

論 文

UDC 669.046.582 : 669.046.545.2 : 669.1-404 : 669.779

CaO-FeO-SiO₂ スラグによる溶鉄の脱磷速度*

川合 保治**・土居 定雄***・森 克巳**

Rate of Dephosphorization of Liquid Iron by CaO-FeO-SiO₂ Slag

Yasuji KAWAI, Sadao DOI, and Katsumi MORI

Synopsis:

The rate of dephosphorization of liquid iron by slag was investigated by measuring the change of phosphorus content of metal under CaO-FeO-SiO₂ slag in a magnesia crucible. Experiments were done with slags of basicity from 0.64 to 1.70 at temperatures from 1540 to 1680 °C.

The dephosphorizing reaction proceeded so fast that the equilibrium between metal and slag nearly attained after about 10 min.

The experimental results could be interpreted by the rate equation derived from the assumption that the reaction rate was controlled by the transfer of phosphorus in the boundary layer of slag, while the driving force varied during a run.

The effect of slag composition on the reaction rate appeared more clearly in the change of the driving force than in the change of the mass transfer coefficient. Temperature had only a little effect on the reaction rate, because the driving force decreased with temperature while the mass transfer coefficient increased.

1. 緒 言

溶鉄中の不純物である磷の大部分は製鋼過程において溶鉄-スラグ間の反応により酸化除去されるが、残留磷量の多少が鋼材の品質に影響する。したがって磷含量の低い優れた鋼を得るためにはスラグによる脱磷反応の平衡、反応速度、反応機構などを明らかにする必要がある。

溶鉄-スラグ間の磷の分配に関しては、現在までにかんりの研究が行われ、平衡定数についてもある程度信頼できる値が得られている。しかしながら反応速度、反応機構に関する研究は少ない。

転炉製鋼の場合、吹錬中期以降では溶鉄中の磷はスラグとほぼ平衡を保ちながら変化すると見なされており、脱磷速度はかなり早いので問題は少ないと考えられるが、高速吹錬の場合や高炭素鋼溶製の場合の終点磷濃度の低減のためには、反応速度に関して、より詳しい基礎的知識が必要であろう。

酸化鉄を含有する製鋼スラグが関与する反応速度の研究は実験が困難であるため、酸化鉄を含有しない製鉄スラグが関与する反応の研究に比べて少なく、脱磷速度に関する基礎的研究としては荒谷および三本木¹⁾の報告が

あるに過ぎない。荒谷らは電融マグネシヤるつぼを使用し、シリコニット抵抗炉により溶解した Fe-P 合金の、CaO-FeO-SiO₂ 系スラグによる脱磷速度を測定し、脱磷反応は1次反応であつて溶鉄-スラグ界面における化学反応律速であろうと推定している。我々も高周波電気炉およびシリコニット抵抗炉を使用し、CaO-FeO-SiO₂ 系スラグによる脱磷速度の測定を行なつてきたが、その結果は荒谷らの結果と相違する点があるのでここに報告する。

2. 実験方法

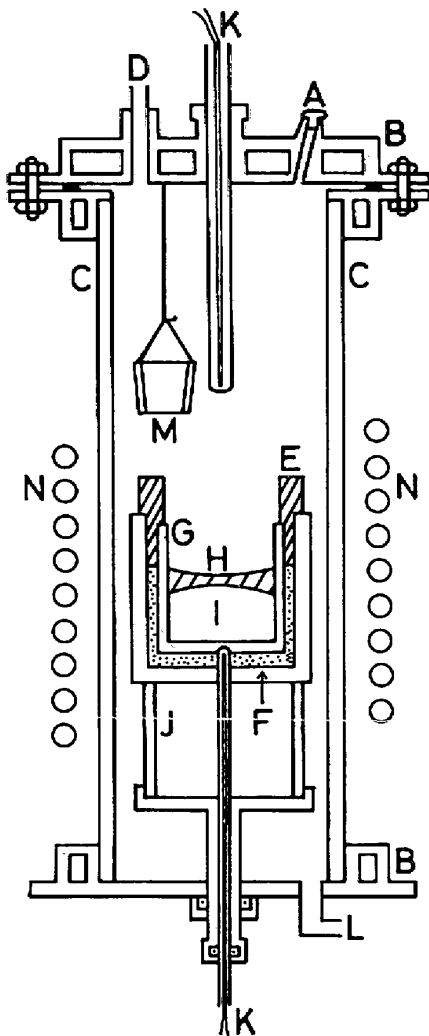
電融マグネシヤるつぼにいれた Fe-P 合金を高周波電気炉あるいはシリコニット抵抗炉により Ar 気流中で加熱溶解して所定温度に保持し、溶融 CaO-FeO-SiO₂ 系スラグを添加したのち適当時間間隔で石英管により溶鉄試料を吸引採取し、磷濃度の変化より脱磷速度を調べた。

高周波電気炉溶解の場合の反応炉を Fig. 1 に示す。内径 76 mm、高さ 600 mm の不透明石英管の上下両端に真鍮製水冷キャップを取付けた。上部キャップには熱電対挿入用の孔、試料採取用窓、Ar ガス導入管およびスラグホルダー用のフックが設けてあり、下部キャッ

* 昭和 49 年 11 月, 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 6 月 4 日受付 (Received June 4, 1976)

** 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*** 愛媛大学工学部 (Faculty of Engineering, Ehime University)



A: Sampling hole B: Water-cooled cap C: Silica tube D: Gas inlet E: Graphite tube F: Protection crucible G: MgO crucible H: Slag I: Metal J: Supporter K: Thermocouple L: Gas outlet M: Slag holder N: Induction coil

Fig. 1. Experimental apparatus.

