

論 文

UDC 669.094.22 : 669.046.584.6

熔融酸化鉄の固体炭素による還元*

須賀田 正 泰**・杉 山 喬**・近 藤 真 一***

Reduction of FeO in Molten Slags with Solid Carbon

Masayasu SUGATA, Takashi SUGIYAMA, and Shin-ichi KONDO

Synopsis;

The reduction rate of FeO in molten slags by rotating carbon rod or coke rod is determined. The testing temperature is ranged from 1 350°C to 1 450°C and FeO concentration is ranged from 5 percent to 90 percent. The results of analysis of data in the range of which the revolution speed of a rod has no effect on the FeO reduction rate indicate that the rate-determining step can best be interpreted to be chemical reaction and its reduction rate is proportional to the first order of the estimated FeO activity in slags. The obtained rate equation is:

$$-\frac{1}{A} \dot{n}_{\text{FeO}} = 17 \cdot 3 \cdot \exp\left(-\frac{39700}{RT}\right) \cdot a_{\text{FeO}}$$

Since FeO activity is generally not known at any temperature, a practical rate equation in which the activity of FeO at 1 600°C obtained by SAMARIN et al was used, is set up.

With respect to the effect of bubble in the experiment, bubbles cover a part of reaction front and surpress the reaction in the case of its slow generating rate, but break the laminar film on the rod and accelerate the reaction rate in the case of its fast generating rate. Foaming in this experiment vigorously occurs in a slag with high density and surface tension.

(Received Sept. 29, 1971)

1. 緒 言

鉄鉱石のガス還元については、反応機構、速度論の研究が数多く行なわれているが、液相における実験は、その困難さもあつて反応速度を定量的に取扱つた報告は少ない。熔融スラグ中の FeO の還元に関する報告については、森一美¹⁾による資料で、その速度論に関する文献調査が行なわれ報告されている。この報告に若干の補足を行ないながら熔融スラグ中の FeO の固体炭素による還元について、述べると、H. KRAINER²⁾は、黒鉛ルツボあるいはコークスルツボの中で、FeO-SiO₂、FeO-SiO₂-CaO、FeO-SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系のスラグの FeO の還元速度を熱天秤を使つて調べている。実験温度は、1 200~1 500°C である。実験結果は、1 次反応で解析されているが、1 400°C、2FeO-SiO₂ 組成のとき反応速度定数として、黒鉛ルツボで 3.1~3.4×10⁻⁶ mol FeO/cm²·sec、コークスルツボのときに 3.2~3.6×10⁻⁶ mol FeO/cm²·sec の値を得ている。なお活性化エネルギーは、27 kcal/mol の値である W. O. PHILBROOK³⁾は、

内径 48 mm、深さ 140 mm の黒鉛ルツボ中で 300 g の Fe-C と 100 g のスラグを反応させ FeO 濃度の変化から鉄中炭素による還元速度と黒鉛ルツボによる還元速度を求めている。反応は酸化鉄の濃度の 2 乗に比例するとして解析しているが、スラグ黒鉛間の反応速度定数として 1.2×10⁻⁴gr FeO/cm²·min、活性化エネルギー 10 kcal/mol の値を得ている。S. V. SHABRIN⁴⁾は、Al₂O₃ ルツボに FeO を含むスラグを溶かし 15 mmφ の黒鉛球を入れガス発生から還元速度を求めた。実験したスラグ組成は、FeO 5.3~19.6%、CaO 31.3~38.8%、SiO₂ 34.7~42%、Al₂O₃ 8.8~14.0%、MgO 0~5% であり、反応は 2 次反応で解析し、活性化エネルギー 40~50 kcal/mol の値を出している。また、S. K. TARBY および W. O. PHILBROOK⁵⁾は、黒鉛ルツボを使つて実験し、反応次数については、1~2 次の間になり一概には決定で

* 昭和 43 年 9 月本会講演大会にて発表
昭和 46 年 9 月 29 日受付

** 新日本製鉄(株)研究開発本部基礎研究所

*** 新日本製鉄(株)研究開発本部基礎研究所 理博

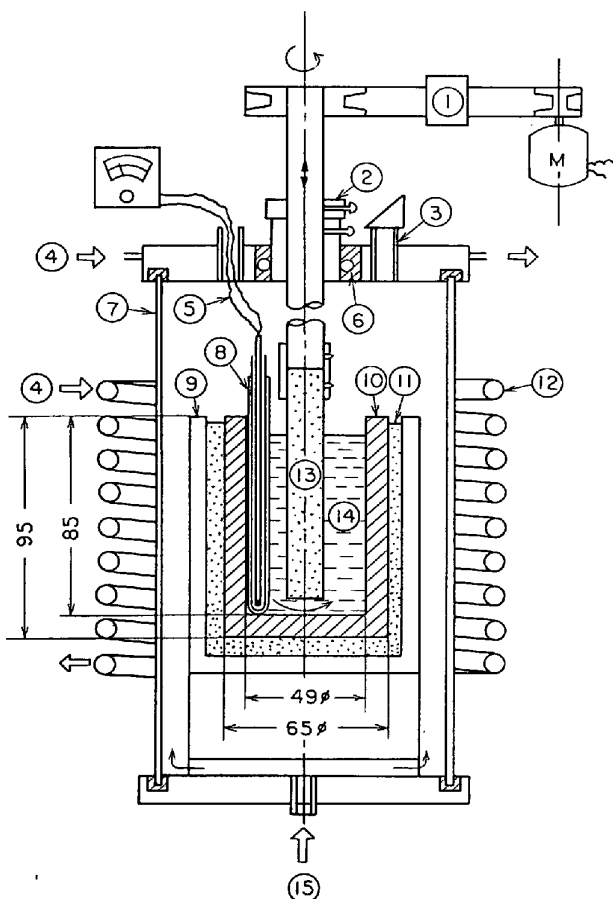
きないことを述べている。そして反応は、最初の段階は、2次反応、次いで擬1次反応になること、反応の初期にCOガスのスラグ攪拌が大きく効いていること、さらに反応速度の差は、スラグ中のFeOの活量に帰せられると述べている。

以上総じていえることは、FeO濃度が低い所の議論が主で、FeO濃度の高い所の実験は少ない。この報告ではFeOの比較的高い所での実験を行なったのでこれを報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置をFig. 1に示す。試料を入れるるつぼ⑩(寸法はFig. 1参照)は、純鉄製のものを自作して用いている。試料⑭の加熱は、この純鉄るつぼを高周波で発熱させることで行なっている。测温は、るつぼと同様の純



- | | |
|-------------------------------|----------------------|
| ① Vari-speeder | ⑨ Magnesia crucible |
| ② Stopper | ⑩ Pure iron crucible |
| ③ Observation & Sampling Hall | ⑪ Magnesia powder |
| ④ Cooling water | ⑫ Induction coil |
| ⑤ 6Rh Pt-30RhPt | ⑬ Graphite rotor |
| ⑥ Ball bearing | ⑭ Fayalite (sample) |
| ⑦ Silica tube | ⑮ Argon gas |
| ⑧ Pure iron cap | |

Fig. 1. Experimental apparatus.

鉄のカプセル⑧で保護された熱電対⑤(6-30 RhPt)によつて行ない $\pm 10^{\circ}\text{C}$ の精度で温度制御を行なった。なお高周波電流による熱電対の発熱を防ぐためMo板(0.3 mm)を丸めて熱電対を囲み外部に導いてアースをした。還元は、黒鉛棒⑬によつて行なっているが、この黒鉛棒を回転させることで、熔融試料の攪拌を同時に行なっている。回転棒の径については、1.2 cm ϕ と 2.0 cm ϕ のものについて行なつたが、ある一定以上の回転数では、両者の差がない(後述)。また黒鉛棒(電極棒)とコークスから切出した棒の間の差も少なかった。そこで大部分の実験は、2.0 cm ϕ の黒鉛棒を使用した。

