

討 6 還元性ガスによる溶融酸化鉄の還元反応速度

東北大学工学部大学院 ○長坂徹也
東北大学工学部 工博 井口義孝 工博 高谷志郎

1. 緒 言

還元性ガスによる溶融酸化鉄の還元速度に関する研究は、最近注目されている溶融還元法に関する基礎的研究として重要であるにもかかわらず、その研究報告は極めて少ない。本研究では、鉄坩堝中にて酸化鉄を溶融し、 H_2 及び CO による還元速度を熱天秤法により実測した。これより、還元速度を定量化、更に反応機構を系統的に解明しようとするものである。ここにこれまで得られた結果及び検討事項について報告する。

2. 実験方法

本研究で使用した装置の概略図をFig. 1に示す。研究室で作製したウスタイトを(3.45g)鉄坩堝に装入し、天秤部に接続して所定の位置に設置する。鉄坩堝は電解鉄を加工して製作(外径21mm、内径17mm、深さ4mm)した。この試料をSiC抵抗加熱炉により加熱、溶融し、1400℃にて約1h保持して十分坩堝と平衡させる。鉄坩堝と平衡させる事により試料の初期ウスタイト組成を一定に保つ事ができる。この後内径3mmのステンレス鋼製ノズルより還元ガスを送入して還元を開始する。還元に伴う重量減少を天秤により連続的(一部間欠的)に測定し還元速度を求めた。実験条件、測定範囲を一括してTable. 1に示す。

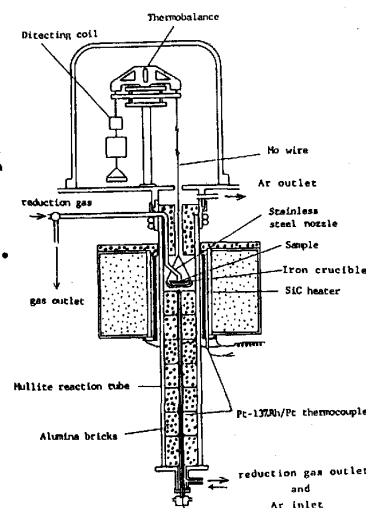


Fig.1. Experimental apparatus.

3. 実験結果及び考察

実験は、まず純粋な溶融ウスタイトを純 H_2 及び CO により、還元する事から開始したが、これらへの反応は極めて速く、十分な精度で測定する事は不可能であった。そこでTable. 1に示した様な低還元ガス分圧の条件下で測定を行な、た所、十分再現性のある結果を得た。Fig. 2に還元曲線の例を示す。本研究では還元曲線の初期勾配をとって還元速度を求めた。還元反応がある程度進行すると、反応が徐々に遅滞してくる現象が見られるが、これはPhoto.1に示した様に生成した還元鉄によって試料界面が覆われるためと考えられる。しかし初期反応速度を解析する事によって表面に還元鉄が存在しない状態での還元速度を把握できる。



Photo.1. Cross section of sample

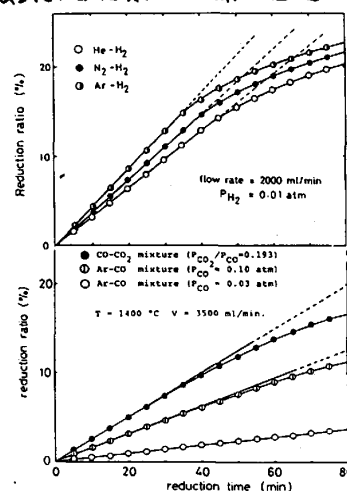


Fig.2. Examples of reduction curve.

Table.1. Experimental region.

Reduction with H_2			Reduction with CO			
Gas species	Gas flowrate (ml/min)	P_{H_2} (atm)	Gas species	Gas flowrate (ml/min)	P_{CO} (atm)	P_{CO_2}/P_{CO}
$He-H_2$ mix.	630~7000	0.10~0.006	$Ar-CO$ mix.	300~3800	0.02~0.18	
	15000~28000*	0.03~0.008*	$Ar-CO-CO_2$ mix.	3800	0.07~0.80	0.086~0.193
$Ar-H_2$ mix.	600~3500	0.05~0.005	$CO-CO_2$ mix.	100~3600	0.79~0.82	0.19~0.24
N_2-H_2 mix.	600~2800	0.03~0.005				

* reduction rate was obtained by intermittent method.

