

© 1992 ISIJ

 ///////////////  
 論 文  
 ///////////////

## 鉄鉱石粉の熱分解反応速度

肖 興国\*・清水 正賢\*<sup>2</sup>・稲葉 晋一\*<sup>2</sup>

## Thermal Decomposition Rate of Fine Iron Ore

Xing-guo XIAO, Masakata SHIMIZU and Shin-ichi INABA

## Synopsis:

In order to clarify the thermal decomposition behavior of fine iron ore which is injected into the raceway of a blast furnace, thermal analyses of fine iron ore have been made under various atmospheric conditions ( $N_2$ ,  $CO_2$ , air,  $O_2$  and  $N_2 + O_2$  with different oxygen concentrations from 1% to 25%), particle size (average dia. : 55, 155 and 325  $\mu m$ ) and heating rate (0.033, 0.167 and 0.33 K/s). A kinetic analysis of the reaction ( $3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + 1/2O_2$ ) has been made based on measured thermalgravimetric curves by the Coats' method. Its results show that the reaction rate could be described by a second order reaction rate equation with relation to unreacted degree.

$$d\alpha/dt = k(1 - \alpha)^2$$

$$k = \exp(A - E/RT)$$

Furthermore it was found that the starting temperature ( $T_{D1}$ ) and the kinetic behavior of the reaction were independent of the particle size in the range from 55 to 325  $\mu m$ . However, they were strongly affected by the oxygen potential of the gas atmosphere. Empirical equations to estimate  $T_{D1}$ ,  $E$  and  $A$  were obtained as a function of  $P_{O_2}$  in the gas atmosphere as follows:

$$T_{D1} = 75560 / \{ 44.56 - \ln [ P_{O_2} / (1.013 * 10^5) ] \}$$

$$E = 20730 / \{ 6.543 - \ln [ P_{O_2} / (1.013 * 10^5) ] \}$$

$$A = \{ 14.43 + \ln [ P_{O_2} / (1.013 * 10^5) ] \} * 10^2 / 6.9306$$

Using these equations, the thermal decomposition processes of iron ore were analyzed under various conditions and the results coincided well with our experimental results. Under heating conditions simulating raceway in a blast furnace, it was predicted that the injected fine iron ore could be almost decomposed from  $Fe_2O_3$  to  $Fe_3O_4$  in the raceway.

**Key words:** thermal decompositions; iron ore; thermal analysis; kinetic analysis; injection of fine ore; raceway; blast furnace.

## 1. 緒 言

高炉の羽口から粉鉱石あるいは粉鉱石と微粉炭を同時に吹き込む新しい高炉操業技術の開発が各社で注目されている<sup>1)~8)</sup>。羽口からの微粉炭吹込みに関しては、レースウェイ域での微粉炭の高速燃焼反応に関する数学モデルや燃焼実験結果がいくつか発表され、燃焼挙動がかなり明確になってきている<sup>9)10)</sup>。一方、レースウェイ域に吹き込まれた粉鉱石の挙動については、Si低減のための脱珪反応についての考察、あるいは小型実験炉および数式モデルによる粉鉱石吹込み限界量の推定が行われているのみで<sup>11)12)</sup>、レースウェイ内での反応挙動についての速度論的検討は十分ではない。高炉レースウェイ内のガスサンプリング結果<sup>9)13)</sup>によれば、羽口から流入し

た熱風はコークスなどの燃焼により、酸素分圧が下がり、温度が急速に上昇し、最高温度に達したのち、徐々に温度が下がり、その組成が還元性に変化していく。このようなレースウェイ内に粉鉱石を吹き込んだ場合、粉鉱石の反応挙動を熱力学的に考察すると、急速な昇温とともに鉱石中の  $Fe_2O_3$  はまず熱分解反応によって、 $Fe_3O_4$  に変化し、その後、還元が進行するものと予想される。 $Fe_2O_3$  の熱分解に関する従来の研究<sup>14)~18)</sup>はその多くが熱力学的検討に留まっており、速度論的な研究は見られない。レースウェイ内での羽口から吹き込まれた粉鉱石の反応挙動を解明し、適正な吹込み条件を検討していくためには、還元に先立って進行すると予想される粉鉱石の熱分解挙動を速度論的に解明することが重要と考えられる。

平成3年4月本会講演大会にて発表 平成3年4月26日受付 (Received Apr. 26, 1991)

\* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

\*<sup>2</sup> (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of iron ore (mass%).

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Combined water	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
89.66	2.80	0.41	3.80	2.39

そこで、示差熱天秤を用いて、ガス種、酸素分圧、粉鉱石粒度および昇温速度などが異なる条件下で粉鉱石の熱分析を行い、粉鉱石の熱分解反応について速度論的に検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

実験にはオーストラリア産のハマスレー鉄鉱石を用いた。Table 1 にその化学分析値を示す。鉱石は粉碎後、粒径 45~55, 150~160 および 300~355 μm の三種類に分級して実験に供した。また、雰囲気調整用ガスとして、酸素、窒素、空気、CO<sub>2</sub> および酸素濃度の異なる N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の混合ガス (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 99/1, 95/5, 90/10, 85/15, 75/25) を用いた。

