

<報文>石灰を含有する緻密なウスタイトの還元に関する研究(第2報) : 未反応核モデルによる検討

著者	井上 博文, 桐谷 利信, 高橋 愛和
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	31
号	2
ページ	127-136
発行年	1976-03-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32717

石灰を含有する緻密なウスタイトの還元に 関する研究 (第2報)

未反応核モデルによる検討

井上 博文* 桐谷 利信** 高橋 愛和*

Reduction of Dense Wustite containing CaO in CO-CO₂ Mixtures (II). Kinetic Parameters in the Reduction of Dense Wustite. By Hirobumi INOUE, Yoshinobu KIRITANI and Yoshikazu TAKAHASHI

The dense wustite plates containing 0 to 4 wt pct CaO were reduced in CO-CO₂ mixtures over a temperature range of 800° to 1000°C. The experimental results were analysed by the unreacted core model and the rate parameters were determined. The reduction rate constant k of the pure wustite at 1,000°C is increased by 27 times in case of addition of 0.5 wt pct CaO but not increased further regardless of increases of CaO content. At 900°C the reduction rate constant k shows the same tendency as at 1000°C, but at 800°C k increases with further addition of CaO. The effect of concentration of vacancy on the reduction rate in pure wustite is distinguished, but in the case of wustite containing CaO, the reduction rate is much increased, but the effect of the vacancy y is not so substantial.

The activation energy of k and D_e of the wustite containing CaO are found to be about -29.5 Kcal/mole and -24.4 Kcal/mole, respectively, from the following equations:

$$k = 3.61 \times 10^7 \exp\left(-\frac{29,500}{RT}\right);$$

$$D_e = 2.77 \times 10^5 \exp\left(-\frac{24,400}{RT}\right).$$

The Labyrinth factor ξ in the reduced iron layer is given by the following equation:

$$\xi = 1.25 \times 10^3 \exp\left(-\frac{20,600}{RT}\right).$$

(Received Dec. 1, 1975)

1. 緒 言

前報¹⁾において石灰を固溶させた緻密なウスタイトのCO-CO₂による還元速度が純粋なウスタイトに比べ著しく速いことならびに反応がトポケミカルに進行し気孔の性状が異なることなどが明らかにされた。

本報告では板状の試料において未反応核モデルによる解析を行ない速度定数ならびに粒内拡散係数を求めるとともに、前報の界面反応律速モデルによる解析結果と比較検討を行なったものである。

2. 未反応核モデル

2.1 総括反応速度式

前報で述べたように還元途中の試料断面を研磨し顕微鏡観察したところ反応はトポケミカルに進行している。また板状試料において側面を考慮した総括反応速度式より得られる還元率と還元時間との関係はある一定の還元率領域で最小二乗法等により速度定数や粒内拡散係数を決定することができるがこゝでは簡単のために試料の厚みが小さいことから還元反応に対する側面の効果を無視し、

選鉱製錬研究所報告 第697号 昭和50年10月 日本鉄鋼協会秋期大会にて一部発表

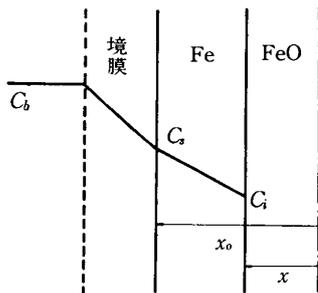
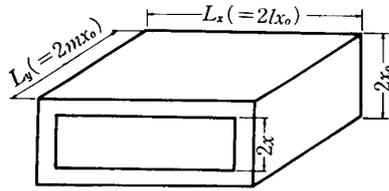
* 東北大学選鉱製錬研究所

** 東北大学大学院 (現 住友金属工業株式会社中央研究所)

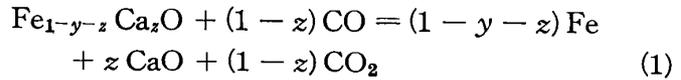
1) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 選研彙, **31** (1975), 118.

一方向拡散を仮定して未反応核モデルにより得られた結果を整理する。

(1) 式の反応が未反応核モデルに従うとし第1図に示す濃度分布を考え、ガス境膜内拡散および気固界面における化学反応過程が短い時間内に定常的に進行すると仮定し、反応界面が試料内部へ一方向に進行すると仮定すれば各過程の速度はつぎのようにあらわされる。



第1図 未反応核モデルにおける還元ガスの濃度分布



ガス境膜内拡散過程における反応速度 R_1^* は、

$$R_1^* = k_f \cdot S_0 (C_b - C_s) \quad (2)$$

粒内拡散過程における反応速度 R_2^* は

$$R_2^* = D_e S_0 \frac{C_s - C_i}{x_0 - x} \quad (3)$$

化学反応過程における反応速度 R_3^* は

$$R_3^* = k S_0 \left(1 + \frac{1}{K}\right) (C_i - C^*) \quad (4)$$

反応が定常的に進行するとすれば

$$R_1^* = R_2^* = R_3^* = R^* \quad (5)$$

結局、総括反応速度式 R^* は

$$R^* = \frac{S_0 (C_b - C^*)}{\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k} \left(1 + \frac{1}{K}\right) + \frac{x_0 - x}{D_e}} \quad (6)$$

