The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	酸化鉄ペレットの水素還元速度に関する研究
Author(s)	内藤, 誠章
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2064
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

酸化鉄ペレットの
水素還元速度に関する研究

昭和56年11月

内藤誠章

目　　次

第1章　緒　　論 ---------- 1
1·1　まえがき ---------- 1
1·2　各　　論 ---------- 2
1·2·1　酸化鉄ペレットの還元速度に寄与する収支抵抗 ---------- 2
1·2·2　ヘマタイトペレットの水素還元速度に及ぼす各種因子 ---------- 2
1·2·3　ヘマタイトペレットの水素還元速度の解析における三界面未反応核モデルの適応性 ---------- 3
1·2·4　多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する多段反応帯モデル ---------- 3
1·2·5　多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル ---------- 4
1·2·6　各種ヘマタイトペレットの水素還元速度に対する多段反応帯モデルを用いた解析 ---------- 4
記　号 ---------- 6

第2章　酸化鉄ペレットの還元速度に寄与する収支抵抗 ---------- 10
2·1　緒　　言 ---------- 10
2·2　実　　験 ---------- 11
2·3　理　　論 ---------- 13
2·3·1　初期ガス濃度変化の解析 ---------- 14
2·3·2　収支抵抗 ---------- 18
2·3·3　総括反応速度 ---------- 19
2·4　結果および考察 ---------- 21
2·4·1　速度パラメータの決定 ---------- 22

2·4·2　低流量における解析 ---------- 24
2·5　結　言 ---------- 28

第3章　ヘマタイトペレットの水素還元速度に及ぼす各種因子 ---------- 30
3·1　緒　言 ---------- 30
3·2　試料作製および実験方法 ---------- 30
3·3　実験結果および考察 ---------- 31
3·3·1　焼成ペレットの気孔率 ---------- 31
3·3·2　還元速度に及ぼす各種因子の影響 ---------- 33
3·3·3　還元速度とペレット構造の関係 ---------- 41
3·3·4　被還元性 ---------- 52
3·4　結　言 ---------- 54

第4章　ヘマタイトペレットの水素還元速度の解析における三界面未反応核モデルの適応性 ---------- 56
4·1　緒　言 ---------- 56
4·2　速度式の修正 ---------- 57
4·3　速度パラメータの決定方法 ---------- 57
4·4　解析結果 ---------- 58
4·5　速度パラメータ ---------- 64
4·6　結　言 ---------- 69

第5章　多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する多段反応帯モデル ---------- 70
5·1　緒　言 ---------- 70
5·2　理　論 ---------- 70
5·2·1　基礎式 ---------- 72

5·2·2　解　　法 ---------- 73
5·3　実　　験 ---------- 77
5·4　結果および考察 ---------- 78
5·4·1　顕微鏡組織と層境界半径との対応 ---------- 78
5·4·2　速度パラメータの決定方法 ---------- 80
5·4·3　解析結果 ---------- 83
5·4·4　速度パラメータ ---------- 87
5·4·5　本モデルの適用範囲 ---------- 90
5·5　結　　言 ---------- 92

第6章　多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル ---------- 93
6·1　緒　　言 ---------- 93
6·2　理　　論 ---------- 94
6·2·1　基 礎 式 ---------- 96
6·2·2　解　　法 ---------- 97
6·3　実　　験 ---------- 99
6·4　解析結果および考察 ---------- 100
6·4·1　速度パラメータ ---------- 100
6·4·2　解析結果 ---------- 102
6·5　結　　言 ---------- 105

第7章　各種ヘマタイトペレットの水素還元速度に対する多段反応帯モデルを用いた解析 ---------- 108
7·1　緒　　言 ---------- 108
7·2　解析方法 ---------- 108
7·3　解析結果 ---------- 109

7·4　多段反応帯モデルの適応性 ---------- 119
7·5　速度パラメータ ---------- 119
7·5·1　化学反応速度定数 ---------- 122
7·5·2　有効拡散係数 ---------- 125
7·5·3　第3層と第4層の境界位置にある粒子のウスタイト基準の還元率 f_0 ---------- 126
7·5·4　酸素の透過率 $D_0C_0^*$ ---------- 127
7·6　任意のペレットに対する還元曲線の推定 ---------- 127
7·7　結　言 ---------- 129

第8章　総　括 ---------- 130

謝　辞 ---------- 136

付　録 ---------- 137

文　献 ---------- 142

第 1 章　緒　　論

1・1　まえがき

近年，資源，エネルギー，環境等の諸問題から，高炉によらない直接製鉄法に関する研究がさかんに行われている．その主なものは，試料の還元性状に関する研究を除くと，ガス流れを取り扱った製錬反応器の装置解析と還元モデルに関する研究である．前者は，反応装置内の温度分布や圧力分布，流線あるいは化学反応の進行状態をより正確に把握することを目的とした研究であり，特に，高炉炉内現象の解明にも大きく貢献している．後者は，精密なモデルを作製して酸化鉄ペレットのガス還元速度の定量的な評価を行うことにより，還元機構の解明を目的とした研究と装置解析への応用を前提として，単一球モデルの選定あるいは速度パラメータの決定法などに関する研究に分かれる．

本研究は，ヘマタイトペレットの水素還元機構を解明すること，装置解析への応用を目的とした未反応核モデルの適応性を調べること，ならびに被還元性の優れたペレットの作製条件を明らかにすることを目的としたものである．具体的には，まず，低流量で還元した場合に生じる還元初期のシグモイド型還元曲線を呈する原因の究明と定量的な評価を行い，さらに反応の素過程の一つであるガス境膜内物質移動過程に包含される収支抵抗について，理論と実験の両面から検討を加えた[(1*)〜(4*),(15*)]．また，水素還元速度に及ぼす焼成条件，塩基度，スラグ量，気孔率，還元温度などの各因子の影響について実験的に検討を加えるとともに焼成時の鉱物組織，還元組織，気孔構造を調べることにより，還元速度を決定する要因について考察を加えた[(10*)(18*)]．そして，被還元性の優れたペレットの作製条件を明らかにした[(18*)]．また，未還元時および還元途中のペレットの気孔構造と組織の判明している各種ヘマタイトペレットに対して，三界面未反応核モデルによる速度論的解析を行う

ことにより，モデルの適応性を調べておいた．一方，多孔質なヘマタイトペレットの還元途中に生じる反応帯を有する還元挙動を表現するために，多段反応帯モデルを作製し[7*][16*]，さらに，高還元率領域で著しい還元停滞を示す還元現象を定量的に評価できるモデルとして，固相内拡散を考慮した多段反応帯モデルも作製した[9*][19*]．そして，両モデルの解析方法を示すとともに，各種ヘマタイトペレットに対して解析を行い，計算値と実測値との定量的な比較を通して還元速度を決定する要因を確認した[20*]．さらに，化学反応速度定数，有効拡散係数などの諸定数の評価を行った．[20*]

つぎに，各章の内容について，少し詳しく述べておく．

1・2　各　論

1・2・1　酸化鉄ペレットの還元速度に寄与する収支抵抗（第2章）

ここでは，酸化鉄ペレット単一球の水素還元速度の解析において，一つの反応素過程を占めるペレット周辺のガス拡散抵抗について検討を加えるとともに，低流量時における還元速度の解析法をより合理化した．

すなわち，ペレット周辺のガス拡散抵抗を評価するのに適している低流量還元では，初期にシグモイド型還元曲線を示すが，この原因を昇温中に流していた不活性ガスと還元ガスとの混合によるペレット近傍でのガス本体の濃度変化（希釈効果）によるものと考え，分散モデルに基づく式を利用して，初期ガス濃度変化の解析方法を示した（2・3・1項）．また，ガス拡散抵抗に含まれる収支抵抗について考察し（2・3・2項），初期ガス濃度変化ならびに収支抵抗を考慮した総括反応速度式を導出するとともに，混合律速プロットによる解析方法を示した（2・3・3項）．この解析によって，収支抵抗の寄与率を求め，低流量における還元速度の解析方法をより合理化した（2・4節）．

1・2・2　ヘマタイトペレットの水素還元速度に及ぼす各種因子（第3章）

ここでは，ヘマタイトペレットの水素還元による還元機構を解明する一つ

の手段として，還元速度に及ぼす各種因子（特に，焼成条件，塩基度，スラグ量，気孔率，還元温度）の影響を系統的に調べるとともに，これら諸因子とペレットの気孔構造，還元組織との関係を明らかにした．

すなわち，まず，焼成ペレットの全気孔率と作製条件との関係を調べ（3·3·1項），つづいて，還元曲線を比較することによって各種因子の影響を調べた（3·3·2項）．つぎに，未還元時ならびに還元途中のペレット断面組織と気孔構造を調べ，スエリングの測定も行って，各種因子と還元挙動との関連について考察を加えた（3·3·3項）．

1·2·3　ヘマタイトペレットの水素還元速度の解析における三界面未反応核モデルの適応性（第4章）

ここでは，焼成条件，塩基度，スラグ量，全気孔率などの異なる各種ヘマタイトペレットの800～1000°C還元に対して，三界面未反応核モデルによる解析を行い，このモデルの適応性を調べた．

1·2·4　多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する多段反応帯モデル（第5章）

ここでは，反応帯を有する還元挙動を表すことができて，多段の反応を同時解析できる多段反応帯モデルを作製し，それによって計算した結果を，水素還元による実験値と比較して検討した．

すなわち，まず，多段反応帯モデルの導出ならびに解析方法について述べ（5·2節），つぎに，酸性ペレットと塩基性ペレットの水素還元に対して速度論的解析を行った（5·4節）．その際，顕微鏡組織と層境界半径との対応（5·4·1項）ならびに，速度パラメータの決定方法（5·4·2項）を明らかにしておいた．また，本モデルの解析限界について検討を行った（5·4·5項）．

1·2·5　多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル（第6章）

ここでは，還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる還元挙動を評価するために，第5章に示した多段反応帯モデルのウスタイトから鉄への還元領域をウスタイト粒子中に鉄核が散在している領域（第3層）と,緻密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の存在する領域（第4層）とに分割し直し，後者の領域中に含まれる粒子の還元に対して固相内拡散律速式を適用したモデルを作製した．

すなわち，6·2節において，本モデルの導出ならびに解析方法について述べ，つぎに，多段反応帯モデルでは還元後期の還元挙動を表し得なかった塩基性ペレットの水素還元速度の解析を行った（6·4節）．そして，解析によって評価した酸素の透過率 $D_0 C_0^*$ の値と従来の結果とを比較した．

1·2·6　各種ヘマタイトペレットの水素還元速度に対する多段反応帯モデルを用いた解析（第7章）

ここでは，焼成条件，塩基度，スラグ量，全気孔率などの異なる各種ヘマタイトペレットの 800～1000°C還元に対して，多段反応帯モデル(MSZR1モデル）および，固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル（MSZR2モデル）による解析を行い，還元挙動の定量的な評価ならびに化学反応速度定数などの諸定数の評価を行った．

すなわち，第3章では，還元速度に及ぼす各種因子の影響を定性的に評価したが，ここでは，還元挙動を定量的に評価することを目的として，各種ヘマタイトペレットに対して，多段反応帯モデルおよび固相内拡散を考慮した多段反応帯モデルによる解析を行った（7·3節）．また，多段反応帯モデルの適応性を調べ（7·4節），速度パラメータを整理した（7·5節）．特に，気孔内ガス拡散抵抗の大きさを判断する基準となる有効拡散係数については，気孔率依存性を調べるとともに，未還元時の気孔構造とスエリングの大きさ

との関係について考察を加えた（7·5·2項）．最後に，7·5節で整理した速度パラメータを参考にして，任意のペレットに対する解析方法を示すとともに，一例として，工業用ハマスレーペレットの1000°C還元における水素還元速度の解析を行った（7·6節）．

記　　号

本論文で用いたおもな記号は，つぎのとおりである．

$A_N^{(i)}$, $B_N^{(i)}$	:	第N段階の第i層における水素ガス濃度に関する積分定数〔（5·15）式〕	(mol H_2／cm^3)
B	:	塩基度　≡（wt% CaO）／（wt% SiO_2）	
$C_{H_2}^{(i)}$	:	第i層における水素ガス濃度	(mol H_2／cm^3)
C_{H_2a}	:	ペレット後方の水素ガス濃度	(mol H_2／cm^3)
$\overline{C}_{H_2a}$	:	（2·12）式で表されるガス境膜のまわりの水素ガス濃度	(mol H_2／cm^3)
C_{H_2b}	:	バルク相の水素ガス濃度（一定値）	(mol H_2／cm^3)
$C_{H_2b}^*$	:	ペレット前方の水素ガス濃度	(mol H_2／cm^3)
C_{H_2e}	:	鉄－ウスタイト系の平衡水素ガス濃度	(mol H_2／cm^3)
$C_{H_2e}^{(s/t)}$	:	s－t－H_2－H_2O系の平衡水素ガス濃度	(mol H_2／cm^3)
C_{H_2i}	:	反応界面の水素ガス濃度	(mol H_2／cm^3)
$C_{H_2(0)}$	:	ペレット表面の水素ガス濃度	(mol H_2／cm^3)
$C_O^{(i)}$	:	第i層における固体酸素濃度	(mol O／cm^3)
$C_O^{(s)}$, $C_O^{(t)}$	:	s相またはt相の固体酸素濃度	(mol O／cm^3)
$C_O\|_{\xi_i}$	:	$\xi = \xi_i$ における固体酸素濃度	(mol O／cm^3)
C_O^*	:	金属鉄に固溶した酸素の濃度	(g／cm^3, mol O／cm^3)
D_e	:	有効拡散係数	(cm^2／s)
$D_e^{(i)}$	:	第i層における有効拡散係数	(cm^2／s)
D_O	:	金属鉄に固溶した酸素の拡散係数	(cm^2／s)
D_{X-Y}	:	X－Y 2成分系の分子拡散係数	(cm^2／s)
$\boldsymbol{D}$	:	分散係数	(cm^2／s)
d	:	管路直径	(cm)
d_O	:	ウスタイトの酸素含有量	(g／cm^3)

d_p : ペレット直径 (cm)

d_R : 反応管内径 (cm)

erfc Z : 余誤差関数 $\equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-x^2} dx$

F : 還元率 (−)

$\widetilde{F} \equiv 1-(1-F)^{1/3}$ (−)

f : ウスタイト基準の還元率 (−)

f_o : $r = r_3'$ に存在する粒子のウスタイト基準の還元率 (−)

$k^{[i]}$: 第 i 層における化学反応速度定数 (1 ／ s)

ただし $k^{[4]} = 0$

k_c : 化学反応速度定数 (cm ／ s)

$K_e^{(s/t)}$: s から t への反応過程の平衡定数 (−)

k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm ／ s)

k_f^* : 収支抵抗を加味したガス境膜内物質移動係数 (cm ／ s)

L : 管内の軸方向の距離 (cm)

n_{H_2} : 総括反応速度 (mol H_2 ／ s)

n_{H_2c} : 化学反応速度 (mol H_2 ／ s)

n_{H_2d} : 粒内拡散速度 (mol H_2 ／ s)

$n_{H_2f}^*$: 収支抵抗を加味したガス境膜内拡散速度 (mol H_2 ／ s)

Pe : ペクレ数 $\equiv ud / D$ (−)

R : 気体定数 (cal ／ (mol・K))

r : 管半径方向の座標または還元途中のペレット半径 (cm)

$r^{(s/t)}$: 界面半径 (cm)

r_c : 鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子半径 (μm, cm)

Δr_c : 鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子における鉄殻の厚み(μm)

r_i , r_i' : MSZR 1 モデルと MSZR 2 モデルによる第 i 層と第 (i+1) 層の境界位置を表す層境界半径, (cm)

ただし $r_0 = r_0' = 0$, $r_n = r_n' = r_p$ とおく

r_j : 鉄－ヘマタイト界面半径 (cm)

r_o : ペレット平均半径 (cm)

r_p : 還元前のペレット半径 (cm)

S : スラグ量 ≡ wt % CaO + wt % SiO_2 (wt %)

S_C : シュミット数 ≡ $\mu / (\rho D_{X-Y})$ (－)

T : 還元温度 (°C , K)

T_f : 焼成温度 (°C)

t : 還元時間 (s, min)

t_i , t_i' : MSZR 1 モデルと MSZR 2 モデルによる第 i 層の生成開始時刻 ($t_1 = t_1' = 0$ ととる) (s)

u : 流速 (cm／s)

u_B : アルミナ球充填層中の実流速 (cm／s)

u_m , u_m' : 反応管および導管における横断面平均流速 (cm／s)

$V^{(j)}$: 緻密な鉄殻内に固溶した酸素の拡散が律速段階となる領域の体積要素 (cm^3)

$V_M(X)$: X の分子容 (cm^3／mol X)

V_T : 還元温度におけるガス流量 (cm^3／s)

Z : L / d (－)

$\varepsilon_p^{(h)}$: ヘマタイト段階の全気孔率 (－)

$\varepsilon_p^{(o)}$: ヘマタイト段階の開気孔率 (－)

θ : 平均滞留時間 ≡ L / u (s)

κ : 収支抵抗の寄与率 (－)

μ_{H_2} : 水素ガスの粘性係数 〔 g／(cm・s)〕

ξ : ペレット半径方向の無次元座標 ≡ r / r_p (－)

ξ_i : 第 i 層と第 (i＋1) 層の境界位置を表す層境界無次元半径 ≡ r_i / r_p (ただし $\xi_0 = 0$, $\xi_n = 1$)(－)

ρ_p : ペレットの見かけモル密度 (mol Fe_2O_3 ／ cm^3)

$\Psi(t)$: （2·22）式の左辺 （s／cm）

$\phi^{[i]}$: 第 i 層における Thiele 数 $\equiv r_p \sqrt{k^{[i]}/D_e^{[i]}}$ （ － ）

添　字

J＝B, C, E : アルミナ球充塡層，導管および反応管内空筒の各区間における量を表す．

i : 各反応帯の層番号を示す．

j : 第4段階開始後，第3層と第4層の境界位置を表す時間ステップを示す．

m : 第4段階開始後の時間ステップを示す．

M : 第3層と第4層の境界が消失する時の時間ステップを示す．

n : 第N段階の一番外側の反応帯の層番号を示す．

N : 反応段階を示す．Nとnの値は一致する．

反応物 s，生成物 t と i の関係

i	1	2	3	4
s	h	m	w	Fe
t	m	w	Fe	－

h, m, w : ヘマタイト，マグネタイト，ウスタイトを表す．

第 2 章　酸化鉄ペレットの還元速度に寄与する収支抵抗

2・1　緒　言

酸化鉄ペレット単一球の還元速度の解析には，種々のモデル[(1)〜(17)]が適用されているが，ペレット周辺のガス拡散抵抗については不十分なところがある．このペレット周辺のガス拡散抵抗としては，ガス境膜内拡散抵抗のみを用いる解析[(4)〜(8),(14)〜(16)]とClair[(9)]ら[(10)〜(13)]の収支抵抗も考慮した解析とがあり，従来低流量（ペレット周辺のガス拡散抵抗がペレット内ガス拡散抵抗，化学反応抵抗に比べて無視できない流量）においては，後者のほうが前者よりは優れていることが，理論的に[(11)]，あるいは実験的に[(10)(18)(19)]示されてきた．しかし，低流量において，どちらの解析方法を用いても，実測還元曲線をうまく表せない[(18)(20)]．その一つは，低流量還元の場合，初期にシグモイド型還元曲線を示すが，これが従来の解析法では表せないことにある．このシグモイド型還元曲線を示す原因としては，核生成に伴う潜伏期の影響[(21)〜(23)]も考えられるが，本実験では高流量において顕著な潜伏期が観察されていないこと，ならびに流量が低くなるほど停滞が著しくなることから，昇温中に流していた不活性ガスと還元ガスとの混合によるペレット近傍でのガス本体の濃度変化（以後，希釈効果と呼ぶ）が主因であると考えられる．

そこで，本研究は，従来の収支抵抗を検討しようとするものであるが，その際，解析の容易な等温系に対する一界面未反応核モデル[(4)〜(13)]を使用し，ガス切り換え時の濃度変化の計算に対して，分散モデルに基づく式[(24)(25)]を利用して還元曲線を求め，二つの反応管を用いた実験値と比較することにより，前記ペレット周辺のガス拡散抵抗を再評価する．同時に低流量時における還元速度の解析法をより合理化する．さらに，流れを栓流と仮定して遅れ時間だけを考慮した解析結果も示して，前者との比較も試みた．

2・2　実　験

同一流量において，還元初期の不活性ガスと還元ガスとの混合状態，ならびにペレット周辺のガス拡散抵抗に占める収支抵抗の割合を変えて検討する目的で，内径5.4 cmと15.6 cmの二つの反応管を使用した（Fig. 2・1参照）．

また，還元ガスとして，市販の水素ガスを用いた．反応管内には，ガスの予熱と整流を兼ねて，アルミナ球充塡層を設置した．Fig. 2・2に反応管内の温度分布を示すが，10～15 cmの均熱帯が存在し，この部分にペレットを設置した．

なお昇温中に反応管内に流していたN_2ガスを，炉が所定温度に到達した後，約30 min保持してから，4方コックでH_2ガスに切り換えたが，そ

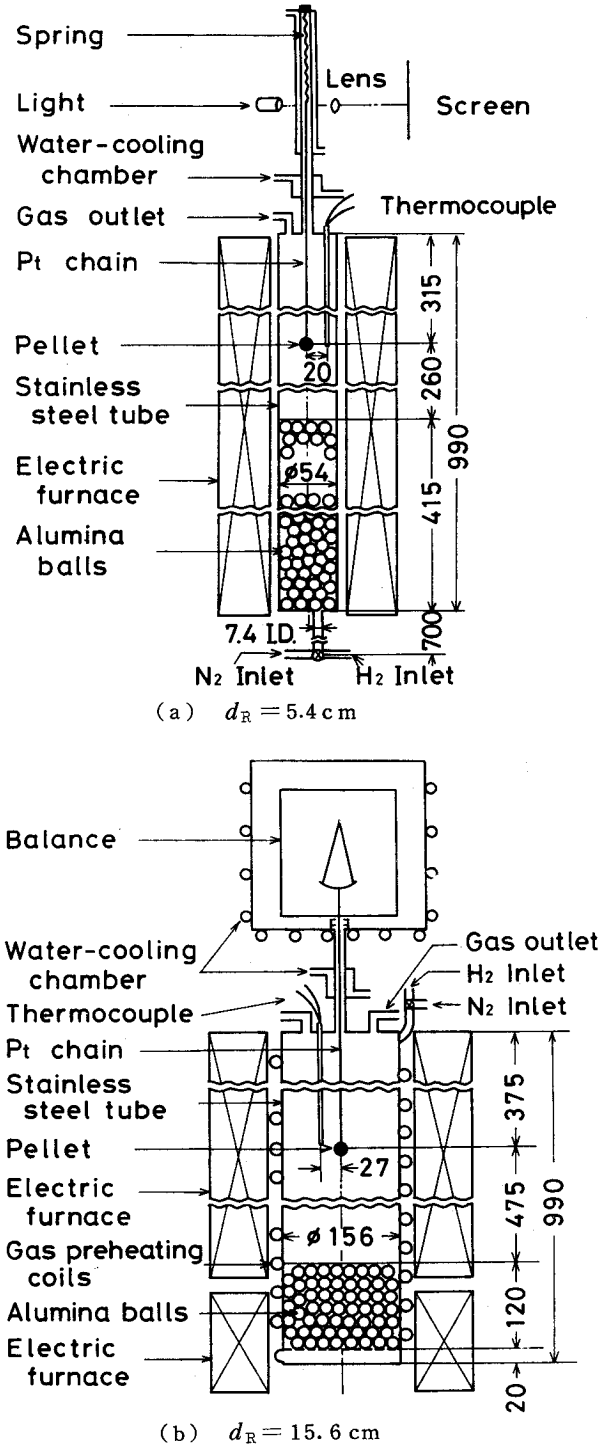
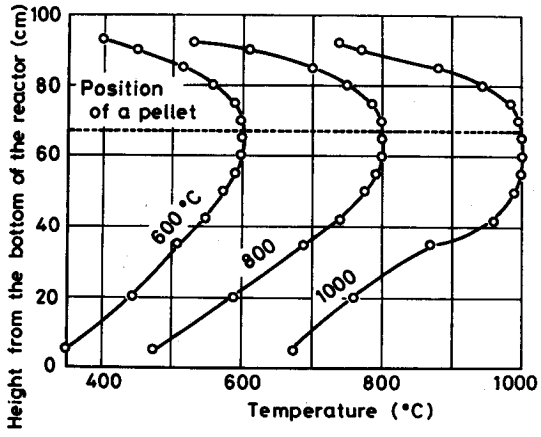
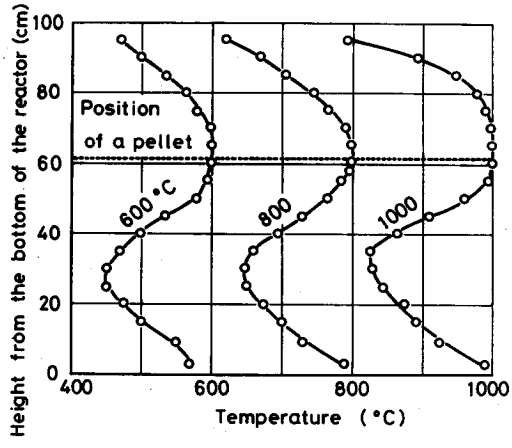


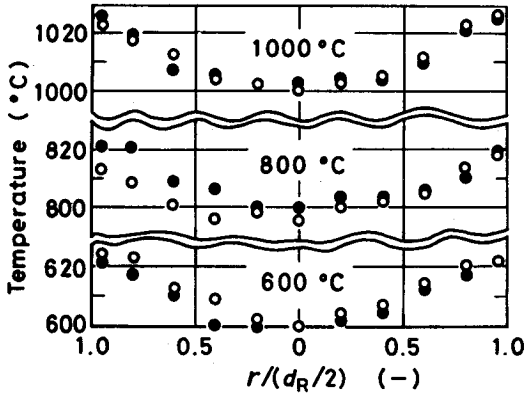
Fig. 2・1. Schematic representation of the apparatus used; dimensions in mm.



(a) Axial distributions along the center-line of the 54mm I. D. tube.



(b) Axial distributions along the center-line of the 156mm I. D. tube.



(c) Cross-sectional distributions in the 156mm I. D. tube at the position of a pellet; ○ and ● are in directions 90° apart.

Fig.2·2. Temperature distribution profiles in the reactors.

の瞬間を解析の際の時間の原点（ t＝0 ）にとった．

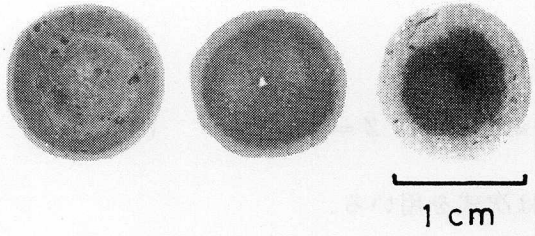
実験条件は，還元温度 600～1000°C，ガス流量 0.095～20 Nl／min で，試料としては，気孔率 24％，直径 1.10±0.02 cm，重量 2.7±0.1 g，真密度 5.1 g／cm³，みかけ密度 3.9 g／cm³，の実験用塩基性ペレットを使用した．その化学分析値は Table 2·1 のとおりである．

Table 2·1. Chemical analysis of the sample pellets.

Component	Total Fe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	P	S	Others
Weight %	67.5	0.216	0.753	0.334	1.62	0.028	0.020	0.010	0.001	0.758

2·3　理　論

部分還元したペレットの断面写真を Photo. 2·1 に，EPMAによる線分析結果を Fig. 2·3 に示すが，低流量においてもマクロ的には界面は比較的明瞭であるといえる．またペレット内温度降下も，d_R＝5.4 cm，5 Nl／min の場合，還元初期に現れる最大値が，600，800，1000°C でそれぞれ 10，20，30°C 程度であり，比較的小さい．そこで，本研究では特に，ペレット周辺のガス拡散抵抗を問題としていることから，解析の容易な等温系に対する一界面未反応核モデル[(4)～(13)]を使用することにした．



(a)　F=0.37　0.2 Nl／min
(b)　F=0.50　5 Nl／min
(c)　F=0.71　5 Nl／min

Photo. 2·1. Cross sectional views of partially reduced pellets (d_R=5.4cm, 800°C).

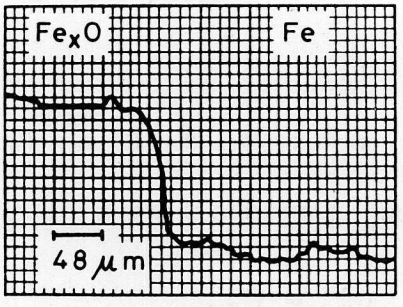


Fig. 2·3. Oxygen concentration profile measured by EPMA over cross section of a pellet after 48% reduction (d_R= 5.4cm, 800°C, 2 Nl/min).

2·3·1　初期ガス濃度変化の解析

4方コックで N_2 ガスを H_2 ガスに切り換えた瞬間から，後者は前者と混合し始めるが，アルミナ球充塡層，空筒部分を流れる間にさらに混合され，ペレットに到達することになる．また，反応管内の流れ自体は，アルミナ球充塡層で整流され，さらに空筒内の助走区間を経てペレット近傍では，ハーゲン・ポアズイユの法則に従う分布に近づくものと思われる．ところが，Taylor[26] によれば，次式

$$28.9\,(L/d_R) \gg u_m d_R / D_{H_2-N_2} \qquad (2\cdot1)$$

が満足される場合には，管半径方向の拡散の影響が大きく，したがって上述のようにポアズイユ分布を形成している場合にもペレット近傍でのガス濃度は，管横断面上では均一と考えてもよいとされている．本実験装置では，(2·1)式が満足されており，さらにガス入口が閉端で，ペレット位置が直管(closed−open(semi−infinite)系)であることから，ペレット直前での H_2 ガス濃度の時間的変化すなわち希釈効果を表す式として，分散モデル(dispersion model)に基づく次式[24][25]が適切であると考えられる．

$$C^*_{H_2b} = C_{H_2b}\left\{\exp(Pe\cdot Z)\,\mathrm{erfc}\left(\sqrt{Pe\cdot Z/\tau}/2+\sqrt{Pe\cdot Z\cdot\tau}/2\right)\right.$$
$$\left.+\ \mathrm{erfc}\left(\sqrt{Pe\cdot Z/\tau}/2-\sqrt{Pe\cdot Z\cdot\tau}/2\right)\right\}/2 \qquad (2\cdot2)$$

ここで

$$\tau = t/\theta,\ \theta = L/u,\ Pe = u\cdot d/\boldsymbol{D},\ Z = L/d \qquad (2\cdot3)$$

なお，希釈効果を考慮しない場合には次式を用いる．

$$C^*_{H_2b} = C_{H_2b} \qquad (2\cdot4)$$

a．分散係数の評価

ペクレ数 Pe を評価する場合，まず充塡層内および空筒内での分散係数

D_J（J＝B，C，E）を求めておく必要がある．

(1) 充塡層における分散係数の評価

乱れが完全に発達したときの極限状態については，McHenry ら[27]，Aris ら[28]によって研究されているが，極限状態でない場合の分散係数の実測値は，比較的少ない．Bischoff ら[29][30]は，各種流れ場にある流体の分散を記述するため，一般性のあるモデルを提出して理論値を求め，一部従来の実験値を加えて，レイノルズ数に対する分散係数の関係をシュミット数（$S_C = \mu / (\rho D_{X-Y})$）をパラメータとした線図（文献30の Fig. 2）で表している．ここでは，これを用いて本実験の各レイノルズ数，シュミット数（$S_C = \mu_{H_2} / (\rho_{H_2} D_{H_2-N_2}) \fallingdotseq 1$）における分散係数を評価する．

(2) 空筒内における分散係数の評価

空筒内における分散係数 $\boldsymbol{D}_J$（J＝C，E）は，Aris[31]によって次式のように求められている．

$$\boldsymbol{D}_J = D_{H_2-N_2} + u_m^2 d^2 / (192\ D_{H_2-N_2}) \qquad (2\cdot5)$$

一方，Bischoff らは，空筒の場合についても充塡層の場合と同様の線図（文献30の Fig. 1）を示しており，$S_C \fallingdotseq 1$ の場合にその図から読み取った $\boldsymbol{D}_J$ 値は（2·5）式から得られる $\boldsymbol{D}_J$ 値とほぼ一致（本実験の条件では±15％程度以内）している．したがって，ここでは（2·5）式により分散係数を評価することにする．

b．ペクレ数 P_e および平均滞留時間 θ の評価

Fig. 2·2 に示すように反応管内に温度分布が存在する場合，流速が変化するため，各位置におけるペクレ数 P_e および平均滞留時間（mean residence time）θ を評価する必要がある．なお管半径方向の温度変化は，管軸方向の変化と比べて小さいので，これを無視して，管中心軸上の温度を基に検討

を行う．

アルミナ球充塡層の区間とその上部のペレット位置までの空筒の区間において，最高温度または最低温度をその区間の温度とした場合のペクレ数 Pe_J と平均滞留時間 θ_J の計算値の一例を Table 2・2 に示す．このような結果から判断して，ここでは各区間における Pe_J および θ_J の値として，最高温度と最低温度において得られるそれぞれの値の平均値を使用することにした．

Table 2・2. Values of Pe_J and θ_J at the maximum and the minimum temperatures in the sections of empty tube and packed bed.

Section	Temperature (°C)	Pe_J (−)	θ_J (s)
Empty tube	800 (max.) 730 (min.)	0.47 0.50	44.8 48.1
Packed bed of alumina balls	730 (max.) 470 (min.)	1.13 1.22	31.0 41.5

Condition : d_R = 5.4cm, 800°C, 0.2 Nl/min

そこで，まず平均滞留時間 θ は，次式のように表される．

$$\theta = \theta_C + \theta_B + \theta_E \qquad (2\cdot6)$$

$$\theta_C = L_C / u'_m, \quad \theta_B = L_B / u_B, \quad \theta_E = L_E / u_m \qquad (2\cdot7)$$

ここで，θ_C は4方コックから反応管入口までの導管の区間の平均滞留時間であり，温度分布の影響は同じように加味してある．つぎに，（2・2）式中の $Pe\cdot Z$ の項についても，導管の区間も含めた三つの区間全体に対する値を求めなければならないが，これを正確に評価することはむづかしい．導管内は短時間で通過するために上記の値に与える混合分散の影響は小さいと考えられる．そこで，全体の区間に対する $Pe\cdot Z$ の値を，反応管内のアルミナ球充塡層と空筒の二つの区間の $Pe_J\cdot Z_J$ 値の和，すなわち次式

$$Pe\cdot Z = Pe_B\cdot L_B / d_R + Pe_E\cdot L_E / d_R \qquad (2\cdot8)$$

$$Pe_B = u_B\cdot d_R / \boldsymbol{D}_B, \quad Pe_E = u_m\cdot d_R / \boldsymbol{D}_E \qquad (2\cdot9)$$

の形で近似することにした．このようにして計算した $Pe\cdot Z$ と θ の値の例を Table 2・3 に，また（2・2）式から計算したガスの濃度変化を Fig. 2・4 に

示す．$Pe \cdot Z = 0$ が完全混合流れ（ backmix flow ），$Pe \cdot Z = \infty$ が栓流（ plug flow ）の場合であり，本実験の条件では，両者の中間的な混合状態となる．

Table 2·3. Values of $Pe \cdot Z$ and θ at various temperatures and flow rates.

d_R (cm)	Temperature (°C)	Flow rate (Nl/min)	$Pe \cdot Z$ (−)	θ (s)
5.4	600	0.2 5	13.0 57.6	111 4.4
	800	0.095 0.2 5	6.0 11.4 57.2	182 91 3.6
	1000	0.095 5	5.4 52.9	155 3.1
15.6	800	0.2 20	0.7 26.4	867 8.7
	1000	0.2 20	0.6 49.2	749 7.5

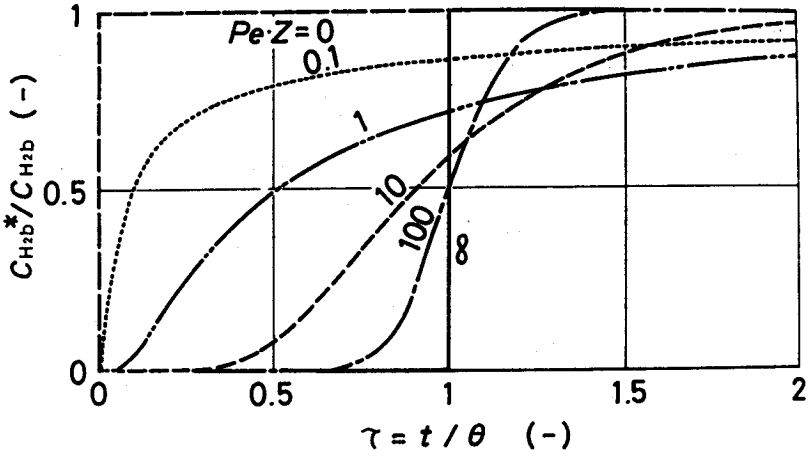


Fig. 2·4. Hydrogen-concentration changes, calculated by Eq. (2·2), at the position of a pellet.

2·3·2　収支抵抗

Clair[9]は，反応管内において還元ガスと生成ガスとの間の完全混合を仮定して還元ガスの収支式より，ペレットのまわりのガス相の濃度を算出したが，ここではガス相の濃度について再吟味し，収支抵抗を表す式に修正を加えることにする．

いまペレット前方の水素ガス濃度 $C^*_{H_2b}$ は（2·2）式で表され，ペレット後方の水素ガス濃度を C_{H_2a} と表しておくと，反応速度に擬定常状態を仮定した場合の物質収支式は，つぎのようになる．

$$C^*_{H_2b}\ V_T + n_{H_2} = C_{H_2a}\ V_T \qquad (2\cdot10)$$

反応により生成した水蒸気は，ペレット表面から半径方向に拡散してゆくので，まず前岐点近傍では，この拡散してきた一部の水蒸気とバルクガスとが混ざり合う．つづいてその混合ガスは，ペレット表面近傍を下流へ進むに従って水蒸気をさらに含んでいく．ところで流量によって程度は異なるが，円管内にある球のまわりの速度分布，反応管内の温度分布，自然対流などの影響を受けて，ガス相がよく混合される場合には，境界層の外側のペレット周辺部では，ほぼ均一な濃度 $\overline{C}_{H_2a}$ になっているものと考えられる．しかも総括反応速度を導出する際に，球対称を仮定しているため，ガス境膜のまわりの水素ガス濃度として，このような平均濃度 $\overline{C}_{H_2a}$ を用いると解析が容易になる．この $\overline{C}_{H_2a}$ は，ペレット前方の水素ガス濃度 $C^*_{H_2a}$ とペレット後方の水素ガス濃度 C_{H_2a} の重みつき平均値として次式のように表しておく．

$$\overline{C}_{H_2a} = (1-\kappa)\ C^*_{H_2b} + \kappa\cdot C_{H_2a} \quad (0 \leqq \kappa \leqq 1) \qquad (2\cdot11)$$

（2·10），（2·11）式より

$$\overline{C}_{H_2a} = C^*_{H_2b} + \kappa\cdot n_{H_2}/V_T \qquad (2\cdot12)$$

となり，ここで κ は収支抵抗の寄与の程度を表す係数である．すなわち従来

の解析では $\kappa = 0$（$\overline{C}_{H_2a} = C^*_{H_2b}$，栓流に対応）が収支抵抗を考慮しない場合，$\kappa = 1$（$\overline{C}_{H_2a} = C_{H_2a}$，完全混合流れに対応）が収支抵抗を考慮した場合に相当するが，一般には，κ はこれらの中間程度の値をとるものと考えられる．

2·3·3　総括反応速度

ヘマタイトペレットの水素ガスによる還元反応が一界面未反応核モデルに従い，さらに収支抵抗も加味したガス境膜内拡散

$$n^*_{H_2f} = -4\pi r_p^2 k^*_f (C^*_{H_2b} - C_{H_2(0)}) \qquad (2\cdot13)$$

擬定常状態を仮定した粒内拡散

$$n_{H_2d} = -4\pi D_e (C_{H_2(0)} - C_{H_2i}) / (1/r_i - 1/r_p) \qquad (2\cdot14)$$

および化学反応

$$n_{H_2c} = -4\pi r_i^2 k_c (1 + 1/K_e)(C_{H_2i} - C_{H_2e}) \qquad (2\cdot15)$$

の三つの過程が定常逐次的に進行する混合律速

$$n^*_{H_2f} = n_{H_2d} = n_{H_2c} = n_{H_2}(<0) \qquad (2\cdot16)$$

を仮定すると，総括反応速度は次式で表される[11]．

$$n_{H_2} = -\frac{4\pi r_p^2 (C^*_{H_2b} - C_{H_2e})}{\dfrac{1}{k^*_f} + \dfrac{(1-F)^{-1/3} - 1}{D_e / r_p} + \dfrac{(1-F)^{-2/3}}{k_c(1 + 1/K_e)}} \qquad (2\cdot17)$$

ここで

$$k^*_f = (1/k_f + 4\pi\kappa r_p^2 / V_T)^{-1} \qquad (2\cdot18)$$

$$F = 1 - (r_i / r_p)^3 \qquad (2\cdot19)$$

つぎの関係

$$n_{H_2} = 4\pi\rho_p(dr_i^3/dt) = -4\pi\rho_p r_p^3(dF/dt) \qquad (2\cdot20)$$

を(2·17)式に代入し，t で積分するとつぎのような F と t の関係式が得られる．

$$\frac{1}{3\rho_p r_p}\int_0^t(C^*_{H_2b} - C_{H_2e})dt = \frac{F}{3k_f^*} + \frac{3-3(1-F)^{2/3}-2F}{6D_e/r_p} + \frac{1-(1-F)^{1/3}}{k_c(1+1/K_e)} \qquad (2\cdot21)$$

上式はさらにつぎのようにも変形できる．[6]

$$\Psi(t) \equiv \frac{1}{3\widetilde{F}}\left\{\frac{1}{\rho_p r_p}\int_0^t(C^*_{H_2b} - C_{H_2e})dt - \frac{F}{k_f^*}\right\}$$

$$= \frac{3\widetilde{F} - 2\widetilde{F}^2}{6D_e/r_p} + \frac{1}{k_c(1+1/K_e)} \qquad (2\cdot22)$$

ただし

$$\widetilde{F} = 1-(1-F)^{1/3} \qquad (2\cdot23)$$

実験データを $\Psi(t)$ 対 $(3\widetilde{F} - 2\widetilde{F}^2)$ でプロットすると，一界面未反応核モデルに従う場合，直線関係が得られるはずであり，その結果この直線の切片と勾配よりそれぞれ化学反応速度定数 k_c と有効拡散係数 D_e が求まることになる．なお，ガス境膜内物質移動係数の推算には，著者らの一部がナフタリン球を用いて実験的に導出した，シャーウッド数 Sh に対する次式[32]をそのまま用いることにした．

$$2r_p k_f/D_{H_2-H_2O} \equiv Sh = 2 + 0.58\,S_C^{1/3}\,Re_p^{1/2} \qquad (2\cdot24)$$

ただし

$$S_c = \mu_{H_2}/(\rho_{H_2}D_{H_2-H_2O}),\quad Re_p = 2r_p u\rho_{H_2}/\mu_{H_2} \qquad (2\cdot25)$$

とし，ペレットに向かう流速uは，u_mの2倍とした.[11] またμ_{H_2}，$D_{H_2-H_2O}$，$D_{H_2-N_2}$，K_e（鉄－ウスタイト系の値を仮定する[11]）の各値は，文献11に示した次式を用いて評価した.

$$\mu_{H_2} = 2.2656 \times 10^{-6} T^{0.64555} \quad (2\cdot26)$$

$$D_{H_2-H_2O} = 3.7104 \times 10^{-5} T^{1.78} \quad (2\cdot27)$$

$$D_{H_2-N_2} = 2.6288 \times 10^{-5} T^{1.78} \quad (2\cdot28)$$

$$K_e = \exp(0.9733 - 1743.3/T) \quad (2\cdot29)$$

さらに（2·21），（2·22）式中の積分値の評価に際しては，時間きざみを1sとし，（2·2）式から求めた各瞬間の$C^*_{H_2b}$値を用いて，1minごとにシンプソン法により数値積分を行い，時間0～tの和を求めた.（2·22）式に基づいて混合律速プロットによる解析を行う場合には，各還元時間tに対する実測還元率Fを用いて，$\Psi(t)$と（$3\widetilde{F} - 2\widetilde{F}^2$）を算出した.また（2·21）式により還元曲線を計算する場合には，所定時間tに対して，同式を満足するF値を数値的に求めた.なお以上の結果は，時間きざみを0.1sとした場合の結果とほとんど差がない.

