緒 言

工業的ガス吸収操作においては、気-液間の温度差、ガスの溶解または放散、溶媒の蒸発または溶媒蒸気の凝縮、化学反応などに起因する熱移動が起こり、非等温系操作となる場合が多い。

著者ら¹⁾はさきに向流または並流接触の非等温系吸収操作において、ガス側と液側における伝熱および物質移動の抵抗が無視できず、また溶媒の相変化をも考慮すべき場合の図式計算法を提案したが、本報では気、液が十字流に接触する非等温系ガス吸収操作の図式計算法について考察した結果を報告する。

従来提案されている非等温系の十字流気-液接触操作の計算法としては、Zivi ら²⁾、Schechter ら³⁾、林ら²⁾による総括移動容量係数に準拠した方法や、著者の1人³⁾の各個境界容量係数に基づいた方法がある。しかし、これらの方法はいずれも空気-水系の計算にしか適用できず、また林ら²⁾は等温系吸収操作、Wnek ら⁴⁾は水冷却およびアンモニアの等温系放散操作を十字流接触によって行う場合の取り扱い方を提案しているが、これらはいずれも総括移動容量係数を用いた数値計算による近似解法であり、十字流接触の非等温系吸収操作の計算には適用できない。

1. 基礎的諸関係

吸収操作の対象となるガスが不溶性同伴ガス、溶質ガスおよび溶媒蒸気の3成分から成る場合には、その湿り比熱 C_H およびエンタルピー i はそれぞれ次の2式で表される。

$$C_H = C_a + C_s Y + C_o H \quad (1)$$

$$i = C_H(t_g - t_0) + q_0 Y + r_0 H \quad (2)$$

ここで q_0 および r_0 はそれぞれ t_0 [°C] における吸収熱および溶媒の蒸発潜熱である。

C_a , C_o , C_s , q_0 および r_0 を一定とみなして、Eq. (2) を x について偏微分すると、近似的に次式が得られる。

$$\frac{\partial i}{\partial x} = C_H \frac{\partial t_g}{\partial x} + q_0 \frac{\partial Y}{\partial x} + r_0 \frac{\partial H}{\partial x} \quad (3)$$

Fig. 1 に示すような十字流接触の断熱吸収塔におい

て、気-液間の伝熱と物質移動が起こる界面積が等しく、塔内の気、液の流れ方向およびこれらに垂直な方向における温度勾配、ならびに濃度勾配による伝熱、ならびに物質移動、熱拡散による物質移動、界面抵抗などは無視することができ、かつまた気、液両相における溶質ガスと溶媒の拡散が相互の移動速度に効果的に影響しないものとして、二重境界モデルによって取り扱うと、塔の微小要素 $1 \cdot dx \cdot dz$ におけるガス側の移動速度について次の諸関係が成り立つ。

ガス側における溶質ガスの移動速度については、

$$-G \frac{\partial Y}{\partial x} \Big|_s = k_{ra} (Y - Y_i) \quad (4)$$

溶媒蒸気の移動速度については、

$$G \frac{\partial H}{\partial x} \Big|_s = k_{Ha} (H_i - H) \quad (5)$$

顕熱移動速度については、

$$-GC_H \frac{\partial t_g}{\partial x} \Big|_s = h_{ga} (t_g - t_i) \quad (6)$$

ここで

$$h_a/k_Y \cdot C_H = \alpha \quad (7)$$

$$k_H/k_Y = \beta \quad (8)$$

とにおいて、ガスの変形エンタルピー i' を次式

$$i' = C_H(t_g - t_0) + (q_0/\alpha)Y + r_0(\beta/\alpha)H \quad (9)$$

で定義すると、気-液界面における変形飽和エンタルピー i'_i は次式で与えられる。

$$i'_i = C_H(t_i - t_0) + (q_0/\alpha)Y_i + r_0(\beta/\alpha)H_i \quad (10)$$

Eqs. (4), (5) および (6) を Eq. (3) に代入し、 $C_{Hi} = C_H$ とおけば、Eqs. (7)~(10) の関係から、エンタルピー変化速度は次式で表される。

$$G \frac{\partial i}{\partial x} \Big|_s = k_{ra} \cdot \alpha (i'_i - i') \quad (11)$$

