硫化亜鉛ペレットの酸化反応の速度論的研究（第２報）
構造モデルによる解析

近藤　敏[*1]・宮本　豊暢[*2]・赤壁　節子・大井　信一

緒　　言

前報では，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を適用して解析を行った。反応終了後，ペレットを切断して断面を観察したところ，高温では明瞭な未反応芯が存在し，トポケミカルに反応が進行することを示していた。しかし低温になるにつれて，幅の大きくなる反応帯があらわれ，遂に，ペレット全域にわたり均一に反応が進行することが観察された。したがって，芯モデルの適用範囲は限られると思われる。

また，一般に多孔質ペレットの気－固反応においては，空隙率，細孔径，グレイン径等の構造的要素が速度支配領域の性質に強く影響を持つ事が考えられるが，硫化亜鉛ペレットの酸化反応については，まだそのような研究は行われていない。以上の点から，本報においては，構造モデルを適用して実験結果を解析したので報告する。

１．構造モデルによる数値解析

Szekely[1)2)]らの提出した構造モデルによると，固体反応物質であるペレットは一様な大きさの球形の緻密なグレイン（微小粒子）からなっており，反応中その物理的構造は保持され，個々のグレインの反応に対しては芯モデルを適用し，かつグレインの灰層内気体拡散抵抗を無視すると仮定している。モデルの模式図をFig.1に示した。R_Pはペレット半径，r_gはグレイン半径である。芯モデルでは，ペレット粒子の反応とガス拡散が直列に進行するのに対して，構造モデルでは，多孔質ペレットの反応帯で反応とガス拡散が並列に進行する。反応帯における気体成分濃度分布および固体反応物質の未反応率分布の概念をもFig.1に示した。

図に示された半径R_Pの球状多孔質固体において，半径Rと（R＋dR）で囲まれた微小球殻における反応気体成分Aについての物質収支式はEq.(1)で与えられる。

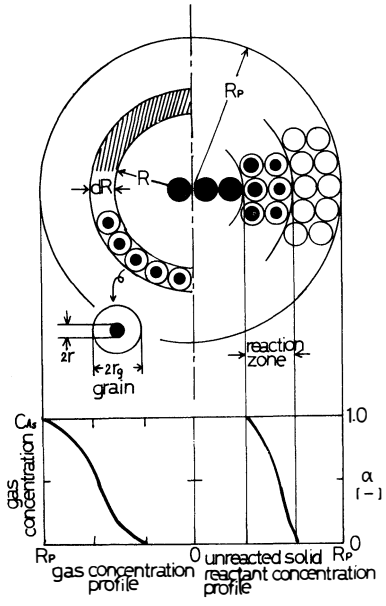


Fig.1　Stractural model

$$\frac{D_{eA}}{R^2}\cdot\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial C_A}{\partial R}\right)-3\ (1-\varepsilon)\ \frac{r^2}{r_g^3}k_S\ C_A=0 \qquad (1)$$

初期条件：　$r=r_g$　　at　$t=0$　　(2)

＊1.井上エムテーピー株式会社　　＊2.ユーザック電子工業株式会社

境界条件：

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial C_A}{\partial R}=0 \qquad \text{at} \quad R=0 \\ &D_{eA}\frac{\partial C_A}{\partial R}=K_G\,(C_{Ab}-C_A) \qquad \text{at} \quad R=R_P \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

ペレットを構成するグレイン1個についての物質収支式は次式で与えられる。

$$\frac{dr}{dt}=-\frac{2\,ks}{3\rho_m}C_A \qquad (4)$$

Eq.(1)および(4)を差分近似するために，ペレット半径R_Pを幅ΔRできざみ，時間tを同じくΔtできざみ，各きざみ点を示す添字iを次のように決める。

$i=1$ at $R=0$ （ペレットの中心）

⋮

$i=n$ at $R=R_P$ （ペレットの表面）

したがって，半径R_iにおける気体成分Aの濃度C_Aおよびグレイン内の反応界面の位置rについても同様に次の如く表示する。

$i=1$	R_1	C_{A1}	r_1	at $R=0$
⋮	⋮	⋮	⋮	
$i=i$	R_i	C_{Ai}	r_i	at $R=R$
⋮	⋮	⋮	⋮	
$i=n$	R_n	C_{An}	r_n	at $R=R_P$