2·4　結果および考察

解析に先立ち，まず部分還元した試料の直径とそれらから求めた体積膨脹率とを還元率との関係で示した例をFig. 2·5に掲げる.ウスタイトから鉄への還元が律速段階であると考えられる約30％以上の還元率領域で，還元末期を除くと，平均的には800℃で約12％，900，1000℃で約20％体積膨脹している.そこで計算に使用するペレット直径としては，この段階の平均的な直径を用いることにした.

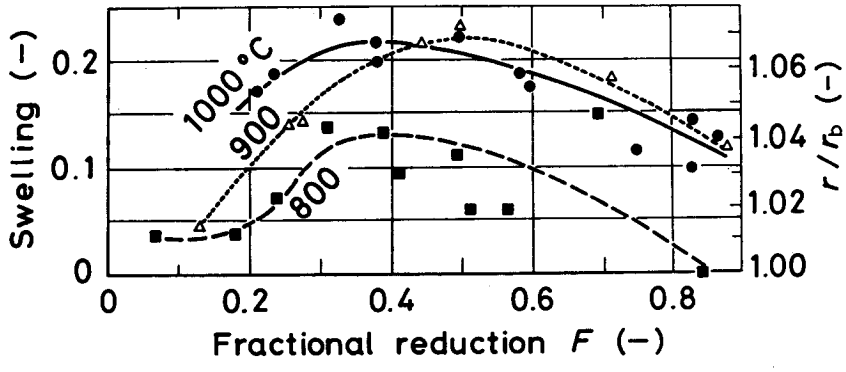


Fig. 2·5. Swelling behavior during reduction (d_R=5.4 cm, 5Nl/min).

2·4·1　速度パラメータの決定

Fig. 2·6 に d_R= 5.4 cm の反応管において，800°C, 0.095～20 Nl/min で，バルクガス濃度を一定とした場合（すなわち希釈効果を考慮しない場合）の κ=0 と 1 の混合律速プロットを示す．高流量では，κ=0 と 1 のプロットの間に，ほとんど差がなく，プロット全体の形状も還元初期と末期を除けば，ほぼ直線性を示しており，勾配も正である．それに反し，低流量では，両者でプロットが大きく上下に離れており，しかも低還元率側でともに上に

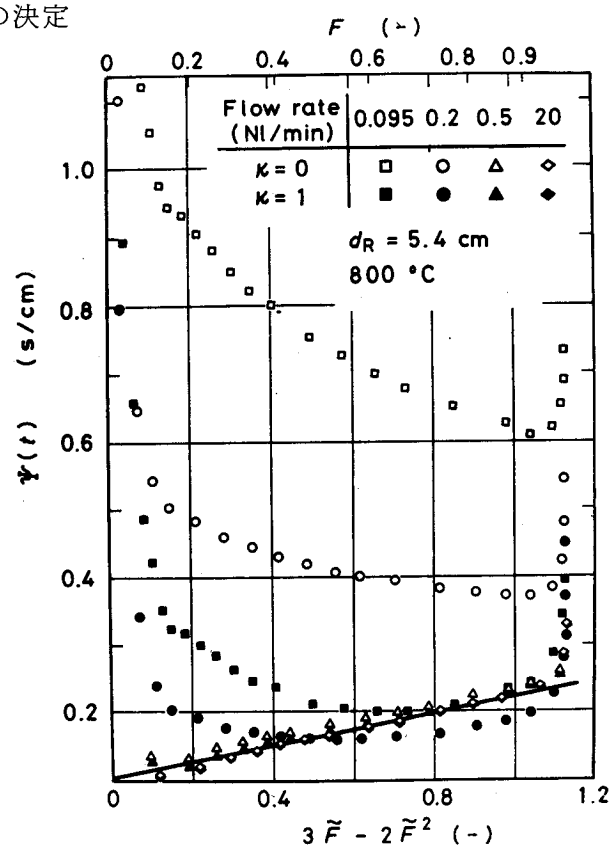


Fig. 2·6. Effect of flow rate on the mixed-control plots: U(t) in Eq. (2·22) vs. $3\tilde{F}-2\tilde{F}^2$ in case of $C_{H_2b}^*=C_{H_2b}$.

大きくずれている．この原因として，核生成・成長を伴う潜伏期の影響，前述の希釈効果の影響，ヘマタイト還元では，還元初期においてマグネタイトを経てウスタイトに至る還元反応が起っており，そのため一界面未反応核モデルに従わないことによる影響などが考えられる．このようなことから速度パラメータを決定するためには，上記各種影響とペレット周辺のガス拡散抵抗とがほとんど無視できる高流量において実験を行い，混合律速プロットを用いて解析することが望ましい．Fig. 2·7 にガス流量 5 Nl／min の実験から得られた速度パラメータの温度依存性を，Fig. 2·8には還元曲線の計算値と実測値との比較を示す．高温度の還元曲線の末期の部分を除けば，両者はかなりよく一致している．

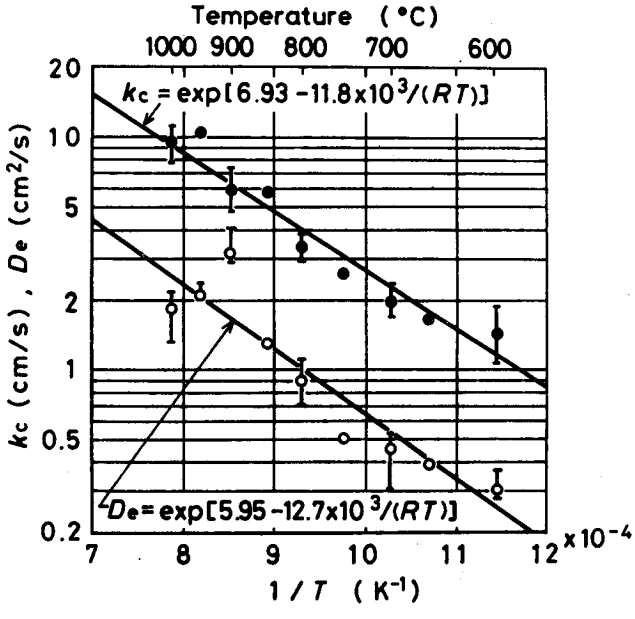


Fig. 2·7. Arrhenius plots of rate parameters (d_R = 5.4 cm, 5 Nl/min).

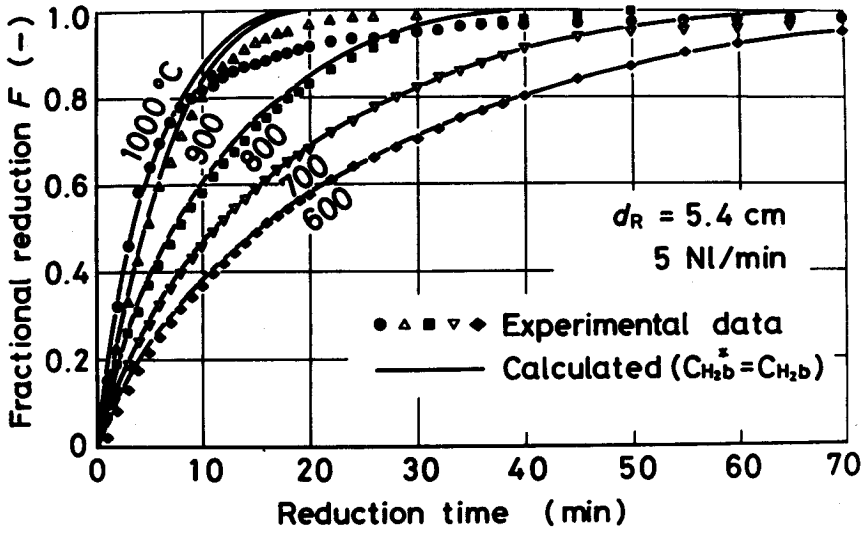


Fig. 2·8. Variation of reduction curves with reduction temperature.

2·4·2　低流量における解析

収支抵抗の寄与の程度を調べるには，他の抵抗に対してペレット周辺のガス拡散抵抗が相対的に大きくなる低流量において実験を行い解析する必要がある．ところが，低流量の場合には還元初期にシグモイド型の還元曲線を示し，このため従来の混合律速プロットにより解析を行う場合には任意の還元率に対する反応時間が大き過ぎるため，特に低還元率側で直線より大きく上にずれる（Fig. 2·6 参照）．そこで，（2·2）式を（2·22）式に適用して希釈効果を考慮した混合律速プロットを行い，収支抵抗の寄与の程度を調べた．Fig. 2·9 に 800℃，0.2 Nl／min で希釈効果を考慮した場合と考慮しない場合について，$\kappa = 0$，0.8，1 の場合の混合律速プロットの比較を示す．ウスタイトから鉄への還元が律速段階と考えられる $F \fallingdotseq 0.3$ 以降のプロットにおいて，希釈効果を考慮しない場合には，プロットの形状も傾きが負となり解析できないが希釈効果を考慮した場合には，収支抵抗を加味すると傾きが正

の直線で近似できる．同一試料では，化学反応速度定数 k_c と有効拡散係数 D_e の値が，ガス流量によって変化しないことを基準にして判断すると，この条件では $\kappa = 0.8$ のときに流量の高い場合の混合律速プロットにほぼ一致する．

つぎに，これらの κ の値を用いて還元曲線を計算し，実測還元曲線と比較したものが Fig. 2·10 である．な

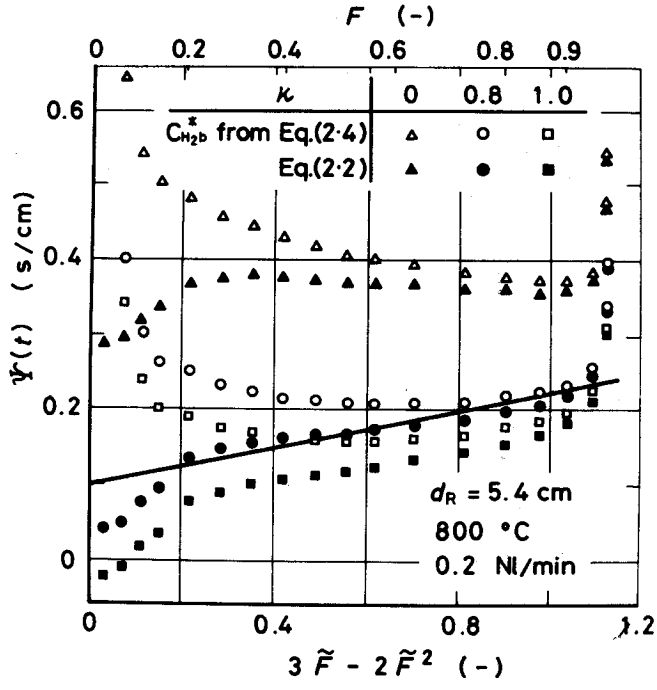


Fig. 2·9. Comparison between the mixed-control plots calculated by using Eqs. (2·2) and (2·4).
——, mixed-control plots at high flow rates (see Fig. 2·6).

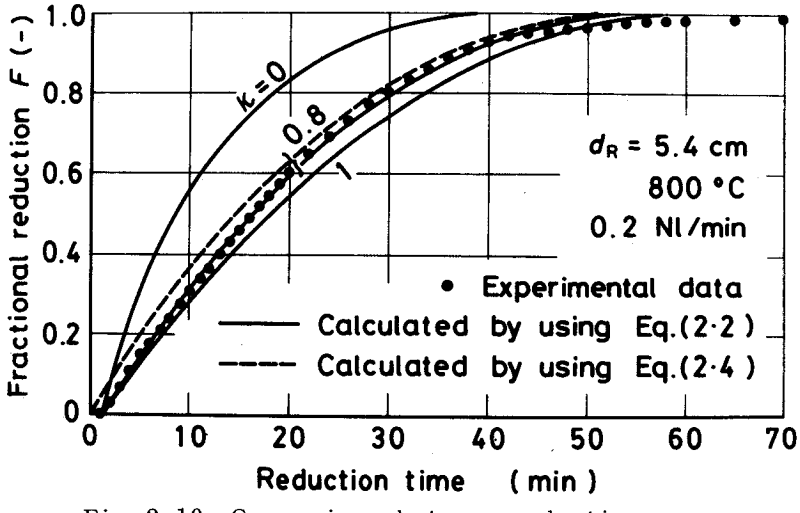


Fig. 2·10. Comparison between reduction curves calculated by using Eqs. (2·2) and (2·4) and experimental data.

お，この図の中には希釈効果を考慮しない場合についても参考のために合わせて示してある．希釈効果を考慮すると，還元初期のシグモイド型になる還元曲線が良好に表され，さらに $\kappa = 0.8$ とすると，還元中期以降まで定量的にかなりよく一致してくる．他の条件で同様の解析を行い，実測値と比較した結果を Fig. 2·11 に示す．ここで κ には，Table 2·4 に示す値を用いた．（2·2）式で $Pe \cdot Z = \infty$ すなわち栓流と仮定して遅れ時間 θ だけを考慮した場合の解析も Fig. 2·11(a)では，流量 0.095 Nl／min の場合に，Fig. 2·11(b)では，低流量の場合に示してあるが，流量が低くなるほど，また反応管径が

Table 2·4. Values of κ at various temperatures and flow rates.

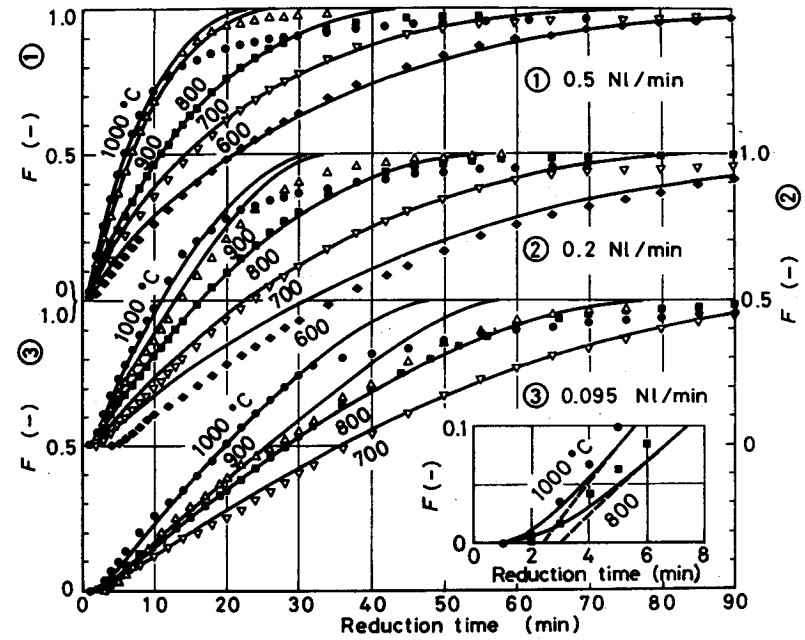
（a） $d_R = 5.4$ cm

Temperature (°C)	Flow rate (Nl/min)			
	0.095	0.2	0.5	5
600	–	1.0	0.8	0～1
700	0.9	0.9	0.6	0～1
800	0.9	0.8	0.8	0～1
900	1.0	0.8	0.6	0～1
1 000	0.8	0.8	0.7	0～1

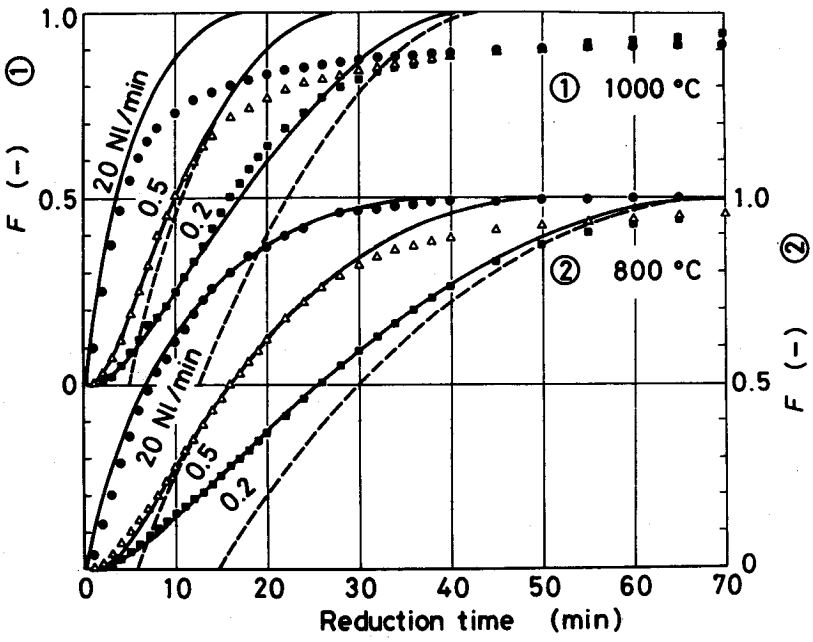
（b） $d_R = 15.6$ cm

Temperature (°C)	Flow rate (Nl/min)		
	0.2	0.5	20
800	0.9	0.8	0～1
1 000	0.8	0.8	0～1

大きいほど，還元初期に実測値からはずれてくる．それに対して希釈効果を考慮した本解析では，低流量の場合に実測値に明瞭に現れた還元初期のシグモイド型曲線が，どちらの反応管を用いた場合にも忠実に表されている．ところで，特に，1000°C の場合，還元後期に反応の停滞が顕著に見られ，計算値からはずれてくる．顕微鏡を用いた断面観察結果によると，ペレットの中心から表面近傍まで個々のウスタイト粒子のまわりに，緻密な鉄殻が形成されており，このような場合，鉄殻中に固溶した酸素の固相内拡散が律速する還元形態をとっているものと考えられる．[33] また 600 °C の還元の場合には，初期の停滞期間が長く，したがって，核の生成・成長による潜伏期や生成水蒸気の吸着などの影響を少しは受けている可能性もあろう．しかしなが



(a) $d_R = 5.4$ cm



(b) $d_R = 15.6$ cm

Fig. 2·11. Variation of reduction curves with reduction temperature and flow rate.

● △ ■ ▽ ◆ Experimental data

——— Calculated by using Eq. (2·2) (Present work)

---------- Calculated by using Eq. (2·2) at $Pe \cdot Z = \infty$ (in case of plug flow)

ら，本解析結果は，各温度とも，高流量から低流量まで実測還元曲線の挙動を比較的よく表している．

以上の解析より，還元曲線を満足いく程度に忠実に記述できるκの値として，本実験で用いたペレットに対して，Table 2·4 に示す結果を得た．高流量では0～1のいずれの値を与えても還元曲線の計算値には，ほとんど差が現れなかった．どちらの反応管においても全般的にはκの値は，流量が低くなるほど，わずかに大きくなり1に近づいてゆく傾向があるが，細い反応管のほうがいくぶん小さな値をとる．前述の傾向が現れる一つの要因として，低流量においてペレット後方に発生する死水域の影響ならびに自然対流などの影響が考えられる．これらについては，今後ペレットのまわりのガス流れ，ガス濃度分布を実測して検討することが必要である．

2·5　結　言

酸化鉄ペレット単一球の水素還元反応において，ペレット周辺のガス拡散抵抗を再評価する目的で，流量 0.095～20 Nl／min，還元温度 600～1000 °C の範囲で内径 5.4 cm と 15.6 cm の二つの反応管を用いた実験と，収支抵抗の寄与率を考慮した一界面未反応核モデルに基づく解析とを行い，両者の結果を比較検討して，つぎの結論を得た．

(1)　収支抵抗の影響が大きくなる低流量における実験では，還元初期に反応の停滞が現れる．これは昇温中に流していた窒素ガスによる還元ガス希釈の影響によるものであるが，この還元ガス濃度変化に対して，分散モデルによる式を使用して解析を行うと，栓流と仮定して遅れ時間だけを考慮した解析では表すことができないシグモイド型還元曲線を記述することができる．

(2)　従来の収支抵抗の項に寄与率κを導入し，還元曲線を満足いく程度に忠実に記述できるκの値を検討した結果，本実験で用いたペレットに対して，Table 2·4 に示す値を得た．0.095～0.5 Nl／min の低流量域では，1～0.6 の値をとり，流量が低くなるほど1に近づく．高流量域では0～1のい

ずれの値もとり得る．

(3) (1), (2)項で述べたように希釈効果を考慮して収支抵抗を加味した一界面未反応核モデルに基づく計算値は，高温度における還元末期の部分を除けば，どちらの反応管を用いた場合にも 700°C 以上の温度における実測還元曲線と，低流量までかなりよく一致する．

第 3 章　ヘマタイトペレットの水素還元速度に及ぼす各種因子

3・1　緒　言

従来から焼結鉱やペレットの性状（鉱物組織，被還元性，圧潰強度など）に及ぼす焼成条件，塩基度などの因子の影響が検討されているが[(34)〜(49)]，系統的に取り扱った報告は少ない[(34)]．特に，ペレット直径，スラグ量，気孔率をそろえた実験は，他の要因を調べる上において重要であるにもかかわらず，試料作製上の困難さから，ほとんどなされていないのが現状である．したがって，それぞれの因子の影響を比較しているのではなく，ペレット直径，気孔率などの因子の重複した影響を調べているのにすぎない．しかも，被還元性の比較に際しては，所定時間後の還元率を検討しているだけであり，還元途中の酸化鉄の還元形態，気孔構造と還元速度との関係については調べられていない．このように，ペレットの被還元性の検討に関しては，不十分なところが多い．

そこで，本章では，焼成条件，塩基度，スラグ量などの異なる各種ペレットを作製して還元曲線を求めるとともに，種々の還元率まで還元した各種ペレットの気孔径分布を測定し，組織観察も行って被還元性に及ぼす各種因子の影響を検討した．各因子の比較に際しては，上記不備な点を補うために，他の因子をできるだけそろえて，その影響をできうる限り排除した．

3・2　試料作製および実験方法

スラグ量 wt% CaO＋wt% SiO_2≡ S を5または10wt% とし，塩基度（wt% CaO）／（wt% SiO_2）≡B＝0，0.5，1，1.5，2のペレットを作製するために，市販の酸化第二鉄粉末（－350mesh），無水珪酸（－350mesh），酸化カルシウム試薬（粉砕して－200meshのものを使用）を所定量よく混合した後，この粉末に蒸留水を添加してハンドローリングで球状にした．この

生ペレットを大気中で 1150°C または 1250°C の温度で 0.5 h または 8 h 焼成した.[*1] また，スラグ成分を含有しない純粋ヘマタイトペレットにおいて，全気孔率の影響を調べるために，まず市販の酸化第二鉄粉末に蒸留水を添加しハンドローリングにより球状にして大気中で 1300°C，4 h 焼成したものを作製した．このペレットの全気孔率は，10%前後と小さい．そこで，この焼成ペレットを破砕して −325 mesh と +325 mesh ～ −200 mesh との 2 種類の粉末にふるい分け，両者を混合したもの（−200 mesh）を含めて 3 種類の粉末に対して再び同様の操作を行い，気孔率 20%以上のペレットを用意した．さらに，このペレットとほぼ同じ全気孔率で気孔構造の異なるペレットとして，1100°C，2 h 焼成したものも作製した（Table 3·1 参照）．

ペレットの被還元性に及ぼすその常温性状の影響を調べるために，各未還元ペレットについて，構成鉱物組織を観察し全気孔率，気孔径分布ならびに開気孔率の測定を行った．全気孔率は，各ペレットの真比重値と見掛比重値から算出した．後二者については水銀圧入式ポロシメータを用いた．

また，部分還元したペレットについても，気孔径分布の測定と顕微鏡による組織観察とを行い，還元途中に生じるスエリングも測定した.[*2] 還元曲線を求める実験については，温度 800～1000 °C，水素ガス流量 0.095～10 Nl／min の条件で Fig. 2·1(a) に示した内径 5.4 cm の反応管を使用して行った．

3·3　実験結果および考察

3·3·1　焼成ペレットの気孔率

各焼成ペレットの作製条件と全気孔率の関係は，Table 3·1，Fig. 3·1 の

---

*1 自然通風する焼成炉（シリコニット電気炉）内に生ペレットを設置し，室温から 3～4 h で，所定の焼成温度に昇温し，所定時間経過後，室温まで徐冷した．

*2 スエリングの測定方法としては，還元前と部分還元後の試料の直径を測定して，体積増加率を求める方法を用いた．

Table 3·1. The total porosities of pure hematite pellets.

(mesh)	Firing temp. × Firing time (°C) (h)	Total porosity (−)
−325	1100 × 2	0.27 ~ 0.32
−325	1300 × 4	0.05 ~ 0.16
−325	1300 × 4 + 1300 × 4	0.20 ~ 0.31
−200	1300 × 4 + 1300 × 4	0.31 ~ 0.37
−200 +325	1300 × 4 + 1300 × 4	0.38 ~ 0.45

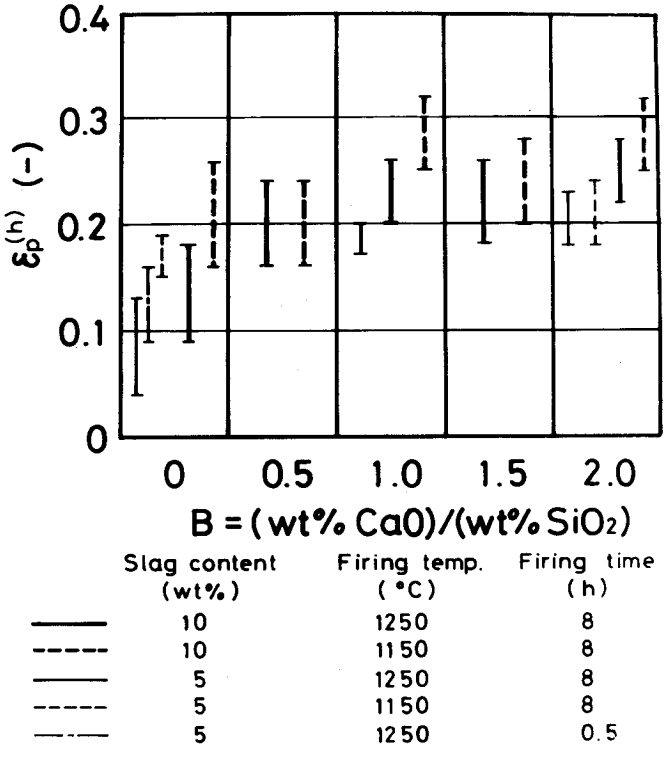


Fig. 3·1. Effects of firing conditions, basicity, and slag content upon the total porosities of sample pellets.

とおりである．スラグを含有するペレットの全気孔率は，焼成温度の低下，焼成時間の減少，塩基度の増大（塩基度1を除く），スラグ量の増大に伴って増加している．

3·3·2　還元速度に及ぼす各種因子の影響

還元速度は，還元途中の酸化鉄の還元形態およびペレット内の気孔構造によって異なるが，これらは，還元条件と未還元時におけるペレット内の鉱物組織（スラグ，酸化鉄など），気孔構造によって大きく変化する．還元条件としては，温度，ガスの種類，流量などが挙げられる．後2者に影響を与える因子には，焼成条件，塩基度，スラグ量などがある．ここでは，還元曲線を比較することによって，焼成条件，塩基度，スラグ量，全気孔率ならびに還元温度の影響を調べる．* なお，ペレット直径，ガス流量によって Fig. 3·2, 3·3 に示すように還元速度が異なるため，以下，各種因子を比較する場合には，ガス流量を臨界流量以上の流量である 10Nl／min として，ペレ

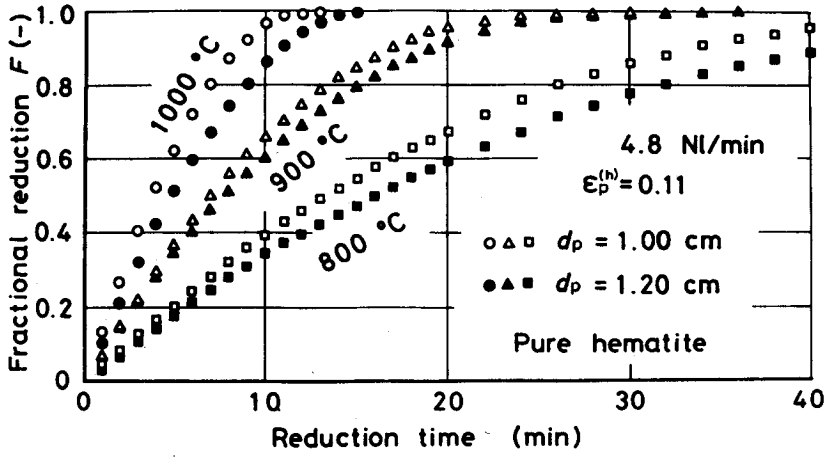


Fig. 3·2. Effect of pellet diameter on reduction curves.

---

* スラグを含有するペレットの場合，還元実験に使用したペレットは焼成時間8hのものである。

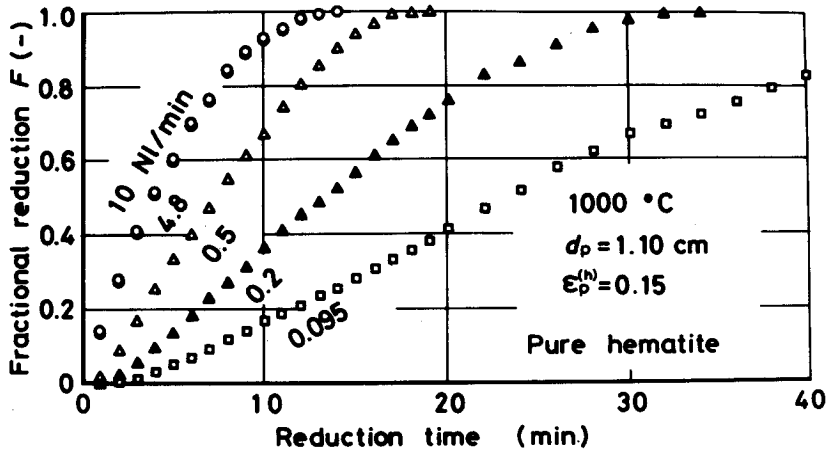


Fig. 3·3. Effect of gas flow rate on reduction curves.

ット直径をできるだけそろえた．さらに，スラグ量，全気孔率以外の因子の影響を比較する場合には，被還元酸素量を一定にするために，スラグ量を一定にして，全気孔率もできるだけそろえた．

（ i ）　焼成温度の影響

Fig. 3·4 は，還元温度 1000°C で，スラグ量 10wt%，塩基度 0～2の

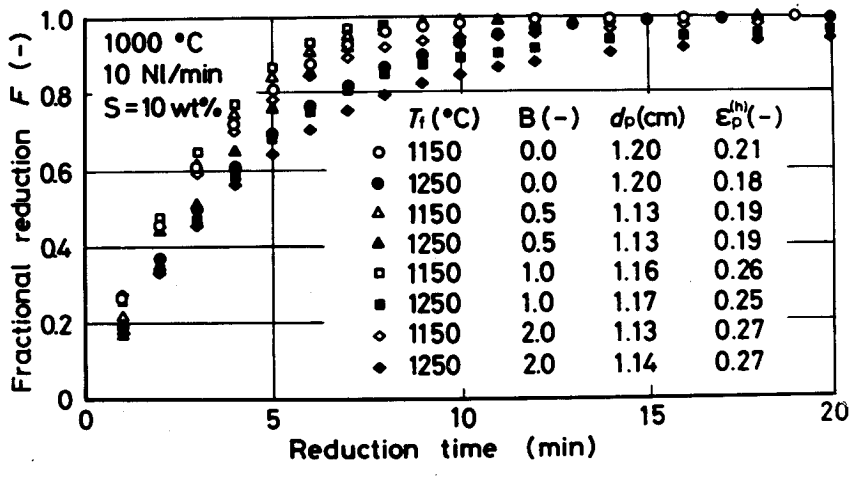


Fig. 3·4. Effect of firing temperature on reduction curves.

焼成温度の異なるペレットの還元曲線を比較したものである．各塩基度とも1150°C で焼成したペレットのほうが，1250°C のものよりも還元が速く進行している．

還元温度 800，900°C においても同様の傾向が見られた．

（ii） 塩基度の影響

還元温度 1000°C，スラグ量 10wt％において，焼成温度 1150°C と 1250 °C の場合の塩基度の影響を Fig. 3·5, 3·6 に示す．焼成温度によらず塩基性（ここでは B＝1～2）ペレットよりは酸性（ここでは B＝0，0.5）ペレットのほうが，還元が速く進行している*．

このような傾向は，還元温度が 800，900°C の場合にも同様であった．特に，塩基性ペレットの場合には，還元温度 1000°C において，還元後期に還元速度の著しい減少が見られる．

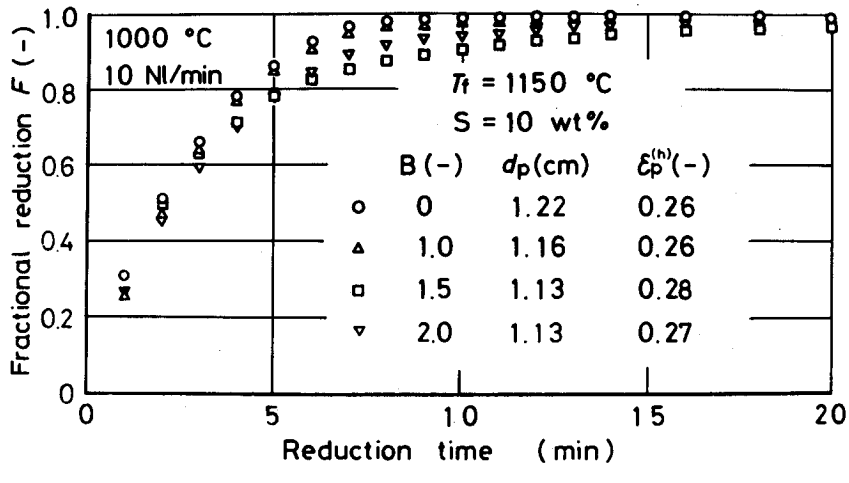


Fig. 3·5. Effect of basicity on reduction curves for pellets indurated at 1150°C.

---

* Fig. 3·6 で塩基度 0 の場合が抜けているが，これは他のペレットと同程度の全気孔率をもつペレットがなかったことによる（Fig. 3·1 参照）．そこで，全気孔率，直径は異なるが，Fig. 3·4 に示した還元曲線も比較の際の参考とした．

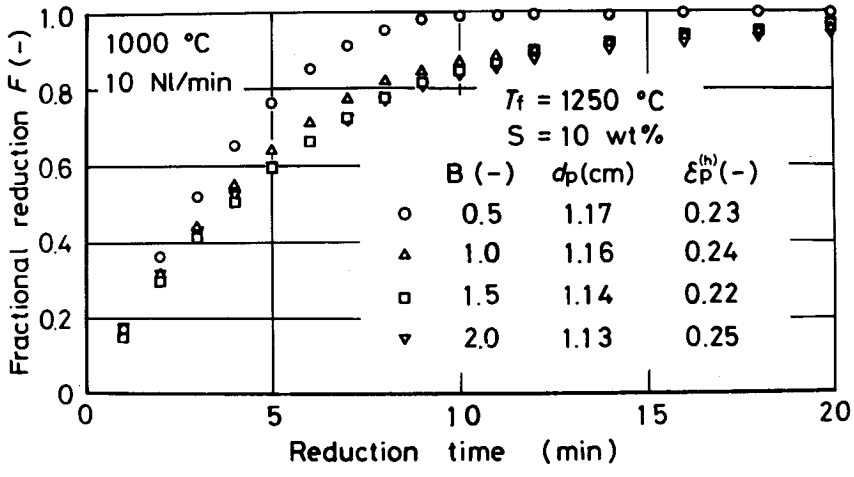


Fig. 3·6. Effect of basicity on reduction curves for pellets indurated at 1250°C.

(iii) スラグ量の影響

焼成温度 1250°C のペレットについて，スラグ量を変化させた時の還元曲線の比較を Fig. 3·7 に示す．塩基度2のペレットでは，ほとんど変化が見られないが，塩基度1のペレットでは，スラグ量が少ないほど，還元の進行

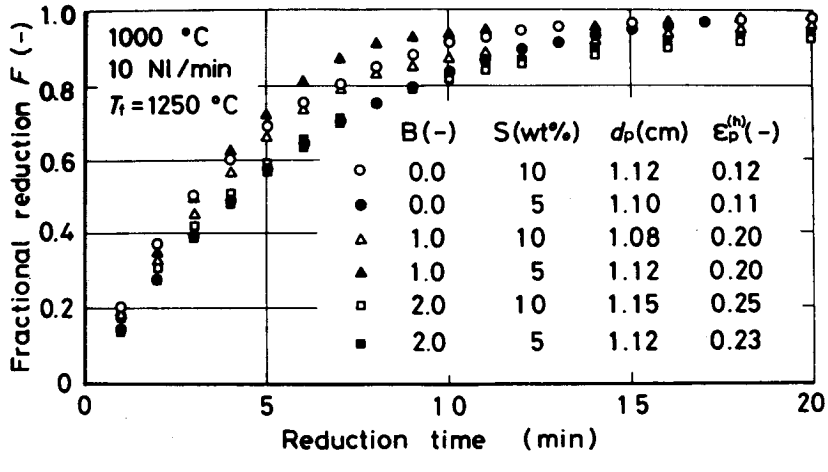


Fig. 3·7. Effect of slag content on reduction curves for pellets indurated at 1250°C.

は速い．一方，塩基度0のペレットでは，スラグ量が多いほど還元の進行が速くなっており，この傾向は，焼成温度 1150 °C のペレットにおいても同様であった．

このように，スラグ量に関しては，はっきりした傾向は現れていない．これは，被還元酸素量が異なること，ならびにスラグ量の違いによってペレット内の鉱物組織，気孔構造が異なることと関係していると思われる．

（ⅳ） 還元温度の影響

Fig. 3·8, 3·9 に 800～1000 °C における還元温度の影響を示す．還元後

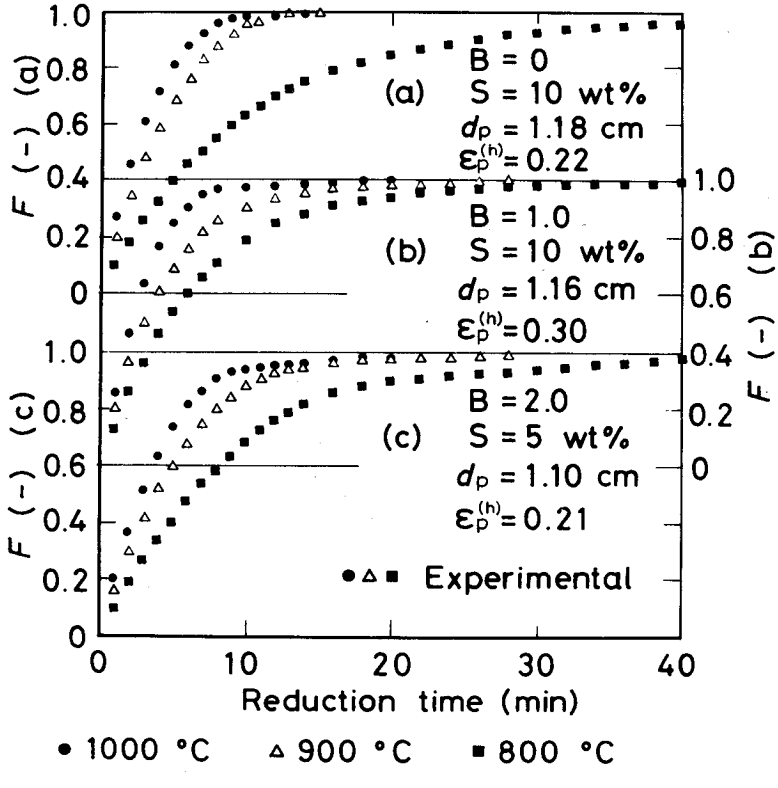


Fig.3·8. Effect of reduction temperature on reduction curves for pellets indurated at 1150°C.

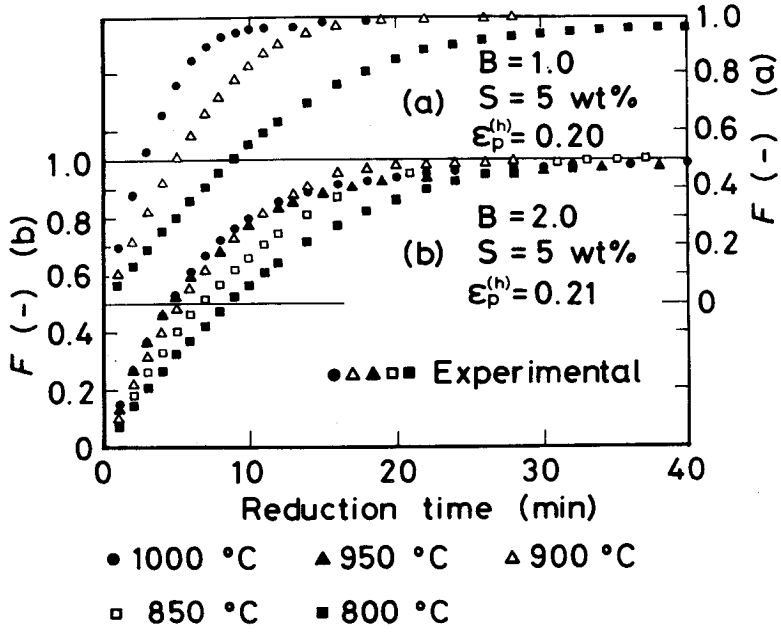


Fig. 3·9. Effect of reduction temperature on reduction curves for pellets indurated at 1250°C.(d_p =1.10 cm)

期に至るまでは，各ペレットとも還元温度の上昇に伴って，還元速度は大きくなっているが，還元後期においては，そうならない場合がある（ Fig. 3·9（b）参照）．特に，1250 °C で焼成した塩基性ペレットでは，スラグ量に関係なく，還元温度が 900 °C より高くなると，還元後期で還元速度が著しく小さくなり，還元曲線が交差してしまう．

（v） 全気孔率の影響

Fig. 3·10～3·12 は，純粋ヘマタイトペレットを用いて，還元温度 800°～1000°C における全気孔率の影響を示したものである．全般的には，全気孔率の増大に伴って，還元の進行は速い．しかし，1000 °C 還元の還元初期（ Fig. 3·12 の△▲）および 800°C 還元の還元後期（ Fig. 3·10 の△▲）

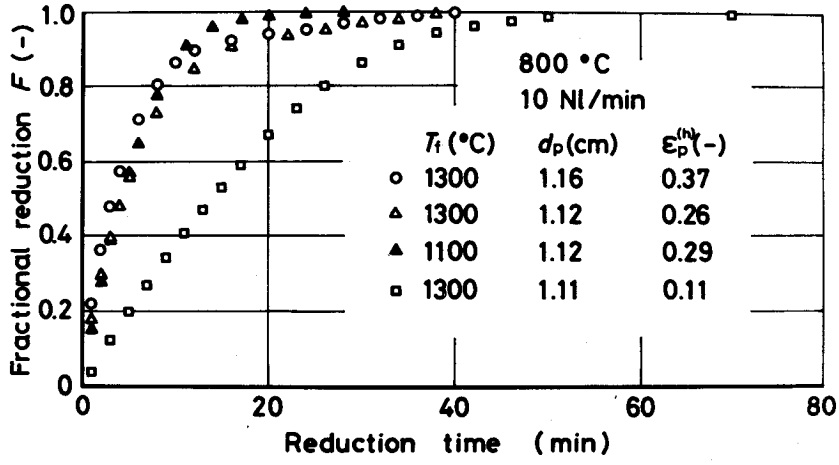


Fig. 3·10. Effect of total porosity on reduction curves for pure hematite pellets.

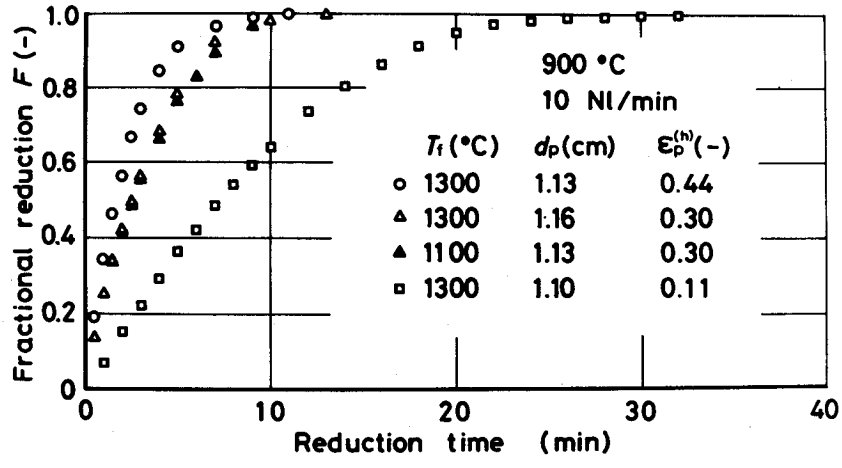


Fig. 3·11. Effect of total porosity on reduction curves for pure hematite pellets.

