



2FeO·SiO₂ 及び CaO·FeO·SiO₂ の H₂還元反応速度の測定

中里 英樹*・坪根 洋平*²・高木 義幸*³・碓井 建夫*

Measurement of Hydrogen Reduction Rates of FeO in 2FeO·SiO₂ and CaO·FeO·SiO₂
Hideki ONO-NAKAZATO, Youhei TSUBONE, Yoshiyuki TAKAKI and Tateo USUI

Synopsis : Hydrogen reduction rates of FeO in 2FeO·SiO₂ and CaO·FeO·SiO₂ powder are measured at 1173K. The reduction behavior of 2FeO·SiO₂ and CaO·FeO·SiO₂ is not affected by the particle size and the reaction advances almost linearly with time in the early stage of reduction. The reduced iron may aggregate and retard the progress of the reduction in the later stage. The derived values for chemical reaction rate constants under the conditions of $a_{FeO}=1$ and true density are 0.6 to 0.8 and 0.7 to 1.3 [mol/(s·m³·atm)] for 2FeO·SiO₂ and CaO·FeO·SiO₂, respectively. The values are very small and it is confirmed that the reducibilities of both 2FeO·SiO₂ and CaO·FeO·SiO₂ are very low. The formation of these compounds causes the adverse effect in the sintering process with respect to the reducibility and therefore minimization of SiO₂ content is important in this respect as well as minimum slag in order to realize the improvement in the reducibility of sinters in the blast furnace.

Key words: ironmaking; fayalite; CaO·FeO·SiO₂; hydrogen reduction; chemical reaction rate constant; reducibility; iron ore sinter.

1. 緒言

近年の原料事情から豪州産の高SiO₂、高Al₂O₃鉄鉱石を積極的に利用する必要がある一方、高炉スラグ需要の低迷や高炉内通気性の改善から焼結鉱のスラグ量低減の要求が強い。後者の要求に対処するためには、低スラグ比焼結法を確立する必要がある。その一つとして焼成温度の上昇によって融液量を確保し、酸化鉄-SiO₂系を主体とした融液により塊成化する方法が考えられる¹⁾。このときFeO-CaO-SiO₂系スラグの被還元性を把握することが重要となる。FeO-CaO-SiO₂系スラグから生成する化合物として2FeO·SiO₂およびCaO·FeO·SiO₂が挙げられるが、これらの化合物は従来難還元性であり還元は困難とされているが²⁻⁴⁾、その還元反応速度に関しては十分に知られていない。また、CO₂排出抑制のためには、高炉のエネルギー効率を極限まで高めることが最も重要であるが、コークス化した石炭を燃料および還元剤に用いる以上その低減には限界があり、さらなるCO₂抑制に向けては水素の利用が課題となる。H₂還元はCO還元に比べて反応速度が大きい点が有利であり、本研究で対象とするような難還元性の化合物に対してH₂の役割は大きいと考えられる。そこで本研究では2FeO·SiO₂およびCaO·FeO·SiO₂粉末のH₂還元実験を行い、反応速度を解析した。

2. 実験方法

2.1 試料作成

CaO·FeO·SiO₂の粉末試料は以下の手順で作成した。

- (1) JIS試薬特級CaCO₃(純度99.5%以上)を1273Kで24h焼成して得たCaO、純度99%以上のFe₂O₃と高純度電解鉄をモル数比7:6で混合して鉄るつぼ、アルゴン雰囲気中1573Kで24h焼成して得たFeO、JIS試薬特級SiO₂を所定の組成になるように試薬を混合する。
- (2) 試料を鉄るつぼに入れ、アルゴン雰囲気中で1673Kに90min間保持し溶融させた後、るつぼを炉から取り出しアルゴンを吹付けながら急冷する。
- (3) 作成した試料をるつぼから取り出し、鉄乳鉢を用いて細かく粉碎する。
- (4) 2, 3の操作を2回繰り返し、粉碎後の試料をX線回折によって分析し、目的化合物の生成および未反応FeOがないことを確認する。
- (5) 粉碎した試料をふるいを用いて粒径-45μm, 45-75μm, 75-106μmの2種類を用意した。なお、未反応FeOの影響を受けないよう化学量論組成よりもFeOを少なく混合し、

平成12年8月30日受付 平成12年11月7日受理 (Received on Aug. 30, 2000; Accepted on Nov. 7, 2000)

* 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565-0871)

*2 大阪大学大学院生 (現:新日本製鐵(株)) (Graduate Student, Osaka University, now Nippon Steel Corp.)