Fig. 1 Schematic diagram of a cross-flow contactor

* <Method of Calculations for Nonisothermal Gas Absorption in Cross-Flow Contactors>
Received on August 31, 1973

** Hikoji Inazumi (正会員) and Takanori Suzuki (正会員)
Dept. of Chem. Eng., Tokyo Inst. of Tech., Tokyo, Japan

Fig. 2 Modified enthalpy vs. temperature diagram

また気-液界面における平衡関係は一般に次式

$$Y_i = f_i(X_i, t_i) \quad (12-a)$$

$$H_i = f_i(t_i, X_i)^* \quad (12-b)$$

で与えられるから、気-液界面における変形飽和エンタルピーは、一般に次式で表される。

$$i'_i = f_i(t_i, X_i) \quad (13)$$

いま Eq. (11) を Eq. (6) および (4) で除すと、次の2式が得られる。

$$\frac{\partial i}{\partial t} \bigg|_s = \frac{i' - i'_i}{t_a - t_i} \quad (14)$$

$$\frac{\partial i}{\partial Y} \bigg|_s = \alpha \frac{i' - i'_i}{Y - Y_i} \quad (15)$$

Eq. (14) は t_a-i 座標上における (t_a, i) のガスの変化方向を与え、また Eq. (15) は $Y-i$ 座標上における状態 (Y, i) のガスの変化方向を与える。

次に $LC_L dt_L \gg C_L(t_L - t_0)dL$ の場合には、気-液間の熱収支は次式で近似できる。

$$G \frac{\partial i}{\partial x} \bigg|_s = -LC_L \frac{\partial t_L}{\partial x} \bigg|_s \quad (16)$$

また液側における伝熱速度を次式

$$-LC_L \frac{\partial t_L}{\partial x} \bigg|_s = h_{La}(t_L - t_i) \quad (17)$$

で表すと、Eqs. (11), (16) および (17) から次式を得る。

$$(i' - i'_i)/(t_L - t_i) = -h_{La}/\alpha \cdot k_{Ya} \quad (18)$$

Eq. (18) は $i'-t$ 座標上の点 (i', t_L) と変形飽和エンタルピー曲線 $(i'_i \text{ vs. } t_i)$ 上の点 (i'_i, t_i) とを結ぶ直線(タイ・ライン)を与える。

また気-液間の物質収支は次式

$$G \frac{\partial Y}{\partial x} \bigg|_s = -L \frac{\partial X}{\partial x} \bigg|_s \quad (19)$$

で与えられるから、液側物質移動速度を次式

$$L \frac{\partial X}{\partial x} \bigg|_s = k_{Xa}(X_i - X) \quad (20)$$

で表すと、Eqs. (4), (19) および (20) より次式を得

* ガス吸収の場合には一般に X_i が小さいので、通常 $H_i \approx f_i(t_i)$ としてよい。

る。

$$(Y - Y_i)/(X - X_i) = -k_{Xa}/k_{Ya} \quad (21)$$

Eq. (21) は $X-Y$ 座標上の操作線 (Y vs. X) 上の点 (X, Y) と平衡曲線上の点 (X_i, Y_i) とを結ぶ直線(タイ・ライン)を与える。すなわち、Eqs. (12) および (13) の平衡関係と Eqs. (18) および (21) の関係から気-液界面状態を推算できる。

またガス本体における溶媒蒸気の濃度は、Eqs. (1) および (2) から得られる次式

$$H = \frac{\{i - (C_a + C_b Y)(t_a - t_0) - q_0 Y\}}{\{C_v(t_a - t_0) + r_0\}} \quad (22)$$

