



て同じ還元率に到達する時間)を用いて還元反応促進効果を表わすことにより、脈動還元法の速度論的な特徴、期待できる効果、その脈動効果の操作条件による変化や最適条件の存在などを明らかにした。

## 2. 理 論

ガス境膜内拡散過程、粒内拡散過程および化学反応過程の三過程と収支抵抗とを考慮した総括反応速度式<sup>22)~26)</sup>を用いて酸化鉄ペレットの脈動還元反応を解析するがそれに先だつてまず下記の前提を設けることにする。

(1) 脈動流れは三過程のうち、ガス境膜内拡散過程にのみ効果があるものとする。

(2) 脈動流れの場合でも定常流れの場合における諸定数を用いるものとする。

(3) ペレットは反応管内の助走区間を十分過ぎた位置にあり、しかも脈動流れはペレットに確実に伝わるものとする。

(4) 考えている系は等温であり、自然対流、反応熱、脈動流れによる熱移動の増大などは考慮しなくてよいものとする。

(5) 気孔率があまり大きくない場合、一界面の未反応核モデルを用いるものとする。また反応によつてペレットの大きさは変わらないものとする。

### 2.1 酸化鉄ペレット還元総括反応速度

定常流れおよび脈動流れにおける酸化鉄ペレットのH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスによる還元反応が未反応核モデルに従つて進行する場合、まずそれぞれの流れの場合におけるH<sub>2</sub>基準のガス境膜内拡散速度  $n_{H_2fj}$  は一般に次式で表わされる。

$$n_{H_2fj} = -4\pi r_o^2 k_{fj} (C_{H_2aj} - C_{H_2(0)j}) \quad (j = \text{st, pl}) \quad (1)$$

ここで  $j = \text{st, pl}$  はそれぞれ定常流れおよび脈動流れの場合における量を表わし、ガス境膜内物質移動係数  $k_{fj}$  は後に述べるようにシャーウッド数  $Sh_j$  に対する半理論的な実験式を用いて  $k_{fj} = Sh_j D / d_p$  ( $j = \text{st, pl}$ ) の関係より決定する。つぎに粒内拡散速度は分子拡散が支配的であるとした場合次式

$$n_{H_2dj} = -4\pi D_e (C_{H_2(0)j} - C_{H_2ij}) / (1/r_i - 1/r_o) \quad (j = \text{st, pl}) \quad (2)$$

で表わされ、また化学反応速度はつぎのように表わせる。

$$n_{H_2ej} = -4\pi r_i^2 k_c (1 + 1/K) (C_{H_2ij} - C_{H_2e}) \quad (j = \text{st, pl}) \quad (3)$$

反応が定常的に進行するとすれば

$$n_{H_2fj} = n_{H_2dj} = n_{H_2ej} \equiv n_{H_2j} \quad (j = \text{st, pl}) \quad (4)$$

と考えられるが、反応の収支に基づき試料周辺のH<sub>2</sub>ガ

ス濃度は、ガス流量を  $V_T$  とすると、平均として

$$C_{H_2aj} = \{1 + n_{H_2j} / (V_T C_{H_2b})\} C_{H_2b} \quad (j = \text{st, pl}) \quad (5)$$

のように低下する。この式を変形すれば

$$n_{H_2j} = -V_T (C_{H_2b} - C_{H_2aj}) \quad (j = \text{st, pl}) \quad (6)$$

のように表わされるが、これは反応の収支に基づく抵抗を考慮した形になつていることがわかる。なお定常流れの場合試料まわりの濃度分布を無視して平均のH<sub>2</sub>ガス濃度  $C_{H_2ast}$  をとることにはなお議論の余地があるが、脈動流れにおいてはSCHENCKら<sup>2)</sup>も指摘しているように試料まわりのガスはよく混合されて平均濃度  $C_{H_2apl}$  に近いものと考えられるので、ここでは一応このような形で収支抵抗を考慮することにする。

そこで収支抵抗を考慮した定常流れおよび脈動流れにおける総括反応速度  $n_{H_2j}$  は、次式、

$$k'_{fj} = (1/k_{fj} + 4\pi r_o^2 / V_T)^{-1} \quad (j = \text{st, pl}) \quad (7)$$

に示すような収支抵抗を加味したガス境膜内物質移動係数を用いることにより、式(1)~(4)、(6)からつぎのように得られる。

$$n_{H_2j} = - \frac{4\pi r_o^2 (C_{H_2b} - C_{H_2e})}{\frac{1}{k'_{fj}} + \frac{r_o(r_o - r_i)}{r_i D_e} + \frac{r_o^2}{r_i^2 k_c (1 + 1/K)}} \quad (j = \text{st, pl}) \quad (8)$$

上式は反応界面の半径  $r_i$  と還元率  $F$  との関係を用いてつぎのようにも表わせる。

$$n_{H_2j} = - \frac{4\pi r_o^2 (C_{H_2b} - C_{H_2e})}{\frac{1}{k'_{fj}} + \frac{r_o}{D_e} \left\{ \frac{1}{(1-F)^{1/3}} - 1 \right\} + \frac{1}{k_c (1 + 1/K) (1-F)^{2/3}}} = - \frac{4\pi r_o^2 (C_{H_2b} - C_{H_2e})}{\lambda'_{fj} + \lambda_d + \lambda_c} \quad (j = \text{st, pl}) \quad (9)$$

ここで  $\lambda$  は各過程の抵抗でつぎに示すとおりである。

$$\left. \begin{aligned} \lambda'_{fj} &= 1/k'_{fj}, \quad (j = \text{st, pl}) \\ \lambda_d &= (r_o/D_e) \{1/(1-F)^{1/3} - 1\} \\ \lambda_c &= \{k_c(1+1/K)(1-F)^{2/3}\}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (9. a)$$

さらに還元率と総括反応速度との関係

$$n_{H_2j} = 4\pi \rho_p \frac{dr_i^3}{dt_j} = -4\pi \rho_p r_o^3 \frac{dF}{dt_j} \quad (j = \text{st, pl}) \quad (10)$$

を式(9)に代入して積分すると還元時間を求める式

$$t_j = \frac{3\rho_p r_o}{C_{H_2b} - C_{H_2e}} \left\{ \frac{F}{3k'_{fj}} + \frac{3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F}{6D_e/r_o} + \frac{1 - (1-F)^{1/3}}{k_c(1+1/K)} \right\} \quad (\text{sec}) \quad (j = \text{st, pl}) \quad (11)$$

が得られる。

以上の定常および脈動流れに対する総括反応速度と還

元時間を求める式に、定常還元反応の場合の諸定数<sup>25)</sup>およびつぎの節で述べる脈動流れにおけるガス境膜内物質移動係数を用いて、脈動流れの還元反応促進効果を検討することにしよう。

2.2 脈動流れにおけるガス境膜内物質移動係数

流れの場に超音波、乱れ、脈動、振動などの外乱を加えると一般に熱・物質移動が促進される<sup>26)27)</sup>が、円柱や単一球の場合理論的、実験的検討が行なわれており、半理論的な実験式も示されている<sup>12)~17)28)~31)</sup>。脈動流れの熱・物質移動促進機構としては、円柱を微小振幅 ( $a/r_0 \ll 1$ ) で振動させた場合、定常的な2次流れが引き起こされる<sup>30)</sup>ので、この流れが熱・物質を運び去ると考えて温度・濃度場を理論的に解析したもの<sup>13)</sup>や、単一球まわりの大振幅 ( $a/r_0 > 1$ ) の脈動流れでは正方向と負方向の流れがともに熱・物質移動には同じ効果を及ぼすことを考慮して解析したもの<sup>16)</sup>などが報告されている。これらの理論解析は実測値との比較的良好一致や、流れの場の観察結果<sup>31)</sup>からも定性的には裏付けられている。