2.2 実験操作

試料⑭を秤量後純鉄るつぼに装入する。このるつぼを耐火るつぼ⑨およびそれと同質のスタンプ材⑩で保温し純鉄るつぼと耐火るつぼのおおのの上面を合せて設置し、石英管⑦および軸受け部の位置を考慮してるつぼを取り付ける。次に黒鉛棒を取り付けるが、このとき黒鉛棒の下端が純鉄るつぼの底から10 mmの位置にくるように軸上部につけてあるストッパー②の位置を調整して軸の長さを合せておく。この軸はるつぼ内の試料が熔融し、所定の温度に到達するまで上にあげておく。次に石英管下部にあるノズルからArガス⑮を3~4 l/minで流し炉内を置換した後コイル⑫に高周波電流を流す。炉内の状況はプリズムで視窓から観察し、るつぼ溶損しないように所定の温度まで(1350~1450 $^{\circ}\text{C}$)徐々に升温させ、約2hrほどで升温を完了させる。試料がとけ、その溶液が所定の温度に達した後、黒鉛棒を熔融試料中に挿入し直ちに回転を開始する。液が均一に攪拌された頃、第1回目のサンプリングを行なう。これは、3 mm ϕ の軟鋼棒を試料中に入れ、中のスラグを付着させて取り出す。1回の試料採取量は、2~3 gで、このとき、棒に付着した試料の長さからるつぼ内の溶液の深さを測定した。サンプリングは5~10 minごとに行なう。実験温度については、なるべく広範囲のほうがよいが、純鉄製のるつぼ用いているため1450 $^{\circ}\text{C}$ くらいが最高であった。実際の実験温度は、1350, 1400, 1450 $^{\circ}\text{C}$ であるが、1400 $^{\circ}\text{C}$ で試料組成の違いと還元速度について調べた。1450 $^{\circ}\text{C}$ では、るつぼの制限もあつて十分な実験回数を得られなかつた。

2.3 試料

本報で用いた試料範囲については、1350 $^{\circ}\text{C}$ ~1450 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲のためFeOの濃度変化全域について溶液となる組成がないことや、液相線付近では、反応の進行につれて固相が出現するので実験範囲から除く必要がある。このため実験範囲が狭くなる。実験に用いた初期

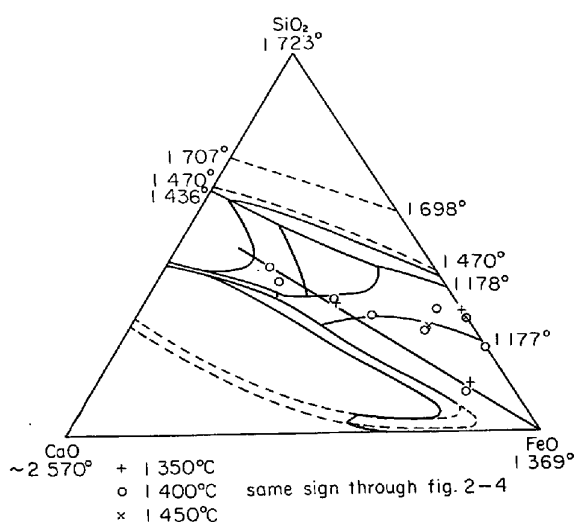


Fig. 2. Initial composition of samples about system FeO-SiO₂-CaO showing liquidus range at 1400°C.

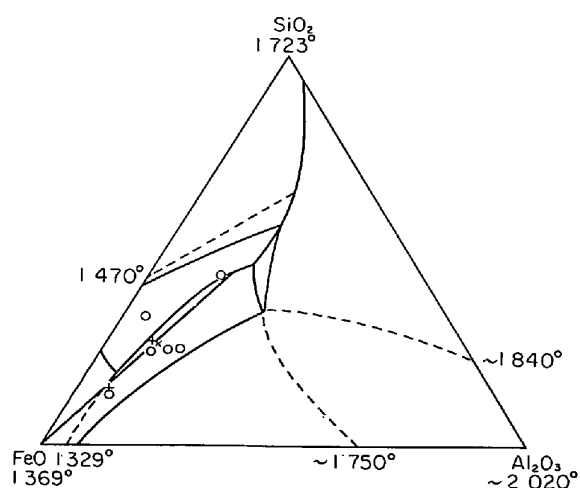


Fig. 3. Initial composition of samples about system FeO-SiO₂-Al₂O₃.

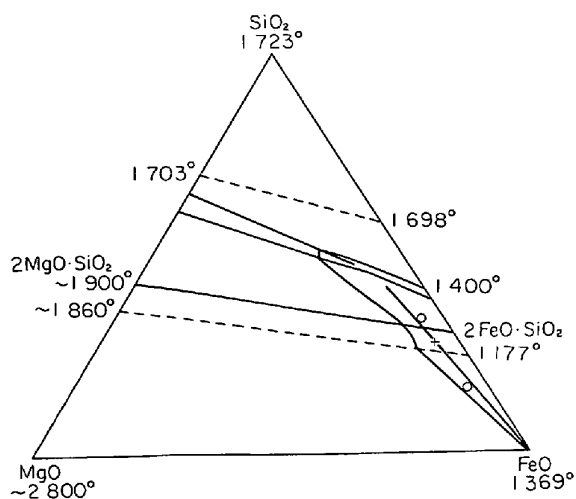


Fig. 4. Initial composition of samples about system FeO-SiO₂-MgO.

FeO 濃度の値を Fig. 2~4 に示す (図中の記号は, + : 1350°C, ○ : 1400°C, × : 1450°C での実験を示している). 組成範囲の概略は, 次のとおりである.

- i) FeO-SiO₂ : FeO 60~80%
- ii) FeO-SiO₂-CaO : FeO 20~80%,
SiO₂ 45~10%, CaO 35~5%
- iii) FeO-SiO₂-Al₂O₃ : FeO 40~80%,
Al₂O₃ 15~5%, SiO₂ 45~15%
- iv) FeO-SiO₂-MgO : FeO 65~80%, MgO 5%,
SiO₂ 30~15%
- v) FeO-SiO₂-Al₂O₃-CaO : FeO 5~30% (1350°C)
- vi) FeO-SiO₂-Al₂O₃-MgO : " (")

3. 実験結果と整理

3.1 実験中の試料の状態

黒鉛棒を溶液中に浸した直後液の温度は, 黒鉛棒の温度上昇に要する顕熱のため約 30°C ほど低下する. しかし 2 min ほどでもとの温度に回復する. 液の深さに関しては, 50 mm 程度あるが, 2~3 min 回転させると FeO 還元による CO ガスのため液面が, 上昇する. しかし, 液面は還元による FeO の減少により再び降下する. 実験開始のデータは, この液面が平衡になった点から採っている. 実験中の試料の表面状態は, るつぼ中に熱電対保護管が存在することもあつて渦によつて液面が放物状になることはなく平坦であつた. 液面の位置については必ずしも一定ではない. たとえば反応が激しいときは, CO ガスが液中に分散しその泡が液中に長く滞留することによりスラグの泡立ち, いわゆる激しいフォーミングの現象が見られる. すなわち泡は液の攪拌によつてかなり分散され, 上昇して外部に放出されるが, 場合によつてはるつぼから溢れ出すこともあり, この状態はスラグの物性により差がみられる. (るつぼから溢れる場合をフォーミングと定義した. この点については, 後述する) FeO の還元によつてできた鉄は完全に溶融したようなことはなく, るつぼの下部に沈積している. この鉄を分光分析により定量してみると (Table 1) Si に関しては, ほとんど還元されていないが, 鉄中の炭素に関しては, 低温の方が, 高温に比してやや多く吸炭されているが, その量は, 0.5% 以内でこの炭素を介しての還元は少ないと思われる.

3.2 データの解析方法

この実験方法では, 回転黒鉛棒が, 溶液中の FeO と反応するにつれて, すなわち時間が経るにつれて細くなること, また一方溶液の方を考えてみても反応によつて FeO が減少するにつれて体積が減少する. そのため長

Table 1. Silicon and carbon percent in the reduced iron.

Exp. No	Initial composition of sample	Reduction temp.	Si wt %		C % in red. iron
			Crucible	Red. iron	
7	2FeO·SiO ₂	1 350°C	<0.05	<0.05	0.6
20	FeO 80 : SiO ₂ 20	1 400	<0.05	<0.05	0.4
28	FeO 90 : SiO ₂ 10	1 400	<0.05	0.07	0.5
29	2FeO·SiO ₂ 96 TiO ₂ 4	1 450	<0.05	0.06	0.2

Table 2. An example of experimental data slag composition 2FeO-SiO₂, reduction temp. 1 350°C rotation speed 840rpm.

