

## 論 文

UDC 622.341.11 : 546.722-31 : 543.78 : 546-31 : 669.127-172

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO を含むウスタイト, マグネタイト, ヘマタイトの還元速度について\*

井 口 義 章\*\*・井 上 道 雄\*\*\*

## On the Rate of the Reduction of Wustite, Magnetite, and Hematite Containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, and MgO

Yoshiaki IGUCHI and Michio INOUE

## Synopsis:

The effects of some foreign oxides on the rate limiting step of the reduction of pellets from wustite to metallic iron and the values of rate parameters are studied.

It is confirmed that the reduction behavior of those pellets is represented by an unreacted core model or a uniform reaction model depending on the kinds of foreign oxides and iron oxides as starting materials. The mixed rate control equation of mass transfer in the gas phase, intraparticle gas diffusion, and chemical reaction can be applied to any iron oxide containing CaO and hematite and magnetite containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On the other hand, the reduction rate of the pure iron oxides, wustite containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and any iron oxides containing MgO is controlled by the oxygen diffusion in the metallic iron shell.

These results are suggested by the conclusion of our previous studies that wustite grains are reduced non-topochemically and pellets are reduced topochemically when those complex oxides consisting of iron oxides and any foreign oxide precipitate in wustite during reduction.

## 1. 結 言

著者<sup>1)2)</sup>らはヘマタイト, マグネタイト, ウスタイトを出発物質として還元鉄の気孔径分布に及ぼす添加酸化物\*の影響について研究し, 次のような興味ある結果を得た. いったん酸化鉄に固溶した添加酸化物が, その酸化鉄の還元に伴って, 酸化鉄との複合酸化物としてウスタイト中に析出するときには, 添加酸化物が顕著な影響を及ぼす. すなわち, 試料を構成するウスタイト粒は非トポケミカルに還元され, 還元鉄の気孔容積は純酸化鉄と比べていちじるしく大きくなる. ただし, 気孔径はその添加量とともに小さくなる場合 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など) と大きくなる場合 (CaO) がある.

本報では, 前報<sup>1)2)</sup>と同じヘマタイト, マグネタイト, ウスタイトの試料を使い, その還元速度に及ぼす添加酸化物の影響について研究した結果を報告する.

酸化鉄の還元速度についてはこれまで数多くの研究がなされてきた. これらのなかでは, 鉄鉱石, 緻密なウスタイトなどの純粋な酸化鉄かそれに近い酸化鉄, あるいは焼結鉄, 自溶性ペレットのごとく, 添加酸化物の CaO の複合酸化物がヘマタイトと共存するものを対象とする研究が大分部を占める. しかし, CaO を固溶した緻密なウスタイト<sup>3)4)</sup>, マグネタイト<sup>5)</sup>, あるいは種々の添加酸化物を含む緻密なウスタイト<sup>6)</sup>を対象とした研究も最近行われるようになって来た.

しかしながら, 同一の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から製造した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>1-y</sub>O に系統的に CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO などを添加した試料を用いて, 出発物質の酸化鉄の種類と添加酸化物の影響との関係を検討した研究はこれまでなされていない.

## 2. 実 験

本研究で使用した試料ならびに実験装置は前報<sup>1)2)</sup>と同じである. 試料中の添加酸化物の種類と濃度および焼

\* 酸化鉄に固溶するもの固溶しないものを含めて添加酸化物と称するものとする.

\* 昭和53年4月本会講演大会にて発表 昭和53年11月27日受付 (Received Nov. 27, 1978)

\*\* 名古屋大学工学部 工博 (現: 名古屋工業大学) (Nagoya University, Now Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)

\*\*\* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

Table 1. Kind and quantity of the foreign oxides added to iron oxides and the sintering condition of the pellets.

Iron oxide	Foreign oxide			Sintering condition	
	Kind	Quantity (mol %)	N <sub>X</sub> /N <sub>Fe</sub>		
Hematite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	2.5/97.5	1 300°C 1h in air + 1 300°C 5h in air	
		5.0	5.0/95.0		
		7.5	7.5/92.5		
	CaO	2.5	2.5/195		1 200°C 1h in air + 1 200°C 5h in air
		5.0	5.0/190		
		7.5	7.5/185		
MgO	5.0	5.0/190			
Magnetite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7	2.5/97.5	1 000°C 20h in 95% CO <sub>2</sub> -5% CO	
		7.3	5.0/95.0		
	CaO	3.7	2.5/195		
		7.3	5.0/190		
Wustite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.17	2.5/97.5	1 000°C 5h in 50%CO-50%CO <sub>2</sub>	
		2.37	5.0/95.0		
	CaO	1.17	2.5/195		
		2.37	5.0/190		
	MgO	2.31	5.0/190		

N<sub>X</sub>: Number of the cation of foreign oxideN<sub>Fe</sub>: Number of the cation of iron oxide

成条件を Table 1 に示す. 試料の気孔径分布, 添加酸化物の酸化鉄中における存在状態, 部分還元試料の断面観察結果の詳細については前報<sup>12)</sup>ですでに報告した.

還元速度の解析に関係の深い部分還元試料の断面観察結果はつぎのようであった.

CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したヘマタイト, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したマグネタイト, CaO を添加したウスタイトはマクロにはトポケミカルに還元され, 明瞭な反応界面がみられた. これに対して, 純粋な酸化鉄 (ヘマタイト, マグネタイト, ウスタイト), MgO を添加したヘマタイト, ウスタイト, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したウスタイトはマクロには明瞭な反応界面は見られず, 試料を構成している個々のウスタイト粒は, その表面に緻密な金属鉄殻が形成され, トポケミカルに還元される.

マクロにトポケミカルに還元されるときには, 未反応核モデルを適用することができるが, その時でもヘマタイト, マグネタイト試料の還元反応の速度を解析するためには, それぞれ三界面, 二界面の未反応核モデルを適用すべきである. しかし, 断面観察の結果から, ウスタイトから金属鉄の還元段階の少なくとも還元率 50% 以上 (ヘマタイト→金属鉄の還元率 65% 以上, マグネタイト→金属鉄の還元率 60% 以上) においては, すべての試料についてウスタイトから金属鉄の還元のみが進行し

ていることを確認したので, この期間について還元速度の解析を試みた.

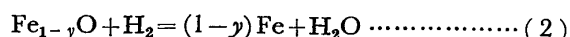
### 3. 還元速度の解析

#### 3.1 混合律速式による解析

すでに多くの研究者によつて行われている解析方法である. すなわち, 一界面の未反応核モデルに基づき, ガス相内物質移動, 還元鉄層内ガス拡散, 界面化学反応の三つの過程を考慮した混合律速式<sup>7)</sup>によつて, 還元速度を解析した. この混合律速式は(1)式で表わすことができる.

$$\frac{C_{H_2}^{(b)} - C_{H_2}^{(a)}}{R_0 d_0} \cdot \frac{\theta}{f} = \frac{1}{k_r(1+1/K)} + \frac{R_0}{6D_0} \cdot (3f-2f^2) + \frac{1}{k_F} \cdot \frac{3-3f+f^2}{3} \dots (1)$$

ここで  $K$  は反応



の平衡定数で  $\Delta G^0$  の文献値<sup>8)</sup> から計算した

$$\log K = 3.751 - 0.979 \log T - 1049/T \dots (3)$$

を用いた.

