水素ガスによるヘマタイトの還元反応速度に及ぼす焼成の影響*

千 田 信**・只 木 植 力**

前 田 四 郎**

東北大学工学部 化学工学科

水素ガスによる金属酸化物の還元反応において、反応初期に誘導期が存在し、反応速度曲線（反応率対時間の関係を示す曲線）がシグモイド型となる場合のあることが、従来、しばしば報告¹⁾され、核の発生およびその成長によって説明されていることが多い^{1,3-5)}。

著者らも粉碎したヘマタイト粒子を成型、焼成して作ったタブレットの水素ガスによる還元をおこなったところ、やはり反応速度曲線に誘導期が存在し、しかもタブレットを構成しているヘマタイト粉碎粒子の一つに着目すると、その反応進行状態は半球状であった。しかるに、タブレット作製原料である粉碎粒子を焼成せずにそのまま水素ガスで還元した場合には、誘導期がみられず、しかも、トポケミカル反応であった⁶⁾ことから、固体試料の作製方法により、速度曲線の形状および反応進行状態が異なることがわかったので報告する。

試料の作製

まず、市販ヘマタイト試薬（関東化学製）を成型圧縮（400 Kg/cm²）し、空气中1,300°Cで2時間焼成したのち、粉碎、篩分けする。これをヘマタイト粉碎粒子と呼ぶことにする。つぎに、この粉碎粒子（200メッシュ以下）にバインダーとしてポリビニールアルコール2%水溶液を少量混合して、再び成型圧縮（1,000 Kg/cm²、直径約15 mmφ、厚さ約5 mm）し、空气中1,000°Cで2時間焼成した。これをタブレット試料と呼ぶことにするが、その空隙率は約40%であった¹¹⁾。

また、タブレット試料を板状体として取り扱う目的で、タブレットの側面に鉛ガラス¹²⁾をぬりつけ、側面よりガスが拡散進入することをふせいだ。

実験装置および方法

反応器は Fig. 1 に示すような、アルミナ製の二重管で、ガスは、まず、環状部に入り、予熱されながら下降し、内管に入って上昇し、タブレット試料と接触する。

温度は試料のすぐ下のアルメル-クロメル熱電対で測定し、電圧調節器および自動温度調節計（千野製作所製）で調節したが、その変動は±7°C以内であった。なお、実験装置全体のフローシートは前報²⁾と同様である。

実験方法としては、まず試料を石英スプリングバランスにつるし、アルゴン気流中で所定の温度にしたのち、

Fig. 1 Reactor

* <Effects of Burning on the Reduction Rate of Hematite with Hydrogen Gas>
Received on January 5, 1972

化学工学協会東北大会（米沢、1970年9月）にて発表

** Tadashi Chida（正会員）、Teiriki Tadaki（正会員）and Siro Maeda（正会員）Dept. of Chem. Eng., Tohoku Univ., Sendai, Japan

† 粒径の大きい粉碎粒子は成型圧縮が困難なので実験をおこなわなかった。

†† 粉碎粒子の空隙率は8%であった。

‡‡ 鉛ガラスとしてはSiO₂とPbOを混合し、一度加熱してガラス状にしたものを粉碎し、その粉末をポリビニールアルコール2%水溶液と混合して、タブレット側面にぬりつけ、800°Cに加熱し、鉛ガラスを融かして、ガラス状の膜にする。なお、600°C以下で鉛ガラスは水素ガスによりほとんど還元されないことを確かめた。

Fig. 2 Reduction of hematite tablets with hydrogen; burning temperature 1,000°C

(a) $f=0.05$

(b) $f=0.1$

Fig. 3 Micrographs of particles in sections of hematite tablets partially reduced with hydrogen at 500°C ($\times 700$)

* 切り換えコックから反応場所までのガスの滞留時間は最大5秒程度なので、これを無視した。

** 使用した石英スプリングバランスは2種あり、カセットメーターを用いれば、約2mgおよび5mgの重量変化を測定できる。なお、タブレットの重量変化量は完全反応したとき約0.9gである。

I: Metallic iron
M: Magnetite layer
H: Hematite layer

Fig. 4 A schematic diagram of a particle in a cross-section of the tablet partially reduced

