

酸化鉄を含む溶融酸化物とCO₂-COガス間の酸素交換反応

胡 曉軍^{*,*2}・松浦 宏行^{*2}・月橋 文孝^{*2}

Oxygen Exchange Reaction between CO₂-CO Gas and Molten Oxide Containing Iron Oxide

Xiaojun HU, Hiroyuki MATSURA and Fumitaka TSUKIHASHI

Synopsis : Oxygen exchange reaction rates between CO₂-CO gas and molten oxides containing iron oxide have been measured by isotope exchange technique with ¹⁸O at 1773K with $P_{CO_2}/P_{CO}=1$. Measured results represent that the oxygen exchange reaction rates show the maximum values at the beginning of the reaction and sharply decrease within approximately 20s, and then gradually decrease with the reaction time proceeds. These changes indicate that the rate-limiting step would change from the dissociative adsorption of oxygen on the surface of molten oxide in the initial stage of reaction to the mass transfer of oxide ion from the surface to the inside of molten oxide in the following stage. Based on the kinetic analysis of the oxygen exchange process, CO₂ dissociation rate constant, CO₂ re-formation rate constant and the mass transfer coefficient of oxide ion in molten oxides were calculated for the FeO_x-CaO and FeO_x-SiO₂ systems. Addition of CaO and SiO₂ to molten oxide increases and decreases the oxygen exchange reaction rate, respectively.

Key words : oxygen exchange reaction; kinetics; isotope exchange technique; CO₂ dissociation; CO₂ re-formation; mass transfer.

1. 緒言

鉄鋼製錬において基礎となるCO₂-COガスと酸化鉄を含む溶融酸化物との間の反応機構の解明には気相および溶融酸化物相における界面化学反応および移動現象に関する種々の現象の理解が必要であることはよく知られている。しかし、化学反応速度と気相中および融体中における物質移動速度とは大きく異なるため、全体の反応機構に対する完全な速度式を正確に記述することは困難である。通常、定常状態近似と様々な実験手法を用いて物質移動係数と反応速度定数は単独に測定される。特に、¹⁴CO₂-COガスや¹³CO₂-COガスを用いた同位体交換反応法は様々な溶融酸化物系の表面におけるCO₂とCOの間の界面化学反応速度の測定に応用され、多くの貴重な結果が得られている¹⁻¹⁰⁾。

触媒化学の分野では、¹⁸Oを含んだO₂, CO₂, H₂OおよびCOガスを用いて、固体金属および酸化物などの触媒表面における低温での酸素交換反応機構の研究に用いられてきた¹¹⁻¹⁶⁾。一部の研究者は総括反応における固体金属や酸化物内部での酸素の拡散の効果が温度の上昇とともに大きくなり、その影響を考慮する必要があることを述べてい

る¹²⁾。

前報¹⁷⁾において、著者らは¹⁸Oを含むCO₂-COガスと溶融酸化鉄との間の酸素交換反応速度を1723~1823Kおよび種々の P_{CO_2}/P_{CO} 雰囲気中で測定し、CO₂分解反応速度定数、CO₂再生成反応速度定数および溶融酸化物中における酸化物イオンの物質移動係数におよぼす温度と P_{CO_2}/P_{CO} の影響を明らかにした。

本研究では、気相と溶融酸化物間の酸素交換反応機構を明らかにするため、¹⁸Oを富化したCO₂ガスを含むCO₂-COガスによる同位体交換反応法を用いてCO₂-COガスと酸化鉄を含む溶融酸化物間の酸素交換反応速度を測定した。実験は1773K、 $P_{CO_2}/P_{CO}=1$ の雰囲気で行い、FeO_x-CaOおよびFeO_x-SiO₂系酸化物を用いた。実験結果を解析するために、界面化学反応と溶融酸化物中における酸化物イオンの物質移動を考慮した反応速度式を検討した。反応速度式に基づいてCO₂分解反応速度定数、CO₂再生成反応速度定数および溶融酸化物中の酸化物イオンの物質移動係数を計算し、これらの定数におよぼす溶融酸化物へのCaOおよびSiO₂添加の影響について検討した。

原著論文：ISIJ Int., Vol. 46 (2006), No. 7, pp. 974-980

平成18年11月6日受付 平成18年12月21日受理 (Received on Nov. 6, 2006; Accepted on Dec. 21, 2006; originally published in ISIJ Int., Vol. 46, 2006, No. 7, pp. 974-980)

* 中国北京科技大学冶金与生態工程学院物理化学系 (Department of Physical Chemistry, School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083 China)

*2 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 (Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561 Japan)

