

論 文

UDC 541.123.28 : 541.127.2 : 669.782

気相から溶鉄への Si 移行に関する速度論的研究*

樋谷 暢男**・徳田 昌則***・大谷 正康***

Kinetics of Silicon Transfer from a Gas Phase to Molten Iron

Nobuo TSUCHIYA, Masanori TOKUDA, and Masayasu OHTANI

Synopsis:

As one of a series of experimental studies designed to establish the mechanism of Si transfer in the blast furnace, silicification of iron and iron-carbon melt by SiO gas has been investigated in the temperature range from 1 500 to 1 670°C.

The mechanism of Si transfer proposed in this work indicates that the adsorption phenomenon on the surface of molten iron plays an important role in the reaction involved. It is also concluded that the reaction velocity is very fast.

The content of Si in iron transferred from SiO gas under the industrial blast furnace condition is estimated by the rate equation obtained in this experiment.

The calculated values are in good agreement with the Si content of pig iron produced from the industrial blast furnace.

(Received Feb. 7, 1972)

1. 緒 言

高炉操業にとって溶鉄中の Si 濃度は炉内の熱的状态の判定に使用されることもあつて操業上の重要な指針の一つである。このため、溶鉄中への Si 移行の機構を検討した研究が数多く報告されているが^{1)~5)}、それらの多くはスラグ-メタル間の Si 移行の機構を取り扱つたものである。さらに、前報⁶⁾において従来の速度論的データならびに熱力学的データを用いて検討した結果、高炉内における Si 移行の機構としてはスラグ-メタル反応のみならず、ガス-メタル反応も取りあげる必要があることが明らかとなつた。このガス-メタル反応におけるガス相は SiO ガスであり、高炉内の高温、低酸素分圧の領域において発生可能の物質である。その分圧は通常の生産高炉の 1 500~1 600°C 程度の領域において 10^{-3} ~ 10^{-2} atm に達しうることが平衡論的計算から明らかとなつた。

本報告では SiO ガスと種々の炭素濃度を含む溶鉄との反応による溶鉄への Si 移行に関する実験結果の解析について述べるが、本実験条件下における Si の移行速度はガス-メタル界面の化学反応によつて律速されており、さらに、この界面における吸着現象が重要な役割をはたしていることが明らかとなつた。すでに本実験とは

異なつた条件下における研究も発表されているが、その実験条件によりそれぞれ解析上の主眼点は異なつている^{7)~9)}。

ここで気-液反応について考えれば、一般に反応の抵抗となりうるのは気相バルク中での物質移動、気-液境膜内の物質移動、気-液界面での化学反応、液相内の物質移動である。気-液界面での反応抵抗以外の抵抗を無視できる実験条件を設定すれば、気-液界面での反応としては以下の過程が考えられる。すなわち、

- (1) 反応物質の溶鉄表面活性点への吸着
- (2) 吸着物質の解離あるいは吸着物質同志の反応
- (3) 反応生成物の溶鉄表面活性点からの脱離

の3段階の反応であるが、吸着現象が関与する場合には溶鉄表面の構造は気相の組成あるいは温度などによって微妙な影響を受け、それに伴つて吸着する物質の量およびその結合状態は変化するものと推定される。したがつて、反応機構は溶鉄の表面状態にいちじるしく左右される。本報告ではとくに吸着現象に注目し、その問題点の

* 高炉内における物質移動に関する研究-Ⅲ

昭和46年10月本会講演大会にて発表

昭和47年2月7日受付

** 東北大学選鉱製錬研究所(現川崎製鉄(株)技術研究所)

*** 東北大学選鉱製錬研究所 工博

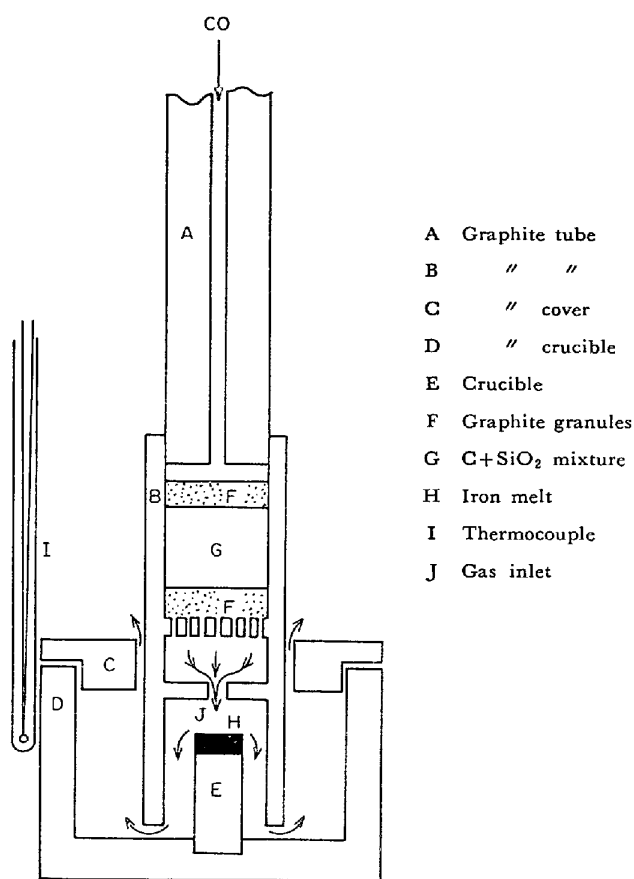


Fig. 1. Experimental apparatus.

指摘をも行なつた。

さらに、以上の反応機構の考察に加えて、得られた反応速度式を用い、高炉溶融帯における溶鉄への Si 移行量の推算も合わせて行なつた。

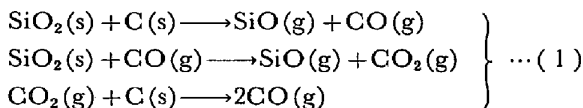
2. 実験方法

実験装置を Fig. 1 に示す。用いた溶鉄は純鉄、炭素未飽和鉄および炭素飽和鉄である。純鉄および炭素未飽和鉄の場合には、内径 5 mm、外径 8 mm、深さ 5 mm の高純度アルミナ・ルツボに試料 0.55 g を入れ所定温度で溶解する。炭素飽和鉄の場合には 1.00 g の試料を直径 10 mm の黒鉛ルツボで 1 hr 保持し、炭素飽和の状態にしてから実験に供した。炭素未飽和溶鉄はあらかじめ電解鉄と高純度黒鉛をアルゴン気流中で高純度アルミナ・ルツボを用いて溶製した。炭素未飽和鉄の初期濃度は 0.46% と 2.78% の 2 水準である。なお、用いた電解鉄の化学成分はつぎのとおりである。C : 0.004%, S : 0.002%, P : 0.004%, Mn : 0.004%, Si : 0.004%, O : 0.031%。

実験温度水準は純鉄、炭素未飽和鉄の場合には 1570, 1615 および 1670°C の 3 水準、炭素飽和鉄の場合には

1500, 1535, 1555, 1585 および 1650°C の 5 水準とした。

SiO ガスと溶鉄との反応は溶鉄表面にグラファイト管を導入管として CO, SiO 混合ガスを吹きつける方法を用いた。SiO ガスはグラファイト管の途中に設けた反応容器中に 35~65 mesh の SiO₂ と黒鉛の混合物を入れ。



の反応により発生させた。CO は SiO ガスのキャリアー・ガスとしての役割と SiO₂ の還元剤としての役割とをあわせもっている。SiO ガスの分圧は SiO₂ と黒鉛の混合物(重量比で 1:1~1:3)の重量減少量と CO 流量とから計算によつて求めた。Fig. 2 に示すように SiO₂ と黒鉛の混合物の重量減少量と時間との間には直線関係が成立しているから、実験中の SiO 分圧は一定である。炭素飽和鉄を用いた実験は比較的長時間であつたが、この場合にも SiO₂ と黒鉛の混合物の重量減少量と時間の間には直線関係が成立することを確認した。以上の直線関係はあらゆる温度水準について成立した。なお、SiO ガス分圧は SiO₂ と黒鉛の粒度構成および混合比を変えらることにより 1 桁程度の範囲で変化させることができる。

溶鉄-ガス境界層にあるガス境膜内での物質移動抵抗の影響は吹きつけるガス流速の変化により検討した。ガス流速はガス導入管の噴出孔 (Fig. 1 の J) の直径を変えることにより変化させた。このガス流速変化の実験は炭素飽和溶鉄を用いて温度は 1585°C と 1535°C とし、ガス流速は 500, 280, 90, 45 および 10 cm/sec の 5 水準とした。

溶鉄中 Si の時間変化は、所定温度で一定時間反応させた溶鉄を急冷し、発光分光分析法により決定した。ただし、炭素飽和鉄の場合には重量法によつた。なお、溶鉄表面と底面の間には Si 濃度差のないことを確認した。

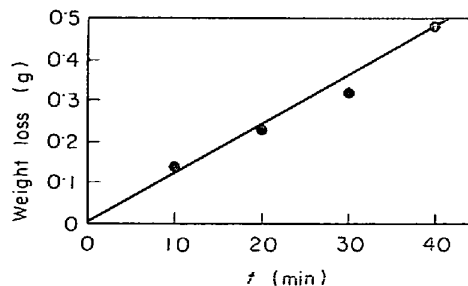


Fig. 2. The weight loss of SiO₂-C mixture (1570°C).

