

論 文

UDC 669.046.558.22 : 546.72-31 : 669.046.582.3 : 541.127

FeO-CaO-SiO₂ 系スラグ融体の固体炭素による還元速度*

佐々木 康**・相馬 胤和**

The Kinetics of the Reduction of FeO in CaO-SiO₂
Slag with Solid Carbon

Yasushi SASAKI and Tanekazu SŌMA

Synopsis:

The rate of FeO reduction in CaO-SiO₂ slag with a graphite crucible as a reductant has been determined. The testing temperature is ranged from 1400°C to 1600°C and basicity (CaO/SiO₂) is ranged from 0.5 to 2.0. The reduction rate is independent on the FeO concentration in molten slag in the range of reduction degree 30% to 80%. It is found that the reduction takes place in the form of indirect reduction in which CO as reductant is consumed and regenerated by solid carbon and controlling step is the gasification reaction. The reaction model is developed and applied to the simulation for the change of reduction degree. The CaO increases the reduction rate. This effect can be best interpreted by the foaming mechanism.

1. 結 言

FeOを含むスラグ融体の固体炭素による還元反応において、FeO濃度の低いスラグの還元についてはFeOの反応界面への移動が律速になるとされているが^{1)~3)}、FeO濃度の高いスラグの反応に関しては報告も少なく、実験結果、及び律速段階についても異なつた結論が得られている^{4)~8)}。この原因としては1400°Cから1600°Cという高温における実験の困難さもあるが、研究者により反応させるスラグの量や組成が異なっており、CaOやSiO₂などの酸化物のFeOの還元に及ぼす影響が違つていという要因も考えられる。

前報⁸⁾においてFeO-CaO系、FeO-SiO₂系の2元系スラグの固体炭素による還元を行い、反応機構について検討した。その結果、SiO₂、CaOの添加はFeOの還元反応にそれぞれ異なる影響を与えることがわかつた。本報においては、これらの影響をより詳しく検討するためにFeO-CaO-SiO₂ 3元系スラグとCaOやSiO₂を含まない酸化鉄(原子比でFeとOが1対1)を作成し、それを固体炭素による溶融還元を行い種々の考察を加えた。さらに速度論的な検討により、反応モデルを作成して反応速度定数の評価を行つた。また、前報においては反応界面積の評価が困難であつたので反応界面積が一定

になるルツボを作成し、それによる実験を行い比較検討を行つた。

2. 実 験 方 法

2.1 装置と方法

FeO-CaO-SiO₂ 3元系スラグ (FeO が 80wt%) と比較のため純酸化鉄(Fe と O の原子比 1 対 1 の組成)を試料とし、前報⁸⁾に述べたと同じ装置、方法で還元実験を行つた。すなわち、高周波炉中で間接的に加熱した黒鉛ルツボ中に試料を投下し、反応により発生するガスを乾式ガスメーターに流し、その目盛を撮影することによりガス量を求めた。反応速度はそのガス量より算出した。なおフォーミング(Foaming)の効果を検討するため半球型黒鉛を底部に固着したアルミナルツボを用いたがそれについては4.4で詳しく述べる。実験温度は1400°C、1500°C、1600°Cで行い、反応させる試料はFeO量が10gになるように3元系では12.5g、純酸化鉄試料は10gをそれぞれ装入した。

2.2 実験試料

試料は市販の試薬 Fe, Fe₂O₃, CaO, SiO₂ を所定の成分の割合になるようにそれぞれの量を混合し、それを高純度アルミナルツボ (Al₂O₃ > 99.8%) 中で溶解後、水中に投入急冷して作成した。酸化鉄試料は Fe と Fe₂O₃

* 昭和 52 年 6 月 22 日受付 (Received June 22, 1977)

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

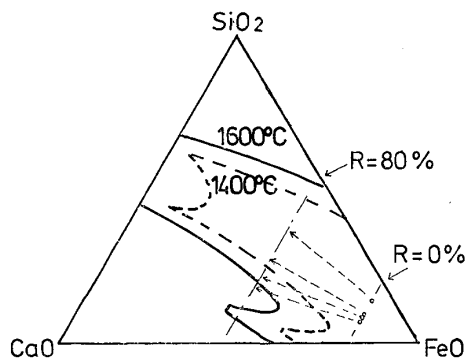


Fig. 1. Initial composition of samples for FeO-CaO-SiO₂ system and showing composition change by reduction.

Table 1. Chemical composition of samples.

Basicity	FeO (wt%)	CaO (wt%)	SiO ₂ (wt%)
0.5	80.09	6.66	13.27
1.0	80.09	9.95	9.95
1.5	80.09	11.94	7.95
2.0	80.09	13.27	6.66

をモル比 1 対 1 で混合し、溶解急冷して作成した。試料の X 線分析によると Wüstite のピークと各種 (FeO)_n(CaO)_m(SiO₂)_k 系化合物 (3 元系スラグの場合) のピークは見られたが Fe および Magnetite のピークは確認できなかった。

3 元系スラグ試料中の FeO 濃度は約 80 wt% とし、残りの 20wt% を SiO₂ と CaO の重量の比が 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 になるように変えて 4 種類作成した。用いた試料の組成を Fig. 1 と Table 1 に示した。図中の点線は反応により組成が変化していく様子を示している。一点鎖線上で還元率が 80% になる。(組成的には FeO 濃度が 44.5wt% のところである。) なお塩基度は CaO(g)/SiO₂(g) で定義した。また、作成した回により若干組成が異っているが、いずれも 1 wt% 程度の違いなのでほぼ一定とみなした。

この試料には作成時に用いたアルミナルツボより約 0.5wt% の Al₂O₃ が混入している。しかし、この程度では試料の物性値、活量などにほとんど影響を与えないので本実験では無視した。

3. 結 果

3.1 FeO 組成の溶融酸化鉄の還元

この実験は各種実験の反応速度の基準、つまり、CaO

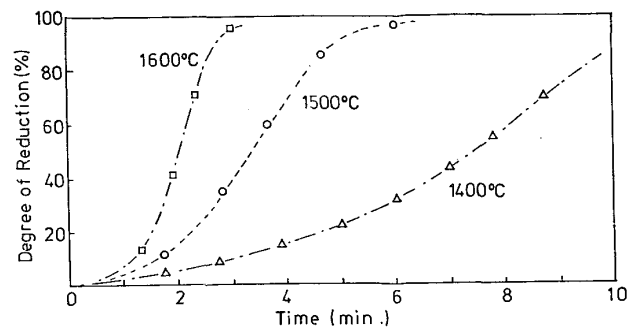


Fig. 2. Reduction of pure FeO by graphite crucible.

