

硫化亜鉛ペレットの酸化反応の速度論的研究 (第1報)

芯モデルによる解析

近藤^{*1} 敏・高田^{*2} 正二・伏間^{*3} 正一・赤壁^{*3} 節子・大井 信一

緒 言

気体と固体粒子間の非触媒反応は、工業的に重要なものが多く、鉄鉱石の還元、硫化鉱石の焙焼、石灰石の熱分解や触媒の再生など、冶金工業や化学工業に多くの応用例をもっている。¹⁾

本報では亜鉛製造において技術的に重要なプロセスである硫化亜鉛の酸化という気-固反応について研究した。この反応は次式によって進行する。



この反応に関する研究は比較的少ない。Denbigh等²⁾は硫化亜鉛の粉末ペレットと単一結晶体の両者について500℃～1450℃の広い温度範囲にわたって酸化反応を研究し、結晶体の場合には900℃以上で酸化物層の厚さがその熱的不安定さのために一様でなくなることを見出した。Mendoza等³⁾はペレット表面積分布を考慮したモデルを提唱し、その妥当性を757～1061℃の温度範囲における実験で調べた。Gokarn等⁴⁾は気体境界膜-灰層拡散支配領域をあきらかにするために収縮芯モデルを提唱し、粒子の転化率の進行がどのように操作温度によって影響されるかに注目して、気-固反応の速度や律速段階の一部について推論した。竹村等⁵⁾は560℃から970℃の範囲で実験を行い、その反応は600℃以下では均一に進行し、690℃以上では、ガス境界膜と灰層拡散により支配されるトポケミカル反応であることをあきらかにし、温度による律速領域の移行を検討した。

本報においては、590℃～960℃の温度範囲で硫化亜鉛の酸化反応を行い、トポケミカル反応とみなして芯モデルによる解析を行った。特に速度支配過程に与える温度効果ならびにペレットの空隙率やペレット径および気体通気量等の効果について詳細に検討し、二、三の知見を得たので報告する。

1. 実 験

1.1 試 料

硫化亜鉛の球状ペレットは片山化学工業(株)製の硫化亜鉛粉末(純度99.9%)の適量に数滴の純水を加え球形の鋳型に入れ、200kg/cm²で圧縮成型したのち、80℃で2～3日乾燥させる。成型鋳型は3種類用意し成型された球状ペレットの径は拡大投影器で測定した。また、各ペレットの重量測定により空隙率を求めた。なお、硫化亜鉛の真密度は4.05g/cm³であった。

1.2 実験装置

装置は熱天秤、ガス予熱装置、ガス精製系およびガス流通系からなり、その概略をFig.1に示した。熱天秤は浜田電機製作所製で、石英スプリング、石英反応管、電気炉およびカセットメーターからなっている。反応管は内径3cmで、下部に流入するガスの予熱および整流のために磁製ラシヒリングを充填した。試料を入れるバスケットは白金金網製で白金および石英フックによって電気炉中央部の温度変化の極めて小さい位置までつりさげる。バスケットの約4cm下に固定した熱電対により温度を測定し自動温度調節器により炉温を制御した。予熱装置はステンレスの充填物をつめ、外部をニクロム線でまいたパイレックスガラス管を用いた。窒素ガスはシリンダーから銅網をつめた加熱管を通し、つい

*1.井上エムティービー株式会社 *2.昭和石油株式会社 *3.株式会社荏原商事

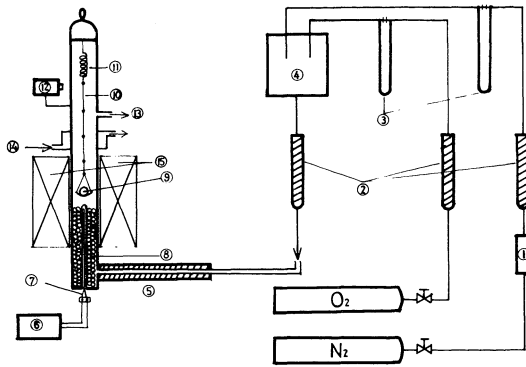


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

- 1.packing of pure copper chips 2.silicagel tube 3.manometer 4.gas mixture
5. preheater 6. auto thermal controller
7. thermocouple 8. ceramic packing
9. specimen 10. platinum wire 11. quartz spring 12. cathetometer 13. gas outlet
14. cooling water inlet 15. electric furnace