Fig. 1 に単一球の場合の 2, 3 の実験式を図中に付記した還元条件において比較して示した。MORI ら<sup>16)</sup>の式

$$Sh_{pl} = 2 + 0.956(afd_p/\nu)^{1/2}$$

は調和変動する大振幅の脈動流れのもとでは正、逆方向流れの熱・物質移動促進効果が同じであると仮定して理論的に導いたもので、流量が零で振幅の大きい場合に限られる。NOORDSIJ ら<sup>14)</sup>の式

$$Sh_{pl} = 2 + 0.24Sc^{1/2}(afd_p/\nu)^{1/2}$$

は次元解析から得られた関係式の係数を振動するニッケル球からの物質移動をフェリシアン化カリウム水溶液などを用いた電気化学的測定法により求め、その値を用い

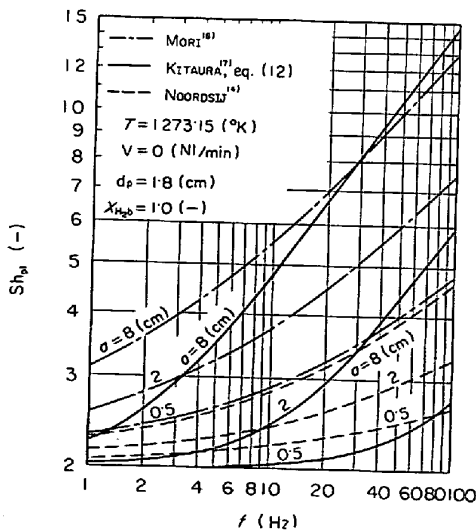


Fig. 1. Mass-transfer from a single sphere under pulsating flow; comparison of Kitaura's expression with others.

て定めたものである。実験範囲は  $2.5 \leq f \leq 35$  (Hz),  $0.075 \leq a \leq 0.1575$  (cm) ( $10^2 < fd_p a/\nu < 16 \times 10^2$ ,  $0.03 < a/d_p < 0.063$ ,  $0.5 \times 10^3 < Sc < 2 \times 10^3$ ) であり、流量が零で振幅の小さい場合に限られる。また北浦<sup>17)</sup>の式

$$Sh_{pl} = \frac{k_{fpl}d_p}{D} = \left[ (2 + 0.55Sc^{1/3}Re_p^{1/2})^3 + (0.35Sc^{1/3}Re_p^{1/2})^3 \left( \frac{2\pi af}{u_{ta}} \right)^2 \left( \frac{3u_{ta}}{2\pi d_p f} \right)^{1/2} \right]^{1/3} \dots (12)$$

も次元解析を使つて気流中で振動するナフタリン球からの物質移動量測定結果より導いたもので、実験範囲は  $1 \leq f \leq 11$  (Hz),  $1 \leq a \leq 4$  (cm),  $40 < Re < 300$  である。この式は Fig. 1 の条件では振幅の大きい場合 MORI の式に近い値を示し、振幅の小さい場合には NOORDSIJ の式に近い値を示している。このように北浦の式は他の式と比べてほぼ妥当な推算値を与えること、周波数  $f$ , 振幅  $a$  および時間平均流速  $u_{ta}$  をすべて考慮していることさらに  $f$  あるいは  $a$  を 0 とした定常流の場合、FRÖSSLING の式に一致することなどから、一応  $k_{fpl}$  値の推算式として適当であると考えられる。

ただ北浦の式は一個の球を振動させた場合に対応する式であるので、脈動流れの場でもそのまま用いることができるか否か不明確であるので、つぎに流体力学的に検討した結果を述べておこう。試料をつるさない空の円管内におけるわずかに圧縮性を有する粘性流体の軸対称な非定常層流の基礎式は、助走部、外力、熱収支を無視し、微小項を省けばつぎのように表わされる<sup>32)33)</sup>。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right) \\ \frac{\partial p}{\partial r} &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{v}{r} \right) &= 0 \\ \frac{\partial p}{\partial \rho} &= c^2 \end{aligned} \right\} \dots (13)$$

ここで  $p$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $c$  はそれぞれ圧力、管軸方向 ( $x$  方向) および半径方向 ( $r$  方向) 流速、音速である。いま圧力、速度が角周波数  $\omega = 2\pi f$  (rad/sec) で脈動する場合つぎのような解が得られる。

$$\left. \begin{aligned} p &= P_0 - K_0 x + (Ae^{\gamma x} + Be^{-\gamma x}) e^{i\omega t} \dots (14) \\ u &= \frac{K_0}{4\rho\nu} (r_w^2 - r^2) - \frac{\gamma}{i\omega\rho} (Ae^{\gamma x} - Be^{-\gamma x}) \\ &\quad \left\{ 1 - \frac{J_0(r\sqrt{-i\omega/\nu})}{J_0(r_w\sqrt{-i\omega/\nu})} \right\} e^{i\omega t} \dots (15) \end{aligned} \right\}$$

ここで波動伝播定数  $\gamma$  は次式

$$\gamma = \frac{i\omega}{c} \left\{ 1 - \frac{2J_1(r_w\sqrt{-i\omega/\nu})}{r_w\sqrt{-i\omega/\nu} J_0(r_w\sqrt{-i\omega/\nu})} \right\}^{-1}$$

.....(16)

で表われ、 $P_0$  は  $x=0$  における時間平均圧力、 $K_0$  は時間平均の圧力勾配、 $A, B$  は圧力変動の管軸方向分布を定める定数である。また  $r_w$  は管半径であり、 $J_0, J_1$  はそれぞれ 0 次および 1 次の第 1 種ベッセル関数である。なお上記の解と常温における空気や水の場合の圧力速度分布の実測値が比較的良好に一致することはすでに確認してある<sup>34)35)</sup>。

いま管横断面内の変動速度の分布に着目してつぎのような無次元速度

$$U(r, t) = \{1 - J_0(r\sqrt{-i\omega/\nu})/J_0(r_w\sqrt{-i\omega/\nu})\} e^{i\omega t}$$

.....(17)

を定義しよう。還元条件における管横断面上の変動速度分布は  $f=64$  (Hz) の場合、1 周期を 12 等分して表わすと Fig. 2a のように変化する。また周波数とともに無次元変動速度がどのように変化するかを調べるために、絶対値  $|U(r, 0)|$  および位相  $\angle U(r, 0)$  で表わしたものが Fig. 2b であり、図中 No ⑤ と No ⑤' によつて Fig. 2a の変動速度は示されている。これらの図より、高周波数のときには、管中心部で平坦な分布を有し時間的に単振動の変動を行なうことから、ペレットを振動させた場合と相対的に同じ効果が予想される。ただ周波数が低くなると速度分布が平坦ではなくなるため、一概に振動の場合の北浦の式を用いるとはいえないが、実験的にはこの式を用いて計算しても比較的良好に一致が認められるので<sup>4)</sup>、一応北浦の式を脈動流れにおける単一球からの物質移動を表わす式として用いよう。なお大流量の還元条件では乱流域になる場合も考えられるが、この場合の速度分布も上記層流の場合と類似の変動を行な

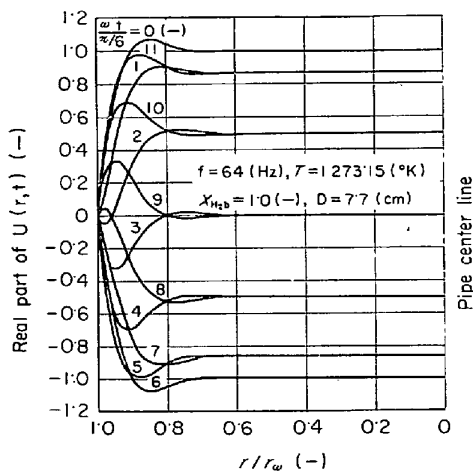


Fig. 2 a. Cross-sectional distribution of nondimensional oscillating velocities in circular pipe without time-averaged flow.  
 $\omega = 2\pi f$  (rad/sec)

