

論 文

溶融ウスタイトの CO による還元反応速度

長坂 徹也*・井口 泰孝*²・萬谷 志郎*²

Rate of Reduction of Liquid Wustite with CO

Tetsuya NAGASAKA, Yasutaka IGUCHI and Shiro BAN-YA

Synopsis :

The reduction rate of liquid wustite contained in an iron crucible under Ar-CO, CO-CO₂ or Ar-CO-CO₂ gas mixtures has been measured by using thermobalance at 1 400 and 1 450°C. The experimental region of partial pressure of CO was $P_{CO}=0.02-0.18$ atm (Ar-CO) and $P_{CO}=0.07-0.84$ atm (Ar-CO-CO₂ and CO-CO₂).

The apparent reduction rate became constant in the region of gas flow rate above 2.5 l/min. Under this experimental condition, the rate of reduction was controlled by the chemical reaction at the interface, and was expressed by the following equation :

$$r = k_c(K_e - \alpha)P_{CO} \text{ (g-oxygen/cm}^2 \cdot \text{s)},$$

where K_e and α are the equilibrium constant of the reaction among gas, liquid wustite and solid iron, and P_{CO_2}/P_{CO} in the gas phase, respectively. The apparent rate constant of the chemical reaction, k_c , was expressed by the following equation :

$$k_c = 1.18 \exp(-24\,300/RT) \text{ (g-oxygen/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm)}.$$

The reduction rate of liquid wustite with CO was 6 times larger than that of solid wustite.

1. 緒 言

溶融酸化鉄の還元性ガスによる還元速度に関する研究は、高炉内下部における反応や、最近話題を呼んでいる溶融還元プロセスに関連して重要である。著者ら¹⁾は先にその基礎研究として、溶融ウスタイトの水素-不活性ガス混合ガスによる還元速度を測定した。その結果 4 l/min (N₂-H₂, Ar-H₂) 及び、7 l/min (He-H₂) 以下の還元ガス流量範囲 (総括反応速度, 4×10^{-3} (g-oxygen/cm²·s·atm) 以下) では、ガス側物質移動過程が律速段階であることを明らかにした。また、He-H₂ 混合ガスを用いた 7~28 l/min のガス流量域ではガス側物質移動と界面化学反応の混合律速であるとみなされ、これより界面化学反応速度を推定した。本実験は、前報¹⁾に引き続き、溶融ウスタイトの CO による還元速度について研究した結果である。

溶融ウスタイトの CO 還元速度に関しては、これまで系統的に行われた十分な研究はなく、これに関連するものとして、月橋ら²⁾、及び SASAKI ら³⁾ による研究があるのみである。したがって、本研究では前報同様に、金属鉄をつぼを用いて溶融ウスタイトの Ar-CO, He-CO, N₂-CO 及び CO-CO₂ 混合ガスによる還元速度を、熱天秤法により実測した。測定は 1 400~1 450°C

の温度範囲で還元速度に及ぼす諸因子の影響につき系統的に行い、さらにその律速過程につき若干の考察を行った。

2. 実験方法

実験装置及び方法は、前報¹⁾とほとんど同じであるのでその概略について述べる。

2.1 実験装置

実験装置は、反応管部、熱天秤部、及びガス精製装置の三つの部分よりなる。

熱天秤部、及び反応管部の概略を Fig. 1 に示す。反応管はムライト製 ($\phi 42 \times \phi 35 \times 800$ mm) であり、内部の不要空間をできる限り小さくするために、アルミナ製耐火物を充填した。試料加熱には、試料部への電磁作用を避けるために、二重螺旋管式 SiC 抵抗発熱体を使用した。試料温度の測定と炉の温度制御は、反応管下部及び炉の下部より装入した 2 対の Pt-13%Rh/Pt 熱電対により行つた。試料を装入した鉄をつぼは、さらにアルミナ製保護皿に入れ、鉄をつぼとのすきまにアルミナサンドを充填した後モリブデン線にて天秤に連結した。還元ガスは内径 3 mm のステンレス鋼製ノズルより試料表面に吹きつける。この時、試料表面とノズル先端との距離を 10 mm 一定となるようにした。

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 6 月 20 日受付 (Received June 20, 1984)

* 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*² 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

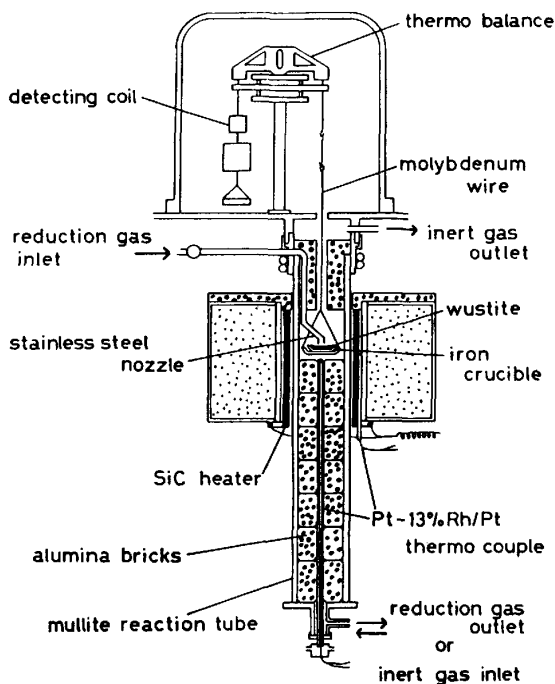


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

熱天秤は平衡磁気検出型であり、試料の位置を一定に保ちつつ、試料の重量変化と温度を同時に記録する。天秤の感度は最大 0.5 mg であり、最大 30 mg/min の重量変化まで連続追跡可能である。