Sampling No.	time (min)	T. Fe (%)	M. Fe (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)
1	0	53.48	0.98	63.51	29.40
2	15	53.56	1.12	63.94	30.45
3	30	51.80	0.98	61.96	32.35
4	45	50.82	1.14	61.06	33.55
5	60	49.15	1.12	58.84	33.70
6	75	48.31	1.17	58.77	36.00

時間の実験を行なうと黒鉛棒の減少による攪拌の程度の差や、棒やスラグの量の減少による反応界面積の変化が著しく同一の条件で実験を行なうことはむずかしい。そこで反応速度に及ぼす影響は、それぞれ異なっていると考えられるが、温度の測定、反応界面の変化、回転黒鉛棒の径の減少等種々の変化の差を 10% 程度、装入したスラグ中の FeO% の変化にして約 20% の減少をしている所までをデータとした。データの一例を Table 2 に示す。この例では経過時間の 75 min データも採用している。

解析方法については、一般に接触反応の反応速度は、等温条件下では、次式で表わされる。

$$r = -\frac{1}{A} \left(\frac{dn}{dt} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで r : 反応速度, A : 界面積, n : 溶液中被還元剤のモル数, t : 時間である。

実際の反応速度式を実験結果から求めるとき、種々な求め方があるが一般的には反応次数を仮定して積分型の反応速度式にして、実際の濃度変化と比べその一致の程度から次数を決定する方法と、反応速度式は微分型のままにして実際の反応曲線を処理して微係数を求めグラフ上から次数を求める方法がある。積分型の反応速度式の解析については、反応速度が (% FeO) の 1 乗, 2 乗, に比例する場合, mol 濃度の 1 乗に比例する場合について求めた解析の例として mol 濃度の 1 乗に比例する

場合について述べる。

反応が 1 次とすると (1) 式の右辺は

$$r = -\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = K_1 C \dots\dots\dots (2)$$

溶液の体積を V : FeO のモル数を n とすると $C = n/V$ で表わされる。 V, A について還元中の変化が小さいとすると微分方程式は $t=0, n=n_0$ (初期 FeO モル数) の初期条件下で $-(V/A) \ln(n/n_0) = K_1 t$ となる。さて還元途中の n を計算するためには、種々な組成の密度がわかればよい。しかし一般にはこの値が知られていないので、便法として、還元実験中 SiO₂ の減少がないことを利用して、この n_{FeO} を求めた。すなわち、 W_i : 試料初期重量, W_t t 分後の試料重量とし、そのときの SiO₂ の重量分率を $(SiO_2)_i$ $(SiO_2)_t$ とすると、 $W_i (SiO_2)_i = W_t (SiO_2)_t$ ゆえ、 t min 後の FeO のモル数は、 $n = W_t \times (Fe^{++} - M.Fe) / 55.85$ となる。 $W_t = W_i \times (SiO_2)_i / (SiO_2)_t$ から $n = W_i \times (SiO_2)_i / (SiO_2)_t \times (Fe^{++} - M.Fe) / 55.85$, $n_0 = W_i \times (Fe^{++} - M.Fe)_i / 55.85$ となり、反応速度定数を求めることができる。

一方、微分法については、反応曲線から微係数を求める必要があるが、実験を通じて % FeO の変化が小さいことからほぼ直線になるので最小自乗法によつて係数を求めた。

3.2.1 黒鉛棒回転の影響

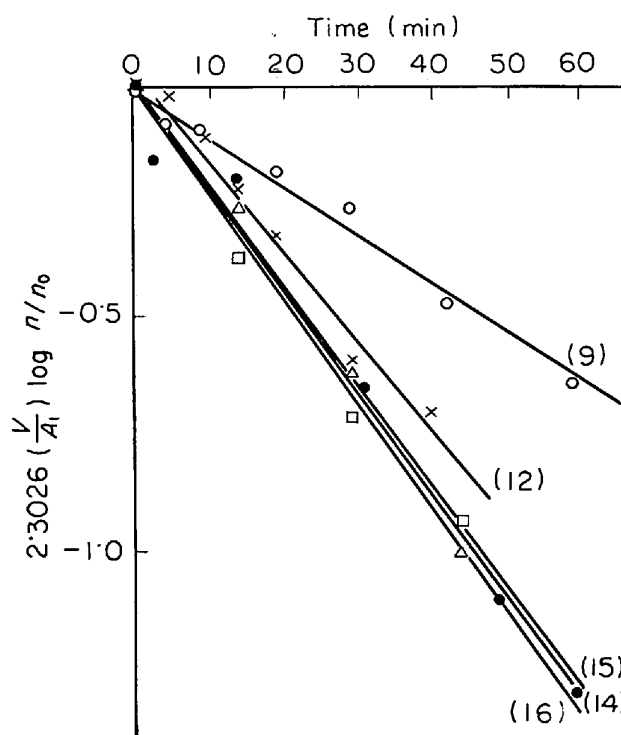
黒鉛棒の回転速度と反応速度の関係は、回転速度が上昇するにつれて上昇するが、2FeO·SiO₂ の還元では、約 400rpm 付近から一定の反応速度を示すようになる。Fig. 5 には、整理の都合上 1 次反応速度定数の形で表わしているが、この傾向が出ている。縦軸が速度定数、横軸は、回転のレイノルズ数に近似の値 (d : 棒の直径, N : 回転数) である。この値で 50 付近 (棒の直径 2.0 cm ϕ , 750 rpm) から実質的な速度上昇はない。この関係は、多元系になつても変わらない。なお、この図中黒点を付したものは、棒の直径 1.2 cm ϕ のもの、括弧がついているものはコークス棒の実験結果でよく一致して

いる。Fig. 5 (b) には、黒鉛棒の回転数の違いが FeO 濃度変化にどのような影響を与えるかを示した。実験としては、多元系も含めて d^2N で 50~100 付近の所で行ない、以後の反応速度の解析を行なつた。

3.2.2 結果の解析 (微分法による解析)

反応速度の解析を行なつた実験の結果を Table 3 に示す。この表で W_1 は、装入重量、 A_1 、 V は、サンプリング棒の付着長さから求めた棒と溶液の界面積 (底面積は除いてある) および溶液の体積である。初期スラッグの項で、金属鉄があるのは、実験に入る前の温度が一定しないときに還元されたものである。 $(1/A)(dn/dt)$ 、 $(W/A)(dC_1/dt)$ は、実験結果を時間に対して直線近似したもので、モルおよび重量単位の反応速度を表わしている (直線近似したための誤差は 2, 3 の例を除いてほとんどない)。 K_1 、 K_2 、 RKA は、wt% FeO の 1 次、2 次反応速度定数 およびモル濃度の 1 次反応速度定数である。積分法による反応次数の決定は一般には、むずかしい。たとえば、 K_1 、 K_2 の値には、同一温度のときにその値が $\pm 100\%$ 以上のばらつきがあり、決定しにくいこと、反応次数が整数でない場合反応速度を最もよく表わす反応次数を求めるのは、むずかしい。そこで微分法を用いた。

一般に液相での反応を考える際に濃度が低い所または濃度が非常に高い所では、wt%, mol% を採用することが可能である。しかし一般に中間濃度までを考慮する場合は、反応物質の活量で考える必要がある。本実験の温度範囲内の FeO の活量は、FeO-SiO₂ 系、FeO-SiO₂-CaO 系^{6,7)} について詳しく求められている。そこでこの両者とさらに CaO と MgO は、1550°C 付近でその活



No		d^2-N
9	○	0
12	×	21
15	□	100
14	△	57
16	●	115

Fig. 5 (b). Relationship between revolution of carbon rod and change of FeO concentration with 2FeO-SiO₂ system at 1400°C (V: Slag volume, A: Reaction surface, n: FeO concentration, n₀: Initial FeO concentration)

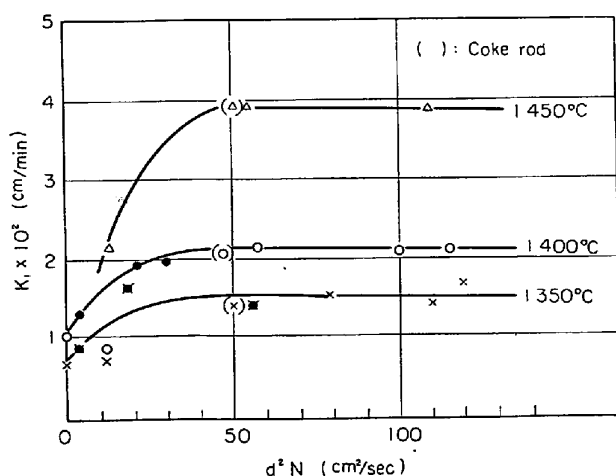


Fig. 5 (a). Effect of rotation of carbon rod on the FeO reduction rate about system FeO-SiO₂ d: diameter of rod, N: revolutions per sec.