ガス相内物質移動係数  $k_F$  は原ら<sup>9)</sup>によつて行われ小野ら<sup>10)</sup>, 近江ら<sup>11)</sup>によつて検討されているように, ガス境膜内物質移動係数  $k_f$  と収支抵抗を考慮して(4)式で

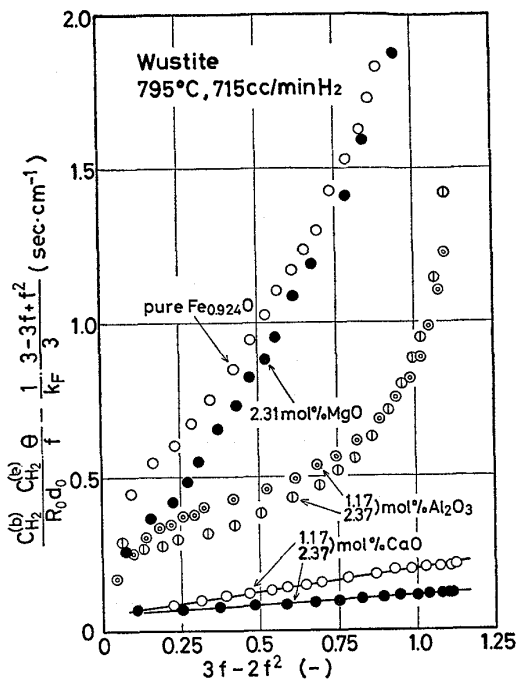


Fig. 1. Graphical analyses of the reduction rate of wustite containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$  and pure wustite with  $\text{H}_2$  at  $795^\circ\text{C}$  by the rate equation of mixed control derived from the unreacted-core model.

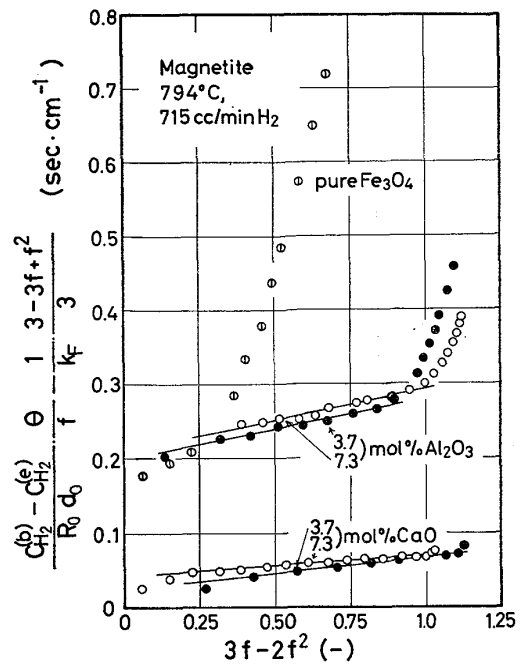


Fig. 3. Graphical analyses of the reduction rate of magnetite containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}$ , and pure magnetite with  $\text{H}_2$  at  $794^\circ\text{C}$  by the rate equation of mixed control derived from the unreacted-core model.

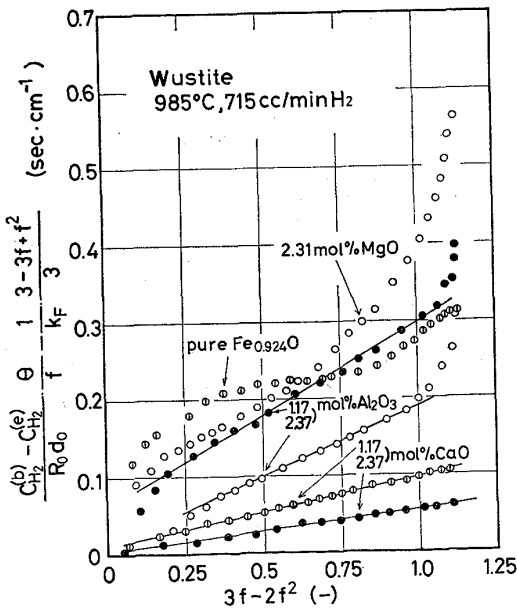


Fig. 2. Graphical analyses of the reduction rate of wustite containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$  and pure wustite with  $\text{H}_2$  at  $985^\circ\text{C}$  by the rate equation of mixed control derived from the unreacted-core model.

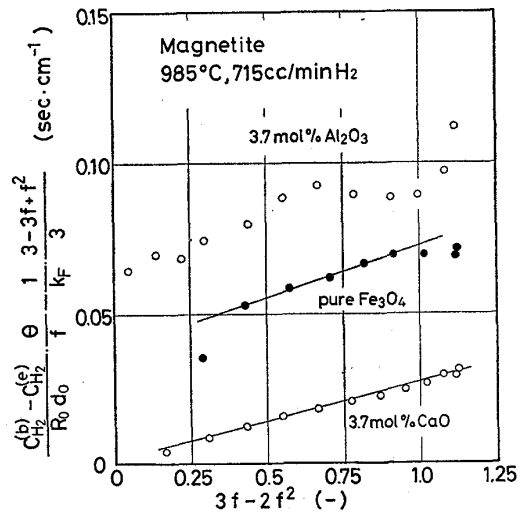


Fig. 4. Graphical analyses of the reduction rate of magnetite containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}$ , and pure magnetite with  $\text{H}_2$  at  $985^\circ\text{C}$  by the rate equation of mixed control derived from the unreacted-core model.

求めた。

$$1/k_F = 1/k_f + 4\pi R_0^2/Q_T \dots\dots\dots (4)$$

なお、反応管の内径約 1.8cm に対して試料直径が 0.8~1.0cm と大きいのでガス流速としては多くの研究

者<sup>7)</sup> の行っているように、空塔状態での断面平均流速を用いた。

(1)式によつて、YAGI と ONO<sup>7)</sup> が始めた図解法により還元速度を解析する。

$(C_{\text{H}_2}^{(b)} - C_{\text{H}_2}^{(e)}) / (R_0 d_0) \cdot \theta / f - 1/k_F \cdot (3 - 3f + f^2) / 3$  を縦軸に  $3f - 2f^2$  を横軸にとつて実験結果をプロット (以後混合律速プロットと称する) する。よい直線関係

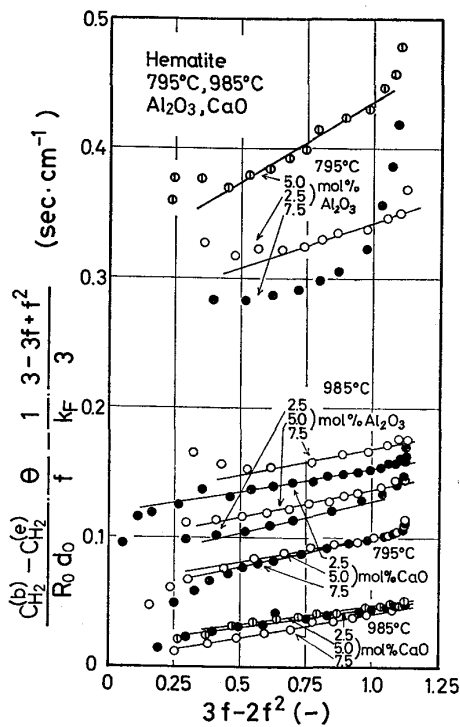


Fig. 5. Graphical analyses of the reduction rate of hematite containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO with H<sub>2</sub> at 795°C and 985°C by the rate equation of mixed control derived from the unreacted-core model.

