

論文

UDC 669.046.558.22 : 546.72-31-14 : 541.127

溶融酸化鉄の固体炭素による還元速度論的研究*

佐々木 康**・岡本 恭典***・相馬 胤和**

Kinetics of Reaction between Iron Oxide Slags and Solid Carbon

Yasusi SASAKI, Yasunori OKAMOTO, and Tanekazu SōMA

Synopsis:

Rates and mechanism of reduction of molten iron oxide slags with solid carbon in the temperature range from 1 400°C to 1 600°C have been studied. The volume of evolved CO gas as a product has been indicated on a gas flow meter, and recorded photographically. For FeO-10 wt% SiO₂ slag, the reduction is controlled by chemical reaction in the range where solid SiO₂ does not precipitate and is controlled by FeO transport process after the range where solid SiO₂ precipitates. For FeO-CaO slag, the temperature dependency on reaction rates is negligibly small, and the product is very porous. The reaction takes place in the form of a chain of reaction consisting in reduction by CO gas and the Boudouard reaction.

1. 緒 言

固体酸化鉄のガス還元についてこれまで多くの報告がなされ¹⁾、その反応挙動についてはほぼ解明されている。一方、液体状態における酸化鉄の還元反応についての研究は実験上の種々の困難な問題点があるためにその定量的評価はほとんどなされていない。しかし、ほとんどの製鉄プロセスにおいても最終的にはスラグとメタルを分離する必要がある、溶融状態の過程が必要となるので、この溶けた状態における反応の機構や、スラグ-メタル分離に関する知識の集積は大変重要である。

これまでにおける溶融酸化鉄の還元に関する研究の多くは低濃度の FeO を含むスラグの還元についてであり、この場合反応機構は FeO の反応界面への移行が律速になるとされている^{2)~4)}。しかし、高濃度 FeO を含むスラグの還元についての報告は非常に少なく^{5)~8)}、又研究者により実験条件(スラグの組成や、試料の重量)が異なっているため、その挙動についての統一的评价が困難である。とくに FeO-CaO 系の 1 400°C 以上における還元についての報告はいままでなされていない。

著者らは先に純粋な酸化鉄の固体炭素による還元反応についてガス分析にもとづいて報告したが⁹⁾、本報では FeO-CaO 系、FeO-SiO₂ 系の 2 元系のスラグ 2 種類を作成し、これらの固体炭素による還元を行い、反応機構

や、CaO, SiO₂ の反応におよぼす影響について検討した。実験の単純化のため、炭素として電極用カーボンより切り出した黒鉛ルツボを用い、スラグと黒鉛ルツボ自体を反応させた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置全体の概略を Fig. 1 に示す。装置は大きくわけて反応装置部分と測定装置部分よりなり、測定部は反応により発生したガス量を測定する乾式ガスメーターと発生したガスの組成を分析する連続赤外線分析計よりなっている。3.1 で詳しく述べるが、発生ガスの組成はほぼ CO ガス 100% であり、再現性を確認したので、それ以後赤外線分析計は使用しなかつた。

反応部の詳細は Fig. 2 に示した。加熱炉として高周

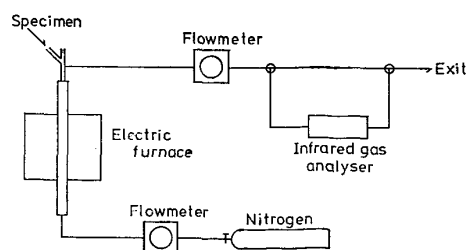


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

* 昭和 52 年 4 月 19 日受付 (Received Apr. 19, 1977)

** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

*** 東京大学工学部 (現: 久保田鉄工(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Kubota, Ltd.)

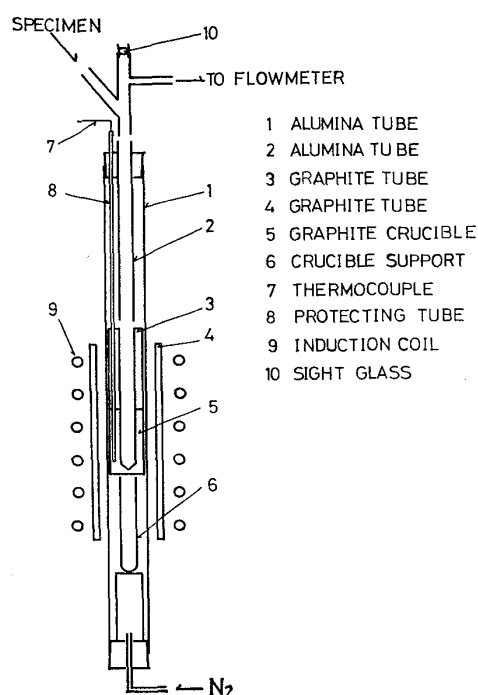


Fig. 2. Cross section of chemical reactor.

