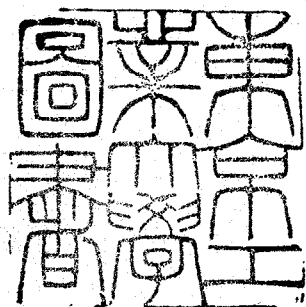


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	酸化鉄の水素還元反応における固気反応工学に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	中野義夫
Author(English)	YOSHIO NAKANO
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第867号, 授与年月日:1976年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第867号, Conferred date:1976/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



酸化鉄の水素還元反応における固気反応工学に関する研究

1975年12月

東京工業大学 資源化学研究所

中野義夫

東京工業 大学	388460
------------	--------

発表論文

該当章	題名	雑誌名	論文 Received; Accepted
3	Pressure increase and "dynamic effective diffusivity" within a powder bed during reaction -- Reduction of iron oxide powders by hydrogen at 900°C --	Meta. Trans., <u>6B</u> , 429 (1975)	昭和49年4月; 昭和50年2月
4	Dynamic effective diffusivity when applied to the pressure increase during reaction for multicomponent gaseous systems within a porous solid -- Reduction of iron oxide powder bed by hydrogen-inert gas mixtures at 900°C --	J. Chem. Eng. Japan, <u>8</u> , 374 (1975)	昭和50年7月; 昭和50年5月
5	水素・水蒸気混合ガスによる酸化鉄微粒子の還元反応	鉄と鋼, <u>60</u> , 20 (1974)	昭和48年6月; 昭和48年11月
5	水素・水蒸気混合ガスによるハマトイト微粒子の還元反応におよぼす予備還元の影響	鉄と鋼, <u>62</u> , 149 (1976)	昭和50年6月; 昭和50年10月
6	Increase in the rate of reduction of hematite to iron by prereducing under high concentration of hydrogen	J. Chem. Eng. Japan, <u>9</u> , 417 (1976)	昭和51年5月; 昭和51年7月
6	水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度を連続的に低下させたときのハマトイト微粒子の還元反応	鉄と鋼 (投稿中)	昭和51年10月
8	Reduction of the hematite powder bed by hydrogen -- Nonisobaric analysis based on dynamic effective diffusivity and zone-reaction model --	J. Chem. Eng. Japan (投稿予定)	(昭和51年11月)

目次

	頁
第 1 章 緒 論	1
1 - 1 緒 言	1
1 - 2 本研究の目的	2
1 - 3 本論文の概要	2
第 2 章 既往の研究	6
2 - 1 多孔質固体内における気体の移動現象	6
2 - 2 酸化鉄ペレットの還元反応ならびに固体・気体間 反応に関する反応モデル	8
2 - 3 酸化鉄微粒子の還元反応速度	11
第 3 章 酸化鉄粒子層の還元時に層内部に生ずる圧力増加 と "ダイナミックな有効拡散係数"	18
3 - 1 水素ガスによる酸化鉄粒子層の還元反応	18
3 - 2 酸化鉄粒子層の還元実験	18
3 - 3 実験結果	20
3 - 4 多孔質固体内における反応気体・生成気体の移動 現象を記述する流れ方程式と "ダイナミックな有 効拡散係数" の定義	21
3 - 5 還元時に酸化鉄粒子層内部に生ずる圧力増加の計算	27
3 - 6 結 論	32
第 4 章 ダイナミックな有効拡散係数の多成分気体系への 拡張とその酸化鉄粒子層・水素・不活性ガス系の 反応解析への応用	39

4 - 1	酸化鉄粒子層の水素・不活性ガスの混合ガスによる還元反応	39
4 - 2	反応を伴う多孔質固体内における多成分気体の移動現象を記述する流れ方程式とダイナミックな有効拡散係数の定義	41
4 - 3	流れ方程式の水素・不活性ガス混合ガスによる酸化鉄粒子層の還元反応への適用	45
4 - 4	不活性ガスを水素ガスに混入した混合ガスによる酸化鉄粒子層の還元反応についての考察	47
4 - 5	結 論	49
第 5 章	多段反応を考慮した酸化鉄微粒子の水素還元反応の速度解析	54
5 - 1	水素・水蒸気混合ガスによる酸化鉄微粒子の還元反応 — ハマタイトから鉄にまで直接に還元した場合 —	54
5-1-1	試料および実験装置、実験方法	55
5-1-2	還元反応速度	57
5-1-3	顕微鏡による還元試料表面、内部の観察	59
5-1-4	結 論	63
5 - 2	前段での反応履歴が後段での還元反応速度におよぼす影響 — ガス組成をステップ状に変化させた場合 —	73
5-2-1	実験装置と実験方法	74
5-2-2	予備還元がその後の鉄までの反応におよぼす影響	75
5-2-3	予備還元の還元速度におよぼす影響	78
5-2-4	予備還元の見かけの平衡ガス組成におよぼす影響	79
5-2-5	予備還元による鉄への還元反応進行形態の変化	82

5-2-6	結 論	84
第 6 章	酸化鉄の水素還元を例にした固体・気体間反応 における固体の履歴の取扱い	95
6 - 1	前段での反応履歴が後段での還元反応速度におよ ぼす影響 — ガス組成を連続的に変化させた場合 —	95
6-1-1	実験試料、実験装置ならびに実験方法	96
6-1-2	ガス組成の連続的な変化と酸化鉄微粒子の履歴、 還元速度との関連性	96
6-1-3	酸化鉄の水素還元反応に対するガス組成の連続 的な変化とステップ状変化との比較	98
6-1-4	ガス組成の変化速度と酸化鉄微粒子の履歴、還 元速度との関連性	101
6-1-5	ウスタイト領域での還元反応におよぼす固体の 履歴の影響	103
6-1-6	ウスタイト領域での還元反応の重要性を示す実 験例	104
6-1-7	ガス組成の連続的な変化と鉄の生成形態	105
6-1-8	結 論	107
6 - 2	ウスタイト領域での還元反応の特異性とその反応 解析	117
6-2-1	水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度のステッ プ状の変化とウスタイト領域の還元反応速度	117
6-2-2	混合ガス中の水蒸気濃度の連続的な変化がウス タイト領域の還元反応におよぼす影響	118

6-2-3	水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度が連続的に変化する過程での酸化鉄微粒子の還元反応とそのシミュレーション	120
6-2-4	結 論	122
第 7 章	反応を伴う多孔質固体内における気体の移動現象と酸化鉄微粒子の水素・水蒸気混合ガスによる還元反応に関する総括	127
7 - 1	反応を伴う多孔質固体内における気体の移動現象	127
7 - 2	酸化鉄の還元反応に伴う固体の履歴と還元反応速度	128
第 8 章	酸化鉄粒子層の水素による還元反応の解析	129
8 - 1	酸化鉄粒子層の水素による還元反応と層内部の還元率分布	129
8 - 2	酸化鉄粒子層の反応解析	132
8-2-1	酸化鉄粒子層内における反応気体ならびに生成気体の移動	132
8-2-2	構成粒子の還元反応速度	134
8-2-3	粒子層内の還元率ならびに圧力分布の計算	138
8-2-4	計算結果と実測値との比較	139
8 - 3	結 論	142
第 9 章	総 括	150
	NOMENCLATURE	151
	LITERATURE CITED	154
	謝 辞	160

第 1 章 緒 論

1-1 緒 言

酸化鉄の還元反応は製鉄プロセスの中でも極めて重要な役割を荷なっている。それゆえに、この反応に関する研究は極めて多い。高炉内での反応解析あるいは還元反応装置の最適操作、最適設計を目的とした応用的な面のみならず、単一粒子の反応を対象とした基礎的な面とその研究は多岐にわたっている。とくに、近年、原子力エネルギー利用の一環として、酸化鉄微粒子あるいはそのペレットと水素などの高温ガスによって還元するいわゆる直接製鉄方式が注目されるようになり、また一方では、固気反応工学の発展、進歩にともない、この方式の基礎となる酸化鉄の還元反応の速度論的研究が盛んに行われるようになってきた。

一般に、固体が関与している不均一系の反応では、反応条件によって生成固体の物理的ならびに化学的な履歴、性状が一定せず、従って反応速度も異なってくることが多い。とくに、酸化鉄の還元反応のような多段反応では、前段階における反応の履歴が次の段階の反応に著しく影響を及ぼすことが予想される。しかし、この種の反応に関しては、今もって重量変化より総括還元反応速度を求めていく手法がほとんどであって、新しい直接製鉄プロセスの開発のためには、多段還元反応による酸化鉄の履歴の変化と各反応段階における反応特性との関連性を明らかにする必要がある。さらに、反応とともに重要な要因の一つである多孔質固体内における反応気体・生成気体の拡散現象に関しては、気体の有効拡散係数の内容が必ずしも明確にされていないなど、反応を伴う系における気体の移動現象を解析する方法は未だに確立されていない。そのため、現在提案

されているモデルも現象を十分に予測できる段階に至っていない現状である。

1-2 本研究の目的

本研究は、酸化鉄粒子層とその層を構成している微粒子の水素・水蒸気混合ガスによる還元反応を対象とし、還元反応過程に及ぼす反応気体・生成気体の圧力流れ、拡散ならびに還元速度に及ぼすガス組成の影響を解明し、一方、多段反応である酸化鉄微粒子の還元反応の特性を明らかにし、さらにこれらの結果をもとに、酸化鉄微粒子の集合体である酸化鉄粒子層の還元反応の解析を行うことを目的としている。

本論文の概要

本論文は9章から成る。

第1章は緒論で本論文の目的と概要を説明している。

第2章では、多孔質固体内での気体の移動現象、酸化鉄微粒子と酸化鉄ペレットの還元反応ならびに固体・気体間反応に関する反応モデルについて既成の研究を整理する。

第3章、第4章は拡散編で、還元反応が生じている多孔質固体内での気体の拡散を中心に述べる。

3章では、酸化鉄粒子層の上部より水素を吹きつけて還元する実験を行い、還元期間中、酸化鉄粒子層内部は周囲よりもはるかに圧力が高くなっていることを見出し、この圧力増加と反応気体・生成気体の拡散速度との関連性を明らかにしている。さらに、有効拡散係数の内容をより明確にするために、拡散と流れを同時に考慮した“ダイナミックな有効拡散係数”を新しく提案し、反応を伴う拡散現象の解析を行っている。

4章では、酸化鉄粒子層の水素と不活性ガスの混合ガスによる還元実験を行い、圧力増加は不活性ガスの種類によって異なってくることを見い出している。また第3章で導出した二成分系の“ダイナミックな有効拡散係数”の概念を多成分系にまで拡張し、反応を伴う多孔質固体内における気体の移動現象の解析方法を確立している。

第5章、第6章は反応編で、多段反応である酸化鉄微粒子の反応特性について述べている。

5章の1節では、ヘマタイト微粒子の水素・水蒸気混合ガスによる還元を行い、とくに高水蒸気濃度下における還元速度を実測し、水蒸気ガスの還元速度に及ぼす影響について検討している。

5章の2節では、酸化鉄の還元反応の多段反応による影響を調べるために、ヘマタイト微粒子を一定水蒸気濃度の水素・水蒸気混合ガスでマグネタイトあるいはウスタイトまで予備還元を行い、引続きそれより低い水蒸気濃度の混合ガスへとステップ状に変えて、マグネタイトからウスタイト、ウスタイトから鉄への還元反応を行い、予備還元による酸化鉄微粒子の履歴が還元速度に顕著に影響することを明らかにしている。

6章の1節では、より実際的な還元条件として、水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度を連続的に変えながら還元をヘマタイトからマグネタイトまで、次にウスタイトまで、さらに鉄にまでと一段一段進める実験を行い、ガス組成と還元の進行ならびに還元速度との関係を明確にしている。また、水蒸気濃度をステップ状に変えた5章の2節の結果と本章の結果とを比較・検討し、格子欠陥の割合が変化するウスタイト相内の反応を除く他の反応段階では連続変化、ステップ状変化ともほぼ等しい還元速度が得られることを明らかにしている。

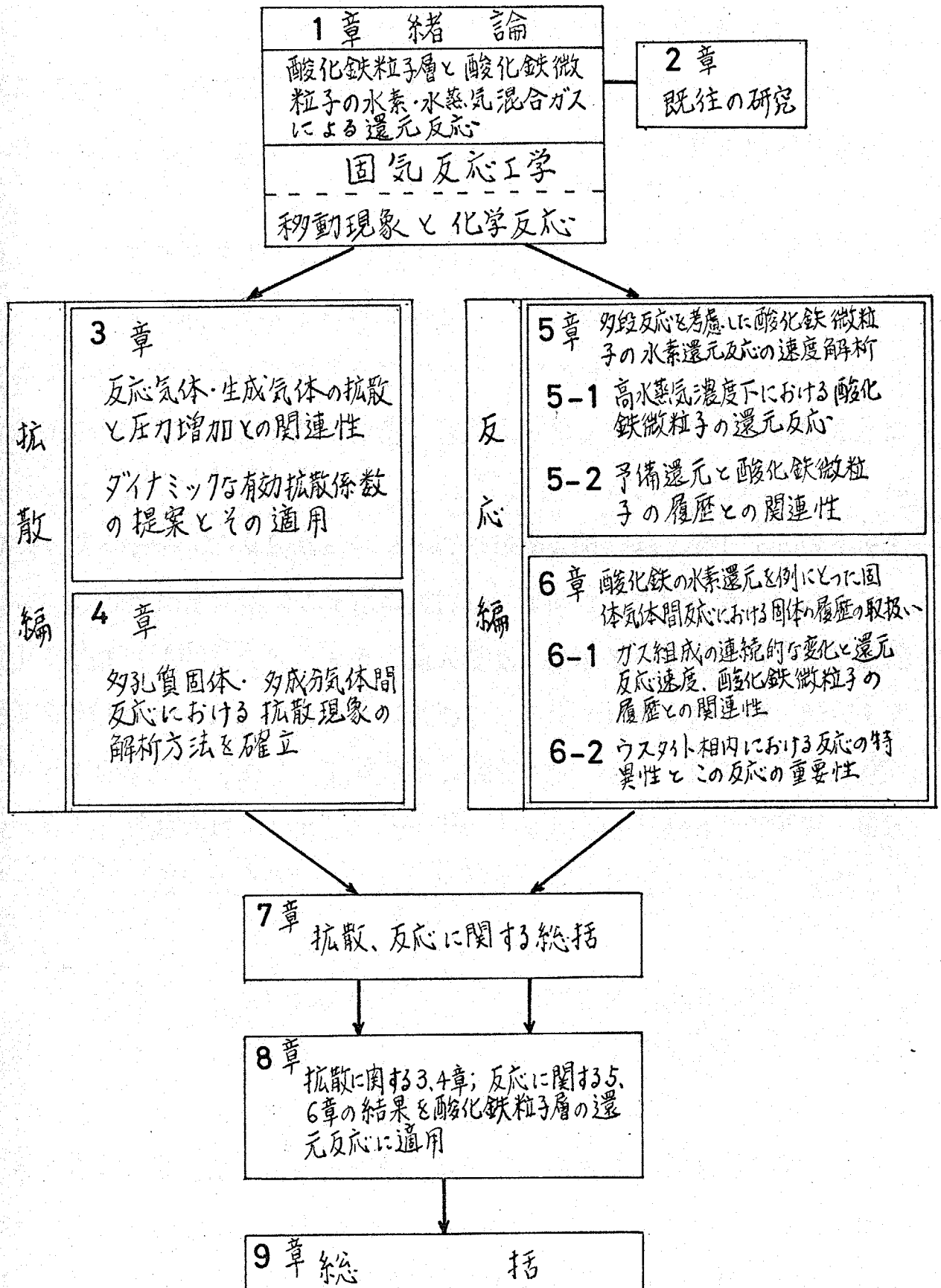
6章の2節では、5章の2節、6章の1節の結果から格子欠陥の

割合が変化するウスタイト相内の反応の特異性を見出し、ガス組成の変化が遅くなるほどウスタイト相内における平衡がみかけ上還元が進まない方向に移動し、同時に還元速度定数も小さくなることを示し、還元率の幅からみると狭いウスタイト領域が還元速度に重要な影響を与えていることを明らかにしている。

第7章では、3章、4章の酸化鉄粒子層の還元時における気体の拡散について、ならびに5章、6章の酸化鉄微粒子の還元反応特性について得られた結果を総括している。

第8章では、第3章で得られた“ダイナミックな有効拡散係数”と、第5章、第6章で得られた酸化鉄微粒子の反応特性を用いて、酸化鉄微粒子の集合体である酸化鉄粒子層の還元反応特性を十分予測できることを実証し、併せて、前章までの結果の妥当性を確かめている。

論文の構成



第2章 既往の研究

本章では主として、酸化鉄の還元反応に重要な役割を演ずる反応生成固体内の気体の拡散ならびに化学反応に関する既往の研究を整理する。また、拡散と化学反応に基づく反応モデルについての既往の研究も整理した。

2-1 多孔質固体内における気体の移動現象

還元実験の結果を整理する上で、酸化鉄粒子内の有効拡散係数などどのように評価するかは重要な問題の一つである。多くの研究者は化学反応抵抗ならびに拡散抵抗を考慮した反応解析より、有効拡散係数を算出している^{24, 29, 61, 83, 84, 103}。Olsson/McKewan^{60, 62}はカニスタータイプの反応器に取りつけた緻密な酸化鉄タブレットを水素であらかじめ多孔質な鉄にまで還元を行い、その後この多孔質な鉄のタブレットを隔だして粉状ウスタイトを還元させ、高温度のもとでの有効拡散係数を実測している。この方法は有効な一手段ではあるが、還元時にタブレットの収縮などがあり、実験方法に難しさがある。近藤ら³⁷は還元ペレットを球台状に切り出し、Wicke-Kallenbach法で常温・常圧下での有効拡散係数を測定し、反応解析より求めた結果と比較、検討している。

近年、多孔質固体の構造と気体の有効拡散係数との関係についての研究も徐々に行われるようになってきた。若尾/Smith^{97, 98}はマクロ孔とミクロ孔を持つ二元構造の多孔質固体について、気孔のランダム分布を考えた構造モデルから有効拡散係数を推算する理論式を提案している。Turkdogan/Olsson/Vinter^{88, 89, 90}は詳細な実験を行い、多孔質な酸化鉄粒子の構造と有効拡散係数との関連性について論じ

ている。

Hogschagen²⁵⁾は多孔質な触媒固体内における2成分気体の拡散実験により、等圧下ではそれぞれの気体の流束(N_A , N_B)と分子量(M_A , M_B)との間には $N_A / N_B = -(M_B / M_A)^{1/2}$ なる関係があり、この関係はKnudsen 拡散域から分子拡散域の全域にわたって成立することを最初に認めている。また、Evans, III / Watson / Mason^{17, 18)}はこの事実を"Dusty Gas Model"に基づいて理論的に説明している。一方、Olsson / McKewan⁶⁰⁾はカニスタータイプの反応器を用い反応を伴った系での拡散実験を行い、反応器内の圧力は周囲の圧力より0.04 atm高くなっているという結果を得ている。

このような理論的ならびに実験的考察より、多孔質固体内での気体の移動現象は拡散のみならず圧力差による流れの影響も同時に考慮しなければならない。

単一毛細管内における拡散ならびに流れに関しては若尾^{99, 100)}の研究があり、一方、"Dusty Gas Model"に源を置いたものとしてはMason / Evans, III^{49, 50)}, Kao / Bitsianes³⁶⁾, Roy / Abraham⁷⁰⁾の研究がある。若尾らの式は1成分系への適用に対し、矛盾を生じる欠点があり、また、Mason / Evans, IIIの式は拡散する気体成分の流束が陰関数の型で表わされているために取扱いにくい欠点がある。Gunn / King²⁰⁾はMasonらの式を再整理し、気体成分の流束を陽関数の型で表示し、一般性のある式を導出している。しかしながら、この式は濃度と圧力の二つの項からなっているために、実際に使用するには複雑すぎる。

多孔質固体内における気体の移動現象に関しては、主に理論的な研究に重きが置かれ、実験例は数少ない。とくに、酸化鉄の還元期間中

に試料内部に生ずる圧力増加の実測例は見あたらず、さらに、このような反応を伴った系における反応気体・生成気体の拡散、圧力流れを記述する流れ方程式の導出ならびに式の適用に関する研究は皆無である。(本研究の第3章参照) 佐藤ら⁸⁰⁾は湿潤多孔質固体の乾燥を行い、乾燥期間中試料内部に生ずる圧力増加を実測し、この圧力増加が蒸発面の温度に影響をおよぼすことを指適している。

これまで、2成分気体が拡散ならびに圧力流れによって多孔質固体内を移動する系について論じてきた。さらに発展して、多成分気体が関与する系について述べることにする。静止気体境界膜を通して、多成分気体が拡散によって移動する系に関する研究はいくつかある^{26, 32, 38, 101)}。しかしながら、多孔質固体を通して、多成分気体が拡散ならびに圧力流れによって移動する系に関しては Masson / Marre⁰の研究⁴⁹⁾に見られるにすぎない。とくに、酸化鉄の水素と不活性ガスの混合ガスによる還元反応のように、反応を伴う多成分気体の拡散と流れを考慮した解析は未だになされておらず、実験例も皆無である。(本研究の第4章参照)

2-2 酸化鉄ペレットの還元反応ならびに固体・気体間反応に関する反応モデル

酸化鉄を 570°C 以上の高温度域で還元すると、ヘマタイト (Fe_2O_3) はマグネタイト (Fe_3O_4) そしてウスタイト (Fe_{1-y}O) を経て鉄へと逐次、反応していく。なかでも、中間生成物の一つである Fe_{1-y}O は周囲のガス組成によって、鉄原子と酸素原子の量論比が変化するいわゆる不定比化合物である。また、各酸化鉄ならびに鉄の構造は還元進行とともに変化するなど、この反応は固体が関与する不均一系の反応の中でもきわめて複雑な反応の一つと見なされている。その結果、酸

化鉄の還元反応を記述するこれまでの反応モデルはいくつかの仮定に基づいて提案されたもので一般性に欠けるところがある。

これまでの反応モデルは大別して、単一反応モデルと多段反応モデルとに分類でき、それぞれのモデルの内容を Table 2-1 の (I), (II) に示してある。

単一反応モデル : この反応モデルは逐次反応である酸化鉄の還元反応を仮に単一反応と見なした場合、あるいは $Fe_{1-y}O$ から鉄といった一つの段階を対象として提案されたモデルである。単一反応モデルはさらに、殻状反応モデル ; 反応帯モデルとに分けることができる。

殻状モデルは Fig. 2-1 にその概要を示すように、未反応層と既反応層の界面で反応が起こり、この界面が反応とともに中心に向かって進行していくモデルである。界面での反応速度と既反応層内での拡散速度の総括反応速度への寄与の程度により、反応律速、拡散律速、混合律速といった解析方法がある。殻状モデルは反応界面のみで反応が起こるとしている点で取扱いが非常に容易である。

しかし、近年、とくに多孔質ペレットの還元殻状モデルを適用することは妥当でないとする考えから反応帯モデルが提案されている。このモデルは、Fig. 2-2 にその概要を示すように、鉄鉱石、ペレットを構成する結晶子あるいは構成粒子の化学反応速度とその集合体内における拡散速度との大小関係によってある幅を持った反応帯が形成される場合に適用される。拡散速度が化学反応速度に比べてはるかに大きくなると、反応帯はペレット全域に広がり、逆の場合には反応帯はせまくなる。さらに、このモデルは粒子集合体の構造により、Volumetric model ; Grain model ; Pore model などに分類できる。これら反応

帯モデルは殻状モデルに比べて現象をより精度良く記述することができる反面、計算が複雑であるため、これを補う目的で中間モデル³⁰⁾、拡散界面モデル⁷⁾といった便法が提案されている。

多段反応モデル： 酸化鉄の還元反応を多段として解析した研究はきわめて少ない。多段反応モデルは本質的には単一反応モデルをいくつか組み合わせたモデルで、その概要を Fig. 2 - 3 に示した。その結果、この多段反応モデルは、多段殻状モデルと多段反応帯モデルとに分類できる。現象をより正確に記述する点では多段反応帯モデルが一番適切である。

ここで、以上のモデルの問題点を整理してみよう。

i) 反応が多段で進行する場合、試料内部のガス組成は刻々と変化し、それに対応して不定比化合物であるウスタイトの組成は $Fe_{1-y_1}O$ から $Fe_{1-y_2}O$ へと変化する。しかしながら、従来、提案されている反応モデルでは、 $Fe_{1-y}O$ 領域での反応は無視している。なお、この領域の反応は、たとえ拡散律速下でも、界面で起こらず試料全域にわたって均一に進み³³⁾、特徴ある反応形態を示す。

ii) 広範囲なガス組成に対し、各反応段階の還元速度を実測し、これらの結果より各反応段階の速度式を決定する必要がある。

iii) 前の反応段階での還元条件が後の反応段階の還元速度におよぼす影響を明らかにする必要がある。

iv) 酸化鉄試料内を拡散する気体成分の有効拡散係数の内容を明確にする必要がある。

v) いまもって、総括還元率と還元時間との関係のみで反応モデルの妥当性を確かめているに過ぎない。

これらの点をより詳細に検討することにより、酸化鉄の還元反応

をより一層明確にすることができらるであろう。

2-3 酸化鉄微粒子の還元反応速度

2-2節で述べた如く、酸化鉄の還元反応は拡散、反応といった素過程によって構成されている。個々の素過程の総括還元反応速度への寄与の仕方は反応条件によって異なり、実際の還元速度を単純に表示することは一般に困難である。しかし、化学反応あるいは拡散過程が律速段階になる条件下では、Table 2-1 に示すような速度式によって総括還元反応速度を容易に表わすことができる。

酸化鉄微粒子の反応についてみると、個々の素過程に分離し、そのメカニズムを明らかにするにはまだ実験データが少なすぎ、広範囲な実験条件のもとで測定した還元のパラメータが現在もつとも欠けていると言える。

本節においては、酸化鉄微粒子の還元速度におよぼす主なる因子について、とくに高温域での水素・水蒸気混合ガスによる還元に限って整理する。

還元ガス組成の影響 : Fe_2O_3 あるいは $Fe_{1-y}O$ から鉄への還元速度におよぼす水素分圧の影響に関する研究^{47, 52, 53, 67, 68}) に比べて、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ といった個々の反応段階についての研究^{53, 58}) はきわめて少ない。また、酸化鉄試料として、直径が1 mm以上の酸化鉄粒子あるいはペレットを使用している例がほとんどで50 μ 以下の酸化鉄微粒子を対象とした研究は輸送層還元^{12, 46, 64, 92}) にわすか見られるに過ぎない。さらに、酸化鉄微粒子の還元速度におよぼす水蒸気分圧の影響を広範囲なガス組成に対して検討した研究は見あたらない。

これまでの研究を要約してみると、還元ガス組成は還元速度に著

しく影響をおよぼし、還元速度は水素分圧が高くなるに従って直線的に増大する。また、還元ガス組成は還元速度のみならず、中間生成物とくにウスタイトの結晶の大きさに影響をおよぼすことを須賀田ら⁷²⁾は指摘している。

ウスタイト領域における反応： ウスタイト領域の反応 ($Fe_{1-y}O$ の y が変化していく反応) を単独に取り扱った研究はいくつかある (44, 45)。しかし、反応が多段で進行している過程で生じるウスタイト領域の反応ならびにこの反応が鉄の生成におよぼす影響についての研究はみあたらない。Ulrich / Engell⁹³⁾ は Fe_3O_4 の $Fe_{1-y}O$ への還元を行い、ウスタイト試料表面の空孔濃度 (y) と周囲のガス組成との関係について論じている。

還元生成物の物理的構造： Edström^{15, 16)} は Fe_2O_3 , Fe_3O_4 単結晶の水素ガスによる還元を行い、 Fe_3O_4 は Fe_2O_3 に比べて鉄への還元速度が著しく低下することを認め、その原因を生成ウスタイトの構造の違いによると結論づけている。この問題は還元ガス組成、反応進行形態等に関連した複雑な現象で、未だに十分明らかにされていない。

また、反応に伴う気孔あるいは割れの生成に関する現象もいろいろな角度から研究されているが統一的な見解がないのが現状である。

金属鉄の核の生成および成長： 雀部ら⁷³⁾ はら密な $Fe_{1-y}O$ 試料を水素ガにより還元を行い、 $Fe_{1-y}O$ 表面上に点状に生成・成長する金属鉄の時間的推移をエレクトロマイクロアナライザーを用いて調べている。また、Pluschke ら⁶⁵⁾ は高温下における金属鉄の生成・成長の様子を直接、観察している。Kohl³⁴⁾, 小野田ら⁵⁸⁾ は空孔濃度の異なるら密な $Fe_{1-y}O$ を水素・水蒸気混合ガスで還元を行い、空孔濃度がきわめて低い場合を除き、金属鉄はブドウ状に生成・成長し、反応はト

ポケミカル(殻状的)に進まないことを指摘している。なお、これらの研究結果は水素濃度が比較的高い場合での結果である。一般に、反応が多段で進行する場合には、試料内部の水素濃度はかなり低下し、高水蒸気濃度下で反応が起こる。その結果、水素濃度の低い、即ち水蒸気濃度の高い条件下での研究もきわめて重要である。

還元温度の影響 : 還元温度により各素過程の温度依存性は著しく異なり、一般に、還元生成層中における気体の拡散が支配的な場合には活性化エネルギーは $1 \sim 2 \text{ Kcal/mol}$ と小さく、界面反応速度が支配的な場合には 13 Kcal/mol 前後の値をとる。また、固相内拡散が支配的な場合には 30 Kcal/mol 以上の高い値を示す。還元温度の影響でとくに興味深いことは、特定の温度域で還元速度が遅くなる現象である。この現象は反応機構ならびに還元生成物の構造などとも関連し、今後、解析すべき問題である。

本節では、従来の研究を簡単に整理し、紹介した。とくに、反応に関する詳細な事柄については、Themelis / Gauvin⁸⁶⁾、徳田ら⁸⁷⁾の総説ならびに Bogdandy / Engell の著書⁶⁾ を参照されたい。

TABLE 2-1 SOLID-GAS REACTION MODEL FOR REDUCTION OF IRON-OXIDE

(I) Single-stage reaction model

Reaction model	Rate Equations	Researchers
Rate-Controlling of chemical reaction	$-\frac{\partial C_s}{\partial t} = 4 r_c^2 k_s (C_A - C_{Ae})$	Mckewan ^{47, 51, 52} Themelis et al. ⁸⁶ *Kunii
Rate-controlling of mass transfer	$-\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{4\pi R \cdot r_c}{R - r_c} D_{eA} (C_{As} - C_{Ae})$	Kawasaki et al. ³⁵ Bogdandy et al. ^{4, 5} Seth, Lu ^{77, 43} Clair ⁸ , Yagi ¹⁰² Warner ⁹⁵ , Hara ²⁸ Takahashi ⁸⁴ *Ishida ³⁰
Rate-controlling of chemical reaction and mass transfer	$-\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{C_{Ao} - C_{Ae}}{\frac{1}{D_{eA}} \frac{R - r_c}{4 R \cdot r_c} + \frac{1}{k_s} \frac{1}{4 \pi r_c^2}}$	
Volumetric model	$-\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_v C_s^n C_A$	Lahiri et al. ⁴² Tien et al. ⁸⁷
Grain model	<p>Rate controlling of chemical reaction</p> $-\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{3 k_s C_{so} r_c^2 C_A}{R^3}$ <p>Rate controlling of mass transfer</p> $-\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{3(1-\epsilon_0) D_{eA} r_c C_A}{R^2 (R' - r_c)}$	Hara ²⁴ , Szekely ⁷⁹ Trushenski et al. ⁸⁴ Ishida ³¹
Pore model	$-\frac{\partial C_s}{\partial t} = [k'_s C_{so} C_{Ac}] \times \left[2 \pi r_p L_p (1 - r_p \sqrt{\pi L_p / 3}) \right]$	

* Ones who proposed the reaction model for general solid - gas reactions

(II) Consecutive reaction model

Reaction model	Rate equations	Researchers
Unreacted core shrinking model	Combination of the single-stage reaction model	Spitzer et al. 74) Osman et al. 59)
Zone reaction model		Truskenski et al. 84)

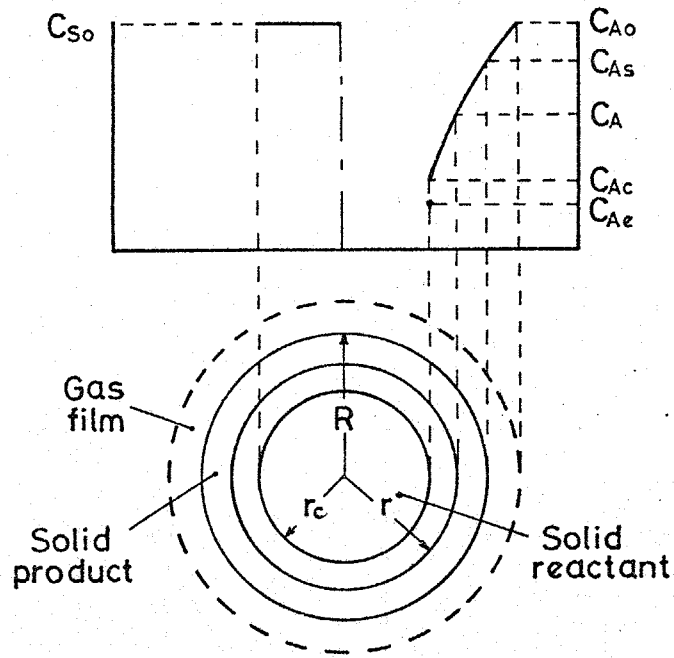


Fig. 2-1 Schematic diagram of concentration profile for unreacted-core shrinking model

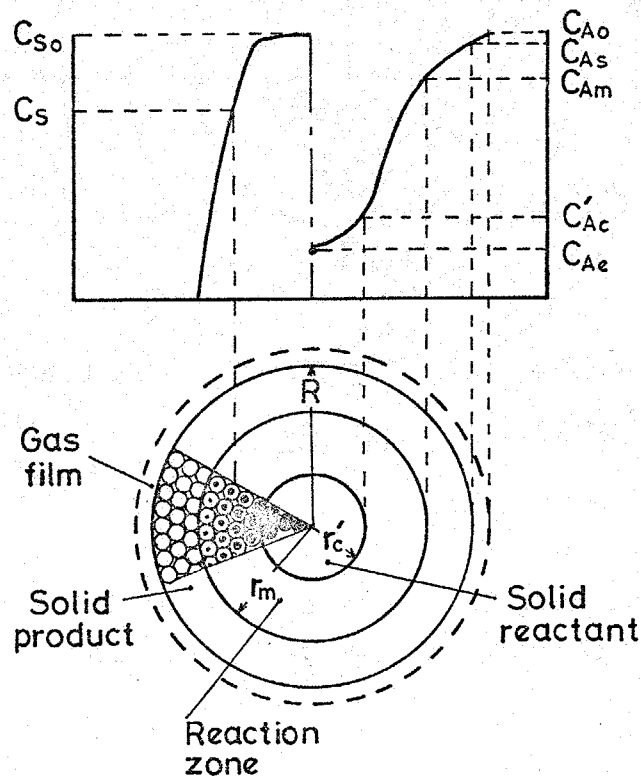


Fig. 2-2 Schematic diagram of concentration profile for a typical zone reaction model

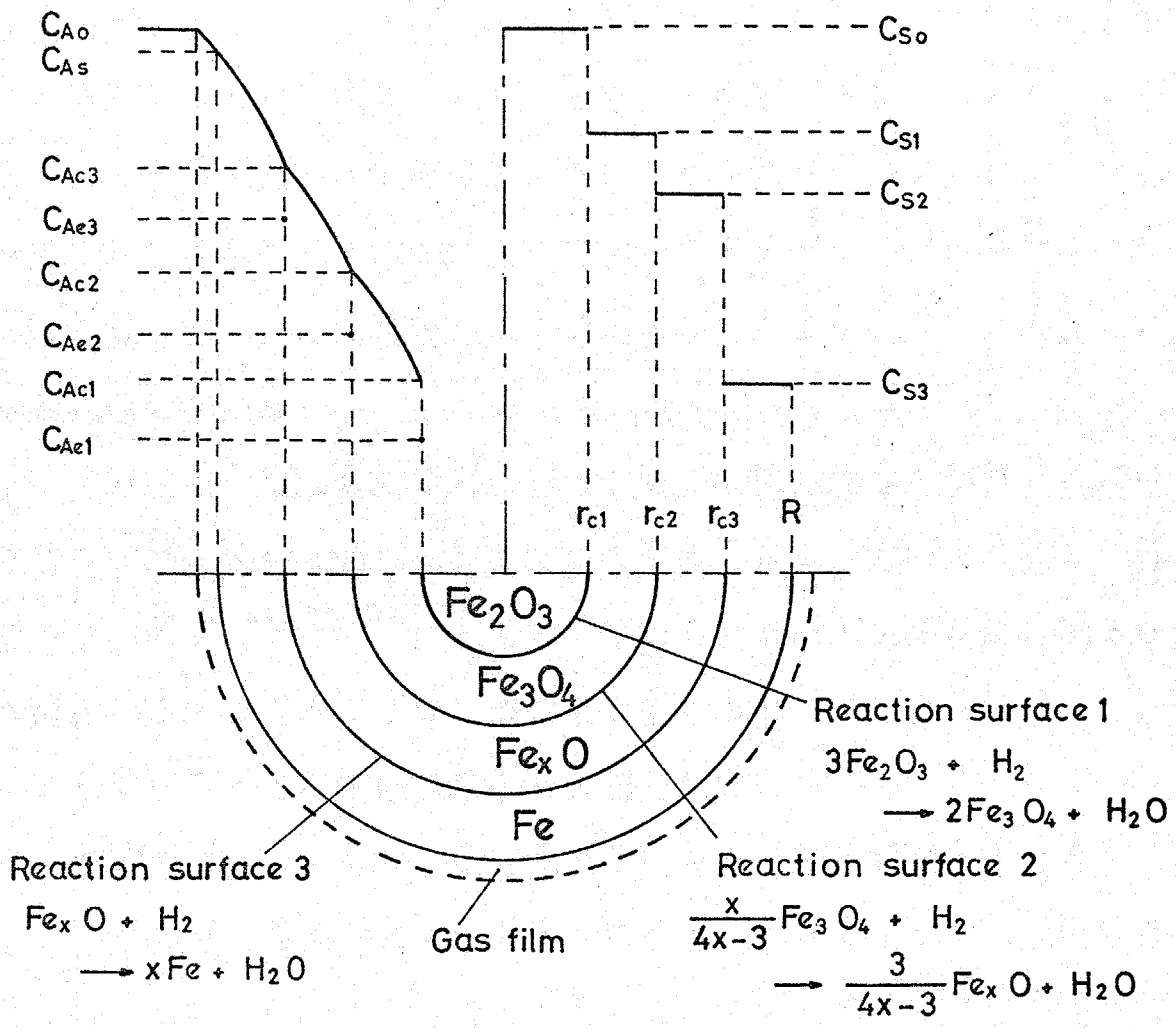


Fig. 2-3 Schematic diagram of concentration profile for the consecutive reaction model

第 3 章 酸化鉄粒子層の還元時に層内部に生ずる圧力増加とダイナミックな有効拡散係数

酸化鉄粒子の還元反応にともなうて起こる気体の拡散に関しては、これまで、酸化鉄試料内部の圧力は周囲の圧力と同じであるという仮定に基づいて研究が進められてきた^{60, 88~91)}。しかしながら、酸化鉄の水素による還元のようにたとえ1モルの水素が酸化鉄と反応して1モルの水蒸気を生成する等モル相互拡散系においても、反応気体である水素ガスと生成気体である水蒸気ガスの拡散速度の差によって試料内部に周囲より高い圧力が生じるであろう。Olssonら⁶²⁾はカニスタータイプの反応器を用いて拡散実験を行い、反応器内の圧力が周囲の圧力より0.04 atm高くなることを報告している。

その結果、多孔質固体内における気体の移動現象を解析するには分子拡散ならびにKnudsen拡散のほかに圧力差による流れを考慮しなければならない^{18, 20, 50, 99, 100)}。しかしながら、固体・気体反応に関する従来の解析方法ではこのような圧力流れは全く考慮されていない。

3-1 水素ガスによる酸化鉄粒子層の還元反応

本節では、等モル相互拡散系の反応である酸化鉄粒子層の反応を対象とし、還元時に層内部に生ずる圧力増加を測定するとともに反応気体・生成気体の拡散ならびに圧力流れを考慮した“ダイナミックな有効拡散係数”を新しく提案し、この種の現象の解析を試みている。

3-2 酸化鉄粒子層の還元実験

市販の酸化第二鉄試薬(小宗化学薬品; 純度99.6%)をアルミナルツボに入れ、空気気流中にて1300℃まで加熱し、この温度でさらに1時間保持して焼成し、その後常温近くまで冷却する。この試料をポー

ルミルを用いて平均径 8.1μ の微粒子に粉碎し、実験試料とした。なお、この実験試料は X 線回析により α -ヘマタイト (Fe_2O_3) であることを確認している。