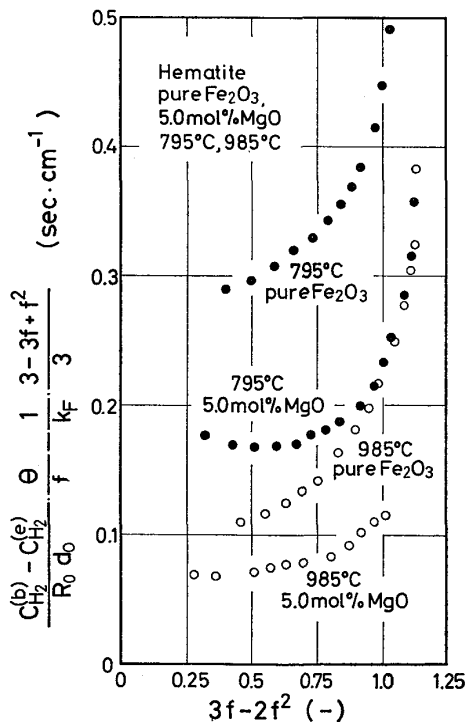


Fig. 6. Graphical analyses of the reduction rate of hematite containing MgO and pure hematite with H<sub>2</sub> at 795°C and 985°C by the rate equation of mixed control derived from the unreacted-core model.

が得られるときには、その直線の勾配と  $3f - 2f^2 = 0$  における縦軸の値から、それぞれ還元鉄層内有効拡散係数  $D_e$  と化学反応速度定数  $k_r$  を求めた。ウスタイト, マグネタイト, ヘマタイト試料について混合律速プロットの結果を Fig. 1~6 に示す。

これらの図に示した混合律速プロットから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO を添加したヘマタイト (7.5 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の795°Cにおける H<sub>2</sub> での還元を例外とする), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO を添加したマグネタイト, CaO を添加したウスタイト試料を H<sub>2</sub> で還元するときには混合律速プロットで直線関係が得られることがわかる。以上は断面観察で明瞭な反応界面が見られる場合である。

### 3.2 金属鉄殻内酸素拡散律速式による解析

3.1 節における混合律速プロットで直線関係を示さない試料には、純粋な酸化鉄, MgO を添加したヘマタイト, ウスタイト, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したウスタイトがある。先に述べた断面組織観察によれば、マクロにはウスタイトから金属鉄への反応が均一反応に近い状態で試料全体にわたって同時に進み、個々のウスタイト粒はその表面に金属鉄殻が生成されてトポケミカルに還元される。このような観察結果に基づいて、ウスタイト粒の表面に形成された金属鉄殻内の酸素の拡散支配型の律速として還元速度を解析する。

還元速度式を導出するにあたっては、つぎの仮定を置く。

(1) 試料の周りのガス境膜内の拡散抵抗, 収支効果, 粒内ガス拡散抵抗は無視することができ、ウスタイト粒表面に形成された緻密な金属鉄殻内の金属鉄に固溶した酸素の拡散律速である。

(2) ウスタイト粒は緻密で球形であり、個々のウスタイト粒は、還元の進行に伴って、ウスタイトと鉄の密度差の分だけ半径が縮小する。ここで、ウスタイトの段階での半径を  $r_0$  とする。

このような条件のもとでは、還元率  $F$  のときの還元速度は (5) 式で表わされる。

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 \cdot \rho_{Fe} \cdot y_0 \cdot \frac{M_0}{(1-y)M_{Fe} + M_0} \cdot \frac{dF}{d\theta} = - \frac{4\pi r_0 C_0 D_0}{(1-F)^{-1/3} - (1-\alpha F)^{-1/3}} \dots (5)$$

(5) 式を  $\theta = 0$  で  $F = 0$  の初期条件で解けば (6) 式となる。

$$\left\{ 1 - (1-F)^{2/3} \right\} - \frac{1}{\alpha} \left\{ 1 - (1-\alpha F)^{2/3} \right\} = \beta \cdot \theta \dots (6)$$

ここで  $C_0$  は金属鉄中への酸素の飽和溶解度,  $D_0$  は

金属鉄中に固溶した酸素の拡散係数である。また  $\alpha$ ,  $\beta$  は(7), (8)式で表わされる。

$$\alpha = 1 - \frac{\rho_{Fe_{1-y}O}}{\rho_{Fe}} \cdot \frac{(1-y)M_{Fe}}{(1-y)M_{Fe} + M_O} \dots\dots\dots (7)$$

$$\beta = \frac{2C_0D_0}{r_0^2 \cdot \rho_{Fe_{1-y}O}} \cdot \frac{(1-y)M_{Fe} + M_O}{M_O} \dots\dots\dots (8)$$

(6)式は、還元鉄層の収縮を伴う多孔質なペレットの還元鉄層内ガス拡散律速式<sup>12)~14)</sup>と一致する。

混合律速プロットで直線関係が得られない試料についての還元率と時間の関係を、(6)式に基づいて、左辺の値を縦軸に還元時間  $\theta$  を横軸にとつて実験結果をプロット(以後金属鉄殻内酸素拡散律速プロットと称する)した結果を Fig. 7~9 に示した。

また、2.31 mol% の MgO を添加したウスタイト試

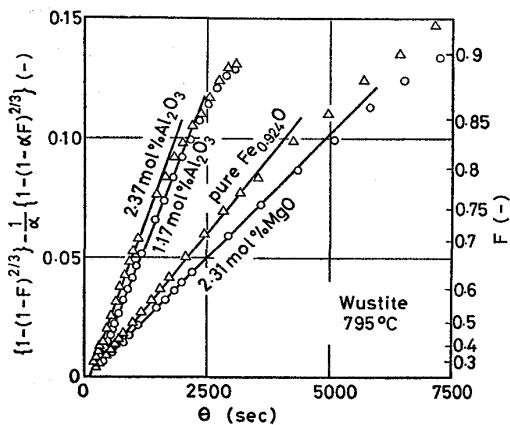


Fig. 7. Graphical analyses of the reduction rate of wustite containing  $Al_2O_3$  and MgO and pure wustite with  $H_2$  at  $795^\circ C$  by the rate equation of oxygen diffusion control derived from the homogeneous-reaction model.