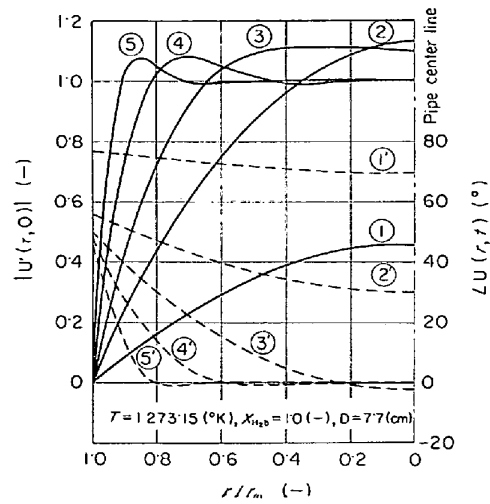


Fig. 2 b. Magnitude and phase angle distribution of nondimensional oscillating velocities in circular pipe.

f (Hz)	0.25	1	4	16	64
$ U(r, 0) $	①	②	③	④	⑤
$\angle U(r, 0)$	①'	②'	③'	④'	⑤'

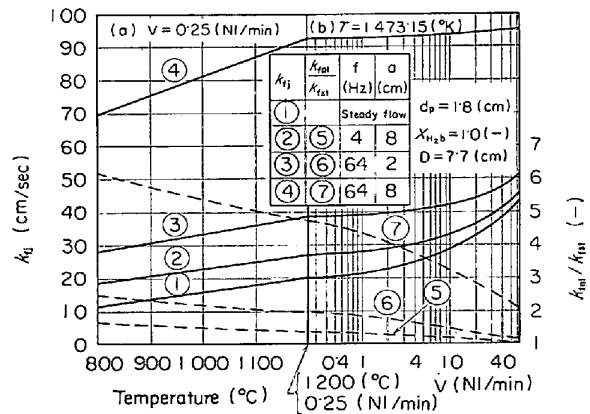


Fig. 3. Mass-transfer coefficients  $k_{fst}, k_{fpl}$  under steady and pulsating flow respectively, and the ratio  $k_{fpl}/k_{fst}$  as a function of (a) temperature  $T$ , and (b) time-averaged flow rate  $V$ .

ら<sup>36)~39)</sup>。

北浦の式(12)は書き直すと次式

$$Sh_{pl} = [Sh_{st}^3 + 1.1696a^2f^{3/2}d_p/(D\sqrt{\nu})]^{1/3} \dots (18)$$

の形となり、積  $f^{3/2}a^2$  の値が大きくなるほど定常流の場合の値  $Sh_{st}$  より大きくなるのがわかる。先にも述べたように本モデルでは、脈動還元による反応促進効果は、この北浦の式によるガス境膜内物質移動係数の増大に基づくものとしている。

なお温度、流量による  $k_{fj}$  および  $k_{fpl}/k_{fst}$  の値の変化を Fig. 3 に示した。自然対流のない等温系では  $k_{fj}$  は温度とともに増大するが、比  $k_{fpl}/k_{fst}$  は少し減少する

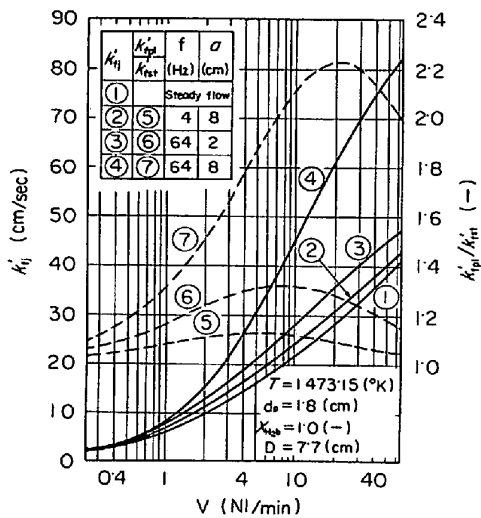


Fig. 4. Modified mass-transfer coefficients  $k'_{fj}$  and the ratio  $k'_{fpl}/k'_{fst}$  as a function of time-averaged flow rate  $V$ .  $k'_{fj} = (1/k_{fj} + 4\pi r_0^2/V_T)^{-1}$  ( $j=st, pl$ )

ことが Fig. 3(a) よりわかる。また流量とともに  $k_{fj}$  は増加するが、脈動の大きな場合 (正確には  $f^{3/2}a^2$  の値が大きい場合) にはその増加はわずかとなり、けつきよく比  $k_{fpl}/k_{fst}$  は流量の増加とともに急激に減少することが Fig. 3(b) よりわかる。

前節で述べたようにガス側の抵抗としては収支抵抗を考慮する必要があり、これを加味して式(7)のように修正したガス境膜内物質移動係数  $k'_{fj}$  は通常の  $k_{fj}$  とは異なつた流量依存性を示す。Fig. 4 は Fig. 3(b) と同じ条件で  $k'_{fj}$ ,  $k'_{fpl}/k'_{fst}$  を描いたものである。 $k'_{fj}$  も流量とともに増大するが、比  $k'_{fpl}/k'_{fst}$  を見ると  $k_{fpl}/k_{fst}$  の場合とは異なつて最大値を持つている。これは収支抵抗  $4\pi r_0^2/V_T$  は、式(7)からわかるように、高流量ではあまり影響がなく  $k_{fj}$  と  $k'_{fj}$  あるいは  $k_{fpl}/k_{fst}$  と  $k'_{fpl}/k'_{fst}$  はそれぞれ同じ程度の値を示すが、低流量では  $4\pi r_0^2/V_T$  は大きくなつて、その結果  $k'_{fj}$ ,  $k'_{fpl}/k'_{fst}$  がそれぞれに比べて小さくなつたためである。このことから脈動流れの反応促進効果には流量に関して最適条件の存在することが予想される。

一般にガス境膜内拡散過程のみが律速するような操作の場合には、比  $k_{fpl}/k_{fst}$  がそのまま脈動流れの操作促進効果を表わすことになり、非常に大きな効果を期待できるが、いま考えている脈動還元の場合には、三過程の混合律速であり、しかも式(9)からもわかるように粒内拡散、化学反応の各抵抗は反応の進行とともにそれぞれ変化するので、けつきよく効果の現われ方はもつと小さく、反応の進行すなわち還元率に依存する特異な傾向を持つことが予想される。

Table 1. Parameter values for which the calculations of reduction process under steady and pulsating flow are carried out.

f (Hz)	a (cm)	V (NI/min)	$d_p$ (cm)	$\epsilon_p$ (-)	T (°K)	$x_{H_2b}$ (-)
0.25	0.5	0.25	0.6	0.05	1073.15	1.0
1	1	1	1.2	0.10	1173.15	0.8
4	2	4	1.8	0.15	1273.15	0.6
16	4	16	2.4	0.20	1373.15	0.4
64	8	64	3.0	0.25	1473.15	0.2

Conditions  $D=7.7$ (cm), Reducing gas:  $H_2-N_2$  ( $X_{H_2Ob}=0(-)$ ),  $\rho_p=0.0244$ (mol  $Fe_2O_3/cm^3$ ) when  $\epsilon_p=0.15(-)$