波電気炉 (出力 15 kW, 100 kHz) を用いた。Fig. 2 の④の黒鉛筒 (内径 70 mm, 外径 80 mm, 長さ 300 mm) の内側に図には示していないが小径のシャモット管 (内径 60 mm, 外径 70 mm, 長さ 340 mm) をさし込み、さらに黒鉛筒の外側に大径のシャモット管 (内径 110 mm, 外径 120 mm, 長さ 340 mm) を設置し、大径・小径のシャモット管のあいだを黒鉛筒ごと高純度アルミナセメント (99.9% Al_2O_3) で充填した。

加熱はこの黒鉛筒を高周波炉で加熱し、それにより間接的に反応黒鉛ルツボ (外径 40 mm, 内径 22 mm, 高さ 80 mm) を加熱した。小径のシャモット管の内側にアルミナ燃焼管 (外径 50 mm, 内径 42 mm, 長さ 600 mm) を設置し、その中心に黒鉛ルツボを置く。黒鉛ルツボの上にルツボと同じ内外径をもつ黒鉛筒をのせた。これは反応装置内の温度をより均等化するためとソリューションロス反応を起こさせて、たとえば CO_2 が発生したとしても CO_2 を CO に転化させるため、又反応により激しいバブリングが起きるのでそれによる FeO の飛散を防ぐためである。

内径 20 mm の細いアルミナ管をその先端が黒鉛ルツボ上の黒鉛筒の上端にくるようにゴム栓を用いてアルミナ燃焼管に固定し、この細いアルミナ管を通して試料をルツボ中に装入する。細いアルミナ管の上部は 2 つの枝管を持つパイレックス管と接続し、ひとつの枝管の端はゴム管になっており、ピンチコック 2 つを用いて試料の上下をはさみ外気と遮断したままで下のピンチコックを

開くことにより試料をルツボに装入できる。

温度の測定は Pt-Rh 6-30% 熱電対を用いて測定した。黒鉛ルツボの側面に保護管が入る溝をあけ、ルツボの内側の底面の高さに熱電対の先端がくるようにした。又高周波炉からのノイズを防ぐために熱電対と並列に 3 μF のコンデンサーを 2 個つなぎその中点をアースした。

2.2 実験方法

まず窒素約 0.3 Nl/min をアルミナ燃焼管に流しながら所定の温度にまで加熱する。所定の温度に達したところで窒素をとめ、平均径 5~8 mm の塊状の試料約 10g を上部の傾斜管より室温の状態での投入し、この投入時刻を実験開始時刻とする。なお試料を投入するとルツボの温度は約 30~40°C 下がるので、設定温度より 30~40°C 高めの状態から投入し、以後手動ですばやく温度を設定温度に保つように操作した。

投下した試料は熔融後黒鉛ルツボと反応し、還元反応の進行にともないガスが発生するが、このガス発生量を乾式ガスメーターで測定する。測定は発生するガス量に応じて 5 s から 15 s の間隔で乾式ガスメーターの目盛りとその横に設置しているストップウォッチを同時に撮影し、実験終了後フィルムよりその値を読みとり、その値から還元率を算出した。各時間における還元率 R は下記の式より求めた。

$$\Delta R_i = (\Delta \text{CO} / \beta)$$

$$\beta = W \times O_r \times \frac{22.4}{16} \times \frac{273 + T}{273}$$

$$R = \sum_i \Delta R_i$$

ただし ΔR_i は単位時間あたりの還元率増加量 (1/s), ΔCO は単位時間あたりの CO ガス発生量 (1/s), W は装入試料重量 (g), O_r は試料中の被還元酸素の割合, T は室温 (°C), β は理論 CO 発生量 (1) である。この場合 Fe と結合した被還元酸素量から計算した CO ガスの理論発生量 β を還元率 1 として還元率を求めた。ガスの発生がなくなつた時点を実験終了点として、実験をやめ、高周波炉の電源を切った。

2.3 試料

使用した試料は市販の特級試薬 Fe_2O_3 , Fe , CaO , SiO_2 を所定の割合で混合し、再結晶高純度アルミナルツボ中で加熱し、完全溶解させた後水中に投入急冷して作成した。作成した試料は FeO-SiO_2 系 (FeO wt% が 90, 80, 70 の 3 種), FeO-CaO 系 (FeO wt% が 90, 80, 70 の 3 種) である。作成したときの各試薬の重量配合割合を Table 1 に示した。試料の X 線分析によると Wüstite と各種 (FeO , CaO), (FeO , SiO_2) 系化合物のピークはみられたが、 Fe 及び Fe_3O_4 のピークは確認で

Table 1. Mixing ratio of reagent.

FeO (wt%)	weight (g)	CaO or SiO ₂ (wt%)	weight (g)
100	Fe 21.0 Fe ₂ O ₃ 60.5	0	0.0
90	"	10	9.01
80	"	20	20.26
70	"	30	34.76

きなかつた。又湿式分析によると FeO, SiO₂, CaO の量は各ロットにより若干のバラツキはあるがほとんど設定した値の 2% 前後の範囲であつた。ただ、作成した試料中にはアルミナルツボより約 1% の Al₂O₃ が混入されているが、この程度では活量、物性値に大きな変化を与えず、又 KRAINER ら⁵⁾によつても約 4% のアルミナでは反応に変化がないと述べているのでこの試料中のアルミナについては実験結果に影響がないものと思う。装入する試料はその中に含まれる FeO の量がほぼ 10 g になる量にした。たとえば FeO-SiO₂ 系において SiO₂ を 20% 含む試料の実験では FeO 10 g, SiO₂ 2.5 g となり、合計試料重量 12.5 g を投入した。

使用した黒鉛ルツボは電極用カーボンより切り出したもので 99.9% が炭素である。

3. FeO-SiO₂ 系のスラグの還元速度

3.1 温度依存性と濃度依存性について

反応速度は前述のようにガス発生量から求めているので、発生ガス中の組成が一定でないで計算還元率は不正確になる。Fig. 3 に FeO-SiO₂ 系で 1500°C において反応させた時の発生したガス組成の変化を連続赤外線分析計で分析した結果を示した。発生するガスは CO と CO₂ とよりなるが、Fig. 3 からわかるように発生ガス中の CO₂ は最大でも約 0.5% しか出ていないので、発生するガスはすべて CO であるとみなしても大きな誤差はなく、反応速度は発生ガスがすべて CO であるとして