Eq.(1)を差分近似し数値式に変形すると，$i=2,3,4\cdots\cdots,(n-2),(n-1)$において

$$\left(\frac{R_i^2}{\Delta R^2}-\frac{R_i}{\Delta R}\right)C_{A_{i-1}}-\left(\frac{2R_i^2}{\Delta R^2}+\mu_i\right)C_{Ai}+\left(\frac{R_i^2}{\Delta R^2}+\frac{R_i}{\Delta R}\right)C_{A_{i+1}}=0 \qquad (5)$$

$$\text{ここで}\quad \mu_i=\frac{3\,(1-\varepsilon)\,r_i^2R_i\,ks}{D_{eA}\;r_g^3} \qquad (6)$$

同様にR＝0において差分近似し，Eq.(3)の境界条件を用いると

$$3C_{A_1}-4C_{A_2}+C_{A_3}=0 \qquad (7)$$

同様に$R=R_P$においては

$$C_{A_{n-2}}+4C_{A_{n-1}}+(3+2\beta)C_{An}=2\beta C_{Ab} \qquad (8)$$

$$\text{ただし}\quad \beta=\frac{K_G}{D_{eA}}\Delta R \qquad (9)$$

Eqs.(5), (7)および(8)が気体反応物質Aの濃度分布を求める式である。

ついで，グレイン内の反応界面の進行速度式はEq.(4)から次式が得られる。

$$\frac{dr_i}{dt}=-\frac{2}{3}\frac{ks}{\rho_m}C_{Ai} \qquad (10)$$

なお，総括転化率Xは次式を数値積分することによってえられる。

$$X=\frac{3}{R_P^3}\int_0^{R_P} R^2\left(1-\frac{r^3}{r_g^3}\right)dR \qquad (11)$$

Fig. 2 に計算機プログラムのフローチャートを示した。

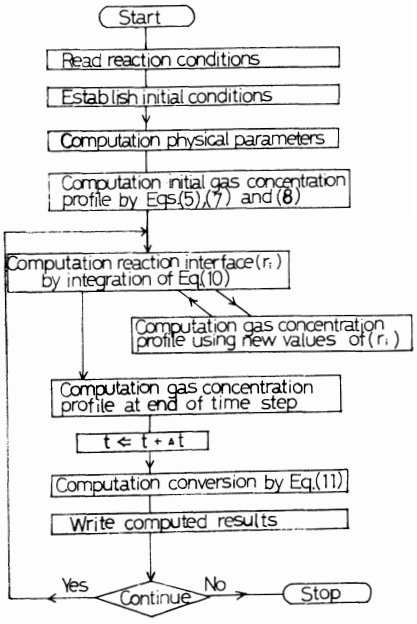


Fig. 2　Flowchart of the computer program

2．実　　験

2．1　試料，実験装置および実験方法

後述する試料の特性値を測定する場合をのぞいて，硫化亜鉛の酸化反応（$ZnS+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow ZnO+SO_2$）における試料の調製，実験装置および実験方法はすべて前報の通りである。

3．実験結果および考察

3．1　パラメーターの測定および推算

構造モデルにもとづく数値計算に使用するグレイン径，気体境膜物質移動係数，反応速度定数，および有効拡散係数などのパラメーターの値を実測或いは推算によって求めなければならない。灰層内有効拡散係数の推算には，細孔半径や細孔の迷宮度の知見が必要である。

3．1．1　グレイン径の測定

ペレットを構成するグレイン径を電子顕微鏡法で測定した。試料はペレット成型前の硫化亜鉛粉末を使用した。撮影された1128個の粒子について定方向径を求め，その径の0.5 μ間隔に入る粒子数を求めたグレイン径分布の柱状図をFig. 3 に示した。

