

氏 名	福 中 康 博
	ふく なか やす ひろ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 398 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 冶 金 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Kinetic Studies on the Gas-Solid Reactions in Fluidized Bed (流動層における気固相反応の速度論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 近 藤 良 夫 教 授 森 山 徐 一 郎 教 授 盛 利 貞

論 文 内 容 の 要 旨

固体粒子の熱分解、焙焼、還元などの気固相反応はいずれも固体反応生成物を生ずる非触媒反応で、一般にかなり大きいエンタルピー変化を伴う。これらの反応の速度論的研究は従来多く単一粒子またはペレットを用いて行なわれてきた。一方、これらの反応を工業的に効率よく行なわせるための反応装置として流動層がひろく用いられている。しかし流動層内におけるこれらの反応の主な律速段階は流動化条件によっても変化するため、その速度論的研究が期待されている。

本論文は、流動層内で行なわれるこれらの気固相反応のうち、石灰石の熱分解反応および硫化亜鉛の焙焼反応を取り上げ、これらの反応に関する速度論的研究をまとめたもので、5章から成っている。

第1章は緒言で、気固相反応装置としての流動層の利点とその諸特性ならびにこれらに大きい影響を及ぼす気泡の挙動と、これらを考慮した数学モデルについて述べ、鉍石粒子の還元や焙焼反応の速度論的解析には気泡とエマルジョン相間のガス交換を考慮した2相モデルが適当であること、流動層内で反応に関与する粒子径の小さい固体粒子の律速段階は単一粒子のそれとは必ずしも等しくないこと、工業的に用いられる連続流動層では非触媒反応が進行する流動粒子の滞留時間分布特性に不明の点が多く、これに比べて回分流動層ではこの問題を除外することができ、連続流動層における速度論的解析の基礎を与え得ることなどを述べ、本研究をはじめた意義とその目的を明らかにしている。

第2章では、第1章に続いて流動層内の非触媒気固相反応の速度式が、単一粒子に関する総括反応速度式と、流動層の操作条件によって左右される熱および物質移動速度式とを組み合わせることによって得られることを述べ、気固相反応の進行によって流動層温度が変化する場合には均一相モデルに立脚して測定された流動層—管壁間伝熱係数を考慮しなければならないために均一相モデルにもとづく速度式を適用せざるを得ないが、流動層温度の変化が無視できる場合には気泡周辺に存在するクラウドを考慮すると気泡、クラウド、エマルジョンの3相から成るモデルを適用すべきであること、クラウドやウェーク内の移動現象がじゅうぶんには解明されていない現在においては近似として上記の2相モデルを採用するのが適当で

あることなどを述べ、それぞれの場合についてかなり一般的な速度式を示している。また従来の研究結果の殆んどすべてが均一相モデルにもとづいていることを述べ、反応速度を流動化条件と結びつけるためには現状では2相モデルが實際上適切なモデルであろうとしている。

第3章では、回分流動層における石灰石の熱分解反応について検討を加えている。石灰石の熱分解反応は38.8 kcal/mole のエンタルピー変化を伴う吸熱反応である。流動層内における石灰石粒子の熱分解反応が未反応核モデルに従い、またこの反応に必要な熱量はすべて管壁から流動層に供給されるように実験条件を設定し、かつ流動粒子については完全混合を、また流動化ガスについてはピストン流れを仮定して、流動粒子に関する総括速度式と流動層内の任意の高さにおける CO_2 ガスの物質収支式をたて、これらを連立させて数値解を求めることにより熱分解の反応率と、これによって発生する CO_2 ガスの濃度プロファイルが求められることを示している。また流動層に関する熱収支式から、熱分解の進行に伴う流動層の温度変化を計算し得ることをも述べている。

粒度16ないし28メッシュおよび60ないし100メッシュの石灰石粒子のそれぞれについて、初期温度825°、850°および875°Cの流動層で流動化空気の流量を各3水準に変化させて熱分解を行ない、反応率および流動層温度を測定し、上記の計算値と比較している。熱分解の速度はいずれの石灰石粒子についても温度、空気流量の上昇とともに増加し、流動層温度は16ないし28メッシュの粒子については熱分解の進行とともに上昇するが、60ないし100メッシュの粒子では熱分解がほぼ完了するまで一定値を保った。

