

© 1989 ISIJ

 ///////////////  
 論 文  
 ///////////////

# FeCl<sub>2</sub> による炭素飽和溶鉄の脱珪

 雀部 実\*・高島 俊治\*<sup>2</sup>・平沢 宏幸\*<sup>3</sup>

## Desiliconization of Molten Iron by Using of FeCl<sub>2</sub>

Minoru SASABE, Shunji TAKASHIMA and Hiroyuki HIRASAWA

### Synopsis:

If reaction products of steelmaking reaction are gaseous, some problems on produced slags are reduced. Present work examined fundamentally, if desiliconization by vaporization method was possible or not.

About 30g of molten iron saturated by carbon and containing various amounts of silicon was melted in a graphite crucible. When Cl<sub>2</sub> is blown into the molten iron, chlorination of silicon and ferrous metal occurred simultaneously. Since chlorination rate of ferrous metal is faster than that of silicon, silicon is enriched in the molten iron apparently. When FeCl<sub>2</sub> powder filled in a pocket of plunger made of graphite is dipped into the molten iron, only silicon is chlorized.

The chlorination rate of silicon by FeCl<sub>2</sub> can be expressed as a first order reaction equation with respect to silicon content in iron. The apparent rate constants of the reaction are affected by the plunger pocket size and mass of molten iron. However, the rate constants are not affected by temperature.

The relationship among initial silicon content of the molten iron, [%Si]<sub>0</sub>, that at time *t*, [%Si]<sub>*t*</sub>, mass of FeCl<sub>2</sub> in the plunger pocket, *W<sub>p</sub>*, sum of mass of FeCl<sub>2</sub> supplied to the molten iron, *W<sub>f</sub>*, and mass of the molten iron, *W<sub>s</sub>*, can be expressed as follows:

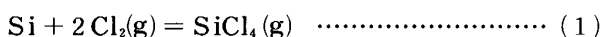
$$-\ln \frac{[\%Si]_t}{[\%Si]_0} = \frac{\exp(-W_p - 1.05)}{W_s^{0.81}} W_f$$

The major reaction product was observed as SiCl<sub>4</sub>.

**Key words:** steelmaking; molten iron; desiliconization; vaporization; reaction kinetics; Si; Cl<sub>2</sub>; FeCl<sub>2</sub>; SiCl<sub>4</sub>.

## 1. 緒 言

本研究は溶鉄中の珪素を気体として脱珪することができるかどうかを調べることを目的としている。反応生成物を気体として系外に除去することができればスラグにまつわる種々の問題点は解決され、その上、反応生成物が有効に利用できればさらに好ましいことになる。そこで、脱珪剤として工業的に比較的良く使用され、価格も比較的安価な塩素に注目した。すなわち、銑鉄中の Si が次の反応によつて気体となつて除去されることを期待した。



SiCl<sub>4</sub> は融点 -70.0°C、沸点 57.6°C である<sup>1)</sup> ため、溶鉄温度領域では気体であり、室温では液体である。し

たが、反応生成物の SiCl<sub>4</sub> はガスとして溶鉄から分離されてコンデンサーまで輸送され、液体として回収できる可能性を持つている。

塩素あるいは塩化物を用いて銑鉄を精錬する研究は、ソーダ系やライム系のフラックスに FeCl<sub>2</sub> を混合しフラックスの脱りん能あるいは脱硫能を向上させる研究は存在するが<sup>2)3)</sup> 反応生成物を塩化物とする研究は見当たらない。また、特許公報には Cl<sub>2</sub> ガスあるいは塩化鉄を用いて銑鉄または鑄鉄を精錬する方法が 2 件ある<sup>4)5)</sup>。その一つは FeCl<sub>2</sub> により鑄鉄中の Mn, Ti が精錬できることを<sup>4)</sup>、もう一つは FeCl<sub>2</sub> あるいは FeCl<sub>3</sub> で脱炭と脱水素のできることを<sup>5)</sup> 述べている。しかし、その方法の詳細については不明である。

鉄あるいは珪素の塩化反応の標準生成自由エネルギー

昭和 59 年・61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 8 月 23 日受付 (Received Aug. 23, 1988)

\* 千葉工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

\*<sup>3</sup> 千葉工業大学大学院 (現:(株)鉄源) (Graduate School, Chiba Institute of Technology, Now Tetsugen Co. Ltd.)

\*<sup>3</sup> 千葉工業大学大学院 (現:(株)シチズン時計) (Graduate School, Chiba Institute of Technology, Now Citizen Watch Co. Ltd.)

Table 1. Composition of samples (mass %).

Sample No.	Si	C	Fe
1	0.598	4.2	Bal.
2	0.650	4.2	Bal.
3	1.50	4.2	Bal.
4	2.17	4.2	Bal.
5	5.52	4.2	Bal.

