

MgO の Al 等温熱還元反応速度

楊 健*・桑原 守*・澤田 敬*・佐野 正道*

Rate of Isothermal Reduction of MgO with Al

Jian YANG, Mamoru KUWABARA, Takashi SAWADA and Masamichi SANO

Synopsis : Isothermal reduction of magnesium oxide with aluminum was carried out by use of an insertion tube charged with pellets composed of magnesium oxide and aluminum powders. Since the temperature in the tube increased rapidly during inserting the tube into the high temperature zone in the graphite crucible and decreased quickly during lifting up the tube to the low temperature zone, the isothermal reduction condition was essentially satisfied by the present method.

The reduction rate was increased with increasing temperature, carrier gas flow rate and pellet-forming pressure. Even a little carrier gas could greatly increase the reduction rate of magnesium oxide.

The XRD patterns of pellets at the different reduction stages confirmed that the aluminothermic reduction of magnesium oxide can be roughly classified into two stages. At the first stage, spinel, alumina and magnesium vapor were mainly produced; at the second stage, the spinel was further reduced by aluminum to produce alumina and magnesium vapor and the excessively added MgO was also reduced.

A kinetic model is established to describe the reduction rate of magnesium oxide. The apparent rate constant in the kinetic model increases with increasing temperature, carrier gas flow rate and pellet forming pressure. The apparent activation energy of the reduction is determined to be 109 kJ/mol.

Key words: MgO; aluminothermic reduction; insertion tube; isothermal reduction; Mg vapor.

1. 緒言

MgOの還元反応に関する研究は、MgO-C煉瓦が1970年代から転炉の耐火物として使用された¹⁾時から始まる。MgO-C煉瓦は、優れたスラグ浸透防止特性などにより、炉壁耐火物寿命の延長に大きな利点があるため、複合転炉における炉底羽口とその周辺部、スラグライン部、および電気炉内張の耐火物として使用されている。耐火物煉瓦中におけるMgO-C間反応に関しては、MgO-C間の酸化還元反応の抑制法¹⁻³⁾、スラグによるMgO-C煉瓦の侵食現象⁴⁾などが検討されている。

一方、MgOの炭素熱還元反応を積極的に鉄鋼製精錬に利用する研究も行われている。Najafabadiら⁵⁾はMgO-C浸漬管を利用した溶鉄の脱酸反応を検討し、MgOの炭素熱還元反応により生成したMg蒸気を利用して、溶鉄中の酸素が除去できることを明らかにした。さらに、MgOの炭素熱還元反応によりその場製造したMg蒸気を利用した新たな溶鉄の脱硫⁶⁾、脱酸⁷⁾プロセスも検討された。また、熱天秤^{8,9)}あるいはマイクロ波による加熱技術¹⁰⁾を利用して、MgOの炭素熱還元反応について速度論的な研究が行われている。

しかし、通常の鉄鋼製精錬の操作温度では、MgOの炭素熱還元反応速度はかなり遅いため、Mg蒸気の生成速度は製精錬プロセスにおいて必要とする精錬速度に対応できない。この問題はAlを還元剤として利用することにより解決できる。著者らはMgOのAl熱還元反応によりその場製造したMg蒸気を利用した新たな溶鉄の脱硫¹¹⁻¹⁶⁾、脱酸^{17,18)}プロセスを提案した。このプロセスにおいては、MgO-Al混合ペレットを装入した耐火物製管を溶鉄中に浸漬し、生成したMg蒸気をキャリアガスとともに管下部のガス吹き込み孔より直接溶鉄中に吹き込み、溶解している硫黄、酸素と反応させ、除去する。

金属酸化物のAl熱還元反応に関して、近年多くの研究が行われてきた。たとえば、TiO₂¹⁹⁾、MnO₂とFe₂O₃^{20,21)}、Cr₂O₃²¹⁻²³⁾、Nb₂O₅²⁴⁾のAl熱還元反応に関する研究がある。Hongら²⁵⁾は、熱天秤を用いてMgOのAl非等温還元速度を測定し、還元反応の活性化エネルギーとして151.2 kJ/molを得た。

著者ら²⁶⁾は微視的な観察によりMgOのAl熱還元反応のメカニズムを検討した。高温光学顕微鏡 (HTOM) を用いて、高温におけるMgOのAl熱還元反応をその場観察することにより、還元反応は溶融AlがMgO層内に浸透して起

原著論文：ISIJ Int., Vol. 46 (2006), No. 8, pp. 1128-1134

平成18年8月10日受付 平成18年10月16日受理 (Received on Aug. 10, 2006; Accepted on Oct. 16, 2006; originally published in ISIJ Int., Vol. 46, 2006, No. 8, pp. 1128-1134)

