

(168) ソリューションロス反応におよぼす磷蒸気の影響

名古屋大学工学部

○佐々健介 長隆郎

I 緒言 高炉内におけるアルカリ金属はソリューションロス反応を促進することで知られているが、高炉内にはアルカリ金属ばかりでなく磷もまた蒸気として存在している。この点に鑑みソリューションロス反応におよぼすP蒸気の影響を測定したところ、二三の知見を得たので報告する。

II 実験装置および方法 Fig.1には実験に使用した装置の概略を示すが、装置はP蒸気発生炉と自動記録式熱天秤から成り立っている。P蒸気は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{C} \rightarrow 3\text{CaSiO}_3 + 5\text{CO} + 2\text{P}$ 反応により発生させ、P分圧は発生炉の保持温度の変化により調整した。試料はおもに直徑10mmの黒鉛丸棒を厚さ2~3mmに輪切りにした内板状黒鉛のものであるが、一部立方体に切り出したコクスも用いた。なお、酸化性ガスはCO/CO₂混合ガスを使用し、反応速度は自動記録された重量減少量より求めた。

III 測定結果 Fig.2は1000°Cにおける黒鉛試料およびCO/CO₂(1/9)混合ガスを使用したときのソリューションロス反応量と時間の関係。さらにはこれにおよぼすP分圧の影響を示す。それによればソリューションロス反応量はいずれも直線的に増加し、またP分圧の増加にともない速度がかなり低下することが認められる。このよう挙動はこの直線の勾配から求めた反応速度とP分圧との関係で表すFig.3からも明らかである。一方Fig.4はソリューションロス反応におよぼす温度の影響を示すが、いずれも温度の上昇とともに反応速度は大きくなり、またP蒸気の添加により温度の影響はわずかながら大きくなる。

IV 考察 一般に固体炭素とCO₂ガスとの反応はこれまでLangmuir-Hinshelwood型の速度式で取扱われている。そこで本研究のP蒸気の影響についてもそのような(1)式で検討した。

$$R = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2}}{1 + k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + k_p P_p} \quad (1)$$

ここで、R:速度、 k_i :速度定数、 k_i :i成分の吸着係数、 P_i :i成分の分圧。

いま、解析をすすめるために(1)式を(2)式のように変形して適用したところ、いずれの測定結果も(2)式を満足することが明らかとなつた。また

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{k_1} \left(\frac{1}{P_{\text{CO}_2}} + \frac{k_{\text{CO}}}{k_1} \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right) + \frac{k_{\text{CO}_2}}{k_1} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) + \frac{k_p}{k_1} \left(\frac{P_p}{P_{\text{CO}_2}} \right) \right) \quad (2)$$

このときP蒸気を添加しない場合の測定結果から k_1 、 k_{CO} 、 k_{CO_2} を、次にその結果を(2)式に代入して、Fig.2の結果から k_p を求めた。得られた各値は1000°Cにおいて $k_1 = 5.43 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 、 $k_{\text{CO}} = 1.37 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ 、 $k_{\text{CO}_2} = 1.48 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ 、 $k_p = 44.5 \text{ atm}^{-1}$ となる。したがって、いずれにしてもソリューションロス反応においてはP蒸気は試料に吸着し妨害すると思われる。

文献 1) A.E.REIF J.Phys.Chem. 56 (1952) p785

2) M.MENTSER, S.ERGUN Carbon. 6 (1967) p331.

3) D.A.ADERIBIGRE, J.SZEKELY Ironmaking and Steelmaking 8 (1981) p11.

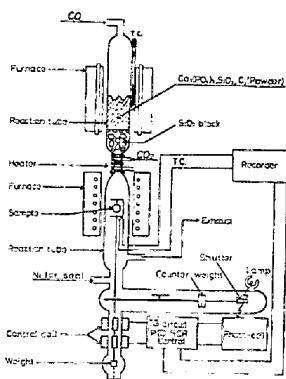


Fig.1.Experimental apparatus.

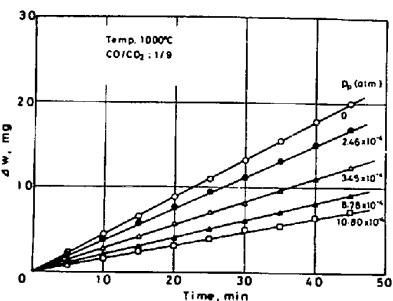
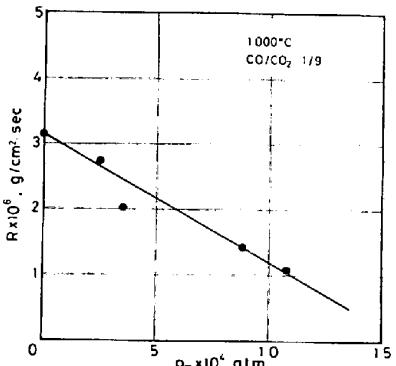
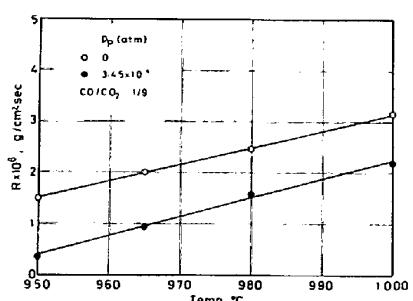
Fig.2. Effect of P_p on the solution loss reaction.Fig.3. Effect of P_p on the rate of solution loss reaction.

Fig.4. Effect of temperature on the rate of solution loss reaction.