(1) 式の反応速度 R^* は、 $F = (x_0 - x)/x_0$ の関係を考慮すると (7) 式となる。

$$\begin{aligned} R^* &= - \frac{d}{dt} (d_0 S_0 x) \\ &= d_0 x_0 S_0 \frac{dF}{dt} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで d_0 は (8) 式によって求めた。

$$d_0 = \rho_0 (1 - \varepsilon) (1 - Z_{\text{CaO}}) (1 - 3\alpha\theta) \cdot \frac{1}{M_{\text{Fe}_{1-y}\text{O}}} \quad (8)$$

試料の両辺の長さをそれぞれ $L_x = 2lx_0$ および $L_y = 2mx_0$ とすると F と還元率 f との関係は (9) 式で与えられる。

$$f = 1 - (1 - F) \left(1 - \frac{F}{l}\right) \left(1 - \frac{F}{m}\right) \quad (9)$$

(6) ~ (9) 式より還元率 f に到達するのに要する還元時間 t は (10) 式であらわれる。

$$t = \frac{x_0 d_0}{C_b - C^*} \left\{ \frac{F}{k_f} + \frac{F}{k} \left(\frac{K}{1 + K} \right) + \frac{x_0}{2 D_e} F^2 \right\} \quad (10)$$

未反応核モデルを適用する際反応が定常的にトポケミカルに進行するという仮定を満足する領域を用いなければならないので還元曲線の初期の部分すなわち潜伏期間を除かなければならない。潜

* $\text{Fe}_{0.924}\text{O}$ の格子定数の温度依存性は Gorton らにより $a(\text{\AA}) = 4.2942(1 + 1.42\theta)$ と与えられている。CaO を固溶するウスタイトおよび他の格子欠陥濃度を有するウスタイトの膨張係数は測定されていないので 4% CaO の場合も大差はないと考え Gorton らの値を採用した。

A. T. Gorton, G. Bitsianes, & T. L. Joseph: Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1519.

伏期間をどこまでとるかはむづかしいところであるが、鉄が十分に生成するまでの時間をつぎのようにして求めた。すなわち、前報¹⁾で述べたごとく界面反応律速モデルにより実測値を $x_0 \rho_0 F - t$ の関係でプロットし、直線部分の時間軸と交わる点を潜伏期間 t_0 とした。したがって(10)式は(11)式のごとくなる。

$$t - t_0 = \frac{x_0 d_0}{C_b - C^*} \left\{ \frac{F}{k_f} + \frac{F}{k} \left(\frac{K}{1 + K} \right) + \frac{x_0}{2 D_e} F^2 \right\} \quad (11)$$

2.2 ガス境膜内物質移動係数の推算

Gokarn ら²⁾ は円筒形、円板、円柱など種々の形状を有する ZnS の酸化の実験において、ガス境膜内物質移動係数 k_f の算出にあたって Satterfield の概念にもとづいた面積相当径すなわち円筒形粒子の相当粒径はこれと同じ外表面をもった球形粒子の直径を用い(12)式の Rantze-Marshall の式³⁾

$$\left. \begin{aligned} Sh &= 2.0 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot S_c^{1/3} \\ k_f &= \frac{D}{d_p} \cdot Sh \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

による解析が可能であることを示しているが、本実験においても円板あるいは平板の試料の面積相当径をつぎのように算出し(12)式により k_f を推算した。

いま、一辺が L_x, L_y 、厚さ $2x_0$ よりなる平板を考え、これと同じ面積を有する相当径 d_p は(13)式で与えられる。

$$d_p = \left[\frac{2 L_x L_y \left(1 + \frac{2x_0}{L_x} + \frac{2x_0}{L_y} \right)}{\pi} \right]^{1/2} \quad (13)$$

また同様に直径 D_1 、厚さ $2x_0$ の円板では(14)式で与えられる。

$$d_p = \left[\frac{D_1^2}{2} + D_1(2x_0) \right]^{1/2} \quad (14)$$

(12)式に用いられるガスの拡散係数 D は Bird らの式⁴⁾ からまた混合ガスの粘度 μ については、Bird⁴⁾ の式から単一成分の値を求め Wilke の式⁵⁾ を採用して推算した。

未反応核モデルによる速度パラメータの計算に使用した数値を一括して第1表に示す。

第1表 未反応核モデルによる計算に使用した数値

物性値および 速度パラメータ	温 度 (°C)		
	800	900	1,000
D (cm ² /min)	76.14	88.32	101.16
K (-)	0.3145	0.2858	0.2986
μ (g/cm/min)	2.574×10^{-2}	2.724×10^{-2}	2.867×10^{-2}
ρ_G (g/cm ³)	3.42×10^{-4}	3.13×10^{-4}	2.88×10^{-4}
$C_b - C^*$ (mole/cm ³)	1.239×10^{-6}	1.039×10^{-6}	8.818×10^{-7}
u (cm/min)	2.006×10^2	2.192×10^2	2.380×10^2
S_c (-)	0.9885	0.9951	0.9840

2) A.N. Gokarn, & L.K. Doraiswamy: Chem. Eng. Sci., **3** (1973), 401.