*3 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University)

2FeO·SiO₂ と SiO₂ 共存, CaO·FeO·SiO₂ と CaO·SiO₂ 共存の試料も作成した。

2.2 実験手順

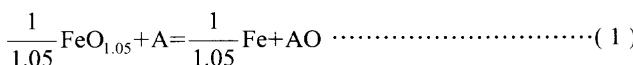
粉碎した試料 15~35 g を外径 25 mm, 内径 20 mm, 高さ 1000 mm のムライト反応管に充填し, アルゴン雰囲気中で実験温度 1173 K まで昇温した。粉末充填層は円柱状で高さ約 20~40 mm である。1173 K で一定になった後, アルゴンを止め H₂ を反応管内に流量 200 mL/min (s.t.p.) で流し実験を開始した。実験開始後, 反応管から排出される H₂O + H₂ ガスは, リボンヒーターにより 393 K に加熱された銅パイプ中を流れ, 捕集管の前でガス中の水蒸気を冷却して水とし, 捕集した。さらに排出ガスを硫酸の入ったガス洗浄瓶の中に通し水分を 2 次捕集し, その捕集量は硫酸の重量を測定して求めた。捕集された水の合計より, 試料中の FeO の還元量を求めた。また実験終了後の試料が完全に還元されているか X 線回折を用いて確認し, 還元の進行の様子を EPMA により調べた。X 線回折および EPMA 用試料はそれぞれ粉末充填層中心部から粉末を採取し, また EPMA では樹脂に採取試料を混合し固化後, 樹脂を切断しその切断面を研磨し, 粉末試料の断面の現れた箇所を分析した。

3. 反応速度式の導出

酸化鉄粉末充填層に対するガス還元の化学反応速度式を, 物質収支を考慮し以下のように導出した。導出に際し, Rist らの酸化鉄充填層の取り扱い⁵⁾と同様に以下の(1)~(6)の仮定をおく。

- (1) 充填層の横断面積は一定である。
- (2) 還元前の粒子は化学的に均質で, その大きさは充填層の大きさと比べて非常に小さい。
- (3) 酸化鉄の充填密度は一様で還元によって変わらない。
- (4) ガス流れは充填層の横断面上で一様である。
- (5) 温度は充填層全体で一様である。
- (6) 炭素析出, 鉄の炭化, 水酸化物・炭酸塩の分解などの 2 次的な反応はない。

ウスタイト(FeO_{1.05}) の A-AO-B 混合ガス (A=H₂, CO; AO=H₂O, CO₂; B=Ar, N₂) 還元を考える。この還元反応および反応の平衡定数はそれぞれ(1), (2)式で表される^{6,7)}。



$$K = \frac{a_{\text{Fe}}^{1/1.05} \cdot P_{\text{AO}}}{a_{\text{FeO}_{1.05}}^{1/1.05} \cdot P_{\text{A}}} = \frac{P_{\text{AO}}}{a_{\text{FeO}_{1.05}}^{1/1.05} \cdot P_{\text{A}}} \quad (2)$$

ここで, 還元により純鉄が生成するとし $a_{\text{Fe}}=1$ とした。(1)式の化学反応速度 $v \text{ mol/(s} \cdot \text{m}^3\text{)}$ は, 可逆一次反応を仮定し, 正方向および逆方向の化学反応速度定数をそれぞれ k ,

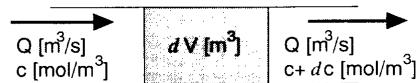


Fig. 1. Schematic description of reduction gas passing through infinitesimal volume, dV .

$k' \text{ mol/(s} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm)}$ とおくと(3)式で表される。

$$v = k \cdot a_{\text{FeO}_{1.05}}^{1/1.05} \cdot P_{\text{A}} - k' \cdot P_{\text{AO}} \quad (3)$$

$K = k/k'$, $P_{\text{AO}} + P_{\text{A}} + P_{\text{B}} = 1$ より(3)式は(4)式となる。

$$v = \frac{k}{K} \left\{ (K \cdot a_{\text{FeO}_{1.05}}^{1/1.05} + 1) P_{\text{A}} - P' \right\} \quad (4)$$

ここで $P' = 1 - P_{\text{B}}$ 。次に Fig. 1 に示される充填層内の微少体積 $dV \text{ m}^3$ を考える。流量 $Q \text{ m}^3/\text{s}$ の混合ガス中 A の濃度を $c \text{ mol/m}^3$ とすると, 時間 $dt \text{ s}$ 間のガス A の物質収支は(5)式で表される。

$$Qcdt = Q(c+dc)dt + vdVdt \quad (5)$$

$P_{\text{A}} = cRT$ より(5)式は(6)式となる。

$$-\frac{Q}{RT} dP_{\text{A}} = vdV \quad (6)$$

ここで R は気体定数 [$\text{m}^3 \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$], T は絶対温度 [K] である。(6)式に(4)式を代入すると(7)式が得られる。

$$-\frac{kRT}{QK} dV = \frac{1}{(K \cdot a_{\text{FeO}_{1.05}}^{1/1.05} + 1) P_{\text{A}} - P'} dP_{\text{A}} \quad (7)$$