### 2.2 実験方法

理学電機(株)製熱分析装置(高温型 TG-DTA 8078G2)を用い、所定のガス雰囲気下で定速昇温時の熱分析を行った。測定に際しては、二槽からなるアルミナ製ホルダー(内径 0.0037 m)の片方に約 0.03 g の粉鉱石を、また、もう一方には標準物質(α-アルミナ)を層高約 0.002 m に充填した。ホルダー下部から雰囲気調整用ガスを約  $2.5 \times 10^{-6}$  Nm<sup>3</sup>/s (ホルダー位置でのガスの空塔流速は標準状態で約  $7.2 \times 10^{-3}$  m/s) 流しつつ、所定の昇温速度(常温から 1773 K まで約 0.033, 0.167 と 0.33 K/s の三水準)で加熱した。試料側の温度(T 曲線)および試料側と標準物質側との起電力差(DTA 曲線)を Pt87 Rh 13-Pt 熱電対を用いて測定した。これら実験条件のうち、特に試料の充填量については、熱分解反応が拡散および伝熱に律速されず、しかも測定精度上問題のないことを考慮して設定した。

## 3. 実験結果

Fig. 1 に粉鉱石の熱分析によって得られた TG (熱重量変化) と DTA (示差熱分析) 曲線の一例を示す。図中の昇温曲線(T)は試料ホルダー側の温度変化である。TG 曲線には三つの重量変化部が現れる。773 K 以下の領域に現れる二つの重量変化部は脱結晶水、1573 K 以上の領域に現れる重量変化部は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱分解反応に相当すると考えられる。また、熱分解反応が開始すると DTA 曲線が急激に変化し、この変化幅から反応の

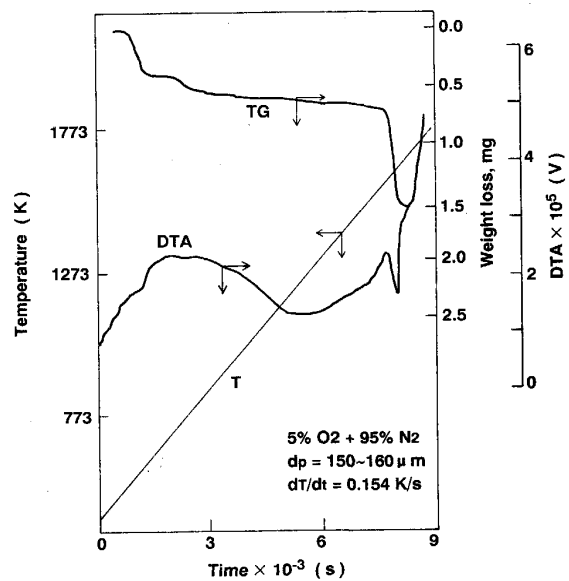


Fig. 1. An example of recorded TG and DTA curves.

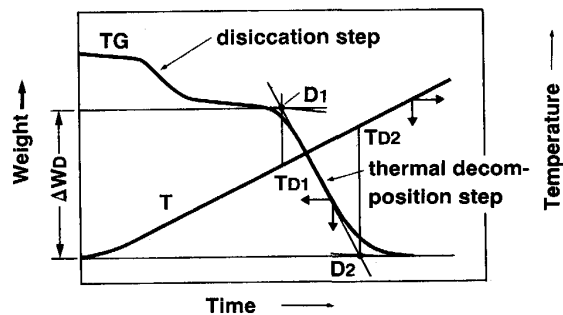
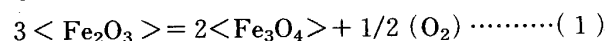


Fig. 2. The determination method of start and end moments for reactions from a TG curve.

律速因子を推定することができる。Fig. 1 および他の実験条件下での DTA 曲線の変化幅を温度差に換算すると 0.2~1.2 K 程度であった。したがって、本実験条件下では熱分解反応に及ぼす伝熱の影響は小さく、見掛け上、反応律速であると判断される。Fig. 2 に示した方法で、TG 曲線から熱分解反応の開始温度 ( $T_{D1}$ ) と終了温度 ( $T_{D2}$ ) および重量減少量 ( $\Delta W_D$ ) が求められる。15 種類の実験条件から得られた TG 曲線の解析結果を実験条件とともにまとめて、Table 2 に示した。

鉄鉱石中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱分解反応については次の反応式が考えられる。



ここで、鉄鉱石の熱分解率を次式で定義する。

$$\alpha = (N^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - N^t_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) / N^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \dots\dots (2)$$

分解前の鉱石中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の重量を  $W_0$  とし、熱分解に伴う重量変化を  $\Delta W_t$  とすると、反応に関する物質の分

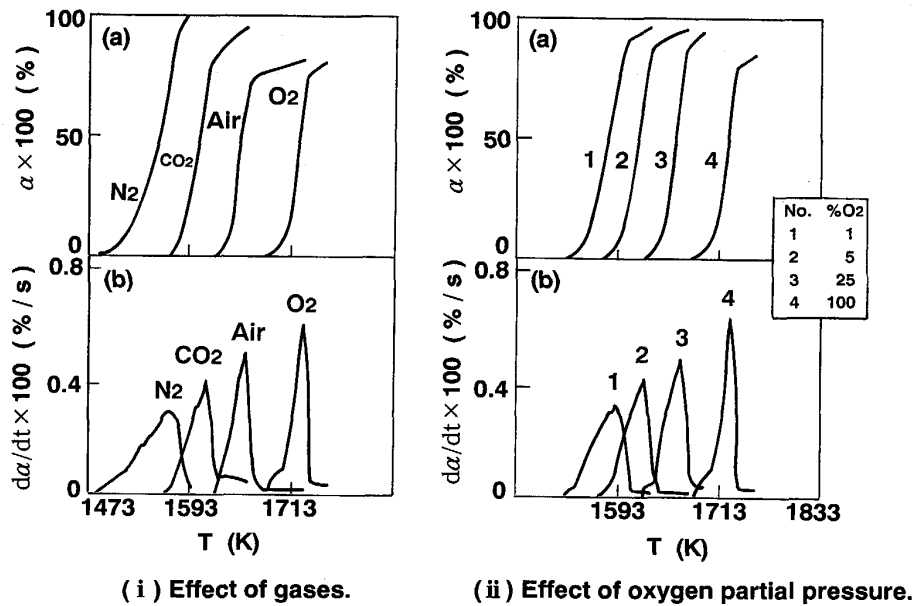


Fig. 3 Kinetic characteristics of the thermal decomposition reaction of iron ore at gases flow or oxygen partial pressures.  
 (a)  $\alpha$  vs.  $T$  (b)  $da/dt$  vs.  $T$  ( $dp=150\sim 160 \mu\text{m}$ ,  $dT/dt=0.167 \text{ K/s}$ )