水素ガスに切り換え*, 反応を開始させる。反応進行とともに試料重量が減少するから、石英スプリングの変位をカセットメーターで読みとり**, 反応率 f を計算する。

実験結果

あらかじめ反応速度におよぼす水素流速の影響を調べ、その影響がほとんど認められない条件 (830~840 cm(N. T. P.)/min) で以下の実験をおこなった。

Fig. 2 は反応速度におよぼす反応温度の影響を示したもので、反応初期に1~5分程度の誘導期が存在しており、この誘導期は反応温度が低いほど長いことが判る。

誘導期が存在するこの現象は、タブレット作製の粉碎粒子を直接水素で還元した場合には、みられなかった²⁾もので、タブレット作製前後で固体の反応性になんらかの変化がおこったと考えられる。この点を検討するため、顕微鏡による観察をおこなった。タブレット試料は数多くの粒子から構成されているが、Fig. 3にその構成粒子の顕微鏡写真を示した。粉碎粒子の水素還元では、ヘマタイトからマグネタイトへの反応はトポケミカル反応とみられた²⁾が、Fig. 3によれば、タブレット試料の場合、これと異なり、Fig. 4のような反応進行状態となっている。すなわち、粒子表面上の一点あるいは数点から還元されはじめ、時間の経過とともに還元域が粒子内部へ進行している。このような反応進行を半球状反応進行と呼ぶことにするが、この特徴的な反応進行によって、速度曲線に誘導期が現われたものと考えられる。

ヘマタイトの反応性におよぼす焼成の影響

前述のように、粉碎粒子の場合と異なった結果が得られたが、これはタブレット作製の際の焼成過程が固体表面の反応性になんらかの影響をおよぼしたためと推測される。この点を確認するため、粒径約1mmφの粉碎粒子を成型圧縮などの操作はおこなわず、単に焼成***のみをおこない、前報²⁾で述べた固定層型反応器で水素により還元し、化学分析 (臭素-メタノール法) により、つぎのように定義されるマグネタイトおよび金属鉄の生成割合 f_1 および f_2 をそれぞれ求めた。

$$f_1 = \frac{\text{還元され Fe}_3\text{O}_4 \text{ の形で存在する Fe 量}}{\text{全 Fe 量}}$$

*** この焼成による粒子間の粘着はほとんどみられなかった。

$$f_2 = (\text{還元され金属鉄の形で存在する Fe 量}) / (\text{全 Fe 量})$$

Fig. 5はその結果であるが、焼成が反応速度に対し大きな影響をおよぼし、焼成温度が高くなると、誘導期が現われることがわかる。なお、焼成温度を800°Cとし、焼成時間が2時間および20時間の粒子を用いて反応させたが、反応性にはほとんど差異がみられなかった。

つぎに、Fig. 6は反応速度曲線に誘導期が現われる試料(1,200°C, 2時間焼成)を部分還元したものの顕微鏡写真で、半球状反応進行に近い傾向をみる事ができる。

考 察

上記のごとく、焼成した固体試料では、半球状の反応進行となり、反応速度曲線に誘導期が現われる。これはつぎのように説明できる。すなわち、ヘマタイトが水素により還元される場合、まず、固体表面から反応が開始するが、表面は一般に不均質であって、反応に対する活性が表面上の場所によって異なり、反応に対してより活性程度の高い点から反応が開始する。したがって、この活性な点が極めて多ければ、みかけ上表面全体から一様に反応が開始し、トポケミカル反応となるが、その数が少なければ半球状の反応進行となるであろう。そして、粉碎したままの粒子では、この活性点が極めて多いが、焼成するとそれが著しく減少するので、半球状の反応進行を示したものと考えられる。

なお、Jacobsら⁴⁾は反応速度曲線に誘導期が存在する場合の理論的取り扱いについて総括している。著者ら¹⁾も酸化第一銅の水素還元の際し、半球状反応進行が反応速度曲線に誘導期をもたらすことを核の発生および成長により説明した。しかし、本実験における試料は形状が複雑で、たとえば反応が開始する点の数などを測定することは不可能であり、さらに、ヘマタイトの還元反応は逐次反応であって、その機構が複雑であることから、理論的取り扱いをおこなうまでにはいたっていない。

