

論 文

高圧水素による酸化第2鉄単一球の還元反応速度におよぼす圧力の影響

佐藤 享司*・西川 泰則*・田村 勇*

Effect of Pressure on Reduction Rate of Hematite Sphere with Hydrogen at High Pressure

Kyōji SATŌ, Yasunori NISHIKAWA, and Isamu TAMURA

Synopsis :

A hematite sphere of 3.3cm in diameter was reduced by H_2 in pressure up to 27 atm at $900^\circ C$. The temperature profiles within the solid sphere and the weight change were continuously measured. The experimental results were analyzed by the three interface unreacted-core shrinking model with dynamic effective diffusivity. Influence of gas flow through product layers on the reduction rate elucidated reasonably by using the known structural constants obtained from the permeability and the isobaric diffusion experiments.

The effect of pressure on the reduction rate was found to be governed essentially by three rate parameters: the effective molecular diffusivity at 1 atm ($D_{AB}^{\circ} \text{eff}$), Knudsen diffusivity K_A , and chemical reaction rate constant k_s . The larger ($D_{AB}^{\circ} \text{eff}$) was, the faster reduction rate became and the larger pressure effect became. In the case that k_s and K_A became larger under the condition of constant ($D_{AB}^{\circ} \text{eff}$) the reduction rate increased but the pressure effect decreased. The reduction rate increased with the increase of the pressure, while it became maximum when the molecular diffusion through the products layers governed the overall reduction rate.

1. 緒 言

鉄鉱石ペレットを高圧の水素で還元すると還元速度は圧力の増加と共に速くなるが、この還元速度の加圧効果は圧力の増加と共に小さくなる。この加圧効果の停滞現象について種々の速度論的解析が行われ、その原因がしだいに明らかにされてきている^{1)~4)}。しかし、これまでの報告ではいずれも生成物層内の有効拡散係数 D_{eA} の定義とその値の決定があいまいである。WARNER²⁾ は実測の裏付け無しに D_{eA} は分子拡散が支配的であるとして解析を進めている。SPITZER³⁾ は Knudsen 拡散項も含めた D_{eA} の推定を行つているが、その推定に使われた空隙率、迷路度因子と平均細孔半径のいずれも実測によるものではない。黒豆⁴⁾ は還元率曲線の他に反応界面半径の移動データも併用して D_{eA} を求めているが、界面の移動データはばらつきが大きく、還元率曲線よりも信頼できるとはいえない。結局、これまでの報告では D_{eA} の決定は還元率曲線にのみ依存していることになる。 D_{eA} を決めるためには固体構造に関する係数は少なくとも3ヶ必要であり⁵⁾⁶⁾、3界面反応では9ヶが必

要になる。これら9ヶもの係数の確認に種々の速度因子の総合的な結果として現れる還元率曲線を唯一の実測値として依存しているのでは余りにも不十分である。そのため、これまでの高圧還元に関する研究では総括還元速度に及ぼす生成物層内拡散の影響が正当に評価されておらず、加圧効果の停滞現象を明確に説明し得ていない。

先に、著者ら⁷⁾ は直径 3.3 cm の酸化第2鉄単一球を $900^\circ C$, 1 atm の水素により還元し、還元過程における球内の圧力と温度を連続的に測定した。還元途中に取り出した試料球の断面から3段階の反応界面の位置を測定すると共に、3種類の生成物層を切出し、透過率と等圧拡散の測定を行つて D_{eA} を決めるのに必要な構造係数を求めた。また熱拡散率の測定も行つて有効熱伝導度 k_{eA} を求めた。ダイナミックな有効拡散係数 D_{eA}^* ⁸⁾ の概念を導入して3界面未反応核モデルに基づく非等温・非等圧解析法(以後、非等温・非等圧解析法と略称)を導き、個別に測定した D_{eA}^* の構造係数と k_{eA} を使つて実験結果のシミュレーションを行つた。その結果、還元率、球内の圧力と温度および反応界面位置のいずれの時間変化曲線も実験結果とよく一致し、非等温・非等圧

昭和 57 年 9 月 30 日受付 (Received Sept. 30, 1982)

* 北海道工業開発試験所 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 17-2-1 2-jo Tsukisamuhigashi Toyohira-ku Sapporo 061-01)

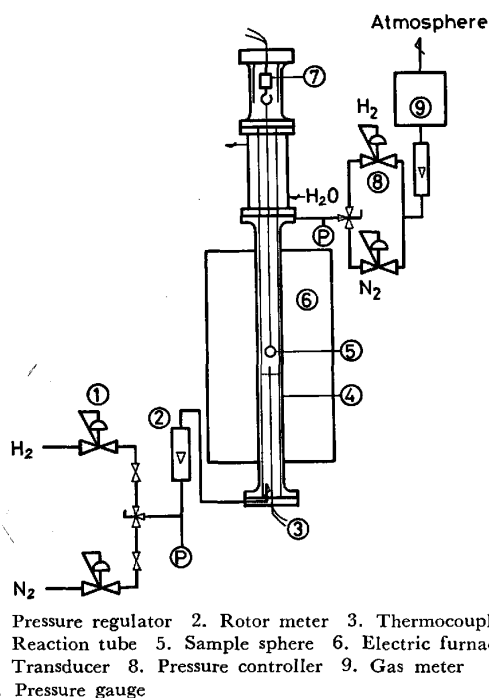
解析法の妥当性が明らかになった。

本報告ではこの常圧実験で使用した Sample A の試料球を 900°C, 最高 27 atm までの水素圧力で還元実験を行い, 重量変化と球内の温度分布を連続的に測定した。非等温・非等圧解析法により実験結果を解析し, 透過率と等圧拡散の測定から得られた構造係数の値を使つて, 還元速度に及ぼす生成物層内拡散の影響を明らかにすると共に加圧効果の停滞現象を解明した。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の概要を示した。反応管は長さ 1.6 m, 内径 90 mm, 肉厚 20 mm のスーパーサーム製で常用 1000°C, 50 atm の耐熱, 耐圧製品である。電気炉は全長 1.2 m, 外径 0.9 m, 4 kW のカンタル線ヒータを 3 組有し, 3 組のヒータはおのおの専用の PID 温度制御装置により, 反応管内の温度分布が一様になるように制御した。反応管内部には底から 0.7 m の高さまで磁製ラッシュリングを充填した。