### 3. 計算結果と考察

計算に用いた操作変数のおもな値は Table 1 に示すように、高橋ら<sup>40)</sup>の実験条件を拡張し、さらに脈動流れの条件を加えたものであり、還元率については還元初期と末期を詳しくとつた20点で計算を行なつた。なお 800 °C 以下の還元温度の場合、あるいは気孔率が高くしかも  $H_2$  ガスを  $N_2$  ガスで希釈した場合には一界面の末反応核モデルは近似の度合が悪くなり、修正を必要とすることが知られている<sup>23)24)41)</sup>。そこで 800 °C 以上の温度範囲を設定し、 $x_{H_2b}=1.0$  の場合のみ気孔率 ( $0.05 \leq \epsilon_p \leq 0.25$ ) の影響を調べ、一般には  $\epsilon_p=0.15$  に固定して  $H_2-N_2$  混合ガス濃度の影響を加味した議論を進めることにしよう。

#### 3.1 脈動流れによる還元反応促進効果

まず脈動流れによる還元反応促進の全般的な特徴を本モデルに基づいて調べ、さらに効果を総括的、定量的に表現する方法を検討するために、おもに効果が顕著と予想される高温、中流量の場合 ( $T=1473.15$ (°K),  $V=4$ (NI/min)) について以下に述べるような計算を行ない、それらの結果を Fig. 5~Fig. 8 に示してある。なお比較のために、同一流量で脈動が非常に大きく  $k_{fpl} \rightarrow \infty$  となつた場合、かなり流量の大きな定常流れの場合、および流量が非常に大きく  $k'_{fj} \rightarrow \infty$  となつた場合についても示した。

さて定常流れおよび脈動流れにおける酸化鉄ペレット還元の総括反応速度  $n_{H_2j}$  を式(9)を使つて各還元率 F の値に対して計算してみると、Fig. 5 に示すように脈動の周波数、振幅の増加とともにその値が増大し、しかもこの傾向は還元初期に顕著であることがわかる。なお脈動流れを適用した場合でも、流量を増大した場合でも結果的には  $k'_{fj}$  を増大して反応速度を増大することもわかる。ただ脈動が非常に大きい場合⑤や、流量が非常に大きい場合⑦と比べると、②、③、④程度の脈動による

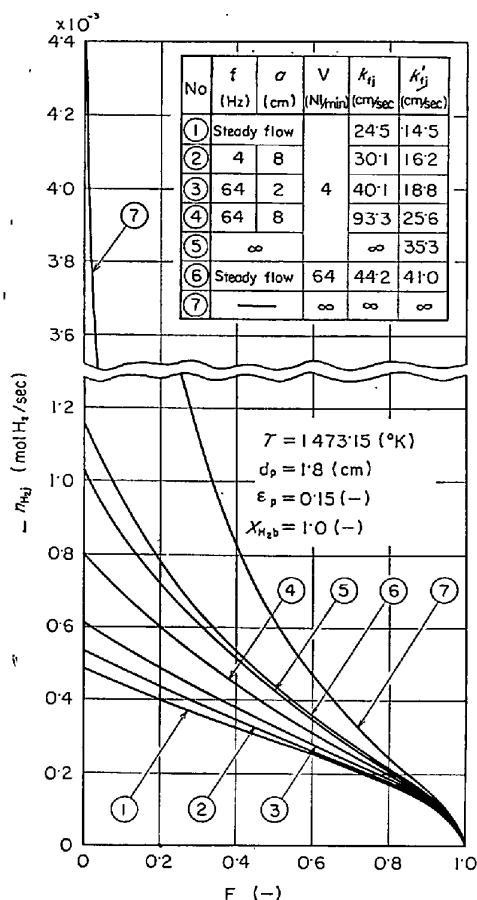


Fig. 5. Rate of reduction  $n_{H_2j}$  under steady and pulsating flow as a function of fractional reduction F.

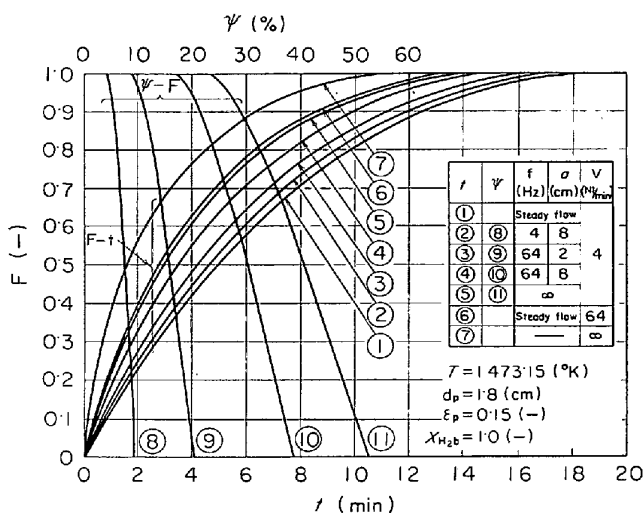


Fig. 7. Reduction curves (F-t curves) and 'utility factor of reduction under pulsating flow'  $\Psi$  as a function of fractional reduction F ( $\Psi$ -F curves).

これは図中の付表に示したように、脈動によつて  $k_{fpl}$  はかなり大きくなるが収支抵抗のために  $k'_{fpl}$  はさほど大きな値をとらないことによつている。

これらのことはまた式に(9・a)示した各抵抗の還元率による変化からも明らかである。いま各過程の相対的な抵抗を次式

$$\left. \begin{aligned}
 A'_{fj} &= \lambda'_{fj} / (\lambda'_{fj} + \lambda_d + \lambda_c) \\
 A'_{dj} &= \lambda_d / (\lambda'_{fj} + \lambda_d + \lambda_c) \\
 A'_{cj} &= \lambda_c / (\lambda'_{fj} + \lambda_d + \lambda_c)
 \end{aligned} \right\} \quad (j = \text{st, pl}) \quad \dots\dots\dots (19)$$

で定義し、Fig. 5 に示した計算例に対し還元率 F をパラメータとして三角座標で表わすと、Fig. 6 のようになる。定常流の場合還元初期にはガス側の抵抗が支配的である<sup>25)</sup>。したがつてガス境膜内拡散抵抗を小さくする効果のある脈動流れは、還元初期に顕著な効果を現わすことになる。なお定常流、脈動流れに関係なく各還元率における  $\lambda_d/\lambda_c = A'_{dj}/A'_{cj}$  は一定であるので、点線で示した等還元率線は頂点  $A'_{fj} = 1.0$  を通る直線になっている。

このような効果が反応の総括的な挙動を表わす還元曲線にどのように現われてくるかを調べるために、式(11)を使つて F-t 曲線を求め、Fig. 7 に示した。Fig. 5 に示した総括反応速度と対応して、脈動の周波数、振幅の増加とともに還元時間は短縮され、しかも還元初期に顕著である。YAVOÏSKIÏ ら<sup>10)</sup>が実験結果から述べているように、脈動流れを適用することは流量を増大することと類似していることが Fig. 5 ~ Fig. 7 よりわかるが、熱・ガス収支の面からは当然流量は小さくして脈動流れを

Fig. 6. Relative resistances  $A'_{fj}$ ,  $A'_{dj}$  and  $A'_{cj}$  under steady and pulsating flow with parameter of fractional reduction F; reduction conditions calculated and No marked are the same as in Fig. 5.

