

を利用した熱天秤²⁾で、還元終了後試料を速かに室温まで冷却できるように、炉はたてに2つに分割できるようになっている。試料を吊す容器としては、直径0.3 mmの白金線で作った籠を用いた。反応管は内径33 mmで、測温は試料の5 mm下のPt-Pt-13%Rh熱電対で行なった。熱天秤の感度は ± 0.5 mgである。

実験方法は、試料の還元・再酸化を連続して次のように行なった。まず、酸化鉄ペレットを所定の温度で2.0 NI/minの純粋水素気流中で還元し、還元終了後水素雰囲気のまま室温まで冷却した。そのうち、炉雰囲気を酸素を除去した窒素(ガスクロマトグラフで酸素を全く検出できない程度)で置換し、つぎに一定酸素濃度の窒素-酸素混合ガスを2.0 NI/minで流して還元ペレットを再酸化した。

4. 実験結果および解析

4.1 種々の酸素分圧の窒素-酸素混合ガスで室温で再酸化するときの還元ペレットの再酸化曲線

酸化鉄ペレットを520°Cで水素還元して得た還元ペレットを 2.9×10^{-3} atmから0.40 atmまでの種々の酸素分圧の、全圧1 atmの窒素-酸素混合ガスで、炉温を室温として再酸化したときの再酸化曲線をFig. 1, 2に示す。図中の再酸化曲線から、酸素分圧が大きいほど再酸化率の増加が速いこと、および各再酸化曲線ともある再酸化率まで再酸化してしまえば、その後は実験時間範囲内では、無視しうるほどの酸化増量しか示さないことがわかる。そしてFig. 2に示されるように、酸素分圧が0.01 atm以下の再酸化曲線については、ある一定の再酸化率に達するまでに要する時間は、酸素分圧が小さくなるのに伴って、長くなることが認められる。ただし、酸素分圧が0.05 atm以上の場合は必ずしもこのよ

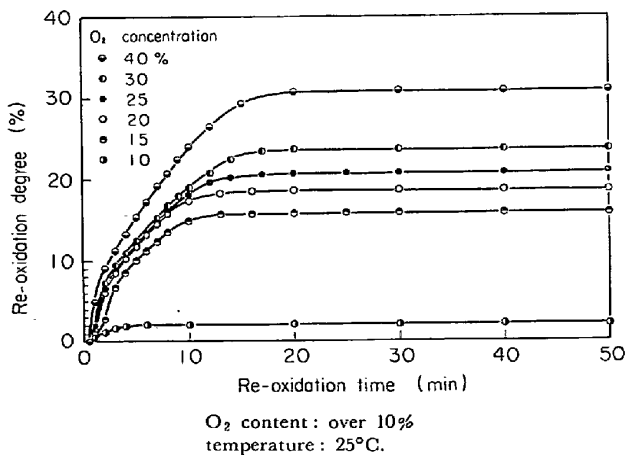


Fig. 1. Effect of the O₂ content in atmosphere (mixture of N₂ and O₂) on the re-oxidation of reduced pellet (reduced by hydrogen at 520°C).

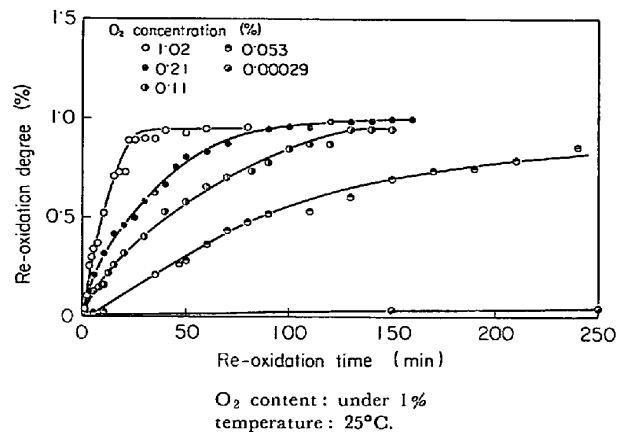


Fig. 2. Effect of the O₂ content in atmosphere (mixture of N₂ and O₂) on the re-oxidation of reduced pellet (reduced by hydrogen at 520°C).

うにならない。この一定再酸化率到達時間の長短とあわせて、酸化増量がなくなったときの再酸化率の値を比較検討してみると、酸素分圧が0.05 atm以上の場合には、酸素分圧が大きいほど再酸化率も大きくなるが、0.01 atm以下では、酸素分圧に関係なく再酸化率は一定である。この再酸化率と酸素分圧の関係については、4.5節で詳述する。

4.2 種々の酸素分圧の窒素-酸素混合ガスで室温で再酸化するときの還元ペレットの温度上昇

本研究のように、反応界面積が非常に大きい還元鉄の再酸化現象を研究するときには、酸化による発熱を無視することはできないので、再酸化途中の試料の温度変化を測定する必要がある。

そこで、酸化鉄の生ペレットを製造するとき、2 mm φのPt-Pt-13%Rh熱電対をペレットの中心に埋め込み、これを前述の条件で焼成したものを試料とした。こ

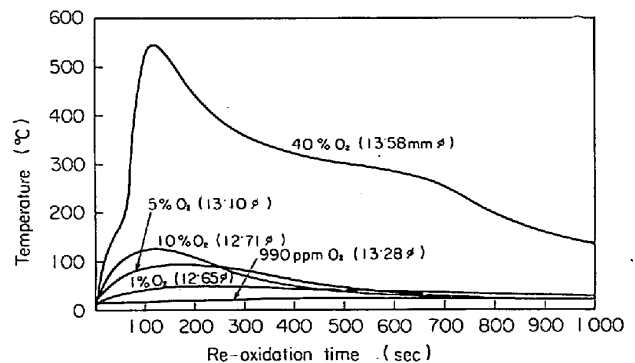


Fig. 3. Temperature changes of reduced pellets (reduced by hydrogen at 520°C) by re-oxidizing, during re-oxidation with N₂-O₂ gas mixture of various O₂ content. Figures in parentheses show diameter of pellets.

れを 500°C で水素で還元し、雰囲気温度を室温として、種々の酸素分圧の窒素-酸素混合ガスで再酸化したときの温度変化を Fig. 3 に示す。なお、酸化鉄ペレットの直径を図中に示しておいた。すなわち、酸素分圧が高くなるほど、酸化に伴う温度上昇が大きくなり、酸素分圧が 0.01 atm (1%) 以下になると温度上昇がきわめて小さく、また温度上昇が大きいほど温度ピークが鋭く、低酸素分圧で温度上昇が小さいときは温度曲線がなだらかなることがわかる。

4.3 種々の酸素分圧の窒素-酸素混合ガスで室温で再酸化した還元ペレットの顕微鏡による組織観察と X線解析の結果

4.1 節で述べた還元ペレットの再酸化過程を解析するにあたって、種々の酸素分圧で再酸化の終了した還元ペレットの断面を直接観察することを試みた。

まず肉眼で観察したところ、酸素分圧が 0.05 atm 以上の場合にはペレットの外表面に酸化物層が形成されており、しかも酸素分圧が大きくなるほど、酸化物層の厚さは増大していることがわかった。その内側に、酸化物層とはやや色の異なる境界層があり、その内部には還元鉄がそのまま残されて核 (core) を形成した形となっている。Photo. 1 に一例を示す。一方、酸素分圧が 0.01 atm 以下の場合には、ペレット全体が上述の核と同じ外観を呈しており、酸化物層と内部核の区別はなく、全体が一樣であるように観察される。しかも、これらの酸化物層、境界層、内部核の界面は、いずれも外表面と同心円をなしていることが注目される。この事実は、ガス輸送に対して気孔表面での反応が速いことを意味しており、5章の考察において、反応がトポケミカルに進行するとしたことの根拠になる。