の通気量を採用する。

でシリカゲルで乾燥して痕跡の酸素を除いた。酸素との混合ガスをつくる場合は、この窒素と酸素を所定の流量比に混合し、シリカゲル管のみを通し乾燥した。

1. 3 実験方法

石英スプリングの重量によるのびの補正曲線を作製しておく。試料を秤量し、バスケットに入れて反応管中の所定の位置につし、窒素ガスを通しながら電気炉を昇温する。所定の反応温度に達したのち、あらかじめ所定流量に調節した混合ガスに切換え反応開始し、ペレットの重量の経時変化を石英スプリングののびを時間毎に測定しながら追跡する。ペレットの重量変化より転化率Xを求め対時間曲線を描き任意の時間における見かけの反応速度を求める。

反応速度に及ぼす気体通気量の影響を検討した結果、0.9 l/min. N. T. P. 以上で反応速度はほぼ一定値を示したので気体境膜物質移動抵抗を無視する実験では1.5 l/min. N. T. P. 以上

2. 実験結果および考察

2. 1 反応速度の酸素濃度依存性

気体境膜物質移動抵抗が無視できるような通気量で実験を行い、転化率X対時間曲線の時間0への外挿から得られる時間0における速度を求めると、反応開始時においては、生成物層(灰層)が存在しないので、その速度は純化学反応速度であると考えられる。したがって、気体成分である酸素濃度にn次であると仮定すると、初速度は次式で与えられる。

$$\frac{W_P}{M_{ZnS}} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = \frac{2}{3} \cdot 4 \pi R_p^2 K_s C_{A_0}^n \quad (2)$$

反応温度 650 °C, ガス流量 1.5 l/min. の一定条件の下で酸素濃度を変化させて実験を行い、得られた初速度を酸素濃度に対して両対数にプロットした結果をFig.2に示した。直線の傾きは0.85で反応速度は酸素濃度のほぼ1次に比例するとみなした。

2. 2 反応速度の温度依存性

反応速度の温度依存性を調べるために反応温度 590 °C ~ 960 °C の範囲にわたり、酸素分圧 0.2 atm. 通気量 1.5 l/min. N. T. P. の条件の下で実験を行った。初速度評価により各実験毎に得られた $(dx/dt)_{t=0}$ を、Eq.(2)に代入し求めた速度定数 K_s を Arrhenius プロットした結果をFig.3に示した。図よりあきらかなように 700 °C 以上になると化学反応速度が速くなり次第に外部気体境膜を通る物質移動抵抗が大きくなりその影響が出てくるものと考えられる。よって 700 °C 以下の低温領域の直線部分より次式の関係が得られた。

$$K_s = 8.51 \times 10^{12} \exp(-5.68 \times 10^4 / RT) \quad (3)$$

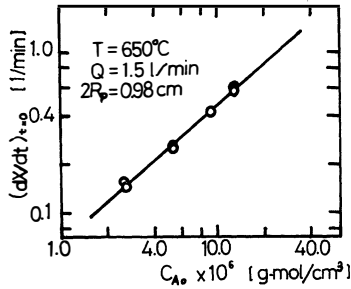


Fig. 2 Relation between reaction rate at zero time and oxygen concentration

2. 3 物質移動過程の評価

反応がトポケミカルに進行する場合には芯モデルにもとづいた解析が広く適用されている^{4) 5)}。半径 R_p のペレット1個当りの見掛けの酸素の消失速度 $-r_{PA}$ はよく知られているようにEq.(4)で与えられる。

$$-r_{PA} = \frac{4 \pi C_{A_0}}{(1/K_G R_p^2) + (1/D_{eA})(1/R_c - 1/R_p) + (1/K_s R_c^2)} \quad (4)$$