や SiO₂ を添加した時の反応への影響を比較するために行った。各温度において、試料は投入後約 30 s 以内に完全に溶解し、それとともに激しいバブリングを伴いながら反応が進行し、反応が終了に近づくにつれてバブリングは静かになり、やがて表面が沈静して終了する。各温度における還元率と時間の関係を Fig. 2 に示した。還元率が 30% から 80% のあいだでは、ほぼ一定の反応速度を持っている。1400°C での実験は 12 min 後にほぼ 100% まで反応する。

3.2 FeO-CaO-SiO₂ 3 元系スラグの還元

3.2.1 反応速度の温度依存性

3 元系スラグの還元実験においても 20 s から 30 s 以内に完全に溶解し、溶融酸化鉄の反応と同じような状況の変化をした。各温度において、塩基度がそれぞれ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 の試料 12.5 g を反応させたときの還元率と時間の関係を Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 に示した。Fig. 3 において、1400°C では 0.5 の試料は反応が遅く、1.0, 1.5, 2.0 になるにしたがつてだんだん早くなるが、いずれの塩基度の試料においても還元率 30% から 80% の間の曲線の傾斜 (反応速度) はほぼ同じである。

Fig. 4 において、1500°C ではやはり 0.5 より 1.0, 1.5, 2.0 が早くなるが後者の 3 本は近接している。塩

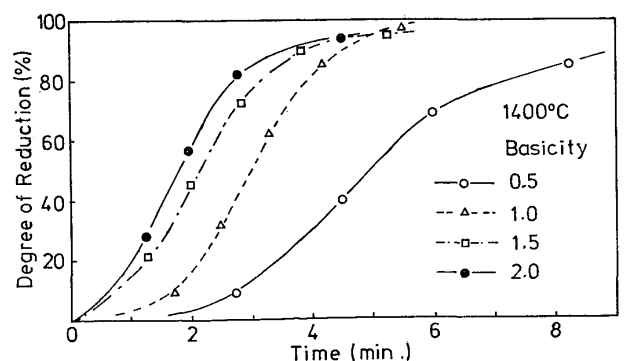


Fig. 3. Effect of basicity on reduction of FeO-CaO-SiO₂ slag at 1400°C.

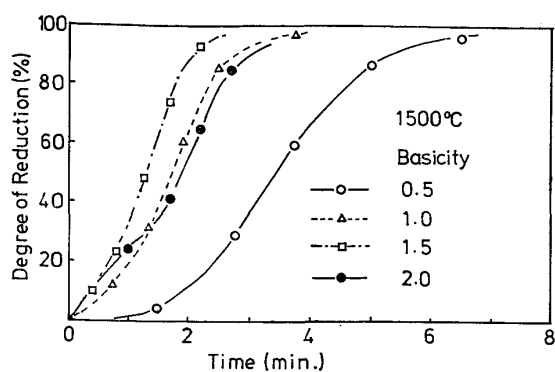


Fig. 4. Effect of basicity on reduction of FeO-CaO-SiO₂ slag at 1500°C.

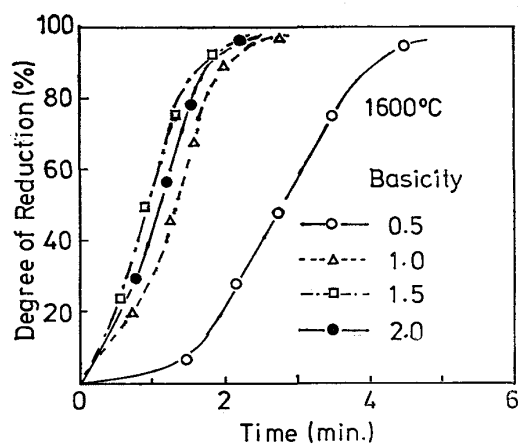


Fig. 5. Effect of basicity on reduction of FeO-CaO-SiO₂ slag at 1600°C.

塩基度 2.0 の試料は還元率 30% 付近で少しイレギュラーであるが実験誤差の範囲と思う。Fig. 5 の 1600°C の温度における反応ではこの傾向はさらに顕著になり、1.0, 1.5, 2.0 は近接し、還元率 30% から 80% のあいだではほぼ同じ傾斜を示している。

反応速度が一定の状態をより詳しくみるために反応速度と還元率の関係を 1 例として塩基度 1.0 の試料につき Fig. 6 に示した。この図より反応速度は還元率 30% から 40% までは直線的に増加するがそれより 80% までは一定の反応速度をもち、それ以後はほぼ残留酸素に比例する反応速度となつている。

この一定となる反応速度を各実験を代表する反応速度とし、これをアレニウスプロットしたのが Fig. 7 である。Fig. 7 には比較のために純溶融酸化鉄の結果も同時に示した。図より各試料の実験ともほぼ直線にのることがわかり、一定の温度依存性をもっている。塩基度 0.5 の直線は他の 1.0, 1.5, 2.0 の直線に比べて低く、塩基度 1.5 の試料はやや傾斜は急であるがおおむね 4 本ともほぼ同じ傾きをもち、これらは FeO の線の傾斜よりか

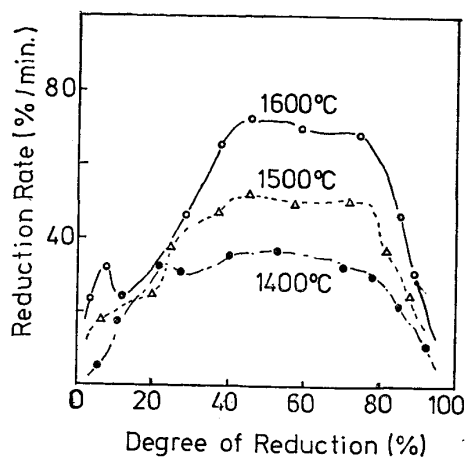


Fig. 6. Reduction rate vs reduction degree for the slag (basicity 1.0).