3. 実験結果

3.1 純鉄への Si 移行

Fig. 3~Fig. 5 に溶鉄中 Si 濃度の時間変化を示した。図より数十分以内の短時間内では Si は時間に対して直線的に変化することがわかる。溶鉄中酸素の初期濃度を 0.045% とした場合も同様の結果をえた。図の直線部分から求めた初期速度, V_{Si}° と V_{Si}°/p_{SiO} を Table 1

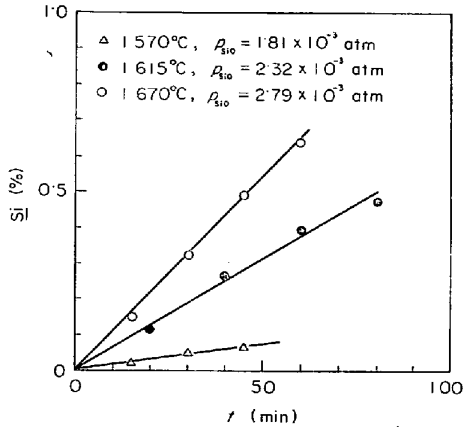


Fig. 3. The variation of %Si with time ($p_{CO} = 1$ atm, $C_{init} = 0\%$).

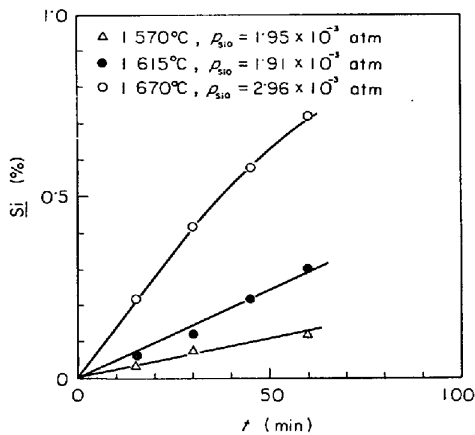


Fig. 4. The variation of %Si with time ($p_{CO} = 0.5$ atm, $C_{init} = 0\%$).

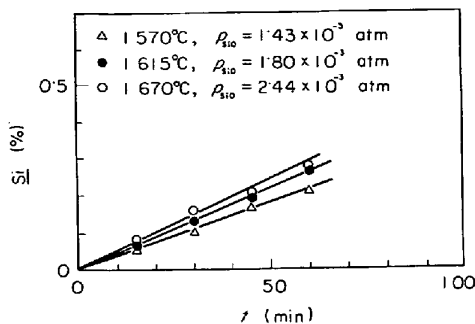


Fig. 5. The variation of %Si with time ($p_{CO} = 0.14$ atm, $C_{init} = 0\%$).

Table 1. Initial rate, V_{Si}° and V_{Si}°/p_{SiO} (initial carbon content in iron=0%).

Temp. (°C)	p_{CO} (atm)	p_{SiO} (atm)	V_{Si}° (%/min)	V_{Si}°/p_{SiO}
1570	1	1.81×10^{-3}	1.45×10^{-3}	0.8
	1	1.95×10^{-3}	1.75×10^{-3}	0.9
	0.70	1.57×10^{-3}	2.30×10^{-3}	1.5
	0.50	1.95×10^{-3}	2.20×10^{-3}	1.1
	0.24	1.74×10^{-3}	5.00×10^{-3}	2.8
	0.12	1.43×10^{-3}	3.70×10^{-3}	2.6
1615	1	4.54×10^{-3}	1.00×10^{-2}	2.2
	1	2.32×10^{-3}	6.05×10^{-3}	2.6
	1	2.85×10^{-3}	6.30×10^{-3}	2.2
	0.70	2.90×10^{-3}	7.05×10^{-3}	2.4
	0.50	1.91×10^{-3}	4.95×10^{-3}	2.6
	0.24	1.67×10^{-3}	5.00×10^{-3}	3.0
1670	1	2.79×10^{-3}	1.10×10^{-3}	3.9
	1	7.98×10^{-3}	2.95×10^{-3}	3.7
	0.70	3.35×10^{-3}	1.10×10^{-3}	3.3
	0.50	2.96×10^{-3}	1.38×10^{-3}	4.7
	0.24	2.55×10^{-3}	6.90×10^{-3}	2.7
	0.14	2.44×10^{-3}	4.85×10^{-3}	2.0

に一括した。

3.2 炭素未飽和鉄への Si 移行

Fig. 6 および Fig. 7 に溶鉄中 Si と C の時間変化の例を示す。前者は $p_{CO} = 1$ atm における SiO 分圧の影響を、後者は CO 分圧の影響をも含む結果を示した。いずれも温度は 1570°C であり、溶鉄中の初期炭素濃度は 2.78% である。Table 2 に各条件下での初期速度, V_{Si}° を一括した。

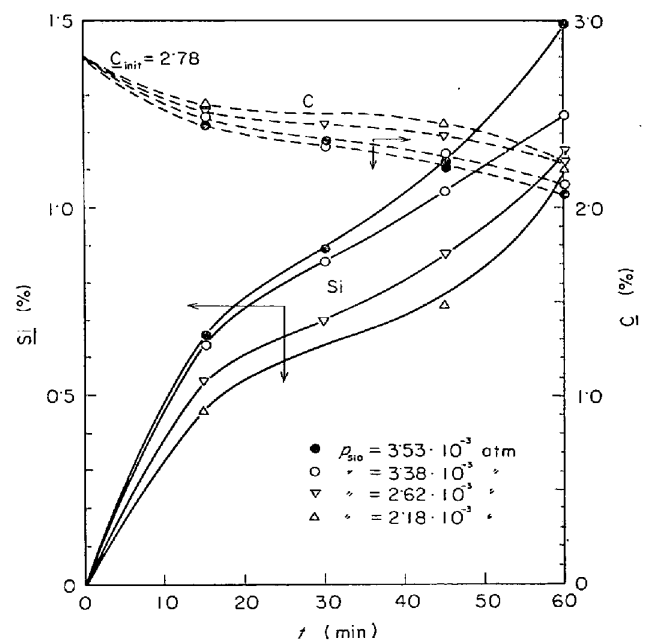


Fig. 6. The variation of \underline{Si} and \underline{C} with time (1570°C, $p_{CO} = 1$ atm).

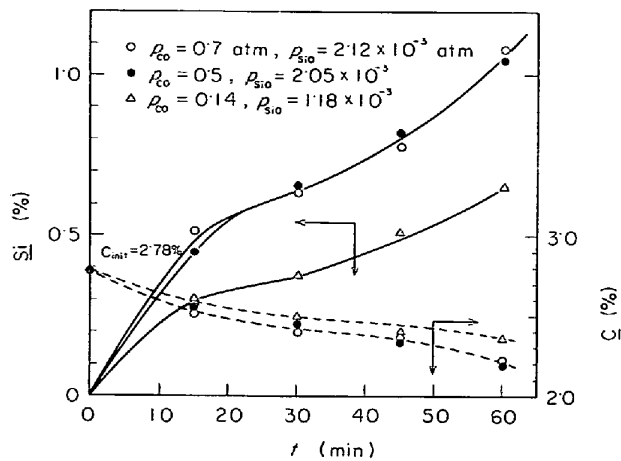


Fig. 7. The variation of Si and C with time (1570°C).

Table 2. Initial rate, V°_{Si} (initial carbon content in iron=2.78%).

Temp. (°C)	p _{CO} (atm)	p _{SiO} (atm)	V [°] _{Si} (%/min)
1570	1	3.53 × 10 ⁻³	5.20 × 10 ⁻²
	1	3.38 × 10 ⁻³	4.80 × 10 ⁻²
	1	2.62 × 10 ⁻³	4.10 × 10 ⁻²
	1	2.18 × 10 ⁻³	3.40 × 10 ⁻²
	0.70	2.12 × 10 ⁻³	3.60 × 10 ⁻²
	0.50	2.05 × 10 ⁻³	3.20 × 10 ⁻²
	0.14	1.18 × 10 ⁻³	2.50 × 10 ⁻²
1615	0.70	4.13 × 10 ⁻³	5.60 × 10 ⁻²
	0.50	3.82 × 10 ⁻³	5.10 × 10 ⁻²
	0.14	1.54 × 10 ⁻³	2.30 × 10 ⁻²
1670	0.50	4.95 × 10 ⁻³	5.50 × 10 ⁻²
	0.14	2.95 × 10 ⁻³	3.20 × 10 ⁻²

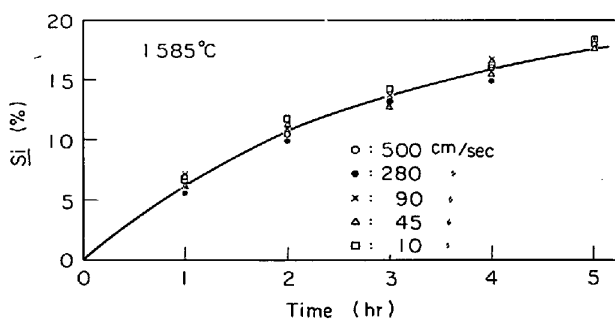


Fig. 8. The effect of gas velocity on Si transfer rate (carbon saturated).

3.3 炭素飽和鉄への Si 移行

Fig. 8 に SiO, CO 混合ガス流速の Si 移行速度に対する影響を示した. 同図より Si 移行速度に対するガス流速の影響は認められない. Fig. 9 には各温度における溶鉄中 Si の時間変化を示した. Table 3 に初期速度*

* Fig. 9 の時間変化曲線を 3 次曲線に近似して求めた.

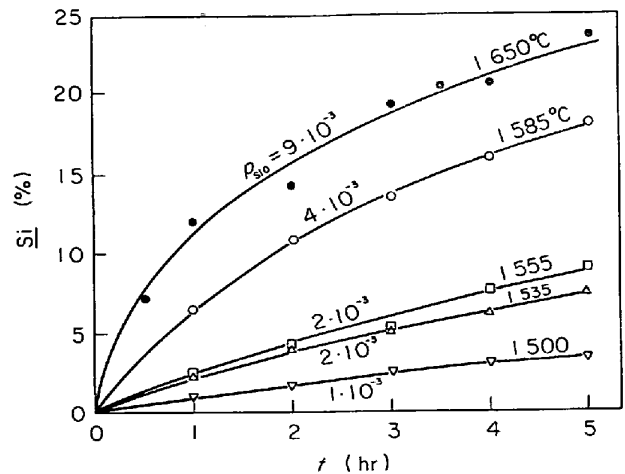


Fig. 9. The variation of Si with time (a_C=1).

