

© 1989 ISIJ

論文

熔融酸化鉄の CO による還元反応速度に 及ぼす添加物の影響

長坂 徹也*・井口 泰孝*・萬谷 志郎*

Effect of Additives on the Rate of Reduction of Liquid Iron Oxide with CO

Tetsuya NAGASAKA, Yasutaka IGUCHI and Shiro BAN-YA

Synopsis :

The effect of additives such as CaO, SiO₂, MnO, MgO, Na₂O, P₂O₅, Al₂O₃, TiO₂, FeS, CaF₂ and CaCl₂ on the reduction rate of liquid iron oxide contained in an iron crucible with CO has been measured using a thermobalance as a fundamental study for the smelting reduction process. The effect of mass transfer in both the gas and liquid phase on the overall reduction rate was carefully estimated to learn the rate of chemical reaction on the surface.

It was found that the reduction rate was greatly affected by the ratio of Fe³⁺/Fe²⁺ in the melts. An empirical rate equation was derived to express the rate of chemical reaction on the surface as follows :

$$r = (N_{\text{FeO}_{1.5}}^2 / N_{\text{FeO}}^3)^{1/3} (P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2} / K'_C) \exp(-138\,000/RT - 6.37) \text{ (kg/m}^2\text{s)}$$

Where, $K'_C = (P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}})_{\text{eq}}$. Since phosphate acted like a surface active species and retarded the reduction rate markedly, the rate equation mentioned above could not be applied to the liquid iron-phosphate system. The reduction rate of liquid iron oxide containing FeS, CaF₂ or CaCl₂ was also investigated to discuss the effect of coexisting anions on the chemical reaction rate. It was concluded that the reduction rate was mainly affected by cations and the effect of anions was very small.

Key words : liquid iron oxide ; reduction ; kinetics ; additives ; smelting reduction ; reaction rate ; liquid slag ; rate equation.

1. 緒 言

熔融還元法の基礎研究として、著者らはこれまで、熔融酸化鉄のガスによる還元速度を熱天秤法により測定してきた。第1報¹⁾では、固体鉄と平衡する熔融純酸化鉄(ウスタイト)の水素による還元速度について研究した。その結果、熔融純酸化鉄の水素による還元速度は極めて速いため、H₂-He 混合ガス流量が7 l/min 以下ではガス側物質移動律速となることが明らかとなった。さらにH₂-He 混合ガス流量が7~28 l/min の範囲ではガス側物質移動と界面化学反応の混合律速であり、これらの結果より解析的に1673 Kにおける水素還元速度の化学反応速度を次のように推算した。

$$r = 1.6 \times 10^{-6} (P_{\text{H}_2} - P_{\text{H}_2\text{O}} / K'_H) \text{ (kg/m}^2\text{s)} \dots\dots (1)$$

また第2報²⁾³⁾では、熔融純酸化鉄のCOによる還元速度について研究した。COによる還元速度は、同一ガス分圧の下で比較すると水素還元速度の1/100程度で、

CO-Ar または CO-CO₂ 混合ガス流量、2.5~3.0 l/min 以上では界面化学反応律速であり次式で示される。

$$r = \exp(-60\,700/RT - 13.41) (P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2} / K'_C) \dots\dots\dots (2)$$

本研究は、前報に引き続き、熔融酸化鉄のCOによる還元速度に及ぼす添加物の影響について研究し、還元速度に対するガス組成、温度、共存不純物の影響を明らかにすると同時に、これらの要因を表す新しい速度式を提案することを目的として行つたものである。実験に用いたガスはCO-Ar, CO-CO₂-Ar 及びCO-CO₂ 混合ガスでありその組成範囲は $P_{\text{CO}} = 300 \sim 50\,670 \text{ Pa}$, $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = 0 \sim 0.24$ である。また、実験温度は1593 K から1723 K とした。本研究で対象とした試料はFe₂O-M_xO_y (M_xO_y: CaO, Na₂O, MgO, MnO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, P₂O₅) 二元系, Fe₂O-M_xO_y-SiO₂ (M_xO_y: CaO, Na₂O, MgO, MnO) 三元系, Fe₂O-CaO-SiO₂-P₂O₅ 四元系, 及び熔融酸化鉄の還元速度に及ぼ

昭和59年4月・10月・62年10月本会講演大会にて発表 昭和61年4月第5回国際鉄鋼会議にて一部発表
* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

す共存陰イオン種の影響を調べるために用いた Fe_2O_3-FeS , $Fe_2O_3-CaO-CaF_2$, $Fe_2O_3-CaO-CaCl_2$ の各系である。

2. 実験装置及び方法

実験装置、方法は前報と全く同様であるので、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、制御・計測部、ガス精製部の四つの部分より構成されている。反応管は内径 42 mm のムライト製である。試料加熱には二重ら管式 SiC 抵抗発熱体を使用した。試料温度の測定、制御には、炉下部より装入した Pt-13% Rh/Pt 熱電対を用いた。試料を装入した内径 17 mm 高さ 4 mm の鉄るつばはさらにアルミナ製保護皿内に設置し、間隙にアルミナサンドを充填して鉄るつば外壁を覆った後モリブデン線にて天秤部に連結した。還元ガスは内径 3 mm のステンレス鋼製ノズルより試料直上 10 mm の位置より熔融試料表面に吹き付けた。

