

4 成分系カルシウムフェライトのガス還元
におけるウスタイトから鉄への還元速度

前 田 敬 之*・小 野 陽 一*2

Kinetics of Reduction Step of Wustite to Iron in Gaseous Reduction
of Quaternary Calcium Ferrite

Takayuki MAEDA and Yōichi ONO

Synopsis:

As a fundamental study for clarifying the reduction phenomena of sintered ore in a blast furnace, quaternary calcium ferrite was synthesized from chemical reagents of Fe_2O_3 , CaCO_3 , SiO_2 , and Al_2O_3 and the kinetic behavior at the final stage of reduction of the quaternary calcium ferrite with CO and H_2 gas was studied.

The results obtained are summarized as follows:

(1) Reduction rate increased with an increase in temperature both in CO and H_2 reductions. The increase of reduction rate with temperature was not very large above 900°C but it was remarkably large between 800°C and 900°C .

(2) Reduction at 900°C and above proceeded topochemically both in macro- and microstructures. At 800°C , the reduction did not proceed topochemically but rather homogeneously.

(3) Reduction data at 900°C and above were analyzed based on the unreacted-core model. Reduction curves calculated by using the rate parameters obtained by the analysis agreed with the observed data very well. Temperature dependencies of the chemical reaction rate constant k_c and the effective diffusivity in the product layer D_e were given by following equations:

$$k_{c\text{CO}} = \exp(13.28 - 164.9 \times 10^3/RT) \text{ (m/s)} \quad (1173 \sim 1273 \text{ K})$$

$$D_{e\text{CO}} = \exp(-7.16 - 32.07 \times 10^3/RT) \text{ (m}^2\text{/s)} \quad (1173 \sim 1273 \text{ K})$$

$$k_{c\text{H}_2} = \exp(3.62 - 55.83 \times 10^3/RT) \text{ (m/s)} \quad (1173 \sim 1273 \text{ K})$$

$$D_{e\text{H}_2} = \exp(-3.61 - 53.91 \times 10^3/RT) \text{ (m}^2\text{/s)} \quad (1173 \sim 1273 \text{ K})$$

Key words: quaternary calcium ferrite; sinter; reduction rate; kinetic analysis; unreacted-core model; chemical reaction; diffusivity.

1. 緒 言

カルシウムフェライトは焼結鉱を構成する主要な鉱物組織の一つであり、自溶性焼結鉱中に 30%~40% 含まれている¹⁾²⁾。従って、焼結鉱の高炉内における還元挙動を明らかにするためにはカルシウムフェライトのガス還元の平衡関係並びに反応速度に関する定量的な知識が必要である。

ところで、著者らは一連の既報^{3)~5)}において $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなる 4 成分系カルシウムフェライトを合成し、そのガス還元の還元経路及び還元

平衡について研究を行った。その結果によると、4 成分系カルシウムフェライトの還元においては中間生成物として、それぞれ CaO , SiO_2 , Al_2O_3 を固溶したマグネタイト ($\text{'Fe}_3\text{O}_4$) とウスタイト ('FeO') が生成し、還元反応としては、純粋な酸化鉄の場合と同様に、 $\text{'Fe}_3\text{O}_4$ の生成反応の外に $\text{'Fe}_3\text{O}_4' + \text{CO}(\text{H}_2) = 3\text{'FeO'} + \text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})$ と $\text{'FeO'} + \text{CO}(\text{H}_2) = \text{Fe} + \text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})$ があり、それらの平衡ガス組成は、いずれも純粋な酸化鉄の還元反応の平衡ガス組成を高 $\text{CO}(\text{H}_2)$ 側にほぼ平行に移動した形となっていることが明らかになった。

そこで、本研究では、上述の結果をもとにして、4 成

平成 2 年 4 月本会講演大会・10 月本会第 6 回鉄鋼科学技術国際会議にて発表 平成 3 年 2 月 5 日受付 (Received Feb. 5, 1991)

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*2 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

分系カルシウムフェライトの速度論的研究の一環として、'FeO' から Fe が生成する段階の CO 及び H₂ ガスによる還元実験を行い、その還元様式を調べ、さらに実験結果を未反応核モデルで解析した。

2. 4 成分系カルシウムフェライトの低温における被還元性

本研究は 4 成分系カルシウムフェライトの 'FeO' から鉄が生成する段階の還元挙動ならびに還元速度を調べることを目的としているが、4 成分系カルシウムフェライトは 700°C 以下では還元されないか、被還元性が非常に悪いという報告がある^{6)~8)}。そこで、まず 4 成分系カルシウムフェライトがどの温度域から還元されるかを、3.1 で述べる試料について調べた。

Fig. 1 は 700°C、800°C 及び 900°C で本研究の出発物質となる 'FeO' まで還元を行ったときの還元率曲線を示したものである。700°C の場合は 55% CO-45% CO₂ 混合ガス、800°C 及び 900°C の場合は 50% CO-50% CO₂ 混合ガスで還元を行った。

この図から分かるように、800°C 以上の還元は 30 min 程度で還元率が 20% 以上に達しているのに対して、700°C の場合は 90 min 還元を行っても還元率は約 13% 程度で、800°C 以上の約半分程度にすぎない。さらに、600°C で 55% CO-45% CO₂ 混合ガスを用いて還元を行った結果、2 h 以上還元を行っても重量変化が全く認められなかった。そこで、これらの試料が 4 成分系カルシウムフェライトの還元のどの段階まで還元されているかを調べるために X 線回折を行った。その結果を Fig. 2 に示す。

