

誌上討論

(論文) 溶融酸化鉄の固体炭素による還元の
速度論的研究佐々木 康・岡本 恭典・相馬 胤和
鉄と鋼, 64 (1978) 3, pp. 367~375

【質問】

名古屋大学 森 一美

本研究では、主として還元速度の濃度依存性から反応機構を論じ、律速は SiO_2 濃度の高い場合を除き、ソリューションロス反応そのもの (FeO-SiO_2 系)、あるいは CO_2 の黒鉛表面への移動 (FeO-CaO 系)にあると推定している。この場合、 FeO-SiO_2 系と FeO-CaO 系の比較、とくに著者らの観察しているガス発生によるボイリング現象についての検討があまりなされていないが、この点の議論が本研究ではかなり重要な問題と考える。

Fig. 4, 5 (FeO-SiO_2 系)と Fig. 11, 12 (FeO-CaO 系)の比較から、1) FeO-SiO_2 系の還元速度は FeO-SiO_2 系に比べてかなり大きい、2) FeO-SiO_2 系では SiO_2 濃度および温度への依存性が大きい、3) FeO-CaO 系では濃度温度依存性がほとんどないことがわかる。これは反応生成ガスあるいは生成気泡の挙動が両系で大きく異なることがそのまま反映されたもので、 FeO-SiO_2 系では気泡の反応界面における存在状態が液の粘度、温度により大きく変化し、とくに反応界面からの気泡の離脱速度が全体の反応速度にかなり影響していると考えられるが、いかがであろうか。

【回答】

東京大学 佐々木 康

岡本 恭典(現:久保田鉄工(株))

相馬 胤和

論文にも示しているように FeO-CaO 系の反応においては FeO-SiO_2 系の反応と異なり、ルツボ中にスラグ全体が溶融してプールされた状態で反応が進行しているとは思えない状況にある(Photo. 1参照)。よって、両系におけるみかけ上の反応挙動の著しい違いは、 FeO-CaO 系では試料全体が溶けていないことに起因していると考えられ、バブリング挙動の差によるものではないと言える。(論文中でも述べているように肉眼では FeO-CaO 系ではバブリングは確認できなかった。)

FeO-SiO_2 系の反応に限って離脱速度の影響を考えてみる。Fig. 4の SiO_2 10%のスラグの反応に典型的に見られるように、反応の進行に伴いスラグの粘性などの変化にもかかわらず、長期にわたって反応速度が一定とみなせる領域が存在している。このことはスラグ組成の変化に対応すると考えられる気泡の離脱速度の影響からは説明できない。さらにこの反応速度一定の領域(特に反応速度の速い場合)はガス相は気泡ではなく、定常的

にガス膜を形成していると思われるので、この点からも離脱自体が大きな影響を及ぼしているとは思えない。(ガス膜の形成に関しては E. M. MULHOLLAND¹⁾の観察により確認されており、また、流体力学的な安定性から、ガス発生速度が大きくなった場合、気泡としてガスが離脱するのは不可能でガス膜を形成するようになる²⁾。

もちろん、この場合においても部分的に気泡がスラグ中に存在することは当然考えられ、この気泡によりスラグの Hold-Up がスラグ種によつて異なり、界面積が変化するため、みかけの反応速度が違ってくることは充分考えうる。(続報³⁾の 4.4 参照)

しかし物質移動が律速と考えている FeO 濃度の変化により、反応速度が変化している低 FeO 濃度の領域、特に Fig. 5における SiO_2 30% スラグの 1400°C に見られるような異常に遅い反応は質問者の述べているような、気泡の離脱が困難なために著しく遅くなっていることも考えられる。だが、 FeO を含むスラグのバブリングに関するデータは著しく少なく今の段階において、みかけの反応速度からの判断では推測の域に留まり、断定はできない。

一般にガス発生を伴う反応においては、化学反応自体のみならず、ガス相の存在状態が全体の反応に影響を与えることは明らかであり、今後、この面からも詳しい検討を行いたい。

文 献

- 1) E. M. MULHOLLAND, et al: JISI, (1973) Sep. p. 632
- 2) Y. SASAKI: Met. Trans, 投稿中
- 3) 佐々木 康, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64(1978), p. 376

【質問】

北海道大学 近藤 真一

本論文は、実験方法や結論に相違はあるものの、数年前に同一の問題を研究した私にとって非常に興味深いものでありますが、2, 3の点について御意見をうかがいたいと存じます。

1. 反応速度の FeO 濃度依存性について

化学反応律速領域では還元にとまなう FeO 濃度変化にかかわらず、反応速度が一定であるという実験事実から、ソリューションロス反応律速と断定しておられますが、初期スラグ中 FeO 濃度により反応速度が異なることに対してはどのように解釈されますか?、また、初期 FeO 90%の FeO-SiO_2 系スラグの 70%還元時と初期 FeO 80%のものの約 30%還元時とは、スラグ組成は同一であり、スラグ全量は後者の方が多いいにもかかわ

らず、反応速度は前者の方が後者の2倍近い値となっておりますが、なぜでしょうか？

その理由として S_c の問題が直ちに考えられますが、貴論文において反応の進行中 S_c は一定とされた仮定の妥当性に問題はないでしょうか？

2. FeO のスラグ相内物質移動速度

私どもの行なった回転炭素棒による含 FeO スラグ還元実験では、ある回転数（ここでは限界回転数と仮称）以上で反応速度が一定になることを見出し、この条件下では、反応生成物 CO あるいは還元鉄が炭素表面を蔽うことによる影響およびスラグ相内の物質移動の影響は無視し得ると考えました。

