

## 論文

UDC 669.046.582 : 669.162.263.4

## シリカ還元反応による CO ガスの発生速度について\*

荻野和巳\*\*・西脇 醇\*\*\*・鈴木孝久\*\*\*\*・生島 暹\*\*\*\*\*

## On the Rate of CO Evolution with the Silica Reduction Reaction

Kazumi OGINO, Atsushi NISHIWAKI,  
Takahisa SUZUKI, and Susumi IKUSHIMA

## Synopsis:

The evolution rate of CO gas produced by the reduction of silica in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag by molten carbon-saturated iron in graphite crucible has been measured in the temperature range between 1510°C and 1620°C, and the effects of temperature, slag composition, silicon content of iron and ratio of interface area of slag/metal and slag/graphite on the rate have been examined.

The rate of CO evolution is proportional to activity of silica in slag and increases with an increase of the interface area. Apparent activation energies of the rate are 87 kcal/mol for acid slag and 62 kcal/mol for basic slag.

On the basis of the changes of over-all reaction rate with the ratio of the interface areas, the CO evolution rates of unit interface area are evaluated. The proportion of contribution of the reaction at each interface to over-all evolution rate is varied with temperature and slag composition. The rates of silica reduction estimated by present results are in good agreement with that already reported by many investigators.

The results obtained in this work show a good correspondence to the results of our previous study in which CO bubbles formation were observed by X-ray fluoroscopy method.

It is suggested that in this experimental condition, the reaction is controlled by chemical reaction step.

## 1. 結 言

著者らは、前報<sup>1)</sup>で、炭素飽和鉄による高炉系スラグのシリカ還元反応にともなつて生成する CO 気泡の発生状況を、X線透過法によつて直接観察した。その結果、スラグ-溶鉄反応とスラグ-るつぼ壁反応の速度が異なり、総括的な CO 生成速度に対する両反応の寄与の割合は、温度やスラグ組成によつて変化することが明らかになつた。

高炉系スラグのシリカ還元速度に関する研究は、数多く報告されているが、前報の結果からも明らかなように、実験条件によつて観測される総括的な速度は著しく異なる。これまでに、反応過程の複雑さを避けるために、反応に対する溶鉄中の炭素の寄与と固体黒鉛の寄与を分離して解析することが試みられ、反応速度におよぼ

す界面積の影響の検討<sup>2)3)4)</sup>、あるいは、電極反応速度論に基づく電気化学的手法による検討<sup>5)6)7)</sup>が報告されているが、個々の反応過程の速度や反応機構は必ずしも明確ではない。また、シリカ還元速度に関する従来の研究は主として溶鉄中の合金成分の移行量の測定に基づいて検討が進められ、重要な素反応である CO 生成反応についての検討が不十分である。

本研究は、シリカ還元反応にともなつて生ずる CO 生成反応に関して、総括的な検討を行うために、CO ガス生成量を定量的に測定し、生成速度に影響をおよぼす因子について検討するとともに、スラグ-溶鉄あるいはスラグ-るつぼ壁単位界面積当たりの CO 生成速度を求めた。また、本研究で得られた定量的な結果と、前報の直接観察で得られた結果との対応性を調べた。

\* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 10 月 9 日受付 (Received Oct. 9, 1978)

\*\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

\*\*\* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

\*\*\*\* 大阪大学大学院 (現: 川崎製鉄(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Kawasaki Steel Corp.)

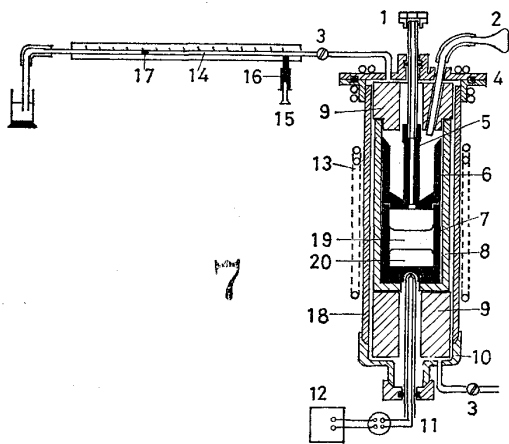
\*\*\*\*\* 大阪大学大学院 (現: 三菱軽金属(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Mitsubishi Light Metal Industry, Ltd.)

## 2. 実験装置および実験方法

### 2.1 実験装置

使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。炉は真空管発振式高周波炉 (15 kW-200 kHz) で、反応管は、内径 50 mm、長さ 500 mm の不透明石英管である。反応するつぼとスラグ溶解用つぼは、電極黒鉛棒より作成した。反応管内には、均熱帯を広くし、空隙容積を小さくするために、できるかぎりアルミナブロックを充填した。测温は、つぼ底部に挿入した PR-13Rh 熱電対で行い、操業温度の変動は、PID 型温度調節器によつて  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  以内に保つた。なお、温度は、標準熱電対を溶鉄中へ浸漬して、あらかじめ補正を行つた。

CO 生成量の測定は、反応管上部の水冷蓋に、内径 3 mm、長さ 1500 mm のガラス管を連結し、この細管中の水銀滴の移動距離を読みとることによつて行つた。水銀滴が細管の端部に達したときには、新たに注射器で管内に滴を送り込んだ。細管および水銀の汚れが測定値に影響をおよぼすことがわかつたので、測定のために細管と水銀を洗浄して使用した。この方法は、S.K. SHARMA<sup>8)</sup>の方法と類似の方法である。なお、いくつかの操業について生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフ分析したが、CO 以外のガスは検出されなかつた。したがつて、Carbon deposition 反応あるいはその他のガス生成反応による、CO 測定量への影響は、ほとんどないと考えられる。



1 Sighting window, 2 Slag container 3 Stopcock 4 Brass cap 5 Graphite stopper 6 Graphite crucible 7 Graphite crucible 8 Alumina crucible 9 Insulating brick 10 Pylex cap 11 Thermocouple 12 PID temp. controller 13 Induction coil 14 Pylex capillary 15 Injector 16 Mercury 17 Mercury pellet 18 Silica tube 19 Slag 20 Iron

Fig. 1. Apparatus for measurement of CO evolution.

Table 1. Composition of slag (wt%).