* 名古屋大学大学院工学研究科 (Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-8603)

ることが明らかになった。各温度における各還元段階の試料をSEMで観察した結果から、温度が1473K以上になると、Al粒子表面を覆っていた Al_2O_3 皮膜が破碎、消失し、MgOのAl熱還元反応は大きく促進される。Al粒子の熔融過程について、HTOMを用いたその場観察および実験後の試料のSEM観察によって、 Al_2O_3 皮膜は熱応力および相変化過程における密度変化で生じる応力によっても破壊される。温度が1573K以上になると、熔融Alの流出が確認された。

一般的には活性化エネルギーは、等温還元実験で得られた速度定数よりArrhenius式を用いて求められる。MgOのAl熱還元速度は速く、MgOの還元率を精度よく求めるために、本研究では新たな等温還元実験法を採用した。MgO-Alペレットを装入したグラファイト管を高温域に迅速に挿入して還元実験を開始させ、所定時間後低温域に速く引き上げて実験を終了させることによって、等温還元実験の条件がほぼ満足される。

本研究では、上述の等温還元実験法を用い、MgOのAl熱還元速度に及ぼす温度、キャリアガス流量、ペレットの成形圧力の影響を実験的に調べ、還元反応のみかけの活性化エネルギーを求め、還元段階ごとにペレットの組成をX線回折で同定した。さらに、MgOのAl熱還元反応について速度論的考察を加え、反応モデルを構築した。

2. 実験装置と方法

Fig. 1に実験装置の概略を示す。出力15 kW、周波数100 kHzの高周波炉を用い、内径40 mm、長さ100 mmのグラファイト坩堝を加熱し、坩堝内に高温域を形成した。Arガスを $1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で流して、グラファイト坩堝内を不活性雰囲気中に保持した。グラファイト坩堝内に挿入するグラファイト管は、内径11 mm、外径15 mm、長さ60 mmで、下部には直径1.0 mmの孔を5個開け、その孔を通してArキャリアガスと生成したMg蒸気を流出させた。管内および坩堝内の温度は $W \cdot 5\%$ Re- $W \cdot 26\%$ Reの熱電対

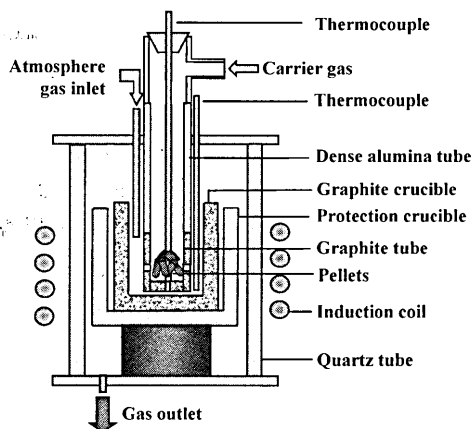


Fig. 1. Experimental apparatus.

を用いて測定した。

グラファイト管内に装入したペレットはMgO粉（平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ 、純度99.99%以上）とAl粉（粒径 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 、純度99.5%）の混合物で、比較的高価なAlの利用効率を高めるため、MgOとAlはモル比4:2で混合して、MgOを化学量論比より過剰にした。その後、冷間等方圧プレス(CIP)を用いて成形圧力150 MPa、1時間でペレットに成形した。ペレットは直径3 mm、長さ5 mmであった。なお、一部の実験では、成形圧力を10 MPaとした。

例えば、 TiO_2 のAl熱還元反応の研究¹⁹⁾で示されるように、従来の等温熱還元の実験方法として、試料を予めアルミナ坩堝に設置し、一定の温度に予熱した後、実験開始時に、高周波炉の出力を最大に上げ、所定の実験温度までできるだけ迅速に昇温する方法が採用されている。しかし、予熱温度から実験温度までの昇温時間が長く、本研究のような速い熱還元反応に対して、このような実験方法は適切ではない。

本実験では、新しい等温実験法を採用した。グラファイト坩堝内が実験温度に安定した後、ペレットを装入した伝熱性のよいグラファイト管を坩堝中の高温域に迅速に挿入することは、還元実験の開始とした。所定時間後、グラファイト管を反応炉上部の低温部に迅速に引き上げるとは、還元実験の終了とした。実験前のペレットの質量は $0.5 \pm 0.01 \text{ g}$ であり、還元反応によるペレットの質量変化は精度0.1 mgの電子天秤で測定した。還元後のペレットは一部粉碎して、 $\text{Cu}(K\alpha)$ ターゲットを用いたX線回折装置で分析を行った。

3. 実験方法および還元反応の熱力学に関する検討

高温域への挿入時および低温域への引き上げ時におけるグラファイト管内の温度変化を予め測定し、等温還元条件を満足しているかどうか検討した。Fig. 2に昇降時の管内の温度変化を示す。キャリアガス流量は $5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ とした。各実験温度 T_f において、高温域に挿入する際、管

