

Wicke-Kallenbach 法によるコークスおよび 還元鉄の有効拡散係数の評価

重野 芳人* 小林 三郎* 武田 幹治**
後藤 廣*** 大森 康男*

Evaluation of Effective Diffusivities of Gases in Coke and Reduced Iron by Wicke-Kallenbach Method. By Yoshihito SHIGENO, Saburo KOBAYASHI, Kanji TAKEDA, Hiroshi GOTO and Yasuo OMORI.

Diffusive fluxes through a glass filter, a disk of coke and reduced iron made of iron oxide pellet were measured by Wicke-Kallenbach method in the temperature range of 18~150°C. Based on the results obtained, the effective diffusivities in the porous media at high temperature were estimated. The results are summarized as follows.

1) In the Ar-He system, the ratio of the diffusive fluxes was found to obey the "square-root law" that the diffusive flux ratio for binary mixtures is equal to $(M_1/M_2)^{1/2}$, but to deviate from that law in the CO-CO₂ system. The deviation for the latter system might be attributed to surface diffusion of gaseous molecules.

2) Permeability of Ar and He in formed coke was measured. This data and the measurement of diffusive flux were analysed by the dusty gas model. By use of the calculated parameters characterizing a porous media in the model, the ratio of surface diffusion flux to total flux was estimated to be 20% for CO₂ and 7% for CO, respectively.

3) The correlation between diffusibility and porosity was established for unreacted and gasified formed cokes. The effective diffusivity was found to be proportional to $T^{1.5}$. From the results the effective diffusivity at 1000°C was estimated and then compared with the data obtained according to the overall reaction rate of coke with CO-CO₂ mixture. These values were found to be in close agreement.

4) The diffusive flux of CO-CO₂ system through the iron reduced at 600, 800, and 1000°C by H₂ was measured. Effective diffusivity was found to be proportional to $T^{1.5-1.7}$. The effective diffusivities at high temperature thus estimated were compared with the values determined both by use of a canister and according to overall reduction rate of iron oxide pellets by H₂.

(Received June 10, 1983)

1. 緒 言

酸化鉄ペレットの還元反応、コークスのガス化等の多孔質体の製錬気固反応速度を知るうえで、細孔内ガス拡散速度は化学反応速度と共に重要な因子である。

多孔質体のガス拡散は、触媒反応においても重要で、従来から多くの研究がおこなわれて来た¹⁾。しかし、冶金反応のように高温では、測定手法に多くの制約を受ける。有効拡散係数(多孔質体の拡散係数)の測定法を大別すると、(i) 数式モデルを用いて、総括反応速度の測定値に適合する有効拡散係数を得る方法²⁾、(ii) 有効拡散係数を直接求めるカニスター法³⁾になる。こ

選鉱製錬研究所報告 第893号 日本金属学会昭和53年第83回秋期大会(1978.10.4)にて一部発表

*東北大学選鉱製錬研究所

**東北大学大学院工学研究科(現在川崎製鉄株式会社)

***東北大学大学院工学研究科(現在三井金属鉱業株式会社)

1) 原納淑郎: 反応工学, (1968), 101. 化学同人

2) たとえば Takahashi, R.; Yagi, J.; Omori, Y.: Trans. ISIJ, **14** (1974), 26.

3) Olsson, R. G.; McKewan, W. M.: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 1518.

の方法は対象とする多孔質体を耐熱性の一端閉塞のセルに接着し、セル内へ拡散する反応ガスとセル内に予め封入された化学反応物質との化学反応による生成ガスの逆拡散をもたらす重量変化を測定する。室温測定ではその他に、(iii) 多孔質体の両側にそれぞれ種類の異なるガスを流し、通過する拡散流束を測定する Wicke-Kallenbach 法がある。(i)の方法は、反応の素過程を正確に表現した数式モデルでは適切な有効拡散係数が得られる。(ii)の方法は、セル内の化学反応とガス拡散が十分速いことを前提とし、直接拡散量を測定することができる。しかし後述するように、この方法はセルが一端閉塞のため、試料中に圧力勾配を生ずる問題点がある。方法 (i), (ii) は共に反応を伴う方法であるのに対し、反応を伴わない方法 (iii) は有効拡散係数評価の基準的方法といわれている。しかし装置上の制約のため、高温での測定は行われていない。

このように、高温における有効拡散係数の正確な値を求めるためには、それぞれの方法による測定値を総合的に判断することが重要と考えられる。高温における測定では、著者の一部はコークスのソリューションロス反応速度の解析⁴⁾ または酸化鉄ペレットの還元反応速度の解析²⁾ あるいはカニスター法により多孔質体の有効拡散係数を求めている。かかる観点から本研究では (iii) の Wicke-Kallenbach 型装置を使用し、ガラスフィルター、成型コークスの Ar-He, CO-CO₂ 系の拡散流束および透過率の測定を行った。さらに成型コークス、酸化鉄ペレットを水素還元した鉄相中の CO-CO₂ の有効拡散係数を室温から 150°C の範囲で求めた。この結果から高温の有効拡散係数を推定し、上記 (i) または (ii) の方法で求められた値との比較検討を行った。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の概念図を示す。拡散流束の測定方法は、2成分系ガスの等圧下における定常相互拡散を利用する Wicke-Kallenbach 法である。①のシリンダーからの CO₂ と CO または Ar と He を、②のオリフイスメーターを経て③の拡散セルに導入する。ここを出たガスの一部を⑥のガスクロマトグラフに送り、ガス濃度を測定し、これとガス流量から拡散流束を算出した。使用したガスは純度 99.9% 以上の Ar, He, CO と 99.99% 以上の CO₂ である。ガスクロマトグラフの精度は ±10ppm である。セル内の差圧は④の傾斜型マノメーターで測定し、等圧になるようにガス圧を調整した。室温での測定は拡散セルを恒温槽に入れ、18±0.5°C に温度コントロールした。室温以上で測定する時は拡散セルを⑤に示す電気炉に入れ、最高 150°C まで加熱した。温度制御範囲は目的温度から ±2°C 以内であった。測温は直径1mmのアルメルクロメル熱