したがって還元ガス A が $P_{\text{A}}=x \text{ atm}$ で流入した場合, ガスが試料中を $V \text{ m}^3$ だけ通過したときの $P_{\text{A}} \text{ atm}$ は(7)式を $V=0 \sim V$, $P_{\text{A}}=x \sim P_{\text{A}}$ の範囲で積分すればよく, (8)式が得られる。

$$P_{\text{A}} = \frac{P' + \left\{ x(K \cdot a_{\text{FeO}_{1.05}}^{1/1.05} + 1) - P' \right\} \exp \left\{ -\frac{kRTV(K \cdot a_{\text{FeO}_{1.05}}^{1/1.05} + 1)}{QK} \right\}}{K \cdot a_{\text{FeO}_{1.05}}^{1/1.05} + 1} \quad (8)$$

(8)式を用いると, 還元率は以下のように計算できる。充填層内の試料を Fig. 2 に示すように等間隔で i 個に細分化し, I_0 から I_j までの体積を $V_j \text{ m}^3$, 各区間に含まれる FeO_{1.05} のモル数を $M \text{ mol}$ とする。このとき, 区間 $I_{j-1} I_j$ における単位時間あたりの還元ガス A の消費モル数は(4)式を $V=V_{j-1} \sim V_j$ で積分したもので, (8)式を用いると(9)式となる。

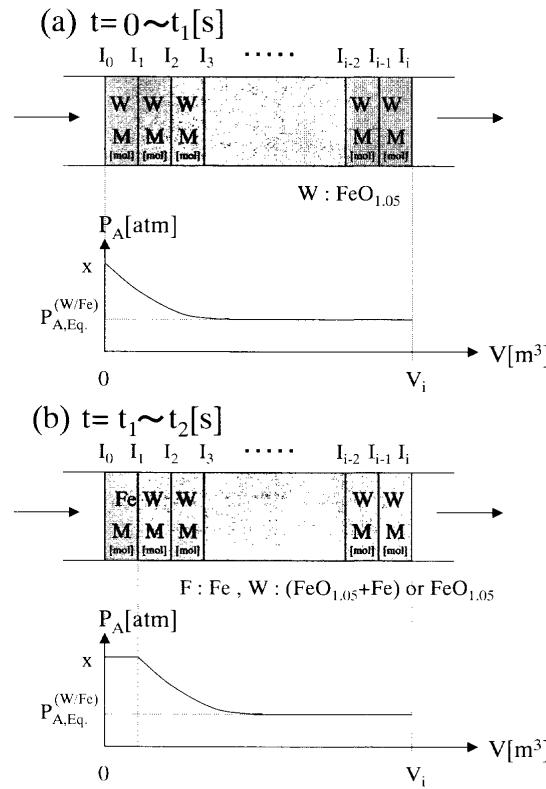


Fig. 2. Schematic description of a reaction model applied in this study.

$$\int_{V_{j-1}}^{V_j} v dV = -\frac{Q \{x(K \cdot a_{FeO_{1.05}}^{1/1.05} + 1) - P'\}}{RT(K \cdot a_{FeO_{1.05}}^{1/1.05} + 1)} \\ \times \left[\exp \left\{ -\frac{kRT(K \cdot a_{FeO_{1.05}}^{1/1.05} + 1)V_j}{QK} \right\} \right. \\ \left. - \exp \left\{ -\frac{kRT(K \cdot a_{FeO_{1.05}}^{1/1.05} + 1)V_{j-1}}{QK} \right\} \right] \dots (9)$$

$FeO_{1.05}$ の単位時間あたりの消費モル数は(9)式を1.05で割ったものとなる。 $t=0$ sのときを考えると、充填層内の P_A atmはFig. 2(a)のようになる。位置 I_0 で $P_A=x$ atmであり、各区間 $I_0I_1, I_1I_2, I_2I_3, \dots$ における単位時間あたりの $FeO_{1.05}$ の消費モル数は、

$$\frac{1}{1.05} \int_{V_0}^{V_1} v dV, \quad \frac{1}{1.05} \int_{V_1}^{V_2} v dV, \quad \frac{1}{1.05} \int_{V_2}^{V_3} v dV, \dots$$