反応速度ではさほど大きいとはいえないことがわかる。

適用した方が有利である。ただこの類似性は粒内拡散に対する脈動の影響がある場合には少し異なってくる事が予想される<sup>2)3)6)~8)</sup>。

以上の三図をみただけでは脈動流れによる還元反応促進効果の総括的、定量的な把握が不十分であるので、いま脈動還元の効果率  $\Psi$  を、一定還元率に到達する定常還元時間に対する脈動によつて短縮される時間の比で定義し、次式

$$\Psi(F; f, a, V, d_p, \epsilon_p, T, x_{H_2b}) = \frac{t_{st}(F; V, d_p, \epsilon_p, T, x_{H_2b}) - t_{pl}(F; f, a, V, d_p, \epsilon_p, T, x_{H_2b})}{t_{st}(F; V, d_p, \epsilon_p, T, x_{H_2b})} \dots\dots\dots (20)$$

によつてその値を上記三図と同一還元条件の場合について求めてみた。Fig. 7 の  $\Psi$ -F 曲線がそれであるが、これによつて脈動の効果により明確に把握できる。この図より還元初期には効果は大きい、あまり末期まで還元すると効果が薄らぐこと、脈動の周波数、振幅の増加とともに効果は増大するが、 $k_{fpl} \rightarrow \infty$  の場合の曲線①を漸近値として、効果が飽和してゆく傾向があることなどがよくわかる。

なお他の脈動流れの効果を表わす方法として、一定還元時間後に到達する還元率  $F$  を各操作変数に対して図示してみよう。Fig. 8 はこのような図示法によつて流量の

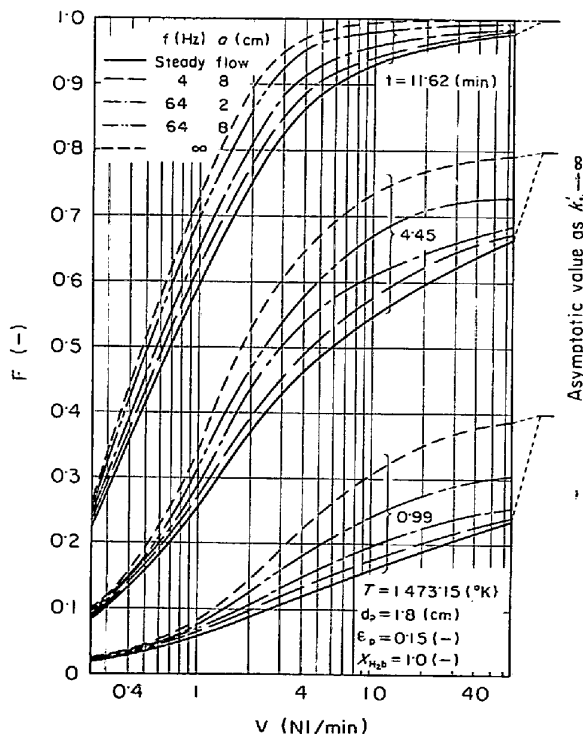


Fig. 8. Fractional reduction  $F$  under steady and pulsating flow reached during the same reduction time as a function of time-averaged flow rate  $V$ .

影響を示したものである。山田ら<sup>11)</sup>が充填層の場合の実験結果をこのように整理しその図より述べているように、定常と脈動の場合に到達する還元率の差は大流量側では流量の増大に伴つて減少するので、比較的低い流量において脈動を適用すべきであることがよくわかる。ただ低流量側の実測値が少ないので山田ら<sup>11)</sup>の実験結果からはわからないが、あまり低流量側では収支抵抗が大きくなつて適当でないものと思われる。

以上の図示法の中で効果率  $\Psi$  を用いる場合には、定常と脈動の比較が一本の曲線で表わされ、脈動効果を定量的にわかりやすく表現できるので、つぎにこの効果率  $\Psi$  を用いて各操作変数の影響を調べることとする。

3.2 各操作変数の脈動効果に及ぼす影響

流れの条件を表わす脈動周波数  $f$ 、振幅  $a$ 、流量  $V$ 、酸化鉄ペレットの性状を表わすペレット直径  $d_p$ 、気孔率  $\epsilon_p$ 、還元条件を表わす温度  $T$ 、水素ガス濃度  $x_{H_2b}$  の 7 つの操作変数の脈動効果率  $\Psi$  に及ぼす影響を主として還元中期  $F = 0.6$  において調べることとする。

3.2.1 流れの条件の影響

種々の操作変数のうちで流れの条件に関するものが最も脈動流れの反応促進効果に大きな影響を及ぼすことになるが、いま乱れ、自然対流あるいは装置の振動などのない理想的な流れの場を考えることにする。

(1) 脈動周波数、振幅

Fig. 9 に効果率  $\Psi$  の周波数  $f$  と振幅  $a$  による等高線図を示す。北浦の式(18)より  $f^{3/2}a^2 = \text{const.}$  すなわち

$$3 \log f + 4 \log a = \text{const.}$$

のとき  $k_{fpl}$  は同じ値をとるので、 $\Psi$  も同じ値をとることになり、両対数座標上で  $\Psi$  の等高線図は傾き  $-3/4$  の直線となつている。 $f$  と  $a$  の増加とともに急激に  $\Psi$  は増大してゆくが、 $f^{3/2}a^2$  の値があまり大きくなると、効果は飽和してゆくことがわかる。

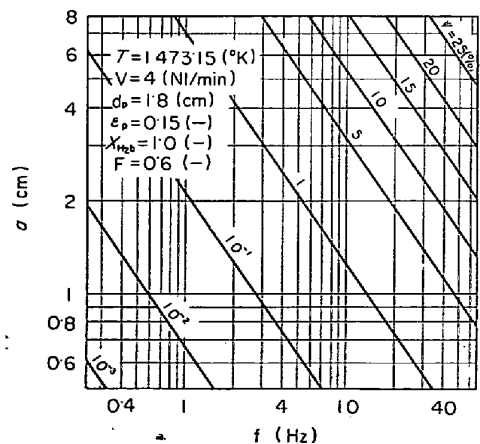


Fig. 9. Equi-utility factor lines in the  $f$ - $a$  domain.

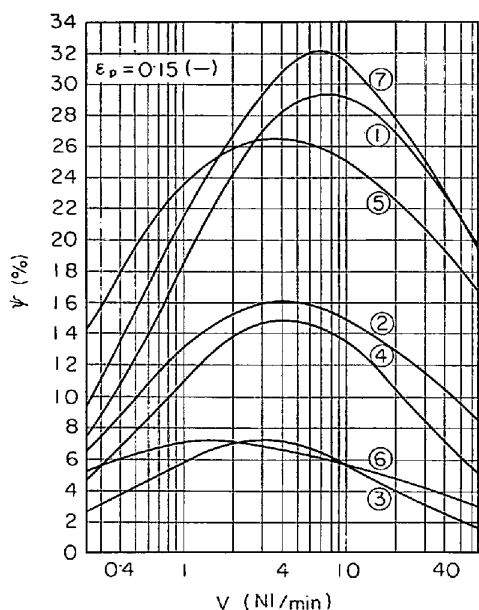


Fig. 10. Utility factor  $\Psi$  as a function of time-averaged flow rate  $V$ .