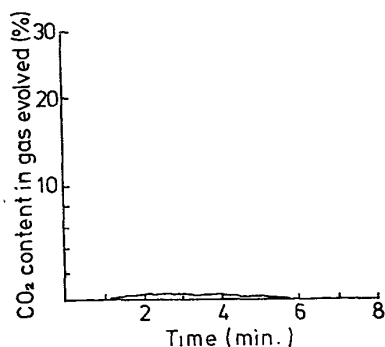


Fig. 3. Change of gas composition with time during the reduction of FeO-SiO₂ slag.

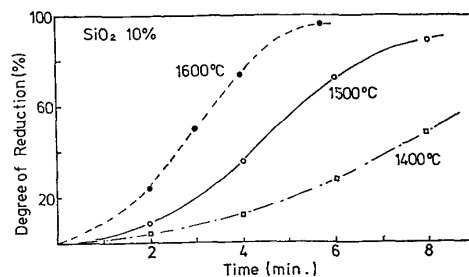


Fig. 4. Reduction degree curves of 10% SiO₂ contained FeO-SiO₂ slag.

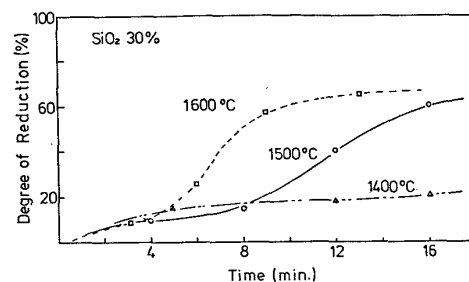


Fig. 5. Reduction degree curves of 20% SiO₂ contained FeO-SiO₂ slag.

計算した。他の温度でも、FeO-CaO 系でもガス組成に関しては同様の結果がえられた。

反応管上部よりのぞきまどを通しての観察によると、試料は投入後約 20 s から 30 s でほぼ安全に溶解し、静かにガスが発生しはじめ、還元率にして約 20% に達した頃より急に反応が早くなり、激しくガスが発生しバブリングが始まる。反応が終るころにはバブリングも静かになり、やがて液面が沈静する。反応後のルツボ壁の状態より試料により差はあるが 2~3 cm 程度までスラグが上昇していたと思われる。

SiO₂ を 10wt%, 30wt% 含む試料を 1400°C, 1500°C, 1600°C で反応させたときの還元率曲線を Fig. 4 と Fig. 5 に示した。SiO₂ 10wt% 含む試料はいずれの温度においても還元率でほぼ 100% に達するまで反応が進行したが、30wt% の SiO₂ を含む試料の反応においては還元率が 40 から 50% に達すると急に反応が遅くなりはじめ、還元率が 70% 位まで達すると反応は極度に遅くなった。また 1400°C では 20 min 経過しても還元率は約 20% にしか達せず、60 min 後でも約 70% しか反応しなかつた。

Fig. 6 に 1600°C において SiO₂ を 10, 20, 30wt% 含む試料の還元曲線を示した。還元率が約 20% 付近から反応が早くなり、ほぼ一定の反応速度を示すことが分かる。また、初期に含有している SiO₂ 濃度の高いものほど反応速度一定の領域での反応速度が低下している。この傾向は 1400°C, 1500°C でもみられた。

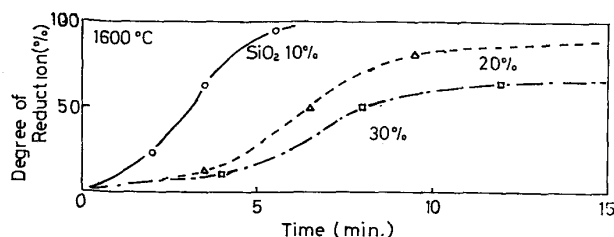


Fig. 6. Effect of SiO_2 content on reduction rate at 1600°C .

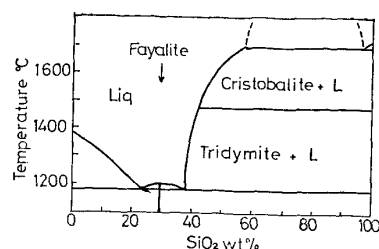


Fig. 7. FeO-SiO_2 phase diagram.

3.2 考 察

3.2.1 律速過程について

前述したように、溶融酸化鉄の還元反応における律速段階については種々の意見があり統一されていない。本実験においても Fig. 4, 5, 6 から分かるように SiO_2 濃度により反応速度にかなり大きな差があるので、律速段階が異なっていることも考えられる。

1400°C において SiO_2 を 10, 20, 30wt% 含む試料の反応でのガス発生量（還元率 30% から 60% におけるほぼ一定の反応速度を直線とみなして求めた）はそれぞれ、 1×10^{-3} , 0.3×10^{-3} , $0.1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min}$ となる。（反応界面積を大きめに評価して 30 cm^2 として）初期含有 SiO_2 濃度 30% の試料は 10% 含む試料の約 1/10 の反応速度である。

