

容器回転型反応器を用いた鉄粒子による 鉄めっき浴中 Fe^{3+} イオンの Fe^{2+} イオン への還元速度および効率

松原 茂雄*・三輪 幸美*・高木 一字*
小見 崇*²・宮南 啓*²

Reduction Rate and Efficiency of Fe^{3+} Ion to Fe^{2+} Ion in Iron Plating Bath by Iron Particles in a Rotary Drum Reactor

Shigeo MATSUBARA, Yukimi MIWA, Kazuhiro TAKAGI,
Takashi OMI and Kei MIYANAMI

Synopsis :

A rotary drum reactor has been applied to the reduction of Fe^{3+} (2.5~32 g/l) in a chloride bath for iron plating with metallic iron particles (0.1~10 mm). The rotary drum reactor used has a hexagonal cross section of 260 mm in inscribed circle diameter, 300 mm in length and total inner volume of 16 l.

The rate-determining step in the reduction of Fe^{3+} was assumed to be the diffusion process of Fe^{3+} in the iron plating bath toward the surface of iron particles. The performance of the reactor was evaluated in terms of an apparent mass transfer coefficient. It was found that the mass transfer coefficient increases as the rotational speed and inclination of reactor increase. The reduction efficiency was found to be independent of these operating conditions of the reactor. An applicability of the rotary drum reactor to the reduction process of Fe^{3+} in a chloride bath for iron plating has been demonstrated.

Key words : rotary drum reactor ; iron plating ; reduction process ; mass transfer ; liquid-solid reaction.

1. 緒 言

電解純鉄めっきは、従来電鍍として機械部品の補修等に用いられる他は工業的にはこれといった用途はなかったが、近年電解鉄箔を製造するための方法^{1)~3)}として、利用されるようになってきた。これらのプロセスには、高電流密度でも延性の良好な箔が得やすい塩化物浴が適しており、また陽極としては不溶性電極が使用されるのが通常のようなのである。これらのプロセスでも、一般の鉄系電気めっきと同様に電解の進行とともに浴中に有害な Fe^{3+} が増加し、箔の延性低下等、種々の問題が生じてくる。このような問題に対し、一般の鉄系電気めっきでは、金属粒子を充填したカラムに Fe^{3+} を含む鉄めっき液を循環させ、 Fe^{2+} に還元する充填層還元法^{4)~6)}が多く用いられているようであり、上記鉄箔製造プロセスでも同様の還元方法が採用されていると推測される。しかしながらこれらの還元方法ではいずれも、還元速度を

増加させるために、

- (1) 固液相対速度の増加
- (2) 反応界面積の増加

を計ろうとすると、充填層における圧力損失が極めて大きくなり、良好な還元速度が得られないという欠点があった。これに対し従来は、装置容量を大きくすることで問題点の解決がなされてきた。

そこで(1)、(2)を効率的に実施するための方法として、粉体工学の分野で、粉体の混合に用いられる容器回転型反応器⁷⁾⁸⁾が有効であると考え、本研究に着手した。

本研究で用いた容器回転型反応器の特徴は、還元すべき液と鉄粒子を反応器に装入し、反応器ごと回転させることによって、粒子表面に形成される拡散層の厚みを薄くすると同時に、粒子どうしあるいは反応器の内壁と衝突させ、鉄粒子表面に形成され反応を阻害する水酸化物系皮膜を、破壊・除去しながら還元処理を行うことであ

昭和 63 年 11 月・平成元年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 6 月 5 日受付 (Received June 5, 1989)

* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592)

*² 大阪府立大学工学部 工博 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture)

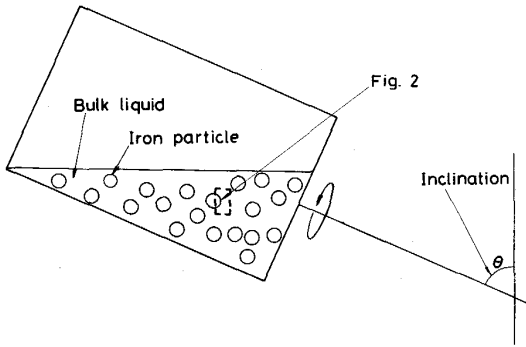


Fig. 1. Schematic diagram of rotary drum reactor.

る。従って、充填層方式に比べ還元速度の増加が期待できる。しかしながら、このような反応器を、固液系の反応に適用し、その反応特性を明らかにした例は見当たらない。

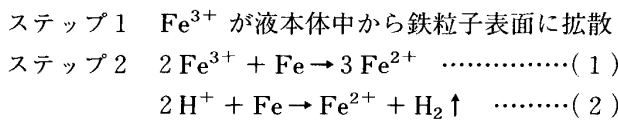
そこで、この反応器の基本特性を把握するために、まず還元速度に関して還元反応モデルをたて、粒子径および粒子重量の影響を無視できる、見掛け物質移動係数 k_L' を実験的に算出した。それをを用いて回転速度、傾斜角等反応器の特性を規定する各因子の影響を評価した。また、浴の全鉄イオン濃度や pH の管理上重要な還元効率についても、平均の還元効率を実験で求め、各因子の影響を評価した。

