

(19) 単一球の還元反応に及ぼす混合ガス濃度の影響についての理論計算
(酸化鉄ペレットの脈動還元反応速度-II)

大阪大学 工学部 近江 宗一 ○ 碓井 建夫

1. 緒言 著者らは酸化鉄ペレットの還元反応に脈動流れを適用した場合の効果を理論的に推定した結果を報告¹⁵⁾したが、さらに混合ガスの濃度を変えた場合には脈動の効果はどのように変化するかを検討する目的で、物性値を再吟味して計算を行なった。

2. 理論 稀釈ガスの影響を考慮した H₂-H₂O-N₂ 3成分系における H₂ 基準の拡散速度の式は Jøss¹⁶⁾、原ら¹⁷⁾の解析を基にして求められる。A, B, C 3成分系に対する Stefan-Maxwell の拡散方程式は、図1のように座標をとると

$$\frac{P}{RT} \frac{dx_A}{dr} = \frac{x_A n_B - x_B n_A}{D_{AB}} + \frac{x_A n_C - x_C n_A}{D_{AC}} \quad (7)^*$$

$$\frac{P}{RT} \frac{dx_B}{dr} = \frac{x_B n_A - x_A n_B}{D_{AB}} + \frac{x_B n_C - x_C n_B}{D_{BC}} \quad (8)$$

C(N₂)成分が停滞し、A(H₂), B(H₂O)成分が定常等モル相互拡散する場合

$$n_C = 0 \quad (9)$$

$$n_A + n_B = 0 \quad (10)$$

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (11)$$

が成り立つ。式(7)~(11)より

$$\frac{P}{RT n_A} \frac{dx_A}{dr} = -\frac{x_A + x_B}{D_{AB}} - \frac{x_C}{D_{AC}} \quad (12)$$

$$\frac{P}{RT n_A} \frac{dx_B}{dr} = \frac{x_A + x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{BC}} \quad (13)$$

式(12), (13) およびつぎの関係

$$n_A = n_A / (4\pi r^2) \quad (14)$$

を用いて積分すると 拡散速度は

$$n_A = -n_B = -\frac{4\pi P}{\left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o}\right) \left(\frac{1}{D_{AC}} - \frac{1}{D_{BC}}\right)} \ln \frac{x_{ci}}{x_{cb}} \quad (15)$$

また式(11)~(15)より つぎの関係が得られる。

$$\left(\frac{D_{AB}}{D_{BC}} - \frac{D_{AB}}{D_{AC}}\right)(x_{Ai} - x_{Ao}) + \left(1 - \frac{D_{AB}}{D_{AC}}\right)(x_{ci} - x_{co}) = \ln \frac{x_{ci}}{x_{co}} \quad (16)$$

ここでバルクガス中の H₂O 濃度が零 (x_{Bo} ≡ 0) の場合、反応界面における H₂O 濃度は比較的小さいので¹⁷⁾ x_{Ai} と x_{ci} の関係は 図2 より直線

$$x_{ci} - x_{co} \cong m(x_{ci} - x_{Ao}) \quad (17)$$

で表わせ、式(16)を用いて勾配 m は

$$m \cong \frac{dx_{ci}}{dx_{Ai}} \Big|_{x_{ci}=x_{co}} = -D_{AB} \left(\frac{1}{D_{BC}} - \frac{1}{D_{AC}} \right) \Big/ \left(1 - \frac{D_{AB}}{D_{AC}} - \frac{1}{x_{co}} \right) \quad (18)$$

鉄鉱石ペレットにおける反応生成物層内の拡散速度は分子拡散が支配的であるとすると、式(15)~(18)より

$$n_{Ad} = -4\pi D_p (C_{Ao} - C_{Ai}) \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right) \quad (19)$$