須賀田ら⁸⁾ は鉄ルツボ中でスラグを溶解し、それに回転黒鉛棒を装入して、一応物質移動が律速とならないと想定できる条件下で反応させ、反応速度がほぼ FeO の活量に比例するとして実験式を求めた。彼らの実験において 1400°C における SiO_2 を 20, 30wt% 含む試料の反応速度はそれぞれ 0.8×10^{-3} , $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min}$ であり、本実験よりも大きくなっている。しかし、 SiO_2 10wt% の試料は反応が大変早く、活量に比例するとして実験式からもずれている。そしてその値は約 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min}$ である。本実験の SiO_2 10wt% の反応速度の値は界面積を大きめの 30 cm^2 とみつもつたため 15 cm^2 と考えるとほぼ一致する。（ Wüstite 組成の実験での界面積は約 10 cm^2 であることが分つている¹⁸⁾。 SiO_2 10wt% 程度ではあまり変わらないことも想像できる。）このことから本実験の 1400°C における反応で SiO_2 濃度が 10wt% のものは物質移動律速にはなっていないが、20, 30wt% の試料は物質移動律速となつてい可能性が高い。

1600°C における反応についても考えてみよう。Fig. 6 から分かるように SiO_2 30wt% 含む試料の反応速度が還元率 50% 付近から急に遅くなつていく。Fig. 7 に FeO-SiO_2 系状態図を示した¹⁰⁾。この図は SiO_2 濃度を

Table 2. Relation between reduction degree and silica content (wt%).

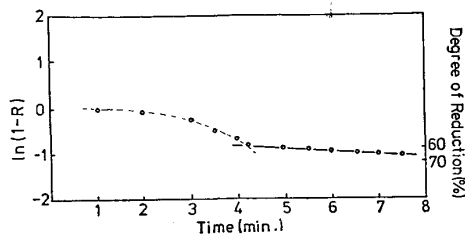
Reduction degree(%)	SiO_2 10%	SiO_2 20%	SiO_2 30%
0	10.0	20.0	30.0
10	10.98	21.73	32.25
20	12.19	23.8	34.88
30	13.69	26.31	37.97
40	15.62	29.41	41.66
50	18.18	33.33	50.0
60	21.73	38.46	51.72
70	27.02	45.45	58.82
80	35.71	55.55	68.18
90	52.63	71.42	81.08

パラメーターにしてある。 FeO-SiO_2 スラグを還元すると FeO が減少して相対的に SiO_2 濃度が増加するので Table 2 に還元率と未反応スラグ中の SiO_2 濃度との関係を示した。試料の重さを $W(\text{g})$ とし、 SiO_2 濃度を x とすると FeO の重さは $W \cdot (1-x)(\text{g})$, SiO_2 の重さは $W \cdot x(\text{g})$ となる。 FeO が $y(\text{g})$ 反応したとすると還元率は $y/W \cdot (1-x)$, その時の SiO_2 濃度は $W \cdot x/(W-y)$ となる。Table 2 はこの関係にもとづいて求めた。

SiO_2 を 30wt% 含む試料の反応において還元率が 50% の所はちょうど SiO_2 濃度が約 50% となり、Fig. 7 の状態図において固体の SiO_2 が析出してくる濃度に対応している。固体の SiO_2 が析出してスラグ融体に懸濁すると、著しく粘性が増大する¹¹⁾¹²⁾。それ故に還元率 50% 以上において反応速度が遅くなるのは粘性の増大に対応する過程であり FeO の移動が大きく影響していると思われる。この移動過程が律速になるとすれば反応速度式は次のように表現できる。

$$-dC/dt = k_f \cdot (C_i - C) \dots\dots\dots (1)$$

ここで C はバルクの FeO 濃度 (mol/cm^3), C_i は界面における FeO 濃度, k_f は物質移動係数 ($1/\text{s}$) である。今、物質移動律速としているので界面化学反応は平衡であり、その濃度を 0 と考えてよい。よつて (1) 式は


 Fig. 8. Plot of $\ln(1-R)$ vs time.

$$-dC/dt = k_f \cdot C \quad (2)$$

FeO 濃度の代わりに還元率 R で (2) 式を表わすと

$$dR/dt = k_f \cdot (1-R) \quad (3)$$

ところで、還元が進行して SiO_2 の析出により粘性が変化すると k_f もそれにより変化するとと思われる。しかしあるせまい範囲、例えば還元率にして 10% 程度内なら近似的に k_f はあまり変化しないとしても大きな誤差はないであろう¹²⁾。よつて (3) 式を積分して (4) 式を得る。

$$\ln(1-R) = -k_f \cdot t + C_1 \quad (4)$$

ここで C_1 は積分定数である。1600°C における SiO_2 を 30wt% 含む試料の反応における $\ln(1-R)$ と時間 t の関係を Fig. 8 に示した。還元率 60% から 65% の間ではほぼ直線につており (4) 式が満足されている。図には示していないが還元率 70% 付近から少し直線からはずれてくるが、これは前述したように k_f が少しずつ変化しているためと思われる。以上の事から SiO_2 30 wt% 含む試料の 1600°C における反応において還元率 60% 以上の反応速度が遅くなつた領域では物質移動が律速になつていゝと考へてよい。 SiO_2 を 20wt% 含む試料の反応においても還元率 70% 付近から反応速度が小さくなるがこれも同じ機構と考へられる。

