

© 1990 ISIJ

論文

黒鉛による酸化鉄系溶融スラグの還元反応

原 茂太*・荻野和巳*

Reduction of Molten Iron Oxide-Based Slags by Solid Graphite

Shigeta HARA and Kazumi OGINO

Synopsis:

The rate of FeO reduction in molten FeO-CaO-SiO₂ slags by graphite is determined by measuring volumes of gas evolved in a temperature range of 1250~1400°C. An X-ray fluoroscopy technique is applied to visualize the appearance of the reaction. The results are summarized as follows; (1) formation of foaming layer, which is observed above the dense slag melt after slag-graphite contact, has an incubation period, (2) the rate of the gas evolution becomes maximum when the foaming layer appears (3) the foaming layer as well as the dense slag melt contributes to the FeO reduction and (4) the rate of the FeO reduction strongly depends on activity of FeO in the melt, but the dependency changes when the activity is above 0.8.

Key words: iron oxide; smelting reduction; CaO; SiO₂; foaming; molten slag; X-ray observation; rate.

1. 緒 言

酸化鉄を含むスラグ融体の炭素質還元材による還元反応の速度と機構に関しては、すでに多数の研究者により報告されてきた^{1)~4)}。しかしながら、それらの多くは酸化鉄濃度が10 mass%以下と低い場合^{1)~8)}が多く、酸化鉄濃度の高い融体の還元反応を取り扱った研究^{9)~14)}は比較的少ない。また、溶融酸化鉄系スラグの還元プロセスにおいては、反応により発生するCOを主成分とするガスにより融体の泡立ち現象が観察される。このような泡立ちスラグ層の反応に対する関わりについては、ほとんど知られていない。そこで、本報では、酸化鉄を主成分とする融体と黒鉛を反応させた場合の透過X線による反応状況の観察と反応の速度を測定から、この泡立ちスラグ層の還元反応への寄与の検討を行った。

2. 実 験

2.1 透過X線を用いる還元反応の直線観察

装置の概略をFig. 1に示す。装置は炉体部分、X線源および透過X線の検出部分よりなり実験の一部では透過したX線像を写真撮影し、他の場合ビデオカメラで撮影すると共にモニターテレビの像として観察した。X線源は回転陰極を持つ医療用のX線装置である。実験手順を示すと次のようである。アルミナ製のタンマン管

(Al₂O₃>99.7%, 内径20 mmφ, 高さ120 mm)に通常25 gの酸化鉄系スラグを入れ、アルゴン気流中で測定温度まで昇温し、次いで直径6.15 mmφの分光分析用の黒鉛棒をタンマン管底部に達するまで浸漬し、反応を開始させた。反応の進行につれてX線を照射してフィルム上に反応状況を記録すると共に反応の進行状況をモニターテレビの画面上にて観察した。温度はるつば底面にあるW5%Re/W26%Re熱電対を用いて測定した。

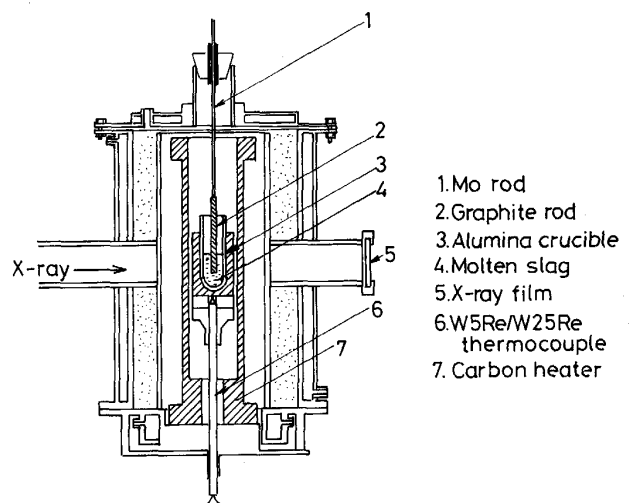


Fig. 1. Apparatus for observation of slag-graphite reaction by X-ray fluoroscopy.

平成元年6月9日受付 (Received June 9, 1989)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

2.2 還元反応に伴うガスの生成速度の測定

酸化鉄系スラグ融体と黒鉛を接触させた場合、発生するガスの体積を Fig. 2 に示す装置で計測し、反応時間の経過に伴うガス発生速度の変化を求めた。測温はX線観察と同じアルミナ製のタンマン管の底部に置いた Pt6%Rh/Pt30%Rh 熱電対によった。還元材もX線観察

