

© 1982 ISIJ

H₂ ガスによる溶融スラグ中酸化鉄の還元

論文

片山 英司*・田口 整司*・植谷 暢男*²Reduction of Iron Oxide in Molten Slag with H₂ Gas

Hideshi KATAYAMA, Seiji TAGUCHI, and Nobuo TSUCHIYA

Synopsis :

The effect of FeO concentration, H₂ % and H₂O % in reducing gas on the reduction rate of FeO in blast-furnace-type slag has been studied by measuring the weight-loss change of slag in MgO crucible with time at 1450°C.

The results obtained are as follows :

1) The reduction rate is expressed as,

$$V = 4.6 \times 10^{-4} \sqrt{P_{H_2}} \left(N_{FeO} - 0.72 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \frac{\text{g-oxygen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

2) A value of 3×10^{-4} cm²/s is suitable for the diffusion coefficient of iron oxide in slag.

3) The order of reduction rate of FeO in molten slag by H₂ gas under a blast furnace condition is almost the same as that by solid carbon.

1. 緒 言

高炉スラグと銑鉄間の Si, S, Mn などの分配比は炉内状況を反映する¹⁾²⁾。とくに重要なのが S の分配比低下である。これは経験的に(1)短期間に現れ明らかにスリップなどの荷下り不順と関係づけられる場合、(2)ある期間、荷下がり順調で特に不調な現象はないが分配比が低い場合とに分けられる。一方、炉床でのスラグ-メタル反応を考える際、スラグ中酸化鉄濃度は Si, S, Mn などの移行に影響をもつ³⁾⁴⁾。したがって炉床スラグ面に達する時のスラグ中酸化鉄濃度を知ることは、スラグ-メタル反応を解明する上で不可欠である。これまで溶融スラグ中酸化鉄の還元については、ほとんど固体炭素との反応に関する報告である^{5)~11)}。高炉内の溶融、滴下帯域におけるようなスラグ中酸化鉄濃度が低い場合、反応速度論的解析は不十分で CO や H₂ による還元速度の報告は見られない。従って数学モデルによる解析で¹²⁾¹³⁾ SHABRIN ら⁵⁾と PHILBROOK ら⁶⁾の結果をもとに、鉍石溶融後のスラグ中酸化鉄の還元速度を固体炭素との反応速度式で示している。著者の計算によれば、酸化鉄濃度の低下によりこの反応速度は急激に遅くなり滴下帯域内で数 % 以下の濃度になりにくい。この FeO 濃度のスラグが降下してくれば、炉床でのスラグ-メタル反応に大きな影響を与える。そこで、ガス還元

を含まず炉床に降りてくる酸化鉄濃度を推算できれば、羽口上部の炉内状況と炉床でのスラグ-メタル反応が明確になり、S 分配反応の解明と操業上の解釈にも応用できると考えられる。

本報では、溶融スラグ中酸化鉄について H₂ ガスによる還元速度を固体炭素による還元速度と比較するため、高炉内の溶融、滴下帯域を想定して実験した。

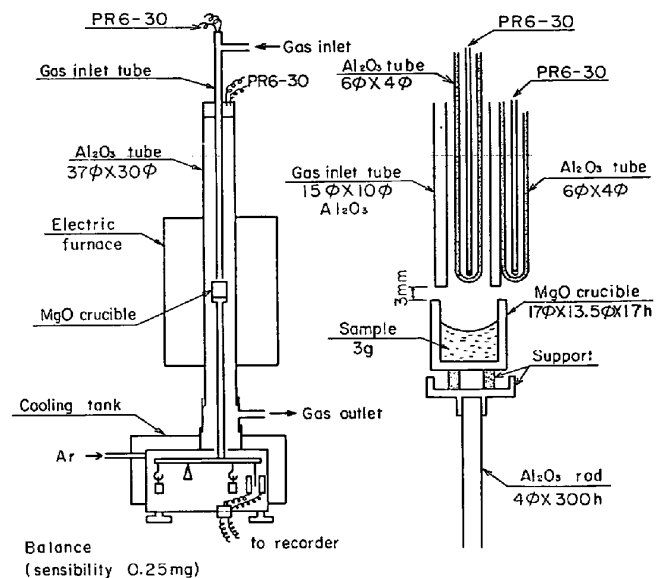


Fig. 1. Schema of the experimental apparatus.

昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 3 月 16 日受付 (Received Mar. 16, 1982)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

2. 実験方法

2.1 実験装置

装置を Fig. 1 に示す. Ar は市販ボンベ入り (99.999% 以上, 露点 -50°C) を用い, H_2 はガス中酸素分圧調整のため加湿器で過剰の H_2O を添加後, 恒温槽で所定の H_2O 分圧に調整した. 熱天秤の感量は 0.25 mg で重量変化を連続記録できる. るつぼは内径 13.5 mm , 深さ 15 mm ($\text{MgO} > 97\%$, $\text{CaO} \approx 1\%$, $\text{SiO}_2 \approx 1\%$) である. スラグの深さは $5.5 \sim 6\text{ mm}$, スラグ界面とガス導入管先端との間隔は $12 \sim 13\text{ mm}$ である. 実験温度は Fig. 1 に示すようにガス導入管内と管外で測定したが, 間歇的にるつぼ下でも測定し, 試料温度をガス導入管内温度の $\pm 3^{\circ}\text{C}$ の範囲内に制御した.