貴論文中で、私どもの仮定は気泡発生のない場合は正しいが気泡発生のある場合はスラグ融体が効果的に攪拌されていないことも充分考えうると述べておられますが、いかなる根拠で断定されたのでしょうか？

私どもは、泡のない場合の物質移動係数（文献から得た実験式による計算値）と、限界回転数以下での実験から得た見かけの物質移動係数とを比較し、反応の速い場合（言い換えれば泡の発生の多い場合）には、気泡はむしろ液の攪拌を助長すると判断しました。

3. 反応機構について

私どもは実験結果をもつとも無理なく説明し得る反応機構として、FeO の C による直接還元をとりましたが、もちろん私どもの実験ではミクロな反応機構を検討するには不十分です。ミクロに見れば直接還元は CO によるガス還元とカーボンソリューションロスとの複合反応であるかも知れませんが、私どもの経験では $k_0 \gg k_c$ と見做しうるほど溶融 FeO のガス還元速度は大きくないように思われてなりません。貴論文中の引用文献(16)を拝見しますと $-dO/dt$ が $\sqrt{V}$ に一次にどこまでも大きくなって行くように見えますが、この場合もガス流速増加にともなう反応界面積の変化を考慮する必要があるのではないかと思います。

なお式(16)は $k_0 \gg k_c$ でなく $S_0 \gg S_c$ でも同じ結論が出せます。貴論文中で述べておられるように、スラグ融体がガス層の上で振動しながら反応するような状態であれば、スラグ中に小気泡の形で捲き込まれるガスもかなり多く、ガス-スラグ接触表面積は大きなものと考えても無理はないように思われます。

【回答】

東京大学 佐々木 康

岡本 恭典(現：久保田鉄工(株))

相馬 胤和

1. 質問1について

反応速度と界面積の関係は主に Hold Up で規定されると思われまゝ。反応速度が増大すると気泡の発生も増大するので Hold Up も増大し、界面積も増加すると考えられます。よつて、反応が遅くなるのに界面積が増大

したり、界面積が減るのに反応が早くなることはなく、みかけの反応速度が一定なら、界面積もほぼ一定と考えても無理はないと思われまゝ。もちろん、界面積はスラグ種により異なると思いますが、続報(引用文献18)の“FeO”と比較した場合、ルツボとの接触面積はルツボの減り方などから判断して、むしろ FeO-SiO₂ 系の方が少し大きいと考えられます。(“FeO”の場合、計算によると¹⁸⁾気泡はスラグ中にほとんど含まれていないのでスラグと炭素の接触面積は全実験中で一番少ないと考えられます)。しかし、初期 SiO₂% が 20, 30 のスラグでは反応速度が“FeO”に比べて予想以上に遅くなつており、単に S_c の減少のみでは説明できません。現時点では、SiO₂ 20, 30% のスラグの反応は物質移動の影響を受けた混合律速になつていていると考えています。

2. 質問2について

黒鉛ルツボ中でスラグを反応させるのと異なり、黒鉛棒をスラグ中に装入して反応させる場合、反応が早くなり黒鉛棒上を完全に気体が覆うと黒鉛棒とスラグはガス層で分離され、スラグ全体は効果的には攪拌されなくなることが考えられます。これは極端な場合ですが、ある程度ガス発生が早くなると同じことが起きると考えられます。質問者ら(引用文献8)の実験において限界回転数以下(本来、回転の影響がでるべき領域)で k_f/k_L が k_c と最も関係があり、回転レイノルズ数には依存しないと報告しています。このことは物質移動は黒鉛棒の回転には無関係で、反応により発生したバブルそのものによる攪拌(しかも、黒鉛棒の周辺だけと思われる)に依存していることを示しています。よつて一定になつた反応速度もその組成のスラグがもつ最大の気泡発生速度による黒鉛棒周辺の攪拌状態で規定されていることは充分考えられると思ひます。

3. 質問3について

MULHOLLAND ら (JISI(1973), p. 632) は FeO を含むスラグを C で還元し、透過 X 線によりスラグと Fe-C はガス膜で完全に分離されていると述べており、また最近 SOMMERVILLE ら (Darken Conference, (1976), p. 83) は FeO 含スラグを C で還元し、その反応速度は SAIN ら (Met. Trans., (1976), p. 235) の得た C のソリューションロス反応とほぼ一致することを報告しています。これらのデータは反応かソリューションロス反応を伴うみかけの直接還元で反応が進行し、しかもソリューションロス反応が律速になることを示しています。もちろん、この形式で反応が進行する場合、 S_c と S_0 は一致する必然性はありませんので、質問者の言われるような状態：つまり反応(6)は容量係数として大きいのでソリューションロスが律速になることも考えられます。しかし、組成が違ふので若干問題はありますが続報(引用文献18)の Photo. 1, Fig. 13 から分かるように反応速度は反応カーボン面積を一定にした時、スラグ中に滞

在していると思われる気泡の量にはあまり依存していません。このことは反応界面より離脱した気泡はすでに平衡ガス組成になっているためと考えられます。よつて近

くにカーボンが存在していない気泡による反応への寄与は少ないと思われます。