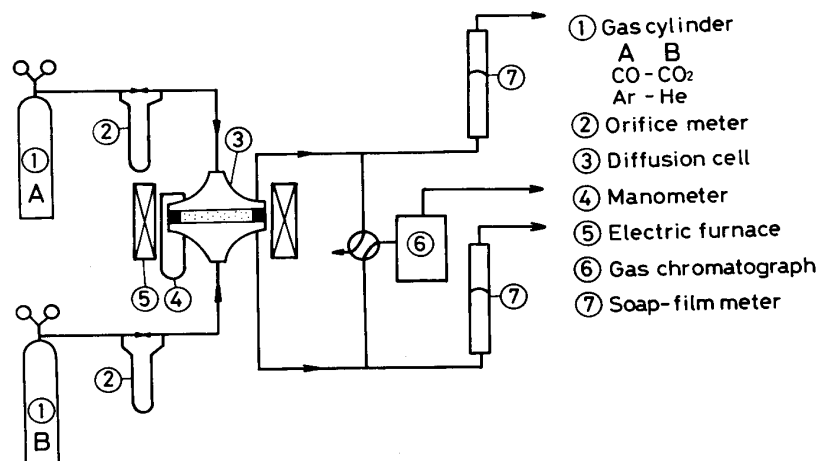


Fig. 1 Experimental apparatus.

4) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **64** (1978), 187.

5) 高橋礼二郎, 可児 明, 八木順一郎, 大森康男: 選研彙, **31** (1975), 98.

電対をセル内に挿入し、試料の近傍で行った。

透過率の測定は同一の装置により、次の方法で行った。単一ガスを使用し、拡散セルの一方のガス出口をふさぎ、ガス圧を上昇させる。試料を通過し、他方の出口から出たガスの流量を⑦の石鹼膜流量計で測定し、透過率を求めた。

拡散セルは真鍮製で、ガスをシールする部分にはシリコンゴムを使用し、200°C程度までは耐熱可能にした。試料表面でのガス流れを極力均一にするため、試料の中心軸より任意の半径の位置におけるガスの流れ断面積が等しくなるように設計した。

試料の作成および固定方法は次に述べる。a) 粒子径 20~50 μ m, 直径 20mm のガラスフィルター* を、中心に穴を開けたアクリル樹脂板中にエポキシ系接着剤で固定した。b) 成型コークスを直径 20mm 厚さ数 mm の円板状に加工した。この一部は CO₂ 気流中で、気孔率分布を均一にするために低反応速度で (700°C で 288hr) ガス化し、気孔率を大きくした。これらの試料のまわりに成型用シリコンゴムでリングを形成した。c) 高橋ら⁵⁾ がカニスターの実験で使用したのと同じ塩基度 (=CaO/SiO₂) 約 1.0 の自溶性ペレットを直径約 10mm, 厚さ数 mm の円板状に加工し、これを水素気流中で 600, 800, 1000°C の各温度で金属鉄まで還元した。以後この試料を還元鉄と称する。これを中心部に穴を開けた成型用シリコンゴム製円板にシリコン接着剤で固定した。水素還元の理由は、カニスター法⁵⁾ および単一粒子の還元⁸⁾ で用いられたのと同じ還元鉄組織で有効拡散係数の比較をするためである。

3. 実験結果

3.1 多孔質体のガス拡散流束比の検討

3.1.1 基礎式

多孔質体を毛細管の集合とみなし、多孔質体のガス拡散を毛細管内のガス分子運動論により取り扱う方法が一般に行われて来た。しかし多孔質体と毛細管の集合は形状が異なるため、この取り扱いにも限界がある。最近 Evans ら⁶⁾ は気孔構造を計算機によりシミュレーションし、その有効拡散係数をモンテカルロ法を用いて理論的に推算し、既往の実測値と比較している。

一方、Mason らは、細孔構造には言及せず、多元系気体の拡散方程式で 1 成分を巨大分子 (dust 粒子) と考え、多孔質体をこの粒子で置き換えることにより、Knudsen 拡散から分子拡散領域までの全領域の実験結果を統一的に説明が可能な dusty gas モデルを導いた^{7)~9)}。この中で彼らは従来 Knudsen 拡散領域においてのみ成立すると考えられていた式 (1) の適用範囲を分子拡散領域 (遷移域を含む) まで拡大できることを理論的に示した。

$$\sum_{j=1}^n (J_j M_j^{1/2}) = 0 \quad (1)$$

2 元系のガス拡散の場合、式 (2) のいわゆる平方根則が成立する。

$$J_A/J_B = -\sqrt{M_B/M_A} \quad (2)$$

多孔質体の 2 元系ガスの拡散方程式は一般に式 (3) で表わされる。

*日本理化学器株式会社製 No. 303.

6) Evans, J. W.: *Advances in the Science of Iron and Steelmaking*, Japan-US Seminar, (1983), 125, May 16-20, Kyoto, Japan.

7) Evans, III, R. B.; Watson, G. M.; Mason, E. A.: *J. Chem. Phys.*, **35** (1961), 2076.