2. 還元反応速度と効率の解析

2.1 還元反応モデル

容器回転型反応器を用いた還元処理を模式的に表すと、Fig. 1 のようになる。反応器内では鉄粒子と液が完全に混合した状態で、粒子は液に理想的に分散しており、場所による差はないと仮定する。そこで、液本体中に存在する鉄粒子 1 個に着目する。

鉄粒子を用いた Fe^{3+} の還元反応は、次の三つのステップに分けられる⁹⁾。



ステップ 3 Fe^{2+} が鉄粒子表面から液本体中に拡散

ここで、ステップ 2 の (1) の化学反応は非常に速く、ステップ 1 の Fe^{3+} の鉄粒子表面への拡散が律速であると仮定し、液本体中の Fe^{3+} 濃度 c_b に着目して、以下に解析を進める。Fick の拡散法則より、 Fe^{3+} のモル流束 N_A は (3) 式で与えられる。

$$N_A = -D \cdot \frac{dc}{dx} \dots\dots\dots (3)$$

N_A : 固液界面の単位面積、単位時間当たりの Fe^{3+}

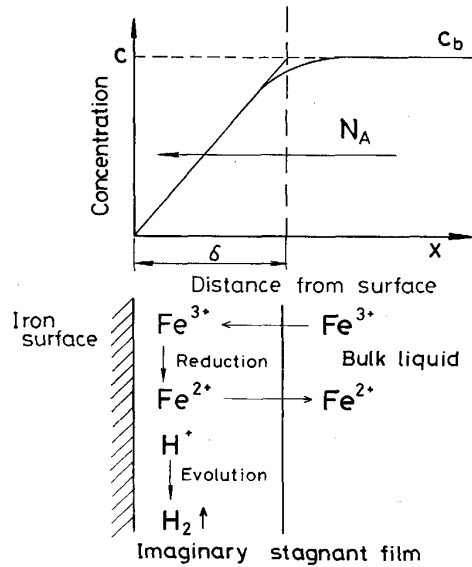


Fig. 2. Concentration profile of Fe^{3+} in the vicinity of iron particle surface.

の移動量 ($mol/m^2 \cdot s$)

D : 鉄めっき液 ($FeCl_2 + FeCl_3$ 水溶液) 中の Fe^{3+} の拡散係数 (m^2/s)

c : Fe^{3+} 濃度 (mol/m^3)

(1) 式の反応は瞬間的におけると仮定したので、Fig. 2 のように、鉄粒子の表面では Fe^{3+} 濃度 $c=0$ となる。また表面近傍では濃度勾配が直線であると仮定することにより (境界膜モデル)、(3) 式は (4) 式ようになる。

$$N_A = -\frac{D}{\delta} \cdot (c_b - 0) = -\frac{D}{\delta} \cdot c_b \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{D}{\delta} = k_L \text{ とおくと}$$

$$N_A = -k_L \cdot c_b \dots\dots\dots (5)$$

k_L : 物質移動係数 (m/s)

δ : 境界膜厚み (m)

ここで、 Fe^{3+} の物質収支を考えると、(6) 式のようにになる。

$$V \cdot \frac{dc_b}{dt} = A \cdot N_A \dots\dots\dots (6)$$

V : 液体の体積 (m^3) A : 鉄粒子表面積の総計 (m^2)

(5) 式と (6) 式より、(7) 式のように変形できる。

$$V \cdot \frac{dc_b}{dt} = -A \cdot k_L \cdot c_b \dots\dots\dots (7)$$

ここで、粒子と液体の全体積に対する粒子の体積の割合を粒子充填率 ϕ で表す。

$$\phi = \frac{V_p}{V + V_p} \dots\dots\dots (8)$$

V_p : 粒子の全体積 (m^3)

この粒子充填率 ϕ を用い、また個々の粒子の形状に関する係数 α_i, β_i を用いて(7)式を変形すると、(9)式のようになる。

$$\frac{dc_b}{dt} = -\frac{\phi}{1-\phi} \cdot \frac{4\pi \sum_{i=1}^n \beta_i (d_{pi}/2)^2}{\frac{4}{3}\pi \sum_{i=1}^n \alpha_i (d_{pi}/2)^3} \cdot k_L \cdot c_b \dots (9)$$

α_i : 粒子 i の体積に関する形状係数
 β_i : 粒子 i の表面積に関する形状係数
 n : 粒子の個数

d_{pi} : 粒子 i の代表径 (m)

ここで、容量係数 $k_L a$ を(10)式のようにおくと、(9)式は(11)式のようになる。

$$k_L a = \frac{\phi}{1-\phi} \cdot \frac{4\pi \sum_{i=1}^n \beta_i (d_{pi}/2)^2}{\frac{4}{3}\pi \sum_{i=1}^n \alpha_i (d_{pi}/2)^3} \cdot k_L \dots (10)$$

$$\frac{dc_b}{dt} = -k_L a \cdot c_b \dots (11)$$

$k_L a$: 容量係数 (s⁻¹)