使用したガスは、還元前の反応管内雰囲気調整用不活性ガスとして Ar、また還元ガスとして CO 及びあらかじめボンベ中に一定比に混合充填した Ar-CO、CO-CO₂ 混合ガスが大部分であるが、一部 He-CO、N₂-CO 混合ガスも用いた。なおこれらは十分精製した後使用した。

2.2 実験方法

ウスタイト試料及び鉄るつぼは、前報¹⁾と同一の手順で作製した。このウスタイト粉末、約 3.5 g を鉄るつぼに装入し、Fig. 1 に示すように装置内に設置する。次いでいつたん系内を真空排気した後、精製 Ar を流して反応管内を十分に置換し、毎分 5°C の速度で昇温を開始する。試料温度が目標値（多くの場合 1400°C）に到達後、さらに 1 h 保持して熔融ウスタイトが固体鉄と十分平衡し、温度と試料重量が十分安定してから還元ガスを送入して測定を開始する。還元ガス送入前後で試料表面近傍の温度を測定したところ、還元ガス流量が大きい時には温度が低下する場合があつた。例えば Ar-CO 混合ガス ($P_{CO}=0.1$ atm) を 4 l/min で吹きつけた場合、約 5°C の温度降下が認められた。しかしいずれの場合も、ガス送入開始後 2, 3 min 以内に温度は一定となつた。したがって還元開始前の設定温度はこの温度低

下分を見積もつてやや高目とした。

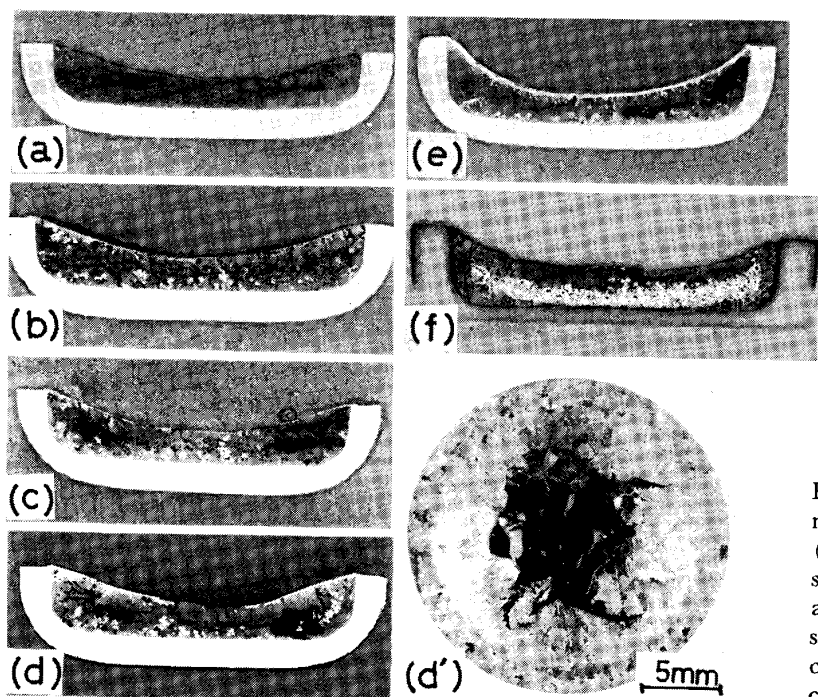
3. 実験結果

3.1 炭素析出反応の影響

高温で金属鉄に CO ガスを接触させた場合、浸炭または炭素析出による実験誤差が生じる可能性がある。そこで炭素析出反応の影響を検討するために、次のような空実験を行った。すなわち、他の実験条件は通常と同一に保ち、①るつぼ内に試料を装入せず、純 CO ($P_{CO}=1$ atm) を吹きつけた場合、②①で CO の代わりに Ar-CO 混合ガス ($P_{CO}=0.1$ atm) を用いた場合、③るつぼ内にアルミナセメントを充填し、純 CO を吹きつけた場合、の 3 とおりの方法で重量変化を測定した。ガス流量はすべて 4 l/min、温度は 1400°C 一定とし、鉄るつぼは通常の還元実験と同様にアルミナ皿内に設置し、さらにそのすきまにアルミナサンドを充填して鉄るつぼ外壁を覆つた。この結果、①では CO と金属鉄との接触面積が大きいため、浸炭により約 150 mg/h の重量増加が認められた。また②でも約 10 mg/h の重量増加が認められた。しかし③では金属鉄の露出面積を通常の実験と同じく最小限に抑えてあるため、浸炭による重量増加は 1 mg/h 以内であつた。これは本実験で得られた最も遅い還元速度、-25 mg/h に対してさえも無視しうる程度である。さらに還元後の試料を粉碎し、磁選して得た還元鉄中の炭素を電量滴定法により分析したところ、浸炭は認められなかつた。月橋ら²⁾も、還元鉄中への浸炭は認められなかつたと報告している。したがって本実験では炭素析出反応による誤差は無視できると考えた。