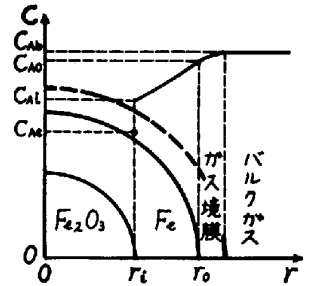


図1 未反応核モデル
前報¹⁵⁾ CはC_o, C'はC_oに対応

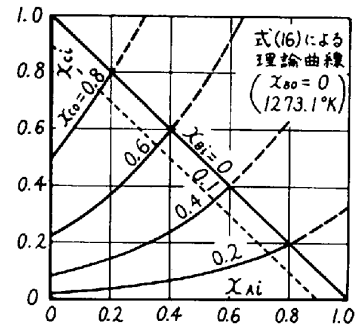


図2 x_{Ai}-x_{ci} 曲線

表1 操作変数の値

T °K	1073.1	1173.1	1273.1	1373.1	1473.1
V ml/min	0.25	1	4	16	64
d _p cm	0.6	1.2	1.8	2.4	3.0
ε _p	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
x _{Ao}	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2
f H ₂	0.25	1	4	16	64
a cm	0.5	1	2	4	8

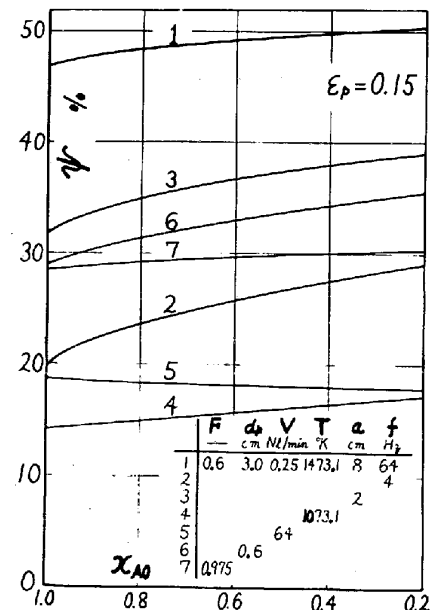


図3 x_{Ao}-ψ 曲線

* 文献15) 記載の式と通し番号にした。

ここで

$$D_p = \epsilon_F \cdot \xi \cdot D_{AB}^*, \quad D_{AB}^* = D_{AB} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{D_{AB}}{D_{AC}} \right) x_{CO} \right\}^{-1} \quad (20)$$

ガス境膜内拡散速度は

$$n_{Af} = -4\pi r_o^2 k_{fj} (C_{Ab} - C_{Ao}) \quad (j = st, pl) \quad (21)$$

界面反応速度は

$$n_{Ar} = -4\pi r_i^2 k (1 + 1/K) (C_{Ai} - C_{Ae}) \quad (22)$$

反応が定常的に進行するとすれば、総括反応速度 n_A は式(19), (21), (22)より

$$n_A = - \frac{C_{Ab} - C_{Ae}}{\left\{ \frac{1}{4\pi r_o^2 k_{fj}} + \frac{r_o - r_i}{4\pi r_o r_i D_p} + \frac{1}{4\pi r_i^2 k (1 + 1/K)} \right\}} \quad (j = st, pl) \quad (23)$$

他方

$$n_A = 4\pi \rho_p \frac{dr_i^3}{dt} = -4\pi \rho_p r_o^3 \frac{dF}{dt} \quad (24)$$

式(23), (24)より還元時間を求めれば、式(1)と同じ形で表わせる。ここで諸定数を式(2)~(4)および以下のように算出する。拡散定数には Andrussov の式¹⁸⁾

$$D_{AB} = 3.7104 \times 10^{-5} T^{1.78} \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (25)$$

$$D_{AC} = 2.6288 \times 10^{-5} T^{1.78} \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (26)$$

$$D_{BC} = 8.7404 \times 10^{-6} T^{1.78} \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (27)$$