この場合、 $k_L a$ は物質移動係数 k_L と、粒子充填率 ϕ および粒子の形状に関する係数 α_i, β_i を含んだ速度定数である。

(11)式を解いて、初期条件を代入し変形すると、(12)式のようになる。

$$c_b/c_{b0} = \exp(-k_L a \cdot t) \dots (12)$$

c_{b0} : 液本体中の初期 Fe³⁺ 濃度 (mol/m³)

t : 時間 (s)

実験データから得た、Fe³⁺ 濃度を初期 Fe³⁺ 濃度で割った値 c_b/c_{b0} を、時間 t に対して片対数グラフ上にプロットし、その傾きから $k_L a$ を求めることができる。ここで用いた鉄粒子は形状が複雑で形状係数が決定できないので、まず粒子充填率 ϕ 、形状係数 α_i, β_i および粒子径 d_p を含めた容量係数 $k_L a$ で、還元速度の評価を試みた。

2.2 還元効率の算出法

鉄粒子による Fe³⁺ の還元処理では、鉄粒子表面でステップ2での(1)式の Fe³⁺ の還元反応と、(2)式の水素発生反応が競合する。そこで、両反応のうち(1)式の Fe³⁺ 還元反応の起こる割合を還元効率 η と定義すると、(13)式のようになる。

$$\eta = \frac{\Delta Fe (Fe^{3+})}{\Delta Fe (H^+) + \Delta Fe (Fe^{3+})} = \frac{\Delta Fe (Fe^{3+})}{\Delta T. Fe} \dots (13)$$

$\Delta Fe (Fe^{3+})$: Fe³⁺ と反応した鉄粒子の量 (g)

$\Delta Fe (H^+)$: H⁺ と反応した鉄粒子の量 (g)

$\Delta T. Fe$: 鉄粒子の溶解量 (g)

ここで、 $\Delta Fe (Fe^{3+})$ はめっき浴中の Fe³⁺ 濃度変化から、 $\Delta T. Fe$ は鉄粒子の溶解量の実測により、それぞれ算出できる。(13)式で定義される還元効率 η は、還元の進行すなわち Fe³⁺ 濃度の低下にともない刻々変化するので、還元の始点と終点の取り方により、 η の値が変化する。刻々の η の値よりも、還元処理中の平均の η の値のほうが、工業的に意味があると考えられるので、本論文では、還元処理開始時を始点とし、めっき浴中の Fe³⁺ 濃度が 1 g/l に低下する点を終点と定義した。上述の始点、終点のデータを(13)式に代入して得られる両区間内の平均還元効率で、各実験結果を評価するようになった。

3. 実験装置と方法

3.1 実験装置

Photo. 1 に、還元実験に使用した容器回転型反応器の外観を示す。反応器は、断面が正六角形(内接円直径 260 mm)で、内部には耐酸、耐摩耗および 140°C 程度の耐熱性のある FRP コーティングが施してある。Table 1 に示すように反応器の内容積は 16 l で、回転速度が 4~160 rpm の範囲で可変である。回転駆動方式は、0~90 度の広範囲で傾斜角の設定が可能なシャフト駆動とした。また、回転速度はインバーターにより制御

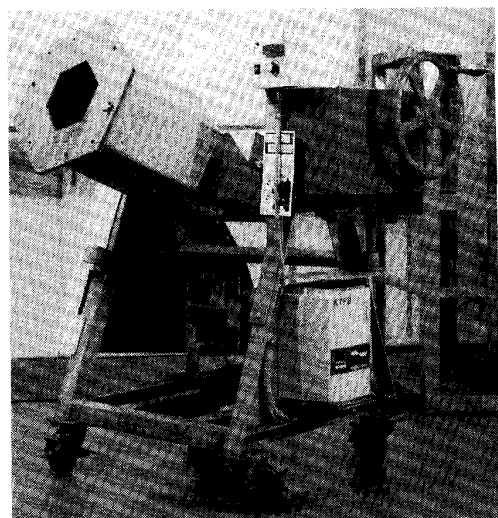


Photo. 1. Rotary drum reactor.

Table 1. Specifications of rotary drum reactor.

Inscribed circle diameter (mm)	260
Length (mm)	300
Inner volume (l)	16
Rotational speed (rpm)	4~160
Inclination (deg.)	0~90
Driving method	Shaft driving
Rotational speed control	Frequency converter

した。

3.2 実験条件および方法

還元実験に用いた鉄粒子は、公称直径 $d_p = 0.1, 1, 5, 10$ mm の市販の 99.9% 電解鉄で、粒子充填量を 113 ~ 1356 g の範囲で目的に応じて使用した。還元用の液は、2.5 ~ 32.0 g/l の Fe^{3+} 濃度で、全鉄イオン濃度が 215.0 g/l の塩化物鉄めっき液を 1 l 使用し、種々の pH 条件下で主として常温で実験した。Table 2 に還元実験の条件範囲を示す。各還元実験ごとに、それぞれの条件を設定した。

