

氏 名	なが 長	さか 坂	てつ 徹	や 也
授 与 学 位	工 学	博 士		
学位授与年月日	昭和 60 年 3 月 26 日			
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項			
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻			
学 位 論 文 題 目	溶融ウスタイトのガスによる還元速度			
指 導 教 官	東北大学教授 萬谷 志郎			
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 萬谷 志郎	東北大学教授 大谷 正康		
	東北大学教授 大森 康男	東北大学教授 菊池 淳		

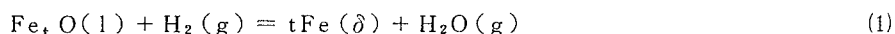
論 文 内 容 要 旨

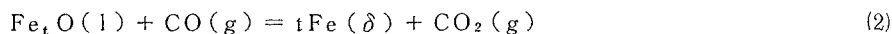
第 1 章 緒 論

溶接酸化鉄の還元反応は，鉄鋼製錬過程において最も基礎的な反応の一つである。従来，固体酸化鉄のガスによる還元速度の研究は，代表的気－固反応系として多数の研究がなされており，その速度，反応機構ともかなり詳細に検討されている。しかし，1200℃以上，さらには酸化鉄の融点以上，すなわち現在注目を集めている溶融還元法に関する基礎的知見である溶融酸化鉄を対象とした還元反応に関する研究報告は，その実験的困難性より非常に少なく，不明の点が多い。とくに，溶融酸化鉄のガスによる還元速度におよぼすガス組成，酸化鉄組成，および温度の影響などを系統的に研究した例は見当たらない。そこで，本研究では溶融還元法に関する最も基礎的な反応であると考えられる溶融ウスタイトのガスによる還元反応に注目した。

本研究の目的は，鉄るつぼ中にて溶融させた純粋なウスタイト試料，あるいはウスタイトに他の酸化物を添加した多元系試料のガスによる還元速度を測定し，その反応速度を明らかにするとともに，広いウスタイト組成にわたって適応し得る速度式を実験的に求めることである。なお，還元速度の測定は，熱天秤を用いて行なった。

本研究で対象としている溶融ウスタイトの H_2 および CO による還元反応は次の(1),(2)式で示される。





本系のような気液不均一系反応においては、その反応過程を大きく、[1] ガス側物質移動過程、[2] 気-液界面における化学反応過程（吸着、解離、脱離を含む）、[3] 液相中の物質移動過程、の3つに分けて考えることができる。本研究では、[1]、[3]の過程を取り除いて考えることができる条件で測定を行なうことによって[2]の過程を取り出し、化学反応速度を求めることを目的としている。

第2章 実験方法および還元速度の定義

本章では、還元速度の測定に用いた熱天秤装置、実験方法について記述した。本研究では、試料溶解用つばとして純鉄製のつばを用いた。鉄るつばの使用によって、るつばからの不純物混入を避けると同時に、熔融試料の初期組成を固体鉄と平衡する熔融ウスタイトとして常に一定に保つことができる。とくに、純粋なウスタイトを試料とした場合は、鉄と平衡させることによって、還元ともなって金属鉄が生成しても、ウスタイトの組成は変わることなく常に一定に保つことができる利点がある。

還元速度は、還元曲線の初期勾配を取り、次式のように定義した。

$$r = -(dW_o/dt)/S \quad (3)$$

ここで、 r は単位時間、単位界面積あたりの酸素の除去速度 ($\text{g-oxygen}/\text{cm}^2 \text{ sec}$)、 W_o は試料重量 (g)、 S は界面積 (cm^2)、 t は反応時間 (sec) である。

本研究では、低い還元ガス分圧のもとで測定を行なうことにより十分再現性の良い結果を得ることができた。また、適切な実験装置および測定条件を設定することにより、信頼性のある還元速度の値を求めることが可能となり、実験方法を確立した。

第3章 ガス側物質移動抵抗の評価

本章では、ガス側物質移動抵抗の評価を行なった結果について述べた。まず最初に、熔融純ウスタイトの H_2 による還元速度に及ぼすガス流量、 V の影響について調べた。その結果、熔融ウスタイトの H_2 による還元速度は非常に速く、 Ar-H_2 、 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合ガスを用いた $V < 4 \text{ l/min}$ 、 He-H_2 混合ガスを用いた $V < 7 \text{ l/min}$ の測定範囲内では、ガス側物質移動過程が支配的であった。さらに、 He-H_2 混合ガスを用いて、最大 28 l/min の流量まで測定を行なったが、ガス流量の影響を完全に無視できるには至らなかった。しかし、このとき還元はガス側物質移動過程と化学反応過程の混合律速であると考えられたので、本実験条件下におけるガス側物質移動特性を知ることができれば、化学反応速度を推定することができると考えた。そこで、ガス側物質移動律速と考えられる測定値を基に、最近菊池らによって提案された3成分系ガス相中における物質移動特性の解析法を用い、本実験条件下におけるガス側境膜厚さに関する実験式を次式のように求めた。