8) Mason, E. A.; Evans, III, R. B.; Watson, G. M.: *J. Chem. Phys.*, **38** (1933), 1808.

9) Mason, E. A.; Malinauskas, A. P.; Evans, III, R. B.: *J. Chem. Phys.*, **46** (1967), 3199.

$$J_A = - \frac{c_2 D_{AB} K_A P}{(K_A + c_2 D_{AB}) RT} \nabla y_A + \frac{y_A K_A}{K_A + c_2 D_{AB}} (J_A + J_B) \quad (3)$$

Gunn ら¹⁰⁾ は dusty gas モデルを使いやすい型に整理している。彼らの解析法にしたがい、式(3)を粘性流を含む場合まで拡張し、A成分の全流束について整理すれば、式(4)になる。

$$N_A = - \frac{c_2 D_{AB} K_A P}{(K_m + c_2 D_{AB}) RT} \nabla y_A - \left[\frac{K_A (c_2 D_{AB} + K_B)}{(c_2 D_{AB} + K_m)} + \frac{c_0 P}{\mu} \right] \frac{y_A}{RT} \nabla P \quad (4)$$

この式で右辺第1項はモル分率の勾配による拡散を、第2項は全圧勾配による拡散と全圧の勾配による粘性流の和を意味する。

等圧で2元系ガスの拡散流束は、式(4)で $\nabla P = 0$ とおき、次の式(5)で表わされる。

$$J_A = - \frac{c_2 D_{AB} K_A P}{(c_2 D_{AB} + K_m) RT} \nabla y_A \quad (5)$$

式(5)を境界条件： $z=0$ で $y_A=1$ 、 $z=L$ で $y_A=0^*$ で積分すると式(6)が得られる。

$$\frac{e^{\psi}(1-m)}{e^{\psi}-1} - 1 = \frac{c_2 D_{AB}}{K_A} = \frac{c_2 D_{AB}}{c_1} \sqrt{RT/M_A} \quad (6)$$

$$\text{ここで} \quad \psi = J_A R T L (m-1) / c_2 D_{AB} P \quad (7)$$

$$m = \frac{M_A}{M_B} \quad (8)$$

式(6)~(8)において、 J_A を測定すれば、 c_1 、 c_2 の関係式が得られる。

透過率の測定では、単一ガスを使用するので、 $\nabla y_A = 0$ $y_A = 1$ となり、式(4)をこの条件で、境界条件： $z=0$ で $P=P_1$ 、 $z=L$ で $P=P_2$ で積分すれば、次の式(9)が得られる。

$$\frac{N \sqrt{MRT}}{\Delta P} = \frac{c_1}{L} + \frac{c_0}{L^2} \left(\frac{PL}{\mu} \sqrt{\frac{M}{RT}} \right) \quad (9)$$

$$\text{ここで} \quad \Delta P \equiv P_1 - P_2 \quad (10)$$

$$\bar{P} \equiv \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (11)$$

である。

3.1.2 拡散流束の測定

Fig. 2, Fig. 3 には試料としてガラスフィルターおよび成型コークスを用いた場合の拡散流束とセル内のガス流量の関係を示す。Fig. 3のCO₂の測定結果を除き、いずれのガスについてもガス流量1(l/min)以上では流量に依存しない一定の拡散流束が得られる。つまり境膜内物質移動抵抗が無視できるようになる。Table 1 には測定結果を拡散流束比に直し、一括して示した。ただし Table 1 に示したCO₂の場合は一定の流束になってはいないが、ガス流量1.8(l/min)で近似的に一定流束とみなした。

Ar-He系に対しては式(2)の平方根則が成立するが、CO-CO₂系の場合には成立せず、COよりも分子量の大きいCO₂の拡散流束がむしろ大きい。これは4章で詳しく述べるが、表面拡散の影響と考えられる。実際の冶金反応ではCO-CO₂系の拡散が重要であるが、多孔質体の細孔

*拡散流束のガス流量依存性が無視しえる領域では、バルク中と試料表面上のガス濃度は等しいと考えられる。本実験では試料を通して拡散したガスのバルク中の濃度は0.1%以下であり、0とみなし得る。

10) Gunn, R. D.; King, C. J.: AICHE J., 15 (1969), 507.

Table 1 Comparison of measured and theoretical ratios of the diffusive fluxes.

	$-J_{He}/J_{Ar}$		$-J_{CO}/J_{CO_2}$	
	$\sqrt{M_{Ar}/M_{He}}$	measured	$\sqrt{M_{CO_2}/M_{CO}}$	measured
glass filter	3.16	3.02	1.25	0.80
formed coke	3.16	3.04	1.25	0.87

