

論 文

UDC 669.046.464 : 541.127

未反応核モデルにおける混合律速反応速度式の
速度パラメータの修正決定法

村 山 武 昭*・小 野 陽 一*

Modified Method for the Determination of the Parameters Included in
the Mixed-control Rate Equation of Unreacted-core Model

Takeaki MURAYAMA and Yōichi ONO

Synopsis:

To determine rate parameters for the gaseous reduction of an iron oxide pellet, mixed-control plot proposed by T. YAGI and Y. ONO (Trans. ISIJ, 8 (1968), 377.) has been widely used. The method, however, can not be properly applied to the case where the reduction is retarded at the beginning. In this paper, a modified method to avoid any influence of the initial delay of reduction on the mixed-control plot is proposed. In this method a straight line representing the mixed-control plot is drawn to pass through an observed data point ($t=t_1$, $F=F_1$) other than the initial point. The point ($t=t_1$, $F=F_1$) is selected so that the value of F_1 may be relatively low and the mean relative residual of the calculated reaction time from the observed time, Δt_r , can be minimum.

1. 結 言

酸化鉄ペレットをガスで還元する場合、Fig. 1 に示すように昇温中に流した不活性ガス (N_2) から還元ガス ($CO-CO_2$) に切り換えてもすぐには反応は開始せず、ある程度時間を経た後に反応が始まる。また、反応が開始しても、なかには得られる還元率曲線がシグモイド型になる場合もある。この原因として、還元生成物の核生成に伴う潜伏期の影響¹⁾とか、昇温中に流していた不活性ガスと還元ガスとの混合希釈によるペレット近傍でのバルクガス濃度の変化の影響²⁾など、いくつかの説が出されているが、まだ明確ではない。還元による重量減を記録紙に記録させる場合は重量変化の開始点を原点にすることが多いが、カセットメーターでバネの変位を観察して測定する場合には原点の決定が困難である。

従来、酸化鉄ペレットのガス還元速度の解析には未反応核モデルが一般に使用されている³⁾。その速度パラメータの決定には YAGI and ONO の混合律速の解法³⁾が一般に使用されている。しかし、近江ら²⁾の場合を除けば上記の反応開始時の反応遅延現象の影響は考慮されて

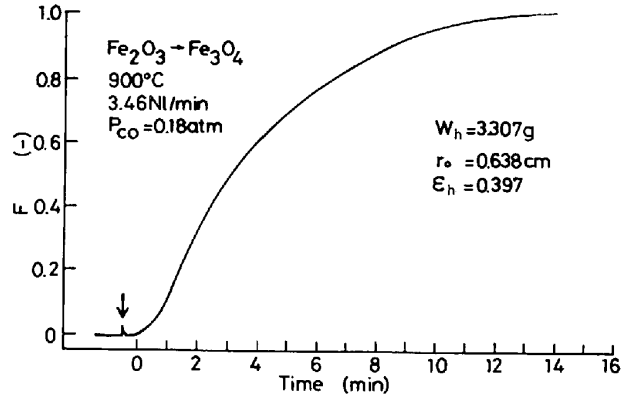


Fig. 1. Example of initial delay of reduction. Arrow stands for the beginning of replacement of N_2 gas with $CO-CO_2$ gas mixture in the reaction tube. Time zero represents the actual starting point of reduction.

いない。従つて、上記の方法で得られる速度パラメータには反応開始時の反応遅延現象の影響が含まれている。近江ら²⁾は反応初期のガス切り換えによる濃度変化の影響を考慮した解法を示しているが、前述のように反応初期では必ずしもガス切り換えによる濃度変化だけが影響

昭和 55 年 6 月本会九州支部講演大会, 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 8 月 29 日受付 (Received Oct. 29, 1980)

* 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

を及ぼすのではないと考えられるし、また彼らの方法ではガス切り換え時の還元ガスの濃度を近似式で表すため、さらにその式のパラメータの値を決定する必要があり、複雑である。そこで本研究では、反応初期の部分を除外し、還元データ上で反応初期の特異現象の影響を受けていないと考えられる点（反応時間 $t=t_1$ 、還元率 $F=F_1$ ）を基準点とし、その点を理論曲線が必ず通るとした場合の混合律速の解法を示すとともに基準点の選び方について検討を加えたので報告する。