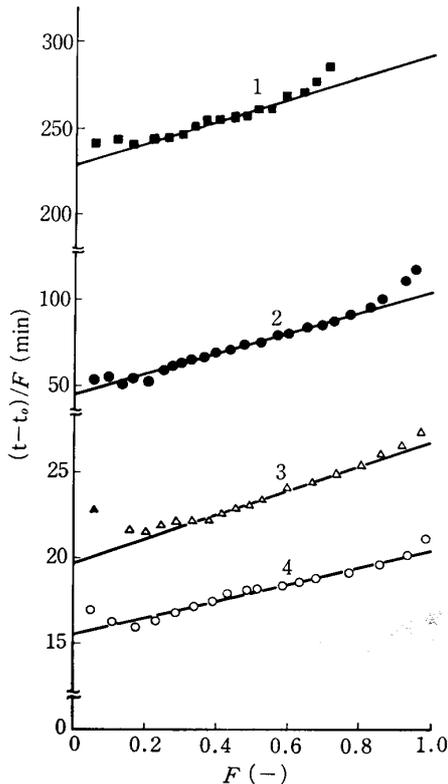
3) W.E. Rantze, & W.R. Marshall: Chem. Eng. Prog., **48** (1952), 141.

4) R.B. Bird, W.E. Stewart, & E.N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, (1960), John Wiley & Sons.

5) C.R. Wilke: J. Chem. Phys., **18** (1950), 517.

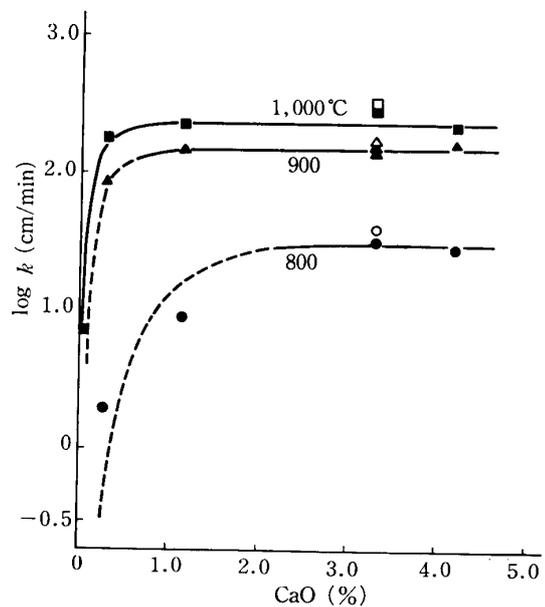
2.3 反応速度定数の決定

反応速度定数は前述の未反応核モデル (11) 式に実測値を適用して決定した。1,000°C における各の CaO 濃度に対し実測値の混合プロットを $(t-t_0)/F$ と F の関係で示すと第2図のごとくなる。還元初期と末期を除き $F=0.2\sim 0.8$ の主要部分の直線より解析を行なった。すなわち $(t-t_0)/F$ の切片よりガス境膜物質移動の項 $(x_0 d_0 / (C_b - C^*) k_f)$ を差引いた値より反応速度定数 k を、また勾配 $(x_0^2 d_0 / 2D_e (C_b - C^*))$ より粒内拡散係数 D_e を算出することができる。(11) 式における平衡定数 K は前報¹⁾ で求めた値を採用した。



第2図 1,000°C における $(t-t_0)/F$ と F との関係

直線1: 0% CaO 直線3: 1% CaO
直線2: 0.5% CaO 直線4: 4% CaO



第3図 反応速度定数におよぼす CaO および格子欠陥濃度の影響

● ▲ ■ : $y=0.078$
○ △ □ : $y=0.106$

800°, 900°, および 1,000°C において求められた k の CaO 濃度の影響を第3図に示す。800°C では 0, 0.5 および 1% CaO また 900°C, 0% においては 100% まで還元するにはかなり長時間を要するため 20~30% までの還元曲線より外挿した。CaO 濃度が 0.5% 固溶すると反応速度定数は急激に増大し 1% で最大に達し以後 CaO 濃度が増加しても反応速度定数は余り変らない。これらの傾向は界面反応律速モデルで求めたみかけの速度定数 k_{INT} と同様の傾向を示すが、 k の値は k_{INT} の値より約4倍高い値を与えている。この点については後述する。また界面反応律速モデルでは認められなかった格子欠陥濃度の影響については $y=0.106$ の方が $y=0.078$ の場合に比較していずれも若干高く出ている。純粋なウスタイトにおける還元速度におよぼす格子欠陥濃度の影響はかなり大きいことが報告されているが、3% CaO を固溶した場合には純粋なウスタイトに比べて還元速度が著しく大きくなっているためこの場合の格子欠陥濃度の影響は小さいといえる。以上の結果を計算に使用した数値とともに一括して第2表に示す。速度定数の再現性を調べるため 900°C, 3% CaO の試料について、その厚さを 0.110 cm および 0.076 cm として行った結果、界面反応律速で求めた k_{INT} はそれぞれ 40 および 43 cm/min であり、未反応核モデルにより求めた k は 145 お