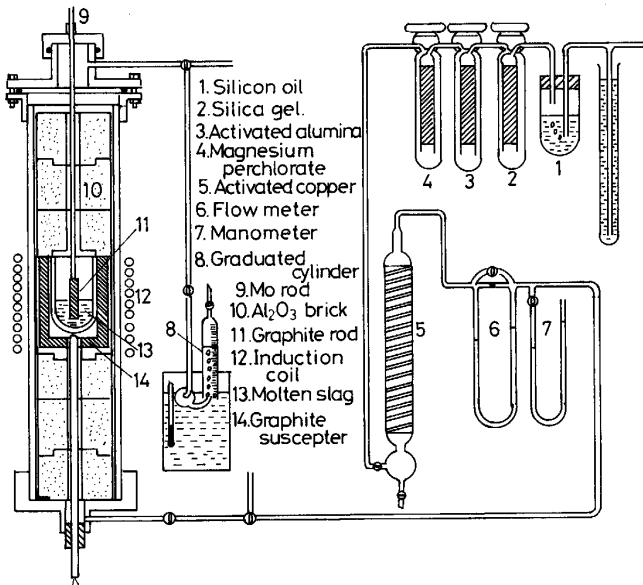
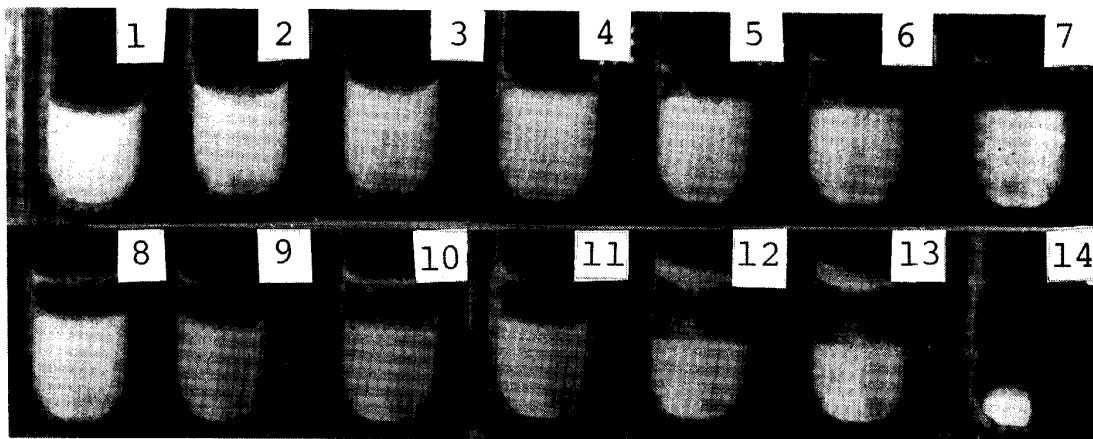


Fig. 2. Apparatus for measurement of gas evolution rate during slag-graphite reaction.

の場合と同じものである。スラグの密度を考慮してスラグ浴の深さが約 45 mm になるように、タンマン管には 48~51 g の試料を秤量して装入した。次いで、浄化アルゴン雰囲気下で昇温し、スラグ試料が溶融後所定の温度に到達すると温度調節装置を用いて炉内温度を一定に保持した。炉内温度が安定すると、アルゴンガスの流入を止め、3 min 間隔で 15 min 発生するガス量を測定した。この場合、観察される 2~3 cc/min のガス発生は発熱体である黒鉛と周囲の耐火物との反応により生成されたものと考え、ブランク値として測定値から差し引いた。次いで、黒鉛棒をスラグ浴内に一定の深さだけ浸漬し、ガス発生量を 3 min 間隔で 60 min にわたり測定した。また、実験前後における、スラグの重量変化および黒鉛棒の減少量を測定した。

2.3 スラグ試料の調整

試料は試薬級のしゅう酸第一鉄を空气中で加熱分解して得たヘマタイトと炭酸カルシウムを加熱分解して得た石灰および無水珪酸を所定量配合し、鉄るつぼ中で溶融し作成した。溶融した試料は鉄板上で急冷し、一部試料では化学分析でその組成を求めた。配合組成に対して酸化鉄の分析濃度は最大 2% 程度の増加を示したが、この影響はそれほど大きくないとしてスラグ組成はすべて配合組成で表示した。



Slag: FeO-25%SiO₂ (25.5g)
Temperature : 1350°C

1. Graphite rod
2. Alumina crucible
3. Iron particle
4. Foamed slag layer
5. Dense slag melt
6. Carbon saturated iron

Photo. 1. X-ray photographs observed during the reduction of iron oxide-25 mass%SiO₂ melt by solid graphite.

3. 実験結果および考察

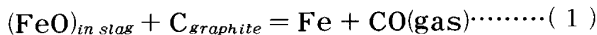
3.1 黒鉛による酸化鉄の還元反応の直接観察

Photo. 1 は FeO-25 mass% SiO₂ スラグと黒鉛棒を 1350°C で接触させた場合の透過 X 線写真の例を示す。黒鉛棒を浸漬して 5 min 後ではスラグ相の上には泡立ち層はまだ形成されていないが、約 10 min 経過するとスラグは泡立ち始め、るつば底部に固体の金属粒が形成されるのが見られる。15~20 min 経過すると泡立ち層の高さは徐々に増加し、泡立ち層の上面に金属粒に富む層が認められる。40 min 経過するとるつば底部に堆積した金属と黒鉛棒との反応により炭素飽和鉄が形成され、その界面からもガス発生が見られる。そして、泡立ちスラグ層の高さも増加する。61 min 経過すると形成された炭素飽和鉄とスラグ間の反応による急激なガス発生によりスラグ相はるつば上部に吹き飛ばされて視界から消えて、炭素飽和鉄のみが取り残されている。