硫化亜鉛ペレットの見掛けの密度を ρ_B [g-mol/cm³] とすると、反応界面が R_c にある場合の硫化亜鉛ペレットの残存量は $(4/3)\pi R_c^3 \rho_B$ [g-mol]であるからペレット1個に着目した物質収支はEq.(5)のようになる。

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi R_c^3 \rho_B \right) = r_{PB} \quad (5)$$

ここで、 r_{PB} はペレット1個あたりの硫化亜鉛の反応速度であり量論式Eq.(1)より次の関係が成立する。

$$-r_{PA} = (3/2)(-r_{PB}) \quad (6)$$

Eq.(6)および(5)をEq.(4)に代入すると、次の微分方程式が得られる。

$$-\frac{3}{2} \rho_B 4 \pi R_c^2 \frac{dR_c}{dt} = \frac{4 \pi C_{A_0}}{(1/K_G R_p^2) + (1/D_{eA})(1/R_c - 1/R_p) + (1/K_s R_c^2)} \quad (7)$$

初期条件 $t = 0$ で $R_c = R_p$ を用いて上式を積分すると

$$t = \frac{3 \rho_B R_p}{2 C_{A_0}} \left[\left(\frac{1}{3 K_G} + \frac{R_p}{6 D_{eA}} + \frac{1}{K_s} \right) - \left\{ \frac{1}{3} \left(\frac{1}{K_G} - \frac{R_p}{D_{eA}} \right) \left(\frac{R_c}{R_p} \right)^3 + \frac{R}{2 D_{eA}} \left(\frac{R_c}{R_p} \right)^2 + \frac{1}{K_s} \left(\frac{R_c}{R_p} \right) \right\} \right] \quad (8)$$

が得られる。

一方、硫化亜鉛の転化率を X とすれば

$$1 - X = \frac{\text{未反応芯の体積}}{\text{ペレットの全体積}} = \frac{(4/3) \pi R_c^3}{(4/3) \pi R_p^3} = \left(\frac{R_c}{R_p} \right)^3 \quad (9)$$

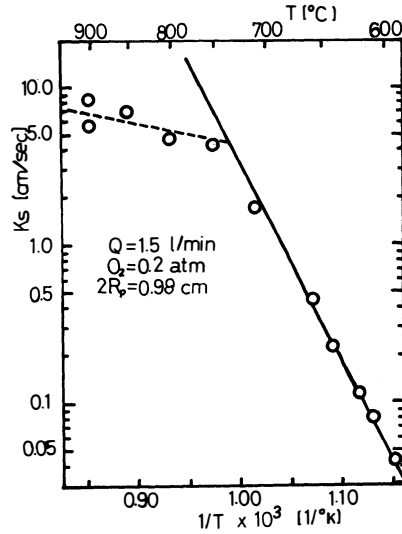


Fig. 3 Arrhenius plot of the rate constant

のように表わされる。

したがって、Eq.(9)を用いてEq.(8)を転化率で表わせば次式となる。

$$t = \frac{3\rho_B R_P}{2 C_{A_0}} \left[\left(\frac{1}{3 K_G} + \frac{R_P}{6 D_{eA}} + \frac{1}{K_S} \right) - \left\{ \frac{1}{3} \left(\frac{1}{K_G} - \frac{R_P}{D_{eA}} \right) (1-X) + \frac{R_P}{2 D_{eA}} (1-X)^{2/3} + \frac{1}{K_S} (1-X)^{1/3} \right\} \right] \quad (10)$$

転化率の増大に伴ってガス境膜や灰層における拡散抵抗や表面化学反応抵抗の総括抵抗に対する相対的割合が変化するが、それらに重大な効果を与えるのは温度である。温度があがるにつれて、気体境膜と灰層における物質移動抵抗の、界面反応抵抗に対する相対的強度は増大するだろう。\$K_G, D_{eA} \ll K_S\$とおくことによって上式を整理すると次式が得られる。

$$\frac{t}{X} = \frac{\rho_B R_P^2}{2 C_{A_0}} \cdot \frac{1}{D_{eA}} \left[\frac{f(X)}{X} \right] + \frac{\rho_B R_P}{2 C_{A_0}} \cdot \frac{1}{K_G} \quad (11)$$