以上は破断面を肉眼で観察した結果であるが、これを

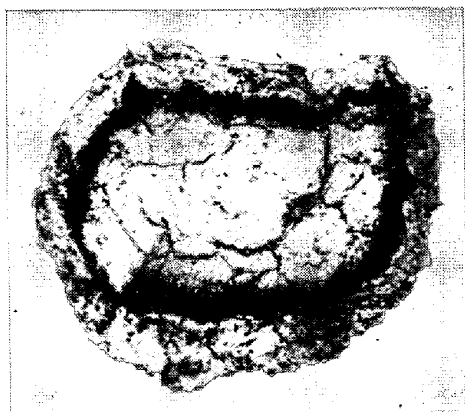
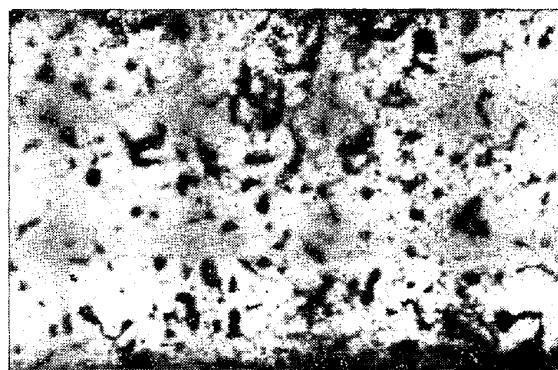


Photo. 1. Cross sectional view of a reduced pellet, reduced by hydrogen at 520°C and re-oxidized by N₂-O₂ gas mixture at room temperature.

さらに顕微鏡観察した結果、ペレットの外表面からある厚さにわたって形成されているかに見えた酸化物層も、還元鉄の気孔表面に、ある厚さの酸化物が形成されたものであり、その内部には金属鉄が残されていることがわかった。しかし、内部核では気孔表面にもなんらの酸化物も観察されなかつた。また、酸素分圧が 0.01 atm 以下の場合には、全体を通じてミクロな酸化物層も観察されなかつた。一例として、酸素分圧 0.4 atm で再酸化した還元ペレットの酸化物層 (肉眼で観察) の顕微鏡組織を Photo. 2 に示す。

上述のように、肉眼で観察すれば酸化物の色彩を帯びていても顕微鏡観察すれば、還元鉄の気孔表面に酸化物が形成されたものであり、ミクロな酸化物層の厚さも酸素分圧が大きいほど厚くなつており、その厚さによつてマクロな酸化物層の色が変化することがわかつた。

つぎに、上で観察した試料を酸化物層と内部核に分けて、それぞれについて X線ディフラクトメーターで X線回折を行ない、金属鉄および酸化鉄について同定を行なつた。その結果、Table 1 に示したように、酸素分圧



×600 (23/5) (1/2)

Photo. 2. Microphotograph of the oxide layer of the re-oxidized (by 20% O₂-N₂ gas mixture) pellets which was reduced at 520°C, showing microscopic oxide layer and metallic iron.

Table 1. Results of X-ray analyses of reduced pellets re-oxidized by various oxygen concentrations.

No	Partial pressure of oxygen (atm)	Outside layer	Inner core
46	0.40	Fe, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	Fe
44	0.30	Fe, Fe ₃ O ₄	Fe
42	0.25	Fe, Fe ₃ O ₄	
45	0.20	Fe, Fe ₃ O ₄	Fe
41	0.10	Fe, Fe ₃ O ₄	

0.4 atm で再酸化したペレットにのみ酸化物層にヘマタイトが検出され、また 0.05 atm 以上で再酸化した試料については、酸化物層にはすべてマグネタイトが観察されたが、内部核および 0.01 atm 以下のものには金属鉄しか検出されなかつた。

4.4 発熱しない程度の酸素分圧での還元ペレットの高温再酸化曲線

本実験結果から、還元ペレットは、室温で低酸素分圧の窒素-酸素混合ガスに接しても、一定再酸化率まで酸素を吸収すれば、それ以上には事実上再酸化が進行しないことが明らかになった。このように、ある一定再酸化率以上には再酸化が進行しないという実験結果と、従来の金属鉄の酸化に関する研究結果との関連を考えてみる。

一般に、金属鉄の酸化による重量増加と酸化時間の間には、低温での酸化には対数則が適用でき、高温での酸化には放物線則が適用できることが明らかにされている³⁾。しかしながら、対数則から放物線則への遷移温度に関しては研究者の間で必ずしも一致がみられず、また高温酸化でも酸化の初期に対しては対数則が適用できることが報告されている⁴⁾。また、著者らは還元鉄粉を 300~800°C の温度範囲で再酸化した場合にも、対数則が適用できることを明らかにした⁵⁾。著者らの研究結果をも含めて、従来の結果を総合すれば、還元ペレットが室温で一定の再酸化率までしか再酸化しないという現象は、初期の急速な再酸化が終わつたのちは、後期のきわめて遅い再酸化が進行しているが、室温ではその速度がとくに小さいために、あたかも再酸化が停止しているかのように認められるものとみなすことができる。

そこで、再酸化温度を 100, 200 および 300°C として還元ペレットを再酸化し、再酸化率と再酸化時間との関係を求め、再酸化時間を対数でとつて図示すると Fig. 4 に示すような結果を得る。すなわち、再酸化初期を除いて、対数則がよく成立することが認められる。また初期再酸化率（対数則が成立し始めるまでを初期再酸化、そのときの再酸化率を初期再酸化率と称する）と再酸化温度との関係を、再酸化率を対数で温度を絶対温度の逆数でとつて Fig. 5 に示した。温度の上昇にともなつて、再酸化率が增大することが明らかである。

4.5 還元ペレットの室温での再酸化率に及ぼす酸素分圧の影響

全圧 1 atm の窒素-酸素混合ガス中の酸素分圧を 2.9×10^{-5} atm から 0.40 atm までの範囲で種々変化させたときの、再酸化率と酸素分圧との関係を Fig. 6 に示す。この結果から、酸素分圧が 0.05 atm 以上では、酸素分

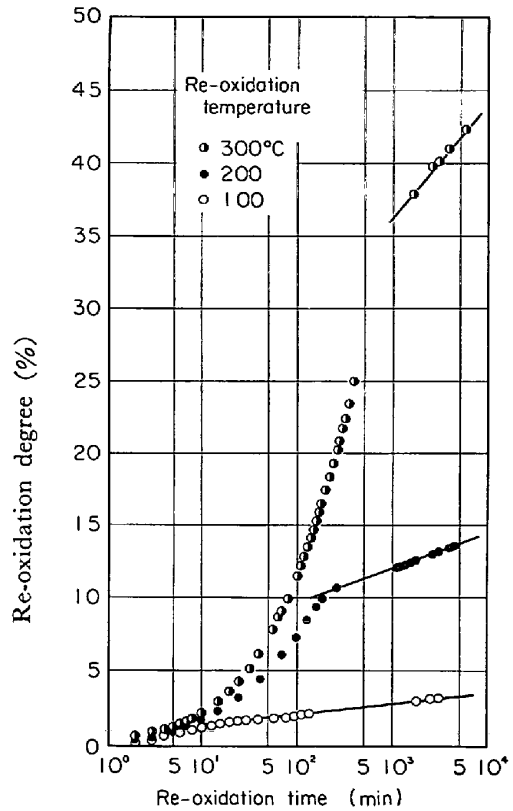


Fig. 4. Logarithmic plots of re-oxidation curves of reduced pellets(reduced by hydrogen at 520 °C), re-oxidized by gas containing 1% O₂ and 99% N₂ at 100~300°C.

