

(58) 溶融酸化鉄の固体炭素による還元反応

八幡製鉄(株) 東京研究所 近藤 真一 ○須賀田正泰
杉山 喬

緒言；高炉における酸化鉄の還元反応のうちシャフト部以下の溶解帯における酸化鉄の還元反応速度を求めるために前報¹⁾では、先づ溶融状態での Fe-Si-O スラグ中の FeO の固体炭素による還元について報告した。実験は、スラグの還元と攪拌の両方の目的で回転黒鉛棒を使った。そして黒鉛棒の回転を速めると次に還元速度は速くなるが、或一定の回転数以上ではほぼ一定の還元速度をもつこと、反応次数は一次よりも二次を考える方がより良く実験値を整理出来ることわかったが、今回はこの Fe-Si-O スラグに、CaO, Al₂O₃, MgO 等を加えた多元系の場合について実験を行い溶融状態での FeO の活量を推定して実験結果をまとめた結果がより良くまとまるので報告する。

実験結果と考察；実験は、或酸化鉄濃度のものから出発して長く実験を行えば、反応次数等を求めるのには良いが、黒鉛棒の消耗とか、スラグ自身の体積の減少が起って同一の条件で充分長く実験を行なうことが出来ないで黒鉛棒の減少が原寸の 10% 程度までの範囲の還元量の値を使った。得られた結果を整理するにあたって酸化鉄の還元速度は、そのスラグ中の酸化鉄の濃度に比例する即ち一次反応を考えて実際に得られたデータから最小自乗法により反応速度を求めた。このようにして求めた速度定数は反応を一次反応としたときの反応速度を表わすと同時に、濃度変化の小さい所での値であることから実験したスラグ中酸化鉄の還元速度を示す値と考えられる。

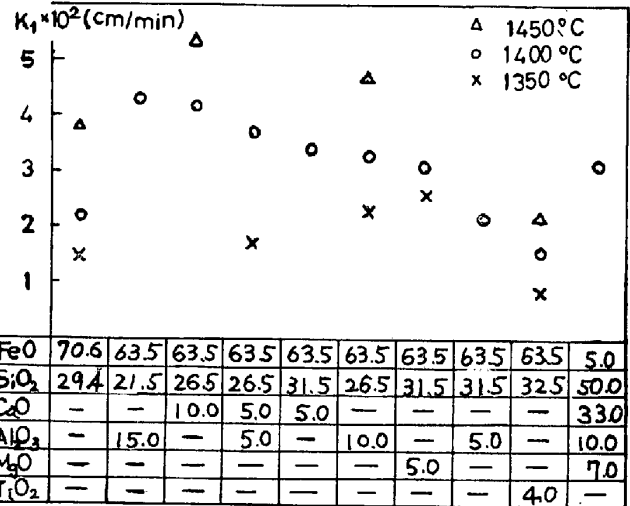


図 1 添加元素の影響

この値が CaO 等の添加でどのように変るを示したのが図 1 である。同一の FeO 濃度のときその反応の速さは、Fe-Si-O スラグの 2~0.8 倍に變化しており、CaO > Al₂O₃ > MgO > TiO₂ の順で還元速度に影響を与えていることがわかる。反応の速さを考えたときは良いが、反応が FeO 濃度の一次に比例すると考えると同一の速度定数をもたねばならず、反応が FeO 濃度に一次と仮定したことに矛盾する。そこで酸化鉄の活量の一次に比例すると考えたと $-(1/A)(d\eta_{FeO}/dt) = k_a \cdot \gamma \cdot N_{FeO}$ が成立する。ここで各温度における活量係数 γ の値がわかるとよいが、目的にあった値がなかったので、この γ が求められた温度での γ と N_{FeO} の関係がこの実験の温度範囲にも成立するとし、更に濃度変化が小さいことから γ として実験の初めの濃度に対する値を取ると積分出来る。このようにして求めた反応速度定数 k_a は、スラグ組成によらずほぼ同一の値を示す。この値を温度の逆数に対して実験したのが図 2 でかなり良くまとまることわかる。この図から活性化エネルギーを求めると約 33 Kcal/mol となった。このことからこの実験に使用した成分範囲のスラグ中の酸化鉄の還元速度は、その反応面積と活量の一次に比例していることがわかる。

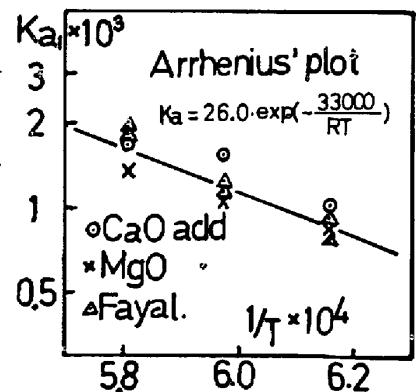


図 2 温度依存性

鉄と鋼 54 (1968) 41

2) K.L. Fetter et al.:

Trans. AIME 145 (1941) 95~
JISI (1953) 217~