Slag No.	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Activity at 1 550°C	
				<i>a</i> <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	<i>a</i> <sub>CaO</sub>
1	25	60	15	0.67	0.0015
2	30	55	15	0.59	0.002
3(A)	35	50	15	0.40	0.004
4	40	45	15	0.28	0.008
5	45	40	15	0.14	0.017
6(B)	50	35	15	0.04	0.035

### 2.2 実験方法

測定手順は以下のようである。炭素飽和鉄を反応するつぼに所定量入れ、炉の均熱部にセットする。上部にスラグ溶解用つぼを置き、アルミナブロックを充填し、反応管を密閉する。反応管内を排気した後、浄化装置を通した Ar ガスで置換し、加熱を始める。測定温度に達すると、上部のスラグ容器より、スラグをスラグ溶解用つぼに投入する。スラグが熔融後、数分間保持し、ストッパーを引上げて溶鉄と接触させる。この時間を開始時間とし、以後所定の時間ごとに水銀滴の移動距離を読みとる。測定終了後、すぐに電源を切り冷却する。凝固試料を取り出し、分析試料とする。

### 2.3 試料

炭素飽和鉄およびスラグ試料の調整方法は前報と同一である。スラグ試料の配合組成を Table 1 に示す。No. 3 および 6 スラグは、それぞれ、前報の A および B スラグと同一で、本研究においても、A、B スラグと名づけ、主にこの両スラグについて測定を行つた。

## 3. 実験結果

### 3.1 スラグ組成の影響

Fig. 2 に、1 550°C における CO 発生量の経時変化を示す。CO 発生量は SiO<sub>2</sub> 含有量の多いスラグほど大

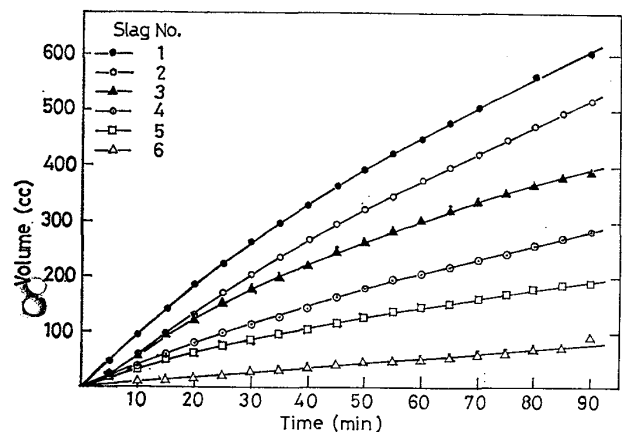


Fig. 2. Influence of slag composition on CO gas evolution rate at 1 550°C.

大きく、発生速度は反応初期に大きい。反応初期と後期の速度の違いについては、前報において考察したが、後期の段階では、緩慢なシリカ還元反応によつて定常的にCOが生成されるものとみなされる。

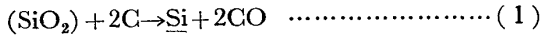


Fig. 2 の曲線の形状より、50 min 以後はほぼ定常状態になり発生速度が一定であると見なして、勾配より速度定数  $K$  を求めた。

$$K = \frac{dN_{CO}}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

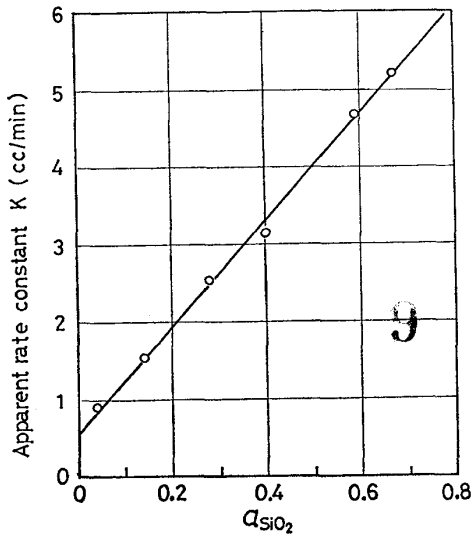


Fig. 3. Relationship between apparent rate constant and activity of silica at 1550°C.

ここで、 $N_{CO}$ : CO の発生量,  $t$ : 時間  
 $K$  とスラグ中の  $SiO_2$  の活量 ( $a_{SiO_2}$ )<sup>9)</sup> との関係を図示すると Fig. 3 となり、 $K$  は  $a_{SiO_2}$  の一次関数となる。

$$K = \alpha(a_{SiO_2}) + \beta \dots\dots\dots (3)$$

$\alpha, \beta$ : 定数

3.2 温度の影響

CO の発生速度は温度の上昇と共に増大する。速度定数  $K$  の温度変化を、 $\log K$  と  $1/T$  の関数で図示すると Fig. 4 のようになる。Arrhenius の式にもとづいて、

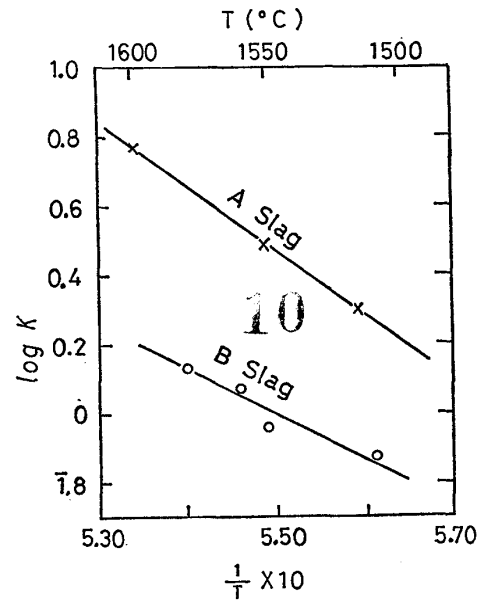


Fig. 4. Arrhenius plots of the rate constant.

Table 2. Interface area and CO evolution rate.

Slag No.	Temp. (°C)	$A_{s-m}$ (cm <sup>2</sup> )	$A_{s-g}$ (cm <sup>2</sup> )	$\frac{A_{s-m}}{A_{s-g}}$	$\frac{N_{CO}}{A_{s-m}/dt}$ (10 <sup>-5</sup> mol/min cm <sup>2</sup> )	$n_{s-m}^{CO}$ (10 <sup>-5</sup> mol/min cm <sup>2</sup> )	$n_{s-g}^{CO}$ (10 <sup>-5</sup> mol/min cm <sup>2</sup> )
A	1520	7.1	16.3	2.3	1.92	0.91	0.41
		7.1	14.8	2.1	1.73		
		7.1	6.9	1.0	1.34		
		4.9	11.4	2.3	1.82		
		3.1	8.7	2.8	2.09		
	1565	7.1	17.4	2.5	2.82	1.76	0.44
		7.1	12.6	1.8	2.52		
		7.1	6.9	1.0	2.20		
		4.9	10.1	2.1	2.73		
		3.1	7.9	2.5	2.88		
B	1510	7.1	18.2	2.6	0.50	0.32	0.063
		7.1	13.1	1.8	0.44		
		7.1	8.6	1.2	0.40		
		4.9	10.9	2.2	0.47		
		3.1	8.3	2.7	0.48		
	1580	7.1	17.7	2.5	1.04	0.47	0.21
		7.1	13.6	1.9	0.88		
		7.1	9.6	1.4	0.75		
		4.9	11.5	2.3	0.91		
		3.1	9.1	2.9	1.08		