第2表 未反応核モデルによる計算に使用した数値ならびに計算結果

温度	物性値および 速度パラメータ	CaO 濃度 (%)						
		0	0.5	1	3	4	3, $y=0.106$	
800°C	x_0 (cm)	0.045	0.095	0.05	0.045		0.04	0.08
	L_x (cm)	0.97	0.97	0.99	0.89		0.94	1.15
	L_y (cm)	1.05	0.65	1.00	0.86		0.94	1.15
	d_0 (mole/cm ³)	7.99×10^{-2}	8.10×10^{-2}	7.88×10^{-2}	7.65×10^{-2}		7.53×10^{-2}	7.86×10^{-2}
	a (min)**	940	701	99	30.0		29.0	55.2
	b (min)**	75	16	930	17.3		17.0	55.2
	k_f (cm/min)	253	282	255	284		271	220
	k (cm/min)	0.8 ^k	2 [*]	9 [*]	33		29	38
	D_e (cm ² /min)	0.8 [*]	18 [*]	0.1 [*]	4		3	4
k_{INT} (cm/min)	0.6	2	2	23		33	18	
900°C	x_0 (cm)	0.06	0.14	0.063	0.05	0.038	0.045	0.075
	L_x (cm)	1.30	0.95	0.93	1.16	1.19	0.94	1.01
	L_y (cm)	1.40	0.95	0.93	1.16	1.19	0.97	0.89
	d_0 (mole/cm ³)	7.96×10^{-2}	7.90×10^{-2}	7.85×10^{-2}	7.62×10^{-2}		7.50×10^{-2}	7.83×10^{-2}
	a (min)**	4500	67.7	23.0	20.4	12.7	15.1	26.5
	b (min)**	500	221.3	28.7	15.6	8.4	11.5	24
	k_f (cm/min)	229	270	304	288	317	305	294
	k (cm/min)	0.8 [*]	87	149	145	164	168	178
	D_e (cm ² /min)	0.2 [*]	3	5	7	6	6	9
k_{INT} (cm/min)	0.3	24	37	40	43	40	40	
1,000°C	x_0 (cm)	0.075	0.12	0.06	0.05		0.05	0.075
	L_x (cm)	1.01	0.90	0.82	0.88		0.72	0.98
	L_y (cm)	0.90	0.96	0.92	0.91		1.02	0.99
	d_0 (mole/cm ³)	7.92×10^{-2}	7.85×10^{-2}	7.80×10^{-2}	7.58×10^{-2}		7.46×10^{-2}	7.79×10^{-2}
	a (min)**	228.0	46.0	19.7	15.5		15.6	24.8
	b (min)**	65.0	58.7	7.1	5.1		4.9	13.2
	k_f (cm/min)	332	319	363	361		373	325
	k (cm/min)	7	190	231	245		221	333
	D_e (cm ² /min)	4	11	22	21		22	19
k_{INT} (cm/min)	6	44	52	53		57	53	

*: 外挿値

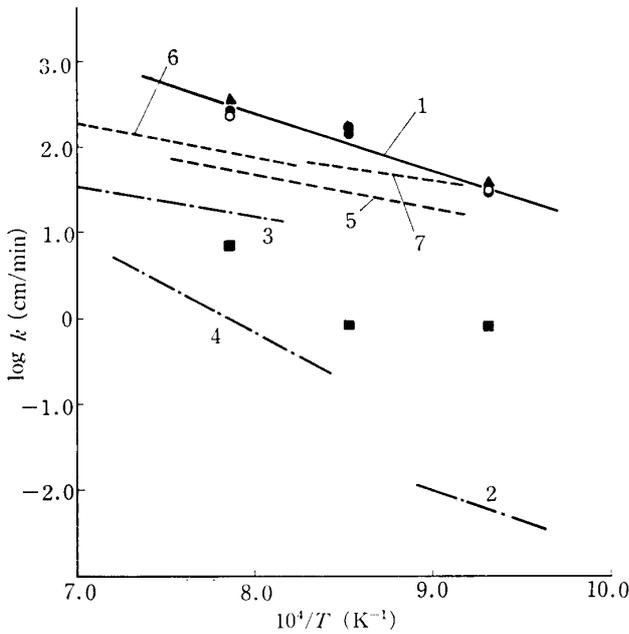
**: $(t-t_0)/F$ と F のプロットにおける切片 (a) と勾配 (b)

よび 164 cm/min で試料の形や厚さがある程度変わってもおおよそ 10% の相対誤差で求められるものと考えられる。なお 0.5 および 4% CaO の試料についてその厚さおよび長さを変えた 1,000°C の還元結果についても同様の結果が得られている。また k の温度依存性を第 4 図に示す。各温度とも速度定数が一定となる 3 および 4% CaO を固溶するウスタイトについて k の温度関数を求めると (15) 式

$$k = 3.60 \times 10^7 \exp\left(-\frac{29,500}{RT}\right) \quad (15)$$

が得られ、頻度因子として 3.60×10^7 cm/min, 活性化エネルギーとして -29.5 Kcal/mol を得た。同図には純粋で緻密なウスタイトを CO で還元した Kohl ら⁶⁾, Gerlach ら⁷⁾ および吉越ら⁸⁾ の値