No	F (-)	f (Hz)	a (cm)	$d_p$ (cm)	T (°K)	$x_{H_2b}$ (-)
①	0.6	64	8	1.8	1473.15	1.0
②	1.0					
③		4				
④			2			
⑤				0.6		
⑥					1073.15	
⑦						0.4

(2) 流量

Fig. 10 は気孔率  $\epsilon_p = 0.15$  の場合の  $\Psi$  の流量による変化を示したもので、No ① の基準となる曲線は、流量以外の6つの操作変数を比較的  $\Psi$  が大きくなるように選んであり、No ②~⑦ の曲線は6つの操作変数のうちの1つを変えて比較してある。いずれの条件の場合にも1~10 NI/min 程度の中流量域に最適条件が存在し、この傾向もある程度従来の実験結果<sup>2)10)</sup>に見受けられる。このことは Fig. 4 に示したガス側の抵抗から予想されたが、このように効果率  $\Psi$  を用いて脈動流れの反応促進効果を表わすことにより、Fig. 8 で示した流量依存性をより明確に示すことができる。

3.2.2 酸化鉄ペレットの性状の影響

酸化鉄ペレットは主としてヘマタイトから成り、ほかの成分はわずかでしかも反応に寄与しないものとする。また反応の進行に伴う膨張や焼結などに基づく、還元途中の気孔構造および気孔分布の変化<sup>2)</sup>は定常流の場合脈動流れの場合ともに生起せず、一界面の未反応核モデルがそのまま適用できるものとする。そこでこのような理想的なペレットについてその直径  $d_p$ 、気孔率  $\epsilon_p$

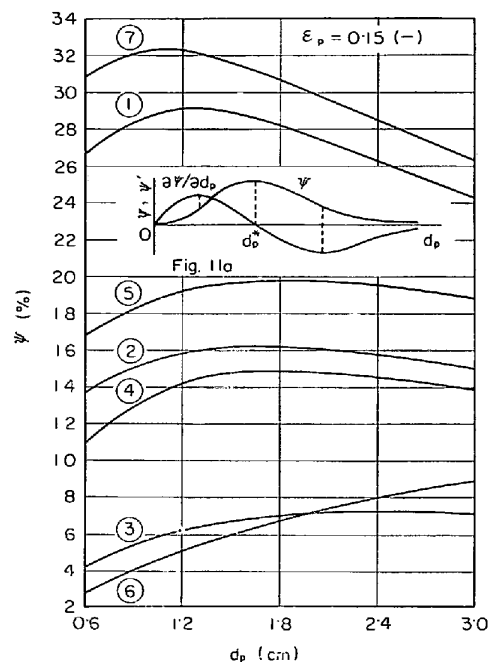


Fig. 11. Optimum pellet diameter  $d_p^*$  for reduction under pulsating flow.

No	F (-)	f (Hz)	a (cm)	V (NI/min)	T (°K)	$x_{H_2b}$ (-)
①	0.6	64	8	4	1473.15	1.0
②	1.0					
③		4				
④			2			
⑤				64		
⑥					1073.15	
⑦						0.4

の脈動効果率  $\Psi$  に及ぼす影響を調べてみよう。

(1) ペレット直径

$\Psi$  の  $f$ 、 $a$ 、 $T$  などに対する依存性は従来の実験結果や数式の形からも単調な傾向を予想できるが、ペレット直径  $d_p$  に関してはつぎの関係

$$\lim_{d_p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial d_p} \right) = 0, \quad \left( \frac{\partial \Psi}{\partial d_p} \right)_{d_p = d_p^*} = 0, \quad \lim_{d_p \rightarrow \infty} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial d_p} \right) = 0$$

$$\lim_{d_p \rightarrow 0} \Psi = 0, \quad \lim_{d_p \rightarrow \infty} \Psi = 0$$

.....(21)

が得られることから、付図 Fig. 11 a に示すように  $d_p = d_p^*$  において最大値を持つことが予想される。そこで  $\Psi$  の  $d_p$  による変化を計算結果より検討すると Fig. 11 に示すように、低温の場合(曲線⑥)を除けばほぼ直径1~2cmの範囲に最大値の存在することがよくわかる。ただ単一球の場合の議論であるので、充填層、流動層(脈動を適用する場合には脈動層と呼ばれている<sup>42)</sup>、ロータリー・キルンなどの工業的な条件においてもこのような意味の最適値が存在するかどうかについてはさらに検討を必要とする。



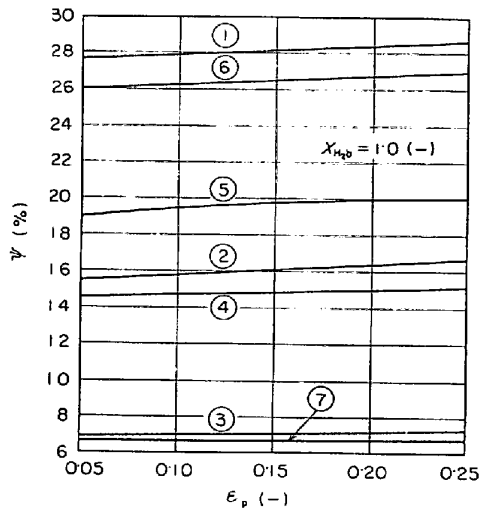


Fig. 12. Influence of porosity of unreduced pellet  $\epsilon_p$  on utility factor  $\Psi$ .

No	F (-)	f (Hz)	a (cm)	V (NI/min)	$d_p$ (cm)	T (°K)
①	0.6	64	8	4	1.8	1473.15
②	1.0					
③		4				
④			2			
⑤				64		
⑥					0.6	
⑦						1073.15

(2) 気孔率

Fig. 12 に示す  $\Psi$  の気孔率依存性より、ほかの操作条件には関係なく常に気孔率の増大とともに効果率は増大するが、その増加量はわずかで、本モデルによる限り気孔率は脈動の効果に本質的な影響を与えないことがわかる。しかしながら SCHENCK ら<sup>2)</sup>、児玉ら<sup>3)</sup>が実験結果より述べているような気孔率、気孔構造の違いなどによる脈動効果の差異の存在する場合、あるいは還元途中に脈動による気孔構造、組織の変化の認められる場合には、その影響が顕著であれば、今後さらに反応機構のとらえ方を検討する必要がある。

3.2.3 還元条件の影響

定常流の場合脈動流の場合ともに反応管内の還元ガスの温度は均一であり、ペレットも吸熱反応による温度低下<sup>43)</sup>がなくて同一温度であると考え。また脈動流の場合ガス濃度の時間的な変動が小さくマクロには濃度場は定常状態にあるものとする。さらに反応管内の圧力変動はわずかで平均的には1気圧とみなせるものとする<sup>6)</sup>。このように理想化した場合について  $\Psi$  に対する還元温度、水素ガス濃度の影響を検討してみよう。

(1) 還元温度

Fig. 13 は  $\Psi$  の還元温度による変化を表わしたものでほかの操作条件に関係なく常に温度の上昇とともに効果

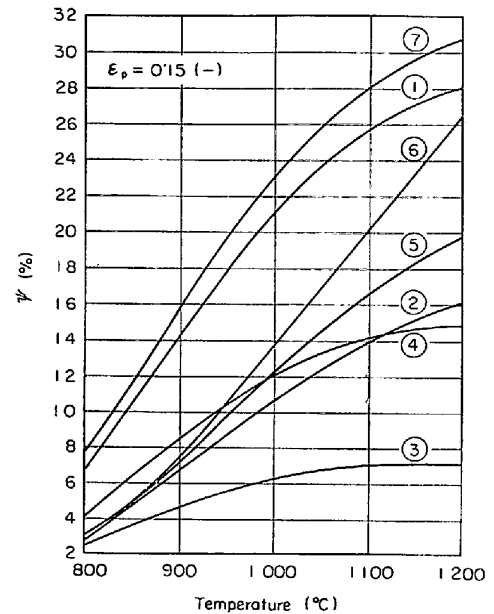


Fig. 13. Influence of reduction temperature on utility factor  $\Psi$ .

