

(35) 炭素析出反応の速度論的研究

名古屋大学工学部

○谷口正彦・久保敏彦
工博 巖

1. 緒言 鉄鉱石の炭素析出反応について速度論的研究はほとんど見当たらない。また400~900℃の温度領域においては鉄鉱石の還元反応と炭素析出反応が並発する。高炉の炉内状況の解析を行なう場合には炭素析出反応およびそれに伴う還元反応の速度式を知ることが望ましい。著者は炭素析出反応が並発に起こる温度領域で実験を行ない、還元率と析出量を分離して求め、還元と析出とが並発する場合の総括反応速度式を得た。

2. 総括反応速度式 粒子内においても炭素の析出は認められるが、ここでは粒子外表面の還元鉄に析出して層を形成する現象を重視した。粒子の外表面に基づいてCOから生成する炭化鉄融媒を想定し、析出反応は析出層の最上部で起こるとし、還元反応については界面反応モデルを採用し、定常逐次仮定から次のようにして炭化鉄生成、遊離炭素生成および還元の総括反応速度を求めた。 R_{dc} , R_{df} , R_r はそれぞれ炭化鉄生成、遊離炭素生成および還元反応の速度であり、次のように定義される。

$$R_{dc} = 4\pi r_s^2 \frac{dn_{dc}}{dt} \quad (1), \quad R_{dc} + R_{df} = (4/3)\pi r_s^3 \rho_c \frac{d\theta}{dt} \quad (2), \quad R_r = W_0 \frac{df}{dt} \quad (3)$$

$$R_{dc} = 4\pi r_s^2 \{C_0 + C_{re} \tau_f / \tau_r\} / \{\tau_{dc} (1 + \tau_f / \tau_r + \tau_f / \tau_{df}) + \tau_f\} \quad (4)$$

$$R_{df} = 4\pi r_s^2 \{C_0 + C_{re} \tau_f / \tau_r\} / \{\tau_{df} (1 + \tau_f / \tau_r + \tau_f / \tau_{dc}) + \tau_f\} \quad (5)$$

$$R_r = 4\pi r_s^2 \{C_0 - C_{re} (1 + \tau_f / \tau_{dc} + \tau_f / \tau_{df})\} / \{\tau_r (1 + \tau_f / \tau_{dc} + \tau_f / \tau_{df}) + \tau_f\} \quad (6)$$

ここで、 τ_f , τ_{dc} , τ_{df} , τ_r はそれぞれ、ガス境膜、炭化鉄生成、遊離炭素生成および還元反応の抵抗で

$$\tau_f = \{(1+\theta)^{2/3} k_f\}^{-1} \quad (7), \quad \tau_{dc} = \{k_{dc}(m-n_{dc})\}^{-1} \quad (8), \quad \tau_{df} = \{k_{df} n_{dc}\}^{-1} \quad (9)$$

$$\tau_r = r_s \{1 - (1+\theta)^{-1/3}\} / D_0 + r_s \{(1-f)^{-1/3} - 1\} / D_i + \{(1-f)^{2/3} k_r (1+1/K_r)\}^{-1} \quad (10)$$

(7), (8), (9), (10) 式から τ_f , τ_{dc} , τ_{df} , τ_r を計算し、(4), (5), (6) 式から R_{dc} , R_{df} , R_r を算出し、(1), (2), (3) から n_{dc} , θ , f を求める。

3. 実験方法 還元と析出が並発するとき CO_2 発生量 Q_1 と質量変化 Q_2 を測定し、次式から還元率 f と析出量 N_d を求めた。

$$f = (0.51865 Q_1 - 1.90038 Q_2) / W \quad (11)$$

$$N_d = (2.59574 Q_1 + 7.14016 Q_2) \times 10^{-2} \quad (12)$$

図1に(11), (12) 式を用いた計算結果を示す。

(記号) r_s : 酸化鉄の半径, C_0 : 気体本体中のCO濃度, C_{re} : COの還元平衡濃度, θ : 析出層の酸化鉄に対する容積比, k_f : ガス境膜物質移動係数, k_{dc} , k_{df} , k_r : 炭化鉄生成, 遊離炭素生成, 還元の反応速度定数, m : 酸化鉄の単位外表面当りの炭化鉄最大析出量, n_{dc} : 酸化鉄の単位外表面積当りのある反応時間における炭化鉄析出量, D_0 , D_i : 析出層, 還元鉄層の有効拡散係数, K_r : 還元反応の平衡定数, ρ_c : 析出層の密度, W_0 : 酸化鉄粒子に含まれている酸素のg・atom数, t : 反応時間, W : 酸化鉄粒子の質量

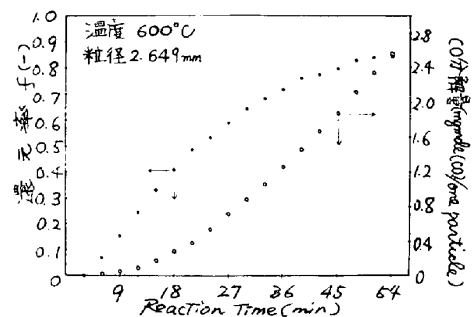


図1 還元率およびCO分解量