なお、本報の解法は、還元データの中で未反応核モデルがあてはまる部分（見掛上あてはまる部分も含む）にのみ適用することを前提としている。未反応核モデルがあてはまらない場合には、もちろん他のモデルで検討すべきである。

2. 解析方法

一般に、ガス境膜内物質移動過程、生成物層内ガス拡散過程、界面化学反応過程を考慮した未反応核モデルの総括反応速度 \dot{n} は次式で与えられる³⁾。

$$\dot{n} = -4\pi r_i^2 d_o \frac{dr_i}{dt} = \frac{4\pi r_o^2 (C_{Ab} - C_{Ae})}{\frac{1}{k_f} + \frac{r_o(r_o - r_i)}{r_i D_s} + \left(\frac{r_o}{r_i}\right)^2 \frac{1}{(1+1/K_e)k_c}} \dots (1)$$

ここで、未反応核半径を r_i 、還元率を F 、生成物層の相対厚さを f とすると、それらの間には次の関係がある。

$$f = 1 - (r_i/r_o) = 1 - (1-F)^{1/3} \dots (2)$$

この関係を(1)式に代入し、(1)式を(3)の条件下で解くと、(4)式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} t=t_1 \text{ で } F=F_1 (f=f_1, r_i=r_1) \\ t=t \text{ で } F=F (f=f, r_i=r_i) \end{aligned} \right\} \dots (3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{(C_{Ab} - C_{Ae})(t - t_1)}{r_o d_o (f - f_1)} - \frac{1}{3k_f} \\ & \times \{3 - 3(f_1 + f) + f^2 + ff_1 + f_1^2\} \\ & = \frac{r_o}{6D_s} \{3(f_1 + f) - 2(f^2 + ff_1 + f_1^2)\} \\ & + \frac{1}{(1+1/K_e)k_c} \dots (4) \end{aligned}$$

ここで

$$Y = \frac{(C_{Ab} - C_{Ae})(t - t_1)}{r_o d_o (f - f_1)} - \frac{1}{3k_f} \{3 - 3(f_1 + f) + f^2 + ff_1 + f_1^2\} \dots (5)$$

$$X = 3(f + f_1) - 2(f^2 + ff_1 + f_1^2) \dots (6)$$

と置くと、(4)式は次のようになる。

$$Y = \frac{r_o}{6D_s} X + \frac{1}{(1+1/K_e)k_c} \dots (7)$$

したがって、ガス境膜内物質移動係数 k_f の値を推算式で別に求め、還元データをもとに基準点 (t_1, F_1) を決め、 Y 対 X のプロットをすると、未反応核モデルがあてはまれば Y と X の関係は直線になり、その直線の傾きから粒内有効拡散係数 D_s 、切片から化学反応速度定数 k_c の値を求めることができる。この Y 対 X のプロットのことを今後、混合律速プロットと呼ぶことにする。この方法を使用すると反応初期の特異現象の影響を除外して解析することができる。なお $t_1=0, F_1=0$ とした場合が従来の混合律速の解法に相当する。Fig. 2 には上記の解法を図式的に示すとともに、図の上方に基準還元率 F_1 が 0, 0.3, 0.5, 0.7 の場合に X 軸上で各還元率 F の目盛がどこにくるかを示した。図のように基準還元率 F_1 が高くなるにつれ、プロットの範囲は右側へ移行し、しかもその幅はせまくなる。しかし、基準点がかわつても、それらの基準点がすべて同じ理論還元率曲線上にあるかぎり、すなわち、 D_s, k_c が一定であるかぎり、 Y 対 X のプロットは同一直線上にある。

次に上述のようにして求めた D_s, k_c の値を使用し、(4)式を用いて還元率の各測定点に対する反応時間 $t = t_{di}$ を計算する。反応時間の測定値を t_{di} 、データ数を N とし、次式により、測定値と計算値の一致の程度を示す平均相対残差 Δt_r を求める。

$$\Delta t_r = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{t_{di} - t_{ci}}{t_{di}} \right| \dots (8)$$