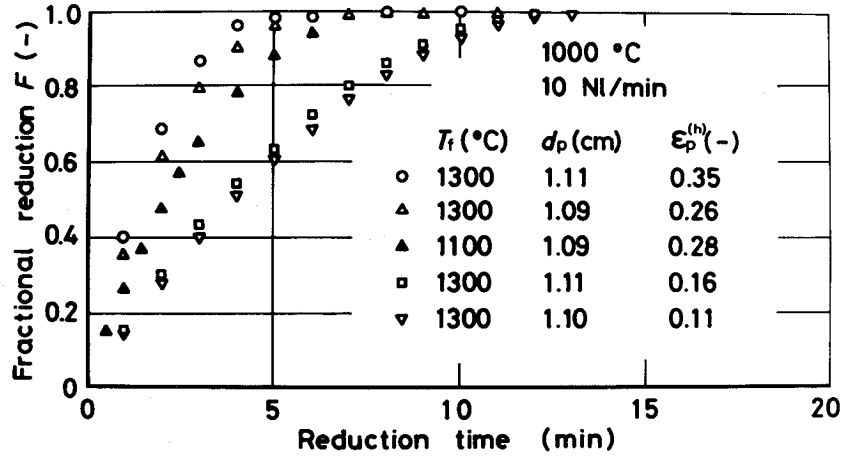


Fig. 3·12. Effect of total porosity on reduction curves for pure hematite pellets.

に見られるように，同程度の全気孔率でも焼成条件によっては，還元速度が異なっている．

一方，スラグ成分を含有するペレットにおいては，焼成温度あるいは塩基度，スラグ量が異なれば，全気孔率のほぼ等しい条件でも，初期あるいは後期の還元速度は異なってくるが（Fig. 3·4～3·7），焼成温度，塩基度，スラグ量のすべて等しいペレットの還元においては，全気孔率の増大に伴って還元速度は大きくなる．

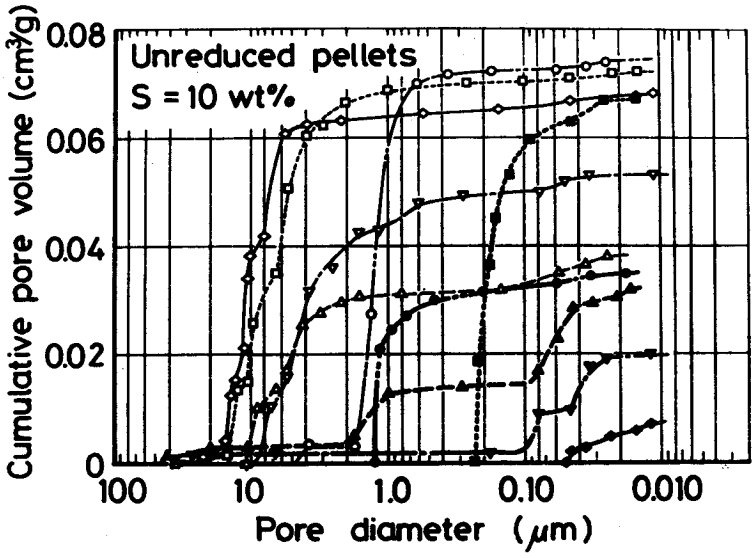
以上，還元曲線を比較して還元速度に及ぼす各種因子の影響を調べたが，ペレットの焼成条件あるいは還元温度によって，初期および後期の還元速度は，かなり異なってくる．また，スラグを含有するペレットで焼成温度，還元温度が同一の場合には，初期の還元速度は全気孔率によって，中期以降の還元速度は，塩基度，スラグ量によって異なってくる．このように，還元速度と各因子との相互関係は明らかになったが，その原因を究明する必要がある．そこで，次項において各種ペレットの未還元時および還元途中におけるペレット断面組織と気孔構造を調べ，各因子と還元挙動との関連について考察を加える．

3·3·3　還元速度とペレット構造の関係

（ｉ）　還元初期の還元速度

各種未還元ペレットの気孔径分布と鉱物組織ならびにヘマタイトからマグネタイトへの還元組織* をそれぞれ Fig. 3·13, 3·14 と Photo. 3·1, 3·2に，還元初期から中期にかけての平均的なスエリングの測定結果を Table 3·2に示した．

土屋ら[34]は，結合組織によってペレットをA,B,C,Dの四種に分類しているが，ここで焼成した塩基度0のペレットならびに純粋ヘマタイトペレット

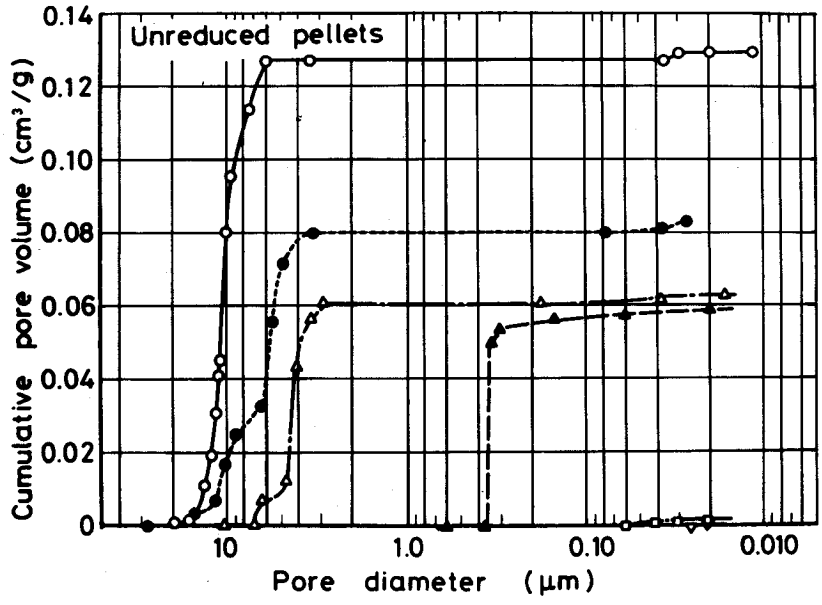


	B (-)	T_f (°C)	$\varepsilon_p^{(h)}$ (-)	ε_p^{s} (-)
○	0.0	1150	0.25	0.25
△	0.5	1150	0.16	0.15
□	1.0	1150	0.31	0.26
▽	1.5	1150	0.23	0.20
◇	2.0	1150	0.29	0.25
●	0.0	1250	0.16	0.14
▲	0.5	1250	0.19	0.13
■	1.0	1250	0.23	0.23
▼	1.5	1250	0.22	0.09
◆	2.0	1250	0.28	0.03

Fig 3·13. Influences of basicity on the pore-radius distributions of unreduced pellets indurated at 1150°C and 1250°C.

---

*　鉱物組織ならびにヘマタイトからマグネタイトへの還元組織については，スラグ成分を含有するペレットのみ示した．



	T_f(°C)	$\varepsilon_p^{(N)}$(-)	ε_p^{*}(-)
○	1300	0.45	0.41
●	1300	0.32	0.30
△	1300	0.29	0.25
▲	1100	0.30	0.22
□	1300	0.16	0.01
▽	1300	0.08	0.002

Fig. 3·14. Influences of firing conditions on the pore-radius distributions of unreduced pure hematite pellets.

は，タイプA（ヘマタイトの固相拡散結合）に，1250°Cで焼成した塩基度0.5のペレットは，タイプB（ヘマタイト＋低塩基度珪酸塩スラグ溶融結合）に，1150°Cで焼成した塩基度0.5～2のペレットは，タイプC（ヘマタイト＋カルシウムフェライト結合）に，1250°Cで焼成した塩基度1～2のペレットは，タイプD（ヘマタイト＋高塩基度珪酸塩スラグおよびカルシウムシリケートスラグの溶融結合）にそれぞれ対応している．これらのペレットのヘマタイトからマグネタイトへの還元領域を観察すると，次の二つの還元形態に分類できる．

〔1〕ヘマタイトとマグネタイトとの境界が明瞭に現れるもの（Photo.

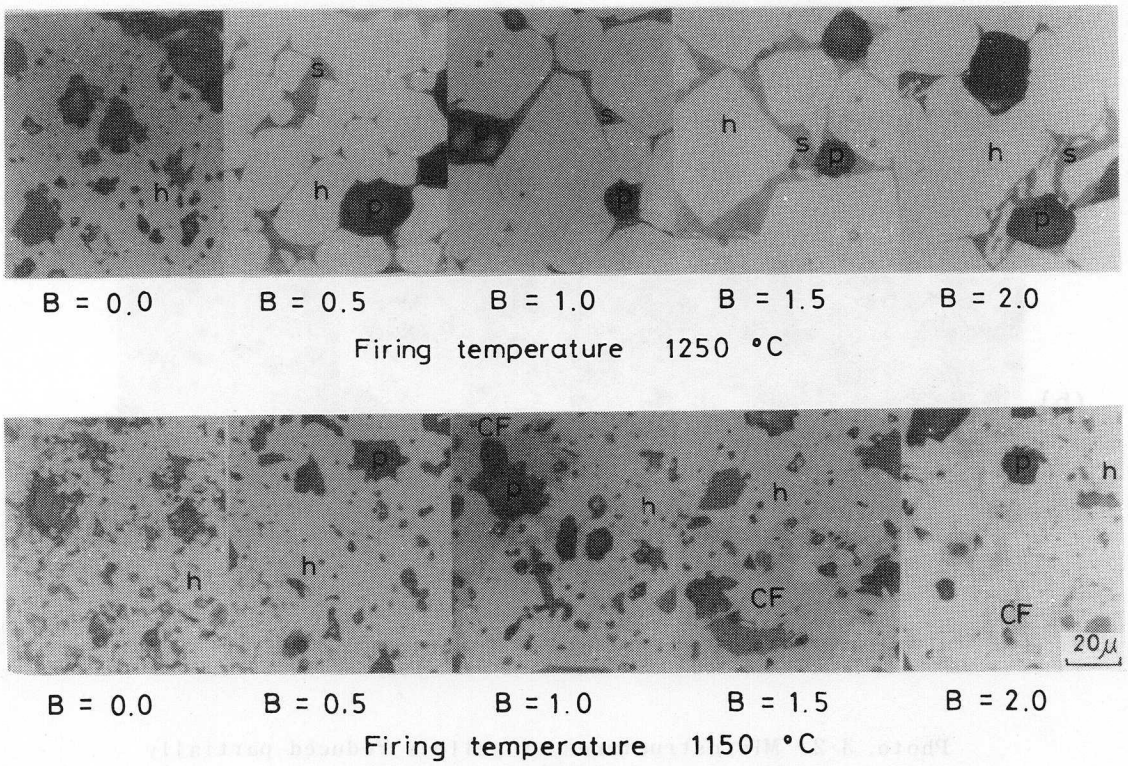
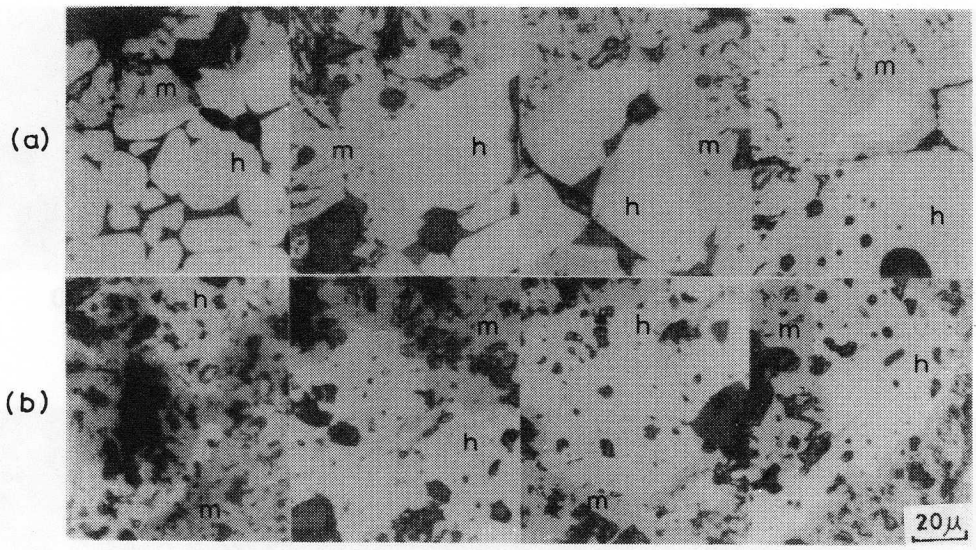


Photo. 3·1. Microstructures of unreduced pellets indurated at 1150°C and 1250°C. (h, hematite; CF, calcium ferrite; s, slag; P, pore)

3·2(a)参照).

〔2〕ヘマタイトとマグネタイトの混在した粒子が存在し，反応帯を形成しているもの(Photo. 3·2(b)参照).

〔1〕に属するペレットは，1250°Cで焼成した塩基度0.5～2のペレットと気孔率10%前後の純粋ヘマタイトペレットである．スラグを含有するペレットでは，Photo. 3·1によると，再結晶したヘマタイトならびにヘマタイトをとり囲むスラグ相が存在しており[50]，液相焼結の生じた痕跡が見られる．スラグ量10wt%の場合，ペレットの気孔構造は複雑であり，塩基度によって異なってはいるが，各ペレットには，直径0.05～0.2 μm程度の小さ



B = 0.5　　B = 1.0　　B = 1.5　　B = 2.0

(a) Firing temp. 1250 °C　　(b) Firing temp. 1150 °C

Photo. 3·2. Microstructures of pellets reduced partially at 1000°C. (a) $T_f = 1250°C$　(b) $T_f = 1150°C$
(h,hematite; m,magnetite; s,slag; P, pore)

な気孔が存在している（Fig. 3·13 参照）．特に，塩基度1.5，2のペレットでは，全気孔体積に比べて累積水銀圧入体積が少ないため，ペレット内の気孔は，ほとんどが閉気孔であることがわかる．また，スラグ量が5wt%と少なくなると（Fig. 3·16の○印参照），開気孔は増えるが，気孔径は，ほとんど上記範囲にあり0.2μm程度と小さい．また，気孔率10%前後の純粋ヘマタイトペレットでは，ほとんどの気孔は閉気孔である（Fig. 3·14 参照）．したがって，〔1〕に属するペレットでは，全気孔率の値に関係なく気孔内のガス拡散に対する抵抗が大きい。

〔2〕に属するペレットは，1150°Cで焼成したすべてのペレットと1250°Cで焼成した塩基度0のペレットならびに気孔率20%以上の純粋ヘマタイトペレットである．スラグを含有するペレットではPhoto. 3·1によると，ミク

Table 3·2. Swelling and the diameter of wüstite particles encircled with dense iron.

(a) Pellets with different firing temperatures, slag contents, and basicities.

Reduction temp.(°C)	Firing temp.(°C)	Basicity (−)	Slag (wt%)	Swelling (%)	$2r_c$ (μm)	F_h * (−)
1000	1150	0.0	10	10～15	5	0.5 ～ 0.6
		0.5	10	7～12	−	0.7
		1.0	10	6～12	6	0.55～ 0.6
		1.5	10	6～11	8	0.6
		2.0	5	10	8	0.6
			10	10	8	0.6
	1250	0.0	10	10	7	
		0.5	10	6～10	−	0.8 ～ 0.9
		1.0	5	10～20	10	0.7 ～ 0.8
			10	7～9	10	0.6
		1.5	10	6～10	10	0.7
		2.0	5	7	10	0.7
			10	8	10	0.7
950	1250	2.0	5	6	7	0.7
900	1150	0.0	10	7	6	0.6 ～ 0.7
		1.0	10		7	
		1.5	10		7	
		2.0	5		7	
			10		7	
	1250	1.0	5	5	7	0.7 ～ 0.9
			10		7	
		1.5	10		7	
		2.0	5		7	
850	1250	2.0	5	6	4	0.7
800	1150	0.0	10	7	5	0.6
		1.0	10		4	
		2.0	5		4	
	1250	1.0	5	6	4	0.6 ～ 0.7
		2.0	5		4	

(b) Pure hematite pellets.

Reduction temp.(°C)	Firing temp.(°C)	T. Porosity (−)	Swelling (%)	$2r_c$ (μm)	F_h (−)
1000	1300	0.35	30	10	0.2～0.4
	1300	0.26		8	0.2～0.4
	1100	0.28	9	3	0.5～0.6
	1300	0.16	6～9	−	0.9
		0.11			
900	1300	0.44	20	4	0.2～0.4
	1300	0.30		4	
	1100	0.30	5	4	0.5～0.6
	1300	0.11	5		0.9
800	1300	0.37	10～15	4	0.2～0.4
	1300	0.26		4	
	1100	0.29	2	2	0.5～0.6
	1300	0.11	2	2	0.95

* F_h は，ヘマタイトの消失する還元率を示したものである．これについては，付録Aを参照のこと．

ロ気孔がところどころに存在しており，なかでも塩基度0.5～2のペレットには，カルシウムフェライトが観察される．ペレット内では，ほとんどの気孔が開気孔であり，1100°Cで焼成した純粋ヘマタイトペレットでは直径約0.4μm，塩基度0のペレットでは直径約1μm，塩基度0.5～2の1150°C焼成ペレットならびに1300°Cで再焼成した純粋ヘマタイトペレットでは直径約4～15μmで，〔1〕に属するペレットに比べて大きな気孔を持つため，気孔内のガス拡散に対する抵抗は小さい（Fig. 3·13，3·14参照）．そのため，還元初期では〔2〕に属するペレットのほうが，〔1〕に属するペレットよりも還元速度は大きくなる．Fig. 3·4において，全気孔率が同程度であるにもかかわらず，焼成温度によって還元初期の還元速度が異なる理由をこれによって説明することができる．

一方，〔2〕に属するペレットでも，作製条件の異なる全気孔率30％付近の純粋ヘマタイトペレットの場合，1000°C還元（Fig. 3·12の△▲）においては，800°C，900°C還元（Fig. 3·10，3·11の△▲）では見られないほど初期の還元速度に顕著な差が現われている．これは，未還元時における気孔径分布の相違よりも，Table 3·2（b）に示したスエリングの顕著な相違によるものと思われる．したがって，還元初期の還元速度は，未還元ペレットの気孔構造とスエリングによって大きく影響を受ける．

（ii）還元中期以降の還元速度

Fig. 3·15～3·17にスラグを含有するペレットの還元の進行に伴う気孔径分布の変化を示す．未還元時において，直径の小さな気孔あるいは閉気孔を持っていた〔1〕に属するペレットは，還元が進むと開気孔を持つようになり，〔2〕に属する塩基度0.5～2のペレットと類似した気孔構造を示すようになる．これは，マグネタイトまで還元された領域ではスエリングを生じていることと，Photo. 3·2に見られるように，粒子とスラグとの境界あるいはマグネタイト内にミクロ気孔が新たに生成し，この気孔を通じて，閉気孔がつながったこととによるものと思われる．したがって，マグネタイトから

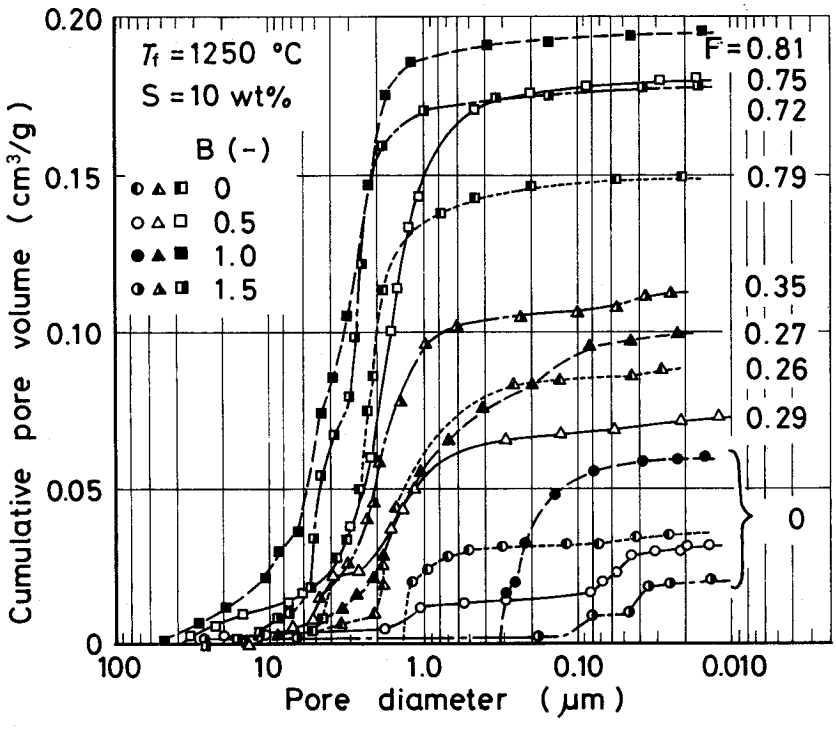


Fig. 3·15. Influences of basicity on the pore-radius distributions of pellets reduced partially at 1000°C, 10 Nl/min; porosities of these pellets are much the same as those in Fig. 3·13.

ウスタイト，鉄への還元領域においては，どのペレットも気孔内のガス拡散に対する抵抗は小さい．そこでもし，還元中期以降の還元速度がペレットの気孔構造によって支配されるならば，どのペレットもよく似た還元曲線を示すはずである．ところが，Fig. 3·4～3·12 の還元曲線を見ると，焼成条件，塩基度，還元温度によって還元後期の還元速度が著しく異なっている．特に，塩基性ペレットの 1000°C 還元あるいは 1300°C で再焼成した純粋ヘマタイトペレットの 800°C 還元においては，還元速度の顕著な減少が生じている．金子ら[45]は，被還元性の良好な自溶性ペレットが高還元率領域で還元停滞を起こす理由を焼成時にスラグ中に固溶された鉄酸化物の難還元性によるものと報告しているが，本実験によると，1000°C 還元では還元速度の顕著な減少を生じる塩基性ペレットでも 900°C 還元では顕著な減少を生じていないこ

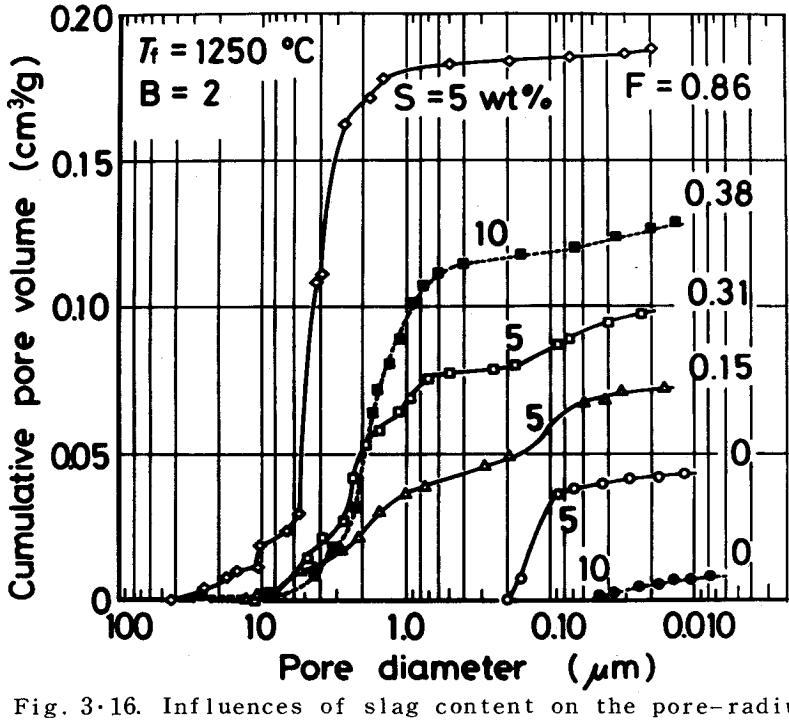


Fig. 3·16. Influences of slag content on the pore-radius distributions of pellets reduced partially at 1000°C, 10 Nl/min.

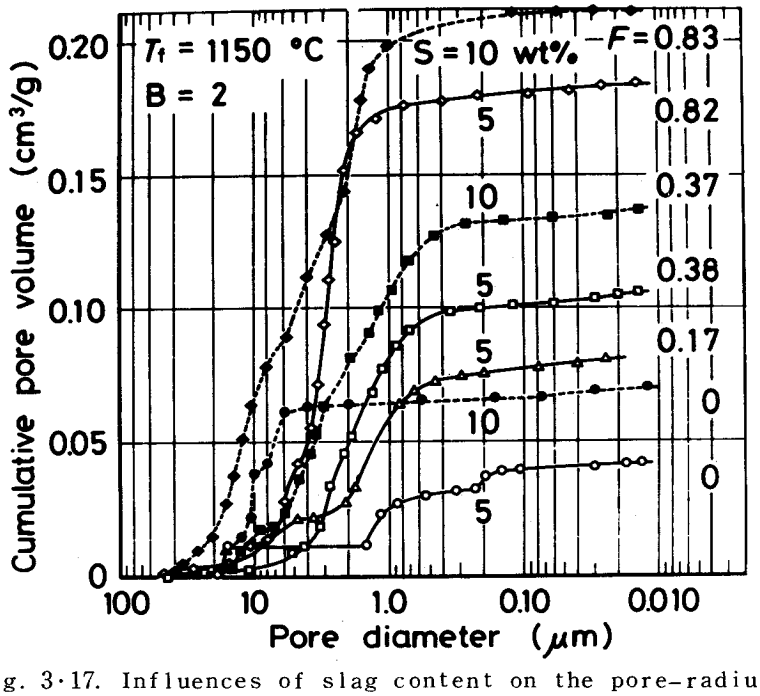


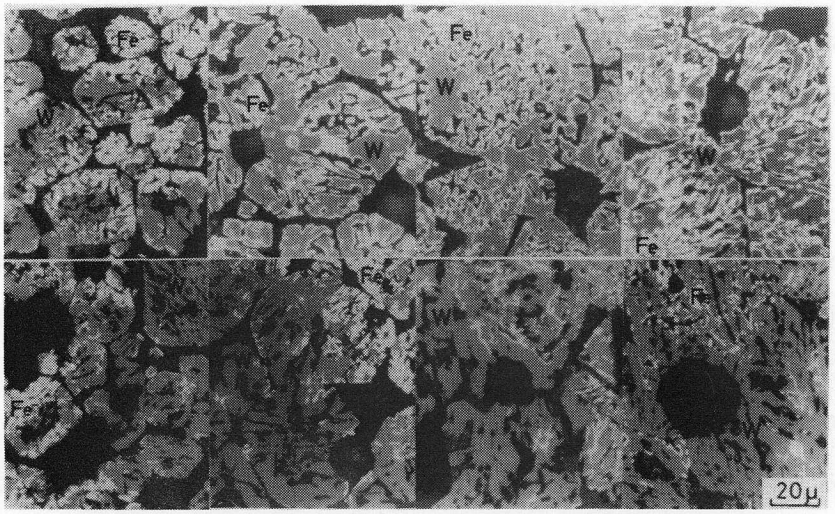
Fig. 3·17. Influences of slag content on the pore-radius distributions of pellets reduced partially at 1000 °C, 10Nl/min.

と（Fig. 3·9(b)参照），ならびに純粋ヘマタイトペレットの還元においても，還元速度の顕著な減少が見られることから，他に原因があるものと考えられる．そこで，還元後期における各種ペレットの断面組織を観察した．Photo. 3·3, 3·4 に示すように，気孔率10％付近の純粋ヘマタイトペレットの 1000°C 還元と塩基度 0.5 のペレットの 1000°C 還元とを除くと，緻密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子（以後粒子Eと呼ぶ）が観察された．この粒子のほとんど存在しない上記ペレットでは，還元後期において還元速度の顕著な減少は見られない（Fig. 3·4, 3·6, 3·12 参照）．一方，粒子Eが存在するペレットでは，その粒径（Table 3·2 参照）ならびに還元温度によって，還元後期の還元挙動が異なっている．たとえば純粋ヘマタイトペレットの 800°C 還元で，還元曲線の形状が極端に異なる場合（Fig. 3·10 の△，▲）について見ると，両ペレットとも粒子Eは存在しているが，その平均粒径は，再焼成したペレット（△）で4 μm，1100°C で焼成したペレット（▲）で2 μm と異なっている．特に，粒径の大きな再焼成ペレットでは還元後期に還元速度の顕著な減少が見られる．このような粒子Eの還元速度は，鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速され，酸素の透過率を $D_O C_O^{*}$ †，粒子半径を r_c とすると，$D_O C_O^{*} / r_c^2$ に比例する[51][52][19*]（（6·1）式参照）．したがって，同一還元温度（$D_O C_O^{*}$ 一定）では，粒径の小さいものほど，粒子Eの還元速度が大きくなることから，上記の還元後期の還元挙動を定性的によく説明できる．

また，スラグを含有するペレットにおいても同様で，還元温度1000°Cの場合，粒子Eの直径が約10 μm の 1250°C 焼成の塩基性ペレットでは，還元率 80％以降還元速度の顕著な減少を生じているが，1150°C 焼成の塩基性ペレットに見られるように，粒径が 6～8 μm になると，還元速度の顕著

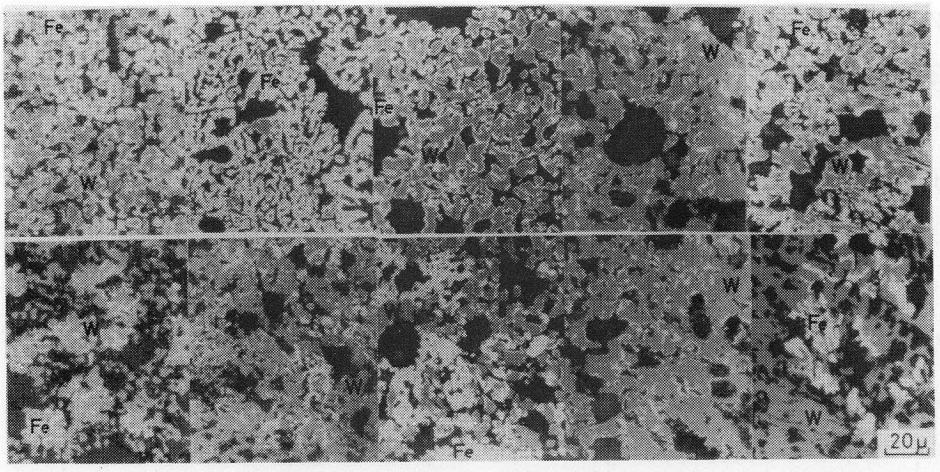
---

† $D_O C_O^{*}$ の値は，生成鉄が α 鉄か γ 鉄であるかで異なる．したがって，910°C を境に $D_O C_O^{*}$ の温度依存性は異なる[33][51][53]～[55][19*]



B = 0.5 B = 1.0 B = 1.5 B = 2.0

Firing temp. 1250 °C

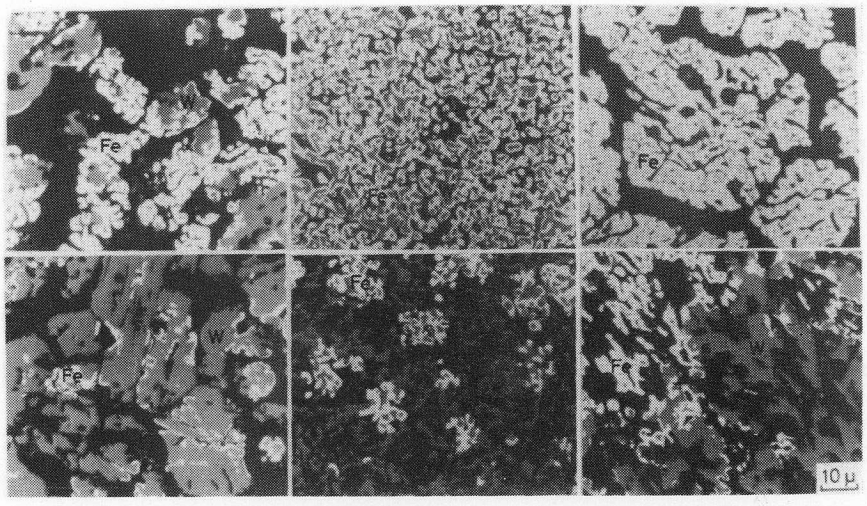


B = 0.0 B = 0.5 B = 1.0 B = 1.5 B = 2.0

Firing temp. 1150 °C

Photo. 3·3. Microstructures of pellets reduced partially at 1000°C. (Fe, iron; w, wüstite)

(a)



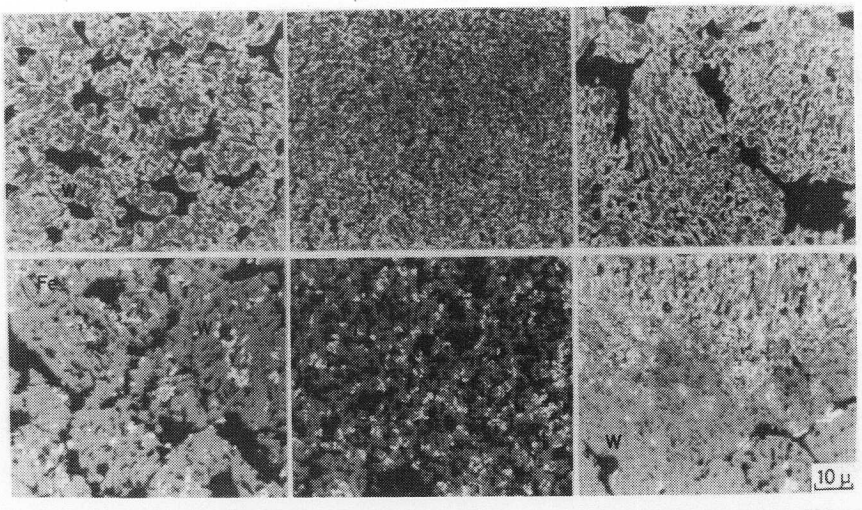
T_f = 1300 °C $\varepsilon_p^{(h)}$ = 0.26

T_f = 1100 °C $\varepsilon_p^{(h)}$ = 0.30

T_f = 1300 °C $\varepsilon_p^{(h)}$ = 0.11

Reduction temperature 1000 °C

(b)



T_f = 1300 °C $\varepsilon_p^{(h)}$ = 0.26

T_f = 1100 °C $\varepsilon_p^{(h)}$ = 0.29

T_f = 1300 °C $\varepsilon_p^{(h)}$ = 0.11

Reduction temperature 800 °C

Photo. 3·4. Microstructures of pure hematite pellets reduced partially (a) at 1000°C, (b) at 800°C.

な減少の生じはじめる還元率が90数%と高還元率側に移行している．また，粒径が5μmと小さな1150°C焼成の塩基度0のペレットでは，還元率98%以降にならないと還元速度の顕著な減少は見られない．一方，1000°C還元および950°C還元では還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる塩基性ペレットでも，Fig. 3·9（b）に見られるように，900°C還元では，還元後期の還元速度が大きいため，800°～1000°Cの温度範囲内で，最も還元の進行が速い．これは，900°C還元における $D_O C_O^* / r_c^2$ の値が，還元速度の顕著な減少を生じるほど小さくないためと思われる[20*]（7·4節参照）．

このように，還元中期以降の還元速度は，ウスタイトから鉄への還元形態によって異なり，粒子Eの有無ならびに粒子Eが生成する場合には，その粒径と還元温度によって大きく影響を受ける．

3·3·4　被還元性*

3·3·2項，3·3·3項の考察から，スラグを含有するペレットの場合には，還元条件以外に次の2項目

(1) 焼成時における液相焼結の有無．

(2) 還元時における鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子（粒子E）の有無ならびに粒子Eが生成する場合には，その粒径．

によって，被還元性の良否が決定される．

(1)に関しては，液相焼結の生じたペレットでは，閉気孔あるいは直径0.2μm以下の気孔を持つため，その全気孔率（Fig. 3·1参照）に関係なく，気孔内のガス拡散抵抗が大きく還元初期の還元速度は小さい．それに対して，液相焼結の生じていないペレットでは，その全気孔率の増大に伴って還元初期の還元速度は大きくなる．

---

* 還元終了（到達還元率98%程度）までの時間が短いペレットほど被還元性が良いまたは優れていると呼ぶことにする．

(2)に関しては，粒子Eのほとんど生成しないペレットならびに生成しても，その粒径の小さなペレットほど還元後期の還元速度は大きくなる．

したがって，被還元性の良いペレットを作製するためには，構成粒子のできるだけ小さな粒子を含み，液相焼結の生じない温度で焼成するか，液相焼結を生じても構成粒子の粒径を大きくせず，気孔内のガス拡散に対してあまり抵抗とならない条件を選ぶことが必要である．ペレットの組成に関しては，粒子Eのほとんど生成しない組成を選ぶか，生成しても粒径の小さな組成を選ぶことになる．この条件を満たすペレットならば，還元温度が高くなるほど被還元性は良くなる．

本実験範囲内では，焼成温度1150℃の塩基度0～1のペレットが，上記条件に当てはまる．また，初期の還元速度が小さい液相焼結の生じたペレット（焼成温度1250℃の塩基度0.5～2 のペレット）の中では，粒子Eのほとんど生成しない塩基度0.5のペレットの被還元性が優れている．上記条件を満たさない1250℃で焼成した塩基性ペレットの場合には，還元後期において還元速度の一番大きな900℃で還元することが望ましい．

なお，還元後期における還元速度を決定する重要な要因である粒子Eの生成については，井口ら[56][57]，中野ら[58]の報告があり，添加酸化物あるいはガス組成と関係があるとしている．井口らによると，純粋ヘマタイトとSiO_2を添加したヘマタイトの還元では，粒子Eが生成し，CaOを添加したヘマタイトの還元では，生成しないことを報告している．しかし，本実験では，CaO 固溶ペレットでも塩基度0.5のペレットの場合には，ほとんど粒子Eが生成しないが，塩基度が高くなると生成していること，ならびに，焼成条件あるいは還元温度によっては純粋ヘマタイトペレットでも粒子Eが生成したり，しなかったりすることから，粒子Eの生成原因を簡単には，説明することができない．ところが，この粒子Eの生成と相反する現象である繊維状鉄（Whisker）の生成に関しては，これまで数多くの研究[59]～[79]がなされており，構成粒子の表面近傍に存在する不純物（CaO，SiO_2，MgO，Na_2O，K_2O

など）や焼成条件，還元ガス組成（H_2，COなど），さらに温度あるいは反応の履歴などによって異なることが報告されている．粒子Eの生成に関しても，同様の要因が影響すると考えられることから，井口ら，中野らの結果あるいは，本実験結果を定性的に説明することができるものと思われる．

3・4　結　言

焼成温度（1150°C，1250℃），塩基度（B＝0～2），スラグ量（S＝5，10wt％）の異なるヘマタイトペレットと焼成条件，気孔率（$\varepsilon_p^{(h)}$＝0.05～0.45）の異なる純粋ヘマタイトペレットとを作製し，流量10Nl／min，温度800°～1000°Cで水素還元して，還元曲線を比較するとともに，種々の還元率まで還元した各種ペレットの気孔径分布の測定と，組織観察を行って，被還元性に及ぼす各種因子の影響を検討した結果，以下の結論を得た．

(1)　還元初期の還元速度は，ペレットの気孔構造とスエリングによって大きく影響を受ける．特に，前者は，焼成条件，塩基度，スラグ量に左右される．

（i）　焼成温度1250℃，塩基度0.5～2のペレットは，液相焼結を生じるため，閉気孔や直径0.2μm以下の小さな気孔を持つ．したがって，ペレットの全気孔率に関係なく，気孔内のガス拡散抵抗は大きい．また，1300°Cで焼成した気孔率10％付近の純粋ヘマタイトペレットにおいても，液相焼結を生じないが，ほとんどの気孔が閉気孔であるため，気孔内のガス拡散抵抗は大きい．このようなペレットでは，還元初期の還元速度は小さくなる．

（ii）　焼成温度1150°Cで焼成したペレット，ならびに1250°Cで焼成した塩基度0のペレットは，液相焼結を生じておらず，直径1μm以上の大きな開気孔を持つ．そのため，気孔内のガス拡散抵抗は小さい．1100°Cで焼成した純粋ヘマタイトペレットならびに1300°Cで再焼成した気孔率20％以上の純粋ヘマタイトペレットにおいても同様である．このようなペレットを還元すると，ペレットの全気孔率の増大あるいはスエリングの増加に伴っ

て，還元初期の還元速度は大きくなる．

(2) 還元中期以降の還元速度は，ウスタイトから鉄への還元形態によって異なり，鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子（粒子E）の有無ならびに，その粒子が生成する場合には，その直径と還元温度によって大きく影響を受ける．

（i） 塩基度0.5のペレットの1000°C還元，気孔率10％付近の純粋ヘマタイトペレットの1000°C還元では，粒子Eがほとんど生成しないため，還元後期において還元速度の顕著な減少は見られない．

（ii）（i）の場合を除くと，粒子Eが観察されるが，その粒径は，焼成条件，塩基度，還元温度によって異なる．この粒子Eの還元は，緻密な鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速されると考えられる．そのため，この粒径が約10 μmである1250℃焼成の塩基性ペレットの1000 °C還元では，還元後期に還元速度の顕著な減少が見られるが，1150 °C焼成の塩基度0のペレットの1000 °C還元のように粒径が約5 μmと小さくなると，還元後期において還元速度の顕著な減少は，ほとんど見られない．このような傾向は，焼成条件の異なる純粋ヘマタイトペレットの800 °C還元においても明瞭に見られる．同一焼成条件，塩基度，スラグ量のペレットでは，還元温度が異なれば，鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散速度ならびに粒子Eの粒径が異なるため，還元後期の還元挙動も異なってくる．

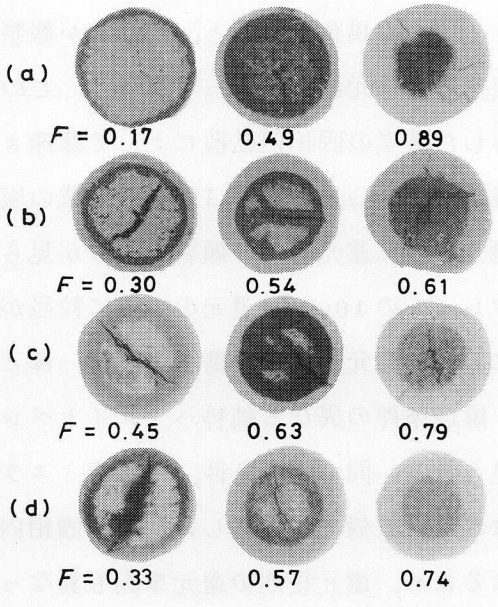
(3) 被還元性については，結論(1)(2)より，1150°C で焼成した塩基度0～1のペレットが優れている．なお，液相焼結の生じたペレット（焼成温度1250 °Cの塩基度 0.5～2のペレット）を使用する場合には，塩基度0.5付近が優れているが，塩基度を1以上とする場合には，還元温度を900°Cにすれば良い．

第 4 章　ヘマタイトペレットの水素還元速度の解析における三界面未反応核モデルの適応性

4・1　緒　言

部分還元したペレットの断面を肉眼で観察すると，Photo. 4・1 に見られるように，色の濃淡が現われトポケミカルに反応が進行しているように見える．そのため，三界面未反応核モデルによる解析が現在よく行われている[(80)〜(87)(2*)(3*)]．しかし，各領域内の還元組織を顕微鏡で観察すると，Photo. 3・2〜3・4 に見られるように，気孔内のガス拡散抵抗の大きなペレットのヘマタイトからマグネタイトへの還元領域を除く，ほとんどの還元領域で反応帯を形成しているため，このモデルでは，ミクロな還元挙動を記述できない．

そこで，各種性状の異なるペレット，すなわち，第 3 章で作製した焼成条件，塩基度，スラグ量，全気孔率の異なるヘマタイトペレットの水素還元速度の解析を行うことにより，三界面未反応核モデルの



(a)　B = 0.5　T_f = 1150 °C
(b)　B = 1.0　T_f = 1250 °C
(c)　B = 2.0　T_f = 1150 °C
(d)　B = 2.0　T_f = 1250 °C

Photo. 4・1. Macrostructures of pellets reduced partially at 1000 °C.