以上は黒鉛棒をるつばの底まで装入した場合であるが黒鉛棒の浸漬深さが浅い場合には、底部には炭素飽和鉄の形成は無く、スラグ相の吹き上がりも観察されない。るつば上部の泡立ち層の上面とるつば底部に金属粒が堆積してゆくのが見られる。また、緻密なスラグ相内を気泡がゆっくり上昇しているのが見られる。FeO-CaO-SiO₂ スラグと黒鉛の反応の場合でも、ほぼ同様な経過を取って反応が進行するのが観察された。反応の観察で特徴的なことは、反応初期における泡立ち層の形成には時間的な遅れが観察されることである。後に示すように還元反応に伴うガス発生速度は反応初期では遅く、次いで増加し極大値に達し、さらに減少するという経過を取る。このような反応初期におけるガス発生速度の遅れは泡立ち層の形成過程と良く対応している。

3.2 黒鉛による酸化鉄の還元反応に伴うガスの発生速度に及ぼす泡立ち層の寄与

反応前後において測定される黒鉛棒の重量減少量とスラグ試料の重量減少量との関係を Fig. 3 に示す。このように試料および黒鉛棒の減少量は次の反応式(1)により計算される化学量論的關係を満たしていると思われる。



黒鉛棒の減少量と発生ガス量との間にも Fig. 4 に示すように式(1)の關係が成立している。佐々木ら¹³⁾¹⁴⁾によれば、溶融酸化鉄の固体炭素による還元反応は次の反応過程を通して進行する。

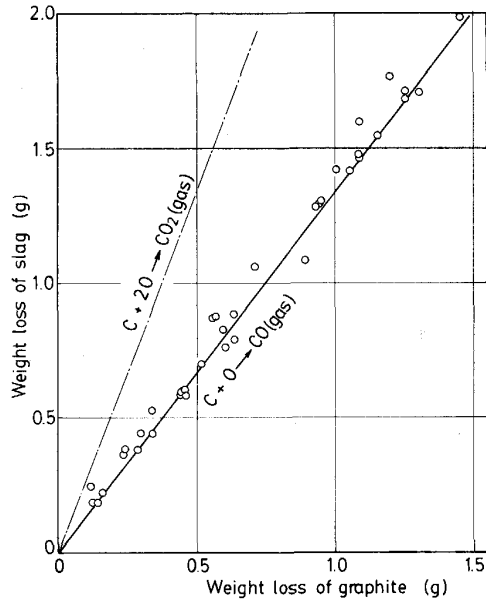
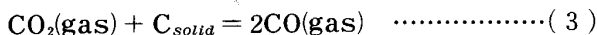
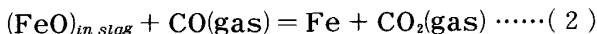


Fig. 3. Relation between weight loss of graphite rod and that of slag after slag-graphite reaction.

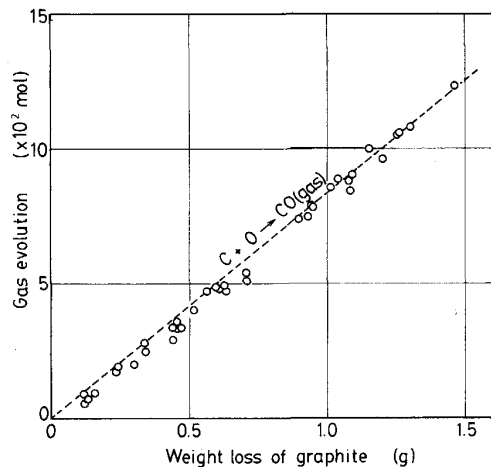


Fig. 4. Relation between weight loss of graphite and total gas evolution after slag-graphite reaction.

酸化鉄の固体炭素による還元反応は DAVIS ら¹¹⁾により提案されているように反応(1)で表されるのではなく、酸化鉄融体と固体炭素の間に形成されるガス層を通して酸素が移動すると考えた。そして、反応容器として黒鉛を用いた場合に見られる見掛け上(1)式により与えられる化学量論的關係は、ガスと融体との界面において反応(2)により CO₂ ガスが生成されたとしても、スラグ融体より上部において CO₂ ガスと黒鉛容器との反応(3)が起り、ほとんど完全に CO ガスに変えられることから、生成するガスとしては CO ガスのみが検出されるのではないかと考えた。本実験では、Fig. 3.4

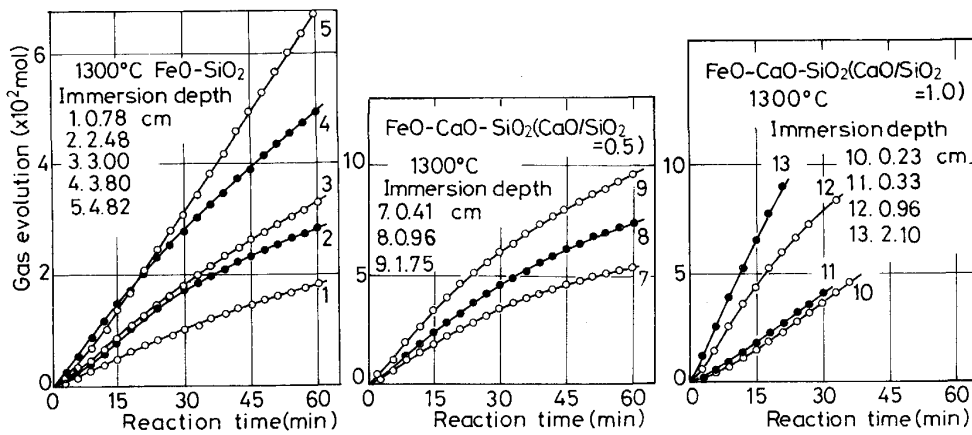


Fig. 5. Examples for change of total gas revolution with time under various immersion depth of graphite rod in melt.