ただし、\$f(X) = 1.5 - X - 1.5(1-X)^{2/3}\$ である。

Eq.(11)の関係をFig. 4に示した。760℃から860℃の範囲内で得られた値はEq.(11)の関係を満足している。この直線の傾きと切片から、灰層内有効拡散係数\$D_{eA}\$と外部気体境膜物質移動係数\$K_G\$を求める事ができる。

2. 3.1 \$K_G\$ に与える通気流量及び粒径の影響

反応温度810, 910, 及び950℃でペレット径を3種類、気体通気量を4種類に変えて実験し、Eq.(11)の関係をプロットし、\$K_G\$を求めた。当然のことながら通気量が大きく粒径の小さい程、\$K_G\$は大きくなる傾向を明瞭に示した。これらをFrösslingの式⁽⁶⁾で相関した結果をFig. 5および次式に示した。

$$Sh = 2.0 + 0.58 Re^{0.71} Sc^{1/3} \quad (12)$$

強制対流中に単一球が置かれた場合、Eq.(12)中の\$Re\$の指数は\$1/2\$であることが多い⁷⁾。本実験では0.71と少し大きな値となっているが、反応による重量変化にもとづく石英スプリングの伸縮によるペレットの振動の影響⁸⁾が低\$Re\$数における自然対流の影響⁹⁾が考えられる。

2. 3.2 \$D_{eA}\$ におよぼす空隙率の影響 灰層内拡散はそのペレット特性に密接な関係を持っている。ペレット特性を表わす一つの因子として空隙率をとりあげ灰層内有効拡散係数に及ぼす効果を調べた。反応温度910℃、通気流量2.5ℓ/min.に固定し、空

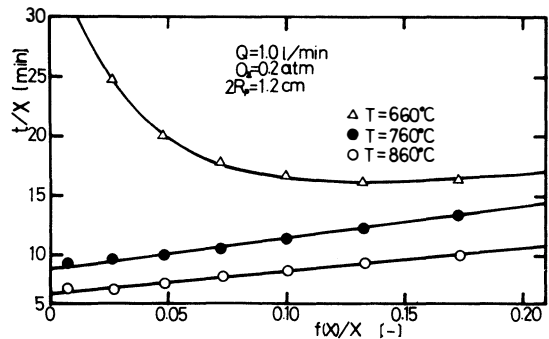


Fig. 4 Comparison of experimental data with Eq.(11)

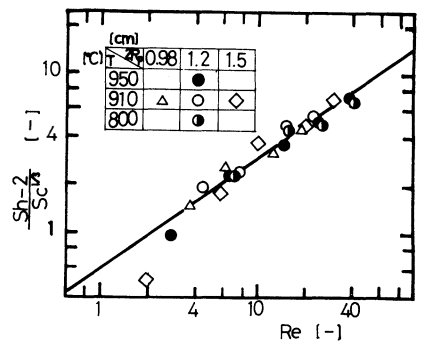


Fig. 5 Correlation of Sherwood number to Schmidt number and Reynolds number

隙率の異なるペレットを用いて実験を行いEq.(11)に基づいて D_{eA} を求め、空隙率に対しプロットした結果をFig.6に示した。灰層内有効拡散係数 D_{eA} は空隙率 ϵ のほぼ1.5乗に比例することがわかった。

2. 3.3 各移動係数の温度依存性 K_G は通気量、ペレット粒径によって影響をうけ、 D_{eA} は空隙率によって影響を受けるので、実験条件として気体通気量 1.0 l/min , N. T. P. $2R_p=1.2\text{ cm}$ $\epsilon=0.58\sim 0.6$ に固定した場合における各移動係数のアレニウスプロットを示したのがFig.7である。