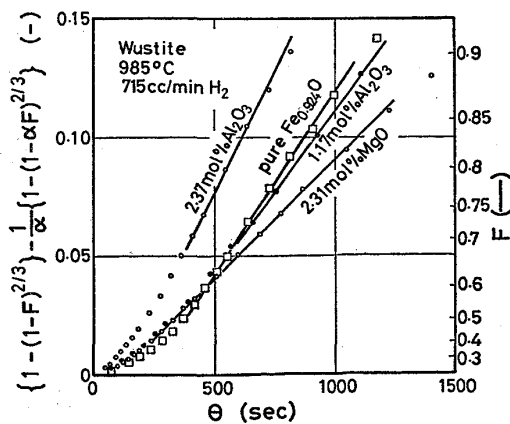


Fig. 8. Graphical analyses of the reduction rate of wustite containing  $Al_2O_3$  and MgO and pure wustite by the rate equation of oxygen diffusion control derived from the homogeneous-reaction model.

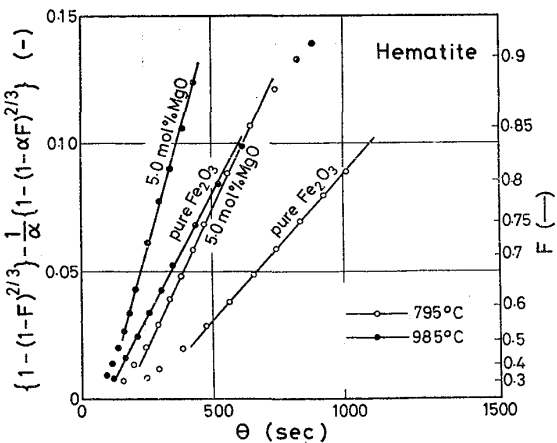


Fig. 9. Graphical analyses of the reduction rate of hematite containing MgO and pure hematite with  $H_2$  at  $795^\circ C$  and  $985^\circ C$  by the rate equation of oxygen diffusion control derived from the homogeneous-reaction model.

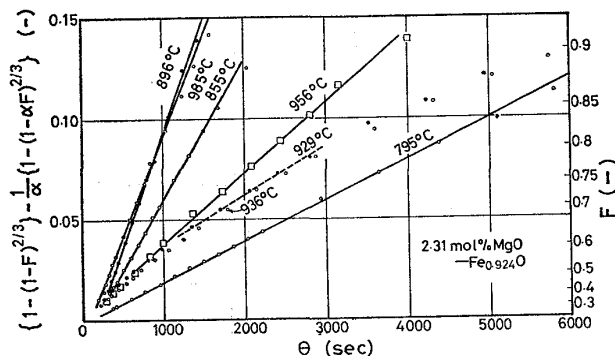


Fig. 10. Graphical analyses of the reduction rate of wustite containing 2.31 mol% MgO by the rate equation of oxygen diffusion control derived from the homogeneous-reaction model.

料の  $795^\circ C$  から  $985^\circ C$  までの温度における  $H_2$  での還元速度の金属鉄殻内酸素拡散律速プロットを Fig. 10 に示す。

$Al_2O_3$ , MgO を添加したウスタイト, 純粋なウスタイト, MgO を添加したヘマタイト, 純粋なヘマタイトの試料の  $795^\circ C$  と  $985^\circ C$  の  $H_2$  による還元に対しては、金属鉄殻内酸素拡散律速プロットがよい直線関係を示す。

ただし、Fig. 8, 9 では直線関係を示す  $F$  の範囲が狭く、かつその直線が原点を通らない。これは、温度が高く ( $985^\circ C$ ) になると、後述するように均一反応モデルの成立つ条件が満たされにくくなることに主として起因する (Fig. 8)。また、ヘマタイト、マグネタイトの還元ではウスタイト、金属鉄とともにマグネタイト (ヘマタイト) が残存する還元時間範囲があり、 $\theta=0$  で  $F=0$

の初期条件が満たされないことにも起因する (Fig. 9).

なお, 混合律速プロットで直線関係を示すときには, 金属鉄殻内酸素拡散律速プロットでは, 近似的には, その縦軸を対称軸とし, その正方向に開いた放物線的な関係となる. それはつぎのように考えれば理解できる.

(6)式の左辺の値

$$\left\{1 - (1 - F)^{2/3}\right\} - \frac{1}{\alpha} \left\{1 - (1 - \alpha F)^{2/3}\right\}$$

は  $f^2$  と近似的には比例関係にあり, 一方混合律速プロットで直線関係を示すときには  $f$  対  $\theta$  プロットも, おおざっぱに言えば, 直線で近似することができる. 結局混合律速プロットで直線関係を示すときには,

$$\left\{1 - (1 - F)^{2/3}\right\} - \frac{1}{\alpha} \left\{1 - (1 - \alpha F)^{2/3}\right\}$$

対  $\theta$  プロットは縦軸を対称軸とする放物線的な関係となる.

さらに, 金属鉄殻内酸素拡散律速プロットで初期に直線関係からずれる部分も放物線に近い関係となるが, この部分は還元初期には未反応核モデルに近いかたちで還元が進行することを示している.

さらに, 前述の混合律速式による解析の適用性に注目する. 原<sup>15)</sup>によれば, ペレットを構成する個々のウスタイト粒の還元速度が化学反応律速で, 未反応核の界面積に比例するときには, ペレットの反応帯の幅が試料の直径に対してかなり大きくても, 還元初期を除いて混合律速プロットで直線関係を示す. このことは混合律速プロットで, 直線関係が見られないときには, 個々のウスタイト粒の還元における  $F$  と  $\theta$  の関係が化学反応律速のときに成立する  $\{1 - (1 - F)^{1/3}\} \propto \theta$  とは違うことを示唆する. ここで, ウスタイト粒の還元るときに緻密な金属鉄殻が生成されたときには, KOHL ら<sup>16)</sup>, 須賀田ら<sup>17)</sup>の研究結果をもとに, 化学反応抵抗は無視できると仮定する. この仮定のもとに, 著者らは個々のウスタイト粒の還元速度は金属鉄殻内酸素拡散律速であり, 速度式は (6) 式で示されることを示した.

#### 4. 解析結果

##### 4.1 混合律速プロットによる解析結果

Fig. 1~6 の混合律速プロットの直線の切片と勾配からそれぞれ  $k_r$  と  $D_0$  を求め, 還元温度の関数として Fig. 11~14 に示した.

化学反応速度定数  $k_r$  についてみれば, つぎの二点が目立つ. (1) いずれの酸化鉄についても, CaO を添加した酸化鉄の  $k_r$  は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した酸化鉄の  $k_r$  より大きい. (2) CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した試料とも, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したウスタイトを除き, マグネタイト, ウスタイト

の  $k_r$  がヘマタイトの  $k_r$  よりも大きい.