3.2 還元曲線と還元鉄の生成状況

Fig. 2 に、1400°C、ガス流量 $V=3.5$ l/min において Ar-CO ($P_{CO}=0.10, 0.03$ atm) 及び CO-CO₂ 混合ガス ($P_{CO_2}/P_{CO}=0.193$) を用いて測定した還元曲線の例を示す。水素による還元の場合と同様、還元率 10% 程度までは定常的に時間 t に比例して還元は進行するが、その後徐々に遅滞し、最終的には 20% 程度で見かけ上反応が停止する。今回はこの原因を明らかとするために、還元途中一定時間ごとに試料を急冷し、還元鉄の生成状況を調べた。この急冷試料の断面写真を Photo. 1 に示す。Photo. 1(a)~(e) の写真は、Fig. 2 中の (a)~(e) の記号で示した還元段階と対応している。(a) は還元直前の試料で、完全に均一な熔融ウスタイト相である。(b) では還元により生成した鉄が沈降しているのが観察され、表面には鉄の残留は認められず、反応は定常的に進行している。しかし還元が遅滞し始める



(a) $t = 0$ (e) $t = 80$
 (b) $t = 20$ (f) $t = 200$
 (c) $t = 35$ (d') $t = 60$
 (d) $t = 60$

Photo. 1. Examples of iron film formation during reduction. (t = reduction time in min. (a)-(f) show the cross section of the samples and (d') shows the view of sample surface. And (a)-(e) are in the iron crucible, but (f) is in the alumina crucible.)

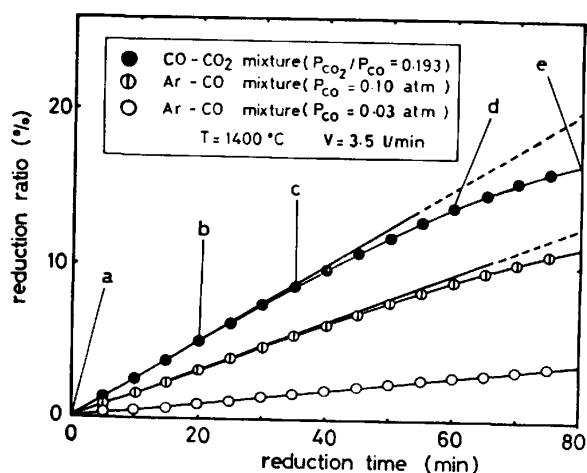


Fig. 2. Some examples of reduction curve.

(c)あたりからつぼとの接触面に鉄が残留し始め、(d)ではこれが成長するのが認められる。(e)に至っては完全に表面が還元鉄で覆われた。このように、還元曲線と還元鉄の生成状況は良く対応しており、前報で推察したように、還元反応が進行しなくなるのは還元鉄が界面を覆うためであることがわかった。試みにアルミナをつぼを用いて還元を行つたが、その試料断面写真を Photo. 1(f) に示す。この場合は、生成した還元鉄のほとんどが沈降し、界面に鉄の残留は認められず、還元率約 50% まで定常的に反応が進行した。月橋ら²⁾ による熔融酸化鉄液滴の還元実験においても、還元鉄は熔融酸化鉄内部に凝集することが見出されている。したがって界面に鉄が残留する現象は、鉄るつぼを使用した場合に固有

のものと考えられる。しかし、Photo. 1 (b) でわかるように、本実験で解析している反応初期では、界面に鉄は存在せず、熔融ウスタイトのみが CO と反応している。

なお本実験でも前報と同様、純 CO ($P_{CO} = 1 \text{ atm}$) より測定を始めたが、還元速度は極めて速く、重量減少を熱天秤により正確に追跡できなかつたことに加えて、熔融ウスタイト表面が著しくふくれ上がるなどの困難があり、十分な測定はできなかつた。したがって、本研究でも前報と同様に還元ガスの分圧を低くして ($P_{CO} < 0.2 \text{ atm}$) 実験を行つた。また CO-CO₂ 混合ガスによる実験においても、十分な精度で実験が行える P_{CO_2}/P_{CO} の範囲を選んで実験を行つた。

3.3 ガス流量の影響

Fig. 3 に、還元速度に及ぼすガス流量の影響について、1400°C で、Ar-CO 混合ガス ($P_{CO} = 0.03 \text{ atm}$)、CO-CO₂ 混合ガス ($P_{CO_2}/P_{CO} = 0.193$) を用いた結果を示した。還元速度として r を次のように定義した。

$$r = -(dW_o/dt)/S \dots\dots\dots (1)$$

ここで W_o は試料重量 (g)、 S は界面積 (cm²)、 t は反応時間 (s)、 r は反応速度 (g-oxygen/cm²·s) である。水素還元の場合とは大きく異なり、還元ガス流量 $V = 2.5 \text{ l/min}$ 以上では、 r は実験誤差範囲内で一定値を示した。また同図中には N₂-CO ($V = 2.7 \text{ l/min}$)、He-CO 混合ガス ($V = 4.3 \text{ l/min}$) による結果、さらに Ar-CO 混合ガスを用いて試料表面積を変化させた結果も同時に示した。いずれの場合も、得られた結果に有意

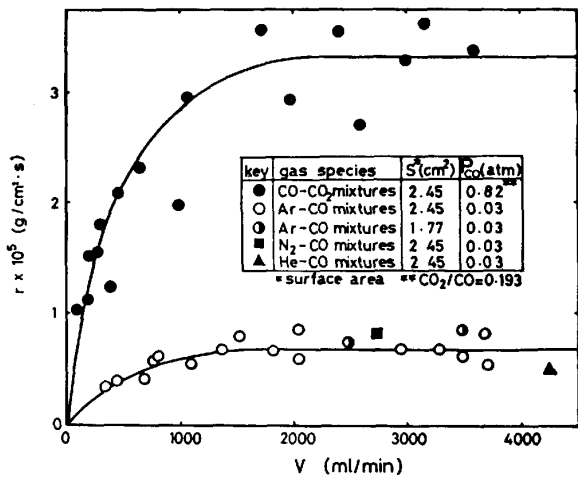


Fig. 3. Effect of gas flowrate on the apparent reduction rate at 1400°C.