2.2 試料および実験方法

母スラグは特級試薬 CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 を混合し, 白金るつぼで 1550°C で溶解後, 鉄板上で急冷して調整した. これを -100 mesh に粉碎し磁着物を除去した. FeO は特級試薬 Fe_2O_3 を 900°C , $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1$ で 3 h 保持後, Ar 中で急冷して調整した. これを -100 mesh に粉碎し, 磁着物を除去した. おのおのの分析値を Table 1 に示す. 実験温度は母スラグの融点が $1400^{\circ}\text{C}^{(14)}$ であることを考慮して 1450°C , H_2 は $1 \sim 50\%$ (主に 12% 以下) とした. ガス流量は $1\text{ Nl}/\text{min}$, 試料は 3 g , 試料の FeO 濃度は $5 \sim 15\%$, H_2 ガスへの H_2O 添加量は露点で $2.0 \sim 23.1^{\circ}\text{C}$, バランスガスは Ar である. 試料を Ar 中で昇温し実験温度で 30 min 保持して重量変化がないことを確認後, 試料表面に $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ を添加したガスを吹きつけ, 還元反応による減量を測定した. 所定時間後ガスを切り, 試料を炉冷あるいは水冷した. 試料を半截後研磨し, 界面の形状, 成分の濃度分布および金属鉄の生成状態を観察した. なお, 実験開始直前の試料についても同様の観察を行った.

3. 実験結果

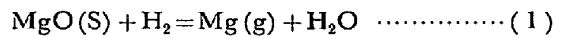
3.1 予備実験結果

$\text{H}_2 + \text{Ar}$ 混合ガスによる母スラグのブランク実験で減

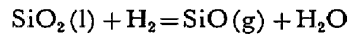
Table 1. Composition of initial slag and iron oxide.

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			
Initial slag	44.3	37.9	17.3			
	T-Fe	Fe ²⁺	M-Fe	C	FeO _n	
Iron oxide	76.1	64.2	0.02	0.013	$n=1.078$	

量があつた. これは (1) 式によるるつぼ MgO の減量と (2) 式による母スラグ中 SiO_2 の減量によるものである.

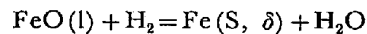


$$\Delta G^{\circ} = 115\,850 - 35.99T^{(15)(16)}$$



$$\Delta G^{\circ} = 128\,900 - 44.68T^{(15)(16)} \dots\dots (2)$$

ガス中の $p_{\text{H}_2\text{O}}$ を上げて上式による減量を小さくしたが, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ の上限は (3) 式による熔融スラグ中 FeO の還元可能な分圧以下でなければならない.



$$\Delta G^{\circ} = -4\,050 + 2.63T^{(15)(16)} \dots\dots\dots (3)$$

(1), (2) および (3) 式の反応の平衡 $p_{\text{H}_2\text{O}}^*/p_{\text{H}_2}^*$ を $p_{\text{Mg}} = p_{\text{SiO}} = 1\text{ atm}$ および $a_{\text{FeO}} = N_{\text{FeO}}$ の場合について Table 2 に示した. ただし, a_{MgO} , a_{SiO_2} および a_{Fe} は 1 とした. また, ガス流量 $1\text{ Nl}/\text{min}$, $p_{\text{H}_2} = 0.12$ のガスに平衡値の p_{Mg} , p_{SiO} が含まれるとした場合の MgO , SiO_2 の理論的な最大ガス化速度を Table 3 に示す. ブランク実験の減量速度は後述する FeO の減量速度より 1 桁以上小さく, Table 2 より露点 27°C 以下であれば FeO が $5\text{ wt}\%$ の試料も還元可能であり, 本実験では H_2 ガスの露点をこの範囲に定めた. つぎに, スラグ-メタル界面のガス境膜拡散抵抗の影響をみるため流量を $1 \sim 6\text{ Nl}/\text{min}$ として実験したが, 流量を増やすとガス導入管温度とるつぼ下温度との差が大きくなり, ガス流量単独の影響を把握できなかつた. したがって, ガス境膜抵抗の影響は実験結果と物質移動係数とを用いて評価した.

実験開始直前と実験後の試料の MgO 濃度を EPMA

Table 2. Equilibrium values of $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ for various reactions at 1450°C .

$p_{\text{Mg}}=1$ $p_{\text{SiO}}=1$	FeO		
	5%	10%	15%
	$a_{\text{FeO}} = 0.037$	$a_{\text{FeO}} = 0.074$	$a_{\text{FeO}} = 0.112$
$p_{\text{H}_2\text{O}}^*/p_{\text{H}_2}^*$	1.486×10^{-7}	2.431×10^{-6}	3.806×10^{-2}
(dew-point $^{\circ}\text{C}$)			7.656×10^{-3}
			1.154×10^{-1}
			(27.7)
			(39.5)
			(46.9)

Table 3. Maximum weight-loss velocity of MgO and SiO_2 by $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ with a flow rate of $0.12\text{ Nl}/\text{min}$.

	$p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$	$V_{\text{MgO}}(\text{g/s})$	$V_{\text{SiO}_2}(\text{g/s})$
Dew-point of reducing gas ($^{\circ}\text{C}$)	2.0	7.01×10^{-8}	6.35×10^{-7}
	12.1	1.413×10^{-2}	3.15 ''
	18.3	2.119 ''	2.01 ''
	23.1	2.869 ''	1.55 ''
			5.68 ''

分析すると, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系状態図¹⁴⁾による溶解度に近い MgO がつぽより溶けこんでいることがわかった。以下の解析では, これを考慮し試料中酸化鉄濃度 5, 10, 15% は実験開始時点でそれぞれ 4.45, 8.9, 13.35% とした。

3.2 初期反応速度の求め方

還元による減量の例を Fig. 2 に示す。減量は実際の減量からブランク実験の減量を引いて示した。FeO 4.45% でかつ H₂% の低いものを除き減量は滑らかである。反応界面積は実験後の試料の半截断面形状から Fig. 3 のように球面近似で $\tilde{S}=2\pi rh$ としたが, 試料間にばらつきがあるので, 初期反応速度 V_0 を求める際

Table 4. Initial reaction rates of the reduction of FeO in slag at 1450°C.

