ヘガネス海綿鉄製造法における還元機構**

山 道 吉 和*

Yoshikazu Yamamichi: On the Reduction Mechanism of Hōganās Sponge Iron Process. By analysing experimental data obtained from saggars with 250 mm inside diameter, the reduction mechanism of Hōganās sponge iron process was clarified. The reduction velocity of magnetite pellet by carbon monoxide, which was obtained from thermobalance measurement, was compared with the data of sagger experiments. As the result, it was concluded that magnetite layer in a sagger is reduced by carbon monoxide gas, and that the rate determining stage is diffusional removal of the reducing gas through sponge iron layer.

(Received June 26, 1962)

I. 緒 言

ヘガネス海綿鉄製造法につき、著者は前報⁽¹⁾において主にサガー内温度分布状態について論じた。本報においては前報に引き続いて還元機構を検討する。

ヘガネス還元法で著者が実験した方法を再び記述するならば、内径 250 mm のシャモット質サガーの中に 150 メッシュ以下の磁鉄鉱精鉱を中空円筒状に入れ、その周囲に 14 メッシュのコークス粉に 10 % の石灰粉を混合したものを充填して、1050°~1150°C で長時間加熱するという還元方法である。

この場合の還元機構を考えるに、固体炭素と磁鉄鉱粒が直接に反応する直接還元によるものか、あるいはコークス層で発生する CO ガスが作用する間接還元によるものかという問題が生ずる。もし直接還元とすれば、コークスと磁

鉄鉱が、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}$ のごとくに固相反応を行なうものであるが、この場合磁鉄鉱粒子とコークス各粒子は直接に接触しておらず、各層は個々の細粒の集合であるので、例えば Wagner のいう如き Fe^{++} イオンの拡散は個々の鉄鉱石粒子の内部では考えられるが、このような拡散移動が各鉄石の接触部を通過して行なわれるものか否かに疑問がある。このような移動が炭素によつて行なわれると仮定しても同様な疑問が生ずる。古くから知られている固相反応では、滲炭反応がある⁽²⁾⁽³⁾といわれ、これはヘガネス海綿鉄製造法と同じような工業操作を用いているので、一見ヘガネス還元法もまた固相反応かとも考えられる。現在までに知られている固相反応はつぎのように分類される。

- (1) 金属間の反応 合金成分の相互拡散
- (2) 侵食反応 代表的な反応としては金属がガス状ハロ

* 同和鉱業株式会社尼崎選鉱場 (Dowa Mining Co., Amagasaki Branch, Amagasaki)

** ヘガネス法還元機構に関する考察(第2報)

(1) 山道：本誌, 26(1962), 703.

(2) 広田：反応速度, (1957).

(3) C.H. Desch: *The Chemistry of Solids*, (1934).

ゲン、酸素、液状酸素により侵食される場合

(3) 加成反応 スピネルの生成、硅酸塩の与かる反応

(4) 置換反応

(5) 転移反応 純粋の硅石が 1200°~1650°C において石英からクリストバライトへ転移する反応

以上のように各種の固相反応が認められているが、本法の如くに反応物質が相互に接触していず、各々の集合体が接触している場合なので、はたして合金生成反応のようになんらかの固相成分が移動して反応が生起するとは考えられない。

一方、間接還元を考える場合には、還元容器空隙から拡散してくる酸素とコークスが反応して CO ガスを発生し、この CO ガスが磁鉄鉱層に拡散して行なつて反応が生ずるといことであり、一見この機構の方が妥当のように考えられる (A 機構)。

さらにこの間接還元機構はサガー内部への空気中からの酸素拡散を考えないでも成立する。すなわち還元初期においてコークスあるいは磁鉄鉱層に吸着している微量の酸素が、還元温度に達してコークスと反応して微量の CO が生じ、これが磁鉄鉱層に拡散して行き、還元反応を行なつて CO₂ を生じ、CO₂ が拡散によつてコークス層に達して 2CO になり、さらに磁鉄鉱層に拡散移動して還元反応を行なつて CO₂ を生じ……このようなことを繰返すことによつて等比級数的に CO が生じ、ある CO 濃度になつて飽和点となり、それ以後、定常的に反応が進行するという機構である (B 機構)。

