酸化鉄ペレットの低温度域水素還元における 気孔率の影響*

原 行明** 会田敏男** 近藤真一**

Yukiaki Hara, Toshio Aida and Shin-ichi Kondo : Effects of the Porosity on the Hydrogen Reduction of Iron Oxide Pellets at a Low Temperature. The iron-oxide pellets with 17~30% porosity prepared from the pulverized Brazilian ore were reduced with hydrogen at 550°C and the weight changes were continuously measured by a thermobalance, in order to evaluate the effects of the porosity on the reduction rate.

Obtained data were analyzed by a mixed-controlling mechanism of the intraparticle gaseous diffusion and the chemical reaction at the interface. Consequently, the intraparticle diffusivity D_e , the apparent chemical reaction constant k_c and the time for complete reduction θ_0 varied with the porosity ϵ_0 as follows. In the porous pellet about 1 cm in diameter, $D_e \propto \epsilon_0^2$, $k_c \propto \epsilon_0^{1.12}$ and $\theta_0 \propto \epsilon_0^{-1.8}$.

(Received August 25, 1967)

I. 緒 言

酸化鉄ペレットのガス還元における気孔率の影響について、最近二、三の報告⁽¹⁾⁽²⁾がみられるが、ペレットにおける還元反応機構が正確に把握されていないためにそれらの解析が不十分のように思われる。著者らはさきに酸化鉄ペレットの低温度域水素還元において、粒内ガス拡散と化学反応との混合律速で解析する方法を提案し⁽³⁾、それを適用した結果は、稀釈ガスの影響も含めて、十分満足すべきものであつた⁽⁴⁾。本報では気孔率の異なるペレットを還元したデータに上の解析法を適用して、還元反応速度におよぼす気孔率の影響について考察した結果を報告する。

II. 実 験

1. 試 料 ペ レ ッ ト

還元実験に使用したペレットは粉碎したブラジル鉱石から水造粒して、1300°C, 1 hr 焼成したものである。造粒には実験用の皿型ベレタイザ(直径 50 cm)を使用し、同一原料で気孔率を変えるのは造粒速度の調節で行なつた。焼成はシリコニット抵抗炉により、空気雰囲気中である。原料粉と焼成後の気孔率で Table 1 に示したように 4 種に分

Table 1 Mixing ratio of raw ores and porosity of pellet.

Pellet	200~325 mesh	-325 mesh	Porosity
G	0 wt%	100 wt%	Ca. 24 %
H	0 "	100 "	" 17 "
I	40 wt%	60 wt%	Ca. 24 %
J	40 "	60 "	" 30 "

** 八幡製鉄株式会社東京研究所(Tokyo Research Institute of Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Kawasaki)

* 酸化鉄ペレットの水素還元の研究(第3報)

(1) 八木, 小野, 桑野: 鉄と鋼, 52(1966), 1315.

(2) 大野, 奥, 下山: 鉄と鋼, 53(1967), 703.

(3) 原, 須賀田, 会田, 近藤: 本誌, 31(1967), 207.

(4) 原, 会田, 近藤: 本誌, 31(1967), 987.

類した。重量は 2.0~3.5 g である。

気孔率は見掛け密度と真密度の測定値から計算した。見掛け密度の測定は水銀置換法によつたが、精度の向上と測定の迅速化のために、タングステン 錘を使う直示天秤法[†]によつた。

2. 還 元 実 験

還元は焼成ペレット 1 個を 熱天秤 (応用理化製, ORK-B 型) により, 純 H₂ で還元した。熱天秤の仕様, および実験方法は第 1 報⁽³⁾に報告したものと同じである。還元温度は 550°C 一定とし, ガス流量は還元速度に影響のない 5 Nl/min とした。

還元によつて得られた重量減曲線の一例を Photo. 1 に示す。最終重量減量は原料ペレットの被還元酸素量とよく

Photo. 1 A example of time-weightloss curve.
($\times 1/5$, $w_0 = 2.40$, $\epsilon_0 = 23.8\%$, chart speed:
120 mm/hr, weight scale: 1000 mg/full scale)

