

く、金属鉄および金属鉛がかなり含まれているため、測定値は重量増となった。

講演 63: 52 (1966) 9, p. 1398~1401

炉内脱硫におよぼすスラグ成分の影響

住金中研 羽田野 道春

【質問】 東北大選研 大谷 正康

(1) Sの動きと同時に Siの動きを追跡したか、
 (2) 見かけ上1次反応式で表わせる場合、1次化学反応ばかりでなく拡散律速反応も考えられると思うが、脱硫速度が粘度依存を示している結果は CaOの脱硫能という立場からでなく拡散律速の立場から検討できないか。

【回答】

(1) 銑鉄中 Si についても一応分析を行なった。その結果、S. RAMACHANDRAN, et al.¹⁾の指摘したとおり、反応初期において銑鉄中 Si が一旦減少する傾向があり脱硫過程が全体として電気化学的の反応であることを示しているが、分析結果にバラツキが多く、その傾向を確認するにとどまった。

(2) 本文にも示したように、粘性係数と拡散係数の間には次の関係式がある。

$$D = \frac{\kappa T}{\delta \eta}$$

D: 拡散係数, η: 粘性係数, κボルツマン常数,

δ: 粘性流動単位単位移動距離, T: 絶対温度

すなわち、一定温度下では、粘性係数は拡散係数に逆比例する。このことから、脱硫速度がスラグの粘性に依存するという事は、ご指摘のように、スラグ中のSの拡散が律速となつてゐることを示すものと考えられる。本文において反応平衡論 (CaOの脱硫能) との対比を論じたのは、スラグ中のCaO活量の減少にもかかわらず、粘性低下成分の増大によつて脱硫速度の向上が見られる場合があることを指摘したもので、反応律速であると考えているわけではない。

【質問】 阪大工 原 茂太

脱硫反応を一次とみているようだが、CaO-Al₂O₃系についてのシュバルツマン、トラーピン、CaO-Al₂O₃-SiO₂系についてのエシンのデータによれば、反応次数が分数次数を持ち、スラグの組成、特に Al₂O₃の含有量が高くなれば、反応次数が変化すると考えられるが、この点どう考えるか。

【回答】

O. A. ESIN et al.²⁾は Table 1 に示した成分のスラグについて反応次数を求めている。その結果は Fig. 1 に示すとおりである。塩基性および中性スラグについては1次反応、酸性スラグについては0.75の次数を示している。われわれの取扱つたスラグ成分は CaO/SiO₂=

Table 1. Slag composition (O. A. ESIN, et al.²⁾)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO/SiO ₂
Basic slag (a)	48.4	21.9	15.2	12.7	2.20
Neutral slag (b)	44.1	31.0	17.2	6.0	1.42
Acidic slag (c)	20.0	61.2	17.4	—	0.33

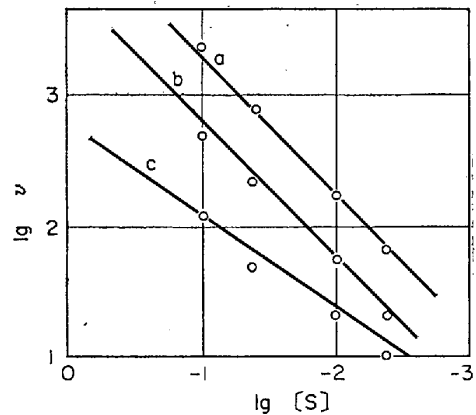


Fig. 1. Relation between lg [S] and lg v. (v = ds/dt). Notations. see Table 1. 2)

1.22, Al₂O₃ 5~20% の範囲、およびそれに対して、CaOのMgOによる一部置換ないし添加の範囲内で、O. A. ESIN, et al. の中性スラグ近傍の成分に相当し一次反応であることについて両者に矛盾はない。