この図より、800°C 及び 900°C では 'FeO' と 2CaO・SiO₂ の回折線しか認められず、'FeO' まで還元されていることが分かる。一方、700°C ではこれらの他に

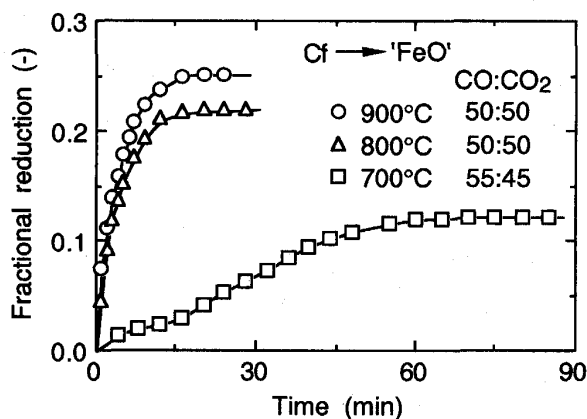


Fig. 1. Reduction curves of quaternary calcium ferrite to 'FeO' with CO-CO₂ gas mixture.

'Fe₃O₄' の回折線が認められ、90 min 還元を行っても完全に 'FeO' まで還元されていない。また、ここには示していないが、600°C の場合は還元前と同じ 4 成分系カルシウムフェライトと 2CaO・SiO₂ の回折線のみが認められた。

以上のように、CO-CO₂ 混合ガスによる 4 成分系カルシウムフェライトの 'FeO' までの還元は、800°C 以上

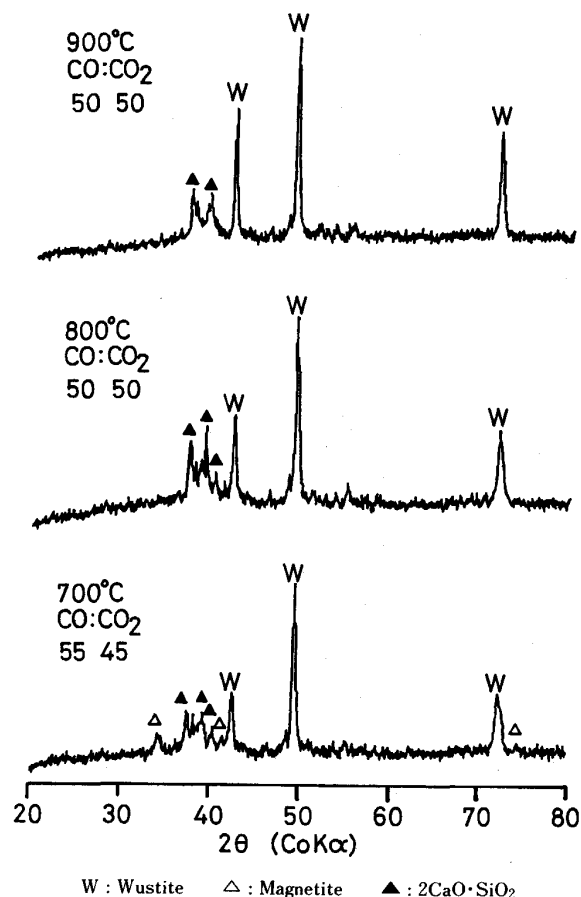


Fig. 2. X-ray diffraction pattern after reduction with CO-CO₂ gas mixtures of indicated compositions.

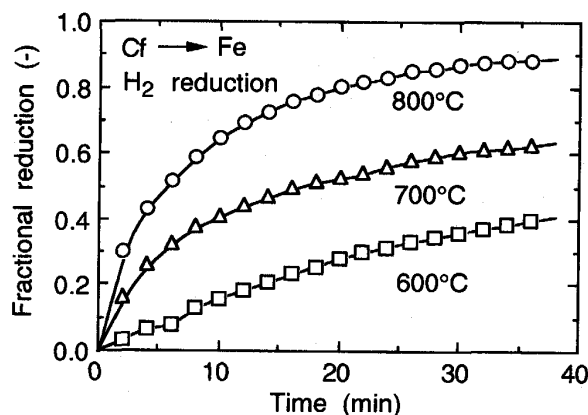


Fig. 3. Reduction curves of quaternary calcium ferrite to Fe with H₂ gas.

では 30 min 程度で完全に 'FeO' まで還元されるが、700°C になると還元が極端に遅くなり、90 min 還元を行っても完全に 'FeO' まで還元されず、さらに 600°C になると全く還元されないことが分かった。そこで、次に H₂ ガスを用いた場合はどうなるかを調べた。

Fig. 3 は 600°C、700°C 及び 800°C で 4 成分系カルシウムフェライトを 100% H₂ ガスを用い、直接鉄まで還元した場合の還元率曲線である。このように、還元温度が下がるにつれて還元速度も小さくなるが、100% H₂ ガスを用いると 600°C でも還元されることが分かった。

ところで、4 成分系カルシウムフェライトの還元では前報^{3)~5)}の還元経路のところで述べたように、珪酸塩スラグを析出しながら還元が進行するが、温度が下がると、酸化物中のイオンの拡散が遅くなるため珪酸塩スラグの析出が遅くなり、その過程が還元反応を律速するようになり、低温では還元が極端に遅くなるものと考えられる。もっとも、この点については、今後、理論的にも実験的にも更に検討を加えなければならない。

