

© 1983 ISIJ

水素還元過程における酸化鉄単一球内の 圧力増加と温度降下

論文

佐藤 享司*・西川 泰則*・田村 勇*

Pressure Increase and Temperature Fall within a Hematite Sphere during Reduction by Hydrogen

Kyōji SATŌ, Yasunori NISHIKAWA, and Isamu TAMURA

Synopsis :

A sample sphere of hematite, 3.3 cm in diameter, was reduced by H_2 and the variations of pressure and temperature within the sphere were continuously measured. At a reduction temperature of $895^\circ C$, the pressure and the temperature at the center of the sphere became 116 mmHg higher and $23^\circ C$ lower respectively than those in the ambience. The variations of the pressure increase and the temperature fall were simulated according to the unreacted-core shrinking model with 3 reaction interfaces using a concept of the dynamic effective diffusivity. The calculated results were consistent well with the experimental results and the following conclusions were obtained.

- 1) The variations of pressure and temperature within the sphere reflected the progress of the reduction steps of Fe_2O_3 and gave useful information for the analysis of the consecutive reaction proceeding with multiple reaction interfaces.
- 2) The effect of the pressure increase on the overall reduction rate was considered to be remarkable, because the rate calculated on the isobaric assumption was much faster than the experimental one.
- 3) The difference in temperature between the center and the ambience of the sphere was not so large that the calculated results for isothermal and non-isothermal conditions gave almost the same overall reduction rate.

1. 緒 言

鉄鉱石ペレットの水素による還元反応速度の研究は数多く行われているが、必ずしも十分な解明がなされているとはいえない。その原因は Fe_2O_3 から Fe_3O_4 , $Fe_{1-y}O$, Fe へと多段で反応が進行し、未反応核モデルが適用できるような明確な反応界面をもつて進行する場合でも速度パラメータの数は1界面反応に較べて3倍になり、これら速度パラメータの決定が困難になるからである。このような多段の逐次反応を取扱うためには理論的検討はもちろんであるが、実験的にも多面的な速度情報を得るための測定技術の進展が要求される。

村山ら¹⁾と原ら²⁾は還元過程におけるペレット内の温度を測定し、原らは3界面未反応核モデルにより解析を行い、ペレット内の温度が多段逐次反応を反映して、反応熱に対応した変化を示すことを認めた。しかし、村山らと原らのいずれも計算結果の妥当性を証明するのに必要な有効熱伝導度と有効拡散係数に推定値を用いている。

中野ら³⁾は底のある内径 15 mm の石英管内に酸化第

二鉄粉末を充填し、上部に H_2 を流して $900^\circ C$ で還元させると、粉末充填層内部に 120 mmHg の圧力増加が生ずることを見出した。新たにダイナミックな有効拡散係数の概念を提案し、この圧力増加の現象を説明するのに成功している。

本報告では、直径約 35 mm の酸化第二鉄単一球を作成し、水素還元過程における試料球内の圧力と温度を連続的に同時測定した。還元途中に取り出した試料球の断面から3段階の反応界面位置の変化を測定するとともに、3種の還元生成物層を切り出し、有効拡散係数を決めるのに必要な構造係数および有効熱伝導度を別個に測定した。そして、中野らの有効拡散係数の概念を導入して、3界面未反応核モデルに基づく非等温・非等圧解析法によるシミュレーションを行い、実験結果と比較、検討した。

2. 実験方法

2.1 試料球の作成

特級試薬 Fe_2O_3 粉末とベントナイトを所定の割合で混合し、金型成型機により 0.15 ton/cm^2 の圧力で粉体

昭和 57 年 8 月 5 日受付 (Received Aug. 5, 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)

Table 1. Chemical composition of the sample spheres. (wt%)

Sample	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
A	85.0	11.7	2.4	0.43	0.17	0.26	0.06
B	90.0	7.0	2.0	0.22	0.07	0.22	0.07

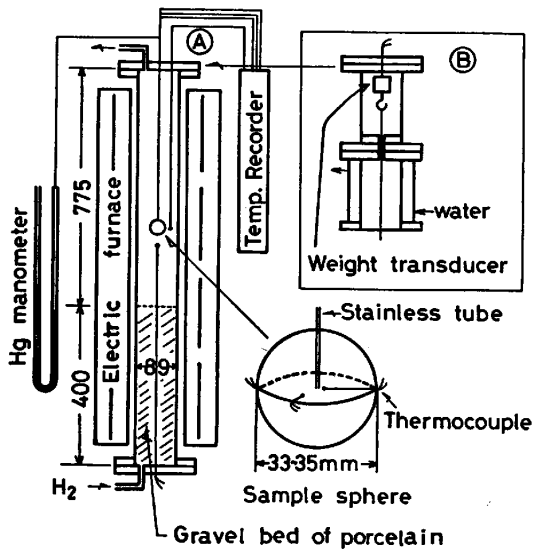


Fig. 1. Experimental apparatus.

から直接、直径 4.0 cm の球状に成型した。さらにラバープレスを用いて 2 t/cm^2 の液圧で均一に圧縮した。この試料球の表面から中心に向かって直径 1.5~2.0 mm、深さ 3~5 mm の穴を 4ヶあけたのち、空気雰囲気電気炉で昇温速度 20°C/h 、 1130°C 、10 h 維持、降温速度 20°C/h の焼成条件で焼成した。

試料球は 2 種類作成した。試料球に混入するベントナイトは不純物の影響を避けるためにできる限り少量に留めたかったが、一定量以上混入しないと還元実験中にひび割れが生じた。Sample A の酸化鉄試薬では 15%、Sample B の試薬では 10% の混入が必要であった。Table 1 にこれら試料球の化学分析値を示した。Sample A の平均半径は 1.65 cm、B では 1.74 cm、平均見掛密度は A では 3.30 g/cm^3 、B では 3.61 g/cm^3 であった。なお、両者とも Fe^{++} の存在しないことを化学分析で確認した。