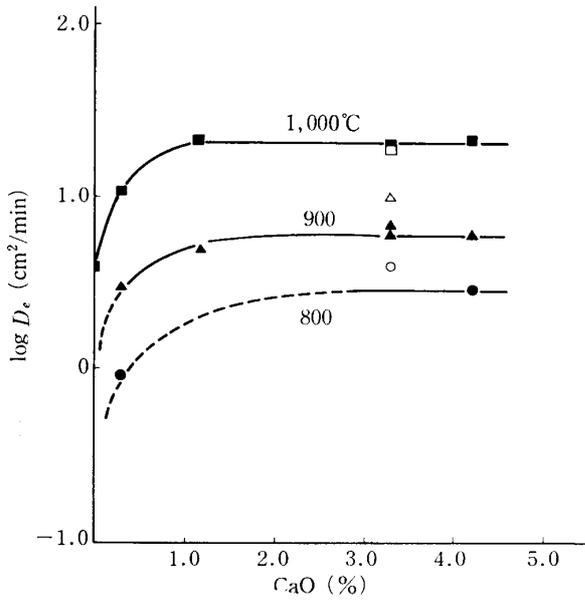
6) H.K. Kohl, & B. Marincek: Helv. Chim. Acta., 48 (1965), 1857.



第4図 反応速度定数の温度依存性

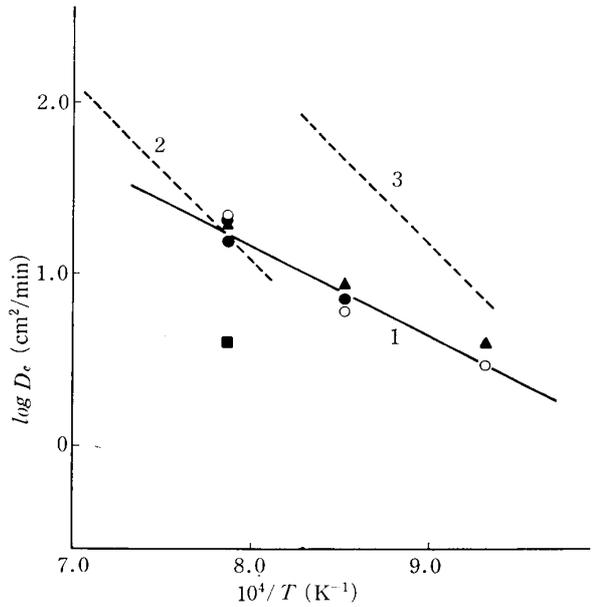
直線 1: 本実験
 ■ : 0% CaO, $y=0.074$
 ○ : 4% CaO, $y=0.074$
 ● : 3% CaO, $y=0.074$
 ▲ : 3% CaO, $y=0.103$
 直線 2: 吉越, 徳田, 大谷⁸⁾
 直線 3: Kohl und Marincek⁹⁾
 直線 4: Gerlach, Probst und Neuschütz⁷⁾
 直線 5: 八木, 高橋, 大森¹¹⁾
 直線 6: 原⁹⁾
 直線 7: Osman, Manning and Philbrook¹⁰⁾
 - - - - -: 緻密なウスタイト
 - - - - -: 多孔質なヘマタイト

をまたヘマタイトペレットをCOで還元した原⁹⁾, Osman ら¹⁰⁾ および八木ら¹¹⁾ の値を示した. 本実験で得た0% CaO, 1,000°Cにおけるkの値は界面反応と粒内拡散が並列して起るとして解析し



第5図 粒内拡散係数におよぼすCaOおよび格子欠陥濃度の影響

● ▲ ■ : $y=0.074$
 ○ △ □ : $y=0.103$



第6図 粒内拡散係数の温度依存性

直線 1: 本実験
 ■ : 0% CaO, ○ : 4% CaO
 ● : 3% CaO,
 ▲ : 3% CaO, $y=0.106$
 直線 2: 原⁹⁾
 直線 3: Osman, Manning and Philbrook¹⁰⁾
 - - - - -: 多孔質なヘマタイト

7) J. Gerlach, H. Probst, & D. Neuschütz: Arch. Eisenhüttenw. **36** (1965), 543.
 8) 吉越英之, 徳田昌則, 大谷正康: 日本金属学会誌, **36** (1972), 1093.
 9) 原 行明: 東北大学工学博士論文, (昭和47年)
 10) M.A. Osman, F.S. Manning, & W.O. Philbrook: AIChE Journal, **12** (1966), 685.
 11) 八木順一郎, 高橋礼二郎, 大森康男: 鉄と鋼, **57** (1971), 1453.

