilibrium diagram for iron oxide reduction by CO-CO₂.

(17), (18)式の反応に対しては DARKEN ら³²⁾の実測値をもとに、次式

$$K_e^{(h/m)} = \exp(4.473 + 7404/T) \quad \dots\dots\dots (19)$$

および $K_e^{(m/w)}$, $K_e^{(w/Fe)}$ についての類似の形の式を提出した。しかしながら、(17), (18)式の反応に対しては、このような形の式で平衡定数を評価すると、DARKEN らの実測値に対するずれがやや大きくなる場合があるので、本研究では次式

$$K_e^{(m/w)} = T^{3.973} \exp(-27.24 + 485.7/T) \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$K_e^{(w/Fe)} = T^{0.9262} \exp(-10.08 + 3218/T) \quad \dots\dots\dots (21)$$

のように整理し直した。なお(20)式は 600~1200°C, (21)式は 600~1350°C の温度範囲で、もとの実測値に対するずれが±1.5%以内に収まっている。

3. 還元実験

実験に用いた実機焼結鉄の化学成分、性状を Table 1 に示す。これを適当に砕いて、試料質量を 5.00 ± 0.05 g とした。前報¹⁵⁾で用いた内径 5.4 cm の反応管内に試料を白金線で作るし、N₂ ガス流中で昇温した後、Table 2 に示した比率の混合ガスで還元し、試料の質量変化をばねの変位から算出して、各時刻における還元率を求めた。ここでそれぞれの還元段階でのガス組成は、Fe-C-O 系平衡図、ブドワー反応、高炉内の N₂ 濃度を参考にして定めてある。また各流量の調節には、所定の時刻ごとに読み取った積算型流量計の指示値から、実験開始以

Table 2. Ratios of gas flow rates in the stepwise reduction experiments.

Step	Temperature (°C)	$\frac{V_{CO}}{V_{CO} + V_{CO_2}}$
Fe ₂ O ₃ →Fe ₃ O ₄	700~800	0.20
	850~1000	0.15
Fe ₃ O ₄ →Fe _{1-y} O	750~1000	0.55
Fe _{1-y} O→Fe	800~1000	0.80

$V_{N_2} + V_{CO} + V_{CO_2} = 10$ $V_{N_2} = 5.5$ (Nl/min)

降の総平均流量と、各測定時刻間の区間平均流量を算出し、両者ともできるだけ目標値に近づくように、ガスボンベに取り付けた流量調節器を加減した。実験の温度範囲は Table 2 に示したとおりで、50°C きざみの各温度で、各段階について 4 回以上実施した[†]。解析に際しては、前述のとおり、カルシウムフェライトについては考慮せず、また FeO については、90% は Fe₃O₄ の形で存在し、10% は還元に寄与しないものと考えて³⁶⁾、各段階の被還元酸素量を算出した (Appendix 参照)。球等価径は、試料質量 W (g) と見掛け密度 ρ_a (Table 1 参照) から次式

$$d_p^* = 2[3W / (4\pi\rho_a)]^{1/3} \quad \dots\dots\dots (22)$$

により求めたが、その値は $d_p^* = 1.36$ cm であった。

なお、900°C において各段階の還元途中で反応を停止し、部分還元試料の断面観察を行った。実験は、先に述べた装置の上部を試料巻上器に取り換えたもので行った。試料は、所定時間還元後、冷却用 N₂ ガスを約 20 Nl/min 流している炉の上部の冷却部へ巻き上げ、約 20 min 保持してから取り出し、還元前後の質量変化から還元率を算出した。