Fig. 3-1(A) に実験装置の概略図を示してある。流動層浴 (1) は内径 80 mm 、高さ 520 mm のステンレス製の本体と分散板からなっている。流動層浴の流動化粒子としては $45 \sim 60$ マッシュのアルミナ粒子 ($U_{mf} = 2.3 \text{ cm/sec}$, 常温) を、流動化ガスとしては空気を用い、浴内の測温は 0.3 mm 中の白金-白金ロジウム熱電対によった。Fig. 3-1(B) の反応管は透明石英管⁵⁴⁾ で外管は 500 mm 長、内径 14.6 mm ; 内管は 600 mm 長、内径 8.1 mm 、外径 10 mm である。

前述のごとく調整した α - Fe_2O_3 粉末試料を外管の底部に充てんし、粒子層高は 33 から 60 mm の範囲でかえた。粒子層の表面と内管の先端との距離は 50 mm とし、内管を通過して層表面に吹きつけられる水素ガスが慣性力によって層内に貫入しないようにした。

この反応管をあらかじめ所定の温度、 900°C に保持してある高温流動層浴中に固定する。酸化鉄粒子層の温度が 900°C に達した後、不活性ガスであるヘリウムガスから水素ガスに切りかえ反応を開始する。還元ガスである水素ガスの流量は $27 \text{ cm}^3/\text{sec}$ (N.T.P) とした。

還元とともに粒子層内部に生ずる圧力増加の測定には、層内部にステンレススチールパイプ (7) (内径 0.65 mm ; 外径 1.0 mm) を挿入し、このパイプをさらに水銀マンometer (4) と連結し、水銀マンometer より層内部の圧力増加を直接読み取った。また、酸化鉄粒子層内部の還元率分布を測定するために、反応の途中で水素ガスをヘリウムガスに切りかえ反応を止め、冷却後還元試料を反応管から取り出し約 3 mm の厚みの円板状に切断した。これら円板状試料をアルミナルッポに入れ

別の電気炉で Fe_2O_3 まで酸化させ、このときの試料の重量増加より還元率を決定した。

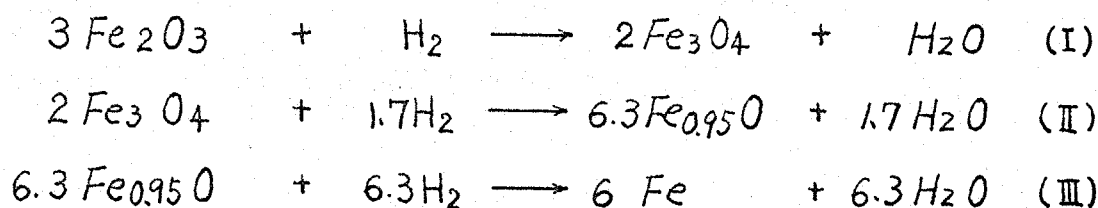
3-3 実験結果

酸化鉄粒子層内部に生ずる圧力増加の経時変化を、層高 $Z_0 = 33, 50, 60$ mm の場合を選び、Fig. 3-2 に示してある。圧力プローブはそれぞれの層高に対し、表面から $Z_p = 26, 43, 54$ mm の深さに設置してある。Fig. 3-2の縦軸にはプローブの位置での圧力と層表面上の空間内の圧力との差 ΔP を取つてある。

層内部に生ずる圧力増加は粒子層高が $26, 43, 54$ mm と高くなるにつれて大きくなり、最高 118 mm Hg もの値を示している。いま、代表例として $Z_0 = 60$ mm ($Z_p = 54$ mm) の場合に注目してみると、ヘリウムガスを水素ガスに切りかえるやいなや層内部の圧力は急激に上昇し始め、還元開始後90分で最高圧 $\Delta P_I = 118$ mm Hg に達した。その後しばらくの間この圧力を示し続けるが、115分になると圧力は徐々に低下し、145分で圧力は急激に $\Delta P_{II} = 81.8$ mm Hg まで低下した。約40分間この圧力を示し、その後再びゆるやかに $\Delta P_{III} = 7.0$ mm Hg まで低下し、還元が終了するまでこの圧力を示し続けた。

一方、層内部の還元率分布は還元開始後40、80、190、390分と時間が経過するに従つてFig. 3-3に示すように変化していく。Fig. 3-3の縦軸には還元率 X_{HI} を取り、ヘマタイト(Fe_2O_3)、マグネタイト(Fe_3O_4)、鉄に対してはそれぞれ $X_{HI} = 0, 1/9, 1$ となる。不定比化合物であるウスタイト($Fe_{1-y}O$)に対しては X_{HI} の値は一定とならずウスタイトの格子欠陥濃度 y^{27})に応じて $900^\circ C$ の場合には $X_{HI} = 0.25$ から 0.30 まで変化する。ウスタイトが不定比化合物であることはFig. 3-3に示してある $X_{HI} = 0.25$ から 0.30 内の測定結果からもわかる。

いま、還元率で $X_{HI} = 0.30$ をうすタイトであると仮定すると、Fig. 3-3 に示してある領域 I、II、III はそれぞれ次のような反応段階 (I)、(II)、(III) に対応するであろう。



還元反応は層表面から次々と進行し、たとえば 80 分では三つの反応、(I)、(II)、(III) がすべて層内部で起きている。190 分では (I) の反応はすでに終了しており、残り二つの反応 (II)、(III) はさらに進行している。390 分になると反応 (II) も終了しており、反応 (III) のみが進行している。

ここで、Fig. 3-2 の圧力増加の経時変化と Fig. 3-3 の還元率分布とを比較してみると、圧力増加 ΔP_I 、 ΔP_{II} 、 ΔP_{III} は圧カブローフが領域 I、II、III、内にあるとき観測されると言える。

3-4 多孔質固体内における反応気体・生成気体の移動現象を記述する 流れ方程式と "ダイナミックな有効拡散係数" の定義

多孔質固体内における反応気体・生成気体の移動速度は多くの固体・気体間反応の重要な因子の一つである。このような気体の移動現象を解析するためには分子拡散ならびに Knudsen 拡散の他に圧力差による流れの影響を考慮する必要がある。

Evans^{17,50)} は "Dusty gas model" を提案し、気体 A の全流束 N_A を拡散と圧力差による流れの和で表示できるとし、次のような方程式を導びいている。

$$N_A = N_{A(\text{diffusive})} + x_A N_{(\text{hydrodynamic})} \quad (1)$$

ここで、 x_A は気体のモル分率である。

気体A、Bからなる2成分系について、拡散による流束 $N_{A(\text{diffusive})}$ は次式で表わされる。

$$N_{A(\text{diffusive})} = - \frac{(D_A)_{\text{eff}}}{R T} \nabla P_A + \delta_A x_A \left[N_{A(\text{diffusive})} + N_{B(\text{diffusive})} \right] \quad (2)$$

ここで、

$$1/(D_A)_{\text{eff}} = 1/(D_{AB})_{\text{eff}} + 1/K_A \quad (3)$$

$$\delta_A = (D_A)_{\text{eff}} / (D_{AB})_{\text{eff}} \quad (4)$$

$$(D_{AB})_{\text{eff}} = c_0 D_{AB} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (5)$$

$$K_A = c_1 \bar{r}_p (R T / M_A)^{1/2} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (6)$$

ここに、 D_{AB} は自由空間における気体A、Bの分子拡散係数であり、 $(D_{AB})_{\text{eff}}$ は多孔質固体内における気体A、Bの有効拡散係数である。 $(D_A)_{\text{eff}}$ は分子拡散過程と Knudsen 拡散過程との遷移領域に対する Bosanquet の有効拡散係数である。 K_A は気体Aの Knudsen 拡散係数である。 c_0 と $c_1 \bar{r}_p$ は多孔質固体の構造によって決まる構造係数であり、 \bar{r}_p は多孔質固体の平均気孔径である。

一応、圧力差によって生じる圧力流れの流束は次のような D'Arcy の式で表わすことができる。

$$N_{(\text{hydrodynamic})} = - (H_m / R T) \nabla P \quad (7)$$

ここで P は全圧であり、 H_m は混合気体 $A \cdot B$ の粘度 μ_m と構造係数 $c_2 \bar{r}_p^2$ [cm²/sec] とからなる hydrodynamic な項である。

$$H_m = c_2 \bar{r}_p^2 P / \mu_m \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (8)$$

Gunn / King²⁰⁾ は (1) 式で示した Evans らの流れ方程式を次のような陽関数の形に再整理している。

$$N_A = - \frac{(D_{AB})_{\text{eff}} K_A P}{(D_{AB})_{\text{eff}} + x_B K_A + x_A K_B} \cdot \frac{\nabla x_A}{RT} - \left[\frac{K_A \{ (D_{AB})_{\text{eff}} + K_B \}}{(D_{AB})_{\text{eff}} + x_B K_A + x_A K_B} + H_m \right] \cdot \frac{x_A}{RT} \nabla P \quad (9)$$

N_B についても上述と同じ方法で容易に表わすことができ、これら気体 A B に対する流束の式が Gunn / King らの流れ方程式である。

(9) 式は一般的な式ではあるが、濃度勾配 ∇x_A と圧力勾配 ∇P の二つの項からなっているため実際に使用するには複雑すぎる。そこで、より実用的な流れ方程式を導出する必要がある。

固体・気体間反応の解析においては、等圧であるか非等圧であるかの二つの場合を考えれば十分である。

[Case 1] De_A を測定するため等圧条件

通常、多孔質固体内における気体の有効拡散係数は Wicke - Kallenbach タイプ⁹⁶⁾ の拡散セルを用いて測定されている。この方法は、たとえば、気体 A と B をそれぞれ円柱状の多孔質固体の両面に流し、多孔質固体を通過して気体 B 本体に拡散する気体 A の拡散速度を等圧条件下で測定し、次式の関係を用いることにより等圧下での有効拡散係数

$D_{eA}^{\nabla P=0}$ を得ることができる。

$$N_A = - D_{eA}^{\nabla P=0} (P/R_T) \nabla x_A \quad (10)$$

ここで、 $D_{eA}^{\nabla P=0}$ は(9)式から次示のようになる。

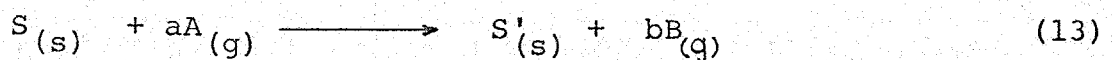
$$D_{eA}^{\nabla P=0} = (D_{AB})_{\text{eff}} K_A / [(D_{AB})_{\text{eff}} + K_A (x_B + m x_A)] \quad (11)$$

ここに、

$$m = K_B / K_A = (M_A / M_B)^{1/2} \quad (12)$$

[Case 2] 非等圧下での反応

多孔質固体内で次のような固体・気体間反応が生じている場合を
考える。



気体A、Bの流速 N_A 、 N_B はこの反応系に対し次のような化学量論関係を満足しなければならない。

$$N_A/a + N_B/b = 0 \quad (14)$$

(14)式中の a 、 b は気体A、Bに対する化学量論係数である。さらに、
反応が非等圧下で生じているときの気体Aに対する有効拡散係数 D_{eA}^x を
次式で定義すると、

$$N_A = - D_{eA}^x (P/R_T) \nabla x_A + x_A (N_A + N_B) \quad (15)$$

D_{eA}^x の肩文字 x は推進力として気体のモル分率の勾配を選んでいると
いう意味である。

(14) 式を (15) 式に代入し整理すると

$$N_A = - D_{eA}^x \frac{P}{RT} \cdot \frac{\nabla x_A}{x_B + (b/a)x_A} \quad (16)$$

さらに、 N_A と N_B に対する (9) 式と (14) 式から D_{eA}^x は

$$\frac{D_{eA}^x}{D_{eA}^{VP=0}} = \frac{K_B + H_m(x_B + mx_A)}{\left\{ (D_{AB})_{\text{eff}} \left(mx_B + \frac{b}{a} x_A \right) / \left(x_B + \frac{b}{a} x_A \right) \right\} + K_B} + H_m \quad (17)$$

$$\frac{D_{eA}^x}{D_{eA}^{VP=0}} = \frac{K_B + H_m(x_B + mx_A)}{(D_{AB})_{\text{eff}}/K_A + (x_B + mx_A)} + H_m$$

この有効拡散係数 D_{eA}^x には圧力流れの項が含まれているので、(3) 式の拡散の項のみを含み Bosanquet の有効拡散係数 $(D_A)_{\text{eff}}$ と区別するために、 D_{eA}^x を "ダイナミックな有効拡散係数" と呼ぶことにする。
なお、この有効拡散係数は (14) 式の条件が成立する場合にのみ適用できる。

さらに、(9)、(16) と (17) 式から全圧の圧力勾配と気体 A の濃度勾配との関係を得ることが出来る。

$$\frac{\nabla P}{P} = \frac{(m - b/a) D_{eA}^x}{K_B + H_m(x_B + mx_A)} \frac{\nabla x_A}{x_B + \frac{b}{a} x_A} \quad (18)$$

この (16) と (17) 式一組が反応を伴った系での流れ方程式である。

ある場合には、推進力として分圧の勾配を選び、分圧基準の "ダイナミックな有効拡散係数" D_{eA}^P を用いる方が便利なこともある。分圧基準の流れ方程式ならびにダイナミックな有効拡散係数については Appendix 3-1 を参照されたい。

分子拡散域ならびに Knudsen 域における等圧下での有効拡散係数

$De_A^{\nabla P=0}$ と二種類のダイナミックな有効拡散係数 De_A^x 、 De_A^P の値を Table 3-1 に示してある。分子拡散域、即ち $KA \gg (D_{AB})_{eff}$ のとき De_A^x は $(D_{AB})_{eff}$ となる。この拡散係数の中には hydrodynamic な項 Hm とモル分率 x_A の項が含まれていないために、分子拡散域ではモル分率基準の流れ方程式を用いた方が便利である。なお、 De_A^x の値は m が 1 に等しくない限り、 $De_A^{\nabla P=0}$ の値と一致しないので圧力勾配が存在する系では De_A^x の代用として $De_A^{\nabla P=0}$ を用いることはできない。一方、Knudsen 域、即ち $KA \ll (D_{AB})_{eff}$ のとき De_A^P は KA となる。その結果、Knudsen 域では Hm と x_A の関数になっているモル分率基準の De_A^x より分圧基準の De_A^P を用いた分圧基準の流れ方程式の方が便利である。なお、この領域では De_A^P と $De_A^{\nabla P=0}$ は共に KA となるので、 De_A^P の代用として $De_A^{\nabla P=0}$ を用いることができる。

上述の有効拡散係数を含む流れ方程式を固体・気体間反応の解析に適用する場合、(5)、(6) と (8) 式に含まれている構造係数 c_0 、 $c_1 \bar{r}_p$ 、 $c_2 \bar{r}_p^2$ の値が必要となる。本研究の粒子層 ($Z_0 = 60 \text{ mm}$) に関するこれら構造係数の値は Appendix 3-2 に掲げてある。

ここで、 $De_A^{\nabla P=0}$ 、 De_A^x 、 $De_A^x / De_A^{\nabla P=0}$ そして $-dP/P dx_A$ の x_A に対する影響を調べてみることは重要である。いち例として、多孔質固体にはウスタイト層を、気体 A、B には H_2 、 H_2O ガスを選び、これら四つの因子と x_A との関係を Fig. 3-4 に示してある。なお、圧力 P としてはウスタイト層内における平均圧力 $\bar{P} = 1.086 \text{ atm}$ を取っている。 $De_A^{\nabla P=0}$ は x_A に対しいちぢるしく変わるが、 De_A^x はごくわずかが変化するのみである。このことは上述の例の拡散域が完全な分子拡散域でないことを示しており、事実この条件下では $(D_{AB})_{eff} = 3.43 \text{ cm}^2/\text{sec}$; $KA = 24.5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ となつてることからも理解できる。

3-5 還元時に酸化鉄粒子層内部に生ずる圧力増加の計算

Fig. 3-2 に示したように酸化鉄粒子層内部で三つの反応が進行しているとき、層内部に周囲よりも高い圧力が生じる。この圧力増加の計算には、第一近似として、Core model を用いている。実際には、たとえばウスタイトから鉄の反応段階のように反応帯が5~15 mm と幅広く広がっているが、ここではヘマタイト、マグネタイト、ウスタイトそして鉄の各層は明確に区別でき、隣接する二つの層の界面で各段階の反応が生じていると仮定した。さらに、界面で生じる三つの反応の速度式を次のように仮定した。

$$\left[\begin{array}{l} \text{単位時間、単位面積当りの反} \\ \text{応によって消費される水素ガ} \\ \text{スのモル数} \end{array} \right] = k_{sf} C_{Ac} - k_{sb} C_{Bc}$$

$$= k_{sf} (C_{Ac} - C_{Bc}/K_e) = k_s \frac{P_c}{RT} (x_{Ac} - x_{Ae}) \quad (19)$$

ここに、 k_{sf} 、 k_{sb} はそれぞれ正の反応、負の反応に対する速度定数である。 C_{Ac} 、 C_{Bc} は反応界面の水素（気体A）、水蒸気（気体B）の濃度である。 x_{Ac} 、 x_{Ae} はそれぞれ反応界面、平衡状態での水素のモル分率である。また、 K_e は平衡定数であり、 P_c は界面における圧力である。

マグネタイト、ウスタイトそして鉄層を移動する水素ガス（A）の流束 $N_{A,M}$ 、 $N_{A,W}$ 、 $N_{A,I}$ は（16）式ならびに（17）式に $a=b=1$ なる関係を代入することによって計算できる。添字 M、W、I はそれぞれマグネタイト層、ウスタイト層、鉄層の意味である。これら流束と反応界面での反応速度との間には次のような関係が成立する。マグネタイト層とウスタイト層との界面においては；

$$\begin{aligned}
N_{A,W} &= - D_{eA,W}^x \frac{P_W}{RT} \frac{x_{AcII} - x_{AcIII}}{z_{cII} - z_{cIII}} \\
&= k_{sII} \frac{P_{cII}}{RT} (x_{AcII} - x_{AcIII}) + N_{A,M} \quad (20)
\end{aligned}$$

残り二つの界面においても、同様な関係が成立する。

一方、三つの界面の移動速度とこれら流束との間には次のような関係が成立する。

$$(10/90)C_{s0} (dz_{cI}/dt) = N_{A,M} \quad (21)$$

$$(17/90)C_{s0} (dz_{cII}/dt) = N_{A,W} - N_{A,M} \quad (22)$$

$$(63/90)C_{s0} (dz_{cIII}/dt) = N_{A,I} - N_{A,W} \quad (23)$$

ここに、 C_{s0} はヘマタイト粒子層内における酸素濃度である。 $(10/90)C_{s0}$ 、 $(17/90)C_{s0}$ 、そして $(63/90)C_{s0}$ はそれぞれヘマタイトとマグネタイト層；マグネタイトとウスタイト層；ウスタイトと鉄層間の酸素濃度の差である。

いま、時刻 $t - dt$ における各層内の水素ガスの流束が既知であるとすると、時刻 t における三つの界面の位置 z_{cI} 、 z_{cII} 、 z_{cIII} は Runge - Kutta - Gill 法を用い (21)、(22)、(23) 式を数値積分することにより求めることができる。

次に、時刻 t における三つの界面の位置を (20) 式ならびにこれと対応する他の二つの式に代入すると、各界面での水素ガスのモル分率 x_{AcI} 、 x_{AcII} 、 x_{AcIII} と流束 $N_{A,M}$ 、 $N_{A,W}$ 、 $N_{A,I}$ とが計算できる。その結果、各界面での全圧 P_c は (18) 式を用いて求めることができる。たとえば、マグネタイト層とウスタイト層との界面における圧力

P_{cII} は

$$P_{cII} = P_{cIII} + \left[\frac{dP}{PdX_A} \right]_W P_W (x_{AcII} - x_{AcIII}) \quad (24)$$

ここで、ウスタイト層における dP/PdX_A の平均値は x_{AcII} と x_{AcIII} の代数平均値* を (18) 式に代入することによって求めることができる。

圧力プローブの位置における圧力は (24) 式で計算した各界面の圧力 P_c を用い、隣接する界面間の圧力勾配を計算することによって求めることができる。

以上の計算を行うに当り、酸化鉄粒子層の構造係数と界面で生じている三つの反応 (I)、(II)、(III) に対する速度定数 K_{sI} 、 K_{sII} 、 K_{sIII} が必要となる。構造係数の決定方法ならびに結果についてはすでに Appendix 3-2 に示してある。一方、三つの速度定数は次のようにして決定した。

Fig. 3-3 で示した酸化鉄粒子層 ($Z_0 = 60 \text{ mm}$) の還元率分布の結果を基に、40、80、190、390分における三つの反応界面の位置 Z_{cI} 、 Z_{cII} 、 Z_{cIII} を読みとり、界面の位置と時間との関係を

* $a \neq b$ の場合は、(16) 式から、モル分率の平均値として次式によって定義する対数平均を用いるのが良い。

$$1 - (1 - \frac{b}{a}) \bar{x}_A = \frac{(1 - \frac{b}{a})(x_{Acj} - x_{Aci})}{\ln \left\{ \frac{1 - (1 - \frac{b}{a})x_{Aci}}{1 - (1 - \frac{b}{a})x_{Acj}} \right\}}$$

ここに、 x_{Aci} 、 x_{Acj} は隣接する反応界面における気体 A のモル分率である。

Fig. 3-5 に丸印で示した。ここで、速度定数を仮定し反応界面の位置と時間との関係を上述の計算方法に従って求め、計算結果が Fig. 3-5 に示した実測と一致するように速度定数を選んでいる。最終的な三つの速度定数の値は $K_{SI} = 1.6 \text{ cm/sec}$ 、 $K_{SII} = 2.0 \text{ cm/sec}$ 、 $K_{SIII} = 0.9 \text{ cm/sec}$ となり、この値を用いて得られた界面の位置と時間との関係は Fig. 3-5 に一点鎖線で示した。

これら三つの速度定数を用いて計算した $Z_0 = 60 \text{ mm}$ の粒子層内部に生ずる圧力増加の結果は Fig. 3-2 に一点鎖線で示してある。計算結果と実験結果とは 220 から 360 分の範囲を除いて良く一致している。220 から 360 分の範囲では実測による圧力増加はゆるやかに低下しているのに対し、計算による圧力増加は 222 分で急激に低下している。この不一致の原因は Fig. 3-3 ですでに示したように、ウスタイトの組成が還元とともに徐々に変化していくことによると考えられる。

ここで、圧力増加の変化と反応界面の進行との関係を調べてみよう。115 分からのゆるやかな圧力低下の始まりは反応 (I) の界面が圧カプローブの位置を通過する時刻に対応し、一方、145 分における急激な圧力低下はこの反応界面が反応管底部に達する時刻に対応していることが分かる。

粒子層高が $Z_0 = 50, 30 \text{ mm}$ と低い場合についても同様な計算を行い、結果を Fig. 3-2 に一点鎖線で示してある。なお、この計算を行う際に、層高の低い場合の構造係数ならびに速度定数は $Z_0 = 60 \text{ mm}$ の場合と若干異っているが、 $Z_0 = 60 \text{ mm}$ の場合の値をそのまま用いている。層高が低い場合についても $Z_0 = 60 \text{ mm}$ の場合と同じく実験結果と計算結果とは良く一致した。

以上のことから、計算による反応界面の進行ならびに圧力増加と

も実測値と良く一致し、新しく提案した"ダイナミックな有効拡散係数"の概念を導入した流れ方程式は固体・気体間反応の解析にきわめて便利でかつ有効であることが分った。

3-6 結 論

反応を伴う多孔質固体内における気体の移動現象の解析ならびに酸化鉄粒子層の水素ガスによる還元実験から次のような結論を得た。

- 1) 酸化鉄の水素還元反応は反応気体である水素ガスと生成気体である水蒸気ガスとの等モル相互拡散系の反応であるにもかかわらず、酸化鉄粒子層内部に周囲の圧力より 118 mm Hg と高い圧力が生じた。
- 2) 拡散のみならず圧力流れの影響を考慮した "ダイナミックな有効拡散係数" を提案し、この拡散係数は固体・気体間反応の解析にきわめて有効であることを明らかにした。
- 3) ダイナミックな有効拡散係数の概念を導入した流れ方程式は酸化鉄粒子層の還元時における反応界面の進行ならびに圧力増加の変化を十分、記述することができた。

Appendix 3 -1 P_A 基準の "ダイナミックな有効拡散係数" と流れ方程式

2成分気体A、Bに対する分圧 P_A 基準の流れ方程式は (16)、(17)、(18)式の場合と同じようにして求めることができ、次式のようになる。

$$N_A = - D_{eA}^P \frac{1}{R T} \nabla P_A$$

$$D_{eA}^P = \frac{K_B + H_m(x_B + mx_A)}{K_B \frac{(D_{AB})_{eff} + K_A(x_B + \frac{b}{a}x_A)}{(D_{AB})_{eff} + K_A(x_B + mx_A)} + H_m(x_B + \frac{b}{a}x_A)}$$

$$\nabla P = \frac{m - \frac{b}{a}}{K_B + H_m(x_B + mx_A)} D_{eA}^P \cdot \nabla P_A$$

Appendix 3 - 2 酸化鉄粒子層の構造係数 c_0 、 $c_1 \bar{r}_p$ 、 $c_2 \bar{r}_p^2$ の決定

構造係数 $c_1 \bar{r}_p$ 、 $c_2 \bar{r}_p^2$ は 1 成分気体の透過実験によって求めることができる。(9) 式に $\alpha_A = 1$ (1 成分系) を代入すると、

$$N_A \bar{r}_p T / (\Delta P / L) = \alpha + \beta (\Delta P / P_0) \quad (3A-1)$$

ここに、 P_0 は大気圧である。また

$$\alpha = c_1 \bar{r}_p (RT / M_A)^{1/2} + c_2 \bar{r}_p^2 P_0 / \mu \quad (3A-2)$$

$$\beta = c_2 \bar{r}_p^2 P_0 / 2\mu \quad (3A-3)$$

透過実験の結果を Fig. 3A-1 のようにプロットし、直線の切片と傾きから $c_1 \bar{r}_p$ と $c_2 \bar{r}_p^2$ を決定している。

構造係数 c_0 は Wicke-Kallenbach タイプの拡散セルを用いて等圧下における有効拡散係数 $De_A^{\nabla P=0}$ を測定し、(5) 式と(11) から決定している。

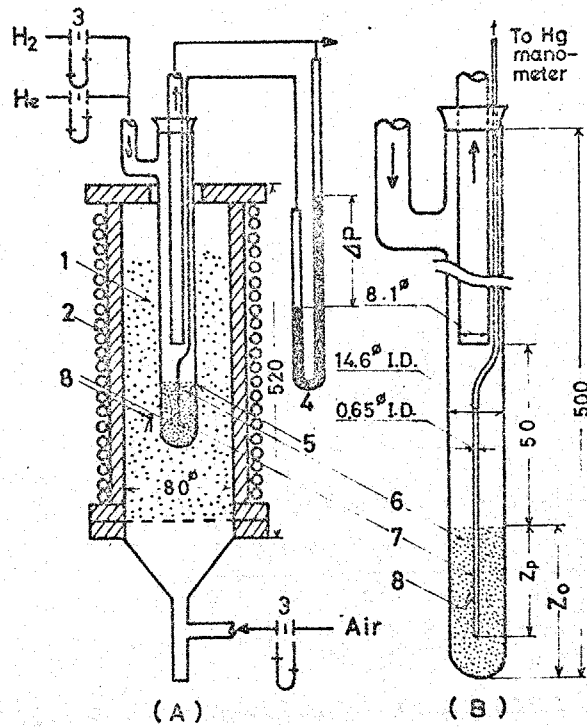
以上の方法によって得られた酸化鉄粒子層 ($Z_0 = 60 \text{ mm}$) の構造係数は下記の通りである。

Oxide layers	c_0 [-]	$c_1 \bar{r}_p$ [cm]	$c_2 \bar{r}_p^2$ [cm ²]
Fe ₃ O ₄	0.317	6.07×10^{-5}	5.84×10^{-10}
Fe _{1-y} O	0.384	1.44×10^{-4}	1.14×10^{-9}
Fe	0.455	2.18×10^{-4}	7.68×10^{-9}

Table 3-1 Effective diffusivities in Knudsen-diffusion and ordinary-diffusion regions

Basis of driving force	Region		
	Effective diffusivity	Knudsen diffusion	Transition Ordinary diffusion
Mole fraction, x_A	$D_{eA}^{VP=0}$	K_A	— increase → $(D_{AB})_{eff}/(x_B + mx_A)$
Partial pressure, P_A	D_{eA}^x	F_1^*	— increase → $(D_{AB})_{eff}$
	D_{eA}^P	K_A	— increase → $(D_{AB})_{eff}/(x_B + \frac{b}{a} x_A)$

$$* F_1 = \left\{ K_B + H_m(x_B + mx_A) \right\} / \left\{ (mx_B + \frac{b}{a} x_A) / (x_B + \frac{b}{a} x_A) + H_m/K_A \right\}$$



- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1. Fluidized bed bath | 5. Quartz tube |
| 2. Electric furnace | 6. Powder bed |
| 3. Orifice flow meter | 7. Pressure probe |
| 4. Hg-manometer | 8. Thermocouple |

Fig. 3-1 Experimental apparatus

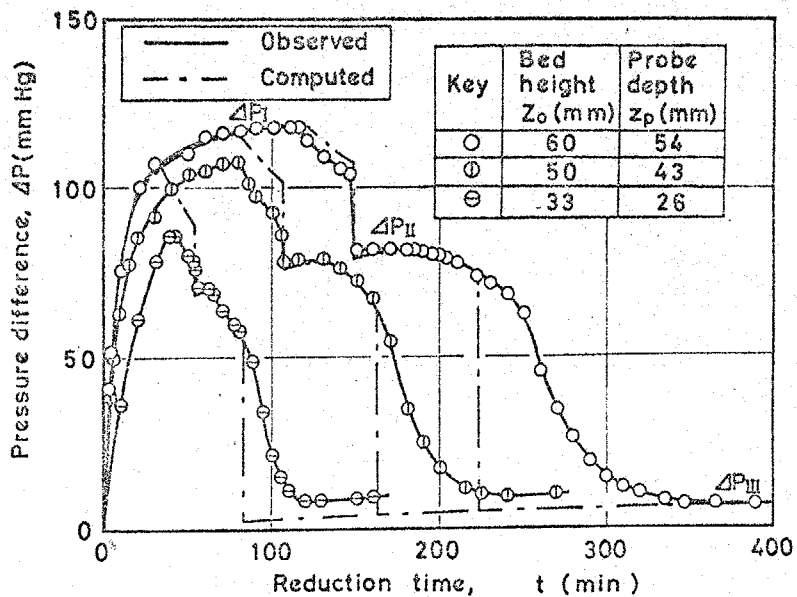


Fig. 3-2 Typical variations of pressure difference, ΔP , observed and their simulated computations, with time

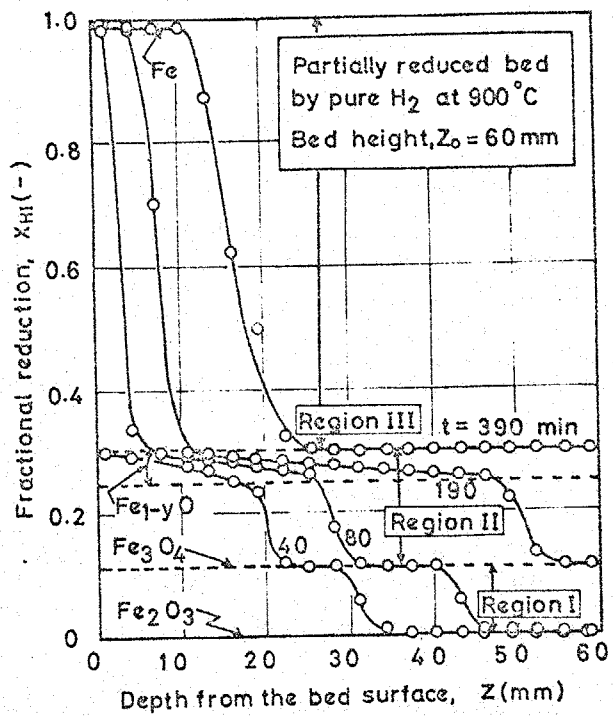


Fig. 3-3 Fractional reduction profiles within the partially reduced bed of hematite powders at 900°C by hydrogen

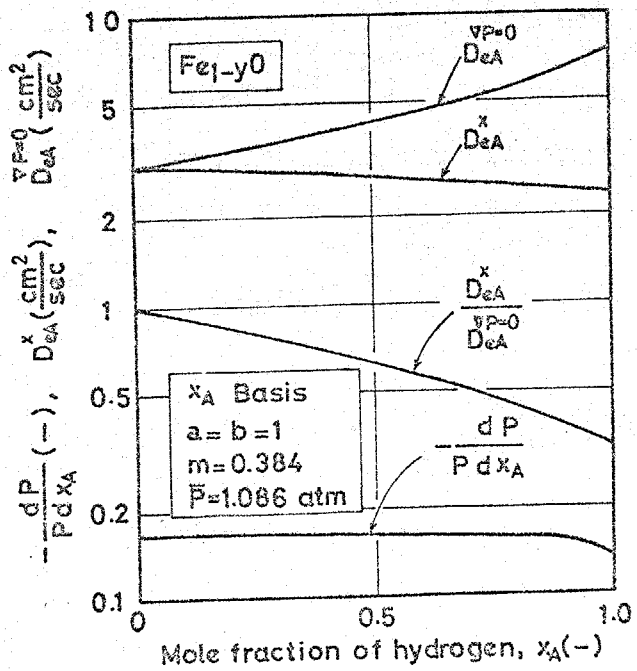


Fig. 3-4 Effect of mole fraction of hydrogen on $D_{eA}^{VP=0}$, D_{eA}^x , $D_{eA}^x / D_{eA}^{VP=0}$, and $-dP/P dx_A$ for wustite bed after partial reduction of α -hematite at 900°C in hydrogen

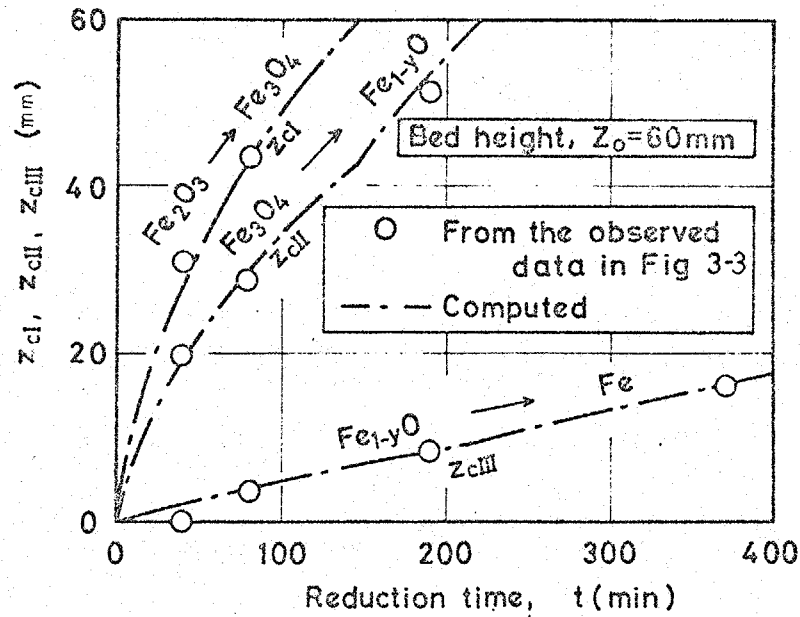


Fig. 3-5 Progress of the reaction interfaces for the three-step reduction of α -hematite powder-bed with a bed height of $Z_0 = 60$ mm at 900°C in pure hydrogen. Comparison of experimental data and computed results

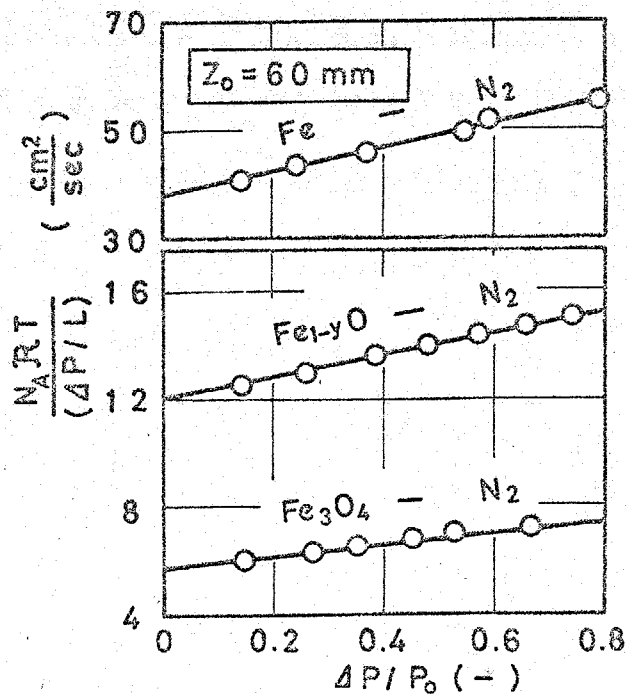


Fig. 3A-1 Permeability tests for the determination of α and β by Eq. (3A-1) to get the structural constants for magnetite, wustite, and iron beds for the case of $Z_0 = 60$ mm

第 4 章 ダイナミックな有効拡散係数の多成分気体系への拡張とその酸化鉄粒子層・水素・不活性ガス系の反応解析への応用

多孔質固体内における気体の移動現象を対象とした研究は数多く、解析方法も等圧系^{1, 17, 18, 38, 50} から非等圧系^{17, 18, 20, 49, 99, 100} へと拡張され次第に多孔質固体と気体との関連性が明らかになってきた。ところが、多孔質固体内で反応が生じている系に関してはいまだに等圧であるとして解析を行っている。

前章では、酸化鉄粒子層の水素ガスによる還元反応を行い、この反応が等モル相互拡散系の反応であるにもかかわらず層内部にきわめて高い圧力が生じることを示した。また、この種の現象を解明するために拡散ならびに圧力流れを考慮した 2 成分系に対する“ダイナミックな有効拡散係数”を提案し、酸化鉄粒子層の還元反応の解析を行った。

そこで、前章の固体・2 成分気体間反応に対するダイナミックな有効拡散係数の概念を固体・多成分気体間反応に適用するため拡張し、酸化鉄粒子層と水素・水蒸気・不活性ガス系の反応解析を試みた。

4-1 酸化鉄粒子層の水素・不活性ガスの混合ガスによる還元反応

実験装置は前章と同じであるので装置の説明は省略する。本実験では、還元ガスとして水素・不活性ガスの混合ガスを選び、不活性ガスとして窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスを用いている。このような組成の還元ガスを石英管内に充てんした酸化鉄粒子層(層高 : $Z_0 = 60 \text{ mm}$) の層表面に吹きつけ、 900°C の温度のもとで還元を行った。なお、粒子層内部に生ずる圧力増加を測定するために、層表面から $Z_p = 54 \text{ mm}$ の深さにステンレススチールパイプを挿入してある。

水素・不活性ガスの混合ガスで酸化鉄粒子層を還元したとき層内部 ($z_p = 54 \text{ mm}$) に生ずる圧力増加 ΔP の代表的ないち例を Fig. 4-1 に示した。 Fig. 4-1 において A_I で示している期間では、還元ガスとしてとくに水素ガスを用いている。 $t = 115$ 分における圧力増加のゆるやかな減少はヘマタイト層とマグネタイト層との界面が圧力プローブの位置を通過する時刻に対応し、 $t = 145$ 分における圧力増加の急激な低下はこの界面が反応管底部に達する時刻に対応していることは前章で説明した通りである。

145分を過ぎると、マグネタイトからウスタイトへの反応ならびにウスタイトから鉄への反応のみが生じ、圧力増加はしばらくの間変化せず一定となる。そこで、この期間を利用し水素ガス中に窒素ガス、アルゴンガスあるいはヘリウムガスを混入し、圧力増加に不活性ガスがいかなる影響をおよぼすかを調べた。

Fig. 4-1 の例では、不活性ガスとして窒素ガスを選び B 期間では $\text{H}_2: 73.7\% \text{ N}_2: 26.3\%$; C 期間では $\text{H}_2: 53.1\% \text{ N}_2 = 46.9\%$; D 期間では $\text{H}_2: 32.5\% \text{ N}_2: 67.5\%$ と還元ガス中の水素ガスの割合を低下させていった。水素ガスの割合が低くなるに従って層内部の圧力増加は低下し、またあるガス組成に対応する一定圧力になるまでの時間は5分以内であった。D 期間の実験が終了した後還元ガスを水素・窒素混合ガスから水素ガスに切りかえると、圧力は Fig. 4-1 に点線で示している最初の圧力レベルにまで上昇した。

Fig. 4-1 の実験結果より、水素の場合での圧力差 $(\Delta P)_{x_{\text{H}_2}=1}$ と窒素ガスを水素ガス中に混入している場合での圧力差 $\Delta P_{\text{H}_2+\text{N}_2}$ との比 $\Delta P_{\text{H}_2+\text{N}_2} / (\Delta P)_{x_{\text{H}_2}=1}$ を計算し、水素・窒素混合ガス中の窒素ガスのモル分率 $x_{\text{N}_2,0}$ に対してプロットしたのが Fig. 4-2 である。この場合に