ヘマタイト粉碎粒子を成型圧縮、焼成したタブレット試料を作り、水素ガスによる還元をおこなったところ、反応速度曲線に誘導期が存在し、反応進行状態が半球状であることがわかった。この半球状の反応進行となるのは焼成の影響によるということを確認した。また、固体表面は不均質で反応に対する活性度の異なる点の集合と考え、これにより半球状反応進行となる現象を説明した。

Nomenclature

f = fractional conversion of reduction [—]
 f_1 = fraction of magnetite based on Fe [—]

Fig. 5 Reduction of the ground particles with hydrogen; $(f_1 + f_2)$ vs. t

Fig. 6 Micrograph of ground particle (diameter: 1mm) which was burning and then, partially reduced with hydrogen; burning condition: 1,200°C, 2hr, reaction condition: 450°C, 5min ($\times 250$)

f_2 = fraction of metallic iron based on Fe [—]
 t = time [min]
 V = gas velocity [cm(N. T. P.)/min]

Literature cited

- 1) Chida, T., T. Tadaki and S. Maeda: *Kagaku Kōgaku*, 35, 449 (1971)
- 2) Chida, T., T. Tadaki and S. Maeda: Preprints for Chem. Eng. Meeting at Yonezawa, p.41 (1970)
- 3) Förster, E., U. Schierloh und L. Smeets: *Arch. Eisenhüttenw.*, 40, 535 (1969)
- 4) Jacobs, P. W. M. and F. C. Tompkins: "Chemistry of Solid State", p. 184, Butterworths Scientific Publications, London (1963)
- 5) Plöschke, W. und H. Yoshikoshi: *Arch. Eisenhüttenw.*, 41, 715 (1970)

管内乱流中における液滴の生成 (久保井亮一・駒沢 勲・大竹伝雄, 化学工学, 36, 989~996 (1972))

管内乱流中にノズルから分散相液を連続的に供給し, これが液滴となる機構について実験的に検討した。液滴化の機構は, 分散相と連続相の相対速度によって連続的に変化するが, 写真撮影による液滴化状態の観察結果より, a) 剥離状の液滴化, b) 振動による液滴化, c) 噴霧状の液滴化の3種に分類された。さらに, ノズル先端部に生ずる液柱長さ, 生成液滴径分布, および平均径, 標準偏差と各種操作変数の関係から, 上の分類が妥当であることを明らかにし, また液柱長さ, 平均径, および各液滴化の遷移相対速度について関係式を得た。

水平管内を乱流で流れるエアロゾル粒子の管壁への沈着 (吉岡直哉・金岡千嘉男・江見準, 化学工学, 36, 1010~1016 (1972))

従来なされなかった乱流下での水平円管, 管壁への粒子沈着に関して, 重力および慣性力が大となるタンダステン, 亜鉛両粒子を用いて実験を行ない, 重力, 乱流拡散, 管径, 角度などが粒子沈着速度に及ぼす影響をたしかめた。理論的には, 従来垂直管のみにしか適用できなかった Friedlander らの理論式に重力を加味して全ての場合に適用できる沈着速度式を提出し, 実験とかなりよい一致をみた。さらに, 水平管によるサンプリングの際のサンプリング誤差を最小とする条件の存在を理論的にたしかめるとともに, その関係式を提出した。

平行平板間における希薄気体の流れ (井内 哲・神吉達夫・三木 悟, 化学工学, 36, 996~1003 (1972))

平行平板間の希薄気体の流れの問題において, その運動量輸送機構を連続流領域に準じて考え, 分子と壁面との衝突の影響を考慮した補正係数 ϵ を含む物理量輸送距離の概念を導入し, Newton の法則を中間真空域まで拡張した。 ϵ は分子衝突の種類および適応係数に関係する補正係数と思われるが, 物理的には厳密性を欠く。しかし, これに基づいた流動式は, 気体流動実験の結果, 全圧力範囲にわたって ϵ は一定となり, 工学上便利さの点では有効なものと思われる。また ϵ の値を適当に選ぶと, 非平衡気体論の基礎式 Poltzmann の方程式に BGK モデルを用いた数値解および剛体球モデルを用いた解析解に 10% 以内の誤差で一致させることができる。