試料球の重量変化を測定するために反応管上部に荷重変換器⑦を設けた。この荷重変換器は抵抗線歪み計で最大荷重 200 g, 感度 10 mg である。球内部の温度および球中心と周囲†との圧力差 ΔP の測定では⑦の荷重変換器部分をフランジごと除き, 熱電対 4 組と圧力測定用ステンレスチューブ 2 本が反応管内部と外部とで接続でき, かつ高压下でガス漏れの起きないように工作加工し



1. Pressure regulator 2. Rotor meter 3. Thermocouple
4. Reaction tube 5. Sample sphere 6. Electric furnace
7. Transducer 8. Pressure controller 9. Gas meter
P. Pressure gauge

Fig. 1. Experimental apparatus for high pressure reduction.

† 流体本体を意味し, 粒子外表面と区別している。

た特殊な盲フランジを取り付けた。 ΔP の測定には耐圧 70 atm, 最大差圧 760 mmHg の差圧変換器を使用した。

実験操作は次の手順で行つた。N₂ で反応管内の空気を置換したのち H₂ に切り換え, H₂ が所定の圧力・流速で流れるように H₂ 側減圧弁①, 減圧弁出口のニードル弁と装置出口の圧力保持弁⑧を調節・設定した。再び N₂ で H₂ を完全に置換したのち, 1°C/min の昇温速度で 895°C まで昇温した。N₂ で流速 2 cm/s, 所定圧力に加圧しながら, 895°C で温度が一定に維持できるのを確認したのち, 同一流速の H₂ に切り換えて実験を開始した。N₂ から H₂ への切り換えは減圧弁①の出口と圧力保持弁⑧の入口に設置した三方弁を同時に N₂ 側から H₂ 側に切り換えることにより行つた。

3. 実験結果と考察

3.1 3界面未反応核モデルに基づく非等温・非等圧解析法の実験結果への適用

Fig. 2~4 に 3.4~27.1 atm の圧力で行つた実験結果を実線で示した。上部に球内の温度変化を, 中間に ΔP の変化を, そして下部に重量変化の測定から得られた還元率 X の変化を示した。Fig. 2 の中間に示したように

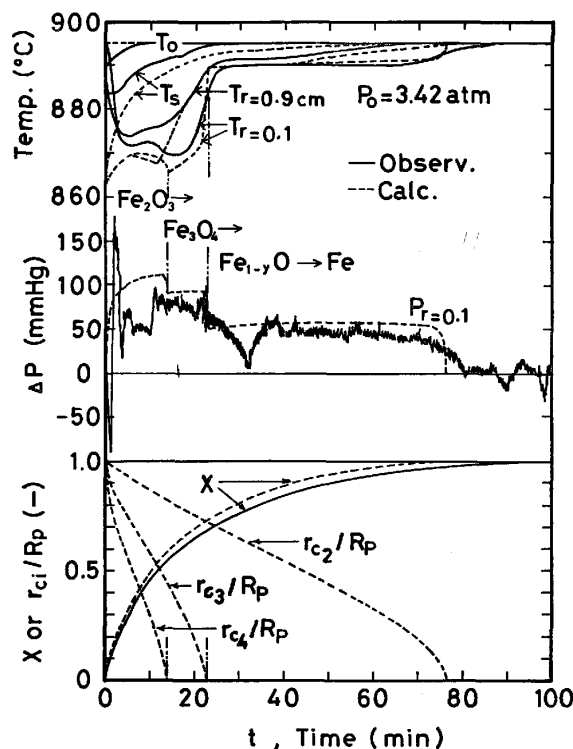


Fig. 2. Variations of temperatures T , pressure difference ΔP , and dimensionless reaction-interface r_{ci}/R_p within the solid sphere and fractional reduction X during reduction of hematite by H₂ at the pressure of $P_0 = 3.42$ atm.

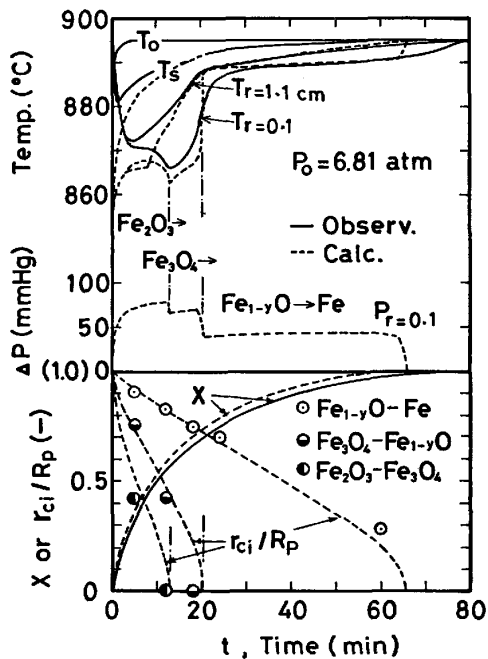


Fig. 3. Variation of T , ΔP and r_{ci}/R_P within the sample sphere and X during reduction of hematite by H_2 at $P_0=6.81$ atm.