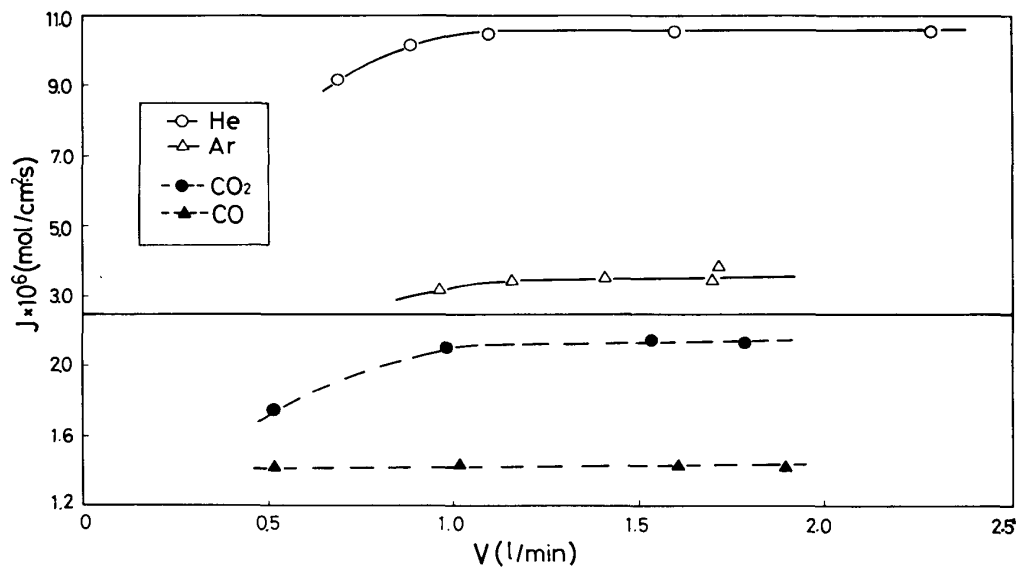


Fig. 2 Relation between diffusive flux through a glass filter and gas flow rate.

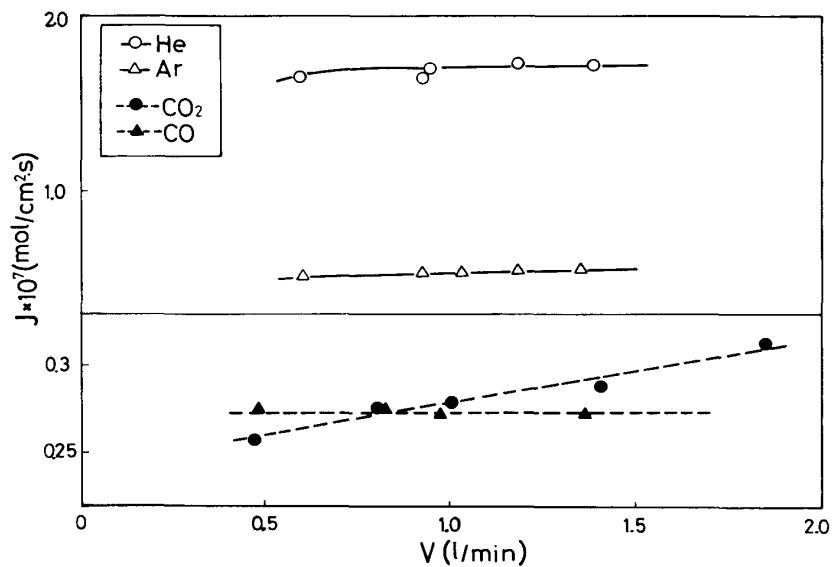


Fig. 3 Relation between diffusive flux through formed-coke and gas flow rate.

構造に関するパラメータ, c_0 , c_1 および c_2 を得るには, Ar-He 系のような非吸着性のガスを使用しなければならない。

3.1.3 透過率の測定

Fig. 4 には Ar および He ガスを使用した場合の透過ガスの流束と差圧の関係を示す。式 (9) によれば, ΔP が小さい時, \bar{P} は一定と見なせるので, N と ΔP は比例することを示し, Fig. 4 の結果もこれを裏付ける。また式 (9) は, 右辺の括弧内の無次元数と左辺の無次元数の間には

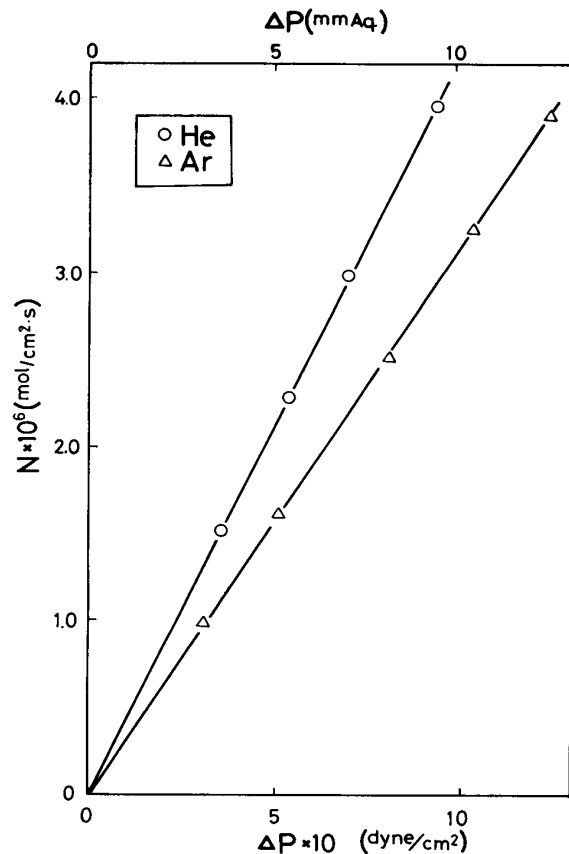


Fig. 4 Relation between permeant flux and pressure difference.