グレインの反応速度を界面積基準にとるため，平均面積径dsを採用した。

$$ds=\left(\frac{\Sigma n_i d_i^2}{\Sigma n_i}\right)^{1/2} \qquad (12)$$

ここで，n_i は粒子径d_i なる粒子の個数である。これより平均面積径は，8.04μであった。

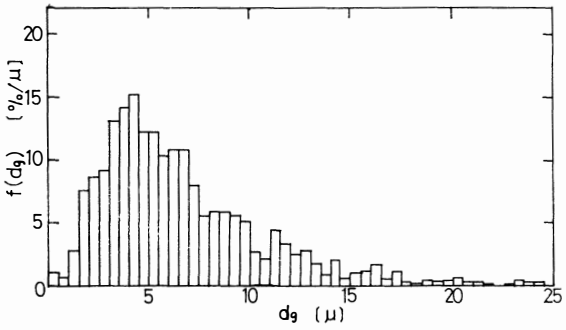


Fig. 3　Grain size distribution

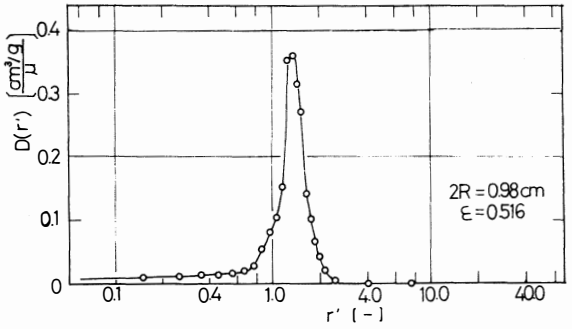


Fig. 4　Representative pore-volume distribusion in a ZnS pellet

3．1．2　細孔径分布の測定　水銀圧入法によりペレット内の細孔分布を測定した。ペレット径2 R_P=0.98, 1.2, および1.5 cmの3種類について，水銀を細孔内に圧入するに要する圧力と圧入量の関係から，積算細孔容積曲線が得られ，これを図微分することにより，細孔容積（細孔半径）分布曲線を求めた。代表例として，空隙率0.516のペレットの場合をFig.4に示した。0.8～2.0μの狭い範囲に細孔が集中しており，シャープな分布状態を示している。他の測定結果も同じ傾向を示した。このように圧縮成型された硫化亜鉛ペレットの細孔径はかなり均一であることがわかったので、細孔半径の代表値としてモード径（r_{mod}）を採用した。なお，平均細孔径と空隙率の関係をFig.5に示した。空隙率は前報と同様，各ペレットの重量測定により求めた。Fig.5より，圧縮成型された硫化亜鉛ペレットの平均細孔径は1.0～2.4μの範囲に存在することがわかった。さらに，3.1.1で測定されたグレイン径が8.04μであることから，細孔はほとんどペレット成型時にできるグレイン間の間隙によるもので，グレインそのものの細孔はほとんどないことが推測される。

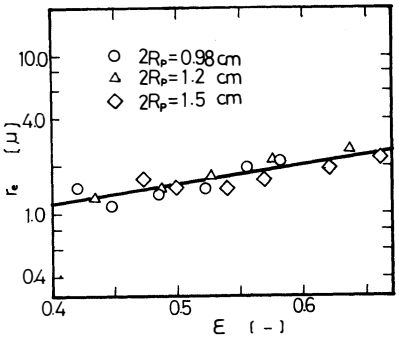


Fig. 5　Relation between average pore radius and porosity

3．1．3　灰層内有効拡散係数の推算　多孔性固体内の有効拡散係数D_{eA}は一般に次式によって表わされる。

$$D_{eA}=\frac{\varepsilon}{\tau}D_N=\frac{\varepsilon}{\tau}\frac{1}{1/D_K+1/D_M} \qquad (13)$$