は、実験値を結ぶ曲線は下に凸の形をしていることがわかるであろう。

一方、アルゴンガス、ヘリウムガスに対しても窒素ガスの場合と同様な実験を行い、それぞれの結果を Fig. 4-3, Fig. 4-4 に示してある。不活性ガスとしてアルゴンを用いた場合にはシグモイド型の曲線となり、ヘリウムガスを用いた場合には著しく上に凸の曲線となっている。以上のように ΔP と $x_{I,0}$ との関係が不活性ガスの種類によって異なるのは多成分気体間における不活性ガスの物性の違いによると考えられる。そこで、この種の現象を解明するために固体・多成分気体の反応系に対する"ダイナミックな有効拡散係数"ならびにこの概念を基にした流れ方程式を導出してみよう。

4-2 反応を伴う多孔質固体内における多成分気体の移動現象を記述する流れ方程式とダイナミックな有効拡散係数の定義

Evans^(7,50) は多孔質固体を構成する固体粒子を静止している巨大分子と考え、等温ならびに等圧条件下における多孔質固体・多成分気体系に対する流れ方程式を次式で与えている。

$$\left[\sum_{j=1}^{\nu} \frac{1}{(D_{A_i A_j})_{\text{eff}}} \left\{ x_{A_j} N_{A_i} (\text{diffusive}) - x_{A_i} N_{A_j} (\text{diffusive}) \right\} \right] + \frac{1}{K_{A_i}} N_{A_i} (\text{diffusive}) = - \frac{1}{RT} \nabla P_{A_i} \quad (1)$$

さらに、等温・等圧下での気体成分 A_i の全流束は拡散と圧力流れによる流束の和で表わされるとし

$$N_{A_i} = N_{A_i} (\text{diffusive}) + x_{A_i} N (\text{hydrodynamic}) \quad (2)$$

$$= N_{A_i} (\text{diffusive}) - x_{A_i} \frac{H_m}{RT} \nabla P \quad (3)$$

(2) 式を(1)式に代入し N_{Ai} (diffusive) を消去すると、分子拡散、Knudsen 拡散はもとより圧力差によって生ずる流れも考慮した一般的な流れ方程式を得ることができる。

$$\left[\sum_{j=1}^{\nu} \frac{1}{(D_{A_i A_j})_{\text{eff}}} (x_{A_j} N_{A_i} - x_{A_i} N_{A_j}) \right] + \frac{1}{K_{A_i}} N_{A_i} = - \frac{1}{R T} \nabla P_{A_i} - \frac{x_{A_i}}{K_{A_i}} \frac{H_m}{R T} \nabla P \quad (3)$$

ここで、 $dp_{A_i} = x_{A_i} dp + p dx_{A_i}$ なる関係を用いると(3)式は気体成分 A_i のモル分率基準の流れ方程式となる。

$$\left[\sum_{j=1}^{\nu} \frac{1}{(D_{A_i A_j})_{\text{eff}}} (x_{A_j} N_{A_i} - x_{A_i} N_{A_j}) \right] + \frac{1}{K_{A_i}} N_{A_i} = - \frac{1}{R T} \nabla x_{A_i} - \frac{x_{A_i}}{R T} \nabla P \left(1 + \frac{H_m}{K_{A_i}} \right) \quad (4)$$

(3) 式と(4)式は一般性のある流れ方程式ではあるが、気体成分 A_i の流れが陰関数の形で入っているためあまりにも複雑で実用性に乏しい。

そこで、陰関数表示の流れ方程式を陽関数表示にかえるために、前章で提案した2成分系に対する"ダイナミックな有効拡散係数の概念"を導入し、さらにこの概念を多成分系にまで拡張する。

固体と多成分気体との反応が多孔質固体内において生じているとき、各気体成分の流れとの間には化学量論関係が成立する。いま、固体成分 S_i と気体成分 A_i とが関与する固体・気体間反応を考えてみよう。

$$\sum s_i S_i + \sum a_i A_i = 0$$

ここに、 s_i と a_i は化学量論係数であり、これら係数の符号は反応固体、反応気体に対しては正となり、一方生成固体、生成気体に対しては負となる。なお、不活性気体が関与する系では不活性気体に対する化学量論係数は零となる。ここで、多孔質固体内部に蓄積する各気体成分の量は無視できるとする擬定常態の仮定が成立するとすれば、 N_{A_i} と N_{A_j} との間には次のような化学量論関係が成立する。

$$N_{A_j}/a_j = N_{A_i}/a_i \quad (1 \leq i, j \leq \nu) \quad (5)$$

(5) 式を満たす系に対しては(4) 式は気体成分 A_i について次式のように表わすことができる。

$$\left[\sum_{j=1}^{\nu} \frac{1}{(D_{A_i A_j})_{\text{eff}}} (a_i x_{A_j} - a_j x_{A_i}) + \frac{a_i}{K_{A_i}} \right] \frac{N_{A_i}}{a_i} = - \frac{P}{R T} \nabla x_{A_i} - \frac{x_{A_i}}{R T} \left(1 + \frac{H_m}{K_{A_i}} \right) \nabla P \quad (6)$$

ν 成分系に対しては(6) 式は ν 個の方程式となり、これら ν 個の方程式を加え合すと気体成分 A_i の流束 N_{A_i} と多孔質固体内における全圧勾配との関係を得ることができる。

$$\left[\sum_{j=1}^{\nu} \frac{a_j}{K_{A_j}} \right] \frac{N_{A_i}}{a_i} = - \left(1 + H_m \sum_{j=1}^{\nu} \frac{x_{A_j}}{K_{A_j}} \right) \frac{\nabla P}{R T} \quad (7)$$

(6) 式、(7) 式より ∇P を消去すると、2成分気体に対する Fick の拡散方程式と同形の、簡単な拡散方程式で多成分気体の流束を表わすことができる。

$$N_{A_i} = - D_{eA_i}^{\text{mx}} (P/R T) \nabla x_{A_i} \quad (8)$$

(8)式中の $D_{eA_i}^{mx}$ は拡散ならびに圧力差によって生ずる圧力流れをも考慮した気体成分 A_i に対する " ν 成分気体のダイナミックな有効拡散係数 " で、その内容は次式のように表わすことができる。

$$\frac{1}{D_{eA_i}^{mx}} = \frac{1}{a_i} \sum_{j=1}^{\nu} \left[\frac{a_i x_{A_j} - a_j x_{A_i}}{(D_{A_i A_j})^{eff}} + \left(1 + H_m \sum_{j=1}^{\nu} \frac{x_{A_j}}{K_{A_j}} \right)^{-1} \right. \\ \left. \times \left\{ a_i \frac{x_{A_j}}{K_{A_i}} - a_j \frac{x_{A_i}}{K_{A_j}} + \frac{H_m}{K_{A_i} K_{A_j}} (a_i x_{A_j} - a_j x_{A_i}) \right\} \right] \quad (9)$$

ここで、仮に気体成分 A_1 を基準気体成分とすると、気体成分 A_1 の流れ N_{A_1} は(8)式より

$$N_{A_1} = - D_{eA_1}^{mx} (P / RT) \nabla x_{A_1} \quad (10)$$

また、気体成分 A_i と気体成分 A_1 のモル分率表示の勾配との関係は(5)式と(10)式より次のように表わすことができる。

$$\frac{\nabla x_{A_i}}{\nabla x_{A_1}} = \frac{a_i / D_{eA_i}^{mx}}{a_1 / D_{eA_1}^{mx}} \quad (11)$$

さらに、(7)式と(10)式から全圧 P の勾配とモル分率表示の気体 A_1 の勾配との関係を得ることができる。

$$\frac{\nabla \ln P}{\nabla x_{A_1}} = \frac{D_{eA_1}^{mx}}{a_1} \frac{\sum_{j=1}^{\nu} (a_j / K_{A_j})}{1 + H_m \sum_{j=1}^{\nu} (x_{A_j} / K_{A_j})} \quad (12)$$

(10)、(11)と(12)式が多成分系に対するモル分率基準の
 流れ方程式である。なお、場合によっては推進力として気体の分圧勾配
 と採用する方が便利なることもある。分圧基準の流れ方程式も上述した手
 順に従って導出でき、結果のみを Appendix 4-1 に示してある。

4-3 流れ方程式の水素・不活性ガスの混合ガスによる酸化鉄粒子層の 還元反応への適用

$(D_{A_i A_j})_{\text{eff}}, K_A$ として H_m の計算 : 酸化鉄粒子層の還元反応
 に流れ方程式を適用する場合、第一の計算段階として $(D_{A_i A_j})_{\text{eff}}$ 、 K_A
 として H_m の式に含まれている粒子層の構造係数 C_0 、 $C_1 \bar{r}_p$ 、 $C_2 \bar{r}_p^2$ と
 決定する必要がある。構造係数の決定方法については前章ですでに説明
 した通りである。各層の構造係数は、ウスタイト層に対しては $C_0 = 0.384$
 $C_1 \bar{r}_p = 1.14 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 、 $C_2 \bar{r}_p^2 = 1.44 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ であり、鉄層に対して
 は $C_0 = 0.455$ 、 $C_1 \bar{r}_p = 2.18 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 、 $C_2 \bar{r}_p^2 = 7.68 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ である。
 一方、 $(D_{A_i A_j})_{\text{eff}}$ を計算するためには 900°C における分子拡散係数がさ
 らに必要となる。 900°C における水素-水蒸気系の分子拡散係数 $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ 、
 水素-不活性ガス系の分子拡散係数 $D_{\text{H}_2-\text{I}}$ 、水蒸気-不活性ガス系の分子
 拡散係数 $D_{\text{H}_2\text{O}-\text{I}}$ の推算には Fullerらの式¹⁹⁾ を用いている。また、
 H_m の式に含まれている多成分気体の混合粘度の推算には Wilkeの式¹⁰⁾
 を用いている。

反応界面での水素のモル分率 $x_{\text{H}_2, c}$ の計算 : 説明を簡単にする
 ために、かりにマグネタイトからウスタイトの反応のみが粒子層内部で生
 じているとする。そして、反応はマグネタイト層とウスタイト層との界
 面で生じ第一近似として殻状反応モデルが適用できるものとする。第二
 の計算段階として、この反応界面での基準気体成分 A_1 のモル分率を計
 算しなければならない。いまかりに、既反応層であるウスタイト層内で

の気体成分 A1 に対するダイナミックな有効拡散係数 D_{eA1}^{mx} の平均値ならびに反応界面の圧力 P_c がすでに既知であるとする。(なお、 D_{eA1}^{mx} と P_c は後で述べる第三、第四の計算段階で求めることができる。)

基準気体成分 A1 として水素ガスを選ぶと、ウスタイト層を通過して移動する水素ガスの流束 N_{H_2} は (10) 式により計算できる。さらに、反応界面においてこの水素ガスの流束と界面反応速度との間には次のような関係が成立する。

$$N_{H_2} = - D_{eH_2}^{mx} \frac{P}{RT} \frac{x_{H_2,c} - x_{H_2,o}}{z_c} = k_s (P_c / RT) (x_{H_2,c} - x_{H_2,e}) \quad (13)$$

ここで、 z_c はウスタイト層の厚みであり、 P はウスタイト層内の平均圧力である。 $D_{eH_2}^{mx}$ はすでに計算されているので反応界面での水素のモル分率 $x_{H_2,c}$ は (13) 式を用いて計算できる。

反応界面での圧力 P_c と水蒸気ならびに不活性ガスのモル分率 $x_{H_2O,c}$, $x_{I,c}$ の計算 : 第三の計算段階では第二の計算段階で求めた $x_{H_2,c}$ を用い、反応界面での圧力 P_c と水蒸気のモル分率 $x_{H_2O,c}$ と計算しなければならない。 $x_{H_2O,c}$ が Appendix 4-2 に示してある方法で計算されると、 $x_{I,c}$ は $x_{I,c} = 1.0 - x_{H_2,c} - x_{H_2O,c}$ の式に従って容易に求まる。

(13) 式に含まれるダイナミックな有効拡散係数 $D_{eH_2}^{mx}$ の計算

: 第四の計算段階では基準気体成分である水素ガスのウスタイト層内におけるダイナミックな有効拡散係数の平均値を求めなければならない。

$D_{eH_2}^{mx}$ の平均値は周囲の混合ガス組成 $x_{H_2,o}$, $x_{H_2O,o}$, $x_{I,o}$ そして圧力

P_0 を(9)式に代入し求めた $1/(D_{eH_2}^{mx})_0$ と反応界面での混合ガス組成 $x_{H_2,c}$, $x_{H_2O,c}$, $x_{I,c}$ そして圧力 P_c を同じ(9)式に代入し求めた $1/(D_{eH_2}^{mx})_c$ との対数平均の逆数をとることによって得ることができる。

上記の計算手順は粒子層内でマグネタイトからウスタイト；ウスタイトから鉄への二つの反応が各反応界面で生じている場合にも容易に拡張できる。(13)式の中で未知数として残っているのは各反応に対する速度定数のみである。これらの値は水素ガスによるヘマタイト粒子層の還元実験で得た層内における反応界面の進行ならびに層内部に生ずる圧力増加の結果を前章でシミュレートすることによって決定した。この方法によって得られた速度定数の値は、マグネタイトからウスタイトへの反応に対しては $K_s = 2.0 \text{ cm/sec}$; ウスタイトから鉄への反応に対しては $K_s = 0.9 \text{ cm/sec}$ である。

4-4 不活性ガスを水素ガスに混入した混合ガスによる酸化鉄粒子層の還元反応についての考察

水素ガスで還元したときの圧力差 $(\Delta P)_{x_{H_2}=1}$ と不活性ガス (N_2 , Ar , He) を水素ガス中に混入した混合ガスで還元したときの圧力差 ΔP_{H_2+I} との比を上記の計算手順に従って計算し、この値を不活性ガスのモル分率 $x_{I,0}$ (周囲の混合ガス中での不活性ガスのモル分率) に対してプロットしたのが Fig. 4-2, Fig. 4-3, Fig. 4-4 の一点鎖線である。不活性ガスとして窒素ガスを選んだ Fig. 4-2 では $\Delta P_{H_2+N_2} / (\Delta P)_{x_{H_2}=1}$ と $x_{N_2,0}$ との間には直線関係はなく下に凸の曲線となり、また、アルゴンガスの場合にはシグモイド型そしてヘリウムガスの場合には上に凸の曲線となっている。一方、実験結果も同様な結果を示し、計算結果は実験結果と良く一致した。さらに、上述の計算を行うことによって、水素ガスに混入した不活性ガスの分子拡散係数 D_{H_2-I} , D_{H_2O-I}

の値の違いが不活性ガスの種類によって圧力増加の傾向が異なる主要因となっていることが分った。このことは本研究の実験を分子拡散域に近いところで行っていることから理解できる。なお、Figs. 4-2, 3, 4 に示してあるように、実験値が計算値よりやや大きい値となっているのは 900°C における気体の拡散係数あるいは混合粘度といった物性の推算によって生ずる誤差と考えられる。

4-5 結 論

固体・2成分気体間反応に対する“ダイナミックな有効拡散係数”の概念を固体・多成分気体間反応にも適用できるように拡張するとともに、酸化鉄粒子層の水素・不活性ガス (N_2 , Ar, He) による還元を行い次のような結論を得た。

- 1) 水素ガスに混入する不活性ガスの種類によって、層内部に生ずる圧力増加は著しい影響を受けた。
- 2) 拡散のみならず圧力流れを考慮した“ダイナミックな有効拡散係数”を提案し、固体・多成分気体系の反応を伴う拡散現象の解析方法を確立した。
- 3) 多成分気体に対するダイナミックな有効拡散係数を有する流れ方程式は酸化鉄粒子層の水素・不活性ガスによる還元時の圧力増加を記述することができた。

Appendix 4 - 1 P_{A_i} 基準の多成分系に対する " ダイナミックな有効拡散係数 " と流れ方程式

多成分気体 A_i に対する P_{A_i} 基準の流れ方程式は (10)、(9)、(11) をして (12) 式と同様にしつ次のように表わすことができる。

$$N_{A_1} = - D_{eA_1}^{mP} (1/RT) \nabla P_{A_1}$$

$$\frac{a_i}{D_{eA_i}} = \sum_{j=1}^{\nu} \left[\frac{a_i x_{A_j} - a_j x_{A_i}}{(D_{A_i A_j})_{eff}} + \frac{x_{A_j} + H_m \left(\frac{a_i x_{A_j} - a_j x_{A_i}}{K_{A_j}} \right)}{K_{A_i} \left(1 + H_m \sum_{j=1}^{\nu} \frac{x_{A_j}}{K_{A_j}} \right)} \right]$$

$$\frac{\nabla P_{A_i}}{\nabla P_{A_1}} = \frac{a_i / D_{eA_i}^{mP}}{a_1 / D_{eA_1}^{mP}}$$

$$\frac{\nabla P}{\nabla P_{A_1}} = \frac{\sum_{j=1}^{\nu} (a_j / K_{A_j})}{1 + H_m \sum_{j=1}^{\nu} (x_{A_j} / K_{A_j})} \frac{D_{eA_1}^{mP}}{a_1}$$

Appendix 4 - 2 反応界面における水蒸気の水蒸気モル分率 $x_{H_2O,c}$ と圧力 P_c の計算手順

- 1) (9)、(12) 式を用いて、試料周囲のガス組成 $x_{H_2,o}$ 、 $x_{H_2O,o}$ 、 $x_{I,o}$ として圧力 P_c に対する $1/D_{eH_2,o}^{mx}$ 、 $1/D_{eH_2O,o}^{mx}$ 、 $P \sum (a_j/K_{A_j}) / [1 + H_m \sum (x_{A_j}/K_{A_j})]$ の項を計算する。
- 2) (11)、(12) 式を積分した (A4-1) と (A4-2) 式を用いて、反応界面の水蒸気の水蒸気モル分率 $x_{H_2O,c}$ と圧力 P_c を計算する。

$$\frac{x_{H_2O,c} - x_{H_2O,o}}{x_{H_2,c} - x_{H_2,o}} = - \frac{D_{eH_2}^{mx}}{D_{eH_2O}^{mx}} \quad (A4-1)$$

$$\frac{P_c - P_o}{x_{H_2,c} - x_{H_2,o}} = D_{eH_2}^{mx} \cdot \frac{P \sum_{j=1}^3 (a_j/K_{A_j})}{1 + H_m \sum_{j=1}^3 (x_{A_j}/K_{A_j})} \quad (A4-2)$$

- 3) 反応界面における各気体の水蒸気モル分率を (9) 式に代入し、 $1/D_{eH_2,c}^{mx}$ ならびに $1/D_{eH_2O,c}^{mx}$ を計算し、ウスタイト層内におけるダイナミックな有効拡散係数の平均値 $(1/D_{eA_i,o}^{mx} + 1/D_{eA_i,c}^{mx})/2$ を計算する。さらに、同様な方法で $P \sum (a_j/K_{A_j}) / [1 + H_m \sum (x_{A_j}/K_{A_j})]$ の平均値を求める。
- 4) これらの平均値を (A4-1) と (A4-2) に代入することによって、最終的な水蒸気の水蒸気モル分率 $x_{H_2O,c}$ ならびに圧力 P_c の値を得ることができる。^{32,38)}

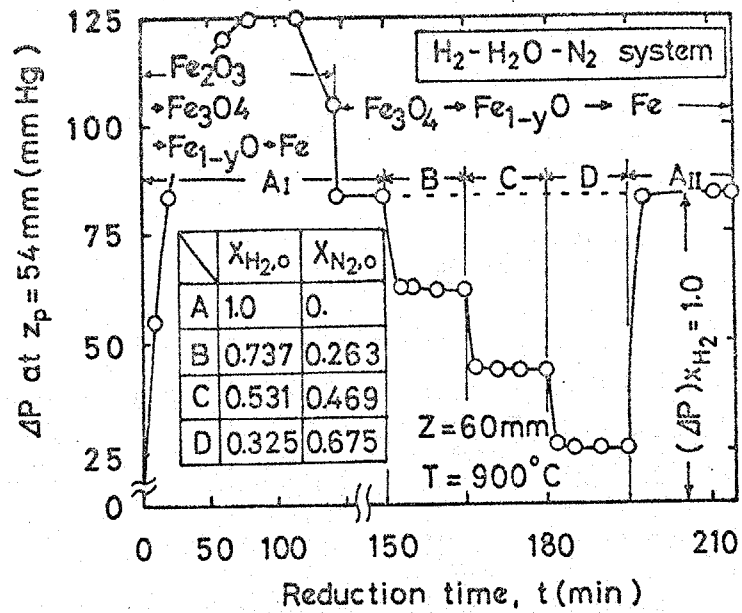


Fig. 4-1 Typical variation of pressure increase, ΔP , observed during the reduction of iron-oxide bed by hydrogen-nitrogen mixtures

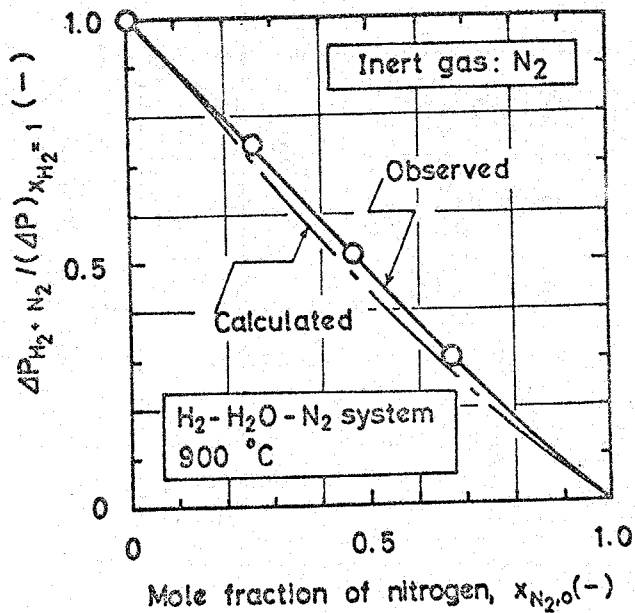


Fig. 4-2 Effect of the dilution of hydrogen by nitrogen on the pressure increase, ΔP

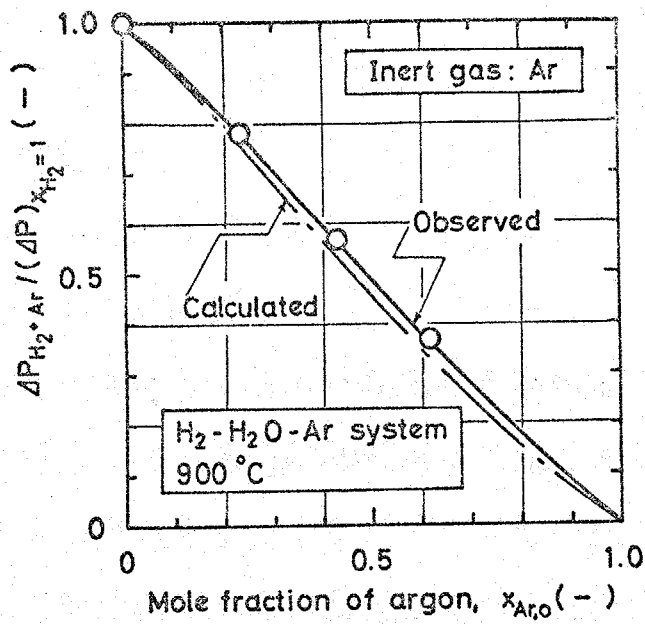


Fig. 4-3 Effect of the dilution of hydrogen by argon on the pressure increase, ΔP

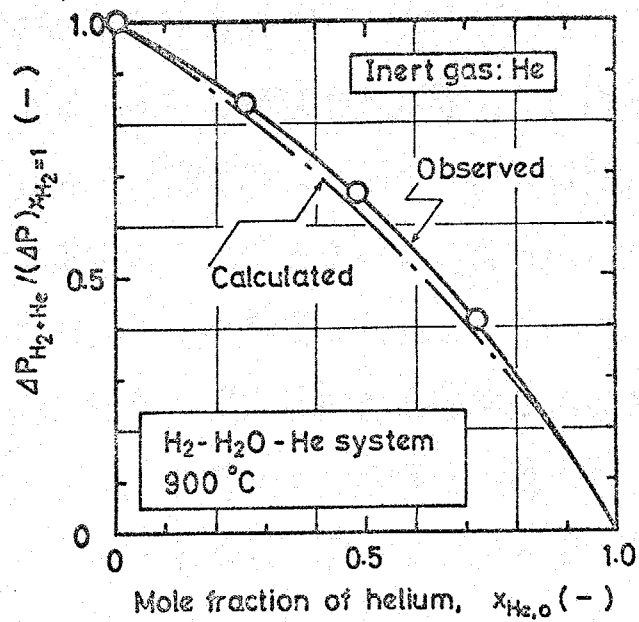


Fig. 4-4 Effect of the dilution of hydrogen by helium on the pressure increase, ΔP

第 5 章 多段反応を考慮した酸化鉄微粒子の水素還元反応の速度解析

第 3 章、第 4 章では、反応を伴う多孔質固体における反応気体・生成気体の拡散と圧力上昇との関連性を明らかにするとともに、有効拡散係数の内容を明確にし反応を伴う気体の移動現象の解析方法を確立した。

本章では、多段反応である酸化鉄微粒子の還元反応を対象とし、水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気分圧を広範囲にかえて還元実験を行い、とくに、予備還元による酸化鉄微粒子の履歴が後段の反応段階におよぼす影響を検討している。

5-1 水素・水蒸気混合ガスによる酸化鉄微粒子の還元反応 — ヘマタイトから鉄まで直接に還元した場合 —

酸化鉄あるいは鉄鉱石の還元に関する研究はこれまでも数多く発表されており、なかでも直径が数 mm 以上のペレットを用いた還元については実験ないし解析がかなり多い (28, 47, 52, 74, 77, 84, 86, 95, 102)。これに比べて直径が 1 mm 以下の細粒子を対象とした研究 (9, 21, 61, 72, 98) は少なく、とくに 10 μ 以下の微粒子についての研究は輸送層還元の例¹²⁾ (46, 64, 86) にわずかに見られるにすぎない。さらに、その際の試料表面および試料内部の変化についての研究は見あたらない。

そこで、酸化鉄微粒子の還元反応の基礎的な知見を得るために、粒子間隙のガスの抵抗が無視でき層内での各粒子の還元率が一樣になるような薄い粒子層について水素・水蒸気混合ガスによる還元実験を行いウスタイトから鉄への還元におよぼす水蒸気の影響について検討した。さらに、いろいろな還元段階における試料表面および試料内部の変化を走査型電子顕微鏡、金属顕微鏡によって観察し、これらを総合的に検討した。

5-1-1 試料および実験装置、実験方法

(i) 酸化鉄試料の調製 : 市販の酸化第二鉄試薬(小宗化学薬品、純度 99.6%) をアルミナルツボに入れ、空気気流中にて $200^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で 1300°C まで加熱し、この温度でさらに 1 時間保持して焼成後、 $200^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度で常温近くまで冷却する。この試料をボールミルを用いて粉砕して実験試料とした。Photo. 5-1 はこうして調製した試料の走査型電子顕微鏡写真である。なお、X線回析によりこの試料が α -ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) であることを確認した。

ピクノメータを用い、白灯油とエタノールで測定したこの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の密度 ρ_s は $4.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。また電子顕微鏡写真から粒子の長短径を約 1000 個測ってその粒径分布を求めた結果を Fig. 5-1 にさらに種々の定義による平均径を Table 5-1 に示した。クリプトンを吸着ガスに使った BET 法によるこの粒子の比表面積 S_g から、粒子を球状で緻密な均一粒と仮定し、次式で計算した粒子の平均径 \bar{D}_{pa} は Table 5-1 の 3 段目に示したように 8.1μ である。

$$S_g \rho_s = \pi (\bar{D}_{pa})^2 / [\pi (\bar{D}_{pa})^3 / 6] = 6 / \bar{D}_{pa} \quad (1)$$

(ii) 実験装置 : 実験装置の概略図を Fig. 5-2 に示す。水素ポンペより供給された水素はニードルバルブ(1)、毛管流量計(2)を通り、水蒸気飽和器(5)で加湿され、4方コック(4)を通過して反応管(6)に導入される。水蒸気飽和器の出口より反応管に至る管路ならびに反応管の出口より大気中に放散されるまでの管路は水蒸気の凝縮を防ぐために 100°C 以上に保温し、管路の途中数箇所にて設けた熱電対で温度をチェックした。反応管に送るガスは4方コックによってヘリウムから水素または水素・水蒸気混合ガスへ、あるいは逆に水素または水素・水蒸気

混合ガスからヘリウムへと瞬間的に切りかえられる。この切りかえの際に混合ガス中の水蒸気濃度が変動しないように、4方コックから直接大気中に放散される管路での圧力損失を反応管(6)を通過して大気中に放散される管路での圧力損失に等しく調整してある。

流動層浴(7)と反応管(6)は酸化鉄粒子層の還元実験で使用したものと同一であり、詳細なことは第3章で述べた通りである。前述のごとく調整した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試料を反応管の外管の底部に20~25 mg入れ、この試料の表面と内管下端とを約15 mm離しておく。試料の直上には試料の温度を測定するための白金・白金ロジウム熱電対(0.1 mm ϕ)が設置されている。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試料を反応管の底部に薄く敷くことにより、反応管の壁面との接触面積を広くとり試料の温度を流動層浴の温度にきわめて近く保持できるようにした。

Fig. 5-3 は水蒸気飽和器の詳細図である。2 lの容器に蒸留水を2/3ぐらい満たし、その底部からガラス製の多孔質板を通して水素ガスを分散させる。水温を一定に保つためのマントルヒーター(3)の電圧はSCR電圧調整器を用いてPID制御され、水温の変動は ± 0.1 °C以内に保持されている。さらに、容器の上部空間の壁温をこの一定温度に保たれている水温よりわずかに高く保つことによって、水温の飽和水蒸気濃度にきわめて近い混合ガスを精度よく得ることができた。なお、実験を始める前と終わってから0°Cの氷水中に浸したU字管内に五酸化リン、シリカゲルを充填し、混合ガスをこの中に通し吸収された水蒸気量を測定して、混合ガス中の水蒸気濃度を確認した。また数時間連続して運転した場合にも水蒸気濃度が変動しないことをあらかじめ確認しておいた。

(iii) 実験方法： 前述のごとく調整した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試料20~25 mgを反応管の底部にできるだけ薄層になるように入れ、ヘリウムを流通

させながらこの反応管をあらかじめ所定の温度に保持されている高温流動層浴中に固定する。試料の温度が流動層温度 900°C に達した後、反応ガス（水素ガスまたは水素・水蒸気混合ガス）にすばやく切りかえて反応を開始させる。所定時間反応させた後再び切りかえて、ヘリウムを流しながら反応管を高温流動層浴から取り出す。冷却後、還元したままの試料を不活性な雰囲気中で反応管からアルミナルックボに入れ替え、これを 900°C の空気雰囲気中で再酸化し、このときの重量増から還元率を逆算した。

酸化鉄の還元反応は 570°C 以上の温度域では、ヘマタイト (Fe_2O_3) \longrightarrow マグネタイト (Fe_3O_4) \longrightarrow ウスタイト (Fe_{1-y}O) \longrightarrow 鉄 (Fe) へと逐次的に変化するので、 Fe_2O_3 を基点とする還元率と総括還元率 (X で表わす) また、 Fe_{1-y}O を基点とする還元率と部分還元率 (X_{WI} で表わす) として、後の解析に用いた。なお添字 WI は Fe_{1-y}O から Fe への反応であることを示している。またある場合には還元したままの試料の一部をナタール中に入れ空気による再酸化を防いで走査型電子顕微鏡、金属顕微鏡による観察、撮影を行なった。

5-1-2 還元反応速度

(i) 粒子層の厚みならびにガス流速の影響：本実験のように酸化鉄粒子層に上部から水素ガスを流して還元を行なう場合、粒子層の厚みを薄くしていくとある厚み以下では粒子層内を拡散する気体の拡散抵抗の影響をほとんど無視できるようになり、層高の高さ方向の各位置での各粒子の還元率がほぼ一様になる。

このような実験条件を決めるために純水素 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ atm}$) を用い、試料の重量をいろいろ変えて反応時間と還元率との関係を測定した結果の一例を Fig. 5-4 に示す。試料の重量が 20 および 40 mg の場合にはほとんど同じ還元率曲線が得られるのに対し、80 mg になる

と還元速度はやや低くなって来る。以上の結果から、試料の重量は 20 ~ 25 mg の範囲にして以下の実験を行なった。なお、このときの粒子層の厚みは 0.7 mm 以下であった。

Fig. 5-5 ではさらに、供給ガス量ならびにガスの流れ方向(反応管の内管から還元ガスを供給する場合、逆に内管と外管の環状部から供給する場合)の影響を示してある。図において、流量が $20 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 以上の範囲ではほとんど同一の結果が得られているので、以後、ガス流量は $27 \text{ cm}^3/\text{sec}$ にした。また、ガスの流れ方向の影響についても比較したが、両者の間にはほとんど差はみられなかった。しかし、内管と外管との間の環状部から還元ガスを供給するほうがガスの温度を流動層浴の温度に近づけられるので、後者の方法を主として採用した。

(ii) 水蒸気の影響について： 試料の重量を 20 から 25 mg、ガス流量を $27 \text{ cm}^3/\text{sec}$ として水素あるいは水素・水蒸気混合ガスによる還元実験を行い、結果の一例を Fig. 5-6 に示した。反応温度は 900°C である。水蒸気混入割合が多くなるに従って、一定の還元率に達するまでに長い時間を必要とするようになる。またとくに、 Fe_{1-y}O から鉄への反応過程において、水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ が $0.0 \sim 0.328 \text{ atm}$ の範囲の各水蒸気分圧に対しては従来の高温度域での水素還元に関する結果と同様に反応速度は時間と共に減少している。しかし、Fig. 5-6 ならびに、反応時間を 90 分までとった Fig. 5-7 に見るように、水蒸気分圧が平衡に近い $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.337 \text{ atm}$ あるいは 0.356 atm となると還元率曲線は顕著に S 字型のシグモイド曲線になってきている。

Turkdogan ら⁸⁹⁾ は還元ガスとして純水素ガスを用いた場合でも $200 \sim 300^\circ\text{C}$ の還元温度では鉄の核生成速度が遅くなり、還元率曲線がシグモイド型になったと報告している。また、千田ら¹⁰⁾ も $505 \sim$

550°C のような低温度域での水素還元で、水蒸気のマール%が505°Cでは4.4%、550°Cでは3.6%より大きくなると還元率曲線がシグモイド型になることを認めている。しかし、本実験のように900°Cという高温度域での水素還元で、シグモイド型の還元率曲線が得られたという報告はこれまで皆無である。

Fig. 5-6, Fig. 5-7 に示す還元率曲線を使って、ウスタイトから鉄への反応速度におよぼす水蒸気分圧の影響について検討したのが Fig. 5-8 である。還元実験では Fe_2O_3 から出発しているが、同図では $Fe_{1-y}O$ の y の値を零でなく 0.041 にとったウスタイトを基準にした。 $P_{H_2O} = 0.3 \text{ atm}$ ぐらいまでの範囲では、各部分還元率 $\times WI$ について反応速度は水蒸気分圧が増すにつれてほぼ直線的に減少している。その結果、この範囲では低温度域の還元で報告されている水蒸気の阻害作用は認められない。しかし、水蒸気分圧が $P_{H_2O} = 0.3 \text{ atm}$ から平衡圧 0.388 atm^{13, 14)} 近くになると前の傾向とは異なり、部分還元率 $\times WI$ の低い範囲では還元速度が顕著に小さくなっている。このような現象をさらに検討するために走査型電子顕微鏡、金属顕微鏡を用い写真撮影・観察を次項のように行った。

5-1-3 顕微鏡による還元試料の表面、内部の観察

(i) 走査型電子顕微鏡による試料表面の観察: メタノール中に保存して再酸化を防止しておいた各還元率における試料について電子顕微鏡観察を行なった。総括還元率が 0.5 を越えるとそれ以下の還元率の場合よりも焼結が進んでいるが、最初の充てん状態が非常に粗であるために焼結した塊はピンセットで容易にほぐすことができる程度である。この試料を供試台にとりつけ金蒸着を行い走査型電子顕微鏡で観察した。

$P_{H_2} = 1.0 \text{ atm}$ のもとで総括還元率が 0.42 となるまで還元し

た試料の結果を Photo. 5 - 2 の a) に、0.8まで還元した結果を Photo. 5 - 2 の b) に示した。Photo. 5 - 1 に示したように最初はやめらかで密であった原試料 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面に、還元が進むにつれて円形に近い形の気孔が生成してくる。還元がさらに進んでもこれらの気孔はやや大きくなる程度である。また、鉄が生成されるようになると表面には階段状の起伏が顕著になってくる。

一方、シグモイド型の還元率曲線を顕著に示す例として、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.337 \text{ atm}$ の場合に、 $X = 0.28$ 、 0.45 、 0.80 についての写真をそれぞれ Photo. 5 - 3 a), b), c) に示す。 $X = 0.28$ では細長い溝状の形をした気孔が大部分ではあるが、 $X = 0.45$ になると細長い溝状の気孔はやや膨らみ、また円形に近い気孔も現われてくるようになる。さらに還元が進むにつれて溝状の気孔は次第に円形に近い形へと変化し、 $X = 0.80$ になると細長い溝状の気孔は全くなくなり、円形に近い気孔のみが認められる。

つぎに、上に述べた二つの場合の中間として、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.328 \text{ atm}$ の場合は Figs. 7 と 8 の中のシグモイド型の還元率曲線がまだ顕著に現われていない部分に相当するものであるが、Photo. 5 - 4 の a) の $X = 0.39$ では、細長い溝状の気孔のほかにもやや円形に近い気孔が認められる。還元がさらに進み $X = 0.51$ となると、Photo. 5 - 4 の b) に示すように細長い溝状の気孔よりも円形に近い気孔の割合が多くなり、また円形に近い気孔はさらに大きくなっていることが認められる。

さらに、同程度に還元された試料表面の気孔の形状と水蒸気分圧との関係を見ると、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.00 \text{ atm}$ 、 $X = 0.42$ の Photo. 5 - 2 の a)； $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.337 \text{ atm}$ 、 $X = 0.45$ の Photo. 5 - 3 の b) に示すように水蒸気分圧が低ほど同程度の還元率でも気孔は円形に近い形で、高

くなるほど細長い溝状の形が多くなっている。

このような溝状の気孔がどの還元反応の段階で生ずるかを調べるために、水蒸気分圧を $Fe_{1-y}O$ と鉄との平衡圧 0.388 atm より高くした 0.76 atm の場合を Photo. 5 - 5 に示す。この水蒸気分圧下では $Fe_{1-y}O$ から鉄への反応は進まないがすでに試料表面には写真に示すように溝状の気孔が生じている。このことから、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-y}O$ の反応の途中において、すでにこのような形の気孔が生成したものと考えられる。つぎに、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ の反応過程で気孔が生成するの否かを調べるために、 Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ への反応が進まない水蒸気分圧 0.83 atm で還元を行いその結果を Photo. 5 - 6 に示す。この還元条件下では、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 の反応段階においても試料表面に溝状の気孔が生成していることが認められる。

(ii) 金属顕微鏡による観察： 各粒子内部の断面を観察するために、還元途中の試料を急冷した後、樹脂に埋め込み研磨して顕微鏡観察を行なった。Photo. 5 - 7 の a) は純水素で $X = 0.35$ まで還元した粒子の写真である。白い金属鉄が黒いうスタイトの周囲に点々と生成している。このことはすでに Pluschke²²⁾、雀部ら²³⁾ によって報告され、その原因は還元をうけやすい特異点が存在するためであるとされている。Photo. 5 - 7 の b) は同じく純水素で $X = 0.73$ まで還元した粒子の写真である。周囲の白い金属鉄と黒いうスタイトとの界面はかなり明確であって、Kohlら³⁴⁾ が報告しているようなうスタイト相内にも鉄が生成するという現象は認められなかった。

一方、ミグモイド型が顕著に現われる条件の一例、すなわち $P_{H_2O} = 0.337 \text{ atm}$ で還元を行なったときの粒子の断面写真を Photo. 5 - 8 に示す。Photo. 5 - 8 の a) は $X = 0.42$ まで還元された場

合で、金属鉄がまったく生成されていないというタイト表面が存在したり、あるいは金属鉄が表面から殻状に生成しないで、部分的に生成したりしている。Photo. 5-8のb)は $X = 0.70$ まで還元された場合で、次第に金属鉄が表面から生成してきてはいるが、生成鉄の厚みは純水素で還元した場合の Photo. 5-7のb) に比べると均一ではなく、いまだに還元が全く進んでいないタイト表面も一部分認められる。

反応が各粒子の外表面全域から進まず、いくつかの活性点から進行し始める例はいろいろな反応で観察されており、それらの場合シグモイド型の反応率-時間曲線が得られている^{25, 26)}。酸化鉄の還元反応においても、Photo. 5-8に見られる部分的な還元の進行が還元率曲線をシグモイド型にするものと推察される。