単粒子破碎における寸法効果 (八嶋三郎・神田良照・泉多恵子・篠崎龍夫, 化学工学, 36, 1017~1023 (1972))

ガラス質と天然産試料 7 種類につき直径 3.0~0.0030 cm の試験片を準備し, 常速衝撃下での単粒子破碎実験を行なって次の結果をえた。1) ガラス質試料の破壊強度は試験片体積の減少に伴い連続的に増大するが, 2) 天然産試料では試験片体積の減少に伴う強度の増大の傾向は試験片の粒径範囲で異なる。3) この不連続性は試料の潜在的欠陥に起因すると考察された。

多段気液反応装置の動特性 (佐藤志美雄・森田穰・河越幹男・中尾勝実・大竹伝雄, 化学工学, 36, 1023~1031 (1972))

多段気液反応装置の動特性を検討するため, 総括反応速度および装置流動特性のプロセス変数依存性を同時に考慮して伝達関数を求めた。実験的に求めた反応装置動特性と, 実験に伴う非線型性の効果を考慮して, この伝達関数から模擬した装置動特性とは, はば一致する。

また先に報告したこの種の装置に対する効果的な制御系の設計方法は, 本報告で求めた伝達関数により, その動特性を表わせる反応装置に対しても適用できる。

熱電対を用いたプラズマ熱伝達の実験 (神沢 淳, 化学工学, 36, 1004~1009 (1972))

大気圧アルゴンプラズマ (最高温度 13,200°K) の中に球形物体を置き, それに入る熱流量を銅-コンスタンタン熱電対を用いて測定した。その結果, 測定物体が電氣的に浮いている場合は Back の理論式とよく一致し, 測定物体に負の電圧を加えたときは, 物体まわりに発生するジュール熱の影響があらわれ, 発生するジュール熱の約 85% が物体へ入って熱流量の増加をもたらした。

水素ガスによるヘマタイトの還元反応速度に及ぼす焼成の影響 (千田 信・只木楨夫・前田四郎, 化学工学, 36, 1031~1033 (1972))

ヘマタイト粉碎粒子を成型, 焼成して作製した多孔質タブレット試料を水素ガスにより還元 (還元温度 450~600°C) し, 重量変化の測定より反応率を求めた。その結果, 反応速度曲線に誘導期が存在し, 反応進行状態が半球状であることがわかった。この半球状の反応進行となるのは焼成の影響によるということを, 単に焼成しただけの粉碎粒子の水素ガスによる還元により確認した。

On the Deposition of Aerosol Particles to the Horizontal Pipe Wall from Turbulent Stream, N. Yoshioka (Kyoto Univ.), C. Kanaoka and H. Emi (Kanazawa Univ.)

Kagaku Kōgaku, 36, 1010~1016 (1972)

Factors which affect on particle deposition to horizontal pipe wall from turbulent stream are friction velocity, particle settling velocity, circumferential angle and pipe diameter. Effects of these factors were studied experimentally and theoretically, and experimental results were in fairly good agreement with calculated ones. The gravity effects on particle deposition may be considerably important, even if flow is in turbulent condition.

Friedlander's formula for the aerosol deposition on the vertical pipe wall was modified and new expression was obtained which is applicable to both the horizontal and the vertical pipe.

Consequently, optimum condition which minimizes the horizontal sampling losses has been determined.

Size Effect of Single Particle Crushing, S. Yashima, Y. Kanda, T. Izumi (Yamagata Univ.) and T. Shinozaki (Idemitsu Petrochemical Co. Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 36, 1017~1023 (1972)

An experimental study of the size effect of single particle crushing under slow rate of compression was carried out by using spheres made of 6 kind of glassy materials and minerals. The sphere diameters ranged from 3.0 to 0.0030 cm. A summary of experimental results was as follows, 1) compressive strength of spheres of glassy materials was continuously increased with the decrease of their volumes, 2) compressive strength of particles of minerals was discontinuously increased with the decrease of their volumes, 3) this discontinuity may be due to the status of pre-existent flaws of specimens.

