

八幡製鉄東京研究所 近藤 真一〇須賀田正泰
鶴 義明

自溶性焼結鉱中の主要構成成分の一つである三種の二元系カルシウム・フェライトの被還元性について種々の報告があるが、その実験条件とデータ解析について速度論的に不十分なものが多い。そこでガス流量の影響を除いた実験データから計算によって化学反応抵抗と生成反応内の拡散抵抗を分離してそれぞれの数値及びその活性化エネルギーを求めた。実験装置は、常用理化製熱天秤を用いた。反応皿は、底部に150メッシュの金網をはりたもので、その上に試料(68~100メッシュ)を出来る限り薄くのせる。試料は、白金ルツボ中で試薬の $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と Fe_2O_3 を混合焼成して作成したものであり、その組成は、それでは $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ である。X線によつて確認している。還元条件は、 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で、使用した鉱石量は、30~70 mgでガス流速の影響を除去するためには、一定還元率に達する時間(鉱石量対ガス流量)の比を半対数プロットしてガス流量無限大に外そうして還元曲線を求めた(Fig-1)。

これらの反応曲線について、單一化学反応と生成反応内のガス拡散の混合律速であるとして解析し、反応抵抗と拡散抵抗を求めた。使用した反応式は、

$$\frac{r_0}{k_c \cdot d \cdot \Delta C} - (1 - (1 - R)^{\frac{1}{2}}) + \frac{r_0^2}{6d \cdot D_e \cdot \Delta C} [3\{(1 - (1 - R)^{\frac{1}{2}})\} - 2R] = \theta$$

$$z = 1 = \frac{r_0}{k_c \cdot d \cdot \Delta C} = \theta_{0R}, \quad \frac{r_0^2}{6d \cdot D_e \cdot \Delta C} = \theta_{0D}$$

θ_{0R}, θ_{0D} は、鉱石粒が反応又は拡散のみを考慮したときの反応完了時間と示す。Fig-1の(a)は、各実験結果を示す。ここで θ_{0R}, θ_{0D} から反応定数として $1/\theta_{0R}, 1/\theta_{0D}$ を求めて各々のカルシウム・フェライトについて活性化エネルギーを求めたのが Fig-2 である。

結果として被還元性について、最終還元到達時間では、従来からいはれていたように $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 < 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の順である。反応初期については、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ はほとんど同じである。又同一試料では、温度の高くなるにつれて反応律速から次第に拡散律速に切り($\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ は例外)、同一温度では、 CaO の多く含まれるにつれて拡散律速型に近づく。

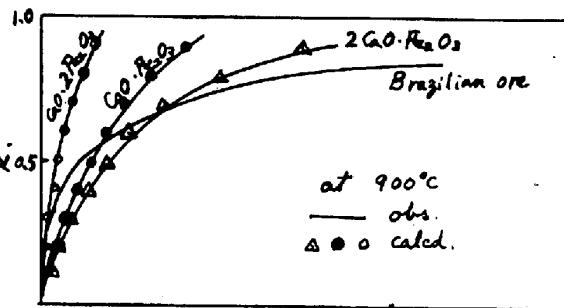


Fig-1 Reduction curves 60 sec

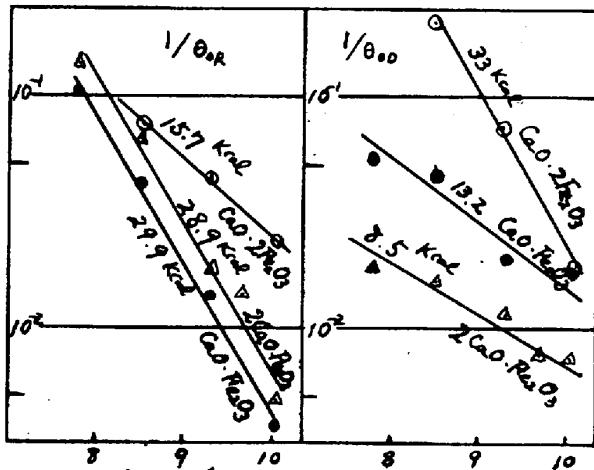


Fig-2 Effect of temperature