この Δt_r が小さいほど測定値と計算値が一致していると言える。

なお、試行計算には、以前、著者らの研究室で得られ

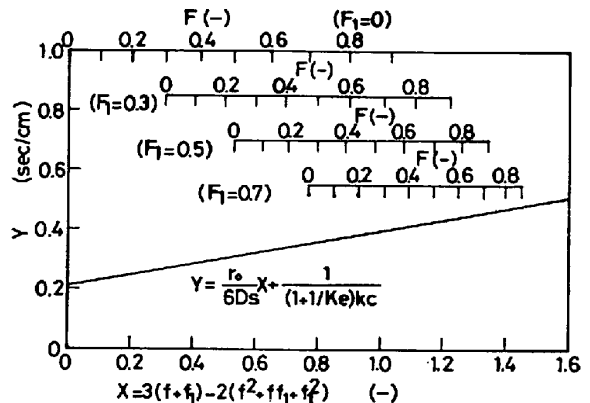


Fig. 2. Mixed control plot of Y vs. X for the determination of k_c and D_s . (The upper four scales of fractional reduction F represent the range of the plot for four different values of F_1 .)

た CO-CO₂ 混合ガスによる酸化鉄ペレットの段階ごと還元のデータ⁷⁾を使用した。また、ガス境膜内物質移動係数 k_f の値は RANZ ら⁴⁾ の式から求められる値に収支抵抗⁵⁾を加味したもの⁶⁾を使用した。

上記データに本報の解法を適用し、基準点 (t_1, F_1) の値を種々変えて、 $D_s, k_c, \Delta t_r$ の値を求め、基準点のとり方について検討を加えた。

3. 結 果

本報の解法を適用し試行計算を行つた中から典型的な3つの場合についてその結果を以下に述べる。

Fig. 3~5 に代表的な3つの場合の還元率曲線を示す。図中、計算曲線を求めるのに使用した速度パラメータの値は本報の解法で求めた値である。なお、Fig. 3~5 はほとんど類似した条件で還元を行つたにもかかわらず、図に示すような3つのケースを生じたのは次の理由

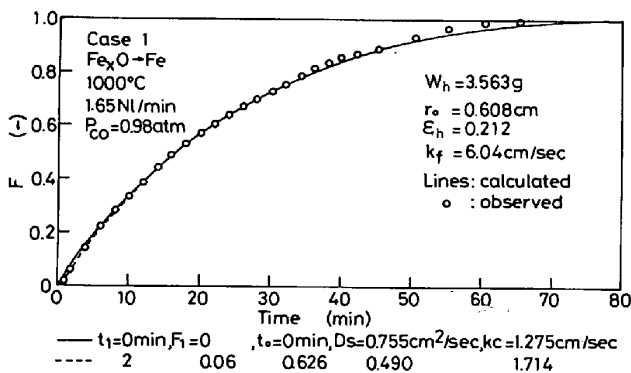


Fig. 3. Comparison of the observed reduction curve of wustite to iron with the two curves calculated from Eq. (4) by using the values of (0 min, 0) and (2 min, 0.06) for (t_1, F_1).

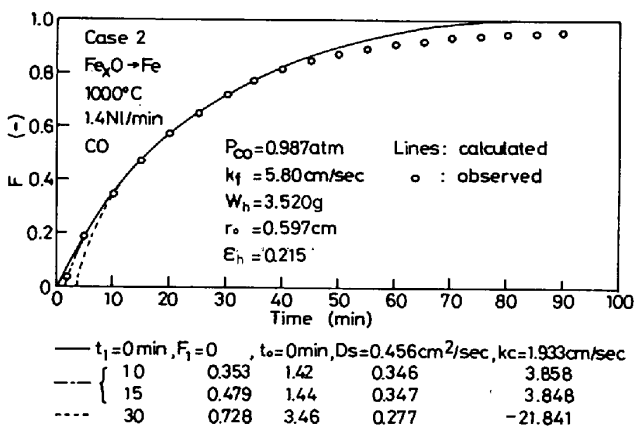


Fig. 4. Comparison of the observed reduction curve of wustite to iron with the four curves calculated from Eq. (4) by using the values of (0 min, 0), (10 min, 0.353), (15 min, 0.479), and (30 min, 0.728) for (t_1, F_1) respectively.