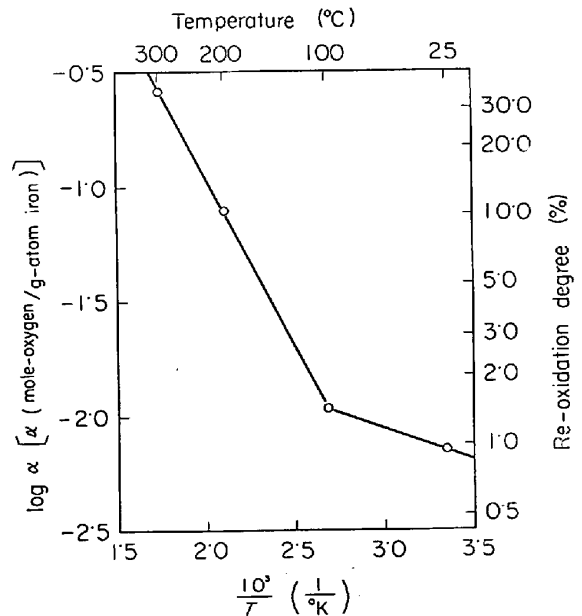


Fig. 5. Relations between re-oxidation temperature and initial re-oxidation degree of reduced pellet with gas containing 99% N₂ and 1% O₂. Initial re-oxidation degree shows the re-oxidation by diffusion control of oxygen in pellet.

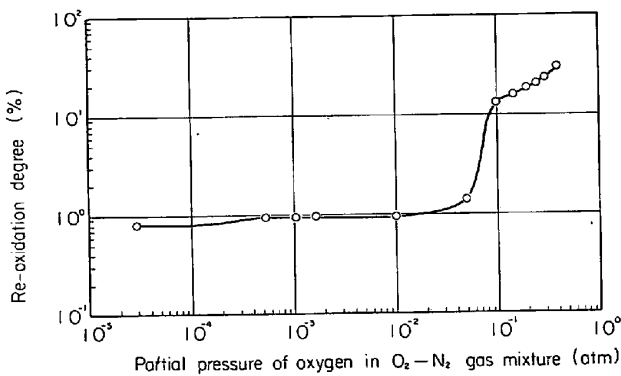


Fig. 6. Relation between re-oxidation degrees of reduced pellets (reduced by hydrogen at 520 °C) and oxygen contents in atmosphere at room temperature.

圧が大きくなるのに伴って、再酸化は次第に増大するが、0.01 atm 以下では、再酸化率は酸素分圧にほとんど無関係に一定である。酸素分圧が 0.05 atm 以上の場合は、Fig. 3 の結果から明らかなように、酸素分圧が高くなるほど、酸化熱による温度上昇が大きいので、酸化反応が促進されて高い再酸化率を示すものと考えられるが、0.01 atm 以下の低酸素分圧では、温度上昇がきわめてわずかであり、Fig. 5 から室温に近い温度では温度上昇による再酸化率上昇は小さいので、再酸化率がほぼ一定となるものと考えられる。0.01 atm 以下で再酸化したとき再酸化率は一定となるが、0.05 atm 以上の酸素分圧で再酸化するとしても、再酸化過程で試料温度が上昇しないようにしてやれば、いずれの酸素分圧のときでも再酸化率はほぼ同一になるであろう。

また、酸素分圧が 0.01 atm 以下の、温度上昇の小さい範囲内の酸素分圧で再酸化されるときは、4.3 節で述べたように再酸化後の組織が一様であることから考えると、同一還元ペレットのいずれの位置においても、その還元ペレットの性質によって決まるある一定の再酸化率まで酸素を吸収してしまえば、それ以上の酸化増量は起こらないとみなすことができる。

しかしながら、いうまでもなくこの再酸化率は再酸化過程の温度上昇の影響を強く受けることから明らかなように、それが一定となる酸素分圧の範囲は、ガス流速やガスの熱伝導率などの伝熱特性によって影響されるので、本研究での窒素-酸素混合ガス中の酸素分圧の 0.01 atm という値は固定的なものではなく、条件によって多少変化することは当然である。

つぎに、このようにしてある再酸化率まで再酸化した還元ペレットは、その再酸化時の酸素分圧よりも高い、いかなる酸素分圧のガスに接触させても、それ以上再酸

化しないことが確認された。とくに、0.01 atm 以下の酸素分圧の混合ガスで再酸化された還元ペレットについて考えれば、再酸化を受ける前は空気中に取り出すと発熱酸化したにもかかわらず、再酸化後は発熱酸化しないのであるから、還元ペレットの特性によって決定される微量の再酸化によって、還元後空気中に取り出すことによって起る発熱酸化によるいちじるしい酸化損失を防ぐことができる。この意味において、低温還元ペレットは不活性化されたといえることができる。

4.6 種々の還元温度で還元した還元ペレットの不活性化

前述のように、520°C で還元した還元ペレットを種々の酸素分圧で不活性化した結果、酸素分圧が 0.01 atm 以下で不活性化すれば、還元ペレットの性質によって決まるある一定の再酸化率までしか酸素を吸収しないことがわかった。そこで、400~690°C の温度で還元した還元ペレットを、再酸化時の発熱を極力防ぐために室温で 0.001 atm の酸素分圧で不活性化して、再酸化率と還元温度との関係を求めた。その結果、Fig. 7 に示したように、約 600°C までは還元温度が高くなるのに伴って、再酸化率は加速度的に小さくなるが、600°C 近傍より高い温度では、再酸化率の減少傾向が鈍くなることが明らかになった。

4.7 種々の温度で還元された還元ペレットの単位表面積あたりの酸素吸収量

Fig. 7 に示した還元温度と再酸化率の関係をを用いて、単位表面積あたりの酸素吸収量を求めるために、種々の温度で還元された還元ペレットの比表面積を、還元ペレ

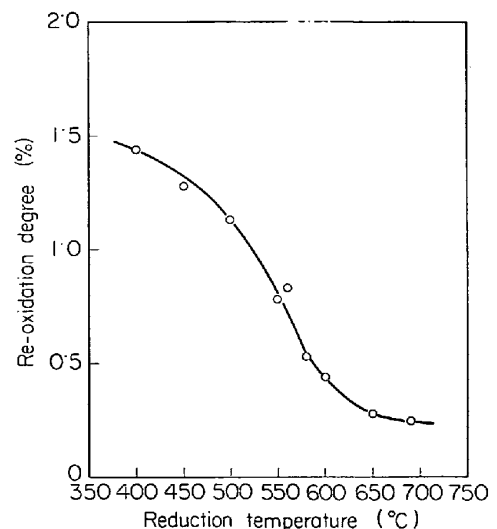


Fig. 7. Relation between re-oxidation degrees of reduced pellets (reduced by hydrogen at various temperatures) and reduction temperatures.

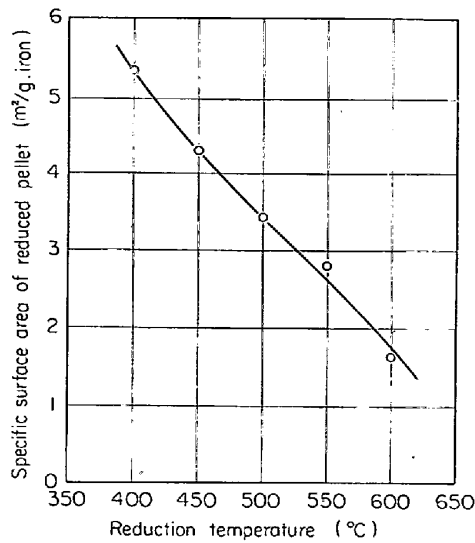


Fig. 8. Specific surface areas of reduced pellets reduced at various temperatures.

