

70661

論 文

溶鉄中の炭素によるスラグ中のシリカの還元速度\*

川合 保治\*\*・森 克巳\*\*\*・坂口 光司\*\*\*\*

Rate of Reduction of Silica in Slag by Carbon in Liquid Iron

Yasuji KAWAI, Katsumi MORI, and Mitsushi SAKAGUCHI

Synopsis:

The rate of reduction of silica in CaO-SiO<sub>2</sub> and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slags by carbon in liquid iron was measured under various experimental conditions to examine effects of slag composition, temperature, atmosphere and slag-graphite interfacial area.

Effect of slag composition was ascribed to the change of activity of silica. Apparent activation energies were about 100 kcal/mol for binary slags and 70-85 kcal/mol for ternary slags.

The rate of reduction increased linearly with the ratio of slag-graphite to slag-metal interfacial area in the low ratio region. It suggests that reaction of silica reduction proceeds electrochemically, and that interfacial reaction is the rate-determining step.

The rate of reduction in argon atmosphere was about twice as fast as that in CO atmosphere.

(Received April 8, 1970)

1. 緒 言

溶鋳炉内での主反応の一つであるスラグ中のシリカ還元の進行程度は鉄中の珪素濃度を規定するばかりでなく、脱硫反応などのほかの炉内反応の進行程度にも影響をおよぼすので、炉内反応の解析のために速度論的研究が必要である。

スラグ中のシリカが炭素によつて還元され、鉄中の珪素となる反応は総括的には(1)式で表わされる。この

$$(\text{SiO}_2) + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}(\text{g}) \dots\dots\dots (1)$$

反応に関して、速度論的立場からいくつかの研究<sup>1)~6)</sup>がなされている。しかし、実験条件の差異や高温での実験のむずかしさのためか報告された結果にはかなりの差が認められ、それらの結果に基づいて律速過程に関する種々の見解が提出されている。最近、大谷ら<sup>6)</sup>は電気化学的な立場から従来の研究結果の整理を行ないかなりの成果を得ている。

本研究では、従来の研究における実験条件の差異に注目し、次の3系列の実験を行なつた。第1はシリカの還元速度におよぼすスラグ組成および温度の影響を調べる実験、第2はスラグ-黒鉛界面の寄与を調べる実験、第3は雰囲気の影響を調べる実験である。

2. 実験方法

使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。反応管は内径

55 mm、長さ 500 mm の不透明石英管で、上部に試料採取口、ガス導入管を備えた水冷キャップ、下部には熱電対保護管、ガス排出管を備えた水冷キャップを取り付けた。加熱には真空管式高周波発振機(15 kW-200 kc)を用

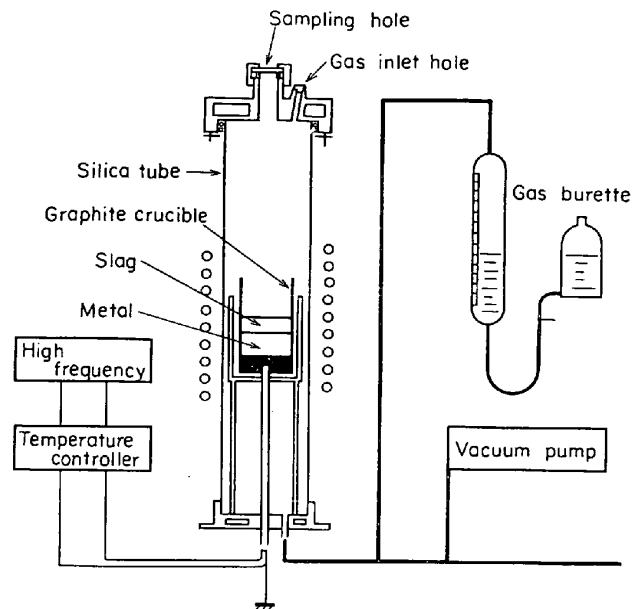


Fig. 1. Experimental apparatus.

\* 昭和41年10月、43年4月本会講演大会にて発表  
昭和45年4月8日受付

\*\* 九州大学工学部 工博

\*\*\* 九州大学工学部

\*\*\*\* 神戸製鋼所(株)高知工場

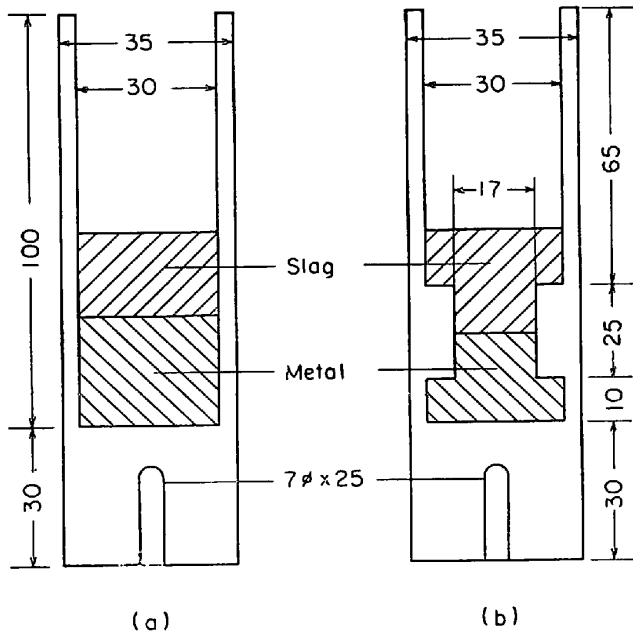


Fig. 2. Graphite crucible arrangement.

Table 1. Composition of slag.

Slag	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	N <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	a <sub>SiO<sub>2</sub></sub>
A	35-37	65-63	—	0.62	0.88
D	40	60	—	0.58	0.83
E	45	55	—	0.53	0.58
F	50	50	—	0.48	0.34
G	55	45	—	0.43	0.14
C	26	70	4	0.70	0.95
K	40	50	10	0.51	0.40
I	30	50	20	0.53	0.45
J	40	40	20	0.43	0.21
L	50	40	10	0.40	0.13
M	50	35	15	0.36	0.05

い、温度はるつぼ底部に挿入した3線式 Pt-Rh 熱電対 (30 : 6 : 6) で測定し、自動温度調節器に接続し、±3°C で一定に保った。この場合、熱電対への誘起電流防止のため、熱電対先端を保護管先端より1 mm 程度離れたので、指示温度はスラグ-溶鉄界面温度より100°C くらい低い。最後の試料採取後、試料採取口より別の熱電対をスラグ-溶鉄界面に挿入し実験温度の決定を行なった。