4. 還元実験の結果ならびに考察

4.1 実験結果および解析結果

Fig. 5 に実測還元曲線の再現性の例を示す。ばらつ

† 個々の試料の成分含有量、組織、気孔構造、形状等のばらつきを考慮すると、同一条件で何回か実験する必要がある。ここでは、焼結鉄組織の画像解析装置による定量化の結果を参考にし、須賀田ら³³⁾は 5 個の試料の平均値をロットの代表値とすればよいと報告しており、渋谷ら³⁴⁾も抽出サンプル数を増してゆくと、5~6 個までは平均組織割合のばらつきの減少効果が認められると報告している。また佐藤ら³⁵⁾は、信頼度 95% で測定値のばらつきを変動係数の 1/2 以下にするためには、15 個の試料が必要であるが、変動係数と同程度のばらつきを許容するならば、4 個で十分であると報告している。以上より、同一条件でまず 4 回実験を行い、データのばらつきが非常に大きい場合には、さらに 2~3 回追加して、速度パラメータの平均値の信頼性をできるだけ高めるように努めた。

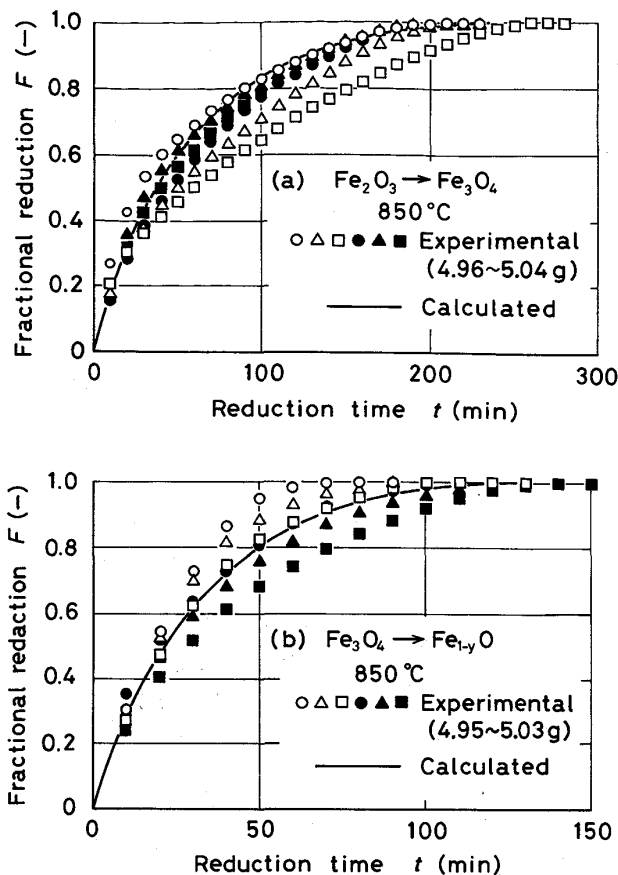


Fig. 5. Reproducibility of experimental reduction curves and comparison of them with those calculated using eqs. (23)~(26).

きの原因は、試料ごとの成分含有量、組織、気孔構造、形状等の相違によるものと考えられる。また Fig. 6 には、ヘマタイトからマグネタイト段階の還元曲線の例を示した。このような実測値を混合律速プロット¹⁵⁾¹⁸⁾³⁷⁾した例を Fig. 7 に示す。ウスタイトから鉄への還元段階の末期のプロットが急激に上昇しているのは、固相内拡散による反応停滞 (Photo. 3(b)参照) のためと考えられる。図中の実線はプロットの直線部分に基づいて引いた直線で、幾通りも引けるが、その切片と傾きから算出した化学反応速度定数 k_c と有効拡散係数 D_e の値を用いて計算した還元曲線が、もとの実測還元曲線にできるだけ近くなるものを選んで示した。しかしながら、計算値と実測値の一致の程度が十分ではないものもあつたので、直接、実測還元曲線に計算値がよく合うように、 k_c と D_e の値を試行錯誤で求め直すことにした (以後、パラメーターフィッティング法と呼ぶ)。このようにして求めた k_c 、 D_e 値に基づく混合律速プロット図上の直線を破線で Fig. 7 に、また還元曲線の計算値を Fig. 6 に示しておいた。さらに両値の温度依存性を Fig. 8 に