Run No	Initial FeO %	H ₂ %	Dew-point of reducing gas °C	Interfacial area \tilde{S} cm ²	Initial reaction rate g-oxygen/cm ² .s
1	4.45	12	23.1	2.29	2.49×10 ⁻⁶
2	"	"	"	"	3.00× "
3	"	"	2.0	2.51	6.34× "
4	"	"	12.1	2.52	4.62× "
5	"	"	"	2.57	" × "
6	"	"	18.3	2.70	4.42× "
7	"	"	"	2.35	2.25× "
8	8.9	"	2.0	2.32	11.14× "
9	"	"	12.1	"	10.48× "
10	"	"	23.1	3.21	9.45× "
11	"	"	"	2.67	8.83× "
12	13.35	"	2.0	2.68	17.58× "
13	"	"	12.1	2.62	15.72× "
14	"	"	23.1	2.98	13.94× "
15	"	"	"	3.03	16.25× "
16	4.45	1	"	2.18	2.74× "
17	"	"	"	2.73	1.84× "
18	8.9	"	"	2.59	2.62× "
19	13.35	"	"	2.87	3.95× "
20	"	"	"	2.41	3.99× "
21	4.45	4	"	2.39	2.58× "
22	8.9	"	"	2.23	6.21× "
23	13.35	"	"	2.47	8.94× "
24	4.45	30	"	2.58	4.31× "
25	"	"	"	2.87	4.15× "
26	"	50	"	2.24	5.62× "
27	"	"	"	2.29	4.96× "

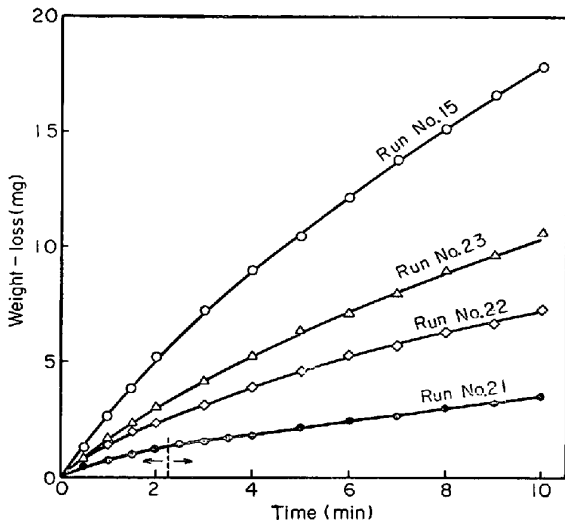


Fig. 2. Examples of weight-loss change with time.

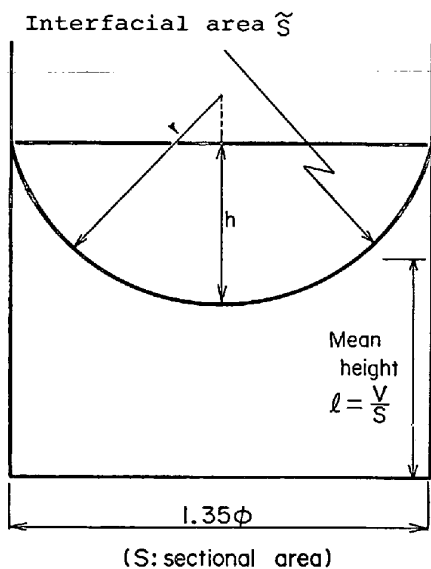


Fig. 3. Sample shape in the crucible and parameters used for the analysis.

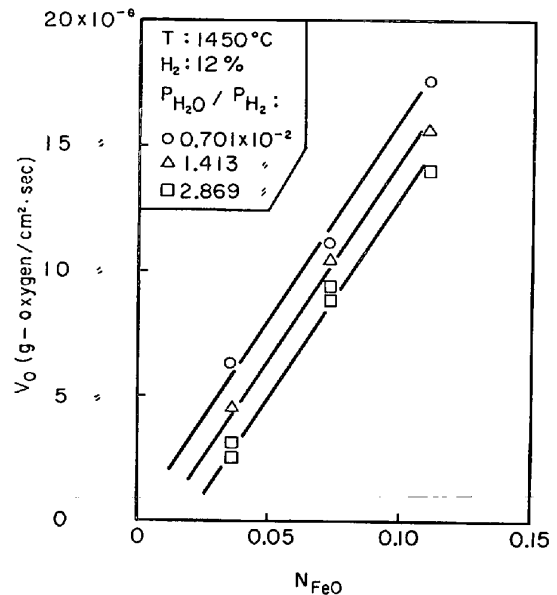


Fig. 4. Effect of FeO concentration and H₂O pressure on the initial reaction.

にはこれらの平均値 2.56 cm² で減量曲線 t=0 における勾配を除いた値とした。結果を Table 4 に示した。

3.3 水蒸気分圧と FeO 濃度の影響

H₂ 濃度を一定として, 水蒸気分圧および FeO 濃度を变化させた場合の V₀ を Fig. 4 に示す。図中 N_{FeO} はスラグ中 FeO のモル分率である。V₀ は p_{H₂O} が低いほど, さらに N_{FeO} が高いほど大きくなることがわかる。

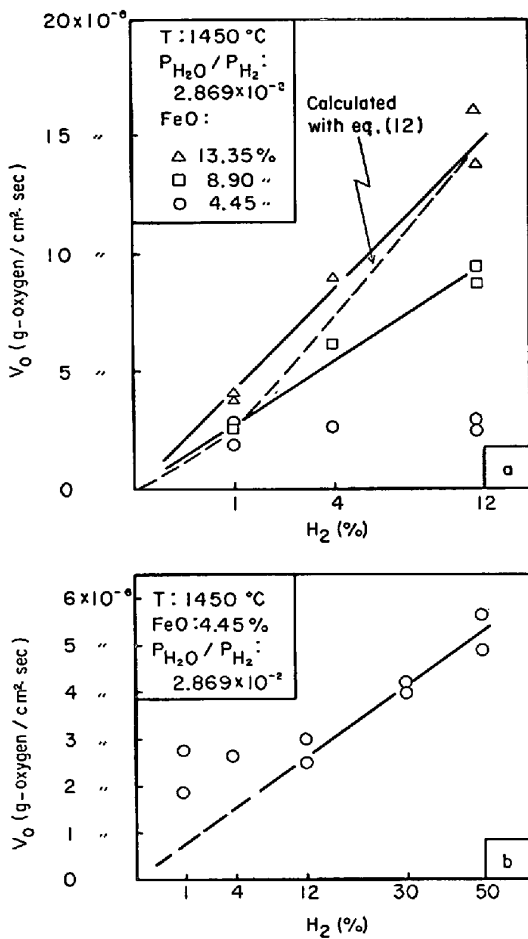


Fig. 5. Effect of H₂ concentration on the initial reaction rate.