実験では、還元処理中の液の酸化還元電位（以下 ORP と称す）、液温、pH および鉄粒子重量を所定時間ごとに測定した。 Fe^{3+} 濃度の定量は ORP 法¹⁰⁾ に基づいて次のように行った。まず、液の ORP と温度を測定すれば浴中の $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ (Fe^{2+} 濃度と Fe^{3+} 濃度の比) が求められる。さらに全鉄イオン濃度がわかれば、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 濃度の値を得ることができる。そこで、還元処理中の全鉄イオン濃度は、還元前の全鉄イオン濃度と還元中の鉄粒子重量の変化から算出した。実験は、 Fe^{3+} 濃度がほぼ 1.0 g/l に低下するまで行った。

このような方法で 1) 初期 Fe^{3+} 濃度、初期 pH 2) 粒子充填量 3) 粒子径 4) 反応器回転速度 5) 反応器傾斜角 6) 液温 の各因子について、還元の数および還元効率に及ぼす影響を調べた。

Table 2. Experimental conditions.

Nominal particle diameter (mm)	0.1, 1, 5, 10
Particles charged (g)	113 ~ 1356
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	18 ~ 63
Total Fe ion concentration (g/l)	215.0
Initial Fe^{3+} ion concentration (g/l)	2.5 ~ 32.0
Initial pH	0 ~ 0.94
Rotational speed (rpm)	15 ~ 120
Inclination (deg.)	0 ~ 90

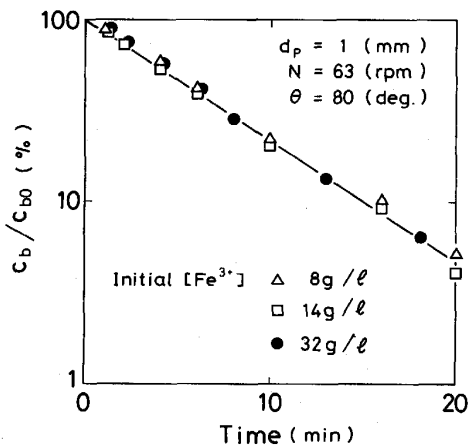


Fig. 3. Effect of initial Fe^{3+} concentration on the rate of reduction.

4. 実験結果および考察

4.1 還元速度

4.1.1 初期 Fe^{3+} 濃度、初期 pH の影響

初期 Fe^{3+} 濃度を 8 ~ 32 g/l に変化させて実験を行い、 Fe^{3+} 濃度の時間的変化を片対数グラフ上にプロットした。Fig. 3 に示すようにすべてのデータは 1 本の直線上にのることがわかる。このグラフから、初期 Fe^{3+} 濃度が異なっても、 Fe^{3+} 濃度 c_b を初期 Fe^{3+} 濃度 c_{b0} でわった値 c_b/c_{b0} を用いることによって、初期 Fe^{3+} 濃度の違いにかかわらず、片対数グラフの傾きから、容量係数 $k_L a$ を求めることができる。またこのこ

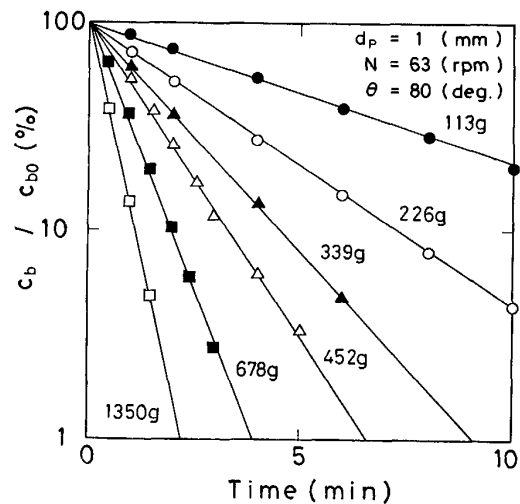


Fig. 4. Effect of amount of iron particles charged on the rate of reduction.

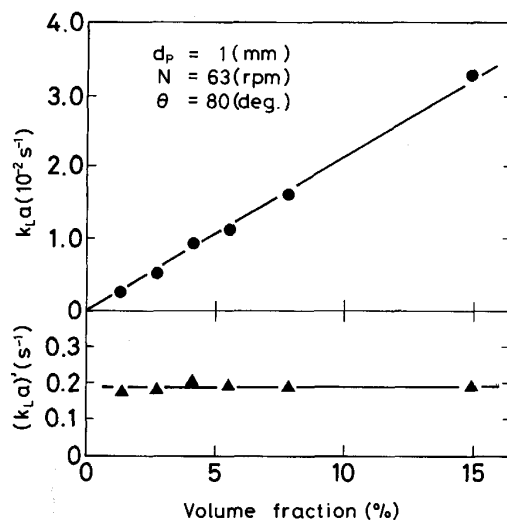


Fig. 5. Relationship between volumetric and modified volumetric mass transfer coefficients and volume fraction of iron particles.