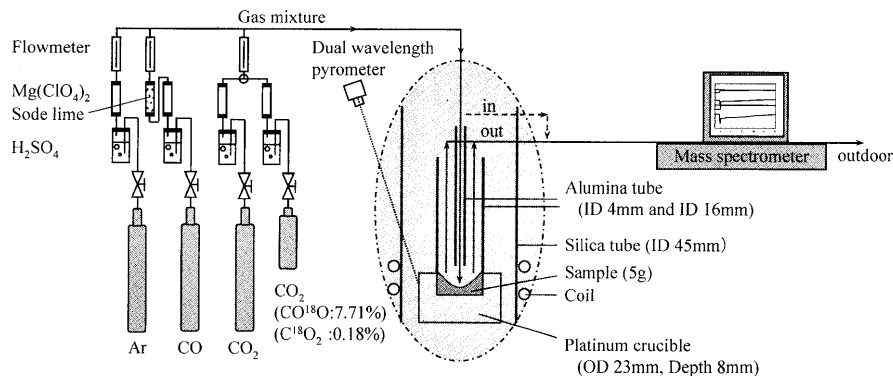


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2. 実験方法

実験装置はこれまでに用いた装置と同様である^{8-10,17)}。実験装置の概略を Fig. 1 に示す。FeO は電解鉄粉と試薬 Fe₃O₄ を等モル混合した試料を鉄るつぼ中 1723K で 30 分間溶解し、その後鉄板上に流し出し Ar ガスを吹き付けて急冷して作製した。CaO は試薬 CaCO₃ 粉末をムライトるつぼに入れて空気雰囲気中で 24h、1173K で保持して作製した。作製した FeO と CaO および試薬 SiO₂ を予備熔融して試料を準備した。約 5g の予備熔融した試料を白金るつぼ（内径 16mm、高さ 18.5mm、深さ 8mm）に入れ、るつぼのふちをアルミナ製反応管（内径 16mm、外径 21mm）に密着して固定した。H₂SO₄、Mg(ClO₄)₂ および CO ガスについてはさらにソーダ石灰を通して精製して混合した CO₂-CO-Ar ガスをアルミナ製吹き付け管（内径 4mm、外径 6mm）を通して 700 cm³/min STP 以上で試料表面に導入した。ガス流量は石けん膜流量計を用いて校正した流量計を用いて調整した。試料温度は白金るつぼ表面を二色高温計で測定し、1773±5K で制御した。

実験では、初めに C¹⁶O₂-CO ガスを反応管内に導入して実験温度まで昇温した。その後、試料を CO₂-CO ガスと平衡させるため 30 分ほど保持し、それから CO₂ ガスを ¹⁸O を富化した CO₂ ガスに切り替え、同時にガス流量を増やすために Ar ガスを流した。反応ガスの同位体組成は四重極型質量分析計で連続的に測定した。同位体富化 CO₂ ガスの ¹⁸O 組成は 4.0% である。実験は FeO_x-CaO および FeO_x-SiO₂ を用いて 1773K、P_{CO₂}/P_{CO}=1 の CO₂-CO ガスを用いて行った。実験後に試料の表面形状を測定し、試料を化学分析に供した。全鉄および二価鉄は二クロム酸カリウム滴定法、カルシウムは ICP-AES、SiO₂ は重量法でそれぞれ定量した。

3. 実験結果および考察

3.1 反応ガスの同位体組成

実験に用いる ¹⁸O を富化した CO₂ ガス (¹⁸O/O=4.0%) の同位体組成を明らかにするため、CO₂ ガスの同位体化学種の

Table 1. The computed and measured isotopic compositions of CO₂ gas enriched ¹⁸O.

Mass	Isotopic species	Computed (¹⁸ O: 0.040±0.001)	Measured
44	¹² C ¹⁶ O ₂	0.9073±0.0019	0.9099
45	¹³ C ¹⁶ O ₂	0.0098	
	¹² C ¹⁶ O ¹⁷ O	0.0007	
	Total	0.0105	0.0101
46	¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O	0.0795±0.0018	
	¹³ C ¹⁶ O ¹⁷ O	7.48×10 ⁻⁶	
	¹² C ¹⁷ O ₂	1.32×10 ⁻⁷	
	Total	0.0795±0.0018	0.0771
47	¹³ C ¹⁶ O ¹⁸ O	0.0009	
	¹² C ¹⁷ O ¹⁸ O	3.03×10 ⁻⁵	
	¹³ C ¹⁷ O ₂	1.42×10 ⁻⁹	
	Total	0.0009	0.0009
48	¹² C ¹⁸ O ₂	0.0017±0.0001	
	¹³ C ¹⁷ O ¹⁸ O	3.28×10 ⁻⁷	
	Total	0.0017±0.0001	0.0018
49	¹³ C ¹⁸ O ₂	1.88×10 ⁻⁵	0.0002

存在割合を測定し、同位体存在比に基づいて系内が平衡に到達していると仮定した場合に計算される各化学種の存在割合と比較した。計算に用いた同位体存在比は ¹²C: 0.9893, ¹³C: 0.0107, ¹⁶O: 0.95767, ¹⁷O: 0.00036, ¹⁸O: 0.040 である¹⁸⁾。酸化物試料を入れずに設置した反応管内に CO₂ ガスを導入し、導入ガスおよび排出ガスの同位体組成を測定した。導入ガスと排出ガスの同位体組成に違いはなかった。Table 1 に質量分析計の測定結果より同位体化学種の割合を計算した結果を示す。測定値と計算値は一致しており CO₂ ガスは同位体平衡に到達している。CO₂ ガスは ¹²C¹⁶O¹⁸O および ¹²C¹⁸O₂ をそれぞれ 7.71% および 0.18% 含む。

