

Table 4. Correction of data of 6th day.

Sample (H ₂ %)	Experimental values (%) y	Corrected values (%) x
S ₂ (25%)	30.4	25.6
	28.2	23.6
	29.8	25.1
S ₃ (50%)	60.2	52.7
	58.3	51.1
	57.7	50.4
S ₄ (75%)	84.5	74.8
	84.6	74.9
	84.5	74.8

$$y = 1.1x + 2.24$$

をみると2日目のデータはこの45°の直線より下側にきているが、他の日の値はすべて上側にきている。また1日目から6日目までの測定値にはある決まった傾向はなく、ランダムな状態になっている。すなわち、日を追って測定値が高くなってゆくとか、低くなってゆくとかという傾向はみられず、実験中管球の分析能力の低下は認められなかった。

x - R 管理図からはずれた2日目のデータをすべて、5日目までのデータから回帰式を求め (Fig. 1 参照), この式から6日目のデータを使って試料の真値を推定した結果を Table 4 に示す。誤差の意味を絶対誤差とすると最大で 2.7%, 大部分は 1% 以内におさまっていることがわかる。誤差を相対誤差としても、最大 6% 以下となっている。

また、回帰式は理想的には $y = x$ (ここで y は測定値, x は真値) でなければならないが、実際には 1.1 という傾きと、2.24 というバイアスが出てきた。原因ははつきり断言できないが、以前行なった実験ではバイアスが負の値で出てきていることなどから、管球自体の特性と考えられる。

4. 結 言

真空分析計としてのオメガトロンは従来定性的用途に主として用いられていたが、これを定量分析に利用するために実験を行なった。その結果、既知ガスによつて作成した検量線を用いることによつて定量分析が可能であることがわかった。

H₂+CO+N₂ 混合ガス中の H₂ の濃度を測定したところ、日内誤差は 2σ の範囲 (信頼度 95%) で絶対誤差としては最大 ± 6%, 相対誤差としては最大 ± 12% であつた。これは測定時の誤差を考慮するとかなりよい値といえる。

(83) 溶鉄中の炭素による珪酸還元の反応速度に関する研究

九州大学工学部

工博 川合保治・○森 克己・井口光司

Study on the Rate of Silica Reduction by Carbon from Slag to Metal

Dr. Yasuji KAWAI, Katsumi MORI and Mitsusi IGUCHI

1. 緒 言

溶鉄炉々内の主反応の一つであるスラグよりメタルへの珪酸の還元反応を速度論的に研究することは、その反応の進行程度が鉄中の Si 濃度を規定するばかりでなく、脱硫などの他の炉内反応の平衡達成にも影響をおよぼすので、溶鉄炉内の諸反応の理解にとつても重要である。

近年、この方面の研究も盛んとなり、J. CHIPMAN¹⁾らの研究をはじめとして諸氏^{2)~7)}によつて溶鉄炉スラグよりの珪酸還元の実験報告がなされているが、いまだ十分な解明のなされていないのが現状である。

2. 実験方法

使用した装置の概略を Fig. 1 に模式的に示した。反応管は外径 65 mm, 内径 55 mm, 長さ 500 mm の不透明石英管で、上部に测温窓、試料採取窓、ガス導入口などを設けた真鍮製水冷キャップを、下部には熱電対保護管を挿入した水冷キャップを取りつけた。溶解に使用した黒鉛るつぼは外径 35 mm, 内径 25 mm, 高さ 100 mm で、底に测温用の熱電対保護管を挿入するため 7 mm φ × 20 mm の孔がうがつてある。加熱は真空管式高周波誘導炉 (15kW-200kC) で行なつた。温度はるつぼ底に挿入された熱電対で測定し、同時に自動温度調節器で一定温度に保たれた。1600°C 以上の高温では熱電対への誘起電流がはげしくなるため、熱電対を保護管管壁から離して誘起電流を防止した。

試料の Fe-C 合金は電解鉄を黒鉛るつぼであらかじめ溶解して作製し、スラグは市販の SiO₂, CaCO₃, Al₂O₃ 試薬を計算配合し、黒鉛るつぼで、タンマン炉にて予備熔融して作成した。スラグの組成は Table 1 に示すように種々の CaO-SiO₂ 2 元系スラグおよび SiO₂ 50% と一定で Al₂O₃ 含量を 10, 20% にした 3 元系スラグである。

