CaO-Al₂O₃-MnO 系スラグの固体炭素による還元速度

下尾 聰夫* 安藤 繁* 木村 弘*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 3 (1984), pp. 285-292

Rates of MnO Reduction from CaO-Al₂O₃ Slags by Solid Carbon

Toshio Shimoo*, Shigeru Ando* and Hiroshi Kimura*

The rate of MnO reduction from CaO-Al₂O₃ slag melted in a graphite crucible as a reductant has been determined. At temperatures between 1823 and 1973 K and under Ar atmosphere, the mass loss was continuously measured by means of thermo-balance.

The mass balance indicated that most of the produced molten manganese was evaporated for slag initially containing MnO less than 8 mass%, and that the rate of MnO reduction was nearly equal to that of Mn evaporation. The reduction rate remained constant in the range of reduction degree from 10 to 60%. It was found that the reduction rate was markedly dependent on the wetting of slag on the graphite crucible wall. In the range of $1.06 < \text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.26$, the reaction was approximately of the first order in regard to the activity of MnO, and the activation energy for reduction was 397 kJ/mol. It was supposed that the reaction proceeded primarily by the direct reduction and the rate was controlled by chemical processes at the slag-graphite interface.

(Received August 22, 1983)

Keywords: slag, graphite crucible, mass loss, thermo-balance, MnO reduction, manganese vapor, reaction mechanism, rate-determining step

I. 緒 言

固体炭素による熔融スラグからの金属酸化物の還元速度についての研究は興味ある問題である。本研究では MnO の還元速度を対象とした。固体炭素によるスラグ中 MnO の還元はフェロマンガンの製造の基礎反応であることから、従来よりこの還元反応についての速度論的研究⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾が行なわれている。しかしそれらの結果は必ずしも一致していないで、特に速度式および律速段階については各研究者間でその見解が大きく相違している。

ところで Mn は蒸気圧の高い元素であり、MnO 還元の際にも Mn 蒸気が活発に発生する。因みにフェロマンガンの製錬過程における Mn 収支によると蒸発損失量は 5~10% 程度に達するとされている⁽⁵⁾。また鉄鋼製錬の分野では高炉下部においてスラグから高 Mn 蒸気が発生し、その一部は滴下する溶銑に吸収されるが、残余はボッシュ、ペリー部で MnO および MnS となり再び降下・循環すると推定されている。すなわち炉下部での高 Mn 蒸気を介したメタルへの Mn 移行および気相脱硫の可能性が指摘されている⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。このようにスラグからの Mn 蒸気の発生は重要な問題であると考えられるが、MnO 還元に関する従来の研究報告ではこの点について十分に検討されていない。

以上の観点より、まず本研究では基礎的な研究として CaO-Al₂O₃-MnO 系スラグを黒鉛のつば中で溶融し、MnO

の還元・蒸発速度を測定するとともに、その反応機構および律速段階について検討した。ここに CaO-Al₂O₃-MnO 系スラグを用いたのは MnO 活量が広い組成域で測定されている⁽⁹⁾ことと珪酸塩スラグの場合と異なって SiO の同時発生を伴わないで結果の処理が簡単になることが主な理由である。

II. 実験方法

実験に供したスラグは試薬特級の CaCO₃、Al₂O₃ および MnCO₃ より溶製したものである。MnO 濃度の影響を調べるために一連のスラグで 40% まで増加させた場合を除いて、スラグの MnO 濃度は 8% 以下である。なおスラグの CaO/Al₂O₃ 比は広範囲に変化させた。

MnO の還元・蒸発量を測定した熱天秤を Fig. 1 に示す。これは化学天秤(秤量 200 g, 感量 0.1 mg)とタンマン炉より構成されている。

スラグ 10 g を装入した黒鉛のつば(内径 16 mm, 深さ 100 mm)を熱天秤に接続後、約 1273 K の温度帯に吊し、吸着した水分および酸素等を除去する。質量減少がほぼ認められなくなった時点で、つばを炉の均熱帯 (1873 K にて ±5 K) に位置せしめる。以後 10 あるいは 20 mg の質量減少が生ずるまでの時間を連続測定した。この測定実施前に空るつばを用いて同一操作を行ない、ブランク値を求め測定値の補正を行なった。ブランク値は $6.7 \times 10^{-4} \sim 1.3$

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

Fig.1 Experimental apparatus.