ットへの液体窒素温度での窒素の吸着等温線に BET の式を適用して求めた。Fig. 8 に示すように、600°C までの温度範囲では、比表面積は還元温度の上昇とともにほぼ直線的に減少しており、従来の結果⁷⁾とよく一致している。Fig. 7 と 8 に示した結果から、単位表面積あたりの不活性化酸素吸収量が求まる。ここで、不活性化によつて鉄表面に生成した酸化層の組成がわかれば、各種酸化鉄の密度を文献より求めて、表面に生成した酸化層の厚さを求めることができる。酸化層の組成に関しては、4.3 節で述べたように X 線解析により求めることができなかつたので、酸化物が単一の酸化鉄から成るとして、それぞれの酸化鉄について酸化層の厚さを求めた。ただし、酸化鉄の密度としては、 α -ヘマタイト：5.261 g/cm³、マグネタイト：5.136 g/cm³、ウスタイト：5.73 g/cm³ を用いた⁶⁾。したがつて、酸化層の厚さは次式から求めることができる。

$$x \times 10^{-3} \times d_{\text{oxide}} \times \frac{yM_{\text{O}}}{M_{\text{Fe}} + yM_{\text{O}}} = \frac{F}{S_p \times 10^4} \times \frac{3M_{\text{O}}}{2M_{\text{Fe}}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

計算結果は Fig. 9 に示すように、酸化層の組成のいかにかわからず、520°C 近傍で還元されたペレットの不活性化によつて生成した酸化層が最も厚く、還元温度がこの温度より高くなつても低くなつても、酸化層は薄くなることわかつた。

還元ペレットの活性度は示強的な因子である表面エネルギーと示量的な因子である表面積に分離して考えることができる。示強的な活性度は、内部構造の諸欠陥、結合状態、結晶性、格子不整などの総合的な目安を与え

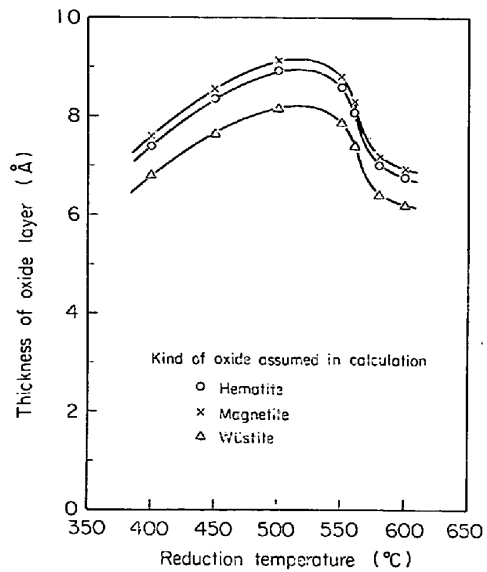


Fig. 9. Relations between reduction temperatures of pellets and calculated thicknesses of oxide layers of reduced pellets, re-oxidized by gas containing 0.01% O₂ and 99.99% N₂ at room temperature.

る。本節で求めた、単位表面積あたりの酸素吸収量が 520°C 近傍で極大になることについては、 α 、 β 、 γ -FeOOH を低温度で熱分解して α -Fe₂O₃ を製造したとき、その表面エネルギーが 550°C 近傍で最大となるといふ久保らの結果⁷⁾と同様に考えることができよう。かれらは極大が生ずる原因を、この温度以下では Pseudo lattice の結晶化による格子エネルギーの増加が、この温度以上では表面拡散、表面移動による表面状態の不活性化がそれぞれ起ることに帰している。

5. 考 察

4.4 節で詳述したように、低温で還元した還元ペレットの再酸化後期に対しては、板状金属鉄の酸化に対して適用できる対数則があてはまる。したがつて、酸素ガスの供給が十分であれば、還元ペレットの再酸化速度も板状金属鉄と同様に考えることができよう。しかしながら、還元ペレットは非常に多孔質な物質であるから、酸化ガスが還元ペレットの再酸化の反応場所である気孔表面に達するためには、気孔内の拡散過程を経なければならぬ。この点が板状金属鉄の酸化のときと異なる点の 1 つである。さらに、還元ペレットは、比表面積すなわち単位重量 (あるいは単位容積) あたりの反応界面積が大きいから、酸化熱による温度上昇の影響を強く受ける。この点も板状金属鉄の酸化との差異の 1 つである。本研究ではこれらのうちの前者を中心として論じ、後者は他の機会に譲ることとする。したがつて、ここでは窒素-

酸素混合ガス中の酸素分圧が低くて (0.01 atm 以下), 再酸化過程で温度上昇を伴わない場合についてのみ解析を試みる.

5.1 還元ペレットの金属鉄の酸化反応速度

本研究のように, 酸化鉄を低温度で水素還元して得た金属鉄にも, 金属鉄の酸化に関する従来の研究結果が適用できるものと考えられる. そして, 著者らの従来の研究³⁾によれば, 粉酸化鉄を還元して得た海綿鉄粉の再酸化後期に対しては, 対数則が適用できる. さらに, 本研究でも, 4.4 節に述べたように, 還元ペレットの再酸化後期に対して対数則が成立することが明らかになった. 対数則は, 一般的には低温度域での金属鉄の酸化に対して適用できるものであるが, 純鉄の A₂ 変態点近傍の温度域でも適用できるといわれている⁴⁾.

周知のように, 対数則は金属と酸素ガスの反応によって生成した酸化物がイオン導体ではあるが, 電子に対しては絶縁体であるとき, 電子の透過速度が酸化速度を律速する場合に成立する. 電子はポテンシャルの山を越えることなくして, トンネル効果によつて酸化物中を透過することができる. そして, 電子の透過確率は $\exp(-x/x_0)$ によつて表わされる. 酸化皮膜の成長速度は, 電子の透過確率に比例するので, (2)式で表わされる.

$$dx/dt \propto \exp(-x/x_0) \dots\dots\dots (2)$$

(2)式を積分すれば酸化皮膜の厚さ x は (3)式で表わされる.

$$x = x_0 \ln(t + t_0) - x_0 \ln t_0 \dots\dots\dots (3)$$

$t \gg t_0$ の場合には, (4)式で表わされる.

$$x = x_0 \ln t - x_0 \ln t_0 \dots\dots\dots (4)$$

(1)式の関係を使つて, (4)式を再酸化率と酸化時間の関係に書き直せば, (5)式となる.

$$F = k \ln t - k \ln t_0 \dots\dots\dots (5)$$

$$k = S_w \times d_{\text{oxide}} \times \frac{yM_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}} + yM_{\text{O}}} \times \frac{2}{3} \times 10^{-2} \times x_0 \dots\dots (6)$$

したがつて, 重量増加と酸化皮膜の厚さが比例すると近似すれば, 重量増加と時間の対数との間に直線関係が成立する. 4.4 節に述べたように, 本研究の結果もこの関係をよく満足している. なお, この近似は 4.7 節で酸化増量に対して酸化皮膜を単一酸化物としてその厚さを計算した Fig. 9 を見れば明らかなように, 精度のよい近似である.

以上の理論から明らかなように, x_0 は酸素分圧には依存しないが温度には依存する. そこで, Fig. 4 の結果から, 520°C で還元したペレットを, 100, 200 および 300 °C で再酸化したときの k を求めると, それぞれ 0.363, 1.08, 3.50 (-) である. この結果を Arrhenius プロ

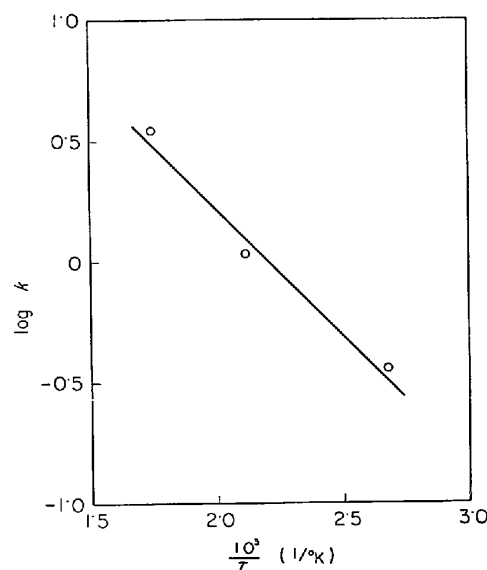


Fig. 10. Arrhenius plots of rate constants of re-oxidation of reduced pellets as shown by logarithmic law.