何れも良い直線関係を示しているので以後の実験結果の整理において、任意の温度における移動係数値の推定に使用した。

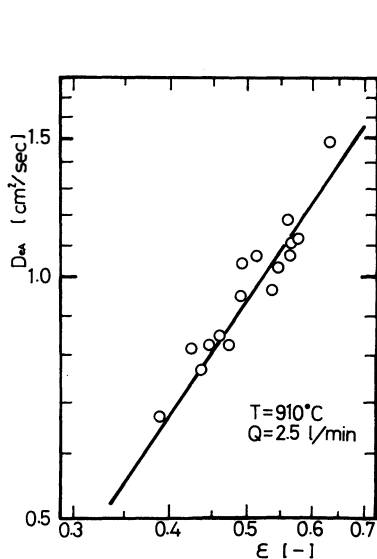


Fig.6 Relation between D_{eA} and ϵ

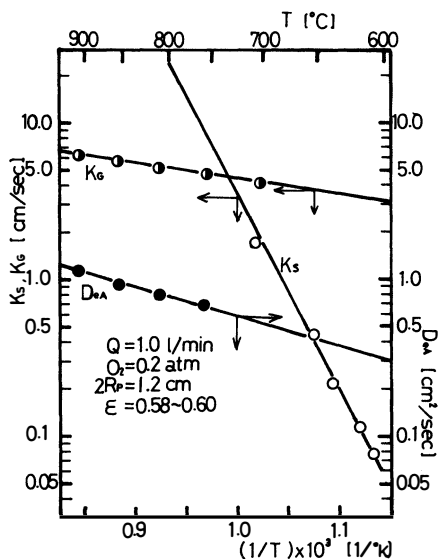


Fig.7 Arrhenius plots of K_s , K_G and D_{eA}

2. 4 総括過程に対する各過程の寄与

外部気体境膜や灰層内の拡散および表面化学反応からなる総括反応に対するこれらの抵抗の相対的大きさは転化率の進行に伴って変る。しかも温度はこれら3つの領域の支配過程を決定するのに最も大きな効果を持っていることはよく知られている。低い温度領域では化学反応過程が支配的であり、温度が高くなるにつれて拡散過程が支配的になるであろう。しかしながら本実験では、速度支配過程が一つだけではなかったため、総括過程に対する各過程の相対的寄与を出来るだけ定量的に表示することを試みた。

Eq.(4)の分子と分母に R_p^2 を乗じ、Eq.(9)およびEq.(6)の関係を用いると次式が得られる。

$$-r_{PB} = \frac{4 \pi R_p^2 (2/3) C_{A_0}}{1/K_G + R_p/D_{eA} \{ (1-X)^{-1/2} - 1 \} + 1/K_S (1-X)^{-2/3}} \quad (13)$$

ここで、気体境膜拡散、灰層内拡散、および化学反応の抵抗をそれぞれ R_G 、 R_D および R_R とすれば、Eq.(13)より

$$\left. \begin{aligned} R_G &= \frac{1}{K_G} && \text{[sec/cm]} \\ R_D &= \frac{R_p}{D_e A} \{ (1-X)^{-1/2} - 1 \} && \text{["]} \\ R_R &= \frac{1}{K_S} (1-X)^{-1/2} && \text{["]} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

となる。各移動係数の値がわかれば各抵抗をそれぞれ独立に評価できるので、全抵抗に対する各抵抗の比率を求めることによりそれぞれの相対的大きさを知ることができる。

$$\eta_G = \frac{R_G}{R_G + R_D + R_R} [-], \quad \eta_D = \frac{R_D}{R_G + R_D + R_R} [-], \quad \eta_R = \frac{R_R}{R_G + R_D + R_R} [-] \quad (15)$$

2. 4.1 温度効果 反応温度を $650^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲に変えて実験し、それぞれにおける反応進行中の各抵抗の大きさをEq.(14)によって求め、ついでEq.(15)によって各抵抗比率を求めた。各抵抗比率 η 対転化率 X の関係をプロットした代表例をFig. 8に示した。図よりあきらかなように、 650°C では化学反応抵抗比率 η_R は90%にも達しており、化学反応過程が支配的であることがわかる。温度が上昇するにつれ η_R は小さくなり、それとは対照的に気体境膜拡散抵抗および灰層内拡散抵抗の比率 η_G および η_D は次第に大きくなり、 800°C においては η_R は20%以下に低減したが、 η_G は反応初期に、 η_D は反応終期に大きな値を示すようになった。各温度におけるこれらの結果を三角図にまとめてFig. 9に示した。即ち、 η_R 、 η_D および η_G の値の変化を反応温度および転化率をパラメーターにして示したものである。