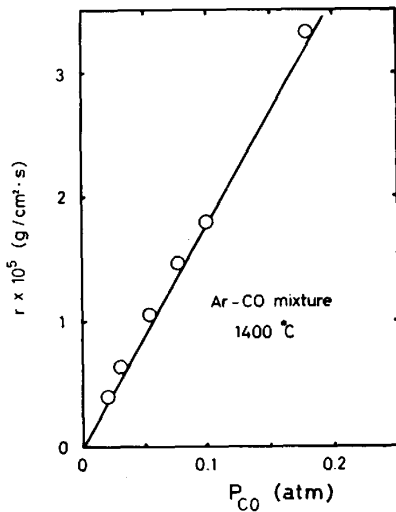


Fig. 4. Effect of P_{CO} on the apparent reduction rate.

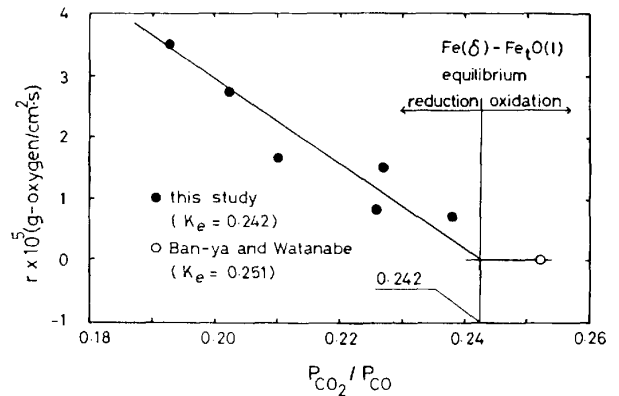


Fig. 5. CO_2/CO dependence of the apparent reduction rate with $CO-CO_2$ mixtures at 1400°C.

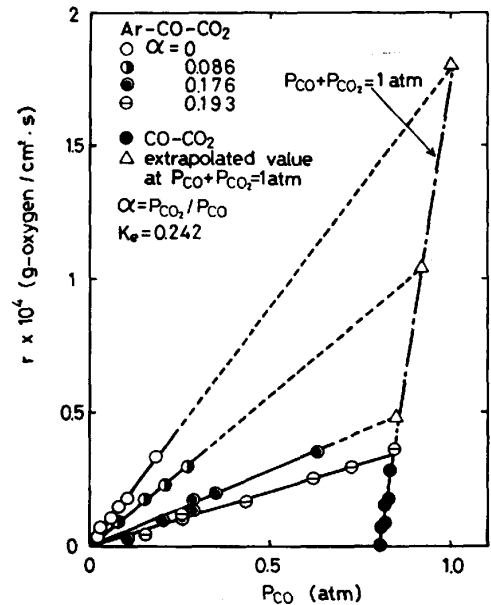


Fig. 6. Effect of P_{CO} and CO_2/CO on the apparent reduction rate at 1400°C.

差は認められず、ガス側物質移動過程が支配的であつた水素還元の場合とは全く異なつた傾向を示した。したがつて、以後の実験は $V=3.5\text{ l/min}$ 以上の流量範囲で行つた。

3.4 ガス分圧の影響

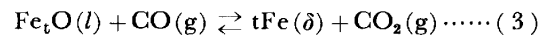
Fig. 4 に、Ar-CO 混合ガスを用いて還元速度に及ぼす CO 分圧の影響について測定した結果を示す。 $P_{CO} = 0.02 \sim 0.18\text{ atm}$ の測定範囲内では、 r は P_{CO} の 1 次比に比例し、(2) 式で表すことができた。

$$r = k_a P_{CO} \dots \dots \dots (2)$$

ここで k_a は見かけの速度定数 (g-oxygen/cm²·s·atm) である。

次に $CO-CO_2$ 混合ガスを用いて、還元速度の CO_2/CO 依存性を測定した結果を Fig. 5 に示す。 r と P_{CO_2}/P_{CO} の間には良い直線関係が成立する。この関係を $r=0$

に外挿した P_{CO_2}/P_{CO} の値は、次式で示される気相 ($CO-CO_2$)-溶融ウスタイト相-固体鉄間の平衡定数に一致すると考えられる。



本研究の結果は、 $(P_{CO_2}/P_{CO})_{eq.} = 0.242$ となつた。なおこの値は、萬谷ら⁴⁾ による測定値を熱力学的に換算した値 (0.251) 及び DARKEN と GURRY⁵⁾ により求められた値 (0.261) とほぼ一致する。そこで以後の研究では (3) 式の平衡定数として、 $K_e = 0.242$ を用いた。

さらに、還元速度に及ぼす P_{CO} 、及び P_{CO_2} の影響を調べるために、Ar-CO-CO₂ 混合ガスを用いて、 P_{CO_2}/P_{CO} (以後この比を α と表示する) を一定に保ちつつ、 P_{CO} を変化させて測定した。結果を Fig. 6 に示す。同図には Fig. 4, 5 の結果も合わせて示した。 $\alpha=0, 0.086, 0.176, 0.193$ 、いずれの場合も、 r と P_{CO} の間