従って以上の結果より、本研究では 4 成分系カルシウムフェライトの 'FeO' から鉄が生成する段階の還元挙動ならびに還元速度を 800°C~1000°C の温度範囲で調べることとした。

3. 試料及び実験方法

3.1 試料

4 成分系カルシウムフェライトの合成には市販試薬を用い、Table 1 の組成になるように配合し、前報³⁾と同じ方法で焼成を行った。

合成試料の顕微鏡観察及び X 線回折の結果、合成試料中の組織は大部分が 4 成分系カルシウムフェライトで、前報³⁾の試料と同じ組織であることが分かった。

還元実験には、このようにして合成した試料を粉碎し、45~74 µm になるように篩い分け、その約 2.3 g をはかりとり、約 1 cm φ×1 cm のブリケットに加圧成形し、それをそのまま焼成しないで試料として用いた。そのときの気孔率は 26~27% であった。

なお、本実験では試料を焼成せずに用いているが、実験後の試料の体積変化(収縮)は最大で約 5% (1000°C) と非常に小さく、実験温度に加熱するまでの体積変化は無視でき、5 で述べる数式モデルによる解析にはほとん

Table 1. Chemical composition of sample as mixed (mass%).

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂
65.0	23.3	7.8	3.9	3.0

ど影響が無いと考えられる。

3.2 実験方法

還元実験は熱天秤を使用し、800、900、950 及び 1000°C の各温度で行った。実験は各温度で、まず 4 成分系カルシウムフェライト試料を 50% CO-50% CO₂ 混合ガスで 'FeO' まで還元を行い、重量減少がなくなったことを確認した後、CO あるいは H₂ を流して鉄まで還元を行った。ただし、CO 還元の場合は、炭素析出の影響が出ないように 900°C では還元率 80% 程度で還元を中断し、800°C では CO₂ を 10% 添加して還元を行った。なお、還元ガスの流量はすべて 3.33×10^{-5} Nm³/s とした。また、還元中断試料を作製し、顕微鏡観察を行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 還元率曲線

Fig. 4, 5 にそれぞれ CO 還元と H₂ 還元の還元率曲線を示す。この図より、いずれの場合も還元温度が上が

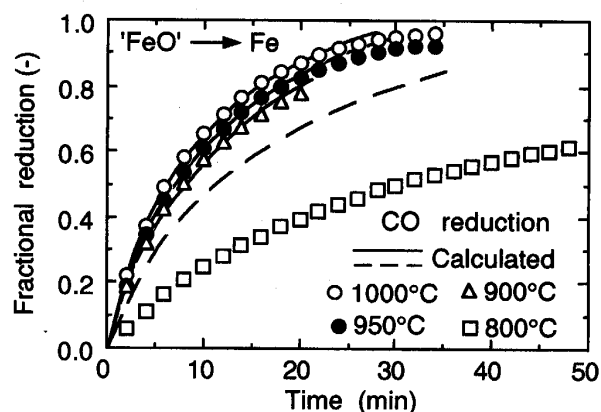


Fig. 4. Reduction curves of 'FeO' to Fe with CO gas. Comparison of reduction curves calculated by the unreacted-core model with observed data.

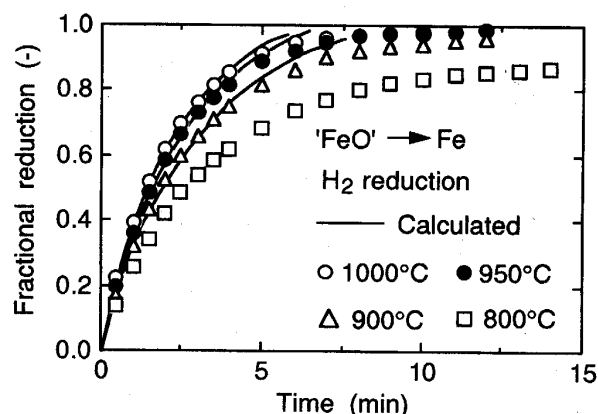


Fig. 5. Reduction curves of 'FeO' to Fe with H₂ gas. Comparison of reduction curves calculated by the unreacted-core model with observed data.

るにつれて還元速度が大きくなること及び H_2 還元の方が CO 還元よりもかなり速いことが分かる。

また、 $900^\circ C$ 以上の実験結果を比較すると、温度による還元速度の差はそれほど大きくないが、 $900^\circ C$ と $800^\circ C$ の間ではその差が大きくなっていることが分かる。特に、CO 還元の場合、 $800^\circ C$ での還元が他の温度と比較して極端に遅い。もっとも、 $800^\circ C$ では還元ガスに CO_2 を 10% 添加しているので、他の温度に比べて反応の推進力が小さくなっているが、そのことを考慮に入れても遅すぎるように思われる。Fig. 4 中の破線は、5 で述べる速度解析を行った結果得られた速度パラメーターを使って、 $900^\circ C$ 、90% CO-10% CO_2 混合ガスで還元を行ったと仮定した場合の還元率を計算した結果である。これより、 $800^\circ C$ での還元速度は、この計算結果と比較しても極端に遅いことが分かる。

以上のように、CO 還元、 H_2 還元ともに $800^\circ C$ での還元速度が他の温度と比較して小さいことが分かった。そこで、このことをまず組織の面から検討した。

4.2 還元中断試料の断面観察

$800^\circ C$ 、 $900^\circ C$ 及び $1000^\circ C$ の各温度で、還元を還元率約 65% で中断し、それぞれの試料について断面観察を行った。その結果を Photo. 1 に示す。Photo. 1 は CO 還元の場合である。