No.	F (-)	f (Hz)	a (cm)	V (NI/min)	$d_p$ (cm)	$X_{H_2b}$ (-)
①	0.6	64	8	4	1.8	1.0
②	1.0					
③		4				
④			2			
⑤				64		
⑥					0.6	
⑦						0.4

はかなり増大する。還元速度の温度依存性における異常現象<sup>44)</sup>が問題にならない場合には、ABOUCKUU ら<sup>10)</sup>が実験結果をふまえて述べているように、一般に化学反応速度定数は温度の上昇とともに非常に大きく増大するが、ガス境膜内物質移動係数は、Fig. 3 (a)からもわかるように比較的ゆるやかに増大する。また粒内拡散係数も温度の上昇とともにゆるやかに増大することがわかっている<sup>25)</sup>。したがって三過程の抵抗のうちで化学反応抵抗だけが温度上昇とともに大きく減少するため、ガス境膜内拡散抵抗が相対的に大きくなって、脈動流を適用する効果が増大するということが理解できる。

(2) 水素ガス濃度

Fig. 14 a は  $\Psi$  の混合ガス濃度による全般的な変化を表わしたもので、ここに示した種々の操作条件の中では大流量の場合の曲線⑥以外は、 $N_2$  ガスで希釈するほど効果の増大することがわかる。この No⑥ の場合も含め大流量の場合についてさらに検討したところ、ほかのパラメータは問題ないが、ペレット直径  $d_p$  をパラメータとして描くと Fig. 14 b に示すように  $d_p$  が大きい場合には効果率  $\Psi$  は  $N_2$  ガスで希釈するほど低下すること

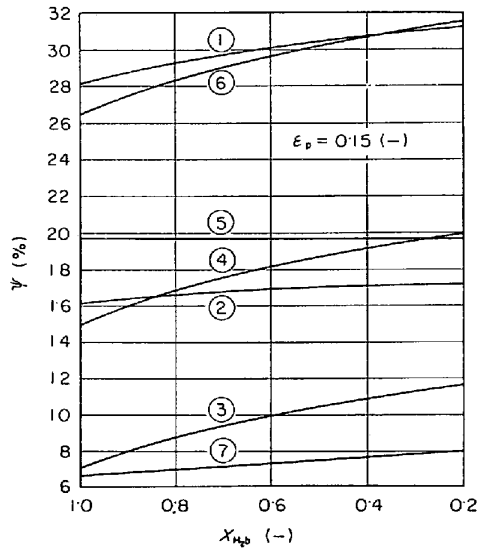


Fig. 14 a. Influence of mole fraction  $X_{H_2b}$  on utility factor  $\Psi$  for various conditions.

No	F (-)	f (Hz)	a (cm)	V (Nl/min)	$d_p$ (cm)	T (°K)
①	0.6	64	8	4	1.8	1473.15
②	1.0					
③		4				
④			2			
⑤				64		
⑥					0.6	
⑦						1073.15

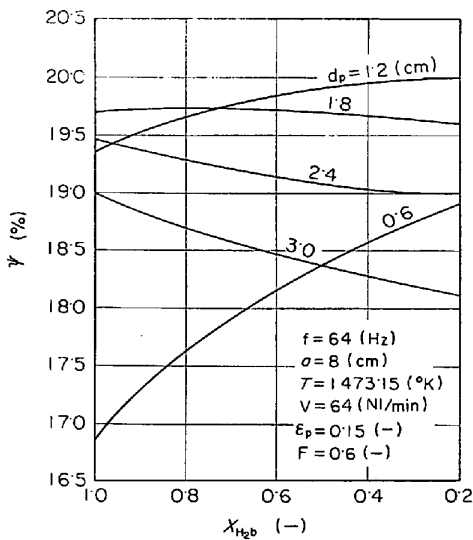


Fig. 14 b. Influence of mole fraction  $X_{H_2b}$  on utility factor  $\Psi$  with parameter of pellet diameter  $d_p$ .

がわかる。なお先に述べたペレット直径に関して  $\Psi$  が最大値を持つこと (Fig. 11 参照) はこの図にも現われているが、さらに  $d_p = 1.8$  (cm) の場合、水素ガス濃度に関しても最大値を持っている。

けつきよく流量、ペレット直径ともに大きい場合をのぞけば、 $N_2$  ガスで希釈するほど脈動効果は増大するが

その増加は比較的わずかであることがわかる。

#### 4. 結 言

酸化鉄ペレット単一球の還元反応に脈動流れを適用した場合、反応が促進されることが実験的に認められているが、本報では反応促進効果の主因はガス境膜内拡散抵抗の減少にあると考えて解析を行なった。脈動流れにおけるガス境膜内物質移動係数としては、現在得られている 2, 3 の式の中で北浦の式が最も妥当であると考えられる。そこで一界面の未反応核モデルによる総括反応速度の式に、北浦の式を適用して、脈動還元反応速度を理論的に推算した結果、つぎのような結論を得た。

(1) 脈動流れの還元反応促進効果は反応速度の増大、ガス境膜内拡散抵抗の他の抵抗に対する相対的な減少、還元時間の短縮あるいは一定時間に到達する還元率の増大などの程度によっても評価できるが、還元反応促進の効果率  $\Psi$  を式 (20) によつて定義するとより明確に表示できる。

(2) 脈動の周波数、振幅が大きいほど効果は大きく、また還元初期に大きい。周波数、振幅があまり大きくなると効果は飽和してくる。

(3) 脈動の効果は温度が高いほど、流量が少ないほど大きく、また脈動流れを適用することは流量を増大させることと類似している。ただあまり流量を小さくすると収支抵抗が大きくなつて脈動流れの効果が減少し、けつきよく 1~10Nl/min 程度の中流量域に最適条件が存在する。なおこれらの傾向は従来の実験結果<sup>2)10)11)</sup>と定性的に一致している。

(4) 効果率  $\Psi$  はペレット直径  $d_p$  に関して最大値を持つ。

(5)  $H_2-N_2$  混合ガス濃度については、流量、ペレット直径がともに大きくない場合、 $N_2$  ガスで希釈するに伴つて脈動の効果はわずかに増加してゆく。

(6) 本モデルでは気孔率の増加によつて効果は少し大きくなるが、粒内拡散過程に対する脈動の効果が認められる場合<sup>2)3)6)~8)</sup>には、さらに検討する必要がある。

なお北浦の式は元来球が振動する場合の式であることと、行なわれた実験の範囲を越えてこれを計算に用いたことを考え合わせると、今後さらに実験的に検討する余地がある。

おわりに本研究に協力された谷口滋次助手、柳井良夫技官の両氏に感謝の意を表わす。なお計算には大阪大学大型計算機 (NEAC シリーズ 2200 モデル 700) を用いたことを付記しておく。

記 号

$a$  : 脈動の振幅 (cm)  
 $C$  : ガス濃度 (mol/cm<sup>3</sup>)  
 $D$  : 反応管直径 (cm)  
 $D$  : 拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)  
 $D_e$  : 還元鉄層内の有効拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)  
 $d_p$  : ペレット直径 (cm)  
 $F$  : 還元率 (-)  
 $f$  : 脈動の周波数 (Hz)  
 $K$  : 反応  $FeO + H_2 = Fe + H_2O$  の平衡定数 (-)  
 $k_c$  : 化学反応速度定数 (cm/sec)  
 $k_{fj}$  : ガス境膜内物質移動係数 (cm/sec)  
 $k'_{fj} \equiv (1/k_{fj} + 4\pi r_0^2/V_T)^{-1}$  (cm/sec)  
 $n$  : 球におけるガス拡散速度 (mol/sec)  
 $Re_p$  : ペレットに関するレイノルズ数  $\equiv u_{ta}d_p/\nu$  (-)  
 $r$  : ペレットあるいは管の半径方向座標 (cm)  
 $Sc$  : シュミット数  $\equiv \nu/D$  (-)  
 $Sh_j$  : シャーウッド数  $\equiv k_{fj}d_p/D$  (-)  
 $T$  : 絶対温度 (°K)  
 $t$  : 時間 (sec, min)  
 $u$  : 管軸方向ガス流速 (cm/sec)  
 $u_{ta}$  : 球の直前でこの中心に向かうガス流速の時間  
 平均値 (cm/sec)  
 $V$  : 標準状態における時間平均ガス流量 (Nl/min)  
 $V_T$  : 時間平均ガス流量 (cm<sup>3</sup>/sec)  
 $x$  : 管軸方向座標 (cm)  
 $x_{H_2b}$  : バルクガス中の水素濃度 (-)  
 $\epsilon_p$  : 未還元ペレットの気孔率 (-)  
 $\Lambda$  : 各過程の相対的な抵抗 (-)  
 $\lambda$  : 各過程の抵抗 (sec/cm)  
 $\nu$  : ガスの動粘性係数 (cm<sup>2</sup>/sec)  
 $\rho$  : ガスの密度 (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\rho_p$  : ペレットの見かけモル密度 (molFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cm<sup>3</sup>)  
 $\Psi$  : 脈動還元の効果率 [式(20)] (-, %)

## 添 字

$a, b, e, i, o$  : それぞれ場所平均, バルクガス, 平衡状態, 反応界面およびペレット表面における量を表わす.