5-1-4 結 論

平均径 8.1μ の酸化鉄微粒子を 900°C で、水素あるいは水素・水蒸気混合ガスによって還元反応を行なって、次のような結論が得られた。

1) 従来、 900°C という高温領域における還元反応では、生成物である水蒸気の阻害作用は起こらないとされ、さらに低温領域での還元において見られるシグモイド型の還元率曲線は全く報告されていない。

しかし、本実験のように水蒸気を平衡 ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.388 \text{ atm}$) 近くの $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.337 \text{ atm}$ まで増加させたところ、 Fe_{1-y}O から鉄への反応過程でシグモイド型の還元率曲線がきわめて顕著に認められた。また、水蒸気の阻害作用は還元率が低い範囲においてとくに顕著に現われた。

2) 還元途中の試料表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、低い水蒸気分圧下では試料表面に円形に近い気孔が存在し、高い水蒸気分圧下では初期には細長い溝状の気孔が存在しているが、還元が進むにつれて円形に近い形の気孔へ変化していくのが認められた。

3) 還元途中の試料断面の顕微鏡写真からは次のようなことが観察された。

低い水蒸気分圧下では、還元が進むにつれてまず白い金属鉄が黒いウスタイト粒子の周囲に点々と生成する。さらに還元が進むにつれ、金属鉄の生成はウスタイト粒子の周囲を囲みながら進行し、鉄相とウスタイト相の界面はかなり明りようである。また、その界面は求心的に進行することが認められた。

一方、還元率曲線が顕著にシグモイド型になる高い水蒸気分圧下では、総括還元率が 0.42 となっても金属鉄がまったく生成されていないウスタイト表面が存在したり、金属鉄がウスタイトの周囲に一部細長く生

成したり、あるいは金属鉄が表面から殻状的に生成しないで部分的に生成したりしていた。さらに還元が進んでも、生成鉄層の厚みは低水蒸気分圧下の場合に比較して均一でなく、いまだに還元が全く進んでいないウサイト表面も一部分認められた。この部分的な還元の進行が還元率曲線をシグモイド型にするものと推察される。

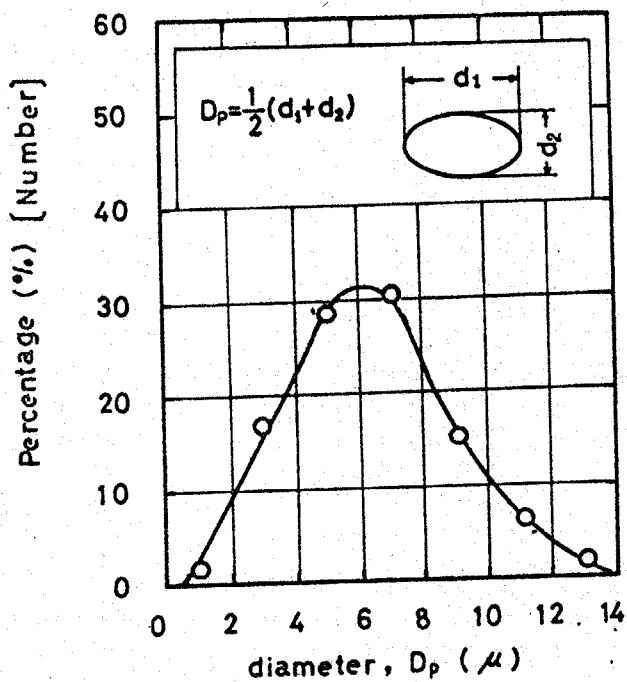


Fig. 5-1 Size distribution of α -hematite particles from photograph

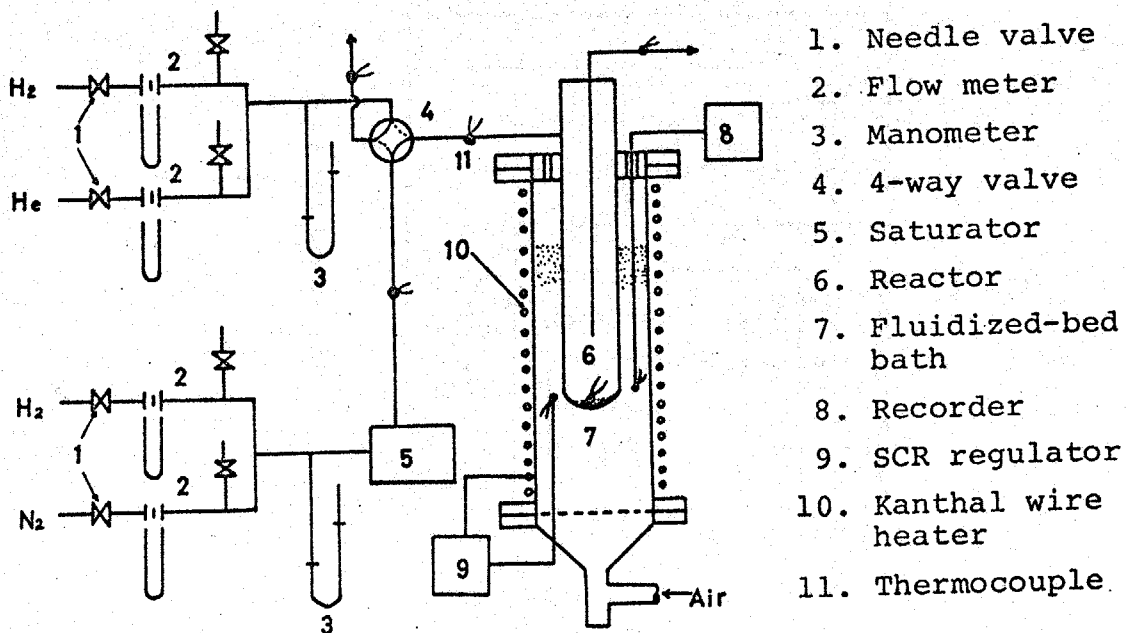
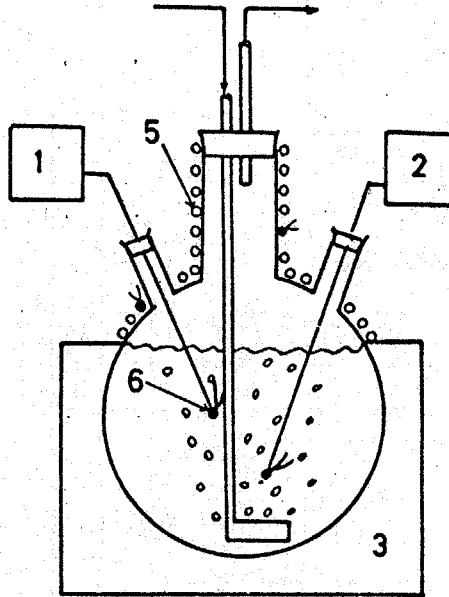


Fig. 5-2 Outline of experimental apparatus



- 1) Recorder
- 2) SCR voltage regulator
- 3) Mantle heater
- 4) Thermocouple
- 5) Kanthal wire heater

Fig. 5-3 Details of water-vapour saturator

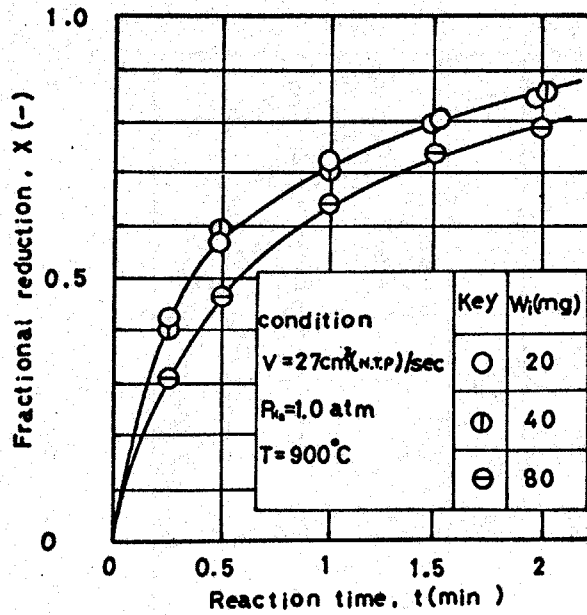


Fig. 5-4 Effect of sample weight on fractional reduction

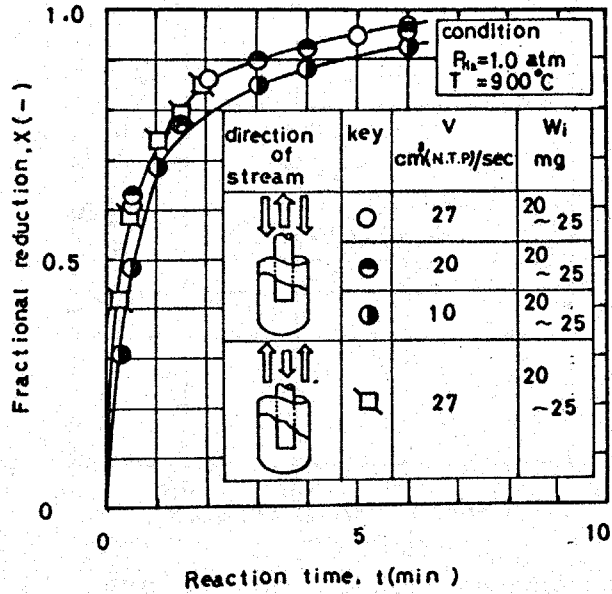


Fig. 5-5 Effect of gas velocity and direction of gas stream on fractional reduction

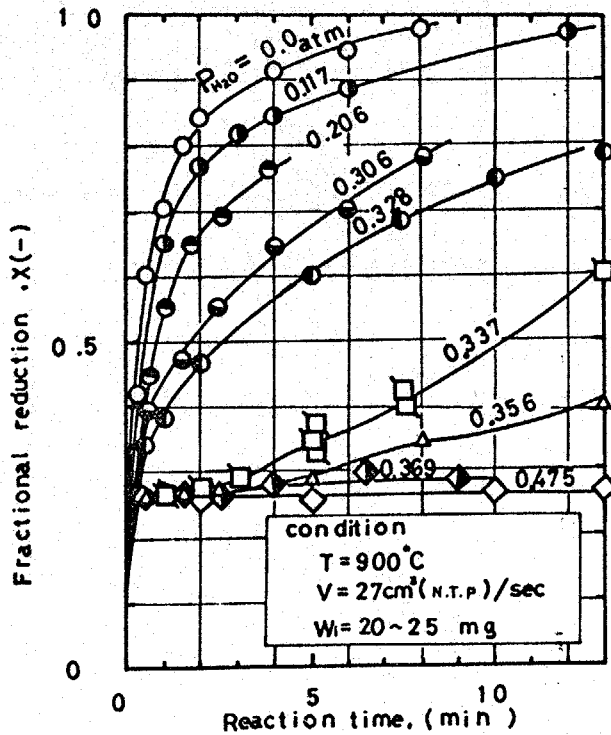


Fig. 5-6 Effect of the partial pressure of water vapor on the reduction of hematite in $H_2 - H_2O$ mixture at 900°C

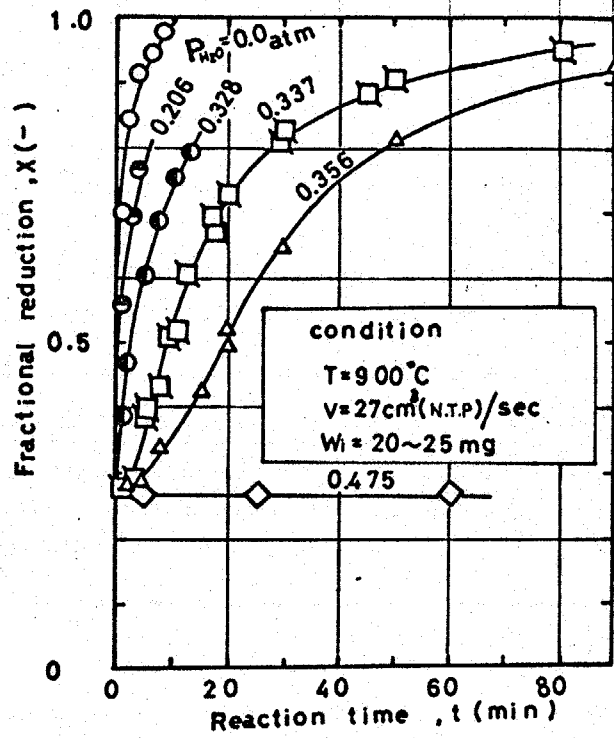


Fig. 5-7 Effect of the partial pressure of water-vapor on the reduction of hematite in $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ mixture at 900°C

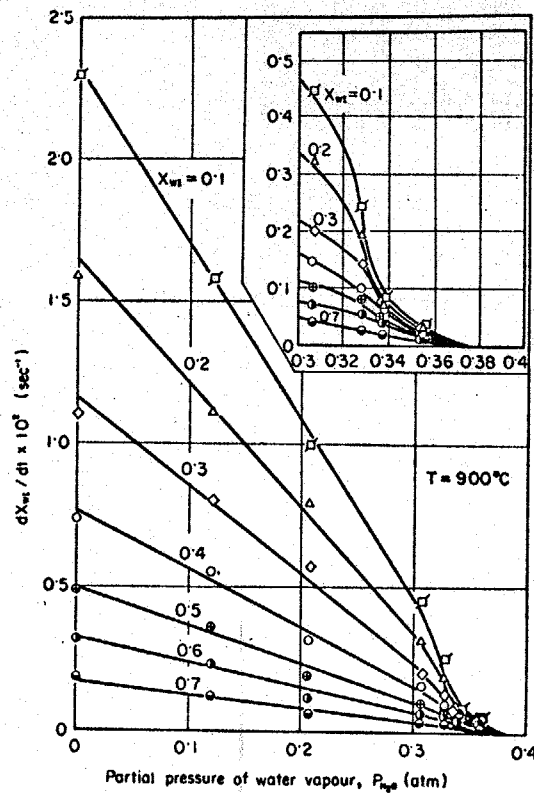


Fig. 5-8 Effect of partial pressure of water-vapor on the reduction rate of wustite

Table 5-1 Mean diameter of α -hematite particles by various definitions

Definition		Mean diameter (μ)
Number, length mean diameter	$\bar{D}_{pl} = \Sigma f_n D_p / \Sigma f_n$	6.3
Number, surface mean diameter	$\bar{D}_{ps} = \sqrt{\Sigma f_n D_p^3 / \Sigma f_n}$	6.8
Mean diameter calculated from Eq. (1)	$\bar{D}_{pa} = 6 / S_v \rho_s$	8.1

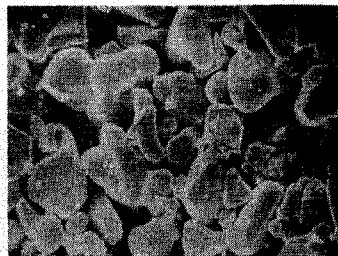
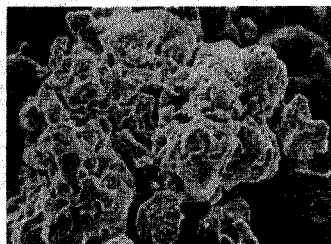
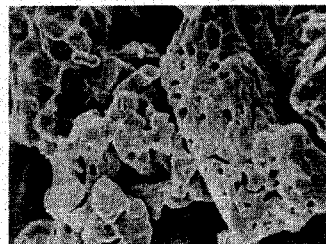


Photo. 5-1 Scanning electron micrograph of the original sample (fine α -hematite particles)

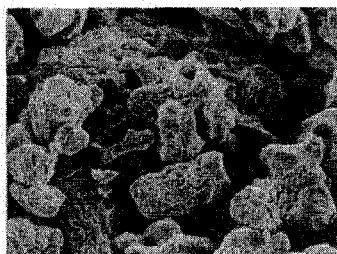


a) $X_{HI} = 0.42$

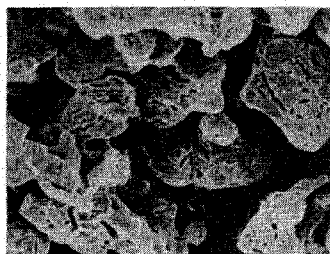


b) $X_{HI} = 0.80$

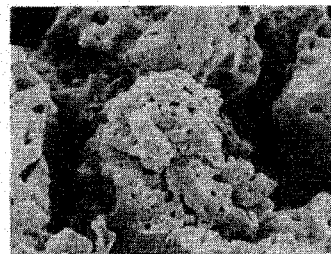
Photo. 5-2 Surface structure after partial reduction
at 900 °C in pure hydrogen ($P_{H_2} = 1.0$ atm,
 $P_{H_2O} = 0$ atm)



a) $X_{HI} = 0.38$

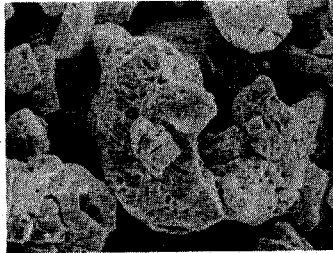


b) $X_{HI} = 0.45$

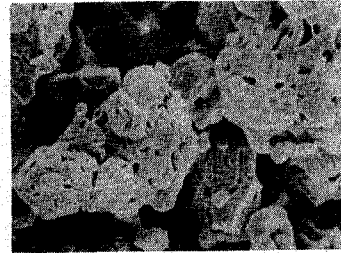


c) $X_{HI} = 0.80$

Photo. 5-3 Surface structure after partial reduction
at 900 °C in $H_2 - H_2O$ mixture ($P_{H_2} = 0.663$ atm,
 $P_{H_2O} = 0.337$ atm)



a) $X_{HI} = 0.39$



b) $X_{HI} = 0.51$

Photo. 5-4 Surface structure after partial reduction at 900°C in H_2-H_2O mixture ($P_{H_2} = 0.672$ atm, $P_{H_2O} = 0.328$ atm)

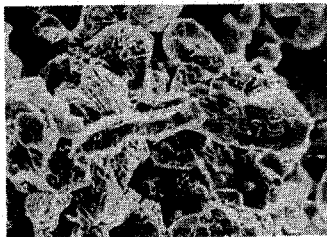


Photo. 5-5 Wustite surface structure after partial reduction of α -hematite at 900°C in H_2-H_2O mixture ($P_{H_2} = 0.24$ atm, $P_{H_2O} = 0.76$ atm)

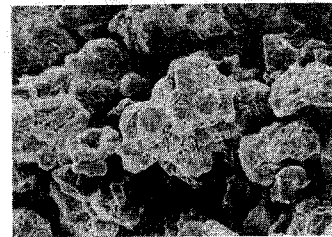
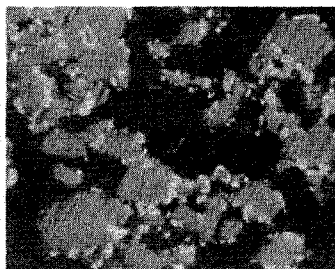
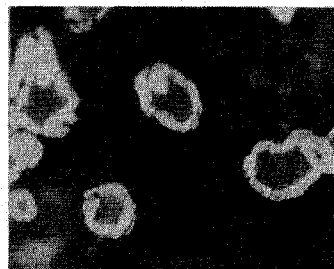


Photo. 5-6 Magnetite surface structure after partial reduction of α -hematite at 900°C in H_2-H_2O mixture ($P_{H_2} = 0.17$ atm, $P_{H_2O} = 0.83$ atm)



a) $X_{HI} = 0.35$

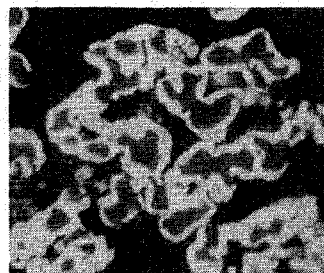


b) $X_{HI} = 0.73$

Photo. 5-7 Sectional view of samples after partial reduction at 900°C in pure hydrogen ($P_{H_2} = 1.0$ atm, $P_{H_2O} = 0$ atm)



a) $X_{HI} = 0.42$



b) $X_{HI} = 0.70$

Photo. 5-8 Sectional view of samples after partial reduction in H_2 - H_2O mixture ($P_{H_2} = 0.633$ atm, $P_{H_2O} = 0.337$ atm)

5-2 前段での反応履歴が後段での還元反応速度におよぼす影響

— ガス組成をステップ状に変化させた場合 —

気体ならびに液体が関与する均一反応では一般にそれらの物質の生成方法によって物理的、化学的な差異は示さない。ところが固体が関与する不均一反応では、同じ組成のものであってもそれらが生成される条件、履歴などによって固体の物理的ならびに化学的な性状が著しく異なり、反応速度も異なってくる。とくに、酸化鉄の還元反応はヘマタイト (Fe_2O_3) がマグネタイト (Fe_3O_4)、ウスタイト ($Fe_{1-y}O$) を経て鉄にまで還元される多段反応であるために、前の反応の反応条件が引続いて起こる後の反応に影響をおよぼすことは当然と考えられる。

これまで酸化鉄パレットあるいは粒子層の水素還元反応に対して計算された結果によると、ほとんどの場合パレットあるいは粒子層内部の水蒸気濃度は外部よりかなり高くなっていることが示めされている^{55, 91)}。その結果、中間生成物である Fe_3O_4 あるいは $Fe_{1-y}O$ は高い水蒸気濃度の混合ガス中で生成され、その後、より低い水蒸気濃度のもとで鉄にまで還元されることになる。これまでの研究はあらかじめ調整された Fe_3O_4 や $Fe_{1-y}O$ の単結晶ならびに粒子を使うことが多く^{15, 53, 68)}、このような高い水蒸気濃度のもとで生成された Fe_3O_4 や $Fe_{1-y}O$ がそれよりも低い水蒸気濃度のもとで引続いて起こる鉄への還元反応にいかなる影響をおよぼすかについての研究は全く見あたらない。

本節では、 Fe_2O_3 粒子を高水蒸気濃度の水素・水蒸気混合ガスで Fe_3O_4 あるいは $Fe_{1-y}O$ の段階まで予備還元し、引続きより低水蒸気濃度の混合ガスにステップ状に切りかえ、鉄にまで還元を進める実験を行い、予備還元が後段の還元反応速度ならびに反応の進行形態におよぼす影響について検討した。

5-2-1 実験装置と実験方法

実験装置の概略図を Fig. 5-9 に示す。使用した自動記録型マイクロ熱天秤は島津製 (RMB-50) のものであるが、水蒸気ガスを流せるように反応管を二重管とし、また、還元ガスの温度が所定の温度まで十分上がるように反応管を長くするなどの改良をほどこした。さらに一定温度域をつくるために電気炉を改良した。反応管 (6) は透明石英製で、外管は長さ 460 mm、内径 24 mm；内管は長さ 455 mm、内径 14.5 mm である。80メッシュの白金網で作った直径 4 mm、深さ 3 mm のカゴ (8) の内側に 1~5 μ の石英ガラスを薄く敷き、この上に酸化鉄粒子層の還元反応の実験で用いた酸化鉄微粒子をのせ、このカゴを熱天秤より吊してある石英ガラス棒 (直径 0.4 mm) 先端のフックに連結させる。カゴの周囲の温度を測定するために白金・白金ロジウム熱電対がカゴの下約 5 mm の位置に取りつけられている。本実験はすべて一定温度 900 °C で行った。

還元ガスである水素・水蒸気混合ガスは 5-1 節で説明したように、蒸留水を満してある飽和器 (4a, 4b) に水素ガスを通すことによつて得た。飽和器の温度制御ならびに混合ガス中の水蒸気分圧の検定方法については 5-1 節で説明した通りである。本実験では反応途中で水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度を瞬間的に切り換えることができるよう、飽和器を 2 個 (4a, 4b) 設けた。飽和器 (4a) の温度は飽和器 (4b) の温度より高く保ち、まず、Fig 5-9 の $H_2 \rightarrow 3a \rightarrow 4a \rightarrow 3d \rightarrow$ 反応管の経路によつてカゴにのせてある Fe_2O_3 試料を水蒸気濃度の高い水素・水蒸気・窒素混合ガスで Fe_3O_4 あるいは $Fe_{1-y}O$ まで 10 分間予備還元を行う。その後、引続いて 4 方コック (3d) に切りかえ $H_2 \rightarrow 3b \rightarrow 4b \rightarrow 3c \rightarrow 3d \rightarrow$ 反応管の経路

を使い、予備還元で生成された Fe_3O_4 あるいは $Fe_{1-y}O$ を途中不活性ガスにさらすことなく鉄にまで還元した。混合ガス中に若干の窒素が含まれているのは水蒸気が天秤部分 (Fig. 5 - 9 の 5) に入らないようにするために窒素ガスを体積流量の 2.8 ~ 4.6 %、天秤室から反応管に送りこんでいることによる。反応管の内管内におけるガス流量は 5.5 ~ 11 cm/sec (N. T. P) とした。

また、いくつかの実験においては、還元途中所定の時間に4方コック (3c) を切り換えて窒素ガスを 3c → 3d → 反応管の経路に流すことにより反応を止めて、この試料をメタノール中に入れ再酸化を防いで金属顕微鏡による観察を行った。

本実験では酸化鉄微粒子 (平均径 8.1 μ) 約 30 mg を白金カゴに充てんし、このカゴ全体を反応管内に吊し、還元反応を行った。還元による試料の重量変化は連続的に記録計に記録され、この重量変化曲線の傾きより還元速度を計算した。

5-2-2 予備還元がその後の鉄までの反応におよぼす影響

Fe_2O_3 微粒子試料約 30 mg を 900 °C で、はじめから水蒸気分圧比の低い $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ の水素・水蒸気・窒素混合ガス ($P_{H_2} = 0.940$ atm, $P_{H_2O} = 0.0145$ atm, $P_{N_2} = 0.046$ atm) で直接鉄にまで還元したときの還元率曲線を Fig. 5 - 10 に丸印で示した。反応開始より 90 % の還元率 ($X_{HI} = 0.9$) に達するのに約 1.5 分の時間を要している。なお、縦軸の X_{HI} は Fe_2O_3 から鉄までの総括還元率で、 Fe_2O_3 は零、 Fe_3O_4 では 0.11 (= 1/9)、鉄では 1 の値をとる。不定比化合物である $Fe_{1-y}O$ に対する X_{HI} は 900 °C の温度において約 0.25 から 0.30 まで変わる²⁷⁾。それに対して、Fig. 5 - 10 に四角印で示すように同じ Fe_2O_3 微粒子を水蒸気分圧

比の高い $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.890$ の組成の混合ガス ($P_{H_2} = 0.107 \text{ atm}$ 、 $P_{H_2O} = 0.865 \text{ atm}$ 、 $P_{N_2} = 0.028 \text{ atm}$) で10分間予備還元すると、 $X_{HI} = 0.11$ (Fe_3O_4 に対応) まで還元が進み、引続いて水蒸気分圧比を 0.0152 と低くして鉄まで還元を行ったところ、その還元速度は Fe_2O_3 微粒子を直接鉄まで還元させた場合に比べて非常に遅くなり、 $X_{HI} = 0.11$ より $X_{HI} = 0.90$ まで達するのに約 6.5 分もの時間を要している。

また、同じ Fe_2O_3 微粒子を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.806$ の混合ガス ($P_{H_2} = 0.185 \text{ atm}$ 、 $P_{H_2O} = 0.769 \text{ atm}$ 、 $P_{N_2} = 0.046 \text{ atm}$) で予備還元すると $X_{HI} = 0.25$ まで還元が進んだ。組成が均一と仮定すると、この還元率は $Fe_{0.89}O$ の組成に対応している。一方、それより水蒸気分圧比の低い 0.411 の混合ガス ($P_{H_2} = 0.562 \text{ atm}$ 、 $P_{H_2O} = 0.392 \text{ atm}$ 、 $P_{N_2} = 0.046 \text{ atm}$) で予備還元すると $X_{HI} = 0.30$ まで還元が進み、この還元率は $Fe_{0.95}O$ の組成に対応している。これら Fe_3O_4 と $Fe_{1-y}O$ の平衡に近いウスタイトならびに Fe_yO と鉄の平衡に近いウスタイトまで予備還元した試料を、引続いて水蒸気分圧比が 0.0152 と低い混合ガスで鉄へ還元したときの速度はむしろ速くなり、Fig. 5-10 に2種類の三角印で示すようにそれぞれ $X_{HI} = 0.25$ ならびに 0.30 より $X_{HI} = 0.9$ まで達するのに約 0.75 分の時間を要した。ただし、この場合 $X_{HI} = 0.9$ 以上になると還元速度は急激に減少している。

Fig. 5-11 は Fig. 5-10 に示したと同じ3種類の条件で10分間予備還元した試料ならびに Fe_2O_3 微粒子試料そのままを $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.131$ の混合ガス ($P_{H_2} = 0.829 \text{ atm}$ 、 $P_{H_2O} = 0.125 \text{ atm}$ 、 $P_{N_2} = 0.046 \text{ atm}$) で鉄まで還元を行ったときの結果である。ただし、予備還元中の X_{HI} の変化は Fig. 5-10 と同じで

あるため省略し、予備還元後の時間 ($t - t_{pre}$) に対する X_{HI} の変化のみを示してある。各々の還元率曲線の傾向は大体 Fig. 5 - 10 と同じである。

さらに、Fig. 5 - 12 に示すように、 $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.220$ ($P_{H_2} = 0.744 \text{ atm}$ 、 $P_{H_2O} = 0.210 \text{ atm}$ 、 $P_{N_2} = 0.046 \text{ atm}$) と水蒸気分圧比を高くして鉄にまで還元すると、 $X_{HI} = 0.25$ ($Fe_{0.89}O$) まで予備還元されたウスタイトのその後の還元率曲線は顕著なシグモイド型となり、 $X_{HI} = 0.4$ あたりまでは還元されにくいのが $X_{HI} = 0.4$ を過ぎると急速に還元が進んでいる。

Fig. 5 - 13 に示すように $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$ ($P_{H_2} = 0.674 \text{ atm}$ 、 $P_{H_2O} = 0.280 \text{ atm}$ 、 $P_{N_2} = 0.046 \text{ atm}$) とさらに水蒸気分圧比を高くして鉄にまで還元すると、 $X_{HI} = 0.11$ (Fe_3O_4 に対応) まで予備還元した試料においても $X_{HI} = 0.24 \sim 0.31$ でいったん還元速度が遅くなり、 $X_{HI} = 0.25$ ($Fe_{0.89}O$) まで予備還元された $Fe_{1-y}O$ の還元率曲線とほぼ同様なシグモイド曲線を描くようになる。一方、予備還元なしに直接鉄まで還元した場合と、 $X_{HI} = 0.30$ ($Fe_{0.95}O$) まで一度予備還元した場合とは還元率曲線が似ており、両者ともシグモイド型になっていない。

ところが、Fig. 5 - 14 に示すようにさらに水蒸気分圧比と $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.336$ ($P_{H_2} = 0.633 \text{ atm}$ 、 $P_{H_2O} = 0.321 \text{ atm}$ 、 $P_{N_2} = 0.046 \text{ atm}$) と $Fe_{1-y}O$ と鉄の平衡水蒸気分圧比近くまで高くして鉄にまで還元すると、予備還元なしに鉄まで還元した場合、 $X_{HI} = 0.11$ (Fe_3O_4 に対応) まで予備還元した場合、 $X_{HI} = 0.3$ ($Fe_{0.95}O$) まで予備還元した場合の還元率曲線は $X_{HI} = 0.3$ を越えるところの場合もほぼ同じ顕著なシグモイド型の曲線となっている。このよ

うな高水蒸気分圧比のもとで鉄までの還元が進む場合には、予備還元なしに鉄まで還元しても、また Fe_3O_4 まで予備還元しその後鉄にまで還元しても予備還元による著しい差はなくなっていく傾向にある。しかし、 $X_{HI} = 0.25$ ($Fe_{0.89}O$) まで予備還元された $Fe_{1-y}O$ がその後鉄へと還元される場合には他の場合より著しく誘導期間の長い還元率曲線を示している。

5-2-3 予備還元の還元速度におよぼす影響

Fig. 5 - 15 は、予備還元なしに直接鉄まで還元を行った場合に対して、Fig. 5 - 10 から Fig. 5 - 14 の各々の還元率曲線の傾きから計算した還元速度 dX_{HI}/dt と還元率 X_{HI} との関係を示している。還元開始より $X_{HI} = 0.1$ あたりまではほとんど一定の還元速度を示し、還元がそれ以上進むと還元速度は減少し始め、その減少の程度は水蒸気分圧比が増大し水素分圧比が減少するにつれて顕著になっている。その後、還元速度は再び大きくなり、 $X_{HI} = 0.3$ あたりで極大値を取り、それ以後は単調に減少する。ただし、 $Fe_{1-y}O$ - 鉄の平衡近くの水蒸気分圧比 $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.336$ のもとで還元し、 $Fe_{1-y}O$ から鉄に至る還元率曲線がシグモイド型となる場合には反応速度の極大値が $X_{HI} = 0.45$ あたりに現われている。

一方、あらかじめ $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.890$ の混合ガスで $X_{HI} = 0.11$ (Fe_3O_4 に対応) まで予備還元を行い、さらに $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152 \sim 0.336$ の混合ガスで鉄まで還元を行った場合の反応速度と還元率との関係を Fig. 5 - 16 に示す。 $X_{HI} = 0.11$ から 0.3 あたりまでは、還元が進むにつれて還元速度は減少しているが、 $X_{HI} = 0.3$ を越えると再び速度は増大する。そして、 $X_{HI} = 0.4$ から 0.5 のあたりで極大値を取り、それ以後は単調に減少し

ている。このように Fe_3O_4 まで予備還元された試料は水蒸気分圧比の低いときでも $X_{HI} = 0.3$ から 0.4 あたりまで還元速度が上昇しており、Fig. 5-15 に示した Fe_2O_3 微粒子を直接鉄まで還元した場合と異なっている。さらに、各還元率での還元速度は Fig. 5-15 の直接に鉄まで還元した場合に比較して非常に小さくなっており、予備還元がその後の還元速度に顕著に影響することを示している。

Fe_2O_3 微粒子を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.806$ の混合ガスで $X_{HI} = 0.25$ の $Fe_{0.89}O$ に相当するウスタイトまで予備還元を行った場合の還元速度と、その後 $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152 \sim 0.336$ の混合ガスで鉄まで還元を行った場合の還元速度とを Fig. 5-17 に示してある。予備還元後の還元速度は急激に増大し、とくに水蒸気分圧比が $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152 \sim 0.220$ と低いときには約 $X_{HI} = 0.6$ で極大値を取り、 $X_{HI} = 0.85$ あたりを越えるまで還元速度の急激な低下は見られず、 $X_{HI} = 0.5 \sim 0.9$ の範囲では Fig. 5-15 に示した直接に鉄まで還元した場合よりも大きな還元速度を示している。

Fe_2O_3 微粒子を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.411$ の混合ガスで $X_{HI} = 0.30$ の $Fe_{0.95}O$ に相当するウスタイトまで予備還元を行った場合の還元速度と引き続き $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152 \sim 0.336$ の混合ガスで鉄まで還元を行った場合の還元速度とを Fig. 5-18 に示してある。この場合、直接に鉄にまで還元したときの Fig. 5-15 とあらかじめ $X_{HI} = 0.25$ の $Fe_{0.89}O$ に相当するウスタイトまで予備還元した試料を還元したときの Fig. 5-17 との中間の傾向を示している。

5-2-4 予備還元の見かけの平衡ガス組成におよぼす影響

Fe_2O_3 から Fe_3O_4 に至る還元率 $X_{HI} = 0.05$ での還元速度と水蒸気分圧比 $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O})$ との関係とを Fig. 5-19

に示す。水蒸気分圧比が増大すると、還元速度はやや下に凸の曲線を描いて減少し、その延長線と横軸との交点(図中の黒丸印)は Darkenらの結果^{13, 14)}より求めた Fe_2O_3 と Fe_3O_4 とが平衡状態となるときのガス組成 $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.98$ に対応している。なお、Nabiら⁵³⁾は円柱状に成型した Fe_2O_3 試料を水素・水蒸気混合ガスで還元を行い、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の界面の移動速度は水蒸気分圧比が増すとともに直線的に減少することを報告している。

Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ に至る反応に関してはとくに $X_{HI} = 0.15$ を例にとり、そのときの還元速度と水蒸気分圧比との関係を Fig. 5 - 20 に示す。図中の丸印は Fe_2O_3 微粒子を各水蒸気分圧比の混合ガスで還元した場合で $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.4$ あたりまでは還元速度は水蒸気分圧比が増すとともに直線的に減少しているが、それ以上に水蒸気分圧比が高くなると下に凸の曲線を描いている。この曲線の延長線と横軸との交点(図中の黒丸印)も Darkenらの結果より求めた Fe_3O_4 と $Fe_{0.888}O$ とが平衡状態となるときのガス組成 $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.82$ ^{13, 14)} に対応している。一方、四角印は $X_{HI} = 0.11$ まで10分間予備還元を行い、引続いて鉄にまで還元した場合で、 Fe_2O_3 微粒子をそのまま還元した場合に比べて Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ へ行く段階で還元速度が著しく小さくなっていることがわかる。なお、Edström^{15, 16)}は単結晶の Fe_2O_3 と Fe_3O_4 を用い Fe_2O_3 のほうが Fe_3O_4 よりもすみやかに鉄に還元されることを報告しているが、本研究結果より Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ への反応段階で還元速度がすでに遅くなっていることが判明した。

Fig. 5 - 21 は Fe_2O_3 微粒子を予備還元しないで直接鉄まで還元を行った場合の還元率 $X_{HI} = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6,$

0.7、0.8 ならびに0.9における還元速度と水蒸気分圧比との関係を示している。この直接に鉄まで還元する場合についてはすでに5章の1節で報告したとおり、水蒸気分圧比の低いところでは還元速度は水蒸気分圧比が増すとともにほぼ直線的に減少し、この延長線と横軸との交点は平衡ガス組成 $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.388$ ^(13, 14) に対応しているが、水蒸気分圧比が約0.3を越えると還元速度は急激に低下している。なお、5章の1節で報告した還元速度に比較して今回の熱天秤によって測定した還元速度の方が大きな値を示しているが、これは今回使用した Fe_2O_3 試料と5章の1節で使用した Fe_2O_3 試料の製造ロットが異なっているためである。今回の試料と5章の1節に示した石英管の底部に薄く敷き水素・水蒸気混合ガスを上部より吹きつけて還元した場合にも、Fig. 5-21 に示したと同じ高い還元速度が得られることを確認してある。

一方、 $X_{HI} = 0.11$ の Fe_3O_4 まで予備還元を行った場合には、Fig. 5-22 に示すように還元速度が著しく小さく現われているばかりでなく、Fig. 5-21 で見られたような水蒸気分圧比が約0.3を越したときに現われた急激な還元速度の低下は見られず、あたかも $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.3$ あたりが平衡組成であるかのような全体的に下に凸の曲線を描いている。

Fig. 5-23 , Fig. 5-24 にはそれぞれ $X_{HI} = 0.25$ のウスタイト ($Fe_{0.89}O$)、 $X_{HI} = 0.30$ のウスタイト ($Fe_{0.95}O$) まで予備還元を行った場合についての結果を示している。Fig. 5-23 の還元速度と水蒸気分圧比との関係は Fe_3O_4 まで予備還元した Fig. 5-22 と類似しており、一方 Fig. 5-24 は予備還元しないで直接鉄まで還元した Fig. 5-21 と類似している。

Fig. 5-21 から Fig. 5-24 までを比較すると、

Fe_3O_4 までの予備還元を行った場合には、 Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ の段階と同様に、 $Fe_{1-y}O$ から鉄への段階でも還元速度は著しく低下していることが分った。また、Fig. 5-21 より Fig. 5-24 の図上で還元速度が零近くになる横軸上での水蒸気分圧比の値は予備還元しない場合より $Fe_{1-y}O$ まで予備還元した場合の方が小さく現われ、 Fe_3O_4 まで予備還元した場合にはさらに小さく現われており、予備還元によって $Fe_{1-y}O$ - 鉄の平衡が見かけ上水素濃度の高い方に移動していくことが分った。

5-2-5 予備還元による鉄への還元反応進行形態の変化

Photo. 5-9 の a) は水蒸気分圧比の低い $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ のもとで Fe_2O_3 微粒子を予備還元しないで直接に鉄まで還元を行ったときの還元率 $X_{HI} = 0.63$ における鉄の生成の状態を示したものである。すでに、5章の1節で述べたように白色の金属鉄が黒色の $Fe_{1-y}O$ の周囲を取り囲み、両者の界面は明確であり反応は殻状的に進行している。Photo. 5-9 の b) に示した水蒸気分圧比が $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$ と高い混合ガスで還元した場合にも、金属鉄と $Fe_{1-y}O$ の界面は Photo. 5-9 の a) と同様にはつきりしているが、生成鉄の厚みは不均一であり還元が全く進んでいない表面も一部分認められた。さらに水蒸気分圧比を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.336$ と増していくと、その傾向がより顕著に現われた。このような不均一な反応の進行がシグモイド型の還元率曲線と対応していることは5章の1節で報告した。

Photo. 5-10 の a) は Fe_2O_3 微粒子を $X_{HI} = 0.11$ の Fe_3O_4 まで予備還元し、引続き Photo. 5-9 の a) と同じ $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ の水蒸気分圧比で鉄へと還元を行った