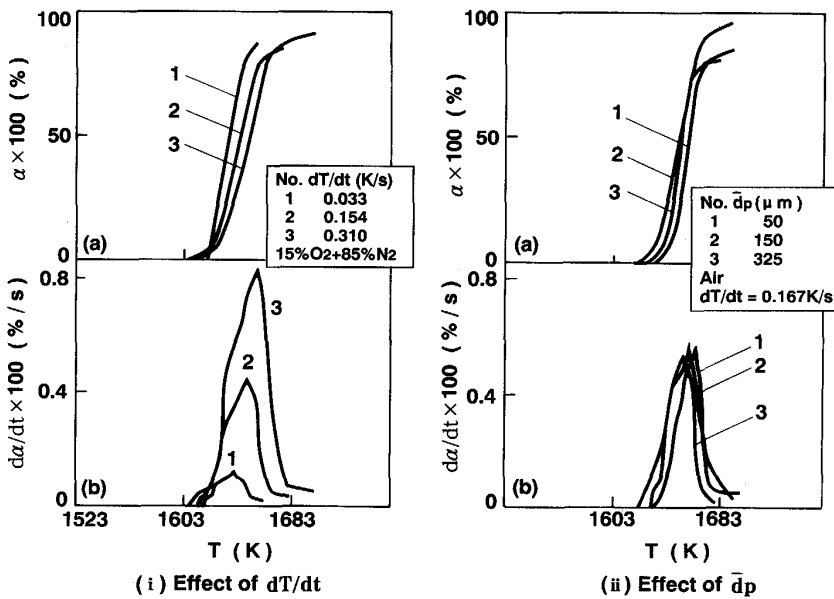


Fig. 4. Kinetic characteristics of the thermal decomposition reaction of iron ore at different  $dT/dt$  and  $dp$ .  
 (a)  $\alpha$  vs.  $T$  (b)  $da/dt$  vs.  $T$

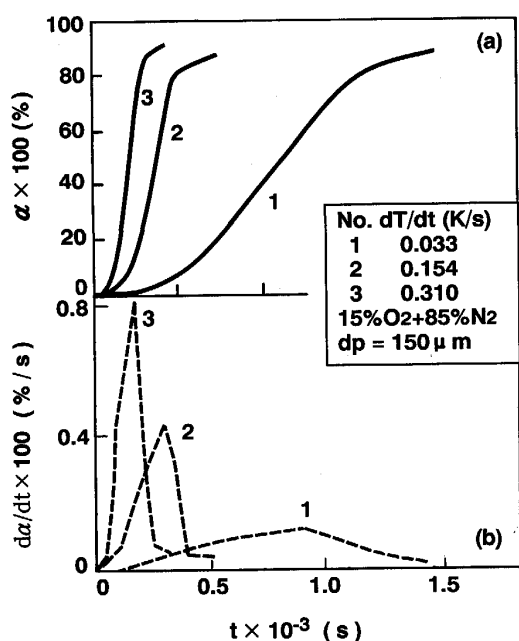
子量を考慮して次式が得られる。

$$\alpha = 29.95 \Delta W_i / W_0 \dots\dots\dots (3)$$

(3)式を適用することによって各 TG 曲線に対する  $\alpha$  と  $T$  (あるいは  $t$ ) の関係が計算できる。Fig. 3, Fig. 4 には異なるガス種 ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , 空気および  $\text{O}_2$ ) と酸素濃度 (1% から 100% まで) 雰囲気, および異なる昇温速度と粒度に対して得られた  $\alpha$  および  $da/dt$  と温度  $T$  との関係を示した。また, Fig. 5 には異なる昇温速度の条件下で得られた  $\alpha$  および  $da/dt$  と時間  $t$  との関係を示した。

Table 2 および Fig. 3~Fig. 5 の結果から, 鉄鉱石の熱分解挙動として以下の特性が見いだされた。

- 1) 熱分解反応に及ぼす粒径の影響は小さい。
- 2) 分解温度, 分解速度および最終分解率は雰囲気ガス種類と酸素ポテンシャル ( $P_{\text{O}_2}$ ) によって変化する。
- 3) 熱分解温度および反応速度は雰囲気が  $\text{N}_2, \text{CO}_2$ , 空気,  $\text{O}_2$  の順に, また, 酸素分圧が高くなるにしたがって上昇し, 最終分解率は逆に低下傾向を示す。
- 4) 昇温速度は分解開始温度にはほとんど影響しない。しかし, 分解終了温度は昇温速度の増大とともに高



(a)  $\alpha$  vs.  $t$  (b)  $da/dt$  vs.  $t$

Fig. 5. Decomposition curve at different rising rate of temperature.

温側に移行し、分解速度も著しく大きくなる。また、熱分解の起こる時間範囲から見ると、昇温速度が増大するほど、熱分解の開始と終了が早くなる。さらに、分解速度曲線が狭くなり、そのピークが高くなる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 鉄鉱石の熱分解温度

$Fe_2O_3$  の熱分解温度に及ぼす酸素分圧の影響は熱力学的に予測可能である。反応式(1)の標準 Gibbs エネルギー変化と平衡定数は次式で与えられる。

Table 2. Experimental conditions and results.