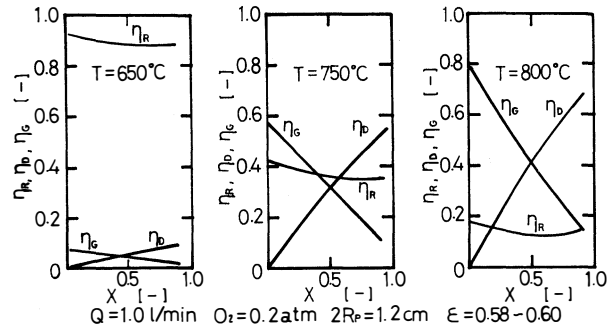


Fig. 8 Representative plots of fraction of resistance η vs. conversion X

以上の結果より、低温では化学反応が律速的であるが、 800°C 以上の高温では拡散過程が支配的となり、特に厚い灰層が速く形成され灰層内拡散が支配的となることがわかる。気体境膜拡散抵抗は温度によってたいして変わらないが、相対値として変動するのは当然である。

2. 4.2 粒子空隙率、粒子径および通気量の影響 ベレット特性や通気量による、主として拡散過程の物質移動抵抗に与える影響を検討した。化学反応抵抗の影響が小さい 910°C の反応温度において得られたこれらの結果を、それぞれFig.10に示した。

空隙率が小さくなるほど、灰層内拡散抵抗が大に、粒子径が大きくなると境膜と灰層内抵抗が大に、通気量が小になると境膜拡散抵抗が大になる。粒子径が大きくなると灰層も厚くなるので灰層内拡散抵抗が大になるであろう。何れの場合も反応初期は気体境膜拡散が支配的で転化率の増大につれ反応後期では灰層内拡散が支配的になることがわかる。

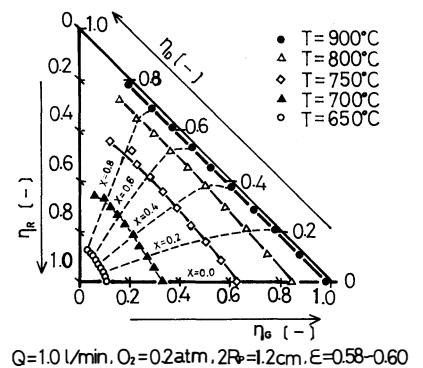


Fig. 9 Triangular diagram showing relation of η , X and T

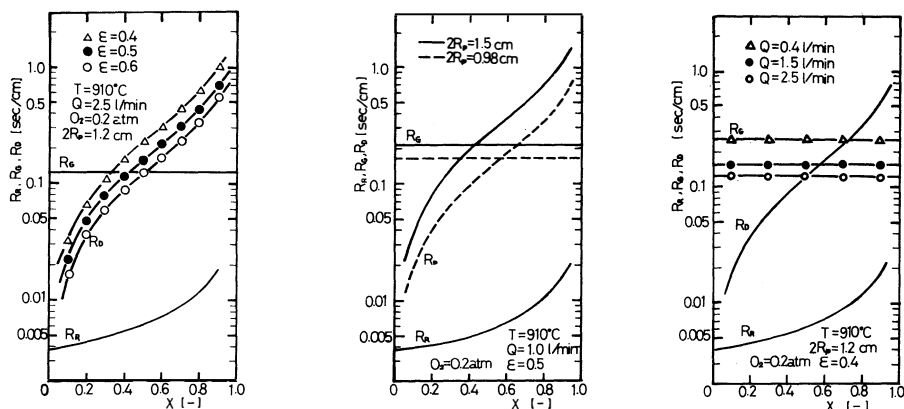


Fig.10 R_R , R_G and R_D as a function of conversion

(Effect of porosity)

(Effect of pellet radius)

(Effect of gas flow rate)