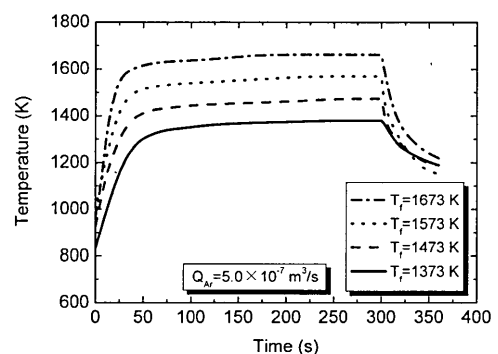


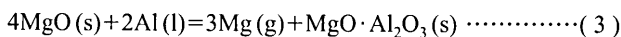
Fig. 2. Changes in temperature with time during descent and ascent of insertion tube.

内の温度は迅速に上昇した。実験温度 1373, 1473, 1573, 1673Kにおいて、管の挿入から温度 $T_f - 50$ (K) に到達する時間はそれぞれ 62, 56, 50, 42 s であった。管を引き上げる際、管内の温度は急速に下がり、各実験温度において 60 s で 200K 以上低下した。極短時間側の還元反応のデータについては、昇降温の影響が残っているものの、管内の温度は迅速に昇降するので、等温還元の実験条件がほぼ満足されることを確かめた。さらに、1573Kにおいて、管の昇降時における温度変化に及ぼすキャリアガス流量の影響を調べた。キャリアガス流量を 0, 5.0×10^{-7} , 3.3×10^{-6} m³/s と変化させても、管の昇降時の温度変化に対する影響は見られなかった。

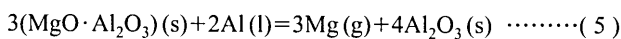
MgOのAl熱還元反応に対して、以下の反応が考えられる²⁷⁾。



$$\Delta G_1^\circ = 501.1 - 0.285T \text{ (kJ/mol)} \quad (2)$$



$$\Delta G_3^\circ = 465.6 - 0.287T \text{ (kJ/mol)} \quad (4)$$



$$\Delta G_5^\circ = 607.7 - 0.279T \text{ (kJ/mol)} \quad (6)$$

式(2), (4), (6)より計算した平衡Mg分圧と温度との関係をFig. 3にプロットする。図より、反応(3)は、平衡Mg分圧が一番高いため、最も起こりやすいと考えられる。

MgOの還元率 (η_R) は、ペレット中の初期のMg質量 (W_0) に対する還元によるMg質量減少 (ΔW) の割合で定義される。本還元反応では、ペレットの質量がMg蒸気の生成により減少するため、Mg質量減少はペレットの質量減少に相当する。

$$\eta_R = (\Delta W / W_0) \times 100 (\%) \quad (7)$$

ペレットのMgOとAlのモル比が4:2であるので、反応(3)によるMgOの最大還元率 ($\eta_{R,m}$) は75%である。

4. 実験結果と考察

4.1 MgOの等温還元及ぼす温度の影響

Fig. 4に、各温度におけるMgOの還元率の経時変化²⁶⁾を示す。Arキャリアガス流量は 5.0×10^{-7} m³/s である。図中の線で示した計算結果については後述する。温度1673Kでは、MgOの還元率は最初迅速に上昇し、わずか600sで74.0%になり、最終の還元率は74.6%であった。これより、実験終了時には、還元反応はほぼ完了していることが分かる。最高の実験温度においても、最終の還元率が式(3)で計算した最大の還元率75%を超えないことから、還元過程ではMg蒸気の生成以外に気化性の生成物が殆どな

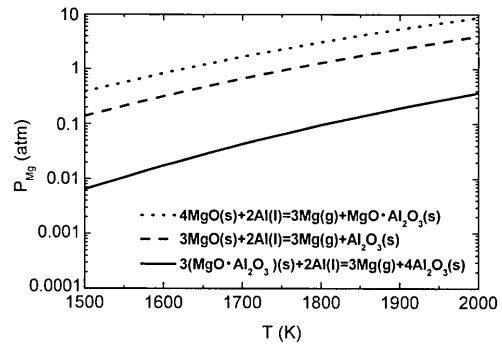


Fig. 3. Effect of temperature on equilibrium partial pressure of magnesium.

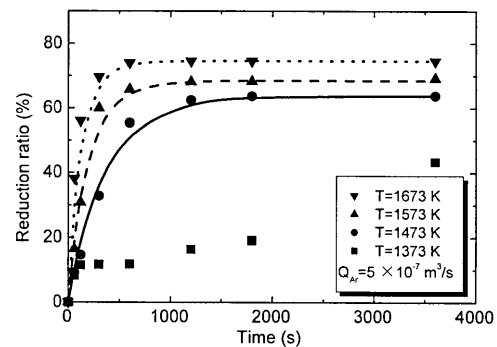


Fig. 4. Effect of temperature on reduction rate of magnesium oxide.