によって求められ、ガスの変形エンタルピー i' は Eqs. (2) および (9) から C_H の項を消去して得られる次式によって求められる。

$$i' = i + \{(1 - \alpha)q_0 Y + (\beta - \alpha)r_0 H\}/\alpha \quad (23)$$

次に塔内における i' と t_L の対応関係(操作線)は、 Δx および Δz を小さくすれば、Eqs. (11), (16) および (23) よりそれぞれ近似的に次式によって求められる。

$$\Delta i'_s = \Delta i'_i + \{(1 - \alpha)q_0 \Delta Y\}_s + (\beta - \alpha)r_0 \Delta H\}_s / \alpha \quad (24-a)$$

$$\Delta i'_s = (k_{Ya} \cdot \alpha / G)(\Delta x)(i'_i - i') \quad (24-b)$$

$$-dt_L\}_s = (k_{Ya} \cdot \alpha / LC_L)(\Delta z)(i'_i - i') \quad (25)$$

また、塔内における Y と X の対応関係は、 Δx および Δz を小さくすれば、Eqs. (4) および (19) よりそれぞれ近似的に次式によって求められる。

$$-\Delta Y\}_s = (k_{Ya} / G)(\Delta x)(Y - Y_i) \quad (26)$$

$$\Delta X\}_s = (k_{Ya} / L)(\Delta z)(Y - Y_i) \quad (27)$$

2. 図解法の手順

次に上述の諸関係を用いて、十字流接触式吸収塔による非等温吸収操作の場合のガス、液および気-液界面の状態を図解的に逐次追跡して、装置の大きさを決定する方法を述べる。

1) 予備の手続き まず、Figs. 2 および 3 に示すように縦軸に変形エンタルピー i' 、横軸に温度 t の座標軸、ならびに縦軸に Y 、横軸に X をとった座標軸を用意する。

2) 操作線の設定 Fig. 2 および Fig. 3 の座標上に Fig. 1 上の点 a における条件 (t_{L1}, i'_1) および (X_{L1}, Y_1) をとって、それぞれの点を a とし、両図上の点 a から縦軸および横軸に平行に $\overline{ab}$ および $\overline{ac}$ を引き、またこれらの図上にそれぞれ X_i をパラメータとする i'_i 対 t_i および t_i をパラメータとする Y_i 対 X_i の平衡曲線を書いておく。次に両図上の点 a から Eqs. (18) および (21) の右辺の値 $-(h_{La}/\alpha \cdot k_{Ya})$ および $-(k_{Xa}/k_{Ya})$ の勾配をもつ直線 $\overline{ah}$ を引き、 $\overline{ah}$ と両図上の平衡曲線群との交点を求めれば、それぞれの図から X_i 対 t_i の関係が求まる。真の界面状態 (X_i, t_i) は上述の両者

を満足すべきであるから、これらの値を t_i-X_i 座標上に点綴し、これら2曲線の交点から a におけるガスが接する界面の状態 $(t_{i,1-1}, X_{i,1-1})$ 、したがって $Y_{i,1-1}$, $i'_{i,1-1}$ も求まる。

次に、ここで得られた $(i'_{i,1-1}-i'_1)$ および $(Y_1-Y_{i,1-1})$ を Eqs. (24)~(27) に用いて、 $\Delta i'_1$, Δt_{L1} , ΔY_1 および ΔX_1 を求め、Fig. 2 上の点 a から $\overline{ae}=\Delta i'_1$ となるように点 e (t_{L1}, i'_{2-1}) をとり、また点 a から $\overline{af}=\Delta t_{L1}$ となるように点 f $(t_{L1,1-1}, i'_1)$ をとる。同様に Fig. 3 上に $\overline{ae}=\Delta Y_1$, $\overline{af}=\Delta X_1$ となるように点 e および f をとる。