ここで，D_KはKnudsen 拡散係数，D_Mは分子拡散係数であり，D_Nはこれらの中間領域の拡散係数である。さて，反応気体の平均自由行程λ_Aは約650 Åであり細孔半径は3．1．2の結果より，1～2.4μであるから，細孔径と平均自由行程の比（r_e/λ_A）は，16～40程度であり，分子拡散が支配的であると考えられる。したがって，Eq.(13)は次式の如く簡単化される。

$$D_{eA}=\frac{\varepsilon}{\tau}D_M \qquad (14)$$

D_MはChapman-Enokog式から推算される。[3]

ここで迷宮度τは並列細孔モデルにしたがうと，細孔長さをLe，固体層の厚さをLとすれば，$(Le/L)^2=\tau$で表わされるペレット内の細孔の屈曲率を表わすもので，細孔構造に密接に関係する。迷宮度は一般に試行法によって推定する。迷宮度の影響が大きいと考えられる灰層内拡散律速に近い実験条件において酸化反応を行い，迷宮度の値を仮定して計算した反応曲線と実験結果を比較し，両者の良好な一致が得られる迷宮度の値を求める。反応温度900℃，通気

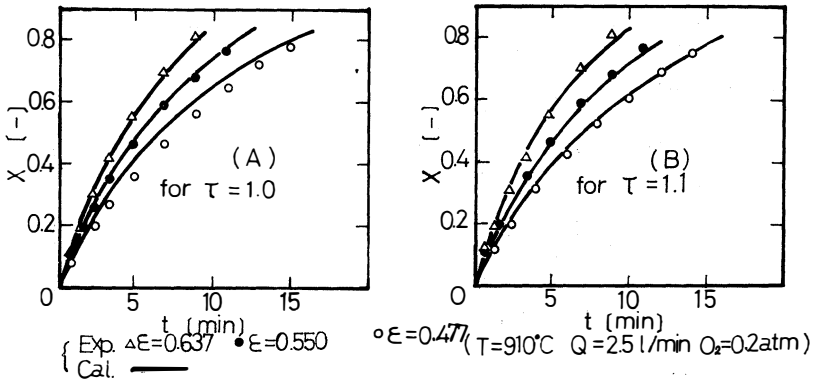


Fig. 6　Comparison of calculated reaction curve with experimental data

流量2.5 ℓ／min で空隙率をパラメーターとして反応実験を行い，迷宮度をそれぞれ，1.0および1.1と仮定して計算した理論反応曲線と実験結果の比較の一例をFig.6(A) および(B)に示した。このようにして得られた迷宮度と空隙率の関係をFig.7に示した。図からわかるように，迷宮度は1.0～1.1の範囲であった。細孔構造にもよるが，迷宮度は通常1.0～5.0の値をとることが知られている[4]。迷宮度が1.0に近い結果がえられたことは，細孔が拡散方向にほぼ直線的な構造をとっていることを意味する。

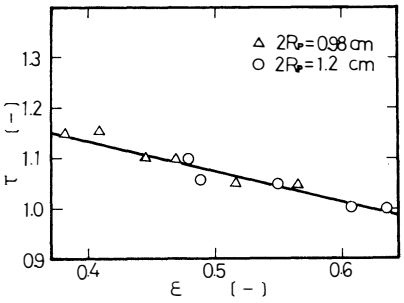


Fig. 7 Relation between tortuosity and porosity

即ち，グレイン間隙に相当する細孔が，ペレットの表面から中心にまで到達しているものと思われる。以上の結果からEq.(14) によって灰層内有効拡散係数を推算することが出来る。

3．1．4 反応速度定数 構造モデルにおける反応速度定数はグレイン1個の界面積基準の値を採用する。これを求めるには，構造モデルにもとづく計算と実験結果を前述と同様反応曲線で比較する試行法による。通気量1.5 ℓ／min ペレット径1.2 cmの場合について，各温度における反応曲線と実験値の比較をFig.8に示した。

これより得られた速度定数ksのArrhenius' plot をFig.9に示した。

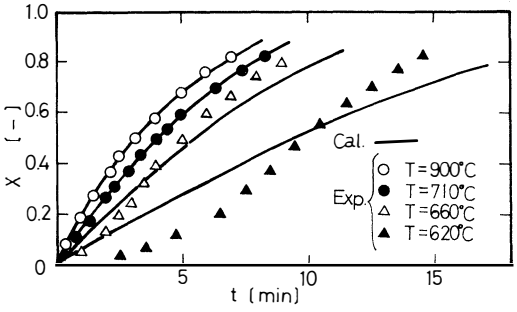


Fig. 8 Comparison of calculated reaction curve with experimental data for various reaction temperature