には良好な直線関係が成立した。 r は、 α 一定の条件下では P_{CO} に比例して増加し、 P_{CO} 一定のもとでは α の増加と共に減少する。 すなわち、 CO_2 による逆反応が無視できないことがわかった。 また各 α における測定結果を $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm} (P_{Ar} = 0)$ に外挿した値は、 Fig. 5 で求められた $CO-CO_2$ 二元系混合ガスによる測定結果の外挿値と良く一致した。 なお、 $r > 0.4 \times 10^{-4}$ では前述のような理由で十分な測定ができなかつた。

3.5 温度の影響

見かけの還元速度に及ぼす温度の影響を調べるために、 $Ar-CO$ 、 $CO-CO_2$ 混合ガスを用いて $1450^\circ C$ にて同様の実験を行つた。 その結果は後述する Fig. 9 中に示すが、水素還元では反応はガス側物質移動過程によつて律速されており、温度依存性は極めて小さかつた¹⁾の に反して、本実験では温度依存性は明瞭に現れた。 測定範囲は狭いが、その活性化エネルギーは後述するように約 25 kcal/mol 程度であると推定される。 次章で詳しく考察するようにガス側物質移動律速の場合、反応の活性化エネルギーは高々数 kcal/mol であり、このことから本実験条件下では溶融ウスタイトの CO による還元反応は、ガス-ウスタイト界面の化学反応によつて律速されていると考えられる。

4. 考 察

4.1 律速段階の検討

溶融ウスタイトの CO による還元反応は、前述(3)式で示される。 本系のような気-液不均一反応では、その反応を次のような三つの素過程に大別できる。

①気液界面ガス側境界相内物質移動

②気液界面における総括化学反応(吸着、解離、界面化学反応、及び脱離過程を含む)

③液相本体における物質の移動

これら三つの素過程のうち最も抵抗の大きい過程が律速段階となる。 ところで、本実験では鉄るつぼを使用し、鉄飽和の溶融酸化鉄から鉄を生成せしめるため、③の過程が律速となるとは考えにくい。 すなわち、固体鉄と平衡する溶融ウスタイトの活量、 $a_{Fe_2O_3}$ を 1 とすると、還元によつて鉄が生成しても $a_{Fe_2O_3}$ は常に 1 であり、活量は一定である。 実際、前章で述べたように、本実験で解析している反応初期では、反応は定常的に進行し、かつ明瞭な CO 分圧依存性を示した。 また、反応初期段階で還元を中断し、そのまま一定時間保持した後再度還元を行つてみたが、得られた速度は同じであつた。 したがつて、一般のスラグ-ガス間の反応では③の過程が支配的となる場合が多いにもかかわらず、本実験

では鉄るつぼを使用することによつてこの過程は無視できると考えた。

また、Fig. 3 に示したように、 $Ar-CO$ 、 $CO-CO_2$ 混合ガスのいずれを用いた場合でも、 $V = 2.5 \text{ l/min}$ 以上で還元速度は一定値を示した。 ところで本装置におけるガス側物質移動速度は、前報で菊池ら⁶⁾により提案された $Sh = d/\delta$ (d : ノズル径、 δ : 境界膜厚さ) の定義に基づいて得た実験式、 $Sh = 0.076 Re^{0.66} Sc^{0.5}$ 及び STEFAN-MAXWELL の式の解を用いて評価することができる。 これらの式より $Ar-3\%CO$ 混合ガス、 $V = 4 \text{ l/min}$ の条件で、ガス側物質移動律速の場合の k_a は約 1.4×10^{-3} と計算される。 この値は実測値より約 1 桁大きい。 したがつて、①の過程も無視できる。

これらのことより、本実験条件下では、溶融ウスタイトの CO による還元反応は②の過程、すなわち、界面化学反応過程によつて律速されると考えられる。 そこで、以後②の過程が律速という考えのもとに速度式を導出する。

4.2 界面化学反応律速としての解析

溶融ウスタイトの CO 還元において界面化学反応はさらにいくつかの反応素過程に分けて考えることもできるが、ここではまず最も単純な場合として、(3)式そのものが反応の素過程であると仮定する。 この時、速度式は次式のように表すことができる。

$$r = k_3 P_{CO} a_{Fe_2O_3} - k_3' P_{CO_2} a_{Fe} \\ = k_3 (P_{CO} - P_{CO_2}/K_e) \dots\dots\dots (4)$$

$$K_e = \frac{k_3}{k_3'} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)_{eq.} \dots\dots\dots (5)$$

式中 k_3 、 k_3' は、(3)式の正、逆化学反応速度定数、 K_e は(3)式の平衡定数、また常に $a_{Fe_2O_3} = 1$ 、 $a_{Fe} = 1$ である。 k_3' は(5)式の関係を用いて消去した。

(4)式を変形し、見かけの化学反応速度定数を $k_c = k_3/K_e$ と定義して代入すれば、(6)式が得られる。

$$r = k_3 (K_e P_{CO} - P_{CO_2}) / K_e \\ = k_c (K_e - \alpha) P_{CO} (\alpha = P_{CO_2}/P_{CO}) \dots\dots\dots (6)$$