還元鉄層内ガス有効拡散係数  $D_0$  についてみれば, つぎのようにまとめることができる. (1) 添加酸化物の種類 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) によらず, ウスタイト試料の還元鉄層内の  $D_0$  はマグネタイト, ヘマタイト試料の還元鉄層内の  $D_0$  よりかなり小さい. (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したマグネタイトの 795°C での還元鉄層内の  $D_0$  が CaO を添

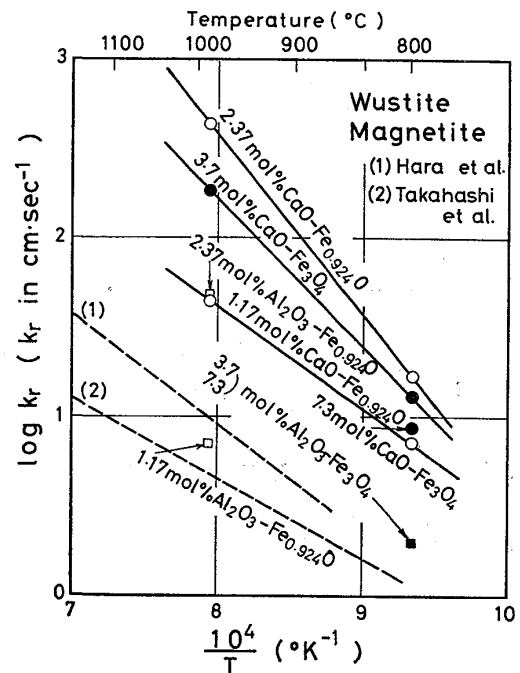


Fig. 11. Effect of the foreign oxides on the reaction rate constant  $k_r$ .

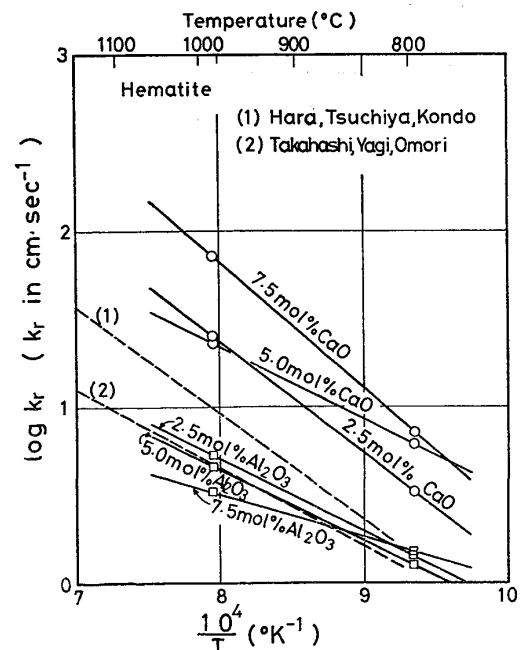


Fig. 12. Effect of the foreign oxides on the reaction rate constant  $k_r$ .

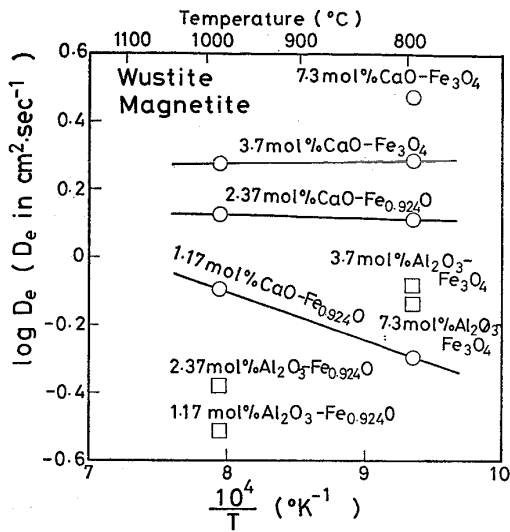


Fig. 13. Effect of the foreign oxides on the intraparticle diffusivity  $D_e$ .

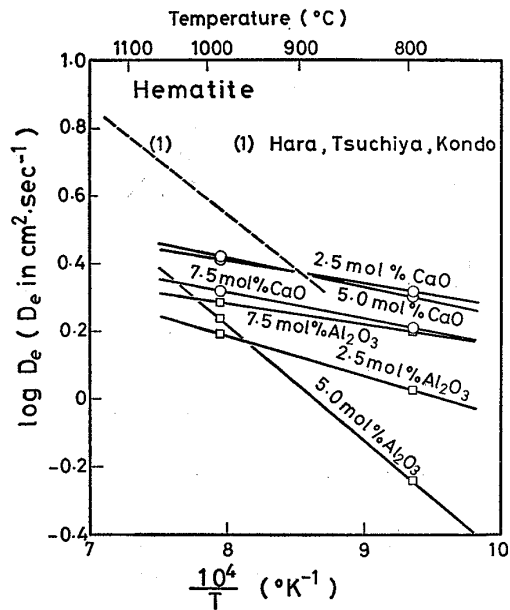


Fig. 14. Effect of the foreign oxides on the intraparticle diffusivity  $D_e$ .

加した試料のそれより小さい傾向になるが、985°Cで還元したときには両者の間に有意の差がみられない。

4.2 金属鉄殻内酸素拡散律速プロットによる解析結果

Fig. 10 に示した 2.31 mol% MgO を添加した  $F_{0.924}O$  の金属鉄殻内酸素拡散律速プロットから得られた  $\beta$  の値 (直線の勾配) を、還元温度の逆数の関数として、Fig. 15-a に示した。Fig. 15-b には RIECKE ら<sup>18)</sup> による金属鉄中の酸素の溶解度と拡散係数の積  $C_oD_o$  [ $g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$ ] を引用して示した。  $\beta$ ,  $C_oD_o$  の間にはつぎの二つの点に共通性が見られる。(1)  $\alpha$  鉄と  $\gamma$  鉄の変態点 (910°C) で不連続である。(2) 温度依存性がほぼ等しく、Fig. 15-c に示したように比  $C_oD_o/\beta$  がほぼ一定値

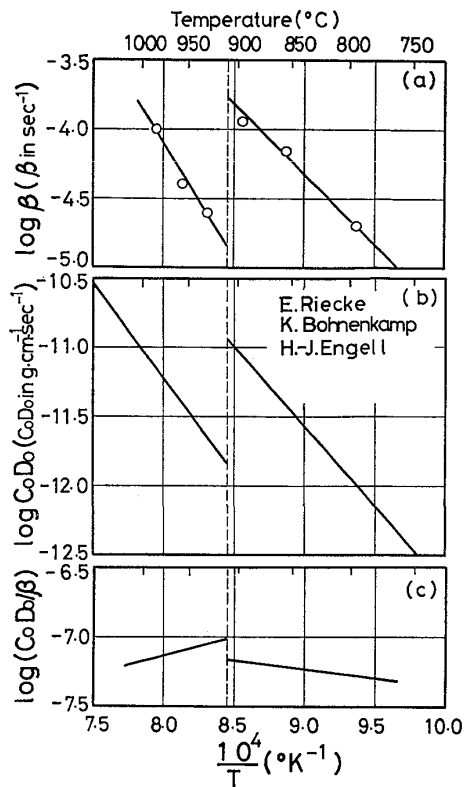


Fig. 15. Temperature dependence of the value of  $\beta$  estimated by applying eq. (6) to the reduction of wustite containing 2.31 mol% MgO and comparison of the value of  $\beta$  with  $C_oD_o$ .