鉄試料は電解鉄をあらかじめ黒鉛るつぼ中で溶解、金型に鑄込んだものを使用した。スラグ試料は市販の高純度試薬を計算量配合し、黒鉛るつぼ中で予備熔融、鉄板上で急冷し砕いたものを使用した。この間の化学組成の変化は無視できる程度であった。使用した合成スラグの組成を Table 1 に示す。

所要量の鉄-炭素合金と合成スラグを黒鉛るつぼに入れ、真空中で加熱し、鉄試料の溶解直前に炉内を CO 1 atm とする。試料溶解後、実験温度に 20 min 保持し、

石英管吸上げ法で第1回目の試料採取を行ない、このときを反応開始点として、以後一定時間間隔で数回試料採取を行ない、鉄中の珪素濃度の変化よりシリカの還元速度を求めた。同時に発生する CO ガス量をガス捕集管ビューレットで読みとる。なお、試料採取時に石英管にスラグが付着するので、スラグの損失を防ぐため、付着量 (2~4 g) に相当するスラグを採取ごとに添加した。この場合、温度の回復は 1 min 以内であった。

鉄中の珪素の分析は重量法によった。

### 3. 実験結果

#### 3.1 シリカの還元速度におよぼすスラグ組成、温度の影響

シリカの還元速度はスラグ-黒鉛界面の影響を受けるので、Fig. 2(a) に示した黒鉛るつぼを用い、試料重量を鉄-炭素合金 100 g、合成スラグ 20 g と一定にし、Table 1 に示した種々の組成の CaO-SiO<sub>2</sub>、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> スラグについて、1500~1650°C の温度範囲で測定を行なった。

試料採取による重量減少があるので、溶鉄中に移行した珪素量、 $\Delta Si(g)$  と時間、 $t(hr)$  の関係で還元状況を調べた。2元系スラグの場合の結果を Fig. 3, 4, 5 に、3元系スラグの場合の一例を Fig. 6 に示す。図にみられ

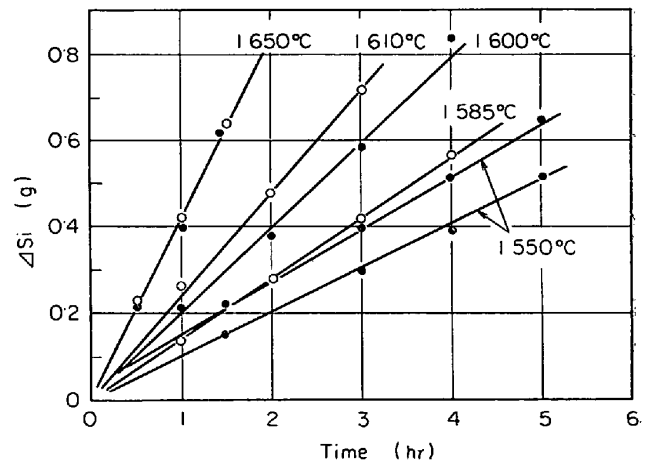


Fig. 3. Silicon transferred from slag to metal (slag A).

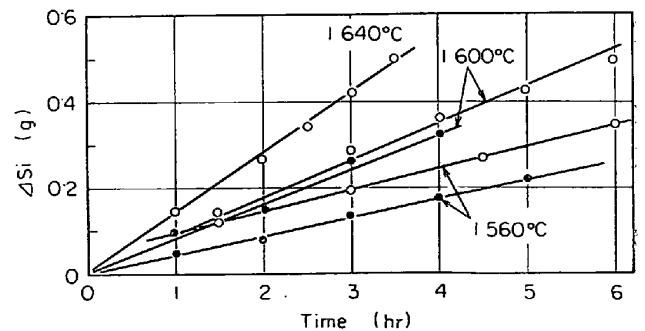


Fig. 4. Silicon transferred from slag to metal (slag F).

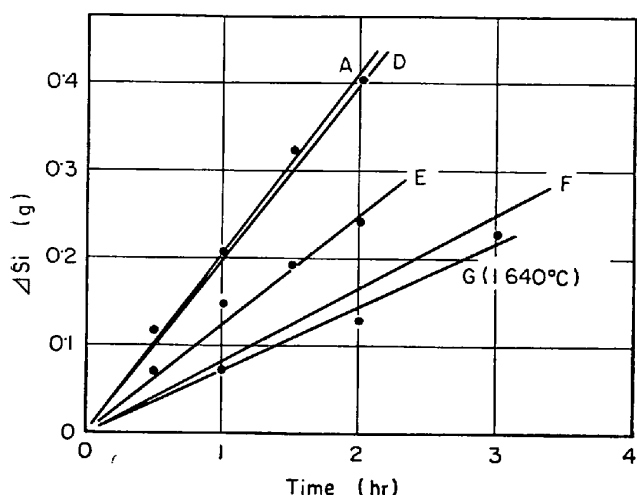


Fig. 5. Silicon transferred from slag to metal at 1600°C.

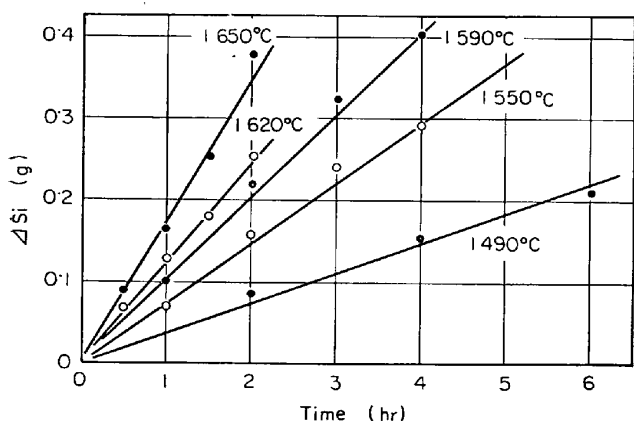


Fig. 6. Silicon transferred from slag to metal (slag I).

るように、いずれの組成、温度の場合にも溶鉄中への珪素の移行量は時間に対して直線的に増大しており、次式

$$\Delta Si = Rt \dots\dots\dots (2)$$

が成り立つ。ここで  $R$  は直線の傾きで、みかけの速度定数に相当する。(2)式の関係より求めた  $R$  の値を Table 2, 3 に示す。なお、Fig. 3 などに、原点を通らない直線がみられるが、これらの実験では直線関係の成り立つ部分の傾きを  $R$  としたが、後述の  $R$  と温度やシリカの活量 ( $a_{SiO_2}$ ) の関係には異常性は認められなかつた。

これらの結果によれば、温度が 50°C 高くなると、シリカの還元速度は約 2 倍に増大し、スラグ中のシリカ含量が増大すると、シリカの還元速度が増大する。

シリカの還元速度におよぼすスラグ組成の影響を調べるために、スラグの反応性を表わす尺度として  $a_{SiO_2}$  を用い、 $R$  と  $a_{SiO_2}$  の関係を示したのが Fig. 7 である。ここでスラグ中のシリカの活量は広い組成領域について測定されている R. H. REIN, J. CHIPMAN<sup>7)</sup> のデータよ

Table 2. Rate of reduction of silica in CaO-SiO<sub>2</sub> slags.