$900^\circ C$ 及び $1000^\circ C$ で還元を行った場合、鉄層と 'FeO' 層との境界が明瞭で、還元はマクロ的には一界面でトポケミカルに進行している。

一方、 $800^\circ C$ で還元を行った場合、 $900^\circ C$ や $1000^\circ C$

に比べて、還元率が同じであるにもかかわらず外殻が厚くて内核が小さく、また外殻と内核との境界が明瞭でない。従って、 $800^\circ C$ の場合の還元は必ずしもトポケミカルに進行しているとは言えず、むしろ均一反応に近いものと考えられる。

また、ここに示していないが H_2 還元の場合も CO 還元と同じ結果が得られた。

次に、ミクロ的には反応がどのように進行しているかを詳しく調べるために、還元中断試料の顕微鏡観察を行った。

4.3 還元組織の顕微鏡観察

顕微鏡観察を行った場所は、マクロに見た場合の鉄層、鉄層と 'FeO' 層との界面及び界面の内側の三か所である。

Photo. 2, 3, 4 は CO 還元の場合で、それぞれ $1000^\circ C$ 、 $900^\circ C$ 、 $800^\circ C$ での還元中断試料の顕微鏡写真である。

Photo. 2, 3 より、 $1000^\circ C$ 及び $900^\circ C$ で還元を行った場合、鉄層、鉄層と 'FeO' 層との界面及び界面の内側の組織は両温度ともほぼ同じであることが分かる。さらに、Photo. 2, 3 の a, c から $1000^\circ C$ 、 $900^\circ C$ とともに鉄層中の組織はほとんど鉄まで還元され、界面の内側の組織はまだ 'FeO' のままであることが分かる。また、Photo. 2, 3 の b から、 $1000^\circ C$ と $900^\circ C$ での 'FeO' の還元は気孔に接した部分から始まり、トポケミカルに進行している。これは、焼結鉱を $900^\circ C$ で還元した時のカルシウムフェライトの還元様式と同じである⁹⁾。

一方、 $800^\circ C$ で還元を行った場合は、Photo. 4 a, b の

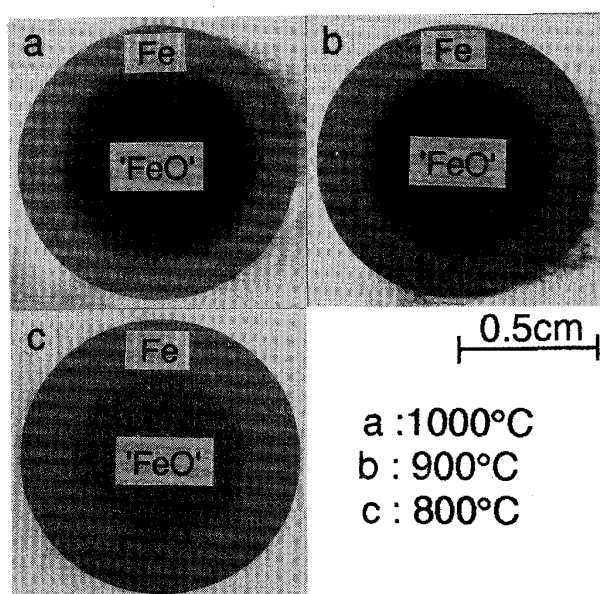


Photo. 1. Cross-sectional view of samples partially reduced with CO gas.

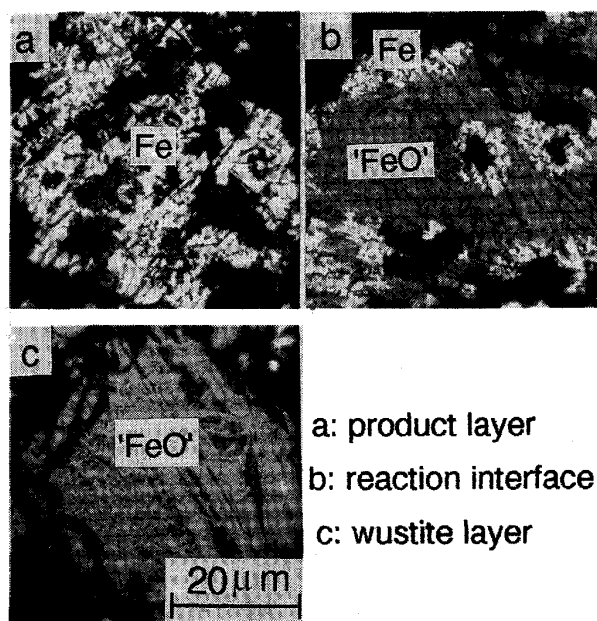


Photo. 2. Microstructure of sample partially reduced at $1000^\circ C$ with CO gas.