末反応芯モデルにもとづいて前報で求めたペレット界面積基準の反応速度定数Ksと比較するため，ks をペレット界面積基準に換算する。Fig.10に示すごとく，ペレット半径RpをR1からRnまで等間隔できざむと，ペレットは(n－1)個の球殻に分割され，ペレット全体積に対する個々の球殻(R_i～R_{i+1})の体積の割合b_iは次式で与えられる。

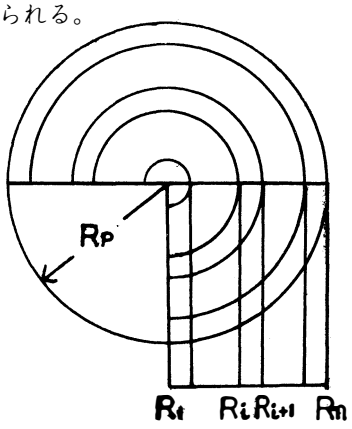


Fig.10 Illustration of dividing of pellet's radius Rp at equal interval from R_1 to Rn.

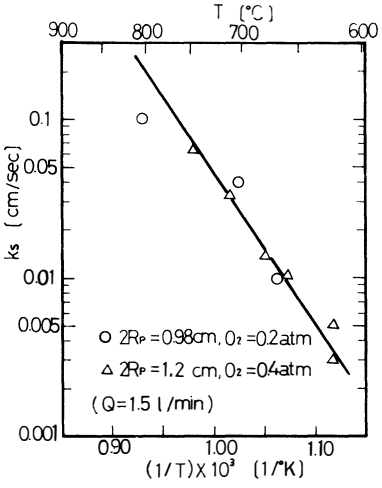


Fig. 9 Temperature dependence of reaction rate constant based on reaction interface of grain

$$b_i = \frac{(4/3)\ \pi\ (R_{i+1}^3 - R_i^3)}{(4/3)\ \pi R_P^3} \tag{15}$$

また，ペレット内に存在するグレインの数mは

$$m = \frac{(1-\varepsilon)\cdot(4/3)\ \pi R_P^3}{(4/3)\ \pi r_g^3} \tag{16}$$

で表わされるので，空隙率がペレット内一定とすると，個個の球殻（$R_i \sim R_{i+1}$）におけるグレインの数はmb_iとなる。このとき，個々の球殻におけるグレインの反応界面積の平均値を$\bar{a}_i$とすれば，個々の球殻における全反応界面積a_iは

$$a_i = mb_i\bar{a}_i \tag{17}$$

となる。したがって，ペレットの全反応界面積aは次式で与えられる。

$$a = \sum_{i=1}^{n-1} mb_i\bar{a}_i \tag{18}$$

ここで$\bar{a}_i$は以下のようにして求める。グレインの反応進行にともないグレイン内の反応界面の位置rより，個々のグレインの反応界面積a_iが計算できる。えられた反応界面積a_i対無次元半径ξのプロットの一例をFig.11に示した。
無次元半径（$\xi = R/R_P$）は$\xi = 1.0$でペレット外表面，$\xi = 0$でペレットの中心を表わしている。これより$\bar{a}_i$を求めることができる。
一方，未反応芯モデルにもとづくペレットの反応界面積a_cは次式で示される。