た Kohl らの値に近く、境膜および粒内拡散を無視し初期速度より解析した Gerlach らおよび鉄相の成長速度を2次的に測定した吉越らの値より高い値を与えている。3, 4% CaO を固溶するウスタイトの k は Osman ら、原および八木らの多孔質なヘマタイトの k に近いがそれよりも高い値を与えている。吉越らはCO還元において鉄核が試料の特異な点(試料の角など)から生成し、核発生の頻度は小さいことを見出している。著者らの行なったCaOを固溶するウスタイトの場合には、光学顕微鏡および走査電顕写真から試料の内部方向への鉄層の成長が方向性をもたずトポケミカルに進行している点ならびに生成鉄の性状が異なること(たとえば気孔が小さく数が多いなど)から鉄核が多数容易に発生し、しかも鉄の成長がはやいと考えられる。しかしその理由については今後の課題である。

2.4 粒内拡散係数の決定

つぎに粒内拡散係数 D_e のCaO濃度および温度依存性をそれぞれ第5図および第6図に示す。 D_e は純粋なウスタイトにCaOが0.5%固溶することにより増大するが、CaO1%以上ではCaO濃度に依存せず一定値を示す。各温度とも D_e が一定となる3, 4% CaOを固溶するウスタイトの場合について D_e の温度依存性を求めると(16)式

$$D_e = 2.77 \times 10^5 \exp\left(-\frac{24,400}{RT}\right) \quad (16)$$

が得られ、活性化エネルギーとして -24.4 Kcal/mole を得た。同図には原⁹⁾ および Osman¹⁰⁾ らの多孔質ヘマタイトのCO還元における D_e の値を示したが、本実験結果は原および Osman らの値に近い。このことはCaOを固溶した緻密なウスタイトから生成した金属鉄の気孔と多孔質ヘマタイトから生成した金属鉄の気孔の性状を調べるうえで興味ある結果を与えている。

一般に還元速度は酸化物層あるいは還元生成物層の物理的構造により著しく影響をうける。本実験では緻密なウスタイトを用いているため酸化物の粒子径や気孔率などの物理的因子を取り除いた状態で生成した鉄層における還元ガスの迷路度 ξ を求めることができる。

粒内拡散係数 D_e と ξ とは(17)式、 ε_f は還元途中で試料の大きさに変化がないとすると、ウスタイトの気孔率 ε_p との間に(18)式の関係¹²⁾,

$$D_e = D \cdot \varepsilon_f \cdot \xi \quad (17)$$

$$\varepsilon_f = 0.49 + A \cdot \varepsilon_p \quad (18)$$

が知られており、本実験では $\varepsilon_p \approx 0$ であり $\varepsilon_f = 0.49^*$ となる。またガスの拡散係数の温度関数として(19)式

$$D = 4.52 \times 10^2 \exp\left(-\frac{3,800}{RT}\right) \quad (19)$$

を用い(16)~(19)式より(20)式が得られる。

$$\xi = 1.25 \times 10^3 \exp\left(-\frac{20,500}{RT}\right) \quad (20)$$

1,000°Cにおいて純粋なウスタイトから生成した鉄の ξ は0.1, 3および4% CaOの800°, 900°および1,000°Cにおける ξ はそれぞれ0.1, 0.2および0.3となり純粋なウスタイトに比しCaOが固溶した場合の方が、また温度が高い方が ξ が大きい。多孔質ヘマタイトペレットのCO還元で原⁹⁾ は $\xi = 0.6$ (1,000°C) ** を、Osman ら¹⁰⁾ は $\xi = 0.5$ (800°C) を与えておりいずれも著者らの値より大きい。ウスタイトのCO還元による金属鉄の気孔はH₂還元鉄の気孔に比べて大きく形状も亀裂状

* 800°~1,000°Cにおいて3,4% CaOを固溶するウスタイト試料が反応によって変形しないと仮定し、一方、鉄の膨張を考慮すれば ε_f の値として 0.49 ± 0.01 が得られた。

** 原は拡散率 $\delta = 0.1$, $\varepsilon_p = 0.24$ を与えており森山ら¹²⁾ による $\varepsilon_f = 0.35 + 0.47\varepsilon_p$ を用いて著者が ξ 計算をした。

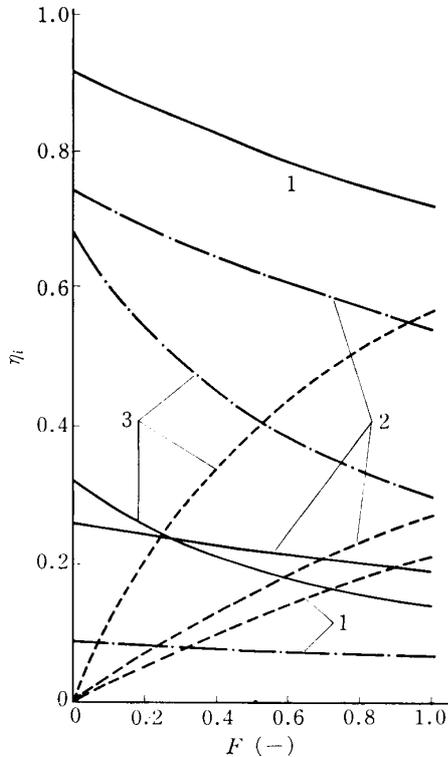
12) 森山 昭, 八木順一郎, 鞭 巖: 日本金属学会誌, 29 (1965), 528.