2.2 実験装置ならびに実験方法

Fig. 1 に実験装置の概要を示した。図の右側下部に示したように、焼成後試料球の中心に圧力測定用の外径 1.0 mm ステンレスパイプ 1 本を、他に球中心と中心から約 10 mm、および球表面の 3 個所の温度を測定するために $0.3 \text{ mm}\phi$ 白金・白金ロジウム熱電対 3 対を挿入し、Sauereisen cement で接着した。この試料球を Fig. 1 の左側反応管内に吊し、試料球の圧力測定用パイプの

一端を水銀マンメータに接続した。反応管出口から水銀マンメータまでのパイプは水蒸気の凝縮を防ぐために細いニクロム線を巻いて保温した。球内の温度測定用の熱電対もまた温度記録計に接続した。

実験は 1°C/min の昇温速度で所定温度まで昇温したのち、 N_2 を下部より所定流速の H_2 と同一流速で流した。一定温度維持の確認後 H_2 に切り換えて球内部の圧力と温度の変化を連続的に測定した。重量変化の測定では、Fig. 1 の右側上部に示した測定容器②を反応管上部のフランジ①をはずして取り付け、反応管内部に吊り下げた試料球の白金鎖とつないだ。圧力・温度測定の時と同一条件で還元し、試料球の重量減少を測定した。重量測定用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。断面測定のための試料球は所定時間還元させた後、 N_2 に切り換え、5 min 後に反応管の入口、出口を閉じて大気圧より 0.5 atm 高い状態で封圧し、反応管が室温まで冷却したのち取り出した。

還元温度は中野ら⁴⁾が 900°C で一連の研究を行っているので、データの比較と物性値の引用の便から Sample A では 900°C を設定した。しかし、Sample B では 900°C 以下で還元すると割れてしまうので 955°C で行った。Sample B の流速は 4 cm/s (20°C) としたが、Sample A ではのちの高圧下における還元実験⁵⁾ との関連から 2 cm/s とした。

3. 実験結果

Photo. 1 は Sample B を 955°C で 9 min 還元した試料球の断面写真である。一番外側が灰色、その内側が濃黒色、写真では識別が困難であったので白い点線で示したが、外側の白い点線の内側は紫色を帯びており、更にその内側は赤色層であることが肉眼で識別できる。各層について X 線回折で検査した結果、外側から順に Fe 、 Fe_{1-y}O 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 であることが確認された。この断面観察から酸化第二鉄の還元反応は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 、

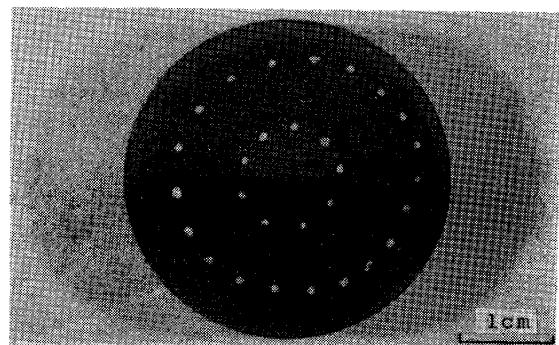


Photo. 1. Cross-sectional view of partially reduced spherical sample.

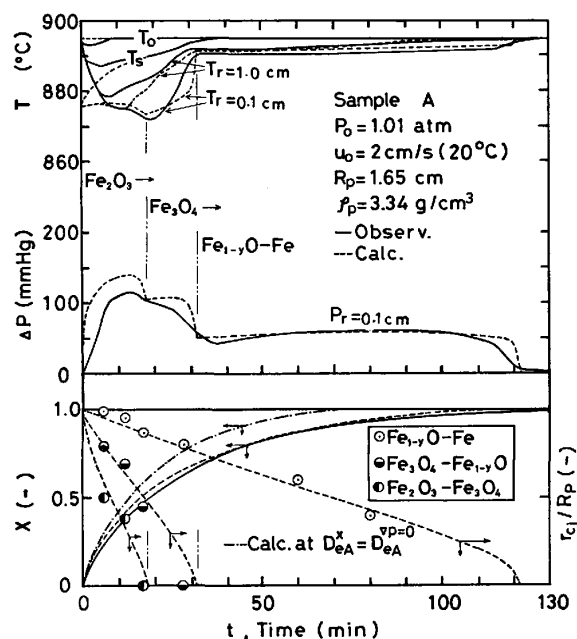


Fig. 2. Variations of pressure and temperatures within spherical sample A of Fe_2O_3 and their simulated computations with time.

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{1-y}\text{O}$, $\text{Fe}_{1-y}\text{O-Fe}$ の 3 つの反応界面を形成しながら進行する多段反応であることが確認できた。

Fig. 2 に Sample A の実験結果を実線で示した。図の一番下部に無次元反応界面半径 r_{ci}/R_p を丸印でプロットした。各層の消失する明確な時間は不明であるが、17 min で $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 28 min で $\text{Fe}_{1-y}\text{O-Fe}_3\text{O}_4$ の反応界面が肉眼で確認できなくなった。なお還元途中における Sample A の試料球の直径の変化を測定した結果、還元時間 5 min で 3% 増加したが、50 min で初期半径に復し、還元終了後の直径は 0.5% 縮小していた。Fig. 2 の上部に球内の温度変化を示した。中心 ($r=0.1$ cm) の温度は還元開始とともに下降し、10 min で 875°C まで下降してから 4 min 一定値を維持し、それから再び下降した。19 min で 872°C まで下降したのち上昇に転じ、32 min で 891°C まで上昇したのち 115 min まで一定値を維持した。その後、再び上昇して周囲温度 T_0 に近づいた。Fig. 2 の中間に球中心 ($r=0.1$ cm) の圧力変化を示した。中心の圧力は還元開始と共に周囲圧力よりも高くなり、14 min で 116 mmHg の最高値を示したのち減少に転じた。その減少傾向は 19 min から 27 min までいつたんゆるやかになり、それから 50 mmHg まで減少した。35 min から 113 min まで 50~60 mmHg の一定値を維持したのち再び減少して周囲圧力に近づいた。Fig. 2 の下部に重量変化から求めた還元率曲線を示した。球内の温度と圧力が周囲の温度と圧力に近づく頃に還元率曲線もまた 1.0 に近づいた。