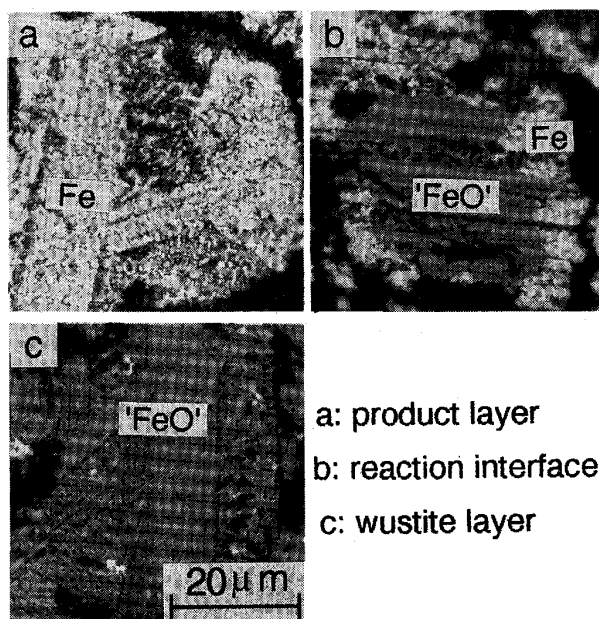
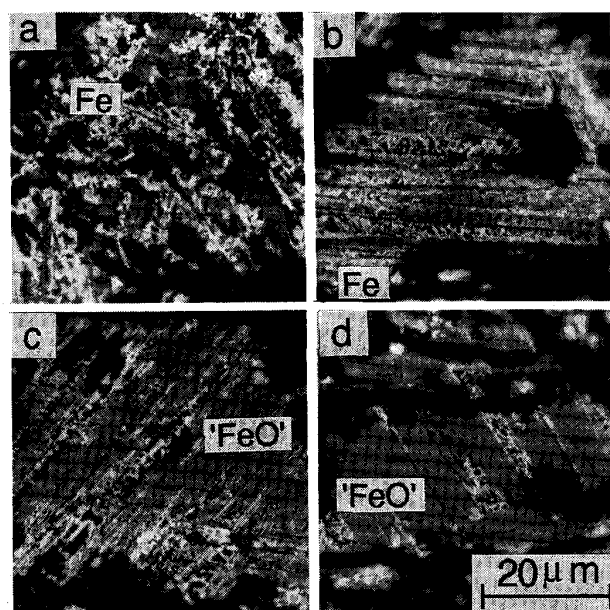


Photo. 3. Microstructure of sample partially reduced at 900°C with CO gas.



a, b: outside of reaction interface

c, d: inside of reaction interface

Photo. 4. Microstructure of sample partially reduced at 800°C with CO gas.

ように試料の外側でもすべて鉄まで還元されておらず、鉄と 'FeO' が混在する組織が存在していた。さらに、中心付近でも Photo. 4c, d のように 'FeO' の一部が鉄に還元されており、1000°C や 900°C で還元を行った組織と異なっていた。また、800°C の場合の 'FeO' の還元

様式は、1000°C や 900°C での還元様式と異なり、還元はトポケミカルに進行せず、均一反応的に進行している。Photo. 4d から分かるように、還元は 800°C の場合、スラグ ('FeO' 中のほぼ平行に並んだ黒くて細い縞状の組織) と接触している部分から始まり、スラグに沿って還元が進行している。

ここには示していないが、 H_2 還元の場合も還元組織と還元温度の関係は CO 還元と同じであった。すなわち、900°C 以上では還元組織に違いがなく、還元はトポケミカルに進行し、800°C では還元は均一反応的に進行していた。

2 で述べたように、4 成分系カルシウムフェライトの還元では珪酸塩スラグを析出しながら還元が進行するが、温度が下がると、酸化物中のイオンの拡散が遅くなるため珪酸塩スラグの析出が遅くなり、その過程が還元反応を律速するようになる。その結果、低温では還元反応が気孔内のガス拡散に比べて極端に遅くなり、均一反応的に進行するものと考えられる。

5. 一界面未反応核モデルによる解析

5.1 解析方法¹⁰⁾

4.2 及び 4.3 で述べたように、900°C 以上では CO 還元、 H_2 還元ともに還元はマクロ的にもミクロ的にもトポケミカルに進行しているため、解析には一界面未反応核モデルを使用した。しかし、800°C の場合はマクロ的にもミクロ的にも反応はトポケミカルに進行しておらず、未反応核モデルの適用には問題があるので、ここでは解析は行わなかった。

未反応核モデルに含まれる化学反応速度定数 kc と生成物層内有効拡散係数 De は、還元データをもとに混合律速の解法¹⁰⁾ により求めた。

また、解析に必要なガス境膜内物質移動係数と平衡定数及び平衡ガス組成の値は以下のようにして求めた。

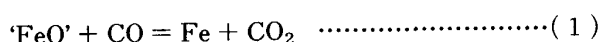
5.2 ガス境膜内物質移動係数

ガス境界内物質移動係数は、RANZ-MARSHALL の式¹¹⁾ より求まる値に、収支抵抗¹²⁾ を考慮したものを使用した。

また、本研究では試料として球形ではなくブリケット状のものを使用しているため、形状係数も加味した¹³⁾。

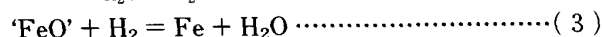
5.3 平衡定数

著者らは前報³⁾ で、固体電解質を用いた起電力法により 4 成分系カルシウムフェライトの 'FeO' から鉄が生成する段階の酸素ポテンシャルを測定した。その結果より、(1) 式で表される CO 還元の反応の平衡定数 $K (= P_{CO_2}/P_{CO})$ を求めると (2) 式のようなになる。



$$K = \exp(-2.785 + 2042/T) \quad \cdots \cdots (2)$$

同様に、(3)式で表される H_2 還元反応の平衡定数 $K(=P_{H_2O}/P_{H_2})$ は(4)式のようになる。



$$K = \exp(0.8648 - 1709/T) \quad \cdots \cdots (4)$$

5.4 CO 還元解析結果及び考察

Fig. 6 に解析の結果得られた混合律速プロットを示す。これより、各温度とも直線性は良好である。

この図の直線の傾きより生成物層内有効拡散係数 De が、切片より化学反応速度定数 kc が求まる。Fig. 4 中の実線は、このようにして求めた速度パラメーターを使って計算した還元率曲線である。Fig. 4 より、実測値と計算値はよく一致していることが分かる。