著者はヘガネス法の還元機構は直接還元によるものか、あるいは間接還元 A 機構によるものか、あるいは間接還元 B 機構によるものかを決定しようと試みた。

II. 実験結果

岡山県金平鉱山産出の磁鉄鉱は本邦異例の高品位であり、磁選により容易に Table 1 の如き精鉱となる。これを

Table 1 Typical analysis of magnetite concentrate from Kanahira Mine.

Fe (%)	S (%)	Cu (%)	Sn (%)	P (%)	As (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)
70.92	0.1	0.004	0.002	0.005	0.007	1.00	0.02

Table 2 Guaranteed quality of iron powder for welding bar.

T. Fe (%)	M. Fe (%)	S (%)	P (%)	As (%)	Sn (%)	C (%)	Cu (%)
>96.0	93.0	<0.02	<0.005	<0.01	<0.01	<0.10	<0.02

原料として Table 2 のごとき保証品位の鉄粉を作るのが本試験の目的であつた。前報で報じた試験装置を用いて、

種々の条件で実験した場合の還元率成績を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 Experimental results of the batch operations (I.D.=Inside diameter; O.D.=Outside diameter; unit mm)

還元率は (金属鉄 %/全含有鉄 %) × 100 (%) で表現される。この還元率は温度、時間および充填層の大小に関係する。図中横軸の下に表示したのは加熱温度と時間であり、その反応条件における海綿鉄ケーキの還元率をケーキ断面積を 3 分割して表示したものである。

III. 磁鉄鉱ペレットの CO ガス還元速度の測定

Fig. 1 の実験結果を解析して反応機構を知る手段として、磁鉄鉱粒子集合体の CO ガスによる還元速度が必要となつてくる。鉄鉱石の還元速度については、Edström⁽⁴⁾ は Fe₃O₄ および Fe₂O₃ を H₂ および CO で還元して、600°C 以下では H₂ も CO も似た速度を有し、Fe₃O₄ とガスの界面における表面反応に支配されるといつている。また 600°C 以上では Wüstite 層ができて拡散抵抗が大になるので、反応速度が遅くなる。この実験は単一組成の鉱石について行なわれた測定である。

最近 Mckewan⁽⁵⁾ は球状ペレットの H₂ 還元を 400°~1050°C で行ない、その結果を化学反応支配として Eyring の絶対反応速度論を適用してよく合致を見、その速度式を求めた。反応機構としては金属-酸化物界面における活性座に H₂ が化学吸着するためであろうといつている。ついで Quests ら⁽⁶⁾ は Fe₃O₄ の板状試料および Fe₂O₃ 粉末の加圧タブレットについて H₂ 還元を行ない、Mckewan とほぼ同じ結果を得ている。

H₂ の場合は拡散速度が早いので、界面における化学反応が律速であり、上述のごとき取扱いが可能であるが、CO ガスの場合は界面における化学反応と同時に鉱石層の間隙

(4) J.O. Edström: J. Iron Steel Inst., **175** (1953), 289.

(5) W.M. Mckewan: Trans. AIME, **221** (1960), 140.

(6) J.M. Quets, M.E. Wadsworth, J.R. Lewis: Trans. AIME, **218** (1960), 545.

を通る CO ガスの拡散も考慮しなければならない。このような場合には球形ペレットについて得た熱天秤還元曲線では解析が複雑であり、円筒状ペレットの方が反応が進行しても常に反応界面積が一定である故に取扱いが容易である。この方法は矢木のにより発表されたもので、著者はこの方法が妥当と考えて応用した。

1. 熱天秤による CO ガス還元速度の測定

Fig. 2 のとき石英製の円筒中に磁鉄鉱を 1% 澱粉で成型し、900°C の N₂ 気流中で焼結した磁鉄鉱ペレット (嵩比

Fig. 2 The basket used for reduction test with thermobalance.