適応性を調べた.

4・2　速度式の修正

Spitzer ら[14]の示した速度式に，下記の修正を加える.

(1) 生成物層中の水素，水蒸気の拡散抵抗を等価とする.[82][88]

(2) ペレット周辺のガス拡散抵抗に収支抵抗[9][15*]を加味する．ここでは高流量を扱う関係上，収支抵抗の寄与率κ（$0 \leqq \kappa \leqq 1$）[15*]を0.5とする.

解析で必要とするガス境膜内物質移動係数 k_f ならびに諸物性値は，次のように処理した．すなわち k_f，平衡定数$K_e^{(w/Fe)}$ およびガス境膜内物質移動係数を求める際に必要な水素－水蒸気系の分子拡散係数$D_{H_2-H_2O}$と水素ガスの粘性係数 μ_{H_2} については，（2・24）～（2・29）式を，残りの平衡定数 $K_e^{(h/m)}$，$K_e^{(m/w)}$ については，Elliott ら[89]，および Astier ら[90]のデータに基づいて作製した次式を用いた.

$$K_e^{(h/m)} = \exp(8.185 + 3364/T) \quad (873 \leqq T \leqq 1600) \qquad (4\cdot1)$$

$$K_e^{(m/w)} = \exp(7.767 - 7345/T) \quad (873 \leqq T \leqq 1273) \qquad (4\cdot2)$$

4・3　速度パラメータの決定方法

速度パラメータには，ヘマタイト／マグネタイト，マグネタイト／ウスタイト，ウスタイト／鉄界面における化学反応速度定数 $k_c^{(s/t)}$ とマグネタイト，ウスタイト，鉄層内における有効拡散係数 $D_e^{[t]}$ がある．各種パラメータについては，ヘマタイトから鉄までの還元曲線と還元途中の肉眼で判別した各界面半径の両実測値にそれぞれの計算値が，できるだけよく合うように試行錯誤で決める方法をとった.* この方法によると，4つの実測値曲線（Fig. 4·1参照）を参考としてフィッティングしていることから，各速度パラ

---

* $D_e^{[Fe]}$ には，一界面未反応核モデルに基づいて，実測還元データを混合律速プロット[6][15*]して得られる値を目安に用いた（第2章参照）.

メータの値を決定する際の任意性が，かなり狭まることになる．

4・4　解析結果

Fig. 4·1～4·4 に計算値と実測値との比較を示す．Fig. 4·1においては，ペレット断面を肉眼で観察した時のヘマタイトとマグネタイト領域の境界 $r^{(h/m)}$ を■で，マグネタイトとウスタイト領域の境界 $r^{(m/w)}$ を▲で，ウスタイトと鉄領域の境界 $r^{(w/Fe)}$ を●でプロットしてある．*

まず，スラグ量10wt％の場合，塩基度 0.5 のペレットでは，焼成温度にかかわらず，計算値は両実測値とよく対応しているが（Fig. 4·1(a)(b) 参照），塩基度1～2のペレットになると，肉眼で観察できるウスタイト／鉄の境界が焼成温度 1250 °C の場合には，還元率 80 数％で，焼成温度 1150 °C の場合には，還元率 90 ％付近で消失するため，その界面半径の計算値は，実測値と一致しない（Fig. 4·1(c)(d) 参照）．さらにまた，その還元率以降で還元速度の顕著な減少が見られており，還元曲線の実測値も計算値からはずれてくる（Fig. 4·1(c)(d)，4·2 参照）．

つぎに，スラグ量が 5wt％ と少なくなると，焼成温度 1250 °C，塩基度1～2のペレットを還元した場合には，スラグ量10wt％の場合と同様の傾向が見られるが（Fig. 4·1(e)，4·3 参照），焼成温度 1150 °C のペレットの還元においては，肉眼で判別したウスタイト／鉄境界位置●の実測値と計算値とが対応してくる（Fig. 4·1(f) 参照）．

還元温度 900 °C の場合には，焼成温度，塩基度，スラグ量に関係なく，Fig. 4·2～4·4 に例示したように計算値は，両実測値とよく対応する．

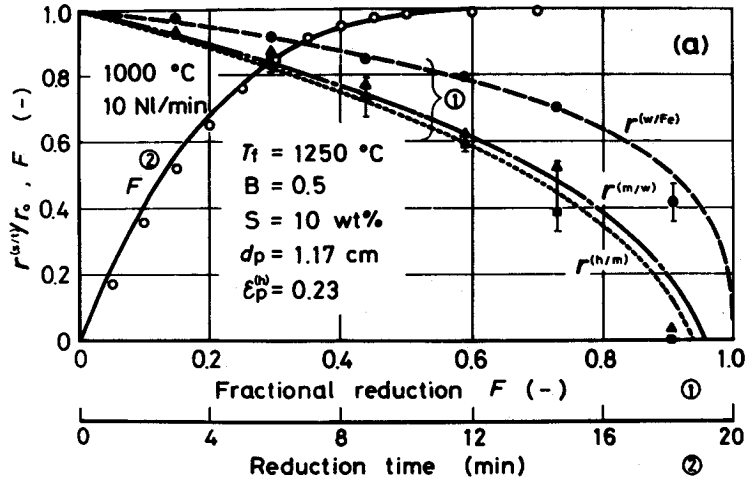
還元温度 800 °C の場合には，還元後期の還元曲線において，各ペレット

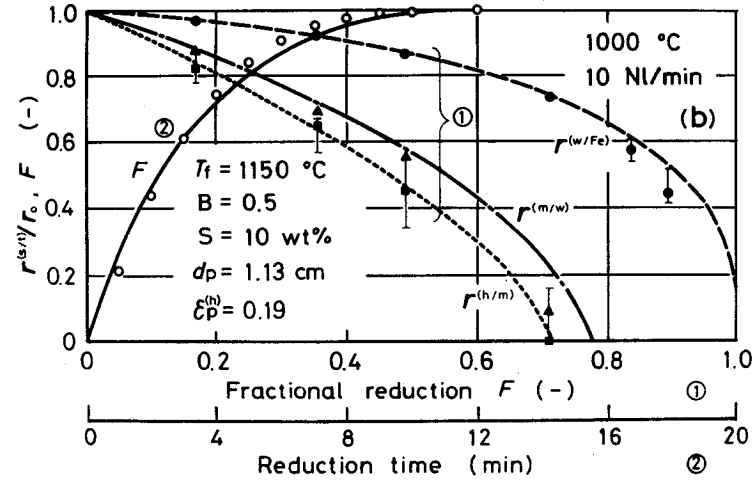
---

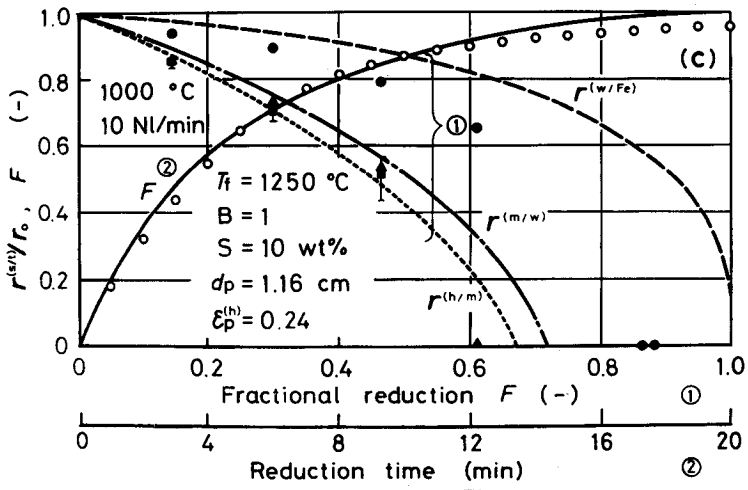
* 肉眼で判別したヘマタイト領域は，Photo 4·1 のペレット中央の白色部分，鉄領域は，ペレット表面の白色部分である．マグネタイトとウスタイト領域は，塩化第一スズ飽和水溶液で腐食することによって判別した．

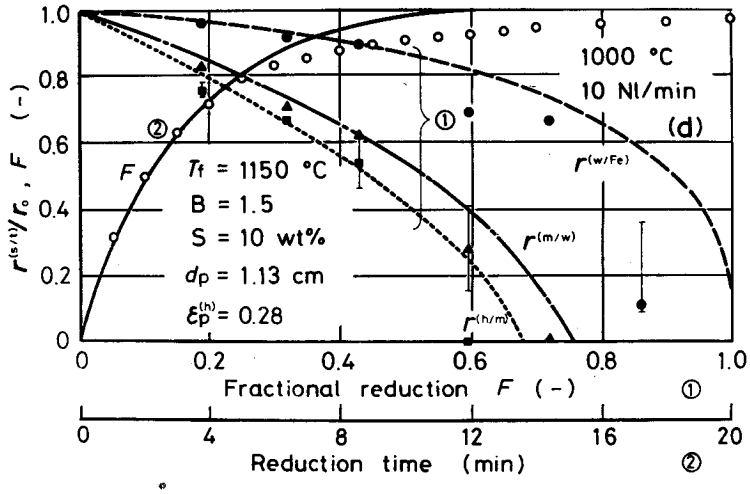
とも若干ずれが見られる．しかし，肉眼で判別した各界面半径の実測値と計算値との対応はよい．

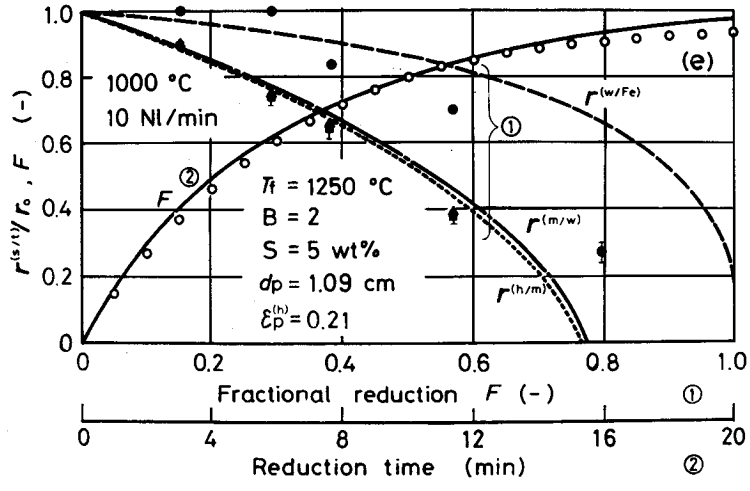
以上の解析結果より，三界面未反応核モデルによる計算値が，肉眼で判別した各界面半径の測定値と還元率90％付近までの還元曲線を再現できることを適用可能条件とすると，還元温度800℃，900℃の場合には，各ペレットとも適用可能であり，還元温度1000℃の場合には，Table4·1に示したように，酸性ペレット（B＜1）において適用可能である．つまり，還元後期に還元速度の顕著な減少を生じないペレットに対しては，三界面未反応核






(c)
1000 °C
10 Nl/min
Tf = 1250 °C
B = 1
S = 10 wt%
dp = 1.16 cm
ε(h)p = 0.24
F
r(w/Fe)
r(m/w)
r(h/m)
r(s/t)/r0 , F (-)
Fractional reduction F (-)
Reduction time (min)


(d)
1000 °C
10 Nl/min
Tf = 1150 °C
B = 1.5
S = 10 wt%
dp = 1.13 cm
ε(h)p = 0.28
F
r(w/Fe)
r(m/w)
r(h/m)
r(s/t)/r0 , F (-)
Fractional reduction F (-)
Reduction time (min)


(e)
1000 °C
10 Nl/min
Tf = 1250 °C
B = 2
S = 5 wt%
dp = 1.09 cm
ε(h)p = 0.21
F
r(w/Fe)
r(m/w)
r(h/m)
r(s/t)/r0 , F (-)
Fractional reduction F (-)
Reduction time (min)

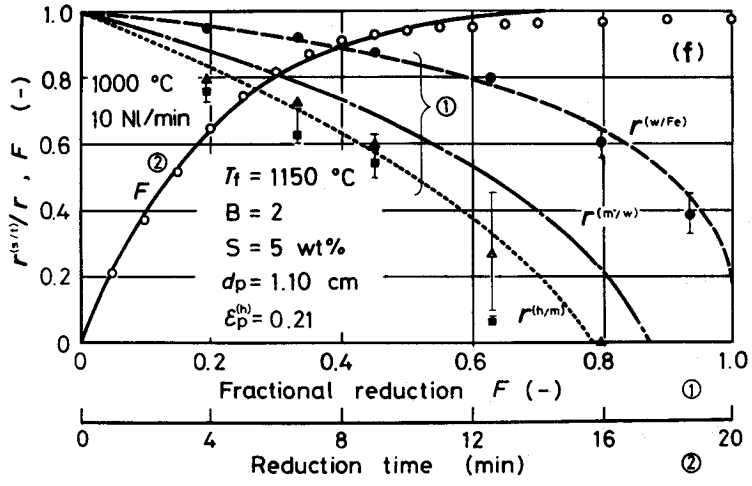


Fig. 4·1. Comparison between measured and calculated reduction curves and core-radii.

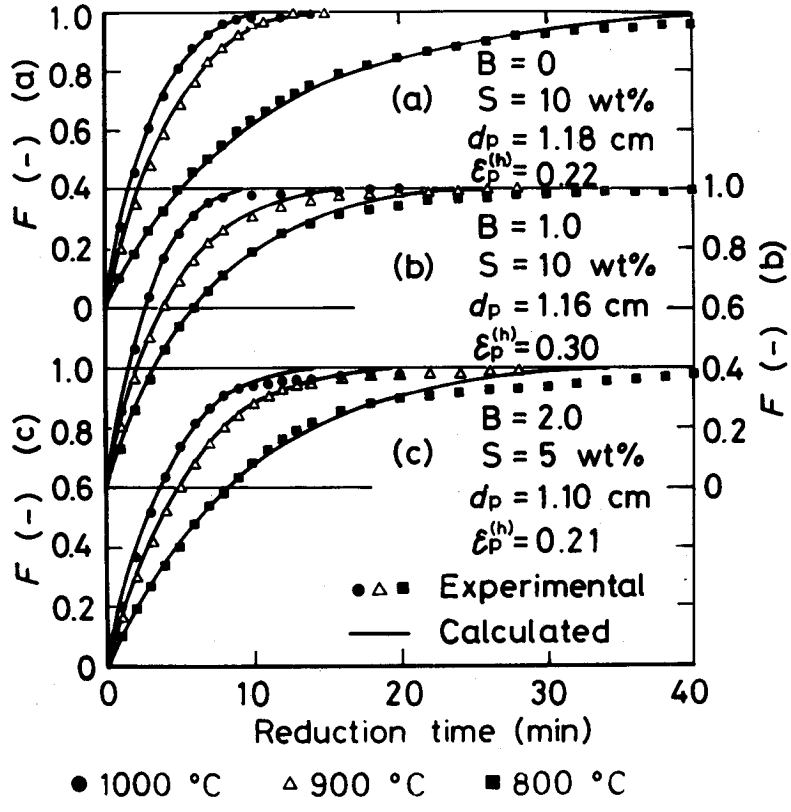


Fig. 4·2. Comparison between measured and calculated reduction curves for pellets indurated at 1150°C.

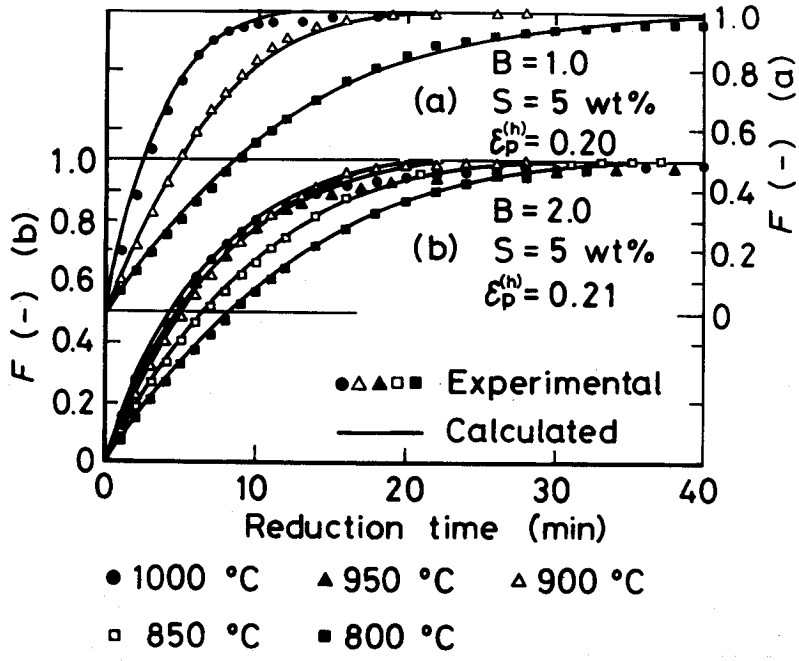


Fig. 4·3. Comparison between measured and calculated reduction curves for pellets indurated at 1250 °C. (d_p = 1.10 cm)

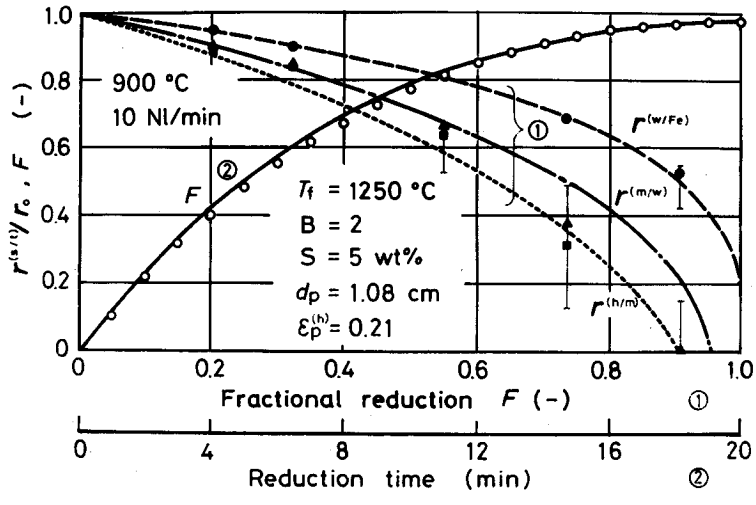


Fig. 4·4. Comparison between measured and calculated reduction curve and core-radii for a pellet reduced at 900 °C.

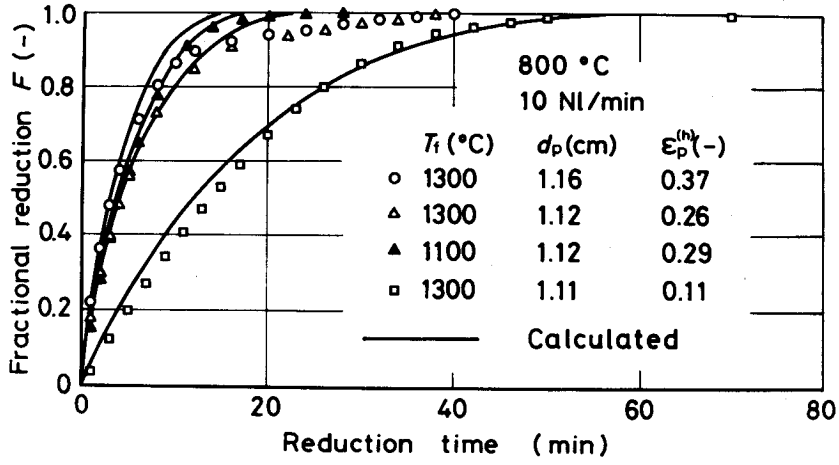
モデルが適用できる．この条件を満足するペレットは，3·3·4 項によると，還元後期において，鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子のほとんど存在しないペレットあるいは，存在しても，その粒径が小さいペレットである．

Fig. 4·5 は，全気孔率の異なる純粋ヘマタイトペレットに対する解析結果であるが，上記条件を満足しさえすれば，全気孔率の大きさに関係なく*，三界面未反応核モデルによって還元曲線を記述できる．

Table 4·1. Applicability of three-interface model to the present various hematite pellets reduced at 1000°C.

Slag content (wt%)	Firing temp. (°C)	Basicity (-)				
		0	0.5	1.0	1.5	2.0
10	1250	○	○	×	×	×
	1150	○	○	△	×	×
5	1250			×		×
	1150					△

Reduction temperature 1000 °C
○ good △ rather good × poor



* 全気孔率30%以上のペレットあるいは，スエリングの大きなペレットでは，各層境界が不明瞭であるため，その位置を肉眼で決定することは不可能である．

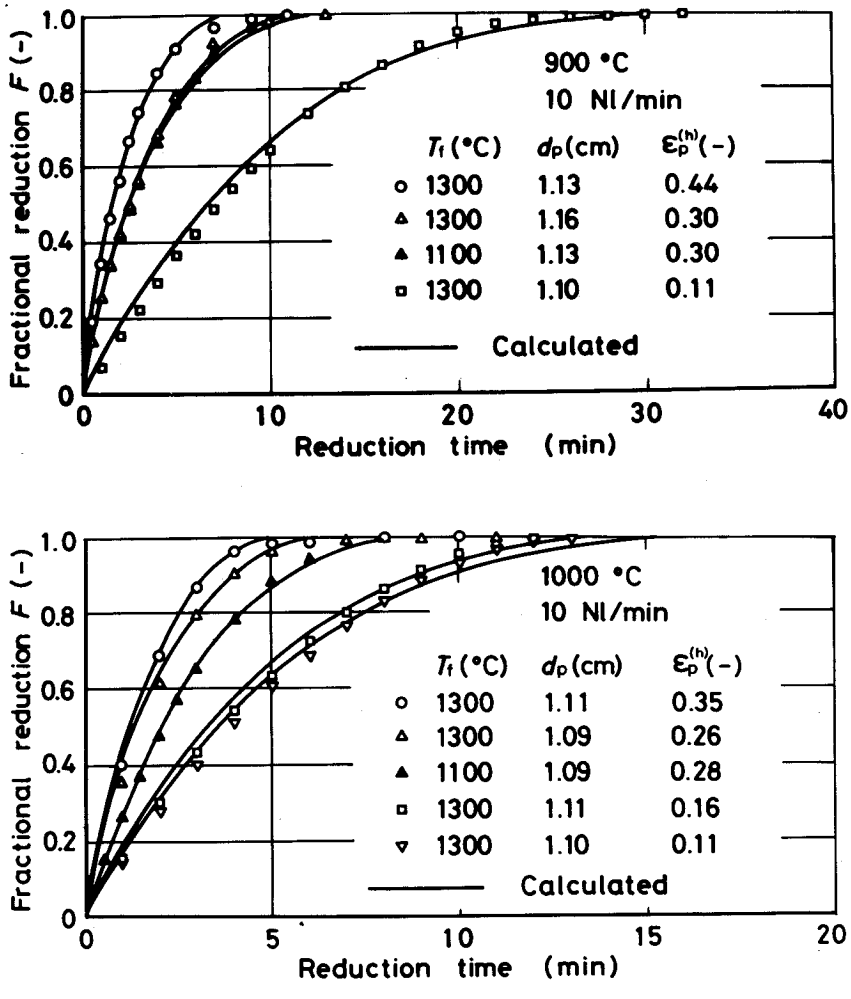
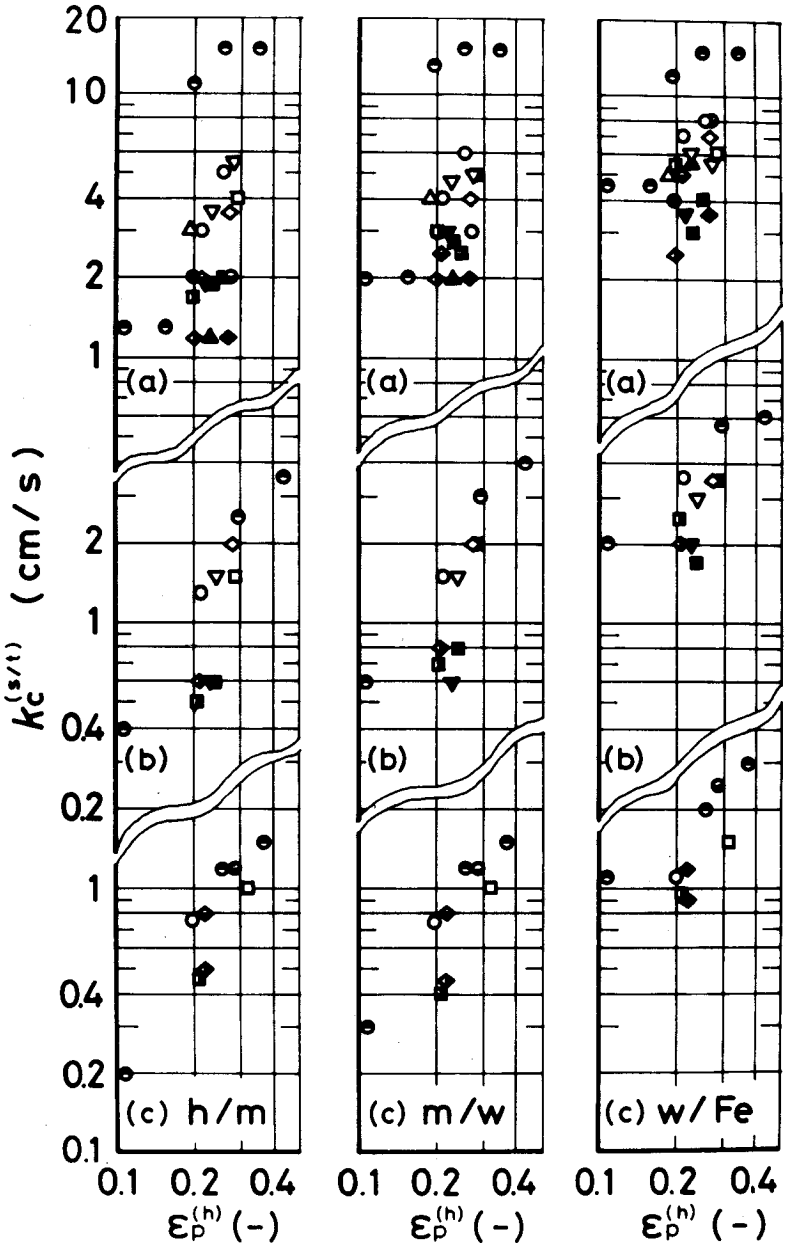


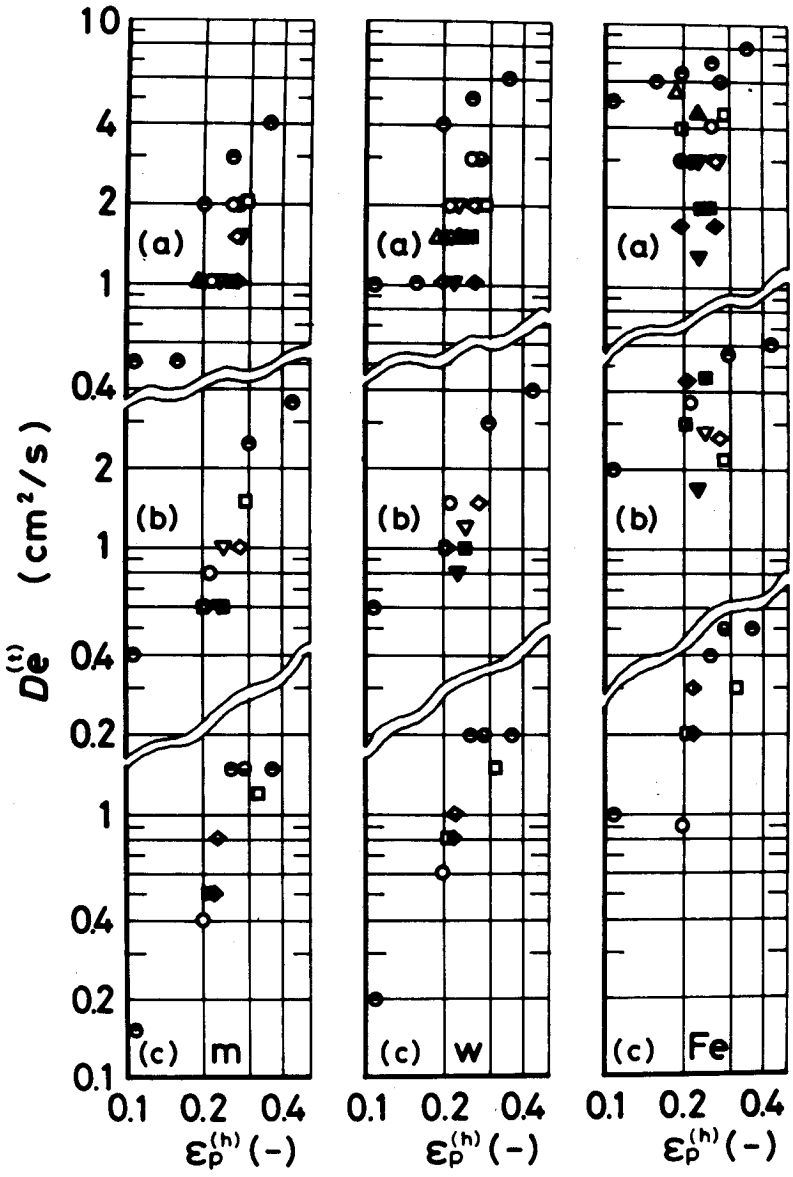
Fig. 4·5. Comparison between measured and calculated reduction curves for pure hematite pellets with various porosities.

4・5　速度パラメータ

各種ペレットの速度パラメータを還元前の全気孔率 $\varepsilon_p^{(h)}$ に対して整理した結果を Fig. 4·6 に示す．同じ全気孔率でも，焼成温度，塩基度によって異なった値をとっているが，これは，各ペレットによって気孔径分布が異なること，ならびに還元形態が異なることなどに起因している（第 3 章参照）．



(j) Chemical-reaction rate-constants.



(ii) Effective diffusivities.

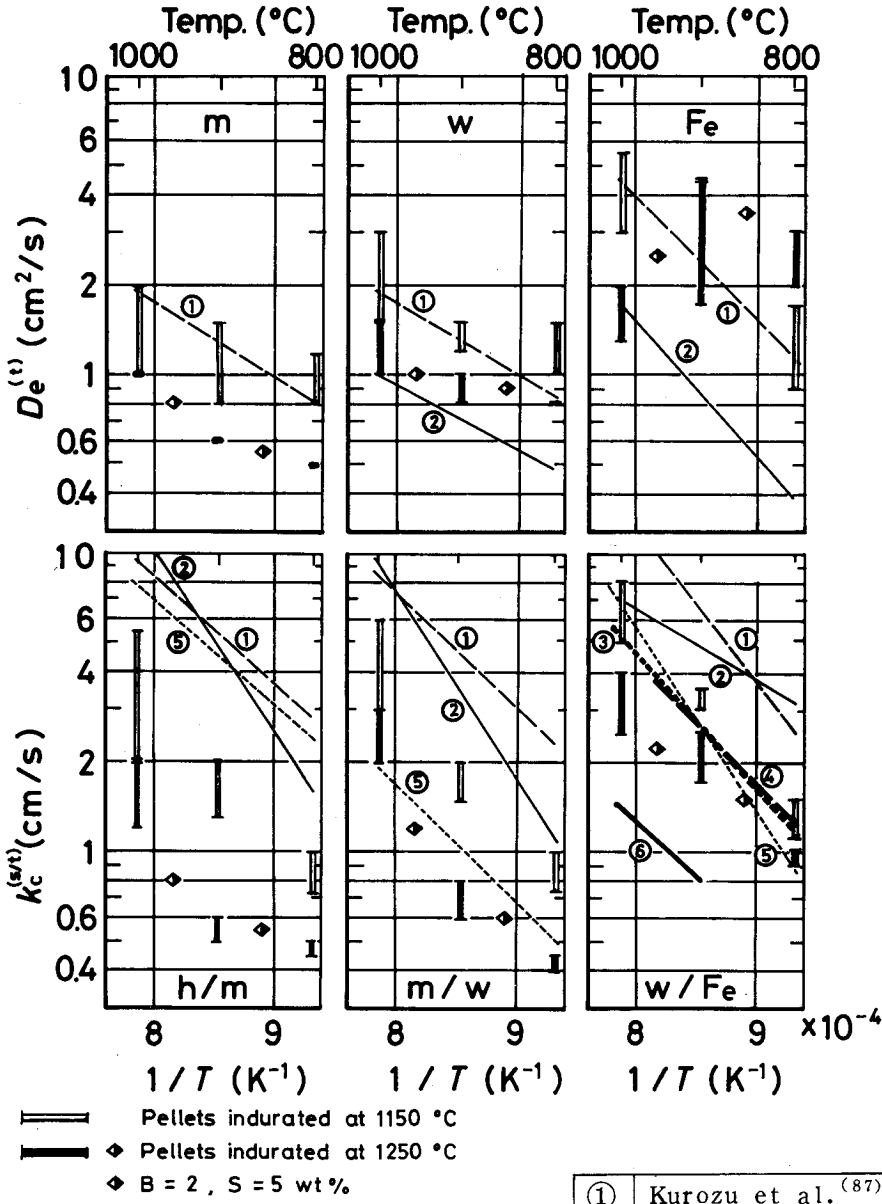
	B (−)	Firing temp. (°C)	S (wt %)
○	0.0	1150	10
△	0.5	1150	10
□	1.0	1150	10
▽	1.5	1150	10
◇	2.0	1150	10
●	0.0	1250	10
▲	0.5	1250	10
■	1.0	1250	10
▼	1.5	1250	10
◆	2.0	1250	10
◨	1.0	1250	5
◩	2.0	1250	5
◪	2.0	1150	5
◒	0.0	1100	0
◓	0.0	1300	0

Fig. 4·6. Total−porosity dependency of chemical−reaction rate constants $k_c^{(s/t)}$, and effective diffusivities $D_e^{(t)}$ for various pellets reduced at (a) 1000°C, (b) 900°C, and (c) 800°C; scales in logarithm.

Fig. 4·7 は，Fig. 4·6 に示した各速度パラメータの値の取り得る範囲を焼成温度別に整理し直し，* 他の研究者[(8)(83)(86)(87)(91)(92)]の値と比較したものである．他の研究者の使用したペレットの焼成条件，気孔径分布などがはっきりしないが，$k_c^{(h/m)}$ の値を除くと，各速度パラメータとも類似した値を示している．

なお，三界面未反応核モデルでは，第3章に見られるように反応帯を有するミクロな還元挙動を表せないことから，Fig. 4·6 に示した各速度パラメータの値そのものには，物理的な意味はあまりない．しかし，全気孔率，焼成温度，塩基度，スラグ量の判明しているペレットを三界面未反応核モデルに

* スラグ成分を含有するペレットのみ示した．



①	Kurozu et al.[87]
②	Yanagiya et al.[86]
③	Takahashi et al.[8]
④	Warner[91]
⑤	Hara et al.[83]
⑥	Kohl et al.[92]

Fig. 4·7. Temperature dependency of chemical-reaction rate-constants $k_c^{(s/t)}$ and effective diffusivities $D_e^{(t)}$ for various pellets.

よって解析を行う際には，各速度パラメータの値を類推する上で，一つの目安になるものと思われる．

4・6　結　　言

焼成条件，塩基度，スラグ量，全気孔率の異なるヘマタイトペレットに対して，解析を行うことにより，三界面未反応核モデルの適応性を調べた結果，以下の知見を得た．

(1)　三界面未反応核モデルによる計算値が，肉眼で判別した各界面半径の測定値と還元率90％付近までの還元曲線を再現できることを適用可能条件とすると，還元温度800℃，900℃の場合には，各ペレットとも適用可能であり，還元温度1000°Cの場合には，Table4·1に示したように，酸性ペレットにおいて適用可能である．

(2)　解析によって得られた速度パラメータの未還元時における全気孔率 $\varepsilon_p^{(h)}$ および温度に対する依存性は，それぞれFig. 4·6, 4·7のとおりである．

第 5 章　多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する多段反応帯モデル*

5・1　緒　言

ヘマタイトペレットを還元すると，還元途中にマグネタイト，ウスタイト，鉄が生成する．これら，3つの反応が同時に進行するとしたモデルとして，Spitzer ら[14]の三界面未反応核モデルと Trushenski ら[93]の非トポケミカルモデルが出されている．前者は，解析が容易であり，多孔質なヘマタイトペレットにおいても，おおよその還元挙動が表現できるために，現在よく用いられている[80]〜[87]．ところが，多孔質なヘマタイトペレットの還元途中の組織を観察すると，ヘマタイト－マグネタイト，マグネタイト－ウスタイト，ウスタイト－鉄がそれぞれ共存し，反応帯を形成しているため，未反応核モデルでは還元曲線は表せても，ペレット断面内の反応帯の挙動までは，記述できない．後者は，反応，焼結などに起因する比表面積の変化を取り入れ，多段の反応を考慮した唯一の非トポケミカルモデルであるが，多くの仮定が設定されており，さらにパラメータが多く含まれていることから，実用上，解析が困難である．

そこで，本研究においては，多孔質なヘマタイトペレットの還元曲線だけでなく，ペレット断面内の反応帯の挙動までなるべく忠実に記述できて，しかも解析の容易なモデルとして，多段反応帯モデルを考案し，それによって計算した結果を，水素還元による実験値と比較して検討した．

5・2　理　論

多孔質なヘマタイトペレットを水素で還元すると，ヘマタイト－マグネタ

＊　本モデルをＭＳＺＲ１モデルと呼ぶ．

イト，マグネタイトーウスタイト，ウスタイトー鉄がそれぞれ共存し，反応帯を形成した組織が観察される（Photo. 5·1参照）．このような反応様式を表すモデルとして，Ishida and Wen のモデル[15]（中間モデル）を基に，多段反応帯モデル（Multi-stage zone-reaction model）を導いた．Fig. 5·1にモデルの模式図を示す．還元途中でFig. 5·1(a)〜(d)に相当する還元過程を経るため，解析にあたっては，第1段階としてヘマタイトからマグネタイトへ（Fig. 5·1(a)参照），第2段階としてヘマタイトからウスタイトへ（Fig. 5·1(b)参照）．第3段階としてヘマタイトから鉄へ（Fig. 5·1(c)参照），第4段階として，さらに鉄単独層が生成する場合（Fig. 5·1(d)参照）のそれぞれの還元過程を考える．

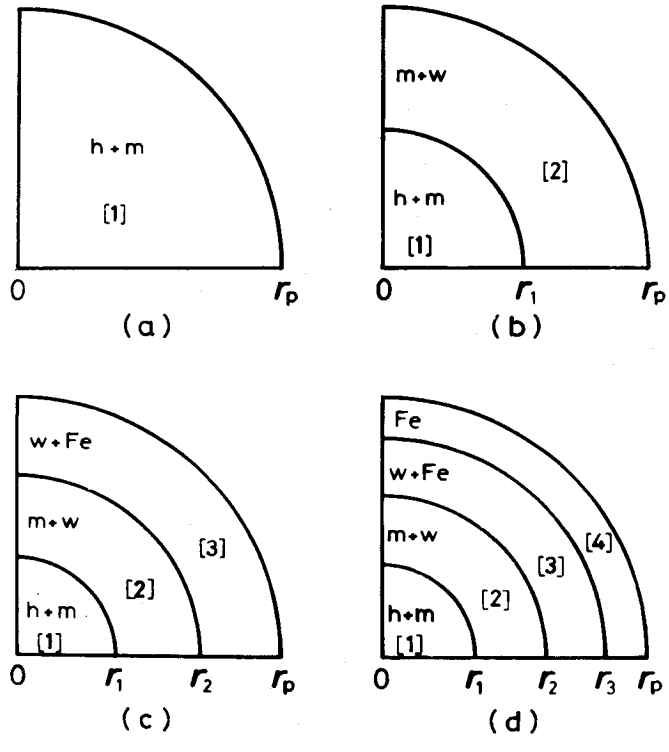


Fig. 5·1. Sketch of multi-stage zone-reaction model in (a) the 1st, (b) the 2nd, (c) the 3rd, and (d) the 4th stages. (h, hematite; m, magnetite; w, wüstite)

ここで，以下の仮定を設ける．

1） ペレットは均質な球で，反応によって大きさは変らない．

2） 還元ガスの移動に関して擬定常状態が成立する[15]．

3） 反応速度は，固体反応物濃度には依存せず，還元ガス濃度の一次式で表せる[15]．

4） ペレット内のガス拡散は有効拡散係数によって表され，反応が終るまで各層内で，それぞれ一定値をとる[15]．

なお，解析は，等温・等圧下で行った．

5·2·1 基礎式

還元過程は Fig. 5·1(a)～(d) の四つの段階に大別され，各段階におけるガス成分と固体反応物の物質収支をとると，次式が得られる．

$$0 = \left(D_e^{[i]} / r^2 \right) d \left(r^2 \, d C_{H_2}^{[i]} / dr \right) / dr - k^{[i]} \left(C_{H_2}^{[i]} - C_{H_2e}^{(s/t)} \right) \tag{5·1}$$

$$\partial C_O^{[i]} / \partial t = - k^{[i]} \left(C_{H_2}^{[i]} - C_{H_2e}^{(s/t)} \right) \tag{5·2}$$

$$i = 1 \sim n$$

ここで，i，n は，それぞれ各反応帯および一番外側の反応帯の層番号を示す．したがって，反応段階番号Nはnと一致する．iとs，t の対応関係は記号表に示してある．また，第4層（Fe層）では $k^{[4]} = 0$ ととる．

境界条件は，

$$r = 0 \quad : \quad D_e^{[1]} \, d C_{H_2}^{[1]} / dr = 0 \tag{5·3}$$

$$r = r_i \quad : \begin{cases} C_{H_2}^{[i]} = C_{H_2}^{[i+1]}, \quad D_e^{[i]} \, d C_{H_2}^{[i]} / dr = D_e^{[i+1]} \, d C_{H_2}^{[i+1]} / dr & (5·4) \\ C_O^{[i]} = C_O^{[i+1]} = C_O^{(t)} & (5·5) \end{cases}$$

$$i = 1 \sim (n - 1)$$

$$r = r_p \quad : \quad D_e^{[n]} \, d C_{H_2}^{[n]} / dr = k_f^* \left(C_{H_2b} - C_{H_2}^{[n]} \right) \tag{5·6}$$

ととる．ただし

$$k_f^* = \left(1 / k_f + 4\pi\kappa r_p^2 / V_T \right)^{-1} \qquad (5\cdot7)^{(15*)}$$

表面の固体酸素濃度 $C_O^{[n]}|_{r=r_p}$ が $C_O^{(t)}$ に等しくなると，一つの段階を終了して，つぎの段階に移行する．第N段階の開始時刻すなわち第n層の生成開始時刻を t_n とおくと，初期条件はつぎのように表せる．

$$t = t_1 = 0 \ : \ C_O^{[1]} = C_O^{[h]} \qquad (0 \leqq r \leqq r_p) \qquad (5\cdot8)$$

$$t = t_n \ : \ C_O^{[n]}|_{r=r_p} = C_O^{(s)} \qquad (n = 1 \sim 4) \qquad (5\cdot9)$$

5·2·2　解　　法

（i）　第1段階

Fig. 5·1（a）の場合に成立する物質収支式および初期・境界条件は，（5·1），（5·2），（5·6）式でn＝1とした式と（5·3），（5·8）式とである．この段階は，中間モデル[15]の第1段階に相当し，水素ガス濃度は，（5·1），（5·3）（5·6）式より，つぎのようになる．

$$C_{H_2}^{[1]} = C_{H_2e}^{(h/m)} + A_1^{[1]} \sinh(\phi^{[1]}\xi)/\xi \qquad (0 \leqq \xi \leqq 1) \qquad (5\cdot10)$$

ここで，$\xi = r/r_p$ ，$\phi^{[i]} = r_p \sqrt{k^{[i]}/D_e^{[i]}}$　　（i＝1～3）

$$A_1^{[1]} = \frac{r_p k_f^* \left(C_{H_2b} - C_{H_2e}^{(h/m)} \right)}{D_e^{[1]} \phi^{[1]} \cosh \phi^{[1]} + \left(r_p k_f^* - D_e^{[1]} \right) \sinh \phi^{[1]}}$$

固体酸素濃度は，（5·2），（5·8），（5·10）式より

$$C_O^{[1]} = C_O^{(h)} - A_1^{[1]} k^{[1]} t \ \sinh\left(\phi^{[1]}\xi\right)/\xi \qquad (5\cdot11)$$