2.2 試料及び還元ガス

本研究で用いた試料は、前報と同様にして作成したウスタイトに市販の特級試薬を所定量配合し、あらかじめ鉄るつば中にて溶解、平衡させた後急冷、粉碎、磁選して準備した。溶製温度は実際に還元実験で使用する時の温度とした。これら調合試料中における Fe^{3+} , Fe^{2+} の組成分析値は、萬谷ら⁴⁾⁻⁸⁾, IWASEら⁹⁾, CHAVEZら¹⁰⁾ の報告値とよく一致することを確認した。

還元ガスは、所定の組成に充填された市販の CO-Ar, CO-CO₂ 混合ガスを用いた。これらのボンベガスを適宜混合、または Ar で希釈し、十分精製した後使用に供した。

2.3 実験方法

調合試料粉末約 3.5 g を鉄るつばに装入し、天秤部に接続して装置内に設置する。反応管内を精製 Ar で十分に置換し、毎分 5°C の速度で昇温を開始する。試料温度が目標値に到達後、さらに 1 h 保持して熔融試料が固体鉄と平衡し、温度、試料重量とも十分安定したことを確認してから所定の流量に調整された還元ガスを試料表面に吹き付けて還元速度の測定を開始する。ガス流量はテーパ管式流量計（ローターメーター）によつて調整した。

2.4 還元速度の定義

前報で報告した熔融純酸化鉄の還元の場合と異なり、多元系試料の場合は還元の進行にともなつて試料組成が経時的に変化し、全体の還元挙動は非常に複雑となる。

そこで本研究では、還元による試料の組成変化が無視できる反応のごく初期段階¹⁾²⁾における還元曲線の初期勾配より還元速度を次式によつて計算した。

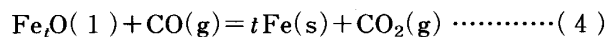
$$r = -(dW_o/dt)/S \dots \dots \dots (3)$$

本研究では、還元率は最大約 5% 以内とした。なお、結果の再現性は良好であつた。

3. 還元速度に及ぼす物質移動過程の影響

3.1 還元反応における反応過程

熔融酸化鉄の CO による還元における総括反応は、次の(4)式によつて表される。



本系のような気-液不均一反応系においては、その反応を大きく次の三つに分けて考えることができる。

- (1) ガス側物質移動過程
- (2) 気-液界面における化学反応過程（吸着、解離、脱離過程を含む）
- (3) 液相内物質移動過程（液相中におけるバルク拡散過程を含む）

前報では、これら三つの過程のうち(2)の界面化学反応速度について解析、検討を行つた。したがつて、熔融酸化鉄の CO による還元反応速度に及ぼす添加物の影響を明らかとするためには、前報までと同様に界面化学反応過程を単独で取り出し、解析を行う必要がある。すなわち、ガス側物質移動過程、及び液相内物質移動過程の寄与を排除しなければならない。

3.2 ガス側物質移動過程の影響

先に報告した熔融純酸化鉄の CO による還元²⁾³⁾では、ガス流量 2.5 から 3 l/min 以上の条件でガス側物質移動抵抗は無視できると結論された。しかし、多元系試料では、還元速度が添加物の種類と量に大きく依存するために、最大ガス流量、4 l/min においても還元速度のガス流量依存性が無視できない場合があつた。そこで本研究では前報¹⁾と同様に菊池ら¹¹⁾の研究手法を用いてガス側物質移動の影響を定量的に評価することを試みた。

すなわち、前報で研究した熔融純酸化鉄の H₂ による還元では、広い還元ガス流量範囲にわたつてガス側物質移動過程が支配的であり、実験結果より本装置におけるガス側物質移動速度に関する実験式として(5)式を得た。

$$Sh = (0.076 \pm 0.015) Re^{0.66} Sc^{0.5} \dots \dots \dots (5)$$

総括還元速度に対するガス側物質移動過程の寄与は、(5)式、及び Stefan-Maxwell の式より定量的に推定することができる。しかしながら、(5)式は H₂-H₂O-I (I

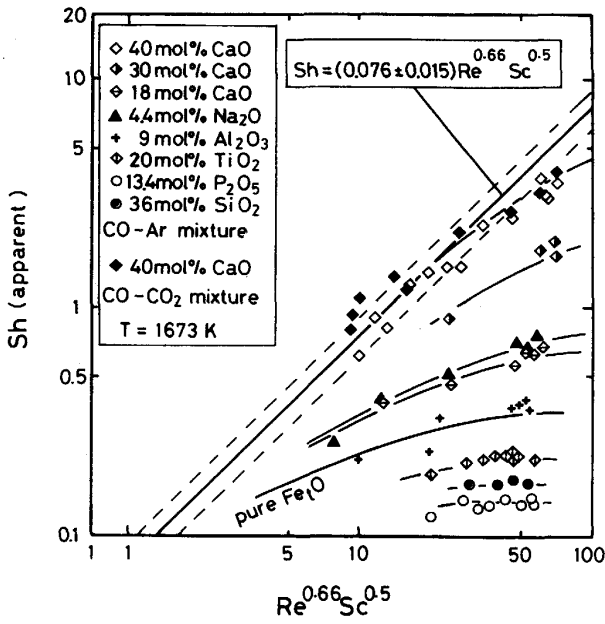


Fig. 1. Effect of gas phase mass transfer on the apparent reduction rate of $Fe_1O-M_xO_y$ ($M_xO_y = CaO, Na_2O, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2$ and P_2O_5) binary melts.