もし(6)式が成立するならば、Fig. 6 に示した結果を r と $(K_e - \alpha) P_{CO}$ の関係として統一的に表すことができる。 結果を Fig. 7 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、(6)式によつてガス分圧依存性を表せた。 Fig. 7 の勾配より、 $1400^\circ C$ における k_c として、 $0.8 \times 10^{-3} (\text{g-oxygen}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$ を得た。 また $1450^\circ C$ における測定結果より同様に、 $k_c = 1.1 \times 10^{-3}$ を得た。

月橋ら²⁾は、 CO ガス輸送槽、すなわち微粉のウスタイトを CO をキャリアガスとして抵抗炉中に吹き込み、

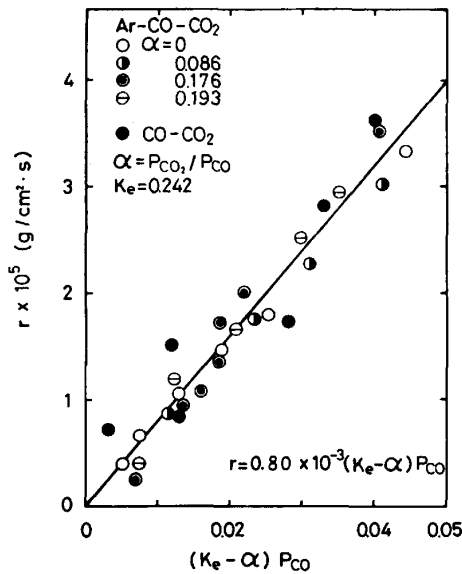
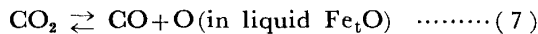


Fig. 7. Relation between apparent reduction rate and $(K_e - \alpha) P_{CO}$ at 1400°C.

溶融、液滴としつつ還元する方法を用いて、1450, 1600°C における還元速度を測定した。1450°C での彼らの測定結果より(6)式を用いて k_c を計算すると、 $k_c = 1.0 \times 10^{-3}$ となり、本研究結果と極めて良く一致している。

一方、SASAKI と BELTON³⁾は、同位体 $^{14}CO_2$ を含む CO-CO₂ 混合ガスを用いて、溶融酸化鉄表面における CO₂ の解離速度を測定した。彼らの用いた同位体交換法では、平衡状態下で測定が行われるため、界面における反応、(7)式の反応速度を単独で測定できる。



彼らの測定結果によると、見かけの速度定数 k_7 (mol/cm²·s·atm) は、Fig. 8 に示すように $(P_{CO_2}/P_{CO})^{-1}$ に比例し、また温度上昇と共に増大する。これらの結果より SASAKI らは、溶融酸化鉄の CO₂ による酸化反応が(7)式によつて律速される場合、その速度式は(8)式で表されたとした。

$$\begin{aligned} r_7 &= k_7 P_{CO_2} - k_7' P_{CO} a_o \\ &= k_7 \{P_{CO_2} - P_{CO} (P_{CO_2}/P_{CO})_{eq}\} \\ &= \{P_{CO_2} (P_{CO_2}/P_{CO})^{-1}_{eq} \\ &\quad - P_{CO}\} \exp(-15900/T - 2.03) \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

ここで k_7' は逆反応速度定数、また $a_o = (P_{CO_2}/P_{CO})_{eq}$ である。

今、本実験における真の律速段階が(7)式の逆反応であるとすれば、本実験結果と SASAKI らの結果を直接比較できる。すなわち平衡状態では(7)式の正、逆反応速度、換言すれば、酸化速度 r_7 と還元速度 r が等しいことより、(8)式を用いて本実験結果より k_7 を求めた。結果を Fig. 8 中に示すが、本実験値と彼らの結果を鉄

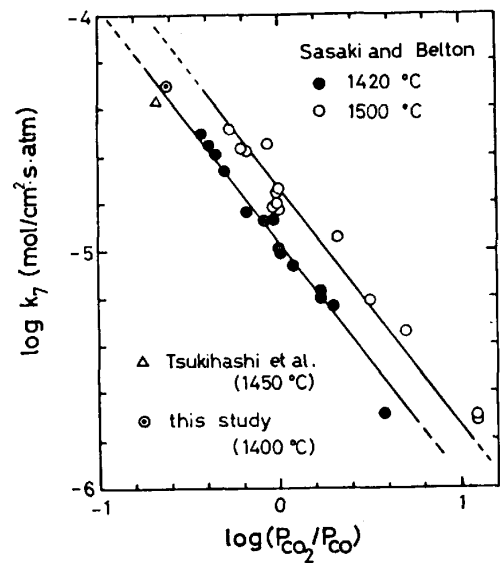


Fig. 8. Apparent rate constant for the dissociation of CO₂ on liquid iron oxide as a function of the equilibrium CO₂/CO ratio. (After SASAKI and BELTON with isotope exchange technique.)