とは 2.1 で仮定したモデルの妥当性を示唆するものである。

また、初期 pH を変えて実験を行ったが、pH は Fe³⁺ の還元速度にはほとんど影響しないことがわかった。

4.1.2 粒子充填率の影響

(10)式から容量係数 $k_L a$ は粒子充填率 ϕ の影響を受けることが予測される。その影響を調べるため、粒子充填量をかえて実験を行った。結果を片対数プロットすると、いずれも Fig. 4 のように直線上にのった。これから (12)式に従い求めた $k_L a$ は、Fig. 5 に示すように粒子充填率に比例して増加した。

(10)式によると、 $k_L a$ に $\frac{1-\phi}{\phi}$ をかけた値、

$$(k_L a)' = \frac{4 \pi \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot (d_{pi}/2)^2}{\frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot (d_{pi}/2)^3} \cdot k_L$$

$$= \frac{1-\phi}{\phi} \cdot k_L a \dots\dots\dots (14)$$

$(k_L a)'$: 修正容量係数 (s⁻¹)

は粒子量すなわち粒子充填率 ϕ の影響を受けないはずである。そこで、 ϕ に対して $(k_L a)'$ をプロットすると、Fig. 5 のようにほぼ一定の値となった。このことは $(k_L a)'$ で評価することにより、同じ形状・径の粒子であれば、装入充填率の影響を考慮する必要がなくなることを示唆している。

4.1.3 粒子径の影響

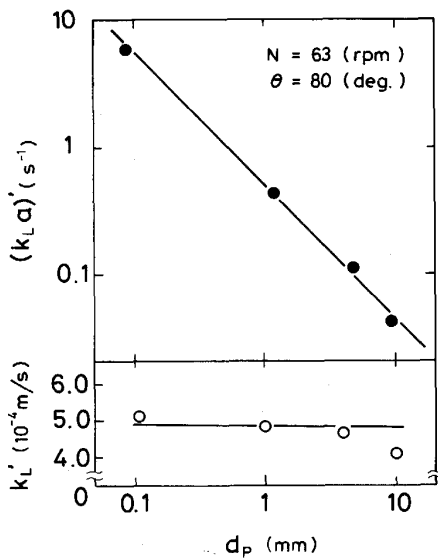


Fig. 6. Effect of nominal particle diameter on mass transfer coefficients.

次に、 $(k_L a)'$ 中の $\frac{4 \pi \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot (d_{pi}/2)^2}{\frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot (d_{pi}/2)^3}$ に対する

粒子径 (d_p : 公称直径) の影響を調べる還元実験を行った。求めた $(k_L a)'$ と各粒子径 d_p を両対数グラフ上にプロットすると、Fig. 6 のように直線となった。

ここで、この直線の傾きを求めると

$$\frac{\Delta \log (k_L a)'}{\Delta \log d_p} = -1 \dots\dots\dots (15)$$

となった。従って、 $(k_L a)'$ と d_p の積は、一定となり $(k_L a)'$ と d_p は反比例関係になることがわかった。

よって、見掛け物質移動係数 k_L' を(16)式のように定義する。

$$k_L' = d_p \cdot (k_L a)' \dots\dots\dots (16)$$

この k_L' と d_p の関係を同様に Fig. 6 に示す。 k_L' は d_p に依存せずほぼ一定となり、同じ形状の粒子ならば粒子径に関係なく、反応速度が k_L' で評価できることがわかった。

以上の結果から、粒子充填率・粒子径の影響を受けないパラメーター k_L' を用いることにより、本反応器の普遍的評価が可能である。

4.1.4 回転速度の影響

容器回転型反応器の特性を規定するパラメーターの一つ、反応器の回転速度の影響を調べた。結果を Fig. 7 に示す。

約 80 rpm までは、回転速度が増加するにつれ k_L' の値が増加した。しかし、これ以上では逆に k_L' は減少した。これは、反応器の回転速度がある臨界の回転速度 N_{cr} を超えると、遠心力によって粒子が反応器の内壁に押しつけられ、反応器と共に回転するため、粒子どうし

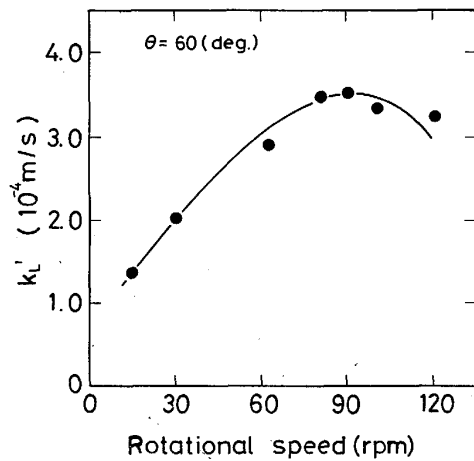


Fig. 7. Effect of rotational speed on apparent mass transfer coefficient.

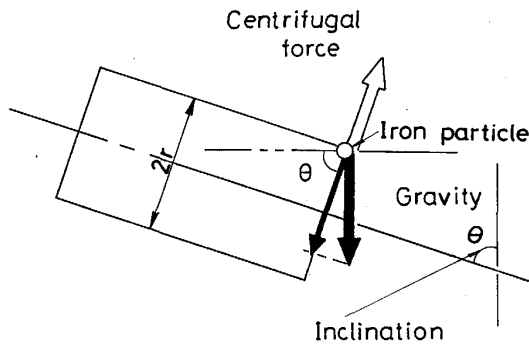


Fig. 8. Calculation of critical rotational speed.