ΔP の測定は常圧下の測定と異なり、反応管内の全圧の変動が ΔP の変動となつて現れ、この振幅は高圧になる程大きくなり、5 atm 以上で ΔP が判別できる測定結果は得られなかつた。

球中心 ($r=0.1$ cm) の温度は Fig. 2~4 のいずれも反応の進行に対応した変化を見せており、周囲との温度差は圧力の増加と共に大きくなり、27.1 atm で最高 33 °C を示した。Fig. 3 の下部に還元途中の試料球断面から測定した3つの無次元反応界面半径 r_{ci}/R_P の変化を

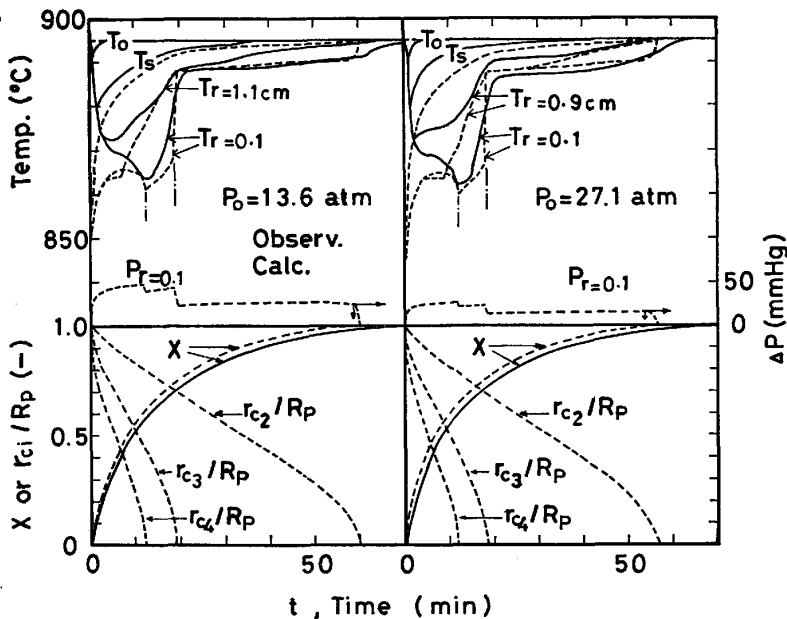


Fig. 4. Variations of T , ΔP and r_{ci}/R_P within the sample sphere and X during reduction of hematite by H_2 .

丸印でプロットした。

Fig. 2~4 には 3.4~27.1 atm の圧力を変えた場合の非等温・非等圧解析法による計算結果も破線で示した。この計算では常圧下の研究で報告⁷⁾した透過率と等圧拡散の測定から得られた構造係数と熱拡散率の測定から得られた有効熱伝導度およびその他の数値をそのまま用いた。計算結果と実験結果はほぼ一致しており、特に球中心の温度が極小値を示す時間と上昇して一定値を維持し始める時間、すなわち Fe_2O_3 と Fe_3O_4 が消失する時間の計算値と実測値はいずれの圧力においてもよい一致を示している。また、Fig. 3 の下部に示した r_{ci}/R_P の計算による曲線も球の断面から測定した実測値とよい一致を示している。

参考のため、Fig. 2~4 の中間に ΔP の計算結果を破線で示した。 ΔP は周囲圧力が高くなる程小さくなり、高圧下では ΔP の影響が小さくなることを示唆している。

球の中心と周囲との温度差は計算値も実測値も圧力が増加すると大きくなっている。これは圧力が増加すると反応速度 m_A が大きくなり、反応熱 ΔH_A との積 $m_A \Delta H_A$ が負の値として大きくなるのに対して、計算では生成物層の熱伝導度を圧力に無関係な定数として計算しているからであり、実際の熱伝導度も圧力によつてそれ程増加しないからである。

還元率曲線の計算値は実測値よりもわずかに大きくなつており、還元の終わりを示す球中心の温度が周囲温度に等しくなる時間においても計算値は実測値よりもわずかに大きくなっている。詳しくは後述するが、Fe 層の構造係数 $\epsilon_{o_2}=0.16$ を 0.13 に替えて再計算すると還元

初期を除き両者はよく一致した。

還元初期の温度降下が計算値では実測値よりも著しく速く低下し、高圧になる程その差は著しい。この原因は2つある。1つは村山ら⁹⁾も指摘しているように擬定常近似を用いた結果、固体顕熱の影響が無視されたためである。

もう1つは計算では還元開始時点で球内にも周囲にも N_2 は存在せず、水素のモル分率を 1.0 と仮定したことによるものである。実験データの開始時間は入口で N_2 から H_2 に切り換えて、 H_2 が切り換えバルブからピストンフローで試料球の位置まで流れた時間を補正して決めている。実際には気体はピストンフローで流れるとは限らず、混合が生じ、その開始時点では水素のモル分率は 1.0 にはならない。

特に球内の H_2 が N_2 と完全に置換するためにはある程度の時間を必要とする。そして、この影響は還元速度の速くなる高圧下で著しくなり、還元率曲線の立ち上がり部分でも現れる。Fig. 2~4 では還元率の計算値は実測値よりも常に上回っているため不明確であるが、Fe層の構造係数 $c_{O_2}=0.16$ を 0.13 に替えて計算すると還元率が 0.5 以上ではよく一致するが、0.5 以下では実験結果は計算結果をわずかに下回り、その傾向は高圧になる程明瞭になった。黒豆ら⁴⁾の報告でも 800°C の還元率曲線の立ち上がり部分でこの違いが顕著に現れている。

Fig. 5 に平均還元速度の圧力による変化を実測値は丸印で、計算値は破線で示した。還元初期には N_2 の混合による実測値の遅れがあり、 $X > 0.95$ では Fe- $Fe_{1-y}O$ 界面がみかけ上消失しても還元は完全に終了せず、未反応核モデルに基づく計算結果と矛盾が生ずる。そこで、 $X=0.9$ までの平均還元速度を各圧力における還元速度の代表値とした。破線による計算結果は実験結果よりも幾分高い値を示しており、その傾向は高圧になる程著しい。

Fig. 5 の実線は $c_{O_2}=0.13$ とした場合の計算結果で

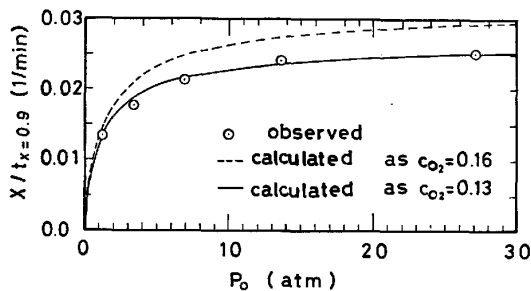


Fig. 5. Comparison between the observed and the calculated reduction rates from three-interface model.