に示すように(1)式の化学量論的關係を満たしながら反応が進行するように見えるのは、発生するガスが反応系外で黒鉛と接触し得る機会があることから生じているものとも考えられる。しかしながら、本実験では、(1)式による關係を満たしているため、反応が定常状態で行うとすれば、見掛けの黒鉛の燃焼速度は酸化鉄系融体中の酸素の反応による除去速度と一致することとなる。70 mass% FeO を含む融体が 1300°C で黒鉛と接触した場合、ガス発生量の時間的な変化を Fig. 5 に示す。ガスの生成量は黒鉛棒の浸漬深さとスラグ組成により変化することがわかる。Fig. 6 には、FeO-30 mass% SiO₂ スラグを 1300°C で黒鉛と接触させた場合のガス発生速度の時間変化の例を示す。いずれの場合でも、ガスの発生速度は反応初期には小さく、10~15 min 後にガスの発生速度は極大値を取り、次いで時間の経過とともに減少する傾向を持つ。この反応初期におけるガス発生速度の遅れは、透過X線観察によるスラグ泡立ち層の形成過程と対応している。また、反応後期におけるガス発生速度の減少は後述のように反応に伴う黒鉛棒の半径の減少による反応界面積の減少によるものと考えられる。

今、ガス発生量が反応界面積 A に比例するとすれば、反応界面積は黒鉛棒の浸漬深さ L と比例する。

$$A = 2\pi rL \quad \dots\dots\dots(4)$$

黒鉛棒の半径 r は反応の進行に伴って減少し、反応界面積は変化する。(黒鉛棒の底面の反応への寄与も予測されるが、実験後の観察で、黒鉛棒の長さ方向の減少が見られないのでこの寄与は無いものとした)。反応時間 t における黒鉛棒の半径 r は発生する CO ガス量から(5)式を用いて計算することができる。

$$r^2 = r_0^2 - N_{CO}W_C / \pi L\rho_C \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 r_0 は浸漬前の黒鉛棒の半径 (0.3075 cm), L

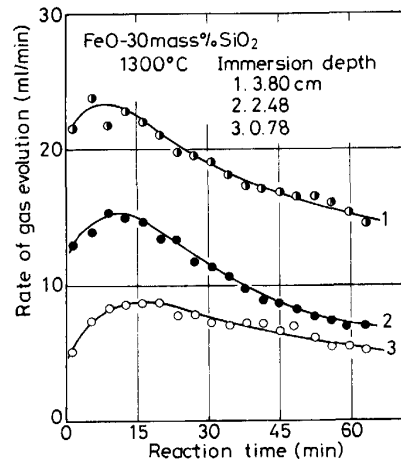


Fig. 6. Examples for change of rate of gas revolution with time under various immersion depth of graphite rod in melt.

は黒鉛棒の浸漬深さ (cm), N_{CO} は時間 t までに発生した CO ガス量 (mol) そして W_C と ρ_C は黒鉛の原子量 (12.01) と黒鉛棒の密度 (1.61 g/cm³) である。(5)式により計算される黒鉛棒の半径の時間変化の例を Fig. 7 に示す。計算上の黒鉛棒の半径の減少速度は、黒鉛棒のスラグ融体への浸漬深さがごく浅い場合には深い場合に比較して、速いことが見出される。また、ガス発生量の多い場合 (Fig. 7(b)) 計算上の黒鉛棒の減少速度は反応時間の増加と共にむしろ増加する。ガス発生量および反応終了後試料の減少量から求められる還元反応前後の酸化鉄の減少量は 2~4% あり、酸化鉄濃度の減少に伴い反応速度はむしろ増加するという結果となる。実験終了後の黒鉛棒の観察によれば、黒鉛棒の直径の減少の様子には特徴があり、下部の直径減少量の大きい部分と減少量の比較的小さい上の部分とが明確に区別された。これは、透過X線観察による黒鉛棒が緻密なスラグと接

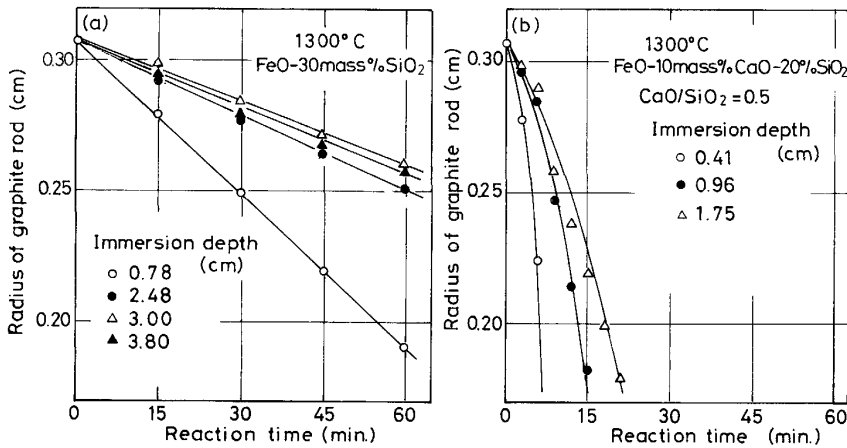


Fig. 7. Examples for change of radius of graphite rod with immersion depth of the rod in melt.