飽和まで外挿した値は極めて良く一致する。このことは、本研究における真の律速段階が(7)式のような CO と CO₂ 間の酸素の授受反応である可能性を示唆している。

本実験では、溶融ウスタイトの組成が一定の条件で測定を行つたため、主としてガス分圧の影響についてのみ検討した。その結果、溶融ウスタイトの CO による還元速度は、前述の(6)式で表されるように比較的単純な形のガス分圧依存性を示した。しかし反応を支配する真の反応素過程についてさらに検討するためには、溶融ウスタイトの組成、つまり a_{Fe_1O} や、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 、共存カチオン種の影響等、種々のパラメータを総合的に把握する必要がある。この点については次報で報告する。

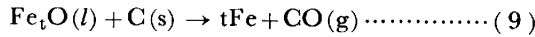
4.3 固体炭素による還元速度との比較

固体炭素による溶融酸化鉄の還元においては、反応に伴つて CO ガスが発生し、その結果として CO による気-液反応も還元に寄与する。

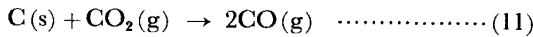
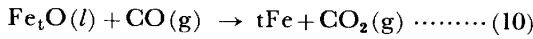
溶融酸化鉄の固体炭素による還元の研究は、溶融還元プロセスに関する基礎研究として数例^{7)~15)} 行われているが、大部分が SiO₂, CaO 等を含む多元系スラグを対象^{7)~12)} としており、本研究結果と直接比較検討可能な純溶融酸化鉄に関しては、佐々木¹³⁾¹⁴⁾、佐藤¹⁵⁾の報告のみである。

佐々木¹³⁾¹⁴⁾は、黒鉛るつぽ、あるいは黒鉛ブロックを底部に設置したアルミナるつぽ中にウスタイトを投入、溶融させ、発生したガス量より還元速度を求めた。その結果、反応は(9)式の直接還元反応で支配されてい

るのではなく、



(10)式で示す CO による熔融酸化鉄の還元反応、及び (11)式で示すソリュージョン・ロス反応の組み合わせで進行し(11)式の反応が全体の反応を律速すると述べており、1400°C で約 4×10^{-4} (g-oxygen/cm²·s) の還元速度を得ている。



ただし反応界面積は種々の検討から約 10 cm² と見積もられた。

一方佐藤ら¹⁵⁾は、純鉄、あるいはアルミナるつぼを使用してウスタイトを熔融し、その浴中へ回転黒鉛棒を浸漬して生成ガス量から還元速度を求めた。彼らは直接還元反応、(9)式に基づいて反応速度を解析し、1420°C、鉄るつぼ使用の条件で約 4×10^{-4} (g-oxygen/cm²·s) の還元速度を得ている。

以上のように、両者は測定方法が異なるにもかかわらず良く一致した結果を得ているが、いずれの場合も(10)式で示すガスによる還元反応は全く考慮していない。しかし、本実験結果より、1400°C、 $P_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$ の条件下における(10)式の純熔融ウスタイト還元速度は、約 2×10^{-4} (g-oxygen/cm²·s) と計算される。この結果は佐々木ら、佐藤らの結果に近いが低い値である。したがって、これまで固体炭素による熔融ウスタイトの還元実験においては、(10)式の反応は非常に速く、律速段階とはならないと考えられてきたが、本研究の結果によると、実際には(10)式の寄与はかなり大きいものと考えられる。固体炭素による還元では反応界面積が正確に評価できないので、本実験結果を直ちに適用することには問題はあるが、ガス還元反応速度が熔融還元法のプロセス解析にとって重要な因子であることが推測できる。

4.4 固体ウスタイトの還元速度との比較

前報と同様、熔融ウスタイトの還元実験と並行して、固体ウスタイトの還元実験を行い、見かけの還元速度、還元機構を熔融状態と比較した。すなわちこれまでの実験方法と全く同様に、1400°C にていつたん試料のウスタイトを熔融、保持した後、試料温度を下げて凝固させて得た緻密な固体ウスタイトについて還元実験を行った。測定範囲は、 $T=1100 \sim 1350^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{CO}}=0.10 \sim 0.03$ (Ar-CO 混合ガス)、 $P_{\text{CO}}=0.84 \sim 0.81 \text{ atm}$ (CO-CO₂ 混合ガス)であり、還元速度に及ぼすガス流量の影響は 1 l/min 以上の流量で無視できた。紙面の関係で詳しい結果は省略するが、還元曲線については Fig. 2 と同一の傾向の結果が得られたので、反応初期の勾配

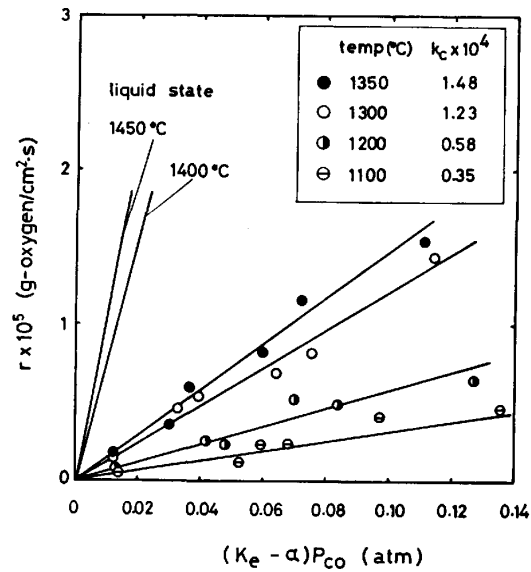


Fig. 9. Relation between apparent reduction rate of solid wustite and $(K_e - \alpha)P_{\text{CO}}$ with Ar-CO and CO-CO₂ mixtures.