見掛けの活性化エネルギーを求めると、Aスラグについては 87 kcal/mol, Bスラグについては 62 kcal/mol の値が得られた。

3.3 スラグ-溶鉄およびスラグ-黒鉛界面積の影響

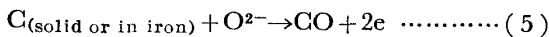
CO 発生反応におけるスラグ-溶鉄およびスラグ-黒鉛界面 (以後、それぞれ、S-M 界面および S-G 界面と呼ぶ。) の役割、すなわち、固体炭素と鉄中に固溶している炭素の寄与の差異を検討するために、スラグ層の深さあるいは反応のつぼの内径を変えて測定を行った。Table 2 に、測定条件ならびに結果を示す。なお、界面積 ( $A_{s-m}$ ,  $A_{s-g}$ ) および界面比 ( $r=A_{s-g}/A_{s-m}$ ) は、スラグ層が静止浴であると仮定して、つぼ径とスラグ密度より幾何学的に計算した。

測定された CO の発生速度を、二つの界面における速度の和で表わすと、(4)式となる。

$$\frac{dN_{CO}}{dt} = n_{s-g}^{CO} \cdot A_{s-g} + n_{s-m}^{CO} \cdot A_{s-m} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $n_{s-g}^{CO}$  および  $n_{s-m}^{CO}$  は、それぞれ、S-G および S-M 単位界面積当たりの CO 発生速度である。

いま、反応(1)が、アノード反応(5)とカソード反応(6)で構成されると考えると、反応(5)は S-M, S-G 両界面で進行するが、反応(6)は S-M 界面で生じる。



ここで、カーバイド生成反応等による CO の発生は無視できるとして、S-M 単位界面積当たりの Si の移行速度  $\eta_{s-m}^{Si}$  を、CO 生成速度によつて表わすと;

$$2n_{s-m}^{Si} = \frac{dN_{CO}}{dt} \cdot \frac{1}{A_{s-m}} = n_{s-m}^{CO} + n_{s-g}^{CO} \cdot r \dots\dots\dots (7)$$

$r$  と  $dN_{CO}/dt/A_{s-m}$  の関係をプロットした結果を Fig. 5 に示す。界面比が小さい領域で行われた本研究結果は、芦塚ら<sup>9)</sup>の報告で述べられているように、界面比の増加とともに速度が直線的に増加する。Fig. 5 の破線は、本研究と類似のスラグ組成における Si の移行速度に関して、芦塚らによつて得られた結果である。Fig. 5 における直線の勾配および切片 ( $r=0$ ) の値は、それぞれ、 $n_{s-g}^{CO}$  および  $n_{s-m}^{CO}$  に相当すると考えられる。本測定で得られたこれらの値を、Table 2 に示す。塩基性スラグにおいては、温度の上昇により、 $n_{s-g}^{CO}$  の増加が顕著で、 $n_{s-m}^{CO}$  の変化は小さい。酸性スラグにおいては、1620°C では(7)式を満足する関係が認められなかつたが、1565°C と 1520°C で得られた結果を比較すると、温度上昇によつて、 $n_{s-g}^{CO}$  より  $n_{s-m}^{CO}$  の増加が顕著であつた。この結果は、総括反応速度に対する、S-M あるいは S-G 反応の寄与が、温度やスラグ組成によつて異なることを表わしている。また、 $n_{s-g}^{CO}$  の値は、 $n_{s-m}^{CO}$  の

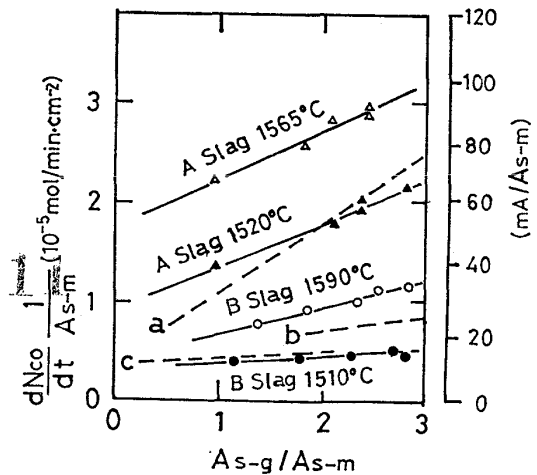


Fig. 5. Plots of  $dN_{CO}/dt/A_{s-g}$  as a function of  $A_{s-g}/A_{s-m}$  ratios.

broken lines : calculated for silicon transfer rate after Ashizuka et al.<sup>9)</sup> ; condition : a) 1600°C, 55CaO-45SiO<sub>2</sub>, b) 1600°C, 40CaO-40SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) 1550°C, 40CaO-40SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Table 3. Comparison of Si in the iron after experiment with that calculated from the volume of CO evolved.

Slag No.	Temp. (°C)	Analyzed (wt.%)	Calculated (wt.%)
A	1520	0.17	0.22
A	1565	0.28	0.31
A	1580	0.30	0.35
A	1598	0.34	0.40
B	1580	0.09	0.11
B	1580	0.12	0.16
B	1580	0.12	0.14

1/2~1/5 の大きさであることが明らかにされたが、これは電気化学的手法による、S-M, S-G 単位界面積当たりの交換電流密度の報告値<sup>9)10)</sup>とよい一致を示す。

3.4 実験後の鉄試料中の Si 量と CO 発生量の関係

実験終了後の鉄中の Si 量の分析値、および 2モルの CO 発生が 1モルの Si の移行に相当するとして、CO 生成量から計算した Si 量を Table 3 に示す。一般に、分析値に較べ計算値は若干大きくなり、この傾向は酸性スラグのほうが顕著である。この分析値と計算値との差は、反応(1)以外に CO の生成する反応、特に、前報で述べたように、反応(8)によると考えられる。



4. 考 察

4.1 直接観察の結果との比較

前報の直接観察において、S-M 界面の気泡生成速度

は、S-G 界面の気泡生成速度より大きく、酸性スラグにおいては、S-M および S-G 両界面から盛んに気泡が発生するのに対し、塩基性スラグでは、S-M 界面から主として気泡が発生することが認められた。また、S-G 界面における気泡生成は、高温でスラグが黒鉛壁に濡れる場合に顕著に生ずることが明らかになった。一方、本研究においては、Table 2 に示されているように、 $n_{s-m}^{CO}$  の値は  $n_{s-g}^{CO}$  の値より大きく、また、 $n_{s-g}^{CO}$  の値は塩基性スラグの、特に低温度では著しく小さいことが明らかとなった。したがって、本研究で定量的に求められた CO 生成速度の値は、直接観察の結果とよい対応を示している。