ときの結果であり、Photo. 5 - 10 の b) はそれより高い水蒸気分圧比 $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$ で還元を行ったときの結果である。Photo. 5 - 9 の a)、b) とほぼ同様な傾向を示しているが、金属鉄の生成が局部的に進行しているところがやや多く見られる。

$X_{HI} = 0.25$ のウスタイト ($Fe_{0.89}O$) および $X_{HI} = 0.30$ のウスタイト ($Fe_{0.95}O$) まで予備還元を行い、引き続き水蒸気分圧比の低い $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ の混合ガスで還元を行った場合をそれぞれ Photo. 5 - 11 の a) Photo. 5 - 12 の a) に示した。これらの場合には粒子の表面全体が金属鉄で覆われないうちに局部的な金属鉄の生成が見られる。Kohl³⁴⁾、小野田⁵⁸⁾ らは前もって調整した $Fe_{1-y}O$ 試料の鉄への反応において同様な現象を観察している。

一方、 $Fe_{1-y}O$ まで予備還元した後水蒸気分圧比が高い $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$ の混合ガスで還元を行った場合の Photo. 5 - 11 の b)、Photo. 5 - 12 の b) を見ると、生成鉄の厚みが均一ではなくいまだに還元がまったく進んでいない表面も一部分認められ、Photo. 5 - 11 の a) と Photo. 5 - 12 の a) に比較するとほぼ白い金属鉄が黒い $Fe_{1-y}O$ を周囲から取り囲むように反応が進行している。

このように水蒸気分圧比が高くなると鉄の生成のようすがまったく違ってくる。従来、水蒸気分圧比が高い条件下での研究はみあたらず、鉄の生成状態のメカニズムを考えるためにもこのような条件下でのさらに詳細な研究が望まれる。

5-2-6 結 論

平均径 8.1μ の焼結ヘマタイト微粒子のマグネタイトあるいはウスタイト ($Fe_{0.89}O$ 、 $Fe_{0.95}O$) までの予備還元が引続いて起こる鉄への還元におよぼす影響について検討を行った。予備還元ならびにその後の還元は $900^\circ C$ の温度で行った。しかし、混合ガス中の水素と水蒸気分圧比は広範囲にわたってかえた。また、予備還元後ただちに鉄への還元を行うことができるようにとくに実験装置を工夫した。

1) ヘマタイト微粒子をマグネタイトまで予備還元するとウスタイトから鉄への還元速度のみならずマグネタイトからウスタイトへの還元速度も著しく低下した。そして、 $Fe_{1-y}O$ -鉄の界面は予備還元なしの場合と同様にトポケミカル的に進行した。

2) ヘマタイト微粒子をウスタイトまで予備還元すると、予備還元なしの場合に比べてかなり高い還元速度が得られ、その傾向はとくに水素分圧比が高い場合に顕著に現われた。また、このような条件下ではウスタイトから鉄への反応はトポケミカル的には進まなかった。しかし、水蒸気分圧比が高くなると還元速度も予備還元なしの場合と大差なくなり、また反応もトポケミカル的に進行した。

3) ウスタイトから鉄への還元速度を水素と水蒸気分圧比の比に対して各還元率についてプロットし、それらの図を比較してみると、予備還元によって $Fe_{1-y}O$ と鉄の平衡が見かけ上水素分圧比の高い方に移動していくことが分った。

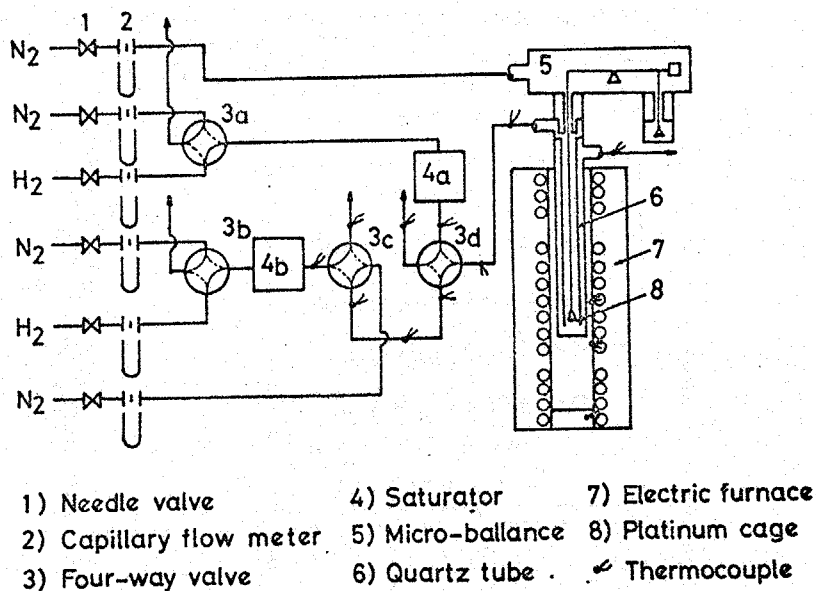


Fig. 5-9 Outline of experimental apparatus

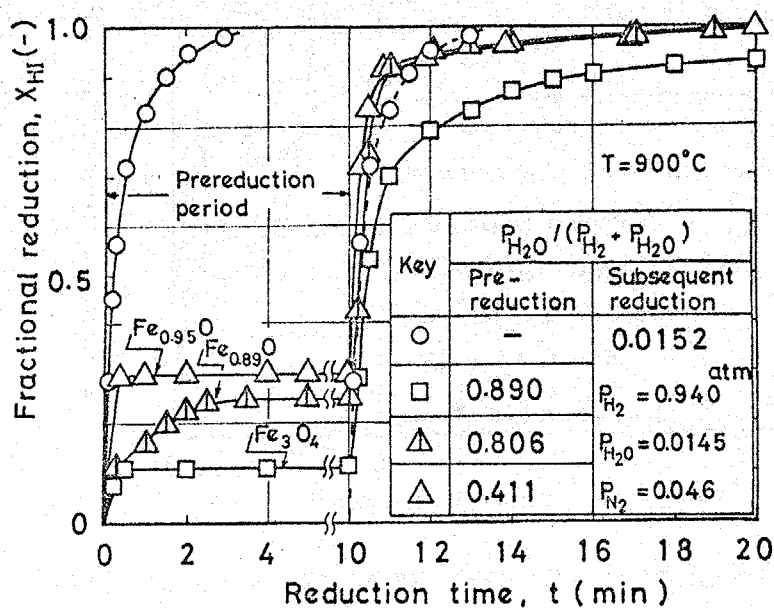


Fig. 5-10 Effect of prereduction to magnetite or wustite on the subsequent reduction to iron, $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$

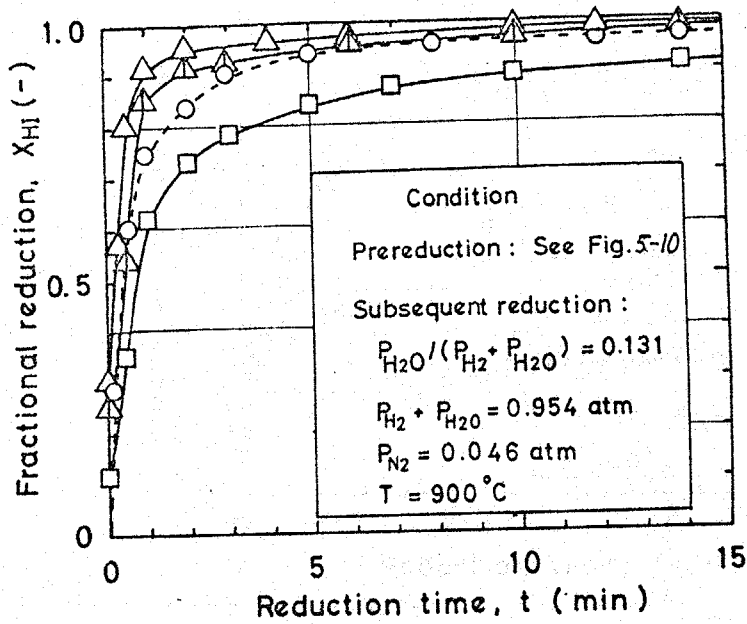


Fig. 5-11 Effect of prereduction to magnetite or wustite on the subsequent reduction to iron, $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.131$

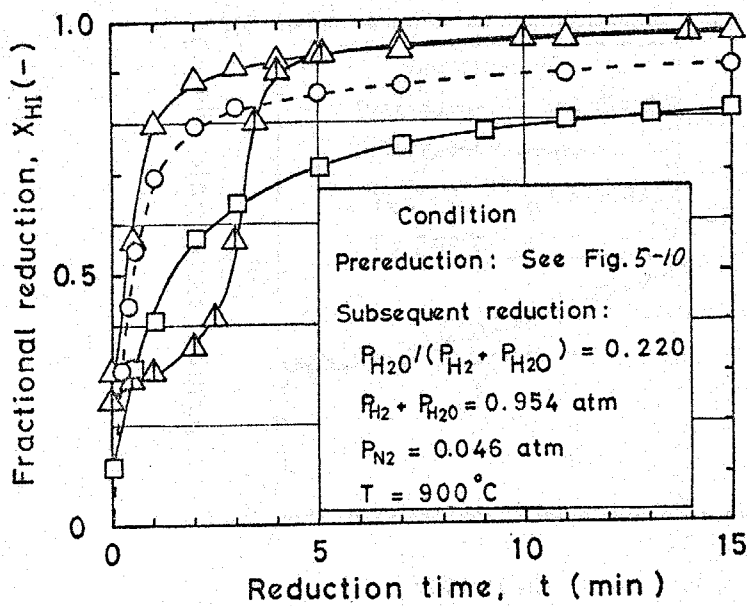


Fig. 5-12 Effect of prereduction to magnetite or wustite on the subsequent reduction to iron, $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.220$

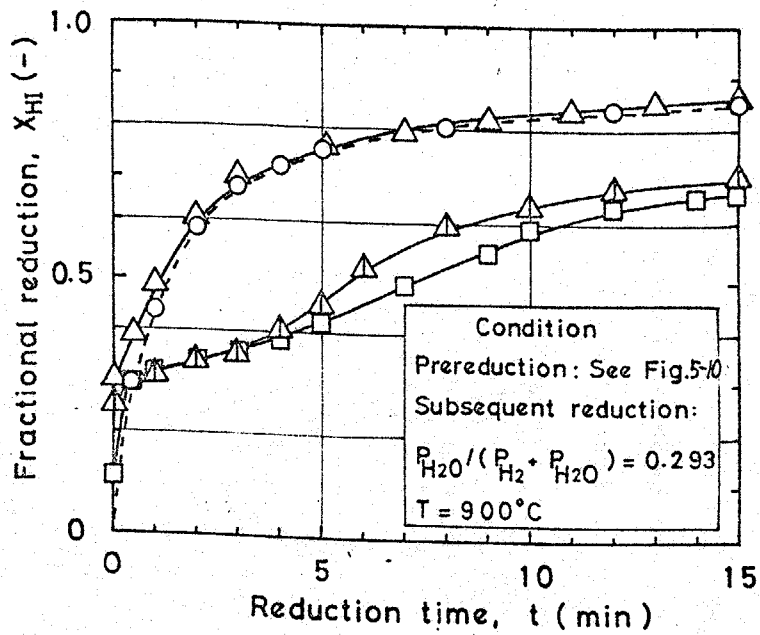


Fig. 5-13 Effect of prereduction to magnetite or wustite on the subsequent reduction to iron, $P_{H_2} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$

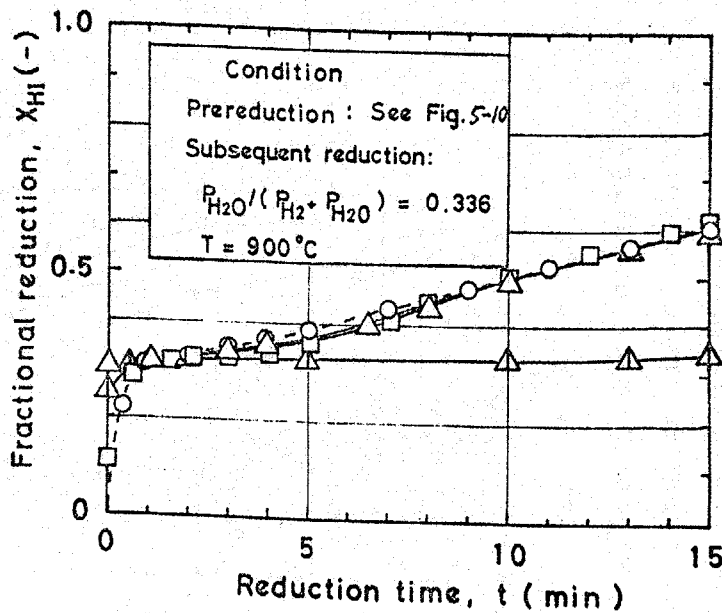


Fig. 5-14 Effect of prereduction to magnetite or wustite on the subsequent reduction to iron, $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.336$

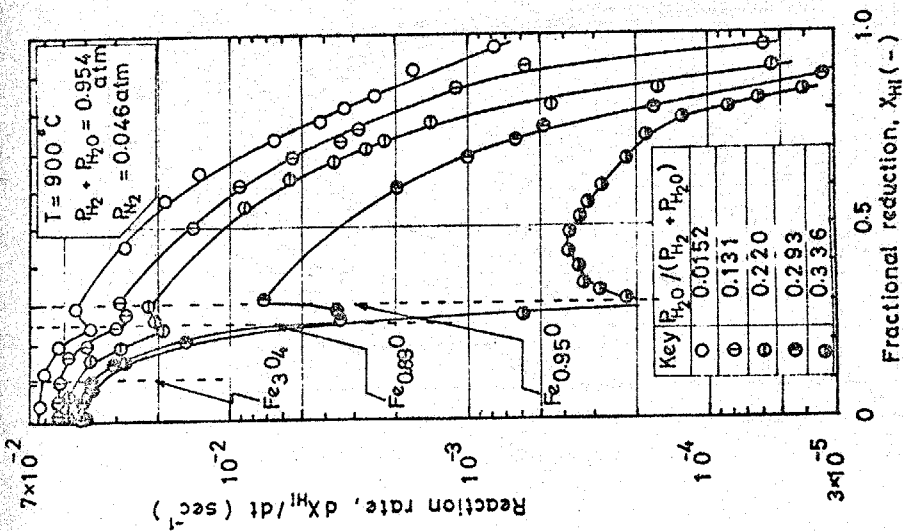


Fig. 5-15 Reduction rate of hematite powder, when reduced directly to iron in $H_2 - H_2O$ mixtures

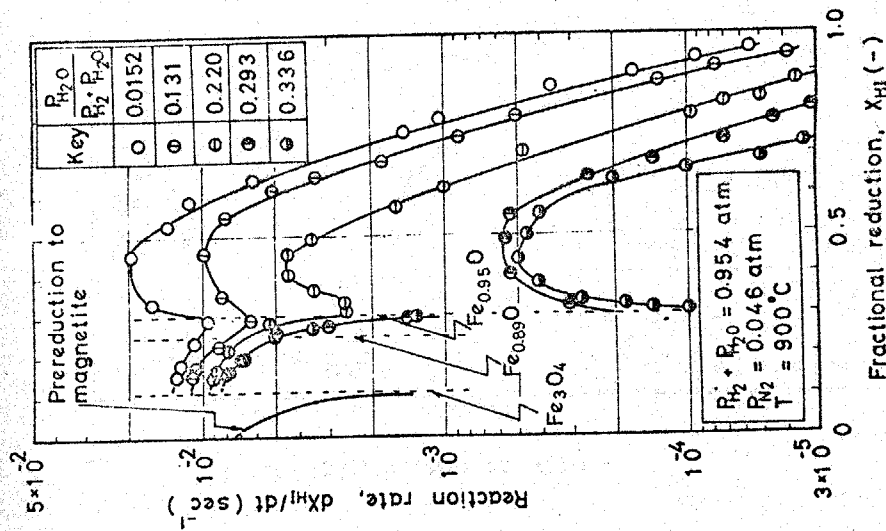


Fig. 5-16 Reduction rate of prereduced magnetite, when reduced subsequently to iron in $H_2 - H_2O$ mixtures

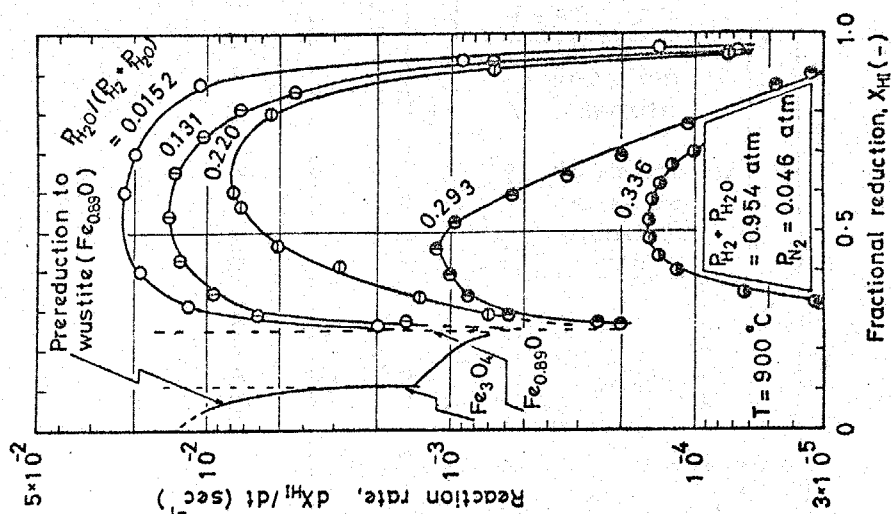


Fig. 5-17 Reduction rate of prereduced wüstite, Fe_{0.89}O, when reduced subsequently to iron in H₂ - H₂O mixtures

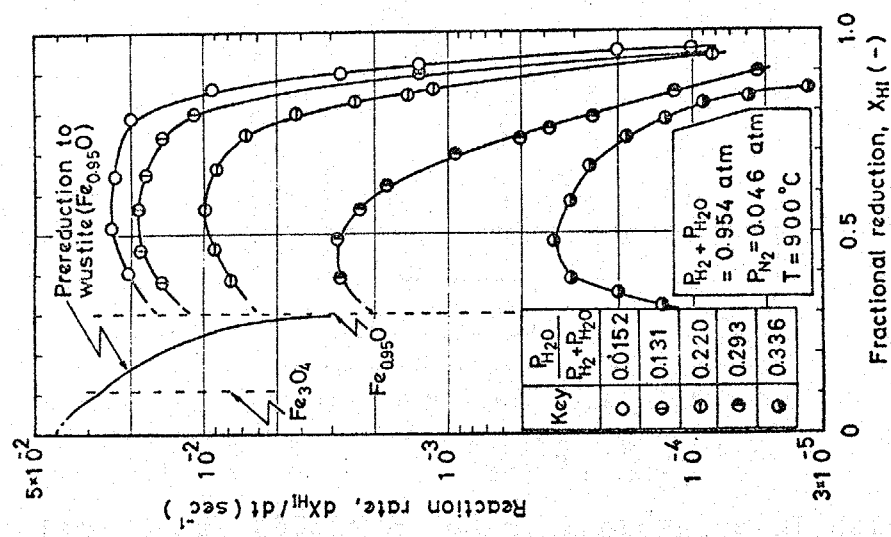


Fig. 5-18 Reduction rate of prereduced wüstite, Fe_{0.95}O, when reduced subsequently to iron in H₂ - H₂O mixtures

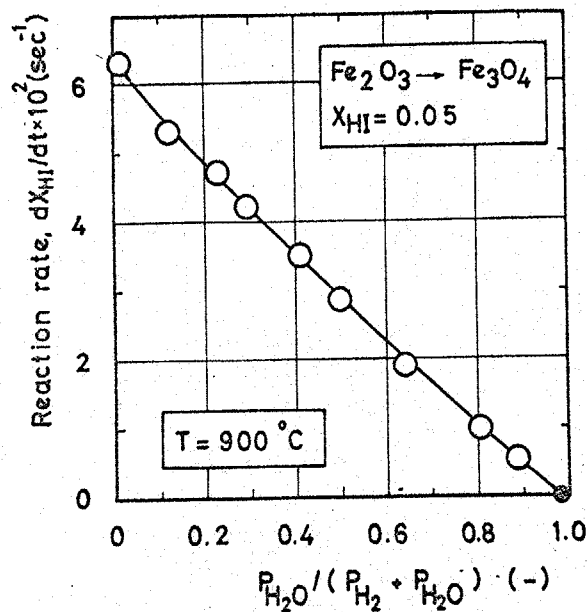


Fig. 5-19 Effect of partial pressure of water vapor on the reduction rate of hematite to magnetite

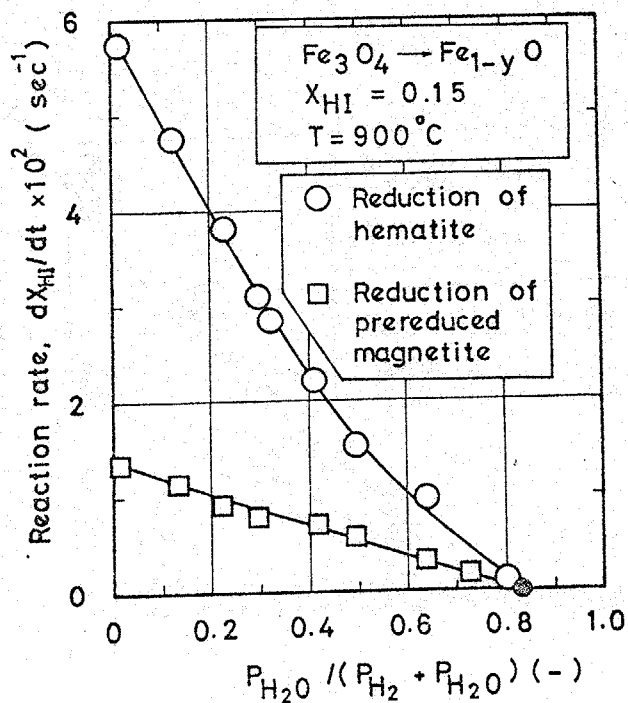


Fig. 5-20 Effect of partial pressure of water vapor on the reduction rate of magnetite to wustite

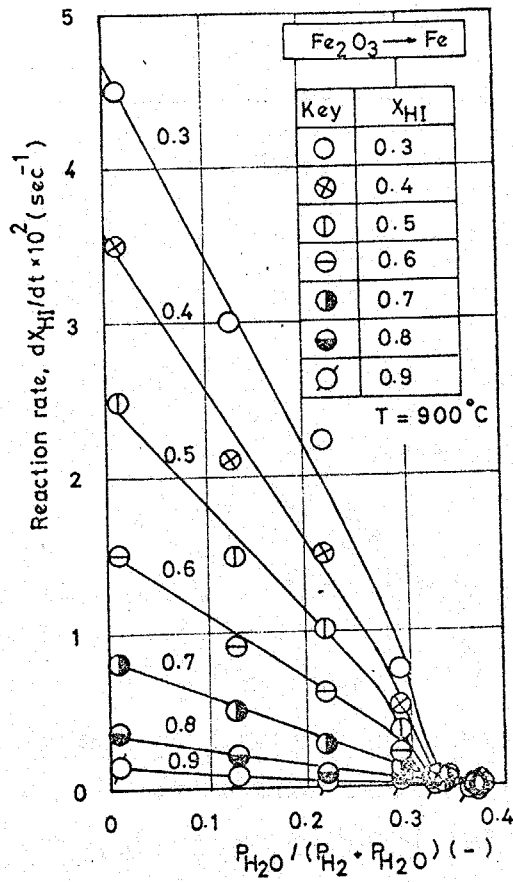


Fig. 5-21 Effect of partial pressure of water-vapor on the reduction rate of hematite powder, when reduced directly to iron

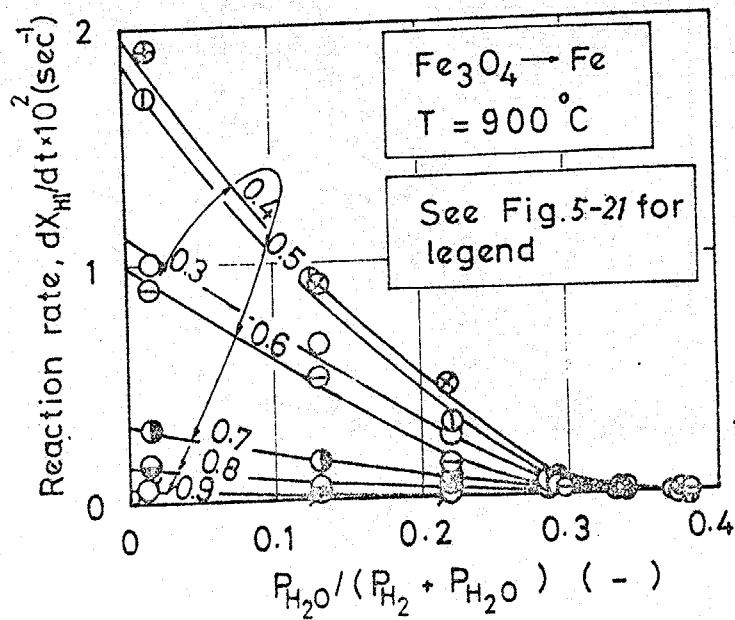


Fig. 5-22 Effect of partial pressure of water vapor on the reduction rate of prereduced magnetite, when reduced subsequently to iron

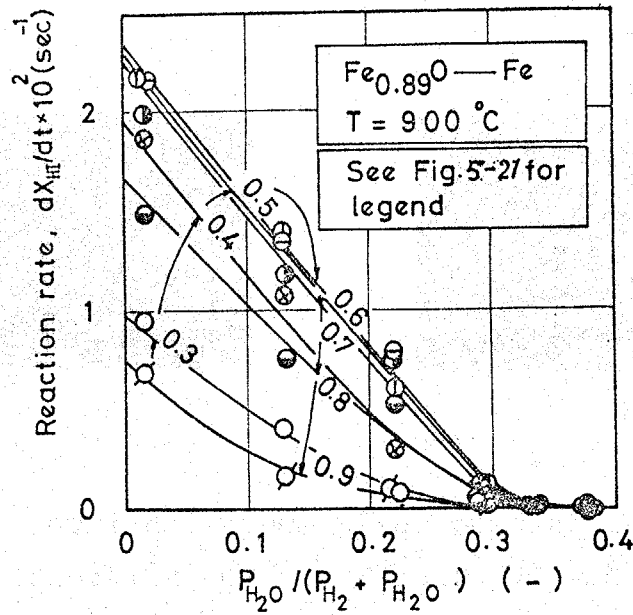


Fig. 5-23 Effect of partial pressure of water vapor on the reduction rate of prereduced wustite, $\text{Fe}_{0.89}\text{O}$, when reduced subsequently to iron

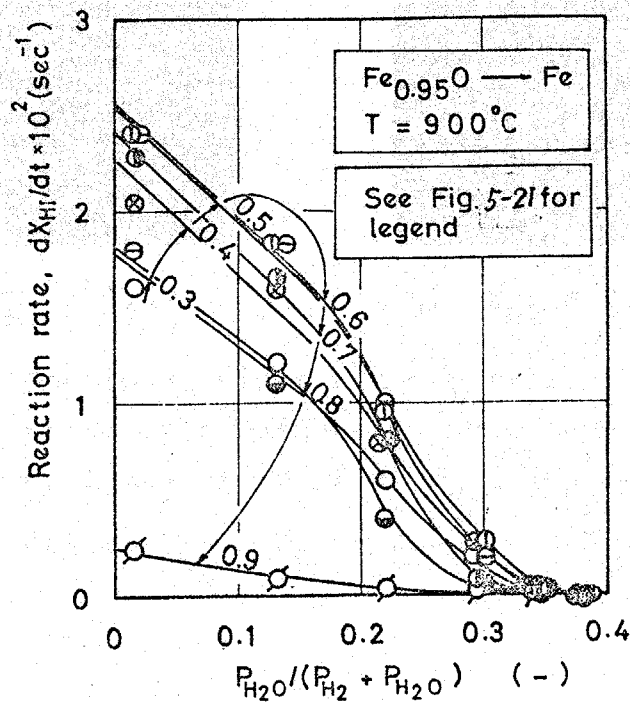
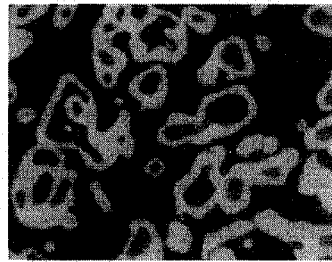
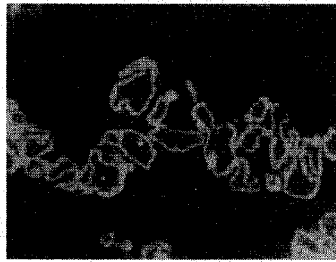


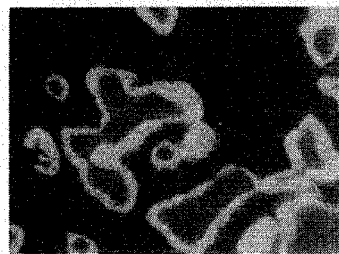
Fig. 5-24 Effect of partial pressure of water vapor on the reduction rate of prereduced wustite, $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$, when reduced subsequently to iron



a) $X_{HI} = 0.63$

b) $X_{HI} = 0.87$

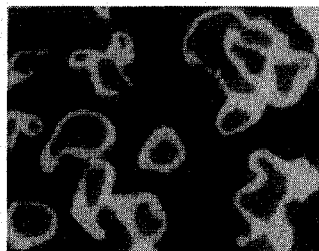
Photo. 5-9 Sectional views after partial reduction of hematite powder, when reduced directly by the mixture of a) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ and b) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$



a) $X_{HI} = 0.64$

b) $X_{HI} = 0.78$

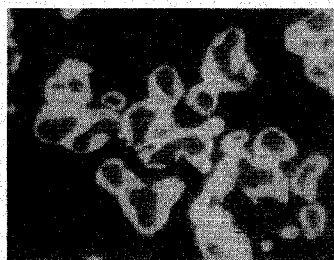
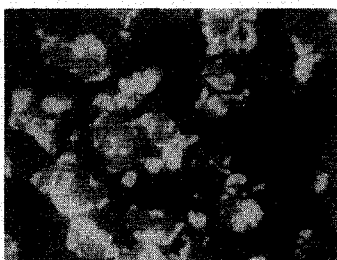
Photo. 5-10 Sectional views after partial reduction of prerduced magnetite, when reduced subsequently by the mixture of a) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ and b) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$



a) $X_{HI} = 0.58$

b) $X_{HI} = 0.73$

Photo. 5-11 Sectional views after partial reduction of prereduced wustite, $Fe_{0.89}O$, when reduced subsequently by the mixture of a) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ and b) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$



a) $X_{HI} = 0.60$

b) $X_{HI} = 0.86$

Photo. 5-12 Sectional views after partial reduction of prereduced wustite, $Fe_{0.95}O$, when reduced subsequently by the mixture of a) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ and b) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$

第 6 章 酸化鉄の水素還元を例にとつた固体・気体間反応における固体の履歴の取扱い

前章では、 Fe_2O_3 微粒子を一定水蒸気分圧比の水素・水蒸気混合ガスで Fe_3O_4 あるいは $Fe_{1-y}O$ まで予備還元を行った後、引き続きより低い水蒸気分圧比へとガス組成をステップ状にかえて鉄にまで還元する実験を行い、予備還元による酸化鉄微粒子の履歴が後段の還元速度ならびに反応進行形態に著しく影響していることを明らかにした。

実際の製鉄プロセスでは、鉄鉱石を取り巻く還元ガス組成が還元期間中一定に保たれていたり、ステップ状に変化していくよりも、むしろ還元が進むにつれて還元ガス組成は連続的に変化していく場合の方が多い。さらに、酸化鉄微粒子の集合体であるペレットの還元注目してみると、ペレットの周囲のガス組成が一定に保たれていても、ペレットを構成している微粒子を取り巻く還元ガスの組成は還元が進むにつれて連続的に変化していく^{40, 55, 91)}。これまでの鉄鉱石の還元反応に関する研究は一定ガス組成のもとで行われており、ガス組成の連続的な変化が還元反応の各反応段階におよぼす影響についての研究は見当たらない。

そこで、還元ガス組成を連続に変化させて還元を行い、混合ガス中の水蒸気分圧比ならびに酸化鉄試料の還元率の変化を連続的に測定し、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 、 $Fe_{1-y}O$ と鉄へと進む各反応段階の還元反応速度におよぼす水蒸気分圧比の降下速度の影響を調べた。さらに、前章で述べたガス組成をステップ状に変化させた場合の結果と比較・検討した。

6-1 前段での反応履歴が後段での還元反応速度におよぼす影響

—— ガス組成を連続的に変化させた場合 ——

6-1-1 実験試料、実験装置ならびに実験方法

本実験で用いた試料は5章2節で使用したものと同様である。実験装置も5章2節で述べた装置を使用しているが、本実験ではとくに飽和器内に冷却用の管を設け、管内に冷水を流せるように工夫してある。また、飽和器加熱用のマントルヒーターにプログラム制御付SCR電圧調整器を接続し、水温を種々の速度で連続的に変えられるようにしてある。なお、水温の低下を途中で止めて、シリカゲルを充てんしたU字管内にその直後の水素・水蒸気混合ガスを数分間通して水蒸気吸収量を測定し、混合ガス中の水蒸気濃度が水温に対応する飽和水蒸気濃度に十分追従していることを確かめた。

反応管内に送られる混合ガスの流量は水蒸気濃度の低下とともに減少していくので、水素の流量を段階的に増し、全ガス量が8~11 cm³/sec (N.T.P) の範囲に入るように調節した。なお、重量変化を測定する天秤室に水蒸気が入らないようにするため少量の窒素を天秤室から反応管内に送りこんでいる。その結果、混合ガス中には体積基準で2.8~3.8%の窒素が含まれている。酸化鉄試料の重量はそれぞれの実験に応じて、30~300 mg の範囲で変え、還元はすべて900°Cの温度で行った。

6-1-2 ガス組成の連続的な変化と酸化鉄微粒子の履歴、還元速度との関連性

Fe₂O₃ 微粒子を900°Cの水素・水蒸気混合ガス中で水蒸気濃度を連続的に下げながら還元を行ったときの水蒸気分圧比 $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O})$ ならびに固体側還元率と還元時間との関係を四つの実験例を選び、Fig. 6-1, Fig. 6-2, Fig. 6-3 に示した。

Fig. 6-1は還元開始時の水蒸気分圧比が0.233とFe_{1-y}Oと鉄との平衡水蒸気分圧比0.388^(13,14)より低い例を示している。反応

開始とともに還元は急速に進み、あたかも単一反応であるかのような還元率曲線を描いている。水蒸気分圧比が 0.12 あたりで還元率 (Fe_2O_3 と 0 ; 鉄を 1 にとっている。) はすでに $X_{HI} = 0.95$ に達し、水蒸気分圧比の低下とともにさらに 1 近くまで進んで行く。水素・水蒸気混合ガス組成を変化させずに一定ガス組成のもとで還元を行った実験では、とくに、水蒸気分圧比が高い場合に還元率がある値にまで達してしまうと、還元速度が急速に遅くなり、それ以後還元がほとんど進まなくなってしまう結果が得られた。ところが本実験のように連続的に水蒸気分圧比を低下させていくと、還元の途中で還元速度が急速に遅くなるようなことは見られなかった。

Fig. 6-2 には混合ガス中の水蒸気分圧比が 0.505 から出発した Run 16-5 と、水蒸気分圧比がそれより高い 0.653 から出発した Run 16-6 の場合についての結果を示してある。これらの水蒸気分圧比は $Fe_{1-y}O$ と鉄との平衡水蒸気分圧比 0.388 より高いので、不定比化合物であるウスタイトのある組成までまず還元される。水蒸気分圧比 0.505 の混合ガスで還元を開始した例についてみると、 $X_{HI} = 0.28$ あたりまで還元が急速に進んだ後、一旦還元速度が遅くなり、 $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.38$ になると $X_{HI} = 0.3$ に達し、その後速度は再び徐々に増大し始める。この水蒸気分圧比 0.38 は Darken らの結果^{13, 14)} より求めた $Fe_{1-y}O$ と鉄との平衡水蒸気分圧比 0.388 にはほぼ一致した。

還元開始時の水蒸気分圧比を 0.653 に上げた Fig. 6-2 の Run 16-6 の例についてみると、還元率の変化は Run 16-5 の例とほぼ同じであるが、 $X_{HI} = 0.25$ から 0.30 まで進むのに要する時間は長くなっている。この場合、還元率が $X_{HI} = 0.3$ に達したときの水蒸気分圧比は 0.36 であり、この値は Darken らの平衡値^{13, 14)} (0.388) より低

くなっている。

還元開始時の水蒸気分圧比を 0.91 と Fe_3O_4 と $Fe_{1-y}O$ との平衡水蒸気分圧比 0.82 より高くしたときの例を Fig. 6-3 に示した。

この水蒸気分圧比 0.91 のガス組成に 12 分間保つと還元は $X_{HI} = 0.11$ まで進み、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 までの反応が終了したとみなせる。その後、水蒸気分圧比を次第に下げて行くと、 Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ 、次にウスタイト領域の反応 ($Fe_{1-y_1}O \rightarrow Fe_{1-y_2}O$) を経て鉄へと一段一段還元が進んでいっている。すなわち、水蒸気分圧比が 0.82 以下になつて、まず Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ の反応が生じており、この水蒸気分圧比は Fe_3O_4 と $Fe_{1-y}O$ との平衡水蒸気分圧比 0.82 と一致した。 $X_{HI} = 0.27$ を越えると再び還元速度は遅くなっているが、鉄の生成開始と見なせる $X_{HI} = 0.3$ を越えると還元速度は急速に増大し始める。この $X_{HI} = 0.3$ に達したときの水蒸気分圧比は 0.34 であり、 $Fe_{1-y}O$ と鉄との平衡水蒸気分圧比 0.388 よりかなり低い値を示している。なお、この場合にも $X_{HI} = 0.95$ 以上になつても還元速度が急激に遅くなるような傾向はみられなかった。

以上のように、混合ガス中の水蒸気分圧比を連続的に低下させていった場合の共通的な特徴として、還元率が $X_{HI} = 0.95$ 以上になつても還元速度が急激に遅くならないことが挙げられる。そこで、 $Fe_{1-y}O$ から鉄への反応段階を中心に、水蒸気分圧比を連続的に低下させていった場合の還元速度と前章で報告した水蒸気分圧比をステップ状に低下させた場合の還元速度とを次節で比較してみる。

6-1-3 酸化鉄の水素還元反応に対するガス組成の連続的な変化とステップ状の変化との比較

混合ガス中の水蒸気分圧比 0.233 から出発し、徐々に水蒸気分

圧比を低下させていったときの Fig. 6-1 に示した還元率曲線を用い、還元速度 dX_{HI}/dt を計算した。この還元速度と還元率との関係は Fig. 6-4 に実線で示した。とくに、実線上の⊖印ならびに⊙印はその時点における水蒸気分圧比がそれぞれ、0.220、0.131 であることを示している。一方、水蒸気分圧比が 0.0152、0.131、0.220、0.293、0.336 と一定の組成の混合ガスで Fe_2O_3 微粒子を直接鉄まで還元した前章の結果を図中に一点鎖線で示した。水蒸気分圧比が 0.233 と低いところから出発した場合の $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.220$ (⊖印)、0.131 (⊙印) での還元速度は $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.220$ あるいは 0.131 の水蒸気分圧比にステップ状に変えて還元を行ったときの速度にほぼ等しいと言える。

混合ガス中の水蒸気分圧比を $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.505$ (Run 16-5) ならびに 0.653 (Run 16-6) から連続的に低下させていった Fig. 6-2 の結果より求めた還元速度と還元率との関係は Fig. 6-5 に実線で示した。実線上の●印、⊖印ならびに⊙印はその時点における水蒸気分圧比がそれぞれ、0.293、0.220、0.131 であることを示している。一方、図中の点線ならびに一点鎖線は Fe_2O_3 微粒子をそれぞれ還元率 $X_{HI} = 0.3$ に対する $Fe_{0.95}O$ と $X_{HI} = 0.25$ に対する $Fe_{0.89}O$ まで予備還元を行い、その後水蒸気分圧比をそれぞれ 0.131、0.220、0.293 にまでステップ状に低下させて還元を続けた前章の結果である。 $Fe_{1-y}O$ の段階で還元速度が一旦遅くなるような高水蒸気分圧比から低下させていった Run 16-5 と Run 16-6 の還元速度と還元率との関係は $Fe_{1-y}O$ まで予備還元を行い、引続いて水蒸気分圧比をステップ状に低下させて還元を続けたときの結果にほぼ等しい。

混合ガス中の水蒸気分圧比を 0.91 と高いところから低下させて

いった Fig. 6-3 の Run 15-5 の結果より得られた還元速度と還元率との関係を Fig. 6-6 に実線で示してある。実線上の○, ⊖ならびに□印はその時点における水蒸気分圧比がそれぞれ、0.293、0.220、0.131であることを示している。一方、図中の一点鎖線は Fe_2O_3 微粒子を Fe_3O_4 まで予備還元し、その後水蒸気分圧比をステップ状に低下させて還元を続けた前章の結果である。 Fe_3O_4 の段階で還元速度が一旦遅くなるような高水蒸気分圧比から水蒸気分圧比を連続的に低下させていった場合の還元速度は Fe_3O_4 まで予備還元を行い、引続いて水蒸気分圧比をステップ状に低下させ鉄へと還元を進めたときの速度にほぼ一致した。