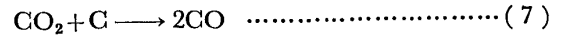
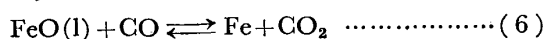
ところで 1600°C における SiO_2 30wt% の試料の還元率 60% 以下の反応速度は約 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{min}$ で 60% 以上の反応速度よりほぼ 1 ケタ早くなつていゝし、又、 SiO_2 を 10% 含む試料は還元率が 80% 近くまでほぼ一定で約 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/min} \cdot \text{cm}^2$ の値をもつており、物質移動律速の領域の反応に比べてかなり早く、バブリングも激しいのでスラグ融体も激しく攪拌されていゝ。それ故に物質移動が律速になるとは考へにくく、化学反応律速になつていゝと思われる。

化学反応に関しては次の 2 つの形式が考へられる。

(A) 溶融酸化鉄と固体炭素が直接反応する直接還元



(B) ソリュージョンロス反応を伴うみかけの直接還元



著者ら⁹⁾ は以前に反応界面を離脱した発生ガスが再び黒鉛と接触することのないルツボを用いて純粋な酸化鉄の溶融還元を行い、発生ガス中に FeO(l) の CO ガス還元反応 (6) における平衡 CO ガス濃度に近い CO_2 が存在していたことから反応は (B) のソリュージョンロス反応を伴うみかけの直接還元で進行し、しかもソリュージョンロス反応が律速になると報告した。 SiO_2 を 10wt% 含む程度では酸化鉄 (1) の物性値や活量もあまり大きくは違わないと思われるので、同じ反応形式になることも推定できる。

一方、須賀田ら⁸⁾ は前述したように反応速度がほぼ活量に比例することから (A) の直接還元で反応が進行すると述べていゝ。 (A) の直接還元で進行する場合の反応界面面積について $M. W. \text{DAVIES}$ ら⁷⁾ は次のような検討を行なつていゝ。直接還元では、反応はガス、スラグ融体固体炭素の 3 相共存の線上で進行することになる。 3 相共存線の長さを 0.1 mm とし、原子の配置を $1.4 \times 10^8 / \text{cm}$ とするとガスと黒鉛の接触面積 (円と仮定して) は 3 相共存線よりも 10^6 倍もの反応点があることになると述べ (恐らくは 0.1 mm よりはるかに長いと思われるので、この差はもつと大きくなる。)、直接還元で反応が進行するにはあまりにも反応点が少なく、この反応形式で反応が進むとは考へられないとしていゝ。

(A) の反応形式を考へた場合、反応速度は以下のように表現できる。

$$dR/dt = k \cdot a_{\text{FeO}} \cdot S \quad (8)$$

ここで k は反応速度定数、 a_{FeO} はスラグ中の FeO の活量、 S は反応界面面積である。 S はスラグの泡立ちにより反応中に変化することが考へられるが、須賀田ら⁸⁾ の実験によると FeO-SiO_2 系では泡立ちはわずかであると報告してゐる。又、荻野ら¹⁷⁾ は X 線透過により泡立ちを直接観察し、この泡立ち層の反応への寄与を検討してゐるが、それによると沿立ちの高さによらずほぼ一定の寄与をすると述べていゝ。よつて反応中、 S はほぼ一定であるとしても大きな誤差はないと思われる。この場合 (8) 式から分かるように反応速度は活量に比例することになる。 Fig. 9 に FeO-SiO_2 系の FeO の活量を示したが活量は SiO_2 濃度、言い換へると還元率の増大とともに減少してゐる。よつて反応が直接還元で進行するなら還元率の増大により遅くなるはずである。 Fig. 10 に 1600°C における SiO_2 を 10, 20wt% 含む試料のそれぞれの反応における還元率と反応速度の関係を示した。 SiO_2 を 10wt% 含む試料では還元率が 30% から 90% まで SiO_2 を 20wt% 含む試料では還元率が 30% から 70%

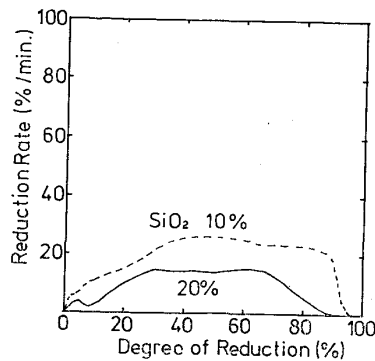


Fig. 9. Reduction rate dependence on reduction degree of FeO-SiO₂ slags at 1600°C.

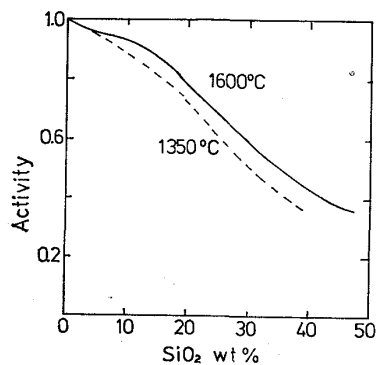


Fig. 10. FeO activity at 1350°C and 1600°C in the FeO-SiO₂ slag.