ットすれば, Fig. 10 のように, ほぼ直線関係が成立する. これにより見掛けの活性化エネルギーを求めると 4.8 kcal/mol となり, 高温で焼成されていない粉酸化鉄を還元した海綿鉄粉の再酸化に関する著者らの研究³⁾の 3 kcal/mol より大きく, J.C. MEASOR ら⁴⁾の報告している板状金属鉄の酸化のときの 21.7 kcal/mol より小さい値となつている.

これは, 高温で焼成した酸化鉄を還元した還元ペレットのほうが, 低温焼成の粉酸化鉄を還元した海綿鉄粉よりも, 再酸化時の酸化物生成にもとづく気孔閉塞による比表面積の減少が小さいためと考えられる.

5.2 還元ペレットの再酸化速度

4.4 節で示したように, 還元ペレットの再酸化後期に対しては対数則が成立する. しかも, 対数則は金属鉄の低温酸化および高温酸化の初期に成立するものであることが既往の研究⁴⁾で明らかにされている. したがつて, 本研究の結果と従来の研究の双方を考え合せれば, 還元ペレットの初期再酸化は, ガス拡散律速となることが推測される.

また, 還元ペレットの外表面および気孔表面の金属鉄の酸化速度は, 5.1 節で述べたように, 対数則を満足するが, 対数則の時間的経過は, 種々の文献⁵⁾にみられるように, 最初急速に酸化が進行し, その後はきわめて徐々にしか進行しないから, 大部分の再酸化が起る速度は, ガス拡散速度と比較していちじるしく速いと考えられる.

さらに, 4.1 節で述べたように, 酸素分圧が 0.01 atm

以下の場合、再酸化速度は酸素分圧の増大とともに速くなるが、対数則の速度定数 x_0 は、電子がトンネル効果によつてポテンシャルの山を越えるときの特性長さであり、酸素分圧の関数ではない。したがつて、再酸化速度が酸素分圧の増加とともに速くなる現象は、ガス拡散律速を示唆するものである。

まず、反応機構について考える。4.3 節において述べたように、反応面あるいは反応帯は外表面に相似な形状を保つて中心に向つて進行しているが、一般にガス-固体反応で化学反応がガス拡散速度と比較していちじるしく速い場合には、トポケミカル反応になり⁹⁾、1つの界面で反応が起る。したがつて、低酸素分圧の窒素-酸素混合ガスによる還元ペレットの再酸化は、酸化鉄ペレットの還元反応の1界面反応モデルで、化学反応が非常に速い場合と全く同一である。これに関連して、4.7 節で述べたように、還元ペレットの不活性化によつて生成される酸化物皮膜はきわめて薄いものであり、厚いもので 9\AA 程度であるから、還元ペレットの気孔の性質を特徴づける気孔半径、迷路度、気孔率などは、不活性化によつて全く影響されないと考えられる。それゆえに、還元ペレットの不活性化では、反応面を境として気孔に全く変化がなく、酸化鉄ペレットの還元の場合と比較して大きな違いがあるが、金属鉄の酸化速度は還元速度と比較していちじるしく速いために、反応帯を形成することなく、トポケミカルな反応面を形成すると考えてさしつかえない。Fig. 11 に還元ペレットの再酸化のモデルを示す。

上述のように、還元ペレットの再酸化速度に対して、酸化鉄ペレットの還元速度の式で化学反応速度定数を無限大とした式を適用することができる。還元速度についての混合律速の式は(7)式のように書くことができる¹⁰⁾。

$$\frac{1 - (1 - R)^{1/3}}{k_c r_0 (1 + 1/K)} + \frac{1}{D_e} \left[\frac{1}{2} \{1 - (1 - R)^{2/3}\} - \frac{1}{3} R \right] + \frac{R}{3 k_f r_0} = \frac{C_{H_2}^\infty - C_{H_2}^e}{d_0 r_0^2} \cdot t \dots \dots \dots (7)$$

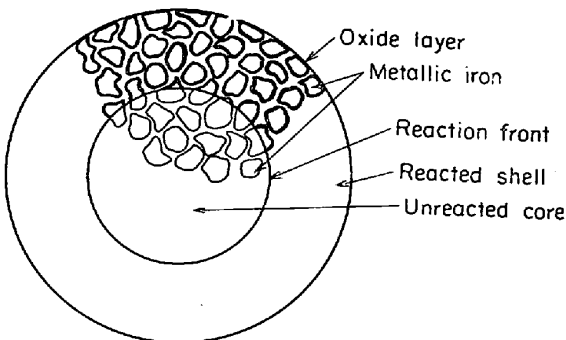


Fig. 11. Re-oxidation model.

また、還元ペレットの再酸化は、酸化鉄ペレットの還元の場合のように1分子の H_2 あるいは CO を消費してそれぞれ1分子の H_2O あるいは CO_2 を生成する等モル向流拡散でなくて、反応面でガス容積の減少を伴い、対流流れをも生ずることになる。

対流流れをも含めて、球殻内の拡散を擬定常状態のもとで計算すれば(8)式となる。

$$J_{O_2}^d + J_{O_2}^c = C_0 \cdot \frac{D_e}{r_0} \cdot \frac{r}{r - r_0} \cdot \ln \frac{C_0}{C_{N_2} r_0} \dots (8)$$

(Appendix 参照)

一方、対流流れを無視して、球殻内の拡散を擬定常状態のもとで計算すれば(9)式となる。対流流れの影響を調べるため、 $J_{O_2}^d / (J_{O_2}^d + J_{O_2}^c)$ を求めると(10)式となる。

$$J_{O_2}^d = \frac{D_e}{r_0} \cdot \frac{r}{r - r_0} \cdot C_{O_2} r_0 \dots \dots \dots (9)$$

$$\frac{J_{O_2}^d}{J_{O_2}^d + J_{O_2}^c} = \frac{C_{O_2} r_0 - C_{O_2} r}{C_0 \ln(C_0 / C_{N_2} r_0)} \dots \dots \dots (10)$$

る。 $J_{O_2}^d / (J_{O_2}^d + J_{O_2}^c)$ と $C_{O_2} r_0 / C_0$ の関係をみれば、 $C_{O_2} r_0 / C_0$ が 0 に近づくほど、 $J_{O_2}^d / (J_{O_2}^d + J_{O_2}^c)$ が 1 に近づき、極限状態として $C_{O_2} r_0 = 0$ では $J_{O_2}^d = J_{O_2}^d + J_{O_2}^c$ となり、対流流れが全く無視できる。本研究で再酸化速度の計算を行なう酸素分圧 0.01 atm 以下のときには、事実上対流流れを無視することができる。

上述のように、還元ペレットの金属鉄の酸化反応はトポケミカルであり、対流流れの影響を無視できることが明らかになった。さらに、4.3 節で述べたように、還元ペレットは、そのどの素片も同一の再酸化率まで再酸化し、あたかもそれで反応が終了するかのように見える。この点に関しては、酸化鉄ペレットの還元で金属鉄まで還元されて反応が終了するのと類似している。そこで、還元ペレットの不活性化の再酸化速度に対して、酸化鉄ペレット還元混合律速の式を $k_c \gg k_f$, D_e , $d_0 = d_{\text{iron}}$, α , $C_{H_2}^\infty = C_{O_2}^\infty$, $C_{H_2}^e = C_{O_2}^e$ として適用することができ、(11) 式を得る。ただし、反応面での平衡酸素濃度 $C_{O_2}^e$ としては、鉄、マグネタイトとの平衡値 $C_{O_2}^e = 1.63 \times 10^{-92} \text{ mol/cm}^3$ を用いて、 $C_{O_2} = 0$ とした。

$$\frac{1}{D_e} \left[\frac{1}{2} \{1 - (1 - R)^{2/3}\} - \frac{1}{3} R \right] + \frac{R}{3 k_f r_0} = \frac{C_{O_2}^\infty}{d_{\text{iron}} \cdot \alpha \cdot r_0^2} \cdot t \dots \dots \dots (11)$$