3・1. 溶融酸化鉄のH₂による還元

3・1・1 結果：溶融ウスタイトのH₂による還元速度を測定し、以下の事が判明した。¹⁾

1) 全測定範囲で見掛の還元速度 $-r$ (g/cm²・sec) は、水素分圧 P_{H_2} (atm) の1次式で表わす事ができた。

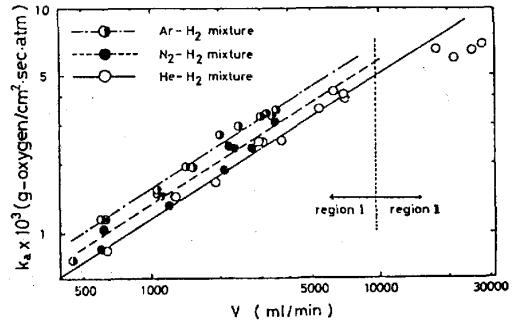
$$-r = k_a P_{H_2} \quad k_a: \text{見掛の速度定数 (g/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm)} \quad (1)$$

2) Fig. 3 に還元速度のガス流量依存性を示す。全測定範囲内で還元速度はガス流量 V (ml/min) の影響を受けており、 $\log k_a$ と $\log V$ の間には良い直線関係が成立する。これより実験式として以下の3つの式を得た。(region I)

$$\text{He-H}_2 \quad -r = 1.16 \times 10^{-5} V^{0.66} P_{H_2} \quad (2)$$

$$\text{Ar-H}_2 \quad -r = 1.52 \times 10^{-5} V^{0.66} P_{H_2} \quad (3)$$

$$\text{N}_2\text{-H}_2 \quad -r = 1.32 \times 10^{-5} V^{0.66} P_{H_2} \quad (4)$$



Ar-及びN₂-H₂混合ガスを用いた場合は3500 ml/min以上の Fig.3. Effect of gas flow rate on k_a .

ガス流量で実験を行なう事は試料飛散等の為不可能であったが、He-H₂混合ガスの場合は $V = 28000$ ml/minまで測定できた。この場合(2)式の関係より偏倚する領域(region II)が現われた。Fig. 4に示す様に、領域Iに比べ領域IIでは温度依存性が明瞭に現われる事より、領域IとIIでは反応機構に違いがあるものと思われる。

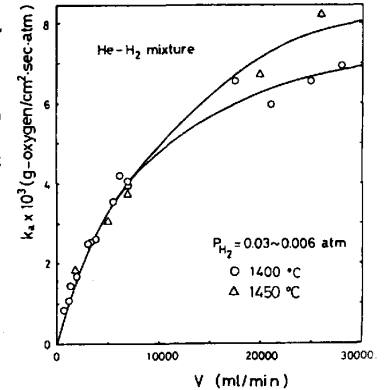


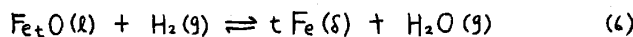
Fig.4. Effect of gas flow rate and temperature on k_a .

3・1・2 考察：以上の結果より本実験条件下における律速段階について考察する。本実験の様な気-液反応では反応過程は、ガス側又は液側物質移動過程、界面化学反応過程の3つに大別できる。固体鉄と平衡するウスタイトの活量は1であるから、還元によって鉄が生成してもウスタイトの活量は変化する事なく一定である。従って液側物質移動過程は無視できる。本研究で、界面化学反応過程を単独で取り出し解析する事は非常に興味深い、Fig. 3 に示した様に、本測定範囲内 (Table. 1) でガス流量の影響は無視できず、特に領域Iでは明瞭な相関が認められる。これより領域Iではガス側物質移動過程のみが支配的となっていると考えられる。実験式(2)~(4)式中の係数は、ガス物性値(密度、粘度、拡散係数)、ガス流速及び系の幾何学的形状に依存する値であり、これらを考慮する事により1つの実験式で近似的に評価する事ができた。これをFig. 5に示す。

$$Sh = 0.074 Re^{0.66} Sc^{0.5} \quad (5)$$

Sh: Sherwood数, Re: Reynolds数, Sc: Schmidt数
本実験の場合、ガス側境界層内は不活性ガス-H₂O-H₂の三元系であるが、(5)式は低水素分圧でのみ近似式として成立する。