かったことが分かる。実験温度が1573K, 1473Kに低下すると、還元速度が低下し、還元率は600sでそれぞれ65.8, 55.3%, 実験終了時では69.1, 63.8%であった。

温度がさらに1373Kに低下すると、還元反応の挙動は上記の高温における挙動と異なる。還元率の増加速度は、最初の120sまで速く、その後低下し、1800s以後再度加速した。1373Kと上記のより高温での還元挙動の違いは、高温ではAl粒子の表面を覆っているアルミナ膜が短時間で完全に破壊され、1373Kでは1800s以後に破壊されることによるものと考えられる。この点については他の論文で詳しく説明した²⁶⁾。

MgOのAl熱還元反応のメカニズムを解明するため、還元段階ごとにペレット(成形圧力150MPa)のX線回折分析を行った。その結果をFig. 5に示す。還元実験は温度1573K, キャリアガス流量 5.0×10^{-7} m³/s の条件下で行った。

実験前において、ペレットはMgOとAlを含有するため、最も強いX線回折のピークはAlに対しては結晶面(100)、回折角 $2\theta = 38.53^\circ$ に、MgOに対しては結晶面(100)、回折角 $2\theta = 42.98^\circ$ に現れる。

各成分の最強ピーク Al(100), MgO(100), MgO·Al₂O₃(311), Al₂O₃(440)の高さの経時変化をFig. 6に示す。図から分かるように、AlとMgOのピークの高さは還元の進行とともに減少し、AlとMgOが還元反応により消費されているこ

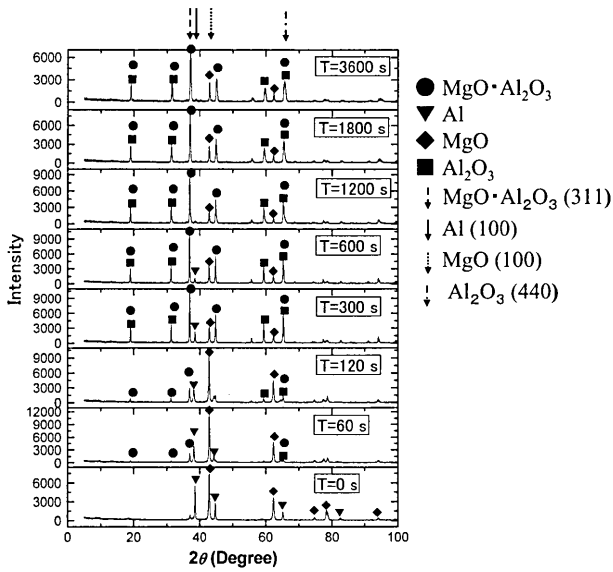


Fig. 5. XRD patterns of pellets at different reduction stages.

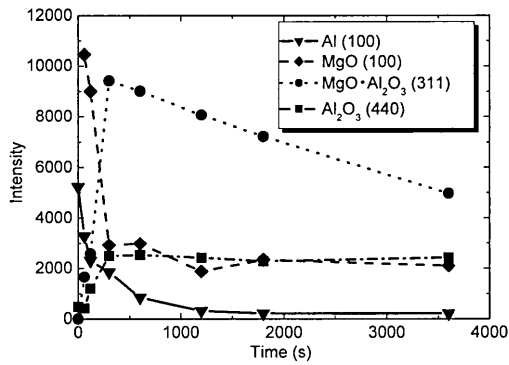


Fig. 6. Changes in intensities of Al(100), MgO(100), MgO·Al₂O₃(311) and Al₂O₃(440) in XRD patterns with time.

とが明らかである。最終の Al ピークが非常に低いことは MgO を過剰にペレットに添加することによって、Al の利用効率が非常に高いことによる。Al₂O₃ のピークは最初の 300 s で上昇し、その後ゆっくりと上昇した。スピネルのピークの高さは最初の 300 s において上昇し、その後低下した。

スピネルのピーク高さの変化より、最初の 300 s においては、反応 (3) によるスピネルの生成速度は反応 (5) によるスピネルの消費速度より大きいことが分かる。また、300 s 以後のスピネルのピークの低下はスピネルがさらに Al により還元されることによる。したがって、MgO の Al 熱還元反応は 2 段階に大別される。第 1 段階では、主に反応 (3) によりスピネルと Mg 蒸気が生成し、式 (1) により Al₂O₃ も多少生成する。第 2 段階では式 (5) によりスピネルがさらに Al により還元され、Al₂O₃ と Mg 蒸気を生成するとともに、本実験では MgO を過剰に加えているため、MgO の Al 熱還元反応も進行する。なお、Al₂O₃ の増加は Al₂O₃ のピークに顕著に現れていないが、これは第 2 段階