† ペレットを水銀浴中に沈めるためのバスケットにタングステン (比重 19.3) の錘をつないで浮力の測定を直示天秤で行なう方法である。化学天秤の分銅を使う学振法(学振資料 54-911, s.40.4.4)に比較して、精度は一桁向上して、誤差は $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ で測定時間は $1/5$ 以下に短縮できる。

一致するので、この曲線を還元曲線とみることができる。Photo.1 をみると還元曲線の彎曲がかなり大きくなっているから、反応と拡散の混合律速になっていると推定される。反応開始時の立上りが、わずかにS字状になる傾向を示しているが、これは第1報⁽³⁾にも報告したように、ヘマタイトペレットでは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の反応が自己触媒的な傾向を持つためと考えられる。総括還元率 11.1% 以上を $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ の還元過程に相当するとして解析した。

3. 反応解析

第1報⁽³⁾に示した、反応と拡散の混合律速による解析法は、還元反応の進行がトポケミカル様式であると仮定できるとき、還元率 87.5% に達する時間が、水の吸着項を考慮した場合も含めて、反応終了時間の 1/2 になること、および還元率 50% に達する時間の反応終了時間に対する比

Fig.1 Variations of the complete reduction time θ_0 with pellet weight w_0 .

Fig.2 Variation of rate constant k_c with porosity ϵ_0 .

が、反応抵抗と拡散抵抗の相対値によつて一義的に定まることを利用するものである。

上の二つの反応時間を先述のマグネタイト基準で求め、第1報の水の吸着項を考慮した計算図を使つて反応解

Fig.3 Variation of diffusivity D_e with porosity ϵ_0 .

析した。その結果より、Fig.1 にペレット重量 w_0 対反応終了時間 θ_0 の関係を、Fig.2 に気孔率 ϵ_0 対反応速度係数 k_c の関係を、Fig.3 に気孔率 ϵ_0 対粒内有効拡散係数 D_e の関係を図示した。

III. 考 察

1. 粒内拡散係数の気孔率による変化

多孔質体中を拡散するガスの有効拡散係数は次式で示される。

$$D_e = \delta \cdot D_G = \epsilon_P \cdot \xi \cdot D_G \quad (1)$$

D_e, D_G : 有効拡散係数, ガス拡散係数 [cm^2/sec], δ : 拡散率 $[-]$, ϵ_P : 気孔率 $[-]$, ξ : ラビリンス係数 $[-]$

Olsson と McKewan⁽⁵⁾ はタブレット状の緻密な酸化鉄ペレットを高温度域 ($800^\circ \sim 1000^\circ \text{C}$) で水素還元して、その有効拡散係数を直接測定しているが、 $\xi = 0.33 \sim 0.40$ になっている。還元反応の解析計算では細孔の拡散方向に対する平均傾き角を 45° とする Wheeler⁽⁶⁾ の単純なモデルから導かれる $\xi = 1/2$ なる値を使っている報告⁽⁷⁾⁽⁸⁾ もあるが、実測的には ξ がもつと小さくなる例が多いようである。酸化鉄の還元速度の解析から求められた値は文献によつて広くばらついており、拡散率で 0.002 から 1.0 にわたっている⁽⁹⁾。著者らは還元ペレットを球台状に切出して、これを隔膜法 (Wicke-Kallenbach method) により、常温、常圧下

(5) R.G.Olsson and W.M.McKewan: Trans.AIME, **236**(1966), 1518.

(6) A.Wheeler: *Advances in Catalysis*, Vol. **3**(1950), 250.

(7) M.A.Osman, F.S.Manning and W.O.Philbrook: A.I.Ch.E.J., **12**(1966), 685.

(8) R.H.Spitzer, F.S.Manning and W.O.Philbrook: Trans.AIME, **236**(1966), 726.

(9) 大竹, 東稔, 小田: 化学工学, **31**(1967), 71.