重 2.50 を熱天秤中に懸垂して、CO ガスを通気して重量減少曲線を求めた。反応途中のペレットは層状に還元完了帯と未還元帯が認められる。鉄鉱石の還元反応は $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow$

Fig. 3 Reduction curves by CO obtained from thermobalance measurements.

$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ のごとく段階的に進行し、この中で $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の段階は迅速であるといわれているが、著者は $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ の反応を総括的に考察したものである。Fig. 3 に CO ガス還元重量減少曲線を示した。

(7) 矢木, 国井, 吉岡, 梅山: 化学工学, 23 (1959), 565.

2. 反応模型

結果の解析に際しては反応模型をつぎのように仮定した。

(仮定 1) 反応は CO の移動速度により支配され、その速度は濃度差に比例する。

(仮定 2) 反応帯での反応は 1 次反応とする。反応帯では厚みを考えると取扱いが複雑になるので、反応界面積を試料断面積 A (cm²) と見做してそのための補正係数を r とする。

(仮定 3) 短い時間では定常状態にある。

CO はまづガス境膜を拡散によつて通過し、ついで反応完了帯を拡散によつて移動して反応帯に達する。熱天秤中を流れるガス本流中での CO 濃度を C_1 (g/cm³)、境膜での濃度 C' (g/cm³)、反応帯での濃度を C_s (g/cm³) とし、反応の平衡濃度を C^* (g/cm³) とする。 C^* は Fe_3O_4 -CO 系の平衡関係から求めることができる。ペレットの断面積 A (cm²) とし、CO 移動量を m (mg) とすると、微小時間 dt にはつぎの式が成立する。

$$\text{ガス境膜では } dm/dt = k_f \cdot A \cdot (C_1 - C') \quad (\text{III-1})$$

$$\text{反応完了帯では } dm/dt = \frac{C' - C_s}{x} \cdot A \cdot D_{vs} \quad (\text{III-2})$$

$$\text{反応界面では } dm/dt = r k_c \cdot A \cdot (C_s - C^*) \quad (\text{III-3})$$

ここに k_f (cm/sec) = 境膜係数

D_{vs} (cm²/sec) = 拡散係数

x (cm) = 反応完了帯の厚み

$r k_c$ (cm/sec) = 化学反応係数

(III-1), (III-2), (III-3) を整理するとつぎようになる。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A}{\frac{1}{k_f} + \frac{x}{D_{vs}} + \frac{1}{r k_c}} \cdot (C_1 - C^*) \quad (\text{III-4})$$

熱天秤で測定した重量減少を W (mg) とすると、比例定数 δ および b を用いて、 $m = \delta W$, $x = b^{-1} W$ (III-5)

これらを (III-4) に代入して整理すると

$$dt/dW = \beta/\alpha + 1/\alpha \cdot W \quad (\text{III-6})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha &= \{\delta^{-1} \cdot A \cdot b \cdot (C_1 - C^*)\} D_{vs} \\ \beta/\alpha &= \left\{ \frac{\delta}{A(C_1 - C^*)} \right\} \left\{ \frac{1}{k_f} + \frac{1}{r k_c} \right\} \end{aligned} \right.$$

すなわち W と (dt/dW) の間には直線関係が成立することになる。実験データを整理して近似的に直線を得、この直線の勾配と、Y 軸との交点より、 D_{vs} と

$$K \equiv \left\{ \frac{1}{k_f} + \frac{1}{r k_c} \right\}^{-1}$$

を求めて Table 3 に記載した。 k_f は一般に $r k_c$ に比較して大きいから $K \approx r k_c$ と見なすことができる。

Table 3 Experimental values of D_{vs} and K .