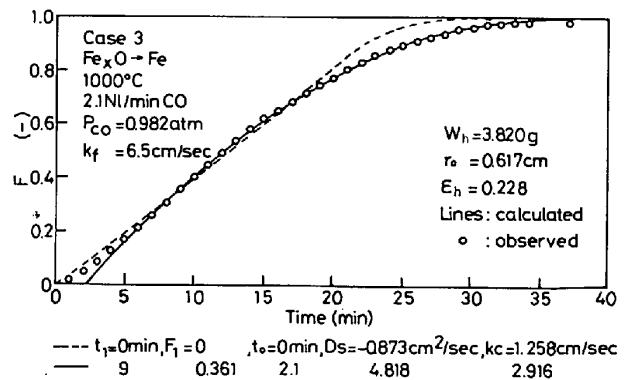


Fig. 5. Comparison of the observed reduction curve of wustite to iron with the two curves calculated from Eq. (4) by using the values of (0 min, 0) and (9 min, 0.361) for (t_1, F_1) respectively.

による。1つの原因は、試料ペレットの作製者、作製の時期、試料粉末のロットなどが異なっている点である。たとえば、Case 2 では Case 1, 3 と異なり、反応末期に還元停滞が認められるが、これは上述の点が主な原因であると思われる。また、Case 2 で Case 1 に比べて反応の開始が遅れているのは、ガス切り換え時にコック操作に手間どつたためであると思われる。Case 3 ではガスの流路に容量の大きな積算型流量計 (1 周期通過量 1 l) ならびに乾燥塔 (500 cc) を加えたため、ガス切り換えに時間を要し、還元率曲線がシグモイド型となつた。

Fig. 3 は反応開始時に反応の遅れがほとんどない場合 (Case 1) である。図には還元開始点を原点にした場合 (図中実線) と $t_1 = 2$ min, $F_1 = 0.06$ を基準点にした場合 (図中点線) の計算値を示した。図のように還元率曲線上では両者に差はあまりないが、速度パラメータの値が少し異なる。

Fig. 4 は反応開始時に反応の遅れが少しある場合 (Case 2) である。図に示すように基準点を還元データ上で $t_1 = 10$ min, $F_1 = 0.353$ かあるいは $t_1 = 15$ min, $F_1 = 0.479$ にした場合に計算値が測定値とよく一致する。 $t_1 = 0$ min, $F_1 = 0$ を基準点にしても還元率曲線上では計算値と測定値に差はあまりないが、 k_c の値が $t_1 = 10$ min, $F_1 = 0.353$ の場合に比べて半分くらい小さくなる。また、 $F_1 = 0.728$ と高還元率側で基準点をとると、還元率曲線上で反応初期に計算値が測定値からかなりずれてくるし、また k_c の値も負の値になつている。

Fig. 5 は還元率曲線がシグモイド型になる場合 (Case 3) である。基準点を還元データ上で $t_1 = 0$ min, $F_1 = 0$ とすると、粒内有効拡散係数 D_s の値が負になる。また、還元率曲線上で計算値が測定値からかなりずれる。

一方、基準点を還元データ上で $t_1=9 \text{ min}$, $F_1=0.361$ とすると、還元率曲線は反応初期を除けば、測定値と計算値がよく一致する。しかし、 D_s の値は他の2つのCaseと比較して過大な値となつている。この点については今後他のモデルでの検討を必要とする。ここでは、本報の解法を使用すれば、この場合でも見掛上、計算値を測定値と一致させることができるというにとどめる。

このように本報の解法を使用すれば、反応初期に特異な現象がある場合でも還元率曲線の計算値を測定値と一致させることができる。

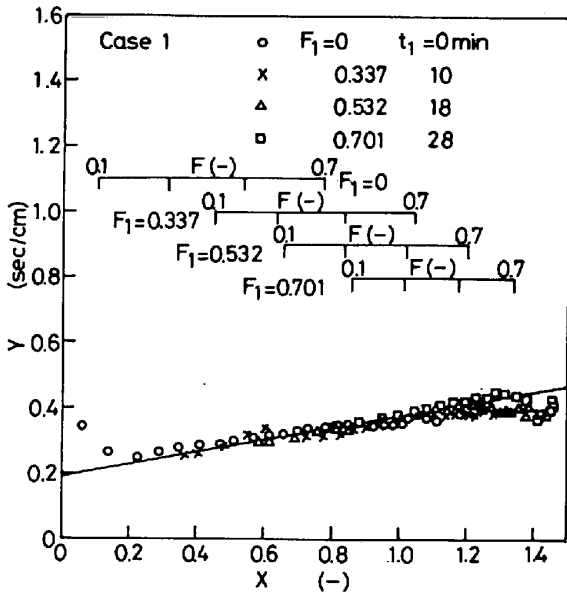


Fig. 6. Mixed control plot for the determination of k_c and D_s . (Case 1)