Table 3. Initial rate, V°_{Si} (carbon saturated).

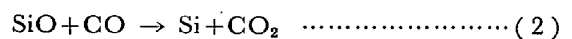
Temp. (°C)	p _{CO} (atm)	p _{SiO} (atm)	V [°] _{Si} (%/min)
1500	1	9.85 × 10 ⁻⁴	1.40 × 10 ⁻²
1535	1	1.91 × 10 ⁻³	3.80 × 10 ⁻²
1555	1	1.99 × 10 ⁻³	4.59 × 10 ⁻²
1585	1	3.83 × 10 ⁻³	1.30 × 10 ⁻¹
1650	1	9.11 × 10 ⁻³	4.56 × 10 ⁻¹

V[°]_{Si} を一括した.

4. 考 察

4.1 純鉄への Si 移行

まず反応初期を考察の対象とすれば, 溶鉄中には炭素が含まれていないので総括的な Si 移行の反応式は



で表わせるとして速度式を導入する.

Table 1 によれば, 各温度において p_{CO}=1 atm の場合の V[°]_{Si}/p_{SiO} の値は一定とみなすことができる. したがって, 本実験条件のように SiO ガス分圧の変化範囲がせまければ, 初期速度, V[°]_{Si} は p_{CO} 一定の条件下において p_{SiO} に比例する. つまり,

$$V^{\circ}_{Si} \propto p_{SiO} \quad (p_{CO} = \text{const.}) \dots\dots\dots (3)$$

が成立する. 一方, V[°]_{Si}/(p_{SiO}·p_{CO}) は一定値を示さないことが Table 4 から明らかである. Table 4 は 1670 °C の例である.

したがって, 初期速度は

$$V^{\circ}_{Si} \propto p_{SiO} \cdot p_{CO}$$

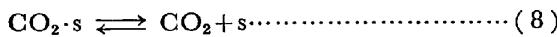
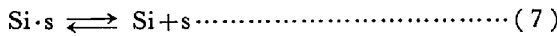
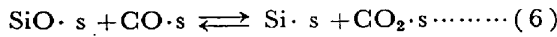
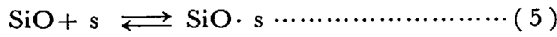
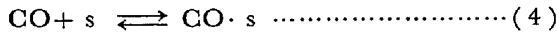
のような単純な関係を満足しないことがわかる. 他方, Table 1 によると V[°]_{Si}/p_{SiO} は各温度ともに p_{CO} のある値で最大値を示す傾向がある. このような反応の機構は Langmuir-Hinshelwood 機構¹⁰⁾によつて説明す

Table 4. $V^{\circ}_{Si}/(p_{SiO} \cdot p_{CO})$ at 1670°C (initial carbon content in iron=0%).

p_{CO} (atm)	p_{SiO} (atm)	V°_{Si}	$V^{\circ}_{Si}/p_{SiO} \cdot p_{CO}$
1	2.79×10^{-3}	1.10×10^{-2}	3.9
1	7.98×10^{-3}	2.95×10^{-2}	3.7
0.70	3.35×10^{-3}	1.10×10^{-2}	4.7
0.50	2.96×10^{-3}	1.38×10^{-2}	9.4
0.24	2.55×10^{-3}	6.90×10^{-3}	11.2
0.14	2.44×10^{-3}	4.85×10^{-3}	14.3

ることができる。この反応機構を用いるならば、SiO ガスと CO ガスは溶鉄表面で競合吸着し、この吸着した CO と SiO が反応すると考えられる。

ここでは全反応(2)が、



のように数段階の素過程を経て進行するものとする。

反応(4)~反応(8)において、s は空の吸着座、CO·s, SiO·s, Si·s, CO₂·s はそれぞれ CO, SiO, Si および CO₂ を吸着した吸着座である。

さて、上記の5個の反応(4)~反応(8)のうち反応(6)を律速段階とし、他の諸反応は平衡にあると仮定すれば、以下の諸式が成り立つ。

$$\left. \begin{aligned} K'_{CO} &= \frac{S_{CO}}{p_{CO} \cdot S^{\circ}}, & K_{SiO} &= \frac{S_{SiO}}{p_{SiO} \cdot S^{\circ}} \\ K_{Si} &= \frac{S_{Si}}{a_{Si} \cdot S^{\circ}}, & K_{CO_2} &= \frac{S_{CO_2}}{p_{CO_2} \cdot S^{\circ}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

ここに K'_{CO} , K_{SiO} , K_{Si} および K_{CO_2} はそれぞれ CO, SiO, Si および CO₂ の溶鉄表面への吸着平衡定数、 S_{CO} , S_{SiO} , S_{Si} および S_{CO_2} はそれぞれ CO, SiO, Si および CO₂ を吸着した吸着座数、 S° は空の吸着座数である。なお、 K'_{CO} は前報¹¹⁾で用いた CO の吸着平衡定数 K_{CO} と区別するために使用した。

ここで全吸着座数を S_T とすれば、

$$S_T = S^{\circ} + S_{CO} + S_{SiO} + S_{Si} + S_{CO_2} \dots\dots\dots (10)$$

が成り立つ。(9)および(10)式から(11)式がえられる。

$$S_T = S^{\circ} (1 + p_{CO} \cdot K'_{CO} + p_{SiO} \cdot K_{SiO} + a_{Si} \cdot K_{Si} + p_{CO_2} \cdot K_{CO_2}) \dots\dots\dots (10)'$$

ところで、溶鉄中には酸素も存在するので(10)式に S_O 、あるいは(10)'式に $a_O K_O$ の項が必要となるが、吸着平衡定数は小さく¹¹⁾、しかも $a_O = 10^{-3} \sim 10^{-4}$ であり、 $1 \gg a_O K_O$ が成立するので上記の項は無視した。この点は溶鉄酸素濃度を変えても初期速度が変化しなかつたこ

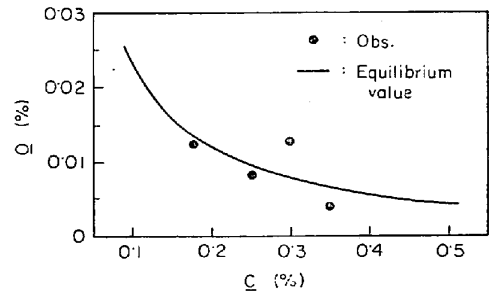


Fig. 10. The relationship between \underline{O} and \underline{C} at 1570°C ($p_{CO} = 1$ atm, $C_{init} = 0.46\%$).

とからも裏づけられ、本実験条件程度の酸素濃度の影響は小さいと考えられる*)。なお、本実験条件下での溶鉄中酸素濃度の変化を Fig. 10 に示した。

$$\log [\% \underline{C}] [\% \underline{O}] = \log p_{CO} - \frac{1160}{T} - 2.003 \dots\dots\dots (11)$$

図中の実線は $p_{CO} = 1$ atm, $T = 1843$ K として(11)式²²⁾により計算したものである。なお実測値は初期炭素濃度が 0.46% の溶鉄に関する実験から得られたものであり、測定点に若干のバラツキが認められるが、実測値と平衡値はよく一致しているといえる。

さて、全反応の反応速度は反応(6)の反応速度に等しいから、

$$\frac{d [\% Si]}{dt} = k_6 \cdot S_{CO} \cdot S_{SiO} - k_{-6} \cdot S_{Si} \cdot S_{CO_2} \dots\dots\dots (12)$$

をうる。ここに k_6 および k_{-6} は正逆両反応速度定数である。

本解析では初期速度のみを対象とするから逆反応を無視すると、

$$\begin{aligned} V^{\circ}_{Si} &= k_6 \cdot S_{CO} \cdot S_{SiO} = k_6 \cdot K'_{CO} \cdot K_{SiO} \cdot (S^{\circ})^2 \cdot p_{SiO} \cdot p_{CO} \\ &= \frac{k_6 K'_{CO} \cdot K_{SiO} \cdot S^{\circ 2} \cdot p_{SiO} \cdot p_{CO}}{(1 + p_{CO} \cdot K'_{CO} + p_{SiO} \cdot K_{SiO} + p_{CO_2} \cdot K_{CO_2})^2} \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

を得る。実験結果によると p_{CO} 一定の条件下では(3)式が成り立つから、(13)式は簡略化されて、

$$V^{\circ}_{Si} = \frac{k_f \cdot K'_{CO} \cdot K_{SiO} \cdot p_{SiO} \cdot p_{CO}}{(1 + p_{CO} \cdot K'_{CO} + p_{CO_2} \cdot K_{CO_2})^2} \dots\dots\dots (14)$$

となる。ここに $k_f = k_6 \cdot S^{\circ 2}$ である。ここで $\sqrt{p_{SiO} \cdot p_{CO} / V^{\circ}_{Si}}$ と p_{CO} との関係調べると、Fig. 11 に示すように両者の間には直線関係が成り立つ。したがって、(14)式を変形した(15)式、

$$\sqrt{\frac{p_{SiO} \cdot p_{CO}}{V^{\circ}_{Si}}} = \frac{1 + p_{CO_2} \cdot K_{CO_2}}{\sqrt{k_f \cdot K'_{CO} \cdot K_{SiO}}} + \frac{K'_{CO}}{\sqrt{k_f \cdot K'_{CO} \cdot K_{SiO}}} p_{CO} \dots\dots\dots (15)$$

*) 森らの実験(鉄と鋼, 57(1971), S.55)によると、CO=100%のとき純鉄への酸素移行量は反応全期を通じ最高0.02~0.04%である。

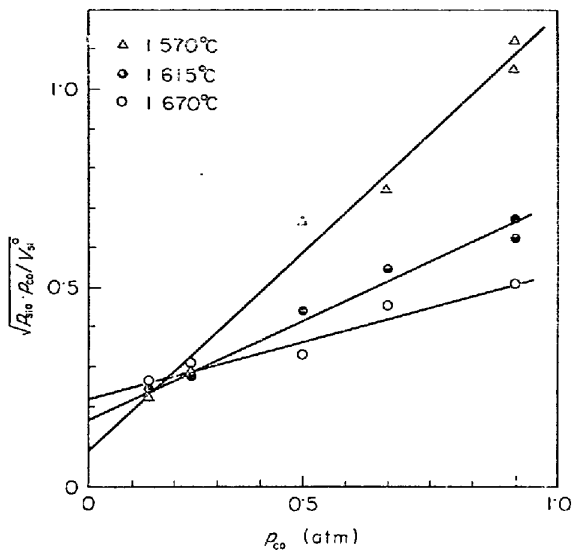


Fig. 11. The relationship between $\sqrt{\frac{p_{SiO} \cdot p_{CO}}{V_{Si}^0}}$ and p_{CO} ($C_{init}=0$).