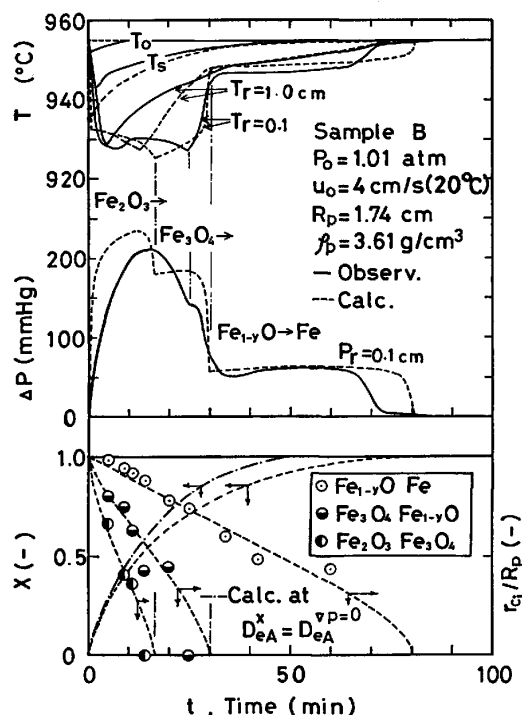


Fig. 3. Variations of pressure and temperatures within spherical sample B of Fe_2O_3 and their simulated computations with time.

Fig. 3 に Sample B の実験結果を実線で示した。試料球断面から測定した r_{ci}/R_p の時間変化についても丸印でプロットした。球中心の圧力と温度は Fig. 2 と同様な変化を示し、球中心の温度は周囲温度よりも 28°C 低くなり、球中心の圧力は周囲圧力よりも 210 mmHg 高くなった。

4. 考 察

Photo. 1 から明らかなように酸化第二鉄の還元反応は 3 つの反応界面をもつて進行する。この界面は近江ら⁶⁾も指摘するように必ずしも明確な反応界面を示していないが、ここでは解析を簡単にするため 3 界面未反応核モデルに基づいて、非等温・非等圧な解析方法を示し、実験結果について考察した。

4.1 式の導入

Fig. 4 に各生成物層を通る水素のモル流速 NA_1 (mol/cm²·s) と熱の流れ速度 q_1 (cal/cm²·s) の変化について示し、本報告で用いる記号と添字について表示した。ここでウスタイト Fe_{1-y}O は本計算では $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ を仮定して用いた。中野らのモル分率基準の有効拡散係数 D_{eA}^* を用いて、石田ら⁷⁾の擬定常近似による非等温 1 界面未反応核モデルの式を Fig. 4 に示したような 3 界面未反応核モデルに適用すると下記のようなになる。なお、球直径は反応期間中変化しないものとする。

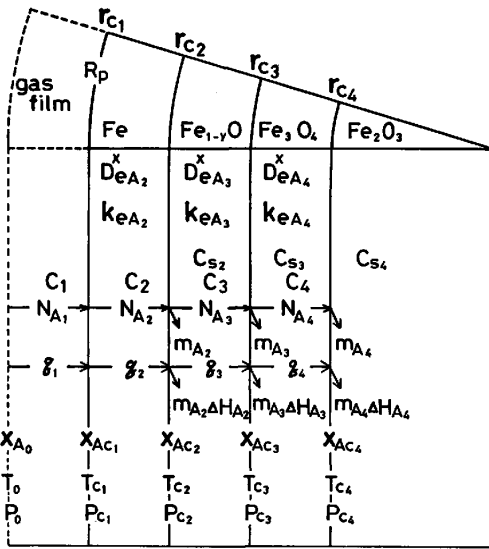


Fig. 4. Unreacted-core shrinking model with three reaction interfaces.

$$r_{c4}^2 m_{A4} = r_{c3}^2 N_{A4} \dots\dots\dots (1)$$

$$r_{c3}^2 m_{A3} = r_{c2}^2 N_{A3} - r_{c3}^2 m_{A4} \dots\dots\dots (2)$$

$$r_{c2}^2 m_{A2} = r_{c1}^2 N_{A2} - r_{c2}^2 m_{A3} - r_{c2}^2 m_{A4} \dots\dots\dots (3)$$

$$r_{c1}^2 N_{A1} = r_{c1}^2 k_{mA} C_1 (x_{A0} - x_{Ac1}) = r_{c1}^2 N_{A2} \dots\dots\dots (4)$$

N_{A1} , r_{c1} およびモル分率 x_{Ac1} とは次の関係にある。

$$r_{c1}^2 N_{A1} = \frac{C_1 D_{eA1}^x (x_{Ac1-1} - x_{Ac1})}{1/r_{c1} - 1/r_{c1-1}} \dots\dots\dots (5)$$

k_{mA} は気体境膜の物質移動係数, C_1 は気体の全濃度で $C_1 = P_1/R_g T_1$ で表され, R_g は気体定数である。 D_{eA}^x は構造係数を含む複雑な関数でその内訳を Appendix 1 に記述した。反応界面における化学反応速度 m_{Ai} (mol/cm² s) を次のように仮定する⁸⁾⁹⁾。

$$m_{A1} = -C_{S1} (dr_{c1}/dt) = k_{S1} C_{S1} C_1 (x_{Ac1} - x_{Ae1}) \dots\dots\dots (6)$$

x_{Ac1} は反応界面における平衡モル分率である。 C_{Si} は $Fe_{1-y}O$ を $Fe_{0.947}O$ とした場合の化学量論係数を含む i 成分の固体濃度 (mol/cm³) で Fe_2O_3 の初期濃度 C_{S0} と次の関係にある。

$$C_{S2} = 2.112 C_{S0}, C_{S3} = 0.551 C_{S0}, C_{S4} = C_{S0}/3 \dots\dots\dots (7)$$