ある。丸印で示した実測値とよく一致している。

Fig. 5 の計算結果と実験結果のいずれも圧力が増加すると還元速度は増加するが、その増加する割合、すなわち加圧効果は圧力の増加と共に小さくなることを示している。

$c_{O_2}=0.16$ の値は 15 個の試料片の常温における等圧拡散実験による測定値の平均値であり、その標準偏差は 0.04 である。還元の実験結果によく適合する $c_{O_2}=0.13$ の値は標準偏差の範囲内にあり、両者の値のわずかな差は還元初期の N_2 の混合による遅れと反応界面が必ずしも明確な線で区切られていない点を考慮するとよい一致と言える。

以上のように、非等温・非等圧解析法による計算結果は実験結果と還元初期を除きよく一致し、圧力を変えた場合の高圧下の還元反応にも適用できることを示した。そこで、次節以降にこの計算に用いた数値を基準として個々の速度パラメータの値が変化した場合の還元速度とその圧力依存性の変化について検討する。ただし、 c_{O_2} の値は実験結果をより忠実に表現するという観点から 0.13 の数値を用いる。

3.2 個々の速度過程の圧力依存性

総合的な還元速度の圧力効果、すなわち圧力依存性の停滞現象を検討するためには、初めに個々の速度過程の圧力依存性を知る必要がある。

Fig. 6 に 3 界面未反応核モデルによる水素のモル流束 N_{A_i} の変化と各界面における反応速度 m_{A_i} 、モル分率 $x_{A_{C_i}}$ と平衡モル分率 $x_{A_{E_i}}$ を示した。水素が気体境界膜と生成物層を通過して Fe- $Fe_{1-y}O$ 界面で消費される速

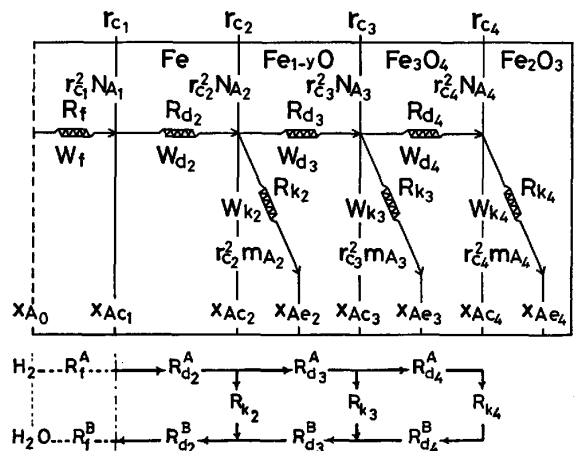


Fig. 6. Flow diagram of H_2 for interrelation among mole fluxes N_{A_i} , chemical reaction rates m_{A_i} , mole fractions $x_{A_{C_i}}$, equilibrium mole fractions $x_{A_{E_i}}$ and resistances of gas film, product layers and chemical reaction rates, R_f , R_{d_i} and R_{k_i} , based on the three-interface model.

度は Fig. 6 から次のように表される⁷⁾.

$$r_{c_1}^2 N_{A_1} = r_{c_2}^2 N_{A_2} = r_{c_2}^2 m_{A_2} + r_{c_3}^2 N_{A_3} \dots\dots\dots (1)$$

$$r_{c_1}^2 N_{A_1} = r_{c_1}^2 C k_{mA} (x_{A_0} - x_{Ac_1}) \dots\dots\dots (2)$$

$$r_{c_2}^2 N_{A_2} = C D_{oA}^* (x_{Ac_1} - x_{Ac_2}) / (1/r_{c_2} - 1/r_{c_1}) \dots\dots (3)$$

$$r_{c_2}^2 m_{A_2} = r_{c_2}^2 C_{S_2} k_{S_2} (x_{Ac_2} - x_{Ae_2}) \dots\dots\dots (4)$$

r_{c_1} は反応界面半径, ただし r_{c_1} は球表面半径, k_{mA} は物質移動係数, C_{S_2} は $Fe_{1-y}O$ 層の化学量論係数を含む固体濃度, k_{S_2} は化学反応速度定数, そして $C (= P/R_g T)$ は気体の全濃度で圧力 P を含む. R_g は気体定数である. (2)式は気体境界を通る H_2 の移動速度, (3)式は Fe 層を通る拡散速度, (4)式は r_{c_2} 界面における化学反応速度である. 個々の速度過程の圧力依存性を知るためには $C k_{mA}$, $C D_{oA}^*$ と $C k_{S_2}$ の圧力依存性を検討すればよい.

気体境界の H_2 の移動速度項 $C k_{mA}$ は RANZ and MARSHALL の式から次式が得られる.

$$C k_{mA} = \frac{D_{AB}^o}{2 R_g T R_P} \times \left[2 + 0.6 \left(\frac{\mu_m}{\rho_m D_{AB}^o / P} \right)^{1/3} \left(\frac{2 R_P u_0 \rho_m}{\mu_m} \right)^{1/2} \right] \dots\dots\dots (5)$$

$D_{AB}^o (= P D_{AB})$ は 1 atm における分子拡散係数の値である. 一般に D_{AB} は P の一次に反比例するので D_{AB}^o は圧力に無関係な定数である. μ_m は H_2 と H_2O の混合粘度で圧力依存性は極めて小さく, 圧力に無関係な定数とみなせる. ρ_m は H_2 と H_2O の混合気体の密度で圧力に一次に比例する. 従つて, 流速 u_0 が一定となる条件を選べば $C k_{mA}$ は圧力の 1/2 次式になる. もし, 黒豆⁴⁾のように $P u_0 = \text{const.}$ となる条件を選べば $C k_{mA}$ は圧力に無関係な定数となる.