Table 5. Adsorption equilibrium constant, K'_{CO} and apparent rate constant, $k_f \cdot K_{SiO}$.

Temp. (°C)	K'_{CO}	$k_f \cdot K_{SiO}$
1570	10.3	9.9
1615	2.8	11.5
1670	1.3	15.6

の右辺第一項は図の縦軸の切片に、第二項の p_{CO} にかかる係数は直線の勾配に相当する。ここで、溶鉄表面に吹きつける混合ガス中の p_{CO_2}/p_{CO} は非常に小さいから、 p_{CO} が0に接近すれば右辺第一項の分子は1に等しいとすることができる。すなわち、

$$\frac{1 + p_{CO_2} \cdot K_{CO_2}}{\sqrt{k_f \cdot K'_{CO} \cdot K_{SiO}}} = \frac{1}{\sqrt{k_f \cdot K'_{CO} \cdot K_{SiO}}} \dots (16)$$

が成り立つ。したがって、 $\sqrt{p_{SiO} \cdot p_{CO} / V_{Si}^0}$ と p_{CO} の関係は(17)式、

$$\sqrt{\frac{p_{SiO} \cdot p_{CO}}{V_{Si}^0}} = \frac{1}{\sqrt{k_f \cdot K'_{CO} \cdot K_{SiO}}} + \frac{K'_{CO}}{\sqrt{k_f \cdot K'_{CO} \cdot K_{SiO}}} \times p_{CO} \dots (17)$$

で表わされるから、Fig. 11 の直線の切片と勾配よりCOの吸着平衡定数 K'_{CO} と見かけの速度定数 $k_f \cdot K_{SiO}$ が求まる。結果を Table 5 に一括した。

Fig. 12 に K'_{CO} および $k_f \cdot K_{SiO}$ の温度依存性を示す。図の直線からえたCOの吸着熱は 151 kcal/mol、 $k_f \cdot K_{SiO}$ の温度依存性は 36kcal/mol であった。

さきに V_{Si}^0 はある p_{CO} 値において極大値をもつことを述べたが、(17)式を変形した(18)式、

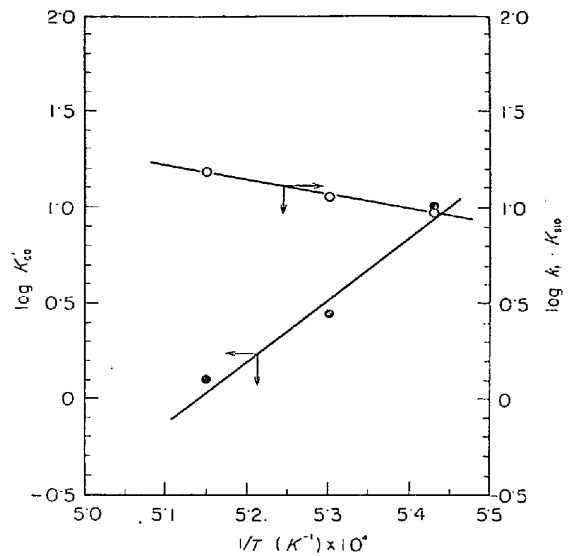


Fig. 12. The temperature dependence of K'_{CO} and $k_f \cdot K_{SiO}$ (initial carbon content : 0%).

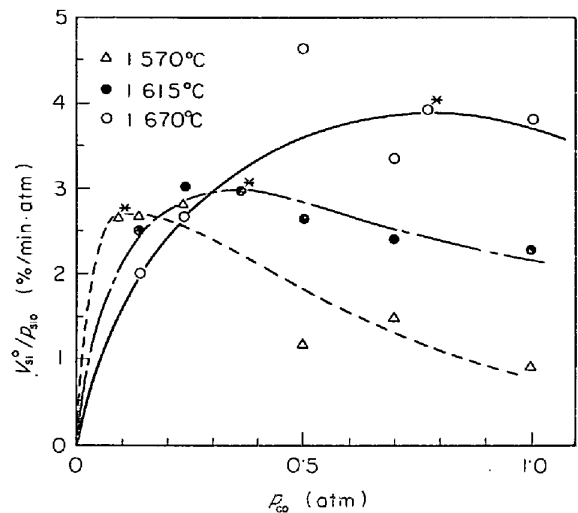


Fig. 13. The relationship between V_{Si}^0/p_{SiO} and p_{CO} ($C_{init}=0$). Δ^* , \bullet^* , \circ^* : calculated value

$$V_{Si}^0 = \frac{k_f \cdot K'_{CO} \cdot K_{SiO} \cdot p_{SiO} \cdot p_{CO}}{(1 + p_{CO} \cdot K'_{CO})^2} \dots (18)$$

を p_{CO} に関して偏微分すると(19)式をうる。

$$\left(\frac{\partial V_{Si}^0}{\partial p_{CO}}\right)_{p_{SiO}} = \frac{k_f \cdot K'_{CO} \cdot K_{SiO} \cdot p_{SiO} (1 - K'_{CO} \cdot p_{CO})}{(1 + K'_{CO} \cdot p_{CO})^3} \dots (19)$$

したがって、 V_{Si}^0/p_{SiO} は $p_{CO}=1/K'_{CO}$ で極大となる。この $p_{CO}=1/K'_{CO}$ における V_{Si}^0/p_{SiO} も含めて V_{Si}^0/p_{SiO} と p_{CO} の関係を Fig. 13 に示した。

4.2 炭素未飽和鉄への Si 移行

前節では純鉄への Si 移行について述べたが、現象の解釈にあたっては溶鉄表面での吸着現象をとりあげた。ところで、炭素が溶鉄中に溶解していれば溶鉄表面の構

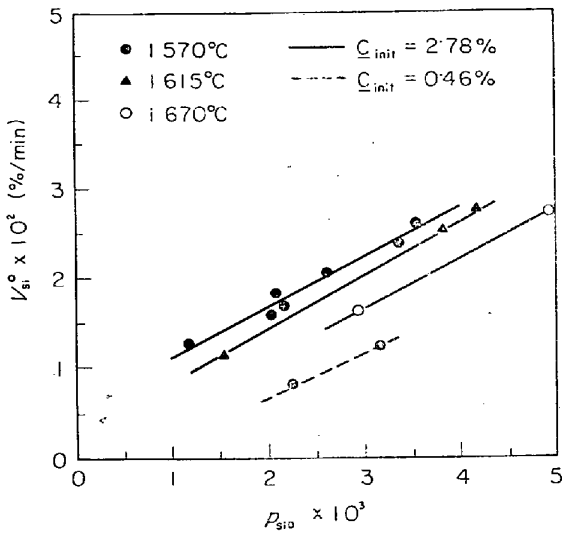


Fig. 14. The relationship between V_{Si}^0 and p_{SiO} .

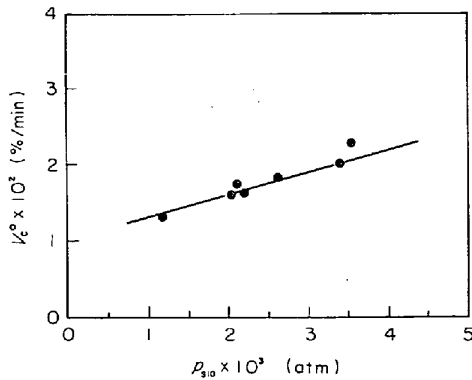
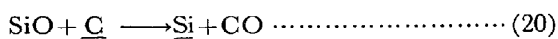


Fig. 15. The relationship between V_C^0 and p_{SiO} ($C_{init}=2.78\%$, $1570^\circ C$, $p_{CO}=0.14, 0.50, 0.70, 1.00$).