(11) 式の関係から、球殻内拡散、ガス境膜内拡散の混合律速として、再酸化速度を解析する。(11) 式の両辺を R で割つて整理すれば、(12) 式の関係が得られる。

$$\frac{\frac{1}{2} \{1 - (1 - R)^{2/3}\} - \frac{1}{3} R}{R} = \frac{D_e \cdot C_{O_2}^\infty}{d_{\text{iron}} \cdot \alpha \cdot r_0^2} \cdot \frac{t}{R} - \frac{D_e}{3 k_f r_0} \dots \dots \dots (12)$$

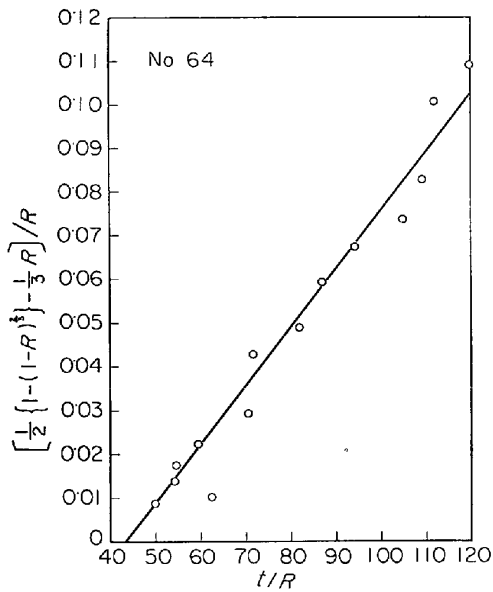


Fig. 12. Relation between $\left[\frac{1}{2}\{1-(1-R)^{2/3}\}-\frac{1}{3}R\right]/R$ and t/R in eq. (12).

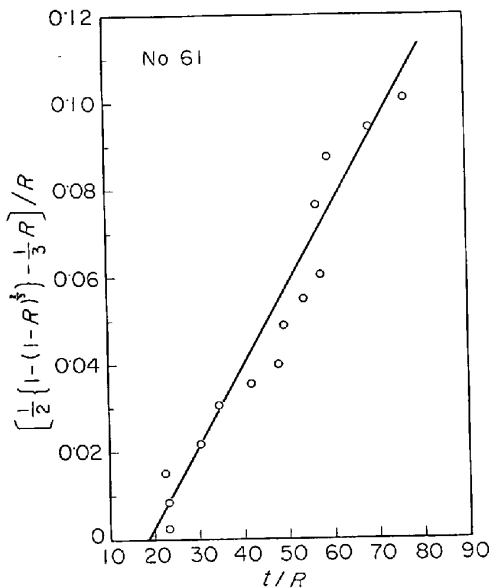


Fig. 13. Relation between $\left[\frac{1}{2}\{1-(1-R)^{2/3}\}-\frac{1}{3}R\right]/R$ and t/R in eq. (12).

したがって、球殻内拡散、ガス境膜内拡散の2つの過程の混合律速であるか、2つの過程のうちの1つが律速しておれば、 $\left[\frac{1}{2}\{1-(1-R)^{2/3}\}-\frac{1}{3}R\right]/R$ ($\equiv y$) を縦軸に、 t/R ($\equiv x$) を横軸にとり、再酸化速度を解析すると、直線関係が成立し、その勾配と切片から、粒内拡散係数 D_e とガス境膜物質移動係数 k_f が得られるはずである。本研究での再酸化曲線を(12)式の関係にプロットした結果、Fig. 12~14 に代表例を示したように、明らかに直線関係が成立している。これらの勾配と切片の値

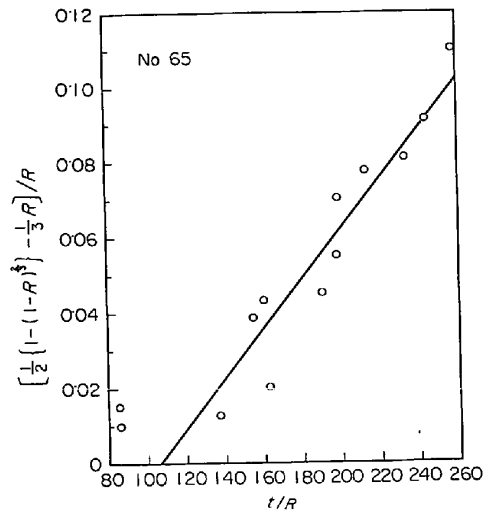


Fig. 14. Relation between $\left[\frac{1}{2}\{1-(1-R)^{2/3}\}-\frac{1}{3}R\right]/R$ and t/R in eq. (12).

から、 D_e と k_f を計算した結果を Table 2 にまとめて示す。

Table 2 から明らかなように、混合ガス中の酸素分圧に関係なく、 D_e および k_f はほぼ一定値となっている。

室温 (25°C) での窒素-酸素二元系ガス拡散係数は $D_{N_2-O_2} = 0.212 \text{ cm}^2/\text{sec}^{11)}$ であるから、この値を使つて、 $D_e/D_{N_2-O_2}$ を計算した結果を Table 2 にあわせて示す。

一般に、酸化鉄ペレットの還元は、低温では全抵抗に対する化学反応抵抗の割合が大きく、高温に移行するのに伴つて、全抵抗に対する粒内拡散抵抗の割合が増大して来る¹²⁾ため、高温では粒内拡散係数は還元曲線を解析することによつて求めることができるが、低温では求めにくく、既往の研究には低温還元ペレットの粒内拡散係数を還元曲線の解析から求めたものは見あたらない。したがつて、とくに低温では他の方法によることが必要である。McKewenら¹³⁾は、いつたん還元した円板状の還元鉄の片方の面に酸化鉄粉を置き、他方の面に還元ガスを流通させて、還元速度すなわち円板状還元鉄内拡散速度として、拡散率 $D_e/D_{N_2-O_2}$ を求めている。これに対し著者らの方法によれば、特別の装置を必要とせず、還元用の装置のみで簡単に拡散率を求めることができる。ただし、Fig. 7 に示したように、還元温度が高くなるのに伴つて、不活性化のときの再酸化率が小さくなるので、この方法では感度のよい天秤を必要とし、高温還元ペレットの拡散率測定には必ずしも適当とはいえないが、不活性化時の再酸化速度に(12)式を適用すれば、粒内拡散係数がよい精度で得られることが明らかになった。

Table 2. Experimental results of effective diffusion coefficient D_e and mass transfer coefficient k_f of re-oxidation of reduced pellets.