での H_2-N_2 系の有効拡散係数を測定した。その結果、第 1 報に報告したマグネタイトペレットと同種のペレットを還元したものの場合で、拡散率は反応解析から得られた値とほぼ一致することを別に報告している⁽¹⁰⁾。

多孔質体の構造とその中を拡散するガスの有効拡散係数との関係についての研究はまだ十分でなく、 ξ あるいは δ を理論的に正確に求めるには至っていないようである。Curie⁽¹¹⁾ は種々の粒子 (粒径 0.2 mm 以上) を充填した固定層について拡散係数を測つて、 $\xi = \epsilon_0^{0.41}$ としている。若尾ら⁽¹²⁾ はマイクロ孔とマクロ孔を持つた多孔質体、bi-disperse 体における有効拡散係数を推定する理論式をつぎのように示している。

$$D_e = \epsilon_a^2 \cdot D_a + \epsilon^2 \cdot D_i + \frac{4 \epsilon_a (1 - \epsilon_a)}{1/D_a + (1 - \epsilon_a)^2 / \epsilon^2 \cdot 1/D_i} \quad (2)$$

ϵ_a, ϵ_i : マクロ孔, ミクロ孔の気孔率 [-], D_a, D_i : マクロ孔, ミクロ孔内の拡散係数 [cm^2/sec]

等モル拡散では、A 成分について D_a, D_i は次式で与えられる。

$$D_a = \frac{1}{1/D_G + 1/D_{K.A.a}}, \quad D_i = \frac{1}{1/D_G + 1/D_{K.A.i}}$$

D_G : 分子拡散係数 [cm^2/sec], $D_{K.A.a}, D_{K.A.i}$: A 成分のマクロ孔, ミクロ孔の Knudsen 拡散係数 [cm^2/sec]

触媒用のアルミナについての測定値と (2) 式による計算値がよく一致することを報告しているが、彼らはミクロ孔を持たない mono-disperse 体にも (2) 式が適用できるとしている。それによると分子拡散域では D_e は次式で表わされる。

$$D_e = \epsilon_a^2 \cdot D_G \quad (3)$$

(1), (3) 式の比較から、 $\epsilon_P = \epsilon_a$ とすると $\xi = \epsilon_a$ となる。著者らはミクロ孔を持たない未還元ペレットの気孔率 $\epsilon_0 = 15 \sim 30\%$ のものについても、その常温下における H_2-N_2 系の有効拡散係数を測定した⁽¹⁰⁾。気孔率と拡散係数の関係を両対数紙にプロットすると Fig. 4 のようになる。図中には (3) 式の右辺に 0.9 を乗じた値を破線で示してある。 $\epsilon_0 = 15\%$ 前後のペレットでは閉気孔が 2% 位あることから (図中では開気孔を使用)、細孔の形状が他のものと相似性がないと考えると、他のデータについては比較的良好に一致しているといえる。mono-disperse 体の場合、有効拡散係数が (3) 式で表わされとすることは、それが細孔の最小断面積によつて規定されるという考えにつながるものである。この点 (3) 式の適用にはまだ検討の余地があると考えられるが、先述のように従来の反応解析からの δ が 500 倍もの範囲にわたっていることを考えると、その絶対値が近いことは、(3) 式を実験的に使用できる可能性が大きいといえよう。

Fig. 5 に第 1 報で使つたマグネタイトペレットを還元し

た場合の細孔分布を水銀圧入法により測定した結果⁽¹³⁾ を示した。これから還元ペレットの細孔分布は、未還元ペレ

Fig. 4 Effective gaseous diffusivities of unreduced pellet for H_2-N_2 system at room temperature from the measurements by Wicke-Kallenbach's method⁽¹⁰⁾.

Fig. 5 Cumulative pore-size distribution curves of reduced pellets⁽¹³⁾.

ットの持つ相当半径 $1 \mu (10000 \text{ \AA})$ 以上のマクロ孔と、還元によつて生成する数 $100 \text{ \AA}$ のミクロ孔とから成つているといえる。有効拡散係数に対して支配的なのは前者のマクロ孔と考えられる。ヘマタイトペレットを直接還元した場合、このマクロ孔の分率も還元により 10% 程度増加する

(10) 近藤, 原, 会田: 鉄と鋼, **53** (1957), 1163.