Slag	Temp. (°C)	[% Si] initial	R (g/hr)	$a_{SiO_2}$
A	1 550	0.04	0.122	0.91
	1 550	0.08	0.100	
	1 585	0.12	0.141	0.88
	1 600	0.19	0.204	
	1 610	0.12	0.236	
	1 650	0.14	0.423	
	1 650	0.20	0.427	
D	1 600	0.29	0.203	0.83
E	1 600	0.29	0.122	0.58
F	1 560	0.11	0.0491	0.33
	1 560	0.27	0.0421	0.34
	1 600	0.17	0.0828	
	1 600	0.19	0.0798	
	1 640	0.25	0.141	
1 640	0.19	0.067	0.14	

Table 3. Rate of reduction of silica in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slags.

Slag	Temp. (°C)	[% Si] initial	R (g/hr)	$a_{SiO_2}$
C	1 500	0.30	0.0584	0.95
	1 550	0.14	0.0813	
	1 600	0.11	0.0907	0.91
	1 650	0.09	0.235	
	1 650	0.04	0.412	
	1 650	0.04	0.412	
K	1 510	0.01	0.0432	0.45
	1 530	0.17	0.0414	
	1 550	0.17	0.0642	
	1 600	0.11	0.0902	
	1 630	0.12	0.164	
I	1 490	0.07	0.0317	0.48
	1 550	0.18	0.0754	
	1 590	0.13	0.103	0.45
	1 610	0.17	0.120	
	1 620	0.13	0.123	
	1 650	0.07	0.184	
J	1 500	0.13	0.0142	0.21
	1 560	0.12	0.0274	
	1 570	0.13	0.0279	
	1 600	0.09	0.0359	
	1 665	0.13	0.0864	
L	1 560	0.09	0.0198	0.13
	1 610	0.01	0.0389	
	1 640	0.08	0.0534	
	1 650	0.03	0.0659	
	1 670	0.04	0.0682	
M	1 550	0.02	0.0142	0.05
	1 600	0.04	0.0273	

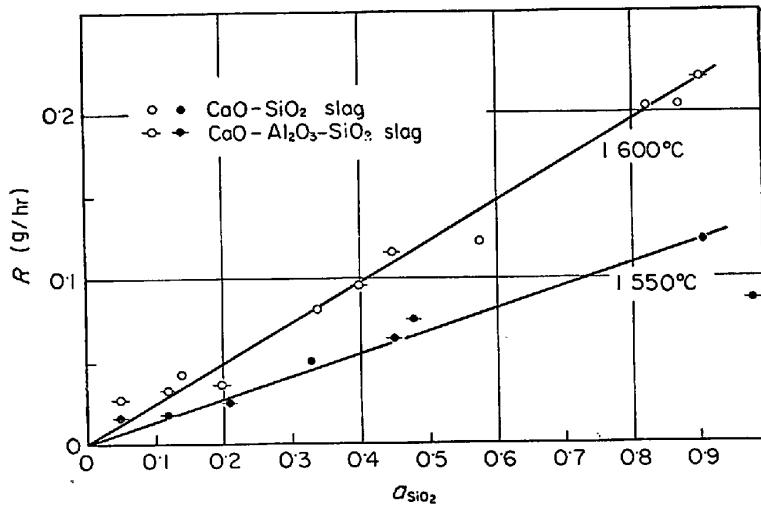


Fig. 7. Relation between apparent rate constant and activity of silica.

Table 4. Apparent activation energies of silica reduction (kcal/mol).

Atmosphere	CO	Argon	CO
Slag weight (g)	20	20	40
Slag A	96 ± 6	.....	.....
Slag F	97 ± 4	75 ± 2	100
Slag C	98 ± 5	.....	.....
Slag K	76 ± 10	89 ± 4	75
Slag I	69 ± 4	77 ± 3	.....
Slag J	73 ± 4	.....	.....
Slag L	83 ± 5	.....	.....

り求めた。Fig. 7では、 $a_{SiO_2} < 0.1$  の領域で多少バラツキが大きいですが、ほぼ全組成にわたってプロットされた測定点は2元、3元系の区別なく一本の直線で表わされることがわかる。このことより、シリカの還元速度は  $a_{SiO_2}$  の1次式で表わされ、

$$\dot{n}_{Si} = R = k a_{SiO_2} \dots\dots\dots (3)$$

アルミナ添加の影響は、スラグ中の  $a_{SiO_2}$  の変化として説明できる。

還元速度におよぼす温度の影響を  $\log R$  と  $1/T$  の関係で Fig. 8, 9 に示す。アレニウスの式より計算した反応のみかけの活性化エネルギーの値を Table 4 に示した。CaO-SiO<sub>2</sub> 2元系スラグでは活性化エネルギーは約 100 kcal/mol と組成によらず、ほぼ一定の値であったが、アルミナを添加した場合、70~85 kcal/mol と活性化エネルギーのわずかな減少が認められた。

一方、(1) 式からわかるように、1モルの珪素が溶鉄中に移行すると、2モルのCOガスが発生することになる。そこで、発生したCOガス量(プランクについて補正した値)と溶鉄中に移行した珪素量から計算したCOガス量とを比較して Fig. 10 に示す。スラグ F ( $a_{SiO_2} =$

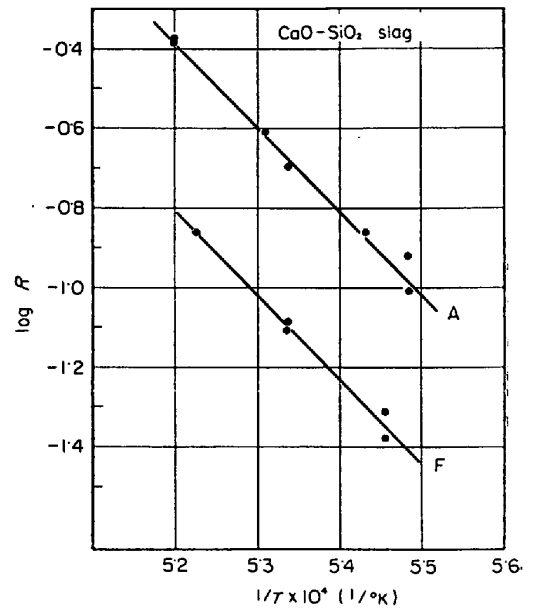


Fig. 8. Effect of temperature on rate constant.