となる。これより、区間 I_0I_1 が完全に還元される時間 t_1 sを求めると(10)式となる。

$$t_1 = \frac{M}{\frac{1}{1.05} \int_{V_0}^{V_1} v dV} \dots (10)$$

$t=t_1$ sにおいて、各区間 $I_0I_1, I_1I_2, I_2I_3, \dots$ で消費された $FeO_{1.05}$

のモル数は、

$$\frac{t_1}{1.05} \int_{V_0}^{V_1} v dV, \quad \frac{t_1}{1.05} \int_{V_1}^{V_2} v dV, \quad \frac{t_1}{1.05} \int_{V_2}^{V_3} v dV, \dots$$

このとき、各区間 $I_0I_1, I_1I_2, I_2I_3, \dots$ の残りの $FeO_{1.05}$ のモル数は、

$$0, \quad M - \frac{t_1}{1.05} \int_{V_1}^{V_2} v dV, \quad M - \frac{t_1}{1.05} \int_{V_2}^{V_3} v dV, \dots$$

また、 $t=t_1$ sにおいて、全区間で消費された $FeO_{1.05}$ のモル数は、

$$\frac{t_1}{1.05} \int_{V_0}^{V_1} v dV$$

したがって、 $t=t_1$ sにおける還元率 f_1 は(11)式で表される。

$$f_1 = \frac{\frac{t_1}{1.05} \int_{V_0}^{V_1} v dV}{iM} \dots (11)$$

次に $t=t_1$ sのときを考えると、充填層内の P_A atmはFig. 2(b)のようになる。この場合、位置 I_1 で $P_A=x$ atmであり、各区間 I_1I_2, I_2I_3, \dots の単位時間あたりの $FeO_{1.05}$ の消費モル数は、

$$\frac{1}{1.05} \int_{V_1-V_1}^{V_2-V_1} v dV, \quad \frac{1}{1.05} \int_{V_2-V_1}^{V_3-V_1} v dV, \dots$$

となり、区間 I_1I_2 が完全に還元される時間 t_2 sを求めるところとなる。

$$t_2 = t_1 + \frac{M - \frac{t_1}{1.05} \int_{V_1}^{V_2} v dV}{\frac{1}{1.05} \int_{V_1-V_1}^{V_2-V_1} v dV} \dots (12)$$

このとき、全区間での $FeO_{1.05}$ の消費モル数は、

$$\frac{t_1}{1.05} \int_{V_0}^{V_1} v dV + \frac{t_2-t_1}{1.05} \int_{V_1-V_1}^{V_2-V_1} v dV$$

となり、 $t=t_2$ sでの還元率 f_2 は(13)式となる。

$$f_2 = \frac{\frac{t_1}{1.05} \int_{V_0}^{V_1} v dV + \frac{t_2-t_1}{1.05} \int_{V_1-V_1}^{V_2-V_1} v dV}{iM} \dots (13)$$

以下同様に計算することにより還元率の時間変化を計算することができる。このモデルは粉末充填層の場合、化学反

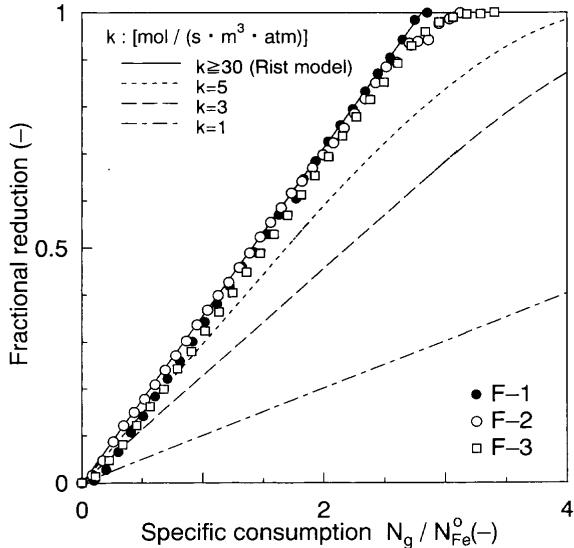
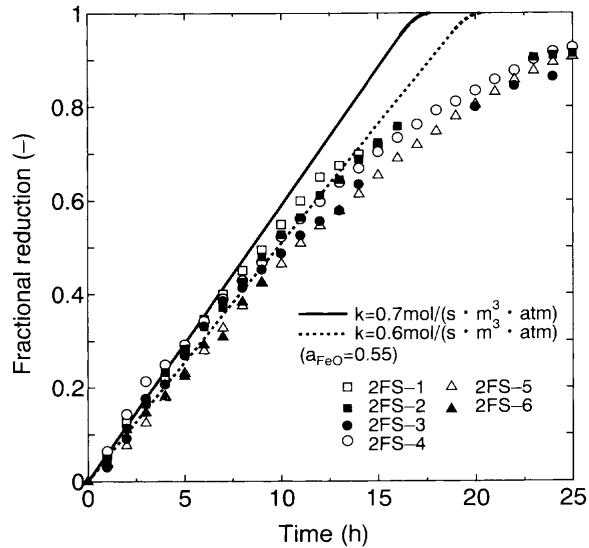
Fig. 3. Reduction behavior of wustite with H₂ at 1173K.Fig. 4. Reduction behavior of FeO in 2FeO·SiO₂ with H₂ at 1173K.