反応速度定数 k_{S1} は Arrhenius 型の温度依存性を仮定する。

$$k_{S1} = k_{S01} \exp(-E/R_g T) \dots\dots\dots (8)$$

k_{S01} は頻度因子, E は活性化エネルギーである。

Eq (1)~(8) から次式が得られる。

$$x_{Ac4} = (W_4 x_{Ac3} + Z_4 x_{Ac4}) / (W_4 + Z_4) \dots\dots\dots (9)$$

$$x_{Ac1} = (W_1 x_{Ac1-1} + Z_1 x_{Ac1} - r_{c1+1}^2 N_{A1+1}) / (W_1 + Z_1) \dots\dots\dots (10)$$

$$x_{Ac1} = x_{A0} - r_{c2}^2 N_{A1} / r_{c1}^2 k_{mA} C_1 \dots\dots\dots (11)$$

$$W_1 = C_1 D_{eA1}^x / (1/r_{c1} - 1/r_{c1-1}),$$

$$Z_1 = r_{c1} k_{S1} C_{S1} C_1 \dots\dots\dots (12)$$

熱移動に関しても同様にして次式が得られる⁹⁾。

$$T_{c1} = T_0 - (r_{c2}^2 m_{A2} \Delta H_{A2} + r_{c3}^2 m_{A3} \Delta H_{A3} + r_{c4}^2 m_{A4} \Delta H_{A4}) / r_{c1}^2 h_P \dots\dots\dots (13)$$

$$T_{c2} = T_{c1} - \frac{r_{c2}^2 m_{A2} \Delta H_{A2} + r_{c3}^2 m_{A3} \Delta H_{A3} + r_{c4}^2 m_{A4} \Delta H_{A4}}{k_{eA2} / (1/r_{c2} - 1/r_{c1})} \dots\dots\dots (14)$$

$$T_{c3} = T_{c2} - (r_{c3}^2 m_{A3} \Delta H_{A3} + r_{c4}^2 m_{A4} \Delta H_{A4}) / (1/r_{c3} - 1/r_{c2}) / k_{eA3} \dots\dots\dots (15)$$

$$T_{c4} = T_{c3} - r_{c4}^2 m_{A4} \Delta H_{A4} (1/r_{c4} - 1/r_{c3}) / k_{eA4} \dots\dots\dots (16)$$

h_P は総括伝熱係数, k_{eAi} は生成物層の有効熱伝導度, ΔH_{Ai} は反応熱, T_{ci} は反応界面温度である。反応界面におけるモル分率 x_{Ac1} と圧力 P_{c1} との関係は次式で近似される。

$$P_{c1} = P_{c1-1} \exp[-(D_{eA1}^x / H_{T1}) (x_{Ac1-1} - x_{Ac1})] \dots\dots\dots (17)$$

還元率 X と反応界面半径 r_{ci} との関係は $Fe_{1-y}O$ を $Fe_{0.947}O$ とした場合, 次のように表せる。

$$X = 1 - (6.336 r_{c2}^3 + 1.664 r_{c3}^3 + r_{c4}^3) / 9R_P^3 \dots\dots\dots (18)$$

Fig. 5 に Eq. (1)~(18) を用いて球内の圧力, 温度および反応界面半径と還元率を求めるための Flow diagram を示した。初期の計算プログラムを簡単にするため, $t=0$ で $r_{c2} = 0.99999R_P$, $r_{c3} = 0.99998R_P$, $r_{c1} = 0.99997R_P$ だけ還元したものとして計算を始める。初めに r_{c1} における x_{Ac1} を仮定して, Eq. (9)~(12)

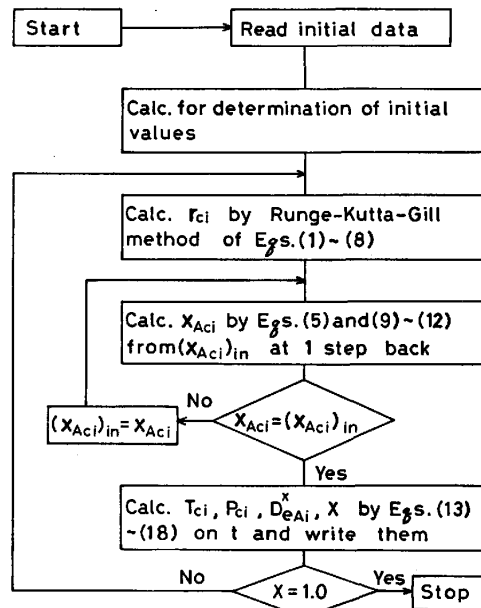


Fig. 5. Flow diagram for computer simulation.

より x_{Ac1} を計算する。次に得られた x_{Ac1} を使って再度 Eq. (9)~(12)より x_{Ac1} を計算し、計算に用いた x_{Ac1} が計算結果の x_{Ac1} と一致するまで繰り返す。それから、Eq. (6)~(8)と(13)~(17)から T_{c1} , m_{Al} , P_{c1} , D_{eA1}^* を求め、ここで得られた数値を初期変数として Eq. (1)~(8)より Runge-Kutta-Gill法を用いて刻み時間 Δt 後の r_{c1} を求める。以後、Fig. 5 に示したように計算を続ける。

4.2 速度パラメータの決定

有効拡散係数 D_{eA}^* を得るためには生成物層の構造係数 c_0 , $c_1\bar{r}_P$ と $c_2\bar{r}_P^2$ の測定値が必要である。その測定装置と測定方法については Appendix 2 に記述した。Fig. 6 に全圧 1.2~3.5 atm, 差圧 50~200 mmHg で H_2 または N_2 を用いて測定した場合の一成分気体の流れの測定結果例を示した。いずれもよい直線性を示し、 H_2 の場合でも N_2 の場合でも同一直線上に測定値がプロットされている。この直線の勾配と切片から $c_2\bar{r}_P^2$ と