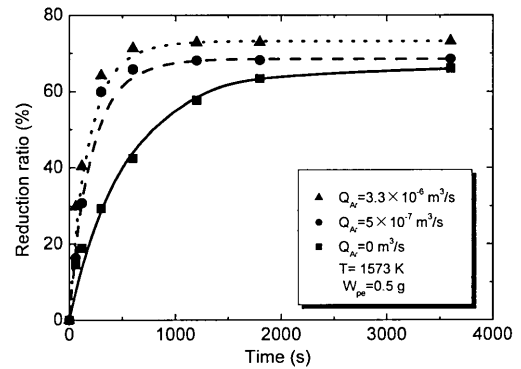


Fig. 7. Effect of carrier gas flow rate (Q_{Ar}) on reduction rate of magnesium oxide.

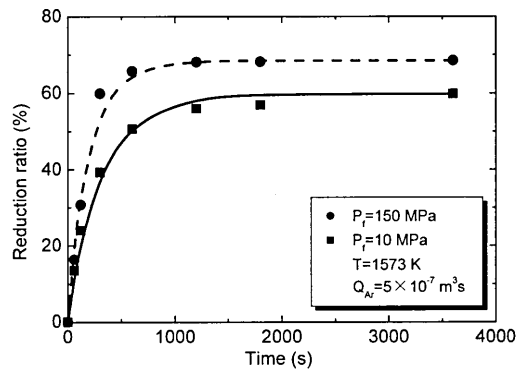


Fig. 8. Effect of pellet forming pressure (P_f) on reduction rate of magnesium oxide.

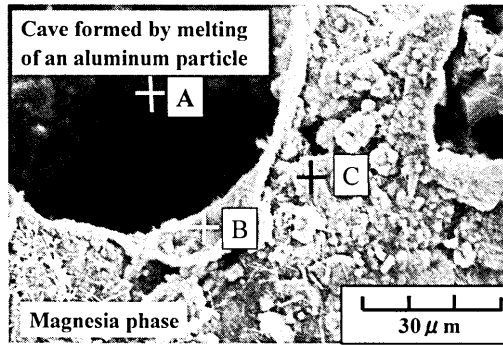
の反応量が少ないことによる。

4.2 MgO の等温還元およびキャリアガス流量の影響

Fig. 7 に MgO の還元速度におよぼすキャリアガス流量の影響を示す。キャリアガス流量が $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の場合、還元速度は非常に速く、還元率は 600 s で 71.3%、最終の還元率は 73.2% に達した。キャリアガス流量が $5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ に低下すると、還元速度は若干減少し、最終の還元率は 68.5% に低下した。キャリアガスを使用しない場合、MgO の還元はかなり遅くなり、最終の還元率は 66.1% であった。キャリアガス流量の低下により、管内の Mg 分圧が上昇するため、生成した Mg 蒸気の反応サイトからの離脱が阻害され、MgO の還元速度は低下する。

4.3 MgO 等温還元およびペレット成形圧力の影響

Fig. 8 にペレット成形圧力が MgO の等温熱還元速度に与える影響を示す。実験温度は 1573 K、キャリアガス流量は $5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ である。ペレット成形圧力が 150 MPa の場合、MgO の還元反応は速く進行し、還元率は 600, 3600 s でそれぞれ 65.8, 68.5% となった。ペレット成形圧力が 10 MPa の場合、還元速度がかなり低下し、還元率は 600, 3600 s でそれぞれ 50.6, 59.8% であった。これは、ペレットの成形圧力の増加によって MgO と Al 粒子間の接触面積が増加するため、溶融した Al の MgO 相内への浸透と、それによる MgO の還元反応が促進されたことによると考えられる。



	A	B	C
Al (at%)	34.2	29.2	17.2
Mg (at%)	6.7	9.5	25.0
O (at%)	59.0	61.3	57.8

Fig. 9. SEM observation and EDX analysis of pellet after experiment.