$$\text{Sh} = 0.076 \text{ Re}^{0.66} \text{ Sc}^{0.5} \quad (4)$$

(4)式と Stefan-Maxwell の式を解くことによってガス側物質移動と化学反応過程の混合律速の条件におけるウスタイト表面での P_{H_2} と P_{H_2O} を求めることができ、ガス側物質移動抵抗を定量的に評価することが可能となった。しかし、還元ガスとして H_2 を用いた場合にはその還元速度が非常に速く、化学反応速度の測定は困難であったので、還元速度におよぼす添加酸化物の影響を測定することはできなかった。

一方、純ウスタイトの CO による還元の場合は水素による還元の場合とは大きく異なり、Ar-CO、CO-CO₂ 混合ガスのいずれを用いた場合でも、還元ガス流量 $V=2.5$ l/min 以上で見掛けの還元速度、 r は実験誤差範囲内で一定値を示し、この条件下ではガス側物質移動過程の寄与は無視できることがわかった。

ウスタイトに SiO_2 、 TiO_2 および Al_2O_3 を添加した二元系試料の CO による還元においては、同一条件で比較した場合、いずれも還元速度は純ウスタイトのそれより小さくなり、 $V<2$ l/min の条件でガス流量の影響を無視することができた。一方、これらに反して CaO を添加した系では、CaO 濃度の増加に伴って還元速度が大きくなった。このため、 $CaO>18$ mol% の試料では、 $V=4.5$ l/min においてさえもガス側物質移動抵抗の寄与は無視できず、 Fe_4O-40 mol% CaO 系試料では、ガス側物質移動抵抗が支配的となった。しかし、このときの速度は先に求めた実験式、(4)式で表わすことができた。したがって、(4)式は、CO-CO₂ ガス系においても成立することが確認できたので、ガス流量の影響が完全には無視し得ない場合でも、(4)式を用いることによって、ガス側物質移動抵抗を定量的に評価できた。

以上のようにして、ガス側物質移動過程を無視することが可能となった。

第 4 章 液相中の物質移動抵抗の評価

本章では、液相中の物質移動抵抗の評価について述べた。試料として固体鉄と平衡する純溶融ウスタイトを対象とした場合、還元によって鉄が生成してもウスタイトの組成は常に一定であり、したがって、試料中に濃度差が生じ、液相中の物質移動過程が支配的になるとは考えられない。しかし、ウスタイトに他の酸化物を添加した系では、還元に伴って Fe_4O 濃度が減少し、相対的に添加酸化物濃度が増大するため、液相中に濃度差が生じる可能性がある。したがって二元系、三元系試料を用いた場合には液相中の拡散過程を考慮する必要がある。本研究では、還元速度のガス分圧依存性に基づいて、液相中の物質移動抵抗が無視できる条件を求めた。

多元系試料の CO による見掛けの還元速度、 r の P_{CO} 依存性を調べた結果、いずれの系でも低い P_{CO} で測定を行なった場合には $\log r$ と $\log P_{CO}$ の間には傾き 1 の直線関係が成立し、 P_{CO} の 1 次に比例することがわかった。しかし P_{CO} が高く、還元速度が速い場合には、得られた結果はこれら 1 次の関係より偏倚して小さくなる傾向があった。ウスタイトに SiO_2 を加えた系ではこの傾向は極端に現われた。ある P_{CO} 以上で r の P_{CO} 依存性がこのように 1 次の関係から偏倚するのは液相中の物質移動過程が反応に寄与するためと考えた。すなわち P_{CO} が比較的大きく還元速度が速い場合には、液相本体から気-液界面への反応物質の供給が追いつかなくなり、液相中気液界面近傍に濃度勾配が生じるために物質移動過程が反応に寄与するものと考えられる。しかし、還元ガス分圧が

低く還元速度が小さい場合には、液相本体から反応界面への反応物質の供給は容易に行なわれ、その結果、還元速度は明瞭な P_{CO} 依存性を示すものと考えられる。したがって、 P_{CO} に対して 1 次の関係が成立する領域では液相中の拡散抵抗は無視できると思われる。