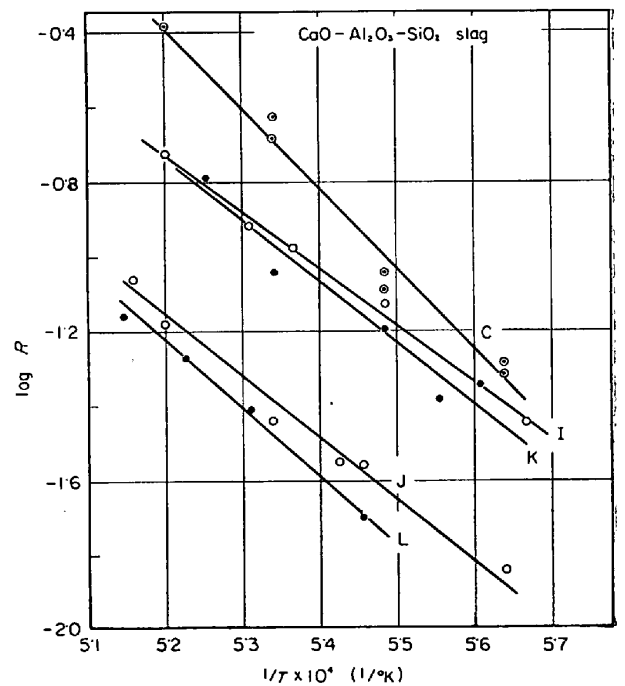
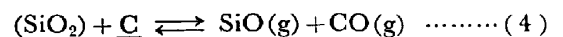


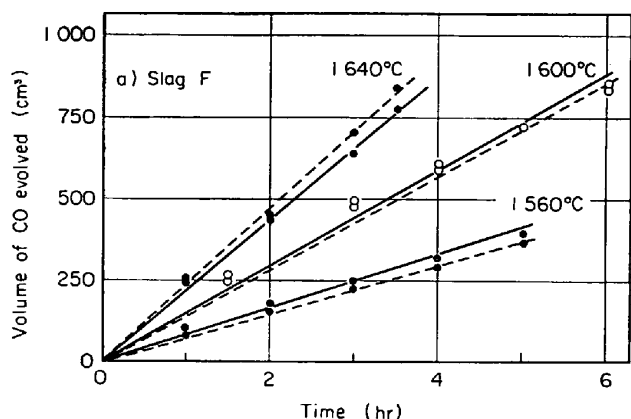
Fig. 9. Effect of temperature on rate constant.

0.34) のように  $a_{SiO_2}$  が比較的小さい場合には、両者は分析誤差内で一致しているが、スラグ A ( $a_{SiO_2} = 0.88$ ) のように  $a_{SiO_2}$  が大きいと、温度が高くなるにつれて、珪素の移行量に比べCOガスの発生量が増大している。これは副反応として(4)式で示されるSiOの生成があるためと思われる。

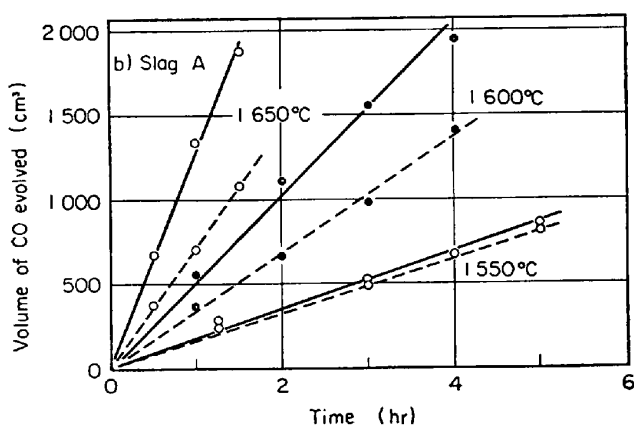


### 3.2 スラグ-黒鉛界面の寄与

スラグがイオン性液体であるので、溶鉄-スラグ-黒鉛



a) Slag F



b) Slag A

Fig. 10. CO gas evolved during run.  
Broken line : Calculated from silicon transferred.

るつぼが相互に接している場合、R. G. WARDら<sup>5)</sup>や大谷ら<sup>6)</sup>によつて指摘されたように、スラグ-黒鉛界面の増大によりシリカの還元速度は増大する。

シリカの還元速度におよぼすスラグ-黒鉛界面の寄与を調べるために、スラグ-黒鉛界面積 ( $A_G$ ) とスラグ-溶鉄界面積 ( $A_M$ ) の比 ( $r = A_G / A_M$ ) を 5~11.3 と種々変えて測定を行なつた。  $r = 5.0$  では Fig. 2(a) のるつぼを使用し、スラグ量を 40 g と 2 倍にして実験したが、  $r \geq 7$  では、 Fig. 2(b) のるつぼを使用し、実験中スラグ-溶鉄界面がるつぼのネック部にあるようにスラグ、Fe-C 合金量を調整して実験した。結果の一例として、スラグ F の場合の還元状況を Fig. 11 に示す。この場合にも溶鉄中への珪素の移行量と時間とは直線関係にあるので、(2)式より計算した  $R$  の値を Table 5 に実験条件とあわせて示した。

異なる温度、スラグ-溶鉄界面積で測定が行なわれた

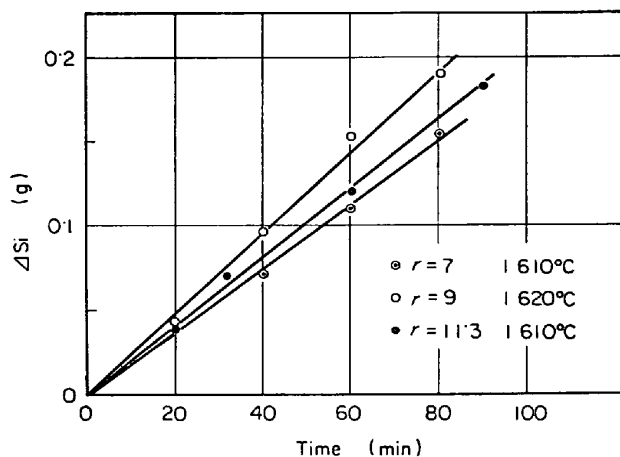


Fig. 11. Silicon transferred from slag to metal at various ratios of interfacial area (Slag F).

Table 5. Rates of reduction at various ratios of interfacial area.