$c, d, f$  : それぞれ化学反応過程, 粒内拡散過程およびガス境膜内拡散過程における量を表わす.

$j=st, pl$  : それぞれ定常流れおよび脈動流れにおける量を表わす.

## 文 献

1) *W. M. McKewan*: *Trans. Met. Soc. AIME*, 218(1960), p. 2  
 2) *H. Schenck and J. Cloth*: *Stahl u. Eisen*, 80

(1960)22, p. 1453

- 3) 児玉, 重見, 東: 鉄と鋼, 48(1962)4, p. 379  
 4) 近江, 碓井, 松本: 鉄と鋼, 58(1972)11, S 299  
 5) 近江, 碓井, 草場: 鉄と鋼, 59(1973)4, S 5  
 6) 谷口, 近江, 山田: 鉄と鋼, 58(1972)11, S 301  
 7) 谷口, 近江: 鉄と鋼, 58(1972)11, S 303  
 8) 近江, 碓井, 佐々木: 鉄と鋼, 59(1973)4, S 6  
 9) 段野, 滝本, 杉本: 福井大工研報, 20(1972)1, p. 73  
 10) *A. B. Yavoïskii, A. A. Zhukhovitskii, and B. A. Grizoryan*: *Izv. VUZov., Cher. Met.*, (1970)9, p. 13  
 11) 山田, 津田: 鉄と鋼, 52(1966)9, p. 1370  
 12) 北浦, 青木: 化学工学, 24(1960)3, p. 134  
 13) *G. J. Jameson*: *Chem. Eng. Sci.*, 19(1964), p. 793  
 14) *P. Noordsij and J. W. Rotte*: *Chem. Eng. Sci.*, 22(1967), p. 1475  
 15) *Y. Sugano and D. A. Ratkowsky*: *Chem. Eng. Sci.*, 23(1968), p. 707  
 16) *Y. Mori, M. Imabayashi, K. Hijikata, and Y. Yoshida*: *Int. J. Heat Mass Transfer*, 12(1969), p. 571  
 17) 北浦, 田中, 上田, 小島: 化学工学, 33(1969)2, p. 175  
 18) 辻畑, 沢田: 特許公報, 昭45-15, 659  
 19) 辻畑, 沢田: 特許公報, 昭47-3, 252  
 20) 黒田, 下間, 佐野, 長谷川, 阪本: 鉄と鋼, 53(1967)3, p. 254  
 21) 下間, 佐野: 鉄と鋼, 53(1967)3, p. 257  
 22) *H. W. St. Clair*: *Trans. Met. Soc. AIME*, 233(1965), p. 1145  
 23) 八幡製鉄, 東研: 学振54委員会資料, No 54-1088, (1967, 10, 17)  
 24) 原, 土屋, 近藤: 鉄と鋼, 55(1969)14, p. 1297  
 25) 近江, 碓井: 鉄と鋼, 59(1973)14, p. 1888  
 26) 城塚: 化学工学, 19(1955)12, p. 652  
 27) *G. Franke*: *Allg. Wärmetechn.*, 10(1961)2, p. 36; 10(1961)3, p. 49  
 28) *J. C. Dent*: *Chem. Eng. Sci.*, 24(1969), p. 1599  
 29) 原, 島田, 遠藤: 化学工学, 35(1971)5, p. 597  
 30) *H. Schlichting*: *Boundary-Layer Theory*, (1968), p. 411 [McGraw-Hill]  
 31) *M. H. I. Baird*: *Chem. Eng. Sci.*, 22(1967), p. 1056  
 32) 近江, 碓井: 機講論 (日本機械学会講演論文集), No 714-7(1971), p. 27  
 33) 近江, 碓井: 機講論, No 738-1(1973), p. 119  
 34) 近江, 碓井, 平崎, 松本: 機講論, No 724-7(1972), p. 55  
 35) 近江, 碓井, 田中, 布川: 機講論, No 724-7(1972), p. 59  
 36) 近江, 碓井: 機講論, No 714-9(1971), p. 47  
 37) 近江, 碓井, 外山: 機講論, No 724-7(1972), p. 62

- 38) 近江, 碓井, 田中, 布川: 機講論, No 724-7 (1972), p. 66
- 39) 近江, 碓井: 機講論, No 730-6(1973), p. 1
- 40) 高橋, 八木, 大森: 鉄と鋼, 57(1971)10, p. 1597
- 41) 原, 会田, 近藤: 日本金属学会誌, 31(1967)8, p. 987
- 42) M. KOBAYASHI, D. RAMASWAMI, and W. T. BRAZELTON: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 66(1970)105, p. 47
- 43) 高橋, 八木, 大森: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 26(1970)2, p. 83
- 44) 徳田, 吉越, 大谷: 鉄と鋼, 56(1970)14, p. 1899

#### 討 論

【質問】 京都大学工学部冶金学科 一瀬英爾  
脈動によつて生ずる圧力変化の効果はあるか?

【回答】 力学的には圧力と速度の変動は互に関連しておりますが一応別々に考えますと, 本文中にも述べましたようにガス境膜内の物質移動は速度変動が大きいほど促進されるものと予想されますが, 粒子内部の拡散過程にも脈動の効果があるとすればそれは圧力変動が大きくなるほど増大するものと思われまふ。このような傾向については一部御報告<sup>4)</sup>いたしました, 定量的にはまだ検討中です。

【質問】 東京大学工学部金属工学科 相馬胤和  
脈動の効果は境膜が薄くなることと考えてよいか。

【回答】 脈動流れは粒内の拡散過程を促進することも予想されますが, ここでは一応ガス境膜内拡散過程のみを促進するものと考えて解析を行ないました。ガス境膜内拡散過程をどのような機構で促進するかにつきましては本文中でも触れましたが, まだ十分よくわかつているとは言えません。厳密には境界層が球のまわりでどのように変化しているかということから調べる必要がありますが, 一応モデルとして‘ガス境膜’という部分を考えるならば, 脈動の効果はガス境膜が薄くなつてその結果ここにおける拡散過程が促進されたと考えてもさしつかえないと思います。

【質問】 名古屋大学 加藤 隆  
振幅  $a$  の単位は何をさしているのか。

【回答】 定常な流れの中で球を振動させた北浦の式では振動の振幅がこの  $a$  (cm) でありましたが, 脈動流れの場合には, たとえば管直径と同じ口径のピストンが振幅  $a$  (cm) で往復運動を行ない, それによつて起こされる気体の運動がそのまま球に達するものと考えます (このことは実験<sup>4)</sup>で確かめてあります), 一応もとの意味と対応します。したがつてここでいう  $a$  (cm) には脈動発生装置を構成しているピストンの振幅をとつてあります。