

酸化チタンを含む酸化鉄系スラグの物理化学

伊藤 公久*・松崎 健嗣*²

Physical Chemistry of Iron Oxide Based Slags Containing Titanium Oxide

Kimihisa ITO and Kenji MATSUZAKI

Synopsis : Physical chemistry of TiO₂-containing FeO-based slag should be valuable to understand the iron and steelmaking processes using iron sand. In the present work, the activity of each component was estimated for Fe₇O-SiO₂-TiO₂-MO_x (MO_x=CaO, MgO, AlO_{1.5}) melts by using regular solution model. The empirical equation to estimate the reduction rate of the same melts by CO gas was derived from the experimental data. The methodology of the estimation of thermodynamic and kinetic properties of TiO₂-containing FeO-based slag was established.

Key words: slag, iron oxide, titanium oxide, thermodynamics, activity, reduction rate

1. 緒言

砂鉄を製鉄原料もしくは添加剤や耐火物として鉄鋼製錬に用いた場合、チタン酸化物を含むスラグが形成される。古代から現代に至るまで、砂鉄の関与する製鉄プロセスにおける冶金反応を正確に把握し予測するためには、酸化チタンを含む酸化鉄系スラグ、すなわち Fe₇O-SiO₂-TiO₂-MO_x系スラグの物理化学的性質を知ることが必要である。しかし、このスラグ系における成分活量や熔融スラグ中酸化鉄の還元速度に関する研究は皆無に等しい。

本研究では、過去に筆者らが行った Fe₇O-SiO₂-TiO₂-MO_x系スラグの Fe₇O 活量測定結果^{1,2)}および Fe₇O-SiO₂-TiO₂-MO_x系スラグの CO ガスによる還元速度測定結果³⁾を用いて、成分活量と還元速度の推算式方法を確立し、実際のスラグへの適用を試みることを目的とした。

2. Fe₇O-SiO₂-TiO₂-MO_x系スラグの成分活量の計算

本論文では簡便に活量の推算を行うため、各種酸化鉄系スラグにおいてその適用性が確認されている正則溶液モデル^{4,5)}を用いて成分活量を求めることとした。

正則溶液モデルによると多元系スラグの *i* 成分の活量係数 γ_i は(1)式で表される。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{kj}) X_j X_k \dots \dots \dots (1)$$

ここで X_i , X_j はそれぞれ成分 *i* および *j* のモル分率、 α_{ij} は陽イオン間の相互作用エネルギーである。

このとき、Fe₇O-SiO₂-TiO₂-MO_x系スラグ、すなわち FeO-FeO_{1.5}-SiO₂-TiO₂-MO_x 5成分スラグ (1: FeO, 2: FeO_{1.5}, 3: SiO₂, 4: TiO₂, 5: MO_x) の FeO の活量係数は(2)式で表される。

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = & \alpha_{12} X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + \alpha_{13} X_{\text{SiO}_2}^2 + \alpha_{14} X_{\text{TiO}_2}^2 + \alpha_{15} X_{\text{MO}_x}^2 \\ & + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{SiO}_2} \\ & + (\alpha_{12} + \alpha_{14} - \alpha_{24}) X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{TiO}_2} \\ & + (\alpha_{12} + \alpha_{15} - \alpha_{25}) X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{MO}_x} \\ & + (\alpha_{13} + \alpha_{14} - \alpha_{34}) X_{\text{SiO}_2} X_{\text{TiO}_2} \\ & + (\alpha_{13} + \alpha_{15} - \alpha_{35}) X_{\text{SiO}_2} X_{\text{MO}_x} \\ & + (\alpha_{14} + \alpha_{15} - \alpha_{45}) X_{\text{TiO}_2} X_{\text{MO}_x} \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

この系のスラグの成分活量を計算するために必要な相互作用エネルギーについては、すでに報告されているが、筆者らによって未知のパラメータの値 $\alpha(\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+}) = -20920$ (J/mol)、および $\alpha(\text{Ti}^{4+} - \text{Al}^{3+}) = -33470$ (J/mol) が得られた²⁾。また、 $\alpha(\text{Si}^{4+} - \text{Ti}^{4+})$ は Sommerville ら⁶⁾により 104600 (J/mol) と求められているが、筆者らの測定結果を用いてこれを決定したところ、 $\alpha(\text{Si}^{4+} - \text{Ti}^{4+}) = 8370$ (J/mol) を得た。平衡実験の測定結果では、Fe₇O-SiO₂-TiO₂ 3元系では Richardson の理想混合モデルに比較的良く適合することより、SiO₂ と TiO₂ 間の相互作用は小さいことが予想され、 $\alpha(\text{Si}^{4+} - \text{Ti}^{4+})$ はむしろ、本研究で求めた 8370 (J/mol) が妥当な値であると考えた²⁾。Table 1 に相互作用パラメータの値を示す。これらのパラメータを用い、(1)式にスラグ組成を代入して計算することにより、FeO-FeO_{1.5}-SiO₂-TiO₂-CaO-MgO-Al_{1.5} 7成分系スラグの各成分の活量を計算することができる。