5. MgOのAl熱還元反応の反応機構と反応モデル

5.1 反応機構

著者らは、前報²⁶⁾においてAlによるMgOの熱還元反応挙動を調査した。ここでは、その結果を用いて反応機構を検討した。Fig. 9に、AlによるMgOの還元反応後のペレットのSEM写真²⁶⁾を示す。実験前に、ペレットの直径は3.0mm、高さは0.7mm、質量は0.01145gであった。還元反応は高温顕微鏡のホットステージ内で行った。ペレットは1473Kまで昇温し、5min間保持し、実験後のペレットの質量は0.0092gに減少した。

空隙の箇所(A)は実験前にAl粒子があった位置であり、微細な粒子の領域(C)はMgO相である。かなり高いAl濃度がMgO相内のB、C点で検出されたため、熔融AlはMgO相内の各方向に浸透してMgOと反応することが分かる。すなわち、MgOのAl熱還元反応は熔融AlがMgO相内に浸透することによって起こる。

以上の結果から、MgOのAl熱還元反応はつぎの素過程より成ると考えられる。まず、Al粒子表面を覆っているAl₂O₃皮膜が破れ、熔融AlがMgO相内に浸透する。この過程については他の論文²⁶⁾で詳細に記述した。つぎに、MgOの表面において、MgOのAl熱還元反応が起こる。また、生成したMg蒸気は反応サイトから離脱する。しかし、キャリアガスをある程度以上流すと、還元反応速度の変化が小さいため、ガス側の物質移動は律速段階として考慮しなくてもよい。従って、MgOのAl熱還元反応ではAlのMgO相内への浸透と、MgOとAlの界面における化学反応が律速段階となると考えられる。

5.2 反応モデル

MgOのAl熱還元反応は、厳密には反応(1),(3),(5)の同時反応であり、しかも時間の経過とともに各反応の寄与

が変化し、さらには反応界面積も変化する。したがって、還元率が大幅に変化する本実験結果を速度論的に解析することは非常に困難である。しかし、還元率の経時変化を数式的に表現することができれば、Mg蒸気を用いた精錬プロセスの設計に大いに役立つと考えられる。

本研究では、MgOの反応率(α)の経時変化を用いて、総括的なみかけの反応速度定数を求め、MgOのAl熱還元反応モデルを構築する。ここで、反応率(α)は次式により定義する。

$$\alpha = \frac{\eta_{R,t} - \eta_{R,0}}{\eta_{R,f} - \eta_{R,0}} \dots\dots\dots(8)$$

ただし、 $\eta_{R,t}$ は時間 t における還元率、 $\eta_{R,f}$ は実験終了時における還元率、 $\eta_{R,0}$ は $t=0$ における還元率である。本実験では、 $\eta_{R,0}=0$ である。なお、Fig. 4に示した温度1673Kにおける実験結果以外、MgOの還元率は前述した最大還元率 $\eta_{R,m}$ (=75%)より小さい。しかし、本実験ではMgOの還元率が75%以下でも事実上還元反応が進行しないため、 $\eta_{R,f}$ は実験終了時の還元率とした。

熔融した純AlがMgO固体粒子と反応する場合、各反応成分の活量は1である。したがって、熔融AlのMgO相への浸透過程および化学反応による反応界面積の変化を $f(\alpha)$ により表すと、MgOの還元速度は次式で表される。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \dots\dots\dots(9)$$

ここで、 $k(T)$ はみかけの速度定数で、温度(T)の関数であり、 $f(\alpha)$ は反応率(α)の関数である。還元反応の進行に伴って反応界面積が減少するため、 $f(\alpha)=1-\alpha$ と仮定する。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha) \dots\dots\dots(10)$$

式(10)を積分すると、 α と t との関係は以下のようになる。

$$-\ln(1-\alpha) = kt \dots\dots\dots(11)$$

Fig. 4から明らかなように、1473K以上と1373Kにおける還元反応のメカニズムは異なるため、Fig.10には1473K以上の実験について $-\ln(1-\alpha)$ と t との関係をプロットする。 $-\ln(1-\alpha)$ と t との直線関係から、MgOのAl熱還元反応は(10)式で表されることが分かる。1473, 1573, 1673Kにおいてみかけの速度定数はそれぞれ0.0030, 0.0057, 0.0090s⁻¹と算出された。これより、高温ほど還元反応が促進されるため、界面における化学反応が律速段階の一つであることが分かる。

得られたみかけの速度定数を用いて、式(11)により還元率の経時変化を計算してFig. 4に示した。計算結果と実験結果はよく一致しており、本反応モデルによりMgOの

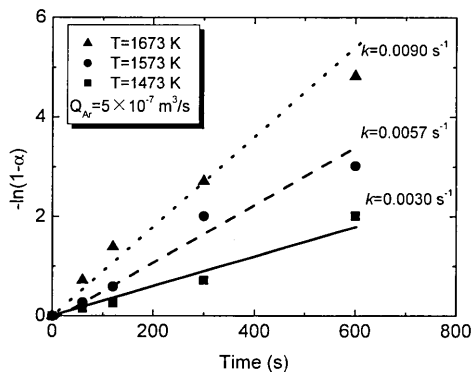


Fig. 10. Plot of $-\ln(1-\alpha)$ vs. time at different temperatures.