量におよぼす効果は、ほとんど同じであることから⁸⁾ MgO% の少ない範囲で同じように仮定して FeO-SiO₂ 系、FeO-SiO₂-CaO 系、FeO-SiO₂-MgO 系について、その活量でまとめてみた。(C. BODSWORTH らの研究による FeO-SiO₂-CaO 系の活量の測定は 1265~1365°C の範囲のもので、この解析に必要な 1400, 1450°C の値は、求められていない。しかし、彼らは、その報文中に 1265~1365°C の活量の値を外挿して 1600°C の活量を求め J. F. ELLIOT⁹⁾ の値と比較して一応の一致をみている。そこでこの関係を逆に使つて 1600°C の ELLIOT の値と BODSWORTH の値を使い内挿

Table 3. Summary of experimental results for the calculation of reduction rate.

Exp No. 1 350°C	WI g	Al cm ²	V cm ²	Analyzed value at t=0 (wt%)							$\left(\frac{1}{A} \frac{dn}{dt}\right)$ (mol/cm ² ·min)	$\left(\frac{W}{A} \frac{dc_L}{dt}\right)$ (g/cm ² ·min)	K ₁ (cm/min)	K ₂ (cm ⁴ /mol) (FeO min)	RKA 1 (mol FeO/ cm ² min)	
				T. Fe	M. Fe	FetO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO						
99	280	31.42	97.44	53.48	0.98	67.99	29.40	—	—	—	—	0.300 × 10 ⁻³	-0.8174 × 10 ⁻²	0.1286 × 10 ⁻¹	0.5546	0.4849 × 10 ⁻³
100	280	31.42	97.44	54.51	0.84	73.04	27.50	—	—	—	—	0.3561	0.7527	0.1424	0.5706	0.4385
101	280	31.42	97.44	54.48	1.78	67.91	28.20	—	—	—	—	0.3882	0.9875	0.1564	0.6318	0.6215
102	280	31.42	97.44	54.54	0.79	69.38	28.10	—	—	—	—	0.3388	1.0303	0.1332	0.5254	0.5264
55	280	38.14	114.25	30.89	2.01	38.13	32.20	22.73	—	—	—	0.7035	2.136	0.5964	0.5066	2.1420
112	280	37.07	111.58	48.27	1.45	60.66	24.85	10.27	—	—	—	0.6961	2.724	0.3630	0.1898	1.272
115	280	31.92	88.69	49.20	0.59	63.22	26.85	—	9.68	—	—	0.5395	1.910	0.2395	0.1065	0.8809
52	280	25.82	83.45	60.26	0.92	77.04	13.95	—	5.77	—	—	1.166	2.278	0.3853	0.1283	1.5390
29	280	27.65	88.01	52.02	0.87	66.25	26.85	—	—	4.26	—	0.6693	2.045	0.2574	0.0993	1.131
27	280	27.08	86.59	48.78	0.78	62.27	25.45	5.11	5.22	—	—	0.5640	2.019	0.2236	0.0889	0.9699
32	200	18.28	64.59	5.72	0.75	6.61	45.95	30.83	9.78	5.56	—	0.01521	0.09358	0.0599	2.362	0.3069
119	230	25.13	81.72	12.49	0.0	16.37	33.70	32.90	9.29	5.89	—	0.1607	0.4645	0.2614	4.2519	1.187
1 400°C																
103	280	31.44	97.44	54.17	1.90	67.57	30.35	—	—	—	—	0.4681	1.176	0.2045	0.9011	0.7005
104	280	31.44	97.44	54.17	0.84	69.17	29.75	—	—	—	—	0.4862	1.348	0.2038	0.8601	0.7648
105	280	31.44	97.44	54.23	0.78	69.20	30.60	—	—	—	—	0.4791	1.285	0.2012	0.8508	0.7593
106	250	15.08	89.76	53.90	0.81	68.63	28.10	—	—	—	—	0.4390	1.148	0.1853	0.7853	0.6940
109	350	40.84	121.01	59.93	0.70	76.77	20.85	—	—	—	—	0.6111	1.660	0.2657	1.1789	0.8762
110	350	40.84	121.01	60.60	0.92	77.29	20.35	—	—	—	—	0.6946	1.571	0.2566	0.9525	0.9471
13	280	28.59	90.36	61.07	1.14	77.80	20.10	—	—	—	—	0.8451	1.398	0.2885	0.9895	1.130
111	350	32.67	100.58	68.50	0.84	88.50	9.48	—	—	—	—	1.869	1.6227	0.5004	1.344	2.032
43	200	22.43	74.96	17.13	0.11	22.24	43.35	33.62	—	—	—	0.1085	0.5191	0.1368	1.726	0.5875
41	200	31.54	97.75	30.05	1.82	37.41	33.35	23.85	—	—	—	0.5184	1.974	0.5651	6.189	1.666
39	200	36.00	108.91	38.15	2.49	46.69	29.70	20.34	—	—	—	0.7647	3.323	0.9357	1.184	2.234
25	280	34.93	106.24	46.48	0.95	58.74	28.40	4.70	—	—	—	0.7404	2.609	0.3451	1.625	1.460
113	280	28.27	89.58	48.39	1.68	60.60	25.45	10.30	—	—	—	0.8369	3.436	0.4198	2.112	1.533
30	280	27.65	88.01	51.19	0.89	65.01	27.00	—	—	5.10	—	0.8716	2.392	0.3247	1.211	1.492
40	200	18.41	64.90	61.60	1.42	78.54	14.70	—	—	4.40	—	1.294	2.607	0.4693	1.718	1.775
51	280	41.97	123.84	33.23	0.56	42.15	43.70	—	14.38	—	—	0.4585	3.012	0.3525	2.711	1.149
24	280	28.78	90.84	47.78	1.62	59.44	31.00	—	5.09	—	—	0.5040	1.582	0.2115	0.8886	0.9132
116	280	33.30	102.15	48.89	0.56	63.13	23.95	—	9.10	—	—	0.6576	1.922	0.3323	1.695	1.095
117	280	29.15	91.78	48.48	0.89	61.72	25.35	—	13.30	—	—	0.7458	2.240	0.3334	1.499	1.270
23	280	29.09	91.62	46.89	0.89	60.21	22.95	—	15.79	—	—	1.007	3.133	0.4367	1.898	1.656
50	280	29.53	92.72	60.54	0.95	77.59	14.45	—	5.86	—	—	0.9275	2.035	0.3397	1.253	1.202
22	200	12.06	49.03	5.53	0.0	7.28	31.10	31.35	9.50	6.65	—	0.08519	0.5812	0.3091	11.707	0.2050
26	280	29.59	92.88	48.78	0.72	62.36	25.60	5.05	5.13	—	—	0.8050	0.2810	0.3665	1.684	1.423
1 450°C																
107	280	31.42	97.44	54.43	1.06	69.06	28.40	—	—	—	—	0.7996	2.497	0.3776	1.8256	1.3253
108	280	31.42	97.44	54.73	0.92	69.42	27.90	—	—	—	—	0.8437	2.614	0.3555	1.6911	1.3742
114	280	31.29	97.12	48.08	1.23	60.98	25.00	8.10	—	—	—	1.107	4.303	2.702	2.053	2.053
118	280	29.15	91.78	48.32	0.89	61.88	25.80	—	10.20	—	—	1.011	5.954	0.4667	2.182	1.729
38	200	22.05	74.02	5.61	0.89	6.10	42.30	29.77	9.19	5.48	—	0.02256	1.515	0.1174	0.6188	0.5232