までほぼ一定になっている。よって本実験においては直接還元では進行していないと考えられる。

これに反して須賀田ら⁸⁾は反応速度が活量に比例すると述べているのでこの点について比較検討を行う。彼らの実験は FeO の濃度が 90% から 20% の範囲の各種スラグで行っているが、FeO 濃度が 80% 以上の実験においては反応速度が活量に比例するとして求めた実験式よりも著しく大きい反応速度になっている。前に述べたようにその値は本実験の値とほぼ一致している。1400°C において彼らの実験式にあうような反応においては単位面積当たり約 1~5cc/min·cm² のガスが発生しているが、ずれている反応では 40cc/cm²·min のガスが発生している。又本実験において 1600°C の SiO₂ を 10% 含む試料の反応においては 50~80cc/cm²·min (界面積を 30~15cm² として) にも達するガスが発生している。

1~5cc/min·cm² 程度のガス発生では確かに、バブルが 1 個ずつ発生、離脱していくような、いわば現象的には核沸騰のような状態になっていることも考えられる。この場合は前に述べた気、液、固の 3 相共存線上で反応が起き、進行していくこともありうるかもしれない。しかし、この場合は、固体炭素とスラグが接触していなが

ら反応していない部分があることになる。言い換えると FeO の反応界面への移行が大きな影響を及ぼしていることになり、化学反応律速という条件が満たされなくなる。よって化学反応律速のもとでは (A) の形式はありえないと考えられる。

しかし、本実験の SiO₂ 10% の試料の反応におけるような 50~80cc/min·cm² ものガス発生量では上述したような機構で放出していたのでは爆発的に試料がとびちつてしまうと思われ、現実には膜沸騰、もしくはライデンフロスト現象のようにスラグ融体がうすいガス層の上で振動しながら (力学的には不安定なので) 反応していると思われる。これはまさに (B) の反応形式で進行するということである。(B) の反応形式の反応速度式を考えてみる。(6) 式の正逆方向の反応速度をそれぞれ r_f , r_b として、反応速度定数を k_0 , k_b (1/s·cm²) とすると、

$$r_f = k_0 \cdot S_0 \cdot C_{CO} \cdot a_{FeO} \dots \dots \dots (9)$$

$$r_b = k_b \cdot S_0 \cdot C_{CO_2} \dots \dots \dots (10)$$

(10) 式において活量 a_{FeO} は常に 1 であるので省略した。 a_{FeO} はスラグ中の FeO の活量を示しており、今、化学反応律速としているので、物質移動は律速とならずバルクの FeO の活量と反応界面における活量は等しいとしている。ここで S_0 は (6) 式の反応界面積 C_{CO} , C_{CO_2} はそれぞれ、ガス相中の CO, CO₂ の濃度を示している。

次に C_{CO}^* , $C_{CO_2}^*$ を (6) 式における CO, CO₂ の平衡濃度とし、(6) 式の平衡定数を K とすると

$$C_{CO} + C_{CO_2} = C_{CO}^* + C_{CO_2}^* \dots \dots \dots (11)$$

$$K = k_0/k_b = C_{CO_2}^*/a_{FeO} \cdot C_{CO}^* \dots \dots \dots (12)$$

ここで全体の反応で失なわれる酸素のモル数を C_0 とすると

$$\begin{aligned} -dC_0/dt &= r_f - r_b \\ &= k_0 \cdot S_0 \cdot C_{CO} \cdot a_{FeO} - k_b \cdot S_0 \cdot C_{CO_2} \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$

(11), (12), (13) 式から C_{CO} を消去して整理すると

$$\begin{aligned} -dC_0/dt &= k_0 \cdot S_0 \cdot (a_{FeO} + 1/K) \cdot (C_{CO_2}^* - C_{CO_2}) \\ &\dots \dots \dots (14) \end{aligned}$$

次に (7) のソリューションロス反応についての反応速度式についてはこれまで種々の速度式が提案されている¹⁹⁾。しかし、ここでは第 1 近似的に簡単な次式を採用した。

$$-dC_C/dt = k_C \cdot S_C \cdot C_{CO_2} \dots \dots \dots (15)$$

ここで C_C は反応で失なわれる炭素のモル数、 k_C は (7) 式の反応速度定数、 S_C は反応界面積である。物質収支と定常に反応が進行すると仮定して (14), (15) 式から C_{CO_2} を消去して次式をえる。

$$dR/dt = C_{CO_2}^* / \{1/k_C \cdot S_C + 1/k_0 \cdot S_0 \cdot (a_{FeO} + 1/K)\}$$

.....(16)

(16)式から分かるようにみかけの直接還元においても反応速度は活量に依存して変化する。

しかし、今、 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ において K の値は $0.25\sim 0.47$ (活量を $1\sim 0.7$ として) となるので a_{FeO} は $1/K$ に比べて小さく a_{FeO} が変化しても $(a_{\text{FeO}}+1/K)$ の項はあまり変化しないと考えてよい。つまり、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すると反応速度はあまり活量に依存せずほぼ一定となり、実験結果の傾向と一致する。

次に(6)式と(7)式のいずれが律速になるか検討してみる。著者ら⁹⁾は以前に純粋な溶融酸化鉄を固体炭素で還元し、発生したガスの組成分析によりソリューションロス反応が律速になると報告した。さらに加藤ら¹⁶⁾は高純度アルミナルツボ中で純粋な酸化鉄を溶かし、それに CO ガスを吹き付けて(6)式の反応を行わせた。その結果 16 l/min の流量においてもガス境膜の拡散律速になつており、その時で $2.6\times 10^{-3}\text{ mol/cm}^2\cdot \text{min}$ の値の反応速度を持つていた。そして外挿値ではあるが(6)の反応速度定数を求め、ソリューションロス反応よりもかなり大きいと述べている。須賀田ら⁸⁾もスラグ中に CO ガスを吹込んで(6)の反応を行なわせているが CO の流量が最大でわずか 0.36 l/min であり、当然ガス境膜拡散律速になつていると思われ、反応が遅かつたのはあたり前であり、この反応が本当に遅いとは考えられず、 $k_0\gg k_c$ の仮定は妥当であると思われる。