No	$C_{O_2}^{\infty} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)$	$\alpha \left(\frac{\text{mol-oxygen}}{\text{g-atom-iron}} \right)$	$r_0(\text{cm})$	$d_{\text{iron}} \left(\frac{\text{g-atom}}{\text{cm}^3} \right)$	$D_e \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right)$
62	4.18×10^{-7}	7.09×10^{-3}	0.662	5.16×10^{-2}	0.054
61	8.61×10^{-8}	7.15×10^{-3}	0.620	5.05×10^{-2}	0.079
64	4.51×10^{-8}	8.48×10^{-3}	0.633	4.74×10^{-2}	0.079
65	2.17×10^{-8}	6.93×10^{-3}	0.608	5.04×10^{-2}	0.065
67	1.19×10^{-9}	5.92×10^{-3}	0.576	5.08×10^{-2}	0.067
	$D_e/D_{N_2-O_2} \left(\text{---} \right)$	$k_f^{\text{expt}} \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right)$	$k_f^{\text{calc}}(\text{R. M.}) \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right)$	$k_f^{\text{calc}}(\text{S. T.}) \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right)$	
	0.25	0.26	0.809	0.728	
	0.37	0.81	0.847	0.760	
	0.37	0.72	0.835	0.749	
	0.31	0.51	0.843	0.756	
	0.32	1.10	0.892	0.803	

また、 k_f については、実験結果とは別に、無次元群の関係から計算して求めることができる。ここでは、Ranz-Marshall の関係、(13) 式、および Steinberger-Treyball の関係、(14) 式、から k_f を計算した。

$$Sh = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \dots\dots\dots (13)$$

$$Sh = 2.0 + 0.343 Re^{0.62} \cdot Sc^{0.41} \dots\dots\dots (14)$$

Table 2 に計算結果を併記した。実験結果から求めた k_f^{expt} と計算から求めた k_f^{calc} を比較すると、 k_f^{calc} の方が多少小さくなる傾向がある。これは、ガスの切換をもつて反応開始としたので、ガスが試料位置に達するまでの時間だけ、真の反応時間より長くなっているためである。

6. 結 論

低温で還元した還元ペレットは、同じ条件で還元した海綿鉄粉と同様に、室温で自然発火する。再酸化現象を解明し、自然発火を防止するための条件を明らかにするため、試薬三酸化鉄を水造粒し、1300°C で 6 hr 焼成したペレットを、400~690°C の低温度で水素で還元して得た還元ペレットを、酸素分圧 2.9×10^{-6} ~0.40 atm の全圧 1 atm の窒素-酸素混合ガスで雰囲気温度を室温として再酸化させた。

還元ペレットの再酸化が板状金属鉄の酸化と比較して異なる点としては、反応場所である気孔表面に酸化ガスが達するために気孔内拡散過程を経なければならないという点と、比表面積が大きいために酸化熱による温度上昇の影響を強く受ける点が考えられる。本研究では前者の点を中心として解析した。その結果、つぎの結論を得た。

1) 酸素分圧のいかんにかかわらず、ある再酸化率まで酸化すれば再酸化は停止し、それ以上進行しないのみ

ならず、停止後高い酸素分圧のガスに接触させても、それ以上再酸化は進行しない。

2) 520°C で還元したペレットについて、酸素分圧と最終再酸化率の関係についてみれば、酸素分圧が 0.05 atm 以上では、酸素分圧が大きくなるほど再酸化率も高くなるが、0.01 atm 以下では酸素分圧に関係なく一定となる。この値は還元ペレットの性質によつて決まり、また、この一定再酸化率を与える酸素分圧の上限は還元ペレットの気孔率、比表面積、表面エネルギー、ガスの伝熱特性によつて多少変化するものと考えられる。

3) 酸素分圧が 0.05 atm 以上で再酸化率が高くなるのは、再酸化が速いために酸化熱によつて温度が上昇し、再酸化が促進されるためである。温度上昇を抑制すれば、酸素分圧に関係なく同一の再酸化率になると考えられる。

4) 不活性化に要する時間と酸素分圧の関係を定量的に解析した結果、不活性化過程の再酸化速度はガス拡散律速であることが明らかになった。したがつて、不活性化に要する時間は計算から求めることができる。

5) 0.01 atm 以下の酸素分圧のとき、室温で一定再酸化率以上には再酸化しないかのように観察されるのは、再酸化が対数則で起り、初期再酸化部分を除き、室温では無視しうる程度の速度でしか再酸化が進行しないからである。

6) 酸素分圧が 0.05 atm 以上のときには、還元ペレットの外表面、気孔表面に酸化物が形成された球殻が形成され、内側は 0.01 atm 以下のときと同じように、不活性化された還元鉄が核として残されている。

記 号

C : ガスの濃度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

C_0 : 窒素濃度と酸素濃度の和 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

d_{iron} : 還元ペレットの見掛けの鉄濃度 ($\text{g}\cdot\text{atom}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 d_0 : ペレットの鉄と結合している酸素の濃度
 ($\text{g}\cdot\text{atom}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 d_{oxide} : 酸化物の密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 D_e : 有効拡散係数 ($\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$)
 $D_{\text{N}_2-\text{O}_2}$: 窒素-酸素二元系ガス拡散係数 ($\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$)
 F : 再酸化率 (%)
 G_1 : ガスの反応成分
 J : フラックス ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$)
 K : ガス還元反応の平衡恒数
 k_c : 化学反応速度定数 ($\text{cm}\cdot\text{sec}^{-1}$)
 k_f : ガス境膜物質移動係数 ($\text{cm}\cdot\text{sec}^{-1}$)
 M_{O} : 酸素の原子量
 M_{Fe} : 鉄の原子量
 r : 還元ペレットの中心から反応面までの距離 (cm)
 r_0 : ペレットの半径 (cm)
 R : 初期再酸化率に対する時間 t のときの再酸化率の比
 あるいは還元率 (-)
 R_e : Reynolds 数 (-)
 S_1 : 固体の反応物質
 S_2 : 固体の生成物質
 S_c : Schmidt 数 (-)
 Sh : Sherwood 数 (-)
 S_w : 比表面積 ($\text{m}^2\cdot\text{g}\cdot\text{iron}^{-1}$)
 t : 酸化時間 (sec)
 t_0 : 特性時間 (sec)
 v : 流れ速度 ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$)
 x : 酸化物の厚さ (\AA)
 x_0 : 特性長さ (\AA)
 y : 鉄 1 原子と結合する酸素の原子数
 α : 再酸化により鉄 1 g 原子と反応した酸素のモル数
 ($\text{mol}\cdot\text{oxygen}\cdot\text{g}\cdot\text{atom}\cdot\text{iron}^{-1}$)
 ρ : 還元ペレットの中心からの距離 (cm)
 ν : 反応式中の係数

添 字

H_2 : 水素
 iron : 鉄
 O_2 : 酸素
 oxide : 酸化物
 1 : 反応ガス (酸素)
 2 : 不活性ガス (窒素)
 c : 対流流れ
 d : 拡散流れ
 r_0 : ペレットの外表面
 ∞ : バルク

e : 平衡
 expt : 実験値
 calc : 理論的に計算した値

文 献

- 1) 近藤, 松本, 和田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1648
- 2) 井口, 井上: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 507
- 3) O. KUBASCHEWSKI and B. E. HOPKINS: Oxidation of Metals and Alloys, (1962), p. 108 [Butterworths and Co. Ltd., London]
- 4) J. C. MEASOR and K. K. AFZULPURKAR: Phil. Mag., 107 (1964) 10, p. 817
- 5) 井口, 井上: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 671
- 6) O. KUBASCHEWSKI and B. E. HOPKINS: Oxidation of Metals and Alloys, (1962), p. 6, 10 [Butterworths and Co. Ltd., London]
- 7) 久保, 谷口, 白崎, 本間: 工業化学雑誌, 68 (1965) 2, p. 413
- 8) たとえば, 笛木, 栗原: 日本金属学会会報, 8 (1969), p. 20
- 9) たとえば, M. ISHIDA and C. Y. WEN: AIChE, 14 (1968) 2, p. 311
- 10) たとえば, 原, 土屋, 近藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297
- 11) 化学工学協会編: 化学工学便覧, (1968), p. 60 [丸善]
- 12) たとえば, 森山, 八木, 鞭: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 528
- 13) R. G. OLSSON and W. MCKEWAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 1507
- 14) W. JOST: Chem. Eng. Sci., 2 (1953), p. 199