次にこれらの速度パラメーターの温度依存性を調べた。Fig. 7, 8 はそれぞれ化学反応速度定数 kc 、生成物層内有効拡散係数 De の対数を温度の逆数に対してプロットしたものである。なお、Fig. 7, 8 中には比較のため当研究室で求めた 2 成分系カルシウムフェライトの還元最終段階である $2CaO \cdot Fe_2O_3 \rightarrow Fe + CaO$ 段階 (図中破線)¹⁴⁾ のものと塩基性ペレットの $FeO \rightarrow Fe$ 段階 (図中一点鎖線)¹⁵⁾ のものを示している。ここで、図中の破線は、気孔率が 27% になるように 1150°C で 45 min 焼成した重量約 2g、直径 1.0 cm の $2CaO \cdot Fe_2O_3$ 試料を 900°C、950°C 及び 1000°C の各温度で、100% CO ガスを用い、流量 $3.33 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ で還元を行い解析した結果である。また、図中の一点鎖線は、重量約 2.6 g、直径 1.2 cm、気孔率 28% の塩基性ペレットを、まず 50% CO-50% CO_2 混合ガスで FeO まで還

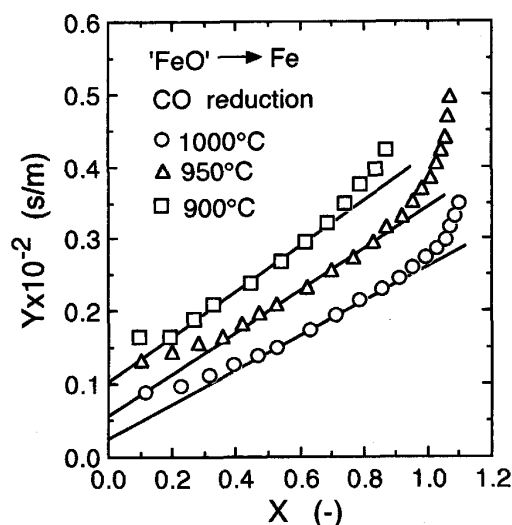


Fig. 6. Mixed-control plots for the reduction step of 'FeO' to Fe with CO gas.

元を行い、その後 850°C、900°C 及び 950°C の各温度で 100% CO ガスを用い、流量 $8.33 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ で鉄まで還元を行い解析した結果である。

各試料の速度パラメーターは単純には比較できないが、Fig. 7 より、本解析で得られた kc は塩基性ペレットのそれとあまり変わらず、 $2CaO \cdot Fe_2O_3$ の約 3 倍になっていることが分かる。 kc は Arrhenius 型の温度依存性を示し、塩基性ペレットとほぼ同じ傾向をしており、その温度依存式は次のように表される。

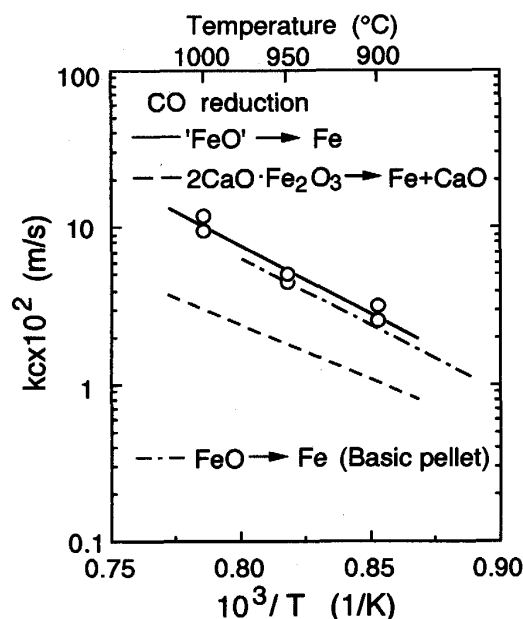


Fig. 7. Temperature dependency of chemical reaction rate constants kc .

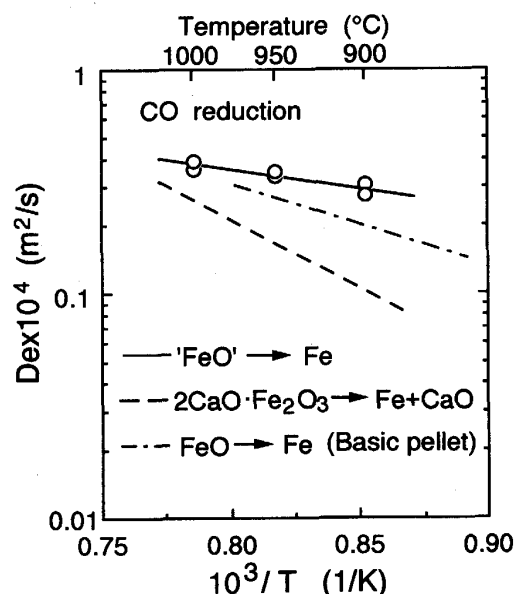


Fig. 8. Temperature dependency of effective diffusivities De .

$$k_{\text{CO}} = \exp(13.28 - 164.9 \times 10^3/RT)(\text{m/s})$$

$$(1173 \sim 1273 \text{ K})$$

Fig. 8 より, 本解析で得られた De は, 塩基性ペレットや $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ のそれに比べて大きく, さらに温度が下がるにつれてその差も大きくなることが分かる. また, De も Arrhenius 型の温度依存性を示し, その温度依存式は次のように表される.

$$De_{\text{CO}} = \exp(-7.16 - 32.07 \times 10^3/RT)(\text{m}^2/\text{s})$$

$$(1173 \sim 1273 \text{ K})$$

5.5 H_2 還元の解析結果及び考察

Fig. 9 に, 解析の結果得られた混合律速プロットを示す. これより各温度とも直線性は良好である.