これまでは主に $Fe_{1-y}O$ から鉄への還元段階について述べてきた。次に Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ までの還元段階について述べる。

Fig. 6-7 には $X_{HI} = 0.15$ を例にとり、 Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ の反応段階における還元速度と水蒸気分圧比との関係を示してある。図中の実線は一定水蒸気分圧比の混合ガスで Fe_2O_3 微粒子を $Fe_{1-y}O$ へと還元を進めた場合の結果である。図中の一点鎖線は Fe_2O_3 微粒子を Fe_3O_4 まで予備還元し、その後水蒸気分圧比をステップ状に低下させて $Fe_{1-y}O$ まで還元を進めた場合の結果である。水蒸気分圧比を 0.505、0.653 から連続的に低下させた場合 (Fig. 6-2) の Run 16-5 (○印), Run 16-6 (□印) の還元速度は実線で示した還元速度にほぼ一致した。ところが、水蒸気分圧比を 0.91 から連続的に低下させた場合 (Fig. 6-3) の Run 15-5 (□印) の還元速度は実線で示した還元速度より小さい値をとり、一点鎖線で示した還元速度にほぼ一致した。

$X_{HI} = 0.25$ から 0.3 に対応する $Fe_{1-y}O$ の y が変化していくウスタイト領域については $X_{HI} = 0.27$ を例にとり還元速度と水蒸気分圧比との関係を Fig. 6-8 に示した。図中の実線は Fig. 6-7 の場

合と同様、 Fe_2O_3 微粒子を一定水蒸気分圧比の混合ガスで $Fe_{1-y}O$ へと還元を進めた場合の結果である。一方、図中の一点鎖線は Fe_2O_3 微粒子を Fe_3O_4 まで予備還元し、その後水蒸気分圧比をステップ状に低下させて $Fe_{1-y}O$ まで還元を進めた場合の結果である。水蒸気分圧比を 0.505, 0.653 から連続的に低下させた場合 (Fig. 6-2) の Run 16-5 (○印), Run 16-6 (⊙印) の還元速度は実線で示した還元速度に近い値をとる。一方、水蒸気分圧比を 0.91 から連続的に低下させた場合 (Fig. 6-3) の Run 15-5 (□印) の還元速度は実線で示した還元速度に比べて小さな値をとり、一点鎖線で示した還元速度に近い値を示した。

以上より、水蒸気分圧比を高いところから連続的に低下させ、還元が Fe_2O_3 から Fe_3O_4 まで、次に $Fe_{1-y}O$ まで、さらに鉄にまでと一段一段進む場合には、とくに Fe_3O_4 の段階で還元が一旦止る影響が後の還元段階に強く現われていると言える。

6-1-4 ガス組成の変化速度と酸化鉄微粒子の履歴、還元速度との関連性

還元率と水蒸気分圧比との関係 : 還元開始時における混合ガス中の水蒸気分圧比が 0.91 の場合を選び、水蒸気分圧比の降下速度が Fe_2O_3 から鉄への反応におよぼす影響について検討する。

水蒸気分圧比が $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$ から 0.3 まで降下するに要する時間を 13分、20分、そして 100分ならびに 196分と長くしていった場合についての還元率ならびにガス組成の経時変化をそれぞれ Fig. 6-3 (Run 15-5), Fig. 6-9 (Run 15-1) Fig. 6-10 (Run 15-3, Run 15-4) に示してある。

Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ の反応が始まる時の水蒸気分圧比はいずれの場合についても $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.82 \sim 0.80$ となっており、

これらの値は Fe_3O_4 と $Fe_{1-y}O$ とが平衡状態にあるときの水蒸気分圧比 0.82 に近い値を示している。

ところが、 Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ へ向う段階で還元速度が急激に遅くなるときの還元率は、水蒸気分圧比の降下速度が Run 15-5 (Fig. 6-3) ならびに Run 15-1 (Fig. 6-9) のように速い場合にはおよそ $X_{HI} = 0.27$ と高い値をとり、一方、降下速度が Run 15-3 ならびに 4 (Fig. 6-10) のように遅い場合には $X_{HI} = 0.25$ へ近づいている。なお、 $X_{HI} = 0.25$ に対応するウスタイトの組成は $Fe_{0.89}O$ となり、この組成は Fe_3O_4 と $Fe_{1-y}O$ とが平衡状態にあるときのウスタイト組成 $Fe_{0.888}O$ とほぼ一致した。

$X_{HI} = 0.25 \sim 0.27$ に対応する $Fe_{1-y_1}O$ から $X_{HI} = 0.30$ に対応する $Fe_{1-y_2}O$ までのウスタイト領域の反応については、水蒸気分圧比の降下速度が遅くなるに従ってこの反応段階を通過している時間は長くなる。また、還元率が $X_{HI} = 0.3$ に達したときの水蒸気分圧比は Run 15-5 ではおよそ 0.34, Run 15-1 では 0.32, Run 15-3 と 4 では 0.30 となり、 $Fe_{1-y}O$ と鉄との平衡水蒸気分圧比 0.388 より低水蒸気濃度側に移動していく。なお、 $X_{HI} = 0.3$ に対応するウスタイト組成は $Fe_{0.95}O$ となり、この組成は $Fe_{1-y}O$ と鉄との平衡状態にあるときのウスタイト組成 $Fe_{0.945}O$ とほぼ一致した。

還元率と還元速度との関係： 水蒸気分圧比の降下速度が Fe_2O_3 から鉄への各反応段階の還元反応速度におよぼす影響について検討する。

まず、 $Fe_{1-y}O$ から鉄への反応段階については、先に示した Run 15-5 の場合と同様に Fig. 6-9 の Run 15-1, Fig. 6-10 の Run 15-3 と 4 の還元率曲線より求めた還元率と還元速度との関係を Fig. 6-6

に示した。この段階の還元速度は水蒸気分圧比の降下速度に関係なく、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 まで予備還元を行い引続いて水蒸気分圧比をステップ状に低下して鉄へと還元を進めた場合（一点鎖線で示す）の還元速度とほぼ一致した。

Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ の反応段階については、先に示した Run 15-5 の場合と同様に還元率 $X_{HI} = 0.15$ を例にとり、還元速度と水蒸気分圧比との関係を Fig. 6-7 に四種類の四角印で示した。四角印は水蒸気分圧比の降下速度に関係なく、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 まで予備還元を行い引続いて水蒸気分圧比をステップ状に低下して $Fe_{1-y}O$ へと還元を進めた場合（一点鎖線で示す）の還元速度に近い値を示した。

$X_{HI} = 0.25$ ないし 0.27 から 0.30 に対応する $Fe_{1-y}O$ の y が変化していくウスタイト領域については、先に示した Run 15-5 の場合と同様に還元率 $X_{HI} = 0.27$ を例にとり、還元速度と水蒸気分圧比との関係を Fig. 6-8 に Fig. 6-7 と同じ四角印で示した。水蒸気分圧比の降下速度が速い Run 15-5 の還元速度は Fe_2O_3 と Fe_3O_4 まで予備還元し引続いて水蒸気分圧比をステップ状に低下して $Fe_{1-y}O$ へと還元を進めた場合（一点鎖線で示す）の還元速度に近い値を示した。ところが、降下速度が次第に遅くなると、還元速度は一点鎖線で示した速度よりはるかに小さな値となった。

6-1-5 ウスタイト領域での還元反応におよぼす固体の履歴の影響

混合ガス中の水蒸気分圧比を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$ と高いところから連続的に下げていった場合の Fig. 6-3 の Run 15-5、Fig. 6-9 の Run 15-1、Fig. 6-10 の Run 15-3 と 4 の結果より、とくに $X_{HI} = 0.25$ から 0.30 のウスタイト領域について、還元率と水蒸気分圧比との関係を求め Fig. 6-11 に実線で示した。図中の一

点鎖線は Darkey らの結果^{13,14)}より計算した、 $Fe_{1-y}O$ が平衡状態にあるときのガス組成と $Fe_{1-y}O$ の平衡組成との関係を示している。

混合ガス中の水蒸気分圧比の降下速度が Run 15-5 のように速い場合には、水蒸気分圧比と還元率との関係を結んだ反応経路は $X_{HI}=0.3$ に近い場合を除いて平衡曲線とほぼ一致した。

ところが、降下速度が Run 15-1, 3, 4 と遅くなるに従って、反応経路は平衡曲線より低水蒸気濃度側にずれていく。なお、Ulrich/Engell¹⁹⁾が Fe_3O_4 の $Fe_{1-y}O$ への還元において測定した試料表面でのウスタイト組成とガス組成との関係も Fig. 6-11 に四角印で示したように、平衡からかなりずれたところに現われている。

通常の反応ではガス組成の変化を遅くして時間をかけて反応させるほど、反応は平衡に近いところを通過して進む。ところが、ウスタイト領域の反応はこれとはまったく逆の傾向を示している。このように、還元率で 0.25 から 0.30 までと幅が狭いために、従来、ほとんど無視されていたウスタイト領域の反応は還元条件の影響を顕著に受けることが分った。この領域の反応の特徴については後節でより詳細に検討する。

6-1-6 ウスタイト領域下の反応の重要性を示す実験例

Fe_2O_3 微粒子を一定ガス組成の水素・水蒸気混合ガスで直接鉄にまで還元した場合に、水蒸気分圧比が $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.3$ 以上になると、還元速度が著しく遅くなることはすでに5章の Fig. 5-21 で述べた。

一方、前節では、高水蒸気雰囲気のもとでウスタイト領域の反応を開始すると、この反応の進み方が非常に遅なる結果が得られた。

そこで、 $X_{HI} = 0.25$ から 0.30 に対応するウスタイト領域の反応を速く行わせることによって、Fig. 5-21 の $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.3$

以上における還元速度の低下を防ぐことが可能か否を試した。 Fe_2O_3 微粒子を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0$ と水蒸気分圧比の低い混合ガスで $X_{HI} = 0.57$ まで還元を行い、その後引き続き $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.340$ と高い水蒸気分圧比の混合ガスにステップ状に変えて還元を進める実験を行い、還元率 $X_{HI} = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ に対する還元速度を Fig. 6-12 に四角印で示した。この四角印は低水蒸気分圧比域での直線部分の延長線(実線で示す)上にあり、このことから、ウスタイト領域に対応する還元率区間を速い速度であらかじめ還元すると、その後、水蒸気分圧比を 0.340 と高くしても還元速度は遅くならず、速度が向上することが判明した。

このことはウスタイト領域の反応の重要性を立証するものであり、また、このウスタイト領域の反応の特異性を利用することは還元速度の向上につながり、新還元プロセスの開発上重要な問題の一つである。

6-1-7 ガス組成の連続的な変化と鉄の生成形態

Photo. 6-1のa)は Run 15-5 (Fig. 6-3)と同じ条件で還元率 $X_{HI} = 0.58$ まで還元を進めた試料の断面写真である。試料断面には気孔はほとんど見られず、原試料の形は反応によって変化していなかった。黒色の $Fe_{1-y}O$ の周囲を白色の金属鉄がほぼ同じ厚みで取り囲みながら進行している。5章2節で示した写真と比較すると、還元速度と同様に鉄の生成形態に関しても、 Fe_2O_3 を Fe_3O_4 まで予備還元し、その後一定水蒸気分圧比のもとで鉄への還元を行ったときの形態と類似した結果が得られた。

Photo. 6-1のb)は Run 16-6 (Fig. 6-2)と同じ条件で $X_{HI} = 0.60$ まで還元を進めた結果である。試料断面は気孔の発生によってやや細分化され、金属鉄は黒色の $Fe_{1-y}O$ の周囲を取り囲みなが

ら生成している。このような鉄の生成形態は5章の2節で述べた Fe_2O_3 を $Fe_{1-y}O$ まで予備還元し、その後一定水蒸気分圧比0.293と高いところで還元を進めたときの形態とほぼ同じであった。なお、 Fe_2O_3 を $Fe_{1-y}O$ まで予備還元しても、その後水蒸気分圧比を0.0152のように低くして還元を行った場合には、 $Fe_{1-y}O$ の表面全体が金属鉄で覆われないうちに局部的な金属鉄の生成が $Fe_{1-y}O$ 内部に向って生成することは5章の2節で述べた。水蒸気分圧比を連続的に低下させたときに、反応がPhoto. 6-1のb)に示すように殻状的に進むのは鉄が生成し始めるときの水蒸気分圧比が高いためであろう。

Photo 6-1のc)はRun 16-4 (Fig. 6-1)と同じ条件で $X_{HI} = 0.56$ まで還元を進めた結果である。初め一つの粒子であったものが気孔の発生によって細分化され、細分化の程度はPhoto. 6-1のb)の場合に比べて増大している。金属鉄はこの細分化された黒色の $Fe_{1-y}O$ の周囲を取り囲むように生成している。このような鉄の生成形態は5章の2節で報告した Fe_2O_3 を一定水蒸気分圧比のもとで還元を進めたときの形態とほぼ同じであった。

6-1-8 結 論

水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気分圧比を高いところから連続的に低下させ、ヘマタイト微粒子を900℃の温度で還元を行い、ガス組成の変化が各反応段階の還元反応速度におよぼす影響について調べた。さらに、一つの段階まで一定水蒸気分圧比のもとで予備還元し、その後水蒸気分圧比をステップ状に低下させ一定水蒸気分圧比のもとで還元した場合の速度と比較・検討し、次の結論を得た。

- 1) 混合ガス中の水蒸気分圧比を連続的に低下させていくと、還元は $X_{HI} = 1$ 近くまで進んで行き、ある還元率に達すると還元速度が急激に遅くなるようなことは見られなかった。
- 2) 混合ガス中の水蒸気分圧比を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.233$ と低いところから低下させたときの還元速度はヘマタイトを直接鉄まで還元した場合の還元速度にほぼ等しいと言えた。
- 3) 混合ガス中の水蒸気分圧比を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.505, 0.653$ から低下させていったときの還元速度はヘマタイトをウスタイトまで予備還元し、その後引続いて鉄にまで還元を行った場合の還元速度に類似していると言えた。
- 4) 混合ガス中の水蒸気分圧比を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$ と高いところから低下させていくと、還元はヘマタイトからマグネタイト、ウスタイトそして鉄へと順次一段一段進み、このときの還元速度はヘマタイトをマグネタイトまで予備還元し、その後引続いて鉄にまで還元を行った場合の還元速度にほぼ等しいと言えた。
- 5) 混合ガス中の水蒸気分圧比の降下速度はウスタイト領域の反応に著しく影響することが判明した。

6) ウスタイト領域における反応の特性を考慮して、ヘマタイトを低水蒸気濃度で固体側還元率50%ほどまで一気に還元すると、その後は水蒸気濃度を高めても、通常みられるような還元速度の低下を起すことなく鉄にまで還元しうることを示した。

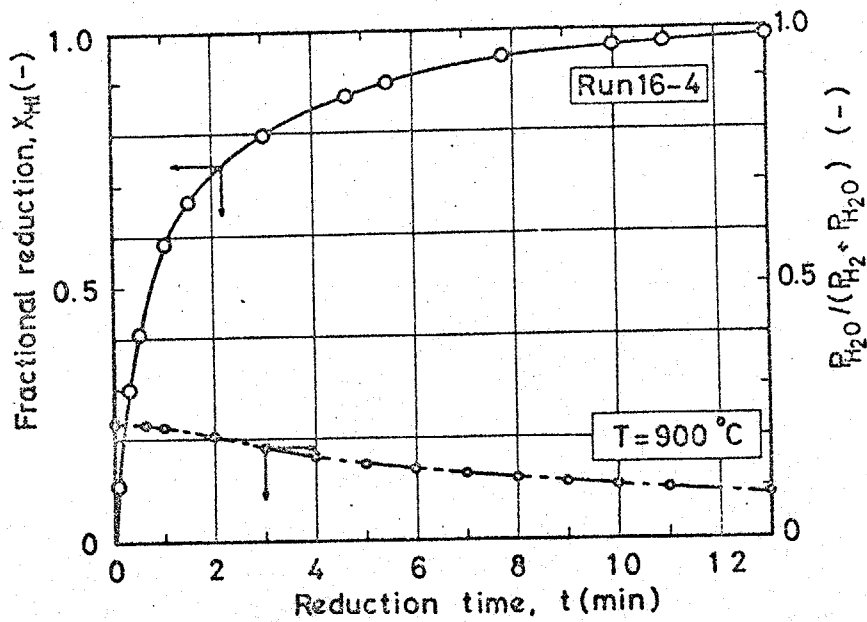


Fig. 6-1 Variation of the fractional reduction, when water-vapor concentration was decreased from $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.233$

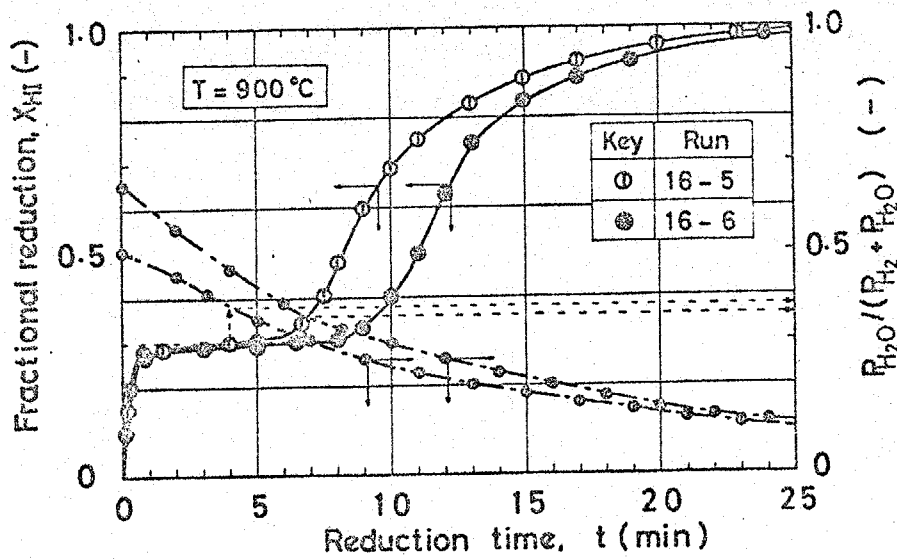


Fig. 6-2 Variations of the fractional reduction, when the water-vapor concentrations were decreased from $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.505$ or 0.653

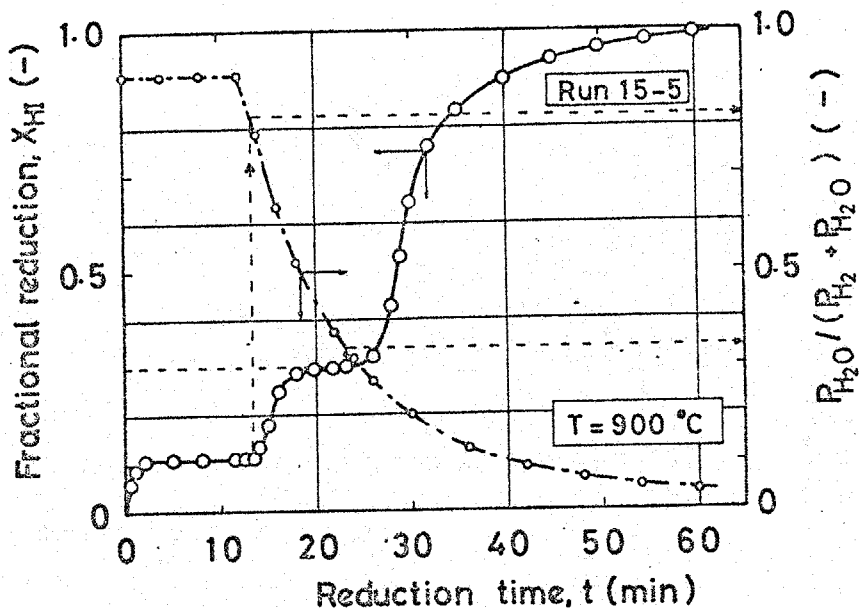


Fig. 6-3 Variation of the fractional reduction, when the water-vapor concentration was decreased from $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$

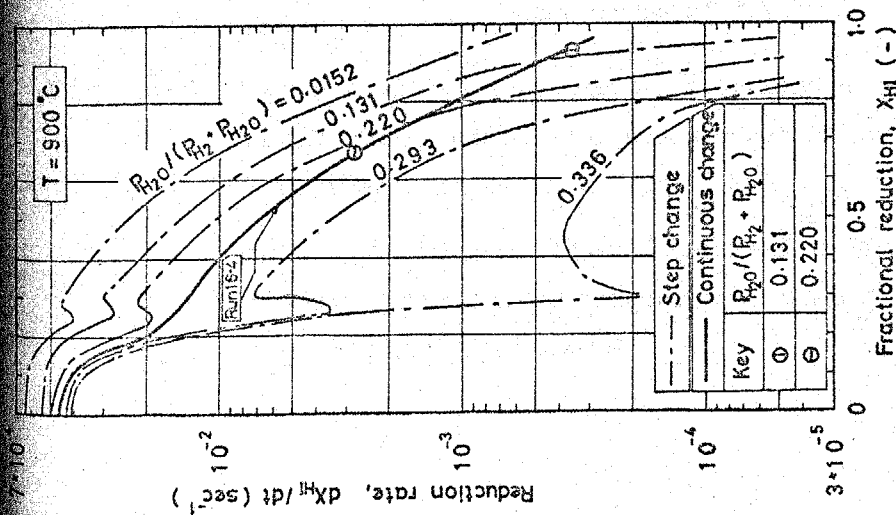


Fig. 6-4 Variation of the reduction rate, when the water-vapor concentration was decreased from $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.233$. Dash-dotted lines show the reduction rates under constant water-vapor concentrations

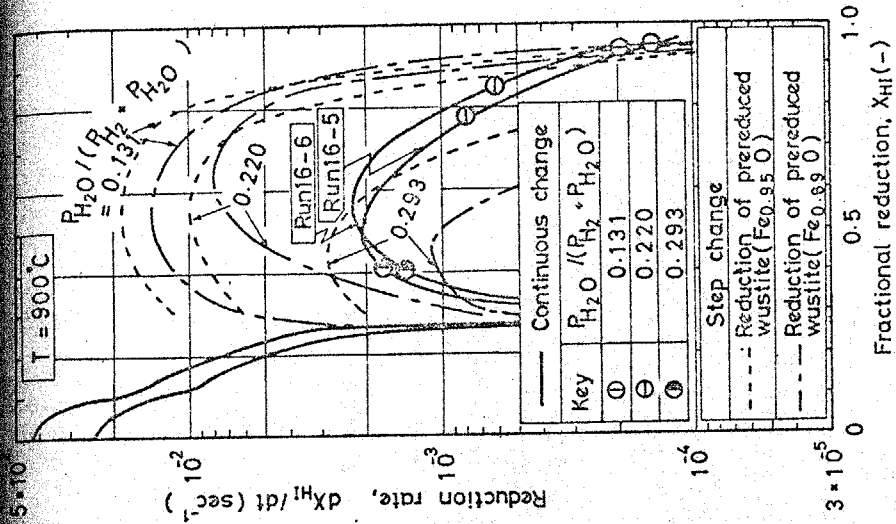


Fig. 6-5 Variation of the reduction rate, when the water-vapor concentration was decreased from $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.505$ and 0.653 , respectively. Broken and dash-dotted lines show the reduction rates of the pre-reduced wustites under constant water-vapor concentrations

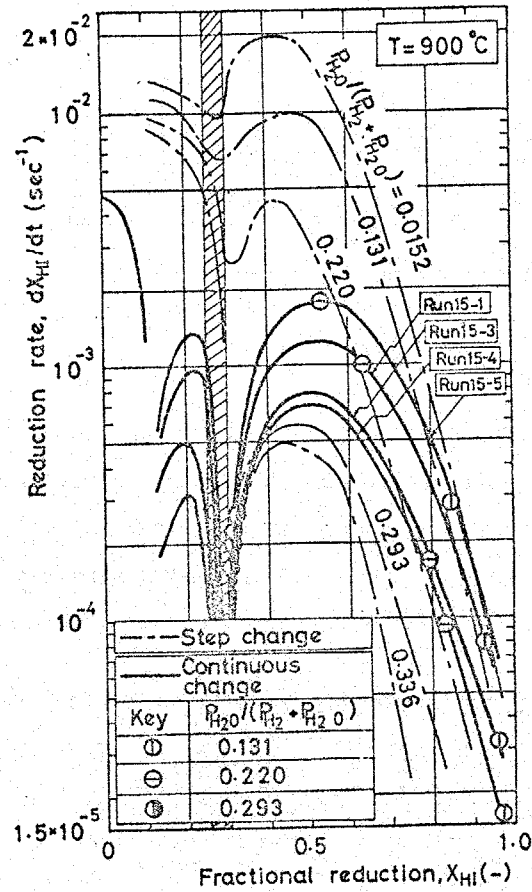


Fig. 6-6 Variation of the reduction rates of prereduced magnetite, when the water-vapor concentration was decreased from $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$ at various speeds. Dash-dotted lines show the reduction rates of the prereduced magnetite under constant water-vapor concentrations

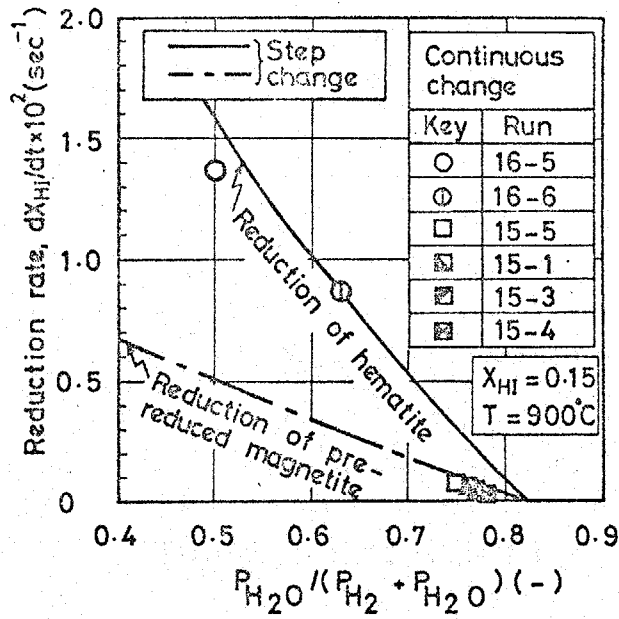


Fig. 6-7 Comparison of the reduction rates from magnetite to wustite under constant gas compositions and under continuous decreases of water-vapor concentrations

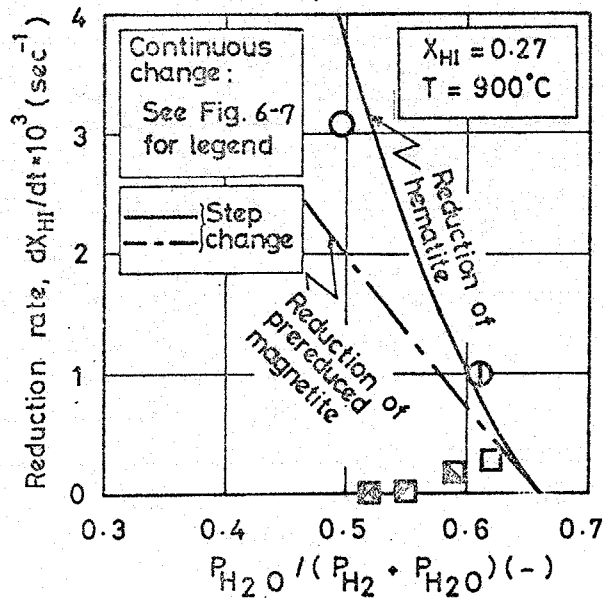


Fig. 6-8 Comparison of the reduction rates within the wustite range under constant gas compositions and under continuous decreases of water-vapor concentrations

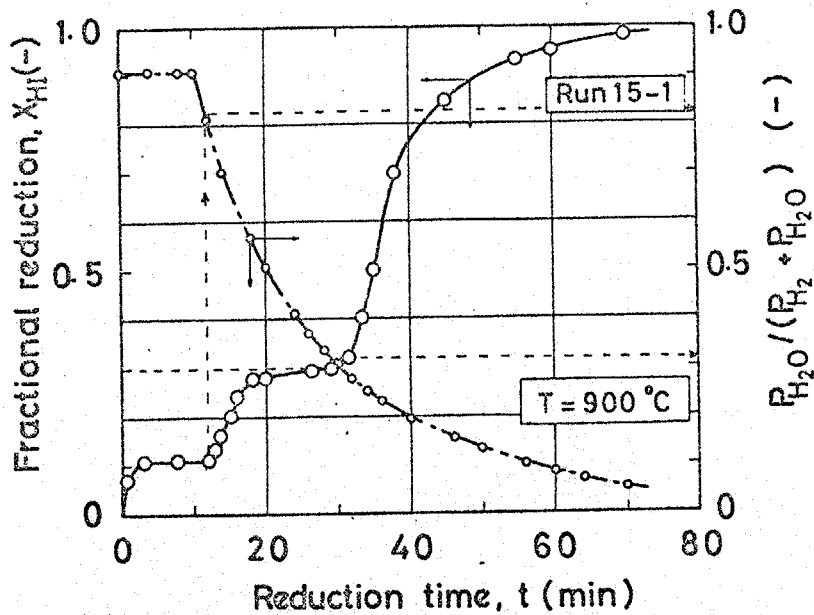


Fig. 6-9 Variation of the fractional reduction, when the water-vapor concentration was decreased abruptly from $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$

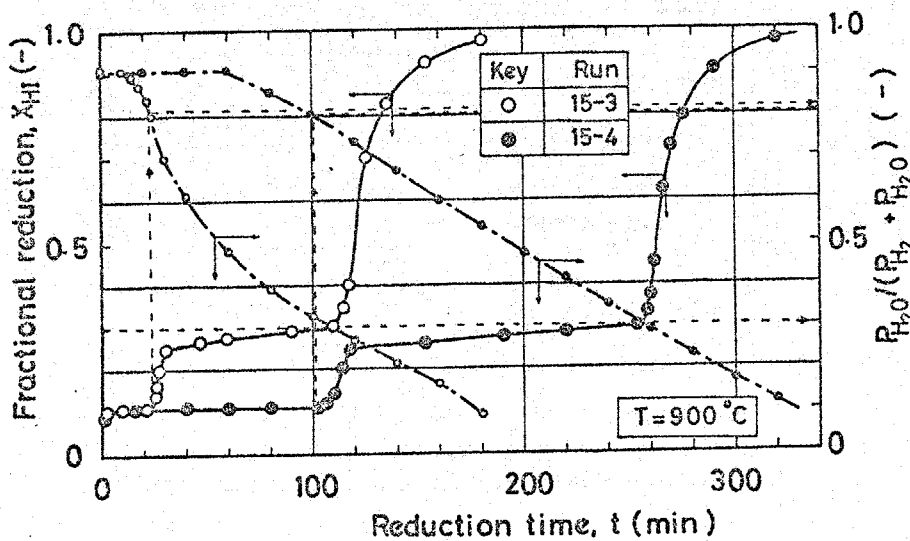


Fig. 6-10 Variations of the fractional reduction, when the water-vapor concentration was decreased slowly from $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$

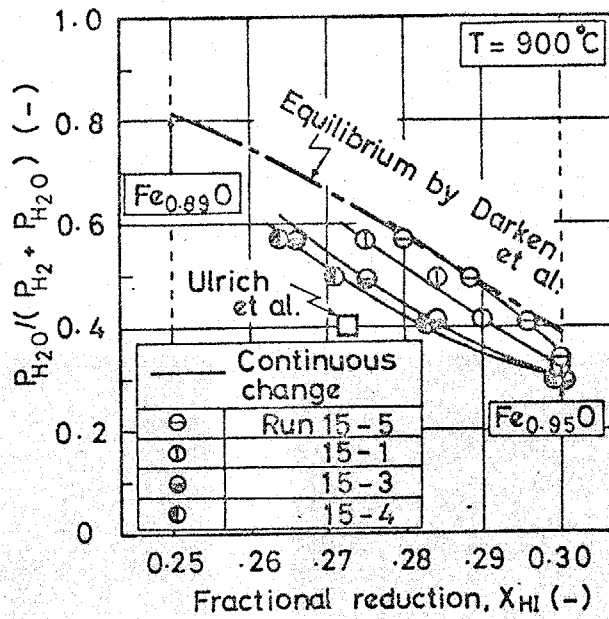


Fig. 6-11 Comparison between the actual reaction paths and the equilibrium one in the wustite range

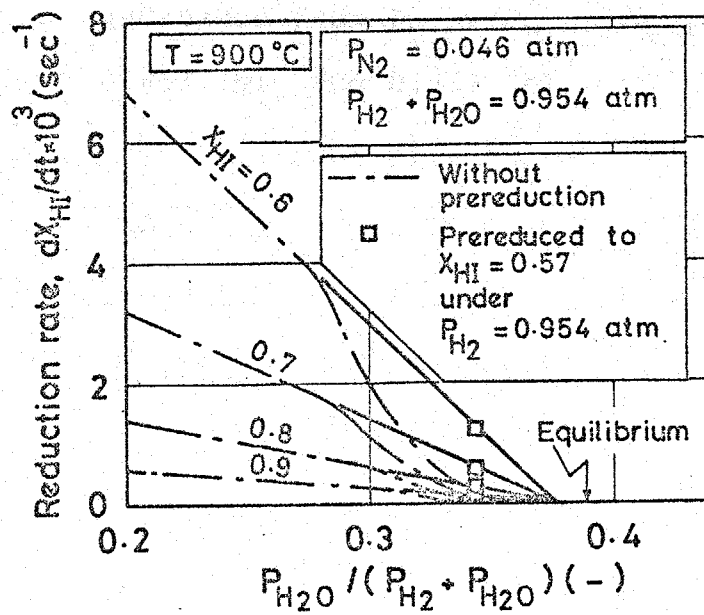
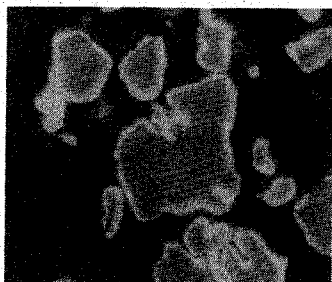
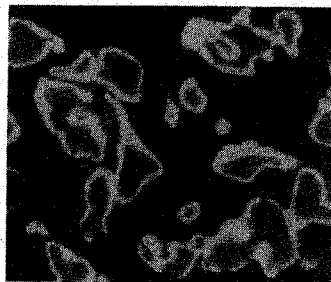


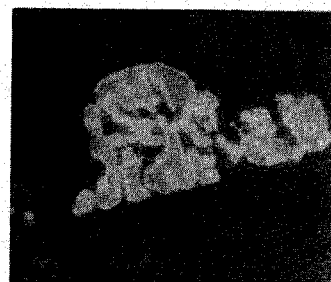
Fig. 6-12 Comparison of the reduction rates with and without prereduction under high concentration of hydrogen up to about 0.5 in fractional reduction



a) $X_{HI} = 0.58$



b) $X_{HI} = 0.60$



c) $X_{HI} = 0.56$

Photo. 6-1 Sectional views of partially reduced samples, when the water-vapor concentrations were decreased from $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$ (a), 0.653 (b), and 0.233 (c)

6-2 ウスタイト領域での還元反応の特異性とその反応解析

前節では、水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気分圧比を連続的に低下させ、 Fe_2O_3 微粒子の還元を行い、還元速度とガス組成との関係について考察した。さらに、連続的に水蒸気分圧比を低下させていった場合の還元速度と、水蒸気分圧比をステップ状に低下させていった場合の還元速度とを比較したところ、とくにウスタイト領域の還元速度は還元条件によって著しく影響されることが判明した。

ウスタイト領域の還元反応の速度論的研究は極めて少なく、Levin, Wagner, Jr.⁴⁵⁾; Landler ら⁴⁴⁾の報告に見られるにすぎない。Wagnerらによれば、ウスタイト領域の還元速度はウスタイト相内のFeイオンの拡散により律速され、一方、LandlerらはFeイオンの拡散のみならず表面反応速度の両者が還元速度を支配すると考えている。

本研究では、酸化鉄微粒子内での還元メカニズムはさしあたり問題にしないで、むしろ還元条件をいろいろかえそのとき得られる還元速度について検討していく。

6-2-1 水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度のステップ状変化とウスタイト領域での還元反応速度

水素・水蒸気混合ガス中(2.8%の窒素を含む)の水蒸気分圧比を0.91に保ち Fe_2O_3 微粒子を10分間($t_{pre} = 10 \text{ min}$)予備還元し、 Fe_3O_4 まで還元を進めた。その後、引続いて鉄が生成しない範囲の一定ガス組成にステップ状に切りかえ、種々の組成のウスタイトへと還元した。そのときの還元率曲線をFig. 6-13に示す。

水蒸気分圧比を切りかえた後の値が $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.414$ から 0.739 と高くなるに従って、最終還元率はそれぞれ 0.298 , 0.289 , 0.281 , 0.272 , 0.260 と低下していった。この最終還元率

とそのときの水蒸気分圧比との関係は Fig. 6-14 に▲印で示すように、一点鎖線で示したウスタイト領域の平衡曲線にきわめて近い値を示した。

Fig. 6-15 には、Fig. 6-13 の還元率曲線から求めた還元速度と水蒸気分圧比との関係を示した。混合ガス中の水蒸気分圧比が増すにつれて、還元速度はほぼ直線的に減少し、これらの直線の傾きは皆ほぼ等しくなった。これらの直線の延長線と横軸との交点より還元速度が零になるときの還元率と水蒸気分圧比との関係は Fig. 6-14 に丸印で示したように平衡曲線と一致した。この Figs. 6-14 と 15 の結果より、一定ガス組成のもとで Fe_3O_4 を $Fe_{1-y}O$ まで還元した場合には 5 分以内に周囲のガス組成とほぼ平衡なウスタイトを得ることができると言える。

Fig. 6-15 より、 $X_{HI} = 0.25$ から 0.3 における還元速度式は混合ガス中の水素のモル分率を x_{H_2} で表わすと、次式のように書くことができる。

$$\text{Rate} = k_v [x_{H_2} - x_{H_2,e}]$$

$$\text{速度定数} : k_v = 1.05 \times 10^{-2} \quad (\text{sec}^{-1})$$

ここで、 $x_{H_2,e}$ はウスタイトと平衡状態にある水素の平衡モル分率である。

6-2-2 混合ガス中の水蒸気濃度の連続的な変化がウスタイト領域の還元反応におよぼす影響

水蒸気分圧比を Fig. 6-9 の Run 15-1 とほぼ同じ程度のかなり速い降下速度で低下させ、途中で低下を止めこの状態でさらに還元を進めたときの水蒸気分圧比と還元速度との関係を Fig. 6-16 に示した。水蒸気分圧比が 0.631 (H_1) まで低下したときには還元は $X_{HI} = 0.265$ (I_1) まで進んだ。それ以後、水蒸気分圧比を 0.631 と一定に保つと還

元はさらに進み、その後25分経過した時点での還元率は $X_{HI} = 0.275$ (J_1)となった。しかし、その後2時間還元を続けても重量変化は認められず、 $X_{HI} = 0.275$ のままであった。

水蒸気分圧比が0.463 (H_2)あるいは0.363 (H_3)まで低下したときに、この水蒸気分圧比をそのまま一定に保つと、還元はそれぞれ $X_{HI} = 0.282$ (I_2)から0.289 (J_2)、 $X_{HI} = 0.293$ (I_3)から0.297 (J_3)まで進み、2時間後には重量変化がほとんど認められなくなった。

これらの実験で得た水蒸気分圧比と還元率との関係をFig. 6-17に示した。◎印で示した I_1 , I_2 , I_3 を結ぶ線がこの還元条件のもとでの反応経路である。一方、Fig. 6-17に△印で示した J_1 , J_2 , J_3 はそれぞれ一定水蒸気分圧比のもとで還元をさらに2時間続けた後の還元率に対応している。 I_1 は J_1 まで進み、 J_1 は一点鎖線で示した平衡値と一致した。ところが、 I_2 , I_3 はそれぞれ J_2 , J_3 まで進んで平衡値には達しなかった。なお、前節で述べたように、同じ Fe_2O_3 微粒子を Fe_3O_4 まで予備還元し、引続きガス組成をステップ状に変えて $Fe_{1-y}O$ まで還元した場合には5分以内に周囲のガス組成と平衡なウスタイトが得られた。これより、2時間という還元時間はこの微粒子を一定水蒸気分圧比のもとで還元するには十分長い時間であると言える。

水蒸気分圧比の降下速度がFig. 6-10のRun 15-3のように遅い場合についてもFig. 6-16の場合と同様な実験を行い、水蒸気分圧比と還元率との関係をFig. 6-18に示した。図中に◎印で示した $I_4 \sim I_8$ は水蒸気分圧比の低下を止めた時点での還元率に対応している。一方、Fig. 6-18に△印で示した $J_4 \sim J_8$ は各一定水蒸気分圧比のもとで還元をさらに2時間続け、もはや重量変化が認められなくなった後の還元率に対応している。 J_4 の点は一点鎖線で示した平衡値とほぼ一