は OSBORN<sup>6)</sup>, KELLOGG<sup>7)</sup>, VILLA<sup>8)</sup>, BARIN<sup>1)</sup> らによつて収録されているが、その値は必ずしも一致していない。とくに、FeCl<sub>2</sub> と SiCl<sub>4</sub> のそれは非常に近い値であり、溶銑温度領域で両者の大小関係が報告により逆転している。このため、熱力学的検討を行うとしても、その精度に疑問があるため、実際に実験を行つて確認する必要がある。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

種々の珪素濃度を有する炭素飽和の鉄-炭素-珪素系合金を市販高純度電解鉄と市販フェロシリコン (75 % Si, 0.094 % C, 0.033 % P, 0.005 % S) から溶製した。珪素の挙動を明らかにするため、上記以外のものは添加しなかつた。溶製および塩素化実験に用いたるつぼは、黒鉛るつぼである。試料の珪素濃度は JIS G1212 による重量法で、炭素濃度は JIS G1211 によるガス容量法でそれぞれ分析確認した。他の微量元素についての確認は行っていない。試料の組成を Table 1 に示す。

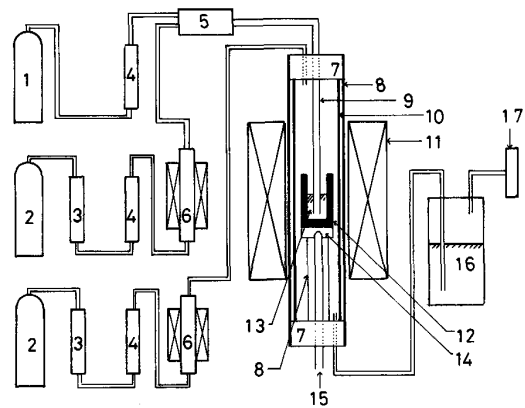
### 2.2 Cl<sub>2</sub> による脱珪

まず、塩素ガスのみで脱珪が可能かどうかを Fig. 1 の装置を用いて調べた。ムライト製反応管内に内径 38 mm, 長さ 600 mm の黒鉛製の管を入れ反応室を形成した。この中に 0.65 % Si の炭素飽和鉄約 12 g を溶解した外径 30 mm, 内径 20 mm, 深さ 30 mm の黒鉛るつぼを置き、溶鉄の底に達するように挿入した外径 10 mm, 内径 6 mm のムライト管から Cl<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:2 の混合ガスを毎分 150 ml の流量で吹き込んだ。反応終了後の試料は N<sub>2</sub> 雰囲気の中で冷却したのち、全量を分析に供した。反応温度は 1350°C 一定とし、反応時間は 5, 10, 30 min とした。

### 2.3 FeCl<sub>2</sub> による脱珪

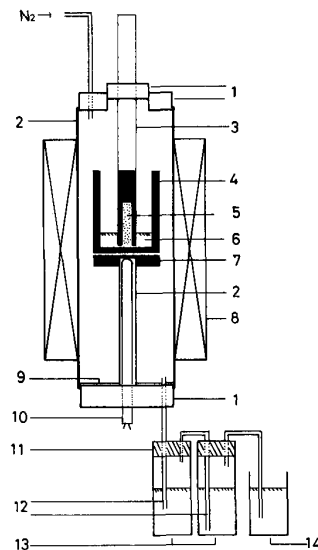
黒鉛製プランジャー先端のポケット内に充填した FeCl<sub>2</sub> 粉末を、黒鉛るつぼ内に溶解した溶鉄試料の底にまで達するように急激に押し込み、FeCl<sub>2</sub> を沸騰気化させてポケット内から噴出させて溶融試料と反応させた。実験装置の概略を Fig. 2 に示す。

外径 60 mm, 内径 52 mm, 長さ 1000 mm のムライト



1: Cl<sub>2</sub> cylinder, 2: N<sub>2</sub> cylinder, 3: Silicagel, 4: Flow meter, 5: Gas mixture, 6: Deoxidation furnace, 7: Silicone rubber stopper, 8: Mullite tube, 9: Alumina tube, 10: Graphite tube, 11: Electric furnace, 12: Graphite crucible, 13: Molten iron, 14: Graphite plate, 15: Thermocouple, 16: NaOH aqueous solution, 17: Aspirator

Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus used for chlorination by Cl<sub>2</sub>.



1: Silicone rubber stopper, 2: Mullite tube, 3: Plunger, 4: Graphite crucible, 5: FeCl<sub>2</sub>, 6: Molten iron, 7: Graphite plate, 8: Electric furnace, 9: Al foil, 10: Thermocouple, 11: Trap bleeder, 12: Teflon tube, 13: Distilled water, 14: Bleeder

Fig. 2. Schematic illustration of experimental apparatus used for desiliconization by FeCl<sub>2</sub>.

製反応管の中央に、外径 38 mm, 内径 27 mm, 深さ 95 mm の黒鉛るつぼを置いた。外径 10 mm, 長さ 300 mm で種々の内径と深さのポケットを持つ黒鉛製のプランジャーのポケット部は、ステンレス管で作成した支持部に耐火性接着剤で接続されている。反応管から排出されたガスは蒸留水を充填した 2 本の塩化物トラップを経由

したのち、蒸留水を充填したブリーダを経て大気に放出した。

プランジャーは内径 6 mm, 深さ 50 mm のポケットに約 2 g の  $\text{FeCl}_2$  を充填したものを標準とした。さらに投入  $\text{FeCl}_2$  量およびポケットの形状が反応速度に与える効果を調べるため、内径 6 mm, 深さ 100 mm のポケットに約 4 g の  $\text{FeCl}_2$  を充填したもの、内径 6 mm, 深さ 12.5 mm, および内径 3 mm, 深さ 50 mm のポケットにそれぞれ約 0.5 g の  $\text{FeCl}_2$  を充填したのも用意した。つば中の溶鉄重量は、5, 10 および 30 g の 3 通りとした。