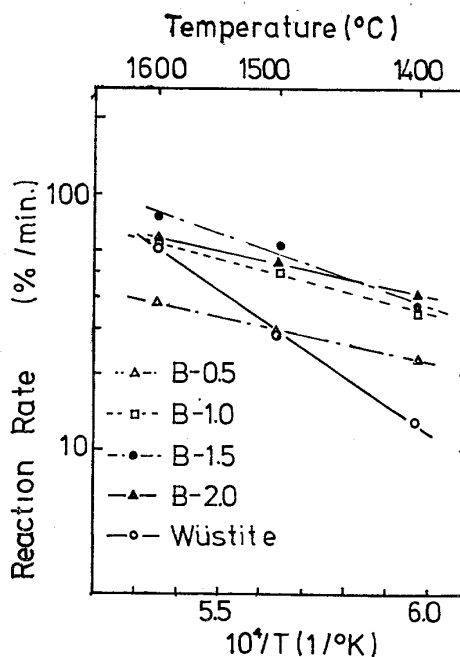


Fig. 7. Arrhenius plot of reaction rate.

Table 2. Activation energies measured.

Basicity	0.5	1.0	1.5	2.0	wustite
Kcal/mol	16.3	23.2	28.4	19.2	52.0

なり小さい傾斜をもっている。この図より求めたみかけの活性化エネルギーの値を Table 2 に示した。各塩基度により少し差があるが、ほぼ 20~30 kcal/mol の大きさである。そして FeO の 52 kcal/mol の約半分のであることがわかる。

3.2.2 塩基度による反応速度の変化

前述した反応速度一定の値を塩基度をパラメーターとしてプロットしたのが Fig. 8 である。1400°C では塩基度 2.0 で反応速度は最大となつているが、1600°C,

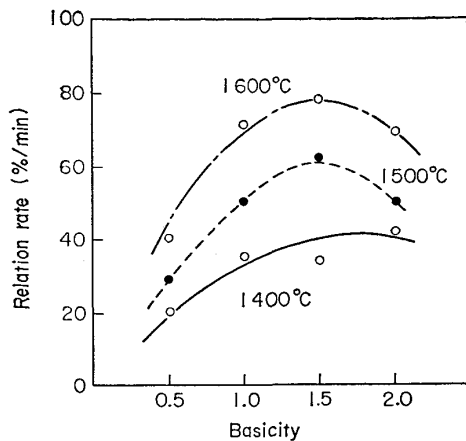


Fig. 8. Basicity vs reduction rate.

1500°Cでは塩基度が約1.5付近で最大となつてゐる。実験中上部よりの観察によれば、前述したごとく急速に加熱され、熔融し、激しくバブリングを行つてから沈静しており、すべての温度で反応中溶解していることは確認できた。

しかし、反応後の試料の観察によると塩基度0.5, 1.0, 1.5のものはすべての温度においてガラス状のスラグとメタルに完全に2相分離していたが塩基度2.0の試料は1400°C, 1500°Cにおいて他の塩基度のものとは異なり、サンゴ状のメタルと粉末状のスラグよりなつてゐた。1600°Cでは他の塩基度の試料の状態と同様に2相分離しており、メタルの上にスラグが載つてゐたがスラグは粉末状であつた。

4. 考 察

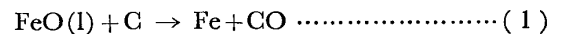
4.1 律速段階について

純粋な溶融酸化鉄の固体炭素による還元反応における律速段階については、著者⁸⁾は以前に反応による発生ガスの組成分析により、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ており、そのソリュージョンロス反応が律速になると報告した。又、他の研究者達^{1)~3)}の研究によればFeO濃度の低いスラグの還元反応においてはFeOの反応界面への移動が律速になることは、ほぼ定説化しつつある。

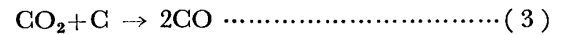
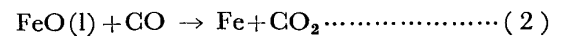
本実験においては反応中に激しいバブリングが起きており、スラグ融体は強く攪拌されている。又、Fig. 7からも分かるように、純粋な溶融酸化鉄の還元反応よりも3元系スラグの方が早くなつてゐる。これは界面積が異なつてゐると考えられるので、すぐには比較できないが、単位面積当たりの反応速度はそれ程大きくは違わないと思われる。それ故に、3元系スラグの反応において物質移動は律速にはならないと考えてよい。なお本実験

においてFig. 6に示したように還元率30%から80%までは反応速度はほぼ一定であるが、それ以外は変化している。還元率が0%から30%までは試料の溶解などによる伝熱の影響の大きい領域であり、還元率80%以上では反応試料が少なくなり、界面積も減少すると思われる領域なので、この2つの領域についての詳しい検討は行なわず、反応速度一定の部分について考える。

化学反応律速について検討する。化学反応には2つの反応過程が考えられる。1つは溶融酸化鉄が直接、固体炭素と反応する直接還元(A)