よつて反応がソリューションロス反応を律速とするみかけの直接還元で進行するなら反応速度は活量に依存せず、しかもほぼ一定になり、本実験の結果をよく説明する。須賀田らの実験⁸⁾においても、 FeO 濃度が高くなつて活量に比例せず早くなつたのは反応が早く、ガス発生量が多くて(B)の形式になつたためと考えられる。 FeO 濃度が70%以下で反応速度が活量に比例しているのは、まだガス発生量が少なく(A)の直接還元で反応していると思われるが、前述したようにこの形式で反応する場合、物質移動の影響を受けていると考えられる。本実験における SiO_2 を30%含む試料の反応(1400°C)よりも早くなつていたので、回転により物質移動が促進されていることは確かであるが、恐らく混合律速のようになつていてのではないと思われる。つまり、反応速度に回転速度依存性がみかけ上なくなつていくことから物質移動律速にならないとしているが、この仮定はあくまでも気泡発生のない場合は正しいが、気泡が発生する時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へうる。

本実験において 1600°C で化学反応律速と思われる領域の反応速度においても SiO_2 濃度が大きいほど遅くなつていく。 SiO_2 30wt% 含む試料の反応速度は 1400°C の SiO_2 10wt% の試料とほぼ同じであるが、 1400°C においてはこのガス発生量では化学反応律速になつていたが 1600°C ではある程度物質移動の影響を受けた混合律速になつていくためと思われる。

4. FeO-CaO 系スラグの還元速度

4.1 温度依存性と濃度依存性について

FeO-CaO 系のスラグの溶融還元では、上部よりの観察によると試料投入後、黒鉛ルツボの内壁付近から試料の温度上昇とともに黄白色に変化し、約 $20\sim 30\text{ s}$ 後にはほぼ全体がルツボと同じ明るさになり溶解したようにみえたが FeO-SiO_2 系のようなガス発生によるボイリングの現象は確認できなかった。 1400°C 、 1500°C 、 1600°C において FeO-CaO スラグ (CaO を20wt%含む)を還元したときの還元率曲線を Fig. 11 に示した。 FeO-SiO_2 系スラグの反応の場合とちがひ、反応初期から反応速度が非常に早く、しかもほぼ一定の反応速度をもっている。又温度における依存性がほとんどないことも著しい特徴である。Fig. 12 に CaO を10, 20,

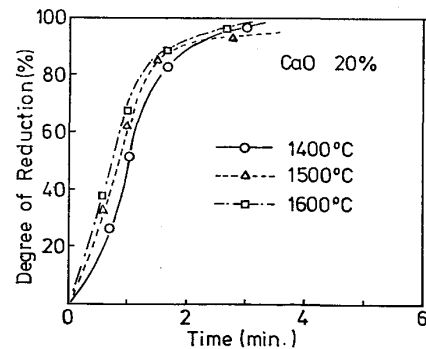


Fig. 11. Effect of temperature on reduction rate of the FeO-CaO slag.

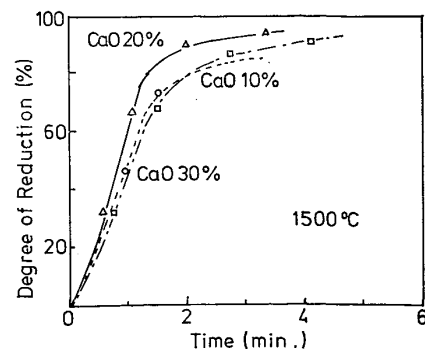


Fig. 12. Effect of CaO content on reduction rate at 1600°C .

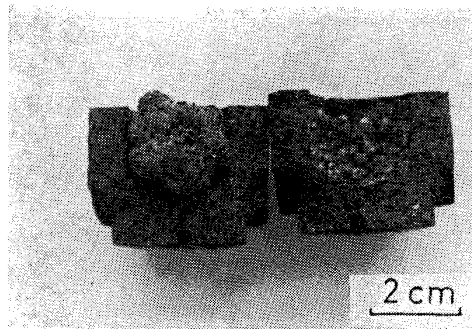


Photo. 1. View of the sample after reduction.

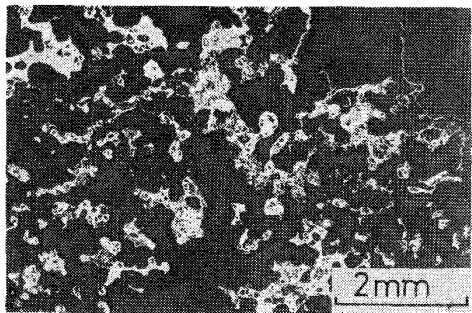


Photo. 2. Cross-section of FeO-CaO slag specimen after reduction.