触している部分と泡立ちスラグ層と接する部分とに対応しており、緻密な下部のスラグ相のみならず、反応から生成されるガスにより泡立っている層も黒鉛との還元反応に寄与することを示唆している。したがって、Fig. 7の結果は黒鉛棒と緻密なスラグと接触している部分のみが反応界面であるとして、黒鉛棒のスラグ融体中への浸漬深さとしてこの部分の長さ L を用いたことから生じたものだと考えられる。そこで、泡立ち層の還元反応への寄与について検討をした。

黒鉛棒の浸漬深さが異なっても、黒鉛棒が同一組成の融体と接しているため、黒鉛棒の半径の減少速度は深さ方向では変化しないと考えられる。したがって、見掛け上、深さにより減少速度が変化するのは、泡立ち層と黒鉛との接触部分の還元反応への寄与によると考えた。そこで、式(5)の黒鉛棒の浸漬深さ L に対して、泡立ち層の反応に対する寄与分として L_0 (以下に有効泡立ち高さと呼ぶ) を加え、異なる L を持つ実験結果を組み合わせて、見掛けの減少速度が浸漬深さに依存しないように L_0 の値を定めた。得られた L_0 の値の L による変化の一例を Fig. 8 に示す。求められた L_0 の値は、単位時間当たりのガス発生量は L の増加と共に増すにも関わらず、浸漬深さがごく浅い場合を除き、 L の値にはほとんど依存しない。またこの L_0 の値を加味した黒鉛棒の浸漬深さ ($L+L_0$) を用いて式(5)から再計算される黒鉛棒の半径の時間による変化の一例を Fig. 9 に示す。このように黒鉛棒の浸漬深さを選ぶと反応の間の融体中の酸化鉄濃度の変化がそれほど大きく無いことから、黒鉛棒の半径減少速度は融体の組成と温度が一定であれば、ほぼ一定値をとる結果を得た。この手法により決定された黒鉛棒の減少速度と有効泡立ち高さ L_0 の値を Table 1 に示す。 L_0 の値は温度とスラグ組成により変化する。

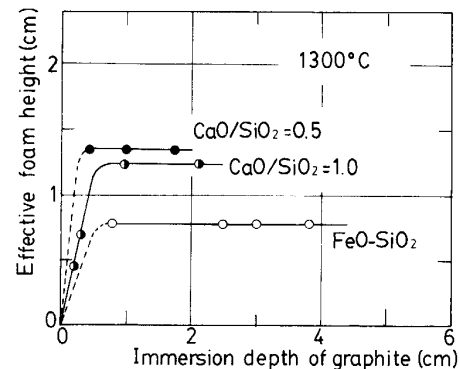


Fig. 8. Change of effective foam height with immersion depth of graphite in melt.

FeO-CaO-SiO₂ 系スラグ融体を Ar ガスにより泡立たせた場合、泡立ち高さはガスの流量の増加と共に増し、泡の寿命は原子比 O/Si < 3.5 以下になると急激に増加することを以前の報告で示した¹⁵⁾。本実験の試料の組成は O/Si = 3.6~8.1 の範囲にあり、不活性ガス吹込みの場合ではむしろ泡の寿命の低い組成にある。したがって、このように酸化鉄含有量の高い融体では、泡そのものの寿命は短い、反応に伴うガス発生速度が非常に大きいことから融体の泡立ちが観察されるものだと考えられる。佐々木ら¹⁴⁾の固体炭素による FeO-CaO-SiO₂ 系融体の還元実験によれば、純酸化鉄融体に比較して三元系融体は泡立ちやすく、また反応初期における見掛け反応速度は純酸化鉄融体より三元系融体の方が速いのは泡立ちによる反応界面積の増加と関わっていることを示唆した。本結果は泡立ち層の反応への寄与を考慮すると、CaO/SiO₂ 比が増加すると緻密なスラグ相と黒鉛との界面での反応速度は増加することを示している。また、反応速度が増加すると有効泡立ち高さ L_0 の値も増す傾向を示す。この L_0 の持つ意味については必ずしも明確ではないが、単に泡立ちの高さそれ自体を表すの

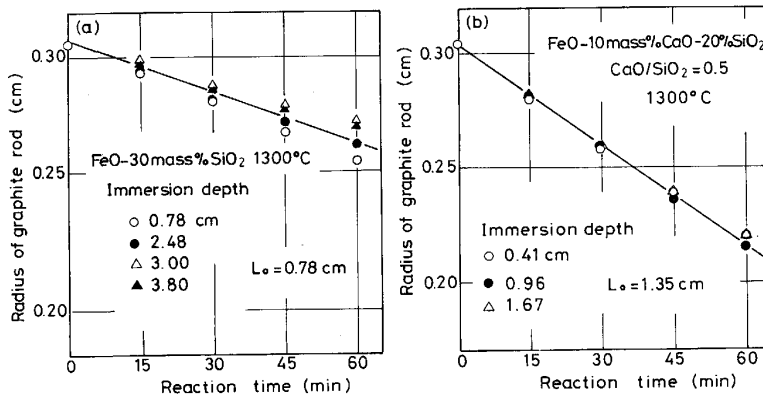


Fig. 9. Examples for change of radius of graphite rod with time under a consideration of effective form height of foamed slag layer.