直線関係があることおよびその切片と傾きより c_0 と c_1 の得られることを示す。石田ら^{11),12)}はこのような方法で透過流束と \bar{P} の関係から酸化鉄充填層の各パラメーターを求めているが, 精度のよい測定のためには全圧の変化巾を非常に大きくとる必要がある。そこで本研究では, ΔP の小さな範囲であれば, 式 (9) の右辺が一定と見なせることに着目し, M を変化させる方法で Ar と He の 2 種類のガスの $N/\Delta P$ から c_0 , c_1 を決定した。

以上に述べた方法により, 成型コークスでは $c_0=6.7 \times 10^{-9}$ (cm²) $c_1=1.4 \times 10^{-4}$ (cm) $c_2=1.6 \times 10^{-3}$ (-) を得た。これらの計算に必要な相互拡散係数および粘度は, Hirschfelder の相互拡散係数の推算式¹³⁾と Hirschfelder の粘度の推算式¹⁴⁾を用いて 18°C の値を算出した。これらの数値は $D_{\text{He-Ar}}=1.1 \times 10^{-3}$ (cm²·s⁻¹), $\mu_{\text{Ar}}=2.21 \times 10^{-4}$ (g·cm⁻¹·s⁻¹), $\mu_{\text{He}}=1.94 \times 10^{-4}$ (g·cm⁻¹·s⁻¹) である。

以上求めた数値を使用して, 成型コークスのガス拡散機構を検討できる。式 (3) の右辺第 1 項で

$$\frac{c_2 D_{AB} K_A}{K_A + c_2 D_{AB}} = c_2 D_{AB} / \left(1 + \frac{c_2 D_{AB}}{K_A} \right) \quad (12)$$

第 2 項で

$$\frac{y_A K_A}{K_A + c_2 D_{AB}} = y_A / \left(1 + \frac{c_2 D_{AB}}{K_A} \right) \quad (13)$$

となる。各々のガスで $c_2 D_{AB}/K_A$ を求めれば, He では 10^{-4} , Ar では 2.9×10^{-4} となり, いずれの場合も 1 に対し無視し得る大きさである。この比は高温では増大するものの, たとえば, 1000°C では室温での値の 6 倍程度であり, 同様に無視し得る。したがって式 (3) は本研究で

11) 中野義夫, 石田 愈, 白井 隆: 化工第39年会講演概要集 (1974), 251.

12) 佐藤享司, 石田 愈, 白井 隆: *ibid.*, (1974), 254.

13) Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N.: *Transport Phenomena*, (1960), 511, John Wiley & Sons, Inc.

14) Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N.: *ibid.*, 23.

対象とする温度域では次の式 (14) で近似し得る。つまりこの領域では Knudsen 拡散抵抗は無視できる。

$$J_A = - \frac{c_2 D_{AB} P}{RT} \nabla y_A + y_A (J_A + J_B) \quad (14)$$

式 (14) を境界条件: $z=0$ で $y_A=0$, $z=L$ で $y_A=1$ で積分すれば, 次の式 (15) を得る。

$$c_2 D_{AB} = \frac{RTL(J_A + J_B)}{P \ln(-J_B/J_A)} \quad (15)$$

式 (14), (15) で, J_A , J_B には, 等圧条件での Wicke-Kallenbach 型の装置による実測値をそのまま適用できる。なお, 表面拡散が存在する場合, c_2 は必ずしも多孔質体の構造因子ではないため, $c_2 D_{AB}$ は $(D_{AB})_e$ で示した。この場合は, Knudsen 拡散が無視できるにもかかわらず $(D_{AB})_e \neq (D_{BA})_e$ である。

3.2 反応させたコークスの CO-CO₂ の有効拡散係数

Fig. 5 に CO-CO₂ を使用した場合の成型コークスの気孔率 ϵ と拡散率の関係を示す。試料は未反応およびガス化した成型コークスである。室温 (18°C) 等圧で, J_{CO} を測定し, Table 1 に示す $-J_{CO}/J_{CO_2}=0.87$ と式 (15) から $(D_{CO-CO_2})_e$ を求め, これから拡散率を算出した。ここで $D_{CO-CO_2}=0.144 \text{ (cm}_2 \cdot \text{s}^{-1})^{13}$ を使用した。また ϵ は試料の幾何形状と試料重量より求めた。このときコークスの真密度には 1.94 g/cm^3 を使用した。 ϵ と拡散率の関係を最小 2 乗法で整理したところ, 次の式 (16) を得た。

$$(D_{CO-CO_2})_e / D_{CO-CO_2} = 0.32 \epsilon - 0.093 \quad \sigma = 0.0094 \quad (16)$$

Fig. 6 に未反応コークスの有効拡散係数の温度依存性を示す。測定温度範囲は室温から 150°C ま

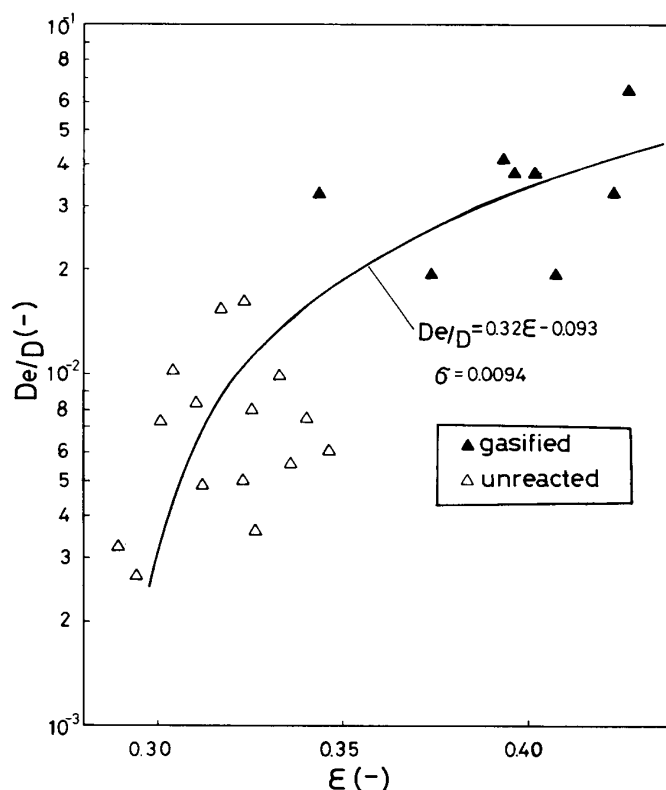


Fig. 5 Correlation between diffusibility of CO-CO₂ system and porosity of formed-coke.