平成 16 年 4 月 26 日受付 平成 16 年 6 月 1 日受理 (Received on Apr 15, 2004, Accepted on June 1, 2004)

* 早稲田大学理工学部 (School of Science & Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku Tokyo 169-8555)

* 2 三井金属 (Mitsui Kinzoku)

Table 1. Interaction energy parameters between cations.

ion-ion	Interaction energy α_n (J/mol)
Fe ²⁺ -Fe ³⁺	-18660 ⁴⁾
Fe ²⁺ -Si ⁴⁺	-41840 ⁵⁾
Fe ²⁺ -Ti ⁴⁺	-37660 ⁵⁾
Fe ²⁺ -Ca ²⁺	-31380 ⁷⁾
Fe ²⁺ -Mg ²⁺	33470 ⁷⁾
Fe ²⁺ -Al ³⁺	-1760 ⁸⁾
Fe ³⁺ -Si ⁴⁺	32640 ⁵⁾
Fe ³⁺ -Ti ⁴⁺	1260 ⁵⁾
Fe ³⁺ -Ca ²⁺	-95810 ⁷⁾
Fe ³⁺ -Mg ²⁺	-2930 ⁷⁾
Fe ³⁺ -Al ³⁺	-20920 ²⁾
Si ⁴⁺ -Ti ⁴⁺	8370 ²⁾
Si ⁴⁺ -Al ³⁺	-52300 ⁶⁾
Si ⁴⁺ -Ca ²⁺	-133890 ⁷⁾
Si ⁴⁺ -Mg ²⁺	66940 ⁷⁾
Ti ⁴⁺ -Ca ²⁺	-167360 ⁹⁾
Ti ⁴⁺ -Mg ²⁺	-58580 ²⁾
Ti ⁴⁺ -Al ³⁺	-33470 ²⁾

また、FeO-FeO_{1.5}-SiO₂-TiO₂-MO₁スラグのSiO₂およびTiO₂の活量係数はそれぞれ(3)および(4)式のように表される。

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_{SiO_2} = & \alpha_{13} X_{FeO}^2 + \alpha_{23} X_{FeO_{1.5}}^2 + \alpha_{34} X_{TiO_2}^2 + \alpha_{35} X_{MO_1}^2 \\
 & + (\alpha_{13} + \alpha_{23} - \alpha_{12}) X_{FeO} X_{FeO_{1.5}} \\
 & + (\alpha_{13} + \alpha_{34} - \alpha_{14}) X_{FeO} X_{TiO_2} \\
 & + (\alpha_{13} + \alpha_{35} - \alpha_{15}) X_{FeO} X_{MO_1} \\
 & + (\alpha_{23} + \alpha_{34} - \alpha_{24}) X_{FeO_{1.5}} X_{TiO_2} \\
 & + (\alpha_{23} + \alpha_{35} - \alpha_{25}) X_{FeO_{1.5}} X_{MO_1} \\
 & + (\alpha_{34} + \alpha_{35} - \alpha_{45}) X_{TiO_2} X_{MO_1}
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_{TiO_2} = & \alpha_{14} X_{FeO}^2 + \alpha_{24} X_{FeO_{1.5}}^2 + \alpha_{34} X_{SiO_2}^2 + \alpha_{45} X_{MO_1}^2 \\
 & + (\alpha_{14} + \alpha_{24} - \alpha_{12}) X_{FeO} X_{FeO_{1.5}} \\
 & + (\alpha_{14} + \alpha_{34} - \alpha_{13}) X_{FeO} X_{SiO_2} \\
 & + (\alpha_{14} + \alpha_{45} - \alpha_{15}) X_{FeO} X_{MO_1} \\
 & + (\alpha_{24} + \alpha_{34} - \alpha_{23}) X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} \\
 & + (\alpha_{24} + \alpha_{45} - \alpha_{25}) X_{FeO_{1.5}} X_{MO_1} \\
 & + (\alpha_{34} + \alpha_{45} - \alpha_{35}) X_{SiO_2} X_{MO_1}
 \end{aligned} \tag{4}$$