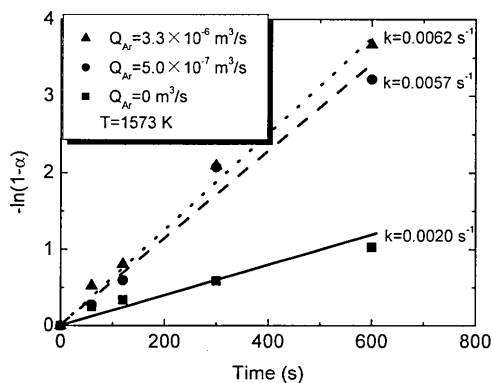


Fig. 12. Plot of $-\ln(1-\alpha)$ vs. time at different carrier gas flow rates.

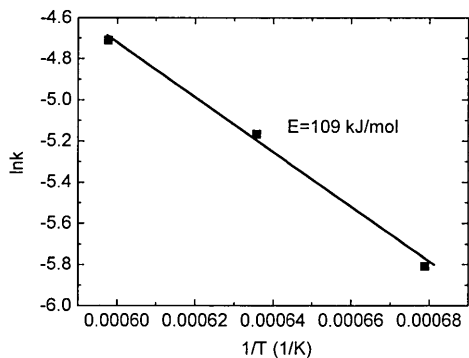


Fig. 11. Plot of $-\ln k$ vs. $1/T$.

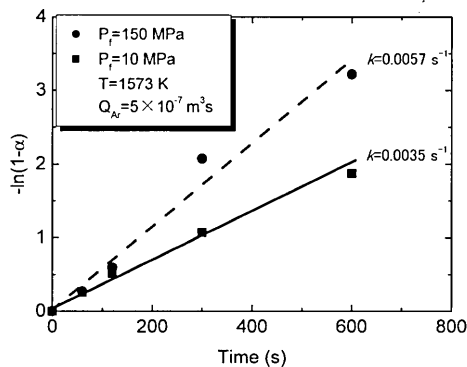


Fig. 13. Plot of $-\ln(1-\alpha)$ vs. time at different pellet forming pressures.

Al熱還元反応を説明できることが明らかである。

さらに、Arrhenius 式を用いて、実験で得られた速度定数より、みかけの活性化エネルギーを求める。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots(12)$$

ここで、 A は頻度因子 (s^{-1})、 R は気体定数 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)、 E はみかけの活性化エネルギー ($J \cdot mol^{-1}$)である。温度 1473, 1573, 1673Kにおいて、Fig.11 に示すように、 $\ln k$ と温度の逆数は直線的な関係となり、その直線の勾配から、みかけの活性化エネルギーとして 109 kJ/mol が得られた。Hongら²⁵⁾が MgO と Al のモル比 3:2 のペレットを用いた場合について得た活性化エネルギー 151.2 kJ/mol と比較して、本研究のみかけの活性化エネルギーは小さい。これはペレットの組成の他に、実験およびデータの解析方法の違いに起因するものと考えられる。Hong らは異なる温度、昇温速度でも、同じ MgO 還元率においては $f(\alpha)$ は等しいと仮定し、非等温還元法により活性化エネルギーを求めたのに対し、本研究では $f(\alpha)=1-\alpha$ と仮定し、等温還元法により活性化エネルギーを求めた。以上より、MgO の Al 熱還元反応の真の活性化エネルギーについてはさらなる検討が必要であると考えられる。

各キャリアガス流量に対して、 $-\ln(1-\alpha)$ と t の関係を Fig.12 に示す。キャリアガス流量が 0, 5.0×10^{-7} , 3.3×10^{-6}

m^3/s の場合、みかけの速度定数はそれぞれ 0.0020, 0.0057, $0.0062 s^{-1}$ である。キャリアガスを $5.0 \times 10^{-7} m^3/s$ で流すと、還元反応はかなり促進される。しかし、さらにキャリアガス流量が $5.0 \times 10^{-7} m^3/s$ から $3.3 \times 10^{-6} m^3/s$ と 6.7 倍に増加しても、還元反応速度はあまり変わらないため、キャリアガスをある程度流すと、ガス側の物質移動の抵抗は小さくなり、ガス側の物質移動は律速段階として考慮しなくてもよいことが分かる。このように、少量のキャリアガスで大幅に MgO の還元が促進できることは実際の工業的な応用において非常に重要である。