$\times 10^{-3}$ mg/s の範囲であり、極く微量であった。なお炉雰囲気は Ar とし、炉底より 2.5×10^{-5} m³/s の流量で導入した。測定終了後のつばを炉外に取り出して急冷し、スラグを学振法による分析に供した。

III. 実験結果

熱天秤による系の質量減少の測定例を Fig.2 および 3 に示す。質量減少の経時変化からスラグ-黒鉛間での反応の進行は概ね 3 期に区分できる。初期には反応が漸次活発になるが、この間においてスラグが溶融して所定の温度まで昇温すると推定される。反応が定常的に進行するようになると質量減少がほぼ直線的に推移し、さらに時間が経過すると質量減少が緩慢になる傾向が認められる。

質量減少を生起する主な反応としては MnO 還元反応とスラグへの炭素溶解反応とが考えられる。すなわちスラグがイオン性の融体であることより、下記のカソードおよびアノード反応が同時進行することになる。

ここに本実験温度は 1823 K 以上であるので、金属 Mn は液体状態で存在している。またスラグ中の炭素イオンとしては CaO-Al₂O₃ 2 元系スラグの場合⁽¹⁰⁾と同様に C²⁻ の形態を考えた。総括反応としては MnO 還元および炭素溶解反応はそれぞれ式 (4) および (5) で表わされる。

上記反応の化学量論的關係より求めた式 (6)~(8) の諸関

Fig.2 Mass loss with slag (CaO/Al₂O₃=0.97) - graphite reaction at various temperatures. Fig.3 Mass loss with slag (CaO/Al₂O₃=1.26) - graphite reaction at various temperatures.

係から系の質量減少量 W_{cal} を計算することができる。

$$(\% \text{MnO})_f \times 10^{-2} = \{W_S \cdot (\% \text{MnO})_i \times 10^{-2} - W_{\text{MnO}}\} / [W_S - \{W_{\text{MnO}} + W_C \cdot (M_O - M_C) / M_C\}] \quad (6)$$

$$(\% \text{C})_f \times 10^{-2} = \{W_C - W_S \cdot (\% \text{C})_i \times 10^{-2}\} / [W_S - \{W_{\text{MnO}} + W_C \cdot (M_O - M_C) / M_C\}] \quad (7)$$

$$W_{\text{cal}} = W_{\text{MnO}} \cdot (M_{\text{CO}} / M_{\text{MnO}}) + W_C \cdot (M_{\text{CO}} / M_C) \quad (8)$$

ここに、

(%MnO)_i および (%C)_i: スラグ中の初期 MnO および C 濃度 (mass%)

(%MnO)_f および (%C)_f: 測定終了後のスラグ中の MnO および C 濃度 (mass%)

W_S : スラグの初期質量 (mg)

W_{MnO} : スラグ中の MnO 減少量 (mg)

W_C : スラグへの炭素溶解量 (mg)

M_i : 成分 i の分子量

W_{cal} : 反応の化学量論的關係より計算した系の質量減少量 (mg)

W_{meas} : 熱天秤で測定した系の質量減少量 (mg)

Fig.4 に示した黒丸印のプロットはスラグの分析値を用いて式 (6)~(8) より計算した W_{cal} と熱天秤で測定した

Fig. 4 Comparison of calculated values with measured ones of mass loss caused by slag-graphite reaction.

質量減少量 W_{meas} との関係である。図より明らかなように全般的に W_{cal} は W_{meas} に比較してかなり小さな値となっている。これは Mn の蒸発量を無視したこと起因している。すなわち本実験温度範囲では液体 Mn の蒸気圧が高い(例えば 1873 K において 181 Pa)⁽¹¹⁾ ので、還元生成物の Mn(l) が系外に蒸発・揮散する可能性が十分に考えられる。

$$\text{Mn(l)} = \text{Mn(g)} \quad (9)$$

このことは測定中に褐色のヒュームの激しい発生が認められたことおよび炉の低温帯において再酸化された Mn の酸化物の沈積があったことより裏付けられる。

いま極端な場合として生成した Mn(l) がすべて蒸発するものと仮定すると、式(8)の代りに式(10)を用いて計算する必要がある。

$$W_{\text{cal}} = W_{\text{MnO}} \cdot (M_{\text{Mn}} + M_{\text{CO}}) / M_{\text{MnO}} + W_{\text{C}} \cdot (M_{\text{CO}} / M_{\text{C}}) \quad (10)$$

