

論 文

多孔質酸化鉄ペレットの還元における反応モデル*

原 行 明**

On the Reduction Model of Porous Iron-Oxide Pellet

Yukiaki HARA

Synopsis:

As typical reaction models used in the analysis of gaseous reduction of porous iron-oxide pellet, the unreacted-core model, intermediate model, parallel model, and homogeneous-reaction model are noticed. The intermediate model in which the distribution of reduction degree in the reaction zone is neglected is useful to know the effect of gas penetration into the unreacted-core, since the model gives an analytical solution. The parallel model which allows the parallel proceeding of the chemical reaction and gaseous diffusion in the reaction zone is the most adequate one for actual conditions, though analytical solution could not be obtained. However, if Thiele's modulus ϕ defined as $r_0[3k_c(1+1/K)(1-\varepsilon_0)/(reD_{e,o})]^{1/2}$, is more than 20, the same type of equation to the unreacted-core model could be applied approximately. In the case of very large intraparticle diffusivity, the homogeneous-reaction model is to be realized, but it is to be considered that the applicability of the model is very scarce as far as the shell and core structure exist.

(Received Nov. 6, 1971)

1. 緒 言

製鉄原料として工業的に使用されている酸化鉄ペレットは通常 20~30% の気孔率を持つものである。この種の多孔質な酸化鉄ペレットの還元反応の解析においても従来緻密な酸化鉄の場合と同様に未反応核モデル、すなわちマイクロな意味におけるトポケミカルモデルが一般に採用されてきている^{1)~6)}。これは実験的な観察において、マクロにトポケミカル様式を示す場合が多いこと、その数式的扱いが比較的容易なことによつていられる。しかし正確には多孔質ペレットの場合、未反応核の内部にもガスが浸透しうる可能性があるから、厳密な意味における未反応核モデルは成立しないはずである。実験的にもミクロに観察すると、反応面はペレットに同心な球面ではなく、ペレットを構成する酸化鉄小粒子の何層かが同時に反応しており、反応の起こっている部分がある幅に広がつて反応帯を形成している^{1)~7)}。未反応核モデルではペレット粒内の還元反応とガス拡散が位置的に直列に進行しているとするのに対し、多孔質ペレットの反応帯では還元反応とガス拡散が並列に進行している。

最近、この多孔質体の反応に、未反応核モデルを適用

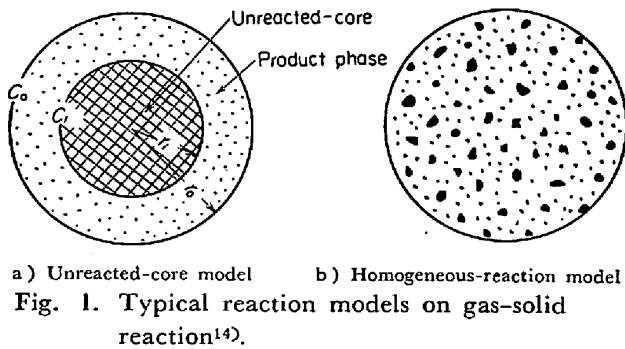
することを批判する立場から、改良したいくつかの反応モデルが提案されている^{8)~13)}。もつとも反応帯が形成されても、その厚みがペレット粒径に比較して十分小さいならば、近似的に未反応核モデルの適用が許されるであろうし、それに基づいた速度式によつて総括反応速度が十分表わされることになる。そこで、著者はペレット粒内における反応と拡散が並列的に進行するとした反応モデルについて数値計算を行ない、多孔質酸化鉄ペレットの還元に対する未反応核モデルの適用性を検討した。さらに未反応核モデルを適用した場合に得られる速度係数の意味づけ、前記改良モデルとの相互関係などについて考察を行なつた。

2. 多孔質ペレットの反応モデル

一般に固気反応の典型的な場合として、Fig. 1 に示すように二つの反応モデルが考えられている¹⁴⁾。その一つは反応が固体粒子の外表面から始まつて、反応生成物が層状に生成して、反応は内部の未反応相と外側の生成物相との界面でのみ起こり、この反応界面が徐々に内部に進行してゆく様式のものである。これを未反応核モデル

* 昭和45年11月6日受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所



a) Unreacted-core model b) Homogeneous-reaction model
Fig. 1. Typical reaction models on gas-solid reaction¹⁴⁾.

(Unreacted-core model)⁸⁾¹⁵⁾¹⁶⁾, 殻状モデル (Shell model)¹⁴⁾¹⁷⁾あるいは界面反応モデル (Interface-reaction model)¹⁸⁾などと呼び, 特に酸化鉄の還元ではトポケミカルモデル (Topochemical model)⁴⁾¹⁰⁾と呼ぶようである。未反応物が緻密な場合には反応ガスの内部への浸透がないから, このモデルが成立することは明らかである。もう一つのモデルは未反応物が非常に多孔質で粒内のガス流通が十分な場合である。このときは粒内の反応は均一的ないしは連続的に進行する。これを均一反応モデル (Homogeneous-reaction model)⁸⁾¹⁴⁾連続反応モデル (Continuous-reaction model)¹⁵⁾¹⁶⁾などと呼ぶ。

実際の多孔質試料では両者の中間の様式で進行する場合が多く, 多孔質酸化鉄ペレットの場合も, 緒言で述べたようにある厚さを持った反応帯が形成されるのが普通である。これを図式に示すと Fig. 2 のように表わされる。しかしこのモデルの正確な扱いは数式上複雑になるので, 実用的な立場から厳密性を多少犠牲にしても, 解析的な扱いのできるモデル, ないしはやや単純化したモデルがいくつか提案されている。中間モデル⁹⁾⁹⁾, 反応帯モデル (Reaction-zone model)¹⁸⁾, 拡散界面モデル (Diffuse interface model)¹⁰⁾などと呼ばれるのがそれである。

ここでは比較的厳密性の保持できるモデルとして, モデル設定に対し次の条件を仮定する。なおこのモデルは化学反応とガス拡散が粒内で並列に進行するとしているので“並列モデル”と呼ぶことにする。

(i) ペレットは均一な球状で, 緻密である酸化鉄小粒子の集合体であつて, 反応前の空隙率は粒内一定である。

(ii) 反応によつてペレットの大きさは変わらない。

(iii) ペレットを構成する小粒子の還元は1次可逆反応であり, トポケミカルでかつ化学反応律速で進行する。

(iv) ペレット粒内のガス拡散は有効ガス拡散係数によつて表わされる。

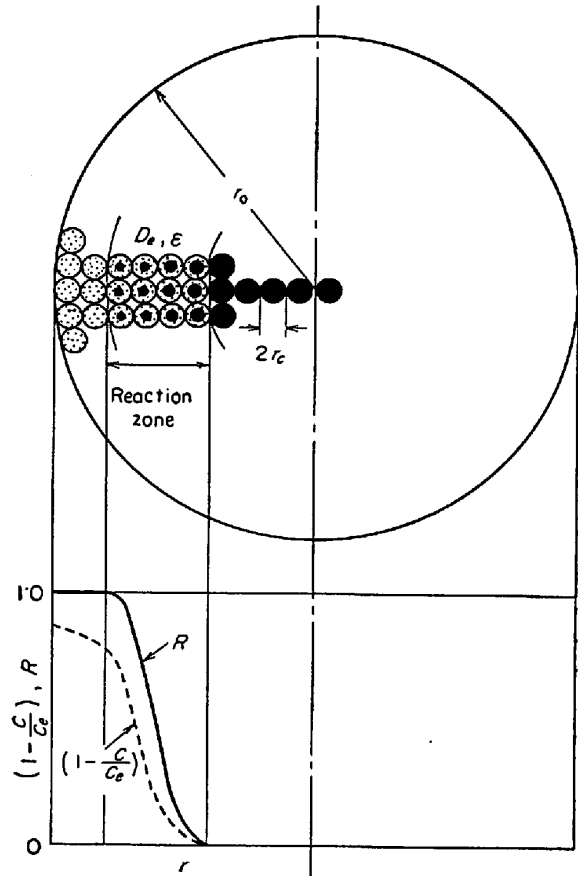


Fig. 2. Reaction model of porous pellet.