次に生成物層内拡散速度項 $C D_{oA}^*$ は次のように表される⁷⁾.

$$C D_{oA}^* = \frac{1/R_g T}{\frac{x_m + H_m/K_A}{m K_A + H_m x'_m} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{c_0 D_{AB}^o}} \dots\dots\dots (6)$$

$$x_m = x_A + m x_B, \quad x'_m = x_B + m x_A \dots\dots\dots (7)$$

$$H_m = c_2 \bar{r}_P^2 / \mu_m, \quad K_A = c_1 \bar{r}_P / \sqrt{R_g T / M_A} \dots\dots\dots (8)$$

$$m = K_B / K_A = \sqrt{M_A / M_B} \dots\dots\dots (9)$$

H_m は粘性流れ係数, K_A は Knudsen 拡散係数, M_A , M_B は分子量, c_0 , $c_1 \bar{r}_P$, $c_2 \bar{r}_P^2$ が構造係数である. P が無限大になると (6)式は次のように生成物層内の分子拡散が律速している値に等しくなる.

$$C D_{oA}^* = C \cdot c_0 D_{AB} \dots\dots\dots (10)$$

Fig. 7 は先の計算に用いた Fe 層の構造係数の値を基準に, 3 種の構造係数の値を変えた場合の $C D_{oA}^*$ の

	c_0 (-)	$c_1 \bar{r}_P$ (cm)	$c_2 \bar{r}_P^2$ (cm ²)
(1)	0.13	2.2×10^{-5}	4.6×10^{-10}
(2)	0.52	"	"
(3)	0.0325	"	"
(4)	0.13	8.8	"
(5)	"	0.55	"
(6)	"	2.2	18.4
(7)	"	"	1.15

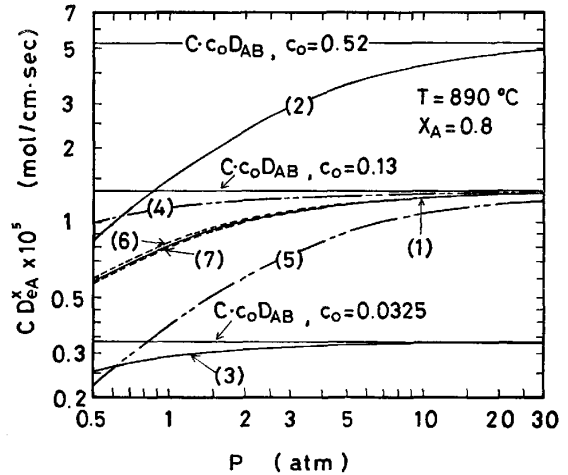


Fig. 7. Effect of structural constants of product layer on the dynamic effective diffusivity.

圧力変化について (6)~(9)式を使つて計算した結果である. 縦軸に $C D_{oA}^*$, 横軸に P をとつているので曲線の勾配が $C D_{oA}^*$ の圧力依存性を示す. (2)と(3)の実線は基準曲線(1)の c_0 の値を4倍と1/4倍にした場合である. c_0 を大きくすると $C D_{oA}^*$ は大きくなり, $C \cdot c_0 D_{AB}$ の値も大きくなつてその圧力依存性も大きくなる. 2点鎖線の(4)と(5)は $c_1 \bar{r}_P$ の値を4倍と1/4倍にした場合である. $c_1 \bar{r}_P$ を大きくすると $C D_{oA}^*$ は大きくなるが圧力依存性は小さくなる. 破線の(6)と(7)は $c_2 \bar{r}_P^2$ の値を4倍と1/4倍にした場合である. いずれも曲線(1)からほとんど変化せず, $c_2 \bar{r}_P^2$ の変化の $C D_{oA}^*$ に及ぼす影響は小さいことを示している.

最後に, 反応界面における化学反応速度過程の圧力依存性であるが, これまでの酸化鉄の還元反応における速度論的研究で正しい界面反応速度式についての結論は出ていない. そして, その圧力依存性についても確定していない. 本報告では k_S は圧力に無関係な定数としてシミュレーションを行い, その計算結果は実験結果の圧力依存性と一致した. 従つて, 次節以降も反応速度項 $C k_S$ は圧力の一次に比例するものとして解析を進める.

3.3 個々の速度過程の総括還元速度に寄与する割合

1 界面反応では個々の速度過程の抵抗の割合から総括還元速度に寄与する割合を容易に評価することができた. 反応界面が複数になると Fig. 6 の下部に示したよ

うに反応界面と同数の気体の並列流れが生じ、抵抗の割合をそのまま速度過程の寄与する割合におきかえることはできない。各反応界面で消費する水素の割合も考慮しなければならない。

そこで、必然的に考えられるのが電気の仕事率 W (ワット) に類似の概念である。すなわち、電流に相当する N_{A_i} , m_{A_i} と電圧に相当する x_{Ac} , x_{Ae} との積 W の概念である。気体境界膜、生成物層内拡散と化学反応の各速度過程で行われる仕事率 W_f , W_{d_i} , W_{k_i} は次のように定義される。

$$W_f = r_{c_1}^2 N_{A_1} (x_{A_0} - x_{Ac_1}) \dots\dots\dots (11)$$

$$W_{d_i} = r_{c_i}^2 N_{A_i} (x_{Ac_{i-1}} - x_{Ac_i}) \dots\dots\dots (12)$$

$$W_{k_i} = r_{c_i}^2 m_{A_i} (x_{Ac_i} - x_{Ae_i}) \dots\dots\dots (13)$$

電流の類推からすると $r_{c_i}^2$ の項は含まれないのであるが、球に適用する場合に便利なので上記のようにした。Fig. 6にこの速度過程の仕事率 W , 抵抗 R , 電流に相当する N_{A_i} , m_{A_i} と電圧に相当する x_{Ac_i} , x_{Ae_i} の関係を示した。この W を用いると次式のような加成性が成立し、各項の総括還元速度に寄与する割合 w を求めることができる。

$$W_T = W_f + \sum_{i=2}^4 W_{d_i} + \sum_{i=2}^4 W_{k_i} \dots\dots\dots (14)$$

$$w_f = W_f/W_T, \quad w_{d_i} = W_{d_i}/W_T, \quad w_{k_i} = W_{k_i}/W_T \dots\dots\dots (15)$$