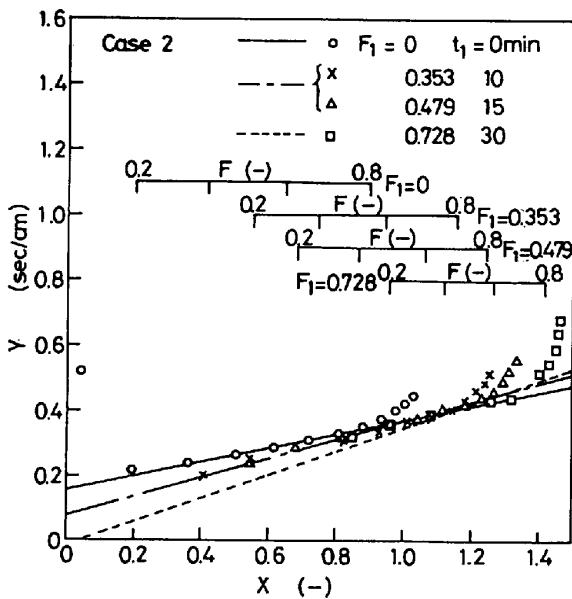


Fig. 7. Mixed control plot for the determination of k_c and D_s . (Case 2)

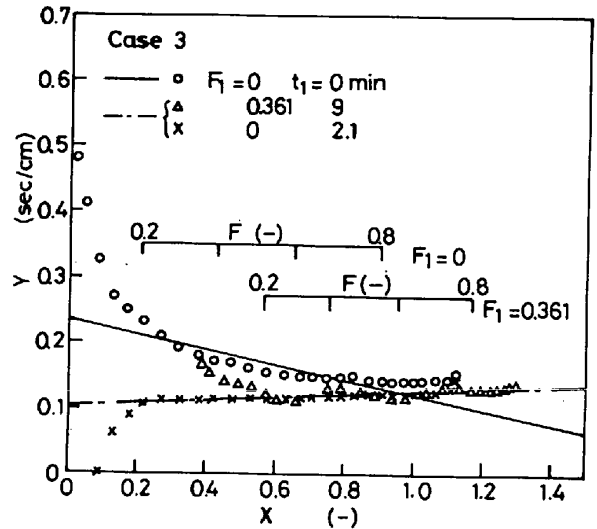


Fig. 8. Mixed control plot for the determination of k_c and D_s . (Case 3)

次に上記の3つの場合の混合律速プロット (Y対Xのプロット) を示す。Fig. 6 は反応開始時に反応の遅れがほとんどない場合である。図に示すように、どの点を基準点にしてもほとんど同じ直線上にプロットが乗ることがわかる。この場合、直線は還元率 $F=0.1\sim 0.7$ の間で引いた。還元率 F が 0.7 以上のデータを除外したのは、還元データ上で図に示すように読み取り誤差が大きく、還元率曲線に少しうねりが認められたからである。図には基準還元率 $F_1=0, 0.337, 0.532, 0.701$ の場合に直線を引く対象とした還元率の区間も図示した。基準点が還元データ上で $t_1=0 \text{ min}$, $F_1=0$ の場合 (図中○印)、低還元率側で直線から上方へ大きくへだたつた点 (たとえば○印の一番左の点) があるが、これらの点も基準点をかかえると直線上に乗る (×印の一番左の点)。