は不活性ガス成分: N_2, Ar, He) 三元系において導出されたものであるから, (5)式を用いるにあたっては(5)式が本系のような $CO-CO_2-Ar$ 三元系ガス相中においても成立することを確認する必要がある。

Fig. 1 に 1673 K で測定した $CaO, Na_2O, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, P_2O_5$ を含む各二元系における還元速度のガス流量依存性を見掛けの Sh と $Re^{0.66} Sc^{0.5}$ の関係として示す。Fig. 1 中の太い直線は(5)式の意味する。また、図中には純 Fe_1O 系²⁾の結果も同時に示した。Fig. 1 より、 Fe_1O に TiO_2 や酸性酸化物である SiO_2, P_2O_5 などを添加すると還元速度は減少し、これらの添加物は還元抑制効果を示すことがわかる。これらの系では純酸化鉄の場合と同様に、 $Re^{0.66} Sc^{0.5}$ が 20 から 30 以上 (ガス流量 2.5~3 l/min) で見掛けの Sh は一定値となり、ガス側物質移動抵抗は無視できる。しかしながら、 Fe_1O に塩基性酸化物である CaO, Na_2O を添加すると還元速度は著しく増大するため、その添加量の増加にともなうガス側物質移動の影響が相対的に大きくなる。 $Fe_1O-40 mol\% CaO$ 系で求められた見掛けの Sh は $Re^{0.66} Sc^{0.5}$ が 25 以下で(5)式に一致し、ガス側物質移動律速であるといえる。

以上の実験結果より、(5)式は本研究のような $CO-CO_2-Ar$ 系においても成立すると結論できる。したがって、以後の実験は還元ガス流量を 4 l/min 一定の条件で行い、ガス側物質移動抵抗が無視できない場合は

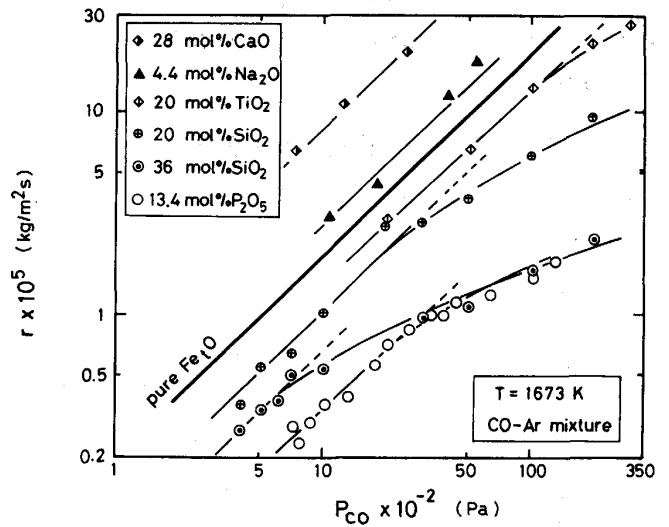


Fig. 2. Effect of liquid phase mass transfer on the apparent reduction rate of $Fe_1O-M_xO_y$ ($M_xO_y = CaO, Na_2O, TiO_2, SiO_2$ and P_2O_5) binary melts.

(5)式によりその影響を取り除いた。この時、全抵抗に対するガス側物質移動抵抗の割合が 70% を超える場合は計算誤差が大きくなるためデータから除外したが、大部分の実験でガス側物質移動抵抗の割合は 30% 程度以下であった。

3.3 液相内物質移動過程の影響

先に報告した固体鉄飽和溶融純酸化鉄の還元^{1)~3)}の場合には、酸化鉄の活量 (a_{Fe_1O}) 及び還元生成物である金属鉄の活量 (a_{Fe}) が常に 1 に保たれるために、液相内物質移動過程が無視できる利点があった。しかし、本研究のような多元系試料の場合は、総括還元速度に及ぼす液相内の物質移動過程の影響を考慮しなければならない。本研究では、この物質移動過程の影響は、試料中に反応物質の濃度勾配を生じさせないように還元速度を非常に小さくして測定を行うことによつてかなり低減できるものと考え、以下のような検討を行った。

Fig. 2 に実験温度 1673 K で求めた $CaO, Na_2O, TiO_2, SiO_2, P_2O_5$ を含む二元系における見掛けの還元速度、 r と還元ガス中の CO 分圧、 P_{CO} の関係を示す。Fig. 2 中の太い実線は、前報において界面化学反応律速の条件で測定された純 Fe_1O を結果を示すが、 r と P_{CO} の間には明瞭な 1 次の比例関係が認められ、次式の関係が成立する。

$$r = k' P_{CO} \text{ (Chemical reaction)} \dots\dots\dots (6)$$

一方、Fig. 2 中に示すように添加物を含む多元系においても、 P_{CO} が十分低い場合には(6)式の関係が成立する。これに反して P_{CO} が高くなり、ある臨界値を超

えると還元速度はこの1次の関係より徐々に偏倚し、 P_{CO} に独立な一定値に近づく傾向が認められた。すなわち、このような領域では還元速度のガス組成依存性は(6)式を用いて説明することはできない。

これらのことより、還元速度、 r が P_{CO} の1次に比例する領域では還元は界面化学反応過程によって支配されているが、 P_{CO} が高い領域では液相内物質移動過程が反応に寄与するために、(6)式の関係が満足されないものと考えられる。したがって、以後のすべての測定は、(6)式が成立するような低還元ガス分圧の領域で行った。

4. 界面化学反応速度の解析

本系のような気-液不均一反応系における界面化学反応速度は、ガス組成、試料組成、及び温度によって決定されると考えられる。本章ではこれら三つの因子についてそれぞれ検討する。