反応操作は次のようにした。所定量計り取った試料を黒鉛のつばに入れ、反応管内に空搭速度 0.24 cm/s の脱水と脱酸をした洗浄  $\text{N}_2$  を流しながら、試料を所定温度にする。試料が所定温度に達したのち、 $\text{FeCl}_2$  を充填したプランジャーを試料の底まで挿入する。プランジャー挿入直後に窒素の流速を 0.8 cm/s に上昇させ反応生成物をトラップに送る。プランジャーは挿入後 10 min そのままにしておき、10 min 経過後に引き抜いて次のプランジャーを挿入する、ということを繰り返す。冷却した試料は、Si と C について分析した。 $\text{FeCl}_2$  投入途上でのサンプリングは行わなかつたので、1 ヒート当たり 1 分析値が得られる。

$\text{FeCl}_2$  は市販の  $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を脱水と蒸留をすることにより精製した。蒸留して得られた  $\text{FeCl}_2$  はごくわずかにクリーム色を帯びた粉末である。この粉末は空気に触れると即座に純白色に変化する。精製した  $\text{FeCl}_2$  は乾燥窒素を充填した保存びんに詰め、乾燥窒素を充填したデシケーター内に保存し、2 日以内に使用するよう

にした。

精製した  $\text{FeCl}_2$  をプランジャーのポケットに充填する際には、 $\text{FeCl}_2$  が空気と接触して吸湿することを避けるため、プランジャー、 $\text{FeCl}_2$ 、上皿天秤などの必要なものすべてを乾燥窒素を少量充填した透明の塩化ビニル製の袋に入れ、このビニル袋の外から道具をつかんで操作することにより充填した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 $\text{Cl}_2$ による脱珪

Fig. 3 に  $\text{Cl}_2$  の反応時間と溶鉄中の珪素および炭素濃度の関係を示した。炭素濃度は反応時間によらずほとんど一定の値を示しているが、珪素は脱珪されるどころか逆に反応時間とともに濃縮されて行つた。

Fig. 4 は試料の重量減少と、その重量減少と珪素濃度から計算した珪素の除去量を示したものである。反応時間 30 min において比較すると、鉄の重量変化 3.2 g は約 28 % の鉄が塩化したことに相当する。また、珪素の重量変化 0.02 g は約 3 % の珪素が塩化されたことに相当する。このように珪素も塩化されて試料から除去されているが、珪素の塩化量よりも鉄の塩化量のほうが多いために、見掛け上珪素が濃縮されたような結果が得られた。以上の結果より、鉄の塩化反応を抑えれば、珪素は塩化できることが分かつた。

#### 3.2 $\text{FeCl}_2$ による脱珪

$\text{FeCl}_2$  を充填したプランジャーを溶融試料内に挿入すると、トラップ内にただちに白い煙がでてくる。トラップ内に充填した蒸留水は着色しないが白濁する。反応装置とトラップの間を接続する管の反応装置に近い側には

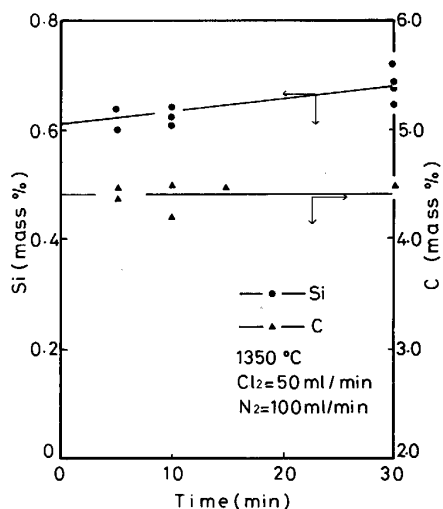


Fig. 3. Relationship between silicon and carbon contents and time after chlorination.

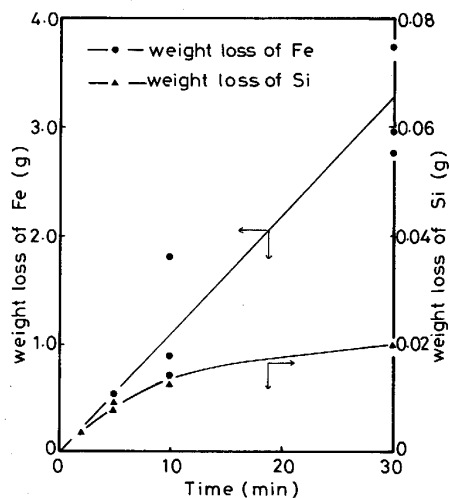


Fig. 4. Relationship between weight losses of iron and silicon and time after chlorination.

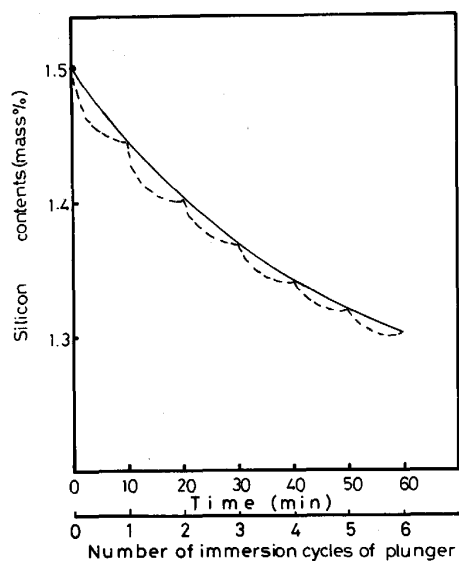


Fig. 5. Schematic illustration of change in silicon contents during desiliconization.