Table 1. Rate of oxygen removal from iron oxide based melts during reduction by solid graphite.

Melt (mass%)	Reducing reagent	Temperature (°C)	Reduction rate of radius of graphite rod (cm/min)	Effective foam height L_0 (cm)	Rate of oxygen removal n_{O_2} (mol/cm ² min)	Reference
FeO-35SiO ₂	Graphite	1300	6.0×10^{-4}	0	0.8×10^{-4}	Present work
FeO-30SiO ₂	Graphite	1250	6.6×10^{-4}	0.75	0.9×10^{-4}	
FeO-30SiO ₂	Graphite	1300	7.6×10^{-4}	0.78	1.1×10^{-4}	
FeO-30SiO ₂	Graphite	1400	9.6×10^{-4}	0.81	1.3×10^{-4}	
FeO-25SiO ₂	Graphite	1300	12.8×10^{-4}	0.61	1.7×10^{-4}	
FeO-15SiO ₂	Graphite	1300	15.8×10^{-4}	0.51	2.1×10^{-4}	
FeO-10CaO-20SiO ₂	Graphite	1300	15.3×10^{-4}	1.35	2.0×10^{-4}	
FeO-10CaO-20SiO ₂	Graphite	1400	16.6×10^{-4}	1.50	2.2×10^{-4}	
FeO-8.3CaO-16.6SiO ₂	Graphite	1320	25.0×10^{-4}	2.00	3.4×10^{-4}	
FeO-15CaO-15SiO ₂	Graphite	1300	55.8×10^{-4}	1.24	7.4×10^{-4}	
FeO-12.5CaO-12.5SiO ₂	Graphite	1340	55.3×10^{-4}	1.66	7.4×10^{-4}	
Wüstite	Carbon	1400			15×10^{-4}	SASAKI, SOMA ¹⁷⁾
Wüstite	CO gas	1450			7.5×10^{-4}	TSUKIHASHI <i>et al.</i> ¹⁶⁾
Wüstite	CO gas	1400			7.5×10^{-4}	NAGASAKA <i>et al.</i> ¹⁸⁾
FeO-5~10SiO ₂	Graphite	1400			15.7×10^{-4}	DAVIS <i>et al.</i> ¹¹⁾
FeO-10SiO ₂	Graphite	1400			10×10^{-4}	SASAKI <i>et al.</i> ¹²⁾
FeO-20SiO ₂	Graphite	1400			3×10^{-4}	SASAKI <i>et al.</i> ¹²⁾
FeO-30SiO ₂	Graphite	1400			1×10^{-4}	SASAKI <i>et al.</i> ¹²⁾

ではなくて、泡立ち層内におけるスラグの存在割合とも関係するものと考えられ、形式的には、スラグバルクのうち厚さ L_0 だけのスラグ相が泡立っているとも考えられる。ガス吹込みによるスラグ融体の泡立ち現象では、観察される泡立ち高さはガスの流量の増加と増すので¹⁵⁾、本研究で得られる L_0 の値は FeO-SiO₂ 系より FeO-CaO-SiO₂ 系融体の方が高いが、ガスの発生速度 n_0 で有効泡立ち高さ L_0 を除して、同一のガス発生速度の場合について泡立ち層の還元反応への寄与を評価すれば、FeO-SiO₂ 系融体中の SiO₂ を CaO で置換すると泡立ち層の寄与はむしろ減少することとなる。

3.3 酸化鉄系スラグ黒鉛による還元速度

既に述べたように、見掛け上、式(1)の関係が満たされているので、融体への黒鉛棒の浸漬深さを $L+L_0$ としてガス発生量から(5)式で算出される黒鉛棒の半径の減少速度から融体中の酸化鉄の還元速度を計算することができる。単位時間あたり、単位面積 (1 cm²) を通しての黒鉛の燃焼速度 J_c は次式となる。

$$J_c = -(dR/dt) \rho_c / W_c \text{ (mol/cm}^2 \text{ min)} \dots\dots (6)$$

黒鉛の燃焼量と酸素の除去量との間には等量関係が成立するので、これは酸化鉄より酸素の除去速度に等しい。スラグ融体の組成とその密度の値²⁰⁾と用いて得られる融体中の FeO 濃度と(6)式より計算される 1300°C における酸素の除去速度と融体中の FeO 濃度との関係を Fig. 10 に示す。酸素の除去速度に対しては融体中の酸化鉄濃度だけでなく、スラグの塩基度 (CaO/SiO₂) の寄与が大きいことを示している。FeO-30%SiO₂ スラグについて、酸化鉄の還元速度(融体より酸素の除去速度)の温度変化から計算されるこの系の反応の見掛けの活性化エネルギー約 13 kcal/mol は同じ組成の佐々木らの報告値¹⁴⁾とほぼ対応する。また、本測定 FeO-15 mass% SiO₂ と 30 mass% SiO₂ の試料についての CO ガスの発生速度の値 0.27×10^{-3} と 0.13×10^{-3} mol/cm²min は、佐々木らによる 1400°C における FeO-(10~30 mass%)SiO₂ 融体についての値 $1 \times 10^{-3} \sim 0.10 \times 10^{-3}$ mol/cm²min と良い一致を示す。なお、Fig. 10 で Wüstite