Temp. (°C)	700°C	800°C	900°C	1000°C
D_{vs} (cm ² /sec)	0.38	0.39	0.74	0.75
$K = \left\{ \frac{1}{k_f} + \frac{1}{r k_c} \right\}^{-1}$ (cm/sec)	2.3	3.4	5.7	24.3

I. C. T より CO₂ 中における CO の拡散係数は 1000°C においては $D = 14.8$ (cm²/sec) である。CO が拡散する部分は

反応完了帯であり、海綿鉄の名が示すごとく多孔質であつて空間に富んでいるが、自由空間程、自由には拡散移動することができないのであろう。Table 3 よりこの場合の還元は 700°~1000°C では拡散過程が律速になっていることが判る。

IV. 間 接 還 元 と し て の 解 析

II で報じた如き 中空円筒状の磁鉄鉱層の還元は、周囲に充填されたコークスが、空気中からサガー内部に拡散してきた酸素と反応して CO ガスを発生し、この CO ガスが磁鉄鉱層に拡散移動して還元反応が生ずるという間接還元 (A) 機構に従うと仮定した場合に、サガー内部の状態はつぎのように説明することができる。

(i) コークス層へ、サガー蓋の隙間から酸素が拡散浸透する。

(ii) コークスと酸素の反応により CO ガスを発生する。

(iii) CO ガスがコークス層を拡散によつて移動して行く。

(iv) CO ガスが磁鉄鉱層に到達し、磁鉄鉱層内部へ拡散するが、この場合磁鉄鉱層はすでに海綿鉄となつている。

(v) 反応帯に到達した CO ガスは鉱石粒子表面で Fe_3O_4 を還元し、反応生成物 CO_2 が生ずる。

(vi) CO_2 ガスが拡散によつて鉱石反応完結帯を移動して行き、コークス層に到着し一部はコークスと反応して CO ガスになり、他は空気中に逸散して行く。

磁鉄鉱層を反応途次取り出して見ると、外側に灰白の反応完了帯があり、紫色のバンドの内側が黒色の未反応帯となつている。

さて (i)~(vi) の各過程のいずれが律速であるかは、ある過程を律速と仮定して試験結果を解析して得られる相当反応速度を、前節で得た反応速度と比較して判定することができる。著者はまず (iv) の海綿鉄層の拡散移動が律速であると仮定して、II 節の実験結果の解析を試みた。

1. 拡 散 律 速 と 仮 定 し た 場 合

過程 (iv) が律速として、鉱石層の還元率を時間 (t) の函数として表現しよう。この場合つぎのような仮定を置く。

(1) サガー内部の温度は均一である。

(2) CO ガスは外層のコークス層より常に充分な量が生ずる。

Fig. 4 のよう 中空同心円筒で外径 R_1 (cm)、内径 R_2 (cm) とする。半径方向の任意の半径距離を r (cm) とすると、CO ガスの拡散移動速度 ($\partial m/\partial t$) はつぎの Fick の第 2 法則で表わされる。

$$(\partial m/\partial t) = D_{vs} \cdot (dC) \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C'}{\partial r} + \frac{\partial^2 C'}{\partial r^2} \right) \quad (\text{N-1})$$

ここに m (g): CO の拡散移動量, t (sec): 時間,
 D_{vs} (cm²/sec): 拡散係数, r (cm): 半径方向の距離,
 dC (g/cm³) = ($C_0 - C^*$) (C_0 = コークス層中の CO 濃度,
 C^* = 反応温度における CO 平衡濃度)

C' : 濃度に関するパラメーター。 $C'=1$ の時は濃度 C_0 。
 $C'=0$ の時は濃度 C^* 。

Fig. 4 Section of sponge iron in the midperiod of the reducing reaction and the deduced gas concentration.