であるが、この範囲では $(D_{\text{CO-CO}_2})_e$ は T の 1.5 乗に比例する。ガスの相互拡散係数の温度依存性は、理論的には T の 1.5~2.0 乗の範囲にあり¹⁵⁾、また Knudsen 拡散係数の温度依存性は T の 0.5 乗であるから、本研究結果は分子拡散域における温度依存性と一致している。

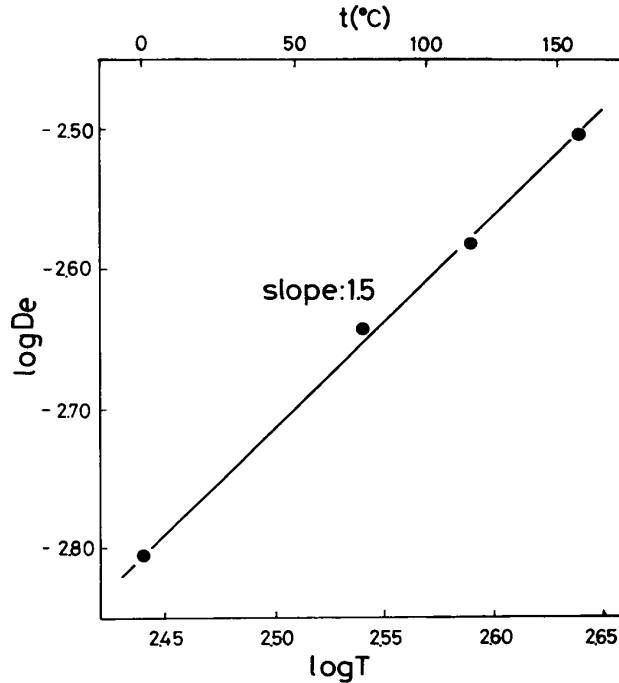


Fig. 6 Temperature dependence of effective diffusivity for unreacted formed-coke.

3.3 酸化鉄ペレットを水素還元し作成した金属鉄の CO-CO₂ の有効拡散係数

Fig. 7 に還元鉄の CO-CO₂ ガスの有効拡散係数を示す。横軸は試料作成の還元温度を示してい

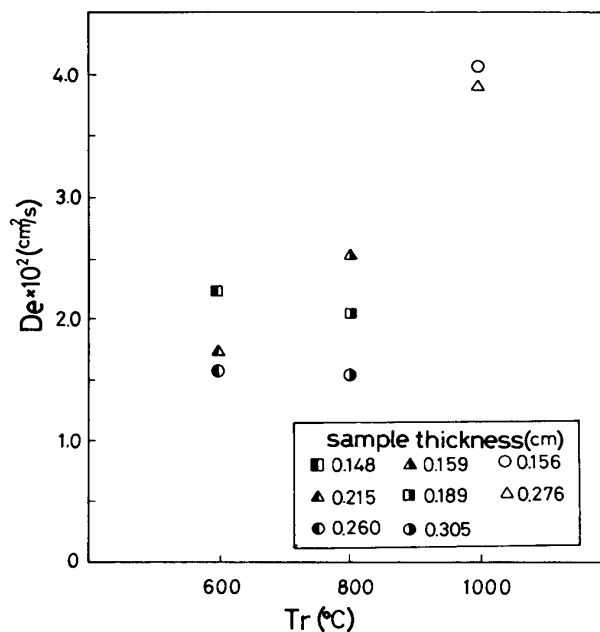


Fig. 7 Effective diffusivities of CO-CO₂ system in the iron reduced from iron oxide pellets by H₂ at various temperatures.

15) 佐藤一雄：物性定数推算法，(1974)，130，丸善。

る。還元温度の高い試料の方が有効拡散係数も大きくなる。これは高温還元を試料ほど平均細孔径が増大することに起因していることが高橋ら⁵⁾により確かめられている。同一温度での還元試料についても、測定値にばらつきがあるため、その平均値を Table 2 に示した。

Table 2 Effective diffusivities of CO-CO₂ in the reduced iron. The specimens were made of the pellets reduced at the temperatures shown in the first column.

Reduction temperature (°C)	Sample thickness (cm)	Effective diffusivity (cm ² /s)	Averaged effective diffusivity (cm ² /s)
600	0.184	0.023	0.018
	0.215	0.017	
	0.260	0.015	
800	0.159	0.025	0.020
	0.189	0.020	
	0.305	0.015	
1000	0.516	0.040	0.040
	0.276	0.039	

Fig. 8 にはそれぞれの試料の有効拡散係数の温度依存性を示す。還元鉄の場合、有効拡散係数は T の 1.5~1.7 乗に比例しており、分子拡散の温度依存性とほぼ一致する。