Fig. 8 (a) は(11)~(15)式を使って非等温・非等圧解析法により求めた1.01 atmにおける w の計算結果である。 w は X の進行と共に変化し、還元初期には気体境界膜と界面反応の割合が大きく、後半には生成物層内拡散の割合が大きくなる。更に生成物層の内訳も知ることができ、還元初期には Fe_3O_4 層と $Fe_{1-y}O$ 層が生成物層の中で大きな割合を占めているが、 X が0.5以上になるとFe層の割合が大きくなる。 X が0から1までの全体を通して見るためにはそれぞれの面積を比較すればよい。Fig. 8 (a)では $w_f : w_d : w_k$ は0.20 : 0.62 : 0.18となり生成物層内拡散の割合が最も大きい。その内訳は Fe_3O_4 層が0.03, $Fe_{1-y}O$ 層が0.15, Fe層が0.44とFe層内の拡散過程が最も大きな割合を占めている。

Fig. 8(b), (c)は周囲圧力を3.42 atmと27.1 atmにした場合である。3.42 atmにおける $w_f : w_d : w_k$ の面積比は0.21 : 0.69 : 0.10, 27.1 atmでは0.17 : 0.81 : 0.02となる。明らかに圧力が増加すると化学反応速度の割合が減少し、生成物層内拡散の割合が増加する。

以上のように個々の速度過程の総括還元速度に寄与す

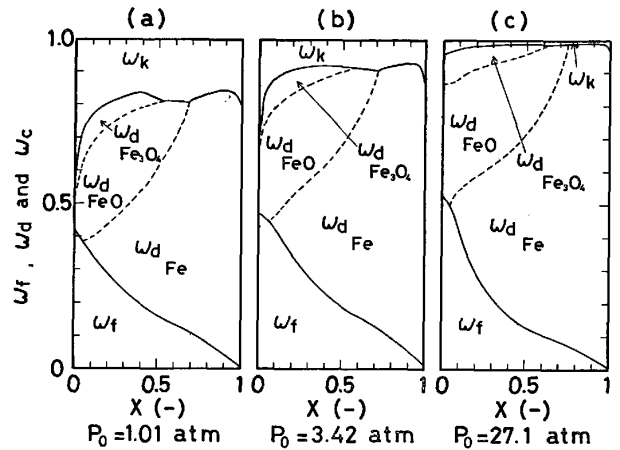


Fig. 8. Work ratio of individual rate steps in the reduction process at constant velocity, $u_0=2\text{cm/s}$.

る割合を電気の仕事率に類似の概念 W を使つて表現すると、反応界面が複数になる場合をも明瞭に理解できる。

3.4 還元速度の圧力依存性におよぼす速度パラメータの影響

Fig. 9にFe層の構造係数の値を変えた場合の $X=0.9$ までの平均還元速度の圧力変化について計算した結果を示した。実線(1)は $c_{O_2}=0.13$ とした場合のFig. 5の実線と同一である。実線(2), (3)は c_{O_2} を4倍と1/4倍にした場合である。 c_{O_2} が大きくなると還元速度と曲線の圧力勾配、すなわち圧力依存性は共に大きくなる。破線(4)と(5)はFe層の K_A に関する構造係数 $c_1 \bar{r}_{P_2}$ を4倍と1/4倍にした場合である。そして2点鎖線は c_{O_1} 一定とした時の $D_{O_A}^*$ の最大値 $D_{O_A1}^* = c_{O_1} D_{AB1}$ を用いた場合の計算結果である。 $c_1 \bar{r}_{P_2}$ が大きくなると還元速度は速くなるが $D_{O_A}^* = c_0 D_{AB}$ の曲線よりは速くならず、圧力依存性は小さくなる。粘性流れ係数 H_m に

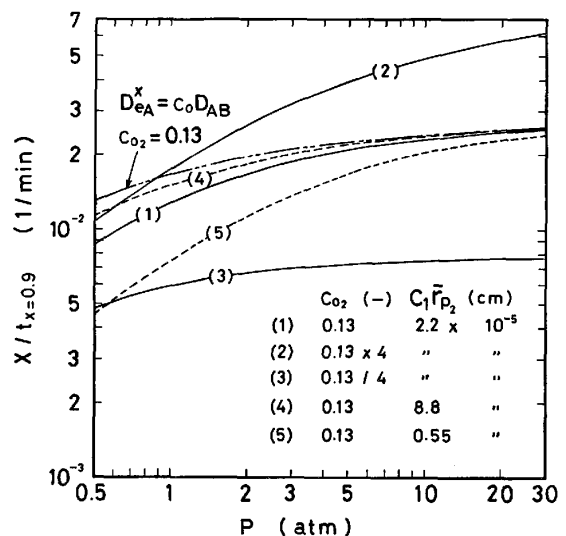


Fig. 9. Effect of structural constants of Fe layer on the overall reduction rates.