致している。J5 ~ J8 の点は平衡値にまで達せず、水蒸気分圧比の降下速度の速い Fig. 6-17 の場合に比べてさらに低水蒸気濃度側にずれている。とくに I8 のように、Fe_{1-y}O と鉄との平衡水蒸気分圧比 0.388 より低い 0.343 に保った場合には鉄まで還元が進みうる条件にもかかわらず、還元は I8 から J8 まで進むのみであった。なお、同じ Fe₂O₃ 試料を始めから 0.343 の水蒸気分圧比より高い 0.356 の一定ガス組成で還元した 5 章の結果より、この還元条件のもとでは還元開始後 5.5 分で鉄が生成してくることは分っている。

還元が J4 ~ J8 の点でみかけ上ほとんど止まってしまう現象は実際面、理論面ともに重要であり、今後の研究がまたれるところである。ここでは、Fig. 6-17 の J1 ~ J3 ならびに Fig. 6-18 の J4 ~ J8 を便宜上みかけの平衡値とよぶことにし、次節ではみかけの平衡値を用いて求めた速度定数について考察する。

6-2-3 水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度が連続的に変化する過程での酸化鉄微粒子の還元反応とそのシミュレーション

前節で行った Fig. 6-10 の Run 15-3 の実験結果を例にとり、この場合の還元率の時間的变化を 5 章の 2 節と 6 章の 1 節の結果を用いて計算した。なお、各反応段階の速度式は次のとおりである。

i) Fe₃O₄ から Fe_{0.89}O の反応段階

$$\text{Rate} = (0.0211 - 0.0433x_{\text{HI}}) (x_{\text{H}_2} - 0.18)$$

ii) Fe_{0.89}O から Fe_{0.95}O の反応段階

$$\text{Rate} = k_v [x_{\text{H}_2} - (x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}}]$$

$$(x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}} = 8.0x_{\text{HI}} - 1.82 \quad (0.25 \leq x_{\text{HI}} \leq 0.26)$$

$$(x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}} = 14.0x_{\text{HI}} - 3.38 \quad (0.26 < x_{\text{HI}} \leq 0.27)$$

$$(x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}} = 10.0x_{\text{HI}} - 2.30 \quad (0.27 < x_{\text{HI}} \leq 0.30)$$

iii) $\text{Fe}_{0.95}$ から Fe の反応段階

$$\text{Rate} = [0.0552 - 0.875(x_{\text{HI}} - 0.45)^2] \\ \times [x_{\text{H}_2} - (x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}}]; \quad (0.3 < x_{\text{HI}} \leq 0.65)$$

$$\text{Rate} = [0.003905 / (x_{\text{HI}} - 0.5115) - 0.008] \\ \times [x_{\text{H}_2} - (x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}}]; \quad (0.65 < x_{\text{HI}} \leq 1.0)$$

$$(x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}} = 0.0714x_{\text{HI}} + 0.679$$

i) と iii) の速度式については、8章で詳しく述べることにする。また、ii) の速度式中の $(x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}}$ は見かけの平衡値で、Fig. 6-18の▲印を結んだ線を数式化して用いている。

$t = 10$ 分、水蒸気分圧比 $P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.91$ を初期値として、Run 15-3 に示した水蒸気分圧比の時間変化にそつて i)、ii)、iii) で表わした速度式を Runge - Kutta - Gill 法で数値積分し、酸化鉄微粒子の還元率の変化を計算した。

ここで、ウスタイト領域に対する速度式中の速度定数 k_v をいろいろ変えて計算したところ、 $k_v = 2.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ がもつとも実験値と良く一致した。また、この速度定数ならびに i)、ii)、iii) の速度式を用いると、ウスタイト領域ばかりではなく、 Fe_3O_4 から $\text{Fe}_{0.89}\text{O}$ 、 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ から Fe の段階においても、Fig. 6-19 に示すように計算値は実験値と良く一致した。

この速度定数の値 $k_v = 2.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ は Fe_2O_3 を Fe_3O_4 まで予備還元し、その後引続き水蒸気分圧比をステップ状に下げ、ウスタイトへと還元を進めたときの速度定数 $k_v = 1.05 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ に比べてきわめて小さな値となった。その結果、ガス組成を連続的に低下させながら還元を進めた場合、ウスタイト領域の還元速度が低下するのは見かけ

の平衡が還元が進みにくい方向にずれることのみならず、反応速度定数もきわめて小さくなるためである。

6-2-4 結 論

混合ガス中の水蒸気分圧比をステップ状に低下させた場合と、連続的に低下させていった場合とについて、ウスタイト領域の還元速度を測定し、次の結論を得た。

1) 水蒸気分圧比をステップ状に低下させてウスタイト領域の還元を行った場合の還元速度式は次式で表わすことができた。

$$\text{Rate} = dx_{\text{HI}}/dt = k_v [x_{\text{H}_2} - x_{\text{H}_2,e}]$$
$$k_v = 1.05 \times 10^{-2} \quad (\text{sec}^{-1})$$

このときの $x_{\text{H}_2,e}$ としては Darkenらによつて得られている平衡水蒸気分圧比とほぼ一致した値が得られた。

2) 水蒸気分圧比を連続的に低下させてウスタイト領域の還元を行った場合には、水蒸気分圧比の降下速度の影響が顕著に現われ、降下速度が遅くなるほどみかけの平衡値ならびに速度定数がともに還元速度を遅くする方向にずれていることが分つた。その結果、水蒸気分圧比を非常にゆっくりと下げていき、ウスタイトと鉄との平衡値 0.388 より低い 0.343 に達しても鉄が生成されず、その上、0.343 にそのまま保ちさらに2時間還元を続けても鉄が生成されない結果が得られた。

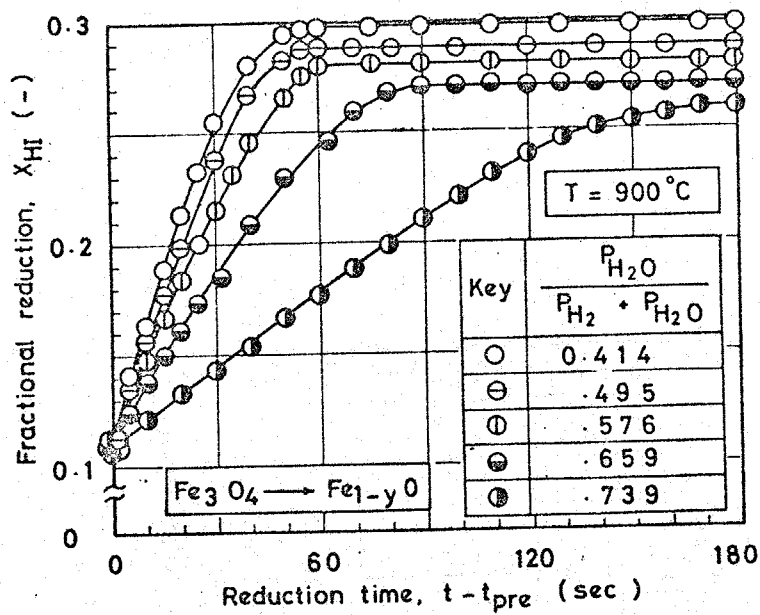


Fig. 6-13 Reduction of the prereduced magnetite to various wustites under constant concentration of water-vapor in $H_2 - H_2O$ mixtures

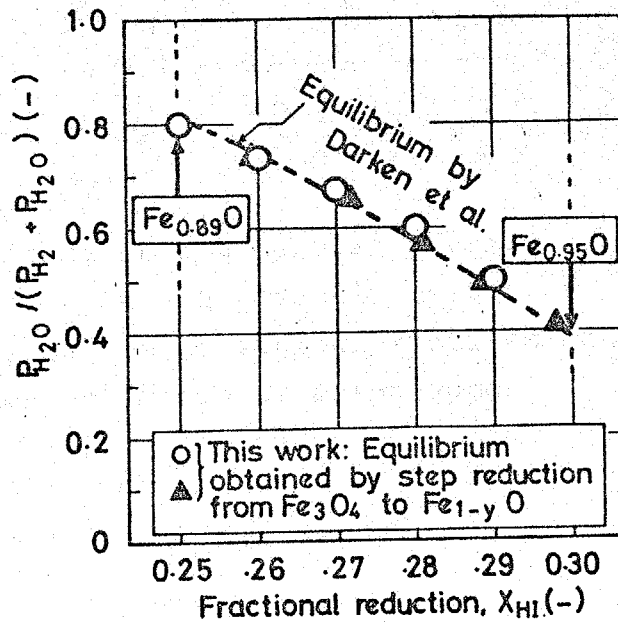


Fig. 6-14 Equilibrium relation between gas composition and fractional reduction in the wustite range for the reduction of prereduced magnetite under constant concentration of water-vapor

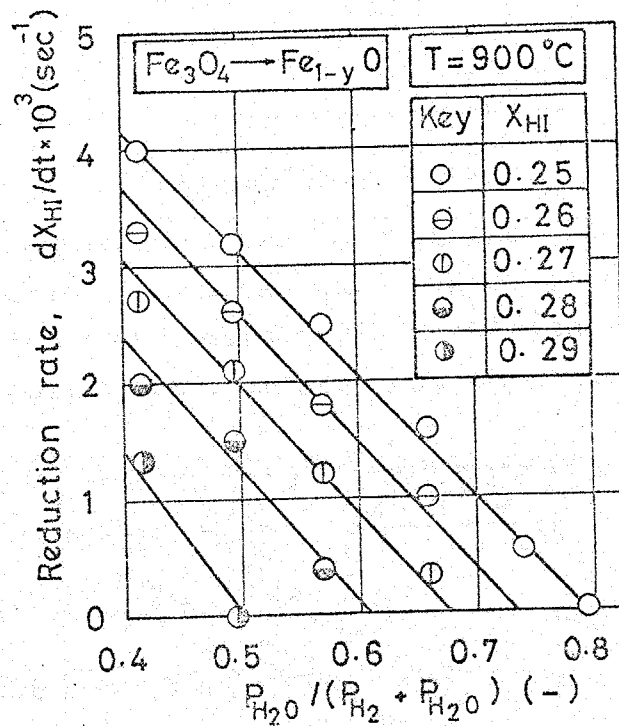


Fig. 6-15 Effect of the partial pressure of water-vapor on the reduction rates of the prereduced magnetite to various wustites under constant concentration of water-vapor

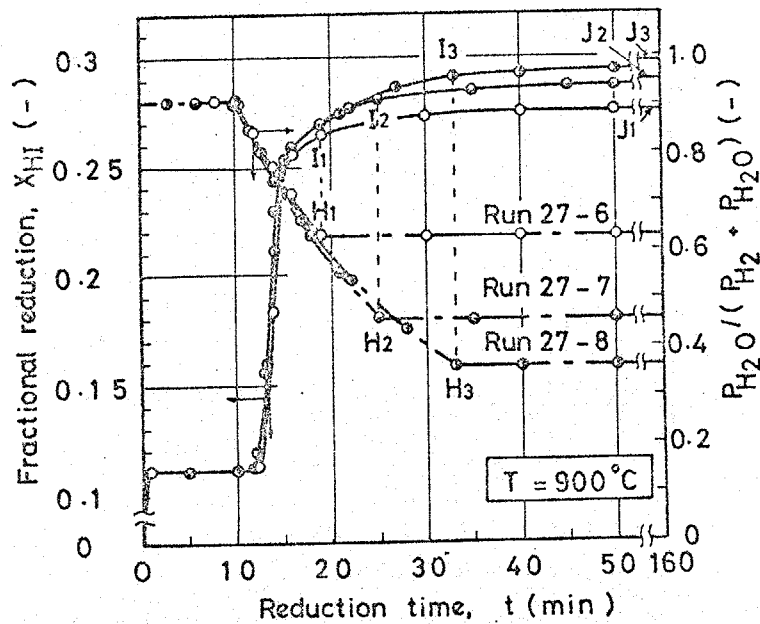


Fig. 6-16 An example of variations of the fractional reduction, when the water-vapor concentration was reduced continuously to various levels and thereafter kept constant at these levels

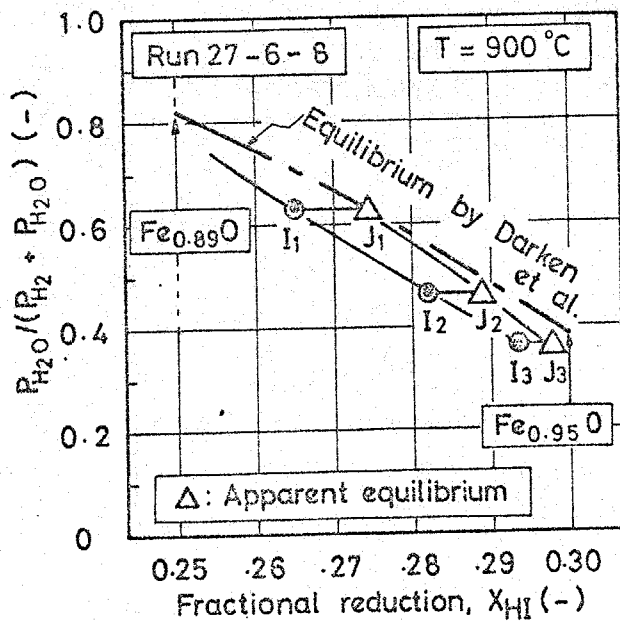


Fig. 6-17 Comparison between the apparent equilibrium and the true equilibrium, when the water-vapor concentration was decreased gradually from $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$

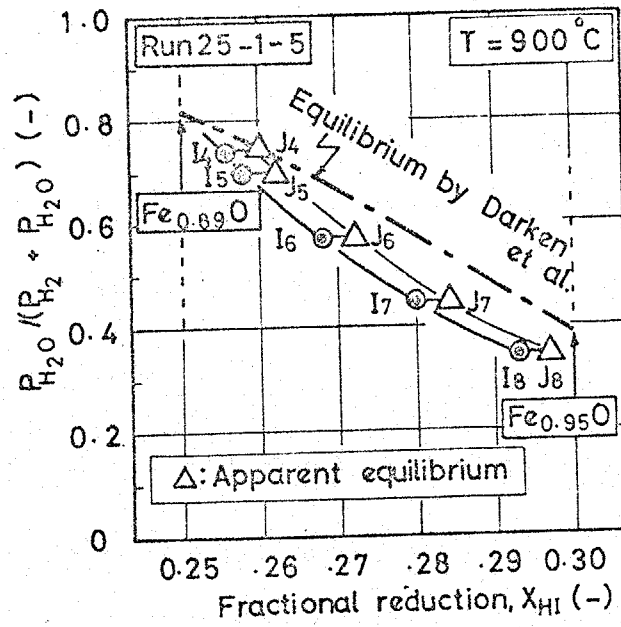


Fig. 6-18 Comparison between the apparent equilibrium and the true equilibrium, when the water-vapor concentration was decreased very slowly from $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$

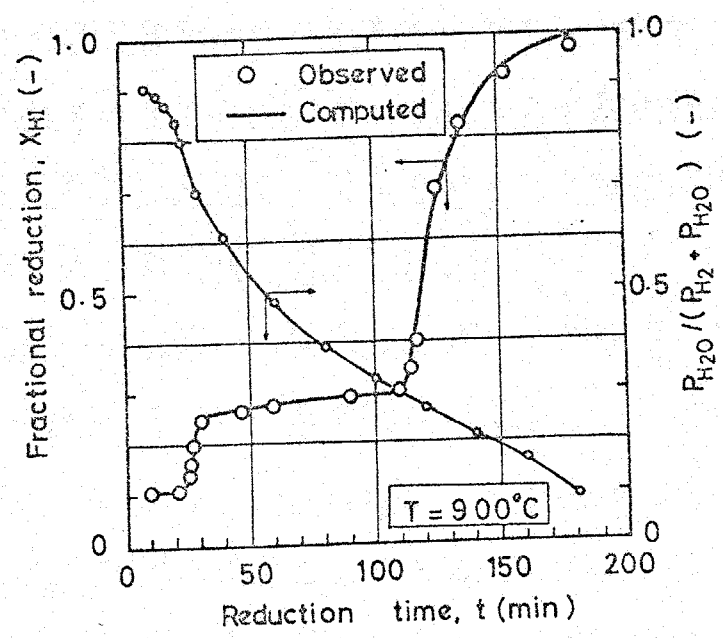


Fig. 6-19 Determination of the rate constant, k_v for the reduction within the wustite range by simulation ($k_v = 2.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$)

第 7 章 反応を伴う多孔質固体内における気体の移動現象と酸化鉄微粒子の水素・水蒸気混合ガスによる還元反応に関する総括

7-1 反応を伴う多孔質固体内での気体の移動現象

酸化鉄粒子層の上部より水素を吹きつけて還元する実験を行い、還元期間中、酸化鉄粒子層内部は周囲よりもはるかに圧力が高くなっていることを見出し、この圧力増加と反応気体・生成気体の拡散速度との関連性を明らかにした。さらに、有効拡散係数の内容をより明確にするために、拡散と圧力流れを同時に考慮した"ダイナミックな有効拡散係数"を新しく提案し、反応を伴う拡散現象の一般的解析方法を確立した。

また、この2成分系の"ダイナミックな有効拡散係数"の概念を多成分系にまで拡張するとともに、この解析方法を酸化鉄粒子層・水素・不活性ガス系の反応解析に応用し、反応を伴う多孔質固体内における気体の移動現象の解析方法の有用性を実証した。

7-2 酸化鉄微粒子の水素・水蒸気混合ガスによる還元反応

Fe_2O_3 微粒子を一定水蒸気濃度の水素・水蒸気混合ガスで中間生成固体である Fe_3O_4 あるいは $Fe_{1-y}O$ まで予備還元を行った後、引き続きそれより低い水蒸気濃度の混合ガスへとステップ状に変えて鉄にまで還元する実験と、水蒸気濃度を連続的に低下させて還元を Fe_2O_3 から鉄にまで一段一段進める実験とを行い、両者の結果を比較し前段での還元による酸化鉄粒子の履歴が後段での還元速度ならびに進行形態に顕著に影響することを明らかにした。

さらに、固体側還元率で 25 から 30% までと幅が狭いために、従来、ほとんど無視されてきた $Fe_{1-y}O$ 相域での反応が鉄の核生成以上に

重要であることを明らかにした。

また、この $Fe_{1-y}O$ 相域の反応の特性を考慮して、 Fe_2O_3 から固体還元率 50% ほどまで低水蒸気濃度で一気に還元すると、その後は水蒸気濃度を高めても通常みられるような還元速度の低下を起すことなく鉄にまで還元しうることを示し、併せて、還元速度を向上させる一方法を示唆した。

第 8 章 酸化鉄粒子層の水素による還元反応の解析

酸化鉄ペレットの還元反応過程の解析あるいは反応予測の一手段として、反応モデルを設定することは必要である。これまで、総括還元反応速度を支配する主な抵抗として化学反応とガス拡散を考え、これらに基づいて殻状反応モデル、反応帯モデルが提案されている。しかしながら、これらのモデルは実際の反応進行状態をかならずしも忠実に表わしているとは言えない。

その理由として、i) 酸化鉄の還元反応は多段反応であるにもかかわらず、総括的な反応速度の知識のみで論じている。ii) 反応速度式は主に仮定に基づいて決定されており、反応の進行による影響を考慮していない。iii) $H_2 - H_2O$ 混合ガスによる還元を例にとると、高水蒸気濃度下での還元速度もとりわけ重要であるにもかかわらず実測例はきわめて少ない。iv) 不定比化合物である $Fe_{1-y}O$ 領域の反応を無視している。v) 還元にもなうペレット内での反応気体・生成気体の移動に関しては拡散のみならず圧力差による流れも考慮する必要がある。vi) 反応モデルを実際の現象に適用し、モデルを評価する点では、いまもって総括的な還元率の変化に対してのみ検討を行っているにすぎない。

そこで、上記の問題点を考慮し、拡散・圧力流れに関する第3章、第4章の解析方法、酸化鉄微粒子の還元反応に関する第5章、第6章の結果を酸化鉄粒子層の水素による還元反応に適用し、反応解析を試みている。

8-1 酸化鉄粒子層の水素による還元反応と層内部の還元率分布

Fig. 8-1 の A, B に酸化鉄・水素・水蒸気系の平衡図を示した。Fig. 8-1 の A は縦軸に温度、横軸に水蒸気のモル分率を選んだ、よく用いられている平衡図である。いま、 $900^\circ C$ の温度に注目し、図

中の矢印の方向に従って、Fig. 8-1のAの平衡図を固体の還元率 X_{HI} と、水蒸気モル分率 x_{H_2O} との関係に書き直したのが平衡図Bである。但し、Fig. 8-1のB図に書き入れた数値は Darken らの 900°C での結果^{13, 14)}を基に計算したものである。

水蒸気モル分率が $x_{H_2O} = 1$ では当然 Fe_2O_3 は反応せず、 $x_{H_2O} = 0.98$ と水蒸気濃度が低下すると Fe_2O_3 は Fe_3O_4 まで還元され、そのときの還元率 X_{HI} は $1/9$ (0.11)となる。さらに、水蒸気濃度が $x_{H_2O} = 0.82$ と低下すると、 Fe_3O_4 はウスタイト ($\text{Fe}_{0.89}\text{O}$) へと還元され、 $X_{HI} = 0.25$ となる。ところが、 $x_{H_2O} = 0.82$ から 0.388 と大幅に水蒸気濃度が低下しても、固体の組成は著しく変化せず、ガス組成とともに徐々に変わっていく。このような変化は Fe_{1-y}O が格子欠陥のある不定比化合物であることに起因している。 $x_{H_2O} = 0.388$ になると Fe_{1-y}O の組成は $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ となり、この組成は $X_{HI} = 0.301$ に対応している。水蒸気濃度が $x_{H_2O} = 0.388$ より低下すると Fe_{1-y}O はさらに鉄にまで還元される。

このように酸化鉄は周囲の還元ガス組成に対応して、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{0.89}\text{O} \rightarrow \text{Fe}_{1-y}\text{O} \rightarrow \text{Fe}_{0.95}\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ へと還元されていく。

ここで、先に Fe_2O_3 微粒子を石英反応管内に充てんし、層表面に水素ガスを吹きつけることにより還元を行い、層内部の還元率分布を測定した結果について考察してみよう。還元開始後、 $t = 40, 80, 190, 390$ 分における還元率分布ならびに $t = 80$ 分における粒子層の断面写真を Fig. 8-2 に示してある。

たとえば、 $t = 80$ 分の還元率分布(黒丸)に注目してみると、層表面から 5mm の深さまでの酸化鉄粒子は鉄へと還元され、その位置

から 26 mm の深さまでの酸化鉄は $Fe_{1-y}O$ であり、さらに 41 mm の深さまでの酸化鉄粒子は Fe_3O_4 となっている。そして、それ以上の深さにおいては Fe_2O_3 のままであることが分かる。この還元率分布から層内部で還元が一段一段進んでいることが分かるであろう。とくに、ウスタイト層内での還元率は Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ならびに鉄層のように一定値をとらず、ウスタイト層の全域で徐々に変化している。

一方、Fig. 8-2 に示した $t = 80$ 分における粒子層の断面写真を見ると、粒子層は白色、黒色、灰黒色、灰色の四つの層からなり、それぞれの層はかなり明確に識別できる。層と層の境界は表面から測定すると、それぞれ 4.5 mm, 26 mm, 41 mm の深さにある。この結果と粒子層の還元率分布の結果とを比較すると、これら四つの層は表面から鉄層、 $Fe_{1-y}O$ 層、 Fe_3O_4 層そして Fe_2O_3 層であることが分かる。

ここで、Fig. 8-1 の B の平衡図と Fig. 8-2 の還元率分布とを対比してみよう。縦軸には両図とも還元率をとっているが、横軸は異なり Fig. 8-1 の B では水蒸気モル分率を Fig. 8-2 では粒子層表面からの深さをとっている。にもかかわらず、両図に描かれた還元率曲線の線図は類似している。このことは、Fig. 8-2 の層表面からの深さは水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度にはほぼ対応するものと考えられることができる。そのため、層内部の酸化鉄粒子は高い水蒸気濃度から低い水蒸気濃度の混合ガスによって順次還元されていく。

そこで、酸化鉄粒子層を構成する酸化鉄微粒子の反応の進行形態について検討するため、金属顕微鏡による観察を行った。Photo. 8-1 の a) は層表面から 1.5 mm の深さにある構成粒子の断面写真である。粒子全体は白色を呈し、ほぼ鉄にまで還元されている。さらに、3 mm の深さにある構成粒子の断面写真を Photo. 8-1 の b) に示す。黒色の

$Fe_{1-y}O$ の周囲を白い鉄が取り囲み、反応が殻状的に進行していることが分かる。鉄層と $Fe_{1-y}O$ 層の境界付近の粒子の断面写真 Photo. 8-1 のc) では鉄がまったく生成していない $Fe_{1-y}O$ 粒子、あるいは局所的に鉄が生成している $Fe_{1-y}O$ 粒子が見られる。Photo. 8-2, Photo. 8-3, Photo. 8-4 にはそれぞれ $Fe_{1-y}O$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 粒子の断面を示してある。構成粒子の形状は還元によって変わらず、とくに、割れや気孔の生成は見られなかった。

このような粒子層の反応解析を行うためには、i) 反応気体である水素ならびに生成気体である水蒸気の粒子層内での移動、ii) 種々の混合ガス組成に対する、各反応段階における構成粒子の還元反応速度の問題を十分に検討することが必要となる。なお、本研究では酸化鉄微粒子を石英反応管に充てんして行っているため、拡散は層表面からのみ起こる一次元拡散であり、一方、熱の移動は三次元的に起こる。その結果、実際には層内部の温度は還元初期において $-3^{\circ}C \sim +6^{\circ}C$ と変動する程度であったので、伝熱の影響は無視できるとして反応解析を行った。

8-2 酸化鉄粒子層の反応解析

8-2-1 酸化鉄粒子層内における反応気体ならびに生成気体の移動

先に、酸化鉄粒子層の水素還元において、層内部の圧力が周囲の圧力より最高 118 mm Hg とはるかに高くなることを見出し、反応気体・生成気体の拡散と圧力上昇との関連性を明らかにした。そして、多孔質固体内における拡散ならびに圧力差による流れを考慮した"ダイナミックな有効拡散係数" D_{eA} を定義し、この種の現象を説明するために次のような流れ方程式を提案した。

$$N_A = - D_{eA}^x \frac{P}{RT} \cdot \frac{\nabla x_A}{x_B + (b/a)x_A} \quad (1)$$

$$\frac{D_{eA}^x}{D_{eA}^{VP=0}} = \frac{K_B + H_m(x_B + mx_A)}{[(D_{AB})_{\text{eff}}(mx_B + \frac{b}{a}x_A)/(x_B + \frac{b}{a}x_A)] + K_B} + H_m \frac{(D_{AB})_{\text{eff}}/K_A + (x_B + mx_A)}{(D_{AB})_{\text{eff}}/K_A + (x_B + mx_A)} \quad (2)$$

$$\frac{\nabla P}{P} = \frac{(m - \frac{b}{a})D_{eA}^x}{K_B + H_m(x_B + mx_A)} \cdot \frac{\nabla x_A}{x_B + (b/a)x_A} \quad (3)$$

(2)式の左辺の分母 $D_{eA}^{VP=0}$ は等圧下での有効拡散係数でその内容は次式で示めされる。

$$D_{eA}^{VP=0} = \frac{(D_{AB})_{\text{eff}} K_A}{(D_{AB})_{\text{eff}} + K_A(x_B + mx_A)} \quad (4)$$

$$(D_{AB})_{\text{eff}} = c_0 D_{AB} \quad (5)$$

(2)式の右辺, K_A, K_B は気体A, Bの Knudsen 拡散係数であり, H_m は圧力差による流れの影響を示す係数である。それぞれの値は次式を用いて計算できる。

$$K_i = c_1 \bar{r}_p \left(RT/M_i \right)^{1/2} \quad (i = A, B) \quad (6)$$

$$H_m = c_2 \bar{r}_p^2 P / \mu_m \quad (7)$$

(5)、(6)、(7)式の右辺に含まれている C_0 、 $C_1\bar{r}$ 、 $C_2\bar{r}^2$ は多孔質固体によって決まる係数であり、それらの値は多孔質固体を通しての等圧下での拡散実験ならびに気体の透過実験によって求めることができる。

このような方法により、 Fe_3O_4 、 $Fe_{1-y}O$ 、鉄層の構造係数を決定し、それらの値はすでに第3章に示してある。なお、 Fe_2O_3 層の構造係数は Fe_3O_4 層の構造係数と同じであるとした。

8-2-2 構成粒子の還元反応速度

8章の1節で、粒子層内の構成粒子は周囲のガス組成とともに、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0.89}O \rightarrow Fe_{1-y}O \rightarrow Fe_{0.95}O \rightarrow Fe$ と一段一段進むことを示した。その結果、i) $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$; ii) $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0.89}O$; iii) $Fe_{0.89}O \rightarrow Fe_{0.95}O$; iv) $Fe_{0.95}O \rightarrow Fe$ の4段階における構成粒子(酸化鉄微粒子)の還元反応速度を決定しなければならない。

そこで、酸化鉄微粒子の水素・水蒸気混合ガスによる還元実験を次の二通りの方法で行った。

第一の方法として、 Fe_2O_3 微粒子を Fe_3O_4 、 $Fe_{1-y}O$ まで予備還元を行い、引続き混合ガス中の水蒸気濃度をステップ状に低めて還元をさらに進め、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 ; Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$; $Fe_{1-y}O$ から鉄への反応段階における還元速度とガス組成との関係を求めた。(第5章参照) 第二の方法として、混合ガス中の水蒸気濃度を連続的に下げながら Fe_2O_3 微粒子の還元を行い、ガス組成ならびに還元率の変化を同時に測定し、各ガス組成と各還元率に対する還元速度を求めた。この二種類の方法によって、上述の i) ~ iv) の反応段階における還元速度とガス組成との関係を決定することができた。

i) Fe_2O_3 から Fe_3O_4 の反応段階における還元速度とガス組成との関係 : Fe_2O_3 微粒子と水蒸気分圧比 $P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.89 \sim 0.64$ の混合ガスで還元を行い、還元率 $X_{\text{HI}} = 0.02, 0.05, 0.08$ に対する還元速度と水蒸気分圧比との関係を求め、結果を Fig. 8-3 に示した。 $X_{\text{HI}} = 0.02, 0.05$ では混合ガス中の水蒸気分圧比が低下するとともに、還元速度は直線的に増大している。 $X_{\text{HI}} = 0.08$ になると、還元速度は $P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.89$ から 0.8 の範囲ではほぼ直線的に増大しているが、さらに水蒸気分圧比が $P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.64$ と低下していくと、下に凸の曲線を描いて増大する。これは、水蒸気分圧比が Fe_3O_4 と $\text{Fe}_{0.89}\text{O}$ とが平衡状態にあるときの水蒸気分圧比 0.82 より低くなると、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 の反応のほかにも Fe_3O_4 から $\text{Fe}_{0.89}\text{O}$ の反応も起こるためであろう。

そこで、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 の反応段階での還元速度とガス組成との関係はこの直線部分より決定した。この直線部分を延長した横軸との交点は $P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.98$ となり、この値は Darken らの結果^{13,14)} より計算した Fe_2O_3 と Fe_3O_4 とが平衡状態にあるときのガス組成と一致した。以上より、この反応段階における還元速度式は次式によって表わすことができる。

$$\text{Rate} = (0.0694 - 4.83x_{\text{HI}}^2) (x_{\text{H}_2} - 0.02) \quad (8)$$

なお、(8) 式に基づいて計算した結果を Fig. 8-3 に一点鎖線で示した。

ii) Fe_3O_4 から $\text{Fe}_{0.89}\text{O}$ の反応段階における還元速度とガス組成との関係 : 第5章で、 Fe_2O_3 を Fe_3O_4 まで予備還元すると、引続いて起こる Fe_3O_4 から Fe_{1-y}O の反応段階の還元速度は Fe_2O_3 を予備還元なしに直接鉄へと還元する場合に比較して著しく低下することを示

した。

また、混合ガス中の水蒸気分圧比を連続的に低下させていった場合、 Fe_3O_4 から $Fe_{1-y}O$ の反応段階における還元速度は Fe_2O_3 と Fe_3O_4 まで予備還元した場合の還元速度とほぼ一致した。(6章の2節参照)

これらの結果を基にして、 $X_{HI} = 0.15, 0.19, 0.24$ に対する還元速度と水蒸気分圧比との関係を Fig. 8-4 に示した。還元速度は水蒸気分圧比の低下とともにほぼ直線的に増大し、さらに各還元率に対する還元速度を直線で結び、これを延長した横軸との交点は $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.82$ となった。この値は Darken らの結果^{13, 14)} より計算した Fe_3O_4 と $Fe_{1-y}O$ とが平衡状態にあるときのガス組成と一致した。

以上のことから、この反応段階における還元速度を次式によって表わすことができる。

$$\text{Rate} = (0.0211 - 0.0433X_{HI}) (x_{H_2} - 0.18) \quad (9)$$

(9)式に基づいて計算した結果を Fig. 8-4 に一点鎖線で示した。

iii) $Fe_{0.89}O$ から $Fe_{0.95}O$ の反応段階における還元速度とガス組成との関係 : $Fe_{1-y}O$ の反応段階については第6章で詳細に説明した通りである。水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気分圧比を連続的に低下させて還元を行い、ガス組成とこのガス組成に対応する還元率との関係を求めたところ、水蒸気分圧比の降下速度が遅くなるほどこの関係を結んだ反応経路は低水蒸気濃度側にずれることが明らかになった。さらに、水蒸気分圧比の低下を途中で止め、この状態に保ってさらに還元を進める実験を行い、水蒸気分圧比の降下速度が遅くなるほどみかけの平衡も低水蒸気濃度側にずれることを明らかにした。(6章の2節参照)

以上のことを総合し、この反応段階における速度式を次式によって表わした。

$$\text{Rate} = 2.5 \times 10^{-4} [x_{\text{H}_2} - (x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}}] \quad (10)$$

$$(x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}} = 8.0x_{\text{HI}} - 1.82 \quad (0.25 \leq x_{\text{HI}} \leq 0.26)$$

$$(x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}} = 14.0x_{\text{HI}} - 3.38 \quad (0.26 < x_{\text{HI}} \leq 0.27)$$

$$(x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}} = 10.0x_{\text{HI}} - 2.30 \quad (0.27 < x_{\text{HI}} \leq 0.30)$$

iv) $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ から Fe の反応段階における還元速度とガス組成との関係：
 混合ガス中の水蒸気分圧比を $P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.91$ と高いところから連続的に低下させながら還元を行うと、還元は順次一段一段進んでいく。この場合の $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ から鉄への還元速度は Fe_2O_3 を Fe_3O_4 まで予備還元し、引き続き鉄へと低水蒸気分圧比のもとで還元した場合の速度に類似していた。(第6章の1節参照) 予備還元を行った場合の還元速度と水蒸気分圧比との関係は Fig. 8-5 に示してある。還元速度は水蒸気分圧比の低下とともに大体直線的に増大し、この直線の延長線と横軸との交点は還元率が0.3から0.9と高くなるに従って、見かけ上水蒸気濃度の低い方に移動していく。この見かけの平衡と還元率との関係は Fig. 8-6 に示してある。以上のことを考慮し、還元速度と水蒸気分圧比との関係を次式で近似した。

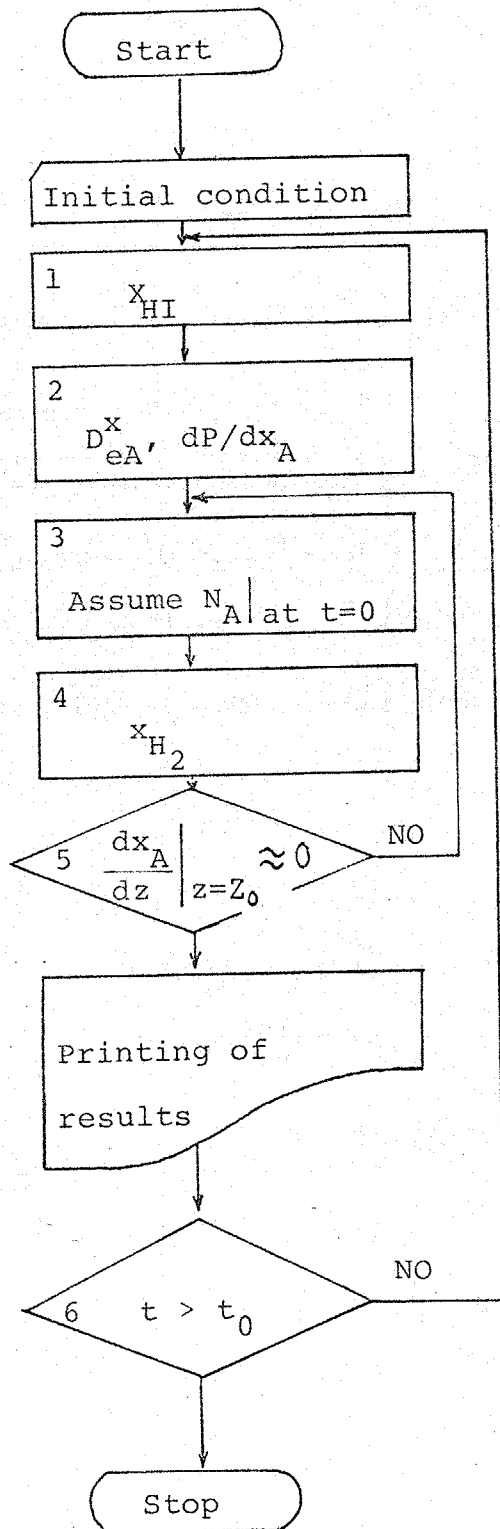
$$\begin{aligned} \text{Rate} &= [0.0552 - 0.875(x_{\text{HI}} - 0.45)^2] \\ &\times [x_{\text{H}_2} - (x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}}] \quad (0.3 < x_{\text{HI}} \leq 0.65) \quad (11)_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= [0.003905 / (x_{\text{HI}} - 0.5115) - 0.008] \\ &\times [x_{\text{H}_2} - (x_{\text{H}_2, e})_{\text{app}}] \quad (0.65 < x_{\text{HI}} \leq 1.0) \quad (11)_2 \end{aligned}$$

$$(x_{H_2, e})_{app} = 0.0714 x_{HI} + 0.679$$

(11)₁, (11)₂ 式に基づいて計算した結果を Fig. 8-5 に一点鎖線で示した。

8-2-3 粒子層内の還元率分布ならびに圧力分布の計算



左図に計算手順を示してある。

1) 層高, $z_0 = 63 \text{ mm}$ (反応管底部の丸みの部分を考慮-) の粒子層を 1 mm 間隔に区分し, $\Delta z = 0.1 \text{ cm}$ とする。

時刻 t における各区分内での固体の還元率 x_{HI} はわかっているものとする。

2) $t - dt$ 時刻における各区分の水素のモル分率 $(x_A)_{z=z_i}$ を (2), (3) 式に代入し, D_{eA}^x ならびに dP/dx_A の計算を行う。

層内部の圧力 $(P)_{z=z_i}$ は $[dP/P \times dx_A]_{z=z_i - \Delta z}$ を次式に代入し計算する。

$$\begin{aligned}
 (P)_{z=z_i} &= (P)_{z=z_i - \Delta z} \\
 &+ [dP/P dx_A]_{z=z_i - \Delta z} \\
 &\times (P)_{z=z_i - \Delta z} [(x_A)_{z=z_i} \\
 &- (x_A)_{z=z_i - \Delta z}] \quad (12)
 \end{aligned}$$

3) 粒子層表面における水素のモル分率勾配を仮定する。

4) (Δz の厚みの層に流入する水素の流束) - (Δz の厚みの層から流出する水素の流束) = (Δz の厚みの層内で反応によって消費される水素ガスの量 R_A) なる関係より, 次式を得ることができる。

$$(\Delta x_A)_{z=z_i+\Delta z} = \frac{[D_{eA}^x S(z) \Delta x_A]_{z=z_i} - (R_A)_{z=z_i}}{[D_{eA}^x S(z)]_{z=z_i+\Delta z}} \quad (13)$$

ここに, $(\Delta x_A) = (x_A)_{z=z_i} - (x_A)_{z=z_i+\Delta z}$

また, $S(z)$ は反応管の断面積である。 (13)式を用いて, 粒子層の表面から底部まで逐次水素(A)のモル分率 x_A を計算していく。

5) 反応管底部における水素の流束が零か否かを判定する。 もしも零でなければ層表面の水素のモル分率勾配を新たに仮定し, 2) ~ 5)の手順を繰り返す。 もしも零であれば, そのときの各区分における Rate を用い, 時刻 $t + \Delta t$ における固体の還元率を次式で計算する。

$$(x_{HI})_{t+\Delta t} = (x_{HI})_t + \text{Rate} \Delta t \quad (14)$$

そして, 再び1)の計算にもどる。

なお, 粒子層表面の境膜内物質移係数 $k_m H_2$ は 4 cm/sec とした。 以上の計算手順に従って計算を行い, その結果を次節で説明する。

8-2-4 計算結果と実測値との比較

酸化鉄粒子層内における反応気体・生成気体の移動ならびに粒子層を構成している酸化鉄微粒子の反応特性に関する知見を合成し, 酸化鉄粒子層内における還元率分布と圧力増加を計算し, 実測値と比較した。