得られたみかけの速度定数を用いて、計算した還元率の経時変化は Fig. 7 に示すように実験結果とほぼ一致している。

ペレットの成形圧力が 10, 150 MPa の場合について、Fig.13 に $-\ln(1-\alpha)$ と t の関係を示す。ペレット成形圧力が 10, 150 MPa に対して、みかけの速度定数はそれぞれ 0.0035, $0.0057 s^{-1}$ であった。ペレットの成形圧力が高いほど、Al と MgO 粒子の接触面積が増え、熔融 Al の MgO 相への浸透が促進される。したがって、熔融 Al の MgO 相内への浸透は律速段階の一つと考えられる。得られたみかけの速度定数を用いて、各ペレット成形圧力について計算した還元率の経時変化は Fig. 8 に示したように実験結果とほぼ一致している。

MgOのAl熱還元反応は固液間反応であり、溶融AlのMgO相への浸透過程が化学反応過程とともに還元速度に影響を及ぼすことが明らかになった、本研究では、反応モデルを構築し、MgOの還元率の経時変化を説明することができたが、反応速度論的観点からの詳細な説明は今後の課題として残されている。

6. 結論

MgOのAlによる等温熱還元実験を行い、温度、キャリアガス流量、ペレット成形圧力がMgOのAl熱還元速度に与える影響を調査した。還元段階ごとにペレットの組成をX線回折で分析した。さらに、反応モデルを構築し、MgOの還元率の経時変化を説明した。結論を以下にまとめる。

(1) MgO-Alペレットを装入したグラファイト管を高温度域に挿入して、管内の温度を迅速に昇温させ、実験終了後低温域に引き上げて管内の温度を急速に低下させることにより、MgOのAl等温熱還元反応の実験条件がほぼ満足される。

(2) 温度、キャリアガス流量、ペレット成形圧力が増加すると、MgOのAl熱還元速度は増加する。少量のキャリアガスを流すことにより、MgOのAl熱還元反応が大幅に促進される。

(3) 還元段階ごとにペレットのX線回折の結果によって、MgOのAl熱還元反応は2段階に大別される。第1段階では、スピネルとMg蒸気が生成し、 Al_2O_3 が多少生成する。第2段階ではスピネルがさらにAlにより還元され、 Al_2O_3 とMg蒸気を生成するとともに、過剰に加えたMgOの還元も起こる。

(4) MgOのAl熱還元反応モデルを構築し、MgOの還元率の経時変化を説明した。反応モデルにおけるみかけの速度定数は温度、キャリアガス流量、ペレットの成形圧力の増加とともに大きくなる。みかけの速度定数の活性化エネルギーは109 kJ/molである。

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金（基盤研

究(B)(2)16360372)により行われたことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) R.J.Fruehan and L.J.Martonek: *Metall. Trans. B*, **7B** (1976), 537.
- 2) A.Yamaguchi: *Taikabutu*, **35** (1983), 365.
- 3) J.Pierard, Sichen Du, P.Jönsson, S.Seetharaman and T.Landin: *Iron-making Steelmaking*, **25** (1998), 374.
- 4) Z.S.Li, K.Mukai and Z.N.Tao: *ISIJ Int.*, **40** (2000), Supplement, S101.
- 5) M.A.Najafabadi, M.Hirasawa and M.Sano: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1366.
- 6) J.Yang, S.Ozaki, R.Kakimoto, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 945.
- 7) J.Y.Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 635.
- 8) R.T.Li, W.Pan and M.Sano: *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (2003), 433.
- 9) L.Hong, H.Y.Sohn and M.Sano: *Scand. J. Metall.*, **32** (2003), 171.
- 10) T.Yoshikawa and K.Morita: *Mater. Trans.*, **44** (2003), 722.
- 11) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 965.
- 12) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 595.
- 13) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 685.
- 14) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (2003), 619.
- 15) J.Yang, M.Kuwabara, T.Teshigawara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1607.
- 16) J.Yang, M.Kuwabara, K.Okumura and M.Sano: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1795.
- 17) J.Y.Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 256.
- 18) J.Y.Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 306.
- 19) M.Maeda, T.Yahata, K.Mitugi and T.Ikeda: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993), 599.
- 20) B.Sarangi, A.Sarangi and H.S.Ray: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1135.
- 21) B.Sarangi, H.S.Ray and R.R.Dash: *Metall. Mater. Trans. B*, **29B** (1998), 1135.
- 22) H.S.Ray, B.Sarangi and A.Sarangi: *Scand. J. Metall.*, **25** (1996), 256.
- 23) O.M.Cintho, C.P.D.Lazzari and J.D.T.Capocchi: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 781.
- 24) C.P.D.Lazzari, O.M.Cintho and J.D.T.Capocchi: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 19.
- 25) L.Hong, K.Okumura and M.Sano: *Metall. Mater. Trans. B*, **30B** (1999), 1003.
- 26) J.Yang, M.Kuwabara, Z.Liu, T.Asano and M.Sano: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 202.
- 27) E.T.Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press Inc., New York, (1980), 5.