4.1 還元反応速度のガス組成依存性

前報²³⁾では、溶融純酸化鉄のCOによる還元反応速度は、温度一定の条件下において(7)式で表された。

$$r = k_a(P_{CO} - P_{CO_2}/K'_C) \dots\dots\dots (7)$$

すなわち、反応速度のガス組成依存性は $(P_{CO} - P_{CO_2}/K'_C)$ の形式で表されることを明らかにした。

Fig. 3に、本実験結果に対して(7)式を適応した1例として、 Fe_1O にCaO, Na_2O , SiO_2 , P_2O_5 を添加した各二元系、及び $Fe_1O-Na_2O-SiO_2$ 三元系で測定さ

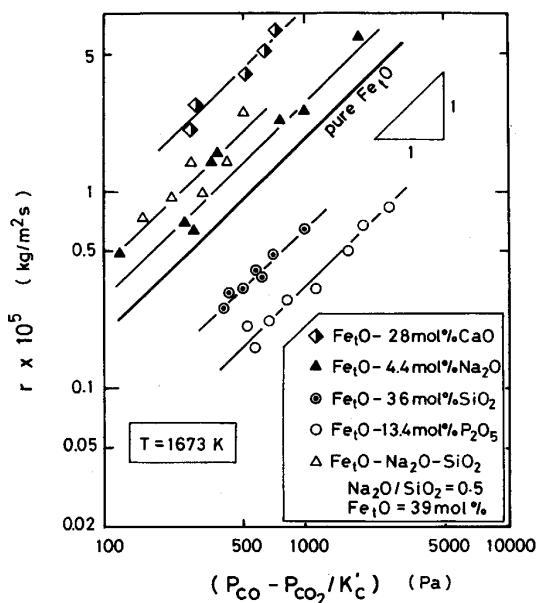


Fig. 3. Relationships between the apparent reduction rate and $(P_{CO}-P_{CO_2}/K'_C)$ in binary and ternary melts.

れた1673 Kにおける還元速度 r と $(P_{CO}-P_{CO_2}/K'_C)$ の関係を示す。Fig. 3より明らかなように、いずれの場合においても両者の間には良好な傾き1の直線関係が認められた。同様の結果が本研究で対象としたすべての系においても得られ、本研究の結果に対して(7)式の関係が成立することがわかった。すなわち、還元ガス組成によって決定される反応の駆動力は、本研究で対象とした試料系においても前報と同様に $(P_{CO}-P_{CO_2}/K'_C)$ の形式で与えられることを確認した。

Fig. 3において、同一の $(P_{CO}-P_{CO_2}/K'_C)$ で比較しても還元速度が試料系によって異なるのは、(7)式で定義される見掛けの還元速度定数、 k_a が試料の組成に依存して変化するためである。すなわち、 k_a 中には試料組成によって決定される反応の駆動力が含まれる。そこで、次に k_a の組成依存性について検討することにした。

4.2 還元反応速度の共存酸化物組成依存性

Fig. 4に、1673 K及び1723 Kで測定された溶融酸化鉄の還元速度定数、 k_a に及ぼす酸化物添加の影響を示す。 $Fe_1O-Al_2O_3$, Fe_1O-MgO , 及び Fe_1O-MnO 系では実験温度、1723 Kにおいても液相範囲が非常に狭いこともあり、 k_a に及ぼす Al_2O_3 , MnO , MgO 添加の影響は明瞭には認められない。一方、酸化鉄に TiO_2 を添

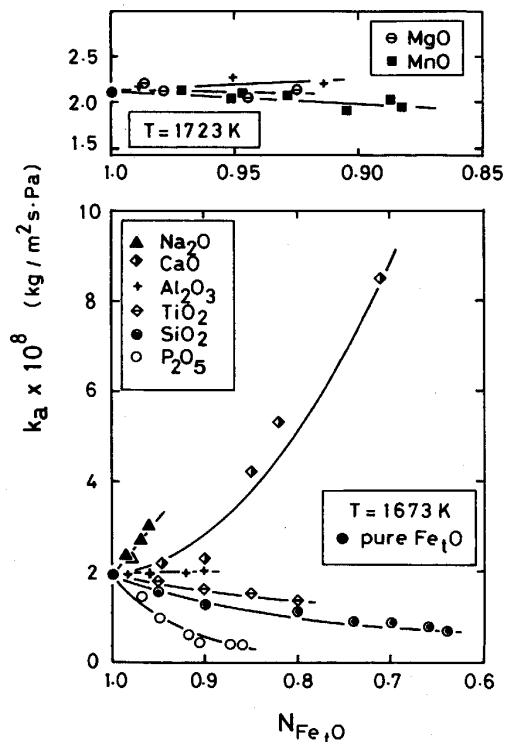


Fig. 4. Effect of additives on the apparent reduction rate constant, k_a , in binary melts.