正則溶液モデルにより算出される $a_{SiO_2}(R.S.)$ は、イオン性溶液中での無秩序混合を仮定しているが、実際の純SiO₂融体は共有結合性融体であるため、活量を変換する必要がある。そこで、 $a_{SiO_2}(R.S.)$ を純粋固体SiO₂(β-Tridymite)基準の活量 $a_{SiO_2}(s)$ に変換した。この変換には、(5)式の標準ギブス自由エネルギーより(7)式を使用した⁷⁾。

$$SiO_2(\beta-tr) = SiO_2(R.S.) \dots\dots\dots(5)$$

$$\Delta G^0 = 27150 + 2.054RT \text{ (J/mol)} \dots\dots\dots(6)$$

$$RT \ln a_{SiO_2}(s) = RT \ln X_{SiO_2} + RT \ln \gamma_{SiO_2} + 27150 + 2.054T \dots\dots\dots(7)$$

一方、TiO₂の活量については活量変換に有効なデータが

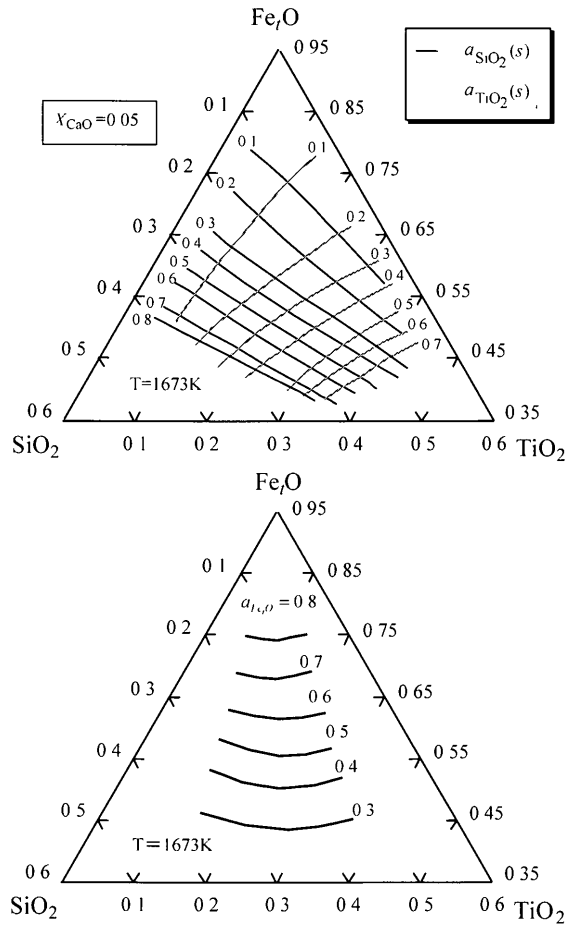


Fig 1. Iso-activity contours of components for FeO-SiO₂-TiO₂-CaO system at 1673K.

なかったので、萬谷ら⁵⁾の報告している=0.5のときの $a_{TiO_2}(s)=0.946$ を積分下限としてGibbs-Duhemの式を用いて計算したRutileを標準状態とするTiO₂(s)の活量を参考にした。この $a_{TiO_2}(s)$ と正則溶液モデル基準の $a_{TiO_2}(R.S.)$ の関係の調べた結果、両者間には(8)式で示される比較的良い1次の関係があることが認められたので、本論文では、(8)式を用いて $a_{TiO_2}(R.S.)$ を $a_{TiO_2}(s)$ に変換した。

$$\frac{a_{TiO_2}(s)}{a_{TiO_2}(R.S.)} = 3.56 \dots\dots\dots(8)$$

FeOに関しては、萬谷らにより(9)式の標準ギブス自由エネルギーが(10)のように求められている⁷⁾ので、(11)式を用いることにより、純粋固体鉄と平衡する溶融純酸化鉄基準の活量を計算することができる。

$$FeO(l) + (1-r) Fe(s) = FeO(l) \dots\dots\dots(9)$$

$$\Delta G^0 = -8540 + 7.142T \text{ (J/mol)} \dots\dots\dots(10)$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln a_{FeO} = & RT \ln a_{FeO} - 8540 + 7.142T \\
 = & RT \ln X_{FeO} + RT \ln \gamma_{FeO} - 8540 + 7.142T \dots\dots\dots(11)
 \end{aligned}$$