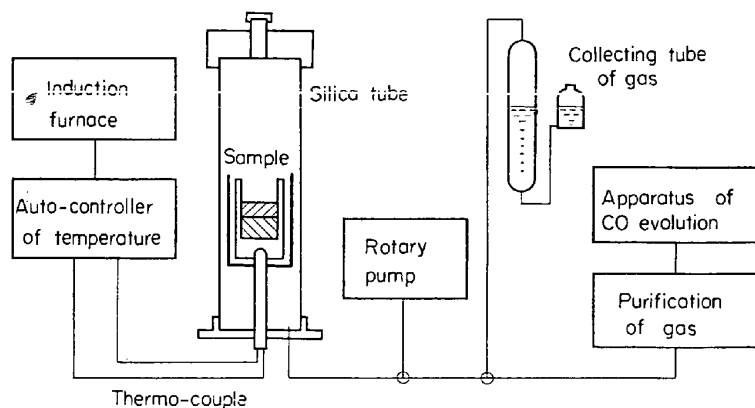


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of binary and ternary slags.

Slags	SiO ₂ (wt%)	CaO (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	a _{SiO₂} ⁸⁾ (at 1600°C)
A	63~65	37~35	—	0.88
D	60	40	—	0.83
E	55	45	—	0.58
F	50	50	—	0.34
G	45	55	—	0.14
I	50	30	20	0.45
K	50	40	10	0.40

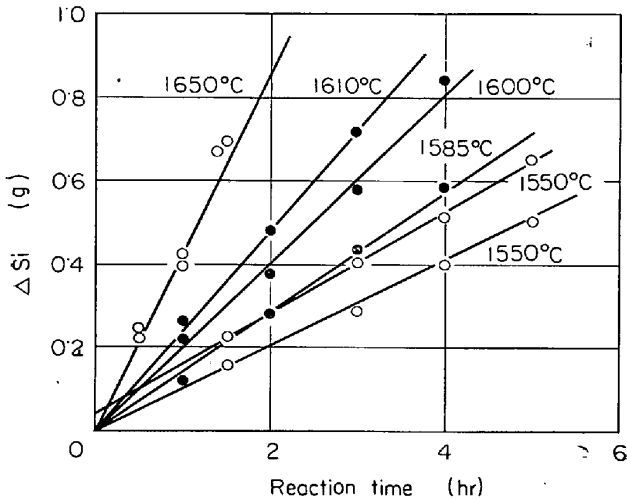


Fig. 2. Relation between Si transferred from slag to metal and reaction time (slag A).

Fe-C 合金 100 g と合成スラグ 20 g を溶解用黒鉛るつぽに入れ、真空中で加熱し、鉄試料の溶解する直前に系内を CO 1 atm の雰囲気となし、実験温度まで加熱する。実験温度で 20 min 保ち、石英管吸上げ法で最初の試料採取を行なった時を出発点として、その後一定時間ごとに試料採取を行ない、鉄中の Si 濃度変化の測定より反応速度を求めた。同時に発生する CO ガス量をガス補集管ビューレットより読みとつた。

3. 実験結果

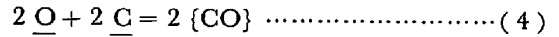
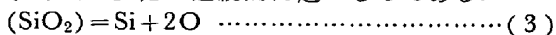
還元反応に伴い溶鉄中に移行した Si 量 (g) と反応時間 (hr) の関係の一例を Fig. 2 に図示する。図は SiO₂ 飽和スラグ (A) についての結果であるが、スラグからメタルへの Si の移行量 (ΔSi) は時間 (t) に関して直線的に増加しており、見掛け上、次の関係で表わされる。

$$\Delta Si = K \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

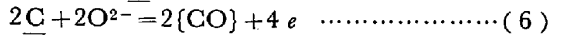
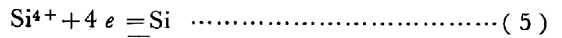
また、温度が高くなると、直線の勾配、すなわち、見かけの速度定数 (K) は大きくなっている。このことは他の 2 元、3 元系スラグについても同様である。

4. 結果の検討および考察

珪酸還元反応は総括的には (2) 式で表わされるが (SiO₂) + 2C ⇌ Si + 2{CO} …… (2) 3 相の関与する 3 分子反応として進行するのでなく、(3)、(4) 式の反応が連続的に起こるのである。