Run No.	Conditions			Results		
	$dT/dt$ (K/s)	Gas	$dp$ ( $\mu m$ )	$T_{D1}$ (K)	$T_{D2}$ (K)	$\Delta W_D$ (mg)
1	0.151	N <sub>2</sub>	45~55	1526	1588	0.95
2	0.156	N <sub>2</sub>	150~160	1518	1582	0.91
3	0.153	N <sub>2</sub>	300~355	1515	1575	0.93
4	0.149	CO <sub>2</sub>	150~160	1576	1619	0.86
5	0.151	Air	45~55	1641	1669	0.75
6	0.156	Air	150~160	1633	1665	0.74
7	0.156	Air	300~355	1640	1668	0.78
8	0.153	1% O <sub>2</sub> +99% N <sub>2</sub>	150~160	1546	1605	1.12
9	0.151	5% O <sub>2</sub> +95% N <sub>2</sub>	150~160	1588	1628	0.85
10	0.154	10% O <sub>2</sub> +90% N <sub>2</sub>	150~160	1605	1646	0.80
11	0.033	15% O <sub>2</sub> +85% N <sub>2</sub>	150~160	1620	1646	0.77
12	0.154	15% O <sub>2</sub> +85% N <sub>2</sub>	150~160	1621	1658	0.78
13	0.310	15% O <sub>2</sub> +85% N <sub>2</sub>	150~160	1624	1667	0.78
14	0.153	25% O <sub>2</sub> +75% N <sub>2</sub>	150~160	1638	1675	0.80
15	0.163	O <sub>2</sub>	150~160	1705	1730	0.75

$$\Delta G^\circ = a + bT \dots \dots \dots (4)$$

$$K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = (P_{O_2}, e)^{1/2} \dots \dots \dots (5)$$

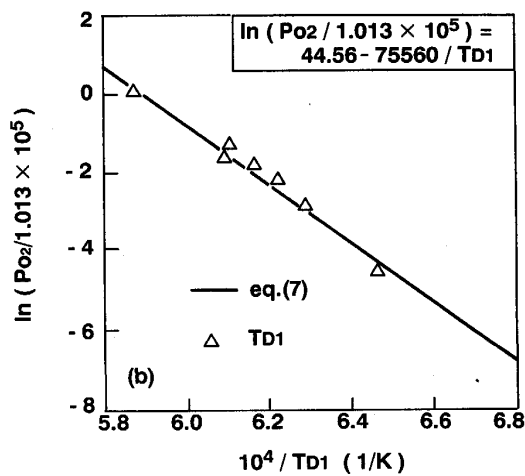
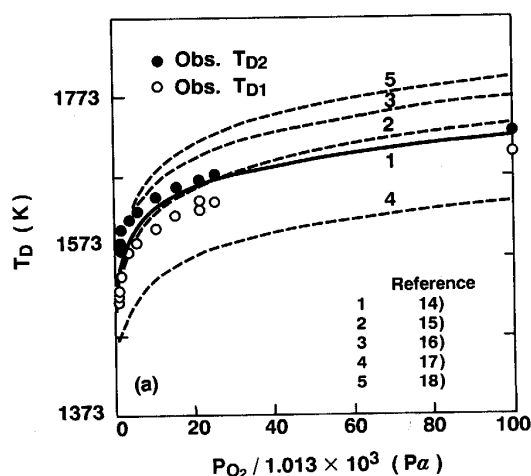
$P_{O_2}, e$  は酸素の平衡分圧、 $a$  と  $b$  は常数である。

(4), (5)式から求めた  $Fe_2O_3$  の熱分解温度 ( $T_D$ ) の曲線<sup>14)~18)</sup>と実験で得られた  $T_{D1}$  および  $T_{D2}$  を酸素分圧の関数として Fig. 6 (a) に示す。研究者により、熱力学的な  $a$  と  $b$  の値が異なるため、曲線は大きくばらついている。また、 $T_{D1}$  については各曲線とも実測値と比較して約 20 K 以上のずれを有している。そこで、実験結果を用いて、鉄鉱石の熱分解開始温度と酸素分圧の関係について解析した。

(4)式と(5)式から次式が導かれる。

$$\ln(P_{O_2}, e) = a' + b'/T \dots \dots \dots (6)$$

(6)式において、 $\ln(P_{O_2}, e)$  と  $1/T$  は直線関係にあるので、空気、酸素および異なる濃度の  $N_2$  と  $O_2$  の混



(a) Composition between observed  $T_{D1}, T_{D2}$  and thermodynamic calculating curves  
 (b) The linear correlation between  $\ln(P_{O_2})$  and  $T_{D1}$

Fig. 6. Thermal decomposition temperatures of iron ore at different oxygen partial pressure.