3.4 H₂ 濃度の影響

p_{H_2O}/p_{H_2} を一定として、H₂ 濃度を変化させた場合の V_0 を Fig. 5a, 5b に示す。FeO が 8.9, 13.35% では V_0 は $\sqrt{p_{H_2}}$ に比例するが、FeO が 4.45% では、低 H₂% 側で V_0 は $\sqrt{p_{H_2}}$ との比例関係からはずれる傾向にある。

4. 考 察

4.1 反応速度定数について

得られた反応速度から、熔融スラグ中 FeO の H₂ ガス還元の化学反応の素過程をつぎのように考える。

- i) $H_2, i \rightleftharpoons 2(H)ad$
- ii) $O^{2-}, i \rightleftharpoons (O)ad + 2e$
 $Fe^{2+}, i + 2e \rightleftharpoons Fe, i$
- iii) $(H)ad + (O)ad \rightleftharpoons (OH)ad$
- iv) $(H)ad + (OH)ad \rightleftharpoons H_2O, i$

H₂, i および H₂O, i: 気相側界面での H₂, H₂O
O²⁻, i および Fe²⁺, i: 液相側界面での O²⁻, Fe²⁺

()ad: 界面での吸着を示す。

ここで化学反応の律速段階が iii) の素過程にあり、i), ii), iv) ではそれぞれ(4), (5), (6)式の平衡が成り立っているとすれば反応速度式は(7)式で表される。

$$K_1 = C_{(H)}^2 / p_{H_2, i} \dots\dots\dots (4)$$

$$K_2 = C_{(O)} / a_{Fe^{2+}, i} \cdot a_{O^{2-}, i} = C_{(O)} / a_{FeO, i}^{17}) \dots\dots\dots (5)$$

$$K_4 = p_{H_2O, i} / C_{(H)} \cdot C_{(OH)} \dots\dots\dots (6)$$

$$V_1 = k_f \cdot C_{(H)} \cdot C_{(O)} - k_b \cdot C_{(OH)} \\ = k_f \sqrt{K_1} \cdot K_2 \sqrt{p_{H_2, i}} \cdot a_{FeO, i} \\ - k_b p_{H_2O, i} / \sqrt{K_1} \cdot K_4 \cdot \sqrt{p_{H_2, i}} \dots\dots\dots (7)$$

$C_{()}$: 界面吸着座の表面密度 (個/cm²)

さらに、気相側界面および液相側界面では拡散がつぎのように行われるとする (添字 i のないものはバルク流体についての値である)。

$$v) V_2 = k_2 (p_{H_2O, i} - p_{H_2O}) \dots\dots\dots (8)$$

$$vi) V_3 = k_3 (p_{H_2} - p_{H_2, i}) \dots\dots\dots (9)$$

$$vii) V_4 = k_4 (a_{FeO} - a_{FeO, i}) \dots\dots\dots (10)$$

本実験条件下では $(p_{H_2} - p_{H_2, i}) / p_{H_2} \ll 1$ であるから(7)式中で $p_{H_2, i} = p_{H_2}$ においても実験誤差の範囲内であるから(7), (8)および(10)式から境界面での物質の蓄積、消失はないとして ($V = V_1 = V_2 = V_4$), $p_{H_2O, i}$ および $a_{FeO, i}$ を消去すれば(11)式を得る。

$$V = \frac{\sqrt{p_{H_2}} (a_{FeO} - p_{H_2O} / K' \cdot p_{H_2})}{1/k_1' + 1/k_2 K \sqrt{p_{H_2}} + \sqrt{p_{H_2}} / k_4} \dots\dots\dots (11)$$

$$k_1' = k_f \sqrt{K_1} \cdot K_2$$

$$K' = (k_f / k_b) K_1 \cdot K_2 \cdot K_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

ELLIOTT が 1600°C での各研究者のデータをまとめた図¹⁸⁾から、本実験でのスラグ組成 ($N_{CaO} + N_{MgO}$) / $N_{SiO_2} \approx 1.8$, $N_{FeO} < 0.12$ では活量係数 γ_{FeO} はほぼ3である。BODSWORTH¹⁹⁾が 1300°C 前後の実験から得た活量係数は (CaO/SiO₂) が 2/3 以上では N_{FeO} が小さいほど ELLIOTT の値と大きく異なり、上記スラグ組成に外挿すると 1600°C ではほぼ1になる。一方、VENKATRAJI ら²⁰⁾は高炉タイプスラグについての N_{FeO} が 0.04 以下の低い領域での活量測定 (1500°C) から、低 FeO 濃度では a_{FeO} はほぼ N_{FeO} に等しいとしている。したがって、1450°C における本実験スラグ中 FeO の活量係数は 1~3 の値をとると考えられる。(11)式中の右辺分母の第2項 $1/k_2 \cdot K \sqrt{p_{H_2}}$ および第3項 $\sqrt{p_{H_2}} / k_4$ はそれぞれガス側界面および液側界面における境膜拡散抵抗を表すが、これらの抵抗を無視し、かつ、 a_{FeO} のかわりに N_{FeO} を用いると、反応速度は(12)式で与えられる。

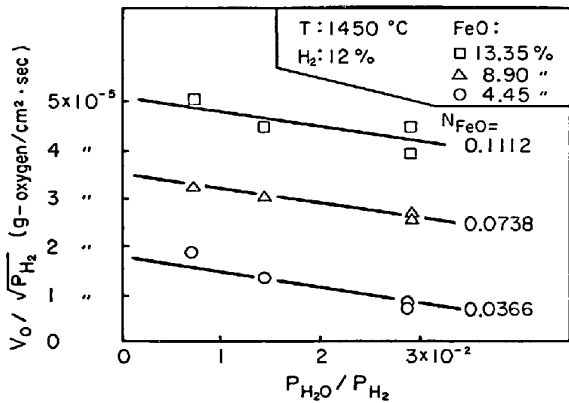


Fig. 6. Relation between $V_0/\sqrt{p_{H_2O}/p_{H_2}}$ and p_{H_2O}/p_{H_2} at various N_{FeO} .