あるいは粒子と反応器の内壁との衝突が減少して、液と粒子の相対速度が小さくなるからだと考えられる。

そこで臨界回転速度を、単純化した仮定の下で推算する試みを行った。円筒形の反応器内に存在する一つの粒子に着目し、それに作用する力を Fig. 8 のように仮定した。このとき液体の流れの影響や反応器内壁との摩擦を無視した。粒子が反応器内壁に押しつけられる条件は回転速度を N (s^{-1}) とすると、(17)式ようになる。

$$m \cdot g \cdot \sin \theta \leq m \cdot r \cdot (2\pi N)^2 \dots\dots\dots (17)$$

よって、臨界回転速度 N_{cr} (s^{-1}) は、(18)式ようになる。

$$N_{cr} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g \cdot \sin \theta}{r}} \dots\dots\dots (18)$$

g : 重力加速度 (m/s^2) θ : 傾斜角 (度)

m : 粒子質量 (kg) r : 反応器の半径 (m)

$\theta = 60$ 度, $r = 0.13$ m の場合, $N_{cr} = 1.29 s^{-1} = 77.2$ rpm となる。

液体の運動、反応器との摩擦および反応器の内面形状を考慮してはいないが、この近傍の回転速度で臨界点が存在するという事は、Fig. 7 の結果と比較的よく一致している。

4.1.5 傾斜角の影響

反応器のもう一つのパラメーターである、傾斜角を $0 \sim 90$ 度に設定して、還元実験を行った結果を Fig. 9 に示す。

傾斜角が 0 度の時は、反応器が垂直になった状態で、回転しても液が攪拌されるだけで底の部分に粒子がかたまっすべている。粒子どうしおよび反応器の内壁との衝突等の粒子の運動は活発でなく、液と粒子の相対速度は増加しないので、 k_L' の値は小さい。傾斜角が 0 度より大きいと、重力で粒子が反応器の下部分に集まる。反応器が回転し始めると、壁と共に粒子が持ち上がってはある高さで落下し、粒子どうし及び反応器と内壁との衝突が激しくおこるので、液と粒子の相対速度が増加し、

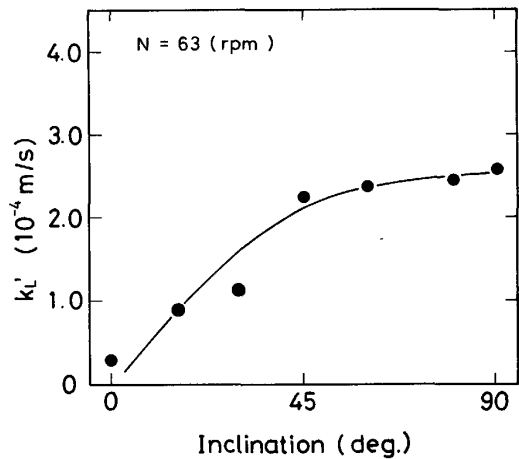


Fig. 9. Effect of inclination on apparent mass transfer coefficient.

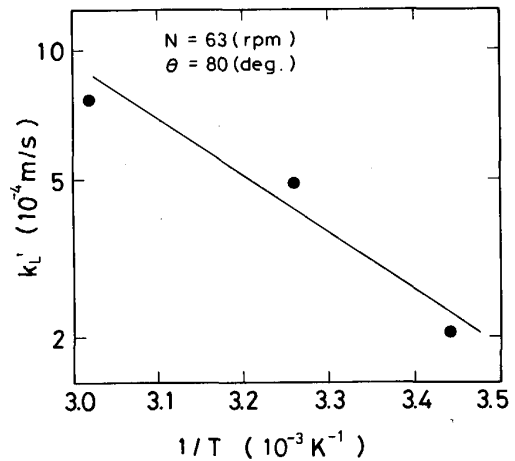


Fig. 10. Effect of temperature on apparent mass transfer coefficient (Arrhenius plot).

k_L' の値が大きくなる。45~80 度の範囲では、傾斜角が異なっても k_L' の値はあまり差がない。90 度になると、壁面全体で持ち上がり落下するので、この場合粒子どうしの衝突は減少するが、反応器内壁との衝突が増加し、液と粒子の相対速度が増加するため、その結果 k_L' の値は最大になると考えられる。

4.1.6 液温の影響

液の温度を種々変化させて、還元実験を行った。求めた k_L' を (19) 式に従い Arrhenius プロットすると、Fig. 10 のようになる。

$$k_L' = B \cdot \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (19)$$

E : 活性化エネルギー (J/mol) B : 頻度因子

R : 気体定数 (J/mol·K) T : 絶対温度 (K)