次に、Figs. 2 および 3 上の点 e および f よりタイ・ライン ek および fl を引き、前と同様にして界面状態を求め、この条件を Eqs. (24)~(27) に入れて $\Delta i'_2$, Δt_{L2} , ΔY_2 および ΔX_2 を求め、 $\Delta i'_2$ と Δt_{L2} および ΔY_2 と ΔX_2 を用いて Figs. 2 および 3 上の点 g を定めれば、点 e, f, g はそれぞれ Fig. 1 上の e, f, g 点における条件を与える。

次に、Fig. 1 上の e 点を出発点として、上述の手順を繰り返す、逐次 $fg\cdots$ の曲線を求めれば、この曲線は $z=z_2$ における操作線となる。まったく同様にして、逐次 $z_3, z_4, \dots, z_0$ における操作線を求めればよい。

3) ガスの状態変化の追跡 $z=z_1$ における塔内のガスの状態変化の追跡法を述べる。Fig. 4 に示すように縦軸にエンタルピー i および i' 、横軸に温度 t およびガスの溶質濃度 Y の座標軸を用意し、その上に Fig. 1 上の a 点におけるガスの条件 $A(t_{a1}, i_1)$ および $A'(t_{a1}, i'_1)$ をとる。この図上に点 $P'(t_{i,1-1}, i'_{i,1-1})$ をとり、 A' と P' を結べば $\overline{A'P'}$ の勾配は $(i'_{i,1-1}-i'_1)/(t_{a1}-t_{i,1-1})$ となり、Eq. (14) の左辺を与えるから、点 A から $\overline{AP'}$ に平行に、かつ $i_{2-1}=i_1-\Delta i_1$ となるように線分 $\overline{AE}$ を引けば、ガスの x 方向の微小変化後の状態点 $E(t_{a,2-1}, i_{2-1})$ を得る。

一方また、本図上にガスの初期条件 $A''(Y_1, i_1)$ および $A'''(Y_1, i'_1)$ と界面条件 $P'''(Y_{i,1-1}, i'_{i,1-1})$ をとり、 A''' と P''' を結べば $\overline{A'''P'''}$ の勾配は Eq. (15) の左辺の $1/\alpha$ に相当するから、 A'' から $\overline{A'''P'''}$ の勾配の α 倍をもって $\overline{A''E''}$ を引けば、点 $E''(Y_{2-1}, i_{2-1})$ は状態 E のガスの溶質濃度 Y_{2-1} を与える。また溶媒蒸気の濃度 H_{2-1} は Eq. (22) に以上で求めた諸値を入れて求めることができるので、E なるガスの必要な条件はすべて求められる。

以後は Δx ごとに順次上述の手続きを繰り返して、 $x=x_0$ になるまで逐次追跡すれば、 $z=z_1$ における $i-t_0$ 曲線 $AE\cdots B$ および $i-Y$ 曲線 $A''E''\cdots B''$ が求まる。

Fig. 3 Gas phase composition vs. liquid phase composition diagram

Fig. 4 Gas enthalpy vs. temperature and gas phase composition diagram

以後は以上に述べた手続を Δz ごとに繰り返して、 $z=z_0$ になるまで続けられればよい。

なお、以上ではガスの $i-t_0$ 関係と $i-Y$ 関係の追跡方法を述べたが、後者については Fig. 4 中において、 A'' から左側へさきに求めた ΔY_1 を用いて $Y_{2-1}=Y_1-\Delta Y_1$ の垂線を引き、これと点 E を通る水平線との交点を求めれば、この点は上述の点 E'' に相当する。したがって以後このような手続きを継続すれば、 $i-Y$ 曲線を求めることができる。

3. 本計算法の適用例

前述のように本計算法によれば、逐次図解法によって設計計算を行うことができるが、この十字流接触の場合には前報⁶⁾の向、並流接触の場合に比べて計算が煩雑であるので、電子計算機を使用すれば、この計算はかなり能率的に行うことができる。

