

## 研究速報

UDC 622.341.1-188 : 669.162.263.23 : 541.127

## 酸化鉄ペレットの還元における多界面モデルの反応速度式\*

原 行 明\*\*

## Rate Equation in Multi-Interface Shell Model of Iron-Oxide Pellet Reduction

Yukiaki HARA

## Synopsis:

In the case that the multi-interface shell model applied to the analysis of the reduction kinetics of porous iron-oxide pellet, the rate equations take the different forms whether the resistances of intra-particle gaseous diffusion of the reactant and product species are equivalent or not.

The same type equations, which were proposed by author previously for the case the diffusion was assumed to be in molecular diffusion range and took the fairly simplified forms than those of the other case, are able to be used for the diffusion resistances are non-equivalent by adopting the modified resistance terms to the intraparticle diffusion.

多孔質な酸化鉄ペレットの還元反応<sup>1)~3)</sup>ないしは、直接製鉄用シャフト炉<sup>4)~6)</sup>の理論解析において、多界面殻モデルに基づく速度式が多用されるようになってきた。

多界面モデルは最初に SPITZER ら<sup>1)</sup>が提案したものであるが、彼らは粒子内のガス拡散抵抗を還元ガスと生成ガスで異なるとした速度式を示している。このため、その計算手法はかなり複雑である。著者ら<sup>2)</sup>は粒子内のガス拡散が分子拡散域にあると仮定して、還元ガスと生成ガスの拡散抵抗を等価にして単純化した速度式を提示した。

通常の多孔質ペレットでは半径  $1\mu$  以上の細孔を持っているので、一般に分子拡散域に近似できるとみられるが、その細孔径分布から有効拡散係数を推定すると、必ずしも  $H_2$  と  $H_2O$ ,  $CO$  と  $CO_2$  で一致しない<sup>1)</sup>。そこで、有効拡散係数を反応ガスと生成ガスで異なるとした場合と、同じとした場合の両者の反応速度式の違い、計算誤差などについて考察してみた。

はじめに、1界面モデルについて、SPITZER ら<sup>1)</sup>のように、拡散抵抗が異なるとした場合の速度式を求めると通常の混合律速式の導出と同じように、粒子内ガス拡散の凝定常性を採用して、次のようになる。便宜上、 $H_2$  還元の場合で考える。

$$v_1 = \frac{4\pi r_0^2}{R_G T} \cdot$$

$$\frac{p^{(H_2)} - p^{(H_2O)}/K_1}{F^{(H_2)} + B_1^{(H_2)} + A_1' + B_1^{(H_2O)}/K_1 + F^{(H_2O)}/K_1} \dots (1)$$

$$\text{ただし, } A_1' = \frac{1}{x_1^2} \cdot \frac{1}{k_{c-1}}, \quad x_1 = \frac{r_1}{r_0}$$

$$B_1^{(H_2)} = \frac{1-x_1}{x_1} \cdot \frac{r_0}{D_{e,1}^{(H_2)}}$$

$$B_1^{(H_2O)} = \frac{1-x_1}{x_1} \cdot \frac{r_0}{D_{e,1}^{(H_2O)}}$$

$$F^{(H_2)} = 1/k_F^{(H_2)}, \quad F^{(H_2O)} = 1/k_F^{(H_2O)}$$

ここで、有効拡散係数  $D_{e,1}^{(H_2)}$  と  $D_{e,1}^{(H_2O)}$  とが異なることは、粒子内の圧力がバルクガスのそれと異なることを意味する。それゆえ  $D_e$  が圧力依存性を持つ場合厳密には拡散抵抗は上の  $B_1$  の形には表示できないが、圧力変化も考慮した平均的な  $D_e$  が使えるものとする。

いま、 $D_{e,1}^{(H_2)}/D_{e,1}^{(H_2O)} = m_1$  とし、

$$F^{(H_2)} = F^{(H_2O)} = F, \quad p^{(H_2)} - p^{(H_2O)}/K_1 = (1+1/K_1) \cdot$$