Fig 1は、FeO-SiO₂-TiO₂-CaO₄元系スラグ($X_{CaO}=0.05$)の各成分の当活量線図1673Kの計算結果を示したものであ

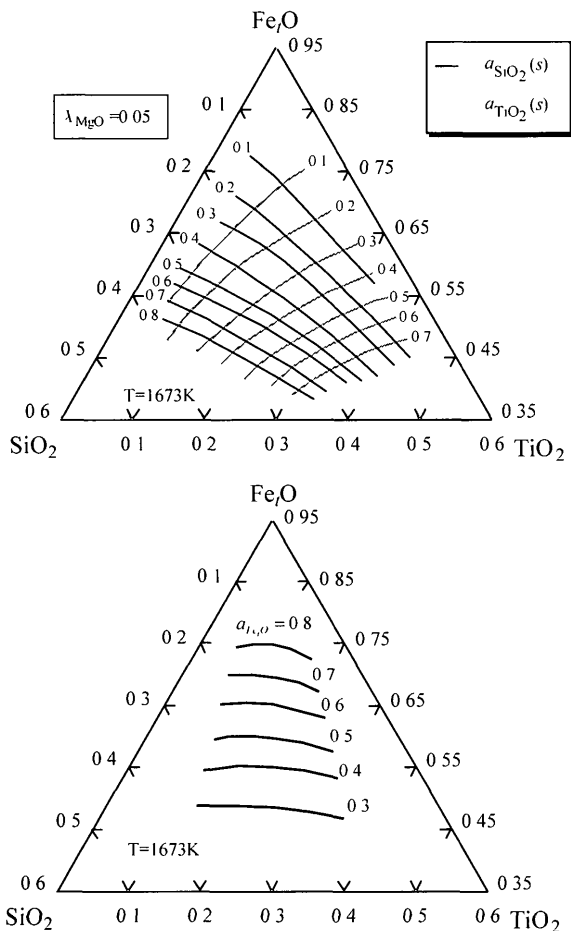


Fig. 2 Iso-activity contours of components for Fe₇O-SiO₂-TiO₂-MgO system at 1673K.

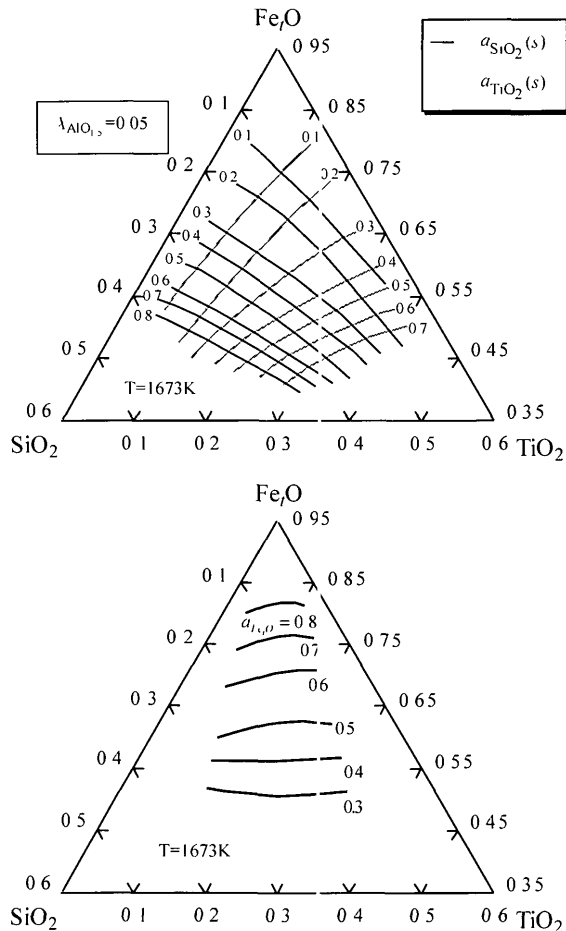


Fig. 3 Iso-activity contours of components for Fe₇O-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃ system at 1673K.