したがつて、O. A. ESIN, et al. の指摘したように、一次反応であるということは、すなわちスラグ中のSの拡散が律速であるとする考えとも矛盾しない。

ご質問の Al₂O₃ の点については、われわれの取り上げた組成の範囲内では、構造化学的にみても、Al₂O₃は中性成分に近く、中性スラグから著しく偏倚した成分、または CaO/Al₂O₃<1 の範囲のスラグ内での挙動とは異なり、反応次数に対して影響することはあるまいと考えられる。

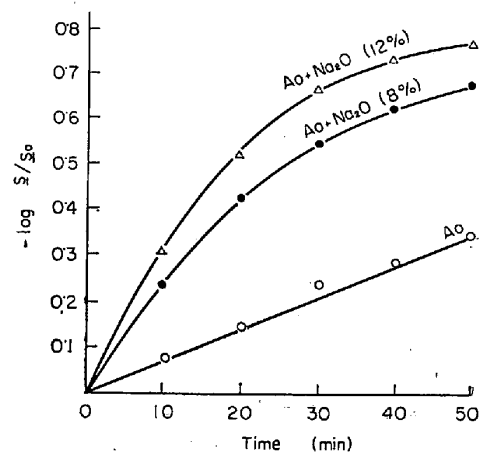


Fig. 2. Effects of Na₂O addition³⁾. (1500°C)

A₀; Standard slag.

CaO/SiO₂=1.22

Al₂O₃=15%

また、その後の検討³⁾では、CaO/SiO₂=1.22, Al₂O₃ 15% の三元系スラグに、強い粘性低下成分としてNa₂Oを添加した場合は、Fig. 2に示すように一次からの正の偏倚が著しく、律速段階の変化を示唆している。この点についてはさらに検討を加える予定である。

文 献

1) S. RAMACHANDRAN, et al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 206 (1956), p. 1549

- 2) O. A. Esin, et al.: Doklady Akad. Nauk, SSSR, 102 (1955), p. 583
- 3) 中谷, 羽田野: 住友金属, 投稿中

講演 64: 52 (1966) 11, S 23

溶滓-溶鉄間の Si の移行について
 東北大選研 芦塚 正博

【質問】 東工大 後藤 和弘
 (1) Slag-Graphite interface にて
 $O^{2-} + C_{gr} = CO + 2e$

という anodic reaction のみでなく $Si^{4+} + 4e = Si$ or SiC の Cathodic reaction が起きてよいと思う。

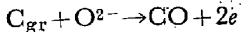
(SiO_2) in slag の還元は反応の sites における酸素分圧の低いほうが進行しやすいわけで、ゆえに (平衡論的に考えれば) Slag-metal interface の P_{O_2} より Graphite-slag の interface のほうが P_{O_2} が小であるので後者において SiO_2 還元がより速く進行してもよいのではないか。

【回答】

ご質問の中で、黒鉛のつぼ壁面で Si もしくは SiC が生成するカソード反応が起こり得る可能性は、実験終了後の黒鉛のつぼスラグ界面の状況の観察からあり得ると考える。しかしながら、この反応速度は溶鉄への Si の移行速度に比すれば、以下の理由により無視し得ると考える。本実験のような黒鉛のつぼ-炭素飽和鉄という実験条件下では、黒鉛のつぼ壁面と炭素飽和鉄面では、平衡論的には、むしろ P_{O_2} は等しいと考えられるが、いずれにせよ、 SiO_2 の還元反応では酸素ポテンシャルのみでなく、Si ポテンシャルをも考慮すべきである。

今 SiO_2 の還元反応に干渉する諸反応およびおのの反応の電極電位が (1) (2) (3) のごとく表わされると考えると

スラグ-黒鉛のつぼ界面では

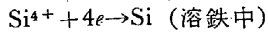


$$E_{O_2/O^{2-}}^{(1)} = E_{O_2/O^{2-}}^0 - RT/2F \ln P_{CO}/a_{O^{2-}} \dots (1)$$

$Si^{4+} + 4e \rightarrow Si$ or SiC (黒鉛上)

$$E_{Si/Si^{4+}}^{(2)} = E_{Si/Si^{4+}}^0 + RT/4F \ln a_{Si^{4+}}/a_{Si} \dots (2)$$