3.2 酸素交換反応速度の計算

Fig. 2 に各種の同位体化学種のイオン電流値変化の一例を示す。質量分析計の測定結果から酸素交換反応速度を求めるため、以下の計算を行った。

CO₂-CO ガスと熔融酸化物の間の酸素交換反応は (1)~(3) 式で表され、各反応の反応速度は (4)~(6) 式で記述

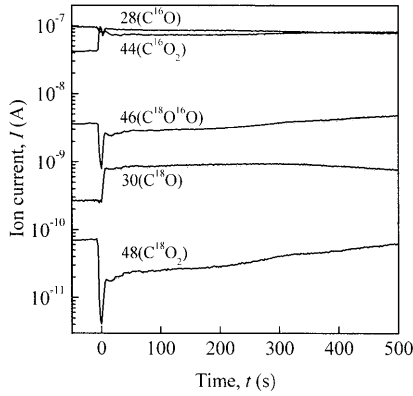
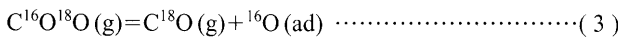
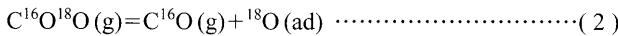
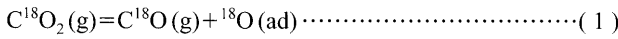


Fig. 2. A typical mass spectrometric result for oxygen exchange reaction (Exp. No.: F-0).

される。

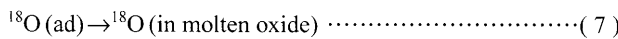


$$r_{(1)} = A(k_1 P_{48} - k_2 P_{30} [{}^{18}O(ad)]) \dots\dots\dots (4)$$

$$r_{(2)} = A \left(\frac{1}{2} k_1 P_{46} - k_2 P_{28} [{}^{18}O(ad)] \right) \dots\dots\dots (5)$$

$$r_{(3)} = A \left(\frac{1}{2} k_1 P_{46} - k_2 P_{30} [{}^{16}O(ad)] \right) \dots\dots\dots (6)$$

吸着した¹⁸Oは溶融酸化物中に拡散し ((7)式), その速度は(8)式で表される。



$$r_{(7)} = Ak_3 [{}^{18}O(ad)] - [{}^{18}O(b)] \dots\dots\dots (8)$$

ここで, (b) と (ad) はそれぞれ気相中および溶融酸化物表面の化学種を表す。k₁およびk₂はCO₂の分解および再生成反応速度定数である。また, 同位体効果は無視すると仮定すると(3)式の分解反応速度は(2)式の分解反応速度と同じであると考えられるため, (2), (3)式の分解反応速度はそれぞれ(5), (6)式で記述したように1/2 k₂ P₄₆で表される。k₃は溶融酸化物中の酸化物イオンの物質移動係数である。添え字は各化学種(28: C¹⁶O, 30: C¹⁸O, 44: C¹⁶O₂, 46: C¹⁶O¹⁸O, 48: C¹⁸O₂)を表す。P_iおよびAは化学種iの分圧および反応界面積である。[¹⁸O(ad)]および[¹⁸O(b)]はそれぞれ溶融酸化物表面に吸着した¹⁸Oおよび溶融酸化物に含まれる¹⁸Oの濃度を表す。

酸素交換反応速度を系内における¹⁸Oの物質収支に基づいて(9)式で定義し, 計算した²⁾。

$$r = \frac{dn_{18O}}{dt} = - \frac{\Delta(n_{30} + n_{46} + 2n_{48})}{\Delta t}$$

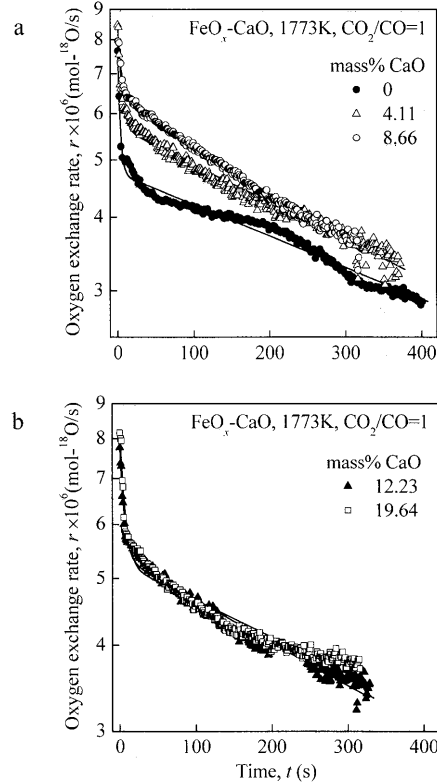


Fig. 3. The oxygen exchange reaction rates for the FeO_x-CaO system at 1773K with CO₂/CO=1.0.