磁鉄鉱層の反応率を x とする。嵩比重 ρ (g/cm³) = 2.5 であるから単位面積当りの CO 移動量 m (g) は

$$-x = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{4 \text{ CO}} \right) m = \frac{1}{2.5} \left(\frac{229}{112} \right) m \quad (\text{N-2})$$

$$\therefore dx = -0.82 dm \quad (\text{N-2}')$$

$$\text{未反応率を } X \text{ とすると } dX = 0.82 dm \quad (\text{N-2}'')$$

$$\text{また } dX = dC' \quad (\text{N-3})$$

(N-2), (N-3) の関係から (N-1) はつぎのように変形される。

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D' \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right\} \quad (\text{N-4})$$

ここに $D' = 0.82 \cdot D_{vs} (dC)$, 1000°C にて $(dC) = 9.4 \times 10^{-5}$ (g/cm³)

(N-4) において境界条件はつぎのように与えられる。

$$\begin{cases} t=0 \text{ にて } X=1, & t \geq 0 \text{ にて } r=R_1 \text{ にて } X=0 \\ t=\infty \text{ にて } X=0, & r=R_2 \text{ にて } X=0 \end{cases} \quad (\text{N-5})$$

この場合の一般解は

$$\begin{aligned} X(t, r) &= \sum_{n=1}^{\infty} [A_n J_0(a_n r) + B_n Y_0(a_n r)] e^{-a_n^2 D' t} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n Z_0(a_n r) e^{-a_n^2 D' t} \end{aligned} \quad (\text{N-6})$$

$$\text{ここに } Z(ar) = \left[\frac{J_0(ar)}{J_0(aR_1)} - \frac{Y_0(ar)}{Y_0(aR_1)} \right]$$

(N-5) の境界条件より, $Z(aR_1) = 0$, $Z(aR_2) = 0$ を同時に満足する a を $a_1, a_2, \dots$ と求める。 (N-7)

また $t=0$ で $X=1$ であるから

$$1 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n Z_0(a_n r) \quad (\text{N-8})$$

を満足する A_n を求めればよい⁽⁸⁾。

(8) 犬井: 偏微分方程式とその応用, (1959)。

$$X(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \left\{ r \left\{ \frac{J_1(a_n r)}{J_0(a_n R_1)} - \frac{Y_1(a_n r)}{Y_0(a_n R_1)} \right\} \right\}_{R_1}^{R_2} \left\{ \frac{J_0(a_n R_1)}{J_0(a_n R_1)} - \frac{Y_1(a_n R_1)}{Y_0(a_n R_1)} \right\}}{a_n \left\{ r^2 \left\{ \frac{J_1(a_n r)}{J_0(a_n R_1)} - \frac{Y_1(a_n r)}{Y_0(a_n R_1)} \right\}^2 \right\}_{R_1}^{R_2}} \cdot e^{-a_n^2 D t} \quad (N-9)$$

a_n を求めるには(N-7)の条件から $J_0(aR_2)Y_0(aR_1)$ と $J_0(aR_1)Y_0(aR_2)$ の交点を求める。

本実験において $R_1=0.09m$, $R_2=0.045m$ の場合について計算すると $a_1=70$, $a_2=139$, ……と求まる。

$$\therefore X(r, t) = -0.62 \left\{ \frac{J_0(70r)}{0.2238} + \frac{Y_0(70d)}{0.2251} \right\} \cdot e^{-4,900 D t} + 0.08 \left\{ \frac{J_0(139r)}{0.1469} + \frac{Y_0(139r)}{0.1712} \right\} \cdot e^{-19,300 D t} \dots\dots$$

Fig.5に計算結果を示した。実験結果Fig.1より見るごとに、 1100°C の場合に16時間で80%の中心還元率である。サガー内部の温度上昇は炉温より2時間の遅れがあるので、14時間で80%の中心還元率を得たことになる。したがって $D_{vs}=1.05\text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。この値は熱天秤によって得た磁鉄鉱ペレットのCOガスによる還元速度にかなり良く合う。すなわち 1000°C において $D_{vs}=0.75(\text{cm}^2/\text{sec})$ であった。

Fig. 5 Variation of reduction ratio in the hollow cylindrical magnetic layer.