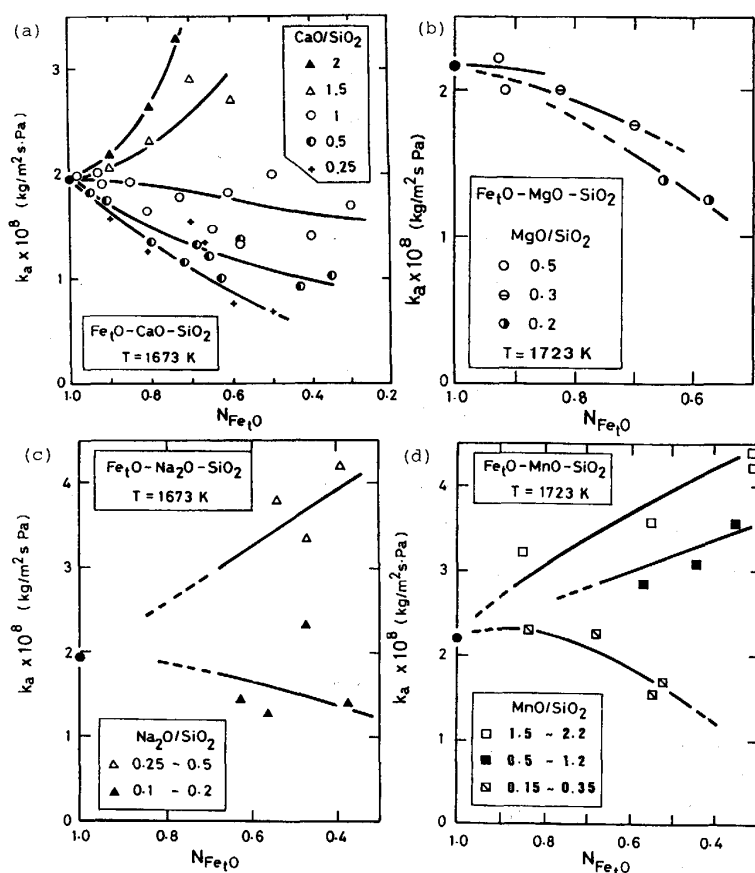


Fig. 5. Effect of basicity on the apparent reduction rate constant, k_a , in ternary melts..

加すると見掛けの還元速度定数, k_a はわずかに減少するが, 酸性酸化物である SiO_2 や P_2O_5 の添加によつて k_a は著しく小さくなり, 顕著な還元抑制効果を示すことがわかつた. その効果は SiO_2 に比較して P_2O_5 の方がかなり大きい. これらに反して, Fe_1O に Na_2O や CaO を添加すると k_a は増大し, これら塩基性酸化物は還元促進効果を示すことがわかつた.

溶融酸化鉄の還元速度が酸性酸化物の添加によつて抑制され, 塩基性酸化物の添加により逆に促進される現象は, 佐々木と相馬¹²⁾, SASAKI ら¹³⁾, *El-RAHAIBY* ら¹⁴⁾によつても報告されている. しかしながら, このような還元速度に及ぼす添加物の影響は, 酸化鉄の濃度や活量の変化で説明することはできず, むしろ系の塩基度と相関があると考えられた. そこで, k_a の塩基度依存性をさらに広い組成範囲にわたつて検討するために, $\text{Fe}_1\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y-\text{SiO}_2$ (M_xO_y : CaO , Na_2O , MgO , MnO)各三元系についても実験を行った.

Fig. 5 は, 各系で測定された k_a と Fe_1O 濃度の関係を各塩基度, $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ をパラメーターとして示したものである. 同一 Fe_1O 濃度で比較すると, いずれの系においても k_a は塩基度の増加とともに大きくなること

見掛けの還元速度定数, k_a の組成依存性を明らかにすることは, 溶融酸化鉄のガスによる還元反応機構を解明する上で必要不可欠であると考えられる. そこで, すべての試料における酸化鉄の活量, 塩基度, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比, 表面張力, 塩基度など, 種々の物理化学的因子と還元速度定数, k_a との対応関係について検討した. その結果, 著者らの前報³⁾にも示したように, k_a は試料中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比とよい対応関係にあることがわかつた. 溶融酸化鉄中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は, *CHIPMAN*¹⁵⁾ や *萬谷*¹⁶⁾らを始めとする多くの研究者が指摘しているように, 溶融酸化鉄の熱力学的性質を表す重要な物理化学的因子である. とくに, 先に示した塩基性酸化物の添加が還元速度を増大させる効果は, 塩基性酸化物が溶融酸化鉄中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比を増加させる現象とその傾向がよく一致している. そこで, 本研究において測定された各系における k_a を統一的に表すために, 試料中の FeO と $\text{FeO}_{1.5}$ 濃度をパラメーターとして用い, 重回帰分析によつて k_a と $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比の関係を求めた. その結果, k_a と試料中の FeO と $\text{FeO}_{1.5}$ 濃度の関係は, 次の(8)式で表されることがわかつた.

$$k_a = k_r' (N_{\text{FeO}_{1.5}}^2 / N_{\text{FeO}}^3)^{1/3} \dots \dots \dots (8)$$

Fig. 6 及び Fig. 7 に, 1673 K, 及び 1723 K にお

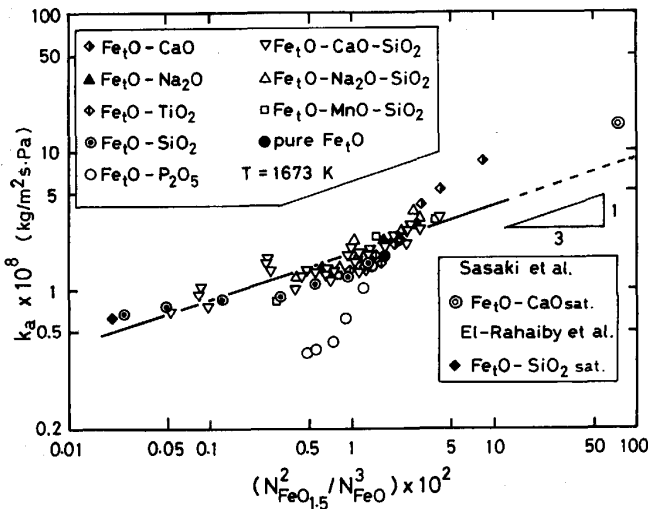


Fig. 6. Relationship between the apparent reduction rate constant and ferrous-ferric ratio in the melts at 1673 K.