関する構造係数 $c_2 r_P^2$ を 4 倍と 1/4 倍にした場合の計算も行つたが基準曲線 (1) とほとんど変わらず、還元速度とその圧力依存性は $c_2 r_P^2$ の変化に無関係であつた。

Fig. 10 に化学反応速度と気体流速 u_0 を変えた場合の $X=0.2, 0.5, 0.8$ における還元速度 dX/dt の計算結果を示した。実線 2, 3 は化学反応の頻度因子 k_{S01} を 4 倍と 1/4 倍にした場合である。図中の表には k_{S02} のみを記したが k_{S03} と k_{S04} も同時に 4 倍と 1/4 倍にして計算した。 $X=0.2, 0.5, 0.8$ のいずれにおいても k_{S01} が大きくなると還元速度は速くなるが、その圧力依存性は小さくなる。破線 4, 5 は u_0 を 4 倍と 1/4 倍にした場合である。 $X=0.2$ では u_0 が大きくなると還元速度は速くなり、その圧力依存性もわずかに大きくなる。 $X=0.8$ では気体境界膜過程の割合は 0.1 以下になり、 u_0 の変化は還元速度とその圧力依存性にほとんど影響しない。 $X=0.9$ までの平均還元速度に及ぼす k_{S01} と u_0 の影響についての計算も行つたがその計算結果は Fig. 10 の $X=0.6$ としたときの計算結果とほぼ一致した。

3 界面未反応核モデルに基づく計算結果の Fig. 9, 10 の曲線の性質を一括して把握することと、その普遍性を確かめるために 1 界面未反応核モデルを使つて検討した。式の誘導と展開は Appendix に記述した。その結果、次のような結論が得られた。

圧力依存係数 ϕ° が大きくなると還元速度とその圧力依存性は共に大きくなる。 ϕ° は次式で表される。

$$\phi^\circ = \frac{(1/ak_S C_{S0}) + r_c(1-r_c/R_P)/mK_A}{r_c^2/k_{mA} R_P^2 + r_c(1-r_c/R_P)/c_0 D_{AB}^\circ} \dots (16)$$

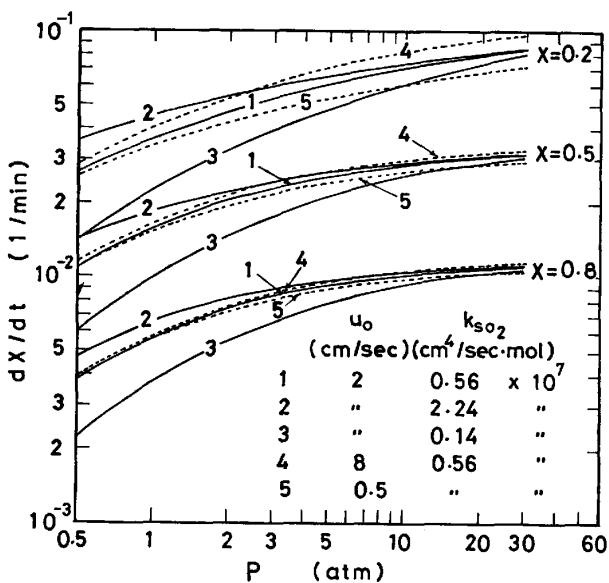


Fig. 10. Effect of gas velocity and frequency factors of chemical reaction rate on the overall reduction rates.

k_S, k_A が一定で $c_0 D_{AB}^\circ, k_{mA}^\circ$ が大きくなると還元速度とその圧力依存性は共に大きくなる。 $c_0 D_{AB}^\circ, k_{mA}^\circ$ が一定で P, k_S, k_A が大きくなると還元速度は速くなるが圧力依存性は小さくなり、生成物層内の分子拡散が律速する速度に漸近する。水素のみで行われる還元反応では H_m の変化は還元速度にほとんど影響しない。以上の結論は Fig. 9, 10 の計算結果と一致し、Reynolds 数が 100 以下の領域で粒径、圧力、温度が本報告と異なる条件でも成立する。

4. 結 言

1) 3 界面未反応核モデルに基づく非等温・非等圧解析法により、高圧下の水素還元過程における酸化第 2 鉄単一球 (直径 3.3 cm) の還元率、球内の温度と反応界面半径の時間変化についてシミュレーションを行つた。温度 895°C, 圧力 1~27 atm, 流速 2 cm/s で行つた実験結果とシミュレーションの結果は一致し、非等温・非等圧解析法が高圧下の還元反応にも有効であることを示した。

2) 還元速度とその加圧効果は圧力依存係数 ϕ° が大きくなると増加する。 k_S, K_A 一定で $c_0 D_{AB}^\circ, k_{mA}^\circ$ が大きくなると還元速度とその加圧効果は増加し、加圧効果はより高圧まで持続する。 $c_0 D_{AB}^\circ, k_{mA}^\circ$ が一定で P, k_S, K_A が大きくなると還元速度は増加するが加圧効果は減少する。加圧効果の停滞は生成物層内の分子拡散が律速になると生ずる。気体流速が大きくなると還元初期では還元速度は増加し、加圧効果もわずかに増加するが、平均還元速度で見ると還元速度はわずかに増加するが加圧効果にほとんど影響しない。水素のみで行われる還元反応では H_m の変化は還元速度とその加圧効果にほとんど影響しない。

Appendix

還元速度 m_A は球表面と反応界面におけるモル分率を消去すると次式のように表される¹⁰⁾。

$$m_A = a C_{S0} (-dr_c/dt) = \frac{(P/R_g T)(x_{A0} - x_{Ae})}{\frac{1}{ak_S C_{S0}} + \frac{r_c^2}{k_{mA} R_P^2} + \frac{r_c(1-r_c/R_P)}{D_{AB}^\circ}} \dots (A.1)$$

a は化学量論係数、 C_{S0} は固体初期濃度、 R_P は球半径である。 (A.1) 式に本文 (5), (6) 式を代入し、 P を無限大にすると次のように生成物層内分子拡散律速の式になる。

$$m_A = C \cdot c_0 D_{AB}(x_{A0} - x_{Ae}) / r_c(1-r_c/R_P) \dots (A.2)$$

$x_A > 0.8$ では (7) 式で $x_m = 1, x'_m = m$ と近似でき、 (6) 式は次のように簡略化される。

$$1/D_{\text{eA}}^{\circ} = P/c_0 D_{\text{AB}}^{\circ} + 1/mK_A \quad \text{..... (A.3)}$$