あるいは、スラグがイオン性液体であることを考えると (5)、(6) 式で表わされる電気化学的還元で還元が進行するのである。



本実験のように熔融スラグと固体黒鉛が接触している場合には、スラグ-黒鉛界面でも (7) 式の陽極反応が起こり、



全体の還元反応速度に寄与する。

WARD⁶⁾らおよび大谷ら⁷⁾の研究結果によれば CaO-SiO₂ 2 元系スラグにおいては、スラグ-黒鉛界面の反応の寄与がかなり大きい。

珪酸還元反応機構がいずれであるとしても次の素過程が考えられる。

- 1) 反応界面への反応物質の移動
- 2) 界面反応
- 3) 反応界面からの生成物質の移動

従来の研究によれば、反応の律速段階はスラグ中における Si-O 結合の切断を伴う化学反応¹⁾⁻³⁾または (7) 式で示されるスラグ-黒鉛界面での陽極反応であるという報告⁷⁾と SiO₂ の分解で生じた O の CO 生成場所への移動過程であるという報告²⁾がある。スラグ、メタルの攪拌の影響がほとんど認められないこと、また活性化エネルギーが他のスラグメタル間反応の場合に比べ大きいことから界面反応律速と仮定し、メタル中の Si の初期濃度は 0 に近いので、逆反応を無視すると、Si の移動速度 (n_{Si}) は (8) 式で示される。

$$\dot{n}_{Si} = A k a_{SiO_2} = K \dots\dots\dots (8)$$

ここで k は速度定数、a_{SiO₂} はスラグ中の SiO₂ の活量、A は界面積を示す。(8) 式の積分された形として、前述の (1) 式が得られる。(8) 式からわかるように K には a_{SiO₂} の項が含まれている。1600°C での結果について (1) 式で求められた K より K/a_{SiO₂} を計算し、これをスラグ中の SiO₂ のモル分率に対して図示したのが Fig. 3 である。これより測定された組成範囲では K/a_{SiO₂} の値はほぼ一定であることがわかる。吉井ら⁸⁾によれば、スラグ中の Al₂O₃ は速度定数を低下させると報告されているが、本実験の結果では Fig. 3 に示したように

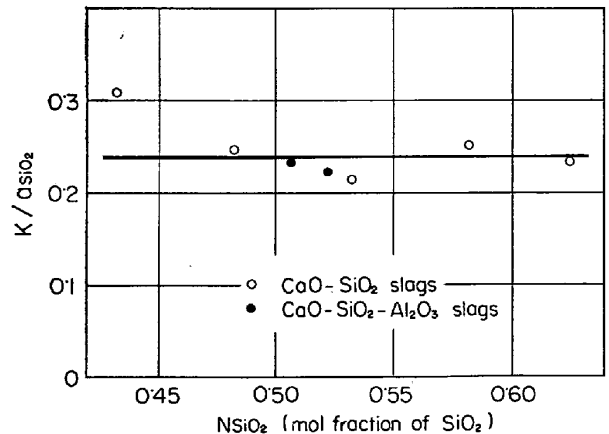


Fig. 3. Relation between K/a_{SiO₂} and SiO₂ content of slags.

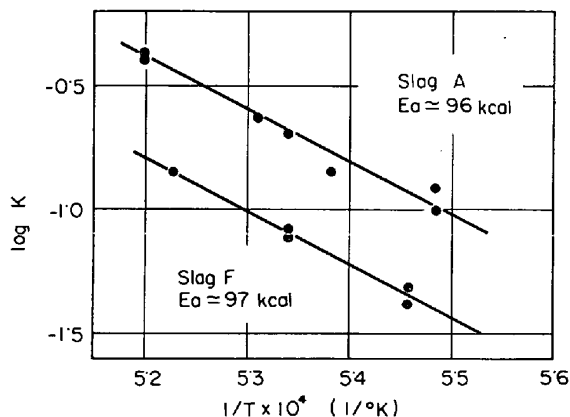


Fig. 4. Effect of temperature on the rate of silica reduction (CaO-SiO₂ binary slags).

Al₂O₃ の影響はスラグ中の a_{SiO₂} の変化で説明される。
 Fig. 4 に示すように log K と 1/T とは実験温度範囲では Arrhenius の式で表わされる。

$$K = A \cdot P \cdot \exp(-E_a/RT) \dots\dots\dots (9)$$

見かけの活性化エネルギー (E_a) を求めると、2 元系のスラグ A, F ではそれぞれ 96 ± 6 kcal/mole, 97 ± 4 kcal/mole とほぼ同じ値である。