Fig. 5 中の実線は, 混合律速プロットより求めた速度パラメーターを使って計算した還元率曲線である. Fig. 5 より, いずれの温度でも実測値と計算値はよく一致していることが分かる.

次にこれらの速度パラメーターの温度依存性を調べた. Fig. 10, 11 はそれぞれ kc , De の対数を温度の逆数に対してプロットしたものである. なお, Fig. 10, 11 中には比較のため当研究室で求めた $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} + \text{CaO}$ 段階 (図中破線)¹⁶⁾と塩基性ペレットの $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 段階 (図中一点鎖線)¹⁵⁾のものを示している. ここで, 図中の破線は, 重量約 1.8 g, $1.0 \text{ cm } \phi \times 1 \text{ cm}$ の $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 試料を気孔率が 28% になるように 1100°C で 90 min 焼成した後, 800°C , 900°C 及び 1000°C の各温度で, H_2 ガスを用い, 流量 $3.33 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ で還元を行い解析した結果である. また図中の一点鎖線は, 重量約 2.6 g, 直径 1.2 cm, 気孔率 28%

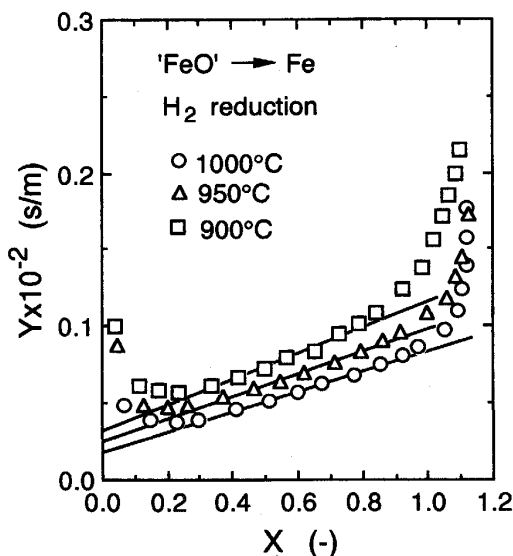


Fig. 9. Mixed-control plots for the reduction step of 'FeO' to Fe with H_2 gas.

の塩基性ペレットを, まず 50% CO -50% CO_2 混合ガスで FeO まで還元を行い, その後 850°C , 900°C 及び 950°C の各温度で H_2 ガスを用い, 流量 $8.33 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ で鉄まで還元を行い解析した結果である.

各試料の速度パラメーターは単純には比較できないが, Fig. 10 より, 本解析で得られた kc は塩基性ペレットの約 1.6 倍, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の約 3 倍になっていることが分かる. また, kc は Arrhenius 型の温度依存性を示し, その温度依存式は次のように表される.

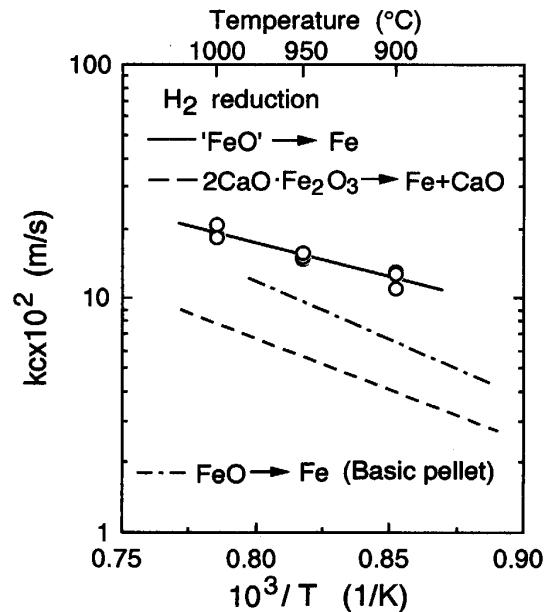


Fig. 10. Temperature dependency of chemical reaction rate constants kc .

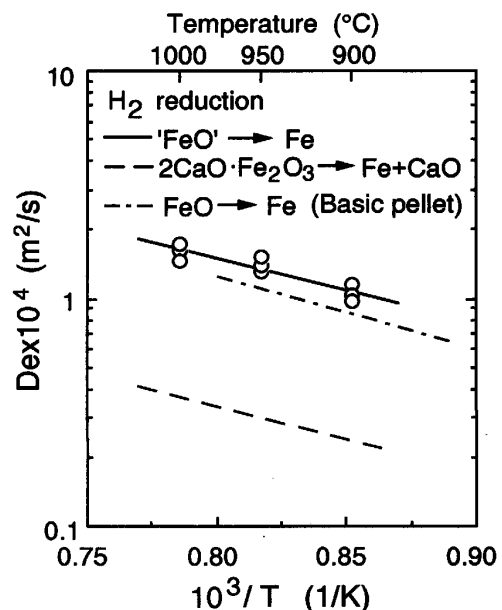


Fig. 11. Temperature dependency of effective diffusivities De .

