

### (44) カルシウム・フェライトの水素還元反応速度について

八幡製鉄東京研究所

理博 近藤真一・〇須賀田正泰・関 義明

Reduction Kinetics of Calcium Ferrites with Hydrogen

Dr. Sin-ichi KONDO, Masayasu SUGATA and Yoshiaki SEKI

#### 1. 結 言

自溶性焼結の構成成分の1つにカルシウム・フェライトがある。2元系カルシウム・フェライトの状態図については、J. O. EDSTRÖM<sup>1)</sup>, B. PHILLIP and MUAN<sup>2)</sup>らの実験があり3種のカルシウム・フェライトを見出している。これらのカルシウム・フェライトの被還元性については、S. WATANABE<sup>3)</sup>は、詳細な研究を行ない、その被還元性はゾンゲン鉱石とほぼ同程度であることを報告している。三本木ら<sup>4)</sup>は、3種の2元系カルシウム・フェライトを100~150メッシュに篩分したものを100cc/minのH<sub>2</sub>で還元を行ない反応初期について界面反応律速式に合わせて活性化エネルギーを求めCaO・2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で9.9kcal/mol, CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で9.5kcal/molの値を得ているが、2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>については特に解析していない。R. L. RUECKL<sup>5)</sup>は、3種のカルシウム・フェライト(-35~+65メッシュ)の流速2.5Nl/minのCOガスでの還元を熱天秤(反応管径3.7cmφ)で行なった。この実験はガス流速の影響も調べて、ガス流速の関係しない範囲で反応曲線を求めている。その結果非常に速い還元終了時間を得たが、その解析方法については十分とはいえず、反応初期について界面反応律速式にのせているので反応終期についてはその反応式からかなり外れてくる。以上いずれも実験条件または解析方法について十分とはいえない。そこで3種の2元系カルシウム・フェライトについて還元途中の顕微鏡観察と合わせて、ガス流速の影響のない還元曲線を求め化学反応抵抗と還元生成層内の拡散抵抗を分離しさらに上述のCOガスによる実験を解析して本実験と比較した。

#### 2. 実験方法

試料は3種のカルシウム・フェライトを合成使用した。この実験試料は、白金ルツボ中に計算量の試薬Ca(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>OとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を入れ加熱焼成して作った。各カルシウム・フェライトの加熱温度および時間は次のとおりである。

CaO・2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1300°C 1hr 保持後 1215°C 24hr 保持後急冷, CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1300°C 1hr 保持後 1200°C 24hr 保持後徐冷, 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1480°C 50hr 保持後炉外放冷

これらの試料は、X線回折によつて生成を確認している。しかし、CaO・2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>についてはASTMカードがないので他の研究者<sup>2), 6)</sup>の回折データを参照して同定した。焼成後の試料を粉碎篩分けし60~80メッシュのものを実験試料とした。

実験装置は、応用理化製の熱天秤(反応管径3.4cmφ)を改良使用した。反応皿は、底部に150メッシュの金網を張つたものであり、この上に試料を乗せその重量変化

から還元曲線から求めた。実験条件は700~1000°Cである。昇温冷却はN<sub>2</sub>気流中で行なつた。また実験開始から終了までの温度変化は±1°Cである。

ガス流速の影響を除くためには、次のような取扱いをしている。試料の重量を同一還元条件で30~100mgの範囲で変え(鉱石重量:m)対(ガス流量:V)の比と一定還元率にいたる時間が半対数紙上で直線になることからm/V→0の点の時間を求めてガス流速に関係しないときのその還元率にいたる時間とし、この還元率対時間から求められた曲線が、この条件におけるガス流速に関係しない鉱石1粒の還元曲線とした。

#### 3. 実験結果および考察

##### 3-1 実験結果

実験結果を次に示す。Fig. 1はCaO・2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fig. 2はCaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fig. 3は2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の温度の影響を調べたものである。図中の実線は実験から求めた還元曲線である(比較のため900°Cにおけるブラジル鉱石の還元曲線を示す。各印については後述)。流速に影響されないこれらの還元曲線を化学反応のみと考えて反応律速式に乗せると反応初期についてはかなり一致するが、反応終期については反応律速式から予想される値よりも

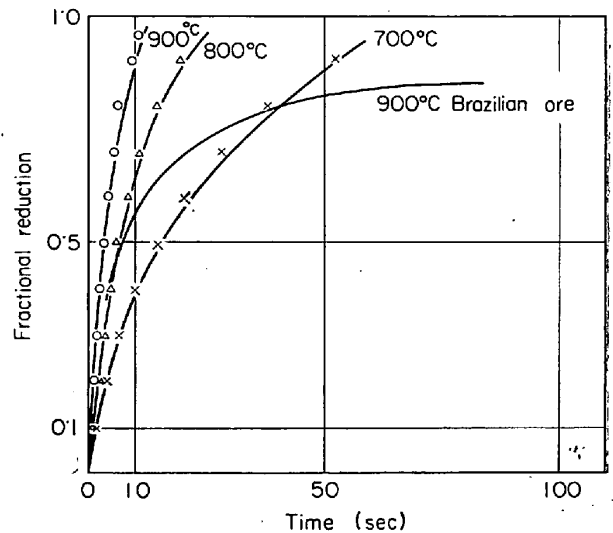


Fig. 1. Effect of temperature on the reduction of CaO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