合ガス雰囲気中で得られた  $1/T_{D1}$  および対応する  $\ln(P_{O_2})$  をプロットすると Fig. 6 (b) が得られた。また、図中の直線は最小自乗法により求めた回帰線である。その直線は (7) 式で示され、相関関数は 98.9% である。

$$T_{D1} = 75\,560 / [44.56 - \ln [P_{O_2} / (1.013 \cdot 10^5)]] \quad (7)$$

4.2 鉄鉱石の熱分解反応に関する速度論解析

異なるガス雰囲気および昇温速度下での熱分解反応について速度論的に解析した。解析にあたっては、固体→気体の不均一系分解反応に対する従来の解析手法<sup>19)~22)</sup>を用いた。未反応率の  $n$  次反応と仮定すると反応速度は次式で与えられる。

$$da/dt = k(1 - a)^n \quad (8)$$

熱分解反応速度が気相中の酸素分圧に依存することは実験データより明白であり、式中に酸素分圧の項を含めるべきではあるが、ここでは、従来使用されている簡便な解析法を適用するため、その項を (8) 式中には含めなかった。したがって、(8) 式中の  $k$  は見かけの反応速度定数であり、 $k$  に酸素分圧の影響も含まれることになる。

見かけの反応速度定数が Arrhenius 型の式で表現できるとすると、

$$k = \exp(A - E/RT) \quad (9)$$

(8) 式と (9) 式より、

$$da/dt = \exp(A - E/RT)(1 - a)^n \quad (10)$$

未反応率  $(1 - a)$  を  $X$  と置くと、

$$-dX/dt = -(dX/dT)(dT/dt) = \exp(A - E/RT) X^n \quad (11)$$

定速昇温であるので (11) 式を書き換えれば、

$$-dX/dT = (1/B) \exp(A - E/RT) X^n \quad (12)$$

ここで  $B$  は昇温速度  $(dT/dt)$  である。Coats<sup>22)</sup> により提案された積分法を用いて、(12) 式を変数分離し積分すれば、

$$-\int dX/X^n = (1/B) \int \exp(A - E/RT) dT \quad (13)$$

(13) 式の右辺を級数展開し、第三項以降を無視すると次式が得られる。

$n \neq 1$  の場合

$$\ln[(1 - X^{1-n})/T^2(1 - n)] = \ln[(e^A R/BE)(1 + 2RT/E)] - E/RT \quad (14)$$

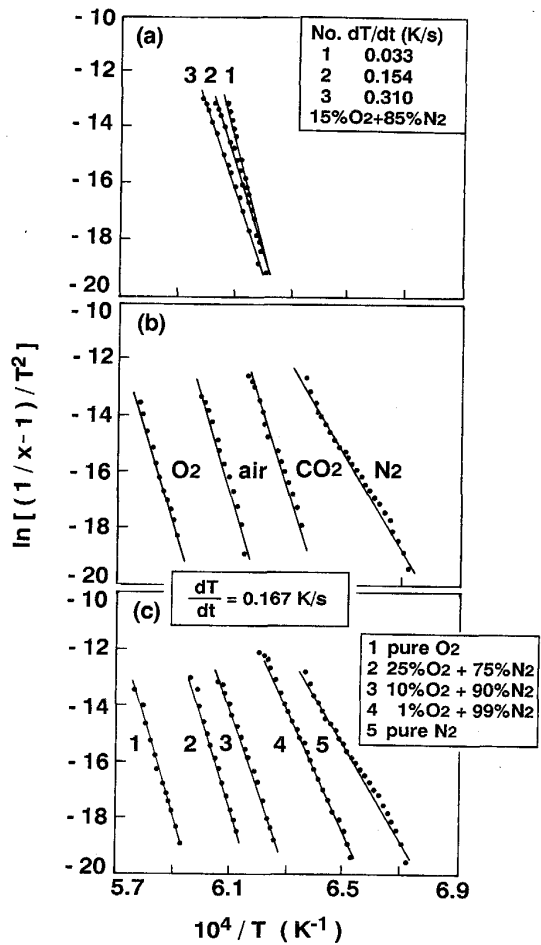
$n = 1$  の場合

$$\ln(-\ln X/T^2) = \ln[(e^A R/BE) \cdot (1 + 2RT/E)] - E/RT \quad (15)$$

一般の化学反応では  $2RT/E \ll 1$  の条件を満足するので、(14) 式と (15) 式の右辺第一項はほぼ定数であると見

なせる。そこで、反応次数  $n$  を仮定して実測データから (14) 式あるいは (15) 式の左辺を計算し、これを  $1/T$  に対してプロットすると、仮定した  $n$  が正しければ直線が得られ、その勾配から  $E$  の値が得られる。また、切片から  $A$  のおおよその値が推定できる。

以上の方法でハマスレー鉄鉱石の TG 曲線を解析した。Fig. 7 に示すように、実測データは異なる実験条件においても、 $n = 2$  の場合に (14) 式の直線関係をほぼ満足することが判明した。各条件に対する直線の勾配と切片から求めた  $A$  と  $E$  の値を Table 3 にまとめて示す。 $E$  と  $A$  の値は雰囲気中の酸素分圧が高くなるにしたがって上昇する。純酸素雰囲気中の  $E$  の値が約 2770 kJ/mol と非常に大きい値であり、純窒素雰囲気中のそれは前者の約半分程度である。また、 $O_2 + N_2$  系では、酸素濃度が 5% 以上になると、 $A, E$  共に上昇率が小さくなっている。さらに、15%  $O_2 + 85\% N_2$  雰囲気中での昇温



(a) Different rising rate of temperature  
 (b) Different gas  
 (c) Different oxygen partial pressure  
 $dp = 150 \sim 160 \mu m$   
 Fig. 7. Kinetic analysis under different conditions.

Table 3.  $E$  and  $A$  obtained by Eq. (14) (Coats method).