をとる。

(6) 式は未反応核モデルで粒内ガス拡散律速式と同じ式であるが、上述した2つの点は、主な反応抵抗が金属鉄殻内の酸素の拡散であることを裏付けるものである。また、(6) 式において  $\beta$  が  $C_oD_o$  に比例することの妥当性も実験結果によつて証明されたとみなしてよからう。

Fig. 7~9 中の直線の勾配から求めた、種々のウスタイト試料の 795°C, 985°C での還元における  $\beta$  値、ならびに  $\beta$  に RIECKE ら<sup>18)</sup> の  $C_oD_o$  の値を代入して得たウスタイト粒の半径  $r_o$  を Table 2 にまとめた。

表に示した結果から、つぎのように述べることができる。(1) 還元温度に依らず同じウスタイト試料の  $r_o$  の値がほぼ等しい。(2) ウスタイトに  $Al_2O_3$  を添加することによつて  $r_o$  が小さくなる。(3) ウスタイトに MgO を添加することによつて  $r_o$  が大きくなる。

一般的に、焼結の程度が小さいときには、粒子の径と粒子間の気孔の径の間には正相関があると考えられるから、これは  $Al_2O_3$  を添加することによつてウスタイト試料の気孔径が小さくなり、MgO を添加することによつて大きくなる、還元前の試料の気孔径分布の測定結果<sup>2)</sup>と一致している。また前報<sup>1)2)</sup>に示した顕微鏡組織に

Table 2. The radius of wustite particles estimated by analysing the reduction rate by the rate equation of oxygen diffusion control through iron shell.

	Temp (°C)	Composition	$\beta$ (mol·s <sup>-1</sup> )	$r_0$ (cm)
Wustite	795	pure Fe <sub>0.924</sub> O	2.55 × 10 <sup>-5</sup>	2.52 × 10 <sup>-4</sup>
		1.17mol%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>0.924</sub> O	5.29 × 10 <sup>-5</sup>	1.75 × 10 <sup>-4</sup>
		2.37 //	5.79 × 10 <sup>-5</sup>	1.67 × 10 <sup>-4</sup>
		2.31mol%MgO-Fe <sub>0.924</sub> O	2.09 × 10 <sup>-5</sup>	2.78 × 10 <sup>-4</sup>
Wustite	985	pure Fe <sub>0.924</sub> O	1.47 × 10 <sup>-4</sup>	2.54 × 10 <sup>-4</sup>
		2.31mol%MgO-Fe <sub>0.924</sub> O	1.01 × 10 <sup>-4</sup>	3.15 × 10 <sup>-4</sup>
Hematite	795	pure Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.16 × 10 <sup>-4</sup>	1.18 × 10 <sup>-4</sup>
		5.0mol%MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.18 × 10 <sup>-4</sup>	0.860 × 10 <sup>-4</sup>
Hematite	985	pure Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.93 × 10 <sup>-4</sup>	2.28 × 10 <sup>-4</sup>
		5.0mol%MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.66 × 10 <sup>-4</sup>	1.66 × 10 <sup>-4</sup>

みられるウスタイト粒の大きさともほぼ一致している。

### 5. 考 察

#### 5.1 金属鉄殻内酸素拡散律速式による解析についての考察

混合律速プロットによる解析については、近年多くの研究者<sup>9)10)11)19)</sup>によつて詳細に考察されている。

金属鉄殻内酸素拡散律速式による解析については、均一反応モデルを適用した点、すなわち、ガス相内物質移動抵抗、粒内ガス拡散抵抗がウスタイト粒表面に形成された金属鉄殻内における酸素原子の拡散抵抗に比較して小さいとしたことに検討の余地がある。

そこで、球状試料内のガス拡散抵抗を無視することができるかと仮定する。そうすれば、個々のウスタイト粒の還元速度はバルク組成の還元ガスで還元されることになり、試料内におけるその位置によらず同一であることができる。このような仮定のもとで、球状試料の中心における還元ガス濃度対バルク濃度の比を求め、この仮定と矛盾する結果にならないかどうかをみる。

還元される前のウスタイト粒はすべて半径  $r_0$  である。個々のウスタイト粒は、還元の前進行とともに、ウスタイトの密度と金属鉄の密度の差の分だけ収縮するが、簡単のため試料半径は  $R_0$  で、ウスタイト粒間の粒内ガス有効拡散係数は  $D_e$  で、いずれも還元の前進行によつても変わらず一定とする。

さらに定常状態を仮定すれば式が成立する。

$$\frac{d^2C}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dC}{dR} = \frac{3\gamma(1-\epsilon_0)}{4\pi r_0^3 D_e} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $\epsilon_0$  はウスタイト試料の初期気孔率、 $\gamma$  はウスタイト 1 個当たりの、水素による還元速度である。

(9)式を、 $R=R_0$  で  $C=C_{H_2}^{(b)}$ ,  $R=0$  で  $dC/dR$ =有限の境界条件のもとで解くと(10)式が得られ、試料内の還

Table 3. The relative concentration of the reducing gas at the center of the spherical pellet.

F (-)	795°C		985°C	
	$\gamma$ (mol·s <sup>-1</sup> )	$C_{R=0}/C_{H_2}^{(b)}$	$\gamma$ (mol·s <sup>-1</sup> )	$C_{R=0}/C_{H_2}^{(b)}$
0.1	1.231 × 10 <sup>-14</sup>	0.360	7.67 × 10 <sup>-14</sup>	—
0.2	5.52 × 10 <sup>-15</sup>	0.713	3.44 × 10 <sup>-14</sup>	—
0.3	3.26 × 10 <sup>-15</sup>	0.830	2.03 × 10 <sup>-14</sup>	0.345
0.4	2.13 × 10 <sup>-15</sup>	0.889	1.33 × 10 <sup>-14</sup>	0.571
0.5	1.46 × 10 <sup>-15</sup>	0.924	9.09 × 10 <sup>-15</sup>	0.707
0.6	1.01 × 10 <sup>-15</sup>	0.947	6.31 × 10 <sup>-15</sup>	0.796
0.7	6.94 × 10 <sup>-16</sup>	0.964	4.33 × 10 <sup>-15</sup>	0.860
0.8	4.54 × 10 <sup>-16</sup>	0.976	2.83 × 10 <sup>-15</sup>	0.909
0.9	2.58 × 10 <sup>-16</sup>	0.987	1.61 × 10 <sup>-15</sup>	0.948

$$\gamma = \frac{4\pi R_0 C_0 D_0 / M_0}{\frac{1}{(1-F)^{1/3}} - \frac{1}{(1-\alpha F)^{1/3}}}$$