以上のような方法により、液相中拡散過程が無視できる条件も求めることができ、化学反応速度の測定が可能となった。

第 5 章 化学反応速度式の導出

5-1. 純ウスタイトのガスによる還元速度式

化学反応律速の条件で、純ウスタイトの CO による還元速度におよぼす P_{CO} 、および P_{CO_2} の影響を調べた結果、還元ガス中に CO_2 を含む場合は、還元速度は気相中の CO の絶対分圧のみでは規定されず、 CO_2 による逆反応が無視できないことがわかった。実験結果を検討した結果、本系における化学反応速度式は $1400^\circ C$ では次のように与えられる。

$$r = 1.93 \times 10^{-4} (P_{CO} - P_{CO_2}/K_C) \quad (K_C = 0.242) \quad (5)$$

本実験結果は、月橋ら、Sasaki らの結果と良く一致している。

一方、純ウスタイトの H_2 による還元においても還元速度のガス分圧依存性は(5)式と同一形式で表わされ、本系における化学反応速度式は $1400^\circ C$ において(6)式で与えられることがわかった。

$$r = 1.6 \times 10^{-2} (P_{H_2} - P_{H_2O}/K_H) \quad (K_H = 0.875) \quad (6)$$

5-2. 溶融ウスタイトの CO による還元速度におよぼす添加酸化物の影響

多元系試料の CO による還元における化学反応速度の P_{CO} 、 P_{CO_2}/P_{CO} 依存性より、純ウスタイトの場合と同じく、他の酸化物を添加した試料においても r のガス分圧依存性は次式で表わすことができた。

$$r = k_a (P_{CO} - P_{CO_2}/K'_C) \quad (7)$$

ここで、 K'_C は試料の初期平衡ガス分圧、 $(P_{CO_2}/P_{CO})_{eq.}$ である。すなわち、還元速度のガス分圧依存性は二元系、三元系試料でも(5)式と同一形式で表わすことができる。

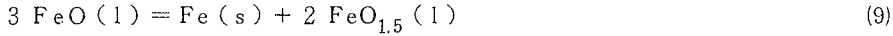
以上の結果より、還元速度のガス分圧依存性を表わす項が明らかとなった。(7)式中、見掛けの速度定数 k_a は、試料組成と温度の関数である。そこで、次に還元速度の試料組成依存性を明らかにするために、見掛けの速度定数 k_a におよぼす添加酸化物の影響について検討した。

その結果、 k_a は SiO_2 などの酸性酸化物を添加することによって小さくなるのに反し、 CaO などの塩基性酸化物を加えることによって大きくなることがわかった。このことにより、 k_a はウスタイトの活量の関数としては表わし得ないことが明らかとなった。従来の研究では、溶融ウスタイトのガス還元速度はウスタイトの活量あるいはモル濃度に比例するとされていたものが多かったが、本研究ではこれらの説と異なる結果となった。実験結果を検討した結果、 k_a はウスタイト中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比に大きく依存していることがわかった。 k_a に対する Fe^{3+} と Fe^{2+} の濃度の影響を明らかに

するために、全ての実験結果において、 k_a に対する変数を Fe^{3+} と Fe^{2+} の濃度とした重 1 次回帰分析を行なった結果、1400℃において次の関係式を得た。

$$\begin{aligned} k_a &= k_c (N_{\text{Fe}^{3+}}^2 / N_{\text{Fe}^{2+}}^3)^{1/3} \\ &= 8.4 \times 10^{-4} (N_{\text{Fe}^{3+}}^2 / N_{\text{Fe}^{2+}}^3)^{1/3} (\text{g-oxygen/cm}^2 \text{ sec atm}) \end{aligned} \quad (8)$$

(8)式によって、本研究結果のみならず Sasaki らによって求められた、CaOあるいはSiO₂飽和の溶融ウスタイト表面における酸素の交換反応速度の測定結果をも表わすことができた。(8)式中、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の濃度比は、固体鉄飽和溶融ウスタイト中の Fe^{3+} と Fe^{2+} の間の平衡,(9)式より予想される比、2:3に一致することは興味深い。



しかし、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の濃度比の項が厳密に何を意味するものかについては現状では不明であり、その解明は今後の研究課題である。

最後に、(8)式で定義された見掛けの化学反応速度定数 k_c の温度依存性を調べた。その結果、最終的に、固体鉄と平衡する溶融ウスタイトのCOによる還元速度式として(10)式を得た。

$$r = \left(\frac{N_{\text{Fe}^{3+}}^2}{N_{\text{Fe}^{2+}}^3} \right)^{1/3} (P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2} / K'_c) \exp(-33,000/RT + 2.86) \quad (10)$$