Gas	$dT/dt$ (K/s)	$E$ (kJ/mol)	$A$
N <sub>2</sub>	0.156	1 390	105
CO <sub>2</sub>	0.149	2 620	192
Air	0.156	2 750	196
O <sub>2</sub>	0.163	2 770	189
1% O <sub>2</sub> +99% N <sub>2</sub>	0.153	1 800	132
5% O <sub>2</sub> +95% N <sub>2</sub>	0.151	2 330	169
10% O <sub>2</sub> +90% N <sub>2</sub>	0.154	2 480	178
15% O <sub>2</sub> +85% N <sub>2</sub>	0.033	3 260	234
15% O <sub>2</sub> +85% N <sub>2</sub>	0.154	2 550	182
15% O <sub>2</sub> +85% N <sub>2</sub>	0.310	2 310	165
25% O <sub>2</sub> +75% N <sub>2</sub>	0.153	2 580	183

速度の影響をみると、両者とも昇温速度の増大とともに低下し、その低下率は昇温速度の増大とともに減少傾向を示している。また、すべての  $E$  の値は一般の化学反応の活性化エネルギーと比べて非常に大きい値となっており、鉄鉱石の熱分解反応速度は温度の上昇にしたがって急速に増大することが考えられる。

ここで、N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> 混合ガスおよび純酸素雰囲気における  $E$  と  $A$  に及ぼす酸素分圧の影響について解析した。昇温速度：約 0.15~0.167 K/s、鉱石粒度：155 μm

の場合、 $E$  と  $A$  は酸素分圧に対して Fig. 8~9 の (a) のように示され、図 (b) より、次の回帰式が得られた。

$$E = 20\,730 / \{6.543 - \ln [P_{O_2} / (1.013 \times 10^5)]\} \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$A = \{14.43 + \ln [P_{O_2} / (1.013 \times 10^5)]\} \times 10^2 / 6.931 \quad \dots\dots\dots(17)$$

5. 熱分解反応の予測

(10)式を変数分離して積分すると次式が得られる。

$$\alpha = 1 - 1 / [1 + \int_0^t \exp (A - E/RT) dt] \quad \dots\dots\dots(18)$$

温度  $T$  と時間  $t$  の関係が与えられれば、4・2 で得られた  $A$  と  $E$  を(18)式に代入し、数値積分することにより任意の昇温過程での熱分解反応が予測できる。この方法で推算した結果と実験結果との比較を Fig. 10 と Fig. 11 に示す。ただし、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> および空気の場合には Table 3 の  $E$  と  $A$  の値を使用した。両者は分解率が約 80% までの領域においてほぼ一致することから、本研

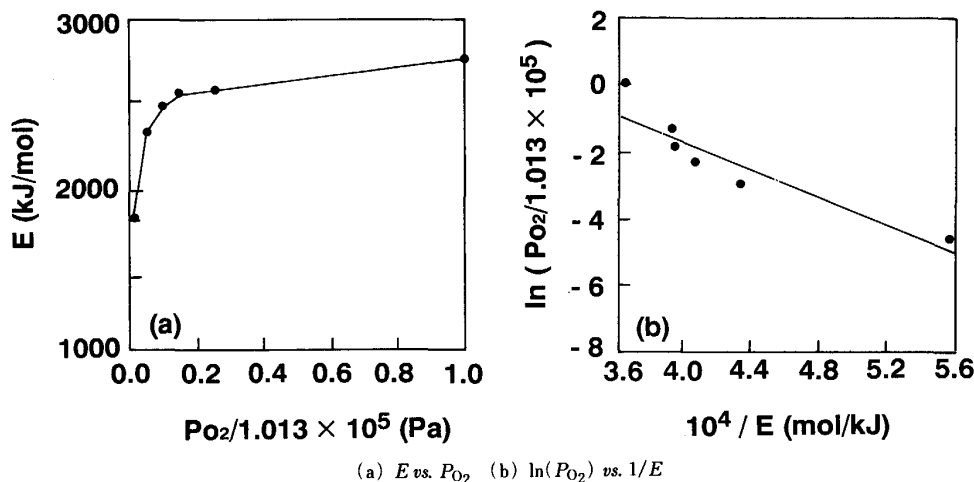


Fig. 8. Relationship between  $E$  and oxygen partial pressure.

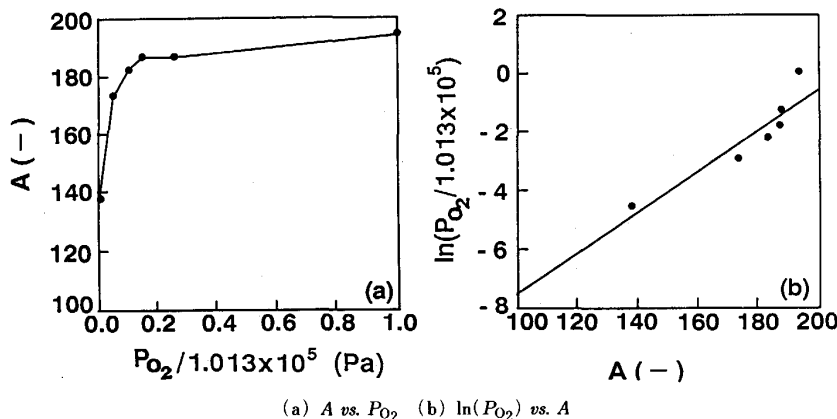
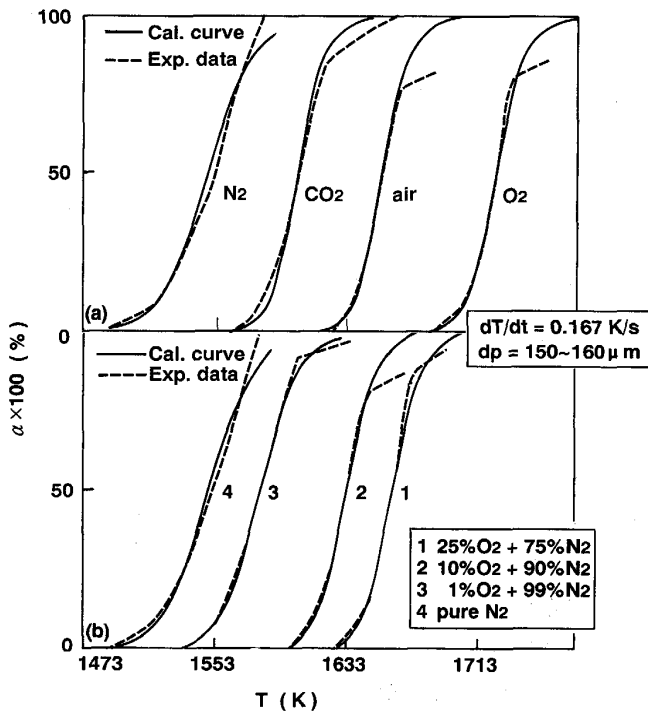


Fig. 9. Relationship between  $A$  and oxygen partial pressure.