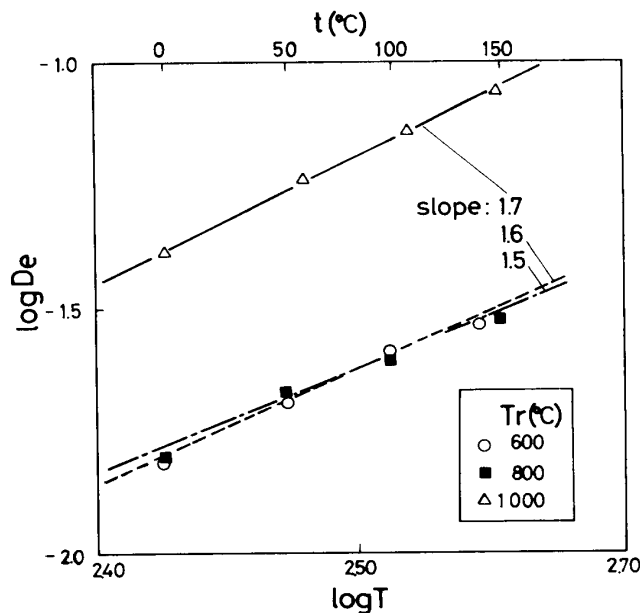


Fig. 8 Temperature dependence of effective diffusivity of CO-CO₂ system measured with the same specimens shown in Fig. 7.

3.4 室温における測定値の高温への外挿

小林ら⁴⁾は、成型コークスの CO₂ によるガス化の総括反応速度から、数式モデルにより有効拡散係数を求めている。彼らの結果によれば、 $\epsilon=0.335$ のコークスの 1000°C 以上における拡散率は 1.2×10^{-2} となり、 $(D_{\text{CO-CO}_2})_e$ は $2.5 \times 10^{-2} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ となる。ここで 1000°C での相互拡散係数として $D_{\text{CO-CO}_2} = 2.08 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ を用いた。一方 $\epsilon=0.335$ の場合の室温での有効拡散係数

を式 (16) から求め, これが T の 1.5 乗に比例することから 1000°C での $(D_{\text{CO-CO}_2})_e$ として $2.1 \times 10^{-2} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ を得る. この両者は良い一致を示す.

同様にして, 還元鉄に関する室温での測定値を, 各ペレットの温度依存性にしたがって高温へ外挿した値を Table 3 に示した. 高橋ら²⁾ は H_2 による酸化鉄ペレットの還元反応速度を未反応核モデルにより解析し, $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ の有効拡散係数を求めている. また彼ら⁵⁾ はカニスターを用いて $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の有効拡散係数を直接求めている. これらの結果から拡散率を算出し, $D_{\text{CO-CO}_2}$ を掛けることにより CO-CO_2 の有効拡散係数に変換した値も Table 3 に同時に示した*. 各方法で求められた値を比較すれば, 600°C では本研究の値はかなり大きい, $800, 1000^{\circ}\text{C}$ では三者は比較的良い一致を示す. これらの比較検討は 4 章で行う.

Table 3 Comparison of the estimated effective diffusivities of CO-CO_2 system in the reduced iron with the both values determined by canister method and according to the overall reduction rate of iron oxide pellet by H_2 . The diffusivities shown in the third and fourth columns are those of $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ system converted into CO-CO_2 system. The temperatures designate also the reduction temperature of the pellet.

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Effective diffusivity of CO-CO_2 system (cm^2/sec)		
	Present work	Canister ⁵⁾ method	Calculated ²⁾ according to overall reaction rate
600	0.14	0.053	
800	0.16	0.27	0.23
1000	0.55	0.57	0.46

4. 考 察

Turkdogan ら¹⁶⁾ はカニスター法により各種炭材 (電極黒鉛, 冶金用コークス, 木炭) の CO-CO_2 系および $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の有効拡散係数を測定している. 彼らは電極黒鉛試料で有効拡散係数が本研究と同様, $T^{1.5}$ に比例することを確かめ, またガスの系によらず同一の拡散率を得ることも報告している. しかしカニスター法は, 高温での測定が容易であるという長所を有する反面, 次の欠点も持つ. すなわち反応容器が一端閉塞であるため, ガス流束が等モル対向流となり, 分子量の差が大きい場合試料内に圧力勾配によるガス流れが生ずる. したがって CO-CO_2 系のように分子量比が 1 に近い場合には有効拡散係数に対するガス流れの影響は小さいが, $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系のような場合, 分子量の差が大きいためガス流れの影響も大きいと思われる. また透過率が小さい場合, 圧力勾配は大きくなる. しかし現時点では有効拡散係数に対するガス流れの影響の定量的な評価はされていない. なお総括反応速度から求めた有効拡散係数もカニスターの場合と同様, 圧力勾配によるガス流れの影響を考慮する必要がある.

Table 3 でカニスター法および総括反応速度による $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の有効拡散係数を CO-CO_2 系の有効拡散係数に変換する際, $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の拡散率を使用した, 圧力勾配によるガス流れの影響は考慮しておらず, 今後の課題として検討するつもりである.

一方, Wicke-Kallenbach 法では等圧条件で各々のガスの拡散流束が測定できるので, ガス流

*金属鉄に関しては, 有効拡散係数の温度依存性から分子拡散領域であることを推定し, 解析した.

れの影響の無い有効拡散係数を求められ、また表面拡散量の評価が可能である¹⁷⁾。すなわち本研究で Ar-He 系で求めた拡散率 ($c_2=1.55 \times 10^{-3}$) を使用すれば、表面拡散が無いと仮定した場合の CO, CO₂ の拡散流束 J'_{CO} , J'_{CO_2} が式 (15) から算出できる。これと実測値 J_{CO} , J_{CO_2} との差をとれば、表面拡散流束 $J_{CO}^{(S)}$, $J_{CO_2}^{(S)}$ を求めることができる。結果を Table 4 に示す。坂下ら¹⁸⁾は CO₂-H₂ と C₂H₄-H₂ の2種類のガスの組合せで、ガラスビード焼結体中の CO₂ および CH₄ の表面拡散流束の割合を測定している。彼らの結果によれば、CO₂ は 11%, CH₄ は 7% が表面拡散である。本研究結果も表面拡散の割合はかなり大きいことを示している。

Table 4 Ratio of the surface diffusion flux to the total diffusive flux in the case of formed-coke.