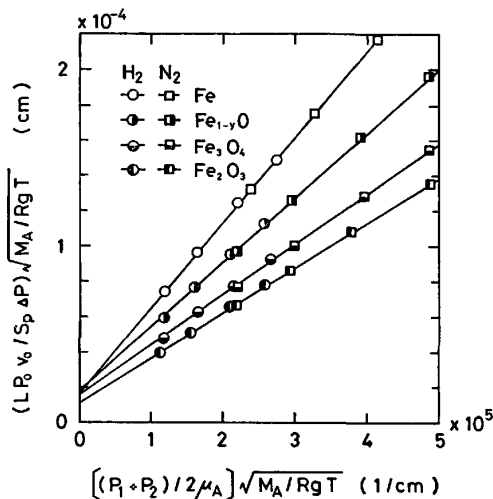


Fig. 6. Typical permeability experimental results for structural constants $c_1\bar{r}_P$ and $c_2\bar{r}_P^2$ of reduction product layers.

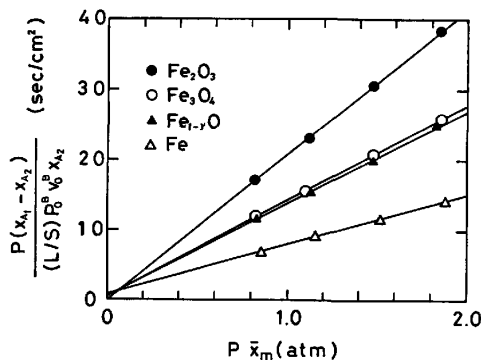


Fig. 7. Typical isobaric diffusion experimental results for structural constants c_0 and $c_1\bar{r}_P$ of reduction product layers.

Table 2. Structural constants and thermal conductivity of oxide layers.

		c_0	$c_1\bar{r}_P$ cm $\times 10^{-5}$	$c_2\bar{r}_P^2$ cm ² $\times 10^{-10}$	k_{eA} cal/cm. s. deg. $\times 10^{-3}$
Sample A	Fe	0.160	2.2	4.6	4.5
	FeO	0.096	1.8	3.1	2.6
	Fe ₃ O ₄	0.110	1.8	3.8	3.5
	Fe ₂ O ₃	0.071	1.2	3.0	4.9
Sample B	Fe	0.43	3.4	14.0	4.2
	FeO	0.16	0.9	2.7	2.8
	Fe ₃ O ₄	0.26	2.1	2.5	3.9
	Fe ₂ O ₃	0.098	0.25	0.37	6.4

$c_1\bar{r}_P$ の値が直接得られる。

Fig. 7 に全圧 1.5~3.5 atm で H_2 と N_2 を用いた場合の等圧拡散の測定結果例を示した。プロットされた測定値はいずれもよい直線性を示し、この直線の勾配と切片から c_0 と $c_1\bar{r}_P$ の値が得られる。 $c_1\bar{r}_P$ の値の信頼度は一成分気体の流れの測定から得られる値の方が高い。Fig. 6 と 7 に用いた試料片はいずれも Sample A を 895°C で還元した試料球からのものである。Table 2 に Sample A と B の各生成物層と還元前の試料球 (Fe₂O₃ 表示) の測定結果を表示した。個々の試料片の測定値の再現性はよいが、採取した試料片によりばらつきがある。表示した数値は Sample A では Fe 層が 15 ヶ, Fe_{1-y}O 層が 4 ヶ, Fe₃O₄ 層が 3 ヶ, Fe₂O₃ 層が 3 ヶの各測定値の代数平均値である。Sample B では Fe と Fe_{1-y}O 層が 3 ヶずつ, Fe₃O₄ と Fe₂O₃ 層が 2 ヶずつの測定値の代数平均値である。

有効熱伝導度 k_{eA} はレーザフラッシュ型熱定数測定装置¹¹⁾ を使って測定した[†]。Table 2 の 4 列目にこの熱拡散率の測定から算出した各層の有効熱伝導度の値を表示した。測定値はいずれも He 雰囲気中 900°C の値で、Sample A では 3 ヶの試料片、Sample B では 2 ヶの試料片の測定値の平均値である。

反応速度の頻度因子 k_{S01} は初めにある値を仮定し、前節の計算方法により反応界面位置と還元率の時間変化を計算し、計算結果が Fig. 2 の下部に示した実測値の丸印に矛盾しない曲線になる値をえらんだ。最終的に計算に用いた値は $k_{S02} = 0.56 \times 10^7$, $k_{S03} = 1.1 \times 10^7$, $k_{S04} = 5.6 \times 10^7$ cm⁴/mol·s である。なお、活性化エネルギーの値は黒豆ら¹²⁾ の Fe_{1-y}O → Fe の反応の 23.2 kcal/mol の値をいずれの反応にも用いた。

総括伝熱係数 h_P は次式のように対流伝熱係数 h_{PM} と輻射伝熱係数の和として表した。

† この装置は直径 10mm, 厚さ 0.1~2mm の薄い円板状試料片を真空中または不活性気体中で昇温させながら、必要な測定温度でレーザを放射し、短時間 (0.01~2.0s) で昇温する裏面温度をメモリーに一度記憶させたのち、その昇温曲線を記録計に記録し、昇温曲線から熱拡散率を求める。

$$h_p = h_{pm} + \sigma \epsilon_2 [(T_0/100)^4 - (T_{c1}/100)^4] / (T_0 - T_{c1}),$$

$$\sigma = 4.88 \text{ kcal/m}^2\text{h K} \dots\dots\dots (19)$$

黒度 ϵ_2 は酸化鉄の 900°C における文献値¹³⁾0.9 を用いた. h_{pm} と k_{mA} は RANZ and MARSHALL¹⁴⁾ の式に従うものとした.