2. 化学反応律速と仮定した場合

前述のごとくに実験値を、CO拡散律速として解析し、熱天秤による純COガスの還元速度と比較してかなりの一致を見た。しかしここでは別の角度から検討してみよう。

還元完了帯と未還元帯の境界面で化学反応が生じ、この過程が律速であると仮定して実験結果を解析してみよう。擬1次反応としての有効反応速度 $rk_c(\text{cm/sec})$ として、中

空円筒の R_1 側からの反応を考えてみると、

$$(dm/dt) = (2\pi r) \cdot rk_c \cdot (C_o - C^*) \quad (N-10)$$

$rk_c(\text{cm/sec})$ = 化学反応速度係数

dm のCOガス移動量によって dr だけ反応帯が進行したとすると、

$$\{\pi r^2 - \pi(r-dr)^2\} \rho = \left(\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{4\text{CO}} \right) dm = -2\pi r \rho dr \quad (N-11)$$

(N-11), を(N-10)に代入して整理しさらに $t=0$ にて $r=R_1$ なる初期条件から

$$r = - \left(\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{4\text{CO}} \right) \frac{1}{\rho} rk_c (C_o - C^*) t + R_1 \quad (N-12)$$

同様な式は R_2 側からも成立する。上式によれば還元の進行程度は時間に比例することになる。実験結果によれば4cm厚さの場合、中心まで還元が進行するのは15時間であり、有効還元時間は13時間であつた。この条件を(N-12)に入れて

$$2.0 = rk_c (0.8 \times 10^{-4}) (3600 \times 13) \left(\frac{1}{2.5} \right) \left(\frac{229}{4 \times 28} \right)$$

$$\therefore rk_c = 0.70 (\text{cm/sec})$$

熱天秤から得た結果と比較すると、約1/35である。したがって化学反応律速ということはいできない。もし化学反応律速とすると20分程度で反応が進行しなければならない。

3. コークス層のガス化反応

以上の過程以外にも考慮せねばならぬのは、コークス層のガス拡散である。しかしこれはコークス層が多孔質であるので、自由空間における拡散係数に近い値を有するであ

Fig. 6 Gasifying reaction of powdery coke in the thermobalance.

ろうから、これが律速とは考えられない。つぎに考慮せねばならぬのはコークス層でのガス化反応($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$)の反応速度である。Fig.6に示すのは14メッシュの粉コークスを熱天秤中で CO_2 気流中でガス化反応を行なわせて、重量減少を測定したものである。これで見るとガス化反応は約 1000°C から始まり高温になるほど反応が早いことが判る。コークス粒子のガス化反応についても、磁鉄鉱

の還元反応と同じく種々の機構が考えられるが、ここでは総括的にコークス粒の集合体として反応を考えると、14 ヶ月程度のコークスのガス化反応は温度に大きく影響されるということがわかる。このガス化速度を定量的に表現すれば、律速や否やを確定することができるが、ここでは定性的につぎの事実からコークス層のガス化反応が律速でないことが判定した。

(1) ガス化反応は炭剤の種類によつて異なるといわれている。しかし著者の実験結果では、サガー内部の還元剤として粉コークス、電極用グラファイト、あるいは木炭粉を入れた場合に他の条件を同一にして還元した場合の成績はほとんど変らなかつた。すなわち還元用の炭剤の種類に関係なく、同還元速度であることは、ガス化反応が律速でないことを推定せしめる。

(2) サガー内部での還元反応速度は、Fig. 1 の実験結果から見るごとく、1050°C 以上の温度ではさほど変らない。また次報⁽⁹⁾に述べる金属管を使つて行なつた小型実験の結果でも、1050°C の場合と 1000°C の場合とはほとんど還元速度に差がなかつた。しかし Fig. 6 から判るごとくコークス粉のガス化は 900°~1100°C の間では温度に非常に影響されるのである。この両者の現象を照合して見ると、ガス化が律速でないことを推定せしめる。