$$\begin{aligned} &= - \frac{V}{RT} \frac{\Delta(P_{30} + P_{46} + 2P_{48})}{\Delta t} \\ &= \frac{\bar{V}}{RT} \{ (P_{30} + P_{46} + 2P_{48})^{in} - (P_{30} + P_{46} + 2P_{48})^{out} \} \\ &= \frac{P^\circ}{RT} \left[\bar{V}_{CO_2} \left\{ \left(\frac{I_{46} + 2I_{48}}{I_{44} + I_{46} + I_{48}} \right)^{in} - \left(\frac{I_{46} + 2I_{48}}{I_{44} + I_{46} + I_{48}} \right)^{out} \right\} \right. \\ &\quad \left. + \bar{V}_{CO} \left\{ \left(\frac{I_{30}}{I_{28} + I_{30}} \right)^{in} - \left(\frac{I_{30}}{I_{28} + I_{30}} \right)^{out} \right\} \right] \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

ここで n_{18O}は溶融酸化物へ移動した¹⁸Oのモル数, tは時間, VとTはガスの体積と温度, Rは気体定数である。n_iおよびI_iはそれぞれ化学種iのモル数と質量分析計で測定したイオン電流値である。P^o(=1.01325×10⁵ Pa)は標準大気圧である。V̄, V̄_{CO₂}およびV̄_{CO}はガスの全流量, CO₂およびCOガスの流量である。上付添え字 in および out は導入ガスおよび排出ガスを表す。

本研究では, 反応の開始点 (t=0) の決定が重要である。しかし, ガス導入チューブ内の残存ガスのため, 質量分析計によるイオン電流値の変化は¹⁸O富化CO₂ガスの導入開始の約10秒後に観測された。そこで, 酸素交換反応速度は反応初期に最大であることから反応開始点 (t=0) を計算した酸素交換反応速度の変化より決定した。

Fig. 3に1773KにおけるCO₂-COガス (P_{CO₂}/P_{CO}=1) と溶融FeO_x-CaOとの酸素交換反応速度を示す。すべての測定

において、酸素交換反応速度は反応初期より約20秒間で急速に減少し、その後反応が進行するにしたがってゆるやかに減少した。反応(1),(2)式の正反応速度は特定の溶融酸化物組成に対して一定であるが、溶融酸化物中の¹⁸O濃度の上昇に伴い逆反応速度は反応初期の0より上昇すると考えられる。反応速度の変化は、反応の律速段階が反応初期での溶融酸化物表面における酸素の解離吸着から、その後、酸化物イオンの表面から溶融酸化物内部への物質移動に変わること示している。FeO_x-CaO系における酸素交換反応速度はFeO_xに比べて大きい、CaO濃度の影響は明確には観測されなかった。

Fig. 4に1773KにおけるCO₂-COガス(P_{CO₂}/P_{CO}=1)と溶融FeO_x-SiO₂との酸素交換反応速度を示す。反応速度が小さくなるにしたがって測定値の揺らぎの影響が相対的に大きくなるため、計算結果にはばらつきが見られた。すべての測定結果はFeO_x-CaO系と同様に、反応速度は反応初期でもっとも大きく、反応が進行するとともに小さくなった。しかし、反応速度は溶融酸化物のSiO₂濃度が増加するにつれて小さくなり、FeO_x-CaO系とは異なる。Table 2に実験条件および化学分析結果を示す。

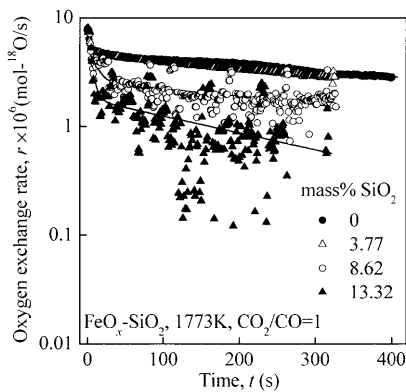


Fig. 4. The oxygen exchange reaction rates for the FeO_x-SiO₂ system at 1773K with CO₂/CO=1.0.

3.3 酸素交換反応プロセスの速度解析

CO₂-COガスと溶融酸化物間の酸素交換反応を明らかにするため、溶融酸化物表面におけるCO₂分解反応と溶融酸化物中の酸化物イオンの物質移動を同時に考慮して速度解析を行った。

¹⁸Oの表面濃度の変化は(4),(5)および(8)式より(10)式で記述される。

$$A\delta \frac{d[^{18}\text{O}(\text{ad})]}{dt} = Ak_1 \left(\frac{P_{46}^{\text{in}}}{2} + P_{48}^{\text{in}} \right) - Ak_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})[^{18}\text{O}(\text{ad})] - Ak_3([^{18}\text{O}(\text{ad})] - [^{18}\text{O}(\text{b})]) \dots (10)$$

一方で、溶融酸化物内での¹⁸Oの物質収支より(11)式が得られる。

$$V_S \frac{d[^{18}\text{O}(\text{b})]}{dt} = Ak_3([^{18}\text{O}(\text{ad})] - [^{18}\text{O}(\text{b})]) \dots (11)$$