4.3 実験結果への適用

Fig. 2 に前節の Sample A の値と実験条件を入れて, 4.1 節の方法で計算した結果を点線で示した. 試料球内の温度と圧力, 反応界面半径, 還元率のいずれの曲線も実測値とよく一致している. r_{c1}/R_p , T , ΔP の変化曲線の計算結果から実測の T と ΔP の変化曲線がいかなる反応の形態変化を表しているかを知ることができる. すなわち, 中心の圧力が減少する途中で上に凹の曲線を示し始める時と中心の温度が極小値を示す時, 18 min で Fe_2O_3 が消失する. それから圧力と温度が一定値を維持し始める時, 32 min で Fe_3O_4 が消失する. そして圧力と温度が一定値を維持している間は $Fe_{1-y}O \rightarrow Fe$ の反応が起きていることを示す.

このように球内の圧力と温度を測定することにより, 単に還元率の測定のみでは得られない反応形態の変化を知ることができる.

Fig. 3 に Sample B の実験条件を入れた計算結果を点線で示した. いずれの曲線も実測値とほぼ一致している. 球中心の圧力・温度の変化曲線で Fe_2O_3 が消失する時間と反応が終了する時間が実験結果と計算結果で若干の違いがある. この原因は Sample B の圧力・温度測定に用いた試料球の構造係数 c_{o2} と c_{o4} の値と試料片からの測定値の平均値との違いによるものである. 測定値は $c_{o2}=0.43$, $c_{o4}=0.26$ であつたが, $c_{o2}=0.50$, $c_{o4}=0.12$ を計算に用いるとよく一致した.

以上, Sample A と B のシミュレーション結果より, 4.1 節で述べた非等温・非等圧解析法が鉄鉱石単一球の還元反応を説明するのに妥当なものであるといえる.

次に周囲と球中心とで温度差と圧力差が生ずることによる総括還元速度におよぼす影響について検討した. 初めに試料球中心の温度が周囲温度に等しいとした等温非等圧系を仮定して計算した. その結果, Fig. 2 と 3 の下部に点線で示した非等温非等圧系の計算結果とほとんど差が見られなかつた. そこで, 球中心と周囲との温度差は小さく, 総括還元速度に影響しないと結論できる.

球中心と周囲とで圧力差が生じない等圧非等温系を仮定して計算した. この場合の $D_{cA}^{P=0}$ は中野ら³⁾が $\nabla P=0$ の場合に定義している次式の H_2 の有効拡散係数を用いた²⁾.

$$D_{cA}^{P=0} = K_A c_0 D_{AB} / [c_0 D_{AB} + K_A (x_B + m x_A)]$$

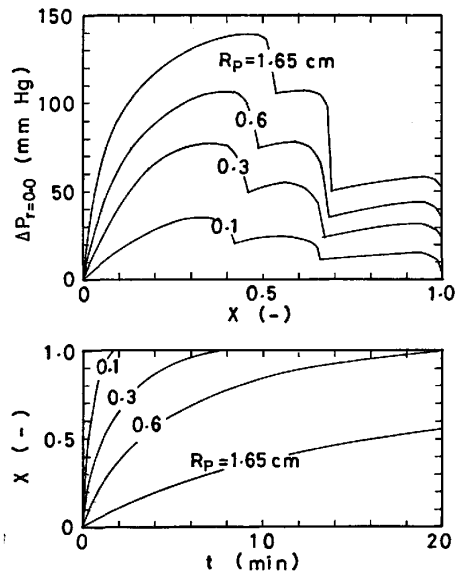


Fig. 8. Effect of initial radius on pressure increase within hematite sphere.

..... (20)

Fig. 2 と 3 の下部にこの計算結果を一点鎖線で示した. いずれも, 等圧を仮定した計算結果は非等圧な計算結果よりも著しく速くなつており, 還元を終了時間は Sample A では 125 min から 75 min に, Sample B では 83 min から 48 min へと約 40% 速くなつている. この計算結果は表面から球中心に向かつて拡散する水素の拡散速度におよぼす球内の圧力の影響が無視できないことを示しており, 従来の等圧を仮定した解析方法をこのような非等圧系の還元反応に適用してはならないことを意味する.

最後に, 球半径の ΔP におよぼす影響について検討した. Fig. 8 は Sample A を Fig. 2 と同一条件で R_p のみを 1.65 cm から 0.1 cm まで変化させた場合の計算結果である. 図の上部は球中心 ($r=0.0$) と周囲との圧力差 ΔP を還元率 X に対してプロットした. 図の下部は還元率曲線である. R_p が小さくなると ΔP もまた小さくなるがその小さくなる割合は R_p の小さくなる割合よりも著しく小さい. $R_p=0.1$ cm の小さな粒子でも ΔP の最大値は 36 mmHg を示している.

4. 結 言

1) ダイナミックな有効拡散係数を導入した非等温, 非等圧解析法による計算結果は還元率, 試料球内の圧力

²⁾ H_2O の $D_{cB}^{P=0}$ を用いると $D_{cA}^{P=0}$ の約 1/3 の値であるから, Sample A の還元終了時間は 150min と長くなる. 両者の調和平均値を用いると 114min になり, 非等圧の還元率曲線にほとんど等しくなるが, Fe_3O_4 が消失する時間は非等圧の場合の 32min より 6min 長くなる.