(a) Different gas (b) Different oxygen partial pressure  
 Fig. 10. Comparison between calculation curve and observed data.

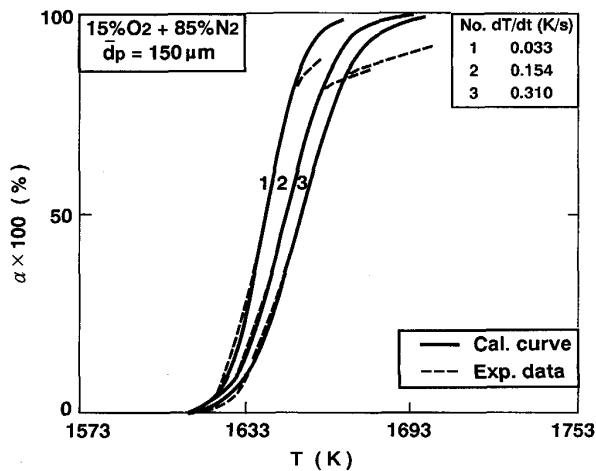
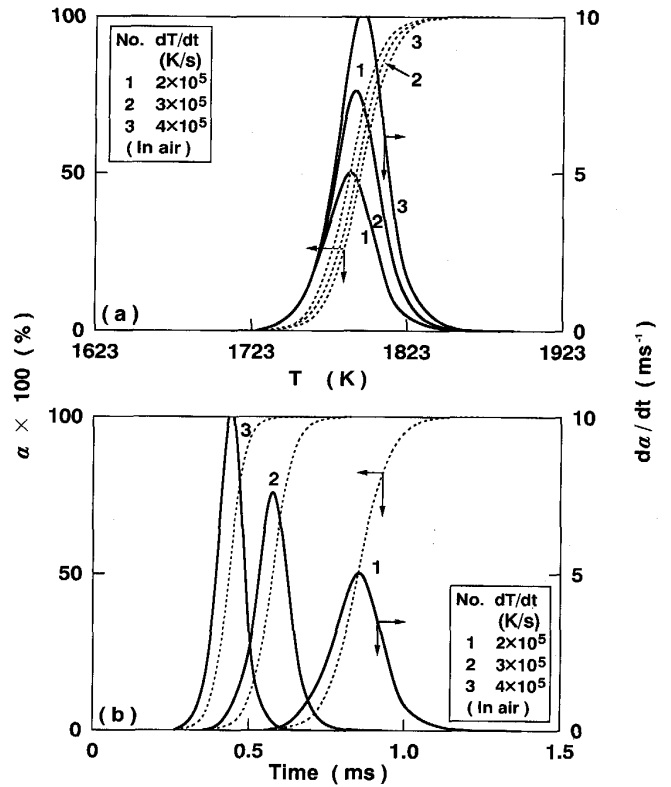


Fig. 11. Comparison between calculation curve and observed data at different rising rate of temperature.

究で得られた速度式とそのパラメーターは粉鉱石の熱分解プロセスのシミュレーションに十分適用できると判断される。そこで、(9)式と実験的に得られたパラメーターを用いて、高炉レースウェイ条件に相当する昇温速度下での粉鉱石粒子の熱分解挙動を推定した。

レースウェイ深度を 1.5 m, レースウェイ内の平均ガス温度を 2273 K, 平均圧力を  $5 \times 10^5$  Pa, ガス流速を約 160 m/s, また粉鉱石の飛行速度はガス流速と等し



(a)  $\alpha$  and  $d\alpha/dt$  vs.  $T$  (b)  $\alpha$  and  $d\alpha/dt$  vs.  $t$   
 Fig. 12. Estimated results for thermal decomposition of iron ore at different rising rate of temperature simulating a raceway in a blast furnace.

く、さらに粉鉱石は羽口先端からレースウェイ中央部までの間に 1000 K から 2273 K まで加熱されると仮定すると、粒子の滞留時間および昇温速度はそれぞれ約 10 ms および  $2.7 \times 10^5$  K/s となる。レースウェイ内での昇温速度を一定と仮定し、その昇温速度を  $2 \times 10^5$ ,  $3 \times 10^5$ ,  $4 \times 10^5$  K/s の異なる三種類のレベルに設定した場合の計算結果を Fig. 12 に示す。図の (a) からわかるように、異なる昇温速度であっても熱分解反応はほぼ同じ温度から始まり、昇温速度が高いほど、分解速度のピークと分解終了温度が高温側に移行するが、いずれも 1873 K を超えるとはほぼ分解が終了している。図の (b) は時間に対して示したものである。昇温速度が増大するほど、熱分解が早く起こり、また、分解が早く終了する。さらに、分解速度のピークが高くなる。これらの計算結果は 3 章で示した実験結果とよく一致する。レースウェイ域に吹き込まれた粉鉱石の昇温が前述した範囲にあり、しかも、酸化性ガス雰囲気中での滞留時間を約 5 ~ 10 ms と仮定すれば、粉鉱石中の  $Fe_2O_3$  成分は約 2 ~ 3 ms の間にほぼ熱分解されて  $Fe_3O_4$  に変化することになる。しかしながら、実炉レースウェイのような急速昇温場では、粉鉱石の熱分解反応に及ぼす伝熱の影響が大