より還元速度を求めた。

このようにして求めた還元速度を、熔融ウスタイトの場合と同様に、 r と $(K_e - \alpha)P_{\text{CO}}$ の関係で図示すれば Fig. 9 のようである。すなわち熔融ウスタイトの場合と同様に Ar-CO、CO-CO₂ 混合ガスによる測定結果も(6)式により統一的に示すことができ、その直線の勾配より、各温度における還元速度定数 k_c の値を求め得る。なお、ここで K_e の値としては、DARKEN と GURRY¹⁶⁾ の測定値を使用した。また図中には 1400 と 1450°C における熔融ウスタイトの結果も併記したが、熔融状態では飛躍的に還元速度が大きくなることがわかる。

以上の方法により得られた固体及び熔融ウスタイトの還元速度定数の対数、 $\ln k_c$ と $1/T$ の関係を Fig. 10 に示す。 $\ln k_c$ と $1/T$ の間には、大略良い直線関係があり、これより固体及び熔融ウスタイトの CO による還元速度定数の温度依存式として、次の(12)、(13)式が得られた。

$$k_c = 0.48 \exp(-26100/RT) \quad \text{solid wustite} \dots\dots\dots (12)$$

$$k_c = 1.18 \exp(-24300/RT) \quad \text{liquid wustite} \dots\dots\dots (13)$$

なお、(13)式は、本研究と良い一致を示す月橋ら²⁾の結果も含めて計算した結果である。

Fig. 10 によると、CO によるウスタイトの還元速度は、その融点で不連続に大きく増大する。その傾向は著者らの前報¹⁾における水素還元の場合と同様であるが、

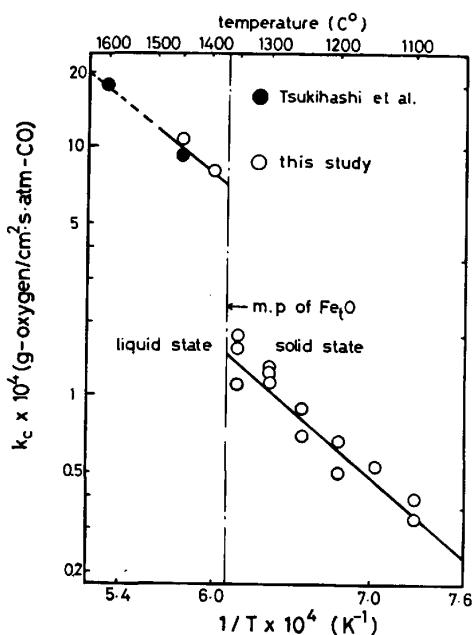


Fig. 10. Temperature dependence of the apparent rate constant of the chemical reaction, k_c .

水素による還元では、反応速度は融点で 20 倍程度大きくなったのに対し、CO による還元では約 6 倍程度である。

5. 結 言

固体鉄と平衡する溶融ウスタイトの CO による還元速度を熱天秤法により測定し、以下の結果を得た。

1) Ar-CO, CO-CO₂ 混合ガスを還元ガスとして用いた場合、2.5 l/min 以上のガス流量域で反応速度はガス流量に依存せず、一定値を示した。したがって、この条件下では、界面化学反応律速であると考えられる。

2) 界面化学反応律速の条件で、還元速度に及ぼす P_{CO} , P_{CO_2}/P_{CO} の影響を調べた。すべての実験結果は次式で表すことができた。ここで K_e は平衡定数、 α は P_{CO_2}/P_{CO} である。

$$r = 0.8 \times 10^{-3} (K_e - \alpha) P_{CO} \quad 1400^\circ\text{C}$$

$$r = 1.1 \times 10^{-3} (K_e - \alpha) P_{CO} \quad 1450^\circ\text{C}$$

これらの結果は月橋ら、SASAKI らの報告値と良く一致

した。

3) ウスタイトの CO による還元速度は、ウスタイトの融点で不連続となり、融体側で約 6 倍大きくなっていることがわかった。

終わりにあたり、有益な御助言を賜った東北大学工学部菊池 淳教授ならびに当研究室の石井不二夫、日野光 兀両工学博士に謝意を表します。また貴重なデータを提供していただいた Newcastle 大学、佐々木康博士、G. R. BELTON 教授に心から感謝します。さらに学部学生として実験に協力された尾崎太一君（現：日本楽器製造（株））、菅野正登君（現：日本冶金工業（株））に感謝します。

文 献

- 1) 萬谷志郎, 井口泰孝, 長坂徹也: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1689
- 2) 月橋文孝, 加藤公雄, 大塚研一, 相馬胤和: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 750
- 3) Y. SASAKI and G. R. BELTON: 私信
- 4) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
- 5) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 68 (1946), p. 798
- 6) 三浦 聖: 東北大学工学部卒業論文 (1984) 3月 荒井克彦, 谷口尚司, 菊池 淳: 日本金属学会講演概要集 (1984年・10月), p. 474
- 7) F. FUN: Metall. Trans., 1 (1970), p. 2537
- 8) 佐々木康, 岡本恭典, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 367
- 9) W. O. PHILBROOK: J. Met., 8 (1965), p. 351
- 10) S. K. TARBAY and W. O. PHILBROOK: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1005
- 11) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1363
- 12) M. W. DAVIES, G. S. F. HAZELDEAN and P. N. SMITH: Richardson Conference on Physical Chemistry (1973), p. 95
- 13) 佐々木康, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 376
- 14) Y. SASAKI and T. SOMA: Metall. Trans., 8B (1977), p. 189
- 15) 佐藤 彰, 佐々間信夫, 荒金吾郎, 吉松史朗: 鉄と鋼, 70 (1984), S62
- 16) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 67 (1945), p. 1398