比較的普遍性のある仮定と考えるので, やや説明を加えると, 仮定(i)は粒内の気孔がほとんど開気孔である程度に焼成されたペレットの構造を小粒子の集合体と仮定するのであるゆえ妥当である。ただし小粒子の形状は球状ではなく, また粒径も一定ではないが, これは取扱いの都合上, 形状の補正も考慮した平均径を使用すればよい。

仮定(ii)については, 詳細に観察するとペレットは還元によりならかの膨張ないし収縮を示すものであるがその程度の小さい場合に限定することにする。

仮定(iii)の小粒子が反応律速であるとした点については, 通常の工業的ペレットの原料粉ではその粒度が数 10μ 以下であるから, このような粒度の酸化鉄粒子に対して, 具体的に妥当と推定される反応速度定数と有効拡散係数を使つて抵抗比を推定するならば, ほとんど反応抵抗が支配的であると考えられる。固相内拡散のような特殊な拡散抵抗がないかぎり, この仮定は採用できるものである。

仮定(iv)はペレット粒内の見掛け拡散係数を有効拡散係数と定義することであるが, その値はペレットの細孔構造によつて異なってくる可能性があるから, 一般には

ペレット粒内の局所的な還元率の関数と置くのが妥当であろう。実際の計算ではさらに仮定(v)として、

(v) ペレット外表面のガス組成は一定である。を付け加えている。これは計算を簡単にするためにガス境膜抵抗を省略したものである。

以上の仮定から、ペレット粒内のガス濃度と還元率について、物質収支から基本の微分方程式を立てると次のようになる。(記号は本報告の末尾参照)

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial \theta} = D_e \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{3(1-\varepsilon_0)}{r_c} \cdot k_c \left(1 + \frac{1}{K} \right) \cdot (1-R)^{2/3} (C_e - C) \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{\partial R}{\partial \theta} = \frac{3}{d_0 r_0} \cdot k_c \left(1 + \frac{1}{K} \right) \cdot (1-R)^{2/3} (C_e - C) \dots\dots\dots (2)$$

ここで気孔率 ε と有効拡散係数 D_e とは還元率 R の関数と考えて、次のように置くのが適当であろう。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + A \cdot R \dots\dots\dots (3)$$

$$D_e = B \cdot \varepsilon^a = B(\varepsilon_0 + A \cdot R)^a \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 A 、 B 、 a は実験条件によつて決まる定数である。

(1)、(2)式の境界条件としては次のものが採用できる。

- (i) $\theta \geq 0$, $r = r_0$ で, $C = C_0$, $R = 1 \cdot 0$
- (ii) $\theta \geq 0$, $r = 0$ で, $(\partial C / \partial r) = 0$, $(\partial R / \partial r) = 0$
- (iii) $\theta = 0$, $r < r_0$ で, $C = C_e$, $R = 0$

(1)、(2)式を上境界条件で解けばペレット粒内のガス濃度と還元率の分布が求められることになる。さらにその還元率分布から任意時刻におけるペレット全体の平均還元率は次式で計算される。

$$\bar{R} = \frac{3}{4\pi r_0^3} \int_0^{r_0} 4\pi r^2 R dr \dots\dots\dots (5)$$

ところで(1)、(2)式は非線形であるから、これを解くには数値計算によらなければならず、それはかなり厄介である。そこで数値計算を避けて、解析解の得られるモデルにしたのが、次節で紹介するISHIDAら⁸⁾その他¹⁰⁾¹³⁾の反応帯における還元率分布を無視したモデルである。井本は²⁰⁾これを“中間モデル”と名付けているが、反応帯におけるガス側の濃度分布だけを考慮した点ではまさに中間モデルという名にふさわしいので、ここでもこのモデルをそう呼ぶことにする。固体側の分布を考慮していないから不完全ではあるが、未反応核内へのガス拡散があるモデルの特性を調べるのに便利であるので次節でやや詳しく検討する。

BOWENら¹¹⁾の拡散界面モデルは反応帯の厚みを粒径よりは十分小さいある一定値として、この中でのガス濃度と反応率の分布は直線的であると仮定したものである。この条付が確認できれば、2次以上の反応などを扱うには計算が簡単になり便利であろう。SZEKELYら¹²⁾は固体の構造から気孔率の小さい場合に相当する気孔モデル(Pore model)と気孔率の大きい場合の粒子モデル(Grain model)の2つを提案している。後者は先の著者の仮定と同様の構造モデルになつており、小粒子内の拡散抵抗も考慮した速度式を採用している。彼らは未反応核モデル、気孔モデル、粒子モデルの相互関係などを検討しているが、反応の進行方向が一次元である点と、変数が無次元化された結果にまとまつていない点で、応用範囲が限定されよう。

3. 反応帯における還元率分布を無視したモデル (中間モデル)

ペレット粒内における局所的な反応速度式を考える場合に、反応帯内における固体側の反応率が関与しないとする中間モデルでは、その基礎式は(1)、(2)式において、反応項の $(1-R)^{2/3}$ を一定と置く形になり線形化する。さらに固気反応であるから、ガスと固体の容積当量の比が大きいことより、擬定常状態の仮定を採用すると²¹⁾、粒内のガス濃度分布については定常解を求めればよいことになり、その解析解は簡単に求められる。すなわち反応初期の還元物相の外殻が生成しない段階を考えると触媒反応などにおけるTHIELE²²⁾の扱いと同じになる²³⁾。反応外殻が生成した後については、未反応核には同様の基礎式を、反応外殻には粒内拡散のみの式を適用すればよい。

ここでISHIDAら⁸⁾の論文と重複するが、中間モデルにおけるガス濃度分布の式を示すと以下のようなになる。ただし半径 r とガス濃度 C は次のように無次元化して扱う。

$$X = r/r_0, \quad Y = C/C_e$$

未反応核について ($X_i \geq X \geq 0$)

$$\frac{1-Y}{1-Y_i} = \left(\frac{X_i}{X} \right) \cdot \left(\frac{\sin h \phi X}{\sin h \phi X_i} \right) \dots\dots\dots (6)$$

反応外核について ($1 \cdot 0 \geq X \geq X_i$)

$$\frac{Y-Y_0}{Y_i-Y_0} = \left(\frac{X_i}{X} \right) \cdot \left(\frac{1-X}{1-X_i} \right) \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 X_i と Y_i は反応外殻と未反応核との界面における X と Y の値であり、 Y_0 はペレット表面における Y の値である。 ϕ はTHIELEのモデュラスと呼ばれるもので次式で定義するものである。

$$\phi = r_o(K_c/D_{e,o})^{1/2}$$

ただし,

$$K_c = \frac{3(1-\epsilon_o)}{r_c} \cdot k_c(1+1/K)$$

で, K_c はペレット単位容積当たり換算した反応速度定数であり, $D_{e,o}$ は未反応核内の有効拡散係数である.

一方反応界面では擬定常拡散の仮定から, 次式が成立する.

$$D_{e,o} \left(\frac{dY}{dX} \right)_{i,o} = D_{e,p} \left(\frac{dY}{dX} \right)_{i,p} \dots\dots\dots (8)$$

ここで添字の i は反応界面の位置を, o と p は未反応核側と反応外殻側をそれぞれ表わす. (6), (7)式から濃度勾配を求めて(8)式に代入して, 界面でのガス濃度 Y_i を表わす式を求めれば次のようになる.

$$\frac{Y_i - Y_o}{1 - Y_i} = \frac{1}{j} (1 - X_i) (\phi X_i \coth \phi X_i - 1) \dots (9)$$

ここで $j = D_{e,p}/D_{e,o}$ で反応の前後における有効拡散係数の比である.

いま Y_i の X_i による変化を $Y_o=0, j=1.0$ とした場合について図示すると Fig. 3 のようになる. 未反応核モデルでは Y_i は $X_i=0.50$ に対して対称になるが²⁴⁾, この場合は ϕ が小さくなると非対称になっている. これは未反応核内へのガスの浸透する影響が表われているとみることができる.

