

九州大学 工学部 八木貞之助、○小野陽一
 白木 勝己 久保 進

1. 緒言 緻密な酸化鉄のガス還元速度式は多くの研究者によって理論的に導かれているが、速度式に含まれる D_s , k_r などの係数は実験的に求めなければならぬ。これらの係数とくに D_s についての報告は少なく、また測定者によって値がかなり異なっている。そこで、著者らはこれらの係数の精確な値を求めるため、実験データの解析法を考案し、一例として緻密な Fe_2O_3 の H_2 還元について若干の実験を行ない、その結果を解析してみた。

2. 解析法 還元鉄層の相対厚み f と反応時間 t との関係は次式で与えられる。

$$\bar{\Lambda} = \bar{\Lambda}_g + \bar{\Lambda}_D + \bar{\Lambda}_R = \frac{P_{H_2}^{(b)} - P_{H_2}^{(eq)}}{RT r_0 d_0} \cdot \frac{t}{f} \quad (1)$$

ここで、 $\bar{\Lambda}_g = (3 - 3f + f^2)/3k_g$ 、 $\bar{\Lambda}_D = (3f - 2f^2)r_0/6D_s$
 $\bar{\Lambda}_R = K/k_r(1+K)$ 、 $f = 1 - (1-R)^{1/3}$

試料の重量減より求めた還元率 R と t の関係を f と t の関係になおし、(1) 右辺の値を計算すると $\bar{\Lambda}$ と f の関係が求まる。 k_g が既知ならば、 $\bar{\Lambda}_D + \bar{\Lambda}_R = \bar{\Lambda} - \bar{\Lambda}_g$ と f の関係が求まる。

$$\bar{\Lambda}_D + \bar{\Lambda}_R = (r_0/6D_s)(3f - 2f^2) + K/k_r(1+K) \quad (2)$$

であるから、 $\bar{\Lambda}_D + \bar{\Lambda}_R$ の値を $3f - 2f^2$ に対してプロットすると直線が得られ、その勾配から D_s 、切片から k_r が求まる。さらに D_s から次式によって還元鉄層の迷宮度 η を求めることができる。

$$D_s = \frac{1+K}{K} \cdot \frac{K D_{H_2} \cdot D_{H_2O}}{D_{H_2} + K D_{H_2O}} \cdot \epsilon_{Fe} \cdot \eta \quad (3)$$

ここで、 $D_j^{-1} = D_{H_2-H_2O}^{-1} + D_j^{(K)^{-1}}$ --- (4)、 $D_i^{(K)} = 9700 \bar{F} \sqrt{T/M_i}$ --- (5)

3. 実験とその結果 $0.8 \text{ cm} \times 0.8 \text{ cm}$ の緻密な円柱状の純粋な Fe_2O_3 を試料として、自記熱天秤(反応管内径 3.48 cm) を用いて、 H_2 気流中 ($1000 \text{ Ncm}^3/\text{min}$) で $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の間の各一定温度で還元実験を行なった。また還元後の試料の比表面積を B.E.T. 法で測定して、還元鉄の平均細孔半径 \bar{F} (cm) を求め、次の実験式を得た。

$$\log \bar{F} = -3240/T - 1.21 \quad (6)$$

本実験の場合、 k_g の値がわからないので、粗い近似ではあるが試料が球の場合の関係式 $Sh = 2.0 + 0.60 Re^{1/2} Sc^{1/3}$ を使って k_g を計算し、上記の方法で実験データを解析し次の結果を得た。

$$k_r = 1.122 T \exp[-14200/RT] \quad \text{cm/sec} \quad (7)$$

還元温度 $^\circ\text{C}$	700	800	900	1000
D_s , cm^2/sec	0.13	0.44	1.15	2.52
η , —	0.13	0.26	0.44	0.69