Appendix

W. JOST¹⁴⁾ は, 反応物質, 生成物質ともにガスと固体である反応の拡散流れと対流流れの速度について解析しているが, ここでは (1) 式のガス-固体反応の両流れ速度を, 還元ペレットの再酸化における境界条件のもとで解析した。

ガス分子が反応面 (半径 r の球面) に達して, (1) 式によつて消費される反応系を考える。

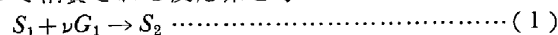


Fig. 15 に反応モデルを示す。反応面でガス分子が消費されるので, G_1 は拡散と対流によつて反応面に運ばれる。ここで, 拡散流れと対流流れの速度を求める。簡単のため擬定常状態を仮定する。

まず, ρ 方向へのガスの流れ速度 v は (2) 式によつて与えられる。

$$v\rho^2 = v_0 r_0^2, \quad v = v_0 \cdot \frac{r_0^2}{\rho^2} \dots\dots\dots (2)$$

拡散流れ J^d は (3) 式によつて, また対流れ J^c は (4) 式によつて表わされる。

$$J_1^d = -D_e \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \rho}, \quad J_2^d = -D_e \cdot \frac{\partial C_2}{\partial \rho} = D_e \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \rho} \dots (3)$$

$$J_1^c = C_1 v = C_1 v_0 \frac{r_0^2}{\rho^2}, \quad J_2^c = C_2 v = C_2 v_0 \frac{r_0^2}{\rho^2} \dots (4)$$

したがつて, 流れの総量は (5) 式によつて表わされる。

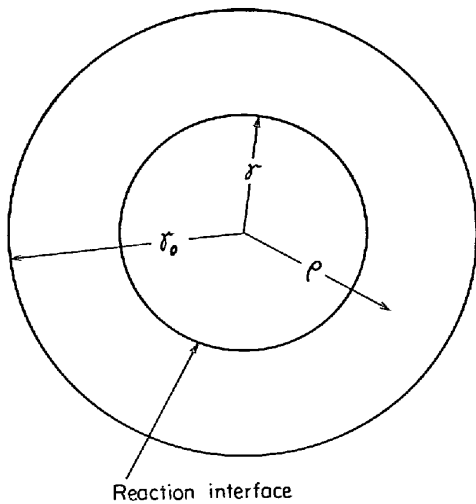


Fig. 15. A schematic model of reaction front.

$$J_1 = -D_e \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \rho} + C_1 v_0 \frac{r_0^2}{\rho^2} \dots (5a)$$

$$J_2 = D_e \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \rho} + C_2 v_0 \frac{r_0^2}{\rho^2} \dots (5b)$$

$$J_1 + J_2 = (C_1 + C_2) v_0 \frac{r_0^2}{\rho^2} = C_0 \cdot v_0 \frac{r_0^2}{\rho^2} \dots (5c)$$

半径 ρ , 厚さ $d\rho$ の球殻内で 1 について物質収支をとると (6) 式が得られる.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\text{div}(J_1) = D_e \left[\frac{\partial^2 C_1}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \rho} \right] - \frac{v_0 r_0^2}{\rho^2} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \rho} = 0 \dots (6)$$

擬定常状態では $\partial C_1 / \partial t = 0$ であるから, (6) 式は ρ の常微分方程式となる. 微分を ' で示すと (7) 式となる.

$$\rho^2 C_1'' + C_1' (2\rho - \beta) = 0 \dots (7)$$

ここで, β は (8) 式によって示される.

$$\beta = v_0 r_0^2 / D_e \dots (8)$$

境界条件は (9) 式で与えられる.

$$(J_2)_r=0, \quad \rho=r \dots (9a)$$

$$C_1=0, \quad \rho=r \dots (9b)$$

$$(J_1)_{r_0} = (J_1)_r \cdot \frac{r^2}{r_0^2} \dots (9c)$$

(5b) を (9a) に代入すれば (10) 式が, (5a) を (9c) に代入して (9b) を利用すれば (11) 式が得られる.

$$D_e \left(\frac{\partial C_1}{\partial \rho} \right)_r = -C_2 r \cdot v_0 \cdot \frac{r_0^2}{r^2} \dots (10)$$

$$-D_e \left(\frac{\partial C_1}{\partial \rho} \right)_{r_0} + C_1 r_0 \cdot v_0 = -D_e \left(\frac{\partial C_1}{\partial \rho} \right)_r \cdot \frac{r^2}{r_0^2} \dots (11)$$

(7) 式で $C_1' = \xi$ とすれば

$$\frac{d \ln \xi}{d \rho} = \frac{\beta - 2\rho}{\rho^2} \dots (12)$$

(12) 式となり, これを $\rho=r_0$ から ρ まで積分すれば (13) 式が得られる.

$$\ln \frac{\xi}{\xi_0} = \frac{\beta}{r_0} - \frac{\beta}{\rho} - 2 \ln \frac{\rho}{r_0} \dots (13)$$

$$\frac{\xi}{\xi_0} = \left(\frac{r_0}{\rho} \right)^2 \exp \left(-\frac{\alpha}{r_0} \right) \exp \left(-\frac{\alpha}{\rho} \right) \dots (13a)$$

(13a) 式に (8) 式を代入すれば (14) 式が得られる.

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial \rho} \right)_r = \left(\frac{\partial C_1}{\partial \rho} \right)_{r_0} \frac{r_0^2}{r^2} \exp \left(\frac{v_0 r_0}{D_e} \right) \exp \left(-\frac{v_0 r_0^2}{r D_e} \right) \dots (14)$$

(10) 式と (11) 式から (15) 式が得られる.

$$D_e \left(\frac{\partial C_1}{\partial \rho} \right)_{r_0} = C_1 r_0 \cdot v_0 - C_2 r \cdot v_0 = -C_2 r_0 \cdot v_0 \dots (15)$$

(11) 式と (14) 式から (16) 式が得られる.

$$C_1 r_0 v_0 = D_e \left(\frac{\partial C_1}{\partial \rho} \right)_{r_0} \left[1 - \exp \left(\frac{v_0 r_0}{D_e} \right) \exp \left(-\frac{v_0 r_0^2}{r D_e} \right) \right] \dots (16)$$

(16) 式を (15) 式に代入して (17) 式を得る.

$$C_1 r_0 \cdot v_0 = -C_2 r_0 \cdot v_0 \left[1 - \exp \left(\frac{v_0 r_0}{D_e} \right) \exp \left(-\frac{v_0 r_0^2}{r D_e} \right) \right] \dots (17)$$

(17) 式を \exp について解き, その対数をとると (18) 式, (19) 式が得られる.

$$\frac{v_0 r_0}{D_e} - \frac{v_0 r_0^2}{r D_e} = \ln \frac{C_1 r_0 + C_2 r_0}{C_2 r_0} \dots (18)$$

$$v_0 = \frac{D_e}{r_0} \cdot \frac{r}{r-r_0} \cdot \ln \frac{C_1 r_0 + C_2 r_0}{C_2 r_0} \dots (19)$$

(5a) 式で $\rho=r_0$ として, (15) 式を代入して (20) 式が得られ, さらに (19) 式を代入して (21) 式を得る.

$$J_1 = -\left(\frac{\partial C_1}{\partial \rho} \right)_{r_0} + C_1 r_0 \cdot v_0 = (C_1 r_0 + C_2 r_0) \cdot v_0 \dots (20)$$

$$J_1 = C_0 \cdot \frac{D_e}{r_0} \cdot \frac{r}{r-r_0} \cdot \ln \frac{C_0}{C_2 r_0} \dots (21)$$

つぎに, 対流流れを無視して拡散流れのみから流れ速度を求める. (3) 式から (22) 式が得られる.

$$J_1^d = \frac{D_e}{r_0} \cdot \frac{r}{r_0-r} \cdot (C_1 r - C_1 r_0) \dots (22)$$

(22) 式に (9b) 式を代入して (23) 式を得る.

$$J_1^d = \frac{D_e}{r_0} \cdot \frac{r}{r-r_0} \cdot C_1 r_0 \dots (23)$$