プには熱電対挿入用の孔およびガス排出管が設けてある。

鉄試料をいれた電融マグネシヤるつぼ(内径40mm, 高さ80mm)を保護るつぼにいれ, 隙間には黒鉛粉とアルミナ粉をつめ, 耐火物支持台にのせる。るつぼの上端にはスラグの加熱のための黒鉛製の筒をおいた。この黒鉛筒のサイズおよび位置を適当に選ぶことにより溶鉄とスラグの温度差をほとんどなくすることができた。

反応管の上部キャップのフックにスラグホルダー(鉄るつぼ)をかけ, Arガスを流しながら加熱を開始し, 実験温度に達すると, 試料採取用窓からの操作でスラグホルダーを黒鉛筒の位置近くまで下げてスラグ試料を溶解する。スラグが溶解したことを確認したのちホルダーを更に下げて, その底を溶鉄面に静かに接触させ, ホルダーの底を溶解することにより溶鉄にスラグを添

Table 1. Composition of slags (%).

	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	CaO/SiO ₂
A	32.71	35.00	10.03	35.30	20.70	1.70
B	38.70	41.70	11.90	28.10	21.30	1.32
C	18.00	19.30	5.57	40.15	35.15	1.14
D	25.80	28.00	7.52	34.90	30.60	1.14
E	35.00	42.10	5.78	18.05	28.53	0.64

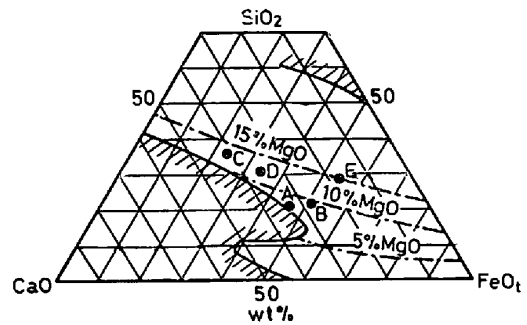


Fig. 2. Slag composition.

加する。この際10°C近くの温度低下が見られた場合もあつたが2~3minで実験温度に回復した。スラグ添加後, 適当時間間隔で溶鉄試料(8g程度)を石英管吸上げ法により採取した。10~15mmの溶解実験ののちるつぼ保護のため徐冷した。

Arガスは脱酸(ピロガロール溶液, マグネシウム炉)乾燥(シリカゲル, P₂O₅)したのち反応炉へ導入した。

鉄試料は電解鉄と燐鉄(26.5%P)とを配合し高周波真空炉により溶製したものを1回の実験に250g使用した。スラグは試薬の無水珪酸, 石灰, シュウ酸第一鉄を配合して鉄るつぼ中でArガス気流下タンマン炉により溶製したものを40g使用した。鉄るつぼで溶製した関係上, 融点の低い塩基度0.64~1.70のスラグに限定された。組成をTable 1およびFig. 2に示す。Fig. 2にはスグラ中へのMgOの溶解度²⁾を附記した。

実験は1570~1680°Cで行つたが, 測温にはPt-Rh(6:30)熱電対を使用した。実験温度に達するまでの間に上方よりの熱電対を溶鉄に浸漬して測温するとともに下方の熱電対の指示温度と比較しておき, 実験温度に達したら, スラグの溶解, 試料の採取などの操作の妨げにならないように上方の熱電対を引き上げ, 下方の熱電対により測温をつづけた。測温誤差は±5°C程度であつた。シリコン抵抗炉を使用した場合の実験装置および操作は高周波電気炉使用の場合とほぼ同じであるので説明を省略する。

3. 実験結果

Table 2に実験条件, 実験前後の溶鉄中のP, O濃度

Table 2. Change of phosphorus and oxygen content of liquid iron and composition of slag after run.

Slag	Run No.	Temp. (°C)	Time (min)	[%P]		[%O]		Composition of slag after run (%)				
				Initial	Final	Initial	Final	T. Fe	CaO	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅
A	H33*	1570	12	0.352	0.027	0.029	0.155	22.75	38.30	22.20	3.54	4.90
	H34	1640	15	0.374	0.030	0.034	0.155	22.75	35.70	21.90	6.45	5.38
	H35	1680	12	0.417	0.046	0.029	0.166	20.10	37.90	22.20	6.88	6.15
	R13*	1540	11	0.359	0.058	0.042	0.142	21.90	37.64	22.30	3.83	5.31
	R14	1595	11	0.412	0.053	0.039	0.154	21.70	37.42	22.30	4.97	4.81
B	H41	1570	14	0.330	0.027	0.032	0.139	31.00	28.00	21.20	6.37	4.40
	H42	1640	19	0.430	0.069	0.031	0.171	25.60	27.70	22.10	11.84	5.48
	H43	1680	20	0.439	0.058	0.031	0.188	26.80	27.60	22.10	10.88	5.44
C	H24	1570	11.5	0.407	0.180	0.026	0.064	11.90	39.10	34.20	9.04	3.28
	H25	1640	11	0.401	0.158	0.027	0.073	9.95	38.50	32.50	10.65	3.17
	H26	1680	11	0.444	0.223	0.025	0.083	9.03	38.00	31.50	12.90	3.72
	R17	1595	12.5	0.747	0.500	0.031	0.031	10.44	34.90	34.90	10.16	5.23
D	H38	1570	14	0.332	0.045	0.034	0.107	16.39	35.20	28.80	10.11	3.50
	H39	1640	14	0.361	0.064	0.028	0.115	16.01	35.00	29.10	10.85	3.76
	H40	1680	15	0.364	0.109	0.039	0.125	13.53	33.90	29.40	13.48	3.68
	R11	1540	14	0.388	0.109	0.070	0.113	18.10	33.00	28.00	10.05	3.78
	R12	1595	14	0.388	0.117	0.082	0.127	19.40	31.90	26.60	11.26	3.74
E	H27	1570	15.5	0.443	0.167	0.025	0.123	26.97	16.70	27.30	13.20	3.30
	H28	1640	14.5	0.413	0.223	0.025	0.135	24.30	16.50	27.90	18.20	3.40
	H29	1680	12.5	0.407	0.208	0.099	0.099	23.90	17.30	27.00	17.50	3.33
	R9	1540	12	0.351	0.180	0.078	0.133	29.00	16.10	26.20	15.60	2.37
	R10	1595	11.5	0.300	0.214	0.102	0.162	27.80	15.10	25.00	16.98	2.43