造が変化し、したがって吸着現象も純鉄の場合とは異なると考えられる。この吸着現象の変化は必然的に反応機構を変化させるであろう。

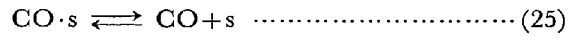
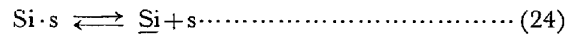
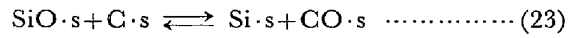
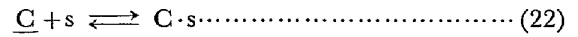
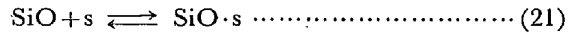
さて、Table 2 の数値から Fig. 14 をうるが、同図から初期速度、 V_{Si}^0 は p_{SiO} に比例していることがわかる。同図の測定点は p_{CO} が異なる条件下においてえられたものであるが、上記の直線関係がえられている事実より、 V_{Si}^0 は本実験条件の範囲内では見かけ上 p_{CO} には無関係と考えられる。なお、炭素減少の初期速度、 V_C^0 と p_{SiO} の間にも直線関係が成立することは Fig. 15 から明らかである。

初期速度が p_{SiO} に比例し、 p_{CO} に無関係であることから全反応を、



と考え、素過程はつぎの 5 段階から構成されていると仮定する。これは初期速度が温度上昇とともに低下する事

実から吸着現象を考慮する必要があるためである。



以上の素過程のうち(21), (22), (24)および(25)の諸反応は平衡にあり、(23)の反応が律速段階になっていると仮定する。

平衡関係から次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} K'_{SiO} &= \frac{S_{SiO}}{p_{SiO} \cdot S^0}, & K'_C &= \frac{S_C}{a_C \cdot S^0} \\ K'_{Si} &= \frac{S_{Si}}{a_{Si} \cdot S^0}, & K''_{CO} &= \frac{S_{CO}}{p_{CO} \cdot S^0} \end{aligned} \right\} \dots\dots (26)$$

ここに K'_C は C の吸着平衡定数で、前報¹¹⁾で用いた C の吸着平衡定数、 K_C と区別した。(10)式と同様に(27)式、

$$S_T = S^0 + S_{SiO} + S_{Si} + S_C + S_{CO} \dots\dots\dots (27)$$

が成立するから(26)式を代入して、

$$S_T = S^0 (1 + p_{SiO} \cdot K'_{SiO} + a_{Si} \cdot K'_{Si} + a_C \cdot K'_C + p_{CO} \cdot K''_{CO}) \dots\dots\dots (28)$$

を得る。ところで、全反応を律速するのは反応(23)であると仮定したので、速度式は(29)式で表わされる。

$$\frac{d [\% Si]}{dt} = k_{23} \cdot S_{SiO} \cdot S_C - k_{-23} \cdot S_{Si} \cdot S_{CO} \dots\dots (29)$$

(26), (28)および(29)式から、

$$\frac{d [\% Si]}{dt} = \frac{k_{23} \cdot K'_{SiO} \cdot K'_C \cdot S_T^2 \cdot p_{SiO} \cdot a_C}{(1 + p_{SiO} \cdot K'_{SiO} + a_{Si} \cdot K'_{Si} + a_C \cdot K'_C + p_{CO} \cdot K''_{CO})^2} - \frac{k_{23} \cdot K'_{Si} \cdot K''_{CO} \cdot S_T^2 \cdot a_{Si} \cdot p_{CO}}{(1 + p_{SiO} \cdot K'_{SiO} + a_{Si} \cdot K'_{Si} + a_C \cdot K'_C + p_{CO} \cdot K''_{CO})^2} \dots\dots\dots (30)$$

を得る。反応の初期のみを問題にすれば

$$V_{Si}^0 = \frac{k_f \cdot p_{SiO} \cdot a_C}{(1 + p_{SiO} \cdot K'_{SiO} + a_C \cdot K'_C + p_{CO} \cdot K''_{CO})^2} \dots\dots\dots (31)$$

が成り立つ。ここに $k_f = k_{23} \cdot K'_{SiO} \cdot K'_C \cdot S_T^2$ である。実験結果によれば V_{Si}^0 は p_{SiO} に比例し、 p_{CO} には無関係であるから、(31)式において右辺の分母は $(1 + p_{SiO} \cdot K'_{SiO} + a_C \cdot K'_C + p_{CO} \cdot K''_{CO})^2 = (1 + a_C \cdot K'_C)^2$ となり(31)式は(32)式に変形される。

$$V_{Si}^0 = \frac{k_f \cdot a_C}{(1 + a_C \cdot K'_C)^2} p_{SiO} \dots\dots\dots (32)$$

ここで見かけの速度定数、 $k_f' = k_f \cdot a_C / (1 + a_C \cdot K'_C)^2$ を Table 6 に一括した。

Table 6. Apparent rate constant k'_f (initial carbon content in iron=2.78%).

Temp. (°C)	k'_f (%/min)
1570	11.4
1615	12.5
1670	11.8

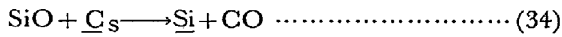
表から明らかなように見かけの速度定数はほとんど温度に依存しない。しかし、Fig. 14 によると初期速度 V_{Si}^0 は低温になるにしたがって増大しており吸着現象の関与は十分考えられる。吸着平衡定数を含む(33)式はこのことを暗示している。

$$k'_f = \frac{k_{23} \cdot K_{SiO} \cdot K'_C \cdot S_T^2 \cdot a_C}{(1 + a_C \cdot K_C')^2} \dots\dots\dots (33)$$

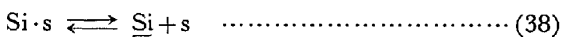
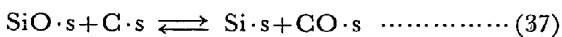
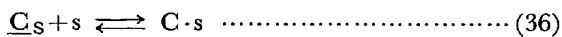
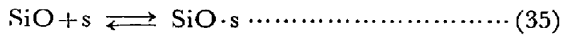
4.3 炭素飽和鉄への Si 移行

3.1 および 3.2 節の実験結果ならびに初期炭素濃度が 0.46% に関する実験結果 (Fig. 14) から、溶鉄への Si 移行速度は炭素濃度のいかにかわらず SiO 分圧に比例すること、さらに純鉄の場合を除いては CO 分圧に無関係であることから、炭素飽和溶鉄への Si 移行についても 4.2 節の場合と同様にして速度式を導入した。

全反応を、



とし、以下の5個の素過程から成立しているものとする。ここに C_s は飽和炭素を意味する。



上記素過程のうち(35)、(36)、(38)および(39)の諸反応は平衡にあり、反応(37)が律速段階であると仮定する。

4.1 および 4.2 の場合と同様に全吸着座数と空吸着座数との間には

$$S_T = S^0 (1 + p_{SiO} \cdot K_{SiO}'' + a_{Si} \cdot K_{Si}'' + K_C'' + p_{CO} \cdot K_{CO}''') \dots\dots\dots (40)$$

が成り立つ。ここに、

$$\left. \begin{aligned} K_{SiO}'' &= \frac{S_{SiO}}{p_{SiO} \cdot S^0}, & K_{Si}'' &= \frac{S_{Si}}{a_{Si} \cdot S^0} \\ K_C'' &= \frac{S_C}{S^0}, & K_{CO}''' &= \frac{S_{CO}}{p_{CO} \cdot S^0} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (41)$$

である。全反応速度は反応(37)の反応速度に等しいから

$$\frac{d [\% Si]}{dt} = k_{-37} \cdot S_{SiO} \cdot S_C - k_{37} \cdot S_{Si} \cdot S_{CO} = \frac{k_{37} \cdot K_{SiO}'' \cdot K_C'' \cdot S_T^2 \cdot p_{SiO}}{(1 + p_{SiO} \cdot K_{SiO}'' + a_{Si} \cdot K_{Si}'' + K_C'' + p_{CO} \cdot K_{CO}''')^2}$$

$$\frac{k_{-37} \cdot K_{Si}'' \cdot K_{CO}''' \cdot S_T^2 \cdot a_{Si} \cdot p_{CO}}{(1 + p_{SiO} \cdot K_{SiO}'' + a_{Si} \cdot K_{Si}'' + K_C'' + p_{CO} \cdot K_{CO}''')^2} \dots\dots\dots (42)$$

で表わされる。ここで反応初期のみを問題にすれば(32)式同様

$$V_{Si}^0 = \frac{k_f \cdot p_{SiO}}{(1 + K_C'')^2} = k_f'' \cdot p_{SiO} \dots\dots\dots (43)$$

となるが、全反応時間を解析の対象とすれば速度式の解析は非常に困難となる。その理由は時間の経過とともに溶鉄組成が変化し、これに伴い吸着平衡定数および全吸着座数が増加するからである。これは溶鉄組成とともに溶鉄表面の構造が変化し、吸着媒と吸着物質間の相互作用が変化することに起因する。

しかし、高炉内において炭素飽和溶鉄の関与する反応はきわめて重要であり、以下に実験式としての速度式を導入する。(42)式中の速度定数と吸着に関する定数をすべて一つの定数として近似すると、

$$\frac{d [\% Si]}{dt} = \kappa_f \cdot p_{SiO} - \kappa_b \cdot p_{CO} \cdot a_{Si} \dots\dots\dots (44)$$

あるいは便宜的に

$$\frac{d [\% Si]}{dt} = \kappa_f \cdot p_{SiO} - \kappa_b' \cdot p_{CO} \cdot [\% Si] \dots\dots\dots (45)$$

が得られる。 κ_f 、 κ_b および κ_b' は見かけの速度定数である。

まず、(45)式について積分すると、 $p_{CO} = 1 \text{ atm}$ を考慮して、

$$\ln \left(\frac{\kappa_f}{\kappa_b'} \cdot p_{SiO} - [\% Si] \right) = -\kappa_b' \cdot t + \ln \frac{\kappa_f}{\kappa_b'} p_{SiO} \dots\dots\dots (46)$$

を得る。 κ_f と κ_b' は以下のように求める。すなわち、初期速度と(47)式

$$V_{Si}^0 = \kappa_f \cdot p_{SiO} \dots\dots\dots (47)$$

から κ_f を求め、この κ_f と (46) 式とから κ_b' を求める。結果を Table 7 に一括した。

κ_f と κ_b' の温度依存性を Fig. 16 に示す。図の直線からえた見かけの活性化エネルギーは正反応で 65 kcal/mol、逆反応で 123 kcal/mol である。正反応の活性化エネルギーは縫部らによつても求められており、その値は 85 kcal/mol である⁹⁾。

Table 7. Apparent rate constants, κ_f and κ_b' .