となる．$r_0 = 0$，$r_n = r_p$ とおくと，還元率は一般に次式

$$F \equiv 1 - \sum_{i=1}^{n} \int_{r_{i-1}}^{r_i} 4\pi r^2 C_O^{[i]} dr \Big/ \int_0^{r_p} 4\pi r^2 C_O^{(h)} dr \qquad (5\cdot12)$$

で表せるので，いまの場合，つぎのようになる．

$$F=\frac{3k^{[i]}\left(C_{H_2b}-C_{H_2e}^{(h/m)}\right)\left(\phi^{[1]}\coth\phi^{[1]}-1\right)t}{\left(\phi^{[1]}\right)^2C_O^{(h)}\left\{\left(Sh^{[1]}\right)^{-1}\phi^{[1]}\coth\phi^{[1]}+1-\left(Sh^{[1]}\right)^{-1}\right\}} \quad (5\cdot13)$$

$$Sh^{[1]}=k_f^{*}\,r_p\,/\,D_e^{[1]}$$

第1段階の終了時刻，つまり第2段階の開始時刻 t_2 は，（5・9），（5・11）式より，つぎのように表せる．

$$t_2=\left(C_O^{(h)}-C_O^{(m)}\right)/\left(A_1^{[1]}k^{[1]}\sinh\phi^{[1]}\right) \quad (5\cdot14)$$

（ii） 第2および第3段階

Fig. 5・1（b）あるいは（c）の場合に成立する物質収支式および初期・境界条件は（5・1），（5・2），（5・4）～（5・6）式，（5・9）式で n＝2，あるいは n＝3 とした式と（5・3）式とである．水素ガス濃度は，（5・1）式より，つぎのように表せる．

$$C_{H_2}^{[i]}=C_{H_2e}^{(s/t)}+A_N^{[i]}\sinh\left(\phi^{[i]}\xi\right)/\xi+B_N^{[i]}\cosh\left(\phi^{[i]}\xi\right)/\xi \quad (5\cdot15)$$

$$\xi_{i-1}\leqq\xi\leqq\xi_i\ ,\quad i=1\sim n\ ,\quad N=2,3$$

ここで，　$\xi_i=r_i/r_p$，　$\xi_0=0$，　$\xi_n=1$

境界条件（5・3）式より $B_N^{[1]}=0$ となり，その他の積分定数 $A_N^{[i]}$（i＝1～n），$B_N^{[i]}$（i＝2，n）は ξ_1，ξ_{n-1} の関数で，* 境界条件（5・4），（5・6）式より決定する（付録B参照）．

（5・15）式を（5・2）式に代入して，初期条件（5・8），（5・9）式のもとで+ 積分することによって固体酸素濃度が記述できるが，その中に含まれる

---

* n＝2の時は，ξ_1 のみの関数となる．

\+ 第2段階では，還元開始時の初期条件（5・8）式，第3段階では，（5・8）式の他に第2段階開始時の初期条件（5・9）式（n=2）も使用する．

$A_N^{[i]}$, $B_N^{[i]}$の時間積分項は（5・5）式と$C_O^{[n]}|_{r=r_p}$を用いて，つぎのように表せる．

$$\int_{t_i}^{t} A_N^{[i]}\,dt = \frac{\xi_i\left(C_O^{(s)} - C_O|_{\xi_i}\right)\cosh\left(\phi^{[i]}\xi_{i-1}\right)}{k^{[i]}\sinh\left[\phi^{[i]}(\xi_i - \xi_{i-1})\right]} \qquad (5\cdot16)$$

$$\int_{t_i}^{t} B_N^{[i]}\,dt = -\frac{\xi_i\left(C_O^{(s)} - C_O|_{\xi_i}\right)\sinh\left(\phi^{[i]}\xi_{i-1}\right)}{k^{[i]}\sinh\left[\phi^{[i]}(\xi_i - \xi_{i-1})\right]} \qquad (5\cdot17)$$

$$i = 1 \sim n, \quad N = 2, 3$$

ただし，$C_O|_{\xi_i}$は，前記の諸関係から，$i=1$，$(n-1)$のとき$C_O^{(t)}$，$i=n$のとき，$C_O^{[n]}|_{r=r_p}$を表す．

そこで，固体酸素濃度は，

$$C_O^{[i]} = C_O^{(s)} - \frac{\xi_i \sinh\left[\phi^{[i]}(\xi - \xi_{i-1})\right]}{\xi \sinh\left[\phi^{[i]}(\xi_i - \xi_{i-1})\right]}\left(C_O^{(s)} - C_O|_{\xi_i}\right) \qquad (5\cdot18)$$

$$\xi_{i-1} \leqq \xi \leqq \xi_i, \quad i = 1 \sim n$$

となり，$C_O^{[1]}$はξ_1，$C_O^{[n-1]}$はξ_1とξ_{n-1}，$C_O^{[n]}$はξ_{n-1}と$C_O^{[n]}|_{r=r_p}$の関数である．ところで，表面の固体酸素濃度$C_O^{[n]}|_{r=r_p}$の時間的変化は（5・2），（5・15）式より，また層境界移動速度は（5・16），（5・17）式〔$i=1$，$(n-1)$の場合〕をtで微分することにより，つぎのように表せる．

$$\frac{d\,C_O^{[n]}|_{r=r_p}}{d\,t} = -k^{[n]}\left(A_N^{[n]}\sinh\phi^{[n]} + B_N^{[n]}\cosh\phi^{[n]}\right) \qquad (5\cdot19)$$

$$\frac{d\,\xi_i}{d\,t} = \frac{k^{[i]}\left\{A_N^{[i]}\sinh\left(\phi^{[i]}\xi_i\right) + B_N^{[i]}\cosh\left(\phi^{[i]}\xi_i\right)\right\}}{\left(C_O^{(s)} - C_O^{(t)}\right)\left\{1 - \phi^{[i]}\xi_i \coth\left[\phi^{[i]}(\xi_i - \xi_{i-1})\right]\right\}} \qquad (5\cdot20)$$

$$i = 1, (n-1) \quad N = 2, 3$$

解析にあたっては，（5・19），（5・20）式を差分化して時刻tにおける$C_O^{[n]}|_{r=r_p}$，ξ_1，ξ_{n-1}を求め，これらを（5・18）式に代入した結果を（5・12）式に適用

して還元率を算出する．なお，（5・9）式のところで述べたとおり，$C_O^{[n]}|_{r=r_p}$ が $C_O^{(t)}$ に等しくなると，つぎの段階に移行する．

(iii) 第4段階

Fig. 5·1(d) の場合，最外層（第4層）が反応の完了したFe層であるため，第3段階までとは，解法が一部異なる．この場合に成立する物質収支式および初期・境界条件は，（5・1），（5・2），（5・4）～（5・6），（5・9）式で n＝4 とした式と（5・3）式とである．水素ガス濃度は，（5・1）式より，i＝1～3 については（5·15）式（N＝4 ととる），i＝4 については $k^{[4]}=0$ のため次式で表される．

$$C_{H_2}^{[4]} = -A_4^{[4]}/\xi + B_4^{[4]} \qquad (\xi_3 \leqq \xi \leqq 1) \qquad (5\cdot21)$$

ここでも，境界条件（5・3）式により，（5·15）式中の $B_4^{[1]}$ は0となるが，その他の積分定数 $A_4^{[i]}$（i＝1～4），$B_4^{[i]}$（i＝2～4）は，ξ_1～ξ_3 の関数で，境界条件（5・4），（5・6）式より決定する（付録B参照）．

固体酸素濃度は，i＝1～3については（ii）と同様にして（5·18）式で $C_O|_{\xi_i} = C_O^{(t)}$ とおいた式で，また i＝4 については（5・2），（5・5）式より，次式で表される．

$$C_O^{[4]} = C_O^{(Fe)} = 0 \qquad (\xi_3 \leqq \xi \leqq 1) \qquad (5\cdot22)$$

$C_O^{[1]}$ は ξ_1，$C_O^{[2]}$ は ξ_1 と ξ_2，$C_O^{[3]}$ は ξ_2 と ξ_3 の関数である．

層境界移動速度は，（5·16）（5·17）式（$C_O|_{\xi_i} = C_O^{(t)}$，i＝1～3，N＝4）を t で微分することにより，（5·20）式（i＝1～3，N＝4）で表せる．

解析にあたっては，（5·20）式を差分化して*，時刻 t における ξ_1 ～ξ_3 を求め，これらを（5·18）式に代入した結果を（5·12）式に適用して還元率

＊ 本解析では，時間きざみを1sとした．

を算出する．なお，$\xi_3 = 0$ となった時，反応は終了する．

以上，5·2·2 項の解析で必要とするガス境膜内物質移動係数の推算式ならびに諸物性値* の温度依存式としては，(2·24)～(2·29)，(4·1)，(4·2) 式を用いる．

5·3 実　験

Fig. 2·1(a) に示した内径 5.4 cm の反応管を使用し，還元温度 700～1000°C，水素ガス流量 5 Nl/min の条件で，ヘマタイトペレットの還元を行った．重量変化を測定して還元曲線を求めるとともに，所定の還元率に到達した試料を炉上部の低温部に巻き上げ，窒素気流中で急冷後，顕微鏡による断面観察を行って，各反応帯の境界半径も測定した．

試料には，Table 5·1 に示した酸性ペレット（ペレット A）と塩基性ペレット（ペレット B）とを用いた．前者は，MBR 鉱粉末にベントナイト 0.7wt%添加して 1280°C で 15min 焼成したものであり，後者は，同粉末に $CaCO_3$ 3 wt % 添加して 1250 °C で 15min 焼成したものである．

Table 5·1. Some properties and chemical analysis of pellets.

Component		T.Fe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	p	S	Others
wt%	pellet A	68.1	0.218	1.252	0.441	0.065	0.030	0.036	0.012	0.001	0.733
	pellet B	67.5	0.216	0.753	0.334	1.62	0.028	0.020	0.010	0.001	0.758

Pellet	Total Porosity (−)	Open porosity (−)	Apparent density (g/cm³)	True density (g/cm³)
A	0.22	0.21	4.0	5.1
B	0.24	0.17	3.9	5.1

* 平衡定数 $K_e^{(h/m)}, K_e^{(m/w)}, K_e^{(w/Fe)}$ およびガス境膜内物質移動係数を求める際に必要な水素－水蒸気系の分子拡散係数 $D_{H_2-H_2O}$，水素ガスの粘性係数 μ_{H_2}．

5・4　結果と考察

5・4・1　顕微鏡組織と層境界半径との対応

Photo. 5・1には，ペレットBの断面を肉眼で観察した断面組織と各層の顕微鏡で観察した組織とを示しているが，肉眼でヘマタイト層に見える領域は，ヘマタイトとマグネタイトの共存した組織であり，同様に，肉眼でウスタイト層* あるいは鉄層に見える領域もウスタイトと鉄の共存した組織であることがわかる．ペレット断面内の還元挙動すなわち各酸化鉄の存在状態の変化を調べるために，倍率400倍で顕微鏡による組織観察を行い，以下の定義により層境界半径などの位置を定め，還元率に対してプロットすることにした（Fig. 5・5, 5・6, 5・8, 5・9参照）．ペレット中心から表面へ向って組織観察したときに，ヘマタイト粒子が完全に消失する位置 r_1 を■，マグネタイト粒子がほぼ消失する位置 r_2 を▲，ウスタイト粒子中にはじめて鉄核が現れる位置を△，鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子が大部分観察される位置を●，ウスタイト粒子が完全に消失する位置 r_3 を○で示す．測定は，ペレット断面内3～6箇所で行い，平均値をプロットで，最大値，最小値を縦線の両端で示した．Photo. 5・2に，ペレットBの1000°Cと700°Cの各反応帯内に存在する粒子の顕微鏡組織を上記各プロットと対応づけて示しておく．

ペレット中心からプロット■の間の領域は，ヘマタイトとマグネタイトの共存層，プロット■と▲の間の領域は，マグネタイトとウスタイトの共存層，プロット▲と△の間の領域は，ウスタイト層，プロット△から●を経て○までの間の領域は，ウスタイトと鉄の共存層，プロット○とペレット表面までの間の領域は，鉄単独層となっている．なかでも，プロット△と●の間の領域には，ウスタイト粒子中に鉄核が生成している粒子が存在し，プロット●と○の間の領域には，ウスタイト粒子のまわりを鉄殻の取り囲んだ粒子が存在している．ペレットAの場合には，各還元温度で上記プロットの測定が可

---

*　マグネタイトとウスタイトとを判別するために，$SnCl_2$飽和水溶液で腐食を行った．

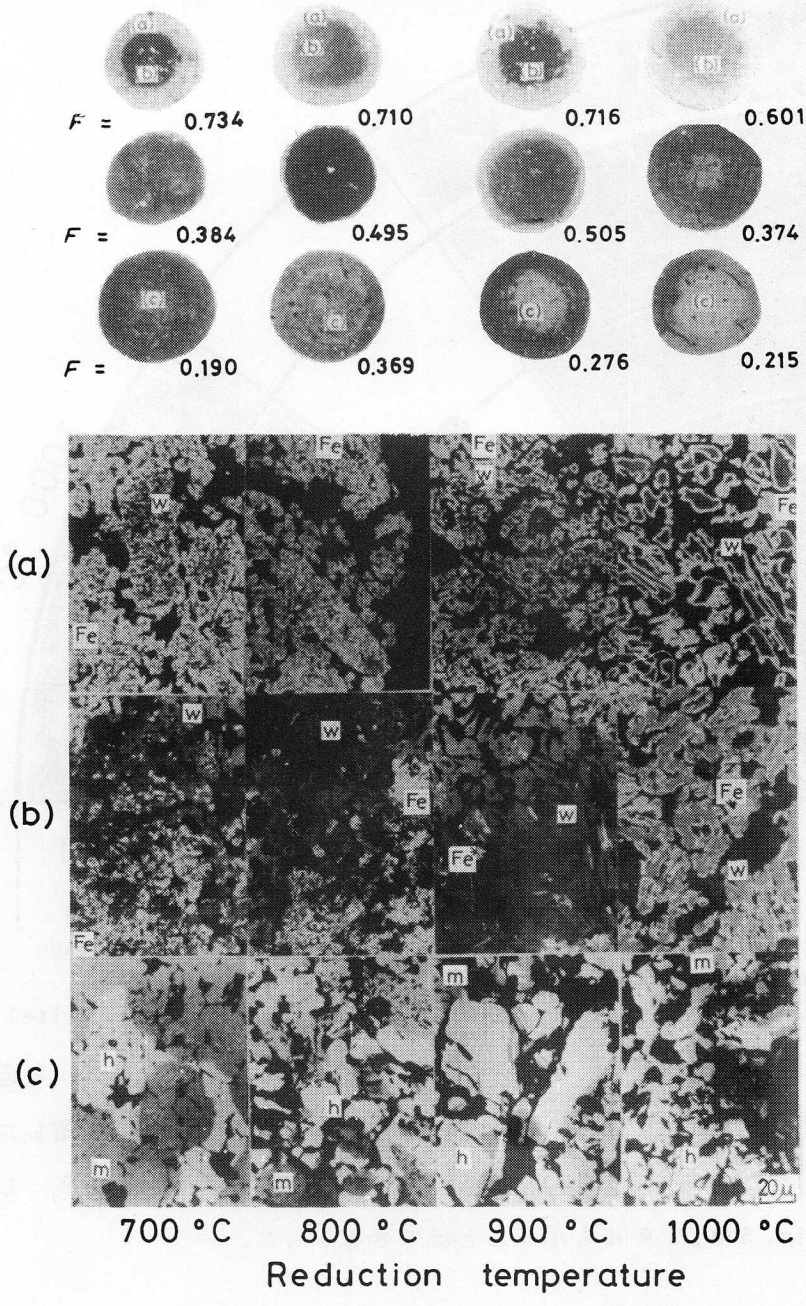


Photo. 5·1. Macro-and Micro-structures of pellets B reduced partially. (5 Nl/min) (h, hematite; m, magnetite; w, wüstite)

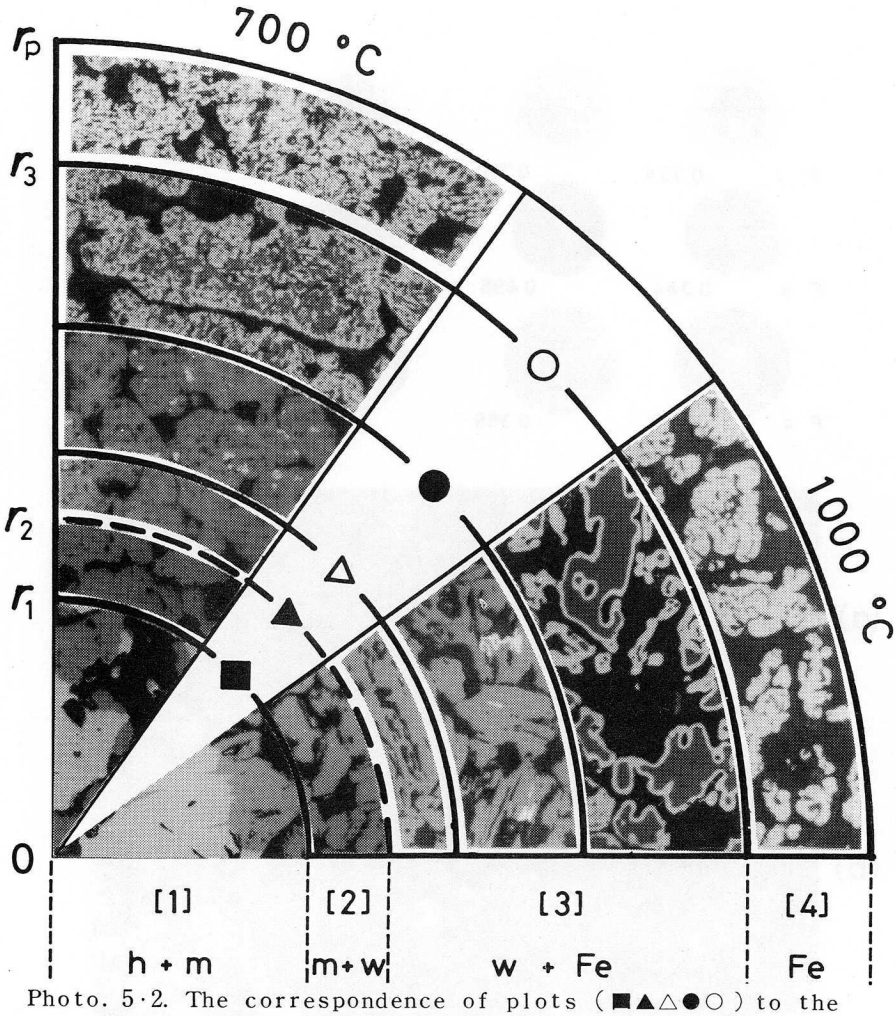
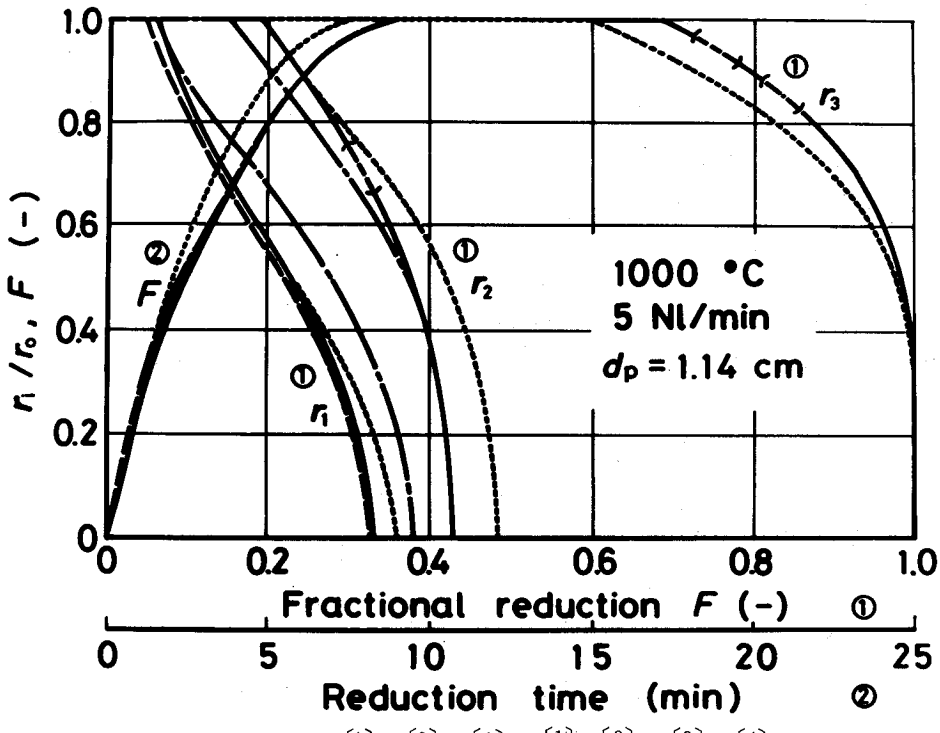


Photo. 5·2. The correspondence of plots (■▲△●○) to the boundaries of microstructures of pellets B reduced partially. (5 Nl/min) (h, hematite; m, magnetite; w, wüstite)

能であって，Fig. 5·5，5·6 に示したが，ペレットBの場合には，各還元温度とも還元後期においても，ペレット表面近傍にウスタイトの残留した粒子がところどころに存在しているため，r_3 を測定することは困難で，したがって，Fig. 5·8，5·9 にも示すことはできなかった．

5·4·2　速度パラメータの決定方法

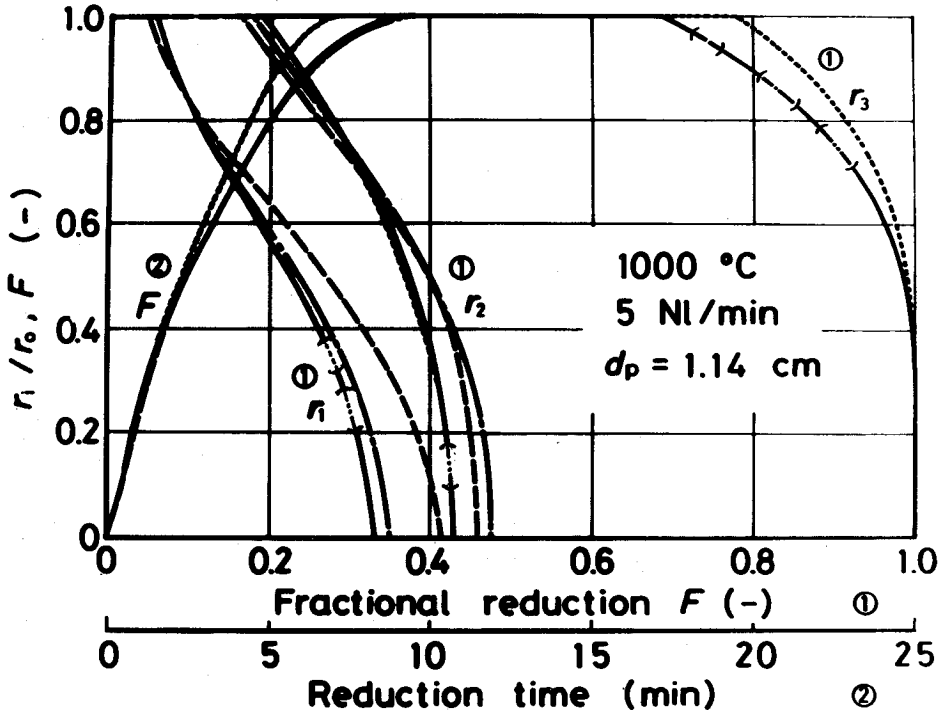
ペレット周囲のガス拡散抵抗が，ほとんど無視できる高流量での実測値を用いて解析を行うと，希釈効果[15*]および収支抵抗[15*]がほとんど無視でき



	$\kappa^{(1)}$	$\kappa^{(2)}$	$\kappa^{(3)}$	$D_e^{(1)}$	$D_e^{(2)}$	$D_e^{(3)}$	$D_e^{(4)}$
———	65.6	69.6	103.4	1.2	1.8	2.0	8.0
—— —	131.2	69.6	103.4	1.2	1.8	2.0	8.0
—·—	65.6	139.2	103.4	1.2	1.8	2.0	8.0
--------	65.6	69.6	206.7	1.2	1.8	2.0	8.0

Fig. 5·2. Influences of parameter values $k^{(i)}$ upon reduction curves and boundary radii.

る（ここでは，（5・7）式で $\kappa = 0.5$ としておく）．したがって，解析に使用する速度パラメータとしては，第1，2，3層の各反応帯における反応速度定数 $k^{(1)}$，$k^{(2)}$，$k^{(3)}$ と有効拡散係数 $D_e^{(1)}$，$D_e^{(2)}$，$D_e^{(3)}$ ならびに，第4層における有効拡散係数 $D_e^{(4)}$ の7個が存在する．そこで，$D_e^{(4)}$ については，一界面未反応核モデルに基づく解析によって得られる値を目安にし，他の6個の速度パラメータについては，還元曲線と層境界半径の測定値の両方に，よく合うように，パラメータフィッティングを行う．Fig. 5·2, 5·3 には，ペレッ



	$k^{[1]}$	$k^{[2]}$	$k^{[3]}$	$D_e^{[1]}$	$D_e^{[2]}$	$D_e^{[3]}$	$D_e^{[4]}$
———	65.6	69.6	103.4	1.2	1.8	2.0	8.0
– – –	65.6	69.6	103.4	0.6	1.8	2.0	8.0
—·—	65.6	69.6	103.4	1.2	1.2	2.0	8.0
·····	65.6	69.6	103.4	1.2	1.8	4.0	8.0
—··—	65.6	69.6	103.4	1.2	1.8	2.0	4.0

Fig. 5·3. Influences of parameter values $D_e^{[i]}$ upon reduction curves and boundary radii.

トAの1000°C還元の場合を例にとり，①境界半径 r_i と還元率Fならびに②還元率Fと還元時間 t の関係を表わす理論曲線が，各速度パラメータの値によって，どのように変化するかを示したものである．これらの図から，各速度パラメータの値が理論線の形状に影響する程度を読みとってまとめると，Table 5·2 のように整理される．したがって，パラメータフィッティングする手順をつぎのように定めた．

Table 5·2. Influences of parameter values $k^{(i)}$ and $D_e^{(i)}$ upon reduction curves and boundary radii. (5 Nl/min)

Kinetic parameters	Reduction curve			Boundary radii		
	initial $F \leq 0.2$	middle $0.2<F<0.7$	final $0.7 \leq F$	r_1	r_2	r_3
$k^{(1)}$	○	△	×	△	×	×
$k^{(2)}$	△	○	△	○	○	×
$k^{(3)}$	×	○	○	○	○	○
$D_e^{(1)}$	△	△	×	○	○	×
$D_e^{(2)}$	△	△	×	○	○	×
$D_e^{(3)}$	×	○	○	×	△	○
$D_e^{(4)}$	×	×	△	×	×	×

○ : large, △ : small, × : non

一界面未反応核モデルの解析によって得られるD_eを$D_e^{[4]}$として使用し，まず最も影響の大きい$k^{[3]}$と$D_e^{[3]}$を還元中期以降の還元曲線の形状と層境界半径 r_1 , r_2 , r_3 の測定値に基づいて求める．つぎに残る速度パラメータを還元初期の還元曲線の形状とr_1 , r_2 の測定値とに基づいて求め，最後に$D_e^{[4]}$も含めて各速度パラメータを微調整する．この方法によると，多くのデータを使用していることから，パラメータの値の任意性が比較的小さい．

5·4·3 解析結果

前記パラメータフィッティング法により求めたパラメータ値を用いた計算値と実測値との比較をFig. 5·4～5·9 に示す．ペレットAの解析においては，還元温度によらず，還元初期から還元率 90 数%まで，還元曲線とペレット

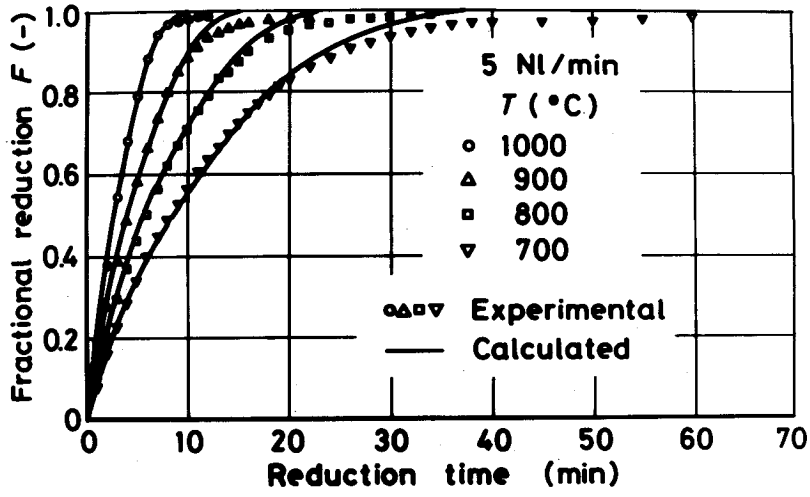


Fig. 5·4. Comparison between measured and calculated reduction-curves for pellet A.

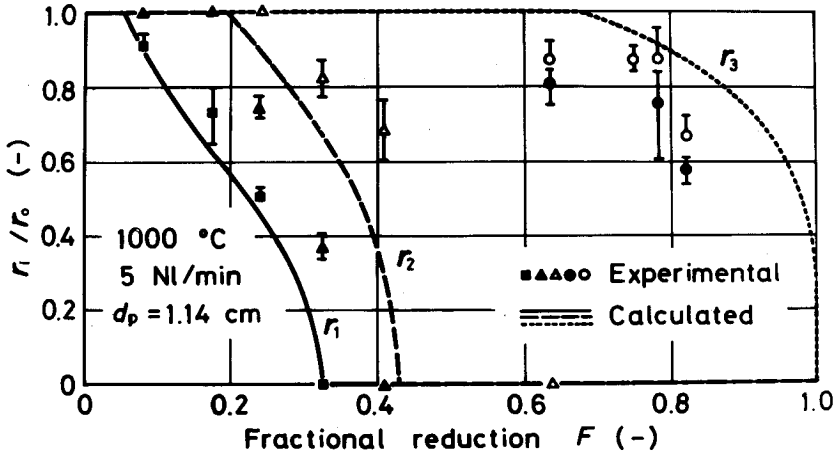


Fig. 5·5. Variation of boundary radii with fractional reduction for pellet A.

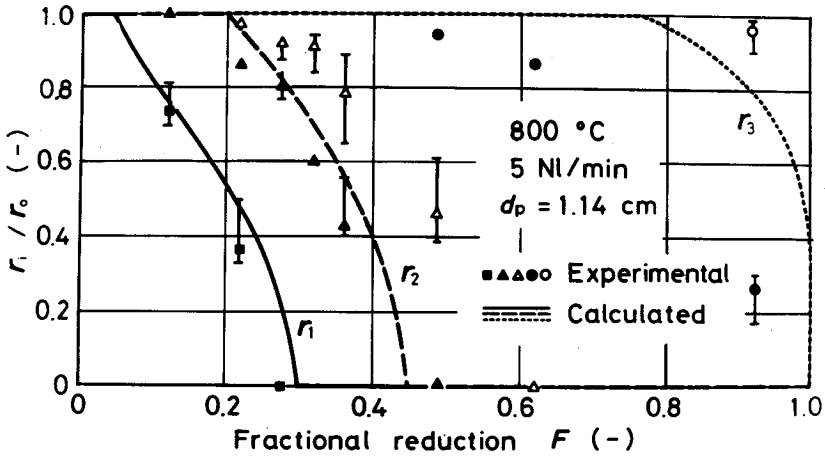


Fig. 5·6. Variation of boundary radii with fractional reduction for pellet A.

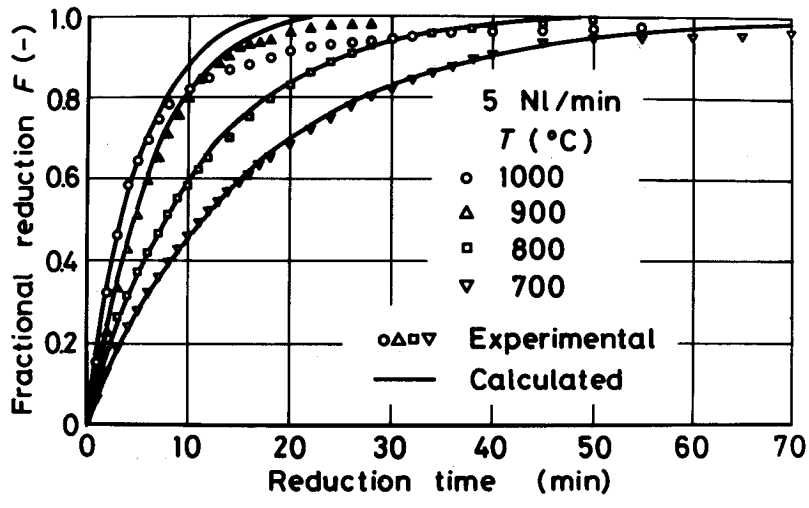


Fig. 5·7. Comparison between measured and calculated reduction-curves for pellet B.

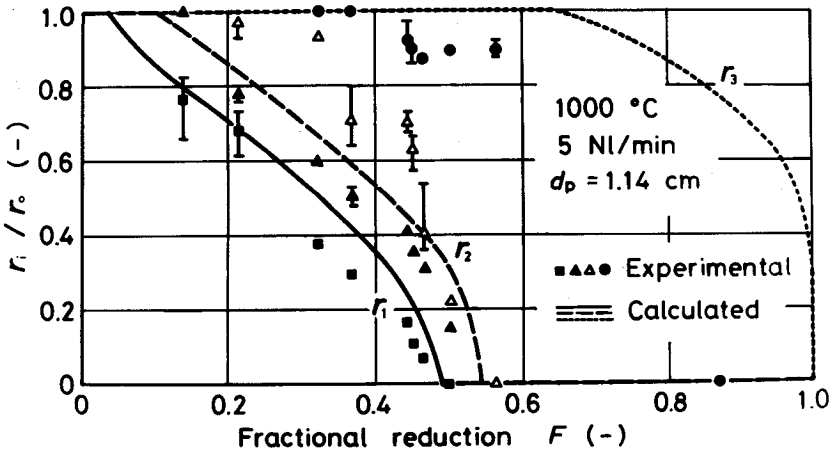


Fig. 5·8. Variation of boundary radii with fractional reduction for pellet B.

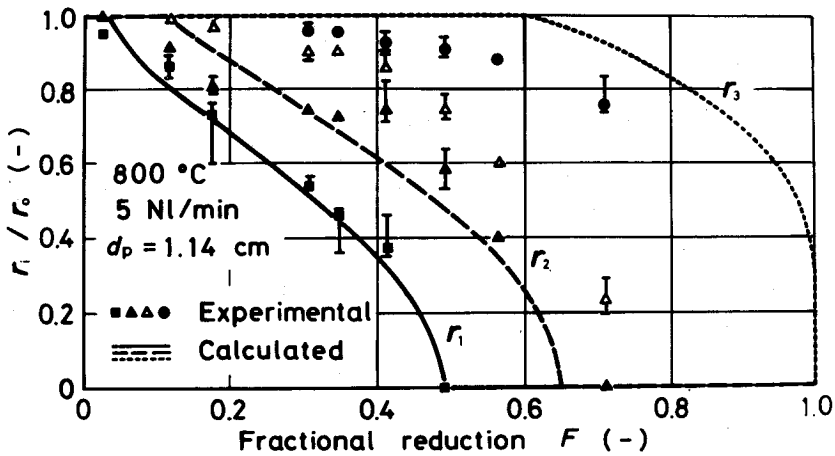


Fig. 5·9. Variation of boundary radii with fractional reduction for pellet B.

断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる．ペレットBの1000°C還元では，還元率80％以降で，顕著な還元速度の減少が生じているため，本モデルによる計算値と合わない．ところが，還元温度700～900°Cの解析においては，還元初期から還元率90数％まで，還元曲線とペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる．ただし，ウスタイト－鉄共存層と鉄層との境界位置については，測定が困難であるため明確なことは言えない．なお，本解析結果と測定値とが一致しなかった還元温度1000°Cの還元率約80%以降のペレット内には，鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子がペレット中心から表面近傍まで存在している．また，この還元率以降で顕著な還元速度の減少が見られることから，上記粒子の還元は，緻密な鉄殻中を通る酸素の固相内拡散によって律速されているものと思われる[33][51][53][54]．したがって，還元温度1000°Cの還元後期において，計算値と実測値とが大きくずれる原因は，本モデルでは考慮していない上記律速過程が存在することにある．

5·4·4　速度パラメータ

Fig. 5·10, 5·11 に解析によって得られた速度パラメータの温度依存性を示す．最小自乗法によって各速度パラメータを整理した結果，以下に示す温度依存式を得た．

ペレットA：

$$k^{[1]} = \exp\left[8.16 - 10.1 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot23)$$

$$k^{[2]} = \exp\left[7.76 - 9.33 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot24)$$

$$k^{[3]} = \exp\left[9.65 - 13.1 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot25)$$

$$D_e^{[1]} = \exp\left[4.69 - 11.7 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot26)$$

$$D_e^{[2]} = \exp\left[5.66 - 12.9 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot27)$$

$$D_e^{[3]} = \exp\left[5.31 - 11.6 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot28)$$

$$D_e^{[4]} = \exp\left[7.97 - 16.8 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot29)$$

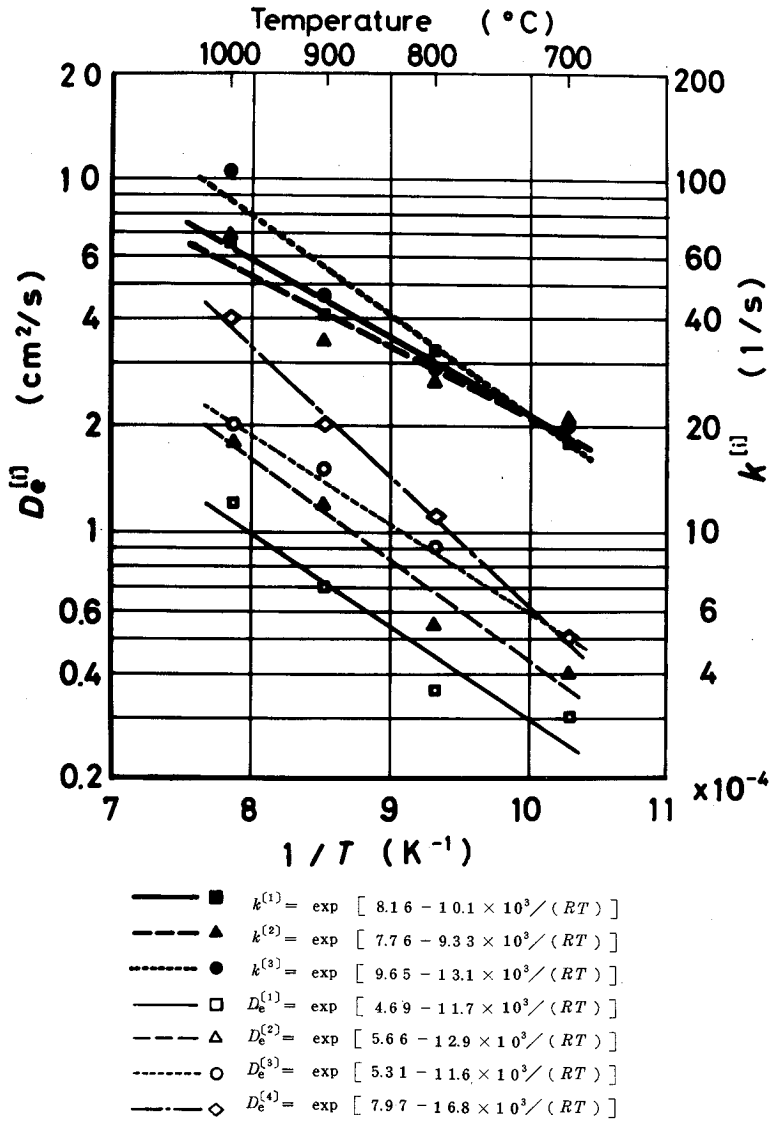


Fig. 5·10. Temperature dependency of chemical-reaction rate-constants $k^{[i]}$ and effective diffusivities $D_e^{[i]}$ for pellet A. (5 Nl/min)

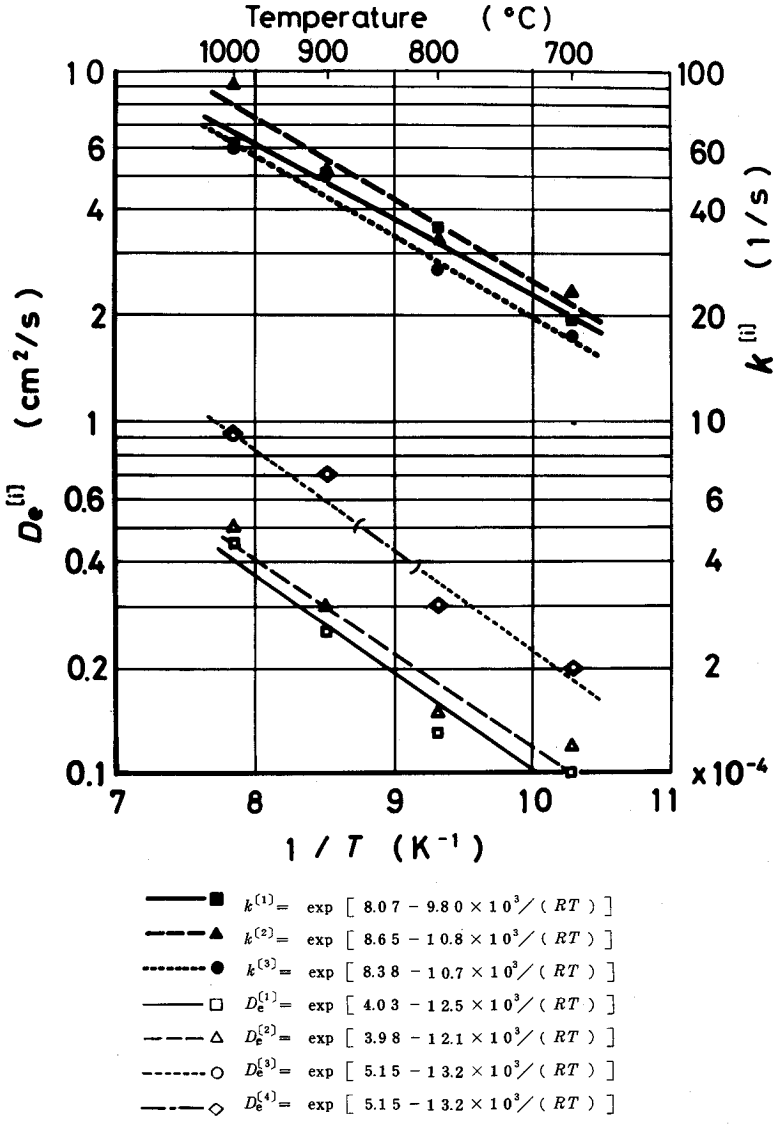


Fig. 5·11. Temperature dependency of chemical-reaction rate-constants $k^{[i]}$ and effective diffusivities $D_e^{[i]}$ for pellet B. (5 Nl/min)

ペレットB：

$$k^{[1]} = \exp\left[8.07 - 9.80 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot30)$$

$$k^{[2]} = \exp\left[8.65 - 10.8 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot31)$$

$$k^{[3]} = \exp\left[8.38 - 10.7 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot32)$$

$$D_e^{[1]} = \exp\left[4.03 - 12.5 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot33)$$

$$D_e^{[2]} = \exp\left[3.98 - 12.1 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot34)$$

$$D_e^{[3]} = \exp\left[5.15 - 13.2 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot35)$$

$$D_e^{[4]} = \exp\left[5.15 - 13.2 \times 10^3 / (RT)\right] \quad (5\cdot36)$$

反応速度定数の値は，両ペレットで大差ないが，拡散係数の値はペレットBのほうが小さい．この原因としては，全気孔率はほぼ同じであるが，開気孔率は，ペレットAでは約21％，ペレットBでは約17％と差があること（Table 5·1 参照），およびスラグ組成の違いにより気孔構造が異なることが挙げられる[18*]．

これらの値を使用してThiele数 $\phi^{[i]}\left(= r_p \sqrt{k^{[i]}/D_e^{[i]}}\right)$ の値を計算してみると，Table 5·3 のようになる．

Table 5·3. The values of Thiele's modulus.