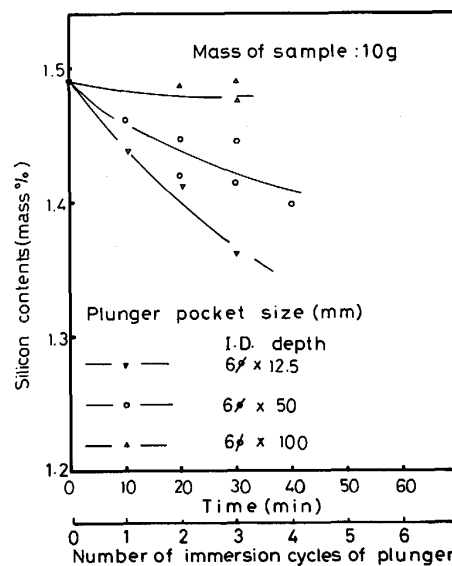


Fig. 7. Effect of pocket size of plunger on desiliconization rate in the case of initial silicon content of 1.5% and sample weight of 5g.

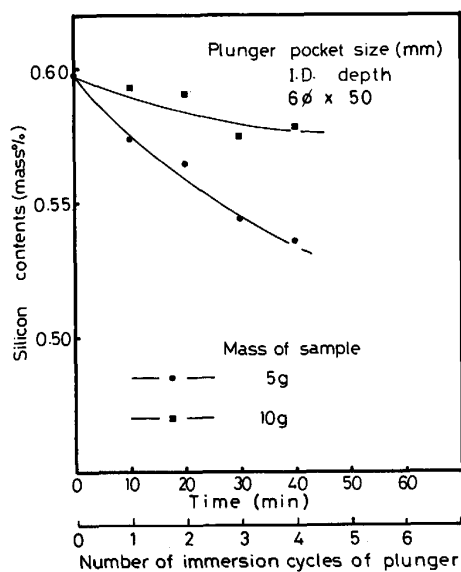


Fig. 6. Relationship between silicon contents and reaction time in the case of initial silicon content of 0.6%.

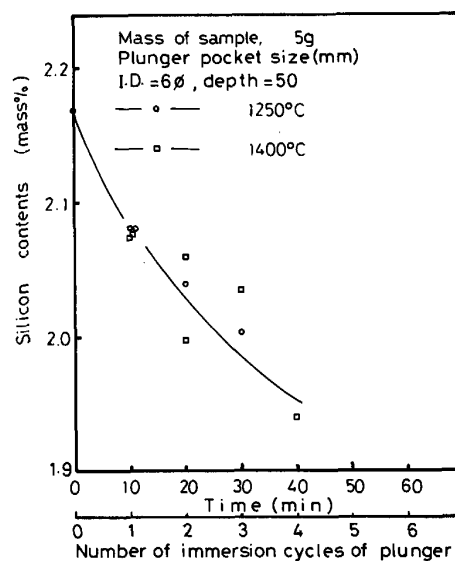


Fig. 8. Effect of temperature on desiliconization rate in the case of initial silicon content of 2.2%.

未反応の FeCl<sub>2</sub> である白い粉末が付着した。

一定量の FeCl<sub>2</sub> を充填したプランジャーを 10 min 間隔で溶鉄中に投入したが、このプランジャーは次のものを投入するまでそのまま溶鉄中に保持したため、プランジャーの投入と投入の間にすべての FeCl<sub>2</sub> が蒸発して系外に排出され、系内が窒素のみの雰囲気となっている期間があるはずである。そのため、溶鉄中の珪素濃度と

時間の関係は、Fig. 5 の点線のような挙動をとつてはるはずである。しかし、本研究で用いた方法では時間とともに珪素濃度変化を細かく追跡することができないので、溶鉄中の珪素濃度変化は、以後、同図中の実線のような表現方法を使用する。

実験結果の一例として標準プランジャーを用いて 1250°C の試料に FeCl<sub>2</sub> を 1 ないし 4 回挿入した際の、

試料中の珪素濃度と時間の関係を試料重量をパラメータとして Fig. 6 に示す. 1 回の FeCl<sub>2</sub> の投入量は 1.85 g である. FeCl<sub>2</sub> 投入途上でのサンプリングは行わなかつたので, 図上の 1 点が 1 ヒートに対応する. Si の初期濃度を 1.5 %, 2.2 %, 5.5 % と変えてみたが, いずれの場合も, 試料重量が大きくなると脱珪量が小さくかつた.

試料重量を一定にしておいてプランジャーのポケットのサイズを変化させた場合, すなわち, 1 回当たりの FeCl<sub>2</sub> の投入量を変えた場合の試料中の珪素濃度と時間の関係の一例として, 初期珪素濃度が 1.5 % で試料重量が 10 g の場合を Fig. 7 に示した. 1 回当たりの FeCl<sub>2</sub> の投入量の小さい方が反応速度は大きくなつていく.