上に述べた数学モデルに従って計算を行なうためには、これらの微分方程式に含まれる各種の物性定数と移動パラメータを求めなければならない。これらのパラメータのうち流動層—管壁間の伝熱係数 (h_w) は多くの研究者によって求められているが、これらの実測値の分散がかなり大きいので、これを直接代入して計算に用いるかわりに反応率の計算値と実測値が一致するような h_w の値を試行錯誤法によって求め、こうして求められた h_w の値が従来の実測値と比べて妥当なものであることを示している。また計算によって得られた反応率曲線の形はいずれの粒度の石灰石についても実測値とよく一致し、また熱分解の進行に伴う流動層の温度変化については実測値と計算値の間のわずかの偏りはあるが両者の傾向はよく一致することを示している。さらに流動層内高さ方向の CO_2 ガス濃度プロファイルの計算値は、16ないし28メッシュの粒子については平衡 CO_2 濃度よりかなり低いものに対し、60ないし100メッシュの粒子では流動層の下端から数 cm のところで平衡濃度に到達することを示し、このことから後者の総括速度は管壁から流動層への熱移動過程によって律速され、いわゆる伝熱律速型の速度式が成立することを述べている。界面反応ならびに各種の移動過程の抵抗分率を考慮すると16ないし28メッシュの粒子については上記の伝熱過程と界面反応とが主な律速過程であると考えられる。

第4章では、回分流動層における硫化亜鉛の焙焼反応について検討している。この反応は SO_2 ガス1モルあたり約106 kcal/mole の発熱反応であり、また反応界面における O_2 ガス濃度がその速度に大きい影響を与える。そこでこの反応を近似的に等温反応として取扱うために、流動層をその流動特性が硫化亜鉛粒子とほぼ等しいアルミナ粒子で希釈し、前者の重量百分率を1%以下にすることによって焙焼進行途上の流動層の温度上昇を約5°C以下に保つことに成功している。また反応速度に及ぼす O_2 ガス濃度の影響をできるだけ忠実に表現するため、流動層を気泡とエマルジョン相から成る2相モデルによって近似して

いる。

流動層内の硫化亜鉛粒子の焙焼反応が未反応核モデルに従い、流動層温度において等温的に進行するものと考え、かつ界面反応を不可逆一次反応と仮定してその総括速度式を求める。一方、エマルジョン相内のガス流速は流動化開始速度に保たれ、これ以上の過剰のガスが気泡を形成し、これら両相の間でガス交換を行ないながら流動化ガスがピストン流れで層内を上昇し、粒子は流動層内で完全混合の状態にあると仮定する。これらの仮定から流動層内の任意の高さにおける気泡およびエマルジョン相における O_2 ガスの物質収支式がそれぞれ求められる。これらの微分方程式を連立させてその数値解を求めることにより、両相内における硫化亜鉛の反応率ならびに高さ方向の O_2 ガス濃度プロファイルが計算される。

焙焼反応速度は流動層の排ガス中の SO_2 濃度を赤外ガス分析計によって連続測定することによって求められた。まず流動層上端面からこの分析計までの管路に関する F—曲線を用いて、分析計による SO_2 濃度の測定値から流動層上端面における SO_2 ガス濃度を求めている。流動焙焼は 770° ないし $910^\circ C$ で行なわれ、各温度水準における流動化空気の流速を流動化開始速度の 1.5, 3, 5 および 10 倍に変化させた。焙焼反応速度の実測値は流動層温度および空気流速の上昇とともに増加する。

これらの実測値と計算値を比較するため、気泡—エマルジョン相間のガス交換係数に小林の提唱する実験式を、また気泡内の粒子の体積分率として国井の実験結果から 0.001 を採用した。また単一粒子の総括速度式に含まれるパラメータのうちガス境膜物質移動係数は、気泡およびエマルジョン相についてそれぞれ Ranz—Marshall 式および Szekely の実験結果を用いて推定し、ZnO 殻内の O_2 ガスの有効拡散係数は水銀圧入法によって求められた細孔径分布の実測値を若尾—Smith の式に代入することによって求められた。

一方、界面反応の速度定数は多くの研究者によって求められているが、それらの実測値の一致性はよくない。そこで前章と同様に、反応率曲線の実測値と計算値がよく一致するような速度定数を試行錯誤法によって求め、こうして求められた速度定数とその活性化エネルギー (61.6 kcal/mole) が従来の実測値と比べて妥当なものであることを示している。さらに気泡とエマルジョン相について流動層高さ方向の O_2 ガス濃度プロファイルを計算し、流動層温度が高く流動化空気の流量が大きい場合には、流動層下部における焙焼反応の速度が両相間のガス交換速度よりもかなり大きくなるため、両相の O_2 ガス濃度の差が顕著になることを示した。また本研究の実験条件のもとでは気泡およびエマルジョン相内に存在する粒子の反応量の比がきわめて小さいことから、流動層内の気泡の重要な役割りの一つとしてエマルジョン相への O_2 ガスの供給があげられると述べている。