Dynamics of a Multiplate Gas-Liquid Reactor, S. Sato, M. Morita (Yamagata Univ.), M. Kawagoe, K. Nakao and T. Otake (Osaka Univ.)

Kagaku Kōgaku, 36, 1023~1031 (1972)

Dynamic response of a multiplate gas-liquid reactor is investigated by means of a transfer function analysis taking into account of both fluid flow lags and the dependence of overall reaction rate upon various process variables, such as flow rates and reactant concentrations. The transient responses simulated on analogue computer are said to agree well with those obtained experimentally with a laboratory equipment if the effects of the nonlinear behavior on the experimental results are taken into considerations. Performance of the feedforward control system previously proposed is also investigated with the reactor on the basis of the mathematical model proposed.

<Short Communication>

Effects of Burning on the Reduction Rate of Hematite with Hydrogen Gas, T. Chida, T. Tadaki and S. Maeda (Tohoku Univ.)

Kagaku Kōgaku, 36, 1031~1033 (1972)

The reduction of porous tablets, which were prepared from the ground particles by burning, in hydrogen gas was performed in a flow system at temperatures from 450 to 600°C. Fractional conversion of reduction was measured by the weighing method.

It was found that the induction period appeared at the initial stage of the reaction, and the reaction zones forming hemisphere spreaded inward the particles.

The reasons of appearance of these phenomena were explained by the effect of burning on the reactivity of solid surface.

Drop Formation in Turbulent Pipe Flow, R. Kuboi, I. Komazawa and T. Otake (Osaka Univ.)

Kagaku Kōgaku, 36, 989~996 (1972)

An experimental study was performed for the analyses of the behavior of liquid jet and the mechanism of drop formation from the jet, and for the prediction of the mean diameter of drops, when organic liquid is injected through a nozzle into turbulent pipe flow of water.

The mechanism of drop formation is characterized as a function of the velocity at the nozzle top relative to the continuous phase velocity as follows: (a) drop formation controlled by the turbulent pressure of continuous phase flow acting on the jet, (b) drop formation by the amplification of the unstable waves appeared on the jet, and (c) drop formation of the spray type. For each region classified above the mean diameters of drops are correlated with velocities of both liquids, liquid properties, and nozzle diameter.

Flow of Rarefied Gas between Two Parallel Plates, S. Iuchi, T. Kanki (Himeji Inst. of Tech.) and S. Miki (Toyo Engineering Co.)

Kagaku Kōgaku, 36, 996~1003 (1972)

A flow of rarefied gas between two parallel plates was analyzed. In analysis, it is assumed that the mechanism of momentum transport is specified by the Newton's law even in the transition flow regime. In this paper, a new model is offered, in which a transport distance of physical quantities is introduced into a calculation of viscosity. The transport distance includes a modified coefficient ϵ which is related to an effect of molecular-wall collision upon a mechanism of momentum transport of gas molecules.

Although it may be predicted that ϵ is not concerned with types of collision but also with accommodation coefficient, an explicit discussion of physical meaning of modified coefficient has not been given.

But it was found out by experiment that the value of ϵ is constant in all flow regime, and so that a model in this paper is very useful in a technical treatment.

The equation of flow calculated using present theory for some typical values of ϵ is in fair agreement with the solution of the Boltzmann-equation which is analyzed using the BGK-model and the hard sphere model.

Experiments of Plasma Heat Transfer by Thermocouple, A. Kanazawa (Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 36, 1004~1009 (1972)

The heat input rates to a spherical probe immersed in an atmospheric argon plasma of which temperature is 13,200°K at maximum were measured by means of the copper-constantan thermocouple, applying the potentials ranging from -30V to 5V. The conclusions were obtained that the heat input rates to the electrically floating probe coincide fairly well with that calculated by the Back's theory, and that, at the highly negative potential, 65% of the joule heating generated around the probe is added to the probe.