

室蘭工業大学

田中 章彦

○長谷 均

I. 緒言

従来、高炭素フェロマンガンならびにシリコマンガンの製造において、合金溶液と溶滓間のMnおよびSiの分配を検討するにあたり、これら両相の活量関係が不明であるところから、便宜的に見かけ平衡定数を定義し、これと塩基度の関係が調べられてきた。本研究は、この両相の活量関係を知るための実験データから、見かけ平衡定数を計算し再検討したものである。

II. 実験方法

溶解は、平衡到達時間を短縮するため従来のデータから計算し、ほぼ平衡に近いと思われる合金溶液と溶滓とを接触させCO雰囲気中でおこなった。実験は、MnおよびSiの酸化・還元反応がおこなわれる最も単純なMn-Si-C_{sat}系合金溶液とMnO-SiO₂系溶滓との平衡から実際操業の主要成分のすべてを含むMn-Fe-Si-C_{sat}系合金溶液とCaO-MnO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系溶滓との平衡にいたるまで各種の組合せでおこなった。

III. 実験結果

Mn-Si-C_{sat}系合金溶液とMnO-SiO₂系溶滓との平衡では、見かけ平衡定数が温度ならびに、MnO/SiO₂の関数であることが認められ、次式を得た。

$$\log K_a = -0.468 (\text{MnO/SiO}_2) - 1382/T + 1.566$$

なお、Mn-Fe-Si-C_{sat}系合金溶液と同じ溶滓との平衡においては、MnO/SiO₂を一定にすると、Fe/Mnの関数として表わすことができ、1500℃でたとえば、MnO/SiO₂ = 1.68~1.94の範囲内で次式が得られた。

$$\log K_a = 0.677 [\text{Fe}]/[\text{Mn}] - 0.097$$

合金溶液にFeが添加された場合、Mnの活量およびSiの活量が影響されると思われるが、MnO/SiO₂を一定にすると、K_aはほとんど変化しなく、Fe添加による平衡の移動は、ほとんど見られない。

Al₂O₃は、MnおよびSiの酸化・還元にはほとんど影響しなく、ほぼ中性とみなされていたが、MnO-CaO-SiO₂-Al₂O₃系溶滓とMn-Fe-Si-C_{sat}系合金溶液とを平衡させた結果、CaO/SiO₂ = 1.1より高塩基度側では弱塩基成分として、酸性側では弱酸性成分としての挙動を示し、次式を得た。

$$\log K_a = -1.047 \text{CaO/SiO}_2 + 0.423 \quad (3.00 \sim 4.99\% \text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$\log K_a = -1.596 \text{CaO/SiO}_2 + 0.973 \quad (5.00 \sim 6.90\% \text{Al}_2\text{O}_3)$$

従来、MgOが添加された溶滓の場合、見かけ平衡定数はCaO+1.39MgO/SiO₂の関数として表わされてきたが、このMgOの係数1.39は、CaOおよびMgO両分子の作用が等しいものとして分子率表示から%表示への換算係数として便宜的に用いられてきたにすぎない。本実験の結果を見ると、両分子の作用力は高塩基度側と低塩基度側では異なるように思われたので、一定CaO+ α MgO/SiO₂とおき、MgOを含みぬ場合の見かけ平衡定数と塩基度との関係式を用いて、本研究データから逆算し α の値を決定した結果次式を得た。 $\alpha = -0.85 \text{CaO/SiO}_2 + 2.2$

これによると、高塩基度側では α が1.39以下になりMgO分子がCaO分子よりも強い塩基性成分として働くなり、低塩基度側では1.39以上になりCaO分子の作用力の方が強いことがわかった。これを利用して、再計算し次式が得られた。

$$\log K_a = -0.862 \text{CaO} + \alpha \text{MgO/SiO}_2 + 0.209$$

この2式より両分子の作用力を加味した塩基度と見かけ平衡定数の関係を求めることができる。