硫化亜鉛粒子の焙焼反応における界面反応、ZnO 殻およびガス境膜内の O_2 ガス物質移動過程の抵抗分率を計算し、高温度ではガス境膜内物質移動抵抗がもっとも大きいことを示し、さらにこれを実験的に確認している。また焙焼反応の進行途上における粒子温度変化についても試算を行ない、この温度上昇は最大約 $50^\circ C$ であり、この程度の温度変化は上記の反応モデルにさほど顕著な差は与えないであろうと考察している。

第 5 章は本論文の結論で、第 1 章ないし第 4 章で得られた主な結果をまとめ、今後の問題点を指摘している。

論文審査の結果の要旨

固体粒子の熱分解、焙焼、還元などの気固相反応に関する速度論的研究は従来しばしば単一粒子またはペレットを用いて行なわれている。一方、これらの反応は工業的には流動層を用いて行なわれることが多く、その速度論的解析が期待されている。本論文はこれらの気固相反応のうち、石灰石の熱分解反応と硫化亜鉛の焙焼反応とを取り上げ、流動層におけるこれらの反応の速度論について解明を加えたもので、得られた主な成果は次のように要約される。

(1) 気相流動層の諸特性は気泡の挙動によって大きい影響をうけるので、反応が等温反応とみなし得る場合には気泡とエマルジョン相間のガス交換を考慮した2相モデルが近似として適当であること、反応の進行とともに流動層温度が変化する場合には流動層一管壁間の伝熱係数を考慮しなければならないため均一相モデルを採用すべきであることを指摘し、流動粒子の総括速度式と流動層に関する熱および物質移動速度式とを組み合わせることによって、それぞれの場合の速度式が得られることを示した。

(2) 回分流動層における石灰石の熱分解反応についてその反応率、流動層の温度変化ならびに流動層高さ方向の CO_2 ガス濃度プロファイルを計算するための微分方程式を示した。これらの式に含まれるパラメータのうち流動層一管壁間の伝熱係数(h_w)の実測値はかなり大きくばらついているので、反応率の計算値と実測値が一致するような h_w の値を試行錯誤法によって求め、この h_w の値が従来の実測値に比べて妥当なものであること、またこれを用いて計算される流動層温度は実測値とよく一致することなどを示した。

(3) 流動層高さ方向の CO_2 ガス濃度プロファイルの計算値は16ないし28メッシュの粒子では平衡濃度よりかなり低いのに対し、60ないし100メッシュの粒子では流動層下端から数 cm のところで平衡濃度に達する。このことから後者の総括速度は管壁から流動層への伝熱過程によって律速されるのに対し、前者の主な律速過程はこの伝熱過程と界面反応にあることを明らかにした。

(4) 回分流動層における硫化亜鉛の焙焼反応を近似的に等温反応として取扱うため、硫化亜鉛粒子を多量のアルミナ粒子で希釈した流動層を用いることにより流動層の温度上昇を 5°C 以下に保つことに成功している。流動層については(1)で述べた2相モデルを採用して解析を行ない、界面反応の速度定数が従来の実測値とかなりよく一致し、その活性化エネルギーが61.6 kcal/moleであることを示した。

(5) 気泡ならびにエマルジョン相について高さ方向の O_2 ガス濃度プロファイルを計算し、流動層温度が高く、流動化空気の流量が大きい場合には、層下部における焙焼反応の速度が両相間のガス交換速度よりもかなり大きくなるので両相間の O_2 ガス濃度の差が顕著になることを示した。さらに焙焼反応の各過程の抵抗分率を求め、高温度では粒子表面のガス境膜内物質移動抵抗がもっとも大きくなることを明らかにしている。

以上を要するにこの論文は金属製錬において重要な流動層内における気固相反応の2例について速度論的研究を行ない、かなり一般性のある解析法を示し、これらを実験的に検証することによって、従来その解明が不十分であった流動層における気固相反応の速度論をさらに進展させたものであって、学術上はもとより実際上にも寄与するところが少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。