

(1) ヘマタイトの還元に関する2界面反応モデルの特性について

70277

名古屋大学大学院
名古屋大学工学部

堀尾正輔
鞭 巖

I 緒言 ヘマタイトのCOやH₂による還元の理論解析では、従来、大抵の場合に、反応が近似的に一つの反応界面で進行するという1界面反応モデルに基づく解析が行なわれてきた。Spitzer¹⁾らは、ガス組成がFe-FeOの平衡組成に近づくにつれて界面の分離が顕著になることを、H₂還元について示した。実際の反応装置の場合にはペレット周囲のガスは多成分系であり、ガス温度も変化する。その際、界面の分離が起こると、総括反応速度や反応熱が1界面モデルによって推算されるものとは異なってくる事が考えられる。本研究では、ヘマタイトの還元過程をFe₂O₃→FeO→Feの2段階とみなして2界面モデルを展開し、モデルの特性と、一界面モデルとの関係について調べる。なお、これら両モデルを高炉の解析に適用して、各モデルによる計算結果について比較検討する。

II 2界面反応モデル 図1のような2界面反応モデルで、流体境膜抵抗が無視できる場合に、(1)~(5)式が得られる。総括反応速度： $R^* = (A/\bar{Q})(x_b - \bar{x}_e) \dots (1)$, 総括抵抗： $\bar{Q} = Q_{d1} + (Q_{d2} + Q_{r2})Q_{r1} / (Q_{d2} + Q_{r2} + Q_{r1}) \dots (2)$, 平均平衡組成： $\bar{x}_e = \{Q_{r1}x_{e2} + (Q_{d2} + Q_{r2})x_{e1}\} / (Q_{d2} + Q_{r2} + Q_{r1}) \dots (3)$, 界面1での反応速度： $R_1^* = R^*(Q_{d2} + Q_{r2}) / (Q_{d2} + Q_{r2} + Q_{r1}) + A(x_{e2} - x_{e1}) / (Q_{d2} + Q_{r2} + Q_{r1}) \dots (4)$, 界面2での反応速度： $R_2^* = R^* - R_1^* \dots (5)$

ただし、 $Q_{d1} = (d_p/2D_{s1})(1-r_1)/r_1$, $Q_{d2} = (d_p/2D_{s2})(r_1-r_2)/(r_1r_2)$, $Q_{r1} = 1/k_1(1+1/K_1)r_1^2$, $Q_{r2} = 1/k_2(1+1/K_2)r_2^2 \dots (6)$, $x_{e1} = x_t / (1+K_1)$, $x_{e2} = x_t / (1+K_2) \dots (7)$, $A = P\pi d_p^2 \phi / R_t \dots (8)$. したがって各界面の進行速度は、

$(dr_i/d\theta) = -R_i^* / (\pi/2)d_p^3 n_i r_i \rho_i \dots (9)$, 図2に2界面モデルによる計算例を示す。ここでは、 $D_{s1} = D_{CO} \cdot \epsilon_1 \cdot \xi$, $\xi = 0.238 \epsilon_H + 0.04$, $D_{CO} = 2.592 \times 10^{-6} t^2$, $\epsilon_1 = 0.534 + 0.466 \epsilon_H$, $\epsilon_2 = 0.172 + 0.828 \epsilon_H$ として各層内での拡散係数を求めた。また平衡定数は、 $K_1 = \exp(4.91 + 6235/t)$, $K_2 = \exp(-2.642 + 2164/t)$ である。

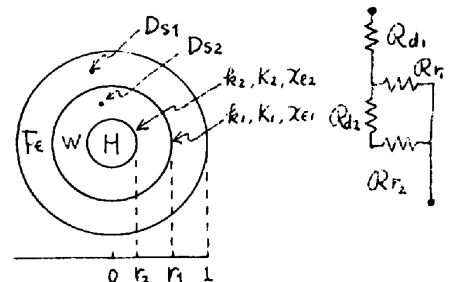


図1. 2界面反応モデルの概要

[反応律速の場合] 反応律速で、周囲ガスが等温の場合の両界面進行速度は、界面の位置に依存せず一定になる。 $dr_i/d\theta = -\gamma_i$

$\equiv P\phi^{-1}(x_b - x_{e1})k_1(1+K_1) / \{K_1 R_t (d_p/2) n_i \rho_i\} \dots (10)$ したがって還元率の

時間的变化は、 $(1-f) = 1 - 3\bar{\gamma}\theta + 3\bar{\gamma}^2\theta^2 - \bar{\gamma}^3\theta^3 \dots (11)$, ここで

$\bar{\gamma}^n \equiv (n_1\gamma_1^n + n_2\gamma_2^n) / (n_1 + n_2) \dots (12)$. (11)式を用いると、1

界面モデルでの反応速度定数長は(13)式で表わされる。

$k = \frac{K}{(1+K)(x_b - x_e)} \left[\frac{k_1(1+K_1)}{K_1} (x_b - x_{e1}) + \frac{k_2(1+K_2)}{K_2} (x_b - x_{e2}) \right] \dots (13)$

$K_2/(1+K_2) \approx 1$, $x_{e2} \approx 0$ とし、 $K \approx K_1$, $x_e \approx x_{e1}$ とおくと、

$k \approx k_1 + k_2 \dots (14)$. また、2界面に分離する条件

は、 $(k_1/n_1) \leq (k_2/n_2) \dots (15)$ となる。

【記号】 d_p : 粒子径[m], D_{si} : i層の粒内拡散係数[m²/hr], γ :

還元率, k_i : 界面iでの速度定数[m/hr], K_i : 界面iでの平衡定数, n_i : 界面iでFe1原子当りに還元されるOの原子数, t : 温度[K], P : 全圧[atm], R : 気体定数[m³atm/kgmol \cdot K], R^* : 反応速度[kg/mol \cdot hr], Q : 抵抗[h \cdot m], r_i : 界面iの半径[m], x : CO(or H₂)のモル分率, x_t : CO+CO₂(or H₂+H₂O)のモル分率, ϵ_i : i層の気孔率, ϵ_H : ヘマタイト層の気孔率, ρ_i : 粒子単位体積中のFe原子数[kg/atom \cdot m³], (添字) i: 界面i, e: 平衡, b: 本体, d: 拡散, r: 反応. 【文献】1) Spitzer R.H. Manning, F., and Philbrick, J.C.: Trans. Met. Soc. AIME, 236(66)P1715

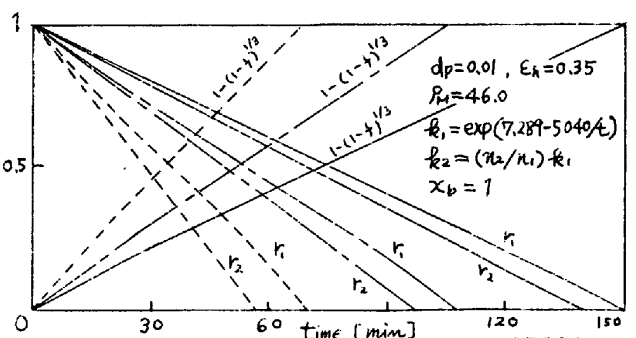


図2 拡散抵抗による界面分離の効果