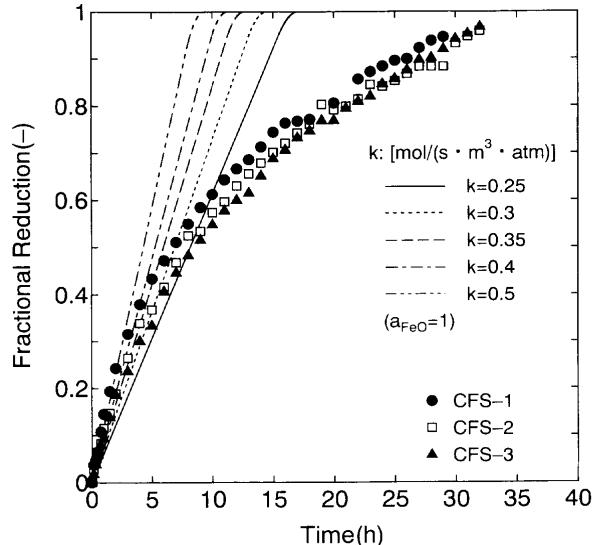
Table 1. Experimental Conditions.

No.	Temperature (K)	Mass of sample (g)	Grain size (μm)	H ₂ flow rate [mL/min (s.t.p.)]
F-1	1173	35.0	-150	180
F-2	1173	35.0	-150	180
F-3	1173	35.0	-150	230
2FS-1	1173	20.0	-45	150
2FS-2	1173	20.0	-45	150
2FS-3	1173	15.0	-45	150
2FS-4	1173	20.0	-45	200
2FS-5	1173	20.0	75 - 106	180
2FS-6	1173	15.0	75 - 106	150
CFS-1	1173	30.0	-45	200
CFS-2	1173	30.0	45 - 75	200
CFS-3	1173	30.0	125 - 150	200

応律速で粒径による反応界面積の影響が無視でき、粒子内で均一な還元が進むときの還元挙動を表すことができる。したがって本測定では、還元挙動に粒径の影響がみられなくなるまで十分に粉碎し、化学反応律速条件を満たす粉末充填層を作り、本モデルを適用し化学反応速度定数を定めた。このモデルによる計算結果の例を、ウスタイト粉末のH₂還元の実験結果とともにFig. 3に示す⁸⁾。Fig. 3における横軸は全鉄モル数に対する導入した還元ガスのモル数、比消費である。ウスタイトは反応速度が十分に大きいため、 k の値として30以上に相当し固定層に対するリストモデル⁵⁾に基づく線と一致する。

4. 実験結果

実験条件をTable 1に、2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂に対して測定したH₂還元挙動をそれぞれFig. 4, 5に示す。2FeO·SiO₂については粒径45 μm以下の試料について再現性(2FS-1, 2FS-2), 試料充填量の影響(2FS-1, 2FS-3), H₂ガス流量の影響(2FS-1, 2FS-4)を調べたが結果はほぼ一致し、

Fig. 5. Reduction behavior of FeO in CaO·FeO·SiO₂ with H₂ at 1173K.

本実験条件の範囲ではそれらの影響はあまりみられなかつた。試料粒径の影響については2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂いずれの場合も粒径が大きい方がわずかに還元速度が小さくなっている傾向があるが、顕著な差はみられなかった。いずれの場合も還元初期は時間の経過とともに直線的に還元率が上昇するが、後半から還元が遅くなる傾向がみられる。

5. 考察

5・1 還元挙動について

Fig. 4, 5に、3章に示したモデルにおいて反応速度定数を変化させ、実測値をよく表す値を定めて描いた計算値も示す。還元の後半において、計算値からの遅れがみられる