る。上の図がSiO₂およびTiO₂の活量線図であり、下の図がFe₇Oのものである。Fe₇OをTiO₂で置換するとSiO₂の活量が増加し、Fe₇OをSiO₂で置換するとTiO₂の活量が増加することが分かる。一方Fe₇Oの活量は、その変動はあまり大きくないものの、X_{SiO₂}/X_{TiO₂}=1の付近で最大となる傾向が見られる。これはスラグ中成分の相互作用によるものであり明言はできないが、この系ではSiO₂-CaO間およびTiO₂-CaO間に親和力が働き、それらがFe₇O-CaO間の親和力に比べて極めて大きいためであると思われる。

Fig. 2はFe₇O-SiO₂-TiO₂-MgO 4元系スラグ(X_{MgO}=0.05)に関する計算結果であるが、SiO₂の活量はあまり変化はないが、TiO₂の活量はCaOの場合に比べてやや高めの値となっている。また、SiO₂をTiO₂で置換することにより、Fe₇Oの活量はわずかに増加することが分かる。

Fig. 3はFe₇O-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃ 4元系スラグ(X_{Al₂O₃}=0.05)に関する計算結果であるが、MgOの場合に比べてTiO₂の活量はやや高めの値となっている。また、SiO₂をTiO₂で置換することによりFe₇Oの活量は若干減少することが分かる。

これらのデータを用いることにより、種々の炉内反応の解析が可能になる。もちろん熔融領域であれば1673K以外

の温度でもFig. 1~3と同様の計算が可能であるが、低温では状態図の情報が必要である。

3. 酸化チタンを含む酸化鉄系スラグのCOガスによる還元速度の計算

筆者らは、Fe₇O-SiO₂-TiO₂-MO_xスラグのCOガスによる還元速度を系統的に測定し⁴⁾、広い範囲で以下の(12)式の関係が成立することを確認し、イオン反応を考えることによりその正当性を説明した。

$$\log k_a = \frac{1}{4} \log [(X_{\text{Fe}^{3+}})^2 / (X_{\text{Fe}^{2+}})^3] - 5.26 \dots \dots \dots (12)$$

ここでk_a(g-oxygen/cm²·s·atm)は見かけの還元反応速度定数であり、X_{Fe²⁺}とX_{Fe³⁺}はそれぞれ、固体鉄と平衡したスラグ中2価の鉄のモル分率と3価の鉄のモル分率である¹⁰⁾。この式は適用範囲が広い反面、スラグ中の鉄イオンの情報が必要となるため、実際のスラグの解析に適用するには不便である。そこで、Fig. 4に正則溶液モデルで計算した熔融スラグ中酸化鉄の活量a_{FeO}と、1673Kで測定された見かけの反応速度定数との関係をプロットしたところ、CaOの添加量が10 mass%以上の場合には実際の反応速度が大

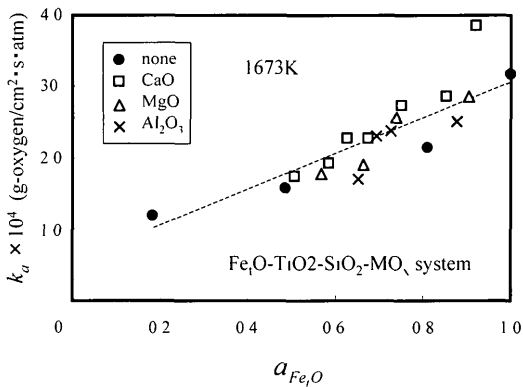


Fig. 4. The relation between the apparent rate of reduction and activity of Fe₂O₃ for Fe₂O₃-TiO₂-SiO₂-MO_x melts at 1673K

きくなるため適用できないが、それ以外では比較的良好な相関関係が認められた。そこで、CaOの添加量 10 mass% 以下、 $a_{Fe_2O_3}$ 0.2 以上の条件に限定して、1673Kにおける反応速度を図中の破線で近似した次の(13)式を得た。

正則溶液モデルによって求めた酸化鉄活量を(13)式に代入すれば容易に見掛けの反応速度定数を求めることができる。

$$k_a = (2.4a_{Fe_2O_3} + 0.6) \times 10^{-4} \text{ (g-atm/cm}^2 \text{ s} \cdot \text{atm)} \quad (\text{mass\%CaO}) < 10, \quad a_{Fe_2O_3} > 0.2 \dots (13)$$

なお、80 mol%Fe₂O₃-10 mol% SiO₂-10 mol% TiO₂ スラグについて、見かけの速度定数の温度依存性を 1593~1723K の範囲で測定したところ、反応の見かけの活性化エネルギーとして 169 (kJ/mol) が得られた⁴⁾。他の組成でも同程度の温度依存性を示すとすれば、50度の温度上昇によって、反応速度定数はおよそ 1.5 倍程度増加することが予想される。