スラグが黒鉛壁によく濡れ、壁面での気泡生成が激しくなる場合 (1620°C の A スラグ) は、(7) 式にもとづくプロットに直線関係が認められないが、この理由として、i) 濡れ現象や泡立ち現象による S-G 界面積の増加に対して、本研究の界面積の評価方法に問題があること、ii) CO 生成反応の速度が大きくなると、律速段階が異なり、反応(6)の過程に支配されること、iii) SiC 生成反応(8)の進行が著しいことなどが考えられる。

4.2 律速過程の検討

CO ガス生成量は、反応(6)の生ずる界面を一定にしておいて、反応(5)の生ずる界面を増加すると大きくなる。この結果から、反応(5)の過程自体に律速過程があるとみなされる。一方、反応(5)における二つの界面反応の寄与の割合は、スラグ組成や温度によつて異なるので、律速過程を検討するためには、個々の界面反応における、次の素過程を検討する必要がある。

- (1) 反応物質あるいは反応生成物の輸送過程
- (2) 界面化学反応の過程
- (3) 気泡の核生成の過程

4.2.1 反応物質あるいは生成物の輸送過程

CO 生成反応は、Fig. 6 に示す種々の過程によつて進行することが考えられ、物質輸送過程としては、次の過程を検討する必要がある。

- 1) スラグ中の O, C の輸送
- 2) 溶鉄中の C, O の輸送
- 3) 気泡内部でのガス成分の輸送
- 4) CO 気泡の生成界面からの輸送

CO 生成速度が  $a_{SiO_2}$  に比例すること、およびスラグ中に酸化鉄を含む場合は、CO 生成速度が著しく大なることを考慮すると、溶鉄中の成分の輸送、あるいは、スラグ中のシリカ以外の成分の輸送過程に支配されることは見なし難い。また、気泡-スラグ界面では反応(9)が生じ、気泡-溶鉄あるいは気泡-黒鉛界面では反応(10)

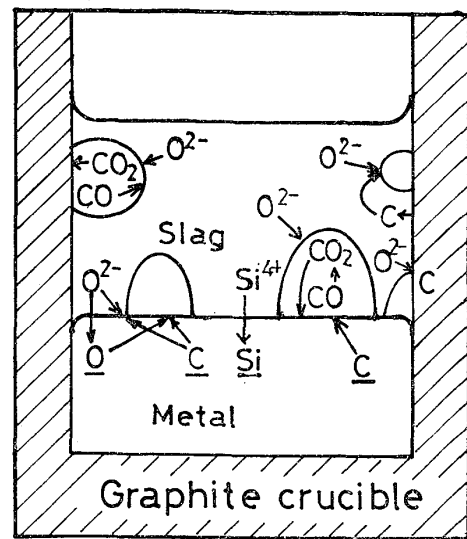
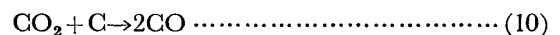
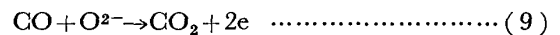


Fig. 6. Schematic representation of mass flow.



が生ずることで、気泡が成長する反応については、CO 気泡を溶鉄<sup>10)</sup>あるいは S-M 界面<sup>11)</sup>へ強制的に送り込んで、気泡界面積を増しても、シリカ還元速度の増加は僅かであることが報告されているので、酸化力の弱い高炉系スラグではほとんど生じないものとみなせる。

反応生成物である気泡が、界面に停滞することより、反応界面からの気泡の輸送速度に支配されることが予想される。しかし、著者らの直接観察の研究<sup>12)</sup>によると、スラグ浴に回転子を挿入して攪拌することで、20 rpm 程度の低回転速度でも、気泡の離脱が促進され、界面に停滞する現象が認められなくなった。一方、回転攪拌の効果に関する研究<sup>13)</sup>においては、20 rpm 程度の回転速度では、シリカ還元速度の増加はごく僅かである。これらの研究を総合すると、反応界面からの気泡の除去が支配的な段階であるとは考えられない。

本研究では、反応に関与する酸素イオンは便宜上  $O^{2-}$  で示されているが、シリケートアニオンの形で輸送され、アニオンの解離によつて生ずると考えられる。スラグ中のイオンの形態や分布が明らかでないので、以下、シリケートイオン濃度を、 $SiO_2$  分子濃度に置換えて取扱う。

反応界面への  $SiO_2$  の輸送速度  $\dot{N}_{SiO_2}$  は、境膜説によると(11)式で与えられる。

$$\dot{N}_{SiO_2} = \frac{D'}{\delta'} A (C_{SiO_2} - C_{SiO_2}^*) \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 $D'$ : スラグ中のシリカの拡散係数、 $\delta'$ : スラグ中の拡散層の厚さ、 $A$ : 界面積、 $C_{SiO_2}$ : スラグのシリ

カ濃度,  $C_{SiO_2}^*$ : 界面におけるシリカ濃度

S-M 界面においては, Si の分配平衡(12)が成立し, 反応が定常的に進行しているとみなすと, 輸送速度は, (13)式で与えられる.

$$\frac{C_{Si}^*}{C_{SiO_2}^*} = m \dots\dots\dots (12)$$

$$\frac{\dot{N}_{SiO_2}}{A_{s-m}} = (C_{SiO_2} - C_{Si}/m) \left/ \left( \frac{1}{D'/\delta} + \frac{1}{m \cdot D''/\delta''} \right) \right. \dots\dots\dots (13)$$

ここで,  $C_{Si}$  溶鉄中の Si 濃度,  $D''$ : 溶鉄中の Si の拡散係数,  $\delta''$ : 溶鉄中の拡散層の厚さ

いま, 1550°C において,  $\delta' = 0.012 \text{ cm}^{14}$ ,  $\delta'' = 0.003 \text{ cm}^{14}$ ,  $D' = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-15}$ ,  $D'' = 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-16}$ ,  $m = 2 \sim 39$ とすると,  $D'/\delta' \ll m \cdot D''/\delta''$  とみなすことができる. また, 反応初期においては,  $C_{Si} = 0$ であるので, シリカ輸送速度の大略の大きさは次式で表わされる.

$$\frac{\dot{N}_{SiO_2}}{A_{s-m}} = \frac{D'}{\delta'} C_{SiO_2} = \frac{D'}{\delta'} \cdot \frac{\text{wt}\% \text{SiO}_2}{100} \cdot \frac{\rho_s}{60} \dots (14)$$

ここで,  $\rho_s$ : スラッグの密度

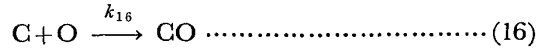
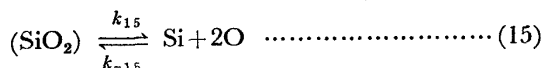
(14)式より, A, B 両スラッグについて, 1550°C における輸送速度を求めると, それぞれ,  $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/min/cm}^2$ ,  $0.8 \times 10^{-5} \text{ mol/min/cm}^2$  となる.  $n_{CO} = 2n_{SiO_2}$  の量的関係が成立つとして,  $n_{s-m}^{CO}$  の実測値とこれらの値を比較すると, 実測値は 1/5~4/5 となる. 高温の酸性スラッグでは両者の差が小さくなるので, CO 生成速度が大きい場合には, シリカの輸送過程が律速段階となることが予測される.