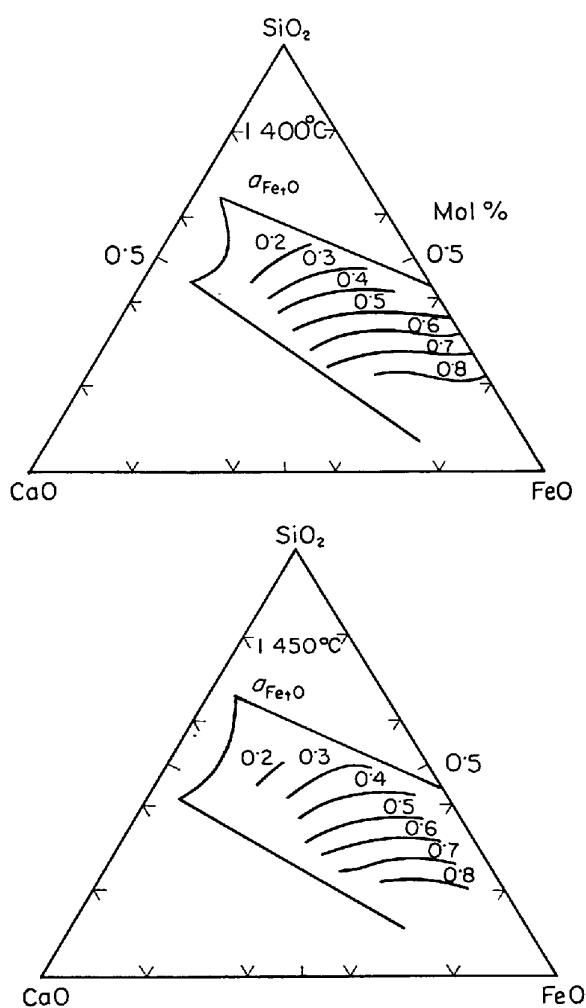


Fig. 6. Activity⁷⁾ of FeO in the system FeO-SiO₂-CaO calculated by the results of C. BODSWORTH and J. F. ELLIOT⁹⁾

法によつて 1400°C, 1450°C の活量を求めた. Fig. 6 に計算から求めた活量線図をのせる).

装入スラグの組成から Fig. 6 を用いて活量を求めこれと反応速度 (1/A) (dn/dt) の関係を両対数紙上にプロットする. Fig. 7 はこれを示している. 図中の 1400°C の結果をみると FeO の活量の高い所の 2 点を除いてほぼ同じ勾配をもっている. とくに FeO-SiO₂-CaO 系については, 組成の違いの範囲が大きいにもかかわらず, ほとんど同じ直線上にあることは注目される. なお FeO-SiO₂-CaO 系スラグ中の酸化鉄の活量の最も小さい点に幅をつけてある (±40%) のは, この点の活量の推定が内挿法によることができず外挿法によつたためにこのように表わした. これらの直線の勾配を求めてみると (FeO-SiO₂-CaO 系スラグ中の FeO の活量の最も小さい点は除いてある.) Table 4 に示されるようになりかなりよい一致をしている. 2 元系, 3 元系を含めて 0.2 × 10⁻³ 程度の差があるが, 全体的に活量の 1 次に比例

した反応速度をもっていると考えてもよいと思われるので, 1 次を仮定して線を引いたのが, 図の中央の線で ±30% 以内で反応速度を表わせる. 1350°C, 1450°C においてもこの関係が満たされるとして線を引いた. 各温度での反応速度定数を求め温度依存性を調べるとよい直線性もち活性化エネルギーは, 39.7 kcal/mol である. 反応速度式は,

$$\dot{n}_{FeO} = -A \times 1.73 \times 10^2 \times \exp(-39700/RT) \times a_{FeO}$$

ここに n_{FeO} : FeO のモル数, A : 反応界面積 (cm²), a_{FeO} : FeO の活量.

以上のように活量によつてうまくまとまるが, 次の点が問題である.

- 1) 組成ごとに多少反応速度の差が出ている.
- 2) 1400°C の実験で FeO 濃度が高い所に非常に反応速度の速いものがある.

これらの原因として, その温度での正確な活量がないこと, FeO 以外のスラグ成分が一定しても Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ が十分に平衡に達していない状態で実験を始めたか, 発生した CO ガスによる還元力の相違, 泡の発生離脱がスラグによつて異なるなどが考えられるが, これらの検討は, 残された問題である.

3.2.3 重量パーセントによるまとめ

前節では FeO の活量でよくまとまることを述べたが, 比較のため重量パーセントと反応速度がどのくらいでまとまるか調べてみる. Fig. 8 は, Fig. 7 と同様のことを wt% と反応速度について図示した. 各印の上に一をつけたものは直線を引く際に除外してある. その理由は次のとおりである. FeO の還元が進行すると, 溶液中の FeO が減少するが, 他のスラグとの関係は, Fig. 2~4 で示すように三角図の直線上を FeO が 0 になるように進んでゆく. そこで, この直線に近い初期濃度の点と反応速度を点綴すると長時間の実験 (ただし界面積が変化しないとする) を表わす. 反応速度が, 酸化鉄の重量

Table 4. Apparent order of reaction determined by the differential method (at 1400°C).

FeO-SiO ₂	FeO-SiO ₂ -CaO	FeO-SiO ₂ -MgO
1.26	0.89	1.31

Table 5. Reaction order of FeO reduction concerning with wt% FeO.

FeO-SiO ₂	FeO-SiO ₂ -CaO	FeO-SiO ₂ -MgO	FeO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃
3.79	2.70	2.14	1.07

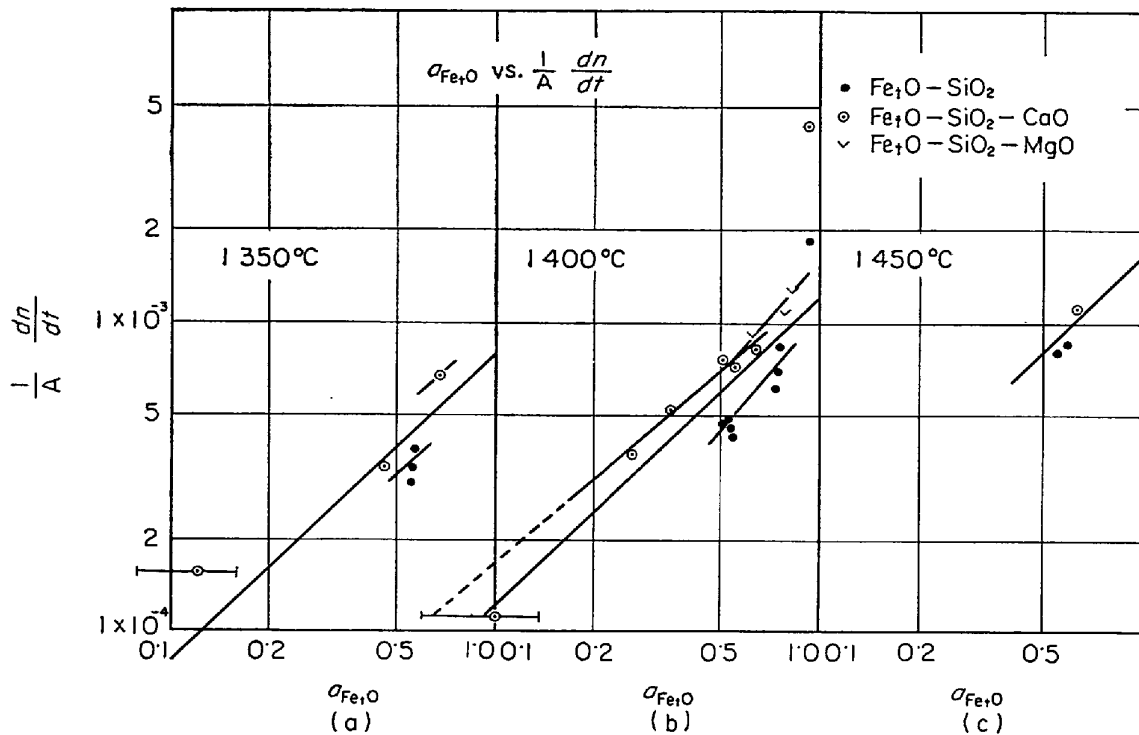


Fig. 7. Differential plot of FeO reduction concerning with FeO activity.

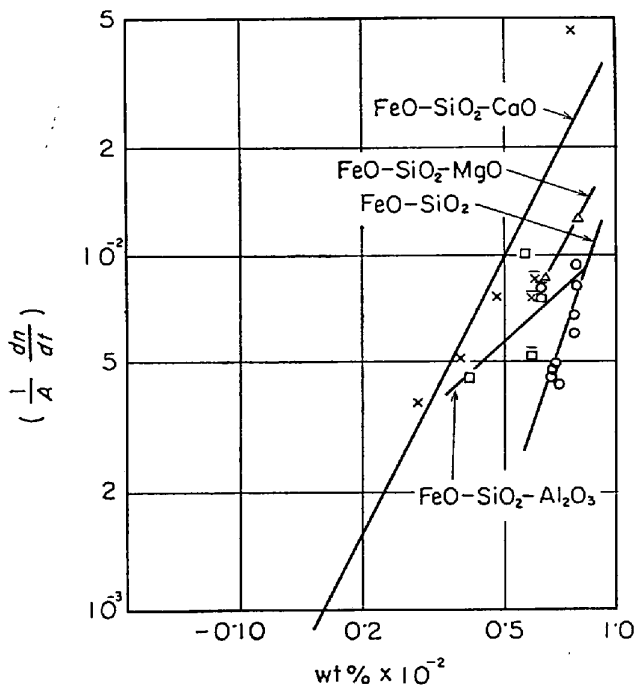


Fig. 8. Differential plot of FeO reduction concerning with wt% FeO.