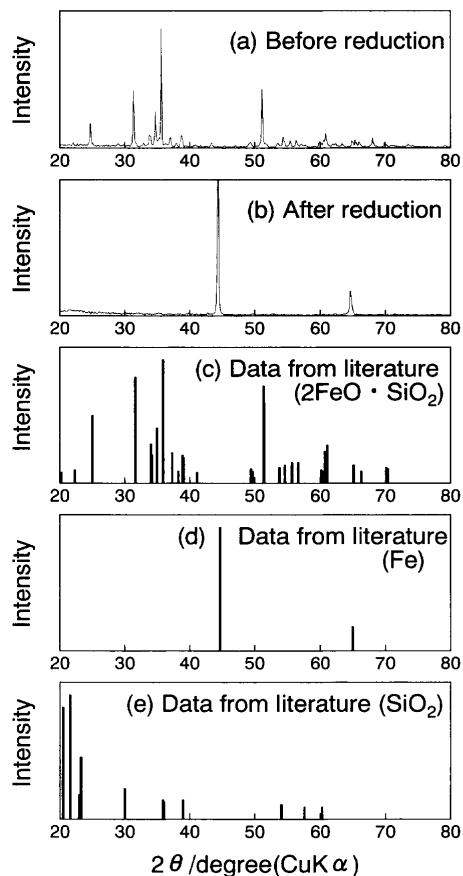


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ before and after reduction.

が、その理由として1. 充填層内のガス流れが均一ではない、2. 粒子内での還元が部分的に均一ではない、3. 拡散の影響等、実際の現象とモデルの仮定とのずれが考えられる。これらの点について、試料のX線回折とEPMAによる面分析を行い考察した。 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 試料の還元前後のX線回折結果をFig. 6に示す。還元前の試料は $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ が生成していることが確認でき、還元後の相としてはFeと SiO_2 が考えられるが、Feのピークのみが確認された。一方で $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 試料では、還元が進むにつれてFeと $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ のピークが現れ、 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ が還元されてFeと $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ができることが確認された。Fig. 7に $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 還元後試料の粉末断面のEPMAによるFe, Si, O面分析結果を示す。これより、還元により生成したFeと SiO_2 がそれぞれ集まって、それぞれの相が分かれて存在していることがわかる。このことより、還元が進行するにつれ生成Feは粒内で集まる傾向があり、生成Fe相により未還元の $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の一部が H_2 との接触が困難になるなどの還元反応の均一性がみだれ、還元途中より導出したモデルに基づく線からの遅れが顕著になるのではないかと想像されるが、還元遅れに対する明確な理由はわからない。

Fig. 8に $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の還元前試料および還元開始後10h経過した還元率約0.5~0.6の還元途中試料の粉末断面の

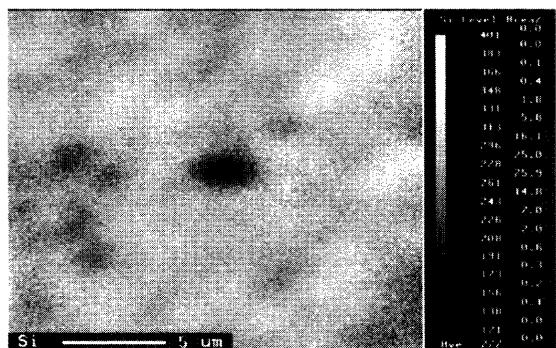
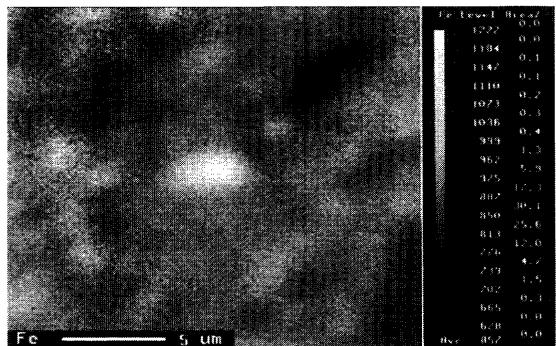


Fig. 7. The plane analysis of a $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ powder sample after reduction by EPMA. (grain size $75\text{--}106\ \mu\text{m}$)

EPMAによるFe, Si, Ca, O面分析結果を示す。Fig. 8(a)より、右下部に試料作成時の残留FeOと思われるFeおよびOのみの分布がみられる部分が確認される。しかしながら、本試料を用いて実験を行っても $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ と $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 共存のFeOのない試料と還元挙動に関してはほぼ一致しており、EPMAでFeOが確認されてもそれは極微量であったと思われる。試料が粉末のためにEPMA分析に適した断面を得ることが困難であり、還元前と還元途中を比較することは困難である。しかしながら、Fig. 8より還元途中においてOの分布には偏りがみられず均一に還元が進行している様子がわかり、また一方で $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の場合と同様生成Feが集まっている部分がみられる。後半に還元の遅れがみられる点に関しては、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の場合と同様の理由を考えられる。