* H and R indicate the run in a high frequency induction furnace and in a SiC resistance furnace, respectively.

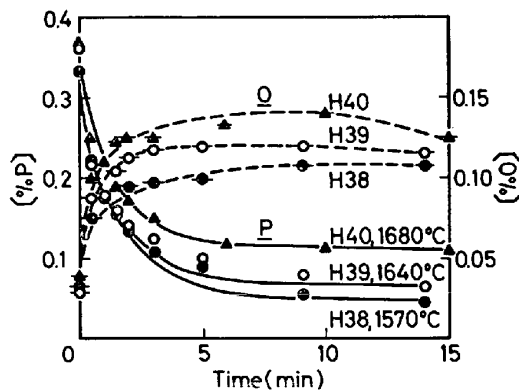


Fig. 3. Changes of phosphorus and oxygen contents during runs. (Slag D)

および実験後のスラグ組成を示す。

脱磷状況を示すため高周波電気炉溶解、塩基度1.14のスラグDの場合の溶鉄中のPの濃度変化をOの濃度変化とともに Fig. 3 に、1640°C でスラグ組成を変えた場合を Fig. 4 に示す。なお図中の脱磷曲線(実線)は後述の計算結果に基づく理論曲線である。

いずれの場合にもスラグ添加後 10 min 程度でPはほぼ一定値に達しており、その値は低温でスラグの塩基度の高い方が、またスラグの塩基度が同じ場合には FeO

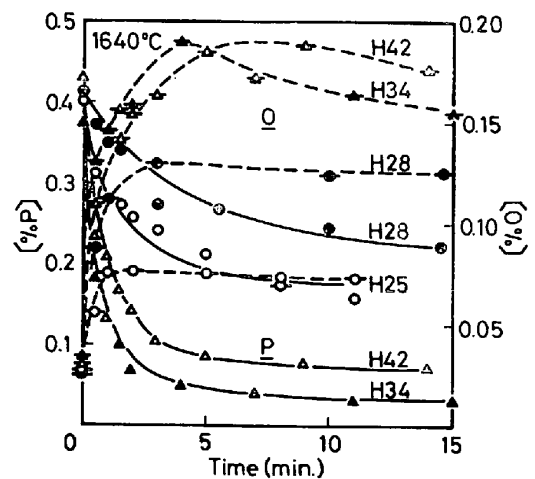


Fig. 4. Changes of phosphorus and oxygen contents of metals under various slags at 1640°C.

含量の高い方が低い。このことは溶鉄-スラグ間の磷の分配に関する従来の研究結果から予想されたとおりであつて、最終の溶鉄試料中のPはほぼスラグとの平衡値に達していたものと考えられる。

脱磷速度はスラグの塩基度の高い方が早い (Fig. 4) が、温度との関係は明瞭ではなく (Fig. 3)、全体的に見て高温の方がいくぶん早いと思われる程度であつた。

スラグから溶鉄への酸素の移行もかなり早く、Fig. 3, 4に見られるようにO濃度が最大値に達したのも減少する場合もあった。これはスラグより溶鉄へのOの移行がPの移行に比べて早く、高値に達したOが脱磷の進行およびるつぼよりスラグ中への MgO の溶解に伴う FeO 濃度の減少 (FeOの活量の低下) によつて低下するためであろう。

スラグ中の FeO 濃度は実験終了までにかかなり低下し Fe₂O₃ 濃度も若干低下した (T.Fe%にして 7~13%の低下)。これに対し CaO および SiO₂ 濃度は Table 1 および 2 からわかる ようにほぼ一定に保たれていた。FeO および Fe₂O₃ の減少、溶鉄試料採取の際の石英管への付着によるスラグ損失などを、るつぼよりの MgO の溶解が補ない、スラグ量の変化が小さかつたと考えられる。MgO の溶解はスラグの塩基度の低いほど多く、実験終了時には飽和溶解度近くになつていたと考えられる。

なお Table 2 に示した実験後のスラグ組成は徐冷試料についての分析値であるので、凝固までの間における平衡のずれの影響が含まれており、実験温度におけるスラグ組成とは若干相違しているであろう。