(11) J. A. Curie: J. Appl. Phys., **11** (1960), 318.

(12) N. Wakao and J. M. Smith: Chem. Eng. Sci., **17** (1962), 825.

(13) 近藤, 原, 須賀田, 土屋: 鉄と鋼, **53** (1967), 724.

が、その量は未還元時の気孔率 ϵ_0 に比例的と考えると、還元ペレットの拡散係数も ϵ_0 の 2 次式になると推定される。Fig.3 には $D_e = 2.9 \epsilon_0^2 \cdot D_G$ の値を破線で示してあるが、実験値の D_e はほぼ ϵ_0 の 2 乗に比例しているといえる。(3) 式に比較して係数が大きくなっているのは、マクロ孔分率の還元による増加と、ミクロ孔を通しての拡散の寄与によるものと考えられる。

Fig.5 から 550°C 還元において、マクロ孔の平均細孔半径を 2μ 、その分率を $\epsilon_a = 0.288$ 、ミクロ孔の平均細孔半径を 0.06μ 、分率を $\epsilon_i = 0.364$ として (2) 式による H_2 - H_2O 系の D_e を計算してみると、 H_2O , H_2 について D_e はそれぞれ $D_{e-H_2O} = 0.431 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{e-H_2} = 0.688 \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。 D_G で除した値を δ とすれば、それぞれ 0.083, 0.133 となる。第 1 報⁽³⁾の反応解析では $\delta = 0.13$ 位になっているが計算値は比較的近い値となつている。未還元ペレットの場合と同様に係数的な補正は必要であろう⁽¹⁰⁾。

2. 反応速度係数の気孔率による変化

多孔質ペレットの還元の場合、第 1 報⁽³⁾にも報告したように厳密にはトポケミカル様式からずれており、反応面は面状ではなく、ペレット構成粒子の何層かが反応中であつて、反応帯を形成している準トポケミカル様式である。したがって反応と拡散の混合律速で解析して得られる反応速度係数 k_c は見掛けの値で、これは真の速度係数 k_{Th} と反応面積の拡大率 γ との積になつている。後者の γ と粒内拡散係数 D_e の関係について、反応帯に触媒反応で使われる Thiele モデルを適用して考えると、つぎの比例式が近似的に成立する⁽⁴⁾。

$$\gamma \propto \sqrt{D_e/K_c} \quad (4)$$

$$\text{ただし, } K_c = \frac{3(1-\epsilon_0)}{r_c} k_{Th} \left(1 - \frac{1}{K}\right)$$

第 2 報⁽⁴⁾において稀釈ガス濃度による k_c の変化に対して (4) 式を適用したところ満足すべき結果であつた。ここでも ϵ_0 による k_c の変化に対して (4) 式を検討してみる。

構成粒子径 r_c が ϵ_0 によつて変らないとすると、 D_e は Fig.3 から ϵ_0 の 2 乗に比例するとすれば、一定温度における k_c にはつぎの比例関係が成立する。

$$k_c \propto \sqrt{\frac{\epsilon_0^2}{1-\epsilon_0}} = \frac{\epsilon_0}{(1-\epsilon_0)^{1/2}} \approx \epsilon_0^{1.12} \quad (5)$$

上式の最右辺をつなぐ $\approx$ は $\epsilon_0 = 0.15 \sim 0.35$ の範囲において成立するものであるが、Fig.2 中には $k_c = 5.3 \cdot \epsilon_0^{1.12}$ の値を破線で示してある。ほぼ ϵ_0 に対する傾向は満足している。したがって稀釈ガスの影響の場合と同様に、 k_c の ϵ_0 による変化は反応帯に Thiele モデルを適用して考える方法で説明できるといえる。

3. 反応終了時間の気孔率による変化

Fig.1 で反応終了時間 θ_0 のペレット重量 w_0 による変化の傾向を示した実線は、第 2 報⁽⁴⁾の結果と同様に $\theta_0 \propto w_0^{0.47}$ として引いたものであり、実験値とよく一致している。そ

こで各実験値の θ_0 を $w_0 = 2.0 \text{ g}$ における θ_0 の値に上の関係で換算した値 θ_0' を気孔率 ϵ_0 に対して図示すると Fig.6

Fig.6 Dependence of the complete reduction times which are converted values for $w_0 = 2.0 \text{ g}$, on porosity.

