

(23) CaOを含む酸化鉄の還元速度の温度依存性

名古屋工業大学大学院
名古屋工業大学

○福永光成
井口義章, 平尾次郎

1. 緒言 CaOは、極少量であっても、酸化鉄の還元速度を著しく速くすることはよく知られている。しかし、その作用機構については種々の考えが提出されているが必ずしも一致した結論は得られていない。本研究では、600~1000°Cの広い温度範囲にわたって還元速度について実験しその作用機構を解明する手掛を得ようとするものである。

2. 試料および実験方法 試料はウスタイトとマグネタイトである。CaO含有量は原子数の比にして $N_{Ca}/N_{Fe} = 0/200 \sim 7.5/185$ であり、それぞれ50%CO-50%CO₂, 90%CO₂-10%CO中に1000°Cで25分焼成した。還元は内径1.8cmの反応管中で2.0L/minのH₂流通下で自記熱天秤により行った。

3. 実験結果 まず、還元速度を未反応核モデルに基づく混合律速式により、Onoら¹⁾の方法で解析した。解析の結果得られた反応速度定数 k_r (cm/s)の還元温度依存性は図1, 2のようであった。還元曲線の一部を図3対

4. 考察 図1, 2から求められる活性化エネルギーはウスタイト, マグネタイトそれぞれ112, 111 kJ/molであり、CaOを含まない試料についての本研究の値112 kJ/molおよび従来の研究²⁾における値110 kJ/molとよく一致している。このことはCaOの還元促進作用が触媒効果でないことを意味している。CaOの作用を考えると、それと含まない試料と比べてCaOを含むウスタイトは、700~800°Cの温度域での還元の遅滞が起らないこと、900°CでCaO含有量の少ないウスタイト, マグネタイトの k_r はArrhenius型の温度依存式から低値側へ偏倚すること、しかし、 γ 鉄領域の温度では900°Cでの k_r の低下傾向が一転して回復傾向を示すことはきわめて興味深い。後者は γ 鉄中の鉄の自己拡散係数が α 鉄に比してきわめて小さい ($D_{1173K}^* = 3.5 \times 10^{-11}$, $D_{1173K}^* = 1.6 \times 10^{-12}$)³⁾ため還元鉄中の格子欠陥の除去、焼結が遅いことに起因していると推察される。これらをもとに考えれば、CaOのウスタイト還元促進効果の本質はウスタイトから生成される還元鉄の性状にあり、ウスタイトとガスの接触が保たれ、ウスタイト, 金属鉄, ガスの線状3相共存部分が多いもの推定される。還元鉄の気孔径分布, 再酸化挙動においても特徴を有する。

5. 結論 CaOが還元を促進する作用の本質は生成される還元鉄の性状にあるとの結論を得た。
文献 1) T. Yagi and Y. Ono: ISIJ, 8(1968), P.377
2) 高橋, 八木, 大森: 鉄と鋼, 57(1971), P.1597
3) 日本金属学会編, 金属データブック(1974) [丸善]

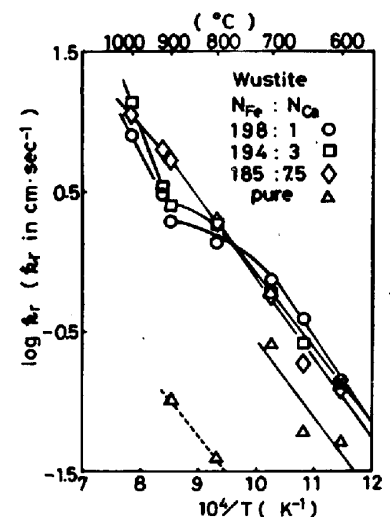


Fig.1. Temperature dependence of k_r .

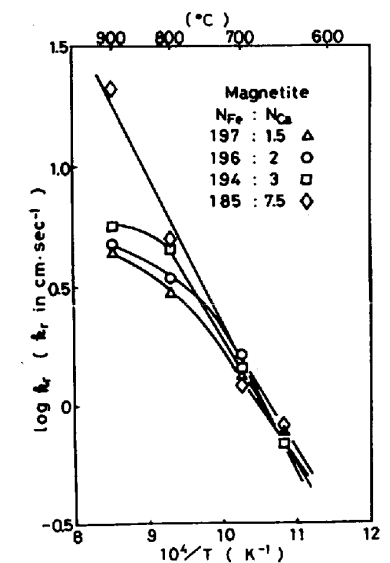


Fig.2. Temperature dependence of k_r .

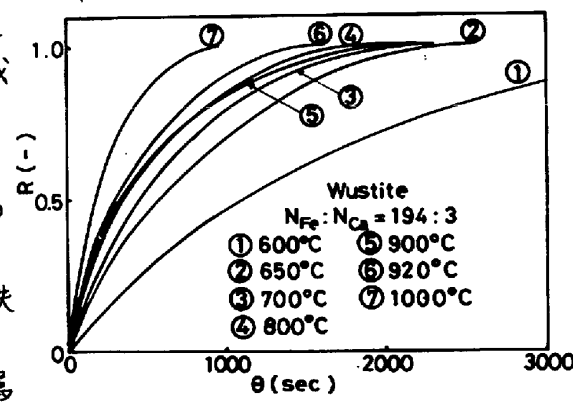


Fig.3. Reduction curves at various temperatures.