シリコニット抵抗炉を用いた 1595°C における実験の場合 (R10, 14) の溶鉄中の P, O濃度の変化を、高周波電気炉溶解の 1570°C の場合 (H27, 33) の結果と対比して Fig. 5 に示した。シリコニット抵抗炉溶解の場合の方が脱磷速度が遅いように思われるが、これは脱磷反応の駆動力が相違しているためであつて、後述の速度定数の値にはほとんど差はなく、使用した炉の相違 (攪拌程度の相違) が脱磷速度に及ぼす影響は小さい。

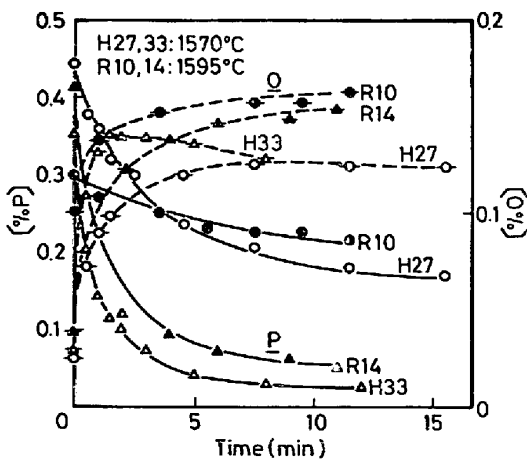


Fig. 5. Changes of phosphorus and oxygen contents of metals in a high frequency induction furnace (H27, 33) and in a resistance furnace (R10, 14).

4. 考 察

4.1 溶鉄-スラグ間の磷の分配

脱磷速度の検討には磷の分配平衡値が問題になるのでまず分配平衡について調べてみる。

製鋼スラグと溶鉄間の磷の分配平衡に関しては SCHE-NCK および RIESZ の研究³⁾を始めとして多くの研究があるが、分配平衡の最も簡単な表現は次式である。

$$2P + 5O = (P_2O_5) \quad K_p = \frac{a_{P_2O_5}}{a_O^5 a_P^2} \dots\dots\dots (1)$$

TURKDOGAN および PEARSON⁴⁾は熱力学的データより平衡定数を求めるとともに、スラグ中の P₂O₅ の活量係数に及ぼすスラグ成分の影響について次のような実験式を提出した。

$$\log K_p = \frac{36850}{T} - 29.07 \dots\dots\dots (2)$$

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12(22N_{CaO} + 15N_{MgO} + 13N_{MnO} + 12N_{FeO} - 2N_{SiO_2}) - \frac{42000}{T} + 23.58 \dots\dots\dots (3)$$

ここに N は各成分のモル分率である。

石黒、宮下および根本⁵⁾は従来の多数の研究報告を検討した結果、多成分系スラグの組成と温度からそのスラグと平衡する P 濃度を求めるには TURKDOGAN らの式が適当であると述べている。しかしながら本実験の凝固スラグの分析値について TURKDOGAN らの式より計算した平衡定数 K_p と、最終採取試料の P, O 分析値および活量係数についての学振推奨値⁶⁾を用いて計算した平衡定数との比較を Table 3 に示したが両者はかなり相違している。この原因としては、分析誤差、冷却凝固までの間の平衡のずれにもとづくスラグ組成の変化などの点が考えられるが、両者の相違を説明するには不十分であり、むしろ TURKDOGAN らの実験式の適用には限界があり、TURKDOGAN らが実験式を導いたスラグ組成の範囲外へ適用して計算したことに原因があると考えられる。

(1)式は分子説にもとづく平衡定数の表現であるが、イオン説にもとづく表現も HERASYMENKO および SPEIGHT⁷⁾の報告以後種々検討されてきた。最近 HEALY⁸⁾は

Table 3. Equilibrium constants.

Run No.	Temp. (°C)	K (= N _{P₂O₅} /a _P ² a _O ⁵)	
		Eq.(2)	Present results
H35	1680	1.8 × 10 ²	1.2 × 10 ⁵
H39	1640	9.6 × 10	2.2 × 10 ⁵
H27	1570	4.5 × 10	2.3 × 10 ⁴

4CaO·P₂O₅ の生成自由エネルギーおよび P₂O₅ の活量に及ぼす CaO の影響に関するデータを用い、イオン説の立場から磷の分配値 $L_p (= \%P / [\%P])$ について次式のような実験式を提出した。

$$\log L_p = \frac{22\,350}{T} + 0.08(\%CaO) + 2.5$$

$$\log(\%T.Fe) - 16.0 \dots\dots\dots (4)$$

本実験における凝固スラグ試料の分析値に(4)式を適用して計算した分配値と、最終採取試料の P 分析値を用いて求めた分配値との関係を Fig. 6 に示した。磷の分配平衡に対しては温度の影響が大きく、徐冷凝固させた試料の分析値を用いて実験温度における関係とすることには問題があり、図示のプロットにもかなりのばらつきが見られる。一方 HEALY の式ではスラグ成分のうち、CaO, T.Fe しか考慮されておらず、なお検討を要するように思われる。しかしながら TURKDOGAN らの式の適用の場合よりも計算値と実測値との一致はよい。

溶融スラグはイオン性液体であつて、脱磷反応は電気化学的反応として進行すると考えられるのでイオン説の立場の方が合理的なこと、HEALY の式は計算が簡単であること、上述のように本実験結果に対してある程度合っていることなどの理由から脱磷速度の検討に際しては HEALY の式を利用することとした。