5・2 化学反応速度定数の算出

前節より還元の初期は比較的モデルの仮定を満たし、均

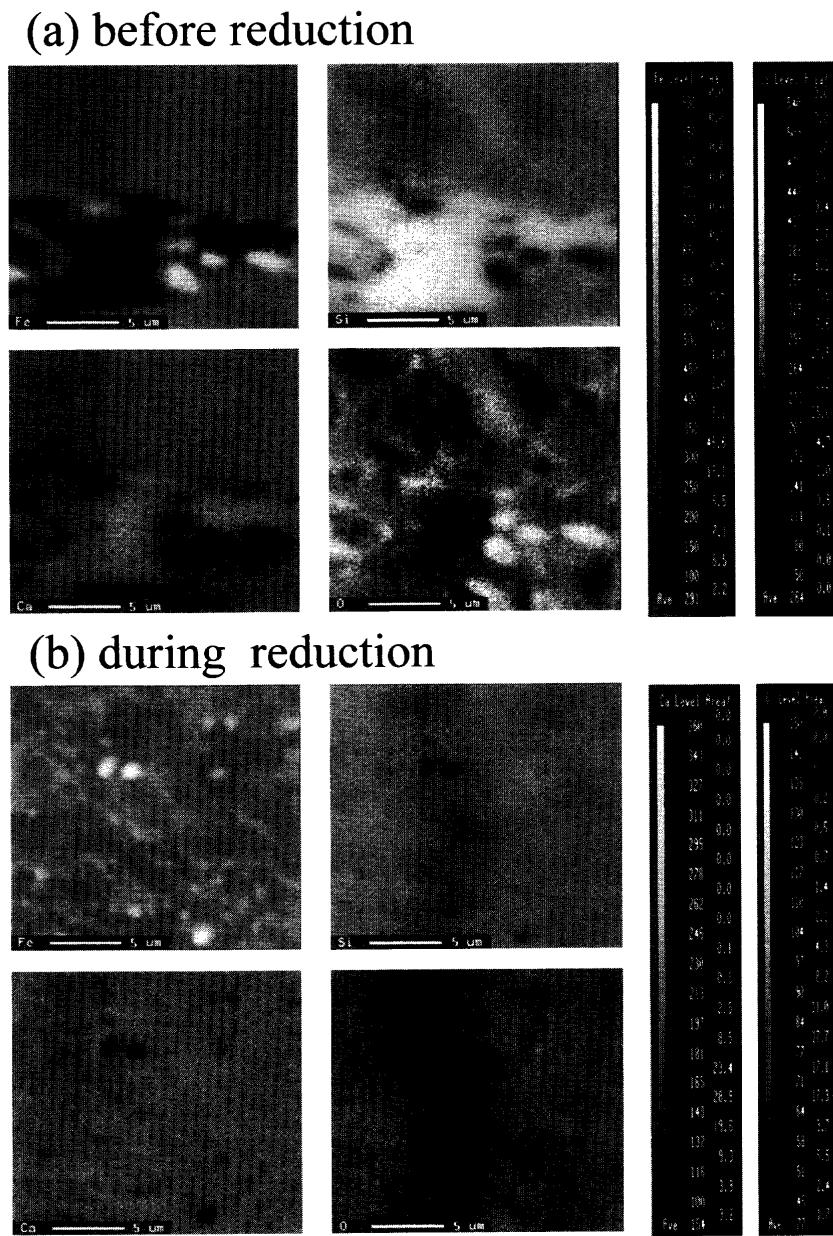
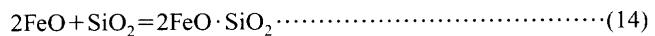


Fig. 8. The plane analysis of $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ powder samples before and during reduction by EPMA. (grain size $-45 \mu\text{m}$)

一に反応が進行していると考えられるので、前半のデータを用いて化学反応速度定数の見積もりを行った。導出した速度式を用いて、前半の実測値に近い還元曲線をFig. 4, 5に描いた。また $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の直線的に還元が進行する初期部分に着目して Fig. 9 を描いた。還元曲線はいずれの場合もほぼ直線に近いが、これは化学反応が律速し化学反応速度定数 k が小さい場合は、充填層内全体が均一反応に近くなるからである。Fig. 4, 9 より k の値として $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の場合約 $0.6 \sim 0.7 \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm})$, $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の場合約 $0.3 \sim 0.4 \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm})$ が得られる。

本実験で求めた化学反応速度定数 k の値は、実験の際の充填密度に依存する。したがって実験を行った際の充填密度から物質の真密度に対する化学反応速度定数への換算を行った。 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の実験の際の充填密度は試料粒径によ

らす 2.3 g/cm^3 , 真密度は 4.4 g/cm^3 と測定され、換算に用了いた。換算した k の値を Table 2 に示す。また、化学反応速度定数は FeO の活量に依存する。 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ に関しては、 FeO の活量を以下のように計算した。 FeO と SiO_2 から $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ が生成する反応は(14)式で表され、その生成自由エネルギーは(15)式で与えられる⁹⁾。