還元時間 $t = 40, 80, 190, 390$ 分における粒子層内の還元率分布を Fig. 8-7 に示してある。 粒子層内の還元の進行形態に

については8-1節で説明した通りである。 図中の 実線は上述の解析方法にしたがって計算した結果を示している。 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 ; Fe_3O_4 と $Fe_{0.89}O$; $Fe_{0.95}O$ と Fe の三つの反応帯の位置は各時間について、実測値と一致した。 とくに、従来、無視してきた $Fe_{0.89}O$ ($X_{HI} = 0.25$) から $Fe_{0.95}O$ ($X_{HI} = 0.30$) の $Fe_{1-y}O$ 層内における還元率分布もこの解析方法によって表わすことができた。 また、 $Fe_{1-y}O$ と Fe との反応帯が還元の進行とともに幅広くなっていく傾向も記述することができ、とくに、 $t = 390$ 分における反応帯内の還元率分布も十分説明することができた。

一方、粒子層の表面から $z = 54$ mm の深さにおける圧力増加の経時変化を Fig. 8-8 に示した。 図中の 実線は計算結果である。 反応開始後115分での圧力降下は Fe_2O_3 と Fe_3O_4 との界面が圧力プロードを通過する時刻、145分での急激な圧力降下はこの反応界面が反応管底部に達し、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 の反応がすべて終了する時刻に対応していることがこの解析によっても確認することができた。 また、190分を過ぎると圧力がゆつくりと低下するのは Fe_3O_4 と $Fe_{0.89}O$ の界面が圧力プロードの位置を通過するためであること、 $t = 220$ 分を過ぎると圧力の低下がやや顕著になるのはこの界面が反応管底部に達し、 Fe_3O_4 から $Fe_{0.89}O$ の反応が終了するためであることが分った。 $t = 220$ 分を過ぎても圧力は急激に低下せず、徐々に減少するのはウスタイト層内において $Fe_{0.89}O$ から $Fe_{0.95}O$ の反応が引続き起こっているためである。 このことは、先に説明したウスタイト層内の還元率分布の変化からも理解できる。 290 分までの圧力増加の値は実測値よりやや小さい値を示しているが、圧力タップを反応帯が通過する時刻は良く一致している。 290 分を過ぎると、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 ; Fe_3O_4 から $Fe_{0.89}O$; $Fe_{0.89}O$

から $Fe_{0.95}O$ の反応は終了し、 $Fe_{0.95}O$ から Fe の反応のみが生じており、圧力も 10 mm Hg 前後と低下していく。ここで、実測した圧力が計算した圧力より低くなっているのは、生成鉄が焼結し収縮するため、試料の外側と反応管との間に間隙ができ、一部の気体がこの通路を経て移動してしまうためである。

以上の解析方法によって、殻状モデルでは十分説明できなかったウスタイト領域での反応ならびにウスタイトから鉄への反応をかなり忠実に予測できることが分った。

8-3 結 論

3章の拡散, 5章と6章の酸化鉄微粒子の還元反応速度に関する知見を基に, 酸化鉄粒子層の水素による還元反応の解析を行い, 次のような結論を得た。

- 1) 3章の拡散, 5章と6章の反応に関する結果を用いることによって, 粒子層内の還元率分布ならびに圧力分布を予測することができ, さらに, 計算結果と実験結果とはきわめて良好な一致を得ることができた。
- 2) 本章の解析方法によって, 殻状モデルでは十分に説明できなかったウスタイト領域内の反応ならびに鉄への反応をかなり忠実に記述することができた。

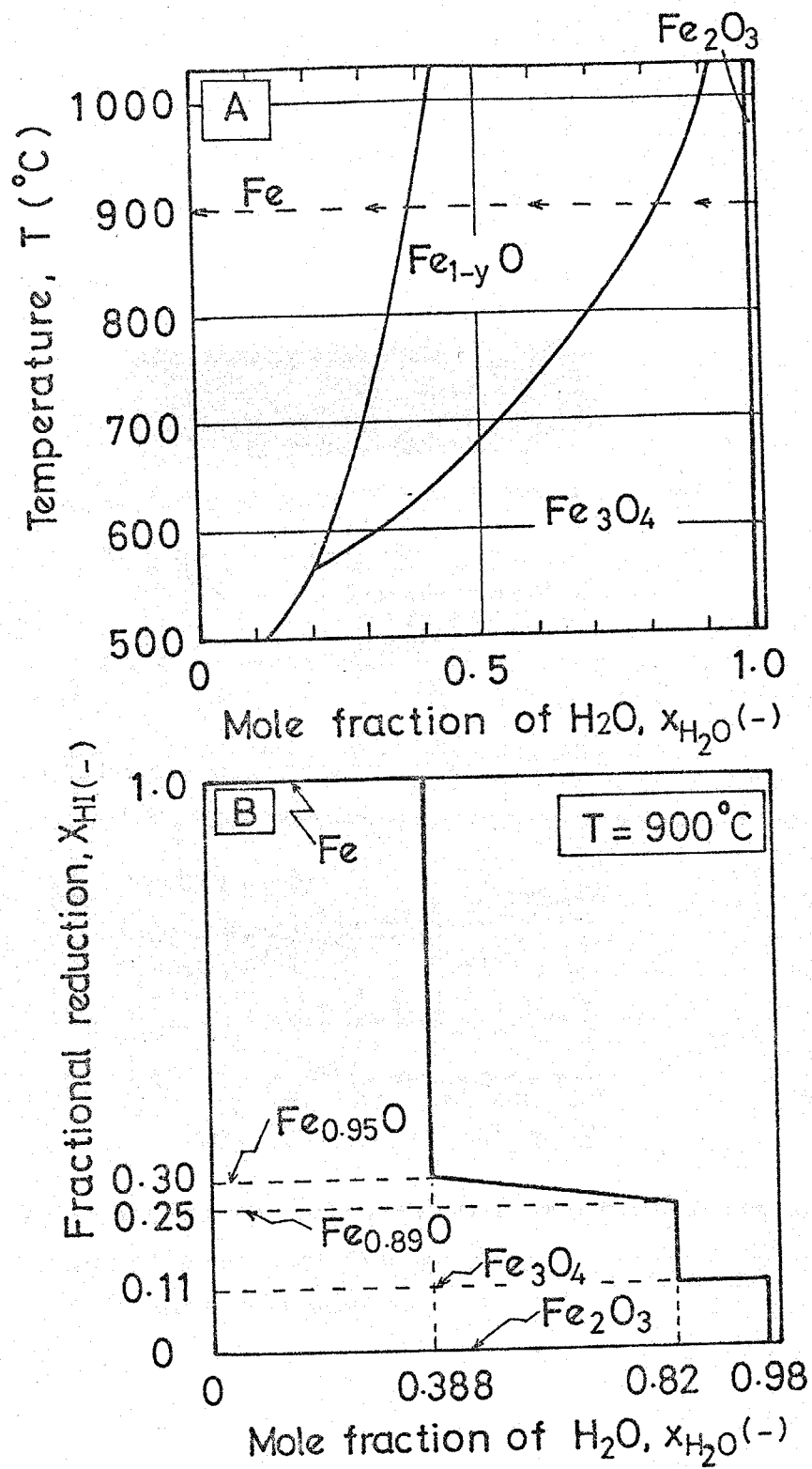


Fig. 8 - 1 Equilibrium relation of Fe - O - H₂ - H₂O system



Cross-sectional view of powder bed at 80 min.

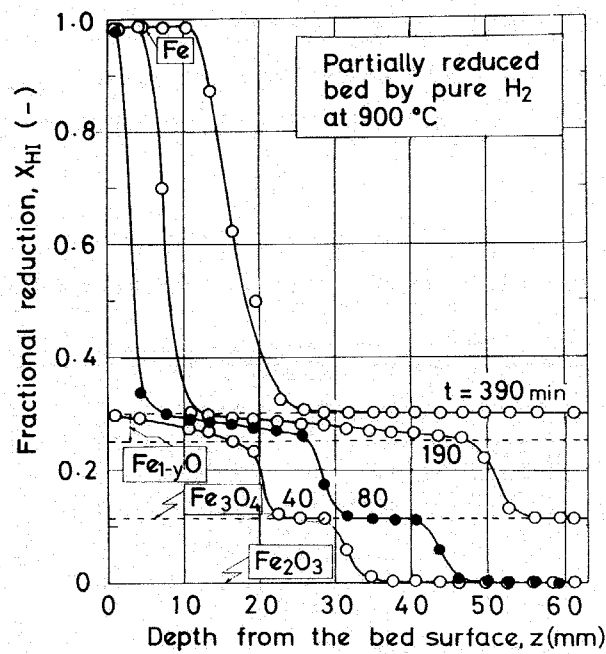


Fig. 8-2 Cross-sectional view and fractional reduction profile within the partially reduced bed of α -hematite powders

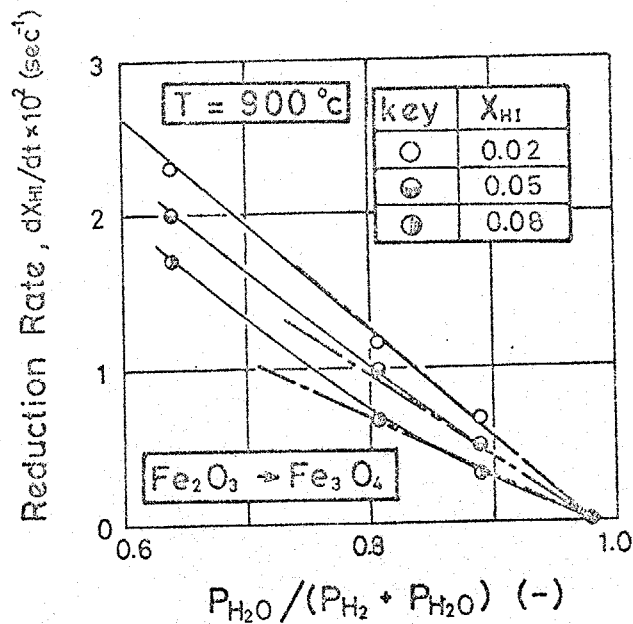


Fig. 8-3 Effect of the partial pressure of water vapor on the reduction of hematite to magnetite in $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ mixtures at 900°C

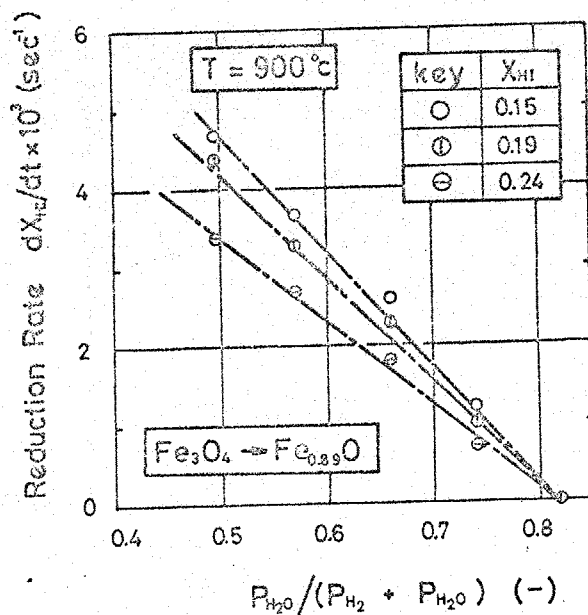


Fig. 8-4 Effect of the partial pressure of water vapor on the reduction of prereduced magnetite to wustite ($X_{HI} = 0.25$) in $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ mixtures at 900°C

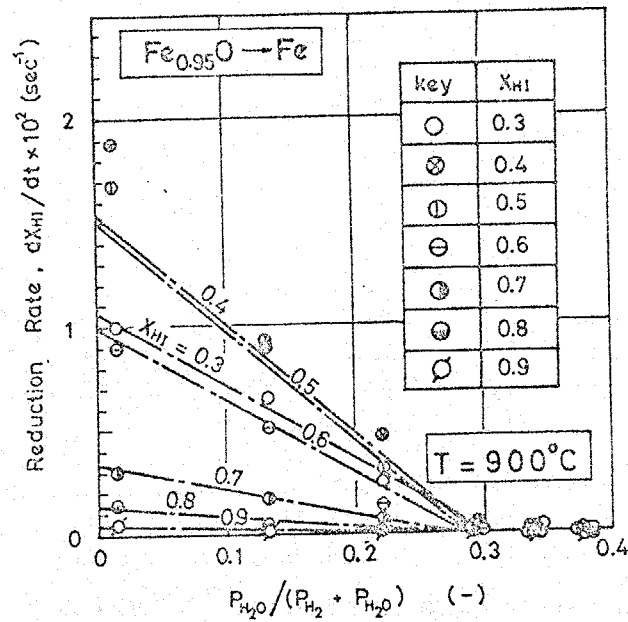


Fig. 8-5 Effect of the partial pressure of water vapor on the reduction of wustite ($X_{HI} = 0.30$) to iron in $H_2 - H_2O$ mixtures at $900^\circ C$

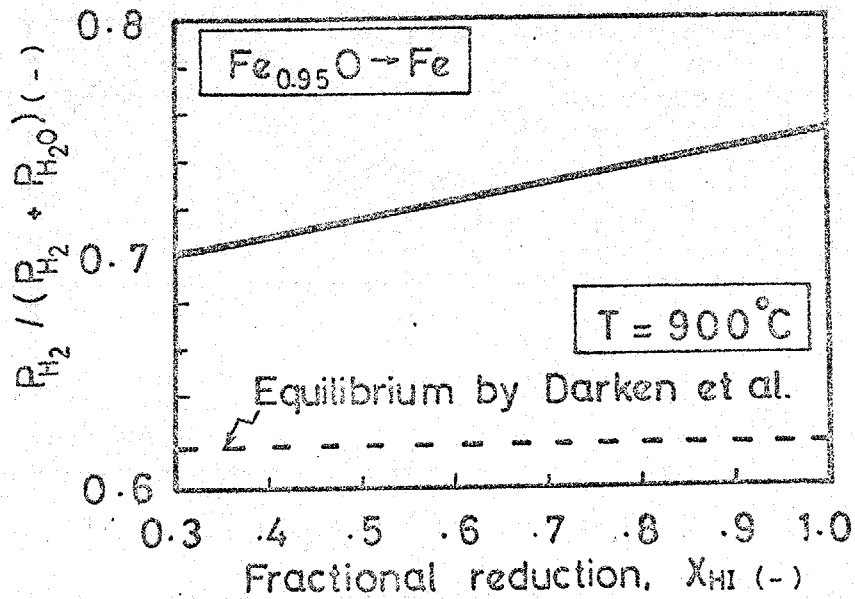


Fig. 8-6 Apparent equilibrium for the reduction from wustite to iron

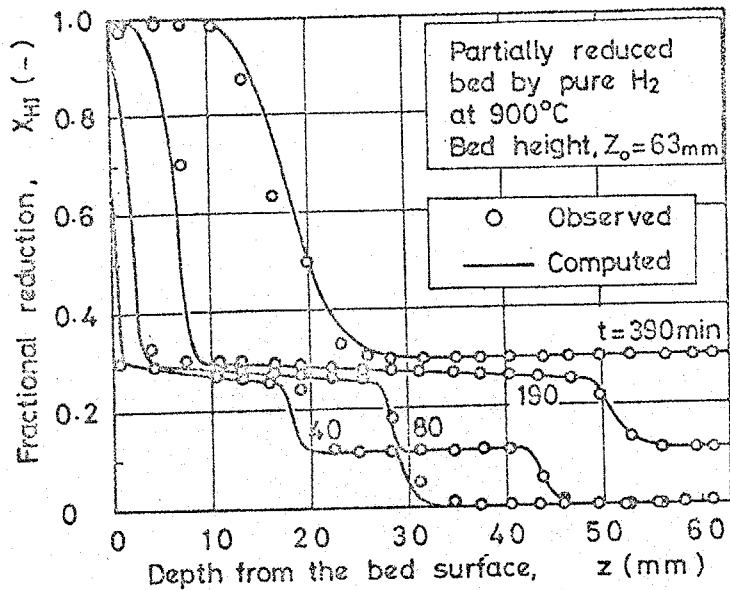


Fig. 8-7 Fractional reduction profiles within the partially reduced bed of α -hematite powders at 900°C by pure hydrogen and their simulated computations.

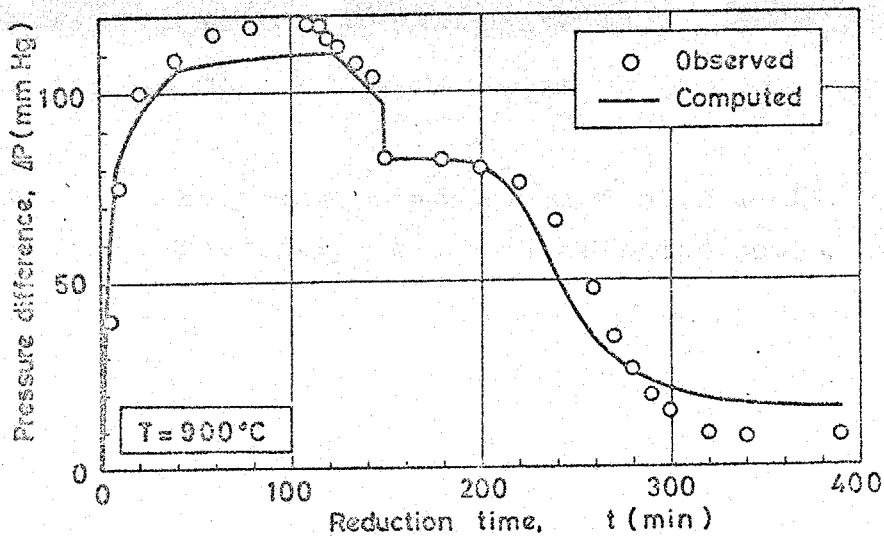
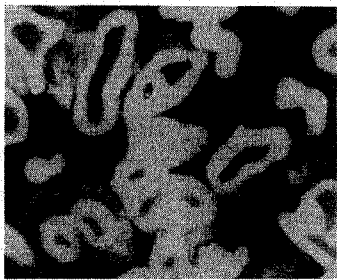


Fig. 8-9 Typical variation of pressure difference, ΔP , observed with time and simulated computations (the position of pressure probe, $z_p = 54$ mm)



a) $z = 1.5$ mm



b) $z = 3$ mm



c) $z = 4$ mm

Photo. 8-1 Sectional views of particles within the partially reduced iron-oxide powder bed



Photo. 8-2
Sectional view of wustite
particles within the
partially reduced powder
bed (z = 15 mm)



Photo. 8-3
Sectional view of magnetite
particles within the
partially reduced powder
bed (z = 35 mm)

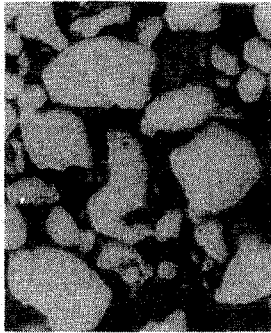


Photo. 8-4
Sectional view of hematite
particles within the
partially reduced powder
bed (z = 55 mm)

第9章 総括

- 1) 3章、4章において、反応を伴う多孔質固体内における拡散現象の解析方法を確立した。
- 2) 5章、6章において、履歴を考慮した酸化鉄微粒子の還元反応解析を行い、ウスタイト相域における反応の重要性を明らかにした。
- 3) 8章において、酸化鉄粒子層の反応解析を行ない、前章までの結果の妥当性を実証した。

Nomenclature

a	= stoichiometric coefficient for component A, a_i or b = similarly for A_i or B	[-]
C_A	= concentration of reactant gas; C_{AC} at the reaction surface; C_{Ae} at equilibrium	[mol/cm ³]
C_{So}	= oxygen concentration in the hematite powder bed	[O-atom/cm ³]
$c_0, c_1 \bar{r}_p, c_2 \bar{r}_p^2$	= structural constants which are dependent only on the structure of porous solid	[-], [cm], [cm ²]
$D_{A_i A_j}$	= binary diffusion coefficient for the gas pair $A_i - A_j$ in free gas space	[cm ² /sec]
$(D_{A_i A_j})_{eff}$	= effective ordinary diffusivity of the pair $A_i - A_j$ in porous solid = $c_0 D_{A_i A_j}$	[cm ² /sec]
D_{eA}^x	= dynamic effective diffusivity based on x_A for binary gas system; D_{eA}^P based on P_A	[cm ² /sec]
D_{eA}^{mx}	= dynamic effective diffusivity based on x_A in multi-component gas mixture; D_{eA}^{mP} based on P_A	[cm ² /sec]
$D_{eA}^{\nabla P=0}$	= effective diffusivity under isobaric condition	[cm ² /sec]
D_p	= diameter of α -hematite particles measured from photograph	[μ]
\bar{D}_{pl}	= number, length mean diameter of α -hematite particles \bar{D}_{ps} = similarly for number, surface mean diameter	[μ]
\bar{D}_{pa}	= mean diameter of α -hematite particles calculated from surface area	[μ]
dx_{HI}/dt	= reduction rate	[sec ⁻¹]
H_m	= hydrodynamic term = $c_2 \bar{r}_p^2 P / \mu_m$	[cm ² /sec]
K_e	= equilibrium constant	
K_{A_i}	= Knudsen diffusivity of gas A_i = $c_1 \bar{r}_p (\chi T / M_{A_i})^{1/2}$	[cm ² /sec]
k_s	= rate constant based on surface reaction	[cm/sec]

k_{sf}	= rate constant for forward reaction	[cm/sec]
	k_{sb} = similarly for backward reaction	
k_v	= rate constant based on volume	
M_{A_i}	= molecular weight of gas component A_i	[g/mol]
N_{A_i}	= total flux of gas A_i through porous solid	[mol/cm ² .sec]
P	= total pressure; \bar{P} for its average value	[dyn/cm ²]
P_{A_i}	= partial pressure of gas A_i	[dyn/cm ²]
S_g	= surface area of α -hematite particles obtained by krypton absorption method	[cm ² /g]
R	= gas constant	[erg/deg.mol]
\bar{r}_p	= mean pore radius of the porous solid	[cm]
S	= cross-sectional area of powder bed	[cm ²]
T	= temperature	[°C, °K]
t	= reaction time	[sec, min]
u_{mf}	= minimum fluidization velocity	[cm/sec]
v	= volumetric gas velocity	[cm ³ (N.T.P.)/sec]
W_i	= initial weight of sample	[mg]
X_{HI}, X	= fractional reduction from Fe_2O_3 to Fe	[-]
X_{WI}	= fractional reduction from $Fe_{1-y}O$ to Fe	[-]
x_{A_i}	= mole fraction of gas A_i , $x_{A_i,c}$ at the reaction surface, $x_{A_i,e}$ at equilibrium	[-]
y	= coefficient of nonstoichiometry in wustite	[-]
z_o	= height of iron-oxide powder bed	[mm, cm]
z	= depth from the bed surface	[mm, cm]
z_p	= position of pressure probe within the powder bed	[mm, cm]

<Subscript>

A_i, A_j = component of gas

c = at the reaction interface

e = at equilibrium

H = hematite

I = inert gas such as N_2 , Ar, and He; or = iron

M = magnetite

o = in the free gas space above the packed bed

W = wustite

Literature Cited

- 1) Asaeda, M., M. Nakano, and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan, 7, 173 (1974)
- 2) Bogdandy, L. and W. Janke: Zeitschrift für Elektrochemie, 61, 1146 (1957)
- 3) Bogdandy, L. and H.P. Schulz: Berichite der Bunsengesellschaft, 67, 968 (1963)
- 4) Bogdandy, L. and H.G. Riecke: Arch. Eisenhüttenw., 29, 603 (1958)
- 5) Bogdandy, L. and W. Janke: Z. Elektrochemie, 61, 1146 (1957)
- 6) Bogdandy, L. and H. J. Engell: "The reduction of iron ores" Springer-Verlag Berlin (1970)
- 7) Bowen, J.H. and C.K. Cheng: Chem. Eng. Sci., 24, 1829 (1969)
- 8) Clair, H.W.St.: Trans. AIME, 233, 1145 (1965)
- 9) Chida, T., M. Ide, T. Tadaki, and S. Maeda: Kagaku Kogaku, 36, 896 (1972)
- 10) Chida, T., T. Tadaki, and S. Maeda: Preprints for 37th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, E-114, Nagoya (1972)
- 11) Chida, T., T. Tadaki, and S. Maeda: Kagaku Kogaku, 35, 449 (1971)
- 12) Dalla, I.G. and N.R. Amundson: Ind. Eng. Chem., 53, 22 (1961)
- 13) Darken, L.S. and R. W. Gurry: J. Amer. Chem. Soc., 67, 1398 (1945)
- 14) Darken, L.S. and R. W. Gurry: J. Amer. Chem. Soc. 68, 798 (1946)
- 15) Edström, J.O. and G. Bitsianes: Trans. AIME, 203, 760 (1955)
- 16) Edström, J.O.: J. Iron Steel Inst., 175, 289 (1953)
- 17) Evans, III, R.B., G.M. Watson, and E.A. Mason: J. Chem. Phys.,

- 35, 2076 (1961)
- 18) Evans, III, R.B., G.M. Watson, and E.A. Mason: J. Chem. Phys.,
36, 1894 (1962)
- 19) Fuller, E.N., K. Ensley, and J.C. Giddings: J. Phys. Chem.,
73, 3679 (1969)
- 20) Gunn, R.D. and C.J. King: A.I.Ch.E. J. 15, 507 (1969)
- 21) Gray, N.B. and J. Henderson: Trans. AIME, 236, 1213 (1966)
- 22) Garner, W.E.: "The Chemistry of the Solid State", Butterworth,
(1955), p. 184
- 23) Heizman, J.J., P. Becker and R.B. Metz: Arch. Eisenhüttenw.
45, 765 (1974)
- 24) Hara, Y.: Tetsu-to-Hagane, 57, 1441 (1971)
- 25) Hoogschgen J.: Ind. Eng. Chem., 47, 906 (1955)
- 26) Hsu, H. and B. Bird: A.I.Ch.E. J., 6, 516 (1960)
- 27) Himmel, L., R.F. Mehl, and C.E. Birchenall: Trans. AIME, 197,
827 (1953)
- 28) Hara, Y., M. Tuchiya, and S. Kondo: Tetsu-to-Hagane, 55, 1297
(1969)
- 29) Hara, Y., M. Tuchiya, and S. Kondo: Tetsu-to-Hagane, 55, 1309
(1969)
- 30) Ishida, M. and C.Y. Wen: A.I.Ch.E. J., 14, 311 (1968)
- 31) Ishida, M. and W.Y. Wen: Chem. Eng. Sci., 26, 1031 (1971)
- 32) Ishida, M., Y. Nakano, and T. Shirai: J. Chem. Eng. Japan,
7, 481 (1974)
- 33) Ishida, M., Y. Nakano, Y. Seki, and T. Shirai: Kagaku Kogaku
Ronbunshu, 1, 515 (1975)
- 34) Kohl, H.K. and H.J. Engell: Archiv Eisenhüttenw., 34, 411
(1963)
- 35) Kawasaki, E., et al.: A.I.Ch.E. J., 8, 48 (1962)

- 36) Kao, W.L. and G. Bitsianes: Trans. AIME, 236, 531 (1966)
- 37) Kondo, S. et al.: Tetsu-to-Hagane, 53, 1163 (1967)
- 38) Kubota, H. et al.: J. Chem. Eng. Japan, 2, 71 (1969)
- 39) Knacke, O.: Arch. Eisenhüttenw., 30, 581 (1959)
- 40) Kashida, K., K. Goto, and M. Someno: Trans. AIME, 242, 82 (1968)
- 41) Lien, H.O., A.E.El-Mehairy, and H.U. Ross: J. Iron Steel Inst., 209, 541 (1971)
- 42) Lahiri, A.K. and V. Seshadri: J. Iron Steel Inst., 206, 1118 (1968)
- 43) Lu, W.K.: Trans. AIME, 227, 203 (1963)
- 44) Landler, P.F. and K.L. Komarek: Trans. AIME, 236, 138 (1966)
- 45) Levin, R.L. and J. B. Wagner, Jr.: Trans. AIME, 233, 159 (1965)
- 46) Lloyd, W.A. and N.R. Amundson: Ind. Eng. Chem., 53, 19 (1961)
- 47) McKewan, W.M.: Trans. AIME, 224, 2 (1962)
- 48) Moriyama, A., J. Yagi, and I. Much: Nippon Kinzoku Gakkai-shi, 29, 528 (1965)
- 49) Mason, E.A. and T.R. Narrero: Advances in Atomic and Molecular Physics, 6, 169 (1970)
- 50) Mason, E.A., A.P. Manlinauska, and R.B. Evans III: J. Chem. Phys., 46, 3199 (1967)
- 51) McKewan, W.M.: Trans. AIME, 212, 791 (1958)
- 52) McKewan, W.M.: Trans. AIME, 218, 2 (1960)
- 53) Nabi, G. and W.K. Lu: Trans. AIME, 242, 2471 (1968)
- 54) Nakano, Y.: M.S. Thesis, Tokyo Inst. Tech., 1970
- 55) Nakano, Y. et al.: Meta. Trans., 6B, 429 (1975)
- 56) Nakano, Y. et al.: J. Chem. Eng. Japan, 8, 374 (1975)
- 57) Nakano, Y. et al.: Tetsu-to-Hagane, 60, 20 (1974)
- 58) Onoda, M., T. Tokuda, and M. Otani: Tetsu-to-Hagane, 54, 833 (1968)

- 59) Osman, M. A., F.S. Namming, and W.D. Philbrook: A.I.Ch.E. J. 12, 685 (1966)
- 60) Olsson, R.G. and W.M. McKewan: Meta. Trans., 1, 1507 (1970)
- 61) Otake, T. et al.: Kagaku Kogaku, 31, 71 (1967)
- 62) Olsson, R.G. and W.M. McKewan: Trans. AIME, 236, 1518 (1966)
- 63) Otani, S., N. Wakao, and J.M. Smith: A.I.Ch.E. J., 11, 439 (1965)
- 64) Ozawa, M. and M. Tanaka: Tetsu-to-Hagane, 58, 821 (1972)
- 65) Pluschkell, W. and H. Yoshikoshi: Archiv. Eisenhüttenw. 41, 715 (1970)
- 66) Papanastassiou, D. and G. Bitsianes: Meta. Trans., 4, 477 (1973)
- 67) Quets, J.M., M.E. Wadworth, and J.R. Lewis: Trans. AIME, 218, 545 (1960)
- 68) Quets, J.M., M.E. Wadworth, and J.R. Lewis: Trans. AIME, 221, 1186 (1961)
- 69) Riecke, E., K. Bohnenkamp, and H.J. Engell: Archiv. Eisenhüttenw., 38, 249 (1967)
- 70) Roy, T.D. and K.P. Abraham: Meta. Trans., 5, 349 (1974)
- 71) Schenck, H. and J. Cloth: Archiv. Eisenhüttenw., 31, 1453 (1960)
- 72) Sugata, M. et al.: Nippon Kinzoku Gakkaishi, 31, 574 (1967)
- 73) Sasabe, M., K.S. Goto, and M. Someno: Tetsu-to-Hagane, 59, 3 (1973)
- 74) Spitzer, R.H., F.S. Manning, and W.O. Philbrook: Trans. AIME, 236, 726 (1966)
- 75) Szekely, J. and J.W. Evans: Meta. Trans. 2, 1961 (1971)
- 76) Spitzer, R. H., F.S. Manning, and W. O. Philbrook: Trans. AIME, 236, 1715 (1966)

- 77) Seth, B.B.L. and H.U. Ross: Trans. AIME, 233, 180 (1965)
- 78) Scott, D.S. and F.A.L. Dullien: A.I.Ch.E. J., 8, 113 (1962)
- 79) Szekely, J. and J.W. Evans: Chem. Eng. Sci., 25, 1091 (1970)
- 80) Sato, K., Ishida, and T. Shirai: J. Chem. Eng. Japan., 9,
(1976)
- 81) Tokuda, M., Yoshikoshi, H., and M. Otani: Tetsu-to-Hagane,
56, 1899 (1970)
- 82) Tokuda, M. and Y. Matsushita: Tetsu-to-Hagane, 50, 1626 (1964)
- 83) Takahashi, R., J. Yagi, and Y. Omori: Senken
26, 84 (1971)
- 84) Takahashi, R., J. Yagi, and Y. Omori: Tetsu-to-Hagane, 57,
1597 (1971)
- 85) Trushenski, S.P., Kun L.I., and W.O. Philbrook: Meta. Trans.
5, 1149 (1974)
- 86) Themelis, N.J. and W.H. Gauvin: Trans. AIME, 227, 290 (1963)
- 87) Tien, R.H. and E.T. Turkdogan: Meta. Trans., 3, 2039 (1972)
- 88) Turkdogan, E.T., R.G. Olsson, and J.V. Vinters: Meta. Trans.
2, 3189 (1971)
- 89) Turkdogan, E.T., R.G. Olsson, and J.V. Vinters: Meta. Trans.
2, 3175 (1971)
- 90) Turkdogan, E.T. and J.V. Vinters: Meta. Trans., 3, 1561 (1972)
- 91) Tien, R.H. and E.T. Turkdogan: Meta. Trans., 3, 2039 (1972)
- 92) Tanaka, M. and M. Ozawa: Tetsu-to-Hagane, 53, 1168 (1967)
- 93) Ulrich, K. H., K. Bohnenkamp, and H.J. Engell: Archiv.
Eisenhüttenw., 36, 611 (1965)
- 94) Wilhelem, A.J. and G.R.St. Pierre: Trans. AIME, 221, 1267
(1961)
- 95) Warner, N.A.: Trans. AIME, 230, 163 (1964)

- 96) Wicke, E. and R. Kallenbach: Kolloid Z., 97, 135 (1941)
- 97) Wakao, N.: Saikin-no-Kagaku-Kogaku, p 15 (1963)
- 98) Wakao, N. and J.M. Smith: Chem. Eng. Sci., 17, 825 (1962)
- 99) Wakao, N., S. Otani, and J.M. Smith: A.I.Ch.E. J., 11, 435,
(1965)
- 100) Wakao, N., S. Otani, and J.M. Smith: A.I.Ch.E. J., 11, 439,
(1965)
- 101) Wilke, C.R.: Chem. Eng. Progr., 46, 95 (1950)
- 102) Yagi, T. and Y. Ono: Trans. ISIJ, 8, 377 (1968)
- 103) Yagi, S. and D. Kunii: Proc. 5th Int. Symp. on Combustion
p 231 (1955)

謝 辞

本研究を行なうにあたり終始懇切な御指導をいただきました，東京工業大学 資源化学研究所、白井 隆 教授、明畠高司 教授、石田 愈 助教授 に深く感謝 の意を表します。 また、御指導いただきました東京工業大学 化学工学科、越後谷悦郎 教授； 金属工学科、梁野 檀 教授； 資源化学研究所、佐伯雄造 教授 に厚く感謝します。 最後に、色々と御協力いただきました研究室の方々にお礼申し上げます。

略歴および研究論文の概要

略 歴

本籍地 岡山県岡山市東野山町1725番地

現住所 東京都大田区北千束3丁目24番地1号

氏 名 中 野 義 夫

生年月日 昭和20年1月24日

昭和43年3月 名古屋工業大学 窯業工学科卒業

昭和43年4月 東京工業大学理工学研究科修士課程 化学工学専攻入学

昭和45年9月 全 上 修 了

昭和45年11月 東京工業大学資源化学研究所 研究生

昭和46年4月 東京工業大学理工学研究科博士課程 化学工学専攻入学

昭和50年3月 全 上 単位修得退学

昭和50年4月 東京工業大学資源化学研究所 助手

現在に至る

研究論文の概要

論文題目 酸化鉄の水素還元反応における固気反応工学に関する研究

原子力エネルギー利用の一環として、酸化鉄微粒子あるいはそのペレットを水素などの高温ガスによって還元する、いわゆる直接製鉄方式が取り上げられつつあるが、現状では、この方式の基礎となる酸化鉄の還元反応の速度論的研究はきわめて不十分である。

一般に、固体が関与している不均一系の反応では、生成固体の物理的ならびに化学的な履歴、性状が反応条件によって変化し、従って反応速度も異なってくることが多い。とくに、酸化鉄の還元反応のような多段反応では、前段階における反応の履歴が次の段階の反応に著しく影響を及ぼすことが予想される。しかし、この種の反応に関しては、今もって重量変化より総括還元反応速度を

求めていく手法がほとんどであって、新しい直接還元プロセスの開発のためには、多段還元反応による酸化鉄の履歴の変化と各反応段階における反応特性との関連性を明らかにする必要がある。さらに、反応とともに重要な要因の一つである多孔質固体内における反応気体・生成気体の拡散現象に関しては、気体の有効拡散係数の内容が必ずしも明確にされていないなど、反応を伴う系における気体の移動現象を解析する方法は未だに確立されていない。

本研究は、酸化鉄の還元反応を固気反応工学の立場から取り上げて解析し、還元条件によって変化する生成固体の履歴を速度論の面から把握するとともに、反応を伴う多孔質固体内における気体の移動現象の解析方法を確立し、さらにこれらの結果をもとに、酸化鉄微粒子の集合体である酸化鉄ペレットあるいは酸化鉄粒子層の還元反応の予測に有効な示唆を与えることを目的として行なったものである。本論文は9章よりなっている。

第1章「緒論」においては、本研究の目的と意義を明きらかにした。

第2章「既往の研究」においては、多孔質固体内における気体の移動現象、酸化鉄微粒子の還元反応、酸化鉄ペレットの還元反応ならびに固体・気体間反応に関する反応モデルに関連ある既往の研究を紹介した。

第3章、第4章は拡散編で、反応を伴う多孔質固体内における気体の移動現象を中心に述べている。

第3章「酸化鉄粒子層の還元時に層内部に生ずる圧力増加と“ダイナミックな有効拡散係数”」においては、酸化鉄粒子層の上部より水素を吹きつけて還元する実験を行い、還元期間中、酸化鉄粒子層内部は周囲よりもはるかに圧力が高くなっていることを見出し、この圧力増加と反応気体・生成気体の拡散速度との関連性を明らかにした。さらに、有効拡散係数の内容をより明確にするために、拡散と圧力流れを同時に考慮した“ダイナミックな有効拡散係数”を新しく提案し、反応を伴う拡散現象の一般的解析方法を確立した。

第4章「ダイナミックな有効拡散係数の多成分気体への拡張とその酸化鉄粒子層—水素—不活性ガス系の反応解析への応用」においては、酸化鉄粒子層の

水素と不活性ガスの混合ガスによる還元実験を行い、圧力増加は不活性ガスの種類によって異なってくることを示した。また、第3章で導出した2成分系の“ダイナミックな有効拡散係数”の概念を多成分系にまで拡張し、反応を伴う多孔質固体内における気体の移動現象の解析方法の有用性を実証した。

第5章、第6章は反応編で、多段反応である酸化鉄微粒子の各還元段階における反応特性について述べている。

第5章「多段反応を考慮した酸化鉄微粒子の水素還元反応の速度解析」においては、ヘマタイト微粒子を一定水蒸気濃度の水素・水蒸気混合ガスで、中間生成固体であるマグネタイトあるいはウスタイトまで予備還元を行った後、引き続きそれより低い水蒸気濃度の混合ガスへとステップ状に変えて鉄にまで還元する実験を行い、前段での予備還元による酸化鉄粒子の履歴が後段での還元速度ならびに進行形態に顕著に影響することを明らかにした。

第6章「酸化鉄の水素還元を例にとった固体・気体間反応における固体の履歴の取扱い」においては、水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度を高いところから連続的に低下させて、還元をヘマタイトからマグネタイトまで、次にウスタイトまで、さらに鉄にまでと一段一段進める実験を行い、前章で検討した一つの段階まで予備還元してその後は直接に鉄にまで還元する実験結果と比較した。そして、固体側還元率で25%から30%までと幅が狭いために、従来、ほとんど無視されてきたウスタイト相域内での反応が重要であることを明らかにした。また、このウスタイト相域内における反応の特性を考慮して、ヘマタイトから固体側還元率50%ほどまで低水蒸気濃度で一気に還元すると、その後は水蒸気濃度を高めても、通常みられるような還元速度の低下を起すことなく鉄にまで還元しうることを示した。

第7章「反応を伴う多孔質固体内における気体の移動現象と酸化鉄粒子の水素・水蒸気混合ガスによる還元反応に関する総括」においては、第3章、4章の酸化鉄粒子層の還元時における気体の移動現象について、ならびに第5章、6章の酸化鉄微粒子の還元反応特性について得られた結果を総括した。

第8章「酸化鉄粒子層の水素による還元反応の解析」においては、第3章、第4章で述べたダイナミックな有効拡散係数と、第5章、第6章で述べた酸化鉄微粒子の反応特性とを用いて、酸化鉄微粒子の集合体である酸化鉄ペレットあるいは酸化鉄粒子層の還元反応特性を十分予測できることを実証し、併せて、前章までの結果の妥当性を確かめた。

第9章「総括」においては、本研究全般を通して得られた結果を総括した。