溶鉄-スラグ間の酸素の分配平衡について検討した結果を Fig. 7 に示した。スラグを (FeO)_l - (CaO + MgO) - (SiO₂ + P₂O₅) 3 元系と見なして ELLIOTT ら⁹⁾の示している等 a_{FeO} 線図より求めた 1600°C における a_{FeO} と、1570°C および 1640°C における実験の最終溶鉄試料の O 分析値より求めた $a_{FeO} (= [\%O] / [\%O]_{sat})$ とを比較した図である。図の結果より溶鉄-スラグ間の酸素の分配は平衡に達していたと見てよい。

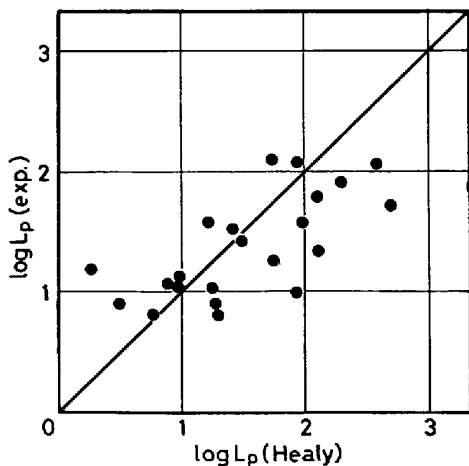


Fig. 6. Distribution ratio of phosphorus.

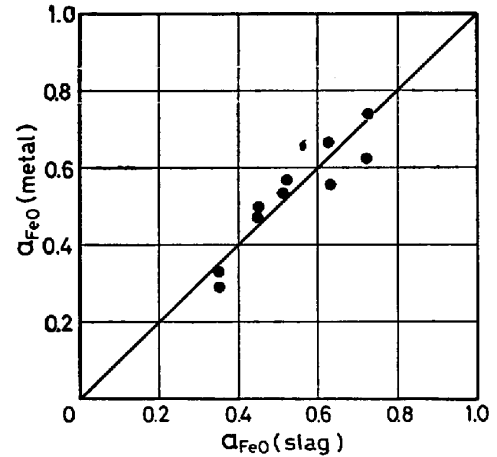
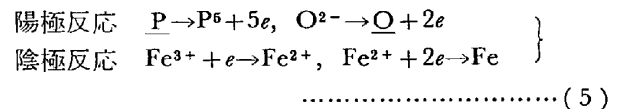


Fig. 7. Relation between activity values calculated from slag composition, $a_{FeO(slag)}$ and from oxygen content of metal, $a_{FeO(metal)}$.

4.2 脱磷速度

スラグによる溶鉄の脱磷反応は(5)式のような電気化学的反応として進行すると考えられるが、反応速度の検討に際しては、反応が化学反応律速か、物質移動律速か、あるいは混合律速かを調べる必要がある。



荒谷および三本木¹⁾は CaO-FeO-SiO₂ 系スラグによる脱磷反応が 1 次反応であつたことより、反応の駆動力に溶鉄の $[\%P]$ と最終到達濃度 $[\%P]_f$ との差をとり、次式(6)の速度式が適用できたと報告している。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{V} k_s' ([\%P] - [\%P]_f),$$

$$k_s' = k_s \frac{[\%P]_0}{[\%P]_0 - [\%P]_f} \dots\dots\dots (6)$$

ここに A は溶鉄-スラグ界面積、 V は溶鉄の体積、 k_s は反応速度定数、 $[\%P]_0$ は初期 P 濃度である。

上式より求めた反応速度定数 k_s がスラグ組成によつて変化しスラグ中の磷の活量係数との間に対応性があること、脱磷速度と復磷速度に差があることなどよりスラグによる脱磷反応の律速段階は化学反応速度によるとしている。荒谷らの報告にはどのような化学反応の速度が律速段階であるかは明示されていないが、 $P \rightarrow P^{5+} + 5e$ 反応が律速段階であるとして、次式(1次不可逆反応速度式)の適用を試みたのが Fig. 8 である。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{V} k_s [\%P] \dots\dots\dots (7)$$

図より明らかなように反応の極く初期を除いては 1 次反応式を満足しない。このことは試料採取による溶鉄量の変化、磷の減少を考慮にいれても同じである。

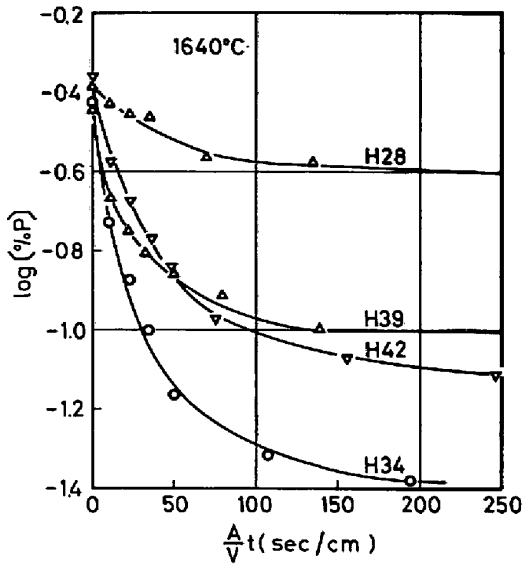


Fig. 8. Relation between $\log[\%P]$ and $A/V \cdot t$.