ISHIDA ら²⁵⁾は(6)~(9)式に相当する式を境膜抵抗も含めた一般式の形で示しているが, 彼らは総括反応速度式をペレット最外周の小粒子が反応を終了するまでの第1期と, その後の反応外殻が生成している第2期とに分けて求めている. モデルの設定から, 第1期の間は時間

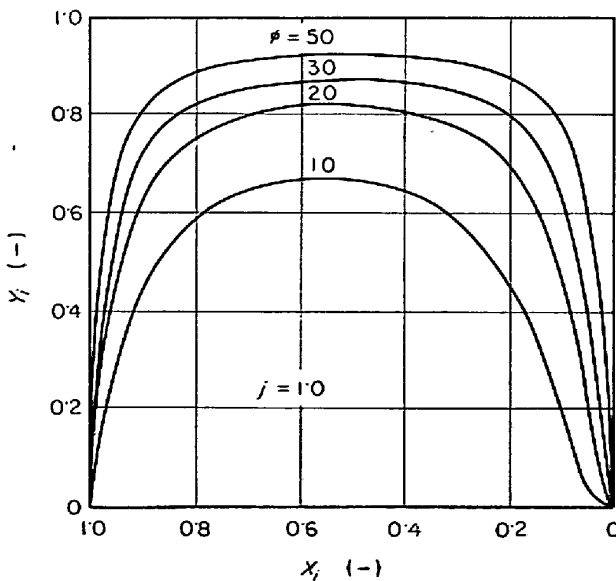


Fig. 3. Gas concentration at the interface in the intermediate model.

に対して総反応率は直線的に増大することになる. この点を実際の傾向とは必ずしも一致しないと考えられる.

ここでは中間モデルが本来近似を含むので, 簡単に最初から(6), (7)式で示される濃度勾配を保つたまま, その反応量に相当するだけ, 反応外殻と未反応核との界面が内部へ移動すると考えて, 総括の反応速度式を求めてみる. これは界面における濃度勾配を使つて次式で表わされる.

$$V = -d_o(1-\epsilon_o)4\pi r_i^2 r_o \left(\frac{dX_i}{d\theta} \right) = -4\pi r_i^2 D_{e,o} \left(\frac{C_e}{r_o} \right) \left(\frac{dY}{dX} \right)_{i,o} \dots\dots\dots (10)$$

(6)式から濃度勾配を求めて, 積分形にすると次式が得られる.

$$\frac{6}{\phi^2} \ln \frac{e^\phi(\phi-1) + e^{-\phi}(\phi+1)}{e^{\phi X_i}(\phi X_i - 1) + e^{-\phi X_i}(\phi X_i + 1)} + \frac{1}{j} (1 - 3X_i^2 + 2X_i^3) = \frac{6D_{e,o}(C_e - C_o)}{d_o(1-\epsilon_o)r_o^2} \cdot \theta \dots\dots\dots (11)$$

ここで ϕ の大きさから, $e^{-\phi X_i} \approx 0$ とおけるならば ($\phi X_i \geq 3.0$ ならば $e^{-\phi X_i} \leq 0.005$), (11)式は次のようになる.

$$\frac{6}{\phi^2} \ln \frac{\phi-1}{\phi X_i - 1} + \frac{6}{\phi} (1 - X_i) + \frac{1}{j} (1 - 3X_i^2 + 2X_i^3) = \frac{6D_{e,o}(C_e - C_o)}{d_o(1-\epsilon_o)r_o} \cdot \theta \dots\dots\dots (12)$$

この式で左辺の各項を考えると, 第1, 2項が未反応核内の抵抗に, 第3項が反応外殻内の拡散抵抗によるものである. 未反応核モデルにおける速度式の積分形は, 左辺が第2項と第3項のみの形になるから²⁴⁾, 第1項の他2項に対する相対的大きさが, 未反応核モデルとの比較において, その違いを表わすことになる.

いま $j=1.0$ の場合について, $X_i=0.50$ ($\bar{R}=0.875$) における第1項の左辺全体に占める割合を求めれば, $\phi=10\sim 100$ に対して, $5.7\sim 0.1\%$ である. したがつて $\phi=10$ 以上の場合には, 未反応核モデルの式を適用してもその誤差は6%以下であるとみることができる. ただし, 未反応核モデルの式を適用して得られる速度係数のうち, 粒内拡散係数は(12)式から, 反応外殻についての $D_{e,p}$ になるが, 反応速度定数は正しくは $(K_c \cdot D_{e,o})^{1/2} / (1+1/K)$ に相当するものであることに注意すべきである.

ROSTOVITSEV¹²⁾はガス境膜抵抗も入った形で, (11)式に相当する式を示しており, $\phi=10\sim 50$ において, (12)式の左辺第1項を省略した式が使えらるとしている. (11)

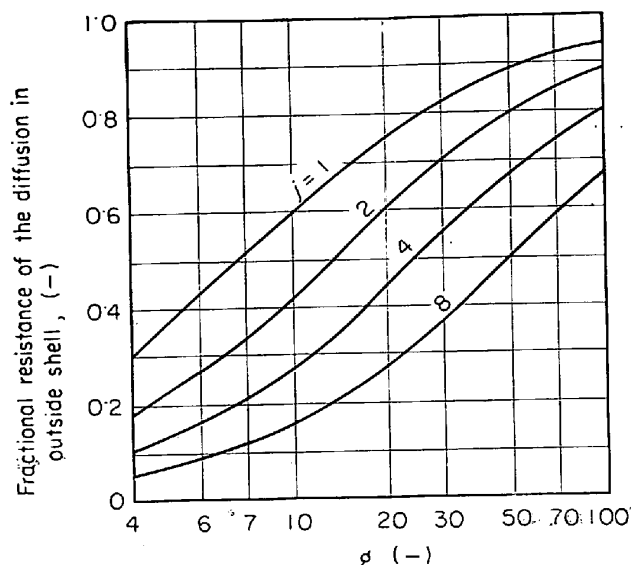


Fig. 4. Fractional resistance of diffusion in outside shell calculated from Eq.(12) for $X_i=0.5\sim 1.0$ in the intermediate model.

(12)式において $X_i=0$ とすると反応項は無窮大になり、反応抵抗が過大になるが、これは設定モデルの矛盾によるものである。これらの式は X_i の非常に小さいところまで適用すべきではない。また(11)式で $\phi \rightarrow 0$ として、反応律速に相当する式を求めると、固体の未還元率に一次の反応式となり¹²⁾、やはり実際とのずれが大きくなる。

ところで(12)式から $X_i=0.50$ までの反応外殻内の拡散抵抗の全抵抗に占める割合を図示すると Fig. 4 のようになる。先述のように ϕ が大きいほうが未反応核モデルへの近似がよくなるが、 ϕ が大きい場合には拡散抵抗の割合が大きくなっている。いいかえると未反応核モデルに近い進行様式であつて、反応抵抗が律速的になることはありえないと考えられる。もつとも反応前後の拡散係数の比 j が非常に大きいならば、この限りではない。しかし j が大きいことは緻密ペレットの場合に近づくことを意味している。

次に緻密ペレットを想定した完全な未反応核モデルの場合の反応速度と、この中間モデルによる反応速度との比を求めてみよう。これは次式で与えられる。

$$y = \frac{4\pi r_i^2 \cdot D_{e,o} (dC/dr)_{i,o}}{4\pi r_i^2 \cdot k_c (1+1/K) \cdot (C_e - C_i)} \dots\dots\dots (13)$$

濃度勾配を入れて計算すると次のようになる。

$$y = 3(1 - \epsilon_0) \left(\frac{r_0}{r_c} \right) \cdot \frac{1}{\phi} \left(\coth \phi X_i - \frac{1}{\phi X_i} \right) \dots\dots\dots (14)$$

この y は未反応核内にもガスが拡散するため、有効な

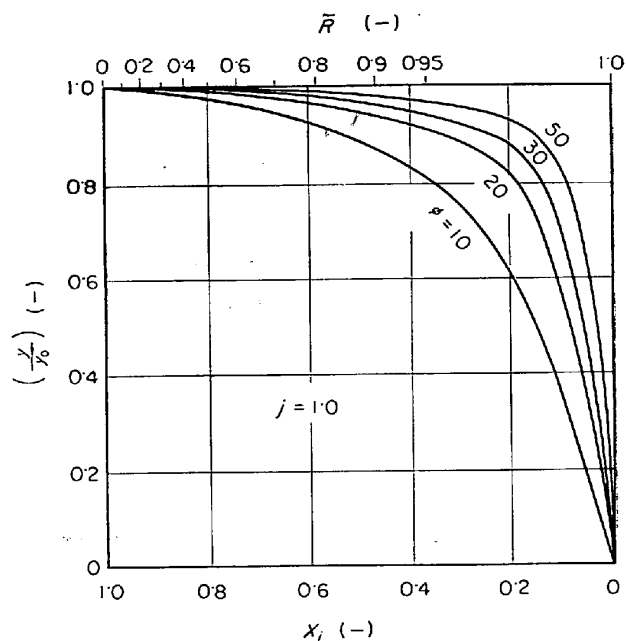


Fig. 5. Relative variation of the magnifying factor of reaction surface in the intermediate model.