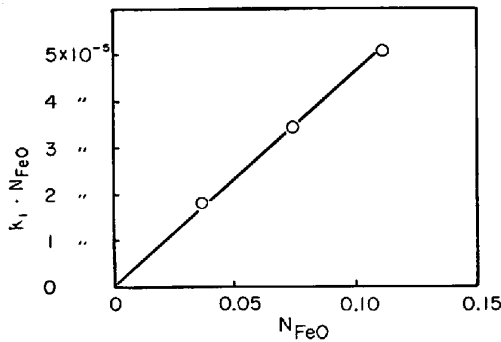


Fig. 7. Relation between $k_1 \cdot N_{FeO}$ and N_{FeO} . ($k_1 \cdot N_{FeO}$: intercepts of lines in Fig. 6)

$$V = k_1 \sqrt{p_{H_2O}/p_{H_2}} \{N_{FeO} - (1/K)(p_{H_2O}/p_{H_2})\} \dots (12)$$

$$k_1 = k_1' \cdot \gamma_{FeO}$$

$$K = K' \cdot \gamma_{FeO}$$

反応速度は $\sqrt{p_{H_2O}/p_{H_2}}$ および $\{N_{FeO} - (1/K)(p_{H_2O}/p_{H_2})\}$ に比例することになり実験結果と一致する。液側の拡散抵抗については初期反応速度で解析しているので無視し得る程度と考えられる。つぎに、実験結果を用いて k_1 と K を求める。(12)式によつて Table 4 のデータから $V_0/\sqrt{p_{H_2O}/p_{H_2}}$ vs p_{H_2O}/p_{H_2} の関係は Fig. 6 のようになり、 N_{FeO} が一定の場合の勾配から k_1/K が定まる。各 N_{FeO} のもとでの切片と N_{FeO} との関係は Fig. 7 になるので、 k_1 が求まる。このようにして $k_1 = 4.6 \times 10^{-4}$ (g-oxygen/cm²·s·atm^{1/2}) および $K = 1.39$ を得た。このとき $K' = K/\gamma_{FeO}$ は(3)式の反応の平衡定数を与えることになる。 γ_{FeO} を 1~3 とすれば K' は 1.39~0.46 であり、 ΔG° は 1450°C で $-1127 \sim -2657$ (cal/mol) と見積られる。一方、(3)式から 1450°C では $\Delta G^\circ = +481$ (cal/mol) である。したがつて、 K' からの ΔG° の推定値の範囲内に(3)式で与えられる平衡値が

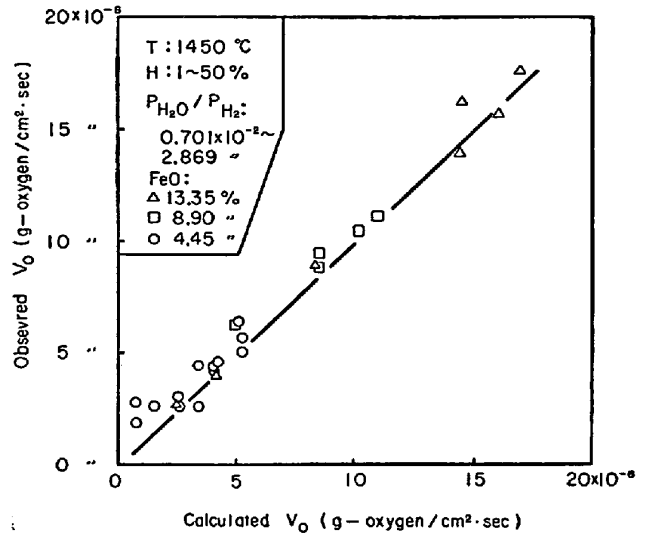


Fig. 8. Relationship between observed and calculated reaction rates.

あり、 γ_{FeO} を 1.6 とすれば推定値の ΔG° は(3)式の値と等しくなる。しかし、 a_{FeO} と N_{FeO} との関係にはあいまいさが残るので総括反応速度についても(11)式中の a_{FeO} , k_1' , K' の代わりに N_{FeO} , k_1 , K を用いた。すでに得られた k_1 と K を用い、各 N_{FeO} について(12)式から求めた反応速度と実測値との比較を Fig. 8 に示す。実測値と計算値は反応速度が小さい二、三のプロットを除き良く一致している。勾配 1 の直線から外れるプロットは FeO 濃度が 4.45% で $p_{H_2} \ll 0.04$ かつ露点が 23.1°C のものである。この場合は、Table 2 に示すようにこの FeO 濃度を与える平衡値に近い p_{H_2O}/p_{H_2} になつており、かつ初期酸化鉄中に Fe^{3+} が 15% 程度あるので、 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ への還元反応の寄与と考えられる。これは Fig. 2 で反応開始後数分間の速度が大きく、以後急速に速度が低下して滑らかな減量を示すことから示唆される。

4.2 ガス境膜抵抗の評価

ガス境膜抵抗の評価については実験方法を考慮して、Wall Jet における境膜厚みに関する SCHOLTZ ら²¹⁾の実験式(13)を適用した。

$$\delta = 1.88 r^{5/4} \cdot \nu^{3/4} / Sc^{1/3} F^{1/4} \dots (13)$$

r : ジェット軸からの動径半径

ν : ガス動粘度 (= μ/ρ)

Sc : シュミット数 (= ν/D)