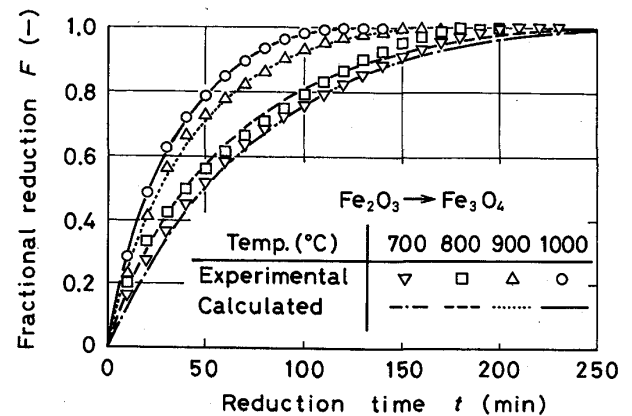


Fig. 6. Comparison of reduction curves calculated by parameter fitting method with experimental data.

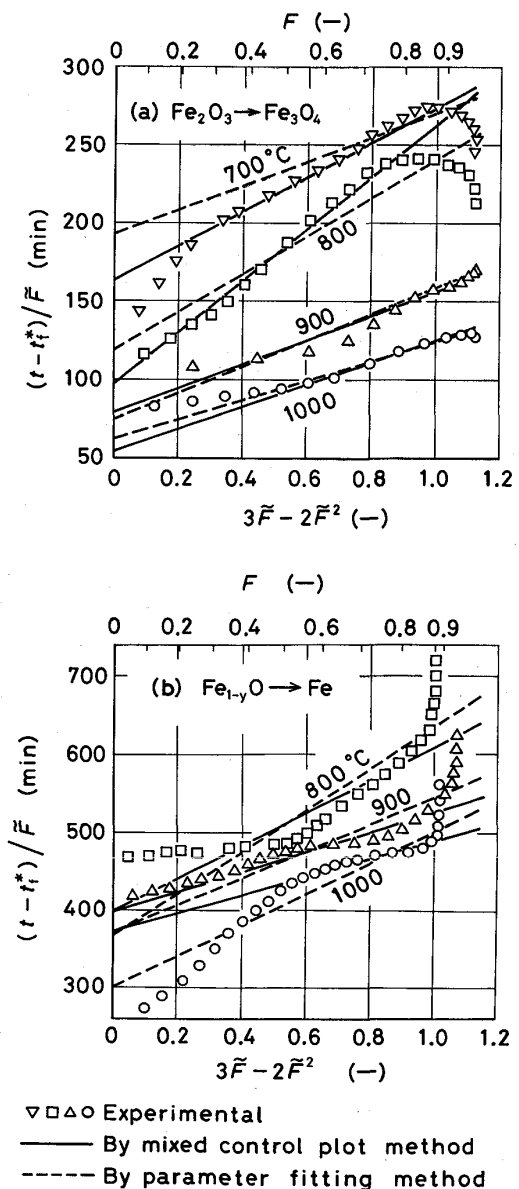


Fig. 7. $(t-t^*)/\bar{F}$ vs. $3\bar{F}-2\bar{F}^2$.

示した。ここで実線は、最小自乗法により作成した温度依存式で、つぎのように表される。

$$\begin{cases} k_c^{(h/m)} = \exp[6.88 - 16.0 \times 10^3 / (RT)] \cdots (23) \\ D_e^{(m)} = \exp[-0.721 - 4.13 \times 10^3 / (RT)] \cdots (24) \end{cases} \quad (973 \leq T \leq 1273)$$

$$\begin{cases} k_c^{(m/w)} = \exp[5.34 - 12.2 \times 10^3 / (RT)] \cdots (25) \\ D_e^{(w)} = \exp[0.609 - 5.47 \times 10^3 / (RT)] \cdots (26) \end{cases} \quad (1023 \leq T \leq 1273)$$

$$\begin{cases} k_c^{(w/Fe)} = \exp[3.39 - 8.56 \times 10^3 / (RT)] \cdots (27) \\ D_e^{(Fe)} = \exp[3.23 - 9.06 \times 10^3 / (RT)] \cdots (28) \end{cases} \quad (1073 \leq T \leq 1273)$$