Temp. (°C)	κ_f (%/min·atm)	κ_b' (atm ⁻¹ ·min ⁻¹)
1500	14.2	1.2×10^{-3}
1535	19.9	3.2×10^{-3}
1555	23.1	3.6×10^{-3}
1585	33.9	6.2×10^{-3}
1650	50.1	2.0×10^{-2}

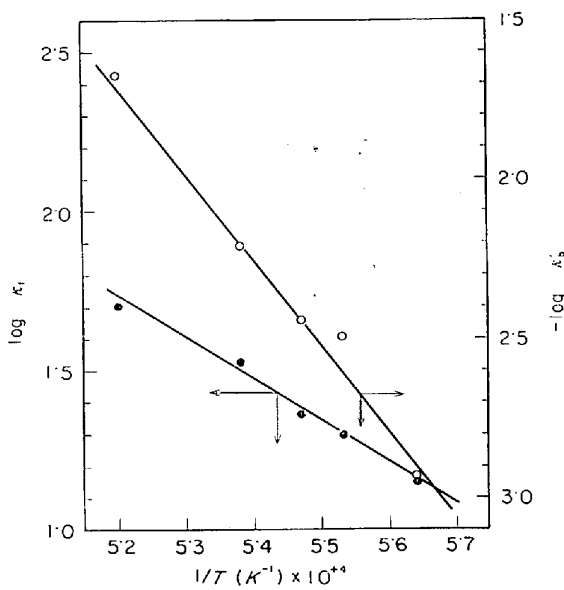


Fig. 16. The temperature dependence of κ_f and κ_b' .

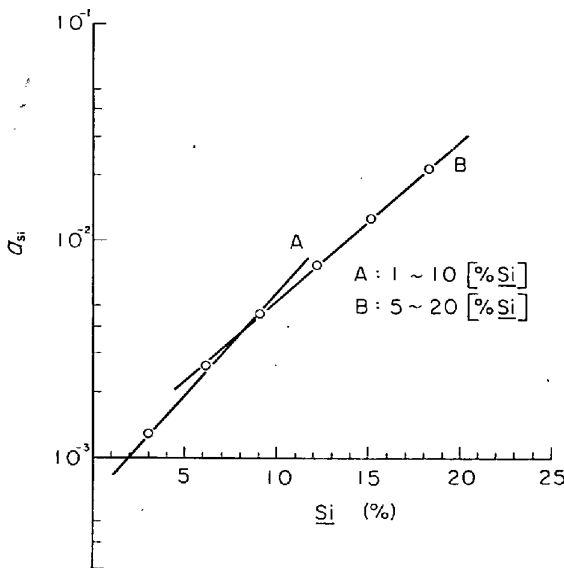


Fig. 17. The relationship between a_{Si} and $\%Si$ (1530°C).

速度式に Si の活量を用いた(44)式の場合はつぎのとおりである。まず(48)式が成立するとすれば(44)式は(50)式に書き換えることができる。すなわち、

$$\log a_{Si} = \alpha [\%Si] + \beta \dots\dots\dots (48)$$

あるいは

$$a_{Si} = e^{2.3\alpha[\%Si]} e^{2.3\beta} \dots\dots\dots (49)$$

が成り立てば(44)式は

$$\frac{d[\%Si]}{dt} = \kappa_f \cdot p_{SiO} - \kappa_b'' e^{2.3\alpha[\%Si]} \dots\dots\dots (50)$$

$$\kappa_b'' = \kappa_b \cdot e^{2.3\beta}$$

となる。Fig. 17 に CHIPMAN, BASCHWITZ¹²⁾ のまとめ

たデータを用いて a_{Si} と $\%Si$ との関係を示したが、Si の濃度範囲を規制すれば(48)式が成り立つことがわかる。以後 Si 濃度範囲が 5~20% の場合は $\alpha = 9 \times 10^{-2}$, $\beta = -3.15$, 1~5% の場合は $\alpha = 1.54 \times 10^{-1}$, $\beta = -3.36$ なる値を全温度範囲について採用する。さて(50)式を積分することにより(51)式をうる。

$$2.3\alpha[\%Si] - \ln\left(\frac{\kappa_f}{\kappa_b''} \cdot p_{SiO} - e^{2.3\alpha[\%Si]}\right) = 2.3\alpha \cdot \kappa_f \cdot p_{SiO} \cdot t - \ln\left(\frac{\kappa_f}{\kappa_b''} \cdot p_{SiO} - 1\right) \dots\dots (51)$$

さきと同様の方法で κ_b'' を求めた結果を Table 8 に一括した。

κ_b'' と κ_b' の温度依存性をともに Fig. 18 に示した。 κ_b'' に関して得た見かけの活性化エネルギーは 71 kcal/mol である。

以上のように炭素飽和鉄への Si 移行量を計算する式として(46)および(51)式をえたが、実用的には(46)式が便利である。なお、(46)および(51)式のいずれもが単位面積 (cm²)、単位重量 (g) あたりの式として表現してある。ところで、(46)式が成立するためには時間 t と $\ln\{(\kappa_f/\kappa_b') \cdot p_{SiO} - [\%Si]\}$ との間には直線関係が成立しなければならない。Fig. 19 に 1535°C と 1585°C の場合を例示したが、いずれもよい直線関係がえられている。

さらに、本実験では炭素がつねに飽和していなければならないが、Fig. 20 に示したように溶鉄中の炭素は飽和溶解度に達していることがわかる。

Table 8. Apparent rate constant, κ_b'' .

Temp. (°C)	1 500	1 535	1 555	1 585	1 650
(%/ min·atm)	3.1	7.5	8.0	7.7	18.3

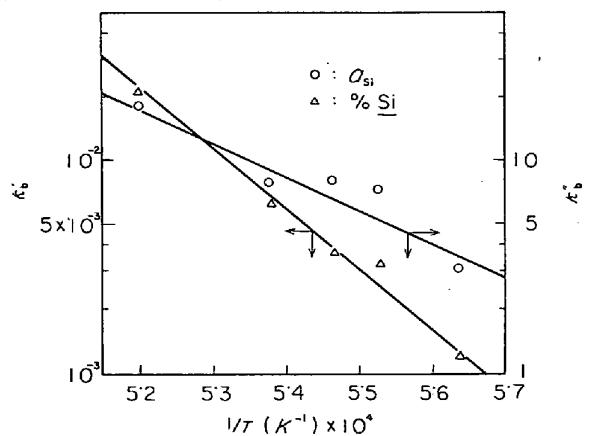


Fig. 18. The temperature dependence of κ_b' and κ_b'' .

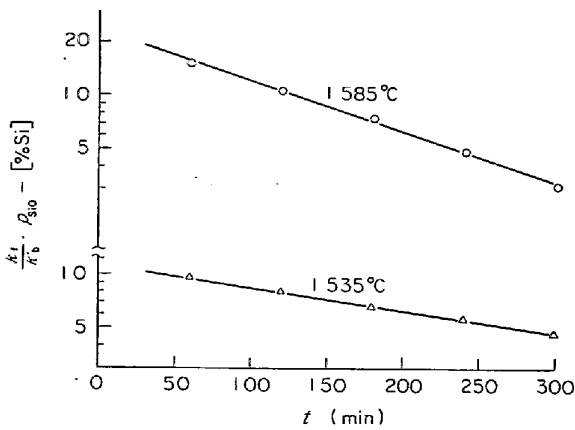


Fig. 19. The relationship between t and $\frac{k_f}{k_b} \times p_{SiO} - [\%Si]$.

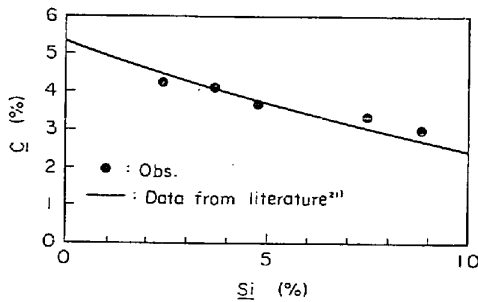


Fig. 20. Carbon solubility in Fe-Si alloy (1555°C).

4.4 物質移動抵抗の寄与について

前節までの反応速度式の導入の過程においては溶鉄表面での化学反応のみを考察の対象としたが、本節では物質移動抵抗の寄与を論ずる。Fig. 8に炭素飽和溶鉄を対象とした場合のSi移行速度に対するガス流速の影響を示したが、図から明らかなようにSi移行速度はガス流速に無関係である。Fig. 8は1585°Cの場合であるが、1535°Cにおいても同様の結果をえた。したがって炭素飽和溶鉄の場合はガス-溶鉄境膜内の物質移動抵抗を無視しうる。純鉄、炭素未飽和鉄の場合にも物質移動抵抗を無視し、化学反応抵抗のみを考えればよいことはTable 9に示したようにSi移行フラックスが炭素飽和溶鉄の場合に最大であることから明らかである。

4.5 溶鉄表面反応の問題点

既述のようにSiOガスから溶鉄へのSi移行を考える場合、ガス-溶鉄界面での反応を重視しなければならぬことが明らかとなった。とくに溶鉄表面での吸着現象は重要な役割を果たしており、反応機構も複雑である。ここでCOの吸着に例をとって考えると、炭素飽和溶鉄および炭素未飽和溶鉄の場合に比較して純鉄の場合には

Table 9. Flux of Si transfer into molten iron (g-mol/cm²·min·atm)

Temp. (°C)	Initial carbon content in iron		
	0 %	2.78%	Saturation
1500	—	—	5.0×10^{-3}
1535	—	—	7.0×10^{-3}
1555	—	—	8.5×10^{-3}
1570	$6 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$	9.6×10^{-3}	—
1585	—	—	1.2×10^{-2}
1615	$2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$	1.0×10^{-2}	—
1650	—	—	1.8×10^{-2}
1670	$2 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$	9.6×10^{-3}	—