もう1つはソリュージョンロス反応を伴うみかけの直接還元(B)である。



M. W. DAVIES ら⁴⁾は反応界面積の評価から(A)の直接還元反応は律速にならないと述べている。

一方、須賀田ら⁶⁾は物質移動が律速にならないと思われる条件下で酸化鉄の溶融還元を行い、反応速度が、FeOの活量にほぼ比例するという結果を得、それにより、(A)の直接還元反応が律速になるとしている。しかし、反応速度が活量に比例するのはFeO濃度が70%以下の比較的反應速度の小さいものについてであり、FeO濃度が80%以上になると反應速度が著しく大きくなり、活量に比例するとした値よりも5倍も早くなり1400°Cで約 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min}$ の値をもつてゐる。(組成は明記されていないので詳しくは分からないがFeO wt%は90%で、塩基度は分からないが1程度と思われる。)

本実験における1400°Cの塩基度1.0の試料のFeO wt%が80なので90 wt%とすぐには比較できないが反應速度は $3 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min}$ (界面積を 25 cm^2 として)になる。つまり、須賀田ら⁶⁾の実験において、反応が大変早く、活量に比例するとは説明できず、反應速度が本実験にほぼ等しくなつてゐる。これは本実験、及び須賀田らのFeO 80 wt%以上の実験は(A)の直接還元でなく、(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ているためと考えられる。

(B)の場合の過程を考えるとガス還元反応とソリュージョンロス反応と、FeO側の反応界面と固体炭素側の反応界面の間のCO, CO₂の相互拡散過程がある。ガス拡散が律速になる場合は温度依存性が少なく、活性化エネルギーも2~3 kcal/molであることが知られてゐるが、Fig. 7から分かるように、この値よりもはるかに大きな値をもつてゐる。又、1500°Cの反応において室温状態で毎分11から21ものガスが発生しており、界面積

を大きめにみて 25cm^2 としても 1500°C になおすと単位面積当たり 1 s 間 4cc から 8cc ものガスが放出されていることになる。また反応中は激しいバブリングも起きているのでガス層は安定した一定の厚みを持つているのではなく、絶えず薄くなったり、厚くなったり激しく振動していると思われる。よつてガス層は大きいガス流速と激しい振動により完全に混合されているので、ガス拡散は律速になつていないものと思われる。

初めに述べたように純粋な酸化鉄の熔融還元においてはソリューションロス反応が律速になるとしたが、これは(2)のガス還元が大変早いと言うことである。加藤¹⁸⁾らは(2)のガス還元実験を行い、その結果より、この反応がソリューションロス反応よりも早いと推定している。みかけの直接還元で進行する時の反応速度式は次式で示される。

$$dR/dt = C_{\text{FeO}}^* / \{1/k_c \cdot S_c + 1/k_0 \cdot S_0 \cdot (a_{\text{FeO}} + 1/K)\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

但し、 C_{FeO}^* は(2)式の平衡 CO_2 濃度、 k_0 、 k_c はそれぞれ(2)、(3)式の反応速度定数、 S_0 、 S_c はそれぞれ(2)、(3)式の反応界面積、 K は(2)式の反応の反応平衡定数、又、 $k_0 \gg k_c$ とすると(4)において、 $k_0 \cdot S_0 (a_{\text{FeO}} + 1/K)$ の項が無視できるので

$$dR/dt = C_{\text{FeO}}^* \cdot k_c \cdot S_c \quad \dots\dots\dots (5)$$

となり、 S_c もあまり変化しないとするなら、反応速度がほぼ一定になると言う実験結果もよく説明できる。

M. W. DAVIES ら⁴⁾も高濃度 FeO を含むスラグ ($\text{FeO} > 90\%$) を固体炭素で還元し、その結果、反応は還元率が 0% から約 60% までは 0 次反応、還元率が 60% から 95% までは 1 次反応、それ以降は 2 次反応にみかけ上なると報告している。C. WAGNER⁹⁾はガス発生を伴う反応における物質移動の境界層厚みについて検討し、厚みが反応速度のベキ乗になると言う仮説を提案している。

$$\delta = \alpha \cdot (dR/dt)^{-\beta} \quad \dots\dots\dots (6)$$

但し、 δ は境界層厚み、 α 、 β は定数である。DAVIES らの結果はこのモデルによると、反応が早くバブリングが激しいと δ も充分に薄く、物質移動が律速となることはなく化学反応律速で進行し (0 次反応)、 FeO 濃度が低下して、反応が遅くなると、融体の流れも遅くなり δ が厚くなり、次第に物質移動律速 (みかけ上の 1 次反応、2 次反応) へと移つていくと考えられる。しかし、本実験においては反応が次第に遅くなることはなく、還元率が 80% の付近から急に遅くなり始めて、終了した。これは M. W. DAVIES らの実験では約 100g の試料を反応させているのに対して、本実験においては約 10g で

あり、バブリングなどの混合の効果が違うためではないかと思われる。

高橋ら¹⁰⁾は脈石成分を約 5 wt% 含む酸性ペレットを用いて黒鉛ルツボで熔融還元を行い、やはり還元率が 30% から 70% の間で反応速度がほぼ一定になるとしており、高濃度 FeO ($\text{FeO} > 80\%$) を含むスラグの還元において 0 次反応は一般的な現象と思われる。H. KRAINER ら⁵⁾も $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 3 元系スラグの固体炭素による還元を行い、発生したガスの組成が CO のみであつたことを主な根拠として(2)のガス還元が律速になるとした。しかし著者ら⁸⁾は以前に黒鉛ルツボを用いた場合、発生した CO_2 はルツボ上部の壁面でソリューションロス反応により CO に転化してしまう事を報告した。それ故に H. KRAINER らの主張は正当とは言えない。