4. 砂鉄由来の製鉄スラグの解析

今まで述べてきた方法による酸化鉄活量と還元速度定数の推算の一例として、價谷たたら銑押スラグの組成¹¹⁾を用いた計算の結果を Table 2 に示した。計算は、まずスラグ組成 (mass%) から各成分のモル数を計算し、温度を設定した後に(1)式を用いて活量係数を求め、(11)式を用いて Fe₂O₃ の活量を計算する。その後、(13)式に活量を代入することにより反応速度定数を求めることができる。なお、MnO、P₂O₅ は計算の際スラグ成分から除外した。特に P₂O₅ は界面活性成分のため反応速度定数を減少させることが知られているが、低濃度であるためその効果は小さいと判断した。

溶融した砂鉄が炭材、雰囲気ガス、および溶融銑鉄等と接触し反応するとき、CO ガスを介した還元反応が主である場合には、本論文の還元反応速度定数を用いて、スラグの関与する反応、特に Fe₂O₃ の溶融還元反応を解析するこ

Table 2 Estimated Fe₂O₃ activity and the apparent rate of reduction for the "Ataidani Tataru" slag¹¹⁾ at 1673K

FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂
43.64	1.24	17.42	1.92	5.32	0.54	0.71	0.21	19.98
$a_{Fe_2O_3}$		k_a (g-oxygen/cm ² ·s·atm)						
0.217		1.12 × 10 ⁻⁴ (1673K)						

とが可能となる。例えば、 $Z_{Fe_2O_3}$ を次式のように定義すると、溶融砂鉄の還元反応における反応時間 τ (s) は(15)式で与えられる¹²⁾

$$Z_{Fe_2O_3} = \frac{(\text{mass\%Fe}_2\text{O}_3)}{100 - (\text{mass\%Fe}_2\text{O}_3)} \dots (14)$$

$$\tau = \frac{-W_{\text{slag}}}{A^*} \int_{Z_{Fe_2O_3}^m}^{Z_{Fe_2O_3}^n} \frac{1}{k_a(1 + Z_{Fe_2O_3})^2} dZ_{Fe_2O_3} \dots (15)$$

ここで W_{slag} はスラグの重量、添え字の m, n はそれぞれ反応開始時と終了時を表しており、 A^* は(16)式で与えられる。

$$A^* = A \left(P_{CO} - \frac{P_{CO_2}}{K'_c} \right) \frac{M_{Fe_2O_3}}{M_O} \dots (16)$$

なお M_i は i 成分の分子量または原子量、 A は反応界面積、 K'_c はスラグと平衡する P_{CO}/P_{CO_2} 比である。炉内の P_{CO} および P_{CO_2} の値を求めることができれば、スラグの還元速度や鉄の生産速度を(15)式を用いて計算することができる。

5. 結言

Fe₂O₃-TiO₂-SiO₂-MO_x 系スラグの各成分活量および CO ガスによる還元反応速度定数の推算法を、実験データをもとに導出した。実際の炉内反応は複雑かつ不均一であることが多いので、例えば遺構のスラグ等におけるこれらの情報を本論文の方法によって導出しても、それは一つの可能性を示すデータに過ぎない。このため、敢えて報告されている遺構のスラグの物理化学的性質を議論することは避けた。今後は、砂鉄を原料とした実験炉の操作データの解析にこれらの知見を活用し、炉内反応を明らかにする必要があると思われる。

文 献

- 1) K Matsuzaki and K Ito *ISIJ Int*, **37** (1997), 562
- 2) K Matsuzaki, Y Higano, K Katsumata and K Ito *ISIJ Int*, **37** (1998), 1147
- 3) K Matsuzaki, T Maki, T Hamano and K Ito *Metall Mater Trans B*, **30B** (1999), 827
- 4) J Lumsden *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, Part 1, Interscience Publisher, New York, (1961), 165

- 5) S Banya, A Chiba and A Hikosaka *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1484
- 6) I D Sommerville and H B Bell Proc Int Symp on Metall Slags, Can Inst Min Metall, Halifax, (1980)
- 7) S Banya and M Hino *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 476
- 8) E Martin and H B Bell *Trans Bull Inst Min Metall*, **83** (1974), C193
- 9) H Suito and R Inoue *ISIJ Int*, **24** (1984), 257
- 10) T Nagasaka, Y Iguchi and S Banya *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 74
- 11) K Nagata *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 228
- 12) 松崎健嗣：早稲田大学大学院理工学研究科博士論文，(1999), 107