我々はスラグより溶鉄への復燐速度についても研究を行なっているが、その結果によると脱燐速度と復燐速度の速度定数は相違するが、このことは化学反応律速を支持するとは限らないと考えられる。

よつて本研究では脱燐反応が物質移動律速であるとみなして実験結果を解析することにした。脱燐反応が電気化学的同時化学反応として進行しており化学反応律速として解析すべきかとも考えられるが、解析に必要な反応速度定数のデータが不足して解析が不可能なこと、一般に高温における化学反応は早いこと、物質移動律速としての解析により実験結果をほぼ満足に説明できたことなども物質移動律速と見なした理由である。

スラグによる溶鉄の脱燐反応が物質移動律速であるとした場合、Fig. 3, 4に見られるように脱燐の進行中に溶鉄中のOが最大値に達していることから判断して、酸素の移動速度は燐の移動速度より早いと考えられる。そして高周波電気炉での実験とシリコニット抵抗炉での実験の結果にそれほどの差がなかつたことから、攪拌の影響を受けることの少ないスラグ側境界層における燐の移動速度によつて脱燐速度が支配されていると考えた。このようなモデルを考えた場合、 n 番目の溶鉄試料採取から次の試料採取までの間における脱燐速度は次式で表わされる。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A\rho_s}{W_{m,n}} k_s \left\{ (\%P)^i - (\%P) \right\} \\ = \frac{A\rho_s}{W_{m,n}} k_s \left\{ L_P[\%P] - (\%P) \right\} \dots\dots\dots (8)$$

ここに $W_{m,n}$ は n 番目と $n+1$ 番目の試料採取の間における溶鉄重量、 ρ_s はスラグの密度、 k_s は物質移動係数、 $(\%P)^i$ はスラグ界面における燐濃度である。

また各試料採取の間では次式のように燐およびスラグ中の鉄に関し物質収支が成立っている。

$$W_{m,n}[\%P]_n + W_{s,n}(\%P)_n \\ = W_{m,n}[\%P] + W_{s,n}(\%P) \dots\dots\dots (9)$$

$$(\%Fe)_n - (\%Fe) = \frac{5M_{Fe}}{2M_P} \frac{W_{m,n}}{W_{s,n}} \left\{ [\%P]_n - [\%P] \right\} \\ + \frac{M_{Fe}}{M_O} \frac{W_{m,n}}{W_{s,n}} \left\{ [\%O]_n - [\%O] \right\} \dots\dots\dots (10)$$

$(\%P)_n$, $[\%P]_n$, $(\%Fe)_n$, $[\%O]_n$ はそれぞれ n 番目の試料採取時の濃度、 $W_{s,n}$ は n 番目の試料採取から次の試料採取までの間のスラグ重量、 M は各元素の原子量である。

スラグ重量 W_s は溶鉄試料採取の際の石英管への付着損失およびスラグより溶鉄への鉄、酸素の移行により減少するが、るつぼよりの MgO の溶解により増加し、結局ほぼ一定に保たれていたので計算に際しては一定とした。溶鉄重量 W_m については試料採取による減量を考慮した。

溶鉄-スラグ界面における化学反応は早くて燐の分配平衡が成立っているとみなしたが、スラグ中の T.Fe 濃度の変化はかなり大きいので、実験中分配値 L_P が一定と考えるわけにはゆかない。たとえば HEALY の式により計算した L_P の値はスラグ A, 1600°C の場合、初期スラグについては 197 であるが最終スラグでは 69, スラグ E については 9.7→5.4 である。しかしながら、Table 1, 2 からわかるようにスラグ中の CaO 濃度はほぼ一定であるので、分配値 L_P は HEALY の式を書き直した次式で表わされるとした。

$$L_P = a \cdot (\%T.Fe)^{2.5} \dots\dots\dots (11)$$

a は温度とスラグ中の CaO 濃度によりきまる定数。

(9)式よりの $(\%P)$ を(8)式に代入し、各試料採取の間の積分の総和の形の表現にすると、

$$\sum_n \int \frac{[\%P]^{n+1} W_{m,n} d[\%P]}{[\%P]_n (L_P + W_{m,n}/W_{s,n}) [\%P]} \\ = \frac{A\rho_s k_s \sum_n (t_{n+1} - t_n) \dots\dots\dots (12)}{-(W_{m,n}/W_{s,n}) [\%P]_n - (\%P)_n}$$

(12)式の左辺の値は時間に対して直線になるはずである。そこで L_P (変数) および k_s (定数) をパラメーターにして左辺の数値積分が時間に対してなるべく直線関係になるような L_P , k_s の値を電子計算機を使用して求めた。計算に際し、 L_P は(11)式に従つて変化するが、実験中 a は一定とし、 $(\%T.Fe)$ には物質収支(10)式より算出される値を用いた。なおこの場合、物質収支式(9)式より算出される $(\%P)_n$ と分析値 $[\%P]_n$ より求められる L_P の値、特に最終試料についての値を参考に

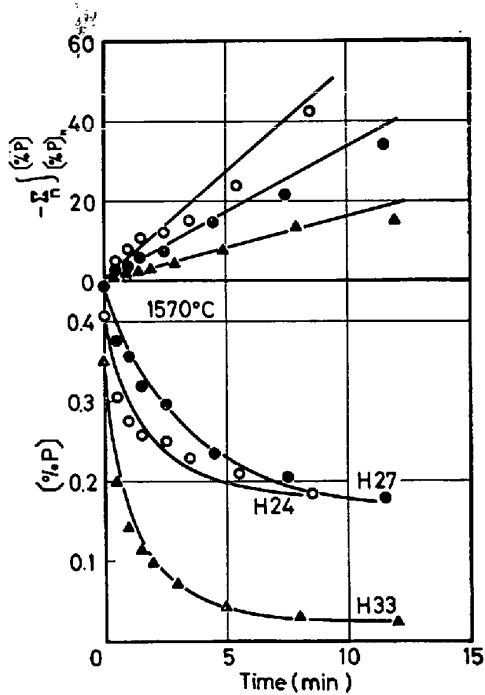


Fig. 9. Calculated results of Eq. (12) (upper part) and curves of dephosphorization at 1570°C.