30wt% 含む FeO-CaO 系スラグを 1500°C の黒鉛ルツボ中に投下して熔融還元させたさいの還元率曲線を示した。これも FeO-SiO₂ 系スラグの反応とは異なり、CaO 濃度の反応におよぼす影響はあまりなく、CaO を 20wt% 含む試料が少し反応が早いだけでほぼ同様な反応速度を持つことがわかる。

4.2 考 察

Photo. 1 に 1500°C における CaO を 20wt% 含む試料の反応後の外観を示し、Photo. 2 にその試料の断面の光学顕微鏡写真を示した。Photo. 1 より試料は多孔質の海绵状で全体として融着している感じではあるが、全体が完全に溶けて液体になつていたとは思えない状態にある。又、Photo. 2 から生成した Fe は網目状につながっており、内部も多孔質になつている。なお写真において、白い部分が生成した Fe である。Photo. 1 においてルツボと試料の接触点付近には白い粉末状の CaO が析出しており、試料と黒鉛ルツボは直接には接触していないと考えられる。それ故に酸化鉄が直接炭素と接触して反応が進行する(5)式に示した直接還元が起きているとは考えられないので、反応はソリュションロス反応をとまなうみかけの直接還元すなわち(6)、(7)式で進行していると思われる。

(6)式における平衡 CO₂ 濃度は 1400°C で 20.0% 1500°C で 18.0%、 1600°C で 16.0% と低いので反応が進行するには(6)式で発生した CO₂ がすぐに(7)

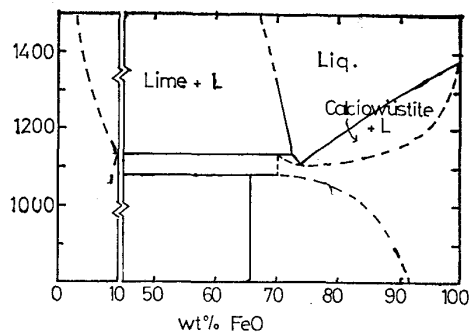


Fig. 13. FeO-CaO phase diagram.

式のソリュションロス反応により CO に転化されないといけない。とくに Fig. 12 にみられるように反応速度の温度依存性が大変少ないことから上述のガスの拡散をとまなう過程が律速になつていることも考えられる。

Fig. 13 に FeO-CaO 系の状態図¹⁵⁾を示したが、CaO を 20wt% 含む試料の融点は約 1200°C であり、本実験の温度範囲では完全に溶けて液体になるはずであるが Photo. 1 に示した反応後の形態から見てそのような状態になつたとは思われない。この理由について検討してみる。

FeO-CaO 系のスラグの固体のガス還元については井上¹⁴⁾も実験的に確認しているが、還元速度は非常に早い。そのため試料表面の温度が指定温度に達する前でも溶融が起きる頃には反応が急速に進み Fe が生成される。それと同時に固体の CaO が分離生成され、それが黒鉛と Fe の接触をさまたげ、生成 Fe の浸炭は起きず Fe の大部分は固体のまま存在する。したがって試料は融着する程度原形を保つたままで反応は内部へ進行していく。多孔質になるのは Fe と FeO の密度の差によるものと考えられる。なお固体の FeO-CaO 系スラグのガス還元においても多孔質になることが知られており¹⁴⁾、この場合気孔径は約 1μ のオーダーである。本実験における試料の気孔径の大きさは約 $1\text{mm} \sim 0.1\text{mm}$ であり、これは部分的に溶解したスラグから Fe が生成したためと考えられ、固体スラグのガス還元の場合とは機構がちがっていると思われる。

5. 結 言

1400°C から 1600°C の温度範囲で FeO-SiO₂ 系、FeO-CaO 系スラグを黒鉛ルツボで還元し、発生した CO ガス量の測定により反応速度を求め、反応機構について検討した。

(1) FeO-SiO₂ 系のスラグの反応においては、固体の SiO₂ が存在していない濃度領域までは少なくとも

SiO₂ を含む試料の反応ではソリューションロス反応を律速とするみかけの直接還元で進行し、還元が進み、スラグ中の SiO₂ 濃度が高くなり、固体 SiO₂ がスラグ中に析出するようになると FeO の反応界面への移動が律速になる。

(2) FeO-CaO 系スラグの還元においては反応はソリューションロス反応をとまうみかけの直接還元で進行し、反応ガス中の CO₂ の黒鉛表面への移動が律速になっている可能性が高い。

文 献

- 1) L. von BOGDANDY, H. J. ENGELL: Die Reduktion der Eisenerze, (1967)
- 2) S. V. SHABRIN: Izv. VUZ Chern. Met., (1976) 1, p. 26
- 3) W. O. PHILBROOK and L. D. KIRKBRIDE: J. Metals, (1956) March p. 351
- 4) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1005
- 5) H. KRAINER, H. P. BEER, and H. BRANDL: Tech. Mitt. Krupp Forsh.-Ber., 24(1966), p. 139
- 6) F. FAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 2537
- 7) M. W. DAVIES, G. S. F. HAZELDEAN, and P. N. SMITH: Richardson Conference on Physical Chemistry, (1973) July, p. 95
- 8) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1363
- 9) Y. SASAKI and T. SŌMA: Met. Trans., 8B(1977) March, p. 189
- 10) M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry, ed. by J. F. ELLIOT, Vol. 2, p. 477
- 11) A. D. GOTLIB: 高炉製鉄法の理論, p. 182
- 12) L. D. LANDAU and E. M. LIFSHITZ: 流体力学, p. 53 [東京図書]
- 13) M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Vol. 2, p. 464
- 14) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 選鉱製錬研究所彙報, 31(1975), p. 118
- 15) M. GLEESER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, ed. by J. F. ELLIOT, Vol. 2, p. 574
- 16) K. KATO, Y. SASAKI, and T. SŌMA: Trans. ISIJ, Vol. 17, No. 9, p. 532
- 17) 荻野和巳, 原 茂太: 学振 54 委 1391 資料 (1977)
- 18) 佐々木康, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64(1978), p. 376
- 19) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1081