Slag	Temp. (°C)	Metal (g)	Slag (g)	Slag-metal interfacial area	$r$	$R$ (g/hr)
F	1 620	100	40	4.9	5.0	0.186
	1 650	"	"	"	"	0.315
	1 570	"	"	"	"	0.093
	1 610	50	16.5	2.3	7.0	0.112
	1 620	"	22.2	"	9.0	0.142
	1 610	"	30.8	"	11.3	0.122
K	1 530	100	40	4.9	5.0	0.083
	1 540	"	"	"	"	0.072
	1 620	"	"	"	"	0.193
J	1 655	50	16.5	2.3	7.0	0.040
	1 622	"	22.2	"	9.0	0.038
	1 605	"	30.8	"	11.3	0.037

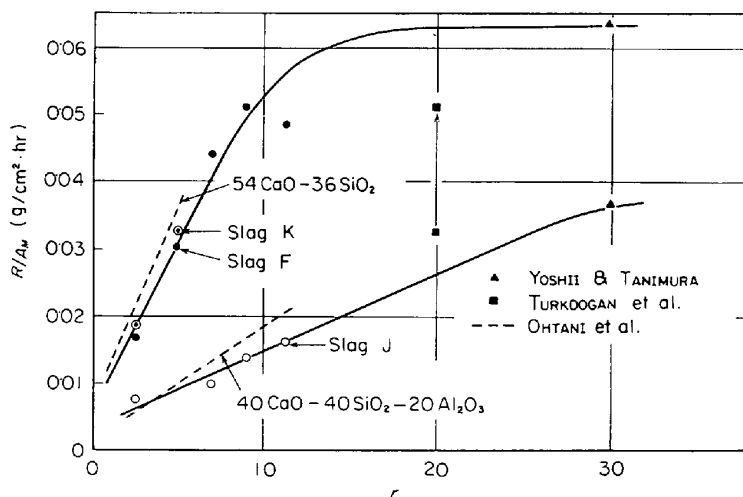


Fig. 12. Effect of the ratio of interfacial area on the rate of silicon transfer.

ので、活性化エネルギーを 70 kcal/mol と仮定し、1 600 °C のスラグ-溶鉄の単位面積当たりの還元速度 ( $R/A_M$ ) に換算した値を界面積比に対して図示したのが Fig. 12 である。なお、図には比較のため他の研究者<sup>2)3)6)</sup>の

結果も併示した。

図において、 $r < 10$  の領域では  $R/A_M$  と  $r$  は直線関係にあり、この直線の切片 ( $r=0$ ) はスラグ-溶鉄界面のみの寄与、直線の傾きはスラグ-黒鉛界面の寄与に相当する。スラグ F, K では直線の切片と傾きはほぼ等しく、両界面での寄与は等価であると考えられるがスラグ J では切片に比べ傾きが小さく、スラグ-黒鉛界面の寄与にスラグ組成による差があることを暗示している。さらに黒鉛の表面粗さなどの因子による寄与などをまとめ  $\beta$  で表わし、(3)式を考えると、シリカ還元速度の実験式として(5)式を得る。

$$\dot{n}_{Si} = A_M(1 + \beta r)k_r a_{SiO_2} \dots\dots\dots (5)$$

3.3 雰囲気の影響

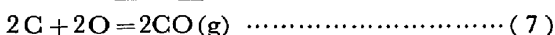
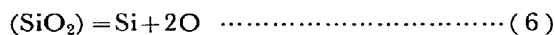
Fig. 2(a)のるつぼに鉄-炭素合金 100 g, 合成スラグ 20 g を入れ、上部水冷キャップに取り付けたガス導入管を通して、スラグ浴面上 25~30 mm の位置から 50 cm<sup>3</sup>/min のアルゴン流しながら、スラグ F, K, I について測定を行なった。この場合、実験終了後のるつぼ内壁を見ると、スラグがるつぼ壁に沿っていくぶんはいあがつており、黒鉛のるつぼがスラグに濡れるような現象が観察された。このような現象は CO 1 atm の実験では認められなかった。

しかし、溶鉄中への珪素の移行量については(2)式の関係が成り立ち、求めた還元速度を Table 6 に、log R と 1/T の関係を Fig. 13 に示す。図中、破線は CO 1 atm での結果であるが、アルゴン気流中では CO 雰囲気の場合に比べシリカの還元速度は約 2 倍に増大した。なお、本系でのみかけの活性化エネルギーの値は Table 4 に併示したが、CO 雰囲気の場合とほぼ同程度であった。

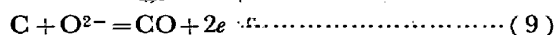
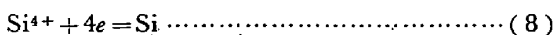
4. 実験結果に対する検討および考察

4.1 律速過程と速度式

炭素によるシリカの還元反応は総括的には(1)式で表わされるが、このような3分子反応として進行するのではなく、(6), (7)式の反応が連続して起こると考えられ、



また、電気化学的反應で進行するならば、(8), (9)式の



ように表わされる。

さらに黒鉛るつぼを使用した場合、スラグ-黒鉛るつぼ界面で(10)式の反応が起こり、アノード反応としてシ

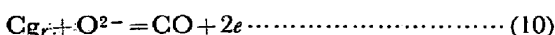


Table 6. Rates of reduction in argon atmosphere.

Slag	Temp. (°C)	[% Si] initial	R (g/hr)	P <sub>CO</sub> (atm)
F	1 560	0.04	0.117	0.06
	1 570	0.17	0.126	0.06
	1 600	0.13	0.182	0.09
	1 645	0.13	0.286	0.13
	1 655	0.17	0.315	0.14
K	1 510	0.12	0.050	0.03
	1 560	0.21	0.083	0.04
	1 610	0.12	0.131	0.07
	1 645	0.11	0.184	0.09
	1 660	0.14	0.356	0.16
I	1 510	0.04	0.076	0.04
	1 560	0.02	0.129	0.06
	1 605	0.12	0.217	0.10
	1 650	0.17	0.326	0.15

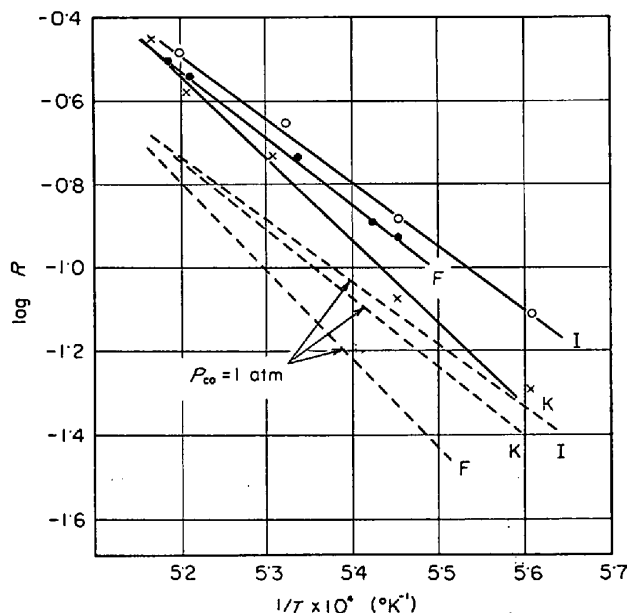


Fig. 13. Effect of temperature on rate constant of run in argon.