	795°C	985°C
$\epsilon_0$ (-)	0.214	0.214
$R_0$ (cm)	0.432	0.434
$r_0$ (cm)	2.78 × 10 <sup>-4</sup>	3.15 × 10 <sup>-4</sup>
$D_e$ (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0.457	0.602
$C_{H_2}^{(c)}$ (mol·cm <sup>-3</sup> )	1.14 × 10 <sup>-5</sup>	9.69 × 10 <sup>-6</sup>
$C_0 D_0$ (g·cm <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	1.07 × 10 <sup>-12</sup>	6.67 × 10 <sup>-12</sup>

元ガス (H<sub>2</sub>) の濃度  $C$  が  $R$  の関数として求められる。

$$\frac{C}{C_{H_2}^{(b)}} = 1 - \frac{\gamma(1-\epsilon_0)}{8\pi r_0^3 D_e C_{H_2}^{(b)}} (R_0^2 - R^2) \dots\dots\dots (10)$$

いま、試料内で最も還元ガス濃度の低い試料の中心 ( $R=0$ ) での濃度の、試料表面 ( $R=R_0$ ) における濃度  $C_{H_2}^{(b)}$  に対する比は(11)式となる。

$$\frac{C_{R=0}}{C_{H_2}^{(b)}} = 1 - \frac{\gamma(1-\epsilon_0)}{8\pi r_0^3 D_e C_{H_2}^{(b)}} \cdot R_0^2 \dots\dots\dots (11)$$

2.31 mol%MgO-Fe<sub>0.924</sub>O のウスタイト試料について、 $C_{R=0}/C_{H_2}^{(b)}$  を計算すると、Table 3 のようになる。



なお、計算に使用した定数も表中に示した。また  $D_0$  は  $D_0 = \epsilon_0^2 \cdot D_{H_2-H_2O}$  によつて計算したが、これは、還元中の酸素除去による気孔率の増大を無視しており、還元中の試料の収縮を考慮してもなお粒内ガス拡散抵抗を大きめに見積る結果になる。

このように厳しい条件のもとにおいても  $795^\circ\text{C}$  における還元においては、還元率  $F > 0.4$  では  $C_{R=0}/C_{H_2}^0 > 0.9$  であり、ガス拡散抵抗が無視できるとの仮定に矛盾しない結果と考えてよい。すなわち試料内での反応に均一反応モデルを適用した著者らの仮定が妥当なものであることがわかる。

ここで、還元温度の上昇に伴う金属鉄殻内拡散抵抗の相対的な大きさについて考察する。 $C_0 D_0$  の見掛けの活性化エネルギーは、RIECKE ら<sup>18)</sup>によれば、 $\alpha$ 鉄で  $56.5$ 、 $\gamma$ 鉄で  $62.0 \text{ kcal/mol}$  であり、粒内ガス有効拡散係数の数  $\text{kcal/mol}$ 、化学反応速度定数の  $15 \sim 45 \text{ kcal/mol}$  より大きい。このような温度依存性の差のため、 $985^\circ\text{C}$  で還元したときには、相対的に金属鉄殻内酸素拡散抵抗がその他の抵抗に比して低下する。そして、上述の3つの抵抗のうちで見掛けの活性化エネルギーが一番小さい、還元鉄層内ガス拡散抵抗が大きなウェートを占めるようになる。

また、還元温度が高くなるとともに、金属鉄殻内酸素拡散抵抗が小さくなるので、混合律速プロットによつて解析できる場合が増すことになる。この傾向は、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加したウスタイト試料についての Fig. 1, 2 において見られる。

## 5.2 混合律速プロットによる解析結果についての考察

化学反応速度定数をみると、(1) これまでの酸化鉄、鉄鉱石からのペレットの還元速度の解析から得られた  $k_r$  値より大きいこと。(2) 活性化エネルギーが大きいことこの2点が特徴としてあげられる。

本研究で得られた  $k_r$  の活性化エネルギーをみると、 $\text{CaO}$  を含むマグネタイト、ウスタイトの活性化エネルギーはそれぞれ  $37$ 、 $45 \text{ kcal/mol}$  になる。これを文献にみられる値と比較すれば、ウスタイトから金属鉄への段階の還元速度の解析で得られた原ら<sup>9)</sup>の  $28 \text{ kcal/mol}$ 、高橋ら<sup>14)</sup>の  $20.3 \text{ kcal/mol}$  に比較しても著しく大きい。

ウスタイト試料の還元では、実験の還元時間をそのまま使用することができるため、解析の結果得られた  $k_r$ 、 $D_0$  の精度はヘマタイト、マグネタイト試料と比べてよいはずである。それにもかかわらずウスタイト試料の還元速度の  $k_r$  の活性化エネルギーが  $45 \text{ kcal/mol}$  と高い値となつたことに注目したい。

## 5.3 未反応核モデルの適用性についての従来の研究との比較

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  から製造したペレット、また脈石成分をほとんど含まない天然鉄鉱石から製造したペレットを用いた還元の研究において、YAGI and ONO<sup>7)</sup>を始め多くの研究者<sup>9)19)21)</sup>が、前述の未反応核モデルに基づく混合律速の式を適用し、 $k_r$ 、 $D_0$  を求めている。この点、著者らの純粋な酸化鉄の還元速度の解析に未反応核モデルが適用できず、均一反応モデルに基づく金属鉄殻内酸素拡散律速式が適用できるとする結論と一致しない。

本研究によれば、金属鉄殻内酸素拡散律速プロットで直線関係を示す還元データを混合律速プロットすれば、逆S字状の1つの変曲点をもつ蛇行曲線となる。その代表例は Fig. 1, 2 の純粋なウスタイトのプロットにみられる。これまでの YAGI and ONO<sup>7)</sup>を始め多くの研究者<sup>9)19)21)</sup>の混合律速プロットでも、この逆S字状の蛇行傾向がみられる。いちおう未反応核モデルの適用が可能なものの、ペレット構成粒子の金属鉄殻内酸素拡散抵抗も無視し得ないことを示している。

## 5.4 添加酸化物の種類とそれを添加する酸化鉄の種類との組合せと還元速度の律速段階の関係

$\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  を添加したヘマタイト、マグネタイト、ウスタイトの8種類の試料のウスタイトから金属鉄への段階の還元速度の律速段階を(A)ガス相内物質移動過程、粒内ガス拡散過程、界面化学反応過程の3つの過程の混合律速型(B)金属鉄殻内酸素拡散律速型の2つに分類して Table 4 に示した。

すなわち、 $\text{CaO}$  を添加したヘマタイト、マグネタイト、ウスタイトの還元速度はいずれも(A)で律速される。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含むヘマタイト、マグネタイトの還元速度は(A)で律速されるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含むウスタイトの還元速度は(B)で律速される。 $\text{MgO}$  を含むヘマタイト、ウスタイトの還元速度はいずれも(B)で律速される。

前報<sup>1)2)</sup>の結果をも合せて考えれば、還元速度の律速段階、還元鉄の気孔径分布、ウスタイト粒の還元形態の

Table 4. The applicable reaction models represented in the relation with the combination of the foreign oxides and iron oxides.