%のみに関係すれば、スラグ成分の違いによらず一定の勾配をもつ。Fig. 8をみるとスラグ成分によつてかなりの相違がある。さらにスラグ成分が同じでも酸化鉄以外の成分比が同じものと異なるもの(記号の上に一印)について比較すると前者は、ほぼ同一線上にあるが後者は、

この線上からはずれている。Fig. 8の直線は、前者について求めたものである。これらの各直線の勾配を求めると Table 5 に示されるように勾配で 1.0~4.0 で、この点を考えても wt% で FeO の還元速度を統一的にまとめることは無理がある。なお mol% を wt% の代わりにとつても傾向は同じである。各直線の式を求めると次のようになる。

FeO-SiO₂系

$$(1/A) \times \dot{n}_{\text{FeO}} = -1.315 \times 10^{-2} \cdot (\% \text{FeO} \times 10^{-2})^{3.79}$$

FeO-SiO₂-CaO (CaO/SiO₂=11/9)

$$= -7.169 \times 10^{-2} \cdot (\% \text{FeO} \times 10^{-2})^{2.70}$$

FeO-SiO₂-MgO (SiO₂/MgO=17/9)

$$= -2.063 \times 10^{-2} \cdot (\% \text{FeO} \times 10^{-2})^{2.14}$$

FeO-SiO₂-Al₂O₃ (SiO₂/Al₂O₃=8/2)

$$= -1.15_6 \times 10^{-2} \cdot (\% \text{FeO} \times 10^{-2})^{1.07}$$

3.2.4 実用式の検討

前に各温度での酸化鉄の活量がわかれば反応速度が求められることを述べたが一般的な活量線図を求めるのは容易でない。そこである温度でかなり一般的に求められた活量線図があればそれを使つて表わせばよい。一般的な活量線図としては、TURKDOGAN および PEARSON⁹⁾、SAMARIN ら¹⁰⁾¹¹⁾のものがある。前者は 1500~1650°C でよくまとまっているが Al₂O₃ の項がない。後者は、Al₂O₃ の項が入っているのでこの活量を使つた。3.2.2

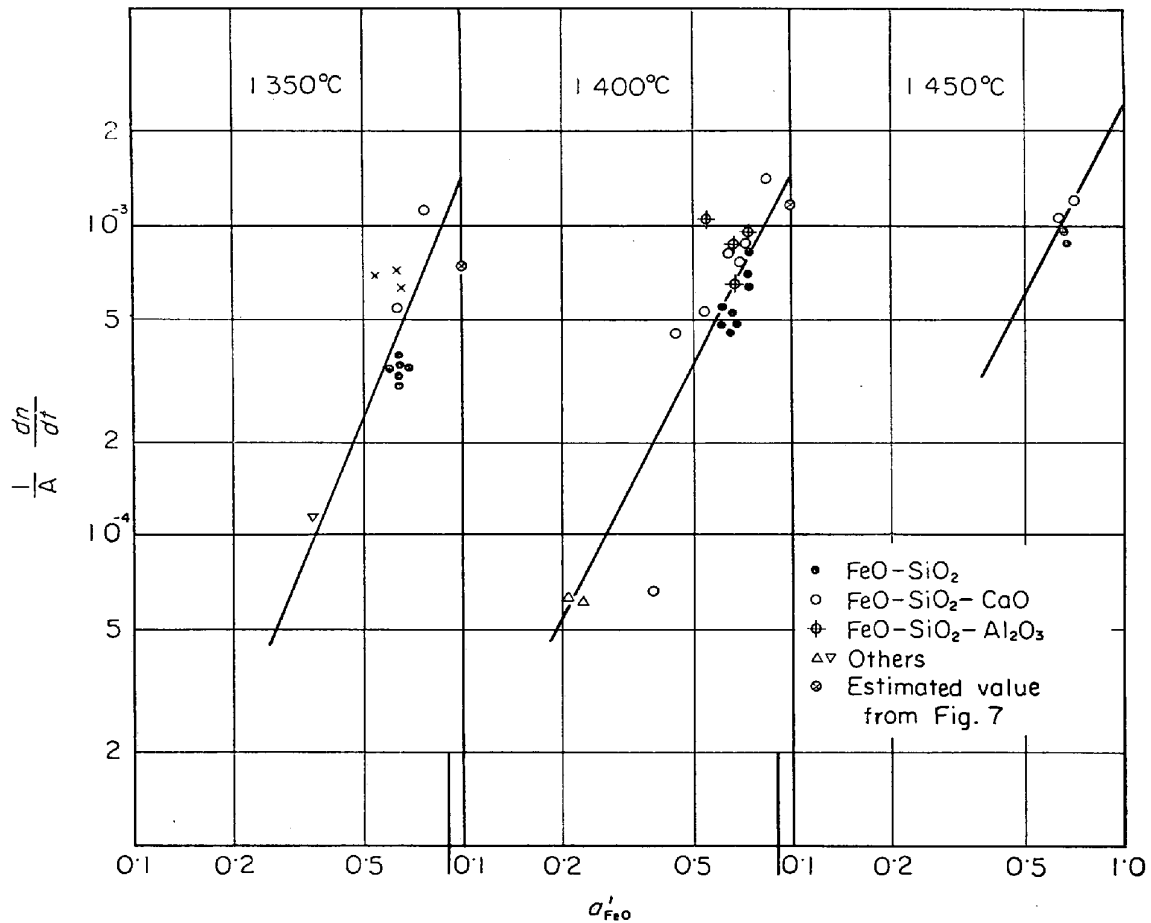


Fig. 9. Differential plot of FeO reduction with FeO activity determined by SAMALIN et al.¹⁰⁾¹¹⁾ at 1600°C.

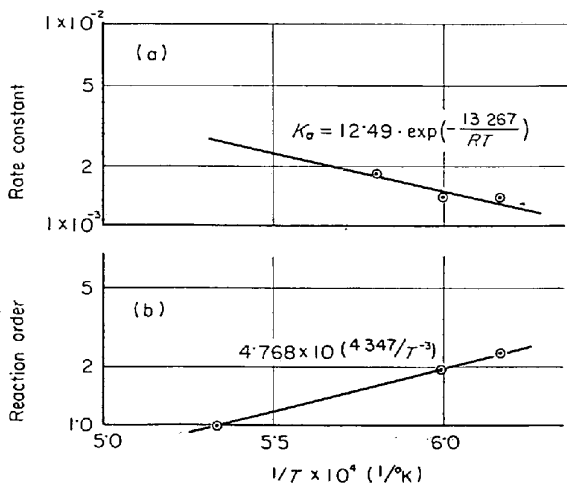


Fig. 10. Relation between rate constant (a) and reaction order (b) of Fig. 9 and $1/T$.