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た。

2) 試料球内の圧力と温度は反応形態の変化に対応して変化し、酸化第二鉄の還元反応のような複数の反応界面をもつて進行する逐次反応の解析に有効な情報を与える。

3) 試料球内部の圧力が周囲圧力よりも増加する事実の還元速度におよぼす影響は大きく、等圧を仮定して H_2 の有効拡散係数を使つて計算した還元速度は実験結果よりも著しく速くなつた。

4) 試料球中心と周囲との温度差は小さく、等温系と非等温系のいずれの計算結果も総括還元速度でほとんど差がなかつた。

Appendix 1

中野らのモル分率基準の有効拡散係数の式³⁾を等モル反応に適用すると次式のようになる。

$$1/D_{AB}^* = (x_A + mx_B + H_m/K_A)/(m-1)H_T + 1/(D_{AB})_{eff} \quad (A.1)$$

$$H_T = [K_B + H_m(x_B + mx_A)]/(m-1) \quad (A.2)$$

$$(D_{AB})_{eff} = c_0 D_{AB}, \quad K_A = c_1 \bar{r}_P \sqrt{R_g T/M_A},$$

$$H_m = c_2 \bar{r}_P^2 P / \mu_m \quad (A.3)$$

$$m = K_B/K_A = \sqrt{M_A/M_B} \quad (A.4)$$

$c_0(-)$, $c_1 \bar{r}_P(\text{cm})$, $c_2 \bar{r}_P^2(\text{cm}^2)$ が多孔質固体の構造係数である。 D_{AB}^* は上記のようにモル分率 x_A と圧力 P を含む関数である。 D_{AB}^* を求めるためには対象とする層の前後の x_A および P の代数平均値を使つて計算すればよい。

Appendix 2

多孔質固体における一成分気体の流れの方程式は次のように表される⁹⁾¹⁰⁾。

$$N_A = -(1/R_g T) (K_A + c_2 \bar{r}_P^2 P / \mu_A) (dP/dl) \quad (A.5)$$

積分し、整理すると

$$\frac{(L/S_P) P_0 v_0}{\Delta P} \sqrt{\frac{M_A}{R_g T}} = c_1 \bar{r}_P + \left(\frac{P_1 + P_2}{2 \mu_A} \sqrt{\frac{M_A}{R_g T}} \right) c_2 \bar{r}_P^2 \quad (A.6)$$

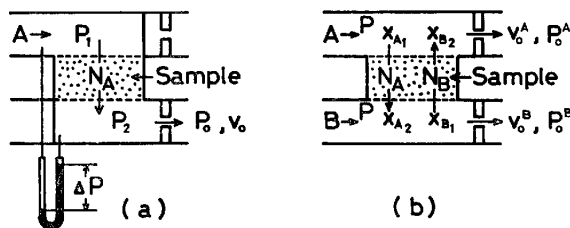


Fig. A.2.1. Outline of gas flow for permeability and isobaric diffusion measurements.

S_P は円柱状試料片の断面積、 L はその厚みである。 Fig. A.2.1 (a) に記号説明のための概念図を示した。気体Aを ΔP の差圧をかけて v_0 の流速で流し、その時の一次圧が P_1 、二次圧が P_2 、 v_0 を測定する時の圧力が P_0 である。 Eq. (A.6) の左辺を縦軸に、右辺第2項括弧内の項を横軸にとつてプロットすればその直線の勾配が $c_2 \bar{r}_P^2$ 、縦軸の切片が $c_1 \bar{r}_P$ である。

等圧下における拡散方程式は EVANS ら¹⁶⁾ と SCOTT ら¹⁷⁾ から次のように表される。

$$N_A = \frac{-K_A c_0 D_{AB}^* (P/R_g T)}{c_0 D_{AB}^* + K_A P [x_B - x_A (N_B/N_A)]} \cdot \frac{dx_A}{dl} \quad (A.7)$$

$$D_{AB}^* = P D_{AB}$$

積分し、整理すると

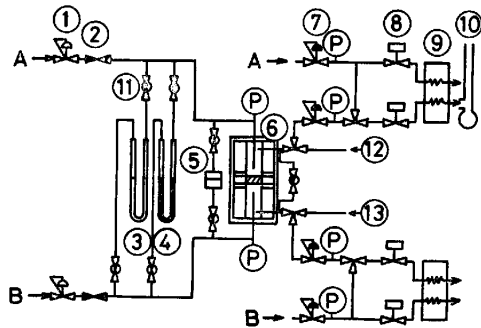
$$\frac{P(x_{A1} - x_{A2})}{(L/S_P) P_0^B v_0^B} = \frac{1}{K_A} + \frac{1}{c_0 D_{AB}^*} (P \bar{x}_m) \quad (A.8)$$

$$\bar{x}_m = (x_{m2} - x_{m1}) / \ln \left[\frac{c_0 D_{AB}^* / PK_A + x_{m2}}{c_0 D_{AB}^* / PK_A + x_{m1}} \right] - \frac{c_0 D_{AB}^*}{PK_A} \quad (A.9)$$

$$x_{m1} = x_{B1} + x_{A1} [P_0^A v_0^A x_{B2} / P_0^B v_0^B x_{A2}] \quad (A.10)$$

Fig. A.2.1 (b) にこの場合の概念図を示した。試料片の上部と下部からAとBの気体を圧力Pの等圧下で流し、定常状態になつた時の上部出口の流量が v_0^A 、圧力が P_0^A 、Aの濃度が x_{A1} 、Bの濃度が x_{B2} である。 Eq. (A.8) の左辺を縦軸に、右辺第2項の $P \bar{x}_m$ を横軸にとつてプロットすれば、その直線の勾配と切片から c_0 と $c_1 \bar{r}_P$ が得られる。この方法で c_0 と $c_1 \bar{r}_P$ を求めるためには繰り返し計算が必要である。 Eq. (9) で最初の \bar{x}_m を予測するためには $c_0 D_{AB}^* / K_A = 0$ を仮定する。

Fig. A.2.2 に測定装置の概要を示した。直径5~10



- ① Pressure regulator ② Needle valve ③ Oil manometer
- ④ Hg manometer ⑤ Dif. Pres. transducer ⑥ Sample holder
- ⑦ Pressure controller ⑧ Flow control valve
- ⑨ Thermal conductivity cell ⑩ Soap film flowmeter
- ⑪ Ball valve ⑫ Standard gas of B in A ⑬ Standard gas of A in B
- ⑭ Pressure gauge