Fig. 5 Liquid, gas and interfacial temperature

Fig. 6 The concentration of solute gas and solvent vapor in mixed gas, and the concentration of solute gas in liquid

ここでは NH_3 ガスと空気との混合ガスから NH_3 を水によって吸収分離する操作に例をとり、本計算法に基づいて電子計算機を使用して設計計算を行う方法について述べる。

3.1 操作条件

吸収装置としては微分接触式十字流気-液接触装置を用い、Tables 1-a, 1-b および 1-c に示すような操作条件のもとで、断熱吸収を行うものとしてガスおよび液の塔内および塔出口における諸条件を求めてみる。

なお、容量係数の値を適切に選ぶためには、まず塔内の平均的条件を適当に仮定して、各容量係数を算出し、これらを用いて本計算を行い、得られた塔内の平均的条件のもとで算出した容量係数の値と、計算に用いた値とを比較し、両者の差が大きい場合には、塔内の平均温度を仮定し直して、上述の手続きを繰り返す、両者の差が

Table 1-a Given conditions in the illustration

$x_0=1.5$	$dx=0.05$	$x_0=1.0$	$dx=0.05$
Total pressure=1 atm		$G=142$	$L=278$
$t_{G1}=50.0$	$Y_1=0.0596$		$H_1=0.0192$
$t_{L1}=25.0$	$X_1=0$		

Table 1-b Physical properties

$C_p=6.95$	$C_s=8.69$	$C_v=8.11$	$r_0=10,800$	$q_0=8,430$
------------	------------	------------	--------------	-------------

Table 1-c Capacity coefficients of transfer

$h_{Ga}=7.50 \times 10^3$	$k_{Ga}=1.03 \times 10^3$	$h_{La}=8.66 \times 10^4$
$k_{La}=4.28 \times 10^3$	$k_{Xa}=8.77 \times 10^3$	

設計計算の許容誤差以内になる程度に一致させることが望ましい。

3.2 計算結果

まず Table 1 の値を用いて Eqs. (7), (8), (18) および (21) における α , β , h_{La}/ak_{Ya} , k_{Xa}/k_{Ya} を求めると、それぞれ

$$\alpha=2.42 \quad \beta=2.41$$

$$h_{La}/ak_{Ya}=83.6 \quad k_{Xa}/k_{Ya}=2.05$$

ここで、 NH_3 -水系の平衡濃度曲線および空気-水系の飽和湿度曲線は Table 1-a の範囲内では、近似的に次式で表される。

$$Y_i = \exp(0.0514 t_i - 1.30) X_i \quad (28)^*$$

適用範囲は

$$5 < t_i < 35^\circ\text{C}, \quad 0 < X_i < 0.05$$

$$H_i = 1.61 \exp(0.0643 t_i - 5.51) \quad (29)^{**}$$

適用範囲は

$$5 < t_i < 35^\circ\text{C}$$

ここでプログラム作製上、比較的困難なことおよび誤差が生じやすい点は、Figs. 2 と 3 の関係から気-液界面状態を試行錯誤法によって求める手続きである。

Tables 1-a ~ 1-c の条件を用い、2. に従って計算を行った結果を Figs. 5 ~ 8 および Table 2 に示した。

Fig. 5 は塔内におけるガスおよび液の温度の分布状態を示したもので、本図が示すようにガス温度は複雑に変化し、その最小値と最大値が存在することから、ガス側の伝熱に関する移動単位数の計算を行うことは困難であることがわかる。

Fig. 6 はガスおよび液の溶質ガス濃度とガス中の溶媒蒸気濃度の分布状態を示すもので、本図から塔内に溶媒蒸気濃度の最大値が存在することがわかる。すなわち、この場合には溶媒蒸気が飽和状態に達した後、ガスは液による冷却によって過飽和状態に達し、蒸気が凝縮し始めていることがわかる。したがって、ガス中に溶媒の微小液滴が含まれることを避けたい場合には、操作条件の設定にあたって、あらかじめこのような現象が起こらないようにガスおよび溶媒の入口温度の選定に十分に配慮する必要がある。