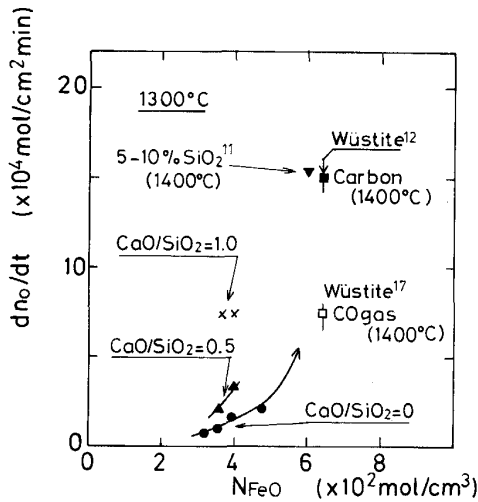


Fig. 10. Relation between rate of oxygen transfer from melt to gaseous phase and concentration of iron oxide in the melt at 1300°C.

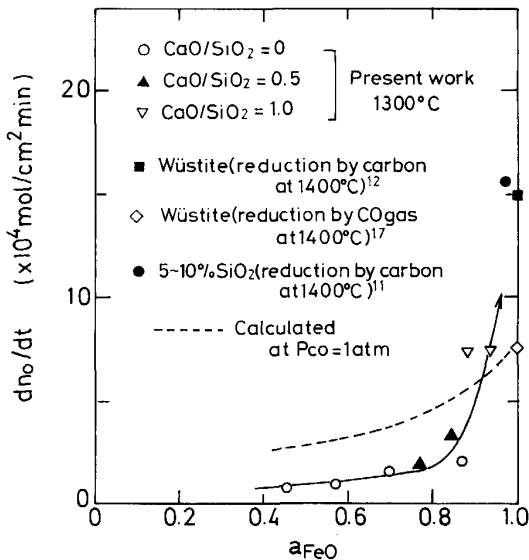


Fig. 11. Relation between rate of oxygen transfer from melt to gaseous phase and activity of iron oxide in the melt at 1300°C.

の黒鉛による還元速度は、佐々木ら¹⁴⁾の1400°Cでの測定値を、またCOガスによるWüstiteの還元速度は月橋ら¹⁶⁾および長坂ら¹⁷⁾¹⁸⁾の1400°Cにおける値を示している。このように黒鉛による酸化鉄系融体の還元速度は、本測定のようにFeO濃度が70mass%近傍の組成では、酸化鉄の濃度よりも融体のCaO/SiO₂比により大きく依存している。他方、須賀田ら¹⁰⁾の固体炭素による酸化鉄系融体の還元速度の測定によれば、反応速度は融体中の酸化鉄の活量と関わっている。本結果を同様に活量¹⁹⁾により整理してFig. 11に示す。酸化鉄の活量の低い場合には、還元速度は融体中の酸化鉄の活量

に比例して増加する傾向を示すが、活量の値が約0.8近傍からは反応速度は活量に比例せず急速に増加する。このことは活量値が約0.8近傍から反応の律速度過程が変化することを示唆している。今、(1)式で示される反応が定常状態で進行している場合、反応は次の素過程より成り立っていると考えられる。(I)黒鉛と気相間での反応(3)による黒鉛の燃焼過程(II)反応により生成されるCOガスの酸化鉄系スラグ-気相界面への移動過程(III)スラグ-気相界面における反応(2)による酸化鉄のガス還元過程である。長坂ら¹⁷⁾¹⁸⁾によれば、熔融酸化鉄のCO-CO₂混合ガスによる(2)式による還元反応について、界面化学反応律速の場合のその速度*r*は次式で与えられる。

$$r \text{ (kg/m}^2\text{s)} = k_a(P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2}/K'_c) \dots \dots \dots (7)$$