F : $U^3 d^4 / 128$

実験条件として、 $p_{Ar} = 0.88$, $p_{H_2} = 0.12$ をとり、1450°C, 1 Nl/min の条件での値を求める。ガスの粘度 μ は WILKE の式²²⁾を用いて 7.56×10^{-6} (g/cm·s)、ガスの拡散係数は最も小さい H₂O に着目して Ar-H₂O

の相互拡散係数 D を藤田の式²³⁾によつて求めると $6.51 \text{ (cm}^2/\text{s)}$, ガス密度 ρ は $0.250 \times 10^{-3} \text{ (g/cm}^3)$ である. また, ガスジェットの相当ノズル径は 0.80 (cm) であるので, ガス流速 U は 209 (cm/s) である. 上記の値を (13) 式に代入して試料表面全体にわたつて平均の δ を求めると 0.170 (cm) となり, ガス境界膜の物質移動係数 $k_d = D/\delta$ として 38 (cm/s) が得られる. この値を (8) 式中 k_2 に換算すると, H_2O ガスモル濃度と $p_{\text{H}_2\text{O}}$ との関係から $k_2 = 4.3 \times 10^{-3} \text{ (g-oxygen/cm}^2 \cdot \text{s)}$ となる. したがつて, (11) 式中のガス境界膜の物質移動に関する定数項 $k_2 \cdot KV/\rho_{\text{H}_2}$ は $2.07 \times 10^{-3} \text{ (g-oxygen/cm}^2 \cdot \text{s)}$ となる. この値は化学反応速度定数 k_1 にくらべ約 4 倍大きい. しかし, さらに p_{H_2} が小さくなるとガス境界膜拡散項の寄与が大きくなることが (11) 式から予想される. FeO 濃度が 13.35% の場合, k_1 中には上記 k_2 の寄与が含まれるとすると, p_{H_2} の影響は Fig. 5 a 中の破線で示される. 図より上記 k_2 を用いた場合低 p_{H_2} 領域で実測値との差が大きくなり, ガス境界膜拡散抵抗を大きく見積りすぎているようである. したがつて本報ではガス境界膜の物質移動係数は上記推算値より十分大きいと考え, 化学反応速度定数 k_1 にはガス境界膜抵抗の寄与は含んでいないとした.

4.3 スラグ中の FeO 拡散過程

FeO 還元の進行にともない反応界面とスラグバルク内の FeO 濃度差が顕著となり, FeO の拡散過程を考慮しなければならなくなる. るつぽ内でガス吹き付けによりスラグの対流が生じないことは, 粘度標準液を使った吹き付け実験により確認している. Photo. 1 は実験後の試料の半截断面である. スラグ相内 (a) に金属粒がみられるが るつぽ底面 (b) に金属が多く集積し, 側面では少ない. これは表面で生成した金属が沈積したものと考えられる. FeO の拡散過程はスラグ表面よりの Oad の離脱により生ずる O^{2-} の濃度勾配により O^{2-} が表面に向かつて拡散し, Fe^{2+} が O^{2-} とともに動く形で生じていると考えられる. したがつて, 本実験での非定常拡散は次のように表される.

$$\frac{\partial C_{\text{FeO}}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{\text{FeO}}}{\partial x^2} \dots \dots \dots (14)$$

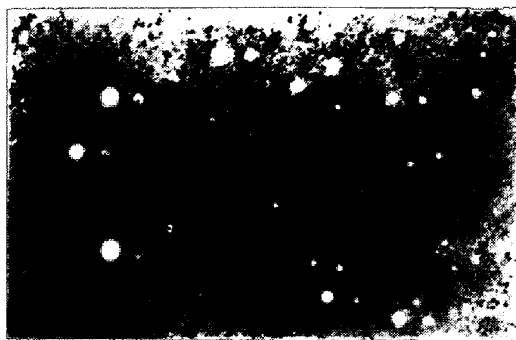
初期条件 $t=0, 0 < x < l$ で $C_{\text{FeO}} = C_0$ (一定) ... (15)

境界条件 $t > 0, x=0$ (るつぽ底面) で $\partial C_{\text{FeO}}/\partial x = 0$... (16)

$x=l$ (スラグ表面で)

$$-D \frac{\partial C_{\text{FeO}}}{\partial x} = a(C_{\text{FeO}} - b) \dots \dots \dots (17)$$

C_{FeO} : FeO モル濃度 (mol/cm³)



(a) Run No.19

10μ



(b) Run No.13

1mm

Photo. 1. Polished section of cooled sample.

D : FeO の拡散係数 (cm²/s)

a, b は反応速度式 (12) の反応界面積と拡散断面積の相異を考慮して (Fig. 3 参照) 次式で示される.

$$a = \frac{\tilde{S}}{S} \frac{k_1}{16C_s} \sqrt{p_{\text{H}_2}}, \quad b = \frac{C_s}{K} \dots \dots \dots (18)$$

C_s : スラグ中全酸化物のモル濃度 (mol/cm³)

境界条件のうち (17) 式は (12) 式で与えられる反応速度式の N_{FeO} (モル分率) を C_{FeO} に変換することによつて得られる. 初期条件と境界条件を満たす (14) 式の解は次式で与えられる.

$$C_{\text{FeO}} = 2(C_0 - b) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{L \cdot \cos(\beta_m x/l)}{(L^2 + L + \beta_m^2) \cos \beta_m} \times e^{-\beta_m^2 D t/l^2 + b} \dots \dots \dots (19)$$

L : aL/D

β_m : $\beta \tan \beta = L$ の m 番目の正根

したがつて, いま時刻 t におけるスラグ中 FeO の平均濃度 \bar{C}_{FeO} は (20) 式になる.

$$\bar{C}_{\text{FeO}} = \frac{1}{l} \int_0^l C_{\text{FeO}} dx$$

$$= 2(C_0 - b) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{L^2}{(L^2 + L + \beta_m^2) \beta_m^2} \times e^{-\beta_m^2 D t/l^2 + b} \dots \dots \dots (20)$$