反応界面積が未反応核モデルの場合より大きくなった効果を表わすものと考えることができる。 $\phi X_i \geq 3.0$ では $\coth \phi X_i = 1.0$ であるから、いま $r_0 = 0.50 \text{ cm}$, $r_c = 0.001 \text{ cm}$ (10μ), $\epsilon_0 = 0.25$, $\phi = 30.0$ として $X_i = 1.0$ における y を求めれば 37.5 となる。さらに y の X_i による変化を知るために $X_i = 1.0$ における y を y_0 として、 (y/y_0) の値の X_i による変化を図示すると Fig. 5 のようになる。これから $\phi = 20$ 以上であると $\bar{R} = 90\%$ 以下における y の変化は小さく、見かけ上一定と考えても支障ない程度である。

一方、均一反応モデルとの比較を求める意味で、触媒反応で使われる有効係数に相当するものを求めてみよう。これは次式で求められ、

$$F_f = - \frac{4\pi r_i^2 D_{e,o} (dC/dr)_{i,o}}{(4/3)\pi r_i^3 K_c (C_e - C_i)} \dots\dots\dots (15)$$

濃度勾配を入れて計算すると次のようになる。

$$F_f = \frac{3}{\phi X_i} \left(\coth \phi X_i - \frac{1}{\phi X_i} \right) \dots\dots\dots (16)$$

設定モデルから当然のことであるが、(16)式は $X_i = 1.0$ とすると THIELE の扱い²²⁾における有効係数 E_f の式になる。しかし(16)式から E_f は X_i に対して逆比例的であるから、反応外殻の生成が進むと大きく変化することになる。先の y の値が比較的一定であることを考えると、反応外殻が形成する場合は、均一反応モデルよりも未反応核モデルに近いとみるべきであり、二者のうちから使用モデルを選ぶならば、未反応核モデルを選ぶべ

きであるといえよう。

4. 並 列 モ デ ル

本節では(1), (2)式を直接に数値計算で解く並列モデルについて検討してみる。(1), (2)式の数値計算を行なうには, 差分化した計算式にしなければならないが, それは常法²⁵⁾により次のようにした。

$$Y_{m,n+1} = \left\{ \left(1 + \frac{2}{m} \right) Y_{m+1,n} - \left(M - 2 - \frac{2}{m} \right) Y_{m,n} + Y_{m-1,n} \right\} / M + \frac{K_c}{\varepsilon} (1 - R_{m,n})^{2/3} (1 - Y_{m,n}) \Delta \theta \dots (17)$$

$$R_{m,n+1} = \frac{K_c C_e}{d_o (1 - \varepsilon_o)} (1 - R_{m,n})^{2/3} (1 - Y_{m,n}) \Delta \theta + R_{m,n} \dots (18)$$

また平均還元率の(5)式は次式になる。

$$\bar{R}_n = \frac{3}{m_o^3} \sum_1^{m_o} (m^2 R_{m,n}) \dots (19)$$

ここで添字の m はペレット半径を m_o に等分割して, 中心より m 番目の位置を, n は時間増分の倍数を表わす。 M は計算モデュラスで次式で定義するものである。

$$M = \frac{r_o^2 \Delta X^2 \varepsilon}{D_e \Delta \theta}$$

ΔX と $\Delta \theta$ は半径と時間の増分である。 試行計算から数値計算の安定と収束性を確保するためには次の条件が必要のようである。

$$m_o \geq \phi \dots (20), \quad M \geq 4.0 \dots (21)$$

計算の対象としては, 550°C の H_2 ガスで Fe_3O_4 ペレットを還元する場合を選んだが, THIELE モデュラス ϕ の値を合わせれば, 計算結果は他の場合にも適用できる。 ただし実際の条件のまま計算すると, 単純な加算が 10^{-6} sec 程度でできる高速計算機を使つても (本研究では, UNIVAC-1107 を使用), 計算時間が膨大になる。 そこで計算時間の節約のため, 酸化鉄中の被還元酸素濃度 d_o を数千分の一に小さくして計算した。 (d_o の単位は酸素量をガス容積に換算して, 容積比で表わしてある。) d_o を小さくすると界面移動の拡散過程におよぼす影響が強調されることになるが, 後で述べるようにこのための誤差は数%以下と推定されるので, モデル全体の特性を調べる上ではさしつかえないと考えられる。 次に計算結果を示す。

最初に気孔率 ε と有効拡散係数 D_e が還元率に関係なく一定とした場合であるが, Fig. 6~8 は, $\phi = 30, 100, 10$ の場合の粒内のガス濃度分布と還元率分布を示

したものである。還元が進行しても還元率分布曲線の形はあまり変わらず平行的に移動している。 Fig. 7 の $\phi = 100$ では還元率分布曲線の勾配が非常に大きくなっている。 Fig. 8 の $\phi = 10$ では, 平均還元率 \bar{R} が 50% であるのに, すでにペレットの中心の粒子でも還元が始まっている。 すなわち反応帯がペレットの全域にわたっている。

Fig. 7 で $\bar{R} = 95\%$ の線に沿つて一点鎖線が描いてあるが, これは反応外殻内のガス拡散が完全な定常状態を示す場合の濃度曲線で, (7)式を使つて求めたものである。 d_o が実際の値ならばガス濃度はこの線と一致すると考えられるが, ここでは $1/8000$ に縮小してあるために図のような差がでている。 しかし両者の差はガス拡散の推進力で考えて相対的には 5% 以下である。 移動界面を伴う拡散過程の擬定常性については多くの検討がなされているが, BOOTH²⁶⁾ は一次元拡散の場合の濃度勾配の

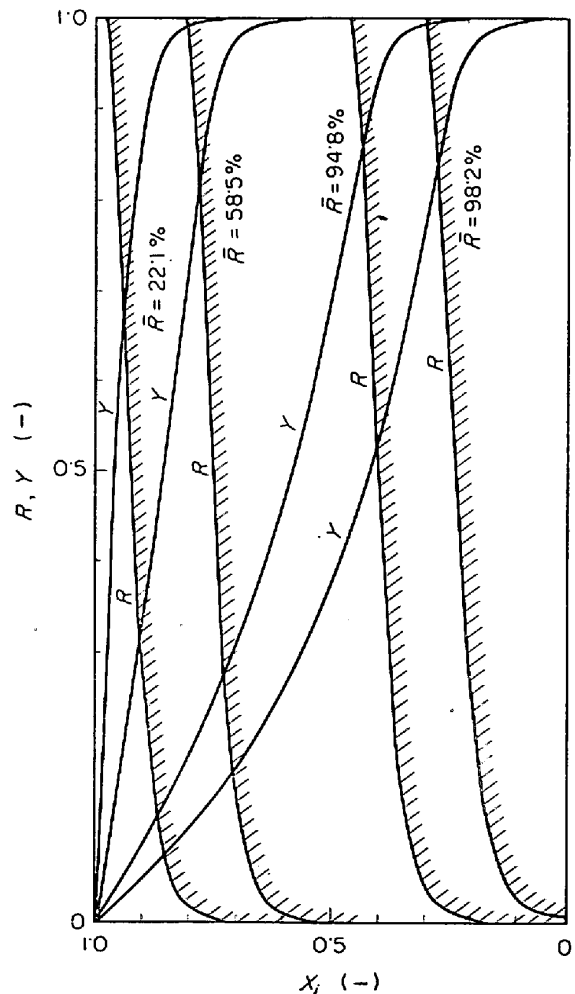


Fig. 6. Profiles of fractional reduction and gas concentration at various average reduction degrees for $\phi = 30$ in the parallel model.