$$a_c = 4\pi R_P^2\ (1-X)^{2/3} \tag{19}$$

グレイン界面積基準の反応速度定数ksをペレット界面積基準の値に換算したものをks′とすると

$$ks' = \frac{a}{a_c}\ ks \tag{20}$$

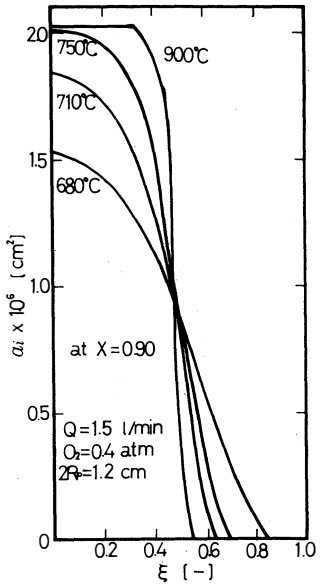


Fig.11 Plot of a_i vs ξ at X=0.90

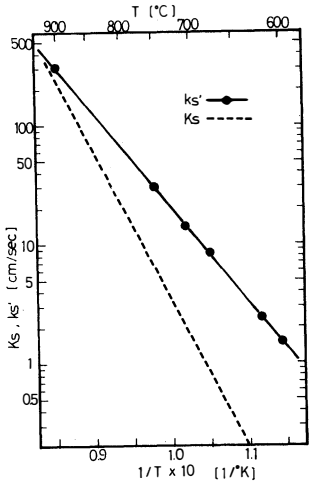


Fig.12 Temperature dependence of Ks and ks′

となる。このようにして求めたks′を未反応芯モデルにもとづくKsと比較してFig.12に示した。図から明らかなように，Ksとksは低温になる程その差が大きくなった。低温においては，後述するごとく実際の反応はトポケミカルな反応機構から離反して反応帯が形成されるので，有効反応界面積が拡大するためKsが小さくなるものと考えられる。原等[5]は酸化鉄の水素還元において反応帯の形成により真の反応界面積が拡大すること，しかもこの反応界面積の拡大率の温度依存性が大きいことを明らかにしている。

3．1．5　気体境膜物質移動係数　前報において得られた結果をそのまま用いた。

3．2　反応曲線

以上実測あるいは推算した各種パラメーターを用い，各実験条件毎に構造モデルにもとづいて得られた計算結果と実験結果を反応曲線の形で比較した。空隙率を変えた場合および反応温度を変えた場合については，それぞれ先の迷宮度推定の場合のFig. 6および反応速度定数決定の場合のFig. 8に示した。Fig. 8において，620 ℃の実験値がシグモイド型を示し計算値と一致しない理由はあきらかでない。さらに通気量および酸素濃度を変えた場合を，それぞれFig.13および14に示した。いずれも満足すべき一致を示している。

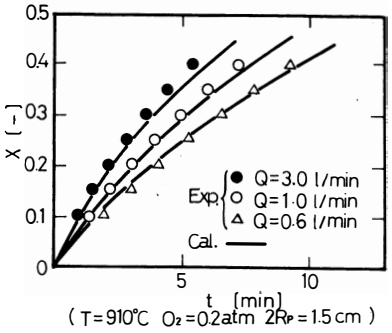


Fig.13 Comparison of calculated reaction curve with experimental data for various gas flow rate

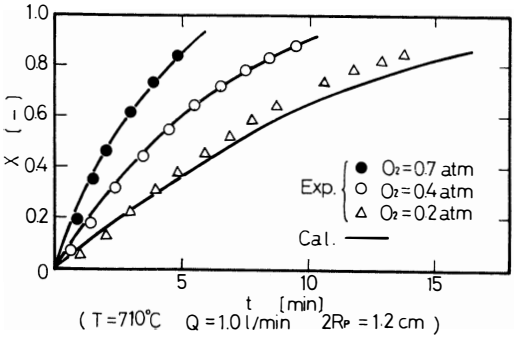


Fig.14 Comparison of calculated reaction curve with experimental data for various oxygen concentration

3．3　未反応率分布曲線

未反応率分布曲線とは，ペレットを構成する各グレインの未反応率をペレット半径方向に特有な局所値とみなし，ペレットの固体反応物質の未反応率の分布状態を表わしたものであり，ペレット内の固体反応物質の濃度分布に相当する。転化率X＝0.9および0.45における未反応率分布曲線をFigs.15および16に示した。縦軸は局所未反応率αで次式で示される。

$$\alpha = \frac{(4/3)\ \pi r^3\ \rho_m}{(4/3)\ \pi r_g{}^3 \rho_m} = \left(\frac{r}{r_g}\right)^3 \qquad (21)$$

