

(36) 酸化鉄単一球の水素還元における非等温、非等圧現象

北海道工業南院試験所 ○佐藤享司 西川恭則

1. 緒言ならびに結言 近年酸化鉄の還元反応を非等温<sup>1)</sup>非等圧<sup>2)</sup>現象の観点から検討が進められてきつつある。しかし両方の現象を同時に含めた報告は未だ見当らない。本報告では、常圧における酸化鉄単一球内の圧力と温度を連続的に測定し、圧力と温度との相関々係を検討した。その結果乾燥と熱分解に適用した非等温、非等圧解析法<sup>3,4)</sup>が酸化鉄の還元反応にも有効であることが判明した。

2. 実験方法 酸化第2鉄粉末に10%のベントナイトを混入し、ラバープレスにより2 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で球状に加圧成型、1100℃、10時間焼成した。この試料球に1mmφステンレスパイプ(水銀マ、メータに連結し圧力測定に使用)と1mmφPRシースカップルを埋め込み、内径90mmの反応管(予熱管長さ500mm)に吊り下りて下部より水素を流し還元実験を行なった。

3. 実験結果及び考察 図1は実験結果の一例である。球中心の温度と圧力の変化は、反応の変化に対応している。中野<sup>3)</sup>らの報告から25分の温度下降ピークと圧力のゆるやかな勾配は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が消失しFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO→Feの反応を示し、35分以降の圧力と温度のフラットな曲線はFeO→Feの反応を示すものと推定される。しかし還元途中の断面観察とX線回折からではFeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の界面は確認できなかった。(したがって以下の検討には、村山<sup>1)</sup>らと同様にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeO<sub>x</sub>→Feの2段階反応として取扱う。Core Model と擬定常近似の仮定から圧力差と温度差との関係は次式<sup>3)</sup>のようになる。

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{R_g \bar{T}}{(-\Delta H_A) / K_e} \cdot H_r$$

H<sub>r</sub>を求めるのに必要は構造係数C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub>  $\bar{r}_p$ , C<sub>2</sub>  $\bar{r}_p^2$ は還元途中の試料球から円柱状試料片を切出し常温における長体の流れの実験<sup>1)</sup>により測定した。熱伝導度は円柱状試料片からレーザフラッシュ法により950℃における値を測定した。その結果を表1.に示す。第1の圧力ピーク(14分)とフラットな圧力(42分)及びその時の反応界面温度との関係を上式により比較した結果が図2.である。○印が実測値●印が計算値であり、計算結果と実測値は大概一致しているが圧力ピーク(14分)の計算値は実測値より若干上まわっている。

4. 参考文献 1)村山ら:鉄と鋼, 63, 1090(1977) 2)Nakano, Yo et al: Meta, Trans., 6B, 429(1975) 3.4)Sato, K et al: J. chem. Eng. Japan, 9, 35, 414(1976) 記号 H<sub>r</sub>=反応過程の透過率<sup>4)</sup> cm<sup>2</sup>/sec, -ΔH<sub>A</sub>=反応熱 cal/mol, K<sub>e</sub>=有効熱伝導, P=圧力, ΔP<sub>c</sub>=P<sub>c</sub>-P<sub>0</sub>球中心と同径の圧力差 mmHg, R=試料球半径, R<sub>g</sub>=気体定数, T=温度 ΔT=T<sub>s</sub>-T<sub>c</sub>, 添字 C=反応界面における, O=周囲における, S=試料球表面における,

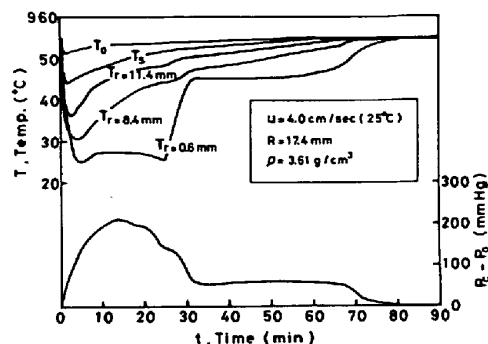


図1 酸化鉄玉内の圧力および温度測定結果

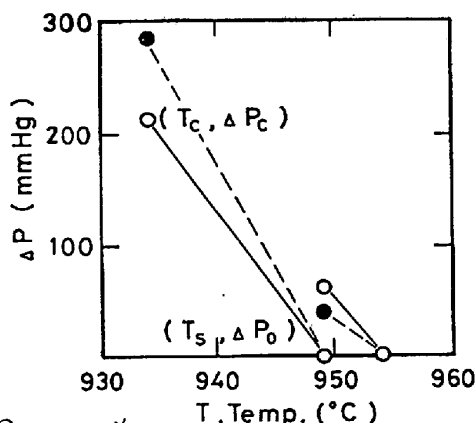


図2 圧力差と反応界面温度との関係

	ke	c <sub>0</sub>	c <sub>1</sub> $\bar{r}_p$	c <sub>2</sub> $\bar{r}_p^2$
	cal/cm·sec·°C	—	cm	cm <sup>2</sup>
Fe	3.4 × 10 <sup>-3</sup>	0.33	37 × 10 <sup>-5</sup>	17 × 10 <sup>-10</sup>
FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.7 × 10 <sup>-3</sup>	0.16	0.71 × 10 <sup>-5</sup>	1.7 × 10 <sup>-10</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.4 × 10 <sup>-3</sup>	0.10	0.11 × 10 <sup>-5</sup>	0.36 × 10 <sup>-10</sup>

表1 試料玉の有効熱伝導度および構造係数