	Hematite	Magnetite	Wustite
$\text{Al}_2\text{O}_3$	A	A	B
$\text{CaO}$	A	A	A
$\text{MgO}$	B	—	B
No addition	B	B	B

A : Unreacted-core model type

B : Homogeneous-reaction model type

間には相互に関連性があり, そこで起こっている現象は表面的には別のものであるが, いずれも1つの現象から発しているものと考えられる.

それぞれの根底にあつてそれらを支配している現象とは, 著者らが前報<sup>1)2)</sup>で詳しく説明したように, 「添加酸化物が酸化鉄にいつたん固溶され, その酸化鉄の還元に伴つて, 酸化鉄との複合酸化物となつてウスタイト中に析出するかどうか」ということである.

## 6. 結 論

ヘマタイト, それを還元したマグネタイト, ウスタイトのそれぞれに CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは MgO を添加した試料を製造し, 酸化鉄の還元速度に及ぼす添加酸化物の影響を系統的に研究し, つぎの結論を得た.

(1) 酸化鉄に固溶した添加酸化物が, 酸化鉄との複合酸化物としてウスタイト中に析出するときには, 還元律速段階はガス相内物質移動, 還元鉄層内ガス拡散, 界面化学反応の混合支配型である. 一方, このような複合酸化物の析出のないときには還元の律速段階はウスタイト粒の表面に形成された緻密な金属鉄殻内における酸素の拡散支配型である.

(2) 前報に示した, ウスタイト粒の還元形態の顕微鏡による観察結果において, ウスタイト粒が非トポケミカルに還元されるときには, 未反応核モデルによる混合律速式を適用できる. 他方, ウスタイト粒がトポケミカルに還元されるときには, 金属鉄殻内酸素拡散律速式を適用できる. このように, 組織観察結果と還元速度の解析結果の間に一貫性がみられる.

(3) CaO を添加することによつて, ヘマタイト, マグネタイト, ウスタイトの還元における, ウスタイトから金属鉄への段階の還元の化学反応速度定数が増大し, ヘマタイト, マグネタイトに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したときの化学反応速度定数より大きい. 特に, マグネタイト, ウスタイトに CaO を添加するほうが, ヘマタイトに CaO を添加するよりも, 化学反応速度定数を大きくする効果が強い. これは, ウスタイトに固溶する量の増加のためである.

## 記 号

$C$ ,  $C_{H_2}^{(b)}$ ,  $C_{H_2}^{(e)}$ :  $H_2$  の濃度, ガス本体の, 平衡の  $H_2$  濃度 (mol·cm<sup>-3</sup>)  
 $C_0$ : 金属鉄に固溶した酸素の濃度 (g·cm<sup>-3</sup>)  
 $D_0$ : 還元鉄層内のガス有効拡散係数 (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)  
 $D_0'$ : 金属鉄に固溶した酸素の拡散係数 (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)  
 $D_{H_2-H_2O}$ :  $H_2$ - $H_2O$  系分子拡散係数 (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)  
 $d_0$ : 試料中のウスタイトから金属鉄への段階の還元の被還元酸素濃度 (g-atom-oxygen·cm<sup>-3</sup>)

$F$ : ウスタイトから金属鉄への段階の還元についての還元率 (-)  
 $f$ :  $1 - (1 - F)^{1/3}$  (-)  
 $K$ :  $Fe_{1-y}O + H_2 = (1-y)Fe + H_2O$  の平衡定数  
 $k_F$ : ガス相内物質移動係数 (cm·s<sup>-1</sup>)  
 $k_f$ : ガス境膜内物質移動係数 (cm·s<sup>-1</sup>)  
 $k_r$ : 界面化学反応の速度定数 (cm·s<sup>-1</sup>)  
 $M_{Fe}$ : 鉄の原子量  
 $M_O$ : 酸素の原子量  
 $Q_T$ : 反応管内の還元ガスの容積流量 (cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>)  
 $R$ : 試料中心からの距離 (cm)  
 $R_0$ : 試料の半径 (cm)  
 $r_0$ : 試料を構成するウスタイト粒の半径 (cm)  
 $T$ : 還元温度 (°K)  
 $\gamma$ : ウスタイトのカチオン欠陥濃度 (-)  
 $\gamma'$ : ウスタイト粒の還元速度 (g-atom-oxygen·s<sup>-1</sup>)  
 $\epsilon$ : 還元鉄の気孔率 (-)  
 $\epsilon_0$ : ウスタイト段階の試料の気孔率 (-)  
 $\rho_{Fe}$ : 金属鉄の真密度 (g·cm<sup>-3</sup>)  
 $\rho_{Fe_{1-y}O}$ : ウスタイトの真密度 (g·cm<sup>-3</sup>)  
 $\theta$ : 還元時間 (s)

## 文 献

- 1) 井口義章, 飯田真喜男, 井上道雄: 鉄と鋼, 65(1979)1, p. 24
- 2) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65(1979)1, p. 34
- 3) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 31(1975), p. 118
- 4) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 31(1975), p. 127
- 5) 高橋礼二郎, 石井正夫, 高橋愛和: 鉄と鋼, 63(1977)11, S 456
- 6) R. PIEPENBROCK, K. KOCH, and W. FIX: Arch. Eisenhüttenw., 47(1976)3, p. 141
- 7) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8(1968), p. 377
- 8) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, Fourth Edition, (1969) [Pergamon Press]
- 9) 原行明, 土屋勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55(1969)14, p. 1297
- 10) 小野陽一, 上甲忠嗣: 鉄と鋼, 63(1977)12, p. 1785
- 11) 近江宗一, 確井建夫: 鉄と鋼, 59(1973)14, p. 1888
- 12) R. E. CARTER: J. Chem. Phys., 34(1961)6, p. 2010
- 13) J. SHEN and J. M. SMITH: I & EC, Fundamentals, 4(1965)3, p. 293
- 14) 八幡製鉄東京研究所: 学振54委, 1088(1967)
- 15) 原行明: 鉄と鋼, 57(1971)9, p. 1441
- 16) H.K. KOHL and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963)6, p. 411
- 17) 須賀田正泰, 会田敏男, 原行明, 近藤真一: 日本金属学会誌, 31(1967)4, p. 574
- 18) E. RIECKE, K. BOHNENKAMP, and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967)4, p. 249
- 19) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57(1971)10, p. 1597
- 20) 原行明, 土屋勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 60(1974)9, p. 1261