本節において、(IV-1) から (IV-3) の検討を加えた結果、CO ガスによる間接還元機構が、サガー内部で生じていることが判つた。

V. CO ガスの生成機構

サガー内部で CO ガスが発生するのは、外部から拡散移動してくる酸素によるものか、あるいはサガー内部で生ずる還元生成物の CO₂ がコークス粒子と反応してできるものかという問題が生ずる。

もし外部の空气中より拡散してくる酸素によるガス化、および、ついで生ずるガス還元とすると、サガーの熱伝達については考慮する必要はない。なぜなれば還元開始時にはすでにコークスも鉱石も反応温度に達しており、コークス層へ拡散侵入してくる酸素もすでに反応温度にまで加熱されており、サガー内部で生ずる反応はつぎのごとくすべて発熱反応である。

もし空气中酸素が拡散してきて、CO ガスを発生するものとする、冷却中にも酸素の拡散があり海綿鉄の再酸化が

生ずるはずである。海綿鉄は 200°C 以上の温度では容易に再酸化が生ずる可能性があるのだが、実験の示すところでは再酸化が生じない。この点確かめるために試験装置における酸素の拡散を検討してみよう。

実験に使用したサガーは 25 mm 厚さのサガー本体に、25 mm 厚さの蓋をするようになっている。蓋はよく密着しているが、いまサガーと蓋との間隙を大きく見積つて 0.05 mm が平均してあるものと仮定しよう。サガー外部の酸素濃度は空气中酸素濃度 C_0 (g/cc) を取り、サガー内部では酸素濃度は C^* (g/cm³) とする。

$$\text{拡散量 } m = A \cdot D \cdot \frac{(C_0 - C^*)}{L} \cdot t = 34 \text{ (g)} \quad (V-1)$$

ここに A (cm²) = 3.53: 拡散断面積、 D (cm²/sec) = 7.1: 空气中における酸素の 1000°C における拡散係数、 $(C_0 - C^*)$ (g/cm³): 酸素濃度差で空气中 O₂ 21%, サガー内 O₂ 濃度 0% として、 6×10^{-6} (g/cm³)、 L (cm) = 2.5: 拡散距離、 t (sec) = 13×3600 : 時間。

このように隙間からの酸素量は 34 g であるが、A 機構にしたがうとすると内部の磁鉄鉱量 12 kg に対して 3340 (g) の酸素を必要とする。したがつて A 機構による還元反応は考えることができない。酸素の拡散がなくても反応が生ずることを実験的に確かめるために、小型筒状炉に密閉金属管を入れて生成ガスを細管を通じて水封下に放出させるような実験を行なつたが、十分に反応は進行した。

一方、間接還元 B 機構によると、空气中酸素の拡散がなくても説明がつく。すなわち最初にコークス層に吸着されている微量の酸素が、反応温度に達して微量の CO を生成し磁鉄鉱層に拡散して行つて、還元反応によつて CO₂ を生じこの CO₂ が再びコークスと反応して CO となる……という過程を繰返してサガー内部に定常的な CO 濃度が生ずるという B 機構であり、これによると最初にコークス層に吸着される酸素量の多少によつて誘導期間の長短はあるが、いずれは定常反応状態に達して CO の触媒的な機作によつて間接還元が行なわれることになる。著者はこの B 機構が最もよく現象を説明すると考える。

VI. 総 括

ヘガネス海綿鉄製造法の実験結果を解析して、還元機構を見出だすことを試みた。まづ CO ガスによる磁鉄鉱ペレットの還元速度を熱天秤を用いて求めた。一方、サガー実験結果は、その反応律速段階が CO ガスの磁鉄鉱層を拡散移動する過程であると仮定してよく説明される。その際の CO ガスの発生機構はサガー外部からの酸素の拡散によるものでなく、還元生成物の CO₂ とコークスが作用し合つて生ずるものであることが判つた。すなわちヘガネス法の還元機構は間接還元 B 機構である。

(9) 山道: 本誌, 26 (1962), 760.