このようにして計算した W_{cal} と W_{meas} との関係を白丸印のプロットで Fig. 4 中に併示した。 W_{cal} が W_{meas} より著しく大きくなっているプロットは 24~40 mass% (MnO) と高 MnO 濃度のスラグに相当するものである。これらのスラグは測定終了後のるつぼ中に多量の金属 Mn が存在していて、式(10)を導出した前提条件を満足していない。一方測定および分析誤差を考慮すると、上記スラグ以外のプロットは概ね原点を通る勾配 1 の直線関係を満足しているとみなせる。約 8% 以下の低 MnO 濃度のスラグがこれらのプロットに該当するものであり、この場合還元生成物である Mn(l) の大部分が蒸発していると推定される。これは凝固試料の観察よりスラグとるつぼ壁との間に金属 Mn の薄層が存在していたが、量的に僅かであったことより裏付けられる。Водопоьянов と Кожевников⁽¹²⁾ は炭素による固体 MnO の還元実験において当然生成すると考えられる条件下で金属 Mn の存在が確認できなかったことの原因として、高温では Mn 蒸発速度が MnO 還元速度を大きく

Fig. 5 Relation among reduction rate of MnO, evolution rate of Mn vapor and activity of MnO.

凌駕していることを挙げている。また松山⁽¹³⁾は黒鉛のつぼに蓋をして蒸発を抑制する措置を講じたに拘らず、1773 K の比較的低温度での実験において多量の Mn がるつぼ外に蒸発するという結果を得ている。

上記のことは Fig. 5 に示した本実験結果より一層明確になる。すなわち Fig. 5 は MnO 還元速度および Mn 蒸発速度とスラグ中 MnO の活量との関係を表す。ここに各速度は次のようにして求めた。後述するようにスラグへの炭素溶解反応に基づく系の質量減少は僅かであり、特にここで対象としている低 CaO 濃度スラグではその量が無視できる。したがって式(6)は次式で近似できる。

$$(\% \text{MnO})_f \times 10^{-2} = \{W_s (\% \text{MnO})_i \times 10^{-2} - W_{\text{MnO}}\} / (W_s - W_{\text{MnO}}) \quad (11)$$

スラグ中 MnO 減少量 W_{MnO} の中、系外に蒸発した量およびるつぼ中に Mn(l) として残留した量をそれぞれ $W_{\text{MnO(g)}}$ および $W_{\text{MnO(l)}}$ とすると、以下の諸関係が成立する。

$$W_{\text{MnO}} = W_{\text{MnO(g)}} + W_{\text{MnO(l)}} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} W_{\text{meas}} &= W_{\text{MnO(g)}} \cdot (M_{\text{Mn}} + M_{\text{CO}}) / M_{\text{MnO}} \\ &\quad + W_{\text{MnO(l)}} \cdot M_{\text{CO}} / M_{\text{MnO}} \\ &= W_{\text{MnO}} \cdot M_{\text{CO}} / M_{\text{MnO}} \\ &\quad + W_{\text{MnO(g)}} \cdot M_{\text{Mn}} / M_{\text{MnO}} \end{aligned} \quad (13)$$

MnO 分析値および系の質量減少の測定値を用いて式(11)~(13)より W_{MnO} および $W_{\text{MnO(g)}}$ を計算し、さらに後記の式(17)の速度式を適用してスラグ-黒鉛単位界面積当りの MnO 還元速度および Mn 蒸発速度を求めた。Fig. 5 から明らかなように a_{MnO} の増加に伴って MnO 還元速度は著しく大きくなるが、Mn 蒸発速度の増大の度合は少なく、また約 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ を限度としてそれ以上大きくならない。したがって低 a_{MnO} 域では MnO 還元速度と Mn 蒸発速度がほぼ等しいが、 a_{MnO} が大きくなると両者の差が広がり、るつぼ中の Mn(l) 残留量が増大する。

このように固体炭素による MnO 還元時に Mn の蒸発が活発に進行し、とくに本実験条件下では低 MnO 濃度域のスラグからの還元生成物 Mn(l) の殆んどすべてが系外に蒸発して、MnO 還元速度 $\dot{n}_{\text{MnO}}$ は近似的に Mn 蒸発速度 $\dot{n}_{\text{Mn}}$ と等しいとみなすことができる。

Fig. 6 Variation in (MnO) and (C²⁻) in slag at 1873 K.