また破線は村山ら²⁷⁾の酸化鉄ペレットを用いた CO-CO₂ 混合ガスによる段階ごとの還元の結果である。上記温度依存式による k_c , D_e 値を用いて計算した還元曲線と実測値の比較例を先の Fig. 5 に示しておいた。計算値は実測値と大きくはずれることはなく、(23)~(28) 式は本実験結果をほぼ代表する速度パラメーター値を与えているといえる。

4.2 組織観察結果

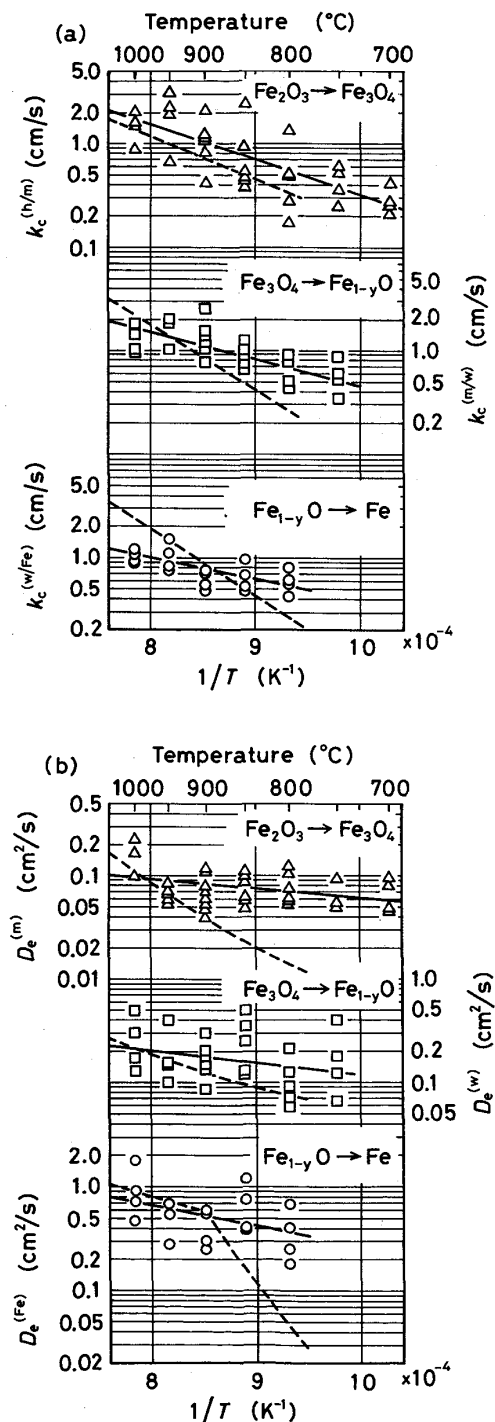
Photo. 1 にヘマタイトからマグネタイトへの還元段階の部分還元組織を示す。(a)と(b)に肉眼では観察できなかったヘマタイト/マグネタイト界面が見られる。また還元後期ではヘマタイトが未還元の部分(c)とカルシウムフェライトが未還元の部分(d)が観察された。

Photo. 2 にマグネタイトからウスタイトへの還元段階の部分還元組織を示す。塩化第1すず飽和酸性水溶液で腐食したもので、マグネタイトとウスタイトが識別されて、ウスタイトはマグネタイト粒子の内部から層状に成長していることがわかる。なお、この段階では、カルシウムフェライトは完全に消失している。また、肉眼による観察でも、顕微鏡による観察でも、マグネタイト/ウスタイト界面ははっきりとは認められなかった。

