

誌 上 討 論

(論文) 酸化鉄ペレットの還元におよぼすりん蒸気の影響

佐々健介・長 隆郎

鉄と鋼 69 (1983)9, pp. 1113~1120

【質問】

東北大学選鉱製錬研究所 高橋礼二郎

酸化鉄に含有する異種酸化物および高炉内循環ガス(アルカリ蒸気, ガス状硫化物, りん, Zn など)の酸化鉄のガス還元反応速度に及ぼす影響について今日までいくつかの報告がなされていますが, それらの還元反応の促進および停滞作用をもたらす要因に関しては十分な説明がなされているとはいえず興味ある研究課題であります。

貴論文もたいへん興味深く読ませていただきました。異種酸化物添加の場合よりも還元促進作用はさほど大きくないようですが「なぜ還元速度が促進されるのか?」の観点で2, 3お伺いいたします。

【質問1】還元速度の解析結果として, りん蒸気による還元促進作用は中心方向に延びる気孔の生成と気孔径の増大による還元生成鉄層内のガス拡散抵抗の低下によると結論されておりますが, Photo. 2 を見ればりんを含む場合はクラックが発生しているように見えますし, また, Fig. 10 に示したAおよびB試料の累積細孔分布曲線を最終値を100%とする同一尺度で再整理すればほぼ同一の曲線が得られるように思えます。したがって, AとBの違いは気孔径ではなく, 総括の気孔率が違うことを示しているのではないのでしょうか? Table 1には $P_p=0$ と 3.45×10^{-4} atm の Fe_2O_3 の気孔率しか載っていませんが還元後の気孔率はいかがでしたか? また, 還元後の体積膨張率に違いはなかつたのでしょうか?

【質問2】 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の還元段階, いわゆる格子の組み換えが生じない場合にのみりんの影響がないという結果に問題解決のヒントがあるように思えるのですが, この点に関してどのようにお考えでしょうか?

【コメント】酸化鉄の還元反応速度に及ぼす異種酸化物の影響に関する著者らの研究¹⁾によれば次の3つの知見が得られております。第1は, 添加酸化物(CaO)の濃度を変えた実験から, Vol'kenstein 効果が還元速度を促進させるとした Khalafalla et al²⁾の結論と矛盾する結果が得られていること, 第2は Ca イオンの濃縮についての測定から異相析出による歪みの発生が還元速度を促進させるとした井口³⁾の結論と矛盾する結果が得られていること, 第3は化学反応の活性化エネルギーについて見ると, CaO を固溶しない場合は固溶した場合の3~4倍大きいこと。

以上のことから著者らは添加酸化物が還元反応を促進させる要因は添加酸化物の触媒作用によるものと結論しましたがそもそも触媒作用なるものはあいまいで, さらに異なる手法での定量的な解決が必要と考えております。ところで, 今回の貴論文の場合はりん蒸気の有無にかかわらず活性化エネルギーが一定であることから著者らの結論は否定されることとなります。このコメントに対するコメント(?)をいただきたく思います。

文 献

- 1) 高橋礼二郎, 石井正夫, 高橋愛和: 東北大選研彙, 34 (1978) 2, p. 95
- 2) S. E. KHALAFALLA and P. L. WESTON, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1494
- 3) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979) 12, p. 1692

【回答】

名古屋大学工学部 佐々健介

1. 還元鉄層内のりんの分布を EPMA で観察したところりんは極表面(100 μ 前後)にしか侵入しておらずペレット内部での還元反応には関与しないことがわかりました。しかしながらこの観察を通していえることはりん蒸気を添加した場合の還元ペレットにはき裂あるいは中心方向にのびた気孔が多く, また全体的にりん蒸気を添加しない場合に比べ開気孔が多いという特徴があり, これが還元反応を促進する原因と考えました。このき裂あるいは長くのびた形の気孔生成の要因は表面に附着したりんがウスタイト格子に歪みを与えるためか, Fe_2P のような異種化合物の生成によるものなのか, どちらが主たるかはわかりません。また, 実験終了後の試料の膨張率および気孔率は Table に示すように 800°C の場合にわずかな膨張がみられ, また他の温度の場合には収縮しておりますが, いずれの場合にもりん蒸気添加の影響は小さいと思います。一方, 気孔率につきましても際立つた差がみられません。すなわち, 気孔率が同じでも開気孔が閉気孔により反応速度に差がでたと考えております。

Table Values of expansion and porosity of reduced pellet.

Experimental Temp. °C	Expansion (%)		Porosity (%)	
	$P_p=0$	$P_p=3.45 \times 10^{-4}$ atm	$P_p=0$	$P_p=3.45 \times 10^{-4}$ atm
1000	-11.50	-12.86	41	40.6
	-11.79	-11.82	41.4	42.39
900	-12.72	-16.90	38.51	36.87
	-11.48	-9.92	42.28	43.93
800	1.27	1.28	55.58	57.92

2. りんはペレットのき裂発生や気孔形に大きく影響するものと思われませんが反応が速いのでりんの影響が明らかにされなかつたと判断しております。もちろん, 格子組み換え時に拡散侵入する物質の格子組み換えにおよぼす影響あるいは格子組み換え時における拡散速度に関しては興味ある問題と考えます。

コメント. 私共の実験では前述したようにりんは表面層のみに濃縮しており一部は Fe_2P のような化合物を形成し剝離現象もみられるような実験条件であり, 質問者をはじめ他の研究者が研究しておられる酸化物をペレット内に均一に混合あるいは固溶させた実験とはマクロ的には異質なものと考えております。私共が解析に用いた速度式は周知の未反応核モデル式で物質移動と化学反応の混合律速モデル式であります。もしりん蒸気が化学反応に大きく影響すれば当然活性化エネルギーの値も大きくかわりますが, 物質移動への影響が大きい場合には活性化エネルギーの変化は小さいと思います。貴研究の場合が前者に相当し, 私共の場合が後者に相当していると考えます。

たいへん有益なご質問およびコメントをありがとうございました。