ここで、*K'*_cはその融体と平衡する気相中のCO₂/CO比を、また*P*_{CO}、*P*_{CO₂}は還元ガス中でのそれぞれの分圧を示している。*k*_aは還元速度定数で、融体の組成特に二価と三価の鉄の存在比と温度の関数として変化する¹⁷⁾¹⁸⁾が、長坂らの*k*_aの測定値から反応過程(I)(II)の速度が十分速くスラグ融体と気相との界面での*P*_{CO}分圧を1気圧と仮定し、1400°Cにおけるスラグ-COガス界面を通しての酸素除去の界面反応速度を求めるとFig. 10の破線となる。このように、酸化鉄の活量の低い場合は計算される界面反応速度は本結果より高く、また酸化鉄の活量の高い場合はむしろ低くなる傾向を示す。この場合、黒鉛とスラグとの界面にはガス気泡相が介在しているので、その界面積の評価が問題となる。酸化鉄のみよりなる融体の還元反応速度が界面における界面反応(3)により支配されているとすれば、ガス気泡相を通じて系外に多量のガスが離脱していることから、界面積は二倍程度増加していると考えられることはそれほど不合理ではない。しかしながら、酸化鉄濃度の低い場合(すなわち酸化鉄の活量の低い場合)に、上記の考えを適用すると計算値と実測値の相違は更に増大する。このことは、酸化鉄活量が低い場合には、反応界面積の増加と考えるよりは、むしろ界面における反応(3)以外の律速過程へと移行していると考えることが、合理的であろうと思われる。とくに、この領域においては酸素の除去速度が酸化鉄の活量と比例関係にあることが特徴的である。この傾向は須賀田ら¹⁰⁾の炭素による酸化鉄系スラグ融体の還元速度の研究においても酸化鉄濃度が低い場合に観察されており、反応によるガス発生が比較的ゆっくりな場合には反応(1)による直接反応が優先的に進行し、ガス気泡相の存在はむしろ反応界面の減少につながるのではないかと推察される。これに対し、酸化鉄の活量が

増加すると黒鉛とスラグとの界面は完全にガス膜にとり囲まれ、ガス相を通じての反応(2), (3)の組合せによる反応が進行する過程に移行するのではないかと予測させるものである。

4. 結 論

FeO-CaO-SiO₂系融体の黒鉛による還元反応を透過X線を用いて観察するとともに、反応に伴うガスの発生量の測定から検討した。結果を以下に要約する。

(1)融体と黒鉛とが接触後、スラグ融体の上部に泡立ち層が形成するのには幾分の遅れがあり泡立ち層の形成時期にガスの発生速度は最大値を取る。

(2)生成されるスラグ泡立ち層はその下部にある緻密な融体相と同様に還元反応に寄与する。

(3)泡立ち層の反応性を加味した有効泡立ち層の高さは融体の組成、温度により異なり、ガスの発生量当たりの有効泡立ち高さは塩基度が低下するほど大きくなる傾向を持つものと考えられる。

(4)融体の還元速度は融体中の酸化鉄の活量に強く依存し活量が約0.8以下ではほぼ活量に比例して変化するのに対して、それ以上活量が増加すると急速にその速度は増加する傾向を示す。

終わりにあたり、実験に協力された池添史明工学士(現:住金物産)、藤真二工学士(現:丸一鋼管)および前田克彦工学士(現:ヨウタイ技研)に深く謝意を表します。

文 献

- 1) W. O. PHILBROOK and L. D. KIRKBRIDE: *Trans. AIME*, **233** (1956), p. 351
- 2) V. V. KONDAKOV and D. I. RYZHONONKOV: *Izv. VUZov., Chern. Met.* (1963) **1**, p. 17
- 3) V. S. SHAVRIN and I. N. ZAKHRON: *Izv. VUZov., Chern. Met.* (1964) **5**, p. 7
- 4) P. M. SHURYGIN, V. N. BORONENKOV, V. I. KRYUK and V. V. REVEBUOV: *Izv. VUZov., Chern. Met.* (1965) **2**, p. 23
- 5) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: *Trans. AIME*, **239** (1967), p. 1007
- 6) S. V. SHANTARIN, O. A. ESIN and V. N. BORONENKOV: *Izv. Akad. Nauk SSSR. Metally* (1968) **5**, p. 18
- 7) F. FUN: *Metall. Trans.*, **1** (1970), p. 2537
- 8) T. E. DANCY: *J. Iron Steel Inst.*, **169** (1951), p. 17
- 9) H. KRAINER, H. P. BEER and H. BRANDL: *Tech. Mitt. Krupp. Forsch.-Ber.*, **24** (1966), p. 139
- 10) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: *鉄と鋼*, **58** (1972), p. 1363
- 11) M. W. DAVIS, C. S. F. HAZELDEAN and P. N. SMITH: *Richardson Conference on Physical Chemistry* (1973), p. 95
- 12) 佐々木康, 岡本恭典, 相馬胤和: *鉄と鋼*, **64** (1978), p. 367
- 13) Y. SASAKI and T. SOMA: *Metall. Trans.*, **88** (1977), p. 189
- 14) 佐々木康, 相馬胤和: *鉄と鋼*, **64** (1978), p. 376
- 15) 原 茂太, 生田昌久, 北村光章, 荻野和巳: *鉄と鋼*, **69** (1983), p. 1152
- 16) 月橋文孝, 加藤公雄, 大塚研一, 相馬胤和: *鉄と鋼*, **68** (1982), p. 750
- 17) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: *鉄と鋼*, **71** (1985), p. 204
- 18) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: *鉄と鋼*, **75** (1989), p. 74
- 19) I. M. DAVIDSON and C. BODSWORTH: *J. Iron. Steel. Inst.*, **195** (1960), p. 163
- 20) K. OGINO, M. HIRANO and A. ADACHI: *Technol. Report Osaka University*, **24** (1974), p. 49