すべての測定を通じ, 到達珪素濃度の最低値は, 0.53 % であつたが, この値は後に考察するように, まだ小さくすることが可能である. 反応温度の影響は Fig. 8 に示すようにほとんど見られなかつた.

4. 考 察

4.1 反応生成物の検討

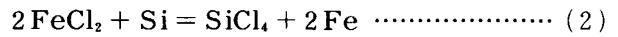
反応生成物が少ないと判断が困難になるので, 熔融した FeCl<sub>2</sub> の中で固体のフェロシリコンを反応させることにより, 反応生成物が何であるのかを調べた.

外径 38 mm, 内径 27 mm, 深さ 95 mm の黒鉛るつぼ中に蒸留した FeCl<sub>2</sub> の粉末を約 30 g と, 同じく粉末のフェロシリコンを 10 g 入れ, これを反応管に入れ N<sub>2</sub> 気流中で 700°C にて加熱した.

反応管から出たガスは, 氷とアセトンを寒剤にした冷却剤で冷却されているガラス製トラップを通り, さらに蒸留水を充填したブリーダを経て大気中に放出した. 約 30 h 加熱を続けた後, トラップ内の物質を調べた.

寒剤で冷却したトラップに約 5 ml の無色透明な液体が溜まつた. ブリーダ中の蒸留水には微細な白い浮遊物が認められた. トラップ内の透明な液体は, 空気中で発煙し刺激臭があつた. また, 水と混合すると膠状になつた. これは SiCl<sub>4</sub> の性質に一致している<sup>9)10)</sup>.

以上より, 反応生成物の主たるものは (2) 式の反応による SiCl<sub>4</sub> であると考えた.



また, 蒸留水中の白い浮遊物は, (3) 式の反応により

Table 2. Apparent rate constants of reaction at 1 250°C

Mass of sample (g)	Apperent rate constant (min <sup>-1</sup> )
5	2.7×10 <sup>-3</sup>
10	1.5×10 <sup>-3</sup>
30	5.8×10 <sup>-4</sup>

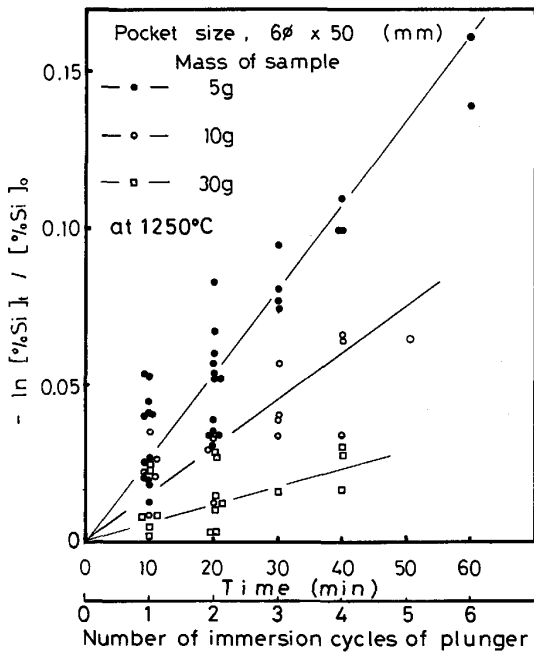


Fig. 9. First order plots for silicon contents in molten iron in the case of 6 mm in diameter and 50 mm in depth of plunger pocket.

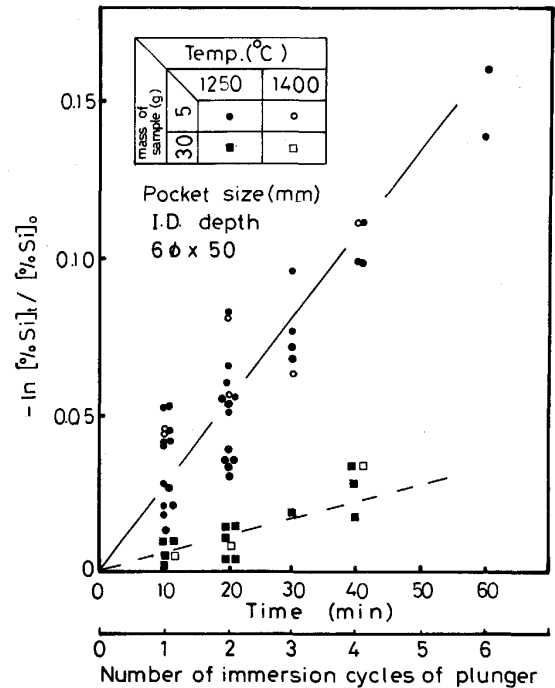
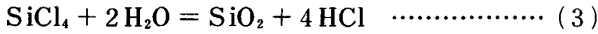


Fig. 10. First order plots for silicon contents in molten iron in the case of different weight of sample and temperature.