スラグ高さ l はスラグ容積を V として V/S で与えら

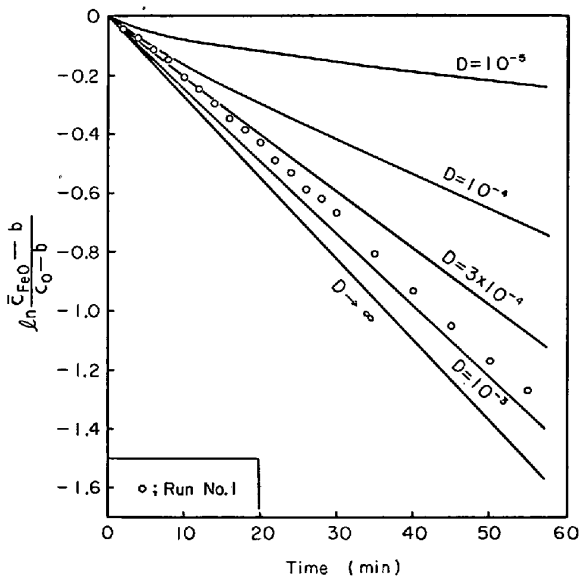


Fig. 9. Calculated weight-loss change of FeO with time under the assumption of non-steady state diffusion of FeO in slag. (initial FeO concentration 4.45%)

Table 5. Constant values used for the calculation of non-steady state diffusion.

Constant value	Run No.		
	1	11	15
(FeO) ₀ (%)	4.45	8.9	13.35
ρ _s (g/cm ³)	2.65	2.70	2.76
C _s (mol/cm ³)	0.0440	0.0445	0.0453
C ₀ (mol/cm ³)	0.00177	0.0036	0.0055
a (cm/s)	4.05 × 10 ⁻⁴	4.01 × 10 ⁻⁴	3.94 × 10 ⁻⁴
b (mol/cm ³)	9.1 × 10 ⁻⁴	9.2 × 10 ⁻⁴	9.3 × 10 ⁻⁴
V (cm ³)	1.27	1.25	1.22

れ、C₀ は酸化鉄の初期組成が FeO_{1.078} であるから初期の C_{FeO} の値の 1.078 倍とした。このようにして与えた FeO の非定常拡散による還元過程を FeO が 4.45% について拡散係数 D をパラメータとして Fig. 9 に示した。図中には同じ条件で測定された減量曲線を示し、また D → ∞ とした場合の化学反応速度律速での減量曲線を次式で与えた。

$$\ln \frac{\bar{n}_{FeO} - b}{n_0 - b} = -\frac{\tilde{S}}{V} at \dots \dots \dots (21)$$

これらの計算に用いた数値は Table 5 に一括した。Fig. 9 および FeO 8.9, 13.35% の場合、拡散係数 D の値として 3 × 10⁻⁴ (cm²/s) を与えた時、測定値と計算値がよく一致する。また、初期に FeO 濃度 3.35% の場合約 15 min 頃から、8.9% の場合は 22 min 頃から測定値の減量速度が急激に鈍化するが、4.45% ではこの現象が見られない。これは Photo. 1 に示すように、FeO 濃度が高い場合には還元の進行とともにつぼ壁

部より生成した金属鉄層がスラグ表面に拡がっていくためと考えられる。FeO 4.45% では金属鉄層はほとんど観察されなかつた。

森ら²³⁾は Fe²⁺ および Fe³⁺ よりなる酸化鉄融液の拡散係数を測定して、Fe³⁺ を 15% 程度含む酸化鉄の 1450°C での拡散係数としてほぼ 3 × 10⁻⁴ (cm²/s) を得ており、上記で推定した D と一致する。このことから高炉スラグ組成における酸化鉄の拡散係数は酸化鉄を含まないスラグ中酸素の拡散係数より大きく、森らが酸化鉄融液によつて得た結果が十分適用できると考えられる。

4.4 高炉の溶融、滴下帯域での H₂ ガスによる溶融 FeO の還元速度

高炉の溶融、滴下帯域を想定したスラグ中の低濃度 FeO の H₂ による還元速度を固体炭素による速度と比較した。

SHABRIN ら⁵⁾の結果を森²⁴⁾は(22)式で表した。

$$-dW_{FeO}/dt = Ak(\%FeO)^2 \text{ g-FeO/min} \dots \dots (22)$$

A : スラグ-固体炭素の界面積

$$k : 2.368 \times 10^2 \exp(-50100/RT) \text{ g-FeO/cm}^2 \cdot \text{min}$$

PHILBROOK ら⁶⁾は 1430°C における反応速度を(22)式と同一の式で表し、速度定数として k = 1.2 × 10⁻⁴ g-FeO/cm²·min を得ている。TARBY ら⁷⁾は 1500°C で発生ガスによるスラグ内攪拌の激しい時期(第1次ステージ)と穏やかな時期(第2ステージ)とに分けて次の速度式を得ている。しかし、FeO の適用濃度範囲は不明である。

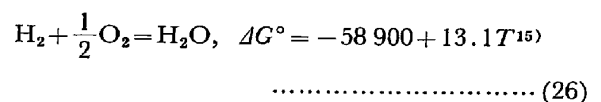
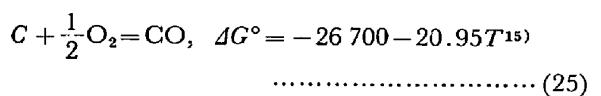
$$-dW_{FeO}/dt = Ak_1(\%FeO)^{1.5} \text{ g-FeO/cm}^2 \cdot \text{s} \dots \dots \dots (23)$$

$$-dW_{FeO}/dt = Ak_2(\%FeO) \text{ g-FeO/cm}^2 \cdot \text{s} \dots (24)$$

$$k_1 = 1.53 \times 10^{-5}, k_2 = 1.28 \times 10^{-5}$$

以上の速度式によつてスラグ中 FeO 濃度が 5% 以下になつた場合の FeO 濃度と反応速度との関係を Fig. 10 に示した。なお、相馬ら¹¹⁾が 1550°C で鉄鉱石について鉄中溶解炭素およびグラファイトで行つた溶融還元の速度もオーダー的に同じ結果が得られている。