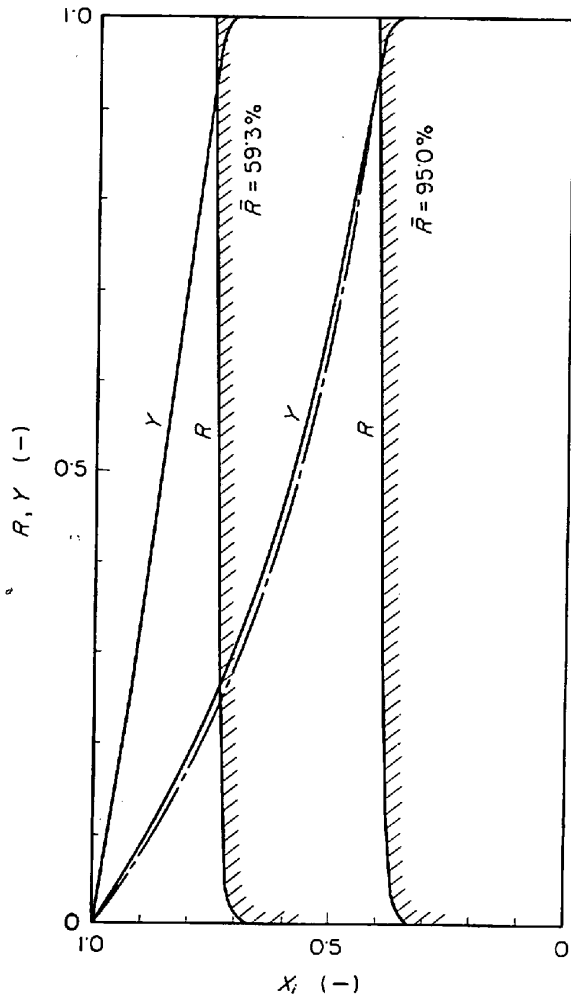


Fig. 7. Profiles of fractional reduction and gas concentration for $\phi=100$.

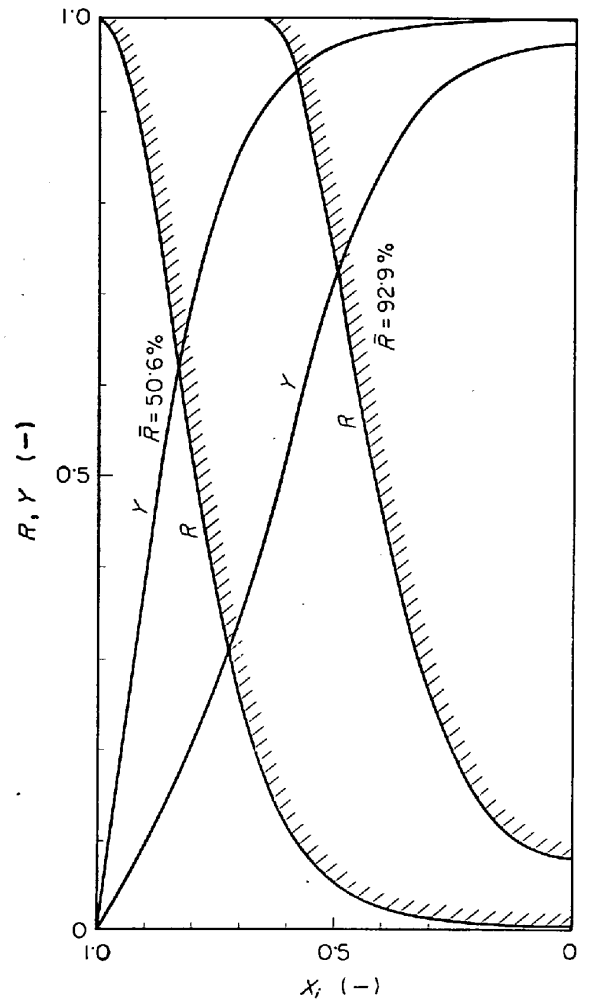


Fig. 8. Profiles of fractional reduction and gas concentration for $\phi=10$.

変化を図示しており、容積当量比が1で最大点で10%、3で20%程度になっている。ここでの容積当量比は、 $(C_i - C_0)/d_0(1 - \epsilon_0)$ で計算されるが、 d_0 を1/8000としても0.4以下である。

Fig. 9は上の三つの場合の時間 θ 対平均還元率 \bar{R} の関係、すなわち還元曲線である。 d_0 を小さくしたために時間軸が非常に短縮されているが、相対値で考えれば還元曲線の形状を表わしているとみられる。計算では有効拡散係数 D_e はいずれの場合も $0.350 \text{ cm}^2/\text{sec}$ として k_c の値を変えているため、後半の還元曲線は3者ともほとんど同じになっている。

以上のような計算結果から未反応核モデルとの対比を検討しなければならないが、一つの方法として、YAGI and ONO²⁷⁾の提案に準じた図解法がある。すなわち、未反応核モデルが成立している、反応と拡散の2過程の混合律速の場合 $\theta / \{1 - (1 - \bar{R})^{1/3}\}$ の値を $\{1 + (1 - \bar{R})^{1/3} - 2(1 - \bar{R})^{2/3}\}$ に対してプロットすれば直線関係が得ら

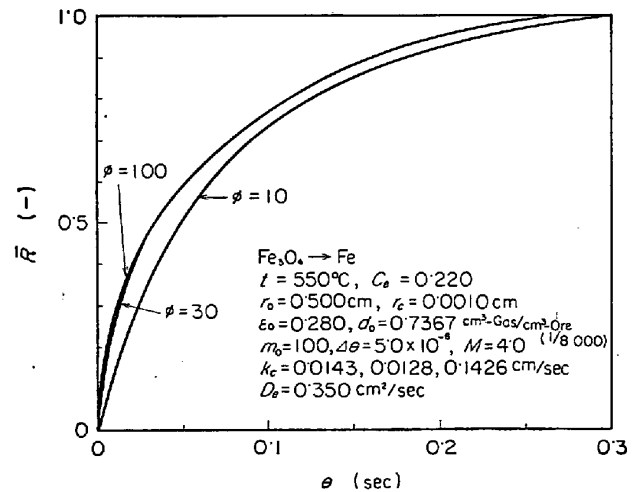


Fig. 9. Calculated reduction curves for $\phi=10, 30,$ and 100 in the parallel model.

れるはずである。Fig. 10はFig. 9のデータを含め、 $\phi=10 \sim 100$ の場合の計算結果に対して、このプロットを試みたものである。これから $\phi=10$ の場合を除くと

Table 1. Recalculated results of coefficients from the linearity of plots in Fig. 10.

ϕ		100	50	30	20	10
D_e	cm ² /sec	0.3500	0.3500	0.3500	0.3500	0.3500
k_c	cm/sec	0.1426	0.3565	0.1283	0.05704	0.01426
θ_D	sec	0.283	0.279	0.271	0.260	
θ_C	sec	0.010	0.015	0.025	0.040	
*	D'_e	cm ² /sec	0.355	0.360	0.371	0.386
	D'_e/D_e	—	1.014	1.028	1.060	1.103
*	k'_c	cm/sec	26.52	17.68	10.61	6.63
	k'_c/k_c	—	18.7	49.6	82.7	116.2
	$(K_c D_e)^{1/2}/(1+1/K)$	cm/sec	15.4	7.70	4.62	3.08
	γ_0	—	10.8	21.6	36.0	54.0
	$k'_c/k_c/\gamma_0$	—	1.73	2.30	2.30	2.15

* D'_e and k'_c are recalculated values.