Fig. 7 は反応開始時にわずかに反応の遅れがある場合である。 $F_1=0$ の場合および還元末期を除けば、基準点をかかえてもほぼ同じ直線上にプロットは乗っている。ただし、 $F_1=0.728$ の場合はプロットの幅もせまく、しかもY軸から遠くなり、線も引きにくいいため、直線の切片が負になるという事態も生じている。なお、この場合、Fig. 4 に示すように反応末期に反応停滞がわずかに認められるので、還元率 0.8 以上のデータを除外し、直線は還元率 $F=0.2\sim 0.8$ の間で引いた。また、図にはそれぞれの基準還元率の場合に直線を引く対象としたX軸上の区間も図示した。このように基準点を高還元率側にすると、図のようにプロットの幅がせまくなり、しかもY軸から遠くなるため、Y対Xのプロットをしても直線が引きにくい上に切片のばらつきが大となる。直線の引きやすさなどから考えれば、基準点は低還元率側の方

がよい。

Fig. 8 は還元率曲線がシグモイド型になる場合である。 $F_1=0$ とした場合は直線の傾きが負になるが、 $F_1=0.361$ にとれば傾きは正となる。しかし、まだプロットのばらつきはある程度大きい。このプロットから求まる速度パラメータを使つて還元率曲線を求めると、 $F=0$ の時 $t_1=2.1$ min となる。それで次に $t_1=2.1$ min, $F_1=0$ を基準点にしてプロットしたのが×印のプロットである。このようにすると、直線性も向上するし、プロットの幅も広がるので、直線が引きやすい。なお、直線は $F=0.2\sim 0.8$ の間で引いた。

以上のように本報の解法を使用すれば、還元率曲線がシグモイド型になる場合でも正の値でしかも還元率曲線をよく再現する速度パラメータを求めることができる。しかし、基準点はなるべく低還元率側が好ましい。高還元率側を基準点にする必要がある場合は、一度、高還元率側の点を基準点としてY対Xのプロットを行い、速度パラメータを求め、その速度パラメータを用いて還元率曲線を再計算し、 $F=0$ となる時間 t_0 を求め、さらに $t_1=t_0$, $F_1=0$ を基準点として再度本報の方法でY対Xのプロットを行えばよい。高還元率側を基準点にしてY対Xのプロットを行い、そうして引いた直線が正しければその直線上に $t_1=t_0$, $F_1=0$ を基準点とした時のプロットが乗るはずである。

Fig. 9 には、Fig. 3~5 の場合について還元率曲線

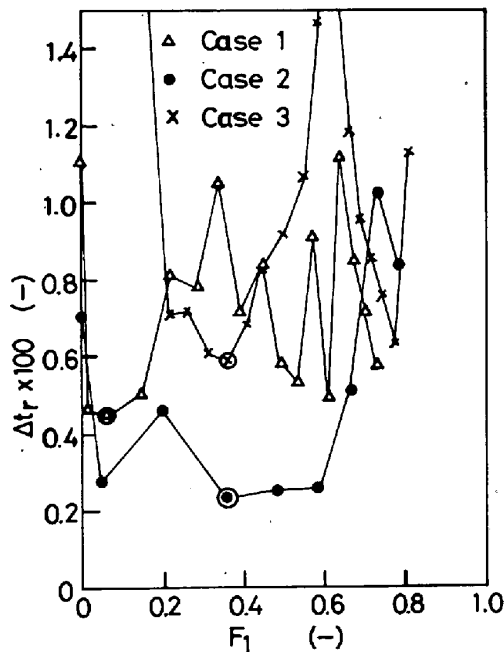


Fig. 9. Relation between mean relative residual, Δt_r and reference fractional reduction, F_1 .

の測定値と計算値の一致の程度を示す平均相対残差 Δt_r が基準還元率 F_1 によつてどのように変化するかを示した。なお、この Δt_r を求めるための還元データの範囲は、Fig. 6~8 で直線を引く対象とした還元率の範囲 (たとえば、Fig. 6 では $F=0.1\sim 0.7$) とした。場合によつて異なるが、 F_1 が比較的低い方が Δt_r は小さい。 F_1 が高くなると、Y対Xのプロットの幅がせまくなるため直線が引きにくく、誤差が大きくなる。 Δt_r が最小となる場合に誤差 (相対残差) が一番小さくなる。ただし、 Δt_r を判定基準にすると高還元率側で還元時間の測定値と計算値の差 $|t_{di}-t_{ci}|$ が大きくなる可能性がある。そこで、 Δt_r のかわりに平均残差

$$\Delta t = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |t_{di} - t_{ci}| \dots\dots\dots (9)$$