Table 2. Comparison of rate parameters between CO reduction and H₂ reduction.

Temperature (°C)	kc^{H_2}/kc^{CO}	De^{H_2}/De^{CO}	$D_{H_2-H_2O}/D_{CO-CO_2}$
900	4.3	3.6	4.8
950	3.2	4.1	4.8
1000	1.8	4.3	4.8

$$kc_{H_2} = \exp(3.62 - 55.83 \times 10^3/RT)(m/s) \\ (1173 \sim 1273 K)$$

Fig. 11 より, 本解析で得られた De は, 塩基性ペレットのそれとあまり変わらず, $2CaO \cdot Fe_2O_3$ の約 4.3 倍になっていることが分かる. また, De も Arrhenius 型の温度依存性を示し, その温度依存式は次のように表される.

$$De_{H_2} = \exp(-3.61 - 53.91 \times 10^3/RT)(m^2/s) \\ (1173 \sim 1273 K)$$

5.6 各速度パラメーターの CO 還元と H₂ 還元の比較

一界面未反応核モデルで解析した結果得られた各速度パラメーターの CO 還元と H₂ 還元の比較を行った. H₂ 還元と CO 還元の kc 及び De の比をとったものを Table 2 に示す.

これらより, 各速度パラメーターは H₂ 還元の方が CO 還元よりも大きいことが分かる. さらに, H₂ 還元の kc は 1000°C で CO 還元のその 1.8 倍, 900°C で 4.3 倍となり, 還元温度が下がるとその差も大きくなる傾向がある. 一方, H₂ 還元の De は CO 還元の 3.6~4.3 倍で, その比は kc と異なり還元温度によってあまり変わらない. また, これは H₂-H₂O 及び CO-CO₂ 2 成分系ガスの相互拡散係数の比とほぼ同じである. このことは, 生成鉄層の気孔構造が CO 還元と H₂ 還元ではほとんど同じであることを示している.

6. 結 論

4 成分系カルシウムフェライトの 'FeO' から鉄が生成する段階の CO 及び H₂ ガスによる還元実験を 800°C から 1000°C の温度範囲で行い, 還元中断試料の断面観察及び還元組織の顕微鏡観察並びに還元率曲線の一界面未反応核モデルによる解析を行い, 次の結論を得た.

1) 900°C 以上の温度で還元を行った場合, 還元はマクロ的にもミクロ的にもトポケミカルに進行する. 800°C で還元を行った場合, 還元はマクロ的にもミクロ的にはトポケミカルには進行せず, 均一反応的に進行する. また, 還元組織は H₂ 還元と CO 還元で違いは見ら

れず, 全く同じである.

2) 900°C, 950°C, 1000°C における還元実験データを一界面未反応核モデルで解析した結果得られた速度パラメーターを使用して計算で求めた還元率曲線は H₂ 還元, CO 還元ともに実測値とよく一致した. また, そこで得られた化学反応速度定数 kc 及び生成物層内有効拡散係数 De の温度依存式として次の式を得た.

$$kc_{CO} = \exp(13.28 - 164.9 \times 10^3/RT)(m/s) \\ (1173 \sim 1273 K)$$

$$De_{CO} = \exp(-7.16 - 32.07 \times 10^3/RT)(m^2/s) \\ (1173 \sim 1273 K)$$

$$kc_{H_2} = \exp(3.62 - 55.83 \times 10^3/RT)(m/s) \\ (1173 \sim 1273 K)$$

$$De_{H_2} = \exp(-3.61 - 53.91 \times 10^3/RT)(m^2/s) \\ (1173 \sim 1273 K)$$

終わりに臨み, 本研究を進めるにあたり多大な助言をいただいた新日本製鉄(株)第三技術研究所製鉄研究センター故林洋一氏, 山口一良氏並びに内藤誠章氏に, また, 実験を手伝っていただいた大学院生八尋太郎君(現: 川崎製鉄(株))に深甚の謝意を表します.

文 献

- 1) 佐藤勝彦, 鈴木 悟, 沢村靖昌, 斧 勝也: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2215
- 2) 渋谷悌二, 斎藤 汎, 谷中秀臣, 竹元克寛: 鉄と鋼, **69** (1983), S 121
- 3) 前田敬之, 小野陽一: 鉄と鋼, **75** (1889), p. 416
- 4) Y. ONO, T. MURAYAMA and T. MAEDA: Iron Steelmaker, **17** (1990), p. 57
- 5) 前田敬之, 益本慎一, 小野陽一: 九大工学集報, **62** (1989), p. 697
- 6) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1513
- 7) 神坂栄治, 相馬英明, 高田 司: 鉄と鋼, **69** (1983), S 741
- 8) S. USUI, M. OHMI, N. KITAGAWA, S. KANEDA, H. KAWABATA and Z. MORITA: Proc. The 6th International Iron and Steel Congress, **1** (1990), p. 99
- 9) T. MAEDA and Y. ONO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1985), p. 1191
- 10) T. YAGI and Y. ONO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **8** (1968), p. 377
- 11) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Prog., **48** (1952), p. 141
- 12) H. W. St. CLAIR: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p. 1145
- 13) M. LEVA: Chem. Eng. Prog., **48** (1946), p. 549
- 14) 八尋太郎: 九州大学卒業論文 (1988)
- 15) 東耕一郎: 九州大学修士論文 (1988)
- 16) 菊池 巧: 九州大学修士論文 (1987)