

1. 緒言

等温還元については多くの速度論的研究がおこなわれ、高炉をはじめ種々の還元プロセスにそれらが応用され、反応過程の解析が試みられ有益な資料が得られている。

筆者はかねてから500℃以上1000℃近傍までの非等温における還元をおこないその結果を前大会にも報告している。今回は同様の手法により実験をおこない非等温における実験式を検討し、比較的理論値とよく一致する結果を得ることが出来たので報告する。

2. 実験試料および実験装置

試薬として市販されているFe₂O₃を主成分とする試料を10mmφに加圧成形した後実験に供した。この場合の加圧は3ton/cm²の油圧機によった。なお生ペレットの強度は50cmの高さから落下しても破壊しない程度のもので焼結はおこなっていない。ラバープレス法によったため試料はほぼ球状とみなせる。

実験装置は自記熱天秤を使用した。毎回の試料はペレット2個で約1.5g程度の重量であり、バケツトは白金製である。還元には水素ガスを使用し、水素雰囲気中で昇温を開始し反応をおこなう。しかしペレット内の吸着水等の影響を考慮して200℃まで1/2中で加熱昇温した後水素に切替える方法を用いた。昇温速度はプログラム温度調整器により、8℃/min、16℃/minの2種についておこなった。

還元率の算出は重量変化、すなわち除去された酸素量から算出した。

3. 実験結果および実験式

昇温速度のことなる2種の還元結果を図1に示した。この結果によると昇温速度が大きい16℃/minの場合と約1/2の8℃/minの場合ともほぼ同一帯上にあることがわかる。同一温度で最も変化の顕著な範囲は500℃、600℃で反応率にして約20%の差が見られる。しかし高温域になるに従ってその差は小さくなる。

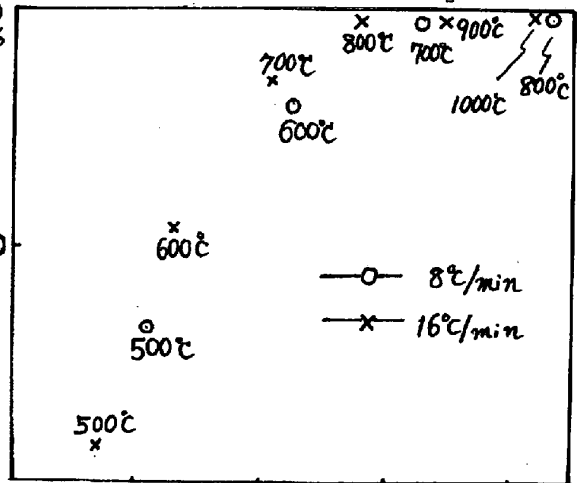


図1. 2種の昇温速度と反応率の関係 (反応時間)

そこでこれらの結果から昇温還元の場合の実験式を検討した。すでに提出されている化学反応律速の式を適用した結果比較的良い資料を得たので、この式について検討し、昇温還元の場合の反応率は等温還元時の反応率と昇温速度および反応時間との関係で表示出来ることから次のような実験式を提示した。

$$dR/dt = d^2r/dt^2 = d/dt \{ k_0 e^{-\frac{AE}{RT_0}} (P_{H_2} - P_{H_2e}) \} \dots \dots (1)$$

(1)式から

$$dR/dt = R = r_0 + r_0 \frac{AE}{RT^2} \cdot \alpha \cdot t \dots \dots (2)$$

ここでR: 昇温時の還元率, r₀: 等温時の還元率,

T: 反応温度, t: 反応時間, AE: 活性化エネルギー

α = dT/dt 昇温速度 R, k₀: 常数および速度常数,

P_{H₂}, P_{H_{2e}}: ガスの濃度および平衡濃度。これらの適用結果を図2に示した。

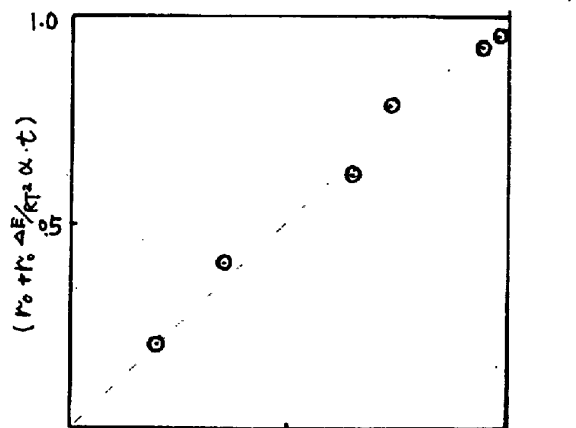


図2. Rとr₀+r₀AE/RT²・α・tの関係