4.2 反応速度定数の計算

前節において、3 元系スラグの還元反応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するという結論に達した。そこで反応のモデル式(4)を用いて、反応速度定数 k_c と k_0 の評価を試みる。(4)式において活量 a_{FeO} が変化しても dR/dt がほとんど変化しないような k_c 、 k_0 を定めることによりそれぞれの値を算出した。

方法としては適当な初期値に対して(4)式を用いて還元率 30% より計算を始め、単位時間ごとに還元率を計算してそれを加算していく。またそれぞれの還元率がわかるとスラグの組成がわかり、その還元率に対応して活量を求める。活量がわかると平衡式から C_{FeO}^* が求まるが C_{FeO}^* はあまり変化はしない。この a_{FeO} 、 C_{FeO}^* を用いて次の還元率を求めるわけである。還元率が 50% になつたところで実験データーと比較し、 k_c を修正し、再び、初期還元率 30% から計算し一致するまでを行い、一致後還元率 70% まで計算し、またデーターと比較し k_0 を修正し、再び 30% から計算し、これを一致するまで繰り返す。

計算のフローシートを Fig. 9 に示した。ただし、この方法は FeO の活量がわかつていて、しかもかなり変化していないと適用できないので活量の求められている 1600°C のデーターについて行つた。還元率が 30% 以下においては試料は部分的にしか溶けていなかったり、まだ設定温度になつていないと思われ、還元率 80% 以上では試料が減り界面積に影響がでてくるので、計算は R が 30% から 80% の間で行つた。

計算例を Fig. 10 に示し、また求めた容量係数の値を Table 3 に示した。反応(2)、(3)の界面積は、ほぼ等しいと考えてよいので、(2)式のガス還元反応が(3)式

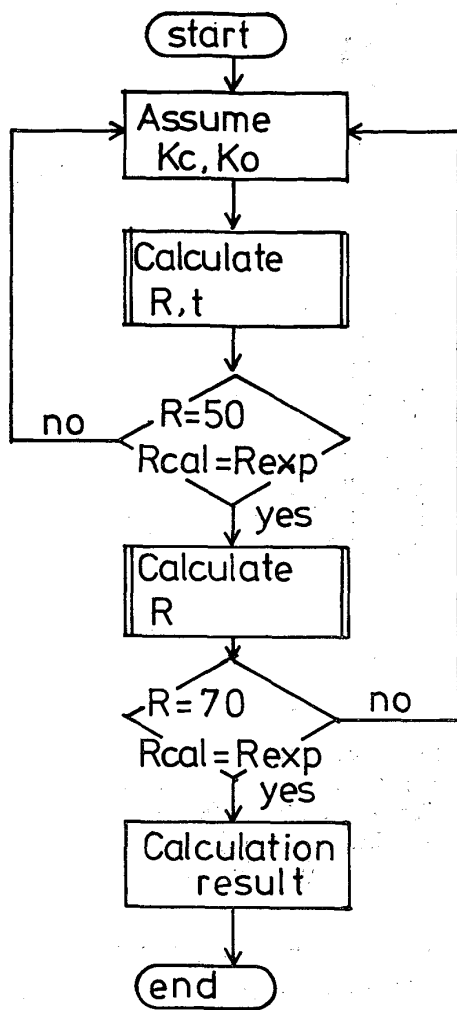


Fig. 9. Flow sheet of calculation.

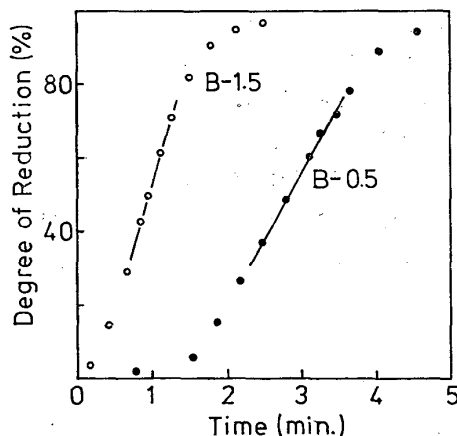


Fig. 10. Simulation of reduction degree. •• experimental data, — calculated value.

Table 3. Calculated volumetric coefficient.

Basicity	0.5	1.5
So ko (%/min.)	498.0	893.0
Sc kc (%/min.)	32.2	59.6

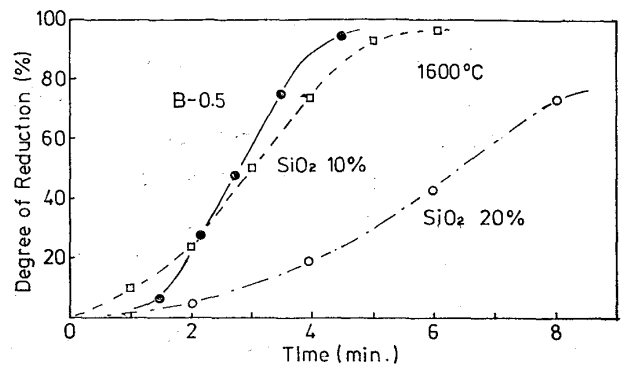


Fig. 11. Effect of CaO on reduction rate.