$$\dot{n}_{\text{MnO}} \approx \dot{n}_{\text{Mn}} \quad (14)$$

以下の検討では上式の関係が成立する低 MnO スラグを対象とし、MnO 還元速度におよぼすスラグ組成および温度の影響について調べた。

Fig. 6 はスラグ中 MnO と C 濃度の経時変化を示す。これはスラグ 25 g を装入した黒鉛るつぼ (内径 30 mm, 深さ 50 mm) をタンマン炉内に設置し、Ar 雰囲気中で 1873 K に昇温後、所定の時間間隔で約 0.5 g のスラグを試料採取・分析に供する方法によって求めたものである。図より明らかにようにスラグ中の MnO が活発に還元されている間ではスラグへの炭素溶解反応は緩慢であり、MnO 還元がほぼ終了した時点以降で炭素溶解が速くなっている。熱天秤測定実験においても測定終了後のスラグ中に MnO が残留する場合には炭素溶解量は僅かであり、炭素溶解反応に基づく質量減少量が系の総質量減少量に占める割合は 3% 以下であった。したがって本実験で測定した質量減少が専ら MnO の還元反応に基づくものと近似して、式 (15) より各時点でのスラグ中 MnO 濃度を計算した。

$$(\% \text{MnO})_t \times 10^{-2} = \{W_s (\% \text{MnO})_i \times 10^{-2} - W_t \cdot M_{\text{MnO}} / (M_{\text{Mn}} + M_{\text{Co}})\} / \{W_s - W_t \cdot M_{\text{MnO}} / (M_{\text{Mn}} + M_{\text{Co}})\} \quad (15)$$

ここに $(\% \text{MnO})_t$ および W_t はそれぞれ時間 t (s) におけるスラグ中 MnO 濃度 (mass%) および質量減少の測定量 (mg) である。

Fig. 7 および 8 は MnO 還元速度と MnO 濃度との関係の一例を示す。なおこれらの図はそれぞれ Fig. 2 および 3 に示した測定結果より求めたものであり、還元速度は各測定点間での濃度変化量をその間の時間で除した平均速度である。また図の上辺の横軸に示した MnO の還元率 R は次式より計算した。

$$R = [\{(\% \text{MnO})_i - (\% \text{MnO})_t\} / (\% \text{MnO})_i] \times 100 \quad (16)$$

図より明らかにように反応が定常的に進行し始める時点に相当する還元率約 10% から 60% までの範囲において速度は MnO 濃度に殆んど依存しない、ほぼ一定値を保っている。この還元率の範囲は当然のことながら Fig. 2 および

3 において質量減少が概ね直線的に推移している区間に相当している。本研究では MnO 還元速度として MnO 濃度に対する零次反応の領域の速度を用いて実験結果を検討した。この場合還元速度 $\dot{n}_{\text{MnO}}$ はスラグ-黒鉛単位界面面積当りの値で評価した。界面面積はスラグとるつぼ壁とが静的に接触しているとして、るつぼの幾何学的形状とスラグの密度より単純に計算した。見掛けの速度定数を k'_{MnO} とすると還元速度式は次式となる。

$$\dot{n}_{\text{MnO}} = k'_{\text{MnO}} \quad (17)$$

MnO 還元速度におよぼすスラグ組成の影響をスラグ中の CaO と Al_2O_3 の濃度 (mass%) 比との関係によって示したのが Fig. 9 である。この図において特徴的なことは $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加に伴って還元速度が連続的に大きくなるのではなく、ほぼ $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ 付近を境にして速度が急激に増大することである。すなわち $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ における速度は $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ におけるそれより約 1 桁程度大きくなっている。しかし各領域においては $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比

Fig. 7 Dependence of reduction rate from slag ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.97$) on concentration of MnO.

Fig. 8 Dependence of reduction rate from slag ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.26$) on concentration of MnO.

の増加に伴う還元速度の増大は僅かである。Fig.9 の結果については単にスラグ組成の影響のみが反映されているばかりでなく、スラグと黒鉛のつばとの接触状態も寄与していると考えられる。この接触状態を評価する指標として、測定終了後の凝固スラグとつば壁との接触角を測定した。

Fig.10 は接触角 θ と CaO/Al₂O₃ 比との関係を示す。図より明らかなように CaO/Al₂O₃ 比の小さい領域では θ が大きく、 $\theta > 1.57$ rad (90°) の付着濡れの状態を示している。CaO/Al₂O₃ 比が大きくなると θ の値は顕著に低下し浸漬濡れの状態を呈するようになり、CaO/Al₂O₃ > 1 では θ の値はほぼ一定となっている。この結果は反応中の接触状態の概略の傾向を示すものに過ぎないが、Fig.9 の結果と良く対応している。すなわち θ の減少はスラグ-黒鉛間の有効反応界面積を大きくし、ひいては MnO 還元速度を増大せしめることになるかと推定される。因みに徳田⁽¹⁴⁾は珪酸塩スラグと黒鉛との反応による SiO 発生の総括速度が濡れ性の変化に伴う反応界面積の拡大により同一温度で 1 桁以