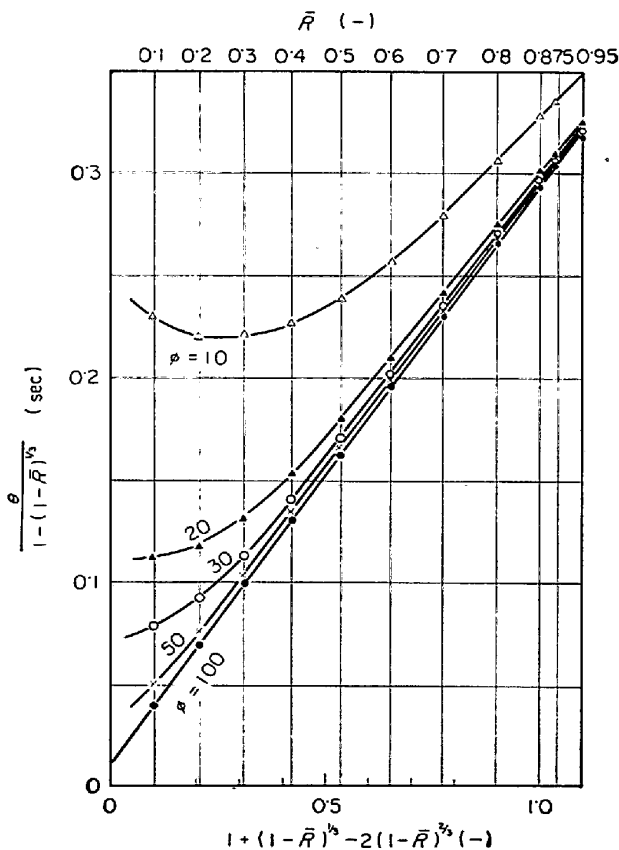


Fig. 10. Graphical check for applicability of unreacted-core model.

低還元率 $\bar{R}=0\sim 30\%$ ではややずれるが、それ以上では直線的であるとみられる。低還元率でのずれも、高還元率部分の直線関係を外挿したものと反応曲線に換算して比較すると、その差はごくわずかである。したがって ϕ が 20 以上であれば少なくともその反応曲線は未反応核

モデルを適用した式でも再現できるといえる。

Fig. 10 のプロットで未反応核モデルが成立する場合、直線の切片が化学反応抵抗によつて消費されるに相当する反応時間 θ_c であり、勾配が粒内拡散抵抗によつて消費される時間 θ_D に当たるが、この考えから、 $\phi = 20\sim 100$ に対して拡散係数と反応速度定数を逆算した結果を Table 1 に示した。なおこの表には計算で与えた D_e, k_c および前節の中間モデルを適用した場合の見掛反応速度定数、ならびに $X_i=1.0$ における反応界面積の拡大係数 γ_0 の値も併記してある。

先の d_0 を縮小したための誤差が伴っているから厳密な比較は無理であるが簡単に考察してみる。 $\phi=100$ の場合、 θ_D と θ_c の比からほとんど反応外殻内の拡散律速と考えられるが、この場合の逆算した D_e の値は初めに与えたものとよく一致している。 ϕ が小さくなると、 D_e は大きくなる傾向を示すが、その程度は 10% 以内である。数値計算で d_0 を小さくしているために、一般には D_e の逆算値は真の値より大きくなる傾向を持つはずであるが、この程度に一致していることから d_0 縮小の誤差は小さいとみられる。

一方 k_c の逆算値をみると、これは θ_c の絶対値が小さい点で計算誤差がやや大きくなっていると考えられるが、小粒子についての k_c に比較するとかなり大きくなっている。その拡大率をみると、中間モデルの場合の約 2 倍になつているといえる。すなわち反応帯内の還元率分布を認めると、有効な反応界面積は 2 倍くらいに拡大する。したがって実際の多孔質ペレットでは、相対的な化学反応抵抗は中間モデルから推定される値の 1/2 くらいになつており、Fig. 4 から考えて拡散抵抗が圧倒的に

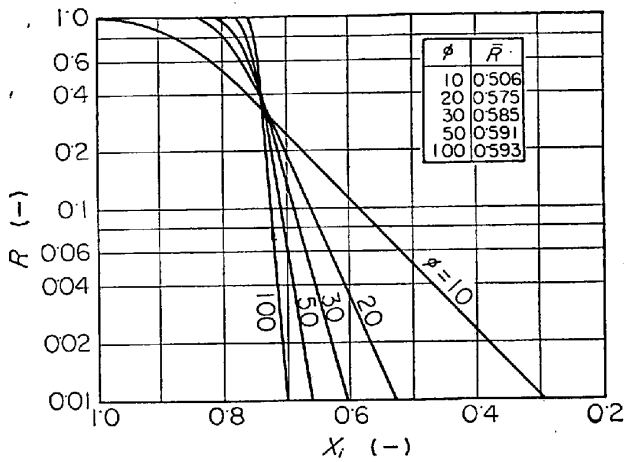


Fig. 11. Semilog plots of fractional reduction in the parallel model.

大きくなる場合が多いとみなくてはならない。もつともこれは ϵ と D_e が還元によつて変化しないと仮定した場合である

Fig. 11 は還元率分布を半対数紙にプロットしたものである。これから $R=50\%$ 以下ではほとんど直線的であり、 $R=50\%$ 以上でも直線関係からのずれは小さいので、還元率の分布は近似的に次式で表わすことができよう。

$$R = \exp[-F(X_m - X)] \dots \dots \dots (22)$$

ただし、 X_m は Fig. 11 の直線関係を $R=1.0$ まで外そうした X の値である。勾配 F は \bar{R} によつてわずかに変化するが、その程度は小さく ϕ に対しては比例的に変化しており、大体 $F=0.90\phi \pm 3\%$ である。そこで反応帯の厚みを (22) 式による $R=0.05 \sim 1.0$ の範囲とするならば、その値は X の単位で $3.3/\phi$ 程度になる。概略の反応帯の厚さを推定するのに役立つであろう。

さて次に気孔率 ϵ と有効拡散係数 D_e が還元率 R によつて変化する場合を検討してみよう。緻密な Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 などが Fe まで還元されると、その容積はほぼ $1/2$ になること、多孔質体中の有効拡散係数は気孔率 ϵ の $1.0 \sim 2.0$ 乗に比例することから²⁸⁾、前述の (3)、(4) 式において係数は次のように置くのが適当である。

$$A = 0.50(1 - \epsilon_0), \quad a = 1.0 \text{ or } 2.0$$

そこで未還元相基準の D_e を使って、 $\phi=30$ の場合について、上の係数を入れた (3)、(4) 式により計算した粒内の還元率分布の例を Fig. 12 に示した。これを見ると D_e が変化する場合は高還元率側でやや反応帯の幅が広くなる傾向が表われているが、その程度はわずかである。還元曲線に対する未反応核モデルでの反応-拡散の混合律速プロットによる直線性も同程度である。した

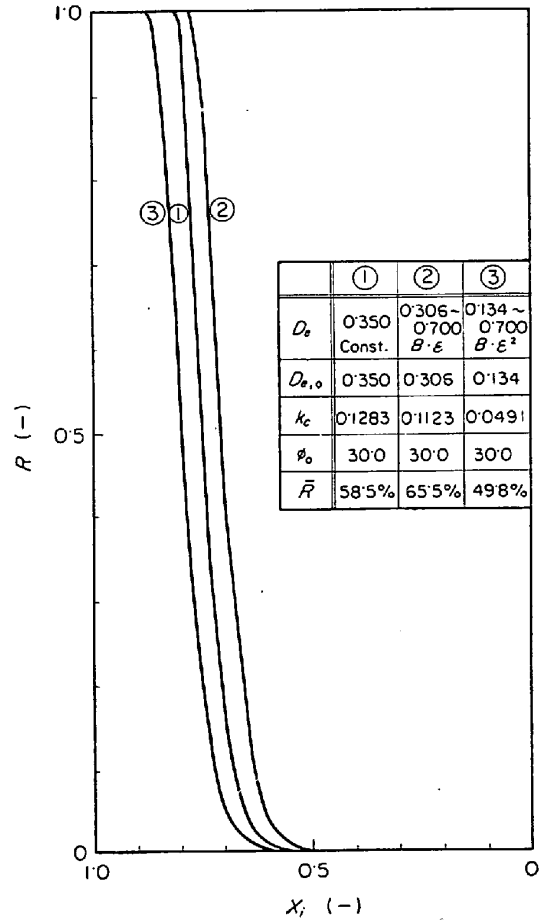


Fig. 12. Comparison of profiles of fractional reduction with various functions on D_e .