全ガス流量範囲で(2)式が成り立つとすれば、領域IIにおける(2)式からの偏倚は界面化学反応抵抗によるものと考えられる。そこで界面化学反応過程が総括の反応式、(6)式で単純に記述できる



と仮定すれば、(2)式より化学反応速度を推定する事ができる。結果をFig. 6に示す。これより見掛の化学反応速度定数は約

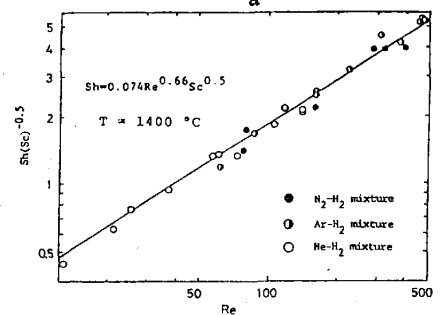


Fig.5. Relationship $Sh(Sc)^{-0.5}$ vs Re .

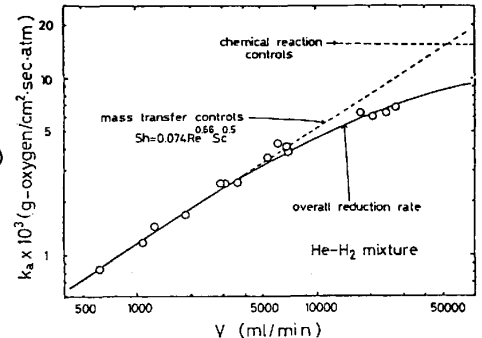


Fig.6. Effect of gas flow rate on the overall reduction rate.

1.5×10^{-2} (g/cm²·sec·atm)と非常に大きな値である事が推定される。尚ガス側物質移動抵抗を5%以下にする為には毎分1000ℓものガス流量が必要であり、真の化学反応速度を得る為には他の測定方法によらなくてはならない。

また、同一装置条件で一旦1400℃にて溶融させたウスタイトをそのまま凝固させる事により得た緻密な固体ウスタイトを、1100~1350℃にて同様に還元し、見掛の還元速度を溶融状態と比較した。結果をFig. 7に示す。溶融状態ではガス側物質移動が支配的であるのに反し、固体状態では $V = 7000$ ml/min (He-H₂)において界面反応律速となる事がわかった。Fig. 7より明らかな様に溶融ウスタイトのH₂還元における見掛の界面反応速度は固体ウスタイトの場合に比べて約1桁以上大きく約20倍である事がわかった。

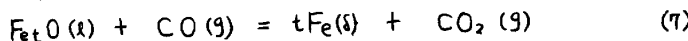
3.2 溶融酸化鉄のCOによる還元

3.2.1 結果: 溶融ウスタイトのCOによる還元速度を測定し、以下の事が判明した。

1) Fig. 8に還元速度のガス流量依存性を示す。Ar-CO、CO-CO₂のいずれを用いた場合においても、 $V = 3000$ ml/min以上の条件で反応速度 $-r$ は実験誤差範囲内で一定値を示し、ガス流量の影響は無視できる事がわかった。

2) ガス流量の影響が無視できる条件で、Fig. 9に示す様なガス分圧依存性を見出した。すなわち $-r$ は、 $\alpha (= CO_2/CO)$ 一定の条件下では P_{CO} に比例して増大し、 P_{CO} 一定のもとでは α の増大と共に減少する。すなわちCO₂は還元反応を妨害する。また各々における測定値を $P_{CO} + P_{CO_2} = 1$ atmに外挿すると、CO-CO₂二元系による結果の外挿値とよく一致する。