$1 \gg p_{CO} \cdot K_{CO} = S_{CO}/S^{\circ}$ の条件が成立していない結果をえた ((18), (32)および(43)式参照)。このことはCOを吸着した吸着座と空吸着座の比が1に対して、純鉄の場合に無視できないことを示すものである。またSiOガスおよびSiが関与しない場合、すなわちCOによる溶鉄の吸炭反応の場合にはCOの吸着量は空吸着座に対して無視しうるということが明らかにされている¹¹⁾。このように反応系の条件に応じてCOを吸着した吸着座と空吸着座の比、 S_{CO}/S° が無視できる場合と無視できない場合が起こる原因は2種以上の吸着物質が関与する混合吸着(競合吸着)にあると考えられる。本実験条件下において重要な役割を果たしているのは溶鉄表面に吸着したSiOと考えれば上記現象は以下のように定性的に解釈できる。すなわち、溶鉄表面での吸着物質がCOのみではなく吸着SiOが共存する場合にはCO·sとSiO·sの間に相互作用が生じ、COの吸着平衡定数が見かけ上大きくなり、 S_{CO}/S° が無視しえなくなる。他方、溶鉄中に炭素が溶解しているために吸着炭素が存在する場合にはSiO·sとC·sとの間の相互作用がSiO·sとCO·sとの間の相互作用よりも大きく、結果的には S_{CO}/S° が無視できる。以上のような吸着物質間の相互作用を仮定すればSi移行速度の現象を説明することができるが、吸着現象は非常に複雑であり¹³⁾¹⁴⁾、反応速度式がLangmuirの式で表現できたとしても近似式である可能性に十分注意を払う必要がある。たとえばSiOの吸着に関しては p_{SiO} が 10^{-3} atmという小さな値であるために S_{SiO}/S° はつねに1に比較して無視しうるとして考察をすすめてきたが、さらにSiO分圧が大きい領域での十分な現象の観察が望まれる。

吸着現象を含んだ反応機構のより定量的議論は溶鉄の表面構造および溶鉄表面に吸着した物質間の相互作用が明らかにされぬ限り不可能である。かかる意味でとくに気-液界面での現象に関し今後の研究の進展が強く望まれる。

5. 高炉溶融帯におけるSi移行量の推算

前報の熱力学的研究⁶⁾ および既述の速度論的研究から高炉における溶鉄中への Si 移行に対して SiO ガスが重要な寄与を果たしていることを明らかにした。本章はすでにえられた Si 移行の反応速度式を用い、高炉溶融帯における溶鉄への Si 移行量を推算しようとするものである。以下の計算には種々の仮定が導入されるが、この点に関してはいまのところ高炉溶融帯の詳細、たとえば溶鉄の粒度分布あるいは溶融物やガス流の半径方向の分布などが未知であることからやむをえない。

5.1 溶融帯での SiO 分圧の推定

溶鉄と SiO ガスの反応を考える場合に第一に必要なのは SiO 分圧の値である。高炉内において鉍石から還元生成した金属鉄は 1400°C 近辺から急速に吸炭し、羽口水準に達する以前の溶融帯において炭素濃度はほぼ飽和に近い値に達する⁶⁾。この 1400°C なる温度はベリーあるいはボッシュ付近で達成されるが、この領域を通過するガスの温度は溶融物より 50~100°C 高いものと考えられる。したがって、羽口前レースウェイ壁の温度である 2200°C から 1500°C 程度の温度範囲内での SiO ガス分圧を推定しなければならない。

ところで、現在までのところスラグ中の SiO₂ からの SiO 発生に関する速度論的研究は見当たらない。したがってこの点を明らかにするためにスラグからの SiO 発生速度に関する実験を行なった²³⁾。結果を簡単に示す。組成が CaO 40%, SiO₂ 40%, Al₂O₃ 20% のスラグを黒鉛ルツボに入れ、CO 気流中で所定温度に加熱しスラグ中 SiO₂ の変化を測定した。SiO ガスはスラグ-炭素反応によつて生成するとしてえた SiO 発生フラックスを Table 10 に一括した。

ここで SiO の発生は高炉内高温帯においてスラグと炭素が直接接触することにより発生すると考える。鉍石成分としてのスラグとコークスとの接触状態は不明であるので、羽口前レースウェイ内で燃焼するコークスに含まれる灰分に注目する。コークスが燃焼する際の温度を 2000°C と仮定すると Table 10 の値の外挿から SiO 発生フラックスは約 2×10^{-3} (mol/cm²·min) である。

Fig. 10. Flux of SiO gas generated from slag ($a_{\text{SiO}_2} = 0.1$).

Temp. (°C)	Flux mol/cm ² ·min
1570	3.5×10^{-6}
1615	7.0×10^{-6}
1670	1.3×10^{-5}

ここでコークス中灰分の成分を SiO₂ : 50~60%, Al₂O₃ : 25~35%, その他 : 10~20% とし SiO₂ の活量を約 0.5 として計算した。さらにコークス中の灰分はかなり細い形状で分布しているが、仮りにその粒径を 0.1~1 mm とすると灰分と炭素の接触面積は $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ cm² となる。したがって 2000°C においてこの灰分粒から発生する SiO は $6 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-5}$ mol/min であり、概算ではあるが、コークス中灰分に含まれる SiO₂ は 1~10 sec で SiO として気化することになる。

以上の計算からコークスに含まれる SiO₂ はコークス燃焼の際にすべて SiO として気化すると考えられる。したがって、羽口付近のガス圧がほぼ送風圧に等しいと仮定し、さらに送風中酸素濃度を 21% とすれば、現行の生産高炉の送風圧は 3~5 atm であるからガス中の SiO 分圧は $p_{\text{SiO}} : 1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}$ atm となる。ここでコークス中の SiO₂ は 5 重量パーセントとした。以上の計算はレースウェイに降下するスラグ中の SiO₂ を考慮していないのでこの分を考えれば SiO 分圧値はさらに大きくなるであろう。

ところで熱力学的に計算した高炉内高温、低酸素分圧下での平衡 SiO 分圧は Fig. 21 に示すとおりである⁶⁾。ベリー、ボッシュ部を通過するガス温度がかなり高いことを考慮すれば、この領域での SiO 分圧は少なくとも $10^{-3} \sim 10^{-2}$ atm と期待される。溶鉄温度が低い領域で

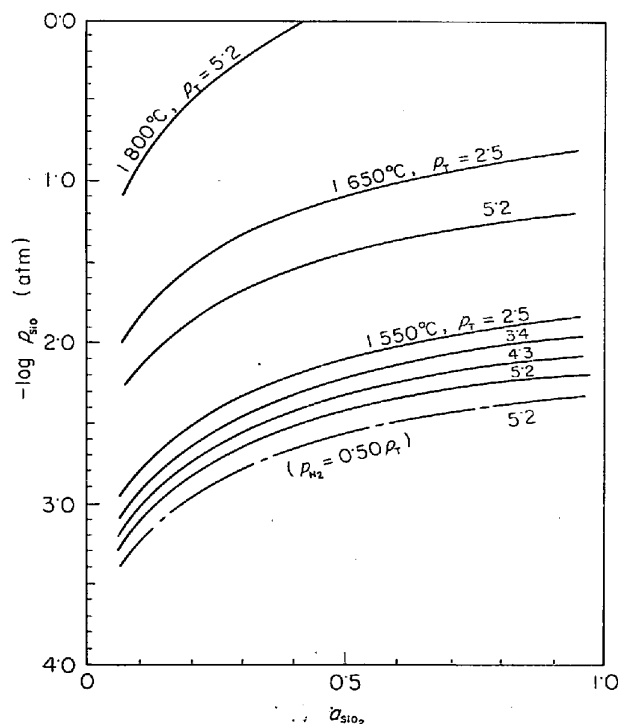


Fig. 21. The relation between p_{SiO} and a_{SiO_2} ($p_{\text{N}_2} = 0.64 p_T$).

もガス中の SiO 分圧は高い可能性のあることに注意すべきである。

5.2 炭素飽和鉄への Si 移行量

溶融帯における溶鉄中の炭素濃度は飽和に近いものとし、Si 移行量を推算する速度式としては (45) 式を用いる。

$$\frac{d [\%Si]}{dt} = \kappa_f \cdot p_{SiO} - \kappa_b' \cdot p_{CO} \cdot [\%Si] \quad \dots\dots (45)$$

後述するようにベリー、ボッシュ部を通過し炉床場だまりに達する溶鉄の溶融帯での滞留時間は短く、多量の Si 移行はないものとして逆反応を無視すると (52) 式をうる。

$$\frac{d [\%Si]}{dt} = \kappa_f \cdot p_{SiO} \quad \dots\dots (52)$$

この (52) 式は単位面積、単位重量あたりの式として表現されているので、任意の界面積、重量に対する式は、

$$\frac{d [\%Si]}{dt} = \kappa_f \frac{A}{M} p_{SiO} \quad \dots\dots (53)$$

で表わす。ここに A はガス-溶鉄界面積 (cm²)、M は溶鉄重量 (g) である。(53) 式を用いて時間 t、温度、比表面積 A/M、SiO 分圧をパラメーターにとり炭素飽和鉄への Si 移行量を計算した結果を Fig. 22 に例示する。

なお図中で A/M=0.86 および 1.72 (cm²/g) は粒鉄の大きさに換算すれば、それぞれ 10 mm および 5 mm に相当する。

5.3 高炉溶融帯における溶鉄の滞留時間と比表面積

高炉における Si 溶鉄中への移行量の具体的な値を推定するには高炉溶融帯における溶鉄の滞留時間と比表面積の評価が前提となる。SiO ガスと溶鉄との反応時間は溶融帯での溶鉄の滞留時間に等しいと考える。この滞留時

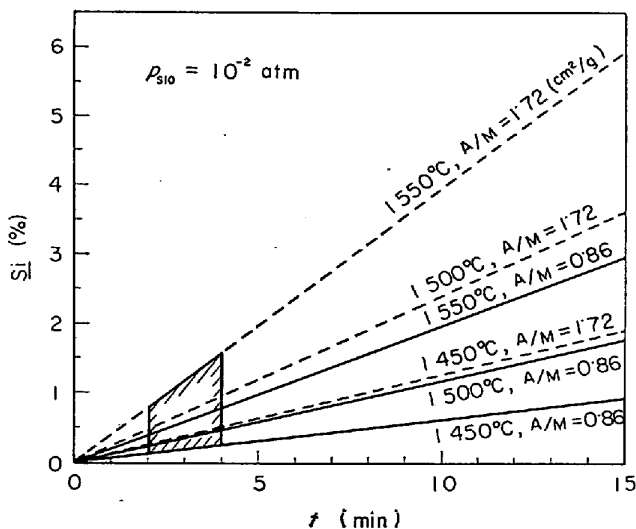


Fig. 22. Calculated value of Si content in carbon saturated iron.