上も異なりうることを指摘している。本実験においても 1873 K での測定終了後の凝固スラグと黒鉛のつばとの接触面積を求めると、付着濡れの状態の 9 cm² から浸漬濡れの状態の 29 cm² の範囲に渡っていた。このように濡れはスラグ-黒鉛間での MnO 還元反応の進行に対して大きく寄与するが、濡れ性自体はスラグ組成のみならず温度によっても影響される。このことは Fig.11 に示した実験結果より明かである。この場合に対象としたスラグは CaO/Al₂O₃ = 0.97 であり、1873 K においては $\theta = 2.32$ rad の付着濡れの状態を呈して MnO 還元速度も遅い。しかし一旦 1973 K に昇温して浸漬濡れの状態とすると、その後 1873 K に温度を降下させてもその接触状態を維持していると推定される。この場合の凝固スラグと黒鉛のつば壁との接触角は 0.79 rad であった。したがって MnO 還元速度も著しく大きくて、終始 1873 K に保持した場合の約 8 倍に達している。

Fig.12 は MnO 還元反応の見かけの速度定数のアルレニウス・プロットを示す。CaO/Al₂O₃ = 1.26 のスラグ-A

Fig.9 Relation between reduction rate of MnO and CaO/Al₂O₃ ratio at 1873 K.

Fig.10 Relation between contact angle of slag on graphite crucible wall after cooling and CaO/Al₂O₃ ratio.

Fig.11 Effect of temperature on reduction rate of MnO.

Fig.12 Arrhenius plots for MnO reduction from slags. slag-A : CaO/Al₂O₃ = 1.26, slag-B : CaO/Al₂O₃ = 0.97, slag-C : CaO/Al₂O₃ = 0.76.

では 1823 K において既に浸漬濡れの状態にあり、各プロットはアルレニウスの直線関係を良く満足している。ところで $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.97$ のスラグ-B は 1873 K において付着濡れ、1923 K 以上では浸漬濡れの状態を呈したのでアルレニウスの直線関係が成立していない。図中の黒丸印のプロットは Fig.11 に示したように、一旦 1973 K で浸漬濡れの状態とし、その後 1873 K に保持した場合の見掛けの速度定数の値である。この値を 1873 K でのプロットとして用いた場合アルレニウスの関係が満足されるようになり、得られた見掛けの活性化エネルギー 374 kJ/mol はスラグ-A での 382 kJ/mol と良く一致している。さらに $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.76$ のスラグ-C では 1973 K の高温においても付着濡れの状態にあり、各プロットもアルレニウスの関係を満足している。見掛けの活性化エネルギーとして 507 kJ/mol が得られたが、この値は前二者のスラグの場合より大きくなっている。この一因として考えられるのは全測定温度範囲において付着濡れの状態にあるが、高温である程接触角が小さくなり、有効反応界面積が増大する効果が寄与することである。

IV. 考 察

固体炭素による溶融スラグからの MnO 還元についての従来の研究はフェロマンガソ溶製時の反応という見地より、主として高 MnO 濃度域のスラグを対象としている。速度式としては MnO 濃度について 1⁽¹⁾あるいは小数⁽²⁾の次数の式および MnO 活量に対する 1 次式⁽⁴⁾と種々報告されているが、律速段階については界面反応律速と考えるのが支配的である。とくに Кухтин⁽²⁾は黒鉛回転棒による還元実験を行なって、反応速度が還元剤の固体炭素の材質によって大きく相違することと回転数に依存しないことの両者を界面反応律速の有力な根拠としている。一方本研究において主に対象とした低 MnO 濃度域のスラグの還元実験としては Tarby と Philbrook⁽¹⁵⁾の断片的な報告があるに過ぎないようである。彼らは還元速度を MnO 濃度についての零次式で処理し、また律速段階としてスラグ中 MnO の界面への拡散過程を推定している。

本研究では前述のごとく 10~60% の還元率の範囲において還元速度は零次式によって近似しうることを示した。しかし以下に検討するように MnO の拡散律速の立場からは本実験結果の説明は困難である。