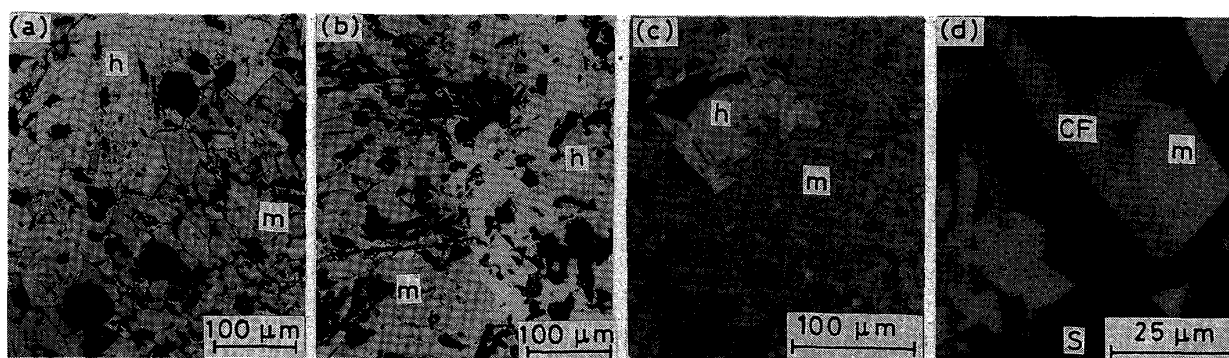
Photo. 3 にウスタイトから鉄への還元段階の部分還元組織を示す。試料中央部(a)では、金属鉄がところどころに析出している。また周辺部(b)では、金属鉄がウスタイト粒子のまわりを取り囲んでいる。還元後期の反応停滞と考え合わせると、固相内拡散の寄与を考慮して解析することが望まれる。ただし、肉眼による観察では、ウスタイト/鉄界面(ここでいう鉄とは、金属鉄がウスタイトのまわりを囲んだ部分)が見られる。

5. 結 言

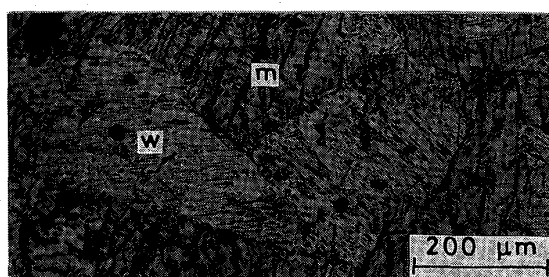
高炉の数学的モデルによる解析に必要な焼結鉄のガス還元速度パラメーター値を求める目的で、CO-CO₂-N₂ 混合ガスによる単一粒子の段階ごとの等温還元実験を 700~1000°C の温度範囲で行った。還元速度の解析には、現在の高炉モデルでは、三界面未反応核モデル以上の複雑な反応モデルは使用されていないので、その速度パラメーター値を求めるにあたっては、一界面未反応核モデルを利用することにした。



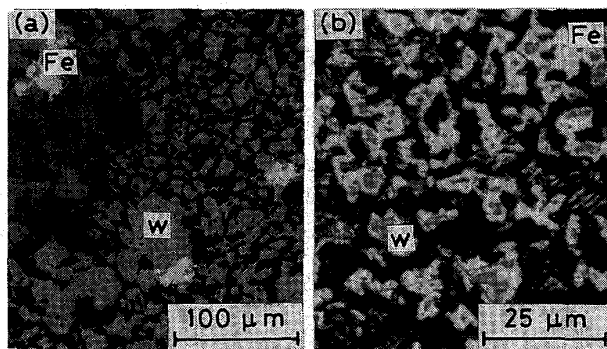
—○△□— Present work ---- MURAYAMA et. al.²⁷⁾ (Pellet)
Fig. 8. Temperature dependence of chemical reaction rate-constants k_c (a) and effective diffusivities D_e (b).