がつて ϵ 、 D_e が変化する場合も未還元相の $D_{e,0}$ を使つた ϕ で考えれば基本的には先述の結果が共通して使えるものと推定される。

Table 2 には混合律速プロットから逆算した諸係数を示した D_e が変化する場合、その逆算値は還元相の $D_{e,p}$ ではなく、未還元相の $D_{e,0}$ との中間値になっている点が注目される。当然ながら反応抵抗の割合は、 $D_{e,p}$ と $D_{e,0}$ の比 j が大きくなると、大きくなっており、中間モデルの (11) 式から推定されると同様な変化を示すようである。また反応界面積の拡大率は j が大きくなると、小さくなる傾向にある。したがつて多孔質ペレットの還元データを解析する場合、未反応核モデルの適用性については、未還元相基準で求めた ϕ が 20 以上であれば、妥当であると考えてよいが、その解析結果については、 D_e の変化によつて上述のような傾向のあることを理解しておく必要がある。

最後に実際の多孔質ペレットの還元時における ϕ の推定になるが、これはペレットの特性値や還元条件によつて異なってくるから一概には論じられないが、Fig. 13 に水素還元における一つの推算例を示した。ペレット半径

Table 2. Comparison of recalculated coefficients at the various types of D_e .

ϕ		30	30	30
Type of D_e	cm ² /sec	Const.	$B \cdot \varepsilon$	$B \cdot \varepsilon^2$
D_e	—	0.350	0.360~0.700	0.134~0.700
j	—	1.00	2.28	5.22
k_c	cm/sec	0.1283	0.1123	0.0491
d_o	—	0.7367	2.947	0.7367
θ_D	sec	0.271	0.715	0.270
θ_C	sec	0.025	0.150	0.100
$\theta_C/(\theta_D + \theta_C)$	—	0.085	0.174	0.270
* D'_e	cm ² /sec	0.371	0.562	0.370
$D'_e/D_{e,p}$	—	1.060	0.805	0.530
* k'_c	cm/sec	10.61	7.073	2.650
k'_c/k_c	—	82.7	62.7	54.0
$(K_C D_e)^{1/2}/(1 + 1/K)$	cm/sec	4.62	4.05	1.77
γ_o	—	36.0	36.0	36.0
$k'_c/k_c \gamma_o$	—	2.30	1.74	1.50

* D'_e and k'_c are recalculated values.

を 0.5 cm, 構成小粒子の半径を 0.001 cm (10 μ) とし, 気孔率は低温領域 (570°C 以下) では magnetite ペレットで 0.280, 高温領域 (570°C 以上) では wustite ペレットで 0.360 とし, 反応速度係数には低温領域に中村²⁷⁾のブラジル粉鉱石についての実験値を, 高温領域に KOHL ら³⁰⁾の wustite 薄片についてのデータを採用した. $D_{e,o}$ については著者ら²⁴⁾の低温領域におけるペレット還元解析結果で, 拡散率 δ が約 0.13 であったので, この値を全域に適用した. 図中の ϕ の絶対値は正確なものでも, 普遍性のあるものでもないが, 相対的に温度に対する傾向は実験的に観察されるもの²⁾と対応しているようである. すなわち 500°C 以下の低温領域と, 570°C~800°C 間の中間温度域で ϕ の値が小さくなり, トポケミカル様式からのずれが大きくなるものと予想される.

一酸化炭素による還元の場合には, 実験的にはトポケミカル様式からのずれが水素還元の場合より大きくなっているが³²⁾この場合ガス拡散係数 D_G は 5.5 分の 1 程度に小さくなり, 緻密酸化鉄の反応速度も同程度に小さくなると³⁰⁾推定されるが, 一酸化炭素還元では還元による粒子径の膨張がかなりあるために拡散率が大きくなって, 結果的に ϕ が小さくなるものと想像される. しかしながら確実な議論を進めるためには, 今後還元時のペレット構造がはつきりした条件での実験結果を得る必要が

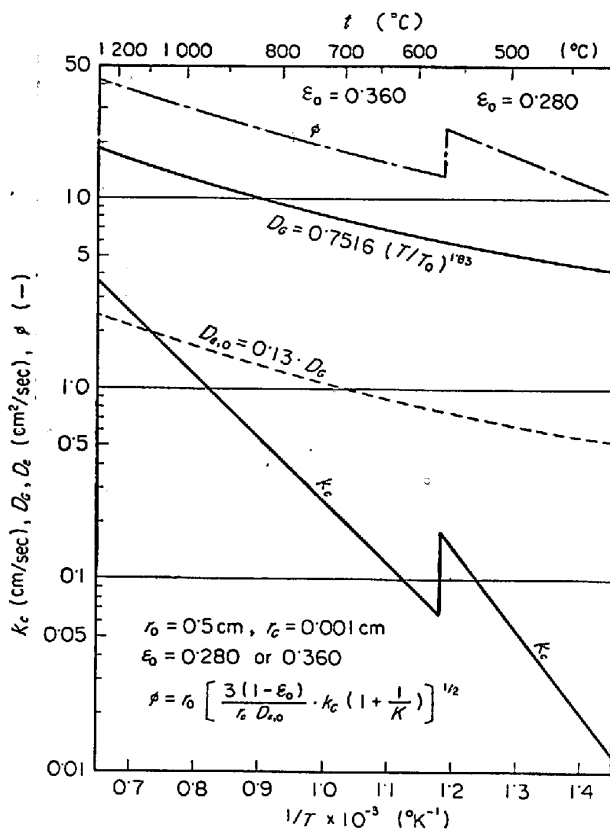


Fig. 13. Estimated values of ϕ for hydrogen reduction of porous pellet.

あるように思う.

5. 結 言

多孔質な酸化鉄ペレットの還元反応を解析する場合の反応モデルについて検討した. これらの反応モデルの代表的なものとして, ペレット粒径に関してトポケミカルに反応が進行して, 未反応核内へのガスの拡散がないとする未反応核モデル, 固体側の反応の進行はマクロにトポケミカルであるが, 未反応核内へのガスの浸透はありうるとする中間モデル, 反応帯が形成されて, この中では還元反応とガス拡散が並列に進んでいるとする並列モデル, ペレット粒内の小粒子が均一に反応するとした均一反応モデルがある.

未反応核モデルは, その数式的扱いの容易さから従来最も広く使われてきたものであるが, 実験的な観察からは並列モデルが最もふさわしいと考えられる. しかし並列モデルによる計算は非線形の微分方程式を解くことになり厄介であることから中間モデルが提出されている. このモデルはガス側のみ反応帯を考えるモデルで不完全であるが, 解析解の得られる点で, 未反応核内へのガス拡散の影響を調べるのに便利である.

中間モデルにおける粒内のガス濃度分布, 反応速度式未反応核モデルへの近似性, 反応抵抗と拡散抵抗の相対値, 反応界面積の拡大係数などを検討した. これから, 中間モデルでは未反応相の拡散係数基準で求めた THIELE のモデュラス $\phi = r_0 [3k_c(1+1/K) \cdot (1-\varepsilon_0)/r_c D_{e,o}]^{1/2}$ の値が 10 以上であると, その反応の進行様式は未反応核モデルの場合に非常に近い結果になる. ただし未反応核モデルを適用して求められる見かけの反応速度定数は真の速度定数と拡散係数の積の 1/2 乗に比例するものである. またこのモデルによる反応有効係数の検討から, 反応外殻の形成する場合には均一反応モデルの適用は妥当でないことがわかった.