のようになる。直線近似して θ_0' の式を求めると

$$\theta_0' = 62.0 \epsilon_0^{-1.77} \quad [\text{min}] \quad (6)$$

となる。 w_0 により ϵ_0 の指数は少し変わつてくるとみられるが、 θ_0 に対する ϵ_0 の影響は、かなり大きいといえる。

一般的なペレットの θ_0 の計算は前二節から D_e と k_c がそれぞれつぎの式で表わされるとすると

$$D_e = 2.9 \cdot \epsilon_0^2 \cdot D_G \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (7)$$

$$k_c = 5.3 \cdot \epsilon_0^{1.12} \quad [\text{cm}/\text{sec}] \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{r_0 k_c (1 + 1/K)}{D_e} = 0.547 r_0 D_G \left(1 + \frac{1}{K}\right) \cdot \epsilon_0^{1.88} \quad (9)$$

となり、 γ の値から第 1 報⁽³⁾の計算図を使つて、 θ_0 を推定することができる

たとえば、 $r_0 = 0.50 \text{ cm}$, $\epsilon_0 = 0.200$ で純 H_2 , 550°C 還元の場合を計算すると

$$D_e = (2.9) (0.200)^2 (5.20) = 0.603 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$k_c = (5.3) (0.200)^{1.12} = 0.873 \text{ cm}/\text{sec}$$

$$\gamma = (0.50) (0.873) / (0.603) (0.220) = 3.29$$

第 1 報の Fig.3 を使つて、 $\gamma = 3.29$ に対応する $\zeta = \theta_0 / \theta_{0.R} = 2.46$ である。 $\alpha = 2.18 \times 10^{-4} (\text{cm}^3\text{-ore}/\text{cm}^3\text{-H}_2)$ として

$$\theta_{0.R} = r_0 / \alpha \cdot k_c = (0.500) / (0.873 \times 60) (2.18 \times 10^{-4}) = 43.8 \text{ min}$$

$$\theta_0 = (43.8) (2.46) = 108 \text{ min}$$

この例では $w_0 = 2.19 \text{ g}$ に相当するから、上の θ_0 の計算値は Fig.6 と比較して妥当な値になつている。

以上から、上述の諸関係の適用は気孔率が実験範囲の

$\epsilon_0 = 0.17 \sim 0.30$ に限るべきであるが、ペレットの被還元性の評価でもつとも問題である気孔率の影響を粒内拡散係数に結びつけてかなりよく説明できたといえる。今後さらに、(2), (3) 式の粒内拡散への適用性の検討と、より広い範囲での実験値との対応を求めてゆくならば、ペレット還元における気孔率の影響はより明確になるであろう。

IV. 結 言

粉碎したブラジル鉱石から作った気孔率 17~30% のペレットを、550°C で水素還元して、還元速度におよぼす気

孔率の影響を調べた。

反応曲線を粒内ガス拡散と化学反応との混合律速で解析した結果から、粒内拡散係数 D_e と反応速度係数 k_c は初期気孔率 ϵ_0 に対して、つぎの関係にある。

$$D_e \propto \epsilon_0^2, \quad k_c \propto \epsilon_0^{1.12}$$

また重量 2.0 g (粒径約 1.0 cm) のペレットの場合で、反応終了時間 θ_0' は次式で表わされる。

$$\theta_0' = 62.0 \cdot \epsilon_0^{-1.77} \text{ [min]}$$

以上の結果から気孔率の反応速度に対する影響はかなり大きいものであるといえる。