のソリューションロス反応よりも約 10 倍早いことがわかる。言い換えると(2)式の反応が(3)の反応より 10 倍以上早くないと 0 次反応にはならないということである。

4.3 塩基度の反応速度へ及ぼす影響について

FeO-CaO-SiO₂ 三元系スラグの還元反応における塩基度の反応への影響について 2, 3 報告されている。G. S. ERSHOV ら¹¹⁾は FeO を 60% 含むスラグを還元し、CaO の増加によりスラグの粘性が低下するために反応が早くなると述べているが、高濃度 FeO を含むスラグの化学反応律速のもとでは適用できない。H. KRAINER ら⁵⁾や KONDAKOV ら¹²⁾や荻野ら¹³⁾も CaO の添加により反応が早くなると報告しているが、その理田については考察していない。M. W. DAVIES ら⁴⁾はそれまでの研究者の結果とは逆に、塩基度 0.1 から 0.5 の範囲において CaO の増加により反応速度が減少したと報告しているが理由について説明がつかず、生成した Fe が何か作用を及ぼしているのではないかと述べている。

Fig. 11 にそれぞれ、融点、 a_{FeO} に若干のちがいはあるが、塩基度が 0.5 の試料と前報⁷⁾で行った SiO₂ を 10 wt%, 20wt% 含む FeO-SiO₂ 系試料の還元曲線を示した。塩基度 0.5 の試料は SiO₂ を 13.3wt%, CaO を 6.7wt% 含んでいるわけであるが SiO₂ 10wt% 含む試料より早くなっていることがわかる。つまり本実験でも CaO の添加により反応は早くなっているが、ただ塩基度が 2.0 になると Fig. 8 に示したようにむしろ少し遅くなる傾向がある。反応がみかけの直接還元で進行し、ソリューションロス反応を律速とするなら反応速度は前述したように次の式で表現できる。

$$dR/dt = k_c \cdot S_c \cdot C_{\text{FeO}}^* \quad (5)$$

CaO の添加により反応速度が変化するのは CaO の添加により k_c が変化する。つまりソリューションロス反応が変化するか、または S_c 、つまり反応界面積が変化

するためと考えられる。C*_{o2} は活量により変化するがごくわずかであり、ほぼ一定と考えてよい。

近藤⁶⁾は Foaming についても検討し、Foaming は CaO の濃度が高いほど著しく、また粘度、表面張力の大きいものほど Foaming しやすい傾向があると述べている。Foaming した層も当然黒鉛壁と反応すると考えてよいので反応界面積が増大したことになり、反応は早くなる。KOZAKEVITCH¹⁴⁾ は塩基度の 2.0 を境いとしてこれより小さい場合は Foaming が顕著であり、NECHKIN¹⁵⁾ は塩基度が 1.6 のあたりで Foaming が最大になると報告している。この結果は本実験の Fig. 8 の結果とよく対応している。荻野¹³⁾ は透過 X 線を用いてスラグの Foaming を直接観察し、この Foaming 層が反応に寄与していることを示した。

次に k_c の増大について考える。GAVRILOVA¹⁶⁾ は CaO はソリュージョンロス反応を早くすると報告している。しかし、本実験において Fig. 7 からわかるように塩基度 0.5 の試料は 1400°C で熔融酸化鉄よりも反応が早いのに 1600°C では逆に遅くなっている。もし CaO が本実験において触媒的作用をしているのなら 1600°C でも早くなるはずである。よつて本実験において CaO によりソリュージョンロス反応が早くなつたとは考えにくい。特に塩基度が 2.0 の試料の反応が 1.5 のものより遅くなることは CaO の触媒作用では説明しにくい。Foaming によると考えると、すぐに NECHKIN¹⁵⁾ の結果から説明がつく。以上のことから、塩基度により反応速度が変化するのは塩基度による Foaming の寄与によると考えられる。

4.4 Foaming について

前節において Foaming により反応界面積が増大するため反応が早くなるという結論に達した。しかし、界面積は反応速度の関数でもあり、つまり反応が早いほど Foaming しやすいと思われるので、反応それ自体が早いかどうかとも検討する必要がある。この点につき検討を行うために反応界面積が一定になるルツボを作成し、これを用いて実験を行つた。

4.4.1 実験方法

使用した装置の概要を Fig. 12 に示した。電極用黒鉛より直径 24 mm の半球を切り出し、高純度アルミナ製 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.8\%$ のタンマン管 (内径 24 mm, 外径 30 mm, 深さ 150 mm) の底に市販の炭素系接着剤を用いて黒鉛の水平面が上にくるように固定する。この黒鉛を固着したタンマン管を黒鉛水平面が炉の等温帯の中心にくるようにアルミナ燃焼管 (外径 50 mm, 内径 42 mm, 高さ 600 mm) の中に設置する。外径 20 mm のアルミ

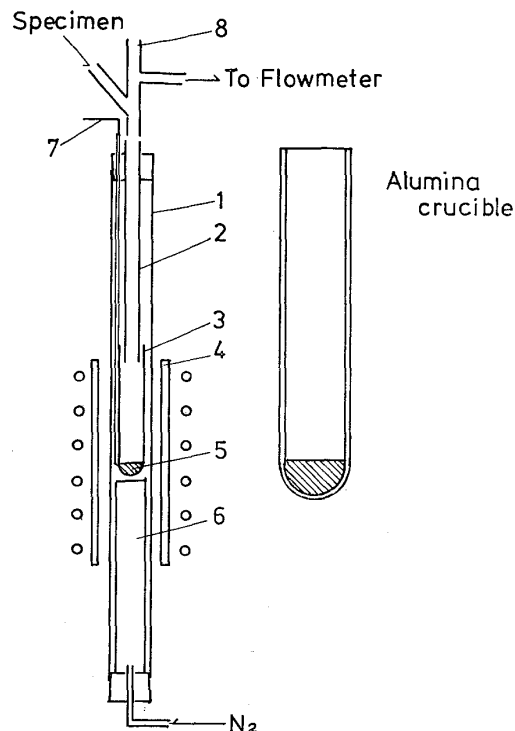


Fig. 12. Schematic experimental apparatus.