スラグ-炭素飽和鉄界面では



$$E_{Si/Si^{4+}}^{(3)} = E_{Si/Si^{4+}}^0 + RT/4F \ln a_{Si^{4+}}/a_{Si} \dots (3)$$

すなわち、(1) のアノード反応に対応するカソード反応として、スラグ-黒鉛のつぼ界面での (2) の反応と、スラグ-炭素飽和鉄界面での (3) の反応があり、(1) のアノード反応が並列的に対応していると考えられる。

(2) の反応で生成する Si は黒鉛のつぼ壁面に析出するため、常に $a_{Si} \approx 1$ であり、(3) の反応では生成された Si は溶鉄中に溶解するため $a_{Si} \ll 1$ と考えられる。したがって、これより $E_{Si/Si^{4+}}^{(2)} < E_{Si/Si^{4+}}^{(3)}$ になる。これらのことを考慮して (1) (2) (3) の反応が干渉する場合の分極曲線を仮想的に描くと、Fig. 1, 2 のようになる。

系の電位が Fig. 1 の e_1 である時には、(2) の反応が $I_3/I_2 + I_3$ の割合でおのの進行する。しかしながら

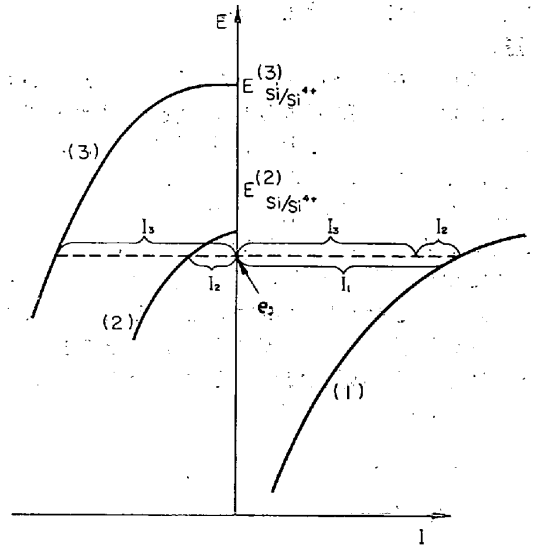


Fig. 1.

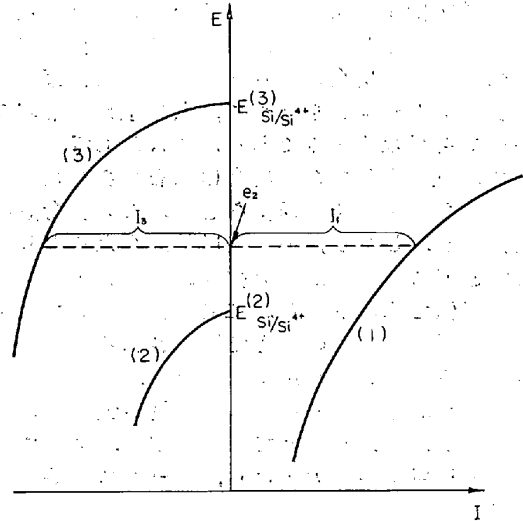


Fig. 2.

本実験条件 ($Si < 0.4$ wt%, $a_{Si} < 0.0002$) では、(2) (3) 式より $E_{Si/Si^{4+}}^{(3)} \gg E_{Si/Si^{4+}}^{(2)}$ となるので、系の電位は Fig. 2 の e_2 のごとき状態にあると考えられ $I_2 \approx 0$ で (2) の反応はほとんど無視し得るものと考えられる。

講演 69: 52 (1966) 9, p. 1410~1412

高炉における送風量とコークス比の関係についての理論的考察
 八幡八幡 池田 稔

【質問】 川鉄千葉 福武 剛

(1) (4) 式において $\frac{p(\gamma CO + H_2)}{d x}$ の項がないのはなぜか。

(2) (5) 式において $f(T')$ を炉頂でのガス利用率としていられるが、炉頂でのガス利用率は反応が平衡状態で進行していても、炉頂でのガス利用率は直接還元率などにより変化すると考えられる。