Figs. 5 と 6 に見られる上述の現象は十字流接触操作

* 使用データ：藤田，化学工学，27，110（1963）

** 使用データ：“化学工学便覧”，改訂3版，p.595（1968）

Table 2 Terminal conditions calculated

$t_{0L_{av}} = 28.3$	$Y_{L_{av}} = 0.0101$	$H_{L_{av}} = 0.0406$
$t_{2L_{av}} = 32.0$	$X_{L_{av}} = 0.0166$	

に現れる特性と考えられる。

Fig. 7は塔内における溶質ガスの単位容積あたりの拡散速度の分布を示すものであるが、位置によってかなり著しい偏りがある。したがってどのように高さ z_0 と長さ x_0 を選ぶべきかは、このような図上でできるだけ大きい拡散速度が含まれるような (z/x) を選定することが望ましい。

Fig. 8はこの操作条件のもとで種々の z と x を組み合わせた寸法の塔を去るガスと液の平均溶質濃度の値を示すものであり、これをFig. 7と照合して目的条件に対して適切な z_0 と x_0 の組み合わせを選定するのに便利である。

結 言

混合ガス中の可溶成分が1種類の場合の十字流接触非等温吸収操作の図式計算法を提出するとともに、その適用例を示して本計算法の実際の運用の参考に資した。

本計算法を工業装置の設計計算に広くかつ正確に活用するためには、同一系についての種々の温度における気-液平衡データならびに非等温系における物質移動係数、物質移動を伴う場合の伝熱係数の正確な値を推定できる必要があり、また溶質ガスと溶媒蒸気の拡散流束がかなり大きく、相互の干渉を無視できない場合には、これに配慮する必要がある。

なお、本報ではガスが吸収され、溶媒が蒸発する場合について述べたが、溶媒蒸気が逆に凝縮する場合についても、またガスが溶液から放散される場合に対しても、まったく同様に適用することができる。

Nomenclature

a	= area of interphase contact	$[m^2/m^3]$
C_a	= specific heat of inert gas	$[kcal/kg\text{-moles of inert gas}\cdot^\circ C]$
C_b	= specific heat of solute gas	$[kcal/kg\text{-moles of solute gas}\cdot^\circ C]$
C_H	= specific heat of mixed gas defined by Eq. (1)	$[kcal/kg\text{-moles of inert gas}\cdot^\circ C]$
C_L	= specific heat of liquid solution	$[kcal/kg\text{-moles of solvent}\cdot^\circ C]$
C_v	= specific heat of solvent vapor	$[kcal/kg\text{-moles of solvent vapor}\cdot^\circ C]$
G	= superficial mass velocity of inert gas	$[kg\text{-moles of inert gas}/m^2\cdot hr]$
H	= concentration of solvent vapor in mixed gas	$[kg\text{-moles of solvent vapor}/kg\text{-moles of inert gas}]$

Fig. 7 Contours of absorption rate per unit volume in a cross-flow contactor

Fig. 8 Contours of average concentration of solute gas in outlet gas and liquid

h	= individual coefficient of heat transfer	$[kcal/m^2\cdot hr\cdot^\circ C]$
i	= enthalpy of mixed gas	$[kcal/kg\text{-moles of inert gas}]$
i'	= modified enthalpy of mixed gas	$[kcal/kg\text{-moles of inert gas}]$
k_H	= individual coefficient of mass transfer of solvent vapor for gas phase	$[kg\text{-moles of solvent vapor}/m^2\cdot hr\cdot \Delta H]$
k_x	= individual coefficient of mass transfer of solute gas for liquid phase	$[kg\text{-moles of solute}/m^2\cdot hr\cdot \Delta X]$
k_y	= individual coefficient of mass transfer of solute gas for gas phase	$[kg\text{-moles of solute}/m^2\cdot hr\cdot \Delta Y]$