発生した SiO<sub>2</sub> であると思われる。



4.2 反応速度

珪素濃度とプランジャー投入中の時間との関係は多少のばらつきはあるものの、Fig. 9 に示すように(4)式の関係で整理できた。

$$-\ln \frac{[\%Si]_t}{[\%Si]_0} = k't \quad (4)$$

ここで、*k'* は単位を min<sup>-1</sup> とする見かけの反応速度定数、 $[\%Si]_t$  は単位を min とする時間 *t* における試料中の珪素濃度、 $[\%Si]_0$  は試料の初期珪素濃度である。

Fig. 9 は内径 6 mm、深さ 50 mm のポケットを持つプランジャー、すなわち標準プランジャーを 1250°C の溶鉄に投入した場合の時間と  $-\ln [\%Si]_t / [\%Si]_0$  の関係を、溶鉄試料重量をパラメーターとして示したものである。この直線の傾きは溶鉄の試料重量が大きくなると小さい値となつている。この図から、FeCl<sub>2</sub> の投入量をさらに増加させると  $[\%Si]_t$  は本実験結果の最小到達値である 0.53% よりさらに小さくできることが推定される。この傾きを見かけの一次反応の速度定数として Table 2 にまとめた。

この見かけの反応速度定数と試料重量の関係は(5)式として記述できる。

$$\log k' = -0.81 \log W_s - 0.20 \quad (5)$$

ここで、*W<sub>s</sub>* は溶鉄試料重量で単位は g である。(4)と(5)式から反応速度式を(6)式として与えることができる。

$$-\ln \frac{[\%Si]_t}{[\%Si]_0} = \frac{0.63}{W_s^{0.81}} t \quad (6)$$

4.3 反応速度定数におよぼす温度の影響

Fig. 10 は、温度と溶鉄試料重量をパラメーターとした珪素濃度に関する見かけの一次反応プロットである。プランジャーは内径 6 mm、深さ 50 mm の標準寸法である。白抜き印は 1400°C、黒印は 1250°C の場合である。また、丸印と三角印はそれぞれ試料重量が 5 g と 30 g を示している。この図では、見かけの反応速度定数に試料重量の相違は明確に出ているが、温度の効果を積み取することはできない。

反応式が(4)式で与えられる場合、反応の律速段階は化学反応速度か物質移動速度のいずれかにある。本研究では律速段階の検証を行っていないので、見かけの反応速度定数が温度に依存しない理由を明確にはできないが、次の二つのうちのいずれかであろう。

(1) SiCl<sub>4</sub> の標準生成自由エネルギーは温度が高くなると大きくなる。すなわち、温度が高くなるにつれ、Si の化学反応あるいは物質移動の駆動力は減少する。一方、

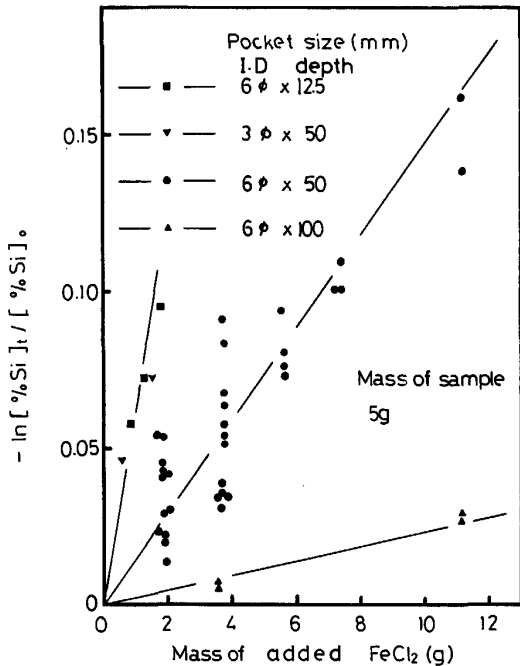


Fig. 11. Relationship between ratio of silicon content at time *t* to initial silicon content and mass of added FeCl<sub>2</sub> in the case of sample weight of 5 g at 1250°C.

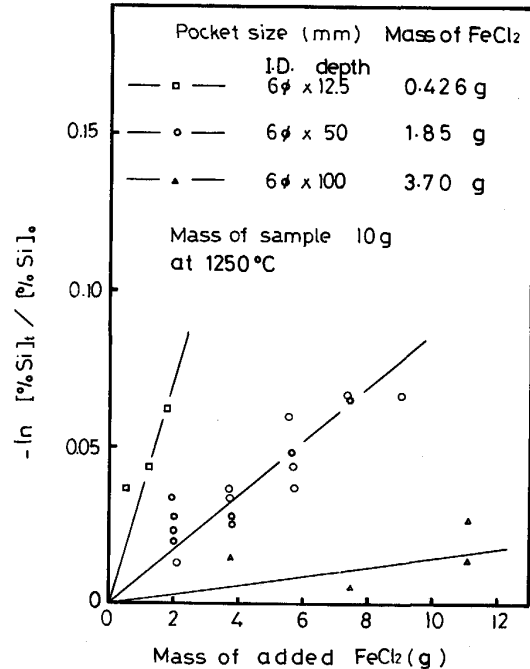


Fig. 12. Relationship between ratio of silicon content at time *t* to initial silicon content and mass of added FeCl<sub>2</sub> in the case of sample weight of 10 g at 1250°C.