リカの還元反応に寄与する。

反応機構がいずれであるとしても、異相間の反応であるから、次の過程を伴う。

- i) 反応界面への反応物質の移動
- ii) 界面反応
- iii) 反応界面からの反応生成物の移動

従来の研究によれば、律速過程として界面反応、溶鉄中の酸素の拡散、あるいは、スラグ中の珪素の移動が考えられている。おのおの場合における珪素の移動速度式は以下のようなものである。

- i) 界面反応が律速となる場合  
高い結合エネルギーをもつ Si-O 結合の切断を伴う

SiO<sub>2</sub> の分解反応が律速となる場合には、(6)式に基づき

$$\dot{n}_{Si} = A_M(k_r a_{SiO_2} - k_b a_{Si} a_O) \dots\dots\dots (11)$$

ここで  $k_r$ ,  $k_b$  は(6)式の正逆反応の速度定数,  $a_{Si}$ ,  $a_O$  は溶鉄中の珪素, 酸素の活量である. 本実験では溶鉄中の珪素濃度はたかだか 1% であるので, 逆反応を無視すると, (12)式と簡単化できる.

$$\dot{n}_{Si} = A_M k_r a_{SiO_2} \dots\dots\dots (12)$$

スラグ中の珪酸アニオンの形が著しく変わらなければ,  $k_r$  は一定とみなせるので, 測定中のスラグ組成変化が無視できる本実験の場合, (2)式の関係が成り立つこと, および, シリカの還元速度は  $a_{SiO_2}$  の 1 次式として表わされることを (12) 式は意味している. (12) 式によつてスラグ組成の影響は十分説明できるが, スラグ-黒鉛界面の寄与は説明できない.

ii) 溶鉄中の酸素の拡散が律速となる場合

SiO<sub>2</sub> の分解で生じた酸素が CO 生成場所へ移動する過程が律速となる場合に, 溶鉄中への珪素の移行速度 (g/hr) に換算すると,

$$\dot{n}_{Si} = M_{Si} \dot{n}_O / 2M_O = M_{Si} / 2M_O \cdot A_M k_0 (C_O^{Si} - C_O^0) \dots (13)$$

ここで  $M_{Si}$ ,  $M_O$  は珪素, 酸素の原子量,  $k_0$  は溶鉄中の酸素の物質移動係数,  $C_O^{Si}$ ,  $C_O^0$  は溶鉄中の珪素, 酸素と平衡する酸素濃度である. 炭素飽和溶鉄中で, [%Si] < 1.0 では  $C_O^{Si} \approx 10C_O^0$  であるので, ( ) 内の第 2 項を無視し, (6) 式の平衡関係を用いて  $C_O^{Si}$  を書き直すと, (14)式となる.

$$\dot{n}_{Si} = \text{const.} \times (a_{SiO_2} / [\%Si])^{1/2} \dots\dots\dots (14)$$

(14)式は反応の進行につれて, シリカの還元速度が低下することを意味し, (2)式の関係は成立しないことになり; またスラグ組成, スラグ-黒鉛界面の影響もこの式では説明できない.

iii) スラグ中の珪素の移動が律速となる場合

スラグ中のシリカの濃度単位に活量を用いると, スラグ-溶鉄界面への珪素の移動速度は (15) 式となる.

$$\dot{n}_{Si} = A_M k_d (a_{SiO_2} - a_{SiO_2}^i) \dots\dots\dots (15)$$

$k_d$  はスラグ中の珪素の物質移動係数,  $a_{SiO_2}$ ,  $a_{SiO_2}^i$  はスラグ本体およびスラグ-溶鉄界面でのシリカの活量である. 前述のように溶鉄中の珪素濃度が小さいので, それと平衡するシリカの活量も小さく,  $a_{SiO_2}^i$  は無視できる.

(15)式は(16)式と簡単になり, 形の上では(12)式と同じになる. しかし,  $k_d$  は流動条件, スラグの物性値(拡散係数,  $D$ , 粘性係数,  $\eta$ ) の関数として表わされる.

$$\dot{n}_{Si} = A_M k_d a_{SiO_2} \dots\dots\dots (16)$$

しかし,  $k_d$  は流動条件, スラグの物性値(拡散係数,  $D$ , 粘性係数,  $\eta$ ) の関数として表わされる.

$$k_d \propto D^m \cdot \eta^{-n} \dots\dots\dots (17)$$

スラグ中の SiO<sub>2</sub> 濃度が増大すると,  $\eta$  は増大し,  $D\eta =$

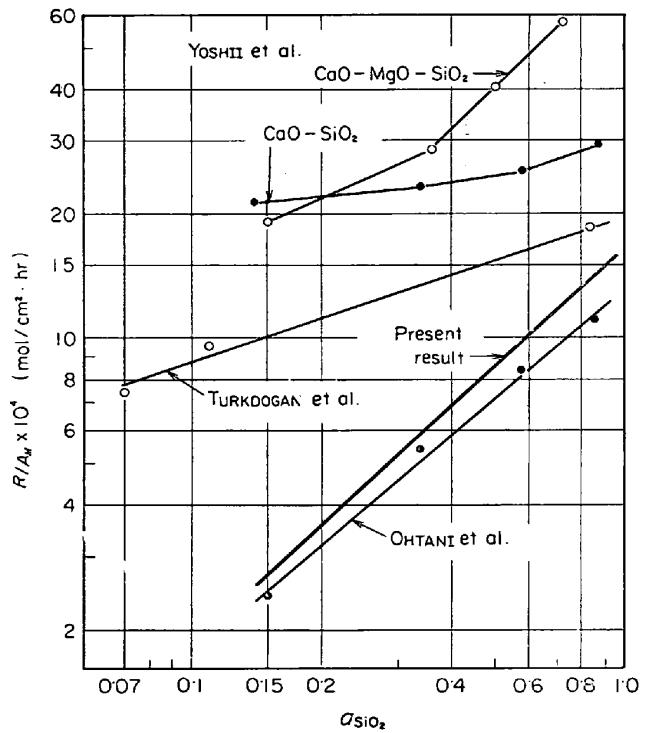


Fig. 14. Relation between rate constant of silica reduction and activity of silica for other worker's results.

const. と考えられるので,  $D$  は逆に低下する. したがつて, SiO<sub>2</sub> 濃度が増大すれば,  $k_d$  はむしろ低下すると考えられるので, シリカの還元速度は  $a_{SiO_2}$  の 1 次式とはならない.