(a) $t=20$ (min), $F=0.28$ (b) $t=32$, $F=0.43$ (c), (d) $t=100$, $F=0.84$ h: Hematite m: Magnetite CF: Calcium ferrite S: Slag
Photo. 1. Microstructures of sinter reduced partially at 900°C (Reduction step of $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$).



$t=20$, $F=0.38$, w: Wustite
Photo. 2. Microstructure of sinter reduced partially at 900°C (Reduction step of $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-y}\text{O}$).



$t=100$, $F=0.51$
Photo. 3. Microstructures of sinter reduced partially at 900°C (Reduction step of $\text{Fe}_{1-y}\text{O} \rightarrow \text{Fe}$).

解析に先立つて、まず焼結鉱をナフタリンで被覆して物質移動実験を行い、理論的な考察も踏まえて、焼結鉱に対するガス境膜内物質移動係数の推算式((7)式)を作成した。また、希釈ガス N_2 の存在下で CO , CO_2 ガスが相互拡散する場合の修正拡散係数について検討を加えた((12)式)。さらに、段階ごとの還元反応に対する平衡定数として、カルシウムフェライトの還元は考慮せずに、近似的に(19)~(21)式を用いることにした。

つづいて、実測還元曲線に計算値がよりよく合うように、混合律速プロットから求めた化学反応速度定数と有

効拡散係数の値を試行錯誤で修正し直し、それらの温度依存式((23)~(28)式)を提示した。最後に、還元途中の試料の組織観察を行った結果、還元様式の点からは一界面未反応核モデルの適用はあまりふさわしいとは言えないが、これによる計算還元曲線でも実測値を比較的良好に表すことができることから、還元速度を評価する目的には、一応適していると考えられる。

おわりに、貴重なご助言ならびに試料等のご提供をいただいた 新日本製鉄(株)第三技術研究所前所長 下村泰人氏、同研究所製鉄研究センター所長須賀田正泰氏、他研究員の諸氏に厚く御礼申し上げます。また本研究に一部協力した当時研究生の寺田真治氏に謝意を表する。

Appendix

一界面未反応核モデルの式

$$t = \frac{\rho_0^{(s)} \psi_s^{(b)} (d_p^*/2)}{C_{\text{co},b} - C_{\text{co},e}^{(s/b)}} \left\{ \frac{F}{3k_f^*} + \frac{3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F}{6D_e^{(b)} / (d_p^*/2)} + \frac{1 - (1-F)^{1/3}}{k_c^{(s/b)} (1 + 1/K_e^{(s/b)})} \right\} \dots\dots\dots (A1)$$

を用いて解析する際に、被還元酸素の見掛けモル密度 $\rho_0^{(s)}$ の値が必要となる。Table 1 の値および第3章で述べた仮定により、被還元酸素の割合は

$$\text{wt \% Fe}_3\text{O}_4 = 5.07 \times 0.9 \times (231.55 / 71.85) = 14.71 \text{ (wt\%)}$$

$$\text{wt \% O (in Fe}_3\text{O}_4) = 14.71 \times (16.0 \times 4 / 231.55) = 4.07$$

$$\text{wt \% Fe (in Fe}_3\text{O}_4) = 14.71 \times (55.85 \times 3 / 231.55) = 10.64$$

$$\text{wt \% Fe (in FeO)} = 5.07 \times 0.1 \times (55.85 / 71.85) = 0.39$$

$$\text{wt \% Fe (in Fe}_2\text{O}_3) = 57.08 - (10.64 + 0.39) = 46.05$$

$$\text{wt \% O (in Fe}_2\text{O}_3) = 46.05 \times [16.0 \times 3 / (55.85 \times 2)] = 19.79$$

と計算され、これより各還元段階の $\rho_0^{(s)}$ 値はつぎのよ

うになる.