L = superficial mass velocity of liquid
 [kg-moles of solvent/m²·hr]
 m = absorption rate per unit volume
 [kg-moles of solute gas/m³·hr]
 q = heat of solution of solute
 [kcal/kg-moles of solute]
 r = latent heat of vaporization of solvent
 [kcal/kg-moles of solvent]
 t = temperature [°C]
 t_0 = reference temperature [°C]
 X = concentration of solute in liquid
 [kg-moles of solute/kg-moles of solvent]
 x = effective depth measured from the inlet of gas
 [m]
 x_0 = effective depth of tower [m]
 Y = concentration of solute in gas
 [kg-moles of solute/kg-moles of inert gas]
 z = effective height measured from the inlet of liquid
 [m]
 z_0 = effective height of tower [m]

α = ratio defined by Eq. (7)

β = ratio defined by Eq. (8)

<Subscripts>

g = gas phase

l = gas-liquid interphase

z = liquid phase

0 = values at t_0

$1,4$ = inlet and outlet of contactor, respectively

Literature cited

- 1) Hayashi, Y., E. Hirai and H. Sueyoshi: *J. Chem. Eng. Japan*, **5**, 137 (1972)
- 2) Hayashi, Y. and E. Hirai: *Kagaku Kōgaku*, **37**, 314 (1973)
- 3) Inazumi, H.: "Kagaku Kōgaku Enshu 1" p.74, Maruzen (1969)
- 4) Inazumi, H., T. Suzuki and S. Yamaguchi: *Kagaku Kōgaku*, **36**, 768 (1972)
- 5) Schechter, R.S. and T.L. Kang: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1373 (1957)
- 6) Wnek, W.J. and R.H. Snow: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, **11**, 343 (1972)
- 7) Zivi, S.M. and B.B. Brand: *Refrig. Engrs.*, **18**, 31 (1956)

水素ガスによるマグネタイトの還元反応について*

千 田 信**・只 木 楨 力**
 前 田 四 郎**

東北大学工学部 化学工学科

緒 言

水素ガスによる酸化鉄還元反応の速度論的解析は、殻状モデル⁸⁾、均相モデル⁹⁾あるいは中間モデル^{6,7)}などをもとにして行われることが多い。しかし、反応途中の固体試料断面を顕微鏡により観察すると、必ずしも反応進行状態がこれらのモデルに従うとは限らないことが報告されている¹⁾。本研究においても、比較的緻密なマグネタイト試料を水素ガスで還元したところ、結晶粒界にそって反応が進行する現象がみられ、しかも反応速度曲線（反応率対時間の関係を示す曲線）がシグモイド型で、殻状モデルなどによる解析が困難なことがわかった。

さらに、この粒界にそって反応する現象は水蒸気濃度が高いほど顕著となり、反応初期における誘導期が長く

なる傾向を示した。

このような粒界にそう反応に関する報告は少なく、わずかに Hedden ら^{2,3)}のものがみられるが、彼らは反応初期における誘導期についてはほとんど論じておらず、主に誘導期以後の反応主期に関する速度解析を行っている。また、水蒸気の影響についても、反応主期に関して吸着現象を考慮した速度式を提出しているが、水蒸気濃度と粒界の反応性との関連については述べていない。

そこで本研究では結晶粒界の反応性と水蒸気濃度の関係について調べ、それらと速度曲線の形状との関連について、ある程度明らかにしたので報告する。

1. 試料作製法

試料は少量の水を混合した市販マグネタイト試薬を、ディスクペレタイザーで球状に成型し、70°C で3時間乾燥したのち、一酸化炭素5.5%を含む炭酸ガス気流中で焼成して作製した。この際の焼成温度は1,000°C、1,300°C および1,400°C で、焼成時間は2時間と一定

* <On the Reduction of Magnetite with Hydrogen>
 Received on August 6, 1973

化学工学協会第37年会（名古屋，1972年4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