を判定基準にした場合についても検討したが、 Δt_r の場合と大差なかつた。ただ、各測定点で計算値が測定値から何パーセントずれているかということがわかる点、また、 Δt_r を判定基準とした場合、反応の前半でずれが大きいことがあるという点で Δt_r の方が Δt よりも判定基準として適当と言える。したがつて、基準点としては Δt_r が最小となる点が良いと考えられる。しかし、もちろん、 Δt_r が最小となつても D_s や k_c が負になる場合は除外すべきである。また、Case 2 の場合のように、高還元率側で還元停滞を起す場合には、還元データの高還元率側は未反応核モデルより、たとえば、生成鉄中の酸素の拡散が律速としたモデル⁸⁾⁹⁾で解析した方がよく、

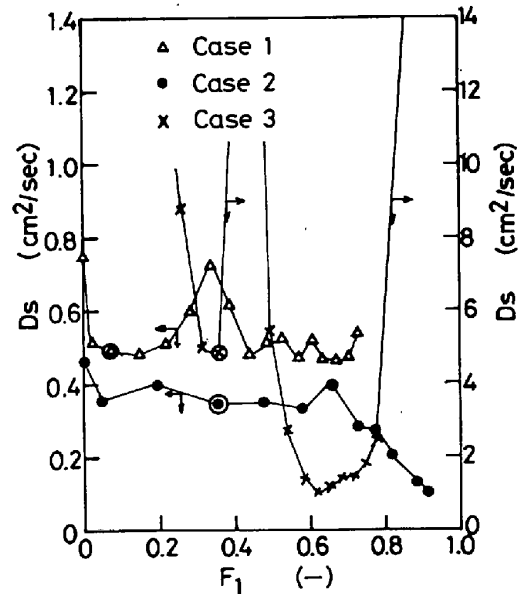


Fig. 10. Relation between diffusion coefficient in the product layer, D_s and reference fractional reduction, F_1 . The symbol \circ designates the point which corresponds to the minimum of Δt_r .

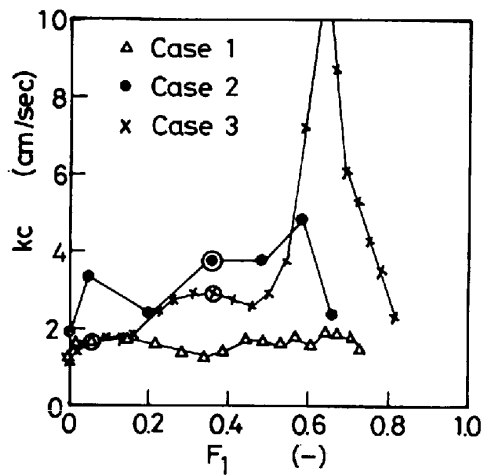


Fig. 11. Relation between chemical reaction rate constant, k_c and reference fractional reduction, F_1 . The symbol \circ designates the point which corresponds to the minimum of Δt_r .

したがって、本報の解析の対象からその部分（還元データの高還元率側部分）を除外した。

Fig. 10 には Y 対 X のプロット (Fig. 6~8) の傾きから得られた粒内有効拡散係数 D_s の値と基準還元率 F_1 の関係を示した。未反応核モデルがあてはまれば、理論的には F_1 によらず D_s は一定となるはずであるが、速度パラメータは還元率曲線のわずかな変動に対しても敏感で大きく変動する。それで、Case 3 のように大きく変動する場合もあり、反応初期以外の点を F_1 として任意に選んだとしても、必ずしも適当な値が得られるとは限らない。Case 1, 2 では、 F_1 が比較的低い所ではほぼ一定になっており、この平均的な値を採用するという方法も考えられる。しかし、平均値を採用するにしても、その際にばらつきの範囲をどこまで認めるかなどの問題もあり、また、Case 3 のように平均値が求めにくい場合もあるので、この方法は必ずしも適当とは言えない。ところが、 Δt_r が最小となる場合が前述のように一番よく還元データを再現できるわけで、 Δt_r 最小の場合の D_s をパラメータとして採用するのが、Case 3 の場合も含めて、最も妥当である。なお、Fig. 10 中、 \circ で囲んだ点が Δt_r が最小となる場合である。また、 $F_1=0$ の場合は、いずれも Δt_r 最小の場合の値より高めの D_s の値を与える。