Gas	Total diffusive flux J_i (mol·cm ⁻² ·s ⁻¹)	Flux of surface diffusion $J_i^{(S)}$ (mol·cm ⁻² ·s ⁻¹)	$\frac{J_i^{(S)}}{J_i} \times 100(\%)$
CO	2.5×10^{-8}	1.8×10^{-9}	7.2
CO ₂	2.3×10^{-8}	4.7×10^{-9}	20

表面拡散係数の温度依存性に関し、実際に問題に適用できるだけの定量的な研究は現時点では見当たらない。Wicke ら¹⁷⁾あるいは坂下ら¹⁸⁾によれば有効拡散係数はガス相有効拡散係数, $(D_{AB})_e^V$ と有効表面拡散係数 $(D_{AB})_e^S$ の和として表わされる。すなわち次の式 (17) が成立する。

$$(D_{AB})_e = (D_{AB})_e^V + (D_{AB})_e^S \quad (17)$$

しかし、有効拡散係数の温度依存性は相互拡散係数の温度依存性、すなわちガス相有効拡散係数の温度依存性にはほぼ一致することから、表面拡散係数の温度依存性も式 (17) を考慮すればこれらと大きく変わることは無いと考えられる。したがって吸着性のガスの場合にも、本研究のように室温における拡散流束の測定と有効拡散係数の温度依存性を確かめることにより、高温での有効拡散係数の推定が可能である。

5. 結 言

Wicke-Kallenbach 法により、ガラスフィルター、CO₂ でガス化した成型コークスおよび酸化鉄ペレットを水素還元して得た還元鉄の拡散流束を測定した。また室温より 150°C までの CO-CO₂ の有効拡散係数の温度依存性を測定し、高温での有効拡散係数の推定を試みた。結果を以下に示す。

1. 室温、等圧条件でガラスフィルター、成型コークスについて、Ar-He 系と CO-CO₂ 系の拡散流束を測定したところ、Ar-He 系では“平方根則”が成立するが、CO-CO₂ 系では成立しないことが分った。

2. 成型コークスの透過率を Ar と He のそれぞれの場合について求め、拡散流束の測定結果と合せ、dusty gas モデルにより解析した。この結果を利用し、全流束のうち表面拡散流束の占める割合を求めたところ、CO で 7%, CO₂ で 20% であった。平方根則からのずれは、この表面拡散による影響であろうと推定される。

16) Turkdogan, E. T.; Olsson, R. G.; Vinters, J. V.: Carbon, 8 (1970), 545.

17) Wicke, E.; Kallenbach, R.: Kolloid-Z., 2 (1941), 135.

18) 坂下邦夫, 荒井 深, 小林晴夫: 化学工学, 31 (1967), 920.

3. 成型コークスおよびこれを低温でガス化し、気孔率を増大した試料を使用し、CO-CO₂の拡散率と気孔率の関係を求めた。また室温から150°Cの範囲で有効拡散係数は $T^{1.5}$ に比例した。これらの結果から1000°Cにおける有効拡散係数を推定し、総括反応速度から求められた研究結果と比較したところ、両者は良く一致した。

4. 600, 800, 1000°Cで水素還元した還元鉄の有効拡散係数を測定した。また室温から150°Cの範囲で有効拡散係数は $T^{1.5\sim 1.7}$ に比例した。これらの結果から600, 800, 1000°Cにおける有効拡散係数を推定し、高温での直接測定結果および総括反応速度から求められた結果と本研究結果を比較し考察した。

なお本研究を進めるに当り実験に御助力賜った東北大学選鉱製錬研究所助手高橋礼二郎博士ならびに技官照井敏勝氏に深く感謝致します。最後に、酸化鉄ペレットの御供試について株式会社神戸製鋼所に対し、また高炉用成型コークスの御供試について住友金属工業(株)に対し謝意を表します。

記 号

添字 i はガス成分 i を示す。

$(D_i)_e$: 有効拡散係数	$(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
D_{ij} : ガス成分 i - j の相互拡散係数	$(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
J_i : 拡散流束	$(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
K_i : Knudsen 拡散係数 ($=c_1 \sqrt{RT/M_i}$)	$(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
K_m : $K_i y_j + K_j y_i$	$(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
L : 試料厚さ	(cm)
M_i : 分子量	$(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
N_i : 全流束	$(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
P : 全圧	$(\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-2})$
R : ガス定数 8.31×10^7	$(\text{erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1})$
T : 温度	(K)
V : ガス流量	$(\text{Nl} \cdot \text{min}^{-1})$
p_i : 分圧	$(\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-2})$
y_i : モル分率	(—)
μ : 粘度	$(\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
ϵ : 気孔率	(—)
c_0 : 式(5)の係数で D'Arcy permeability の比例定数 (cm^2)	
c_1 : Knudsen 拡散係数の比例定数	(cm)
c_2 : 拡散率	(—)

c_0, c_1, c_2 は多孔質体の構造によって決まるパラメーターである。また一般に $(D_i)_e^{-1} = (c_2 D_{ij})^{-1} + K_i^{-1}$ であるが分子拡散域では $(D_i)_e = (D_j)_e = c_2 D_{ij}$ が成立する。