間は溶鉄の容量速度 U_1 (m³/hr·m²) とホールド・アップ量 H_d (m³/m³) から線速度 V_1 (m/hr) を求めることにより評価できる。すなわち、

$$V_1 = \frac{U_1}{H_d} \quad \dots\dots (54)$$

(54) 式と降下距離によって滞留時間が求まる。灌液充填塔のホールド・アップ量は SHULMAN らによる実験式¹⁵⁾

$$H_d = h_{dw} \cdot \mu_L^{0.13} \cdot \rho_L^{-0.84} \cdot \left(\frac{\sigma}{73}\right)^{1.16-0.262 \log L} \quad \dots\dots (55)$$

μ_L : 灌液の粘度 (cp), ρ_L : 灌液の密度 (g/cm³)
 σ : 灌液の表面張力 (dyn/cm), L : 灌液の空塔質量速度 (kg/m·hr), h_{dw} : 灌液が水の場合のホールド・アップ量

$$h_{dw} = h_{tw} - h_{sw}$$

$$h_{tw} = 0.0734 \left(\frac{L}{4.88}\right)^{0.195 D_p^{0.376}} \cdot D_p^{-2}$$

$$h_{sw} = 0.156 D_p^{-1.21}$$

D_p : 充填物の直径 (cm)

あるいは大竹の式¹⁶⁾,

$$H_d = 21.2 \left(\frac{D_p \cdot L}{\mu_L}\right)^{0.51} \left(\frac{D_p^3 \cdot g \cdot \rho_L^2}{\mu_L^2}\right)^{-0.44} (a_s \cdot D_p)^{-0.60} \quad \dots\dots (56)$$

D_p : (m), L : (kg/m²·hr), μ_L : (kg/m·hr),
 ρ_L : (kg/m³), a_s : 充填物の表面積 (m²/m³),
 g : 重力の加速度 (9.8m/sec²)

によつて計算できる。日産 5 000~6 000 トンの高炉を想定し、コークス直径を 5~6 cm, 溶鉄の密度を 7 g/cm³ 溶鉄の粘度を 5 cp, 溶鉄の表面張力を 1 700 dyn/cm, さらに単位体積あたりのコークス表面積を 50~60 m²/m³ とすれば, (55) および (56) 式で計算した溶鉄のホールド・アップ量は $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ m³/m³ の範囲の値をとる。なお、西尾は LEVA の式¹⁷⁾を用いて $H_d = 1.3 \times 10^{-3}$ m³/m³ なる値をえている¹⁸⁾。さらに STANDISH の式²⁴⁾によつて計算すると上記の研究者の式によつて計算した数値よりも 2 桁ほど低い値をうることを付記しておく。

ところで、溶鉄の容量速度は日産 5 000~6 000 トンの高炉を想定しているから、 $U_1 = 0.4$ m³/hr·m² となる。したがつて、溶鉄の線速度は、

$$V_1 = \frac{U_1}{H_d} = \frac{0.4}{H_d} = 200 \sim 80 \text{ m/hr} \\ = 3.3 \sim 1.3 \text{ m/min}$$

となる。溶融帯の距離を 3~4 m 程度と考えれば、溶鉄の滞留時間は 2~4 min 前後である。しかし、高炉溶融帯がフラッキングに近い条件、すなわち、ローディ

ングの条件下にあれば溶鉄の滞留時間は約 1.5 倍程度延長される¹⁹⁾。

つぎに溶鉄の比表面積であるが、これはガス-溶鉄有効触面積とホールド・アップ量から求まる。灌液充填塔での気-液有効接触面積、 a_{eff} は馬田らの式²⁰⁾、

$$a_{\text{eff}} \cdot D_p = 0.34 \left(\frac{L^2}{\rho_L \cdot g \cdot D_p} \right)^{-1/2} \left(\frac{D_p \cdot L^2}{\rho_L \cdot \sigma} \right)^{2/3} \dots (57)$$

$$a_{\text{eff}} : (\text{m}^2/\text{m}^3), D_p : (\text{m}), L : (\text{kg}/\text{hr} \cdot \text{m}^2),$$

$$\rho_L : (\text{kg}/\text{m}^3), g : (9.8 \text{m}/\text{sec}^2), \sigma : (\text{kg}/\text{sec}^2)$$

により計算する。さきと同様に日産 5 000~6 000 トンの高炉を想定すれば、 $a_{\text{eff}} = 3 \sim 4 \text{m}^2/\text{m}^3$ となる。ホールド・アップ量を重量で表わすと、 $H_d = 14 \sim 35 \text{kg}/\text{m}^3$ であるから

$$\begin{aligned} \text{比表面積} &= \frac{a_{\text{eff}}}{H_d} = \frac{3.5}{H_d} = 0.25 \sim 0.10 \text{m}^2/\text{kg} \\ &= 2.5 \text{cm}^2/\text{g} \sim 1.0 \text{cm}^2/\text{g} \end{aligned}$$

を得る。溶鉄粒径に換算すれば 5~10 mm の範囲となる。

以上の計算から推定した反応時間と溶鉄比表面積を用い、かつ $p_{\text{SiO}} = 10^{-2} \text{atm}$ と仮定した場合の溶鉄への Si 移行量を Fig. 22 の斜線部に示した。図から明らかなように現象として観察される溶鉄中 Si 値にかなり近いことがわかる。 p_{SiO} に関する知見が蓄積されれば一層良好な数値が得られるであろう。

6. 結 言

SiO ガスから溶鉄への Si 移行に関する速度論的実験から以下の諸点が明らかとなった。

(1) 溶鉄中の炭素濃度に応じて反応の機構が変化するが、これは溶鉄表面での吸着現象を含む表面反応に起因する。

(2) 純鉄の場合の反応は Langmuir-Hinshelwood 機構によつて説明され、CO の吸着熱として 151 kcal/mol 正反応の見かけの活性化エネルギーとして 36 kcal/mol を得た。

(3) 炭素未飽和鉄 ($C = 2.78$) の場合は正反応の見かけの活性化エネルギーはほとんど零であり、初期速度は低温ほど大きい結果を得た。反応機構は溶鉄表面に吸着した SiO と C の反応として説明した。

(4) 炭素飽和鉄の場合も反応機構は炭素未飽和鉄の場合と同様に説明できたが、さらに実用的な観点から経験式として単純な形式の速度式を導入した。見かけの活

性化エネルギーは正反応で 65 kcal/mol、逆反応で 71 kcal/mol である。

(5) 本実験条件においてはガス-溶鉄境膜内の物質移動抵抗は無視しうることがわかった。

(6) 化学工学的に高炉溶融帯における溶鉄の滞留時間と比表面積を推算し、溶鉄への Si 移行量を実験的にえた速度式により計算した結果、現象として観察される溶鉄中の Si に近い数値を得た。

本稿を終えるにあたり有益な議論をしていただいた川崎製鉄 技術研究所 岡部製鉄研究室長ならびに東北大学 選鉱製錬研究所 助教授 八木順一郎博士に深謝の意を表す。

文 献

- 1) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 833, p. 1823
- 2) 川合, 森, 井口: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 761
- 3) 芦塚, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1437, p. 1447
- 4) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON, and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1963), p. 1265
- 5) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 264
- 6) 徳田, 榎谷, 大谷: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 219
- 7) 金, 館: 学振第54委員会, 反応小委員会資料 (Feb., 1967)
- 8) 板谷, 後藤, 染野: 鉄と鋼, 53 (1967), S 176
- 9) 縫部, 佐野, 松下: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 965
- 10) K. J. LAIDLER: Chemical Kinetics, 2nd ed., (1965), McGraw-Hill Book Co.
- 11) 榎谷, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 53 (1972), p. 231
- 12) J. CHIPMAN and R. BASCHWITZ: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 473
- 13) O. BECK: Disc. Faraday Soc., 8 (1950), p. 118
- 14) 田丸: 触媒の化学と工学, 化学同人, (1963)
- 15) H. L. SCHULMAN: AIChE Journal, 1 (1955), p. 247
- 16) 大竹, 岡田: 化学工学, 17 (1953), p. 176
- 17) M. LEVA: "Tower Packing and Packed Tower Design", (1953)
- 18) 西尾: 名古屋大学工学研究科修士論文
- 19) 大竹, 木村: 化学工学, 17 (1953), p. 261
- 20) 馬田, 他: 化学工学, 27 (1963), p. 978
- 21) J. F. ELLIOTT, et al.: Thermochemistry for Steelmaking, vol. I, (1963)
- 22) 日本学術振興会 製鋼第19委員会: "製鋼反応の推奨平衡値", 日刊工業新聞社, (1960)
- 23) 未発表
- 24) N. STANDISH: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1733