$(p^{(H_2)} - p_{e,1}^{(H_2)})$  なる関係があることを使つて、(1)式を書き直すと、次式になる

$$v_1 = \frac{4\pi r_0^2 P}{R_G T} \cdot \frac{Y^{(H_2)} - Y_{e,1}^{(H_2)}}{A_1 + B_1 + F} \dots (2)$$

$$\text{ただし, } A_1 = \frac{1}{x_1^2} \cdot \frac{1}{k_{c-1}(1+1/K_1)} \dots (3)$$

\* 昭和 52 年 4 月 22 日受付 (Received April 22, 1977)

\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratory, Nippon Steel Corp, 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

$$B_1 = \frac{m_1 + K_1}{1 + K_1} \cdot \frac{1 - x_1}{x_1} \cdot \frac{r_0}{D_{e,1}^{(H_2)}} \dots\dots\dots (4)$$

(2)式は著者ら<sup>2)</sup>の  $D_e$  を  $H_2$  と  $H_2O$  で同じとした式と全く同形であり、拡散抵抗に  $(m_1 + K_1)/(1 + K_1)$  なる補正項を乗じた値を使えばよいことになる。もちろん  $m_1 = 1.0$  とすれば  $D_e$  を同一とした式になる。粒子内拡散が完全に Knudsen 拡散域にあつて、 $D_e$  に圧力依存性がない場合には、(1), (2) 式は厳密にも成立し、この場合の圧力上昇、速度式の導出などについては既に報告<sup>9)</sup>してある。

ここで、(4)式から拡散係数  $D_e$  を  $H_2$  と  $H_2O$  で個々に与えた場合と、両者の算術平均値を使つて同一として計算した場合の拡散抵抗  $B_1$  の計算誤差について検討してみる。 $H_2$  還元で  $D_e$  の比は最大で  $m_1 = 3.0$  であり、いま  $K_1 = 0.6$  (FeO-Fe 系, 900°C 相当) とすると、 $B_1$  の差は約 30% となる。多孔質ペレットでは  $m_1$  はもつと小さく、例えば SPITZER ら<sup>1)</sup>はほぼ 1.6 と与えているので、その場合は約 6% の誤差になる。さらに全体の反応速度  $v_1$  に対する影響は、反応抵抗、境膜抵抗の寄与もあり、一層小さくなるものと考えられる。CO 還元の場合は  $m_1$  が最大でも 1.25 であるから、その差は非常に小さくなる。

本来、多孔質ペレットに界面モデルを適用すること自体にもかなり大きな近似を含むこと<sup>10)</sup>、および先の  $D_e$  の圧力依存性の誤差なども考えると、実用計算では平均的な拡散係数を使つて、著者ら<sup>2)</sup>の式で計算しても結果の精度はほとんど変わらないであろう。このことは2界面モデル、3界面モデルの場合においても同様である。

1界面モデルと同様の手続きで求めた、2界面、3界面モデルにおける拡散抵抗の違いを考慮した速度式を示す。諸係数の添字は前段の反応から 1, 2, 3 で示してある。

2 界面モデル

$$v_1 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_2} \left\{ (A_2 + B_2^{(2)} + F) \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,1}^{(H_2)}) - (B_2^{(1)} + F) \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,2}^{(H_2)}) \right\} \dots\dots\dots (5)$$

$$v_2 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_2} \left\{ (A_1 + B_1^{(1)} + B_2^{(1)} + F) \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,2}^{(H_2)}) - (B_2^{(2)} + F) \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,2}^{(H_2)}) \right\} \dots\dots\dots (6)$$

3 界面モデル

$$v_1 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_3} \left[ \{A_3(A_2 + B_2^{(2)} + B_3^{(3)} + F) + (A_2 + B_2^{(2)}) \cdot (B_3^{(3)} + F)\} \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,1}^{(H_2)}) - \{A_3(B_2^{(1)} + B_3^{(1)} + F) + B_2^{(1)}(B_3^{(3)} + F)\} \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,2}^{(H_2)}) - \{A_2(B_2^{(1)} + B_3^{(1)} + F) + A_2(B_3^{(3)} + F)\} \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,3}^{(H_2)}) - (A_1 + B_1^{(1)}) \cdot (B_3^{(3)} + F) \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,2}^{(H_2)}) \right] \dots\dots\dots (7)$$