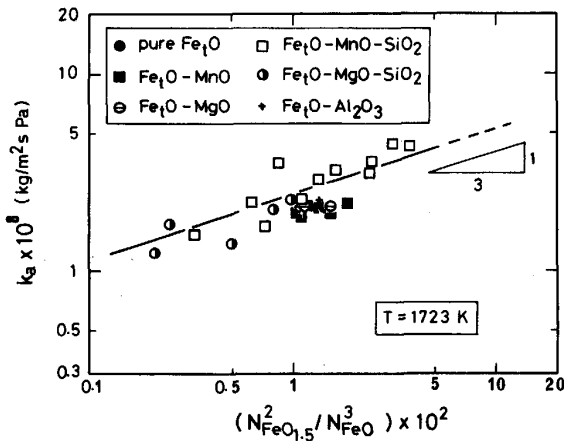


Fig. 7. Relationship between the apparent reduction rate constant and ferrous-ferric ratio in the melts at 1723 K.

る見掛けの速度定数, k_a と $(N^2_{FeO_{1.5}}/N^3_{FeO})$ の対数関係を示す。Fig. 6 中に示された $Fe_1O-P_2O_5$ 系を除いて、いずれの温度においても、 k_a と $(N^2_{FeO_{1.5}}/N^3_{FeO})$ の間には、傾き 1/3 の直線関係が成立し、(8)式によつてすべての実験結果を大略表すことができた。したがつて、試料組成によつて決定される還元反応の駆動力は $(N^2_{FeO_{1.5}}/N^3_{FeO})^{1/3}$ で表されることが実験的に明らかとなつた。しかし、この鉄イオン濃度比の項が持つ真の物理化学的意味を明らかとすることは現状では困難であり、今後の検討課題である。なお、唯一例外的であつた P_2O_5 系については後に詳しく述べることにする。

4.3 還元反応速度の温度依存性

本研究では、試料組成によつて決定される還元反応の

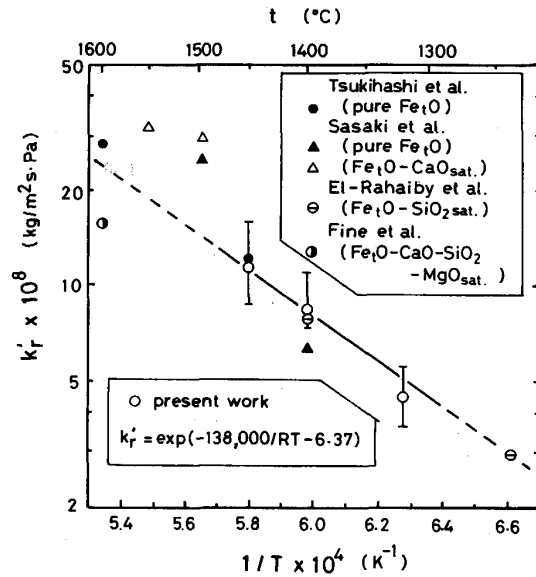


Fig. 8. Temperature dependence of the empirical chemical reaction rate constant.

駆動力を実験的に(8)式によつて推定し、結果を整理した。そこで、次に(8)式によつて定義される見掛けの反応速度定数, k_r の実験温度依存性について検討した。

Fig. 8 に、 k_r の対数と、温度の逆数の関係について示す。 P_2O_5 を含む系を除いたすべての実験結果より、 k_r の温度関数として(9)式が導かれた。

$$k_r = \exp(-138\,000/RT - 6.37) \dots\dots\dots (9)$$

(9)式より、見掛けの活性化エネルギーとして 138 kJ/mol が得られた。(7), (8), (9)式を組み合わせることにより、最終的に溶融酸化鉄の CO による還元反応速度に関する実験式が与えられる。

$$r = (N^2_{FeO_{1.5}}/N^3_{FeO})^{1/3} (P_{CO} - P_{CO_2}/K'_C) \cdot \exp(-138\,000/RT - 6.37) \dots\dots\dots (10)$$

本実験式は、1593 K から 1873 K において適用可能であると考えられる。

4.4 他の研究結果との比較

本研究結果と直接比較検討できる研究例は少ないが、最近溶融還元法に対する関心が高まるとともに、還元剤として固体炭素や還元性ガスを用いた実験室規模の基礎研究結果が数例^{12)~14)17)~22)} 報告されている。

Fig. 8 に、月橋ら²⁰⁾ が CO ガス輸送層を用いて測定した溶融純酸化鉄の還元速度の測定値を示す。前報で示したように、彼らの結果と本研究結果はよく一致している。

最近、SASAKI ら¹³⁾, EL-RAHAIBY ら¹⁴⁾ は同位体交換法を利用し、酸化鉄を含む種々の酸化物融体表面における CO と CO₂ 間の酸素交換速度を測定している。前報²³⁾

でも詳しく述べたように、彼らの測定結果より還元速度を推定することが可能である。Fig. 6 及び 8 中に示したように、彼らの結果と本実験結果はよく一致している。とくに、最近 EI-RAHAIBY らが報告しているように、彼らの測定値は Fe_2O_3 - SiO_2 系において全組成範囲で本研究結果と極めてよく一致している。このことは、溶融酸化鉄の CO による還元反応と、溶融酸化鉄表面における CO_2 の解離反応が同一機構で進行していることを示唆している。