化学反応速度定数または物質移動速度定数は温度が高くなると大きくなるので、駆動力の減少と速度定数の増大が相殺して、Si の塩化反応の見かけの反応速度定数に温度の影響が現れない。

(2) FeCl<sub>2</sub> が気化熱を奪うために反応界面の温度が低下し、バルクの温度とは異なつたほぼ一定の値となつている。

4.4 FeCl<sub>2</sub> の利用効率

Fig. 11 は溶鉄試料重量が 5 g, 反応温度が 1250°C の場合の投入 FeCl<sub>2</sub> の積算量と  $-\ln [\%Si]_t / [\%Si]_0$  の関係をとつたものである。一定時間ごとに一定量の FeCl<sub>2</sub> を投入したので、投入 FeCl<sub>2</sub> 積算量と時間が比例し、この関係は一回当たりの FeCl<sub>2</sub> 投入量で層別される(7)式でも記述できる。

$$-\ln \frac{[\%Si]_t}{[\%Si]_0} = \eta' W_f \dots\dots\dots (7)$$

ここで、W<sub>f</sub> は投入された FeCl<sub>2</sub> の積算重量、η' は直

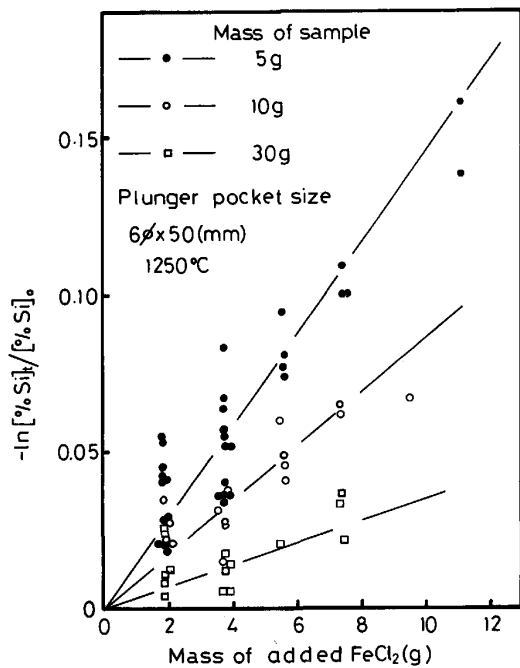


Fig. 13. Relationship between ratio of silicon content at time *t* to initial silicon content and mass of added FeCl<sub>2</sub> in the case of various sample weights at 1250°C.

Table 3. Reaction ration of Si per unit FeCl<sub>2</sub> weight, η'(1/g), at 1250°C.

Size of plunger (mm) I. D. × depth	Mass of samples (g)		
	5	10	30
6 × 12.5	0.065	0.035	—
3 × 50	0.065	—	—
6 × 50	0.0145	0.0086	0.0035
6 × 100	0.0026	0.0014	—

線の傾きである。この直線の傾き η' は、投入 FeCl<sub>2</sub> 単位重量当たりの Si の反応率を示すものである。

Fig. 12 には同様に溶鉄試料重量 10 g の場合を示した。Fig. 11 および 12 では、試料重量が一定の場合には一回当たりの投入 FeCl<sub>2</sub> 量が多いと η' が小さくなることが示されている。FeCl<sub>2</sub> の一回の投入量が多いと η' が小さくなるのは、FeCl<sub>2</sub> が未反応のまま吹き抜けてしまうことによるものと考えられる。

Fig. 13 は、FeCl<sub>2</sub> の一回当たりの投入量を一定にして、試料重量の効果を見たものである。試料重量が大きくなると η' が小さくなることが示された。Fig. 11 から 13 で求めた η' の値を Table 3 に示す。

Fig. 14 に一回投入する FeCl<sub>2</sub> の重量 W<sub>p</sub> をパラメーターにして、η' と W<sub>s</sub> の関係を両対数グラフにしたところ、傾きの等しい 3 本の直線が得られた。ただし、W<sub>p</sub>, W<sub>s</sub> とともに単位は g である。この直線は(8)式としてまとめることができる。

$$\log \eta' = -0.81 \log W_s + \log \eta'' \dots\dots\dots (8)$$

ここで log η' は Y 軸の切片であり、η'' は試料重量 1 g のときの投入 FeCl<sub>2</sub> 単位重量当たりの Si の反応率である。ln η'' と W<sub>p</sub> の関係は Fig. 15 のように直線で示すことができた。この直線は次のように記述できる。

$$\ln \eta'' = -W_p - 1.05 \dots\dots\dots (9)$$

(8) と (9) 式を用いて(7)式から η' を消去すると(10)式となる。

$$-\ln \frac{[\%Si]_t}{[\%Si]_0} = \frac{\exp(-W_p - 1.05)}{W_s^{0.81}} W_f \dots\dots\dots (10)$$

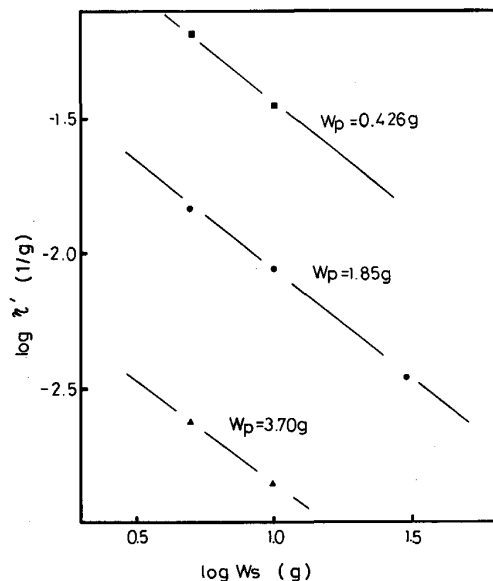


Fig. 14. Relationship between reaction ratio of Si per unit FeCl<sub>2</sub> weight, η', and mass of sample at 1250°C.