に発達して粗いため¹³⁾ 直接 H_2 還元の結果と比較することはできないが、ヘマタイトおよびウスタイトの H_2 還元による還元鉄の ξ は 0.31 (800°C), 0.36 (900°C) および 0.4 (1000°C)¹⁴⁾ で、著者らの CO 還元の場合に比べて近い値である。本実験で得られた純粋なウスタイトの ξ が従来の値より

小さい点に関しては、使用したウスタイトの相違すなわち緻密なウスタイトとすでに一定の細孔分布を有する多孔質なウスタイトの相違が影響しているものと思われる。多孔質酸化鉄ペレットの CO 還元では異常膨張を示さない場合でも CO 濃度が増大するにつれてペレットの膨張率が増加するといわれており、今後この方面のデータを蓄積する必要がある。

2.5 各過程の抵抗の評価

(11) 式に示した各過程の評価については森山ら¹²⁾ の手法を採用して前述の方法で決定したパラメータの値を用いて計算した。第7図に 900°C で 1% CaO 、1,000°C で 0% および 1% CaO における各抵抗の割合を示す。同図より 0% CaO では反応抵抗 η_r は全抵抗のほぼ 70~90% を占めており粒内拡散抵抗 η_d は徐々に増大する。 η_d およびガス境膜拡散抵抗 η_f は反応抵抗に比しきわめて小さい。1% CaO では η_d はほぼ同じであるが η_f が全抵抗のほぼ 55~75% を占め η_r が小さく約 20% となる。900°C 1% CaO では η_d の寄与が著しく大きく $F=0.5$ および 1.0 でそれぞれ全抵抗の 40% および 60% を占める。また η_f の寄与は 70% から 30% と大きく変化する。このことは界面反応律速モデルにより速度定数を評価する場合には境膜拡散抵抗が含まれているため、反応速度定数が小さい純粋なウスタイトのような場合を除いては境膜の影響が大きいことに注意しなければならない。



第7図 各抵抗の比較

——	反応抵抗	η_r
- · - ·	境膜内拡散抵抗	η_f
----	粒内拡散抵抗	η_d
曲線1 :	0% CaO , 1,000°C	
曲線2 :	1% " , 1,000°C	
曲線3 :	1% " , 900°C	

3. 界面反応律速モデルにより得られたみかけの速度定数の評価

第2表に示したように未反応核モデルにより決定した反応速度定数 k は 1,000°C における純粋なウスタイトおよび 800°C の結果を除いて界面反応律速モデルから求めたみかけの速度定数 k_{INT}^* より大きな値を与えている。このことは各抵抗の比較から予想されるが、界面反応律速モデルでは境膜抵抗の影響を無視することができないことを示している。ここでは 1,000°C において 1% CaO を固溶するウスタイトを例にとりこれらの点について考察する。第8図に反応抵抗と境膜抵抗を生成鉄層の割合 F と時間 t の関係で示す。すなわち時間軸は抵抗を示すことに相当する。直線1は界面反応モデルによるプロットにおける初期の部分、直線3および直線5はそれぞれ未反応核モデルにおいて、反応抵抗+境膜抵抗、および反応抵抗を示す。これらの勾配からそれぞれみかけの反応速度定数を求めると 52, 60 および 231 cm/min となり、直線1および直線3から求めたみかけ

13) 大谷正康, 徳田昌則, 小野田守, 佐々木晃, 嶺 浩紀: 学振製鉄 54 委-1113.

14) R.G. Olsson, & W.M. Mckewan: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 1518.

原 行明, 須賀田正泰, 会田敏男, 近藤真一: 日本金属学会誌, 31 (1967), 207.

* 第1報第5図参照

の速度定数はほぼ等しい。したがって界面反応モデルで求めたみかけの速度定数は境膜抵抗も含んだ値であることがわかる。1,000°Cにおける純粋なウスタイトの場合にはほぼ反応速度定数はみかけの速度定数に等しく、境膜抵抗ならびに粒内拡散抵抗の寄与の小さいときにのみ界面反応律速から求めたみかけの反応速度定数で代表させることも可能と考えられる。また同図から曲線2の走行は粒内拡散抵抗の寄与によるためであることがわかる。