本実験および他の研究者<sup>23)26)</sup>の結果を Fig. 14 に  $\dot{n}_{Si} / A_M$  と  $a_{SiO_2}$  の関係で対数表示したが,  $r$  が 2.5, および 1.5 と小さい本実験および大谷ら<sup>26)</sup>の結果では傾きは 1 に近く, シリカの還元速度は  $a_{SiO_2}$  の 1 次式で表わされるが,  $r > 10$  の吉井ら<sup>23)</sup>, E. T. TURKDOGAN ら<sup>25)</sup>の結果では, その傾きは 1 より小さく, スラグ中の珪素の移動が律速となる場合の傾向を示している.

iv) 電気化学的反應を考慮した場合

スラグ-黒鉛界面積を大きくした場合のシリカ還元速度の増大は反応が電気化学的に進行することを暗示している.

大谷ら<sup>26)</sup>は(8), (9)式の反応の分極測定を行ない, 界面積比が小さい領域では, シリカの還元反応はカソード, アノード両反応の電荷移動過程で支配される(混合支配と呼ぶ)と考え, 水溶液に対して展開された電極反応速度論を適用して, スラグ組成, スラグ-黒鉛つぼ界面の影響が電気化学的立場から定性的に説明できることを報告している.

電気化学的取り扱いの基礎概念は大谷らの論文に詳細に述べられているので, ここでは省略する. 反応が活性

化支配領域であれば、抵抗分極など反応以外の分極を無視するとその反応速度は次のように求められる。

カソード反応として (8) 式の反応がスラグ-溶鉄界面で起こるとすると、

$$I_c = Z_{Si} F A_M k_{Si} a_{Si^{4+}} \exp(-\alpha_{Si} Z_{Si} F E_r / RT) \dots (18)$$

アノード反応としては、スラグ-溶鉄界面で (9) 式、スラグ-黒鉛界面で (10) 式の反応が起こり、両反応の分極曲線が等しいと仮定\* すれば、

$$I_a = Z_{CO} F (A_M + A_C) k_{CO} a_{C \cdot} a_{O^{2-}} \times \exp\{(1 - \alpha_{CO}) Z_{CO} F E_r / RT\} \dots (19)$$

$I_c$ ,  $I_a$  はカソード、アノード電流、 $F$  はファラデー定数、 $k$  は速度定数、 $Z$  は反応に参与する電子数、 $\alpha$  は  $0 < \alpha < 1$  の定数、 $E_r$  は反応電極電位であり、添字 Si, CO はカソード、アノード反応を意味する。

自然に進行する反応では電気的中性が保たれるので、

$$I_c = I_a = I_r \dots (20)$$

$\alpha = 1/2$ ,  $Z_{Si} = 4$ ,  $Z_{CO} = 2$  として (18), (19), (20) 式より反応電流 ( $I_r$ ) を求めると

$$I_r = 2 \sqrt{2} F A_M (1+r)^{2/3} k_c a_{SiO_2}^{1/3} \dots (21)$$

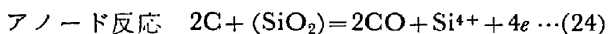
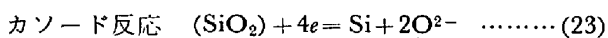
$$k_c = k_{Si}^{1/3} \cdot k_{CO}^{2/3}$$

(21) 式はスラグ組成が一定であれば、溶鉄中への珪素の移行量と時間とは直線関係にあり、 $i_{Si}$  が  $a_{SiO_2}$  の  $1/3$  乗に比例し、スラグ-黒鉛界面積の増大で増大することを示している。(21) 式と (5) 式を比較した場合、スラグ組成の影響、およびるつぼ壁の寄与の程度が異なる。

上述の取り扱いでは、カソード、アノード反応に参与するイオンの形態がまだ確認されていないので、簡単のため  $Si^{4+}$ ,  $O^{2-}$  イオンを考えてきたが、これらは次の平衡関係を満足するであろう。



(22) 式を用いて (8), (9) 式の反応を書き直す



(23), (24) 式に基づいて反応電流を計算すると、(25) 式と実験式に近い結果が得られる。

$$I_r = 4 F A_M (1+r)^{1/2} k_e' a_{SiO_2} \dots (25)$$

$$k_e' = k_{Si}^{1/2} \cdot k_{CO}^{1/2}$$

実際の場合には液間抵抗などを考慮しなければならず、解析はもつと複雑になるので、(25) 式を用いての定量的な扱いは困難であろうが、実験結果に対応する結果が得られることは興味深いことである。

(25) 式は本実験のように  $r$  が小さい領域に限定される。スラグ-黒鉛界面積が増大すると、アノード反応面積の増大により還元速度が増大するが、カソード反応面

積は変わらないので、ある程度以上に  $r$  が増大するとスラグ-溶鉄界面への珪酸イオンの供給に遅れを生じる。この場合の反応速度はスラグ-溶鉄界面へのスラグ中の珪素の移動で支配されるので、速度式は (15) 式となる。界面反応は電気化学的に進行すると考えられるが、詳細な反応機構については不明な点が多いので、界面反応速度式に (5) 式の実験式中  $a_{SiO_2}$  を界面でのシリカの活量  $a_{SiO_2}^i$  に置き換えたものを用いると、定常状態では両過程の珪素の移行速度は等しいので、界面量の  $a_{SiO_2}^i$  を消去すると、 $r$  の大きい値までも含めた速度式として、次式が得られる。

$$i_{Si} = A_M (1 + \beta r) k_r k_d a_{SiO_2} / \{(1 + \beta r) k_r + k_d\} \dots (26)$$

$r$  が大きくなると、分母の第 2 項が無視できるようになり、反応はスラグ中の珪素の移動律速となり、スラグ-黒鉛界面積の影響を受けなくなるので、Fig. 12 に示したように、還元速度は飽和値に達する。したがって、 $r$  の大きい条件で測定を行なった吉井ら<sup>3)</sup>, TURKDOGAN ら<sup>2)</sup> の場合はスラグ中の珪素の拡散が律速過程であると考えられる。