Fig. 10 の傾きより得られる活性化エネルギーは $E = 27$ kJ/mol = 6.5 kcal/mol

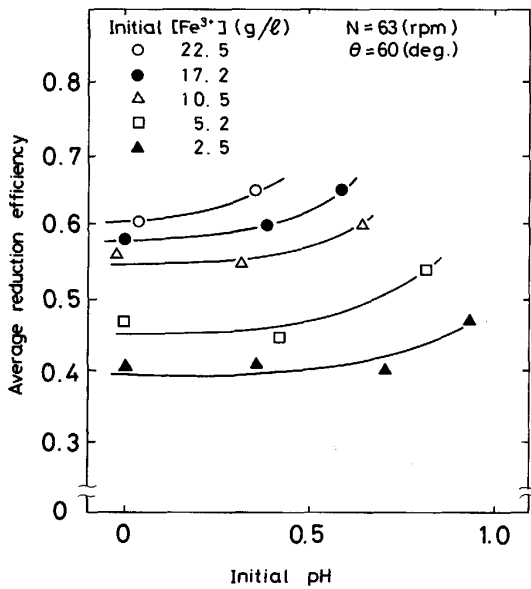


Fig. 11. Effects of initial Fe^{3+} concentration and initial pH of electrolyte on average reduction efficiency.

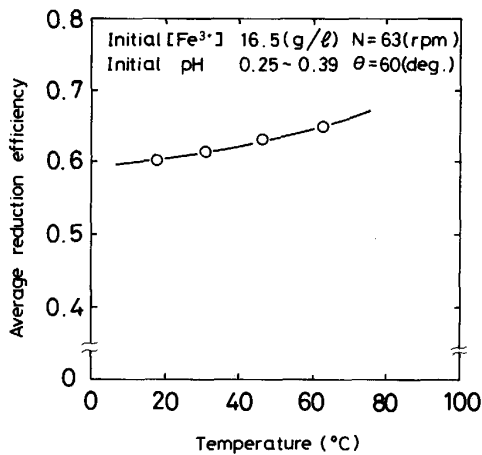


Fig. 12. Variation in average reduction efficiency with temperature of electrolyte.

となり、分子拡散の活性化エネルギー程度に相当する。この結果からも Fe^{3+} の還元速度が、拡散律速であるといえる。

4.2 還元効率

4.2.1 粒子条件の影響

4.1.2 および 4.1.3 の実験から、粒子の充填率や粒子径に関係なく、平均還元効率は、ほぼ一定であった。

4.2.2 液の影響

Fig. 11 はめっき液の還元前の pH と平均還元効率の関係を種々の初期 Fe^{3+} 濃度について示している。めっき液の pH 調整には、めっき液と同種のアニオンを含む塩酸を用いた。実験液の還元前の pH がほぼ一定の場

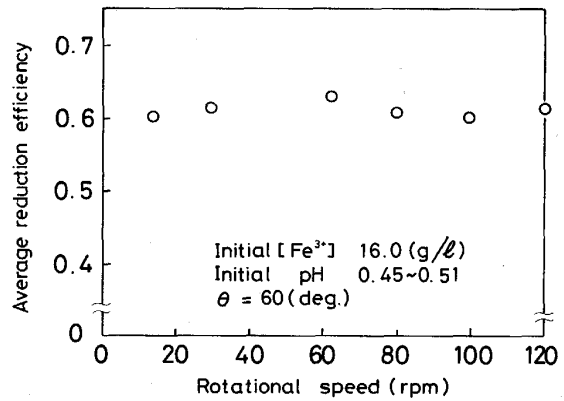


Fig. 13. Effect of rotational speed on average reduction efficiency.

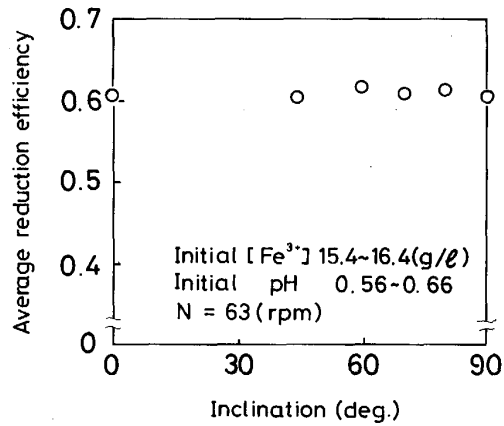


Fig. 14. Effect of inclination on average reduction efficiency.

合、初期 Fe^{3+} 濃度が高いほど、平均還元効率の値は増加するが、本実験範囲内では最高でも 0.7 程度である。どの Fe^{3+} 濃度レベルの液に対しても、まず pH の低下にともなう効率の低下領域が存在するが、pH がある値以下になると、効率が変化しない領域のあることがわかった。

Fig. 12 は常温以上の種々の温度で還元したときの平均還元効率を示している。液温の上昇とともに平均還元効率が微増していることがわかる。この原因としては、水素発生反応速度に比べ Fe^{3+} 還元速度の温度依存性が、若干大きいと推測される。

4.2.3 反応器操作条件の影響

本反応器の特性を規定するパラメーターである回転速度および傾斜角と、平均還元効率の関係を Fig. 13, 14 にそれぞれ示す。平均還元効率は本実験条件範囲内では、反応器の回転速度や傾斜角に顕著には依存せず、0.61~0.63 の範囲で傾向のない変動を示した。

Table 3. Effect of various factors on apparent mass transfer coefficient and reduction efficiency.