FINE ら²²⁾ は、1873 K において MgO 飽和 Fe_2O_3 -CaO- SiO_2 -MgO 系の CO による還元反応速度を測定している。その結果を Fig. 8 中に示したが、本研究結果は FINE らの結果とよく一致している。彼らは、61 から 39 mol% の Fe_2O_3 濃度領域において還元速度は組成に独立な一定値をとると述べているが、BAN-YA と SHIM²³⁾ によると、この組成範囲では試料中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比はほぼ一定値であり、そのため還元速度は一定値を示したものと考えられる。

4.5 P_2O_5 による還元抑制効果

前節で述べたように、 P_2O_5 は溶融酸化鉄の CO による還元速度を著しく低下せしめるために、 k_a は (8) 式から予想される値よりかなり低い値となった。そこで、 P_2O_5 による還元抑制効果を確認するために、 Fe_2O_3 -CaO- SiO_2 三元系に P_2O_5 を最大 4 mol% まで添加し、還元速度に及ぼす P_2O_5 の影響を調べた。実験温度は 1643 K とした。本系では、固体鉄-溶融酸化物間のりん分配比が約 1500 と高く²⁴⁾、 P_2O_5 の還元や、鉄中へのりんの分配などの副次反応は無視できると考えられる。Fig. 9 に、本系試料において求められた k_a と P_2O_5 濃度の関係を示す。図中の破線は (10) 式による予想値を意味する。 P_2O_5 をわずか 4 mol% 添加すると、

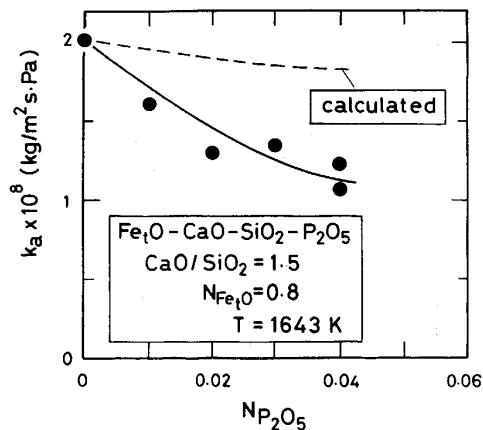


Fig. 9. Effect of P_2O_5 on the apparent reduction rate constant of Fe_2O_3 -CaO- SiO_2 melts at 1643 K.

k_a は P_2O_5 を含まない場合の約半分の値となった。すなわち、 P_2O_5 は溶融酸化鉄の CO による還元反応に対して著しい抑制効果を示し、 P_2O_5 を含む系に対しては (10) 式は適用できないと結論される。

PAL ら²⁵⁾ は、 PbO - SiO_2 系融体中の PbO の H_2 による還元速度を測定し、 P_2O_5 の添加によつて還元速度が著しく低下すると報告している。また、KOZAKEVITCH²⁶⁾ によつて P_2O_5 は溶融酸化鉄の表面張力を著しく減少させる酸化物であることが認められている。したがつて、 P_2O_5 は強い表面活性剤として作用するために溶融酸化鉄の還元速度を低下せしめるものと推定される。しかし、その吸着挙動の定量的取扱いについては今後の課題である。

4.6 陰イオン種の影響

Fig. 10 に、還元反応速度に及ぼす陰イオン種の影響を調べる目的で、1673 K において測定された Fe_2O_3 -FeS 二元系、 Fe_2O_3 -CaO- CaCl_2 及び Fe_2O_3 -CaO- CaF_2 三元系における k_a と FeS, CaCl_2 及び CaF_2 濃度の関係を示した。 Fe_2O_3 - FeCl_2 、 Fe_2O_3 - FeF_2 各二元系では、 FeCl_2 、 FeF_2 の蒸発が激しく実験が不可能であるため、CaO を 28 mol% 共存させた三元系を対象とした。 Fe_2O_3 -FeS 系では、FeS 濃度の増加に伴つて k_a はわずかながら減少するが、その程度は非常に小さい。実験値のばらつきを考慮すれば、本実験範囲内では FeS は溶融酸化鉄の還元速度に対して影響を与えないと考えられる。一方、 Fe_2O_3 -CaO 系に CaCl_2 を添加すると k_a はわずかに減少するが、 CaF_2 を添加すると k_a は増加する傾向が認められる。IWASE ら⁹⁾、CHAVEZ ら¹⁰⁾ によると、 Fe_2O_3 -CaO 系に CaCl_2 を添加すると $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

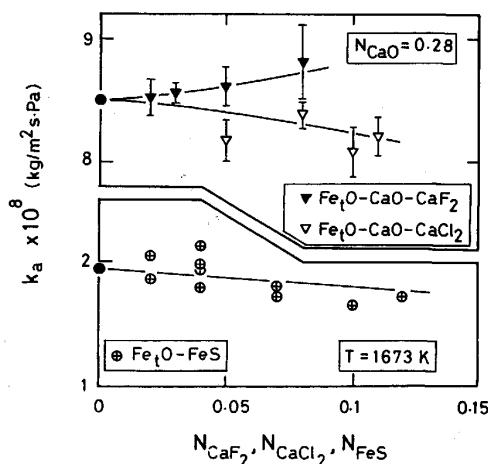


Fig. 10. Effect of fluoride, chloride or sulfide on the apparent reduction rate constant of Fe_2O_3 -CaO- CaF_2 , Fe_2O_3 -CaO- CaCl_2 ternary or Fe_2O_3 -FeS binary melts.