3.2.2 考察: 先の結果より本実験条件における律速段階について考察する。CO還元の場合H₂還元の場合と異なりガス流量の影響を無視できる範囲のある事がわかった。故にこの条件では反応は界面化学反応によって律速されると考えられる。すなわちCO還元における界面化学反応はH₂の場合に比べて非常に速い。故に以下界面反応律速という仮定の基に速度式を導出する。律速となる界面化学反応過程が単純に総括の反応式(7)式で示されるとすれば、その速度式は(8)式になる。



$$-r = k_0 P_{CO} A_{Fe_3O_4} - k'_0 P_{CO_2} A_{FeO} \quad (8)$$

ここで k_0 、 k'_0 は正及び負の総括化学反応速度定数、 A は活量である。 $A_{Fe_3O_4}$ 、 A_{FeO} は各々1であり、 k_0/k'_0 が(7)式の平衡定数 K_e に相当する事より、(8)式は以下の様に変形できる。

$$-r = k_0 (K_e P_{CO} A_{Fe_3O_4} - P_{CO_2}) / K_e = k_c (K_e - \alpha) P_{CO} \quad (9)$$

k_c は見掛の化学反応速度定数である。(9)式が成立すればFig. 9の結果は1つの直線で整理できる。結果をFig. 10に示すが、 $-r$ と $(K_e - \alpha) P_{CO}$ の間には良い直線関係が成立し、この勾配より1400℃における k_c として、 0.8×10^{-3} (g/cm²·sec·atm)を得た。またH₂還元の場合と同様

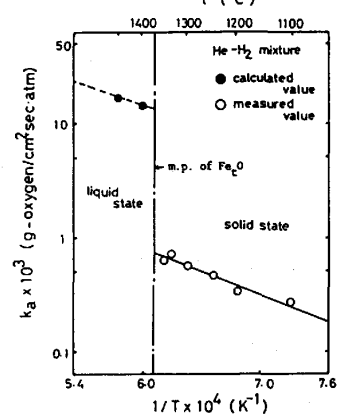


Fig. 7. Relationship between k_a and $1/T$.

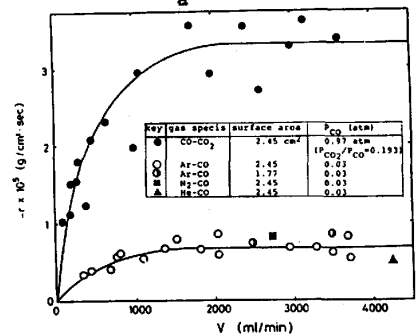


Fig. 8. Effect of gas flowrate on $-r$.

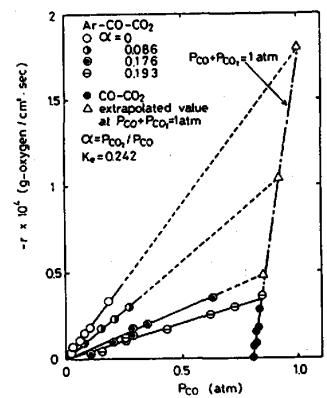


Fig. 9. Effect of P_{CO} and α on $-r$.

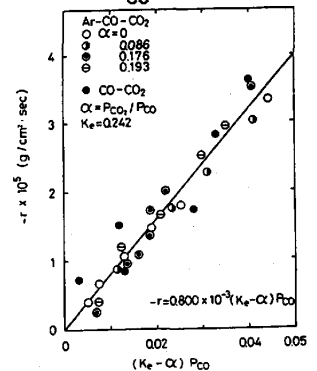


Fig. 10. Relationship between $-r$ and $(K_e - \alpha) P_{CO}$.

の手法を用いて固体ウスタイトのCO還元速度を測定し、融体の結果と比較した。結果をFig. 11に示す。H₂の場合同様CO還元においても、融体の界面反応速度は固体状態に比べて大きく、融臭で不連続になっている事がわかった。しかしその増加の割合は約6倍であり、H₂の場合(約20倍)に比べて小さい。これらの理由は目下不明である。

Fig. 11中には、月橋²⁾がCOガス輸送層を用いて測定した熔融酸化鉄のCO還元速度も示したが、本研究結果は月橋らの結果と良く一致する。しかし、本研究における初期ウスタイト組成(FeO-5mol%Fe₂O₃)が月橋らの試料組成(FeO-27mol%Fe₂O₃)と大きく異なっているにもかかわらず還元速度がほぼ一致する事、また彼らの結果が試料組成に依存しない事は興味深く、今後本研究でも検討すべき事であると思われる。

以上の様に、熔融ウスタイトのCO還元における化学反応速度は、総括の反応式、(7)式によって説明できたが、真の律速素過程を知る為にはFe₂O₃の活量、Fe²⁺/Fe³⁺の影響等、種々のパラメーターを総合的に把握しなくてはならない。その為目下典型的な酸性、塩基性酸化物であるSiO₂、CaO添加の影響を調査中であり、若干の結果が得られているので報告する。