Fig. 11 には、先ほどの Y 対 X のプロット (Fig. 6~8) の切片から求まる化学反応速度定数 k_c の値と基準還元率 F_1 の関係を示した。 F_1 が比較的低いところでは k_c は比較的一定になっている。図中 \circ で囲んだ点が Δt_r が最小となる場合である。 $F_1=0$ の場合、 k_c はやや低めの値となる。

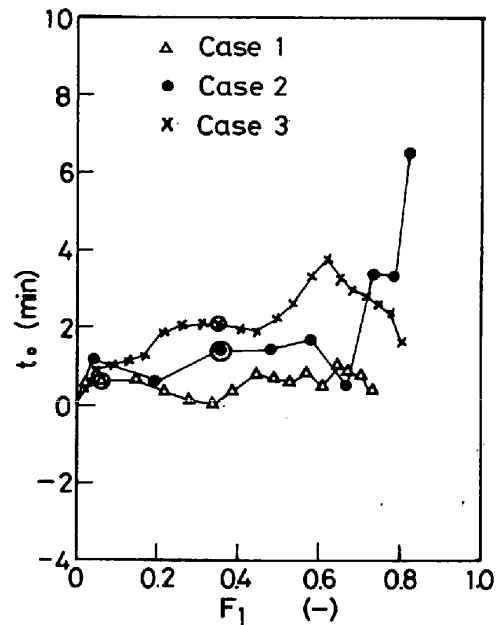


Fig. 12. Relation between starting reaction time calculated by Eq. (4), t_0 and reference fractional reduction, F_1 . The symbol \circ designates the point which corresponds to the minimum of Δt_r .

前にも述べたように、本報の解法で求めた速度パラメータを使用して還元率曲線を再計算すると、 $F=0$ となる時間 t_0 を求めることができる。Fig. 12 には t_0 と F_1 の関係を示した。 F_1 が低いところでは t_0 はあまり変化しない。この図から、ここで使用したデータの場合、測定値の $F=0$ となる時間 $t=0$ からのずれはあまり大きくないことがわかる。逆に言えば、このわずかの違いが解析結果に大きな影響を及ぼしていると言える。

4. 結 言

反応開始時の反応遅延現象の影響を除外した未反応核モデルの混合律速の解法を示した。すなわち、還元データ上で反応初期の特異現象の影響を受けていないと考えられる点 (t_1, F_1) を基準点とし、その点を理論曲線が必ず通るとした場合の混合律速の解法を示した。その場合、基準点としては、還元データの中でのなるべく還元率の低い範囲で平均相対残差 Δt_r が最小となる (t_1, F_1) を選ぶのがよいことがわかった。

記 号

- C_{Ab} : バルクガス濃度 [mol/cm³]
- C_{Ae} : 平衡濃度 [mol/cm³]
- D_s : 粒内有効拡散係数 [cm²/s]
- d_o : 被還元酸素濃度 [g-atom/cm³]
- F, F_1 : 還元率, 基準還元率 [-]
- f : 生成物層の相対厚さ [-]
- f_1 : $F=F_1$ の時の f の値 [-]

Ke : 平衡定数 [-]
 k_c : 化学反応速度定数 [cm/s]
 k_f : ガス境膜内物質移動係数 [cm/s]
 P_{CO} : CO 分圧 [atm]
 r_i : 未反応核半径 [cm]
 r_o : ペレット半径 [cm]
 r_1 : $F=F_1$ の時の r_i の値 [cm]
 t, t_0, t_1 : 反応時間, 反応開始時間, 基準反応時間
 [sec] or [min]
 W_h : ヘマタイトの状態でのペレット重量 [g]
 ϵ_h : ヘマタイトの状態におけるペレットの気孔率
 [-]

文 献

- 1) 徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1899
- 2) 近江宗一, 碓井建夫: 日本金属学会会報, 19 (1980), p. 23
- 3) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377
- 4) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 141
- 5) H. W. St. CLAIR: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1145
- 6) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1099
- 7) 渋谷勝彦, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, 65 (1979), S 614, 学振 54 委資料 1497, 反速-88 (1979, 7, 25)
- 8) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1692
- 9) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 66 (1980), S 2