吉井ら³⁾の同様のスラグについての結果は 46 kcal/mole で、本実験におけるよりも小さい値である。

この活性化エネルギーの相違を実験条件を考慮して検討してみる。相違点の一つはスラグメタルおよびスラグ-黒鉛界面積の比率の違いである。珪酸還元においては化学的反応と電気化学的反応が同時に進行するという考えからすれば、(8)式の数値式は(10)式のように書き直すことができる。

$$\dot{n}_{Si} = a_1 p_2 \exp(-E_1/RT) + a_2 p_2 \exp(-E_2/RT) \dots\dots\dots (10)$$

ここで a は界面積、p は頻度因子、E は活性化エネルギーを示し、添字 1 はスラグ-メタル界面での化学的反応を、添字 2 はスラグ-黒鉛界面での電気化学的反応を意味する。(10)式の関係は Arrhenius 型ではないが、実験温度範囲では近似的に(9)式で代用できる。両反応の反応界面積の大小により見かけの活性化エネルギーはたとえば a₁ > a₂ の時には E_a ≈ E₁, a₁ < 1/10 a₂ では E_a ≈ E₂ と変化する。

吉井ら³⁾の実験では a₁ = 0.38 cm², a₂ = 8.57 cm² であり、本実験では a₁ = 4.9 cm², a₂ = 15.7 cm² であるので、見かけの活性化エネルギーに差を生じたのであろう。

Al₂O₃ の添加された 3 元系スラグ I, K では 67, 72 kcal/mol と見かけの活性化エネルギーの低下が認められたが、この理由に関しては、はさらに実験を行なつて検討を加える予定である。

珪酸の還元が化学的反応または電気化学的反応のいずれで進行しようと、定常状態ではメタル中に 1 mol の Si が移行されると 2 mol の CO が発生する。そこで発生した CO 量 (ブランクについて補正した値) と移行 Si 量から計算した値とを比較してみると、2 元系スラグ F のように a_{SiO₂} が比較的小さい場合にはすべての実験温度で両者は一致するが、スラグ A のように a_{SiO₂} が比較的大きい場合には Fig. 5 に示すように 1550°C では両者

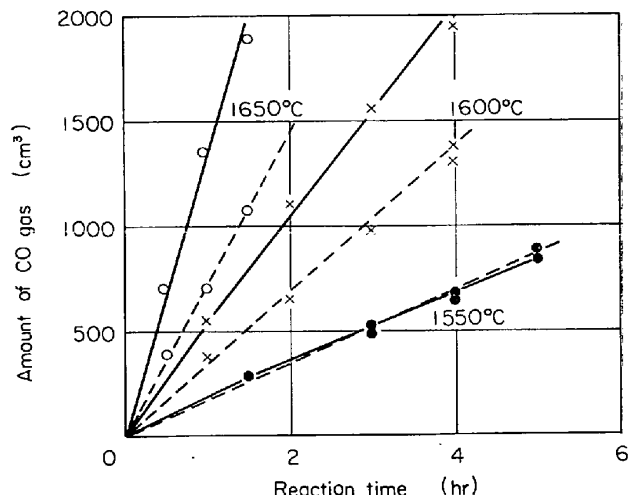
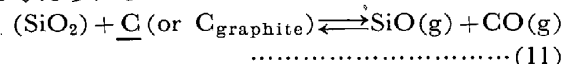


Fig. 5. Evolution of CO gas (slag A), solid lines are values of CO evolved, broken lines are values calculated from the increase of Si.

は一致するが、温度が高くなると差が生じる。これは副反応として(11)式で示される SiO の生成反応が生じるためと考えられる。



5. 結 言

炭素による CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ スラグ中の珪酸の還元速度を 1500~1650°C の温度範囲で測定した。

反応速度は(8)式で表わされ、見かけの速度定数 K はスラグ中の a_{SiO₂}, 温度の増大につれて増大した。

見かけの活性化エネルギーは CaO-SiO₂ 系では組成によらず一定で、約 100 kcal/mol であつた。従来の研究者による活性化エネルギーの違いは界面積比率の違いを考慮することで定性的に説明できた。

a_{SiO₂} の大きい、すなわち SiO₂ 含量の高いスラグの場合には SiO 生成反応も同時に起こっている。

文 献

- 1) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 888
- 2) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON and J. F. BEISLOR: *ibid.*, 227 (1963), p. 1265
- 3) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 833, p.1823
- 4) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 1539
- 5) R. G. WARD and K. A. SALMON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 196 (1960), p. 393
- 6) M. GIMBLE, R. G. WARD and D. J. WILLIAMS: *ibid.*, 203 (1965), p. 264
- 7) 大谷, 徳田, 杉浦, 芦塚: 学振19委員報告 8231
- H. R. RICHARD and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 415