$$\rho_0^{(h)} = 3.8 \times 0.1979 / 16.0 = 0.0470 \quad (\text{mol O} / \text{cm}^3)$$

$$\rho_0^{(m)} = \rho_0^{(h)} \times (8/9) + 3.8 \times 0.0407 / 16.0 = 0.0514$$

$$\rho_0^{(w)} = \rho_0^{(m)} \times [3 / (4 - 4y)] = 0.0386 / (1 - y)$$

記号

$C_{C_{10}H_8}$: 試料表面のナフタリン濃度 (g / cm^3)
 C_{CO} : CO ガスのモル濃度 ($\text{mol CO} / \text{cm}^3$)
 D, D' : 分子拡散係数および N₂ ガスの影響を考慮した修正拡散係数 (cm^2 / s)
 $D_e^{(t)}$: t 相内有効拡散係数 (cm^2 / s)
 d_p, d_p^* : 球直径および球等価径 (cm)
 F : 還元率 ($-$), $\bar{F} = 1 - (1 - F)^{1/3}$ ($-$)
 $K_e^{(s/t)}$: $s \rightarrow t$ 段階の平衡定数 ($-$)
 $k_c^{(s/t)}$: $s \rightarrow t$ 段階の化学反応速度定数 (cm / s)
 k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm / s)
 k_f^* : 収支抵抗を考慮したガス境膜内物質移動係数¹⁵⁾
 $\equiv [1 / k_f + \pi \kappa (d_p^*)^2 / V_T]^{-1}$ (cm / s)
 p : 分圧 (Pa), R : ガス定数 ($\text{cal} / (\text{mol} \cdot \text{K})$)
 Sc : シュミット数 $\equiv \mu / (\rho D)$ ($-$), S_v : 比表面積 (cm^{-1}), T : 絶対温度 (K), t : 還元時間 (s, min)
 t_f^* : 試料周辺のガス拡散抵抗が律速すると考えた場合の還元時間¹⁵⁾¹⁸⁾³⁷⁾ $\equiv \rho_0^{(s)} \phi_s^{(t)} d_p^* F / [360 k_f^* (C_{CO,b} - C_{CO,e}^{(s/t)})]$ (min)
 u : 試料に向かうガス流速 (cm / s)
 V : 標準状態におけるガス流量 (NI/min)
 V_T : ガス流量 (cm^3 / s), x : ガス成分のモル分率 ($-$)
 y : ウスタイトの鉄イオン空孔のモル分率 ($-$)
 κ : 収支抵抗の寄与率 ($-$)
 μ : 粘性係数 ($\text{g} / (\text{cm} \cdot \text{s})$)
 ρ : ガスの密度 (g / cm^3), ρ_a : 試料の見掛け密度 (g / cm^3)
 $\rho_0^{(s)}$: s 相の被還元酸素の見掛けモル密度 ($\text{mol O} / \text{cm}^3$)
 ϕ_L : LEVA の形状係数 $\equiv (\text{粒子と同じ体積を持つ球の表面積}) / (\text{粒子の表面積})$ ($-$)
 $\phi_s^{(t)}$: 化学量論係数 (s 相が t 相に還元される際に, $\rho_0^{(s)}$ に相当する酸素のうち実際に還元される酸素の割合;
 $\phi_h^{(m)} = 1 - 8/9$, $\phi_m^{(w)} = 1 - 3 / (4 - 4y)$, $\phi_w^{(Fe)} = 1$) ($-$)
添え字
 b, e, i : ガス本体, 平衡状態および反応界面における値
 h, m, w : ヘマタイト, マグネタイト, ウスタイト
 s, t : $s \rightarrow t$ 段階の還元反応における反応物および生成物を表す代表記号. $(s, t) = (h, m), (m, w), (w, Fe)$