Pellet	$\phi^{[i]}$	Temperature (°C)			
		1000	900	800	700
A	$\phi^{[1]}$	4.2	4.4	5.4	4.4
	$\phi^{[2]}$	3.5	3.1	4.0	4.1
	$\phi^{[3]}$	4.1	3.2	2.9	3.7
B	$\phi^{[1]}$	6.7	8.1	9.4	8.0
	$\phi^{[2]}$	7.7	7.5	7.5	8.0
	$\phi^{[3]}$	4.6	4.8	5.2	5.3

5·4·5　本モデルの適用範囲

Fig. 5·12 に，ペレット内の固体酸素濃度および水素ガス濃度を計算した結果の一例を示す．$C_O^{(m)}/C_O^{(h)} \leqq C_O/C_O^{(h)} \leqq 1$ の領域が第1層（$C_O/C_O^{(h)}$

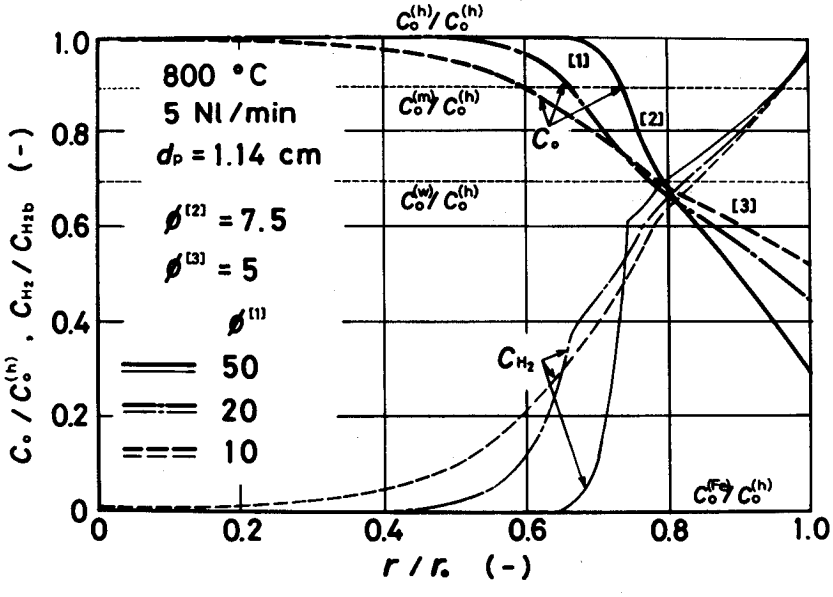


Fig. 5·12. Distribution profiles of hydrogen and oxygen concentrations in various pellets. ($F \fallingdotseq 0.28$)

＝1の領域はヘマタイトのみの層），$C_O^{(w)}/C_O^{(h)} \leqq C_O/C_O^{(h)} \leqq C_O^{(m)}/C_O^{(h)}$の領域が第2層，$C_O^{(Fe)}/C_O^{(h)} < C_O/C_O^{(h)} \leqq C_O^{(w)}/C_O^{(h)}$の領域が第3層，$C_O/C_O^{(h)} = C_O^{(Fe)}/C_O^{(h)} = 0$の領域が第4層に対応する．$\phi^{[1]}$の値*を20，50ととってみると，ペレット内部への水素ガスの拡散が生じにくくなる．したがって，ヘマタイトとマグネタイトの共存領域（$C_O^{(m)} \leqq C_O \leqq 0.99\,C_O^{(h)}$）の幅（$\phi = 50$の場合，$0.64 \leqq r/r_p \leqq 0.74$）は，$\phi^{[1]} = 10$のものよりも狭い．このことは，還元の生じていないヘマタイトのみの層が，第2層の近傍に存在することを意味している．図中，水素ガス濃度の勾配が各層の境界で不連続になっているのは，境界条件（5・4）において，$D_e^{[i]}$と$D_e^{[i+1]}$に対し，それぞれ異なった一定値を与えているため$r = r_i$で$dC_{H_2}^{[i]}/dr$と$dC_{H_2}^{[i+1]}/dr$

* $\phi^{[1]}$の値を変化させるために，反応速度定数を一定に保ち，異なる拡散係数を与えている．ここでは，還元温度800°C，ガス流量5Nl/min，$k^{[1]} = 35.3$（1/s），$k^{[2]} = 26.1$（1/s）$k^{[3]} = 24.9$（1/s）として計算した．

が異なってくることに起因する．ところで，$\phi^{[2]}$あるいは$\phi^{[3]}$の値が約10以上になると，水素ガス濃度分布を記述する段階で，計算結果が不安定になるため，適正な水素ガス濃度分布が得られなくなる．そのため，本モデルの適用範囲は$\phi^{[1]}$の値によらず，$\phi^{[2]}$, $\phi^{[3]}$の値が約10以下に限られる．$\phi^{[2]}$, $\phi^{[3]}$の値が10を越えるような場合には，反応を一段とした中間モデルの解析で，原[17]が指摘したように，近似的に未反応核モデルが適用できうる．本実験で使用したペレットは，すべて多孔質であり，還元温度によらず，すべて10以下である（Table 5·3 参照）．したがって，多孔質ペレットを解析する際には，本モデルが有効であると考える．

5・5 結　言

気孔率20％代の多孔質なヘマタイトペレットを水素で還元すると，還元途中において，ヘマタイト－マグネタイト，マグネタイト－ウスタイト，ウスタイト－鉄の共存層が存在し，反応帯を形成している．このような還元反応の挙動をできるだけ忠実に表現するモデルとして，多段反応帯モデルを作製して計算を行い，実測値と比較検討し，以下の知見を得た．

(1) 酸性ペレットの解析においては，還元温度によらず，還元初期から還元率90数％まで，還元曲線とペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる．

(2) 塩基性ペレットの1000°C還元では，還元率約80％以降で，顕著な還元速度の減少が生じており，本モデルによる計算値と合わない．

(3) 塩基性ペレットの700°～900°C還元の解析においては，還元初期から還元率90数％まで，還元曲線とペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる．ただし，ウスタイト－鉄共存層と鉄層との境界位置については，測定が困難であるため明確なことは言えない．

(4) 本モデルに含まれる7個の速度パラメータの温度依存性は，ここで用いたペレットに対して（5·23）～（5·36）式で表される．

第 6 章　多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル

6・1　緒　言

多孔質なヘマタイトペレットを還元すると，還元途中において，ヘマタイト－マグネタイト，マグネタイト－ウスタイト，ウスタイト－鉄のそれぞれ共存した組織が観察される．そのため，第5章では，多段反応帯モデルを作製して，このような還元挙動を解析し，満足のいく結果を得た．しかし，塩基性ペレットを1000°Cで還元すると，還元後期において，還元速度の顕著な減少が生じるために計算値は，実測値と一致しなかった．組織観察によれば，緻密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子が還元後期においても，ペレット中心から表面近傍まで存在しているため，モデル中に，この粒子の還元律速段階を考慮していなかったことに上記不一致の原因がある．

Kohl ら[33]，Riecke ら[53]は，緻密な鉄層を生成する板状ウスタイト試料の還元反応について研究し，生成鉄層内に固溶した酸素の拡散過程が律速段階となることを示した．これを基に，須賀田ら[54]，井口ら[51]は，ペレット内に存在するウスタイト粒子で，緻密な鉄殻で取り囲まれた粒子の還元に対して，上記固相内拡散過程を律速段階とした解析を行い，還元後期の還元挙動をうまく表せることを示した．須賀田らの解析は，ヘマタイトからウスタイトへの還元反応をトポケミカル化学反応律速とし，ウスタイトから鉄への還元反応を固相内拡散律速としたもので，また井口らの解析は，ペレット構成粒子すべてが同じ還元状態にあり，還元初期から固相内拡散律速としたものである．しかしながら，多孔質なヘマタイトペレットを還元すると，還元の進行に伴って，ヘマタイト－マグネタイト，マグネタイト－ウスタイトの各共存領域が生成し，さらにウスタイト－鉄共存領域でも固相内拡散律速とできない領域，すなわちウスタイト粒子中に鉄核の散在した領域が存在するために，

このような多孔質ヘマタイトペレットの還元挙動をできるだけ忠実に表現しようとする場合には，両解析ともに不十分である．

このような点を考慮して，本研究では，多段反応帯モデル[16*]のウスタイトから鉄への還元領域［第3層：(ウスタイト＋鉄）領域，第4層：鉄領域］をウスタイト粒子中に鉄核が散在している領域D（第3層）と，緻密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の存在する領域E（第4層）とに分割し直し，[94]後者の領域中に含まれる粒子の還元に対して，固相内拡散律速式を適用したモデル（以後MSZR2モデルと呼ぶ）を作製した．このモデルによる計算値と実測値とを比較するとともに，酸素の透過率$D_O C_O^*$の値を吟味した．

6・2　理　　論

本モデルは第5章に示した多段反応帯モデル（MSZR1モデル）のウスタイトから鉄への還元領域［第3層：（ウスタイト＋鉄）領域，第4層：鉄領域］をウスタイト粒子中に鉄核が散在している領域D（第3層）と緻密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の存在する領域E（第4層）とに分割し直したものである．その模式図をFig. 6·1に示す．還元の進行に伴って，四つの還元段階が生じるが，第1段階として，ヘマタイトからマグネタイトへ(Fig. 6·1(a)），第2段階として，ヘマタイトからウスタイトへ(Fig. 6·1(b)），第3·4段階として，ヘマタイトから鉄へ（Fig. 6·1(c)(d)）のそれぞれの還元過程を考える．

モデル設定にあたっては，第5章で示した多段反応帯モデルに対する四つの仮定のほかに，つぎの仮定を設ける．

5）　第3層と第4層の境界（$r = r_3'$）* におけるウスタイト粒子の固体酸素濃度を（$1 - f_o$）$C_O^{(w)}$とする．ここで，f_oは$r = r_3'$における

---

*　多段反応帯モデルと本モデルの第3層と第4層とは，一部対応はしているが，層の分け方が異なるため，境界位置については，多段反応帯モデルではr_i，本モデルではr_i'として区別する．ただし，r_1'とr_1，r_2'とr_2とは同じ境界位置を表す．

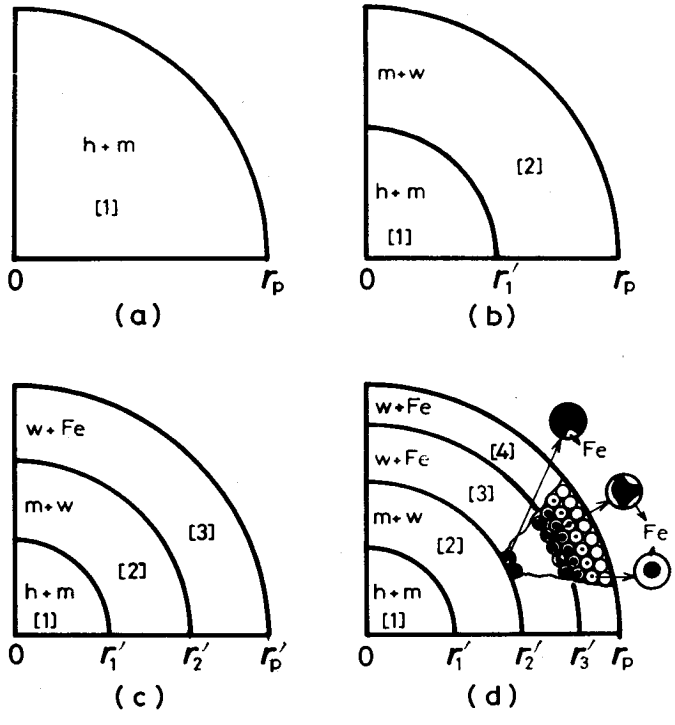


Fig. 6·1. Sketch of multi-stage zone reaction model with solid-state diffusion in (a) the 1st, (b) the 2nd, (c) the 3rd, and (d) the 4th stages. (h, hematite; m, magnetite; w, wüstite)

ウスタイト基準の還元率である．

6） 第4層においては，ガス成分に対する物質収支式中の反応項は，還元速度が遅いため無視できる［（6・2）式で $k^{[4]}=0$ ととる］．

7） 第4層に存在する，緻密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の還元は，鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速されるものとする．速度式には，個々の粒子を同一半径 r_c の球と考え，その収縮を考慮した次式[51][52][95]を用いる．

$$df/dt=(3k_O/r_c^2)/\left[(1-f)^{-1/3}-(1-\sigma f)^{-1/3}\right] \tag{6・1}$$

ここで，　$k_O=(D_O C_O^*/d_O)V_M(Fe_xO)/V_M(Fe)$

$\sigma = 1-V_M(Fe)/V_M(Fe_xO)$

6·2·1　基礎式

還元過程は，Fig. 6·1(a)〜(d)の四つの段階に大別され，各段階におけるガス成分と固体反応物の物質収支をとると次式が得られる．

$$0 = \left(D_e^{[i]} / r^2 \right) d \left(r^2 d C_{H_2}^{[i]} / dr \right) / dr - k^{[i]} \left(C_{H_2}^{[i]} - C_{H_2e}^{(s/t)} \right) \quad (6 \cdot 2)$$

$$\partial C_O^{[i]} / \partial t = - k^{[i]} \left(C_{H_2}^{[i]} - C_{H_2e}^{(s/t)} \right) \quad (6 \cdot 3)$$

$$i = 1 \sim n$$

ここで，i，n は，それぞれ各反応帯および一番外側の反応帯の層番号を示す．i と s，t の対応関係は記号表に示してある．また，第4層では，仮定6）から $k^{[4]} = 0$ とし，固体反応物の物質収支は（6・1）式に従う．

境界条件は，

$$r = 0 \ : \ D_e^{[1]} d C_{H_2}^{[1]} / dr = 0 \quad (6 \cdot 4)$$

$$r = r_i' \ : \begin{cases} C_{H_2}^{[i]} = C_{H_2}^{[i+i]}, \ D_e^{[i]} d C_{H_2}^{[i]} / dr = D_e^{[i+1]} d C_{H_2}^{[i+1]} / dr & (6 \cdot 5) \\ \left. \begin{array}{ll} C_O^{[i]} = C_O^{[i+1]} = C_O^{(t)} & (i = 1, 2) \\ C_O^{[3]} = C_O^{[4]} = (1 - f_o) C_O^{(w)} & (i = 3) \end{array} \right\} & (6 \cdot 6) \end{cases}$$

$$i = 1 \sim (n - 1)$$

$$r = r_p \ : \ D_e^{(n)} d C_{H_2}^{(n)} / dr = k_f^* \left(C_{H_2b} - C_{H_2}^{(n)} \right) \quad (6 \cdot 7)$$

ととる．ただし

$$k_f^* = \left(1 / k_f + 4 \pi \kappa r_p^2 / V_T \right)^{-1} \quad (6 \cdot 8)^{(15*)}$$

表面の固体酸素濃度 $C_O^{(n)} | r = r_p$ が $C_O^{(t)}$（n＝1, 2）あるいは（1 − f_o）$C_O^{(w)}$（n＝3）に等しくなると一つの段階を終了して，つぎの段階に移行する．したがって，第N段階の開始時刻すなわち第n層の生成開始時刻を t_n' とおくと，初期条件は，つぎのように表せる．

$$t = t_n' \ : \begin{cases} C_O^{[1]} = C_O^{(h)} & (0 \leqq r \leqq r_p) \quad (n=1) \\ C_O^{(n)}|_{r=r_p} = C_O^{(s)} & (n=2,3) \\ C_O^{[4]}|_{r=r_p} = (1-f_o)\,C_O^{(w)} & (n=4) \end{cases} \qquad (6\cdot 9)$$

ここで，$t_1' = 0$.

6·2·2　解　　法

(i)　第1,2,3 段階

この還元段階は，第5章に示した多段反応帯モデル(16*) の第1～3段階の解析方法と同一である．

なお，第3段階で，表面の固体酸素濃度 $C_O^{[3]}|_{r=r_p}$ が $(1-f_o)\,C_O^{(w)}$ に等しくなると，第4段階に移行する（Fig. 6·1(d) 参照）．

(ii)　第4段階

物質収支式および初期・境界条件は（6・2），（6・3），（6・5）～（6・7），（6・9）式で n＝4 とした式と（6・1），（6・4）式とである．水素ガス濃度は，（6・2）式より，i＝1～3 については，（5・15)*1 式（N＝4 ととる），i＝4 については仮定 6）により次式で表される．

$$C_{H_2}^{[4]} = -A_4^{[4]} / \xi + B_4^{[4]} \quad (\xi_3' \leqq \xi \leqq 1) \qquad (6\cdot 10)$$

ここでも，境界条件（6・4）式により（5・15）式中の $B_4^{[1]}$ は 0 となるが，その他の積分定数 $A_4^{[i]}$（i＝1～4），$B_4^{[i]}$（i＝2～4）は ξ_1' ～ ξ_3' の関数で，境界条件（6・5），（6・7）式より決定する（付録B参照）．

固体酸素濃度は，i＝1～3 については，5·2·2 項（ii)と同様にして(5·18)式で表される．ただし，$C_O|_{\xi_i'}$ は i＝1，2 のとき $C_O^{(t)}$，i＝3 のとき $(1-f_o)\,C_O^{(w)}$ となり，$C_O^{[1]}$ は ξ_1'，$C_O^{[2]}$ は ξ_1' と ξ_2'，$C_O^{[3]}$ は ξ_2' と ξ_3' の

---

*1 本章では，（5・15)～(5・18）式，（5・20）式中の ξ_i，ξ_{i-1} を ξ_i'，ξ_{i-1}' として使用する．

関数である．また i＝4 については（6・1）式で得られたウスタイト基準の還元率 f を用いて

$$C_O^{[4]} = (1 - f)\, C_O^{(w)} \qquad (6 \cdot 11)$$

のように表されるが，具体的な解析の方法については，6・2・2 項 (iii) で述べる．

なお，層境界移動速度は（5・16），（5・17）式（ i＝1，2 のとき $C_O|_{\xi_i'} = C_O^{(t)}$，i＝3 のとき $C_O|_{\xi_3'} = (1 - f_o)\, C_O^{(w)}$，N＝4 ）を t で微分することにより，（5・20）式（ i＝1，2，N＝4 ）と次式で表せる．

$$\frac{d\xi_3'}{dt} = \frac{k^{[3]}\{A_4^{[3]} \sinh(\phi^{[3]}\xi_3') + B_4^{[3]} \cosh(\phi^{[3]}\xi_3')\}}{f_o C_O^{(w)}\{1 - \phi^{[3]}\xi_3' \coth[\phi^{[3]}(\xi_3' - \xi_2')]\}} \qquad (6 \cdot 12)$$

解析にあたっては，まず（5・20）式（ i＝1，2，N＝4 ）と（6・12）式を差分化して時刻 t における $\xi_1' \sim \xi_3'$ を求める．つぎに，これらを（5・18）式（ i＝1，2 のとき $C_O|_{\xi_i'} = C_O^{(t)}$，i＝3 のとき $C_O|_{\xi_3'} = (1 - f_o)\, C_O^{(w)}$）に代入した結果と（6・11）式とを次式に適用して還元率 F を算出する．

$$F = 1 - \frac{3}{C_O^{(h)}} \sum_{i=1}^{n} \int_{\xi_{i-1}'}^{\xi_i'} \xi^2\, C_O^{[i]}\, d\xi \qquad (6 \cdot 13)$$

なお，$F = 1$ となった時，反応は終了する．

(iii)　第 4 層における固体酸素濃度

（6・12）式で表される第 3 層と第 4 層の境界移動速度式を，時間きざみを $\triangle t$ として差分近似することにより，第 4 段階の開始時刻 $t = t_4'$ から j $\triangle t$ 後の境界位置 $r_3^{(j)}$ が定まる．いま，第 4 段階が開始してからの時間ステップを m とし，境界位置がペレット中心になり境界が消失する時間ステップを M に取ると，m より前の時間ステップで境界位置の存在した時間ステップ j の取り得る範囲は，

m ≦ M の場合，　　0 ≦ j ≦ m

m＞Mの場合，　　$0 \leqq j \leqq M$

となる．ここで，$r_3^{(0)} = r_p$ とする．

さて，時間ステップm，位置$r_3^{(j)}$におけるウスタイトの還元率fは，$f_m^{(j)}$と表しておくと，（6・1）式を$t=(t_4+j\triangle t)\sim(t_4+m\triangle t)$，$f=f_o\sim f_m^{(j)}$について積分した次式により評価できる．

$$(1-f_o)^{2/3}-(1-f_m^{(j)})^{2/3}-(1-\sigma f_o)^{2/3}/\sigma+(1-\sigma f_m^{(j)})^{2/3}/\sigma$$
$$=2\ k_o(m-j)\triangle t/r_c^2 \qquad (6\cdot14)$$

いま，球殻$V^{(j)}=(4\pi/3)[\{r_3^{(j-1)}\}^3-\{r_3^{(j)}\}^3]$内に含まれる個々のウスタイト粒子は，同一還元率$f_m^{(j)}$を持つものと考えると，$V^{(j)}$内の固体酸素濃度は$(1-f_m^{(j)})C_O^{(w)}$となる．したがって，第4層全体の固体酸素モル数は，次式で表される．

$$\int_{r_3'}^{r_p} 4\pi r^2 C_O^{[4]} dr = \begin{cases} C_O^{(w)} \sum_{j=1}^{m} \{V^{(j)}(1-f_m^{(j)})\} & (m \leqq M) \\ C_O^{(w)} \sum_{j=1}^{M} \{V^{(j)}(1-f_m^{(j)})\} & (m > M) \end{cases}$$

（6・15）

解析で必要とするガス境膜内物質移動係数の推算式ならびに諸物性値の温度依存式としては，（2・24）～（2・29）式，（4・1），（4・2）式を用いる．また，$V_M(Fe_xO)/V_M(Fe)$の値は1.8とした．[96]

6・3　実　　験

第5章で使用した塩基性ペレット（塩基度2.15，スラグ量約3.5 wt％）の水素ガス流量5 Nl／min，還元温度800，900，1000 °Cにおける還元曲線ならびに部分還元したペレットの層境界半径の測定値をそのまま使用する．さらに，ここでは同流量で850，950 °Cの場合の実験を行って，測定値を追加した．顕微鏡による層境界位置の測定結果と後に示す図中のプロットとの

対応関係は，以下のとおりである（ Fig. 6·3, 6·5, 6·6 参照）.

ペレット中心から表面へ向って組織観察したときにヘマタイト粒子が完全に消失する位置 r_1' を■，マグネタイト粒子がほぼ消失する位置 r_2' を▲，ウスタイト粒子中に，はじめて鉄核が現れる位置を△，ウスタイト粒子のまわりを鉄殻の取り囲んだ粒子が大部分観察される位置 r_3' を●，ウスタイト粒子が完全に消失する位置を○で示す．プロット間の領域中の顕微鏡組織は Photo. 5·2 に示してある．

6・4　解析結果および考察

6·4·1　速度パラメータ

解析に際して与える必要のあるパラメータとしては，第1,2,3 層の各反応帯における化学反応速度定数 $k^{(1)}$，$k^{(2)}$，$k^{(3)}$と有効拡散係数$D_e^{(1)}$，$D_e^{(2)}$，$D_e^{(3)}$，第4層における定数$D_O C_O^* / r_c^2$と有効拡散係数 $D_e^{(4)}$ならびに第3層と第4層の境界位置にあるウスタイト粒子の還元率 f_o の9個が存在する．このうち，$k^{(1)}$，$k^{(2)}$，$k^{(3)}$，$D_e^{(1)}$，$D_e^{(2)}$，$D_e^{(3)}$の各値には，第5章の多段反応帯モデルによる解析で得られた値がそのまま使用できる．また，計算結果にほとんど影響を及ぼさない$D_e^{(4)}$の値には，一界面未反応核モデルに基づく解析によって得られた値を目安に使用することにした．各パラメータの温度依存式は，（5·30）～（5·35）式と次式[15*]とである．

$$D_e^{(4)} = \exp\left[\ 5.95 - 12.7 \times 10^3 / (RT)\ \right] \qquad (6\cdot16)$$

粒子半径 r_c と f_o に関しては，第3層と第4層の境界位置に存在する粒子を観察することによって，ある程度評価できる．Photo. 6·1 に，上記粒子の顕微鏡組織を示す．還元温度 800°C を除くと，緻密な鉄殻に取り囲まれたウスタイト粒子が，はっきりと観察され，粒子内におけるウスタイトと鉄との境界も明瞭である．いま，上記粒子を球状と考えると，鉄殻の厚み　r_c と粒子半径 r_c から，ウスタイト基準の粒子の還元率 f_o が，次式により決定でき

る．

$$f_o = 1 - \left(\frac{r_c - \triangle r_c}{r_c}\right)^3 \qquad (6\cdot17)$$

Photo. 6·1によると，（$r_c - \triangle r_c$）／r_c が0.6～0.85の範囲内の値を示すため，f_o は0.4～0.8程度の値をとることになる．Table 6·1に組織観察によって測定した粒径 $2r_c$ を示す．還元温度800°Cの場合には，1つの粒子

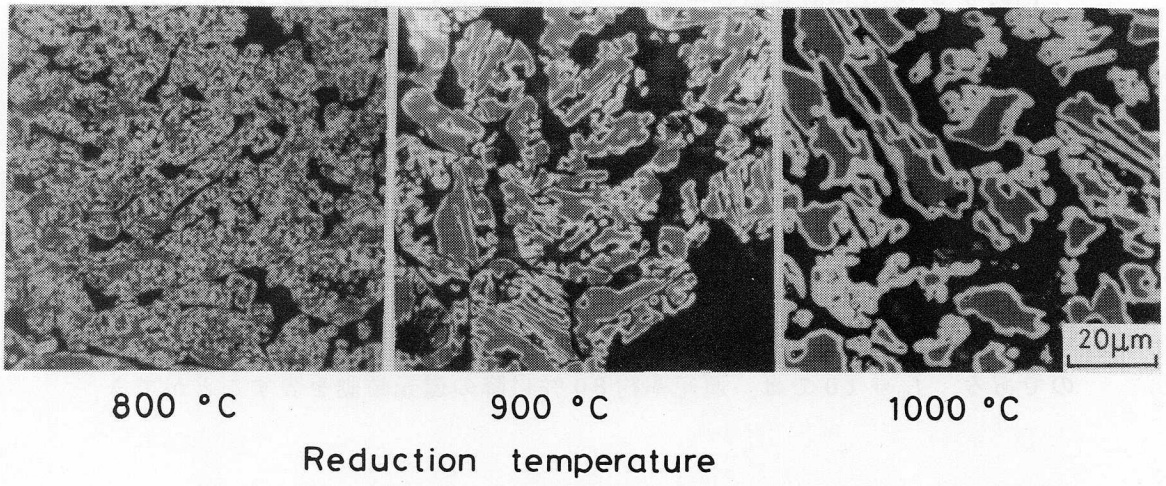


Photo. 6·1. Microstructures of wüstite particles encircled with dense iron at the boundary between the 3rd and the 4th layer.

Table 6·1. The diameter of wüstite particles encircled with dense iron.

Reduction temp. (°C)	$2r_c$ (μm)		
	min.	max.	mean
1000	10	20	15
950	8	15	10
900	5	10	7.5
850	5	10	6
800	3	5	4

の中で，ウスタイトと鉄とが混在しているが，Table 6·1 に示した値は，ウスタイトが鉄によって取り囲まれた状態のものを一つの粒子と想定して測定したものである．解析に際しては，(5·30)～(5·35) 式，(6·16) 式を使用し，$D_O C_O^* / r_c^2$ と f_o をパラメータフィッティングにより決定した．

6·4·2　解析結果

Fig. 6·2～6·6 に計算値と実測値との比較を示す．還元温度 1000 °C だけでなく 950 °C, 850 °C の場合にも還元後期に還元速度の顕著な減少が生じている．Fig. 6·2, 6·3 は還元温度 1000 °C の場合の比較であるが，$f_o = 0.7$ とした計算結果は，還元初期から，還元後期に至るまで，両実測値によく一致している．図中，$f_o = 1.0$ とした計算結果は，多段反応帯モデルによる計算値に等しく，$f_o = 0$ とした計算結果は，ウスタイトから鉄への還元反応が，緻密な鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によってのみ律速されるとしたものである．$f_o = 1.0$ では，還元率約 80 % 以降の還元挙動を表すことができ

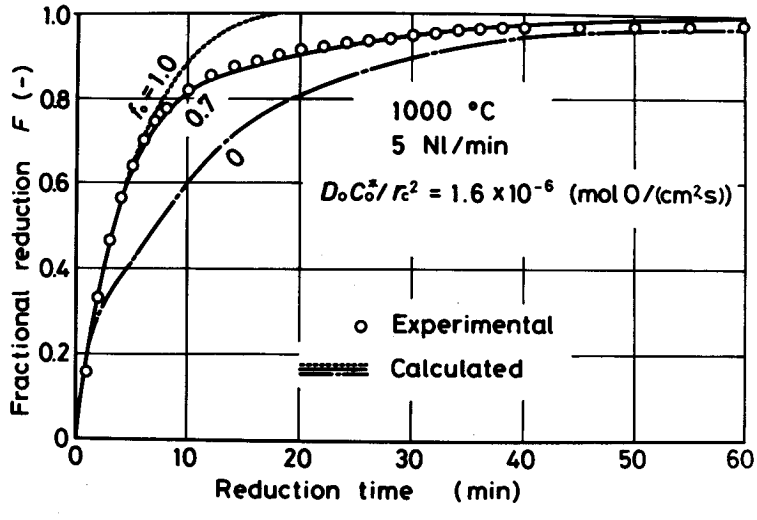


Fig. 6·2. Comparison between measured and calculated reduction-curves.

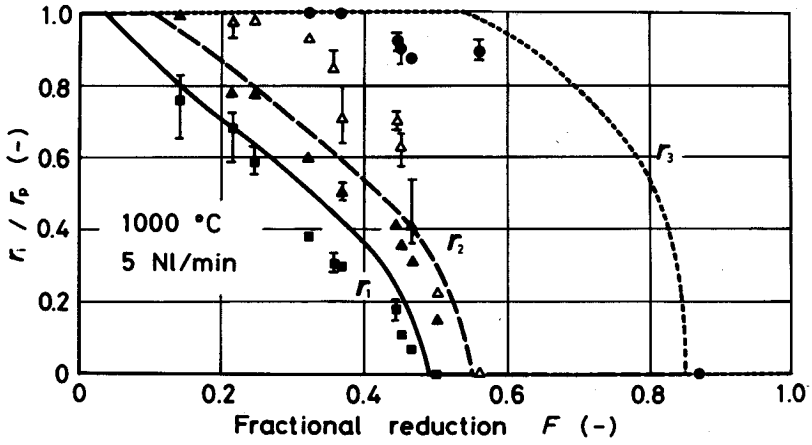


Fig. 6·3. Variation of boundary radii with fractional reduction. ($f_0 = 0.7$)

ない．$f_0 = 0$ では，還元率90数%以降の還元曲線の形状は，対応しているものの，還元率30%～90数%の還元挙動は表すことができない．したがって，ウスタイトから鉄への還元領域に，緻密な鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速される領域（第4層）と，そうでない領域（第3層）とを考慮した解析が適切であることがわかる．Fig. 6·4～6·6 は，還元温度800°～950°C の場合の比較である．いずれの還元温度においても，還元初期から還元後期まで計算値は，両実測値とよく対応している．

解析によって得られた $D_0C_0^*/r_c^2$ と Table 6·1 に示した粒径 $2r_c$ とから $D_0C_0^*$ の値を求め，従来の結果と比較したものが，Fig. 6·7 である．縦線の上限，下限はそれぞれ Table 6·1 に示した粒径の最大値，最小値を用いた値を示し，プロット●は，平均粒径を用いた場合の値を示している．$D_0C_0^*$ の温度依存式として次式を得た．

$$D_0\,C_0^* = \begin{cases} \exp(-2.18-54.0\times10^3/RT) & (1073 \leqq T < 1183\,\mathrm{K}) \\ \exp(\ \ 1.92-68.0\times10^3/RT) & (1183 < T \leqq 1273\,\mathrm{K}) \end{cases} \tag{6·18}$$

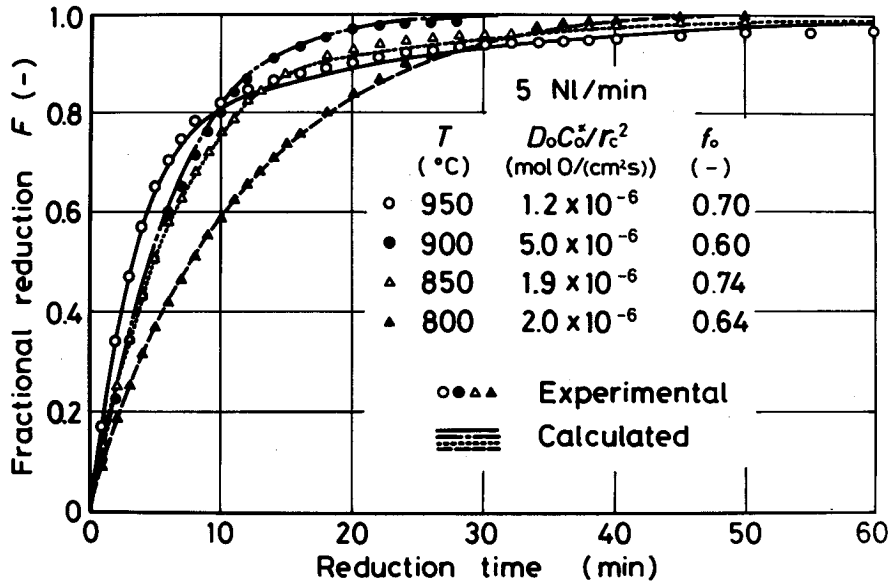


Fig. 6·4. Comparison between measured and calculated reduction-curves.

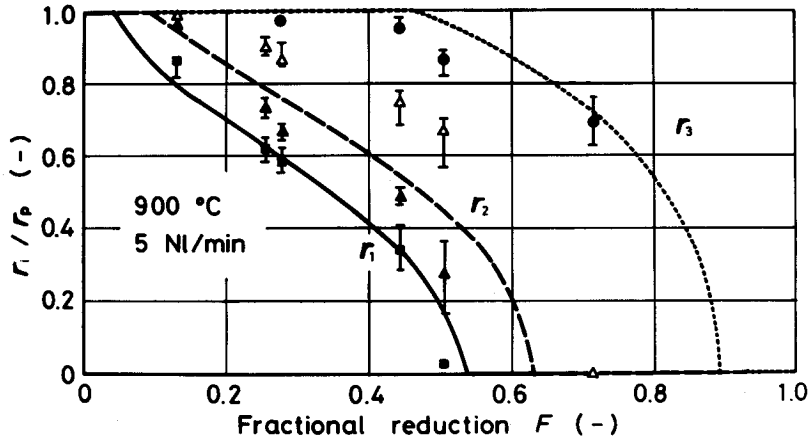


Fig. 6·5. Variation of boundary radii with fractional reduction.

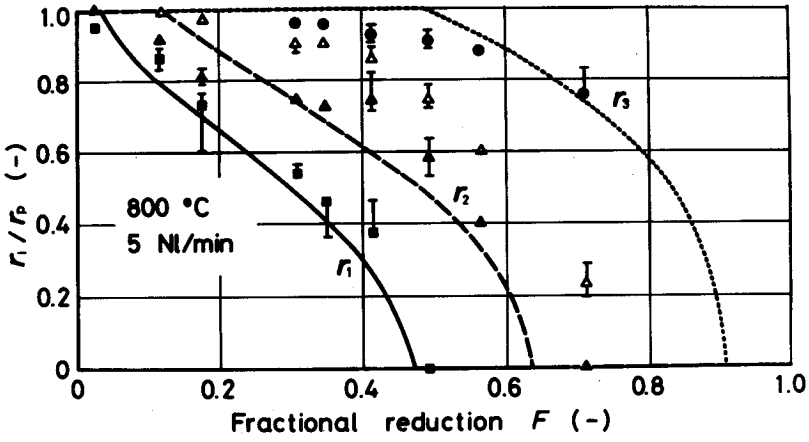


Fig. 6·6. Variation of boundary radii with fractional reduction.

本解析によって得られた$D_0C_0^*$の値は，α鉄とγ鉄領域で異なった傾向を示しており，Kohl ら[33]，Riecke ら[53]のデータとよく対応している．活性化エネルギーは，α鉄領域で約54 kcal／mol，γ鉄領域で約68 kcal／molである．

Schenck ら[55]は，鉄合金の内部酸化の実験から，酸素の透過率$D_0C_0^*$を求め，その活性化エネルギーが，α鉄領域で47～51 kcal／mol，γ鉄領域で61～62 kcal／mol となることを報告している．これらの値は，本解析結果と非常に近い値である．したがって，緻密な鉄殻で取り囲まれたウスタイトの還元が，鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速されると考えてよいことが確かめられた．

以上の解析により，還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる多孔質な酸化鉄ペレットの還元速度を解析する際には，本モデルが適当である．

6・5　結　　言

還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる多孔質ヘマタイトペレットのガス還元速度を解析するために，ウスタイトから鉄への還元領域を，反応と拡

散が並列して進行するとした領域〔3〕と，緻密な鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速されるとした領域〔4〕に分割し直した多段反応帯モデル（MSZR2モデル）を作製して計算を行い，実測値と比較検討した結果，以下の知見を得た．

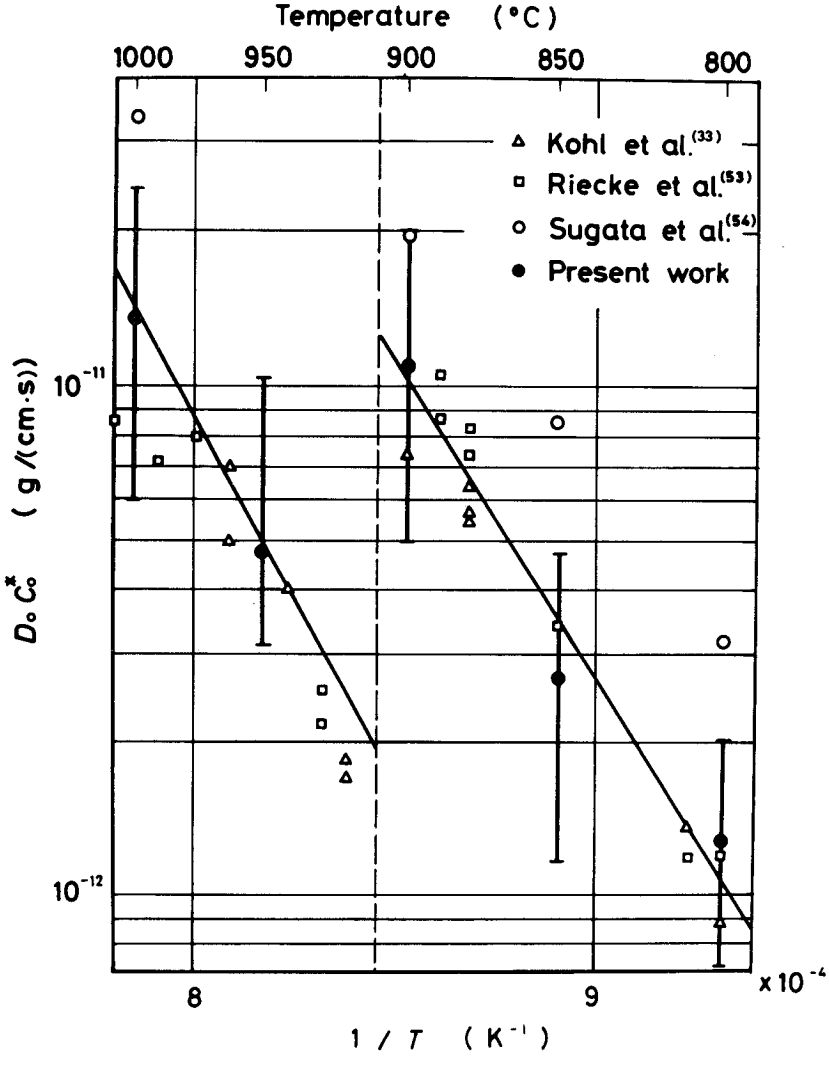


Fig. 6·7. Temperature dependency of $D_oC_o^*$.