他の研究者による測定結果を Fe^{3+} と Fe^{2+} の濃度比を考慮して再計算したところ、測定温度およびウスタイト組成が測定者によって大きく異なるにもかかわらず、いずれも本実験式、(10)式で表わすことができた。したがって、本実験式は広いウスタイト組成範囲、温度範囲にわたって用いることができる速度式であると考えられる。

第 6 章 結 論

固体鉄と平衡する溶融ウスタイトのガスによる還元における化学反応速度を測定した。測定法は熱天秤法によった。

純粋な溶融ウスタイトのH₂およびCOによる還元速度は、次のように求められた。

(1400℃)

$$\text{H}_2 ; \quad r = 1.6 \times 10^{-2} (P_{\text{H}_2} - P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}})$$

$$\text{CO} ; \quad r = 1.93 \times 10^{-4} (P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2} / K_{\text{C}})$$

溶融ウスタイトのCO還元速度におよぼす添加酸化物の影響は、ウスタイトの活量の変化では説明することができず、むしろ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の変化に大きく依存していることがわかった。

ウスタイトの組成、実験温度を広く変化させて測定した結果、溶融ウスタイトのCO還元速度式として次の実験式が得られた。

$$r = \left(\frac{N_{\text{Fe}^{3+}}^2}{N_{\text{Fe}^{2+}}^3} \right)^{1/3} (P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2} / K'_c) \exp(-33,000/RT + 2.86)$$

しかし Fe^{3+} と Fe^{2+} の濃度比の項の物理化学的意味は、現在までの熱力学的知見では明らかとすることができず、今後の検討課題である。

本研究で得られた知見を基に他の研究者の結果を整理すると、全て上式で説明することができた。したがって、本実験式は広い還元ガス分圧範囲、ウスタイト組成範囲、温度範囲にわたって適用できるものと考えられる。

審 査 結 果 の 要 旨

鉄鉱石類のガスによる還元速度は、高炉製鉄法における主要な基礎反応としてこれまで数多くの研究がなされてきた。しかし、その大部分は測定温度 500℃～1200℃の固体酸化鉄を対象とし、熔融酸化鉄に関する研究は極めて少なく、その還元挙動の詳細は明らかにされていない。本論文は固体鉄坩堝中にて溶解したウスタイトの H_2 -不活性ガス、 CO -不活性ガスおよび $CO-CO_2$ 混合ガスによる還元速度を熱天秤法により測定して、熔融ウスタイトのガス還元速度におよぼす諸因子の影響を明らかにすると同時に、その還元機構に言及したものであり、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、従来の研究を概括し本研究の意義と目的を述べている。

第2章は測定方法について述べたもので、装置特性および誤差要因につき検討し、本測定法の妥当性を明らかにしている。

第3章では還元速度におよぼすガス側物質移動抵抗につき検討した結果を述べている。すなわち、 H_2 還元では本測定における最大ガス流量 28ℓ/minでもガス側物質移動抵抗を無視できないが、 CO 還元では 2.5 ℓ/min 以上でその抵抗を無視できることを明らかにし、本実験装置におけるガス側物質移動速度を評価する実験式を提出した。

第4章では液側物質移動抵抗につき検討した結果を述べている。本研究で測定したウスタイトは、純 Fe_tO 、 $Fe_tO-M_xO_y$ ($M=Ca, Si, Al, Ti$) および $Fe_tO-SiO_2-M_xO_y$ ($M=Ca, Mn, Na$) 系であり、それぞれの系について液側物質移動抵抗を無視できる測定条件を明らかにしている。

第5章では第3章と第4章で得られた知見を基にして、界面化学反応速度を求め、その速度式を導出した経緯を述べている。熔融ウスタイトの還元速度は酸化鉄の濃度や活量とは相関性がなく、 Fe^{3+}/Fe^{2+} の濃度比により大きく左右され、 Fe^{3+} 濃度を高くする添加酸化物は還元速度を著しく増大させる。また本研究とは全く異なる同位元素交換法を用いて熔融酸化鉄表面と $CO-CO_2$ 混合ガス間の酸素交換速度を測定した Belton らの研究結果は本測定値とよく一致し、他者の研究を含めた総ての結果を同一速度式で記述できることを確かめた。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、熔融ウスタイトのガス還元速度におよぼす諸因子の影響について系統的に詳細な研究を行い、その還元挙動を明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。