スラグ中 MnO の拡散速度は芦塚⁽¹⁶⁾および篠崎⁽¹⁷⁾の実験結果より推定することができる。すなわち前者は炭素飽和溶鉄によるスラグ中 MnO の還元反応を対象とし、メタルへの Si 添加によって還元反応が促進され、遂には MnO の拡散支配の限界電流密度に相当する速度に達すると報告している。その速度式として例えば 1783 K, 50% CaO -50% Al_2O_3 系スラグにおいて次式を得ている。

$$-d(\% \text{MnO})/dt = 1.9 \times 10^{-2} \cdot (A/W_s) \cdot (\% \text{MnO})^{3.3} \quad (18)$$
 一方篠崎らはスラグによる溶鉄中 Mn の酸化反応の速度

論的研究よりスラグ中 MnO の物質移動係数の値として 1873 K において $k_s \cdot \rho_s = 3.0 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ を得ている。ここに k_s および ρ_s はそれぞれ物質移動係数およびスラグの密度である。この値と次式を用いて MnO の拡散速度を計算することができる。

$$-d(\% \text{MnO})/dt = (A/W_s) \cdot k_s \cdot \rho_s \cdot (\% \text{MnO}) \quad (19)$$

Fig.3 に測定結果を示したスラグについて、式 (18) および (19) より計算した (%MnO) の経時変化を Fig.13 に示す。

Fig.13 Comparison of the present results with calculated results based on data reported by Ashizuka *et al.*⁽¹⁶⁾ and Shinozaki *et al.*⁽¹⁷⁾.

実験条件が大きく異なるために単純には比較し難いとはいえ、本実験で得られた還元速度はスラグ中 MnO の拡散速度としては著しく小さ過ぎると図より推定できる。さらにスラグ中 Mn^{2+} イオンの拡散の活性化エネルギーとしては 250 kJ/mol の値が報告されている⁽¹⁸⁾。この値と比較して本実験で得られた MnO 還元反応の見掛けの活性化エネルギーは 370~510 kJ/mol と大きな値となっている。これらのことより本実験での MnO 還元反応はスラグ中 MnO の拡散速度によって支配されていないと結論できる。

反応律速の場合について検討する。MnO 還元反応を分子式によって表示すると、下記の諸反応が考えられる。

式 (20) の反応はスラグ中 MnO の固体炭素による直接還元を、また式 (21) と (22) の両反応の組合せはソリューション・ロス反応の同時進行を伴う MnO の間接還元反応を表わしている。

直接還元の場合については、反応初期において逆反応速度の項は無視できるので還元速度 $\dot{r}_{\text{MnO}}$ はスラグ中 MnO の活量に比例することになる。

$$\dot{r}_{\text{MnO}} = k_f \cdot A_{\text{s-Gr}} \cdot a_{\text{MnO}} \quad (23)$$

ここに $A_{\text{s-Gr}}$ はスラグ-黒鉛界面積であり、また k_f は式 (20) の反応の正反応速度定数である。

間接還元の場合、Шурыгин⁽¹⁾が推定しているように式 (22) のソリューション・ロス反応が律速していると考え

る。ソリューション・ロス反応については種々の速度式が提案されているが⁽¹⁹⁾、ここでは最も単純な形の式を近似式として採用する。この場合炭素が消費される速度 $\dot{r}_C$ は次式で与えられる。

$$\dot{r}_C = k_C \cdot A_{Gr-B} \cdot P_{CO_2} / RT \quad (24)$$

ここに k_C および A_{Gr-B} はそれぞれ速度定数および黒鉛-気泡界面積である。式(21)の反応が速やかに進行するので、次の平衡関係が成立する。

$$K = P_{CO_2} / P_{CO} \cdot a_{MnO} \quad (25)$$

また気泡の全圧を P とすると、次式の関係が得られる。

$$P_{CO_2} + P_{CO} = P \quad (26)$$

式(24)～(26)より MnO 還元速度式として式(27)を得る。

$$\dot{r}_{MnO} = k_C \cdot A_{Gr-B} \cdot K \cdot P \cdot a_{MnO} / (1 + K \cdot a_{MnO}) \cdot RT \quad (27)$$