Fig. 15より明らかなように，900 ℃においては，ξ＝0.45附近で未反応率分布曲線はシャープに変化している。ξがこれより小さいところ，即ちペレットの中心に近い部分ではα＝0.9～1.0で未反応芯を形成し，ξがこれより大きいところ，即ちペレットの外表面

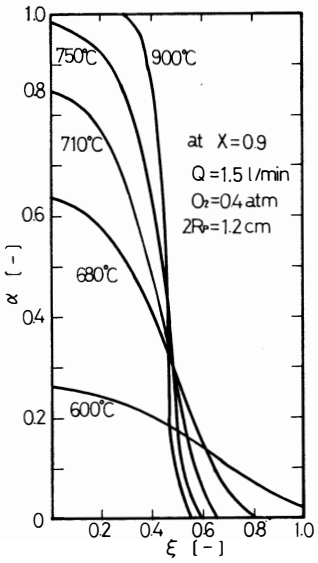


Fig.15 Effect of temperature on fraction of unconverted solid reactant at X=0.90

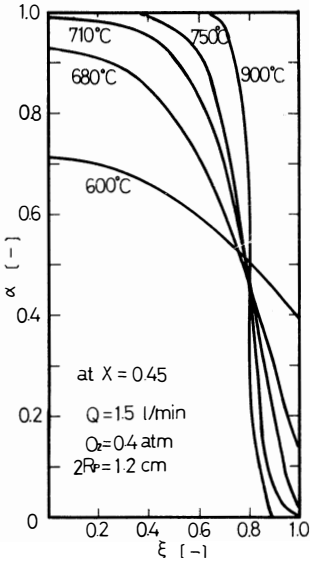
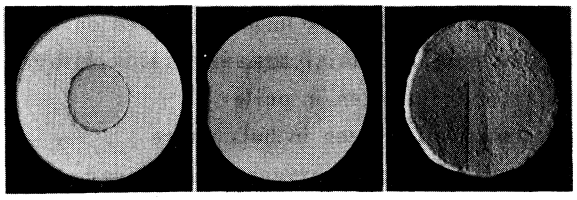


Fig.16 Effect of temperature on fraction of unconverted solid reactant at X=0.45

に向ってはα＝0.1～0で灰層を形成しており，その境界は非常に鮮明であることを示している。しかるに，600℃においては，未反応率分布の状態はペレット内でほぼ一様であり，ペレット内全域で反応が進行することがわかる。また，680℃では，これらの中間的挙動を示しており，ある幅をもった反応帯の形成を示唆している。以上のことは，反応後のペレットを切断してその断面を観察して実証された。Fig.17は反応温度900℃，680℃および600℃で反応を行い，転化率X＝0.9に到達後取り出したペレットの断面写真である。900℃の場合は白色の酸化亜鉛の生成物層（灰層）が未反応の硫化亜鉛の芯のまわりをとり囲み，両層の境界が非常に鮮明で界面反応がトポケミカルに進行することを示している。しかるに，600℃の場合は，生成物および未反応層の区別がなく，ペレット全域にわたり均一に反応が起っていることがわかる。680℃の場合は，未反応物と生成物層の境界が鮮明でなく幅をもった反応帯の存在が認められ，それぞれFig.15に示した各温度の未反応率分布曲線の型と対応していることがわかる。



T＝900℃　　T＝680℃　　T＝600℃

$2R_P$＝1.2cm　　O_2＝0.4atm

Fig.17 Cross section of reacted pellet at X＝0.9

以上の結果より，ペレットの固体反応物質の濃度分布を考慮する構造モデルは，均一反応からトポケミカル反応までを含む広い反応機構を説明することが可能で，より現実的なモデルであると考えられる。前報にても考察したごとく，一般に反応温度が高くなけば，化学反応が速くなり，厚い灰層がはやく出来て，灰層内拡散抵抗が大になり，トポケミカルな反応機構をとる。Figs.15および16からみて，本実験において，未反応芯テデルを適用する場合は厳密には750℃以上の反応温度においてのみ可能であることがわかる。