(1) Alumina tube (2) Alumina tube (3) Tamman's tube (4) Graphite tube (5) Graphite block (6) Supporter (7) Thermocouple (8) Sight glass

ナ管をタンマン管の上端より 1 cm 内側に入るようにゴム栓を用いてアルミナ燃焼管に固定する。この管を通して試料を装入する。温度の測定は 6-30 Pt-Rh 熱電対を用いて行い、保護管に入れた熱電対の先端がタンマン管の外側に接して、黒鉛水平面の位置にくるように設置した。アルミナタンマン管は燃焼管の外側にある黒鉛筒により間接的に加熱される。

実験方法はタンマン管ルツボが所定の実験温度に達したところで上部より試料 (Wüstite は 10 g, 3 元系スラグは 12.5 g) を装入する。反応により発生したガスは乾式ガスメーターに流し、その目盛を適時撮影して、その発生量を求めた。

4.4.2 結果と考察

Photo. 1 にタンマン管ルツボを用いて反応させたときの Wüstite と塩基度 1.0 の試料の反応後のタンマン管の断面を示した。Photo. 1 の黒い部分は付着しているスラグである。Wüstite を反応させたルツボの底部のスラグ状のものは黒鉛を固定した接着剤でスラグではない。これから分かるように Wüstite に比べて塩基度 1.0 の試料はかなり上部にまでスラグが上昇している。塩基度 2.0 の試料においても同じく上部にまでスラグが付着していた。つまり、3 元系スラグは Wüstite 組成の融体

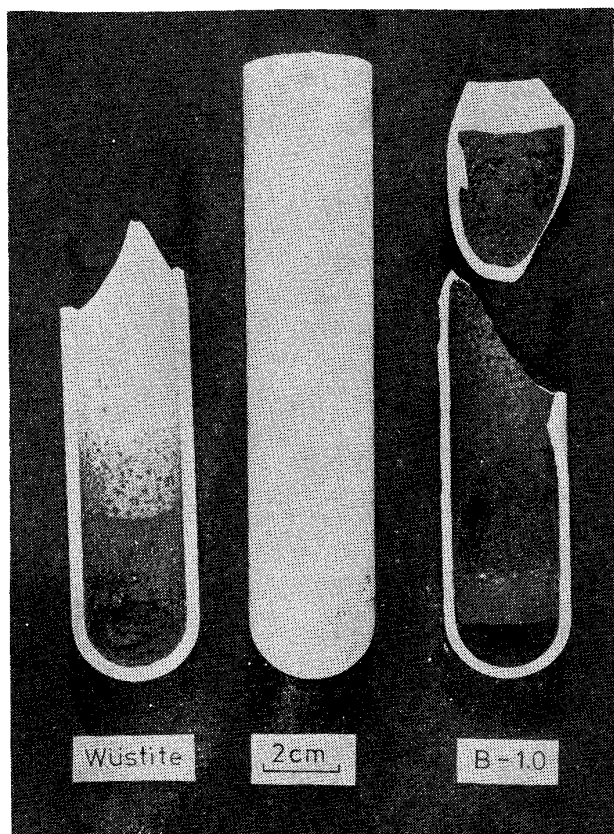


Photo. 1. Difference of foaming between pure FeO and FeO-CaO-SiO₂ slag (basicity 1.0).

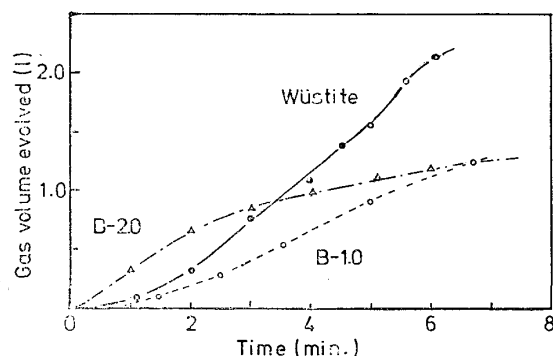


Fig. 13. Evolved gas vs time at the alumina crucible.

よりもはるかに Foaming しやすことがわかった。

Fig. 13 にタンマン管ルツボを用いて 1500°C において塩基度 1.0 と 2.0 の 3 元系スラグと Wüstite を反応させたときのガス発生量の変化を示した。3 元系試料の反応において全発生量が少ないのは Photo. 1 に示したように、スラグがタンマン管のアルミナ壁面に付着して底面の黒鉛と反応しないためである。前に著者ら⁸⁾が報告したが、発生ガスは (2) 式の平衡ガス組成にほぼ近い CO₂ を含んでいるので付着した FeO がガス還元されることはない。

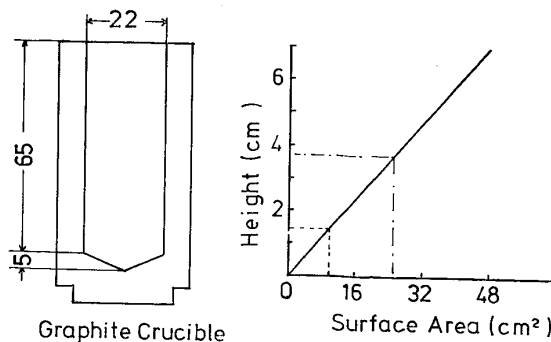


Fig. 14. Relation between the height of crucible and surface area.

Fig. 13 において塩基度 2.0 の試料は、最初の 2 min 間ほどは、ほぼ Wüstite と同じ速度をもっているが次第に遅くなっていく。これは Foaming により試料が上部に付着し、反応量がへり、スラグ融体の攪拌などに変化があつたためと考えられる。塩基度 1.0 の試料は Wüstite の 0.5~0.7 倍の反応速度になつていますが、塩基度 2.0 と活量、物性値がそれほど変わらないので、これも Foaming により反応試料がへつている影響がでているものと思われる。しかし、少なくとも 3 元系試料の方が Wüstite よりも単位面積当たりの反応が早いことはないと考えてよい。よつて Fig. 7 でみたような 3 元系試料の還元速度が Wüstite よりも早くなつたのは Foaming により反応界面積が増大したためといえる。