ここで、 δ は溶融酸化物表面において解離反応が進行し、生成物が蓄積する反応層の厚さを示す。 V_S は溶融酸化物の体積である。

(10)式より(12)式が得られる。

$$[^{18}\text{O}(\text{b})] = \frac{\delta}{k_3} \frac{d[^{18}\text{O}(\text{ad})]}{dt} + \frac{k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}}) + k_3}{k_3} [^{18}\text{O}(\text{ad})] - \frac{k_1 \left(\frac{P_{46}^{\text{in}}}{2} + P_{48}^{\text{in}} \right)}{k_3} \dots (12)$$

(12)式を時間微分すると(13)式になる。

$$\frac{d[^{18}\text{O}(\text{b})]}{dt} = \frac{\delta}{k_3} \frac{d^2[^{18}\text{O}(\text{ad})]}{dt^2} + \frac{k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}}) + k_3}{k_3} \frac{d[^{18}\text{O}(\text{ad})]}{dt} \dots (13)$$

Table 2. The experimental conditions and results.

Exp. No.	T (K)	Reaction gas					Sample		
		CO ₂ /CO (-)	$\bar{V}_{\text{CO}_2} \times 10^6$ (m ³ /s STP)	$\bar{V}_{\text{CO}} \times 10^6$ (m ³ /s STP)	$\left(\frac{P_{46}^{\text{in}}}{2} + P_{48}^{\text{in}} \right) \times 10^{-2}$ (Pa)	$(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}}) \times 10^{-4}$ (Pa)	X _{Fe³⁺} /X _{Fe²⁺} (-)	CaO or SiO ₂ (mass%)	b (mm)
F-0	1773	1.0	2.13	2.13	7.29	1.81	0.188	-	5.0
FC-1	1773	0.91	2.23	2.46	7.32	2.00	0.208	CaO: 4.11	6.6
FC-2	1773	1.0	2.15	2.15	7.29	1.81	0.256	8.66	6.3
FC-3	1773	1.0	2.15	2.15	7.29	1.81	0.265	12.23	5.7
FC-4	1773	1.0	2.17	2.17	7.20	1.78	0.380	19.64	4.9
FS-1	1773	0.98	2.10	2.13	7.14	1.80	0.231	SiO ₂ : 3.77	4.7
FS-2	1773	1.0	2.08	2.05	7.14	1.74	0.165	8.62	5.0
FS-3	1773	0.99	2.11	2.15	7.16	1.80	0.238	13.32	4.7

* $\frac{1}{2} P_{46}^{\text{in}} + P_{48}^{\text{in}} = P_{\text{CO}_2}^{\text{in}} \times (0.0771 \times 0.5 + 0.0018)$ and $P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}} = P_{\text{CO}}^{\text{in}}$.
 $P_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ and $P_{\text{CO}}^{\text{in}}$ are calculated by flowrates of ingoing gases.

(12) および (13) 式を (11) 式に代入して、(14) 式の二次微分方程式が得られる。

$$\frac{d^2[^{18}\text{O}(\text{ad})]}{dt^2} + \left\{ \frac{k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}}) + k_3}{\delta} + \frac{Ak_3}{V_S} \right\} \frac{d[^{18}\text{O}(\text{ad})]}{dt} + \frac{Ak_2k_3(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})}{V_S\delta} [^{18}\text{O}(\text{ad})] = \frac{Ak_1k_3 \left(\frac{P_{46}^{\text{in}}}{2} + P_{48}^{\text{in}} \right)}{V_S\delta} \dots\dots\dots(14)$$

初期条件として $[^{18}\text{O}(\text{ad})]_{t=0} = 0$ および $d[^{18}\text{O}(\text{ad})]/dt_{t=0} = k_1/\delta(P_{46}^{\text{in}}/2 + P_{48}^{\text{in}})$ を用いると、(15) 式が得られる。

$$[^{18}\text{O}(\text{ad})] = \frac{k_1 \left(\frac{P_{46}^{\text{in}}}{2} + P_{48}^{\text{in}} \right)}{k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})} \times \left\{ 1 + \frac{\frac{k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})}{\delta} + \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_1 t} - \frac{\frac{k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})}{\delta} + \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_2 t} \right\} \dots\dots\dots(15)$$

ここで、

$$\lambda_1 = \frac{\varepsilon - k_3(V_S + A\delta) - V_S k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})}{2V_S\delta} \dots\dots\dots(16)$$

$$\lambda_2 = \frac{-\varepsilon - k_3(V_S + A\delta) - V_S k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})}{2V_S\delta} \dots\dots\dots(17)$$

$$\varepsilon = \sqrt{\{k_3(V_S + A\delta) + V_S k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})\}^2 - 4AV_S\delta k_2 k_3(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})} \dots\dots\dots(18)$$