Table 4. Distribution ratios and mass transfer coefficients of phosphorus.

Slag	Run No.	Temp. (°C)	L _P (final)		k _s (cm/sec)
			Experimental	Calculated	
A	H33	1570	74.0	69.3	0.00068
	H34	1640	60.4	69.0	0.0012
	H35	1680	49.1	46.0	0.0015
	R13	1540	37.9	36.8	0.00061
	R14	1595	39.7	38.3	0.00076
B	H41	1570	62.0	55.4	0.00047
	H42	1640	33.4	30.2	0.0016
	H43	1680	38.5	28.1	0.0018
C	H24	1570	7.6	7.4	0.0024
	H25	1640	8.9	7.3	0.0026
	H26	1680	5.8	5.6	0.0043
	R17	1595	7.9	7.2	0.0015
D	H38	1570	36.9	34.0	0.00089
	H39	1640	28.3	26.1	0.0014
	H40	1680	13.9	12.9	0.0024
	R11	1540	20.8	14.5	0.00078
	R12	1595	18.9	10.8	0.0012
E	H27	1570	8.9	8.8	0.0013
	H28	1640	7.1	5.4	0.0016
	H29	1680	5.7	5.7	0.0032
	R9	1540	6.9	4.8	0.0013
	R10	1595	3.3	2.8	0.0016

した。スラグの密度 ρ_s の値は当研究室における測定値¹⁰⁾を使用し一定とした。

(12)式にもとづく計算結果の直線性の程度を、高周波電気炉溶解、1570°C の場合について Fig. 9 の上部に

また図の直線より求めた k_s , L_P より溶鉄中の磷の変化を計算した結果を実測値とともに同図下部に示した。

本方法で求めた物質移動係数 k_s を一括して Table 4 に示したが、 $0.47 \sim 4.3 \times 10^{-3}$ cm/sec でスラグ側境界層における値として妥当な値である。Table 4 には計算より求めた分配値 L_P と、スラグ中の磷濃度を物質収支より算出して最終溶鉄試料採取時の分配値を求めた結果を比較して示したが両者はほぼ一致している。

Fig. 3~5 の脱磷曲線 (実線) は上述の計算により求めた k_s , L_P の値を用いて画いた線であるが、実測値をよく表わしており、本解析法が妥当なことを示している。ただし反応のごく初期には脱磷が早く、実測値と計算曲線との間にやや大きなずれが生ずる傾向が見られた。反応初期には溶鉄-スラグ界面の溶鉄側にも濃度勾配が存在することが考えられるし、また磷の分配値が大きい場合の反応初期におけるスラグ側界面附近の組成はスラグ本体とはかなり相違することが考えられ、これらの原因によるものであろう。

脱磷反応の進行に伴ってスラグ組成が変化するので、脱磷反応の過程を一定の物質移動係数 k_s で記述することは厳密には妥当でない。しかしながら物質移動係数 k_s および分配値 L_P をともに変数として解析することは困難であり、また物質移動係数の変化は小さいと考えられる(後述)ので一定として解析した。

4.3 脱磷速度とスラグ組成

既述のようにスラグの塩基度の高い場合の方が脱磷速度が早い傾向が見られたが、物質移動係数 k_s とスラグの塩基度との対応性は明確ではない。むしろ塩基度の高いスラグAの場合の物質移動係数が小さかった。また、Fig. 10 に示すように分配値 L_P の大きいスラグ、すなわち CaO および T.Fe 濃度の高いスラグの方が物質移

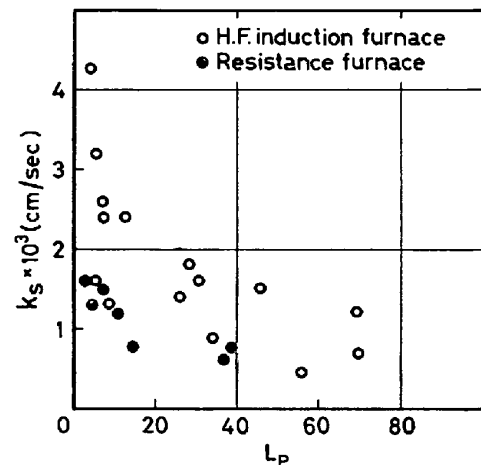


Fig. 10. Mass transfer coefficients plotted against distribution ratio of phosphorus.