1873 K においては $K = 3.3 \times 10^{-4}$ であり、しかも本実験対象のスラグの a_{MnO} は 0.3 以下であるので $K \cdot a_{MnO} \ll 1$ が成立する。したがって、この場合にも MnO 還元速度は a_{MnO} に近似比例することになる。

$$\dot{r}_{MnO} = k_C \cdot A_{Gr-B} \cdot K \cdot P \cdot a_{MnO} / RT \quad (28)$$

本実験結果より MnO 還元速度と a_{MnO} との関係を以下に検討する。

Fig. 14 はスラグ-黒鉛単位界面積当りの還元速度 $\dot{r}_{MnO}$ と a_{MnO} との関係を示す。 a_{MnO} の値は還元進行とともに小さくなり一定値を示さないで問題はあるが、ここでは一応初期スラグの活量値を用いた。 a_{MnO} の同レベル値で比較すると、CaO/Al₂O₃ = 0.70~0.84 の領域のスラグの $\dot{r}_{MnO}$ は CaO/Al₂O₃ = 1.06~1.26 のそれより約 1 桁小さい値となっている。この一因としては Fig. 10 に示したようにスラグと黒鉛のつば壁との接触状態の差異が考えられる。最小自乗法によって各領域における $\dot{r}_{MnO}$ と a_{MnO} との関係を求めると、下記の諸式が得られた。

$$\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 = 0.70 \sim 0.84 : \dot{r}_{MnO} = 3.67 \times 10^{-3} \cdot a_{MnO}^{1.84} \quad (29)$$

$$\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 = 1.06 \sim 1.26 : \dot{r}_{MnO} = 1.13 \times 10^{-2} \cdot a_{MnO}^{0.85} \quad (30)$$

Fig. 14 Relation between reduction rate and activity of MnO at 1873 K.

式(29)のスラグ組成域ではスラグと黒鉛との接触角が組成によって大きく変化し、有効反応界面積の差異の寄与も加算されて、見掛け上の次数が 1.84 と大きくなったと推定される。一方、式(30)の組成域では接触角がほぼ一定値を示し、有効反応界面積にも殆んど変化がない。この場合の次数は 0.85 と 1 に近い値となっている。すなわち近似的に式(23)あるいは式(28)の関係が成立することになる。

CaO/Al₂O₃ = 1.06~1.26 の組成域では $\dot{r}_{MnO}$ と a_{MnO} との間に 1 次関係が成立するとして実験結果を処理したのが Fig. 15 である。各温度ともプロットは概ね原点を通る直線関係を満足している。

$$1873 \text{ K} : \dot{r}_{MnO} = 1.62 \times 10^{-2} \cdot a_{MnO} \quad (31)$$

$$1923 \text{ K} : \dot{r}_{MnO} = 3.05 \times 10^{-2} \cdot a_{MnO} \quad (32)$$

$$1973 \text{ K} : \dot{r}_{MnO} = 5.91 \times 10^{-2} \cdot a_{MnO} \quad (33)$$

各直線の勾配を k_{MnO} とすると、これが式(23)の k_r あるいは式(28)の $k_C \cdot (A_{Gr-B}/A_{S-Gr}) \cdot K \cdot P / RT$ に相当することになる。

Fig. 16 は k_{MnO} のアレニウス・プロットを示す。良好な直線関係が成立して次式を得る。

$$\log k_{MnO} = -20800/T + 9.30 \quad (34)$$

すなわち直接還元が律速段階の場合には反応の活性化エネ

Fig. 15 Relation between reduction rate and activity of MnO at various temperatures.

Fig. 16 Temperature dependence of rate constant.

ルギーが 397 kJ/mol となる。一方ソリューション・ロス反応が律速段階であるとした場合には活性化エネルギーは以下のようにして求まる。

$$k_{\text{MnO}} = (A_{\text{Gr-B}}/A_{\text{S-Gr}}) \cdot k_{\text{C}} \cdot K \cdot P/RT \quad (35)$$

上式において $A_{\text{Gr-B}}/A_{\text{S-Gr}}$ の値が温度に依存しないと仮定する。また気泡の全圧 P はほぼ 0.1 MPa と一定値で温度によって変化しない。一方式 (21) の反応の平衡定数 K の温度依存性は次式で示される⁽¹¹⁾。

$$\log K = -6100/T - 0.23 \quad (36)$$

式 (34) および (36) を次式に代入して、反応の活性化エネルギーを計算することができる。

$$E = 2.30R \cdot d(\log k_{\text{MnO}} - \log K + \log T) / d(T^{-1}) \quad (37)$$