比はわずかに減少するが、CaF₂ の添加によつて増加すると報告されており、Fig. 10 に示した結果と同じ傾向である。したがつて、溶融酸化鉄の CO 還元反応に対して、共存陰イオン種の寄与は小さく、特異な現象は認められないことが明らかとなつた。

5. 結 言

純鉄るつば中で溶融した酸化鉄の CO による還元速度を熱天秤を用いて測定し、還元における界面化学反応速度に及ぼす添加物の影響について研究した。

本研究で得られた知見を以下に要約する。

1) 溶融酸化鉄の CO による還元反応速度に及ぼすガス組成依存性は前報と同一形式の(8)式で表される。

2) (8)式で定義される見掛けの速度定数、 k_a は酸性酸化物の添加によつて減少し、塩基性酸化物の添加により逆に増加する。これらの現象は、酸化鉄の活量の変化では説明できず、むしろ Fe³⁺/Fe²⁺ 比に依存する。

3) 溶融酸化鉄の CO による還元反応速度を(10)式によつて統一的に表すことができた。

4) P₂O₅ は、溶融酸化鉄の還元速度を著しく低下せしめ、還元抑制効果を示す。したがつて、P₂O₅ を含む系に対しては上記の速度式を適用することはできない。

5) 溶融酸化鉄の還元速度に及ぼす共存陰イオン種の影響は小さく、特異な現象は認められない。

終わりにあたり、有益な御助言、御協力を賜つた日野光元、石井不二夫両工学博士、本津 正技官(東北大学工学部)、G. R. BELTON 博士(B. H. P.)、佐々木康博士(日新製鋼)、柴田 尚工学修士(日本製鋼所)、菅野正登(日本冶金工業)、高橋芳(昭和アルミ)両工学士に深く感謝します。本研究の遂行にあつては昭和 59、60 年度文部省科学研究費補助金(一般研究 C)、また、著者の一人は日本鉄鋼協会より昭和 60 年度石原・浅田研究助成金の御援助を受けた。付記して感謝の意を表します。

記 号

r : 還元速度 (kg/m²s)
 k' : P_{CO} に関する 1 次反応速度定数 (kg/m²s Pa)
 k_a : (7)式で定義される還元速度定数 (kg/m²s Pa)
 k'_a : (8)式で定義される反応速度定数 (kg/m²s Pa)
 K'_H : 試料と平衡する気相中の H₂O/H₂ 比 (—)
 K'_C : 試料と平衡する気相中の CO₂/CO 比 (—)
 R : 気体定数 (=8.314 J/mol K)
 P : ガス分圧 (Pa), T : 温度 (K)

W_o : 試料重量 (kg), t : 反応時間 (s)
 S : 試料界面積 (m²), a_i : i 成分の活量 (—)
 N_i : i 成分のモル分率 (—)
 Sh : Sherwood 数¹⁾ (—)
 Re : Reynolds 数¹⁾ (—)
 Sc : Schmidt 数¹⁾ (—)

文 献

- 1) 萬谷志郎, 井口泰孝, 長坂徹也: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1689
- 2) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 204
- 3) T. NAGASAKA, Y. IGUCHI and S. BAN-YA: Process Tech. Proc. Iron Steel Soc., 6 (1986), p. 669
- 4) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
- 5) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 853
- 6) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
- 7) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1765
- 8) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 476
- 9) M. IWASE, N. YAMADA, E. ICHISE and H. AKIZUKI: Trans. Iron Steel Soc. AIME, 5 (1984), p. 53
- 10) F. CHAVEZ, 井上 亮, 水渡英昭, 大谷正康: 日本金属学会誌, 49 (1985), p. 1088
- 11) 三浦 聖: 東北大学工学部卒業論文(1983年3月), 菊地淳, 谷口尚司, 荒井克彦: 日本金属学会講演概要秋季大会(1984年), p. 474
- 12) 佐々木康, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 376
- 13) Y. SASAKI, S. HARA, D. R. GASKELL and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, 15 (1984), p. 563
- 14) S. K. EL-RAHAIBY, Y. SASAKI, D. R. GASKELL and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, 17 (1986), p. 307
- 15) J. CHIPMAN and L. C. CHANG: Trans. AIME, 185 (1949), p. 191
- 16) 萬谷志郎: 学振 19 委-No. 10395 (昭和 57 年 5 月)
- 17) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1363
- 18) I. D. SOMMERVILLE, P. GRIEVESON and J. TAYLOR: Ironmaking Steelmaking, 7 (1980), p. 25
- 19) K. KATO, Y. SASAKI and T. SOMA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 17 (1977), p. 533
- 20) 月橋文孝, 加藤公雄, 大塚研一, 相馬胤和: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 750
- 21) 片山英司, 田口整司, 槌谷暢男: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2279
- 22) H. A. FINE, D. MEYER, D. JANKE and H-J. ENGELL: Ironmaking Steelmaking, 12 (1985), p. 157
- 23) S. BAN-YA and J-D. SHIM: Can. Metall. Quarterly, 23 (1983), p. 319
- 24) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1747
- 25) U. B. PAL, T. DEBROY and G. SIMKOVICH: Metall. Trans. B, 14 (1983), p. 693
- 26) P. KOZAKEVITCH: Rev. Metall., 46 (1949), p. 505