と同様に SAMARIN らの活量線図から a_{FeO} を求め各温度について図示したのが Fig. 9 である。ここでは、実験結果のほかに前図から計算した $a_{FeO}=1.0$ のときの反応速度定数の値をのせてある。大幅な組成変化にも

かわらず $\pm 50\%$ 以内で反応速度をまとめられる。実用式を求める意味で反応次数、反応速度定数の温度依存性をみたのが Fig. 10 である。図の (a) は、反応速度定数の温度変化で、この 1450°C の値は、(b) の反応次数から実験値を最もよく表わすことから求めたものである。(b) は反応次数で、1350, 1400°C の値と 1600°C では 3.2.2 の結果から活量の 1 次に比例するということから求めた。求められた数式は

$$-(1/A) \times \dot{n}_{FeO} = 12.49 \times \exp(-13300/RT) \times a'_{FeO}^m$$

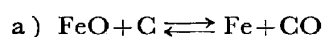
ここに $m = 4.768 \times 10^{(4347/T-3)}$

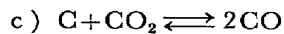
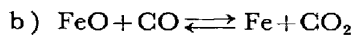
a'_{FeO} : 1600°C での活量の値

4. 反応機構の検討

溶融スラグ中の酸化鉄の還元の場合に考えられる素過程として次のものが考えられる¹⁾。

- 1) 反応界面への反応物質の移動
- 2) 界面反応





3) 反応生成物の界面からの離脱

まず反応律速と考えるとどの所が律速になつたかを考えてみる。この黒鉛棒の実験とは別に、この装置でCOガスが吹込んでみた。COガスの流量は50~360cc/minで黒鉛棒の還元実験中に発生するCOガス量の15倍くらいまで流してみたが、還元量は1/10~1/20程度であつた。これは黒鉛がCOガスのすぐ近傍になりということの問題はあるにしても(b)による反応がそれほど顕著でないことを示している。また(c)が律速と考えると、コークス棒と黒鉛棒の還元速度に対する違いがほとんどなかつたことや、種々のスラグに対してほぼ同一の反応速度定数および次数をもたねばならないのに実験では、大きく変わつていることから(c)が律速と考えることに無理がある。(a)が律速と考えると、これは前述のまとめから考えても広範囲にまとまること、反応次数も1に近いので都合がよい。しかし活性化エネルギーがスラグ中のFeまたはOの拡散の活性化エネルギーに近いことから、FeOの拡散すなわち物質移動が律速と考えると反応速度が回転数の増加とともに増加するはずであるがFig. 5にあるように一定になることから無理がある。この関係を説明するためには、反応で生成した泡が回転数の変化にちょうど打消すような効果をもつ必要があるがこの点は不明である。この実験では±30%の範囲内でFeOの活量に比例した速度をもつことで広範囲にまとめうることから化学反応律速と考えるのが最も妥当である。

5. その他の検討

5.1 泡の効果

前節までは、回転の効果なくなつた所を解析してきたが、Fig. 5に示すように回転数の低い所では反応速度が小さくなつてゐる。そこでこの範囲について若干検討する。実験結果の範囲からは、その濃度変化が小さいことで、直線近似してきたが、同様に取扱いの簡単のために1次反応を仮定して泡の効果を概算してみる。反応が1次反応の場合には、総括反応速度定数は、 $1/K = 1/k_c + 1/k_f$ の関係がある。(k_c: 化学反応速度定数, k_f: 境膜拡散定数, K: 総括反応速度定数)。Kが、回転速度によつて変化しない領域では、k_fは、k_f ≫ k_cとみなすことができる。すなわち、 $1/k_f \ll 1/k_c$ で $K = k_c$ 、この点の解析は前に行なつたが回転速度に影響される領域ではk_fが関係する。k_cの値は既知なので各回転速度のk_fの値は、Fig. 5から容易に求めることができる。さて本実験

では液と回転黒鉛棒との物質移動には反応によつて生じた泡が複雑な影響を与える。しかし泡が発生しない系の場合には、M. EISENBERG¹²⁾は、安息香酸(棒)-(グリセリン+水)系で物質移動を測定して次の関係を導いている。

$$J = (K_L/V_1) \cdot Sc^{0.644} = 0.0791 \times (Re)^{-0.3}$$

ここに、K_L: 物質移動係数, V₁: 円周速度, Sc: シュミット数 = $\mu/\rho D$, D: 拡散係数, Re: レイノルズ数この値に本実験の数値を代入してK_Lを求めるとこれは泡が出ないときの値である。泡の効果を求めるには、このK_Lと実験から求めたk_fの値の比を求めればよい。(この拡散係数については、森、鈴木¹³⁾¹⁴⁾の値を採用(3.784 × 10⁻⁴ cm²/sec)した。またK_Lの値には、反応にあずからない物質の平均モル分率の逆数を乗じてある)このようにして求めたk_f/K_Lが、何に最もきくか調べてみると、泡の発生速度すなわちk_cに最も関係があり回転のレイノルズ数とは無関係であつた。Fig. 11にK₁(一次反応速度)との関係を図示する。最小自乗法で近似すれば $k_f/K_L = 4.05 \times 10^{-3} \cdot K_1^{1.77}$ である。この計算に使用した数値が妥当であれば、k_f/K_L < 1の範囲では、泡は拡散を阻害するように働き(反応面に付着して反応界面積を小さくする)、k_f/K_L > 1では、泡が離脱するごとに境膜をかき乱すように働く。この実験では、泡の発生速度が小さいときは前者の場合に相当し、大きくなるにつれて後者になる。

次に円柱が停止している状態でも一般に、反応生成物

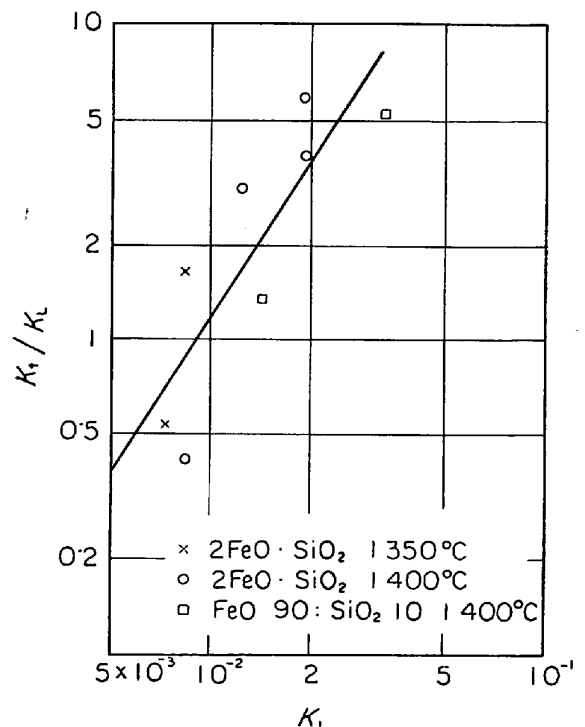


Fig. 11. Effect of bubble on the laminar film.

Table 6. Experimental results for determination of foaming region.
(○ : Vigorous, × Slight)

Exp. No.	Initial composition of slags (wt %)						Revolution speed (rpm)	Viscosity ¹⁵⁾ (poise)	Surface ¹⁵⁾ tension (dyne/cm)	Degree of foaming
	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Ng ₂ O				
1 350°C	1	70.6	29.4				0	0.8	430	×
	9	70.6	29.4				174	0.8	430	×
	14	70.6	29.4				750	0.8	430	×
	139	63.5	26.5	10.0			800	0.8	481	△
	22	30.0	35.0	23.1	7.0	4.9	740	3.3	425	○
	130	11.2	40.1	33.1	8.8	6.8	760	2.0	467	×
	132	27.4	30.3	27.4	6.9	5.4	1 320	3.98	509	○
	133	15.4	33.7	32.9	9.3	5.9	1 410	14.1	482	△
1 400°C	12	90.	10.				1 471	0.25	530	△
	144	70.6	29.4				165	0.7	430	×
	8	70.6	29.4				177	0.7	430	×
	11	70.6	29.4				882	0.7	430	×
	3	63.5	26.5		10.0		180		486	△
	4	63.5	26.5	10.0			171	0.7	481	△
	5	63.5	20.3	16.2			171	0.7	513	○
	140	63.5	26.5	10.0			780	0.7	481	△
	142	63.5	26.5	10.0			1 320	0.7	481	×
	136	63.5	26.7	9.8			790	0.7	486	×
	137	63.5	26.7	9.8			780	0.7	486	×
	138	63.5	26.7	9.8			1 320	0.7	486	×
	7	20	37.9	27.5	14.6		171	5.04	473	○
	6	50	23.7	17.1	9.2		171		507	○
	131	6.7	39.0	36.2	9.1	6.9	760	15.8	470	×
	135	10.0	45.5	29.7	9.0	6.3	800	14.2	453	○
	19	70.0	10.1	12.2	4.8	2.9	750			○
	21	5.0	28.8	34.7	13.5	8.3	742			○
	20	20.0	24.3	29.2	11.4	7.0	730			○
1 450°C	10	70.6	29.4				531	0.6	430	×
	16	70.6	29.4				738	0.6	430	×
	141	63.5	26.5	10.0			800	0.6	481	×
	134	15.0	42.5	28.1	8.5	6.0	800	6.32	457	○