一方、高炉内ガスの条件として重油比 60 kg/t, 羽口前ガス圧力を 4 (atm-abs) とした場合、ボッシュガス中 H₂ 濃度は約 8% であり、p_{H₂} ≈ 0.32, p_{CO} ≈ 1.44 atm である。このとき、(25)、(26)式の反応から、



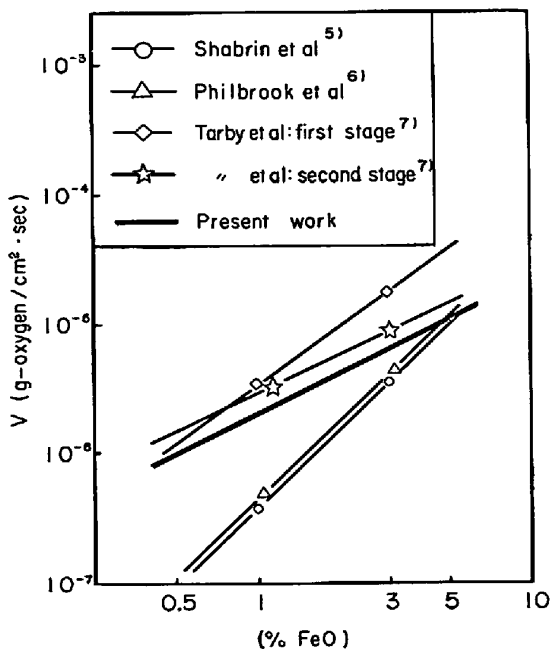


Fig. 10. Comparison among the reaction velocities at 1450°C based on various reaction mechanisms.

1450°C で固体炭素と平衡する p_{H_2O}/p_{H_2} は約 6.3×10^{-4} となるので、(12)式で求めたスラグ中 FeO 濃度と反応速度の関係は Fig. 10 になる。TARBY らによるスラグ-固体炭素間の反応と本実験結果より推算した H_2 ガスによる還元反応速度は低 FeO 濃度ではほぼ等しく、とくに FeO が 1% 程度に低下すると SHABRIN らや PHILBROOK らの値より 1 桁ほど大きくなる。したがって熔融スラグ中酸化鉄の H_2 ガス還元速度はガスが十分供給されれば固体炭素による還元速度とほぼ等しいかあるいはそれ以上に大きいと考えられる。なお、最近のオールコックス操業の場合には、ボッシュガス中 H_2 濃度は 2~3% なので、Fig. 10 中の本実験の反応速度は 1/2 程度になつていると考えられる。

5. 結 言

高炉の熔融、滴下帯域におけるスラグ中 FeO の還元は、炉床スラグ液面に到達した時のスラグ中 FeO 濃度を規定し、炉床でのスラグ-メタル反応に大きな影響をもつ。これまでスラグ中 FeO の還元は固体炭素との反応がとりあげられてきたが、本実験結果より、 H_2 によつても同程度の還元速度を期待できるので H_2 ガスによるスラグ中 FeO の還元反応も考慮する必要性があることを示した。

反応速度論的には以下の知見を得た。

(1) 1450°C において高炉タイプスラグ中の酸化鉄

の H_2 による還元速度として次式を得た。

$$V = k_1 \sqrt{p_{H_2}} \{N_{FeO} - (1/K) (p_{H_2O}/p_{H_2})\} \text{ g-oxygen/cm}^2 \cdot \text{s}$$

N_{FeO} : スラグ中 FeO のモル分率

$$k_1 = 4.6 \times 10^{-6} \text{ (g-oxygen/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^{1/2}),$$

$$K = 1.39$$

(2) 1450°C における上記スラグ中の酸化鉄の拡散係数として、酸化鉄融液中の FeO の相互拡散係数から推定される $3 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ の値が適用できる。

文 献

- 1) 樋谷暢男, 田口整司, 高田至康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1791
- 2) 田口整司, 樋谷暢男, 高田至康, 岡部俠児: 同上, 64 (1978), p. 691
- 3) N. J. GRANT, J. W. DOWDING, and R. J. MURPHY: J. Metals, 5 (1953), p. 1451
- 4) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING, and N. J. GRANT: 同上, 8 (1956), p. 1549
- 5) S. V. SHABRIN and I. N. ZAKHAROV: Izv. VUZov, Cher. Met. (1964) 5, p. 7
- 6) W. O. PHILBROOK and L. D. KIRKBRIDE: J. Metals, 8 (1956), p. 351
- 7) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1005
- 8) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1363
- 9) 佐々木 康, 岡本恭典, 相馬胤和: 同上, 64 (1978), p. 367
- 10) 佐々木 康, 相馬胤和: 同上, 64 (1978), p. 376
- 11) 相馬胤和, 天辰正義, 月橋文孝: 学振 54 委-No. 1578 (昭和 56 年 11 月)
- 12) 鞭 巖, 八木順一郎, 田村健二, 森山 昭: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 826
- 13) 八木順一郎, 佐々木恵一, 鞭 巖: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1019
- 14) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. MCMURDIE: Phase Diagram for Ceramists (1964) [The American Ceramic Society]
- 15) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 4th edition (1967) [The Pergamon Press]
- 16) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II, (1963), p. 620
- 17) M. TEMKIN: Acta Physicochimica U. R. S. S. 20 (1945), p. 411
- 18) J. F. ELLIOTT: J. Metals, 7(1955), p. 485
- 19) C. BODSWORTH: JISI, 193 (1959), p. 13
- 20) A. S. VENKATRAI and H. B. BELL: JISI, 207 (1969), p. 1110
- 21) M. T. SCHOLTZ and O. TRASS: AIChEJ, 9 (1963), p. 548
- 22) 化学工学便覧 (化学工学協会編) (1968) [丸善]
- 23) 森 一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1199
- 24) 森 一美: 学振 54 委-No. 1072 (昭和 41 年 9 月)