S-G 界面におけるシリカの輸送速度を評価する場合, スラッグ-黒鉛反応の機構が明確でないので, 界面濃度の評価が難しい. 界面においては, 反応(8)の平衡が成立しているとすると, 反応(8)の標準自由エネルギー変化より, 界面濃度  $C_{SiO_2}^*$  を推定できる. 前報で述べたように, 1550°C,  $P_{CO} = 1 \text{ atm}$  においては, 本研究に用いたスラッグは SiC 相が析出しないことになるが,  $P_{CO}^*$  が非常に小さいために, SiC が生成され,  $C_{SiO_2}^*$  の値は小さいと考えられる. したがって, S-G 界面におけるシリカ輸送速度についても, おおよその大きさは, (14)式より推定できる. ただし, S-G 界面と S-M 界面では, 気泡の生成状況が異なるので, 厳密には  $\delta'$  の値にも差異があるものと考えられる.

4.2.2 化学反応過程の検討

(1) 逐次反応としての検討

CO 生成反応は, 次の二つの連続する反応によつて生ずると考える.



ここで,  $k$  は速度定数で,  $k_{15}$  および  $k_{-15}$  は, それぞれ (15) 式の右向きおよび左向きの反応の速度定数を表わす. いま, 反応開始時における  $SiO_2$ , Si, O 量を, それぞれ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  モルとし, 時間  $t$  の後,  $SiO_2$  が  $x$  モル解離して, CO が  $y$  モル発生したとすると, 反応(15)における  $SiO_2$  の解離速度は,

$$\frac{dx}{dt} k_{15}(a-x) - k_{-15}(b+x)(c+2x-y)^2 \dots\dots\dots (17)$$

反応(16)における CO 生成速度は,

$$\frac{dx}{dt} k_{16}(c+2x-y) \dots\dots\dots (18)$$

で表わされる. ここで, 連続する二つの反応のうち, いずれか一方が非常に遅い場合を考えてみる.

反応(15)の平衡がすみやかに成立し, 反応(16)の速度が遅い場合は, (18), (19)式より, CO 生成速度は(20)式で与えられる.

$$k_{15}(a-x) = k_{-15}(b+x)(c+x-2y)^2 \dots\dots\dots (19)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_{16} K_{15}^{1/2} \sqrt{\frac{a-x}{b+x}} \dots\dots\dots (20)$$

ただし,  $K_{15} = k_{15}/k_{-15}$

(20)式を濃度で置き換えると,

$$\frac{dN_{CO}}{dt} = k_{16}' K_{15}'^{1/2} \sqrt{\frac{(SiO_2)}{[Si]}} \dots\dots\dots (21)$$

ここで,  $K_{15}'$  および  $K_{15}$  は, それぞれ, 濃度表示における速度定数および平衡定数である.

反応(15)の速度が小さく, 反応(16)は速やかに進行する場合は, 反応界面における O 濃度が一定に保たれて, 反応は定常的に進行すると考えられる.

$$\frac{d(c+2x-y)}{dt} = 2\{k_{15}(a-x) - k_{-15}(b+x)(c+2x-y)^2\} - k_{16}(c+2x-y) = 0 \dots\dots\dots (22)$$

(22)式の関係をも (18)式に代入し, 濃度で表わすと, (23)(24)式の関係が得られる.

$$N_{CO} = c't \dots\dots\dots (23)$$

$$\frac{dN_{CO}}{dt} = 2\{k_{16}'(SiO_2) - k_{-15}'[Si]\} \dots\dots\dots (24)$$

本研究における結果は, CO 発生量が時間のほぼ一次関数で表わされ, また, 発生速度は  $SiO_2$  の活量に比例した. これは, (23), (24)式の関係に対応し,  $SiO_2$  の解離過程に支配されることを表わしている.

溶鉄中の Si の初期濃度を変えて, CO 生成速度を測定した結果を Table 4 に示す. ここで,  $n_{s-m}^{CO}$  の値は, S-G 界面の反応が溶鉄中の Si 量に影響されないとみなして, Table 2 の値を用い, (4)式より算出した.  $n_{s-m}^{CO}$  と  $1/\sqrt{\%Si}$  との関係をも Fig. 7 に示す. 溶鉄中の Si

Table 4. Effect of Si added to iron on CO evolution at 1580°C

Initial Si content (wt.%)	Interface area		Rate of CO evolution		
	$A_{s-m}$ (cm <sup>2</sup> )	$A_{s-g}$ (cm <sup>2</sup> )	$N_{CO}$ (cc/min)	$N_{CO}/A_{s-m}/dt$ (10 <sup>-5</sup> mol/min cm <sup>2</sup> )	$n_{s-m}^{CO}$ (10 <sup>-5</sup> mol/min cm <sup>2</sup> )
0.01	7.1	13.6	1.40	0.88	0.48
0.57	7.1	14.8	1.46	0.92	0.48
1.22	7.1	13.5	1.37	0.86	0.46
2.47	7.1	12.2	1.21	0.76	0.40
3.70	7.1	12.2	1.08	0.68	0.32
5.17	7.1	12.8	0.92	0.58	0.20
7.44	7.1	14.9	0.84	0.53	0.09

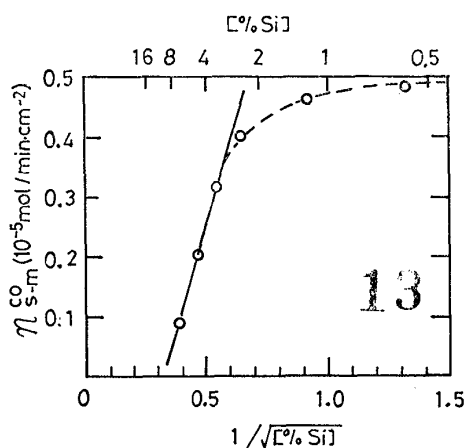


Fig. 7. Effect of silicon added to iron on CO evolution rate with B slag at 1580°C.