(A.1) 式に (A.3) 式を代入し、整理すると

$$m_A = AD/(\phi^{\circ}/P + 1), \quad \phi^{\circ} = D/B \quad \text{..... (A.4)}$$

$$A = (x_{A_0} - x_{A_e})/R_g T \quad \text{..... (A.5)}$$

$$1/B = 1/ak_S c_{S_0} + r_c(1-r_c/R_P)/mK_A \quad \text{..... (A.6)}$$

$$1/D = r_c^2/k_{mA} R_P^2 + r_c(1-r_c/R_P)/c_0 D_{\text{AB}}^{\circ} \quad \text{..... (A.7)}$$

$$D_{\text{AB}}^{\circ} = PD_{\text{AB}}, \quad k_{mA}^{\circ} = Pk_{mA} \quad \text{..... (A.8)}$$

(A.4)~(A.8) 式は $k_S, K_A, k_{mA}^{\circ}, D_{\text{AB}}^{\circ}$ または P が大きくなると m_A が増加することを示す。 k_{mA}° は P の関数であるが、(5)式が示すように Reynolds 数が 100 以下の小さい領域では P が変化してもわずかしか変化しないので P に無関係な定数と仮定する。 D_{AB}° も P に無関係であり、(A.7) 式の D は P に無関係な定数となる。(A.4) 式を P または ϕ° で微分すると、

$$dm_A/d\phi^{\circ} = AB/(1+\phi^{\circ}/P)^2 \quad \text{..... (A.9)}$$

$$dm_A/dP = (A/B)/(1/B+P/D)^2 \quad \text{..... (A.10)}$$

$$d(dm_A/dP)/d\phi^{\circ} = 2ADP/(\phi^{\circ}+P)^3 \quad \text{..... (A.11)}$$

(A.9)~(A.11) 式の右辺はいずれも正の実数であるから、次のような結論が得られる。

(A.9), (A.11) 式は ϕ° が増加すると m_A と dm_A/dP が共に増加することを示す。(A.4), (A.10) 式は B が一定で D が増加すると m_A と dm_A/dP が共に増加し、 B, D が一定で P が増加すると m_A は増加するが dm_A/dP は減少することを示す。(A.4), (A.11) 式は D が一定で B が増加すると m_A は増加するが、 ϕ° が減少するので dm_A/dP が減少することを示す。

記号

- a : 化学量論係数 (—)
- C : 気体の全濃度, $=P/R_g T$ (mol/cm³)
- C_{S_0} : 試料球の Fe₂O₃ の初期濃度 (mol/cm³)
- C_{S_2} : 化学量論係数を含む FeO の濃度, $=2.11C_{S_0}$ (mol/cm³)
- c_0 : 分子拡散係数 D_{AB} に関する構造係数 (—)
- $c_1 \bar{r}_P$: Knudsen 拡散係数 K_A に関する構造係数 (cm)
- $c_2 \bar{r}_P^2$: 粘性流れ係数 H_m に関する構造係数 (cm²)
- D_{AB} : 分子拡散係数 (cm²/s)
- D_{AB}° : 1 atm における分子拡散係数, $=PD_{\text{AB}}$ (atm·cm²/s)
- D_{eA}° : (6) 式で定義したモル分率基準のダイナミックな有効拡散係数 (cm²/s)
- H_m : (8) 式で定義した粘性流れ係数 (cm²/s)

K_A : (8) 式で定義した Knudsen 拡散係数 (cm²/s)

k_{mA} : 物質移動係数 (cm/s)

k_{mA}° : 1 atm における物質移動係数, $=Pk_{mA}$ (atm·cm/s)

k_S, k_{S_0} : 化学反応速度定数, 頻度因子 (cm⁴/mol·s)

M_A : 分子量 (g/mol)

m : $=K_B/K_A = \sqrt{M_A/M_B}$ (—)

m_A : 単位面積当たりの反応速度

N_A : モル流束 (mol/cm²·s)

P : 圧力 (atm, g/cm²·s²)

R_g : 気体定数 (g·cm²/s²·mol·deg)

r_c : 反応界面半径, ただし $r_{c1} = R_P$ は球の半径 (cm)

T : 温度 (°C, K)

t : 時間 (min, s)

u_0 : 流速 (cm/s)

W, w : (11)~(15) 式で定義した. (mol/s), (—)

X : 還元率 (—)

x_A : モル分率 (—)

x_m, x_m' : (7) 式で定義した. (—)

ϕ° : (16) 式で定義した圧力依存係数 (atm, g/cm²·s²)
<添字>

A, B : 気体成分 H₂, H₂O

c, d, f : 反応界面, 生成物層, 気体境膜

e : 化学平衡

k : 化学反応速度過程

0, 1 : 周囲気体流れ, 球表面

2, 3, 4 : Fe, FeO, Fe₃O₄ の各生成物層または Fe-FeO, FeO-Fe₃O₄, Fe₃O₄-Fe₂O₃ の各反応界面

文 献

- 1) W.M. McKEWAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), p. 387
- 2) N.A. WARNER: Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), p. 163
- 3) R.H. SPITZER, F.S. MANNING, and W.O. PHILBROOK: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 726
- 4) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 23
- 5) S. OTANI, N. WAKAO, and J.M. SMITH: AIChEJ., 11 (1965), p. 439
- 6) R.D. GUNN and C.J. KING: AIChEJ., 15 (1969), p. 507
- 7) 佐藤享司, 西川泰則, 田村 勇: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1137
- 8) Y. NAKANO, M. ISHIDA, T. AKEHATA, and T. SHIRAI: Metall. Trans., 6B (1975), p. 429
- 9) 村山武昭, 石松節生, 沢村企好: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1090
- 10) 石田 愈: 博士論文, 東京工業大学 (1969), p. 2-2