動係数が小さい傾向にある。

物質移動係数 k_s に影響するのはスラグの粘性および拡散である。KOZAKEVITCH⁽¹⁴⁾ の CaO-FeO-SiO₂ 系スラグについての粘性測定結果によれば、スラグ A, C, D は同程度の粘性であり、スラグ B, E の粘度は若干小さい。FeO 含有スラグ中の燐の拡散係数については測定値がないので不明であるが、スラグ組成による変化はそれほど大きくないであろう。したがって物質移動係数 k_s がスラグ組成によつて大きく変化することは考えにくい。

分配値 L_P の大きいスラグの場合に物質移動係数が小さいことは、燐の移動に対する溶鉄側境界層における抵抗を無視できないことを暗示しているようにも思われる。脱燐反応が混合律速 (2 重境膜モデル) であるとすれば速度式は次式のようになる。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{W_{m,n}} \frac{1}{1/\rho_s k_s + L_P/\rho_m k_m} \left\{ L_P[\%P] - (\%P) \right\} \dots\dots\dots (13)$$

ここに ρ_m は溶鉄の密度、 k_m は溶鉄側の境界層における物質移動係数である。

(13) 式を (8) 式と比較すればわかるように脱燐反応の駆動力は同じである。したがつて (8) 式をもとにして求めた物質移動係数 (Table 4 の値、 $k_{s \text{ exp}}$ と書く) と混合律速とした場合の総括物質移動係数の間には次式の関係が成り立つ。

$$\frac{1}{\rho_s k_{s \text{ exp}}} = \frac{1}{\rho_s k_s} + \frac{L_P}{\rho_m k_m} \dots\dots\dots (14)$$

k_s のスラグ組成による変化が小さければ、 L_P の増大とともに $k_{s \text{ exp}}$ は小さくなり測定結果 (Fig. 10) に対応する。このことはスラグによる脱燐反応に溶鉄側の物質移動の抵抗もある程度寄与していることを暗示しているが、本実験結果からその程度を明確にすることはできない。

脱燐速度に対して溶鉄側境界層における抵抗がどの程度かは更に検討すべき問題であるが、物質移動係数 k_s のスラグ組成による変化は比較的小さいと考えられる。したがつて脱燐速度を支配する重要な因子は反応の駆動力、言い換えると分配平衡値である。

4.4 脱燐速度と温度

脱燐速度と温度の関係は明瞭ではなく、高温の方がいくぶん早いように思われる程度であつた。高温になれば物質移動は早くなるが、溶鉄-スラグ間の燐の分配値が低下して反応の駆動力が低下するために脱燐速度の温度変化は小さいことが予想されるが、実験結果はこの予想

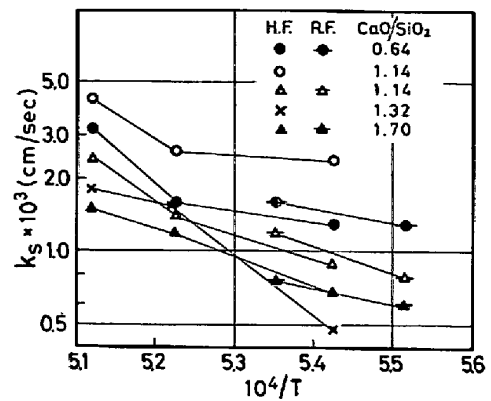


Fig. 11. Effect of temperature on the mass transfer coefficient.

と一致している。

本研究で求めた物質移動係数 k_s の対数を絶対温度の逆数に対してプロットしたのが Fig. 11 である。物質移動係数は温度が高くなれば大きくなるが、図示のように必ずしも ARRHENIUS の式を満足していない。前述のように本研究で求めた物質移動係数の値のすべてがスラグ境界層における物質移動係数ではないであろうということも影響しているかも知れない。

参考までに物質移動係数が ARRHENIUS の式に従うとして見掛けの活性化エネルギーを概算すると 40 kcal 程度である。

5. 結 言

高周波電気炉およびシリコニット抵抗炉を使用し、Ar ガス気流下、マグネシアるつぼ中で溶解した鉄に CaO-FeO-SiO₂ 系スラグを添加した場合の脱燐速度を 1540 ~ 1680°C において測定した。得られた結果を要約すると次のようである。

(1) 脱燐反応は早く 10 min 程度でほぼ平衡状態に達した。同時に進行するスラグから溶鉄への酸素の移行も早い。溶鉄-スラグ間の燐の分配についての検討結果では HEALY の式が適用できることがわかつた。

(2) 脱燐反応の律速段階はスラグ側境界層における燐の移動過程にあるとし、燐の分配値が反応の進行に伴つて変化するとして解析によつて実験結果を説明することができた。求めた物質移動係数は 0.47 ~ 4.3 × 10⁻³ cm/sec であつた。

(3) 物質移動係数のスラグ組成による変化は小さく、脱燐速度に対しては反応の駆動力、言い換えると燐の分配値の影響が大きい。

(4) 脱燐速度に対する温度の影響は小さい。温度が上昇すれば物質移動係数は増大するが、反応の駆動力が

低下するためである。

終りに本研究に協力をいただいた岸本誠，岡恵美子両氏に感謝致します。

文 献

- 1) 荒谷，三本木：鉄と鋼，58(1972)，p. 1225
- 2) K. L. FETTERS and T. CHIPMAN: Trans. AIM E, 145(1941)，p. 95
- 3) H. SCHENCK and W. RIESZ: Arch. Eisenhüttenw., 9(1936)，p. 1
- 4) E. T. TARKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175 (1953)，p.398
- 5) 石黒，宮下，根本：鉄と鋼，57(1971)，S 267
- 6) 日本学術振興会：製鋼反応の推奨平衡値，鉄と鋼：58(1972)，p. 1350
- 7) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, 166(1950)，p. 169, 289
- 8) G. W. HEALY: JISI, 208(1970)，p. 664
- 9) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley Publishing Co. (1963), Vol I, p. 587
- 10) 川合，森，白石，山田：鉄と鋼，62(1976)，p.53
- 11) P. KOZAKEVITCH: Rev. Met., 46(1949)，p. 505