きいと考えられ、実際の反応挙動を予測するには本研究で得られた速度式をレースウェイ内での流れ、伝熱条件および粉鉱石の熱分解と熔融に伴う吸熱速度などと組み合わせる必要がある。

## 6. 結 論

粉鉱石粒子を高炉羽口から吹き込んだ場合のレースウェイ内での熱分解反応について、熱分析装置を用いて検討した。得られた TG 曲線から鉱石中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の熱分解反応について、熱力学的考察と速度論的解析を行い、次の結論が得られた。

(1) 鉄鉱石の熱分解反応は、反応開始温度および反応速度とも雰囲気中の酸素ポテンシャルに大きく依存する。

(2) 雰囲気中の酸素ポテンシャル ( $P_{\text{O}_2}$ ) が高いほど分解温度も高くなる。

(3) 熱分解反応は未分解率に関する二次反応であり、反応速度定数と温度との関係は雰囲気中の酸素ポテンシャルによって大きく異なる。

(4) 得られた速度式とパラメーターを用いてガス雰囲気および昇温速度の異なる条件下での熱分解過程を推算した結果、実測値とよく一致した。

(5) 羽口から吹き込んだ粉鉱石が、 $2 \times 10^5 \text{ K/s} \sim 4 \times 10^5 \text{ K/s}$  の速度で昇温された場合には化学反応律速を仮定した本報の速度式ではレースウェイ内ではほぼ完全に熱分解し、還元反応は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  からスタートすると推算された。

## 記 号

$A$ : (9)式に現れる因子, (—)  
 $a, b, a', b'$ : (4)式と(6)式に現れる定数  
 $B$ : 昇温速度, (K/s)  
 $E$ : 反応速度定数の温度依存性因子, (kJ/mol)  
 $\Delta G^\circ$ : 反応の標準 Gibbs エネルギー変化, (J/mol)  
 $k$ : 熱分解反応の見かけ速度定数, (1/s)  
 $N$ : 物質のモル数, (mol)  
 $N^0$ : 最初の物質のモル数, (mol)  
 $n$ : 反応次数  
 $P_{\text{O}_2}$ : 酸素の分圧, (Pa)  
 $R$ : 気体定数, (8.317 J/mol·K)  
 $T$ : 温度, (K)  
 $T_D$ : 熱分解反応温度, (K)

$t$ : 反応時間, (s)

$W_0$ : 試料中にある  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の初期重量, (mg)

$\Delta W_i$ : 実験中試料の重量変化, (mg)

$\alpha$ : 鉄鉱石の分解率, (—)

$X$ : 鉄鉱石の未分解率, (—)

添え字

$D$ : 熱分解,  $e$ : 平衡状態,  $t$ : ある時刻, 0: 初期, 1: 開始, 2: 完了

## 文 献

- 1) 水野 豊, 細井信彦, 元重正洋, 三宅貴久, 中村文夫, 山縣千里: 鉄と鋼, **70** (1984), S35
- 2) 福田隆博, 内藤文雄, 浜田雅彦, 九島行正, 高木 泰, 柴田 清: 鉄と鋼, **71** (1985), S88
- 3) 春 富夫, 才野光男, 奥村和男, 阪口泰彦, 稲谷稔宏: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 951
- 4) 山口一良, 上野浩光, 内藤誠章, 田村健二: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1050
- 5) 山口一良, 上野浩光, 内藤誠章, 田村健二: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1051
- 6) 山縣千里, 須山真一, 堀坂 修, 梶原義雅: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 142
- 7) 山縣千里, 須山真一, 堀坂 修, 梶原義雅: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 143
- 8) 山縣千里, 池宮洋行, 須山真一, 堀坂 修, 紫富田浩, 柏田昌宏, 梶原義雅: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 144
- 9) A. S. JAMALUDDIN, T. F. WALLAND J. S. TRUELOVE: *Ironmaking Steelmaking*, **13** (1986), p. 91
- 10) 赫 冀成, 桑原 守, 鞭 巖: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1847
- 11) 小西行雄, 武田幹治, 田口整司, 浜田尚夫: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 2004
- 12) 内藤誠章, 山口一良, 九島行正: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1049
- 13) 桑原 守, 謝 裕生, 鞭 巖: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1818
- 14) 黄 希枯: 鋼鉄冶金原理, 第二次印刷(1986)[冶金工業出版社(中国)]
- 15) Л. Л. Рузинов, Б. С. Гуляницкий: *Равновесные Прерращения Metallургических Реакции* (1975)
- 16) O. KUBASHEWSKI, E. LL. EVANS and C. B. ALCOCK: *Metallurgical thermochemistry*, 4th edition [Pergamon Press Lt. England] (1967)
- 17) S. BAN-YA and M. HINO: *Chemical Properties of Molten Slags*, The Iron and Steel Institute of Japan (1991)
- 18) 鉄鋼便覧第3版, 第一巻基礎(日本鉄鋼協会編)(1981)[丸善]
- 19) E. S. FREEMAN and B. CARROLL: *J. Chem.*, **62** (1958), p. 394
- 20) C. D. DOYLE: *J. Appl. Polym. Sci.*, **5** (1961), p. 285
- 21) T. OZAWA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38** (1965), p. 1881
- 22) A. W. COATS and J. P. REDFERN: *Nature*, **201** (1964), p. 68