と未反応物質の間である程度の自然対流が起こる。本実験においても発生する泡によつて自然対流が起こると考えられるが、その効果を求めてみる。使用した式は、 $(Sh) = C \cdot (G_R \times S_c)^a$ $Sh: K_S(h/D)$, $G_R: gh^3 \Delta \rho \rho^2 / \mu^2$, K_S : 物質移動係数 D : 拡散係数である。

円柱に平行流のとき $c' = 0.555$ $a = 0.25$ ($10^4 < G_R \times S_c < 10^9$), $c' = 0.129$ $a = 0.333$ ($10^9 < G_R \times S_c < 10^{12}$) で 1 350°C, 2FeO·SiO₂, 黒鉛棒径 1.2cm, 172 rpm, $h = 3.37$ cm, $\mu = 0.7$ poise, $\rho = 3.7$ (g/cm³) のとき $G_R \times S_c = 5.128 \times 10^8$ で K_S は 8.87×10^{-3} cm/sec となる。 $K_S/k_f = 0.291$ で約 30% が自然対流の影響である。これらは物性値の正確さが問題であることはいうまでもない。

5.2 フォーミング

この実験を行なつていくとき、ある組成のスラグは、激しく泡立ちを起し、激しいときには、るつぽから溢れることがあつた。これは、Al₂O₃, CaO の濃度の高い場合に著しい。この原因として当然のことながら、FeO 還元の際に発生する CO ガスの量と速度に関係する。しか

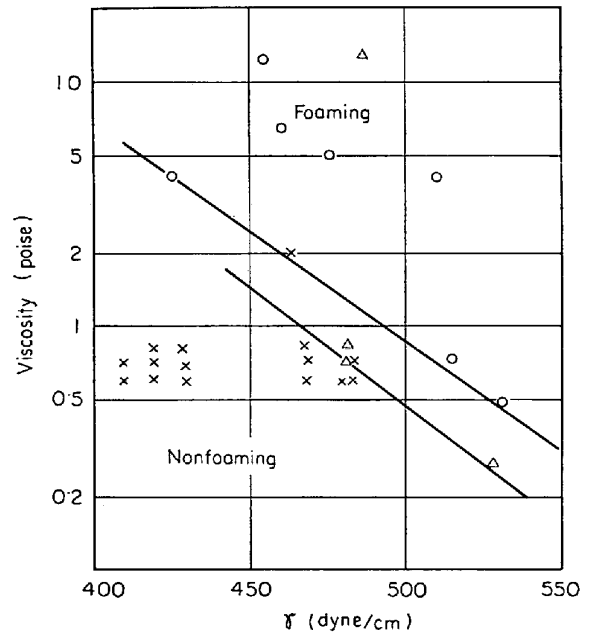


Fig. 12. Ranges of vigorous foaming and non-foaming under the FeO reduction experiment.

しこれ以外にもスラグ自身の性質によつてガスをスラグ中に長く留めるものと比較的早く系外に排出する場合があります。実験中に泡立ちによつて実験ができなかつたものとできたものを、泡に關係するスラグの粘度と表面張力でまとめると、Fig. 12 に示すように粘度・表面張力の大きいほど泡立ちやすい。(図中○印は、激しくつぼから溢れるもの、×は、わずかに泡立つもの、△は両者の中間を表わす)。Fig. 12 を作る際のデータを Table 6 にのせる。

6. 結 言

熔融酸化鉄の回転黒鉛棒による還元実験を行ない解析した結果

1) 液相状態の酸化鉄の還元速度は、スラグ中の酸化鉄の活量の1次に比例するとしたとき最もよくまとまり(化学反応律速)その式は、

$$r = -\frac{1}{A} \cdot \dot{n}_{\text{FeO}} = 1.73 \times 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{39700}{RT}\right) \cdot a_{\text{FeO}}$$

2) wt% FeO では、還元反応速度式は統一的には表わされないが、各組成ごとには (1400°C)

$$\text{FeO-SiO}_2 \quad r = 1.32 \times 10^{-2} \cdot (\% \text{FeO} \times 10^{-2})^{3.79}$$

$$\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO} (\text{SiO}_2/\text{CaO} = 11/9)$$

$$r = 7.77 \times 10^{-2} \cdot (\% \text{FeO} \times 10^{-2})^{2.70}$$

$$\text{FeO-SiO}_2\text{-MgO} (\text{SiO}_2/\text{MgO} = 17/3)$$

$$r = 2.063 \times 10^{-2} \cdot (\% \text{FeO} \times 10^{-2})^{2.14}$$

$$\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4/1)$$

$$r = 1.11 \times 10^{-2} \cdot (\% \text{FeO} \times 10^{-2})^{1.07}$$

3) 一般には各温度の活量線図がないので、実用式として 1600°C SAMARIN らの活量 (a'_{FeO}) で代用してまとめると、

$$r = 1.25 \times 10 \cdot \exp\left(-\frac{13300}{RT}\right) \cdot a'_{\text{FeO}}{}^m$$

$$m = 4.768 \times 10^{(4.378/T - 3)}$$

4) 泡の効果について概略計算によると泡の発生速度の小さいときは反応面の遮蔽が起り発生速度が大きくなると境膜をかき乱す効果が大きくなる。

5) 実験中発生 CO ガスによる泡立ちの激しいすなわちフォーミングの現象が起こつた。これは、粘性と表面張力の大きいときに著しい。

記 号

A, A_1 : 反応界面積 (cm^2)

a_{FeO} : FeO の活量 (-)

a'_{FeO} : SAMARIN らの 1600°C での FeO の活量(-)

C : モル濃度 (mol/cm^3)

D : 拡散係数 (cm^2/sec)

d : 回転黒鉛棒の直径 (cm)

g : 重力加速度 (cm/sec^2)

G_R : グラスホッフ数 $gh^3\Delta\rho\rho^2/\mu^2$ (-)

h : 円柱の長さ (cm)

K : 総括物質移動係数 (cm/min)

K_1 : 1次反応速度定数 (cm/min)

K_2 : 2次反応速度定数 ($\text{cm}^4/\text{mol FeO} \cdot \text{min}$)

K_L : 回転円柱の境膜物質移動係数 (cm/min)

K_S : 自然対流による円柱の境膜物質移動係数

(cm/min)

k_C : K_1 に同じ

k_f : 境膜物質移動係数 (cm/min)

M_{Fe} : 金属鉄の重量パーセント (-)

m : 幅数 (-)

n : 回転数 (rpm)

n_{FeO} : 溶液中の FeO のモル数 (mol)

\dot{n}_{FeO} : 反応速度 ($\text{mol FeO}/\text{min}$)

R : ガス定数 ($\text{cal}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}$)

Re : レイノルズ数 ($V_1 d/\nu$) (-)

RKA_1 : モル%基準の1次反応速度定数 ($\text{mol FeO}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)

r : 反応速度 ($\text{mol FeO}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)

Sc : シュミット数 ($\mu/\rho D$) (-)

Sh : シャーウッド数 ($K_s h/D$) (-)

T : 温度 ($^\circ\text{K}$)

T_{Fe} : 全鉄重量パーセント (-)

t : 時間 (min)

V : 溶液の体積 (cm^3)

V_1 : 回転黒鉛棒の円周速度 (cm/min)

W, WI : 装入重量 (g)

ρ : 密度 (g/cm^3)

$\Delta\rho$: 浮力係数 (-)

μ : 粘度 ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$)

ν : 動粘度 (cm^2/sec)

文 献

- 1) 森: 学振 54 委 1072
- 2) H. KRAINER: Tech. Mitt. Krupp Forsh. Ber., 24 (1966), p. 139
- 3) W. O. PHILBROOK: J. Metals, 8 (1965), p. 351
- 4) S. V. SHABRIN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1964) (5), p. 7
- 5) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1005
- 6) C. BODSWORTH: JISI, (1959), p. 13
- 7) I. M. DAVIDSON and C. BODSWORTH: JISI, (1960), p. 163

-
- 8) *E. T. TURKDOGAN* and *J. PEARSON*: *JISI*, (1953), p. 217
- 9) *J. F. ELLIOT*: *J. Metals*, (1955), p. 485
- 10) *SAMALIN*, et al.: *Izv. Akad. Nauk USSR*, (1949), p. 12
- 11) 松下: 鉄と鋼, 37 (1951), p. 118
- 12) *M. EISENBERG*: *CEP symp. Ser.*, 51 (1955), p. 1
- 13) 森・鈴木: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 162
- 14) 森・鈴木: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1199
- 15) 日本鉄鋼協会: 溶鉄・溶滓の物性, p. 40
-