3.3 熔融Fe₂O₃-SiO₂, Fe₂O₃-CaO系のCOによる還元

Fig. 12及び13に、熔融ウスタイトのCO還元速度に及ぼすSiO₂、CaO添加の影響を示す。Fig. 12に見られる様に、SiO₂は還元速度を著しく減少させ、fayalite組成で純ウスタイトの約1/10になる事がわかった。SiO₂添加によって低温度域まで融体範囲が広がるので温度依存性を広く調べる事ができる利点があり、これによると温度低下と共に還元速度は減少する。一方Fig. 13に示す様に、CaOは還元速度を著しく増加させる事がわかる。熔融ウスタイトに他の酸化物を添加した場合、界面におけるP_{CO₂}/P_{CO}が低下する為、相対的にガス側物質移動抵抗が大きくなる。Fe₂O₃-SiO₂系の様に還元速度が小さくなる場合は相対的に影響はないが、Fe₂O₃-CaO系の様に還元速度が大きくなる場合はガス側物質移動抵抗の奇争が問題になる。Fig. 13中には(5)式より計算したガス側物質移動律速の場合の還元速度も示したが、CaO約30mol%ではガス側物質移動抵抗が約90%となり従ってCaO添加の影響を明瞭にする事はできなかった。しかしCaOが熔融ウスタイトの還元反応を促進する事は確実である。

Fig. 12、13中には、添加酸化物濃度からΔFe₂O₃を求め、これを(9)式に代入する事により求めた計算値も同時に示したが、計算値と実測値は一致せず、(9)式で説明する事はできない。今後SiO₂、CaO添加の影響、塩基度(CaO/SiO₂)依存性、更に他の酸化物添加の影響を見る事によって還元機構が明らかにできるものと考えられ、目下実験、検討中である。

4. 参考文献

- 1) 萬谷、井口、長坂; 学振54巻-1628(1983)
- 2) 月橋、加藤、大塚、相馬; 鉄と鋼、68(1982)P750
- 3) 萬谷、千葉、彦坂; 鉄と鋼、66(1980)P1484

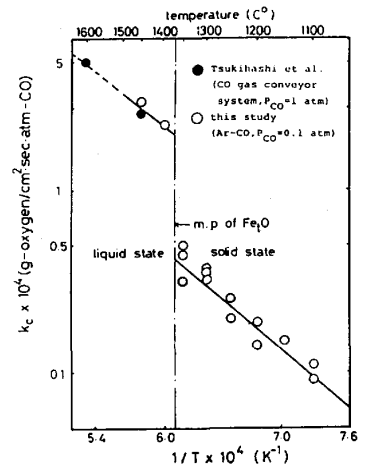


Fig. 11. Relationship between k_c and $1/T$.

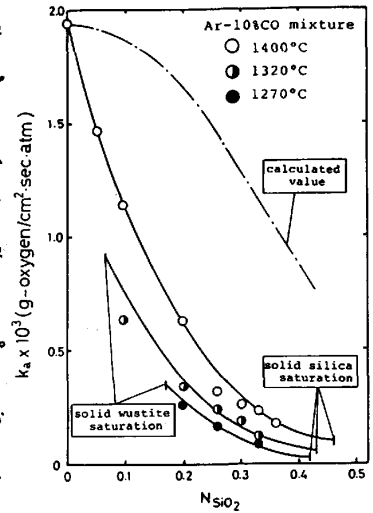


Fig. 12. Effect of silica addition on k_a .

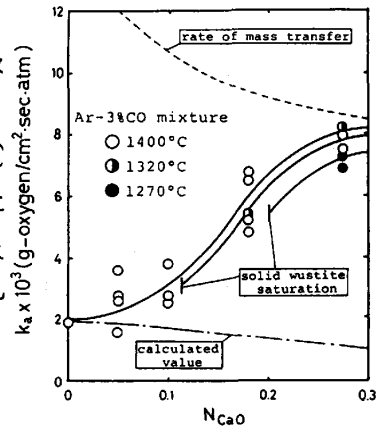


Fig. 13. Effect of lime addition on k_a .