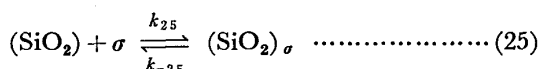
量の高い場合は、 $n_{s-m}^{CO}$  が  $1/\sqrt{[\%Si]}$  に比例し、(21)式に対応する関係が見出される。したがって、溶鉄中の Si 濃度の低いときは、シリカの解離につれて、CO が生成されるが、Si 濃度が高い場合は、界面で反応(15)の平衡が成立し、酸素濃度が低いために、反応(16)の速度に支配されると考えられる。

(2) 不均一系触媒反応度論による検討

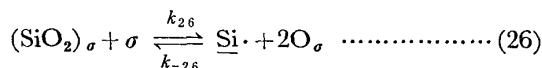
高炉系 スラグ-溶鉄反応に、不均一系触媒反応速度論が適用された例は少なく、二三の報告<sup>(11)(17)</sup>があるにすぎないが、コークスの燃焼反応等における CO 生成反応に対しては、しばしば不均一系触媒反応速度論が適用され、反応機構の詳細な解析が行われている。

通常、触媒反応機構の決定は試行法で行われ、多数の可能な反応過程について検討してみなければならないが、ここでは、S-M界面の反応は、次の過程を経て進行すると考える。

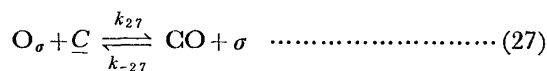
(i) SiO<sub>2</sub> の反応界面への吸着過程



(ii) SiO<sub>2</sub> の解離過程

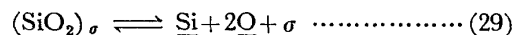
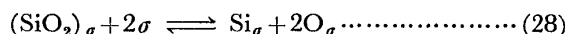


(iii) 反応生成物の脱離過程



ここで、 $\sigma$  : 活性座、 $(SiO_2)_\sigma$ ,  $O_\sigma$  : 吸着種

解離過程については、(28)あるいは(29)の反応も考えられるが、ここでは、Oは界面活性元素であるので吸着



種とみなし、C, Si に関しては、スラグ-溶鉄間の界面張力におよぼす溶鉄中の C, Si の影響が小さい<sup>18)</sup>ことから、単独のイオンや原子の状態で界面に吸着しないと見なした。

a) 解離過程(26)の速度が小さく、吸着過程および脱離過程の平衡はすみやかに成立する場合

(30), (31)の吸着平衡が成立つ。

$$K_{SiO_2} = \frac{\theta_{SiO_2}}{a_{SiO_2} \cdot \theta_v} \dots\dots\dots (30)$$

$$K_o = \frac{a_c \theta_o}{P_{CO} \cdot \theta_v} \dots\dots\dots (31)$$

$$\theta_v = 1 - \theta_{SiO_2} - \theta_o \dots\dots\dots (32)$$

ここで、 $K_i$  および  $\theta_i$  は吸着種 i の吸着平衡定数および表面被覆率で、 $\theta_v$  は未被覆率を表わす。また、吸着分子間に相互作用はないものとする。

CO 生成速度は、正味の  $O_\sigma$  の生成速度に等しいので、 $a_c=1$  とみなすと、(33)式で与えられる。

$$n_{CO} = 2(k_{26} \cdot \theta_{SiO_2} \cdot \theta_v - k_{-26} \cdot a_{Si} \cdot \theta_o^2) = \frac{2(k_{26} K_{SiO_2} a_{SiO_2} - k_{-26} K_o^2 a_{Si} P_{CO})}{(1 + K_{SiO_2} a_{SiO_2} + K_o P_{CO})^2} \dots\dots (33)$$

b) 解離反応および脱離反応の速度が速く、吸着過程(25)の速度に支配される場合

SiO<sub>2</sub> の吸着につれて解離反応が進行するので、吸着平衡は成立しないが、界面に吸着する成分間には、反応(26)の平衡が成立する。

$$K_{26} = \frac{k_{26}}{k_{-26}} = \frac{a_{Si} \cdot \theta_o^2}{\theta_{SiO_2} \cdot \theta_v} \dots\dots\dots (34)$$

CO 生成速度は、吸着速度の 2 倍に等しい。

$$n_{CO} = 2(k_{25} a_{SiO_2} \theta_v - k_{-25} \theta_{SiO_2}) \\ = \frac{2(k_{25} a_{SiO_2} - k_{-25} K_o^2 a_{Si} P_{CO}^2 / K_{26})}{1 + K_o^2 a_{Si} P_{CO}^2 / K_{26} + K_o P_{CO}} \dots\dots\dots (35)$$

c) 脱離過程 (27) に支配される場合

この場合、吸着および解離過程については、(30) および (34) の平衡が成立している。

$$n_{CO} = k_{27} a_o \theta_o - k_{-27} P_{CO} \theta_v \\ = \frac{k_{27} \sqrt{k_{26} K_{SiO_2} / a_{Si}} - k_{-27} P_{CO}}{1 + K_{SiO_2} a_{SiO_2} + \sqrt{k_{26} K_{SiO_2} a_{SiO_2} / a_{Si}}} \dots\dots\dots (36)$$

以上の過程の律速過程としての妥当性は、反応速度におよぼす反応物質や生成物の濃度の影響についての詳細な検討、あるいは、吸脱着機構がわかっている類似の系からの類推によつて、決定することができる。

著者らの高炉系スラグ-溶鉄間の界面張力の測定<sup>19)</sup>によると、S-M 界面の平衡は瞬時に成立し、界面張力の時間変化は小さいことが認められたので、吸着平衡は迅速に達成されるとみなされる。一方、脱離過程律速の場合は、生成物が界面に蓄積するので、その吸着量が大きく、また、反応速度は反応物質の活量に影響されない。<sup>20)</sup>すなわち、本研究においては、活性座の大部分が O で占められる場合で、このとき、 $\sqrt{k_{26} K_{SiO_2} a_{SiO_2} / a_{Si}} = \theta_o / \theta_v \ll 1$  が成立つので、(36)式は  $n_{CO} = k_{27}$  となり、O 次反応で表わされる。したがつて、(3)式が成立つ本研究結果は、脱離過程律速とみなし難い。