#### 4.2 温度の影響

反応の活性化エネルギーの値について従来の研究結果をみるに、CaO-SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> 46~64%) 系スラグの場合に、大谷ら<sup>6)</sup> は約 100 kcal/mol と一定の値を得ており、Table 4 に示した本研究結果とも一致しているが、吉井ら<sup>3)</sup> は 46 kcal/mol とこれらの値に比べ小さな値を報告している。

スラグ中の珪素の拡散過程を必要としない溶鉄中の炭素による固体シリカの還元速度<sup>9)</sup> や KLINGER ら<sup>9)</sup> の真空中でのシリカ粉末と黒鉛粉との反応速度に関する研究で、おのおの 90, 117 kcal/mol という活性化エネルギーが得られており、これらの値は炭素による Si-O 結合の切断に要するエネルギーに相当すると考えられる。 $r$  の小さい領域での本研究、大谷らの結果がこれらの値に近いことは、界面反応が律速段階であることを示す証拠と考えられる。

これに対し、物質移動過程が律速となる場合、その物質移動係数は一般的には (17) 式の関係にある。 $D$ ,  $\eta$  がともにアレニウス型の温度依存性を示すと考えられるので、反応の活性化エネルギー ( $E_d$ ) は (27) 式で与えられる。

$$E_d = m E_D + n E_\eta \dots (27)$$

本実験のように界面で発生する気泡による攪拌がある場合の  $m$ ,  $n$  の値についてはデータがないので明言できないが、吉井ら<sup>3)</sup> の結果において得られた活性化エネルギーの値がスラグの粘性流の活性化エネルギーに近いこ

\* 仮定しない場合でも近似的に (21) 式と同じ形の式が導かれる。



Table 7. Activity of silica in blast furnace type slag under various CO pressures.

$P_{CO}$ (atm)	Activity of silica	
	1 400°C	1 500°C
1	0.05	0.25
3	0.02	0.10
5	0.01	0.08

とは反応がスラグ中の珪素の拡散律速であることの一つの証拠と考えられる。

4.3 雰囲気の影響

アルゴン気流中の場合、CO 雰囲気の場合に比べ還元速度は約2倍に増大している。本系では 50 cm<sup>3</sup>/min でアルゴンを送入しているので、実験条件の違いとしては炉内の CO 分圧の低いことである。反応により発生する CO 量より炉内の CO 分圧を計算すると Table 6 に示したように  $p_{CO}=0.03\sim 0.16$  atm である。反応速度が (26) 式で表わされるならば、還元速度は CO 分圧の影響は受けないであろう。

実際の高炉滓 (35.3% SiO<sub>2</sub>, 40.3% CaO, 14.9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.2% MgO その他) について種々の CO 圧力の下で鉄とスラグの反応平衡を調べた V. M. SCHREDIN<sup>10)</sup> は Table 7 に示すように CO 圧力の増大により  $a_{SiO_2}$  が低下することを報告している。CO 圧が 1 atm 以下の場合にも同じ傾向があるとすれば、アルゴン気流中では  $a_{SiO_2}$  が増大することになり、還元速度も増大する。しかしながら、雰囲気 CO 分圧は低下するが、反応界面で生成する CO 気泡内の圧力は雰囲気 CO 分圧にほぼ等しいと考えられる。したがって、反応に作用する CO 圧力にどちらを用いるべきかが問題である。

また、アルゴン気流中での実験ではスラグが黒鉛のつぼ壁を濡らす現象が観察されたことから、スラグの性質に何らかの変化が生じること、あるいは、アノード界面積が増大したため還元速度が増大したとも考えられる。

なお、大谷ら<sup>9)</sup> は電気化学的考察に基づいて、CO 分圧が低下する場合、(28)式で表わされるアノード反応の

$$E_{CO} = E_{CO}^0 + (RT/2F) \ln p_{CO} \dots\dots\dots (28)$$

平衡電位が卑の方向に移行するため、還元速度が増大すると説明している。しかし、前述のようにアルゴン雰囲気中においても発生する CO 気泡の圧力が低下するかどうかはわからないし、またターフェル式の成り立つ領域ではアノード反応の電流-電位曲線は CO 分圧の影響をあまり受けないと考えられる。

以上のように、アルゴン気流中での還元速度の増大について、いくつかの理由が考えられるが、いずれが妥当であるかは現状では不明確である。

5. 結 言

黒鉛のつぼ中でスラグと溶鉄を接触、反応させる方法で、溶鉄中の炭素による CaO-SiO<sub>2</sub> 系および CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中のシリカの還元速度におよぼすスラグ組成、温度、雰囲気およびスラグ-黒鉛界面の影響を調べた。

結果は次のようである。

- 1) スラグ組成の変化の小さい時間内では、スラグから溶鉄への珪素の移動は (2) 式で表わされる。  
$$\Delta Si = R \cdot t \dots\dots\dots (2)$$
- 2) 2 元系、3 元系の広範囲のスラグ組成に対して、還元速度におよぼすスラグ組成の影響は  $a_{SiO_2}$  の変化として説明でき、シリカの還元反応はみかけ上 1 次式として進行する。
- 3) 還元速度におよぼす温度の影響としての活性化エネルギーは CaO-SiO<sub>2</sub> 系では約 100 kcal/mol と一定であるが、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系では 70~85 kcal/mol と 2 元系に比べいくぶん低い。
- 4) アルゴン気流中では還元速度が増大する。
- 5) スラグ-黒鉛界面積が増大すると  $C_{gr} + O^{2-} = CO + 2e$  アノード反応の寄与で還元速度が増大するが、このアノード反応の寄与にはスラグ組成による差異が認められる。

還元速度は (26) 式で表わされ、本実験のように界面

$$i_{Si} = A_M (1 + \beta r) k_r k_d a_{SiO_2} / \{ (1 + \beta r) k_r + k_d \} \dots (26)$$

積比、 $r$  が小さい領域では界面反応で律速されると考えられる。

終わりに本研究の一部は昭和 43 年度文部省科学研究費の援助で行なわれたことを記すとともに、本研究の遂行に協力された三宮好史氏に感謝いたします。

文 献

- 1) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 888
- 2) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVSON, and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1265
- 3) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 833, p. 1823, 52 (1966), p. 1448
- 4) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1539
- 5) M. GRIMBLE, R. G. WARD, and J. WILLIAM: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 264
- 6) 芦塚, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1437, p. 1447
- 7) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 415
- 8) 川合, 森, 井口: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 261
- 9) N. KLINGER, E. L. STRAUSS, and K. L. KOMAREK: J. Amer. Ceram. Soc., 49 (1966), p. 369
- 10) V. M. SCHREDIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, OTN; 1962 (No 1), p. 23