4. 結 言

前報に示した実験結果を未反応核モデルにより整理し、つぎの結果を得た。

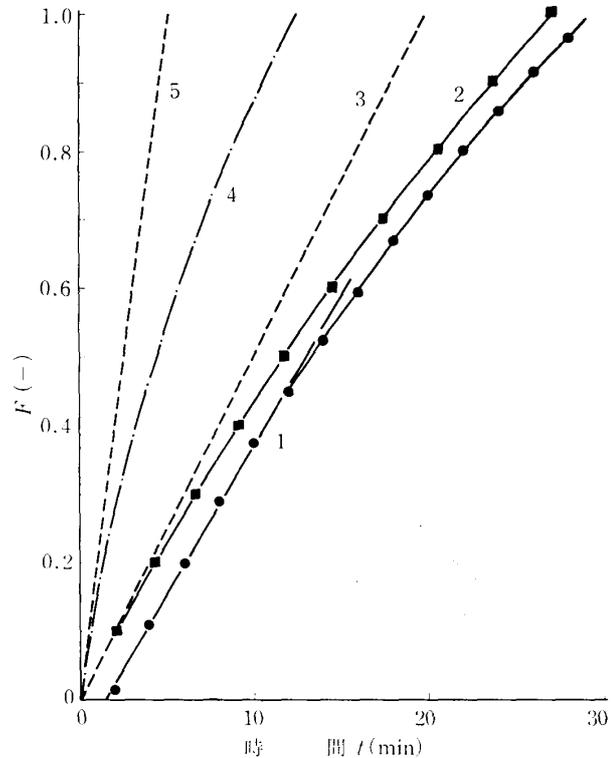
- 1) 1,000°Cにおいて0.5% CaOを固溶したウスタイトの反応速度定数は純粋なウスタイトに比して著しく、その値は27倍にも達する。またCaO濃度の増加にもかかわらずほぼ一定値を得た。この値は多孔質ヘマタイトの還元に相当する。
- 2) 還元温度が900°Cでも1,000°Cにおけると同様の傾向を示す。
- 3) 格子欠陥濃度の影響は3% CaOを固溶した場合には純粋なウスタイトに比べて還元速度が大きいのでこの場合には小さい。
- 4) 反応速度定数、粒内拡散係数およびξの温度依存性を求め、つぎの式を得た。

$$k = 3.60 \times 10^7 \exp\left(-\frac{29,500}{RT}\right)$$

$$D_e = 2.77 \times 10^5 \exp\left(-\frac{24,400}{RT}\right)$$

$$\xi = 1.25 \times 10^3 \exp\left(-\frac{20,600}{RT}\right)$$

- 5) 界面反応律速モデルにより得られたみかけの速度定数は実際の反応速度定数より小さく境膜抵抗の影響が著しい。



第8図 1% CaO, 1,000°Cにおけるみかけの反応速度に対する境膜および粒内拡散の寄与

直線1: 界面反応律速モデルによるプロット

$$k_{INT} = 52 \text{ cm/min}$$

曲線2: 未反応核モデルによるプロット

直線3: (11)式において粒内拡散を無視した場合, $k = 60 \text{ cm/min}$

曲線4: (11)式において境膜内拡散を無視した場合

直線5: 化学反応のみの場合 $k = 231 \text{ cm/min}$

記 号

- a, b : $(t-t_0)/F$ と F のプロットにおける切片および勾配 (min)
- C_b, C_i, C_s, C^* : COガスのバルク, 反応界面, 試料外表面および平衡濃度 (mole CO/cm³)
- D : CO-CO₂ガスの拡散係数 (cm²/min)
- D_e : CO-CO₂ガスの粒内拡散係数 (cm²/min)
- d_0 : ウスタイトの密度 (mole/cm³)
- F : $f = 1 - (1-F)(1-F/l)(1-F/m)$ (-)
- f : 還元率 (-)
- K : (1)式の平衡定数 (-)
- k : 反応速度定数 (cm/min)

k_f	: ガス境膜内物質移動係数 (cm/min)
k_{INT}	: みかけの反応速度定数 (cm/min)
$M_{Fe_{1-y}O}$: ウスタイトの分子量 (—)
R	: 気体定数 (cal/K/mole)
R_i^*, R^*	: 反応速度 (mole/min)
R_e	: 粒子レイノルズ数 (—)
x_0, x	: 試料の厚さおよび未反応部分の厚さ (cm)
S_0	: 側面を除いた試料外表面積 (cm ²)
S_c	: シュミット数 (—)
Sh	: シャーウッド数 (—)
T	: 還元温度 (K)
t	: 還元時間 (min)
t_0	: 潜伏期間 (min)
u	: 還元ガスの線速度 (cm/min)
z, z_{CaO}	: ウスタイト中の CaO のモル数 および CaO の重量割合 (—)
α	: ウスタイトの膨張係数 (°C ⁻¹)
δ	: 拡散率 (= D_e/D) (—)
ϵ	: ウスタイトの気孔率 (—)
ϵ_f, ϵ_p	: 還元鉄層およびウスタイトの気孔率 (—)
μ	: CO-CO ₂ ガスの粘度 (g/cm/min)
ρ_G, ρ_0	: CO-CO ₂ ガスおよびウスタイトの密度 (g/cm ³)
ξ	: 迷路度 (—)
θ	: 還元温度 (°C)
η_d	: 粒内拡散抵抗の割合 (—)
η_f	: 境膜拡散抵抗の割合 (—)
η_r	: 化学反応抵抗の割合 (—)

終りに、本研究遂行にあたり終始御協力ならびに有益な助言をいただきました大森康男教授、高橋礼二郎助手、大谷正康教授ならびに万谷志郎教授に深謝致します。

EPMA 分析をしていたいた佐藤雄孝技官、X 線回折をして下さった守屋香枝官ならびに種々御協力いただいた林田由美子助手、石井正夫技官に感謝致します。