である。

したがって、CO₂-COガスと溶融酸化物間の¹⁸O酸素交換反応速度は(4)、(5)および(15)式より(19)式で表される。

$$r = A \left\{ k_1 \left(\frac{P_{46}^{\text{in}}}{2} + P_{48}^{\text{in}} \right) - k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})[^{18}\text{O}(\text{ad})] \right\} = Ak_1 \left(\frac{P_{46}^{\text{in}}}{2} + P_{48}^{\text{in}} \right) \left\{ \frac{\frac{k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})}{\delta} + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{\lambda_1 t} + \left[1 - \frac{\frac{k_2(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})}{\delta} + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] e^{\lambda_2 t} \right\} \equiv C_1 \{ C_2 e^{\lambda_1 t} + (1 - C_2) e^{\lambda_2 t} \} \dots\dots\dots(19)$$

(19) 式より $t=0$ における酸素交換反応速度は $r=C_1$ で表されることから、パラメーター C_1 は各実験結果より $t=0$ における交換反応速度から決定し、各実験結果を(19)式による回帰分析を行い、 C_2 、 λ_1 および λ_2 を決定した。各実験結果の回帰分析曲線を Fig. 3, 4 に示し、得られたパラメーターを Table 3 にまとめた。反応速度定数 $k_1 \sim k_3$ は(16)~(19)式の関係より得られる(20)~(22)式によって各パラメーターより計算される。

$$k_1 = \frac{C_1}{A \left(\frac{P_{46}^{\text{in}}}{2} + P_{48}^{\text{in}} \right)} \dots\dots\dots(20)$$

$$k_2 = \frac{V_S}{A(P_{28}^{\text{in}} + P_{30}^{\text{in}})} \cdot \frac{-\lambda_1\lambda_2[C_2\lambda_1 + (1 - C_2)\lambda_2]}{(\lambda_2 - \lambda_1)^2 C_2(1 - C_2)} \dots\dots\dots(21)$$

$$k_3 = \frac{V_S}{A} \cdot \frac{-\lambda_1\lambda_2}{C_2\lambda_1 + (1 - C_2)\lambda_2} \dots\dots\dots(22)$$

3.4 AおよびV_Sの推算

(20)~(22)式より明らかなように溶融酸化物の反応界面積と体積は重要なパラメーターであり、反応速度定数の正確な計算のために試料のAとV_Sの値を推定する必要がある。

各実験後、実験試料は反応後の溶融酸化物の形状を保持

Table 3. The fitted results with experimental data and calculation of kinetic parameters.

Exp. No.	Parameters of Eq. (19)				Calculated reaction rate constants				
	$C_1 \times 10^6$ (mol/s)	C_2 (-)	$-\lambda_1 \times 10^3$ (s ⁻¹)	$-\lambda_2$ (s ⁻¹)	$A \times 10^4$ (m ²)	$V_S/A \times 10^3$ (m)	$k_1 \times 10^5$ (mol/m ² ·s·Pa)	$k_2 \times 10^{10}$ (m/s·Pa)	$k_3 \times 10^5$ (m/s)
F-0	7.65	0.621	1.23	0.315	3.06	3.06	3.43	4.39	1.13
FC-1	8.47	0.671	1.47	0.193	3.56	2.03	3.25	2.75	0.985
FC-2	7.96	0.800	1.87	0.158	3.47	2.20	3.15	3.68	2.16
FC-3	7.77	0.691	1.43	0.176	3.28	2.58	3.25	3.77	1.31
FC-4	8.15	0.645	1.23	0.149	3.03	3.14	3.73	4.22	1.19
FS-1	8.07	0.579	1.57	0.236	2.98	3.29	3.80	5.70	1.29
FS-2	7.99	0.335	1.74	0.127	3.06	3.06	3.65	15.0	1.05
FS-3	8.05	0.221	3.56	0.183	2.98	3.29	3.78	58.3	2.16

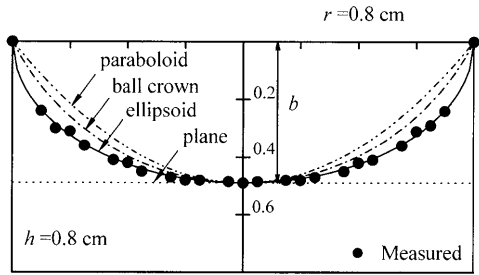


Fig. 5. An example of the surface of molten oxides (Exp. No.: F-0).

するため急速に冷却し、表面形状を正確に測定した。Fig. 5に示した●点は冷却後に測定した試料の表面形状の一例である。溶融酸化物のつぼ上端面と底部面には垂直関係があることを考慮し、測定結果を解析するために楕円方程式を用いた。Fig. 5には比較のために放物面、球面、楕円面および平面による解析結果を示したが、溶融酸化物の表面形状は楕円面と比較的よく近似された。したがって、 A および A/V_S をメニスカス深さ b の関数として、(23) および (24) 式で正確に表すことができる。

$$A = \pi r^2 \left\{ 1 + \frac{\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \ln \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta} \sqrt{1-\beta^2} \right) \right\} \left(\beta \equiv \frac{b}{r} \right) \dots (23)$$

$$\frac{V_S}{A} = \frac{h - \frac{2}{3}b}{1 + \frac{\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \ln \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta} \sqrt{1-\beta^2} \right)} \dots (24)$$