以下、解離過程律速として検討する。坂上ら<sup>17)</sup>は、固体シリカ-溶鉄界面における O の吸着等温線を推定している。いま、S-M 界面においては、シリカ-溶鉄界面とほぼ同じ吸着特性を持つとして、彼らの等温吸着式から吸着平衡を推定してみると、 $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ ,  $[\%O] = 0.005$  の実験条件下では、 $\theta_o = 0.2 \sim 0.3$  と見積られるので、 $K_o = 0.1 \sim 0.4$  となる。(33)式において、 $K_o P_{CO} \ll 1$  とみなして省略し、逆方向の速度を無視すると、(37)式が与えられる。

$$n_{CO} = \frac{2k_{26} K_{SiO_2} a_{SiO_2}}{(1 + K_{SiO_2} a_{SiO_2})^2} \dots\dots\dots (37)$$

Table 2 の 1510~1520°C における  $n_{s-m}^{CO}$  と  $a_{SiO_2}$  の関係を、(37)式に代入して、 $k_{26}$  および  $K_{SiO_2}$  の値を求めると、 $k_{26} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/min cm}^2$ ,  $K_{SiO_2} = 0.27$  となる。ここで、 $\theta_o = 0.25$  として、S-M 界面における  $SiO_2$  の被覆率を計算すると、Aスラグは  $\theta_{SiO_2} = 0.39$ , Bスラグは 0.073 となる。

TURKDOGAN ら<sup>11)</sup>は、解離過程 (29) が律速段階である

とみなして、(38)式によつて測定結果を解析し、

$$n_{CO} = \frac{2k_{25} K_{SiO_2} a_{SiO_2}}{1 + K_{SiO_2} a_{SiO_2}} \dots\dots\dots (38)$$

$K_{SiO_2} = 7.8$  となり、 $a_{SiO_2} = 0.83$  のスラグの場合に、 $\theta_{SiO_2} = 0.866$  となることを報告している。本研究で評価した  $K_{SiO_2}$  および  $\theta_{SiO_2}$  の値は、TURKDOGAN らの値に較べると小さい。CO 生成速度が  $a_{SiO_2}$  に比例するという結果は、(37)あるいは (38) 式において、 $1 \gg K_{SiO_2} a_{SiO_2}$  の関係が成立することを意味している。本研究結果は、 $K_{SiO_2}$  と  $a_{SiO_2}$  の積の値が 0.2 以下となり、解離反応 (26) で支配されるとみなしても矛盾しない。

以上の S-M 界面における触媒反応機構と類似の反応機構が、S-G 界面の反応においても考えられるが、S-G 界面における吸着現象に関しては、ほとんど明らかにされていないので、解析が困難である。

高炭素溶鉄による黒鉛の濡れに関する研究<sup>21)</sup>によると、溶鉄中の O や S は、S-M 界面における場合と同様に、界面活性作用を呈することが明らかにされているが、吸着等温線を推定できる段階ではない。本研究においては、炭素が、固体黒鉛、炭化物、あるいは溶鉄中に固溶する場合で、明らかに速度が異なる。炭素の形態によつて炭素の酸化速度が異なる現象は、コークスの燃焼反応あるいは炭化物融体の炭素による還元反応等においては、しばしば認められている。HENNING<sup>22)</sup> は、黒鉛の酸化においては、ステップと格子欠陥のある場所のみに黒鉛格子の分解がおこることを示している。反応界面におけるこれら活性点の生成および C 原子の表面拡散による消滅は、C の結晶構造と結合エネルギーに関すると考えられ、界面性状によつて単位界面積当たりの活性点の数が異なることが予想される。したがつて、今後、S-G 反応の機構を解明するためには、界面現象に関する研究とともに、C の結合様式と CO 生成速度の関係が詳細に検討されることが望まれる。

#### 4.2.3 気泡の核生成過程の検討

気泡の均一核生成の頻度 ( $J_{hom}$ ) は、VOLMER の理論<sup>23)</sup>にもとづく次式で与えられる。

$$J_{hom} = A_{exp} (4G_{hom} / kT) \dots\dots\dots (39)$$

この場合、臨界核の生成自由エネルギー ( $\Delta G_{hom}^*$ ) および臨界核の半径 ( $r^*$ ) は：

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_1^* - P)^2} = \frac{4}{3}\pi r^{*2}\gamma$$

$$r^* = \frac{2\gamma}{P_1^* - P} = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln S}$$

ここで、 $\gamma$  : 融体の表面張力、 $P_1^*$  : 臨界核の内圧、 $P$  : 融体による静圧、 $\rho$  : 核の密度、 $M$  : 核の分子量、 $S$  : 過飽和度



Table 5. Calculation of nucleation rates.

Homogeneous nucleation rates			Heterogeneous nucleation rates				
	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5a	Case 5b	
$r^*$ (cm)	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-5}$	$\theta$	40	110	30	165
$\Delta G^*$ (erg)	$70 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$\Delta G^*$ (erg)	$3 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$0.9 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$
$J$ (bubbles/s)	$\frac{10^{30}}{\exp(2.7 \times 10^8)}$	$\frac{10^{30}}{\exp(7.7 \times 10^6)}$	$J$ (bubbles/s)	$\frac{10^{30}}{\exp(1.2 \times 10^7)}$	$\frac{10^{30}}{\exp(5.8 \times 10^6)}$	$\frac{10^{30}}{\exp(3.5 \times 10^6)}$	$\frac{10^{30}}{\exp(7.7 \times 10^6)}$

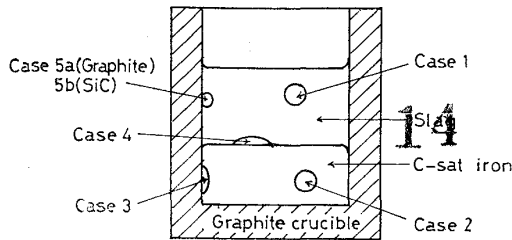


Fig. 8. Schematic representation of nucleation site.

二相界面における不均一核生成の頻度 ( $J_{het}$ ) は;

$$J_{het} = B \exp(-\Delta G_{het}^*/kT) \dots\dots\dots (40)$$

この場合、臨界核の生成自由エネルギー ( $\Delta G_{het}^*$ ) は、 $\Delta G_{hom}^*$  より小さくなる。

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot f(\theta)$$

$$f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4$$

$\theta$ : 界面上での気泡の接触角

Fig. 8 のそれぞれのケースについての  $\Delta G^*$  の計算値を、Table 5 に示す。 $\theta$  は静滴法により実測した値を用いた。