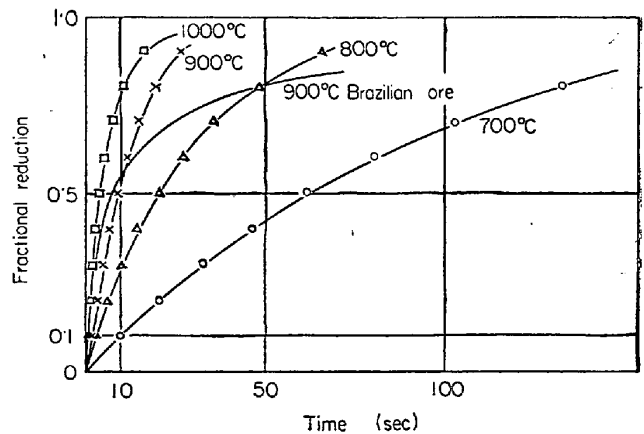


Fig. 2. Effect of temperature on the reduction of CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

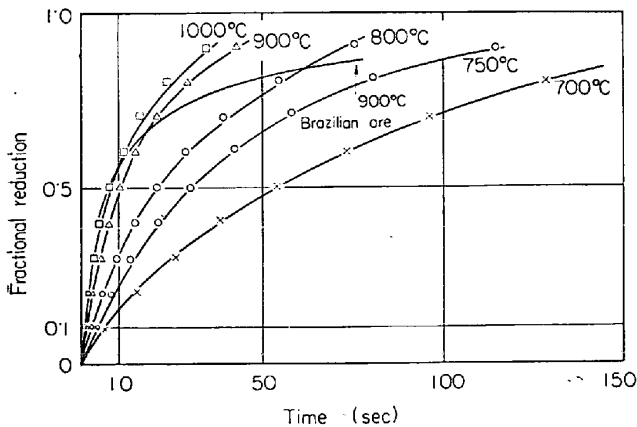


Fig. 3. Effect of temperature on the reduction of  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

遅れる。そこで全反応が単一化学反応と生成層内ガス拡散の混合律速であると考えて還元率 50% にいたる時間と 87.5% にいたる時間を使って解析し反応抵抗と拡散抵抗を求めた<sup>7)</sup>。使用した反応式は、

$$\frac{r_0}{k_c \cdot \alpha \cdot \Delta C} \left\{ 1 - (1-R)^{1/3} \right\} + \frac{r_0^2}{6 \cdot \alpha \cdot D_e \cdot \Delta C} [3 \{ 1 - (1-R)^{2/3} \} - 2R] = \theta$$

- ここに  $r_0$  : 鉱石の半径
- $k_c$  : 反応定数
- $\Delta C$  : 還元ガスとその温度における平衡ガス濃度差
- $\alpha$  : 還元ガス 1mol が還元する鉱石の体積
- $D_e$  : 生成層内のガス拡散係数
- $R$  : 還元率
- $\theta$  : 経過時間

また  $r_0/(k_c \cdot \alpha \cdot \Delta C) = \theta_{OR}$ ,  $r_0^2/(6 \cdot \alpha \cdot D_e \cdot \Delta C) = \theta_{OD}$  とおくと  $\theta_{OR}$ ,  $\theta_{OD}$  は、鉱石粒が反応または拡散のみの律速と考えたときの反応完了時間を示す。各還元曲線に対するこれらの解析結果から逆算して還元率 10% 置きを求め図示したのが Fig. 1, 2, 3 の各点であり実験曲線と良い一致を示している。またこれらの反応および拡散の活性化エネルギーを求めるために  $r_0/\theta_{OR}$ ,  $r_0^2/\theta_{OD}$  と  $1/T$  との関係を点綴したのが Fig. 4 である。この中に R. L. RUECKL の CO 還元値があるが、これは彼の 1800°F (982°C) で行なわれたデータを本実験と同様の方法で解析したものである。ここで本実験と 3 種のカルシウム・フェライトの還元反応速度の順序に違いがあるが平均的に反応速度の比を求めてみると約 11 倍  $\text{H}_2$  還元の方が速い。また拡散速度については、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  しかないがこちらは約 4.5 倍  $\text{H}_2$  還元の方が速い。これは  $\text{H}_2$  還元と CO 還元の場合に還元生成層の物性値が変わらないとすると  $\text{H}_2$  ガスと CO ガスの拡散係数の比にほぼ等しい。