Fig. A.2.2. Experimental apparatus for measurement of structural constants.

mm, 長さ 3~5 mm の円柱状試料片を, 中心に試料片の入る大きさの穴をあけた長さ 3~5 mm, 直径 30 mm のステンレス製円板に接着剤で接着し, ⑥のサンプルホルダーにゴムのパッキンを使って装着する. 一成分気体の流れの測定は比較的操作が容易であるが, 等圧下における拡散の測定は注意を要する. 拡散の測定では試料片の両側の圧力を一定に維持しながら, 圧力差をゼロにして出口上下にある 2 個の熱伝導度セル内に測定ガスを一定速度で流し, 更にキャリアガスもまた同一条件で流すことが必要である. 熱伝導度セルの検定も重要な操作で, 測定後は必ずサンプルホルダー出口の三方弁を切り換えて, 濃度の異なる 2 種類の標準ガスを測定ガスと同一流量で熱伝導度セルに流して検定した.

記 号

C : 気体の全濃度 $=P/R_g T$ (mol/cm³)
 C_S : 化学量論係数を含む固体濃度, Eq. (7) に定義した (mol/cm³)
 C_{S_0} : 試料球中における Fe₂O₃ の初期濃度 (mol/cm³)
 $c_0, c_1 \bar{r}_P, c_2 \bar{r}_P^2$: Eq. (A.3) で定義した多孔質固体の構造係数 (-), (cm), (cm²)
 D_{AB} : 分子拡散係数 (cm²/s)
 D_{AB}^l : 1 atm における分子拡散係数, $=PD_{AB}$ (atm·cm²/s)
 $(D_{AB})_{eff}$: Eq. (A.3) で定義した多孔質固体の有効分子拡散係数 (cm²/s)
 $D_{A,eff}^*$: Eq. (A.1) に示したモル分率基準のダイナミックな有効拡散係数 (cm²/s)
 $D_{A,eff}^{*P=0}$: Eq. (20) に定義した等圧下における有効拡散係数 (cm²/s)
 E : 活性化エネルギー (kca/mol)
 H_m : Eq. (A.3) で定義した粘性流れ係数 (cm²/s)
 H_r : Eq. (A.2) で定義した反応過程の透過率 (%)
 ΔH_A : 反応熱 (cal/mol)
 h_p : 総括伝熱係数 (cal/cm²·s·deg)
 k_{mA} : 物質移動係数 (cm/s)
 k_S : 化学反応速度定数 (cm⁴/mol·s)
 k_{S_0} : 頻度因子 (cm⁴/mol·s)
 K_A : Knudsen 拡散係数 (cm²/s)
 L : 試料片の厚み (cm)
 M_A : 成分 A の分子量 (mol/g)
 $m = K_B/K_A = \sqrt{M_A/M_B}$ (-)
 m_A : 反応界面の単位面積当たりの反応速度 (mol/cm²s)
 N_A : モル流束 (mol/cm²·s)
 P : 圧力 (atm, g/cm·s²)
 P_0^A : 等圧拡散測定における A 側の出口圧力 (atm)
 R_p : 球の半径 (cm)

r_c : 反応界面の半径, ただし $r_{c1} = R_p$ (cm)
 R_g : 気体定数 (kcal/mol·deg, g·cm²/s²·mol·deg)
 S_p : 円柱状試料片の断面積 (cm²)
 t : 時間 (s)
 T : 温度 (°C, K)
 v_0^A : 等圧拡散測定における A 側の出口流量 (cm³/s)
 x_A : モル分率 (-)
 \bar{x}_m : Eq. (A.9) で定義した平均モル分率 (-)
 X : 還元率
 μ_A, μ_m : H₂ の粘度, H₂ と H₂O の混合粘度 (g/cm·s)

<添字>

A: 成分気体 A, 本文内では H₂
 B: 成分気体 B, 本文内では H₂O
 c: 反応界面
 e: 化学平衡
 0: 周囲ガス流れ
 1: 球表面
 2: Fe 層または Fe-Fe_{1-y} 界面
 3: Fe_{1-y} 層または Fe_{1-y}-Fe₃O₄ 界面
 4: Fe₃O₄ 層または Fe₃O₄-Fe₂O₃ 界面
 ただし, C_{S2}, C_{S3}, C_{S4} は Fe_{1-y} 層, Fe₃O₄ 層, Fe₂O₃ 層

文 献

- 1) 村山武昭, 石松節生, 沢村企好: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1090
- 2) 原行明, 土屋勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1261
- 3) Y. NAKANO, M. ISHIDA, T. AKEHATA, and T. SHIRAI: Metall. Trans., 6B (1975), p. 429
- 4) 中野義夫: 博士論文, 東京工業大学 (1975)
- 5) 佐藤享司, 西川泰則, 田村 勇: 鉄と鋼, 69 (1983) 10, に掲載予定
- 6) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 592
- 7) M. ISHIDA and T. SHIRAI: J. Chem. Eng. Japan, 3 (1970), p. 196
- 8) 石田 愈: 博士論文, 東京工業大学 (1969), p. 3, p. 6
- 9) 佐藤享司, 西川泰則, 森 茂, 城本義光: 化学工学論文集, 4 (1978), p. 567
- 10) K. SATO, M. ISHIDA, and T. SHIRAI: J. Chem. Eng. Japan, 9 (1976), p. 414
- 11) 前園明一: 真空理工ジョーナル, 10 (1981) 1, p. 27
- 12) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 23
- 13) 化学工学便覧 (化学工学協会編) (1978), p. 329
- 14) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: J. Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 141
- 15) R. B. EVANS, III, G. M. WATSON, and E. A. MASON: J. Chem. Phys., 35 (1961), p. 2076
- 16) D. S. SCOTT and F. A. L. DULLIEN: AIChEJ., 8 (1962), p. 113