$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ と SiO_2 が平衡している場合 $a_{\text{SiO}_2} = a_{2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2} = 1$ であるから、(14), (15)式から $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 中 FeO の活量が 1173Kにおいて $a_{\text{FeO}} = 0.55$ と求められる。 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の場合、信頼できる熱力学データが見当たらず FeO の活量の正確な見積もりが困難なので、 $a_{\text{FeO}} = 1.0$ とおき見かけ上の

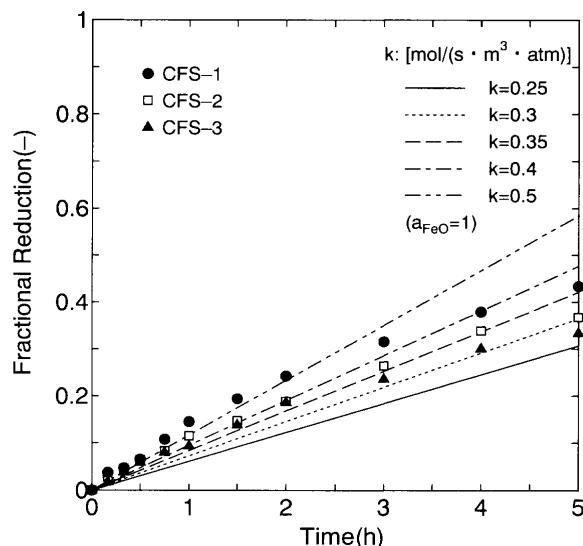


Fig. 9. Reduction behavior of FeO in $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ with H_2 at 1173K.

Table 2. Reaction rate constants k for reduction of FeO in $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ and $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ with H_2 at 1173K.

		k [mol/(s · m³ · atm)]	
		$2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$
$a_{\text{FeO}}=0.55$	experimental	0.6 - 0.7	---
	true density	1.2 - 1.4	---
$a_{\text{FeO}}=1$	experimental	0.3 - 0.4	0.3 - 0.5
	true density	0.6 - 0.8	0.7 - 1.3

化学反応速度定数を求めた。また両者の被還元性の比較のために $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ に対しても $a_{\text{FeO}}=1.0$ とおいたときの化学反応速度定数も算出しTable 2に示す。Table 2より $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ と $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ を比べると若干 $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の方が化学反応速度定数が大きく還元されやすいことがわかる。しかしながら化学反応速度定数の値はウスタイトの $30 \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm})$ 以上と比べ、両者とも非常に小さく難還元性であり、焼結においてこれらの化合物が生成すると被還元性の点で非常に問題となる。したがって高炉における

被還元性の向上、ひいては消費エネルギーの低減を実現するためには焼結鉱の製造において低 SiO_2 を目指すことが一つの要点となると考えられる。

6. 結論

$2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 粉末の H_2 還元を1173Kにおいて行い、以下の結論を得た。

(1) $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ とも還元挙動は粒径に依存せず、初期はほぼ直線的に還元が進行し、後期に還元モデルからの遅れがみられた。

(2) 化学反応速度定数 ($a_{\text{FeO}}=1$ 、真密度換算)として $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の場合 $0.6\sim0.8 \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm})$, $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の場合 $0.7\sim1.3 \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm})$ の値をそれぞれ得た。

(3) 化学反応速度定数の値は両者とも非常に小さく難還元性であり、焼結においてこれらの化合物が生成すると被還元性の点で非常に問題となる。したがって高炉における被還元性の向上、ひいては消費エネルギーの低減を実現するためには焼結鉱の製造において低 SiO_2 を目指すことが一つの要点となる。

文 献

- 葛西栄輝：多孔質メソモザイク組織焼結への展開、難焼結性鉄鉱石の塊成化プロセス工学調査研究会編、日本鉄鋼協会、東京、(2001), 39.
- S.Watanabe: Agglomeration, ed. by W.A.Knepper, Interscience Publishers, New York, (1962), 875.
- R.L.Rueckl: Proc. AIME, Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Comm., **21** (1962), 290.
- N.Shigematsu and H.Iwai: ISIJ Int., **29** (1989), 486.
- A.Rist and G.Bonnivard: Rev. Metal., **60** (1963), 23.
- M.Ohmi, M.Naito and T.Usui: Tetsu-to-Hagané, **69** (1983), 363.
- M.Ohmi and T.Usui: Tetsu-to-Hagané, **59** (1973), 1888.
- 碓井建夫、中里英樹：Advanced Approach to intelligent Agglomeration ~新たなる鉱石接合技術へのプロローグ～、新塊成鉱の基礎研究会編、日本鉄鋼協会、東京、(1999), 146.
- T.Abel Engh: Principles of Metal Refining, Oxford University Press, Oxford, (1992), 414.