活性化エネルギーの値については、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の反応は、同じ位の 25 kcal/mol,  $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  は 14 kcal/mol 値をもつ、また拡散に関しては、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  は 28 kcal/mol,  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  で 11 kcal/mol,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  で 7.2 kcal/mol である。反応の活性化エネルギーについてはたいてい問題はないと思われるが、拡散の活性化エネルギーについては、通常 4~5

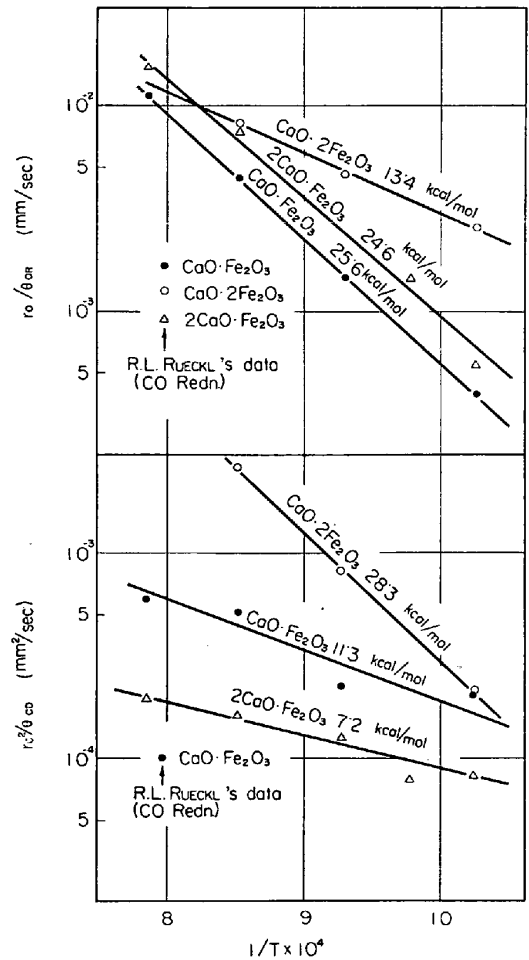


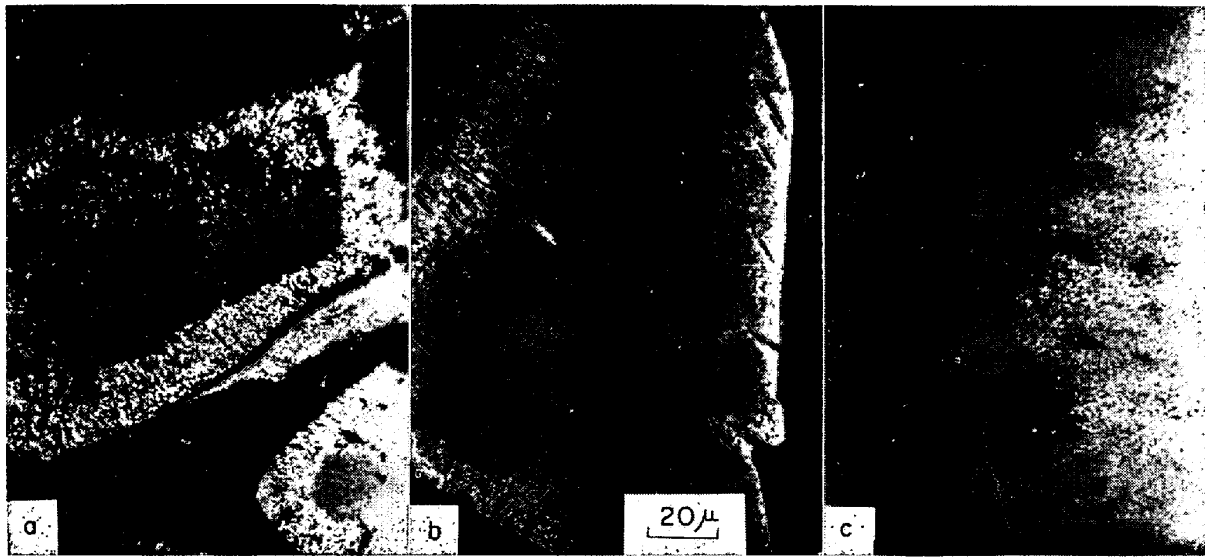
Fig. 4. The temperature dependence of the reaction rates and the diffusion rates.