このようにしてソリューション・ロス反応が律速段階の場合には活性化エネルギーとして 297 kJ/mol が得られた。

MnO の直接還元 の 活性化エネルギーに関する知見がないので、得られた上記の値の妥当性を論ずることができない。ソリューション・ロス反応の活性化エネルギーとしては従来の文献値⁽¹⁹⁾は 200~300 kJ/mol であり、本研究で得られた値 297 kJ/mol は一致していると言える。

上述の検討では式 (20) あるいは (22) のいずれが律速段階であるかは決定し難い。しかしスラグ - 黒鉛間の接触状態が還元速度に著しい影響をおよぼすと推定されることから、式 (20) の直接還元過程が律速段階である可能性が強いように思える。いずれにせよ、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.06 \sim 1.26$, $\text{MnO} < 8 \text{ mass}\%$ の $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}$ 系スラグからの MnO 還元速度とスラグ組成および温度との関係は次式でまとめられる。

$$\dot{n}_{\text{MnO}} = a_{\text{MnO}} \cdot \exp(-47900/T + 21.4) \quad (38)$$

V. 結 言

1823~1973 K の温度範囲、Ar 雰囲気において黒鉛をつば中に $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}$ 系スラグを熔融し熱天秤によって反応量を測定する方法を用いて、固体炭素によるスラグ中 MnO の還元速度について調べた。得られた結果は以下の通りである。

(1) Mn の物質収支によると、8% MnO 以下の組成域のスラグでは還元生成物の Mn(l) の大部分が系外に蒸発する。すなわち MnO 還元速度と Mn 蒸発速度とがほぼ等しいことが判明した。

(2) 10~60% の還元率の範囲では、還元速度は一定となる。

(3) スラグとつば壁との接触状態は還元速度に著しい影響をおよぼす。例えば 1873 K においては $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ では付着濡れ、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ では浸漬濡れの状態を呈し、 a_{MnO} の同レベル値と比較すると前者の組成域での還元速度は後者でのそれより 1 桁程度小さくなっている。

(4) 浸漬濡れを呈する組成域では MnO 還元速度は近似的に a_{MnO} の 1 次式で表わされる。また反応の活性化エネルギーは 397 kJ/mol であった。

(5) 固体炭素によるスラグ中 MnO の還元反応は直接還元過程で進行し、律速段階は界面反応であると推定される。

文 献

- (1) П. М. Шурыгин и В. С. Кудрявцев: Изв. Вузов. Черная металлургия, (1969), No. 1, 119.
- (2) Б. А. Кухтин, В. Н. Бороненков, О. А. Есин и Г. А. Топорицев: Изв. АН СССР металлы, (1969), No. 1, 120.
- (3) В. Н. Бороненков, О. А. Есин и С. А. Лямкин: Изв. АН СССР металлы, (1972), No. 1, 23.
- (4) 佐藤義智, 尾上俊雄, 前川昌大, 成田貴一, 川島克美: 鉄と鋼, **60** (1974), S376.
- (5) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧 II, 製鉄・製鋼, (1979), 399.
- (6) 槌谷暢男, 大谷正康, 岡部俠児: 鉄と鋼, **59** (1973), 33.
- (7) 高田至康, 角戸三男, 槌谷暢男, 岡部俠児: 鉄と鋼, **64** (1978), 1114.
- (8) E. T. Turkdogan, G. J. W. Kor and R. J. Fruehan: Ironmaking and Steelmaking, (1980), No. 6, 268.
- (9) S. R. Mehta and F. D. Richardson: J. Iron Steel Inst., **203** (1965), 524.
- (10) 下尾聰夫, 木村 弘: 日本金属学会誌, **42** (1978), 523.
- (11) O. Kubashewski, E. L. L. Evans and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon, London, (1967), 413, 421.
- (12) А. Г. Водопьянов и Г. Н. Кожевников: Изв. АН СССР металлы, (1980), No. 2, 28.
- (13) 松山博幸, 水渡英昭, 大谷正康: 鉄と鋼, **61** (1975), S393.
- (14) 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **68** (1982), A117.
- (15) S. K. Tarby and W. O. Philbrook: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1005.
- (16) 芦塚正博, 守部 淳, 沢村企好: 鉄と鋼, **61** (1975), 36.
- (17) 篠崎信也, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, **67** (1981), 70.
- (18) Г. А. Топорицев, А. К. Стрельцов и О. А. Есин: Изв. Вузов. Черная металлургия, (1970), No. 3, 13.
- (19) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧 I, 基礎, (1981), 99.