Factor	Item	Apparent mass transfer coefficient	Reduction efficiency
Iron particle	Diameter	No effect	No effect
	Charge ratio	No effect	No effect
Electrolyte	Initial $[Fe^{3+}]$ ↑	No effect	η ↑
	Initial pH ↑	No effect	η ↑
	Temperature ↑	k_L' ↑	η ↑
Operating conditions of reactor	Rotational speed ↑	k_L' ↑	No effect
	Inclination ↑	k_L' ↑	No effect

4.3 還元速度・効率に影響を及ぼす因子のまとめ

還元速度・効率に影響を及ぼす因子について、Table 3にまとめた。還元速度について、見掛け物質移動係数 k_L' は、還元を用いる鉄めっき液の Fe^{3+} 濃度、pH の影響を受けず、イオンの拡散に関する反応器の操作条件の影響（反応器回転速度、傾斜角）を受ける。還元効率 η は、固液間の化学反応に関係しており、表面反応に関する項目（ Fe^{3+} 濃度、pH）が大きく影響を及ぼし、反応器の操作条件の影響を受けない。

5. 結 言

不溶性陽極を用いた鉄系電気めっきにおいて問題となる Fe^{3+} の還元処理に容器回転型反応器を用い、その反応特性について、還元速度と還元効率の両面から調査した。

1)還元速度については、 Fe^{3+} の鉄粒子表面への拡散律速、すなわち界面での化学反応が非常に速いと仮定して解析を行った。そして、粒子充填率および粒子径の影響を排除できる見掛け物質移動係数 k_L' を用いて評価した。その結果、 k_L' は Fe^{3+} 、pH の影響を受けず、イオンの拡散に関する反応器の操作条件（回転速度および傾斜角）の影響を受けることを明らかにした。

2)還元効率 η は固液間の化学反応に関係しており、表面反応に関する項目（初期 Fe^{3+} 濃度および初期 pH）が、効率に大きく影響を及ぼし、反応器の操作条件には関係しないことを明らかにした。

3)還元速度は、反応器の操作条件により、還元効率は液の条件により、それぞれ独立してコントロールできるので、還元処理プロセスの設計上、本反応器は非常に有利である。

記 号

- A: 鉄粒子表面積の総計 (m^2)
 B: 頻度因子
 c: Fe^{3+} 濃度 (mol/m^3)
 c_b : 液本体中の Fe^{3+} 濃度 (mol/m^3)
 c_{b0} : 液本体中の初期 Fe^{3+} 濃度 (mol/m^3)
 D: 鉄めっき液 ($FeCl_2 + FeCl_3$ 水溶液) 中の Fe^{3+} の拡散係数 (m^2/s)
 d_p : 鉄粒子公称直径 (m)
 d_{pi} : 粒子 i の代表径 (m)
 E: 活性化エネルギー (J/mol)
 g: 重力加速度 (m/s^2)
 i: 粒子の番号
 k_L : 物質移動係数 (m/s)
 k_L' : 見掛けの物質移動係数 (m/s)
 k_{La} : 容量係数 (s^{-1})
 $(k_{La})'$: 修正容量係数 (s^{-1})
 m: 粒子質量 (kg)
 N: 回転速度 (rpm)
 N_{cr} : 臨界回転速度 (rpm)
 N_A : 固液界面の単位体積、単位時間当たりの Fe^{3+} 移動量 ($mol/m^2 \cdot s$)
 n: 粒子の個数
 R: 気体定数 (J/mol·K)
 r: 反応器の半径 (m)
 T: 絶対温度 (K)
 V: 液体の体積 (m^3)
 V_p : 鉄粒子の体積 (m^3)
 t: 時間 (s)
 x: 距離 (m)
 α_i : 粒子 i の体積に関する形状係数
 β_i : 粒子 i の表面積に関する形状係数
 δ : 境膜厚み (m)
 η : 還元効率 (—)
 θ : 反応器の傾斜角 (度)
 ϕ : 粒子と液体の全体積に対する粒子の体積の割合 (—)

文 献

- 1) 神田勝美, 小池一幸, 石川 準: 東洋鋼板技報, **25** (1982), p. 95
- 2) S. F. HARTY, J. A. MCGEOUGH and R. M. TULLOCH: Surface Technology, **12** (1981), p. 39
- 3) P. K. SUBRAMANYAN and W. M. KING: Plating and Surface Finishing, **69** (1982) Feb., p. 48
- 4) 小川 裕, 松田良一, 坂口史郎: 特許公報昭 58-151489 号
- 5) 吉田光男, 大坪孝至: 特許公報昭 59-25990 号
- 6) 内田淳一, 津田哲明, 渋谷敦義: 特許公報昭 59-126799 号
- 7) 粉体工学便覧 (粉体工学会編) (1986), p. 608 [日刊工業新聞社]
- 8) 混合混練技術 (日本粉体工業協会編) (1980), p. 25 [日刊工業新聞社]
- 9) 上田龍二: 防食技術, **38** (1989), p. 231
- 10) 松原茂雄, 三輪幸美, 高木一宇, 白滝之博, 竹添明信, 小見 崇: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2075