kcal/mol になっているが本実験の場合この値の 2~7 倍の値になっている。そこでこの原因について顕微鏡観察をしてみた。

### 3.2 顕微鏡観察および反応式の検討

Photo. 1 は、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の 900°C における還元途中の断面写真である。これらの写真をみると還元は、鉱石粒に関してトポケミカルに進行していることがわかる。また鉱石内の pore は還元段階で生成したものであり原鉱にはなかつたものである。これらの pore は  $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$  の比が小さいほど大きくまた還元鉄層の海綿状が著しい。ここには、900°C の写真しかあげなかつたが還元生成層内の pore の状態は、温度によつて変化している。そしてその変化の状態は、高温度ほど還元生成層内の pore が大きくなりガス拡散の抵抗が小さくなると思われる。そのために拡散抵抗が温度上昇によつて変化する以上に変化することが予想される。そしてその変化の割合は、拡散の活性化エネルギーによれば、 $\text{CaO}$  が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に比較して少ない方が大きいことを示し顕微鏡観察からの知見と一致する。

解析に使用した反応式の仮定は、(1)トポケミカル反応、(2)単一化学反応の 2 つである。第 1 の仮定については、顕微鏡観察からも妥当であることがわかる。第 2 の仮定については、J. O. EDSTRÖM<sup>1)</sup> が  $\text{CO}\text{-CO}_2$  ガス



a)  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  b)  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  c)  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{N}_3$   
Photo. 1. The cross-sections of partially reduced calcium ferrites.

濃度に平衡するカルシウム・フェライトの組成を決定している。これによれば、単一化学反応を満足しているものは、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ のみと考えられる。他の2者については、完全な意味での単一反応でなく何段階かの逐次反応や併発反応の組合せで最終還元到達する。本実験の場合これらの反応を単一反応と考え解析した結果実験事実とかなり良い一致を示したことは、全反応を律速する反応があることを示唆している。しかしこの律速反応がこれらの還元のどの段階であるかは今後決定されるべき問題である。

#### 4. 結 言

$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の3種の2元系カルシウム・フェライトを温度  $700^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$  で水素還元した結果次のことがわかった。

(1)  $\text{CaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$  の比が大きくなるほど拡散型になり反応完了時間が長くなる。

(2) 実験曲線を単一化学反応と拡散の混合律速で解析した結果得られた反応および拡散の活性化エネルギーは次のとおりである。

反応について  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 14 kcal/mol,  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 25 kcal/mol

拡散について  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 28 kcal/mol,  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  11 kcal/mol,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  7.2 kcal/mol である。

(3) R. L. RUECKL の CO 還元データを解析した結果  $\text{H}_2$  還元の反応速度は CO 還元反応速度に比較して  $1800^\circ\text{F}$  ( $982^\circ\text{C}$ ) で約 11 倍、拡散速度で約 4.5 倍である。

#### 文 献

- 1) J. O. EDSTRÖM: Jernkont. Ann., 142 (1958), p. 401
- 2) B. PHILLIPS and MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 445
- 3) S. WATANABE: Agglomeration, (1962), p. 865
- 4) 三本木, 他: 選研所報, 20 (1964), p. 93
- 5) R. L. RUECKL: Blast Furn. & Coke & Raw Mat. Process, 21 (1962), p. 299

6) CHESSIN and TURKDOGAN: J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 597

7) 近藤, 他: 日本金属学会, 57回大会概要, (1965), p. 82

622.355.11:542.92:669.112.142

#### (47) 石灰石の熱分解速度について

九州工業大学

工博 沢村 企好・溝口 数一

九州工業大学大学院

花田 徹朗・○牧野 邦彦

Kinetics of Thermal Decomposition of Lime Stone

Dr. Kiyoshi SAWAMURA, Kazuichi MIZOGUCHI

Tetsuro HANADA and Kunihiko MAKINO

#### 1. 緒 言

石灰石は高炉の重要な装入物の一つであり、最近ではタイムシンターの原料としてその用途は非常に広い。この石灰石の熱分解についてはこれまで粒子状の石灰石を積み重ね、その分解について報告されている。本実験では試料として球形の石灰石を単独に1個使用し、分解速度を測定した。試料として球形を用いたのは実験後解析を行なう場合数学的にその取り扱い方が容易なためである。球形の石灰石の分解は外表面より起こり、薄い層状の反応帯は反応の進行にともなって中心へ向かって進んでいくと考えることができる。すなわち  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  の分解によつて生じた  $\text{CaO}$  が球殻状に中心部へ向かって進行し、分解終了とともに試料全体が  $\text{CaO}$  となるのである。

NARSIMHAN<sup>1)</sup>はこの化学反応速度は非常に早いので分解速度にほとんど影響しないとし、石灰石の温度拡散率が大きいので短時間内に球の中心まで分解温度(1気圧のもとで  $900^\circ\text{C}$ )に達すると考え、反応界面に供給される熱エネルギーはすべてこの分解の吸熱反応に費やさ