(1) 本モデルを用いた計算は，塩基性ペレットの1000°Cにおける還元のみならず，他の還元温度においても還元初期から還元終了時まで，還元曲線と，ペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる．

(2) 酸素の透過率$D_O C_O^*$の温度依存式として次式を得た．

$$D_O C_O^* = \begin{cases} \exp(-2.18-54.0\times10^3/RT) & (1073 \leqq T < 1183\,\mathrm{K}) \\ \exp(1.92-68.0\times10^3/RT) & (1183 < T \leqq 1273\,\mathrm{K}) \end{cases}$$

これらの値は，緻密な鉄層が生成するウスタイトの還元の研究から求められたKohlら，Rieckeらの値とよい一致を示す．

(3) (1)，(2)より還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる多孔質ヘマタイトペレットのガス還元速度を解析するためには，本モデルを用いて解析することが適切である．

第 7 章　各種ヘマタイトペレットの水素還元速度に対する多段反応帯モデルを用いた解析

7・1　緒　言

第3章では，還元初期の還元速度は，未還元ペレットの気孔構造とスエリングによって異なり，還元中期以降の還元速度は，鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子（粒子E）の有無だけでなく，この粒子が存在する場合には，粒径と還元温度によっても異なることを述べた．このような還元挙動を定量的に評価すること，ならびに化学反応速度定数などの諸物性値を評価することを目的として，第3章で作製した各種ヘマタイトペレットの800〜1000°C還元に対して，多段反応帯モデル（MSZR1モデル）ならびに固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル（MSZR2モデル）を用いて解析を行う．

7・2　解析方法

第5，6章で述べたように，MSZR1モデルには，化学反応速度定数 $k^{[1]}$, $k^{[2]}$, $k^{[3]}$ と有効拡散係数 $D_e^{[1]}$, $D_e^{[2]}$, $D_e^{[3]}$, $D_e^{[4]}$ の7個の速度パラメータが含まれ，MSZR2モデルには，上記の速度パラメータの他に，第3層と第4層の境界にある粒子のウスタイト基準の還元率 f_o と $D_oC_o^*/r_c^2$ の2個のパラメータがある．この中で，$D_oC_o^*/r_c^2$ の値に関しては，第6章の解析によって得られた酸素の透過率 $D_oC_o^*$ の温度依存式（6・18）式と第3章の組織観察によって得られた粒子Eの平均粒径 $2r_c$（Table 3・2）の値から評価できる．したがって，MSZR2モデルの未知パラメータ数は，8個になる．また，両モデルとも同一ペレットに対しては，$k^{[i]}$ と $D_e^{[i]}$ の値は，それぞれ同じものを用いた．パラメータフィッティングの方法ならびに層境界半径の測定位置とプロットとの対応については，5・4節，6・3節に述べてある．

なお，MSZR1モデルとMSZR2モデルでは，r_1 と r_2 が共通で，対応す

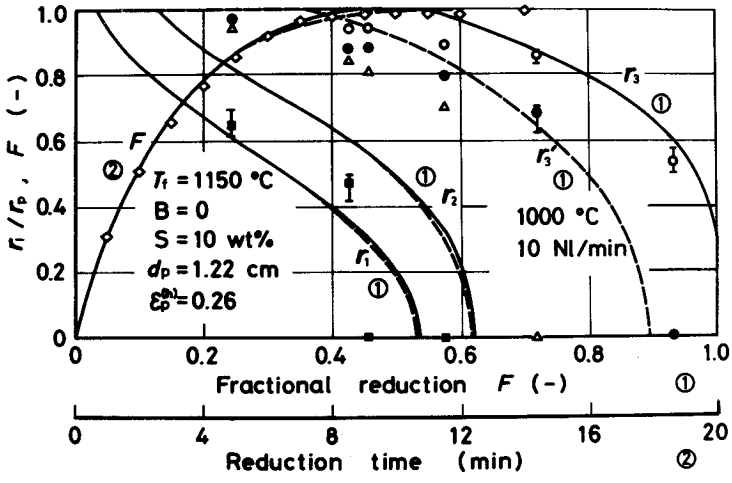
るプロットは，それぞれ■，▲である．またMSZR 1 モデルの r_3 には○，MSZR 2 モデルの r_3' には● が対応する（ Fig. 7·1～7·3 参照）．

7・3　解析結果

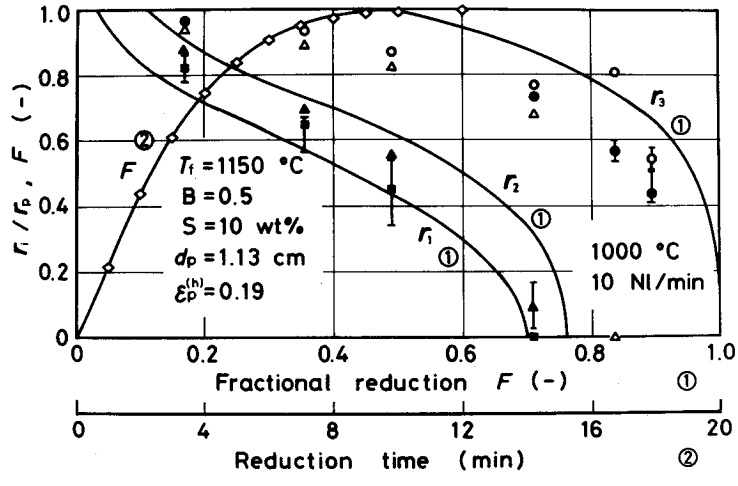
Fig. 7·1～7·6 にMSZR1モデルおよびMSZR2モデルによる解析結果と実測値との比較を示す．粒子Eのほとんど存在しない塩基度0.5のペレット（Fig. 7·1 (b), 7·2(a) 参照），気孔率10％前後の純粋ヘマタイトペレット（ Fig. 7·3(b)）の 1000°C における還元速度の解析に対しては，MSZR 1 モデルを使用することによって還元初期から後期まで，還元曲線をよく記述できる．しかしながら，r_3 とプロット○ならびに気孔内のガス拡散に対する抵抗の大きな Fig. 7·2(a)，7·3(b) に示したペレットでは r_1 とプロット■との対応も若干悪い．

一方，上記ペレットを除くと，ほとんどのペレットにおいて，粒子Eが存在しているが（プロット●と○の間の領域），このような還元組織を持つペレットの還元速度の解析に対しては，Fig. 7·1 ～ 7·6 に示しているように，MSZR 2 モデルによる解析が適当であり，解析結果は，還元初期から終了時に至るまで，還元曲線だけでなく，層境界位置の移動挙動をも忠実に記述できる．この解析によって粒子Eが存在する場合には，還元後期の還元速度は，鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速されることが明らかとなった．したがって，還元温度一定（ $D_O C_O^*$ 一定）の条件のもとでは，Table 3·2 に示した粒子Eの粒径が小さいペレットほど，還元後期の還元速度が大きくなること，ならびに，同一ペレットでも還元温度が異なれば $D_O C_O^*$ の値あるいは，粒径が異なるために還元後期の還元挙動が変化することを定量的に説明することができた．

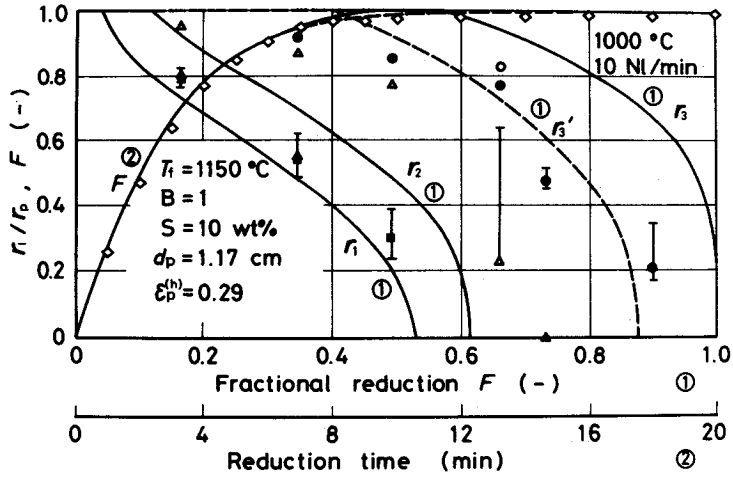
第3章において，純粋ヘマタイトペレットの 800°C 還元における還元後期の還元挙動が，再焼成したペレットと 1100°C で焼成したペレットとの間で極端に異なる原因は，粒子Eの粒径の相違によるものである．



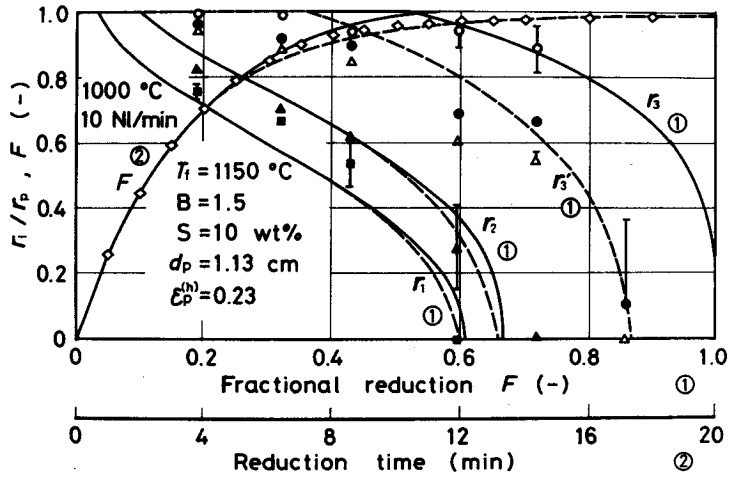
(a) Firing temperature 1150 °C, basicity 0, slag content 10 wt% and reduction temperature 1000 °C.



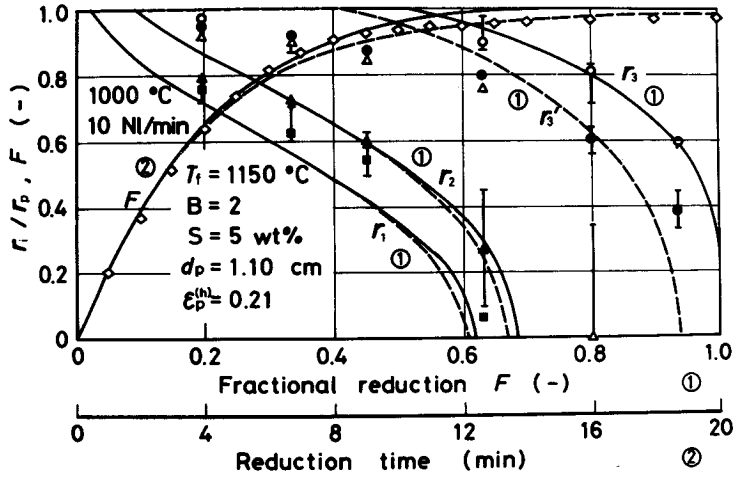
(b) Firing temperature 1150 °C, basicity 0.5, slag content 10 wt% and reduction temperature 1000 °C.



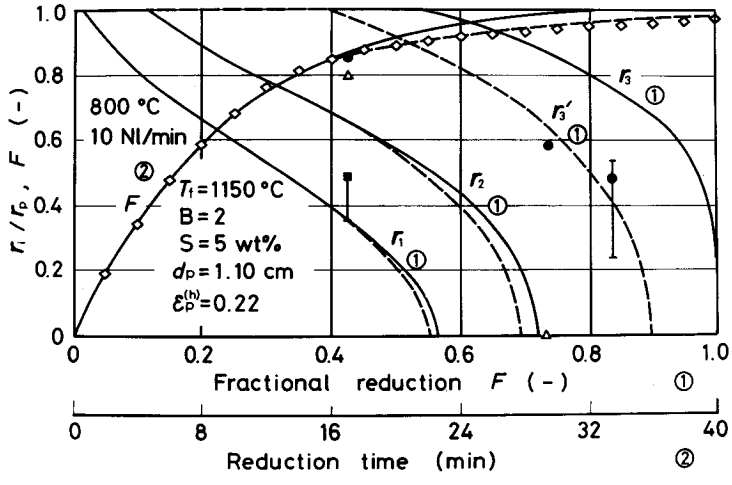
(c) Firing temperature 1150°C, basicity 1.0, slag content 10 wt% and reduction temperature 1000°C.



(d) Firing temperature 1150°C, basicity 1.5, slag content 10 wt% and reduction temperature 1000°C.



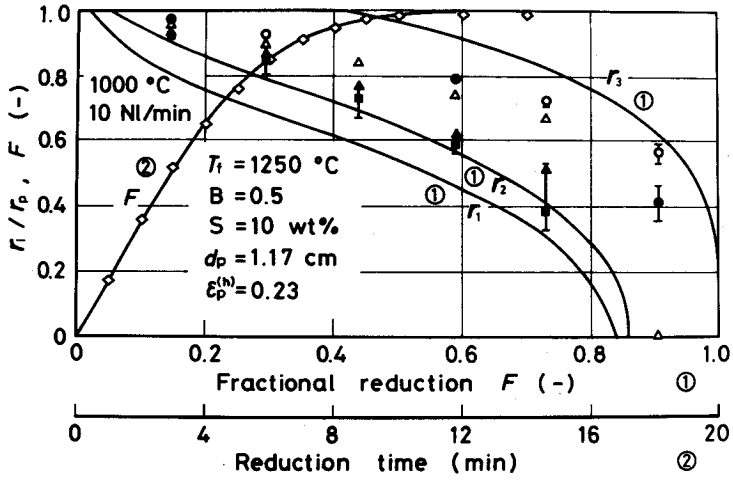
(e) Firing temperature 1150 °C, basicity 2.0, slag content 5wt% and reduction temperature 1000 °C.



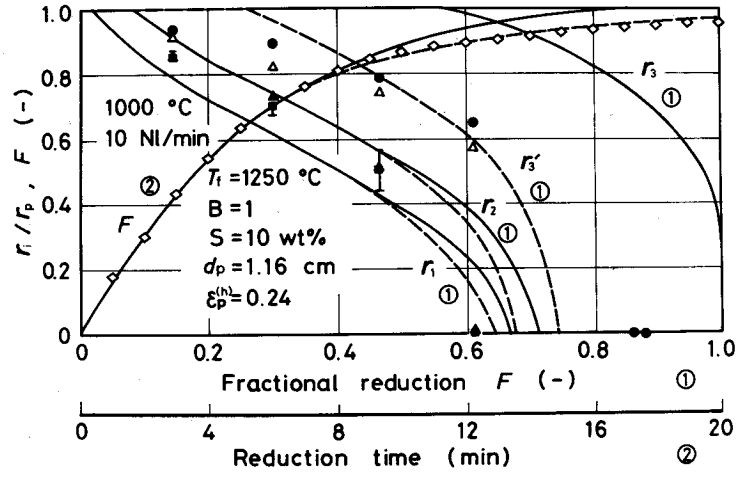
(f) Firing temperature 1150 °C, basicity 2.0, slag content 5wt% and reduction temperature 800 °C.

——— MSZR 1 model ----- MSZR 2 model

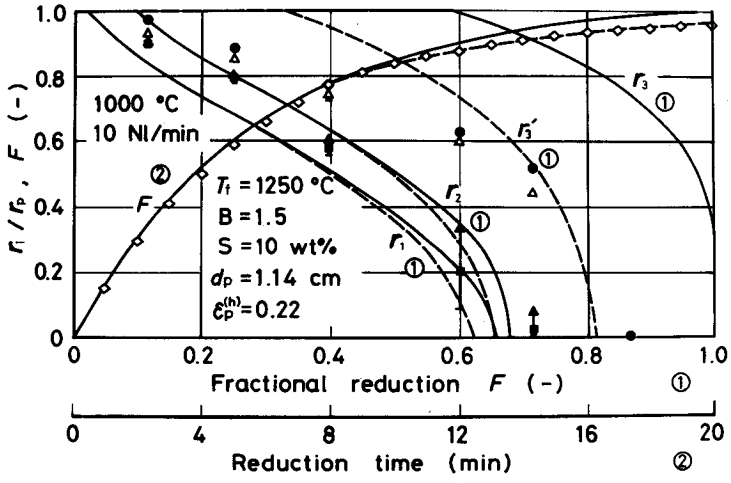
Fig. 7·1. Comparison between measured and calculated reduction curves and boundary radii. (T_f =1150°C)



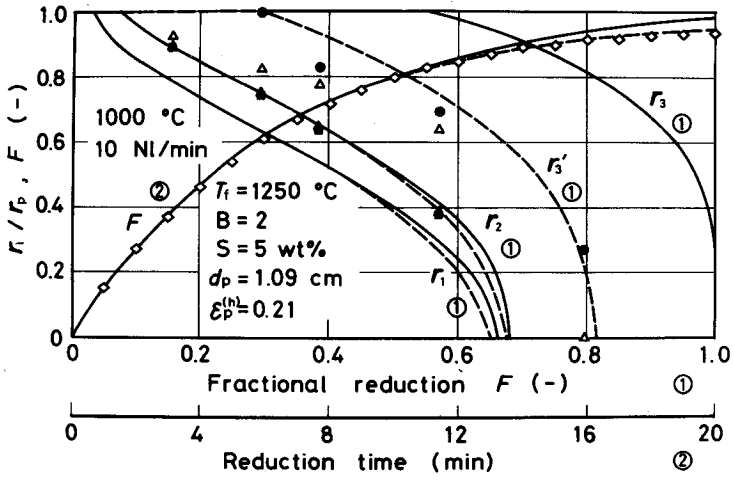
(a) Firing temperature 1250°C, basicity 0.5, slag content 10wt% and reduction temperature 1000°C.



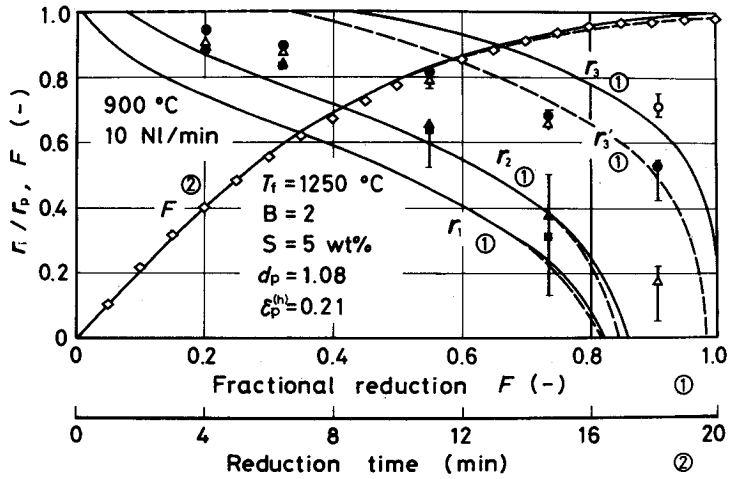
(b) Firing temperature 1250°C, basicity 1.0, slag content 10wt% and reduction temperature 1000°C.



(c) Firing temperature 1250 °C, basicity 1.5, slag content 10wt% and reduction temperature 1000 °C.



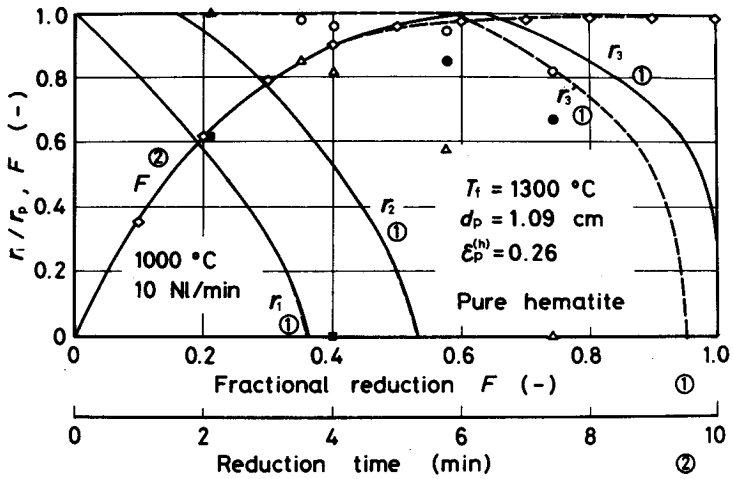
(d) Firing temperature 1250 °C, basicity 2.0, slag content 5wt% and reduction temperature 1000 °C.



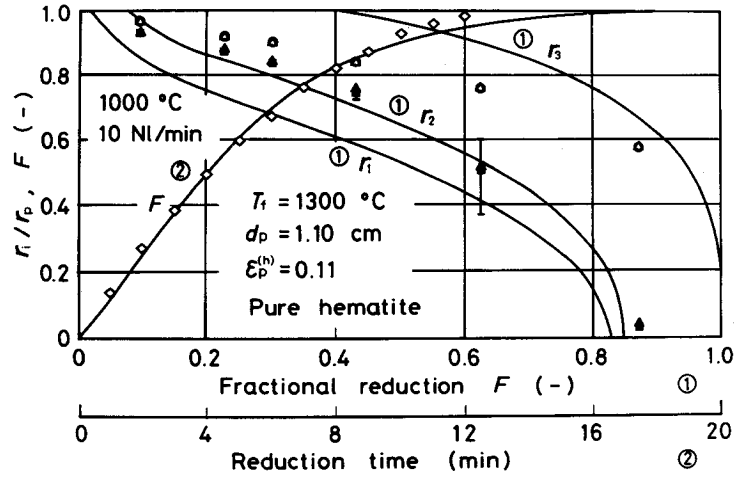
(e) Firing temperature 1250 °C, basicity 2.0, slag content 5wt% and reduction temperature 900°C.

——— MSZR 1 model ------ MSZR 2 model

Fig. 7·2. Comparison between measured and calculated reduction curves and boundary radii. (T_f = 1250°C)



(a) Total porosity 0.26, firing temperature 1300 °C and reduction temperature 1000 °C.



(b) Total porosity 0.11, firing temperature 1300 °C and reduction temperature 1000 °C.

Fig. 7·3. Comparison between measured and calculated reduction curves and boundary radii for pure hematite pellets.

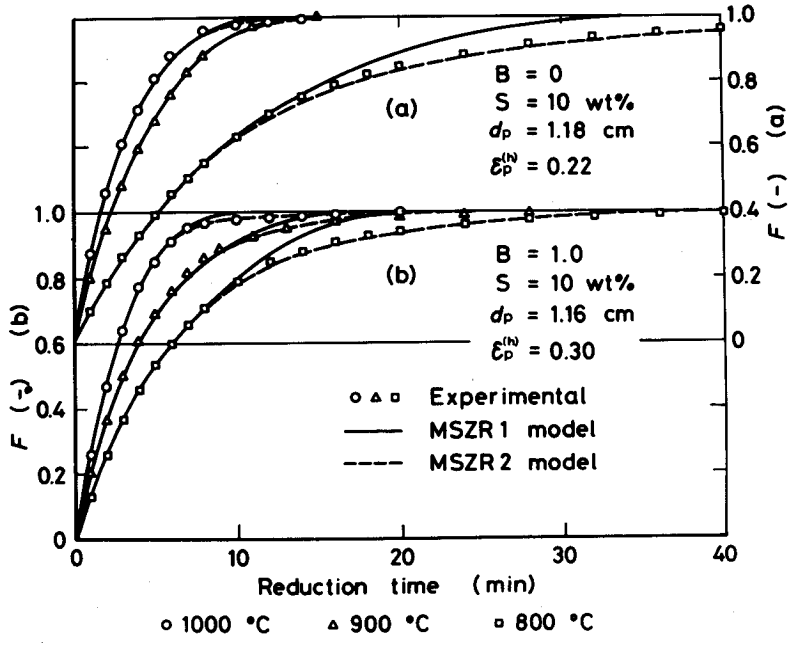


Fig. 7·4. Comparison between measured and calculated reduction curves for pellets indurated at 1150°C.

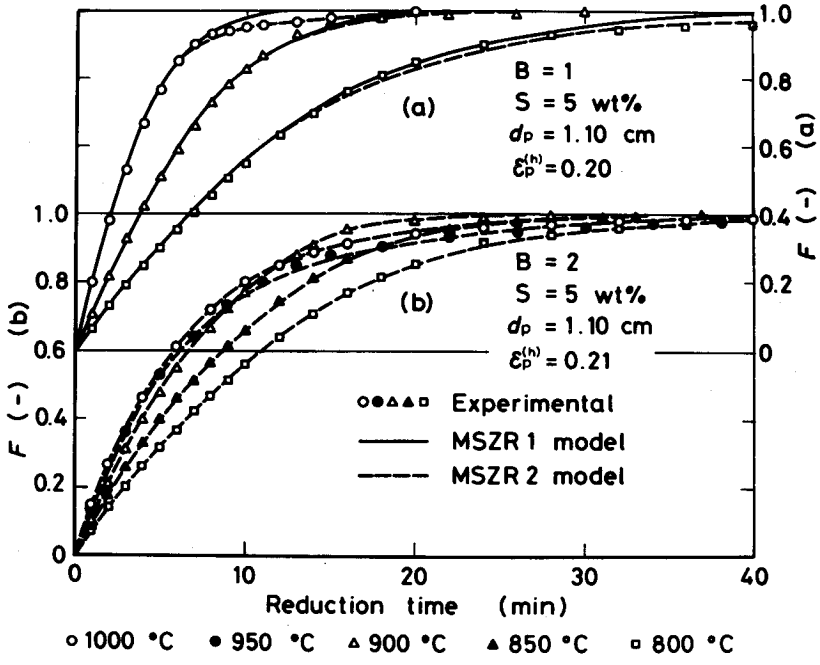
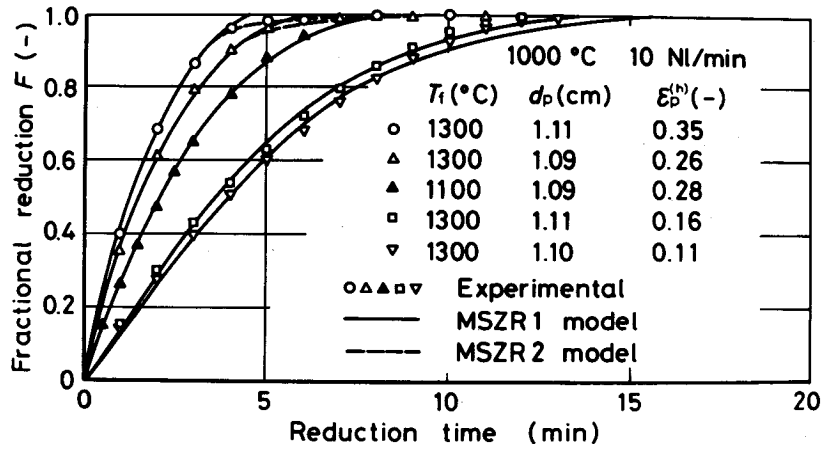
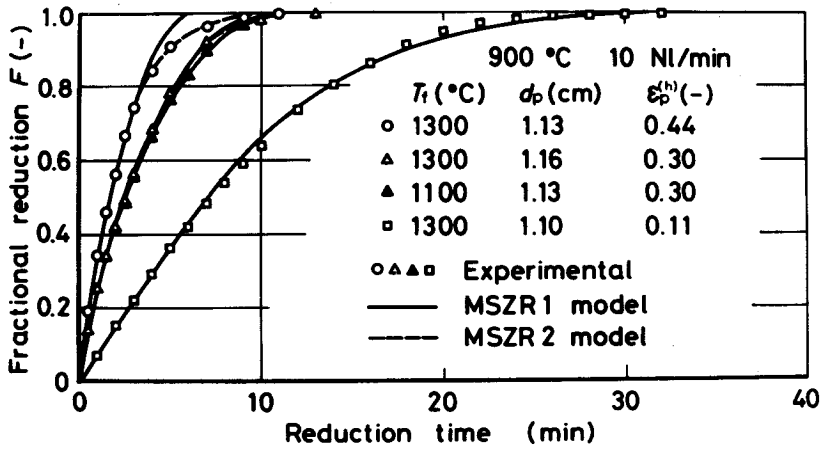


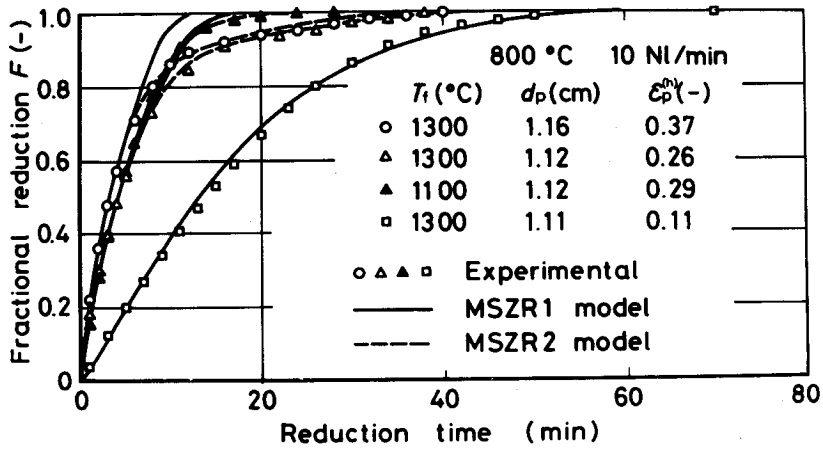
Fig. 7·5. Comparison between measured and calculated reduction curves for pellets indurated at 1250 °C.



(a) Reduction temperature 1000 °C.



(b) Reduction temperature 900°C.



(c) Reduction temperature 800°C.

Fig. 7·6. Comparison between measured and calculated reduction curves for pure hematite pellets.

7・4　多段反応帯モデルの適応性

7·3節で述べたように，粒子Eの存在するペレットでは，$D_0C_0^*/r_c^2$ の値によって還元後期の還元挙動は異なる．各ペレットに対して，$D_0C_0^*/r_c^2$ の値をTable 7·1 に記しておいたが，この値が 0.6×10^{-4} g／（cm³·s）以下となる焼成温度1250°Cの塩基性ペレットの1000°，950°，800℃還元では，還元率80数%以降において還元速度の顕著な減少が生じている．固相内拡散の影響を考慮していないMSZR1モデルによる解析では，Fig. 7·2(b)～(d)に見られるように，還元率80数%以降の還元挙動を記述できない．ところが，$D_0C_0^*/r_c^2$ が 0.9×10^{-4}～1.6×10^{-4} g／（cm³·s）程度の値をとるペレットの還元（各種ペレットの900°C還元，焼成温度1150°Cの塩基性ペレットの1000°C還元ならびに焼成温度1100°Cの純粋ヘマタイトペレットの800～1000°C 還元）では，還元率90数%までの還元挙動を記述できている（Fig. 7·1(c)～(e)，7·2(e)，7·4～7·6参照）．また，$D_0C_0^*/r_c^2$ が 2.3×10^{-4} g／（cm³·s）の値をとる塩基度0のペレットの1000°C還元では，還元後期における還元速度の顕著な減少は，ほとんど見られず，MSZR1モデルによる解析によって，還元率98%付近までの還元挙動を記述できている（Fig. 7·1(a)参照）．このことは，粒子Eが存在し，固相内拡散が生じていても，$D_0C_0^*/r_c^2$ の値が 2.3×10^{-4}g／（cm³·s）程度と大きくなると，固相内拡散を考慮しても（MSZR2モデル），しなくても（MSZR1モデル），還元曲線の計算値には，ほとんど影響が現れないことを意味している．粒子Eの平均粒径で評価すれば，1000°C，900°C還元で5μm以下，800℃還元で1.5μm以下の場合にMSZR1モデルによる解析で，還元率95%以上の還元挙動を記述できるものと思われる．

7・5　速度パラメータ

Fig. 7·7は，各種ペレットの解析に使用した化学反応速度定数と有効拡散係数の値を未還元時のペレットの全気孔率$\varepsilon_p^{(h)}$に対してプロットしたものである．

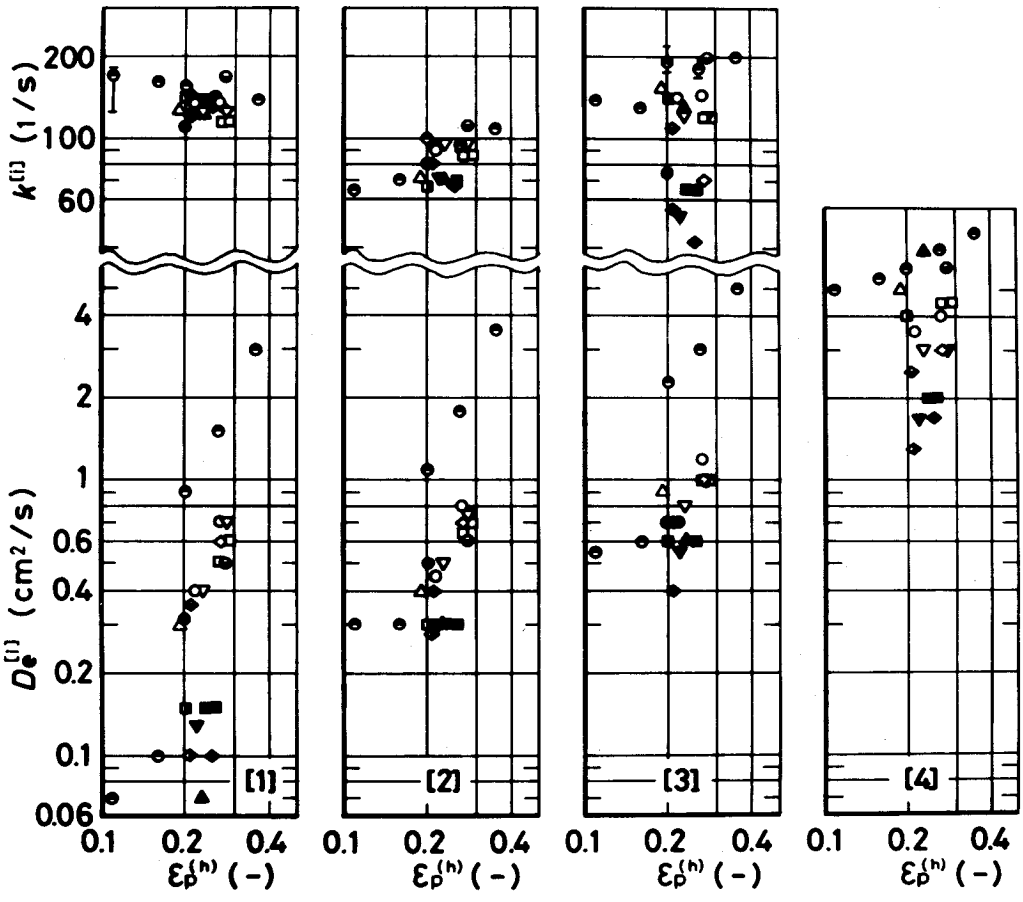
Table 7·1. The values of $D_O C_O^* / r_c^2$ and f_o for various pellets.

(a) Pellets with different firing temperatures, slag contents, and basicities.

Reduction temp. (°C)	Firing temp. (°C)	Basicity (−)	Slag (wt%)	$D_O C_O^* / r_c^2$ (g/cm³·s)	f_o (−)
1000	1150	0.0	10	2.3×10^{-4}	0.52
		0.5	10	—	–
		1.0	10	1.6×10^{-4}	0.50
		1.5	10	0.90×10^{-4}	0.54
		2.0	5	0.90×10^{-4}	0.70
			10	0.90×10^{-4}	0.52
	1250	0.0	10	1.2×10^{-4}	
		0.5	10	—	–
		1.0	5	0.58×10^{-4}	0.55
			10		0.31
		1.5	10		0.43
		2.0	5		0.40
			10		0.43
950	1250	2.0	5	0.39×10^{-4}	0.60
900	1150	0.0	10	1.2×10^{-4}	0.66
		1.0	10	0.91×10^{-4}	0.66
		1.5	10	0.91×10^{-4}	0.66
		2.0	5	0.91×10^{-4}	0.70
			10	0.91×10^{-4}	0.64
	1250	1.0	5	0.91×10^{-4}	0.70
			10	0.91×10^{-4}	0.66
		1.5	10	0.91×10^{-4}	0.66
		2.0	5	0.91×10^{-4}	0.70
850	1250	2.0	5	0.68×10^{-4}	0.70
800	1150	0.0	10	0.20×10^{-4}	0.60
		1.0	10	0.32×10^{-4}	0.66
		2.0	5	0.32×10^{-4}	0.58
	1250	1.0	5	0.32×10^{-4}	0.60
		2.0	5	0.32×10^{-4}	0.59

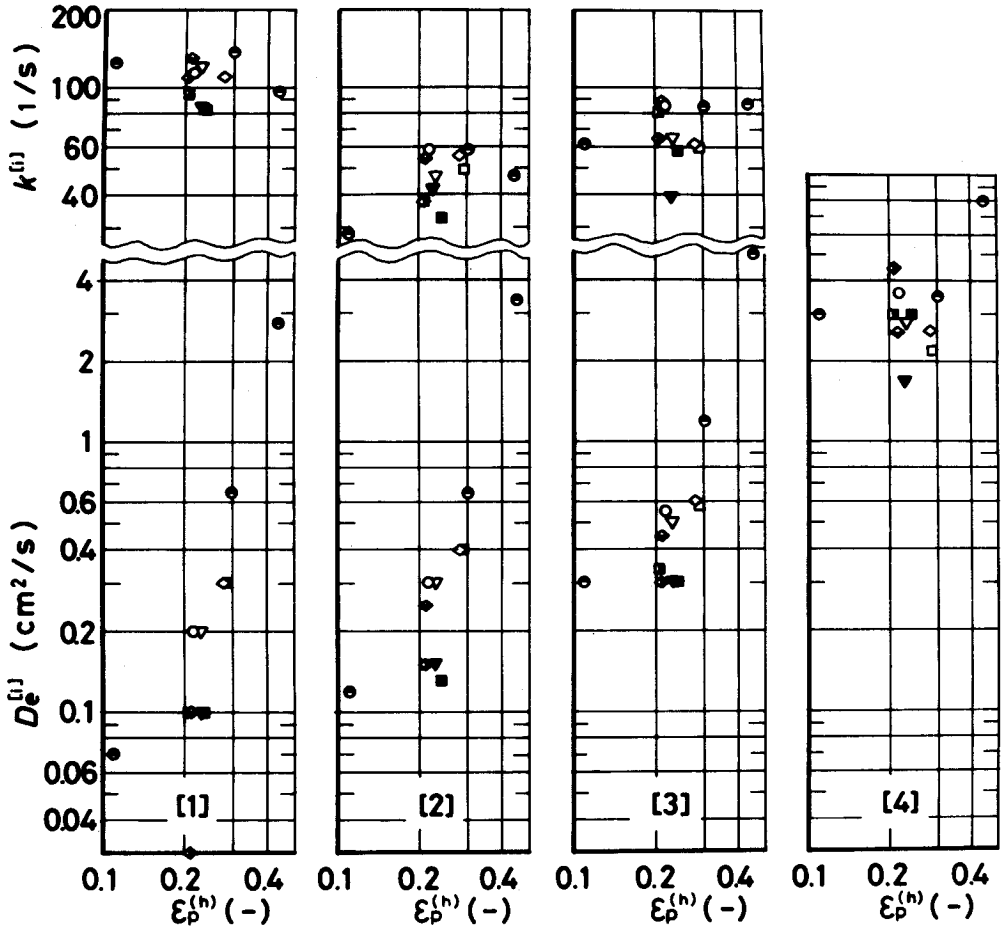
(b) Pure hematite pellets.

Reduction temp. (°C)	Firing temp. (°C)	T. Porosity (−)	$D_O C_O^* / r_c^2$ (g/cm³·s)	f_o (−)
1000	1300	0.35	0.58×10^{-4}	0.9
	1300	0.26	0.90×10^{-4}	0.9
	1100	0.28		
	1300	0.16	—	–
		0.11		
900	1300	0.44	2.8×10^{-4}	0.7
	1300	0.30	2.8×10^{-4}	0.7
	1100	0.30	2.8×10^{-4}	0.7
	1300	0.11		
800	1300	0.37	0.32×10^{-4}	0.77
	1300	0.26	0.32×10^{-4}	0.80
	1100	0.29	1.28×10^{-4}	0.75
	1300	0.11		



(a) Reduction temperature 1000°C.

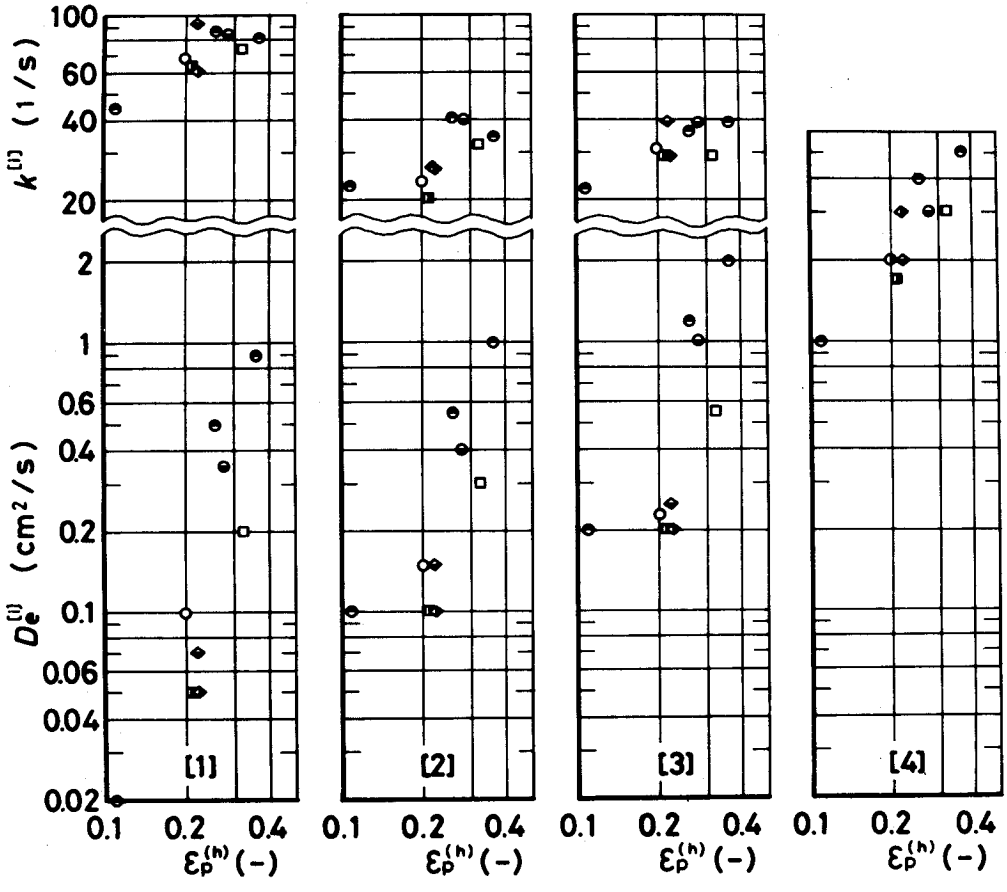
	B (−)	Firing temp. (°C)	S (wt%)
○	0.0	1150	10
△	0.5	1150	10
□	1.0	1150	10
▽	1.5	1150	10
◇	2.0	1150	10
●	0.0	1250	10
▲	0.5	1250	10
■	1.0	1250	10
▼	1.5	1250	10
◆	2.0	1250	10
◨	1.0	1250	5
◩	2.0	1250	5
◪	2.0	1150	5
◓	0.0	1300	0
◒	0.0	1100	0



(b) Reduction temperature 900°C.

7·5·1　化学反応速度定数

Fig. 7·7によると，化学反応速度定数には，気孔率に対する相関は見られない．傾向としては，1250°Cで焼成したペレットのように未還元時に閉気孔を多く持つペレットの方が，開気孔の多い1150°Cで焼成したペレットよりも若干小さな値を示している．また，1000°C還元におけるウスタイトから鉄への化学反応速度定数 $k^{[3]}$ については，焼成温度，塩基度，スラグ量に



(c) Reduction temperature 800 °C.

Fig. 7·7. The values of parameters in each layer for the total porosity of unreduced pellets. (MSZR 1 model, MSZR 2 model)

よって値が異なり，$k^{[3]}$の値が80 1／s 以下〔グループⅠ〕と100 1／s 以上〔グループⅡ〕の2つのグループに分かれる．前者は，焼成温度1250°Cの塩基度0，1～2 のペレットが主であり，後者は，おもに1150°Cで焼成したペレットならびに純粋ヘマタイトペレットである．

Fig. 7·8は，Fig. 7·7に示した化学反応速度定数の温度依存性を示したも

のである．プロット□は，各種ペレットの反応速度定数の値を平均したものであり，縦線の上限，下限は，最大値，最小値を示す．$k^{[3]}$についてのみ，上記2つのグループのそれぞれの平均値を800°～1000°Cにおいて○と●で表示した．

各化学反応速度定数の温度依存性は，次式で表される．

$$k^{[1]} = \exp(8.18 - 8.21 \times 10^3 / RT) \qquad (7\cdot1)$$

$$k^{[2]} = \exp(10.2 - 14.6 \times 10^3 / RT) \qquad (7\cdot2)$$

$$\text{グループ I;}\begin{cases} k^{[3]} = \exp(10.9 - 16.0 \times 10^3 / RT) \\ \qquad (1073 \leqq T \leqq 1173\ \mathrm{K}) \\ k^{[3]} = \exp(5.14 - 2.6 \times 10^3 / RT) \\ \qquad (1173 \leqq T \leqq 1273\ \mathrm{K}) \end{cases} \qquad (7\cdot3)$$

$$\text{グループ II;}\quad k^{[3]} = \exp(12.7 - 19.4 \times 10^3 / RT) \qquad (7\cdot4)$$

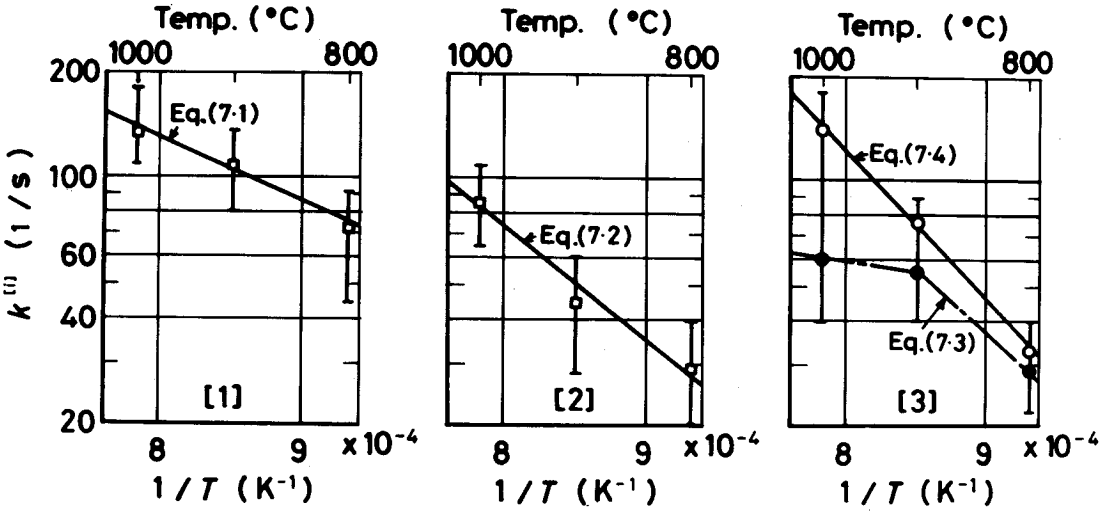


Fig. 7·8. Temperature dependency of chemical-reaction rate-constants $k^{[i]}$.