結　　言

硫化亜鉛の球形ペレットの酸化反応を熱天秤を用いて，590℃から960℃の温度範囲で速度論的研究を行った。速度支配過程の性質に強く影響を与えるペレットの持つ構造的パラメーターを実測または推算して，構造モデルを適用して実験結果を解析した。低温から高温領域に至る均一反応からトポケミカル反応までの複雑な反応機構をともなった実験結果をほぼ満足に説明することが出来た。

終わりに，本研究において，電子顕微鏡写真撮影ならびに細孔径分布測定にあたり種々御指導御助言をいただいた金属工学科池野助手ならびに化学工学科杉本教授に謝意を表します。

使　用　記　号

a	=overall reaction interfacial area in pellet	〔cm²〕
a_c	=reaction interfacial area in pellet based on the core model	〔cm²〕
$\bar{a}_i$	=mean reaction interfacial area of grains within each spherical shell	〔cm²〕
C_A	=concetration of oxygen in pellet	〔g-mol/cm³〕
C_{Ab}	=concentration of oxygen in bulk phase	〔g-mol/cm³〕
D_{eA}	=effective diffusivity of oxygen in ash layer	〔cm²/sec〕
K_G	=mass-transfer coefficient across gas film	〔cm/sec〕
K_S	=reaction rate constant based on unit surface area of a pellet	〔cm/sec〕
ks	=reaction rate constant based on unit surface area of grain	〔cm/sec〕
ks'	=reaction rate constant defined as Eq.(20)	〔cm/sec〕
Q	=gas flow rate	〔l/min〕
R	=radial coordinate within spherical pellet	〔cm〕
R_P	=initial radius of ZnS spherical pellet	〔cm〕
r	=radius of reaction interface within grain	〔cm〕
r_g	=radius of grain	〔cm〕
T	=temperature	〔°K〕
t	=time	〔sec〕
X	=conversion	〔-〕
α	=localized fraction of unconverted solid reactant	〔-〕
ε	=porosity	〔-〕
ξ	=dimensionless radius, $(=R/R_P)$	〔-〕
τ	=tortuosity	〔-〕

参　考　文　献

1〕Szekely,J. and J.W.Evans: *Chem.Eng.Sci.*, **25**, 1091(1970)

2〕Szekely,J. and J.W.Evans: *Met.Trans.*, **2**, 1691, 1699(1971)

3〕佐藤一雄：物性定数推算法 p 104　丸善（昭和40年）

4〕橋本健治：反応工学 p 190　培風館（昭和54年）

5〕原　行明，工藤　勝，近藤真一：鉄と銅., **55**, 1291(1969)

Kinetic Study of Oxidation of Zinc Sulfide Pellets II Analysis based on the Structural Model

Satoshi KONDO, Toyonobu MIYAMOTO, Setuko AKAKABE and Nobuichi OHI

The oxidation of zinc sulfide pellets was studied kinetically by use of a thermobalance over the temperature range 590℃ to 960℃. Structural parameters of pellets such as pore size distribution and individual grain size supplied most of the information required for the comparison of reaction rates with the predictions made by the structural model were determined experimentally. The reaction mechanism consisting of homogeneous to topochemical was analyzed satisfactorily based on the structural model.

〔英文和訳〕

硫化亜鉛ペレットの酸化反応の速度論的研究（報2報）構造モデルによる解析

近藤　敏, 宮本豊暢, 赤壁節子, 大井信一

硫化亜鉛ペレットの酸化反応を 590℃～ 960℃の温度範囲で熱天秤を用いて速度論的に研究した。反応速度を構造モデルによる予測と比較するために必要な知見を与える細孔径分分布や個々のグレイン径の如きペレットの構造的パラメーターを実験的に測定した。均一反応からトポケミカル反応までの反応機構を構造モデルにもとづいてほぼ満足に解析した。

(1982年10月20日受理)