黒鉛ルツボにおける Foaming について検討してみる。Fig. 12 のタンマン管ルツボの反応界面積は約 4.5 cm² であり、Wüstite の還元におけるガスの発生量は 1500°C で約 1.2 l/min であつた。Fig. 13 における Wüstite の還元におけるガス発生量(すべてを CO になおして)は約 0.52 l/min であつた。よつて黒鉛ルツボの反応界面積は $4.5(\text{cm}^2) \times 1.2(\text{l/min}) / 0.52(\text{l/min}) = 10.4(\text{cm}^2)$ となる。

Fig. 14 に黒鉛ルツボにおける底面からの高さや表面積の関係を示したが、この図から Wüstite は 1.4 cm の高さ付近まで黒鉛壁と反応していることがわかる。今、3 元系スラグの単位面積当たりの反応速度を Wüstite の約 0.8 倍と仮定してみると、黒鉛ルツボにおける塩基度 1.0 の 1500°C の反応界面積は約 26.4 cm² となりルツボの底から 3.7 cm 黒鉛ルツボと接していることになる。

4.5 反応速度の温度依存性

4.1 で検討したように 3 元系スラグの試料においても Wüstite でも反応はソリューションロス反応が律速になるという結果が得られた。ソリューションロス反応の活性化エネルギーは約 50~70 kcal/mol といわれている。Table 2 によると Wüstite のみかけの活性化エネルギー

—は 52 kcal/mol で、ほぼソリューションロス反応の活性化エネルギーと一致している。しかし、3 元系スラグの反応に関しては約 20~30 kcal/mol であり異つてゐる。

反応速度式を(7)で表わす。

$$dR/dt = k_c \cdot S_c \cdot C_{O_2}^* = K_c \cdot S \cdots \cdots (6)$$

ここで dR/dt は反応速度、 k_c は反応速度定数、 S は界面積、 $C_{O_2}^*$ は(2)式の平衡 CO_2 濃度、 K_c は $k_c \cdot C_{O_2}^*$ 、つまり $C_{O_2}^*$ は本実験での活量変化 (0.9 から 0.6) では約 1 割位しか変化しないので、近似的に定数として K_c にくり込んだ。4.3 で述べたように界面積 S は粘度 μ 、表面張力 σ の関数と考えられるので次式を仮定する。

$$S = S(\mu, \sigma) = S_0 \cdot \exp(Q_2/RT) \cdots \cdots (8)$$

ここで Q_2 は μ 、 σ の活性化エネルギー、 R はガス常数、 T は絶対温度、 S_0 は定数。また反応速度自体の活性化エネルギーを Q_1 とすると

$$K_c = K_0 \cdot \exp(-Q_1/RT) \cdots \cdots (9)$$

ここで K_0 は定数。(7)、(8)、(9) 式から

$$dR/dt = K_0 \cdot S_0 \cdot \exp[-(Q_1 - Q_2)/RT] \cdots \cdots (10)$$

となる。本実験におけるスラグ組成の μ 、 σ の活性化エネルギー Q_2 はほぼ 20~30 kcal/mol である¹⁷⁾。反応の活性化エネルギー Q_1 には Wüstite の 52 kcal/mol を採用すると(10)式の活性化エネルギーは 20~30 kcal/mol となり、ほぼ Table 2 の値と一致する。よつて、3 元系の試料においても、ソリューションロス反応が律速であるとしても温度依存性からも困難はない。

5. 結 言

1400°C から 1600°C の間で FeO-CaO-SiO₂ 3 元系スラグ融体の固体炭素による還元を行い、速度論的に検討し、反応モデル式を作成し、塩基度の反応速度に及ぼす影響を考察し、次の結果をえた。

(1) 還元率が 30% から 80% の間で反応速度はスラグ中の FeO 濃度に依存しない 0 次反応で進行する。

(2) 反応機構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ている。

(3) 反応モデル式とデーターの比較により容量係数の値を求めた。

(4) 反応速度は塩基度が大きくなると早くなり、これは CaO によりスラグが Foaming しやすくなり、みかけ上、反応界面積が増大するためと考えられる。

文 献

- 1) P. M. SHYRGIN: Izv. VUZ Chern. Met. No 2 (1965), P. 23
- 2) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. AIME, 239(1967), P. 1005
- 3) F. FUN: Met. Trans., 1 (1970), P. 2537
- 4) M. W. DAVIES, G. S. F. HAZELDEAN, and P. N. SMITH: Richardson Conference on Physical Chemistry, (1973) July, P. 95
- 5) H. KRAINER, H. P. BEER, and H. BRANDL: Tech. Mitt. Krupp. Forsch.-Ber., 24 (1966), P. 139
- 6) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972) 10, p. 1363
- 7) 佐々木康, 岡本恭典, 相馬胤和: 64(1978), p. 367
- 8) Y. SASAKI and T. SÔMA: Met. Trans., 8B(1977) March, p. 189
- 9) C. WARGNER: The Physical Chemistry of Steel-making ed by J. F. ELLIOT, (1958), P. 237 [John-Wiley & Sons Co.,] New York
- 10) 高橋謙治, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 61 (1975) 11, p. 2525
- 11) G. S. ERSHOV and E. A. POPOVA: Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. iGorn. Delo (1964) 1, P. 32
- 12) V. V. KONDAKOV and D. I. RYZHONKOV: Izv. VUZ Chern. Met., 6 (1963) No 1, P. 17
- 13) 荻野和巳, 原 茂太: 学振54委, 高炉反応速度小委資料-1391
- 14) P. KOZAKEVITCH: J. Metals, 21 (1969), P. 57
- 15) Yu. M. NECHKIN, V. A. KUDRIN, and V. I. YAVOIKII: Izv. VUZ. Chern. Met., 3 (1964), p. 53
- 16) A. A. GAVRILOVA and H. V. SCHISCHAKOV: Khim., i Techol., Topliv, i Masel 3 (1958), p. 63
- 17) 溶鉄・溶滓の物性値便覧: 日本鉄鋼協会
- 18) K. KATO, Y. SASAKI, and T. SOMA: Trans. ISIJ, 17 (1977) 9, p. 532