$$v_2 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_3} \left[ \{(A_1 + B_1^{(1)} + B_2^{(1)}) \cdot (A_3 + B_3^{(3)} + F) + A_3(B_3^{(1)} + F)\} \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,2}^{(H_2)}) - \{B_2^{(2)}(A_3 + B_3^{(3)} + F) + A_3(B_3^{(3)} + F)\} \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,1}^{(H_2)}) - \{(A_1 + B_1^{(1)} + B_2^{(1)}) \cdot (B_3^{(2)} + F) - B_2^{(2)}(B_3^{(1)} + F)\} \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,3}^{(H_2)}) \right] \dots\dots\dots (8)$$

$$v_3 = \frac{P}{R_G T} \cdot \frac{4\pi r_0^2}{W_3} \left[ \{(A_1 + B_1^{(1)}) \cdot (A_2 + B_2^{(2)} + B_3^{(2)} + F) + A_2(B_2^{(1)} + B_3^{(1)} + F)\} \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,3}^{(H_2)}) - A_2(B_3^{(3)} + F) \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,1}^{(H_2)}) - (A_1 + B_1^{(1)}) \cdot (B_3^{(3)} + F) \cdot (Y^{(H_2)} - Y_{e,2}^{(H_2)}) \right] \dots\dots\dots (9)$$

ただし、

$$W_2 = A_2(A_1 + B_1^{(1)} + B_2^{(1)} + F) + (A_1 + B_1^{(1)}) \cdot (B_2^{(2)} + F)$$

$$W_3 = (A_1 + B_1^{(1)}) \cdot \{A_3(A_2 + B_2^{(2)} + B_3^{(2)} + F) + (A_2 + B_2^{(2)}) \cdot (B_3^{(3)} + F)\} + A_2\{A_3(B_2^{(1)} + B_3^{(1)} + F) + B_2^{(1)}(B_3^{(3)} + F)\}$$

$$A_n = \frac{1}{x_n^2} \cdot \frac{1}{k_{c,n}(1 + 1/K_n)}, \quad x_n = \frac{r_n}{r_0}$$

$$B_n^{(l)} = \frac{m_n + K_l}{1 + K_l} \cdot \frac{x_{n+1} - x_n}{x_n \cdot x_{n+1}} \cdot \frac{r_0}{D_{e,n}^{(H_2)}}, \quad F = \frac{1}{k_F}$$

$$m_n = D_{e,n}^{(H_2)} / D_{e,n}^{(H_2O)}, \quad n = 1, \sim 3, \quad l = 1, \sim 3$$

$$x_3 = 1.0 \text{ (2 界面)}, \quad x_4 = 1.0 \text{ (3 界面)}$$

緻密な酸化鉄ペレットを比較的低温で還元するような場合<sup>9)</sup>には、これらの拡散係数の違いを考慮した式を使用すべきであろう。

記 号

- A : 化学反応抵抗 (s/cm)
- B : 粒内拡散抵抗 (s/cm)
- $D_{e,n}^{(S)}$  : S 成分の有効ガス拡散係数 ( $cm^2/s$ )
- F : ガス境膜抵抗 (s/cm)
- K : 還元反応の平衡定数 (-)
- $k_c$  : 化学反応速度定数 (cm/s)
- $k_F$  : 表面物質移動係数 (cm/s)
- m : 有効拡散係数の比 (-)
- $P, p^{(S)}$  : ガスの圧力, S 成分の分圧 (atm)
- $R_G$  : ガス定数, 82.06 (atm·cm<sup>3</sup>/g·mol·K)

$r, r_0$ : 反応界面半径, ペレット半径 (cm)  
 $T$ : 温度 (K)  
 $v$ : ペレット 1 箇の反応速度 (g·mol/s)  
 $Y^{(S)}, Y_p^{(S)}$ : パルクガス中の S 成分の分率と同平衡値  
 (-)

## 文 献

- 1) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 2) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1261
- 3) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 61 (1975), S 4
- 4) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 618
- 5) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 315
- 6) Q. T. TSAY, W. H. RAY, and J. SZEKELY: AIChEJ., 22(1976), p. 1064
- 7) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), S 6
- 8) 柳谷敏夫, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63 (1977), S 7
- 9) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 金属学会誌, 32 (1968), p. 77
- 10) 原 行明: 鉄と鋼, 54(1971), p. 1441