ここで、 r および h はそれぞれ白金つぼの内径および深さである。楕円面を考慮して計算した結果を Table 3 に示す。

3.5 CaO および SiO₂ 添加の影響

Fig. 6には溶融酸化物の $X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}}$ 比を CaO および SiO₂ 濃度の関数として示す。図中には 1723K で Mori ら⁶⁾ が FeO_x-CaO 系について測定した結果をともに示す。また、Takeda ら¹⁹⁾ は CO₂-CO ガスと平衡したカルシウムフェライトスラグの $X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}}$ 比を 1473 および 1573K で測定し、 $X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}}$ 比を CaO 濃度と温度の関数として報告しており、この結果を 1773K に外挿して計算した結果を図中に示した。既往の研究結果は FeO_x-CaO 系について一定の酸素分圧と温度のもとでは $\log(X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}})$ は CaO 濃度と直線関係を示す。本研究の測定結果も同様の直線関係を示しており、溶融酸化物は CO₂-CO ガスと化学平衡にあると考えられる。一方で、 $X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}}$ 比におよぼす SiO₂ 添加の影響は明確に観測されなかった。著者ら^{8,9)} は以前に FeO_x および SiO₂ を 26, 30 mass% 含む FeO_x-SiO₂ 系について $X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}}$ 比を測定しており、SiO₂ 添加によってわずかに減少した。本研究で測定された $X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}}$ 比は以前の測定結果に比べてわずかに高い値を示した。

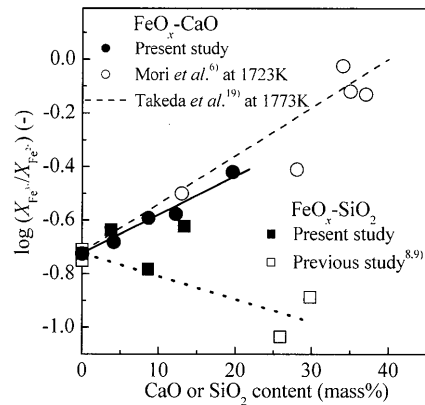


Fig. 6. Dependence of $\log(X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}})$ on CaO or SiO₂ content in molten oxides at 1773K with CO₂/CO=1.

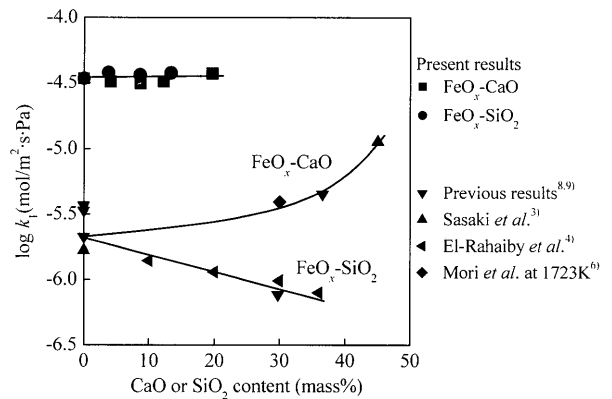


Fig. 7. Dependence of the rate constant of CO₂ dissociation on CaO or SiO₂ content in molten oxides at 1773K with CO₂/CO=1.

Fig. 7にはCO₂分解反応速度定数とCaOおよびSiO₂濃度の関係を示す。測定された反応速度定数は溶融酸化物のCaOおよびSiO₂濃度の変化によらずほぼ一定であった。図中には同様の条件で炭素同位体 (¹³Cもしくは¹⁴C)を含むCO₂-COガスによる同位体交換反応法で測定されたCO₂分解反応速度定数^{3,4,6,8,9)}を示した。本研究で測定された反応速度定数は既往の研究結果に比べてほぼ一桁大きい。著者らを含む多くの研究者によって測定された既往の研究結果は相互によく一致しており、また、溶融酸化物の酸化反応および還元反応速度より計算されるCO₂分解反応速度定数^{3,20,21)}とも一致する。これらの事実をふまえると既往の研究結果は極めて正確であると考えられる。本研究結果が既往の研究結果に比べて約一桁大きい理由は現時点では明らかでない。

Fig. 8にはCO₂再生成反応速度定数に及ぼすCaOおよびSiO₂添加の影響を示す。CaO濃度の増加によって反応速度定数はわずかに減少した。一方で、SiO₂を添加すると増加し、SiO₂濃度が13 mass%になるとほぼ10倍まで大きくなった。CO₂再生成反応速度定数は溶融酸化物表面の物理的、化学的性質に依存すると考えられるが、反応速度定数におよぼすこれらの影響は極めて複雑であり、反応機構の

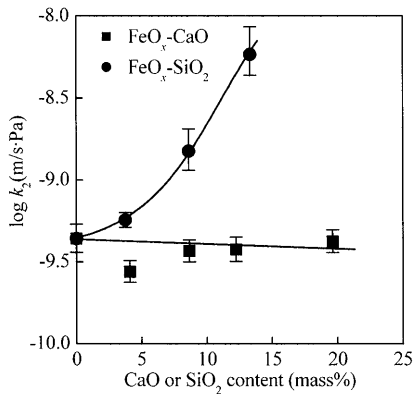


Fig. 8. Dependence of the rate constant of CO₂ re-formation on CaO or SiO₂ content in molten oxides at 1773K with CO₂/CO=1.