7·5·2　有効拡散係数

Fig. 7·7によると，1300°Cで再焼成した気孔率20％以上の純粋ヘマタイトペレットならびに1150°Cで焼成したペレットのように，未還元時に通気性の良いペレットでは，第1層の有効拡散係数$D_e^{[1]}$は，気孔率依存性を示しているが，1250°Cで焼成した塩基度0.5～2のペレットならびに気孔率10％前後の純粋ヘマタイトペレットのように未還元時に通気性の悪いペレットでは，気孔率依存性を示していない．しかし，各層の有効拡散係数の間には，$D_e^{[1]}<D_e^{[2]}<D_e^{[3]}<D_e^{[4]}$の関係がある．そこで，各層の有効拡散係数と気孔率との関係を調べるために，$D_e^{[1]}$の場合はもとのまま，また$D_e^{[2]}$,$D_e^{[3]}$ $D_e^{[4]}$の場合はヘマタイトがマグネタイト，ウスタイト，鉄にそれぞれ還元された時の理論気孔率に対してプロットした．還元温度1000°Cの場合に得られた結果をFig. 7·9に例示する．

900°，800°Cについても同様の関係が得られた．

これらの結果は，付録Aで分類した〔I〕～〔III〕の3つのグループに対応して大別され，次式の形で整理できた．

$$1000°C\ ;\ D_e = a \times \varepsilon^{2.11} \times D_{H_2-H_2O} \qquad (7\cdot5)$$

$$900°C\ ;\ D_e = b \times \varepsilon^{2.43} \times D_{H_2-H_2O} \qquad (7\cdot6)$$

$$800°C\ ;\ D_e = c \times \varepsilon^{2.68} \times D_{H_2-H_2O} \qquad (7\cdot7)$$

〔I〕に属する1300°Cで再焼成した純粋ヘマタイトペレットでは，

$$a = 2.06\ ,\quad b = 2.04\ ,\quad c = 2.19 \qquad (7\cdot8)$$

〔II〕に属する1150°Cで焼成したペレット，1250°Cで焼成した塩基度0のペレット，ならびに1100°Cで焼成した純粋ヘマタイトペレットでは，

$$a = 0.72\ ,\quad b = 0.68\ ,\quad c = 0.73 \qquad (7\cdot9)$$

〔III〕に属する1250°Cで焼成した塩基度0.5～2のペレットでは

$$a = 0.44\ ,\quad b = 0.43\ ,\quad c = 0.46 \qquad (7\cdot10)$$

なお，1300°Cで焼成した気孔率10％前後の純粋ヘマタイトペレットの場合，第1層は〔III〕に属するが，第2～4層は付録Aの分類には従わずに

〔II〕に属している．

以上の分類に従えば，有効拡散係数の気孔率依存式は，各ペレットの未還元時の気孔構造とスエリングの大きさとによって異なり，ヘマタイトの消失する還元率 F_k によって，ほぼ推定することができる（7·6節参照）．

ただし，（7・5）〜（7・7）式で使用する気孔率 ε には，スエリングによる気孔率増大の影響は含まれていない*．

7·5·3　第3層と第4層の境界位置にある粒子のウスタイト基準の還元率 f_0

解析に使用した f_0 の値を Table 7·1 に付記した．還元温度 1000°C の場合，1150°C で焼成したペレットでは約 0.5，1250°C で焼成したペレットでは約 0.4 付近の値を示している．ま

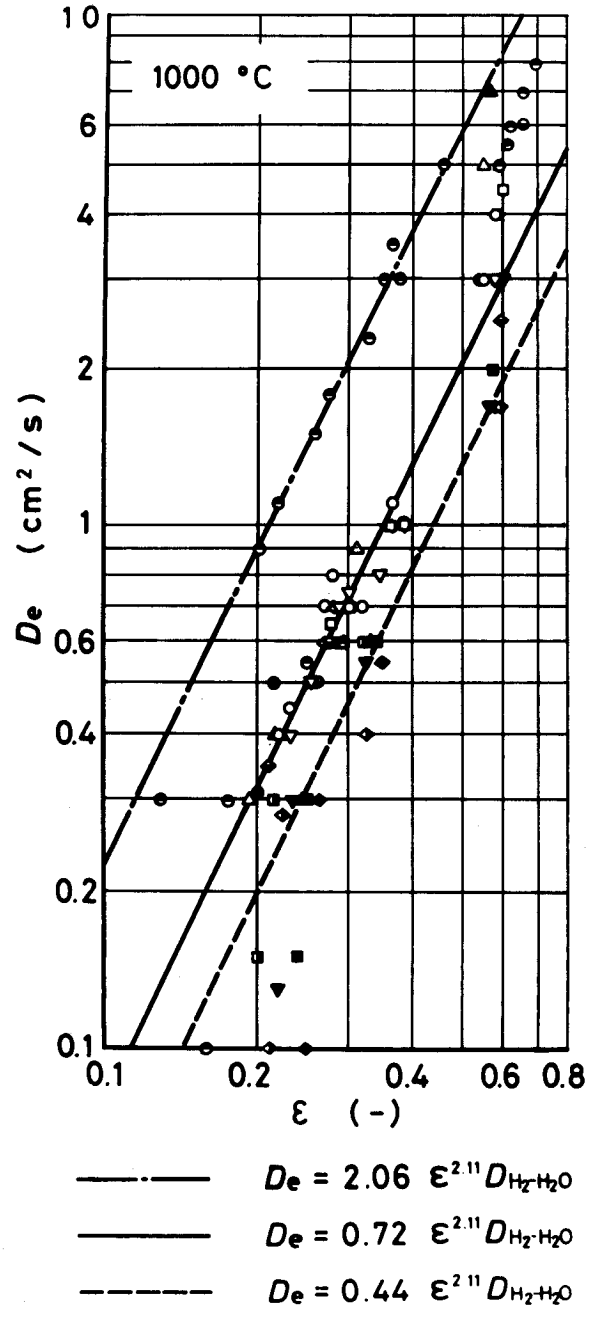


Fig. 7·9. Temperature dependency of effective diffusivities $D_e^{(i)}$; plots are the same as those in Fig. 7·7.

* スエリングの影響を考慮して，有効拡散係数と気孔率との関係を整理した結果については，付録Cに示した．

た，還元温度800～950°Cでは両者とも0.6～0.7の値をとる．顕微鏡により第3層と第4層の境界位置にある粒子の直径$2r_c$と鉄殻の厚み$\triangle r_c$とを測定し，$f_o=1-(1-\triangle r_c/r_c)^3$から$f_o$を推定すると，0.4～0.7程度の値になるため，Table7·1に示した値は，妥当なものである．同一ペレットでも還元温度によってf_oの値が異なるのは，鉄殻の厚みは同程度であるのに対して，粒径が異なるためと考えられる．

一方，1300°Cで再焼成した気孔率20％以上の純粋ヘマタイトペレットの場合には，f_oの値が0.7～0.9程度の値を示しているが，1000°C還元の$r=r_3'$における粒子を観察すると，粒子Eのほかに，鉄のみの粒子も存在していた．このため，相対的にf_oの値が大きくなり，0.8あるいは0.9の値を示したものと思われる．

7·5·4　酸素の透過率$D_O C_O^*$

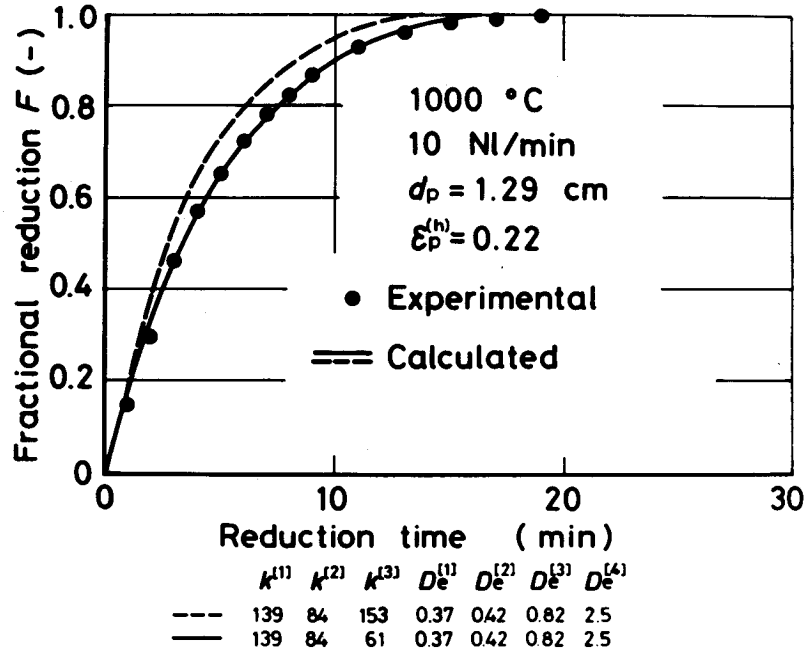
MSZR2モデルによる解析結果は，還元後期に還元速度の顕著な減少を生じる還元挙動を忠実に表現している．したがって，第6章で得られた$D_O C_O^*$の温度依存式(6·18)式は，適切なものである．

7・6　任意のペレットに対する還元曲線の推定

7·5·2項によると，有効拡散係数の値は，ヘマタイトの消失する還元率F_hを基にして，(7・5)～(7·10)式により評価できる．また，化学反応速度定数には，(7・1)～(7・4)式が，$D_O C_O^*$には(6·18)式がそのまま使用できる．したがって，ウスタイト粒径$2r_c$とf_oならびにF_hを組織観察によって評価すると，任意のペレットに対する還元曲線を推定することができる．

一例として，工業用のハマスレーペレットの1000°C還元における水素還元速度の解析例を以下に示す．まず，有効拡散係数を評価するために，部分還元したペレットの組織観察を行ったところ，ヘマタイトの消失する還元率は0.5付近であった．したがって7·5·2項により有効拡散係数を(7・5)，

（7・9）式で評価する．また，化学反応速度定数のうち $k^{(1)}$, $k^{(2)}$ については，それぞれ（7・1），（7・2）式が使用できるが，$k^{(3)}$ については，（7・3），（7・4）式の2通りがある．ハマスレーペレットには，CaO がほとんど含有されていないため，7·5·1 項から判断すると（7・3）式が適切と思われるが，ここでは，両式を使用することにした．MSZR 1 モデルによって解析した結果を Fig. 7·10 に示す．$k^{(3)}$ に（7・3）式を採用した計算値は，実測値をかなりよく再現できている．このように，7·5 節でまとめた速度パラメータは，任意のペレットの水素還元速度の解析に適用できるものと思われる．



(wt%)

Fe_2O_3	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	S	P
90.51	0.22	5.10	2.96	–	0.185	–	0.002	0.052

Fig. 7·10. Analysis of the hydrogen reduction rate of Hamersley pellet by use of MSZR 1 model.

7・7　結　　言

焼成条件，スラグ組成，気孔構造などの異なる各種ヘマタイトペレットの800～1000°C 還元に対して，多段反応帯モデル（MSZR 1モデル），および固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル（MSZR 2 モデル）による解析を行い，実測値と比較検討し，以下の知見を得た．

(1)　ウスタイトから鉄への還元領域において，鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の存在するペレットの還元速度の解析に対しては，MSZR 2 モデルによる解析が適当であり，解析結果は，還元初期から終了時に至るまで，還元曲線だけでなく，層境界位置の移動挙動をも忠実に記述できる．また，この解析によって，還元中期以降の還元速度が，粒子Eの粒径と還元温度によって異なることを定量的に説明できた．

(2)　ウスタイトから鉄への還元領域において，鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子のほとんど観察されない塩基度0.5 のペレットの 1000°C 還元に対しては，MSZR 1 モデルによる解析が適当である．また，上記粒子が存在するペレットでも粒径 $2r_c$ が小さいために $D_O C_O^* / r_c^2$ の値が 2.3×10^{-4} g／（$cm^3 \cdot s$）程度の値をとる塩基度0のペレットの 1000 ℃還元では，MSZR 1 モデルによる解析で，還元率 98 %付近までの還元挙動を記述できる．

(3)　MSZR 1 モデル，MSZR 2 モデルに基づく各種ペレットの解析に使用した速度パラメータ $k_c^{(i)}$，$D_e^{(i)}$ の値を Fig. 7·7 にまとめた．化学反応速度定数は，Fig. 7·8に示した温度依存性を示し，（7・1）～（7・4）式で表せる．有効拡散係数の気孔率依存性は，各還元温度において（7・5）～（7・7）式で表される．これらの式は，各ペレットの未還元時の気孔構造とスエリングによって異なり，ヘマタイトの消失する還元率で分類した（7・8）～（7·10）式を用いて評価することができる．さらに，MSZR 2 モデルでは，未知パラメータとして，$D_O C_O^* / r_c^2$ と f_o があるが，$D_O C_O^*$ は（6·18）式で，$2r_c$ と f_o は，組織観察結果から評価できる．

第 8 章　総　　括

8・1　まとめ

酸化鉄ペレット単一球の水素還元反応機構を解明する目的で，まず，低流量の解析において問題となるペレット周辺のガス拡散抵抗について検討を加え（第2章），つづいて，ヘマタイトペレットの水素還元速度に及ぼす焼成条件，塩基度，スラグ量，全気孔率などの各種因子の影響を系統的に調べた．そして，被還元性の良いペレットを作製するための指針を与えた（第3章）．また，未反応核モデルの装置解析への応用を目的として，第3章で作製した各種ヘマタイトペレットの水素還元に対して，三界面未反応核モデルによる速度論的解析を行い，モデルの適応性を調べた（第4章）．一方，多孔質な酸化鉄ペレットの還元途中に生じる反応帯を有する還元挙動を表すことができて，多段の反応を同時解析できるモデルとして，多段反応帯モデル（第5章），ならびに固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル（第6章）を作製し，各種ヘマタイトペレットの水素還元に対して解析を行った（第7章）．そして，実測値との定量的な比較を通して，ヘマタイトペレットの還元機構を解明し，任意のヘマタイトペレットに対する解析方法を明らかにした．

本研究を通して，明らかとなった事項を以下に要約する．

8・2　酸化鉄ペレットの還元速度に寄与する収支抵抗

(1)　収支抵抗の影響が大きくなる低流量における実験では，還元初期に反応の停滞が現れる．これは，昇温中に流していた窒素ガスによる還元ガス希釈の影響によるものであるが，この還元ガス濃度変化に対して，分散モデルによる式を使用して解析を行うと，栓流と仮定して遅れ時間だけを考慮した解析では表すことのできないシグモイド型還元曲線を記述することができる．

(2)　Clair の示した収支抵抗の項に寄与率 κ を導入し，還元曲線を満足い

く程度に忠実に記述できるκの値を検討した結果，Table 2·4に示す値を得た．0.095～0.5 Nl／minの低流量域では，1～0.6の値をとり，流量が低くなるほど1に近づく．高流量域では，0～1のいずれの値もとり得る．

(3) (1),(2)項で述べたように希釈効果を考慮して，収支抵抗を加味した一界面未反応核モデルに基づく計算値は，高温度における還元末期の部分を除けば，どちらの反応管を用いた場合にも700°C以上の温度における実測還元曲線と，低流量までかなり良く一致する．

8・3　ヘマタイトペレットの水素還元速度に及ぼす各種因子

(4) 還元初期の還元速度は，ペレットの気孔構造とスエリングによって大きく影響を受ける．特に，前者は，焼成条件，塩基度，スラグ量に左右される．

（i）焼成温度1250°C，塩基度0.5～2のペレットは，液相焼結を生じるため，閉気孔や直径0.2 μm以下の小さな気孔を持つ．したがって，ペレットの全気孔率に関係なく，気孔内のガス拡散抵抗は大きい．また，1300°Cで焼成した気孔率10％付近の純粋ヘマタイトペレットにおいても，液相焼結は生じないが，ほとんどの気孔が閉気孔であるため，気孔内のガス拡散抵抗は大きい．このようなペレットでは，還元初期の還元速度は小さくなる．

（ii）焼成温度1150°Cで焼成したペレット，ならびに1250°Cで焼成した塩基度0のペレットは，液相焼結を生じておらず，直径1 μm 以上の大きな開気孔を持つ．そのため，気孔内のガス拡散抵抗は小さい．1100°Cで焼成した純粋ヘマタイトペレットならびに1300°Cで再焼成した気孔率20％以上の純粋ヘマタイトペレットにおいても同様である．このようなペレットを還元すると，ペレットの全気孔率の増大あるいはスエリングの増加に伴って，還元初期の還元速度は大きくなる．

(5) 還元中期以降の還元速度は，ウスタイトから鉄への還元形態によって異なり，鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子（粒子E）の有無ならびに，そ

の粒子が生成する場合には，その直径と還元温度によって大きく影響を受ける．

（i）塩基度 0.5 のペレットの 1000 °C 還元，気孔率 10 % 付近の純粋ヘマタイトペレットの 1000 °C 還元では，粒子 E がほとんど生成しないため，還元後期において還元速度の顕著な減少は見られない．

（ii）（i）の場合を除くと，粒子 E が観察されるが，その粒径は，焼成条件，塩基度，還元温度によって異なる．この粒子 E の還元は，緻密な鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速されると考えられる．そのため，この粒径が約 10 μm である 1250 °C 焼成の塩基性ペレットの 1000 °C 還元では，還元後期に還元速度の顕著な減少が見られるが，1150 °C 焼成の塩基度 0 のペレットの 1000 °C 還元のように粒径が約 5 μm と小さくなると，還元後期において還元速度の顕著な減少は，ほとんど見られない．このような傾向は，焼成条件の異なる純粋ヘマタイトペレットの 800 °C 還元においても明瞭に見られる．同一焼成条件，塩基度，スラグ量のペレットでは，還元温度が異なれば，鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散速度ならびに粒子 E の粒径が異なるため，還元後期の還元挙動も異なってくる．

(6) 被還元性については，(4)，(5) より，1150 °C で焼成した塩基度 0 ～ 1 のペレットが優れている．なお，液相焼結の生じたペレット（焼成温度1250°C の塩基度 0.5 ～ 2 のペレット）を使用する場合には，塩基度 0.5 付近が優れているが，塩基度を 1 以上とする場合には，還元温度を 900 °C にすれば良い。

8・4　ヘマタイトペレットの水素還元速度の解析における三界面未反応核モデルの適応性

(7) 三界面未反応核モデルによる計算値が，肉眼で判別した各界面半径の測定値と還元率 90 % 付近までの還元曲線を再現できることを適用可能条件とすると，還元温度 800 °C，900 °C の場合には，各ペレットとも適用可能で

あり，還元温度1000℃の場合には，Table 4·1に示したように，酸性ペレットにおいて，適用可能である．

(8) 解析によって得られた速度パラメータの気孔率 $\varepsilon_p^{(h)}$ および温度に対する依存性は，それぞれFig. 4·6，4·7のとおりである．

8・5 多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する多段反応帯モデル（MSZR1モデル）

(9) 反応帯を有する還元挙動を表すことができて，多段の反応を同時解析できるモデルとして，多段反応帯モデル（MSZR1モデル）を作製して計算を行い，実測値と比較検討したところ，酸性ペレットの解析においては，還元温度によらず，還元初期から還元率90数%まで，還元曲線とペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる．

(10) 塩基性ペレットの1000℃還元では，還元率約80%以降で，顕著な還元速度の減少が生じており，MSZR1モデルによる計算値と合わない．しかし，700°～900℃還元では，還元初期から還元率90数%まで，還元曲線とペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる．ただし，ウスタイト－鉄共存層と鉄層との境界位置については，測定が困難であるため明確なことは言えない．

(11) MSZR1モデルに含まれる7個の速度パラメータの温度依存性は，ここで用いたペレットに対して(5·23)～(5·36)式で表される．

8・6 多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル（MSZR2モデル）

(12) MSZR2モデルは，MSZR1モデルのウスタイトから鉄への還元領域を，反応と拡散が並列して進行するとした領域と，緻密な鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速されるとした領域に分割し直したもので，ウスタイトから鉄への還元段階に2つの反応過程を同時解析した唯一のモデル

である．

(13) MSZR 2 モデルを用いた計算結果は，MSZR 1 モデルによって表せなかった塩基性ペレットの 1000°C における還元のみならず，他の還元温度においても還元初期から還元終了時に至るまで，還元曲線とペレット断面内の反応帯の挙動とを忠実に記述できる．

(14) 酸素の透過率 $D_O C_O^*$ の温度依存式として次式を得た．

$$D_O C_O^* = \begin{cases} \exp(-2.18 - 54.0 \times 10^3 / RT) & (1073 \leqq T < 1183\,\mathrm{K}) \\ \exp(1.92 - 68.0 \times 10^3 / RT) & (1183 < T \leqq 1273\,\mathrm{K}) \end{cases}$$

8・7 各種ヘマタイトペレットの水素還元速度に対する多段反応帯モデルを用いた解析

(15) ウスタイトから鉄への還元領域において，鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子の存在するペレットの還元速度の解析に対しては，MSZR 2 モデルによる解析が適当であり，解析結果は，還元初期から終了時に至るまで，還元曲線だけでなく，層境界位置の移動挙動をも忠実に記述できる．また，この解析によって，還元中期以降の還元速度が，粒子 E の粒径と還元温度によって異なることを定量的に説明できた．

(16) ウスタイトから鉄への還元領域において，鉄殻で取り囲まれたウスタイト粒子（粒子 E ）のほとんど観察されない塩基度 0.5 のペレットの 1000°C 還元に対しては，MSZR 1 モデルによる解析が適当である．また，粒子 E の存在するペレットでも粒径 $2r_c$ が小さいために $D_O C_O^* / r_c^2$ の値が 2.3×10^{-4} g／（ $cm^3 \cdot s$ ）程度の値をとる塩基度 0 のペレットの1000°C還元では，MSZR 1 モデルによる解析で，還元率 98％付近までの還元挙動を記述できる．

(17) MSZR 1 モデル，MSZR 2 モデルに基づく各種ペレットの解析に使用した速度パラメータ $k^{(i)}$，$D_e^{(i)}$ の値を Fig. 7·7 にまとめた．化学反応速度定数は，Fig. 7·8 に示した温度依存性を示し，（7・1）～（7・4）式で表せる．
有効拡散係数の気孔率依存性は，各還元温度において，（7・5）～（7・7）式

で表される．これらの式は，各ペレットの未還元時の気孔構造とスエリングによって異なり，ヘマタイトの消失する還元率で分類した（7・8）～（7・10）式を用いて評価することができる．さらにMSZR2モデルでは，未知のパラメータとして，$D_0C_0^*/r_c^2$ と f_0 があるが，$D_0C_0^*$ は，（6・18）式で，r_c と f_0 は，組織観察結果から評価できる．

謝　　辞

昭和５１年４月以来，本研究に対して直接御指導をいただきました近江宗一教授，直接，間接の御助言と御鞭撻を賜わりました森田善一郎教授，幸塚善作教授，荻野和巳教授に深く感謝の意を表します．

また，本研究を進めるに当り，いろいろ御助言と御協力をいただきました碓井建夫助手，谷口滋次助手，井口 学 助手，柳井良夫技官，川端弘俊技官ならびに研究室内の皆様に心から感謝の意を表します。

付　　録　　A

―― ヘマタイト－マグネタイト層における気孔内ガス拡散抵抗の大きさの判定法 ――

未還元時において，閉気孔あるいは直径の小さな気孔を持ち，気孔内ガス拡散抵抗の大きな〔1〕に属するペレットの還元組織を観察すると，還元後期までヘマタイトが残存していることから，ヘマタイトの残存状態によって，ヘマタイト－マグネタイト層における気孔内ガス拡散抵抗の大きさをある程度判定できるものと思われる．

そこで，各種ペレットに対して，ヘマタイトの消失する還元率 F_h と未還元時の気孔構造ならびにスエリングとの関係を調べることにした．気孔径分布，スエリングについては，Fig. 3·13, 3·14, Table 3·2 に示してあるので，F_h の測定結果を Table 3·2 に付記した．

F_h は，未還元時の気孔径分布とスエリングによって異なり，以下の3つのグループに分類できる．

〔I〕　$F_h = 0.2 \sim 0.4$　〔II〕　$F_h = 0.5 \sim 0.7$　〔III〕　$F_h = 0.7 \sim 0.95$

〔I〕に属するペレットは，1300°C で再焼成した気孔率20％以上の純粋ヘマタイトペレットで，未還元時には，直径4～10数 μm の開気孔を持つ．スエリングは，800°, 900°C で10～20％，1000°C で30％前後である．

〔II〕に属するペレットは，1150°C で焼成したペレット，1250°C で焼成した塩基度0のペレットならびに1100°C で焼成した気孔率30％前後の純粋ヘマタイトペレットで，未還元時には，それぞれ直径4～20 μm，1～2 μm ならびに 0.4 μm 程度の開気孔を持っている．スエリングは，800°, 900°C で2～7％，1000°C で10％前後である．

〔III〕に属するペレットは，一部例外もあるが，1250°C で焼成した塩基度0.5～2のペレットと，1300°C で焼成した気孔率10％前後の純粋ヘマタ

イトペレットである．未還元時における気孔は，ペレットによっては，直径1μm前後，20μm前後のものも少しあるが，ほとんどの場合，直径0.03～0.2μm 程度の小気孔が主体であり，ペレットによっては，かなりのものが閉気孔である．スエリングは800 ～950°C 還元で2～6％，1000°C還元で10％前後である．

以上の分類によると，スエリングが大きいほど，また未還元時に開気孔が多く，気孔径も大きいほど，F_h は小さくなることから，F_h の値からヘマタイト－マグネタイト層における気孔内ガス拡散抵抗の大きさを判定できるものと思われる（7·5·2項参照）．

付　　録　　B

—— $A_N^{[i]}$, $B_N^{[i]}$ の決定方法 ——

(5・3), (5・4), (5・15) 式より，つぎの関係が得られる．

$$\xi_i C_{H_2e}^{(s/t)}|_i + A_N^{[i]} \sinh(\phi^{[i]}\xi_i) + B_N^{[i]} \cosh(\phi^{[i]}\xi_i)$$
$$= \xi_i C_{H_2e}^{(s/t)}|_{i+1} + A_N^{[i+1]} \sinh(\phi^{[i+1]}\xi_i) + B_N^{[i+1]} \cosh(\phi^{[i+1]}\xi_i) \qquad (B\cdot 1)$$

$$A_N^{[i]} D_e^{[i]} \{ \phi^{[i]} \cosh(\phi^{[i]}\xi_i) - \sinh(\phi^{[i]}\xi_i)/\xi_i \} +$$
$$B_N^{[i]} D_e^{[i]} \{ \phi^{[i]} \sinh(\phi^{[i]}\xi_i) - \cosh(\phi^{[i]}\xi_i)/\xi_i \}$$
$$= A_N^{[i+1]} D_e^{[i+1]} \{ \phi^{[i+1]} \cosh(\phi^{[i+1]}\xi_i) - \sinh(\phi^{[i+1]}\xi_i)/\xi_i \} +$$
$$B_N^{[i+1]} D_e^{[i+1]} \{ \phi^{[i+1]} \sinh(\phi^{[i+1]}\xi_i) - \cosh(\phi^{[i+1]}\xi_i)/\xi_i \} \qquad (B\cdot 2)$$

$$B_N^{[1]} = 0, \quad i = 1 \sim (n-1), \quad N = 2 \sim 4$$

また，(5・6), (5・15), (5・21) 式より次式が得られる．

$$A_N^{[n]} D_e^{[n]} (\phi^{[n]} \cosh \phi^{[n]} - \sinh \phi^{[n]}) + B_N^{[n]} D_e^{[n]} (\phi^{[n]} \sinh \phi^{[n]} - \cosh \phi^{[n]})$$
$$= r_p k_f^* (C_{H_2b} - C_{H_2e}^{(s/t)} - A_N^{[n]} \sinh \phi^{[n]} - B_N^{[n]} \cosh \phi^{[n]}) \qquad (B\cdot 3)$$

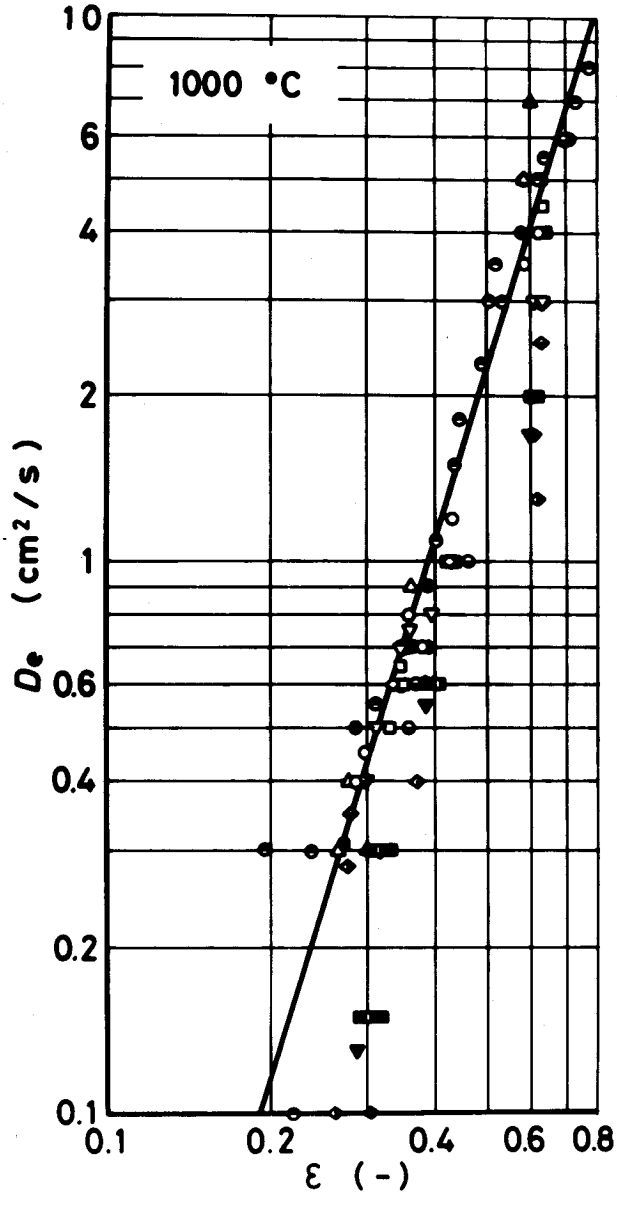
$$n \equiv N = 2, 3$$

$$A_4^{[4]} D_e^{[4]} = r_p k_f^* (C_{H_2b} + A_4^{[4]} - B_4^{[4]}) \qquad (B\cdot 4)$$

そこで，以上の式から各段階について，積分定数 $A_N^{[i]}$ ($i = 1 \sim n$), $B_N^{[i]}$ ($i = 2 \sim n$) を $\xi_1 \sim \xi_{n-1}$ の関数として記述できる．

付　　録　　C

―― 有効拡散係数と気孔率との関係 ――



―――― $D_e = 1.73\ \varepsilon^{3.22} D_{H_2-H_2O}$

Fig. C・1 Porosity dependency of effective diffusivity D_e.

有効拡散係数と気孔率との関係をより合理的な形で表示するために，Table 3·2 に示したスエリング値だけ還元途中一様に気孔体積が増加したと考えて，各層における有効拡散係数を整理し直すことにした．Fig. C・1 には，還元温度 1000 °C の場合の整理結果を示しているが，有効拡散係数と気孔率との間には，（C・1）式の関係が得られた．

800°，900 °C についても，同様に（C・2），（C・3）式を得た．

1000 °C　$D_e = 1.73 \quad \varepsilon^{3.22} \; D_{H_2-H_2O}$　（C・1）

900 °C　$D_e = 1.79 \quad \varepsilon^{3.59} \; D_{H_2-H_2O}$　（C・2）

800 °C　$D_e = 1.34 \quad \varepsilon^{3.46} \; D_{H_2-H_2O}$　（C・3）

文　　献

(1) A.K.Lahiri : JISI, 206(1968), p.925.

(2) R.Takahashi, J.Yagi, and Y.Omori : Trans. ISIJ, 14 (1974), p.26.

(3) Y.Hara and S.Kondō : Trans. ISIJ, 8(1968), p.300.

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

(5) R.H.Spitzer, F.S.Manning, and W.O.Philbrook : Trans.Met. Soc. AIME, 236(1966), p.726.

(6) T.Yagi and Y.Ono : Trans.ISIJ, 8(1968), p.377.

(7) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 26(1970), p.83.

(8) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男 : 鉄と鋼, 57(1971), p.1597.

(9) H.W.St.Clair : Trans.Met.Soc.AIME, 233(1965), p.1145.

(10) 原　行明, 土屋　勝, 近藤真一 : 鉄と鋼, 55(1969), p.1297.

(11) 近江宗一, 碓井建夫 : 鉄と鋼, 59(1973), p.1888 ; Trans.ISIJ, 16(1976), p.77.

(12) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治 : 鉄と鋼, 63(1977), p.1099.

(13) A.W.D.Hills : Met.Trans., 9B(1978), p.121.

(14) R.H.Spitzer, F.S.Manning, and W.O.Philbrook : Trans.Met. Soc. AIME, 236(1966), p.1715.

(15) M.Ishida and C.Y.Wen : AIChE J., 14(1968), p.311.

(16) J.Szekely and J.W.Evans : Met.Trans., 2(1971), p.1691.

(17) 原　行明 : 鉄と鋼, 57(1971), p.1441.

(18) 小野陽一, 上甲忠嗣 : 鉄と鋼, 63(1977), p.1785.

(19) 重松浩気, 手嶋俊雄, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬　勉 : 日本鉱業会誌, 93(1977), p.500.

(20) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男：東北大学選鉱製錬研究所彙報, 30(1974), p. 109.

(21) 徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康：鉄と鋼, 56(1970), p. 1899.

(22) W.A. Johnson and R.F.Mehl：Trans. AIME, Iron and Steel Div., 135(1939), p. 416.

(23) E.Förster, U. Schierloh and L. Smeets：Arch.Eisenhüttenw., 40(1969), p. 535.

(24) L.Lapidus and N.R.Amundson：J. Phys. Chem., 56(1952), p. 984.

(25) O.Levenspiel and K.B.Bischoff：Adv. Chem. Eng., 4(1963), p. 95〔Academic Press〕.

(26) S.G.Taylor：Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 219(1953), p.186.

(27) K.W.McHenry, Jr. and R.H.Wilhelm：AIChE J., 3(1957), p.83.

(28) R.Aris and N.R.Amundson：AIChE J., 3(1957), p. 280.

(29) K.B.Bischoff and O.Levenspiel：Chem.Eng.Sci., 17(1962), p. 245.

(30) K.B.Bischoff and O.Levenspiel：Chem. Eng. Sci., 17(1962), p. 257.

(31) R.Aris：Proc.Roy. Soc. London, Ser. A, 235(1956), p. 67.

(32) 近江宗一, 碓井建夫, 松本義朗, 増山嘉一：鉄と鋼, 64(1978), p.1105.

(33) H.K.Kohl and H.J.Engell：Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 411.

(34) 土屋　脩, 大槻　健, 杉山　健, 小野田　守, 藤田勇雄：鉄と鋼, 66(1980), p. 1057.

(35) 佐々木　稔, 中沢孝夫, 近藤真一：鉄と鋼, 53(1967), p. 1553.

(36) 国井和扶, 西田礼次郎, 小泉秀雄, 中川満義：鉄と鋼, 54(1968), p. 266.

(37) 藤井成美, 田村節夫, 田口和正, 国井和扶, 西田礼次郎：鉄と鋼, **54**(1968), p. 1241.

(38) E.Mazanek and S.Jasieńska：JISI, **206**(1968), p. 1104.

(39) 菅原欣一, 佐藤勝彦：鉄と鋼, **55**(1969), p. 1107.

(40) 佐山惣吾, 植田芳信：鉄と鋼, **56**(1970), p. 145.

(41) 原田種臣, 坂本　登, 黒沢信一：鉄と鋼, **56**(1970), p. 821.

(42) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 岸　忠男, 品田功一：鉄と鋼, **56**(1970), p. 1789.

(43) C.F.Kaiser, T. Roberts, and I.A.Thomson：Soc. Min. Eng., AIME, **525**(1972), p. 439.

(44) H.A.Kortman and O.P.Burghardt：Rev. Met., (1976), p. 626.

(45) 金子伝太郎, 木村吉雄, 小野田　守, 藤田勇雄：鉄と鋼, **63**(1977), p. 2269.

(46) J.J.Friel and E.S.Erickson：Met. Trans., **11B**(1980), p. 233.

(47) S.Taniguchi and M.Ohmi：Trans. JIM, **21**(1980), p. 433.

(48) 土屋　脩, 杉山　健, 小野田　守, 藤田勇雄：鉄と鋼, **66**(1980), p. 1830.

(49) 土屋　脩, 杉山　健, 小野田　守, 藤田勇雄：鉄と鋼, **66**(1980), p. 1840.

(50) 松野二三朗：鉄と鋼, **64**(1978), p. 1499.

(51) 井口義章, 井上道雄：鉄と鋼, **65**(1979), p. 1692.

(52) L.Von Bogdandy and H.J.Engell：Die Reduktion der Eisenerze, (1967), p. 127〔Springer-Verlag, Berlin／Heidelberg and Verlag Stahleisen m.b.H.〕

(53) E.Riecke, K.Bohnenkamp, and H.J.Engell：Arch. Eisenhüttenw., **38**(1967), p. 249.

(54) 須賀田正泰, 会田敏男, 原　行明, 近藤真一：日本金属学会誌, **31** (1967), p. 574.

(55) H. Schenck, E. Schmidtmann and H. Müller：Arch. Eisen-hüttenw., **31**(1960), p. 121.

(56) 井口義章, 飯田真喜男, 井上道雄：鉄と鋼, **65**(1979), p. 24.

(57) 井口義章, 井上道雄：鉄と鋼, **65**(1979), p. 34.

(58) 中野義夫, 石田　愈, 白井　隆：鉄と鋼, **62**(1976), p. 167.

(59) 石光章利, 菅原欣一：鉄と鋼, **54**(1968), p. 277.

(60) E. Förster, U. Schierloh, and L. Smeets：Arch. Eisen-hüttenw., **40**(1969), p. 535.

(61) T. Fuwa and S. Banya：Trans. ISIJ, **9**(1969), p. 137.

(62) W. Wenzel and H. W. Gudenau：Stahl u. Eisen, **90**(1970), p. 689.

(63) E. E. Hofmann, H. Rausch, W. Thumm and E. Eisermann：Stahl u. Eisen, **90**(1970), p. 676.

(64) R. Bleifuss：Met. Trans., **247**(1970), p. 225.

(65) H. Vom Ende, K. Grebe, S. Thomalla, and E. Hofmann：Stahl u. Eisen, **90**(1970), p. 667.

(66) H. Vom Ende and K. Grebe：Stahl u. Eisen, **91**(1971), p. 815.

(67) R. D. Walker, N. S. Ford, and D. L. Carpenter：Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, **11**(1971), p. 473.

(68) Y. Riguier and J. Vanderwaeren：Metallurgia, **12**(1972), p. 184.

(69) 中沢孝夫, 佐々木　稔, 伊藤　薫, 近藤真一：鉄と鋼, **58**(1972), p. 1039.

(70) K. Grebe, H de Haas, and H. Keddeinis：Stahl u. Eisen, **93**(1973), p. 472.

(71) W.K.Lu : Scand. J. Met , 2(1973), p. 65.

(72) W.K.Lu : Scand.J.Met., 2(1973), p. 169.

(73) W.K.Lu : Scand. J.Met., 2(1973), p. 273.

(74) W.K.Lu : Scand. J.Met., 3(1974), p. 49.

(75) J.T.Moon and R.D.Walker : Ironmaking and Steelmaking, 2(1975), p. 30.

(76) M.W.Pepper, K.Li and W.O.Philbrook : Can. Met. Quart., 15(1976), p. 201.

(77) Z.I.Nekrasov, N.A.Gladkov, G.M.Drozdov, L.A.Fursova and N.A.Grebenkin : Steel in USSR(1976), p. 587.

(78) A.Schneider and K.Koch : Arch. Eisenhüttenwes., 50(1979), p. 283.

(79) R.Nicolle and A.Rist : Met. Trans., 10B(1979), p. 429.

(80) R.H.Spitzer, F.S.Manning and W.O.Philbrook : Process Simulation in Iron and Steelmaking, Gordon and Breach, New York, in Press, (1966), p. 85.

(81) M.A.Osman, F.S.Manning and W.O.Philbrook : AIChE J., 12(1966), p. 685.

(82) 原　行明, 土屋　勝, 近藤真一 : 鉄と鋼, 60(1974), p. 1261.

(83) 原　行明, 坂輪光弘, 近藤真一 : 鉄と鋼, 62(1976), p. 315.

(84) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治 : 鉄と鋼, 63(1977), p. 1229.

(85) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治 : 鉄と鋼, 64(1978), p. 1509.

(86) T.Yanagiya, J.Yagi, and Y.Omori : Ironmaking and Steelmaking, 6(1979), p. 93.

(87) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛和 : 鉄と鋼, 66(1980), p. 23.

(88) 原　行明 : 鉄と鋼, 63(1977), p. 1894.

(89) J.E.Elliott and M.Gleiser : Thermochemistry for Steel-

making, 1(1960), p. 177.〔Addison-Wesley Publishing Company〕

(90) J. Astier, Y. De Lassat De Pressigny, Ch. Roederer : Rev. Mét., 72(1975), p. 679.

(91) N. A. Warner : Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 163.

(92) H. K. Kohl and B. Marincek : Helv. Chem. Acta, 48(1965), p. 1857.

(93) S. P. Trushenski, Kun Li, and W. O. Philbrook : Met. Trans. 5B(1974), p. 1149.

(94) H. O. Lien, A. E. El-Mehairy, and H. U. Ross : JISI, (1971), p. 541.

(95) R. E. Carter : J. Chem. Phys., 34(1961), p. 2010.

(96) E. R. Jette and F. Foote : J. Chem. Phys. 1(1933), p. 29.

(1*) 近江宗一，碓井建夫，内藤誠章，貝田忠彦：酸化鉄ペレット単一球の還元反応における収支抵抗の実験的検討，鉄と鋼，63(1977)，S450.

(2*) 近江宗一，碓井建夫，南出行信，内藤誠章：初期ガス濃度変化を考慮した酸化鉄ペレット単一球の水素還元反応速度，鉄と鋼，63(1977)，S451.

(3*) 近江宗一，碓井建夫，内藤誠章，薩摩貴文：初期ガス濃度変化と収支抵抗を考慮した酸化鉄ペレット単一球の水素還元反応速度式の検討，鉄と鋼，64(1978)，S77.

(4*) M.Ohmi, T.Usui, Y.Minamide and M.Naitō: Reduction of Single Particles and Fixed Beds of Hematite Pellets with Hydrogen, Proceedings for the 3rd IISC (1978), p. 472.

(5*) 近江宗一，碓井建夫，内藤誠章，高木　潔：酸化鉄ペレット固定層の水素還元反応速度の解析について，鉄と鋼，64(1978)，S462.

(6*) 近江宗一，碓井建夫，内藤誠章，南出行信，中島敬治：酸化鉄ペレット単一球の水素還元反応速度の解析，還元研究会(1979)

(7*) 近江宗一，内藤誠章，碓井建夫：多段反応帯モデルによる多孔質酸化鉄ペレット単一球のガス還元反応速度の解析，鉄と鋼，65(1979)，S6.

(8*) 近江宗一，碓井建夫，内藤誠章，神谷　寛：酸化鉄ペレット固定層の水素還元過程に関する実験的検討，鉄と鋼，65(1979)，S616.

(9*) 近江宗一，内藤誠章，碓井建夫：固相内拡散を考慮した多段反応帯モデルによる酸化鉄ペレットのガス還元反応速度，鉄と鋼，66(1980)，S2；Trans. ISIJ，20(1980)，B350.

(10*) 近江宗一，内藤誠章，碓井建夫：酸化鉄ペレットの還元反応速度に及ぼすスラグ成分，気孔率などの影響，鉄と鋼，66(1980)，S55.

(11*) 近江宗一，内藤誠章，碓井建夫：酸化鉄ペレットの反応様式と還元速

度，化学冶金会，（1980）.

(12*) 近江宗一，碓井建夫，内藤誠章，神谷　寛：多孔質ヘマタイトペレット固定層水素還元速度の各種モデルに基づく解析，日本金属学会講演概要，（1980年10月），p. 276.

(13*) 近江宗一，内藤誠章，碓井建夫：気孔率，スラグ成分などの異なる酸化鉄ペレットの多段反応帯モデルによる速度論的解析，鉄と鋼，66（1980），S605；Trans. ISIJ，21(1981)，B3.

(14*) 近江宗一，碓井建夫，内藤誠章，金坂　淳：多孔質NiOペレット水素還元速度の各種モデルに基づく解析，日本金属学会講演概要，（1981年4月），p. 184.

(15*) 近江宗一，碓井建夫，内藤誠章，南出行信：酸化鉄ペレットの還元速度に寄与する収支抵抗の実験的検討，鉄と鋼，67(1981)，p. 1943.

(16*) 近江宗一，内藤誠章，碓井建夫：多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する多段反応帯モデル，鉄と鋼，68(1982)6.

(17*) 近江宗一，碓井建夫，内藤誠章，神谷　寛：固相内拡散を考慮した三界面モデルによる塩基性ペレット充塡層水素還元速度の解析，鉄と鋼，67(1981)，S735.

(18*) 近江宗一，内藤誠章，碓井建夫：ヘマタイトペレットの水素還元速度に及ぼす各種因子の影響，鉄と鋼，投稿中.

(19*) 近江宗一，内藤誠章，碓井建夫：多孔質ヘマタイトペレットのガス還元に対する固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル，鉄と鋼，投稿中.

(20*) 近江宗一，内藤誠章，碓井建夫：各種ヘマタイトペレットの水素還元速度に対する多段反応帯モデルを用いた解析，鉄と鋼，投稿中.

(21*) 近江宗一，内藤誠章，碓井建夫：酸化鉄ペレット水素還元速度の解析における三界面未反応核モデルの適応性；大阪冶金会会誌，投稿中.

(22*) 近江宗一，碓井建夫，内藤誠章：酸化鉄ペレットのガス還元における反応モデル，日本学術振興会，学振54委員会資料.