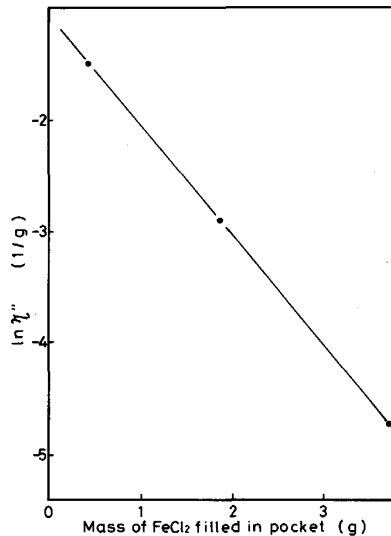


Fig. 15. Relationship between  $\eta'$  at sample weight of 1g,  $\eta'$ , and mass of FeCl<sub>2</sub> filled in plunger pocket at 1 250°C.

(10)式は  $\eta'$  を大きくするためには、 $W_p$  を無限小に、 $W_s$  を無限大にすればよいことを示している。すなわち、できる限り小さな形状の FeCl<sub>2</sub> を大きな容器に投入すれば良いということであり、粉体のインジェクションが最も好ましい、ということになる。

ここで、(10)式にしたがつて、0.3% Si の鉄鉄 10g を 0.1% Si まで脱珪するのに必要な FeCl<sub>2</sub> の量を求める。  $W_s=10$  g,  $W_p=0$ , [%Si]<sub>0</sub>=0.3, [%Si]<sub>t</sub>=0.1 とすると、 $W_f=20.3$  g となる。すなわち、脱珪すべき溶鉄の 2 倍の脱珪剤が必要となる。このとき脱珪に利用される FeCl<sub>2</sub> は、投入されたもののうちの 0.9% である。

さらに  $W_s=200$  g とすると  $W_f=229$  g, すなわち、脱珪すべき溶鉄の 1.1 倍の脱珪剤が必要となる。このとき脱珪に利用される FeCl<sub>2</sub> は、投入されたもののうちの 1.6% である。

この実験結果から推定した脱珪剤の量はいかにも多いように見える。しかし、未反応の FeCl<sub>2</sub> と生成した SiCl<sub>4</sub> は沸点の差を利用して分離することができるので、未反応の FeCl<sub>2</sub> は循環させて何回でも繰り返し使用ができる。しかし、循環させる際のエネルギー損失を最小限にする工夫が必要である。

#### 4.5 反応率向上のための検討

(2)式が示すように、この反応は体積減少型の反応で

ある。したがって、ルシャトリエの法則から全圧が大きい方が反応は右方向に進行しやすい。また、この反応は発熱反応であるので<sup>1)</sup> 温度の低い方が反応にとって有利であることが考察される。

以上は、反応率を向上させるには、可能なかぎり低い温度で操業し、また、溶鉄の底から FeCl<sub>2</sub> を吹き込むようにするとよいことを示している。

また、(10)式の  $W_s$  のべき数を小さくするような反応条件を作ることができれば必要 FeCl<sub>2</sub> 量を小さくすることが可能である。

## 5. 結 言

黒鉛製のプランジャーに粉末の FeCl<sub>2</sub> を充填し Si を含有する炭素飽和溶鉄中に投入することにより脱珪のできることを明らかにした。

この脱珪反応は次のような特徴をもっている。

- 1) 反応は見掛け上溶鉄中の Si 濃度の一次反応として記述できる。
- 2) 反応速度は試料重量の逆数にほぼ比例する。
- 3) 反応速度には温度の影響が見られない。
- 4) 溶鉄単位重量当たり投入する FeCl<sub>2</sub> の量は粉末インジェクションを行い、かつ溶鉄重量を大きくすると少なくできることを考察した。

本研究の一部は、昭和 60-62 年度文部省科学研究費補助金(一般研究 C)を受け、また、千葉工業大学学生、和田尚行(現、古河鋳業(株))、竹村元洋(現、(株)エヌデーシ)、高田篤(現、自動車鑄物(株))、の諸君の協力の下に行われた。記して謝意を表する。

## 文 献

- 1) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag (1973)
- 2) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, 65 (1979), S 737
- 3) 向井達夫, 福田正博, 後藤裕規, 和田 要: 鉄と鋼, 67 (1981), S 935
- 4) 福地 慎: 公開特許公報 昭 47-15320
- 5) 遠藤公一, 金子敏行, 溝口庄三: 公開特許公報 昭 58-126916
- 6) C. J. OSBORN: J. Met. Trans. AIME, 188 (1950), p. 862
- 7) H. H. KELLOGG: J. Met. Trans. AIME, 230 (1964), p. 862
- 8) H. VILLA: Thermodynamic Data of the Metallic Chlorides, J. Soc. Chem. Ind. Suppl. Iss. No. 1, S9-s-17 (1950)
- 9) 岩波理化学辞典第 3 版(玉虫文一, 富山小太郎, 小谷正雄, 安藤鋭郎, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎, 井上敏 編) (1971) [岩波書店]
- 10) 化学辞典(志田正二編集代表) (1981) [森北出版]