

## (1) 未反応核モデルの混合律速の修正解法

九大工学部 °村山武昭 小野陽一

I. 緒言 酸化鉄ペレットをガスで還元する場合、昇温中に流した不活性ガスから還元ガスに切り換えても、すぐには反応は開始しない。なかには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、反応初期では不活性ガスから還元ガスへの置換が不十分であることなど、いくつかの説<sup>1)</sup>が提出されているが、まだ明確ではない。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<sup>2,3)</sup>。その速度パラメータの決定には混合律速の解法が一般に使用されている<sup>2)</sup>。しかし、近江ら<sup>1)</sup>の場合を除けば反応初期の影響は考慮されていない。従って、上記の方法で得られる速度パラメータには反応初期の影響が含まれている。近江ら<sup>1)</sup>は反応初期のガス切り換えの影響を考慮した解法を示しているが、反応初期は必ずしもガス切り換えだけが影響を及ぼすのではないと考えられるし、また彼等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わすため、さらにその式のパラメータの値を決めてや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き、還元データ上で反応初期の影響を受けていないと考えられる点(反応時間 $t=t_i$ , 還元率 $F=F_i$ )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り方について検討を加えたので報告する。

II. 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 $r$ は次式で与えられる<sup>2)</sup>

$$r = -4\pi r_i^2 d_o \frac{dr_i}{dt} = \frac{4\pi r_o^2 (C_{ab} - C_{ae})}{\frac{1}{k_f} + \frac{r_o(r_o - r_i)}{r_i D_s} + \left(\frac{r_o}{r_i}\right)^2 \frac{1}{(1 + 1/K_e)k_c}} \quad \text{-----①}$$

ここで、 $f = 1 - (r_i/r_o) = 1 - (1 - F)^{1/3}$  -----② と置き、①式を③の条件下で解くと④式が得られる。

$$t = t_i \text{ で } F = F_i \text{ (} f = f_i, r_i = r_i \text{), } t = t \text{ で } F = F \text{ (} f = f, r_i = r_i \text{)} \quad \text{-----③}$$

$$\frac{(C_{ab} - C_{ae})(t - t_i)}{r_o d_o (f - f_i)} - \frac{1}{3k_f} \{3 - 3(f_i + f) + f^2 + f_i^2 + f_i^2\} = \frac{r_o}{6D_s} \{3(f_i + f) - 2(f^2 + f_i^2 + f_i^2)\} + \frac{1}{(1 + 1/K_e)k_c} \quad \text{-----④}$$

④式の左辺を $Y$ ,  $\{3(f_i + f) - 2(f^2 + f_i^2 + f_i^2)\}$ を $X$ と置き、還元データをもとに基準点( $t_i, F_i$ )を決め、 $Y$ 対 $X$ のプロットをすると、 $Y$ と $X$ の関係は直線になり、その直線の傾きから $D_s$ , 切片から $k_c$ を求めることができる。次にこのようにして求めた $D_s, k_c$ 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 $t = t_{ci}$ を計算する。反応時間の測定値を $t_{di}$ , データ数を $N$ とし、⑤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 $\Delta t_r$ を求める。以前に著者らの研究室で得られた還元データ<sup>3)</sup>に上記の解法をあてはめ、基準点( $t_i, F_i$ )を種々変えて $D_s, k_c, \Delta t_r$ の値を求め、基準点の取り方について検討を加えた。

III. 結果 基準点として還元データの中でなるべく還元率の低い範囲で $\Delta t_r$ を最小とするような( $t_i, F_i$ )を選べば良いことがわかった。

## 文献

- 1) 近江ら: 日本金属学会会報, 19 (1980), P.23, 2) T. Yagi & Y. Ono: Trans. ISIJ, 8 (1968), P.377
- 3) 渡田ら: 鉄と鋼, 65 (1979), S.614, 学振54年-1497, 反速-88 (1979.7.25)

[記号]  $C_{ab}$ : バルクガス濃度 [mol/cm<sup>3</sup>],  $C_{ae}$ : 平衡濃度 [mol/cm<sup>3</sup>],  $D_s$ : 粒内有効拡散係数 [cm<sup>2</sup>/s],  $d_o$ : 被還元酸素濃度 [g-atom/cm<sup>3</sup>],  $F$ : 還元率 [-],  $f$ : 生成物層の相対厚さ [-],  $K_e$ : 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],  $r_i$ : 未反応核半径 [cm],  $r_o$ : ペレット半径 [cm],  $t$ : 反応時間 [sec]

$$\Delta t_r = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{t_{di} - t_{ci}}{t_{di}} \right| \quad \text{-----⑤}$$