並列モデルについても, 電算機による数値計算の結果から同様の検討を行なった. 未反応核モデルの適用性については, 未還元相基準の ϕ が 20 以上であれば, 見かけ上未反応核モデルの式を適用しうる. しかし反応界面積の拡大率は, 拡散係数が還元により変化しないとした場合, 中間モデルの値の約 2 倍になり, この点から反応抵抗の相対値は非常に小さくなる. 一方粒内における還元率分布曲線は近似的に (22) 式で表わされ, 反応帯の幅を $R = 0.05 \sim 1.0$ の範囲とすると, それはペレット半径の比で $3 \cdot 3 / \phi$ 程度となる.

実際に多孔質ペレットを還元する際の ϕ の推定は正確には困難であるが, 水素還元の場合 20 前後であり, 温度範囲によつて未反応核モデルが適用できない場合も考えられる.

記 号

- C, C_o, C_i, C_e : 反応生成ガスの濃度, ペレット外表面, 反応界面, 平衡状態における生成ガスの濃度, mol/cm³
- d_o : 酸化鉄中の被還元酸素濃度, mol/cm³ or cm³-gas/cm³-oxide
- $D_C, D_e, D_{e,o}, D_{e,p}$: ガス拡散係数, ペレット粒内の有効拡散係数, 未還元相および反応生成物相における有効拡散係数, cm²/sec
- E_f : 反応有効係数, -
- F : 係数, -
- j : 未還元相と還元相との有効拡散係数の比 $= D_{e,p} / D_{e,o}$, -
- k_c : 化学反応速度定数, cm/sec
- K_c : ペレット単位容積当たりの反応速度定数, 1/sec
- K : 還元反応の平衡定数, -
- M : 計算モデュラス $= r_0^2 \Delta X^2 \varepsilon / D_e \Delta \theta$, -
- m_o : ペレット半径の分割数
- m : 中心より m 番目の位置
- n : 時間増分の倍数

- r_o, r_i, r_c : ペレット半径, 反応界面半径, ペレットを構成する酸化鉄小粒子の半径, cm
- R, \bar{R} : ペレット粒内の局所的還元率, ペレット全体の平均還元率, -
- V : 1 箇のペレットの反応速度, mol/sec
- X, X_i : 無次元化した半径および反応界面半径, -
- γ, γ_o : 反応界面積の拡大率, 同反応開始時の値, -
- Y, Y_o, Y_i : 無次元化した反応生成ガスの濃度, 同ペレット表面および反応界面の値, -
- $\varepsilon, \varepsilon_o$: ペレット内の気孔率, 同未還元時の値, -
- θ : 時間, sec
- θ_c, θ_D : 化学反応抵抗および粒内拡散抵抗のみを考えた反応終了時間, sec
- ϕ : THIELE のモデュラス $= r_0 [3k_c(1+1/K)(1-\varepsilon_o) / (r_c D_{e,o})]^{1/2} = r_0 [K_c / D_{e,o}]^{1/2}$, -

文 献

- 1) L. BOGDANDY and W. JANKE: Z. Electrochem., 61(1957), p. 1146~1153
- 2) E. KAWASAKI, J. SANSIRAINTÉ, and T. J. WALSH: A I Ch E J, 8(1962), p. 48~52
- 3) N. D. SMITH and W. M. MCKEWAN: Blast Furn. Coke Oven & Raw Mat. Comm. Proc., 21(1962), p. 3~13
- 4) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1175~1724
- 5) Y. HARA and S. KONDŌ: Trans. ISIJ, 8(1968), p. 300~310
- 6) 原, 土屋, 近藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297~1311
- 7) H. SCHENCK, A. MAJDIĆ, and U. PUTZER: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p. 669~673
- 8) M. ISHIDA and C. W. WEN: A I Ch E J, 14 (1968), p. 311~317
- 9) C. Y. WEN: Ind. Eng. Chem., 60(1968), p. 34~54
- 10) A. K. LAHIRI and V. SESHADRI: JISI, 206 (1968), p. 1118~1123
- 11) J. H. BOWEN and C. K. CHENG: Chem. Eng. Sci., 24(1969), p. 1829~1831
- 12) J. SZEKELY and J. W. EVANS: Chem. Eng. Sci., 25(1970), p. 1091~1107
- 13) S. T. ROSTOVTSSEV: 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集, (1967), p. 1~5, [日本鉄鋼協会]
- 14) 化学工学協会: 化学工学便覧, 3 版, (1968), p. 1193, [丸善]
- 15) O. LEVENSPIEL: Chemical Reaction Engineering, (1962), p. 340~342, [J. Wiley]
- 16) D. KUNII and O. LEVENSPIEL: Fluidization Engineering, (1968), p. 481~487, [J. Wiley]
- 17) C. N. SATTERFIELD and F. FEAKES: A I Ch E J, 5(1959), p. 115~122

- 18) 杉山, 架谷: 化学工学, 29(1965), p. 158~165
- 19) H. SCHENCK and H. P. SCHULZ: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 691~702
- 20) 井本: 反応工学, (1968), p. 236~258, [日刊工業新聞]
- 21) K. B. BISHOFF: Chem. Eng. Sci., 18(1963), p. 711~713
- 22) E. W. THILE: Ind. Eng. Chem., 31(1963), p. 916~920
- 23) 原, 会田, 近藤: 金属学会誌, 31(1967), p. 987~992
- 24) 原, 須賀田, 会田, 近藤: 金属学会誌, 31(1967) p. 207~211
- 25) H. S. MICKLEY, T. K. SHERWOOD, and C. E. REED: Applied Mathematics in Chemical Engineering, 2nd Ed., (1957), p. 343~400 [Mc, Graw-Hill]
- 26) F. BOOTH: Trans. Faraday Soc., 44(1948), p. 796~801
- 27) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8(1968), p. 377~381
- 28) C. N. SATTERFIELD and T. K. SHERWOOD: The Role of Diffusion in Catalysis, (1963), p. 2028, [Addison-Wesley]
- 29) 中村: 1964年10月, 日本金属学会富山大会発表, 講演概要, p. 66; Proc. Japan Acad. 41(1964), p. 206~210
- 30) H. KOHL and B. MARINCEK: Helv. Chem. Acta, 48(1965), p. 1857~1867
- 31) 近藤, 原, 土屋: 鉄と鋼, 54(1968), S 31

討 論

【質問】 茨城大工 相馬胤和

1. Fig. 6~8 において, $R=1.0$ におけるガス濃度は 0 とならないのか.

2. Fig. 9 において, 時間が 0.3 sec で $R=1.0$ になっているが, これは酸素濃度を $1/8000$ にしたためか.

【回答】

1. $R=1.0$ に達している部分, すなわち反応外殻内でも, 粒内ガス拡散の抵抗があるから濃度勾配がつき, 0 にはならない.

2. そのとおりです. ただし本文にも説明したように, このための還元曲線の形状に対する誤差は 5% 以下と推定されるから, 時間に対して相対的に考えれば適正な還元曲線として扱える.

【質問】 東大工 大塚研一

$(\partial R/\partial \theta)$ の $(1-R)$ に対する依存性に関して, ここでは $(1-R)^{2/3}$ としているが, $(1-R)$ ではどうか.

【回答】

緻密な酸化鉄粒子の還元は topochemical に進行することが明らかであるので, 反応律速の場合を採り, $(1-R)^{2/3}$ とした. $(1-R)$ とする場合は固相の未反応に一次とすることであるから, 固気反応の汎用の形としては興味があるが, やや近似を加えると解析解を得る方法¹⁾~³⁾もあり, また数値計算の試みも⁴⁾なされているので, ここでは計算を行なわなかった.

1) J. CRANK: Mathematics of Diffusion, (1956), p. 132 [Oxford Univ. Press]

2) 藤重: 工化誌, 66(1963), p. 891

3) 笠岡, 阪田: 化学工学, 30(1966), p. 50

4) C. Y. WEN: Ind. Eng. Chem., 60(1968), No 9, p. 34