文 献

- 1) 高炉内現象とその解析 (高炉内反応部会報告書) (日本鉄鋼協会編) (1982)
- 2) 下村泰人, 杉山 喬: 学振 54 委-No. 1600 (昭和 57 年 7 月)
- 3) 小野陽一, 村山武昭: 日本金属学会会報, **20** (1981), p. 775
- 4) M. OHMI and T. USUI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **22** (1982), p. 66
- 5) 嶋村鉄郎, 照井敏勝, 大森康男, 三本木貢治: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **27** (1971), p. 91
- 6) 天辰正義, 呉 平男, 張 東植, 岡本 賢, 館 充: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1425
- 7) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 504

- 8) 碓井建夫, 近江宗一, 平嶋成晃, 北川伸和: 鉄と鋼, **70** (1984), A153
- 9) T. USUI, M. OHMI, S. HIRASHIMA and Y. OSHIMA: Proceedings of the 6th Process Technology Conference, **6** (Fifth International Iron and Steel Congress, Book 3), Washington, DC (1986 年 4 月), p. 545 [Iron and Steel Society of AIME]
- 10) 三輪茂雄: 粉粒体工学 (1972), p. 46, 82 [朝倉書店]
- 11) M. LEVA: Chem. Eng. Prog., **43** (1947), p. 549
- 12) 近江宗一, 碓井建夫, 松本義朗, 増山嘉一: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1105
- 13) S. ERGUN: Chem. Eng. Prog., **48** (1952), p. 89
- 14) J. SZEKELY and N. J. THEMELIS: Rate Phenomena in Process Metallurgy (1971), p. 641 [John Wiley & Sons]
- 15) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 南出行信: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1943
- 16) J. SZEKELY, J. W. EVANS and H. Y. SOHN: Gas-Solid Reactions (1979), p. 258 [Academic Press]
- 17) J. O. HIRSCHFELDER, R. B. BIRD and E. L. SPOTZ: J. Chem. Phys., **16** (1948), p. 968
- 18) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1888
- 19) C. R. WILKE: J. Chem. Phys., **18** (1950), p. 517
- 20) W. LIGHT, Jr. and D. G. STECHERT: J. Phys. Chem., **48** (1944), p. 23
- 21) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS and R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids (1954), p. 562, 579 [John Wiley & Sons]
- 22) C. F. CURTISS and J. O. HIRSCHFELDER: J. Chem. Phys., **17** (1949), p. 550
- 23) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960), p. 570 [John Wiley & Sons]
- 24) 原 行明, 会田敏男, 近藤真一: 日本金属学会誌, **31** (1967), p. 987
- 25) L. ANDRUSSOW: Z. Elektrochem., **54** (1950), p. 566, **55** (1951), p. 51
- 26) 藤田重文: 化学機械, **15** (1951), p. 234
- 27) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1099
- 28) L. BOGDANDY and H. J. ENGELL: The Reduction of Iron Ores (1971) [Verlag Stahleisen m. b. H. Düsseldorf]
- 29) P. VALLET and P. RACCAH: Mém. Sci. Rev. Métallurg., **62** (1965), p. 1
- 30) J. ASTIER, Y. De LASSAT De PRESSIGNY and Ch. ROEDERER: Rev. Métall., **72** (1975), p. 679
- 31) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, **1** (1960), p. 177 [Addison-Wesley]
- 32) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., **67** (1945), p. 1398
- 33) 須賀田正泰, 梅津善徳, 山口一良, 斎藤元治, 下沢栄一: 鉄と鋼, **67** (1981), S680
- 34) 渋谷悌二, 斎藤 汎, 谷中秀臣, 竹元克寛, 山田健夫, 上杉満昭: 鉄と鋼, **68** (1982), S734
- 35) 佐藤勝彦, 藤本政美, 斧 勝也, 香川正浩, 芳我徹三, 鈴木 悟: 鉄と鋼, **69** (1983), S750
- 36) 林 秀高, 井上勝彦, 吉岡邦宏, 高橋 佐: 鉄と鋼, **68** (1982), S738
- 37) T. YAGI and Y. ONO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **8** (1968), p. 377