

寄 書

UDC 539.4.015.1 : 669.15'24-192 : 539.52 : 539.56 : 620.186 : 620.187

多孔質ヘマタイト還元における「多重反応界面モデル」の解析解

森 山 昭**

An Analytical Solution for "Multiple Reaction-Interfaces Model" of Porous Hematite Reduction

Akira MORIYAMA

多孔質ヘマタイトのガス還元に関する速度モデルとして、SPITZER ら¹⁾は多重反応界面モデルを提出している。粒子内部に厚さのない反応界面を設定する点に関する BOWEN ら²⁾の修正モデルの視点や、精細にみえる SZEKELY ら³⁾のモデルと対比してモデルの当否の議論もあり得るが、一方、1枚の反応界面モデルについて、このモデルと擬均一相反応モデル⁴⁾の現象記述上の類似性を示した笠岡ら⁵⁾の結果も知られている。しかし、ここでは、従来、モデルの非線形性によつて、数値解析的に扱われてきた⁶⁾このモデルについて、部分的な厳密解が導けることを示すのが目的である。

さて、境膜拡散、粒内拡散および化学反応過程の速度は(1)~(3)式で表わせる。

$$r_i^* = (3k_f/r_0)(c_b - c_0) \dots \dots \dots (1)$$

$$r_{i+1}^* = \{3Dr_{i-1}r_i/r_0^3(r_{i-1}-r_i)\}(c_{i-1}-c_i) \dots \dots (2)$$

$$r_{i+1}^* = (3k_i r_i^2/r_0^3)(1+1/K_i)(c_i - c_i^*), \quad i=1 \sim 3 \dots \dots \dots (3)$$

化学反応過程は反応界面の後退に対応するので、

$$r_{i+1}^* = -(3\rho_i r_i^2/b_i r_0^3) dr_i/dt, \quad i=1 \sim 3 \dots \dots \dots (4)$$

一方、定常逐次の仮定から(5)および(6)式が成立する。

$$r_{i+1}^* = r_{i+1}^* - r_{i+1}^* r_{i+1}^*, \quad i=1 \sim 3, \quad r_{i+1}^* \equiv 0 \dots \dots \dots (5)$$

$$r_i^* = r_{i+1}^* \dots \dots \dots (6)$$

(1), (2)および(4)~(6)式より、

$$-(\rho_1 r_1/b_1) dr_1/dt = r_0 D_1 (c_b - c_1) / \{r_0 - r_1(1-N)\} - r_2 D_2 (c_1 - c_2) / (r_1 - r_2) \dots (7)$$

$$-(\rho_2 r_2/b_2) dr_2/dt = r_1 D_2 (c_1 - c_2) / (r_1 - r_2) - r_3 D_3 (c_2 - c_3) / (r_2 - r_3) \dots \dots \dots (8)$$

$$-(\rho_3 r_3/b_3) dr_3/dt = r_2 D_3 (c_2 - c_3) / (r_2 - r_3), \quad N \equiv D_1/r_0 k_f \dots \dots \dots (9)$$

(7)~(9)式にそれぞれ $\{r_0 - r_1(1-N)\}$, $\{r_0 - r_2(1-N)\}$ および $\{r_0 - r_3(1-N)\}$ なる項を乗じて加え合わせると、

$$-\sum_{i=1}^3 (\rho_i r_i/b_i r_0) \{r_0 - r_i(1-N)\} dr_i/dt = D_1(c_b - c_1) + D_2(c_1 - c_2) + D_3(c_2 - c_3) \dots \dots (10)$$

(3), (4)式を等置して、 $c_i (i=1 \sim 3)$ を求め、(10)式に代入すると、

$$-\sum_{i=1}^3 (\rho_i r_i/b_i r_0) \{r_0 - r_i(1-N)\} dr_i/dt = D_1 \left\{ c_b - c_i^* + \frac{(\rho_1/b_1)}{k_1(1+1/K_1)} \frac{dr_1}{dt} \right\} + \sum_{j=2}^3 D_j \left\{ c_{j-1}^* - c_j^* - \frac{(\rho_{j-1}/b_{j-1})}{k_{j-1}(1+1/K_{j-1})} \frac{dr_{j-1}}{dt} + \frac{(\rho_j/b_j)}{k_j(1+1/K_j)} \frac{dr_j}{dt} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

(11)式を $r_i(0) = r_{i0} (i=1 \sim 3)$ の初期条件の下で積分すれば、この問題の一つの厳密解式(12)を導くことができる。

$$\sum_{i=1}^3 (\rho_i/b_i) \left[\{(D_i - D_{i+1})/k_i(1+1/K_i)\} (r_{i0} - r_i) + \frac{1}{2} (r_{i0}^2 - r_i^2) - \frac{1}{3r_0} (1-N) (r_{i0}^3 - r_i^3) \right] = \{D_1(c_b - c_i^*) + D_2(c_i^* - c_i^*) + D_3(c_i^* - c_i^*)\} t, \quad D_4 \equiv 0 \dots \dots \dots (12)$$

多重反応界面モデルについて、(12)式以外の厳密解を求めることは困難である。(11)式はガス流の還元ガス濃度が位置的、時間的に変化する反応装置内の還元挙動の解析にも有効である。非等温過程についても粒子内温度が一様である場合には、同様に(11)式が成り立つ。等温反応条件下、一定のガス流において、各律速条件および2反応界面以下の場合の厳密解が式から導出できる。

記 号

b_i : 化学量論係数, —
 c_b : ガス流の反応ガス濃度, gmol/cm³

* 昭和51年5月24日受付 (Received May 24, 1976)

** 名古屋工業大学材料開発研究施設 (Material Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Gokisho-cho, Showa-ku Nagoyu 466)

c_i, c_i^* : 反応界面上の反応ガス濃度および平衡濃度,
gmol/cm³
 D_i : 粒内拡散係数, cm²/sec
 k_f : ガス境膜物質移動係数, cm/sec
 k_i, K_i : 反応速度定数および平衡定数, cm/sec およ
び—
 r_i^*, r_i^*, r_i^* : 化学反応, 境膜拡散および粒内拡散過程
速度, gmol/cm³·sec
 r_i : 表面および反応界面の半径位置, cm
 ρ_i : 酸化物のモル密度, gmol/cm³(particle)

文 献

- 1) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1715
- 2) J. H. BOWEN and C. K. CHENG: Chem. Eng. Sci., 24(1969), p. 1829
- 3) J. SZEKELY and J. W. EVANS: Chem. Eng. Sci., 25(1970), p. 1091
- 4) 藤重: 工化誌, 66(1963), p. 891
- 5) 笠岡, 阪田: 化工協会 29 年会前刷集, (1964), p. 317
- 6) 原行明: 学位論文, (1972), p. 123
- 7) 村山, 小野, 川合: 鉄と鋼, 61(1975), S 367