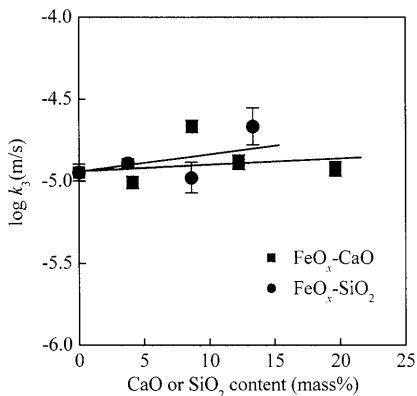


Fig. 9. Dependence of the mass transfer coefficient of oxide ion on CaO or SiO₂ content in molten oxides at 1773K with CO₂/CO=1.

解明は今後十分な検討を要する。

Fig. 9には溶融酸化物中の酸化物イオンの物質移動係数とCaOおよびSiO₂濃度の関係を示す。反応速度定数はCaOおよびSiO₂の添加によってほとんど変化しなかった。CaOの添加によって酸化物イオン(O²⁻)の活量は増加、SiO₂を添加すると減少し、また、CaOやSiO₂は溶融酸化物中において、酸化物イオンネットワークの修飾および形成にそれぞれ作用することが知られている^{22,23)}。したがって、酸化物イオンの物質移動係数はCaOおよびSiO₂の添加によってそれぞれ増加、減少することが予想された。しかし、本研究ではFig. 9に示すようにこれらの酸化物の添加による変化は確認されなかった。

4. 結言

CO₂-COガス($P_{CO_2}/P_{CO}=1$)と溶融FeO_x-CaOおよびFeO_x-SiO₂間の酸素交換反応速度を1773Kで¹⁸O同位体交換反応法を用いて測定した。反応速度は反応初期に最大であり、反応開始後、約20秒で急激に減少したのちにゆるやかな減少に転じる。反応の律速段階は反応初期では溶融酸化物表面への酸素の解離吸着であり、その後は溶融酸化物中の酸化物イオンの物質移動に変化すると考えられる。CO₂-COガスと溶融酸化物間の酸素交換反応速度は溶融酸化物へのCaOおよびSiO₂の添加によってそれぞれ増加および減少した。

文 献

- 1) H.-J.Grabke: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **71** (1967), 1067.
- 2) A.W.Cramb, W.R.Graham and G.R.Belton: *Metall. Trans. B*, **9B** (1978), 623.
- 3) Y.Sasaki, S.Hara, D.R.Gaskell and G.R.Belton: *Metall. Trans. B*, **15B** (1984), 563.
- 4) S.K.El-Rahaiby, Y.Sasaki, D.R.Gaskell and G.R.Belton: *Metall. Trans. B*, **17B** (1986), 307.
- 5) S.Sun, Y.Sasaki and G.R.Belton: *Metall. Trans. B*, **19B** (1988), 959.
- 6) M.Mori, K.Morita and N.Sano: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 624.
- 7) S.Sun and G.R.Belton: *Metall. Mater. Trans. B*, **29B** (1998), 137.
- 8) H.Matsuura, I.Ishida and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1494.
- 9) H.Matsuura and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1035.
- 10) X.Hu, H.Matsuura and F.Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. B*, **37B** (2006), 395.
- 11) Y.Takasu, M.Matsui and Y.Matsuda: *J. Catal.*, **76** (1982), 61.
- 12) C.Doornkamp, M.Clement and V.Ponec: *J. Catal.*, **182** (1999), 390.
- 13) J.Jia, B.Wen and W.M.H.Sachtler: *J. Catal.*, **210** (2002), 453.
- 14) F.Dong, A.Suda, T.Tanabe, Y.Nagai, H.Sobukawa, H.Shinjo, M.Sugiura, C.Descorme and D.Duprez: *Catal. Today*, **90** (2004), 223.
- 15) A.Galdikas, C.Descorme and D.Duprez: *Solid State Ionics*, **166** (2004), 147.
- 16) T.Ramos and A.Atkinson: *Solid State Ionics*, **170** (2004), 275.
- 17) H.Matsuura, X.Hu and F.Tsukihashi: *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53** (2005), 257.
- 18) J.R.De Laeter, J.K.Böhlke, P.De Bièvre, H.Hidaka, H.S.Peiser, K.J.R.Rosman and P.D.P.Taylor: *Pure Appl. Chem.*, **75** (2003), 683.
- 19) Y.Takeda, S.Nakazawa and A.Yazawa: *Can. Metall. Q.*, **19** (1980), 297.
- 20) T.Nagasaka, Y.Iguchi and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 204.
- 21) T.Nagasaka, Y.Iguchi and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 74.
- 22) K.C.Mills: *Slag Atlas*, 2nd ed., ed. by Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen GmbH, D-Düsseldorf, (1995), 1, 9.
- 23) N.Sano: *Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy*, ed. by N.Sano, W.K.Lu and P.V.Riboud with M.Maeda, Academic Press, London, (1997), 45.