

(39) 中間モデルと未反応核モデルの速度パラメータの関係

九州大学工学部

村山武昭 小野陽一

1. 緒言 著者らは先に、多孔質酸化鉄ペレットのCO-CO₂混合ガスによる段階ごと還元を行い、そのデータに未反応核モデルを適用し、その速度パラメータ(粒内有効拡散係数De, 界面化学反応速度定数kc)を決定した¹⁾。しかし、未反応核モデルで還元率曲線は良く再現できるものの、kcの値が気孔率によって異なり、未反応核モデルが適合しているのは、あくまでも見掛け上のことであり、得られた速度定数も見掛けのものであることがわかった。そこで多孔質ペレットモデルの中で、解析解も得られており比較的簡単な中間モデル²⁾を上記のデータに適用してその速度パラメータ(生成物層内有効拡散係数Ds, 反応帯内有効拡散係数Dso, 体積基準の化学反応速度定数kc)ならびにThiele数 $\phi' = r_0 \sqrt{k_c / D_{so}}$ を決定し、両モデルの速度パラメータの関係を調査した³⁾が、その関係を十分に説明することはできなかった。そこで今回は、電算機による机上実験により両モデルの速度パラメータの関係を調査し、その結果にもとづいて先に報告した実験データ¹⁾について両モデルのパラメータの関係を整理(直したところ)比較的良好な結果が得られたので報告する。

2. 中間モデルと未反応核モデルの速度式の比較 中間モデルでは総括反応速度は次式で与えられる³⁾
$$r_i = 4\pi r_0^2 (C_A - C_{Ae}) / \left\{ \frac{1}{k_f} + r_0 (r_0 - r_m) / r_m D_s + 3r_0^2 / k_c E_f r_m^3 \right\} \dots \textcircled{1}$$
 ここでE_fは有効係数であり、 $E_f = 3(\phi'' \coth \phi'' - 1) / (\phi'')^2$ で与えられる。ただし、 $\phi'' = r_m \sqrt{k_c / D_{so}}$ 、反応率Fは次式で与えられる。
$$F = 1 - \xi_m^3 + \{3\xi_m / (\phi'')^2\} \{ \phi'' \xi_m \coth(\phi'' \xi_m) - 1 \} \dots \textcircled{2}$$
 ここで、 $\xi_m = r_m / r_0$ 。一方、未反応核モデルではr_iならびにFは次のように与えられる。
$$r_i = 4\pi r_0^2 (C_A - C_{Ae}) / \left\{ \frac{1}{k_f} + r_0 (r_0 - r_i) / r_i D_e + (r_0 / r_i)^2 [k_c (1 + K_e)] \right\} \dots \textcircled{3}$$
$$F = 1 - (r_i / r_0)^3 \dots \textcircled{4}$$
 ここで、 $\textcircled{1}$, $\textcircled{3}$ 式を比較して、 $De = \left(\frac{r_0 - r_i}{r_i} \right) \left(\frac{r_m}{r_0 - r_m} \right) D_s \dots \textcircled{5}$
$$k_c = (r_m / r_i)^2 (\coth \phi'' - 1 / \phi'') \sqrt{k_c D_{so}} / (1 + K_e) \dots \textcircled{6}$$
 と置けば両式は形式上一致する。(したがって、両モデルのパラメータの間には $\textcircled{5}$, $\textcircled{6}$ 式の関係があることがわかる。r_iとr_mの関係は $\textcircled{2}$, $\textcircled{4}$ 式より、 $r_m = r_0 \{ 1 - 3(\phi'' \coth \phi'' - 1) / (\phi'')^2 \}^{1/3} \dots \textcircled{7}$ で与えられる。 $\phi'' > 100$ のとき、 $\textcircled{1}$, $\textcircled{2}$, $\textcircled{7}$ 式より、 $r_i \cong r_m$, $De \cong D_s$, $k_c \cong \sqrt{k_c D_{so}} / (1 + K_e)$ となる。このときのk_cをk_c'とする。ここで、 $CD = \left(\frac{r_0 - r_i}{r_i} \right) \left(\frac{r_m}{r_0 - r_m} \right) \dots \textcircled{8}$
$$CK = (r_m / r_i)^2 (\coth \phi'' - 1 / \phi'') \dots \textcircled{9}$$
と置くと、 $\textcircled{5}$, $\textcircled{6}$ 式は、 $De = CD \cdot D_s \dots \textcircled{10}$ $k_c = CK \cdot k_c' \dots \textcircled{11}$ となる。

3. 電算機による机上実験ならびに結果 まず、 ϕ' を一一定とし、 $\textcircled{5}$, $\textcircled{6}$, $\textcircled{7}$ 式を用いてCK, CDとFの関係を求めたが、特に ϕ' が小さいときにCD, CKのFによる変化が大きいことがわかった。次に、 $\phi' = 1 \sim 100$ の範囲で中間モデルを使用し、まず還元率曲線を求めた。得られた還元率曲線をデータとし、それに未反応核モデルの混合律速の解法⁴⁾ならびに修正混合律速の解法⁵⁾を適用してk_c, Deを決定し、 $\textcircled{10}$ 式を用いてCD, CKを求めた。その結果、CD, CKはパラメータの決定法に依存すること、 ϕ' が小さいほど、1からのずれが大きくなることがわかった。先に報告したデータ¹⁾についても未反応核モデルのパラメータの決定法を変えてDs, kcを決定(中間モデルのパラメータと比較したが、上記の傾向と良く一致した。

[記号] C_A: 気相本体における反応ガスAの濃度, C_{Ae}: ガスAの平衡濃度, k_c' = $\sqrt{k_c D_{so}} / (1 + K_e)$
K_e: 平衡定数, k_f: ガス境界膜内物質移動係数, r_i: 未反応核半径, r_m: 反応帯外半径, r₀: ペレット半径, $\phi' = r_0 \sqrt{k_c / D_{so}}$; $\phi'' = r_m \sqrt{k_c / D_{so}}$: Thiele数

文献 1) 浅田ら: 鉄と鋼, 65 (1979), 5614, 2) M. Ishida & C.Y. Wen: AIChE J, 14 (1968), P. 311
3) 小野ら: 学振54年資料 No. 54-1539 (Nov., 1980), 4) T. Yagi & Y. Ono: Trans. ISIJ, 8 (1968), P. 377
5) 村山ら: 鉄と鋼, 67 (1981), P. 1478