結 言

硫化亜鉛ペレットの酸化反応を熱天秤を用い 590 °C から 960 °C の温度範囲で空隙率，粒子径および通気流量等を変えて研究した。

初速度法により化学反応過程の解析を行い活性化エネルギーを求めた。トポケミカル反応とみなして，芯モデルに基づいて外部気体境膜と灰層内拡散について検討し，温度，転化率の関数として，これらの相対的抵抗比率を求めた。この研究においては，速度支配過程は一つだけに限られることはなかったため，総括過程に対する各過程の相対的寄与を出来るだけ定量的に表示した。

参 考 文 献

- 1) Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", 2nd Ed., p.357 John Wiley and Sons., New York
- Wen, C.Y.: *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34 [1968].
- 2) Cannon, K.J. and K.G. Denbigh: *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 145 [1957].
- Denbigh, K.G. and G.S.G. Beveridge: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **40**, 23 [1962].
- 3) Mendoza, E., R.E. Cunningham and J.J. Roneo: *J. of Catal.*, **17**, 277 [1970].
- 4) Gokarn, A.N. and L.K. Doraiswamy: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1521 [1971].
- 5) Takemura, T., K. Yoshida and D. Kunii: *J. Chem. Eng. Japan.*, **7**, 276 [1974].
- 6) Frössling, N.: *Gerlands Beitr. Geophys.*, **32**, 170 [1938].
- 7) Ranz, W.E. and W.R. Marshall: *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 141 [1952].
- 8) 北浦嘉之，青木一雄：化学工学 24巻3号 134 [1960].
- 9) 城塚 正，平田 彰，村上昭彦：移動速度論 236 [1966].

使用記号

C_{A_0}	=concentration of oxygen in bulk phase	[g-mols/cm ³]
D_{eA}	=effective diffusivity of oxygen in ash layer	[cm ² /sec]
K_G	=mass-transfer coefficient across gas film	[cm/sec]
K_s	=reaction rate constant based on unit surface area	[cm/sec]
M_{ZnS}	=molecular weight of ZnS	[g/g-mole]
Q	=gas flow rate	[l/min]
R	=gas constant, 1.98	[cal/g-mol·°K]
R_c	=radius of unreacted ZnS core	[cm]
R_p	=initial radius of ZnS sphere	[cm]
R_D	=resistance of diffusion through ash layer	[sec/cm]
R_G	=resistance of diffusion through gas film	[sec/cm]
R_R	=resistance of chemical reaction at interface within pellet	[sec/cm]
r_{PA}	=reaction rate for gas A based on a pellet	[mol/sec]
r_{PB}	=reaction rate for solid B based on a pellet	[mol/sec]
T	=temperature	[°K]
t	=time	[sec]
W_p	=initial weight of ZnS	[g/g-mole]
X	=conversion	(-)
ϵ	=porosity	(-)
ρ_B	=apparent molar density of ZnS	[g-mols/cm ³]
Sc	=Schmidt Number	(-)
Sh	=Sherwood Number	(-)
Re	=Reynolds Number	(-)

Kinetic Study of Oxidation of Zinc Sulfide Pellets I Analysis based on the Core Model

Satoshi KONDO, Shoji TAKATA, Shoichi HUSHIMA, Setuko AKAKABE and Nobuichi OHI

The oxidation of zinc sulfide pellets was studied by use of a thermobalance at temperatures between 590°C and 960°C. Assuming that the reaction proceeds in topochemical manner, experimental results were analyzed based on the core model to show the effects of temperature, porosity, pellet size and gas flow rate on the nature of control regimes. The relative magnitude of each resistance residing in gas film, ash layer and chemical reaction to overall reaction were evaluated as the function of temperature and progressive conversion.

〔英文和訳〕

硫化亜鉛ペレットの酸化反応の速度論的研究 (第1報) 芯モデルによる解析

近藤 敏, 高田 正二, 伏間 正一,
赤壁 節子, 大井 信一

硫化亜鉛ペレットの酸化反応を 590°C ~ 960°C の温度範囲で熱天秤を用いて研究した。反応はトポケミカルに進行するとみなして、芯モデルにもとづき、速度支配過程におよぼす温度、空隙率、ペレット径や気体通気量の影響を調べた。総括反応に対する外部境界膜、灰層内拡散および表面反応の各抵抗の相対強度を温度および転化率の関数として示した。

(1982年10月20日受理)