粘性係数には Hirschfelder の第3近似まで考慮した式¹⁹⁾より作成した指数式

$$\mu_{H_2} = 2.2656 \times 10^{-6} T^{0.64555} \quad \text{g/cm}\cdot\text{s} \quad (873.1 \leq T \leq 1473.1; \pm 0.06\% \text{以内}), \quad (28)$$

$$\mu_{N_2} = 4.6411 \times 10^{-6} T^{0.64823} \quad \text{g/cm}\cdot\text{s} \quad (\text{ " " " ; } \pm 0.12\% \text{以内}) \quad (29)$$

を用い、H₂Oガスを無視した H₂-N₂系に対する混合ガスの値を Wilke の式により推算する。これらの物性値、諸式を用いた場合の反応速度定数は(補遺参照)

$$k = \exp(14.016 - 30376/RT) \quad \text{cm/s} \quad (30)$$

3. 計算結果

用いた操作変数の値を表1に示す。図3のψの

x_{A0}による変化より、Vが大きくなければ、N₂ガスで稀釈するほど効果は増大することがわかる。

4. 結言

補遺

前報で用いた高橋ら¹²⁾のkの温度依存式を修正する。

管中心軸上につらされたペレットが十分発達した速度の場にあるとき、uは管横断面平均流速の2倍とするべきである。²⁰⁾ また3成分系における拡散定数、粘性係数を前記のように算出する(表2)。その結果式(30)が得られた(図4)。表2の諸数値および式(30)を用いた還元曲線の計算値は実測値によりよく一致する(図5)。

記号 N: 単位断面積当りのガス拡散速度(mol/cm²·s)

n: ペレットにおけるガス拡散速度(mol/s)

x: ガス中のモル分率(—)

文献 1)~14) 文献¹⁵⁾(前報)参照。

15) 近江, 碓井, 谷口: 鉄と鋼, 58(1972)4, S11.

16) H.L. Toor: A.I.Ch.E.J., 3(1957)2, 198.

17) 原, 会田, 近藤: 日本金属学会誌, 31(1967)8, 987.

18) L. Andrussov: Z. Elektrochem., 54(1950)7, 566.

19) J.O. Hirschfelder, R.B. Bird, E.L. Spotz: J. Chem. Phys., 16(1948)10, 968.

20) 近江, 碓井, 松本: 鉄と鋼, 58(1972)11, S

表2 物質移動係数の推算

T °K	u cm/s	D _{AB} cm ² /s	μ × 10 ⁶ g/cm·s	Re _p	Sh	k _f cm/s
1132	148.41	8.1189	429.06	78.736	5.1874	35.097
1233	161.65	9.4529	453.48	74.493	5.0887	40.086
1345	176.33	11.0351	479.76	69.825	4.9790	46.171
1417	185.77	12.1085	496.25	67.507	4.9224	50.086

管の直径 7.7cm, V = 50 NL/min
混合ガス p_{H₂} = 0.4, p_{N₂} = 0.6

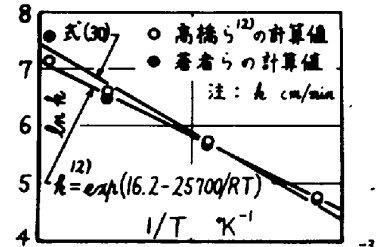


図4 反応速度定数の温度依存性

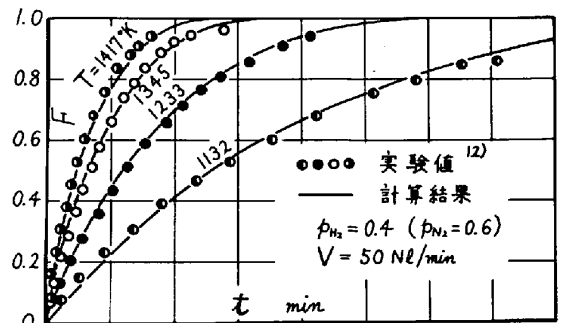


図5 還元曲線: 実験値¹²⁾と計算結果の比較