静止した鋼浴中では、OがCとの平衡値の10倍にも達することが報告されている<sup>24)</sup>。本実験の間の溶鉄中のC、Oの含有量は、それぞれ、5.4%、0.005%であった。高炭素浴における  $C + O \rightarrow CO$  反応についての平衡定数は、 $P_{CO} = 1 \text{ atm}$  のとき、 $[\%O] \cdot [\%C] = 0.4 \times 10^{-2}$  程度と推定されるので<sup>24)</sup>、O量は過飽和であると考えられる。いま、過飽和度を10~100程度とみなすと、Case 1の溶鉄中での均一核生成における  $r^*$  の値は、 $10^{-4} \text{ cm}$  のオーダーとなる。この臨界半径は、酸化度の高い溶鉄の脱炭反応についての KAPLAN ら<sup>25)</sup>の値より大きい、平炉鋼浴についての VALLET<sup>26)</sup>の計算値と一致する。S-M および S-G界面における  $\Delta G_{het}^*$  の値は、溶鉄中における均一核生成の場合の、それぞれ、1/50、1/80となる。

核生成頻度の計算に際して、頻度因子については、多くの議論がある。その大きさは、アボガドロ数に近い値といわれ<sup>27)</sup>、KAPLAN ら<sup>21)</sup>は  $10^{21}$  と推定している。Hirth らによる式<sup>28)</sup>、あるいは DORNIG の式<sup>29)</sup> にもと

づいて計算すると  $10^{29} \sim 10^{34}$  となる。一方、これら頻度因子の大きさに較べると (39)、(40)式の分母の指数項は、非常に大きい値となるので、核生成の機会ほとんど無いという結果が得られる。したがって、エネルギー的には、滑らかな内壁面を持つ容器内の静止浴においては、不均一核生成によっても、気泡の核生成が困難であることが推定できる。

前報において、S-M 界面の気泡は、離脱に際して体積の一部を残し、この残された部分が新しい気泡の核となることが観察された。この現象は、核生成の障壁の克服に貢献していると考えられる。

### 4.3 活性化エネルギー

本研究で得られた、87 kcal/mol (Aスラグ) および 62 kcal/mol (Bスラグ) の見かけの活性化エネルギーの値は、本実験と同様な界面比で行われた川合ら<sup>4)</sup>の、三元系スラグの値とほぼ一致する。彼らの報告においても述べられているように、得られた値は界面化学反応律速を示すものとみなされる。

総括反応速度が、S-MおよびS-G両反応の速度の和で表わされるので、両反応が共に同一プロセスで律速されるか、どちらか一方の反応の寄与が小さい場合を除いては、厳密には、それぞれの反応についての活性化エネルギーを検討しなければならない。本研究においては、 $A_{s-g}/A_{s-m} = 1 \sim 3$ 、 $n_{s-g}^{CO}/n_{s-m}^{CO} = 0.2 \sim 0.5$  で、どちらの反応の寄与も無視することはできない。

KUKHTIN ら<sup>7)</sup>は、活性化エネルギーは、スラグ組成に関係なく、Cの形態のみに依存し、炭素飽和鉄では 44.2 kcal/mol、黒鉛では 102 kcal/mol であると報告している。今後、個々の界面反応についての活性化エネルギーを測定する必要がある。

## 5. 結 言

本研究で得られた結果を要約すると次のようである。

1. CO 生成速度におよぼす反応界面積の影響を検討し、スラグ-溶鉄およびスラグ黒鉛界面における単位界面積当たりの反応速度を求めた。この結果、スラグ組成や温度により、総括反応速度に対する両反応の寄与の割

合が異なることを定量的に明らかにした。

2. 本研究で得られた結果は、前報のX線透過法で直接観察された現象とよい対応を示し、現象を定量的に説明することができた。

3. 逐次反応として検討の結果、溶鉄中の Si 含有量の少ない場合は、CO 生成速度はシリカの解離反応に支配されると考えられ、不均一系触媒反応速度論による検討の結果、スラグ-溶鉄界面における反応は、界面に吸着したシリカの解離過程に律速されると考えられる。

4. 高炉系スラグ-溶鉄反応においては、気泡の核生成の頻度は、理論的には非常に小さい。滑らかな S-M 界面の気泡生成に関しては、離脱時に気泡の体積の一部が残されることによつて、核生成過程の障壁が除かれていると考えられる。

#### 文 献

- 1) 荻野和巳, 西脇 醇; 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1985
- 2) M. GRIMBLE, R. G. WARD, and D. J. WILLIAMS: JISI, 203 (1965), p. 264
- 3) 芦塚正博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 54 (1968) 14, p. 1437
- 4) 川合保治, 森 克巳, 坂口光司: 鉄と鋼, 56 (1970) 12, p. 1447
- 5) O. A. ESIN, A. I. STONIKOV, and Yu. NIKITIN: Dok. Akad. Nauk SSSR, 152(1963), p. 1173
- 6) 芦塚正博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 54 (1968) 14, p. 1447
- 7) B. A. KUKHTIN, O. A. ESIN, R. A. TOPORITEV, V. N. BORONENKOV, and I. V. KARACHAROV: Izv. VUZov Cher. Met., (1969) 8, p. 19
- 8) S. K. SHARMA and R. G. WARD: JISI, 205 (1967). p. 196
- 9) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 415
- 10) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 888
- 11) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVSON, and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1967), p. 1265
- 12) 荻野和巳, 西脇 醇: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, s, 386
- 13) A. ADACHI, K. OGINO, and S. HARA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 153
- 14) L. S. DARKEN: Basic Open Hearth Steelmaking, Third Ed., ed. by G. Derge, (1964), p. 611 [AIME]
- 15) H. TOWER and J. CHIPMAN: J. Metals, 9(1957), p. 769
- 16) 斎藤恒三, 丸谷和夫: 東北大学選研彙報, 12 (1956), p. 27
- 17) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, 57 (1971) 14, p. 2197
- 18) 溶鉄溶滓の物性値便覧, 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会報告, 日本鉄鋼協会, (1972), p. 143
- 19) 足立 彰, 荻野和巳, 西脇 醇, 井上尚志: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1331
- 20) 雨宮良三: 触媒反応速度論, 慶伊富長編, 触媒工学講座 1, p. 141, [地人書館]
- 21) J. KEVERIAN and H. F. TAYLOR: Trans. Amer. Found. Soc., 62 (1957), p. 212
- 22) G. R. HENNING: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 57 (1953), p. 629
- 23) M. VOLMER: Z. Phys. Chem., 119 (1925), p. 227
- 24) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Keis.-Wilch. Inst. Eisenforsch., 14 (1932), p. 181
- 25) R. S. KAPLAN and W. O. Philbrook: Met. Trans., 3 (1972), p. 483
- 26) P. VALLET: Iron and Steel, 28 (1955), p. 463
- 27) V. I. YAVOISKII: 鋼精錬過程の理論, 荻野和巳, 森 一美, 大森康男, 郡司好喜訳, (1967), p. 186, [日本学術振興会]
- 28) J. P. HIRTH, G. M. POUND, and G. R. PIERRE: Met. Trans., 1 (1970), p. 939
- 29) W. DÖRING: Z. Phys. Chem., 36B (1937), p. 371