

論 文

UDC 669.18.046.582 : 669.046.547

溶鉄中のマンガンの $\text{Fe}_t\text{O}(+\text{MnO})-\text{CaO}(+\text{MgO})-\text{SiO}_2$ 系 スラグによる酸化速度

篠崎 信也*・森 克巳*²・川合 保治*²

Rate of Oxidation of Manganese in Liquid Iron by $\text{Fe}_t\text{O}(+\text{MnO})-\text{CaO}(+\text{MgO})-\text{SiO}_2$ Slag

Nobuya SHINOZAKI, Katsumi MORI, and Yasuji KAWAI

Synopsis :

The rate of oxidation of manganese in liquid iron by slag was investigated by measuring the change of manganese and oxygen contents of liquid iron covered with $\text{Fe}_t\text{O}(+\text{MnO})-\text{CaO}(+\text{MgO})-\text{SiO}_2$ slag in a magnesia crucible. Experiments were carried out with slags of basicity(= $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$) from 0.37 to 1.49 and Fe_tO content from 24 to 75 wt% at 1 600°C.

The oxidation reaction of manganese proceeded comparatively slowly except at the initial period and the equilibrium between liquid iron and slag was not attained within 60 min.

The experimental results were interpreted by the rate equation derived from the assumption that the reaction rate was controlled by the transfer of Mn , O , (MnO) and (FeO) in the boundary layers and the driving force of the reaction varied with proceeding of the reaction. The effect of Fe_tO content of slag on the reaction rate was observed more clearly in the driving force than in the mass transfer coefficient. The effect of slag basicity on the reaction rate was not clear.

1. 結 言

溶鉄-スラグ間のマンガンの反応は鉄鋼製錬における酸化還元の指針、製錬末期および造塊時の脱酸などにきわめて大きな役割を持つている。従つて製鋼反応の中でマンガンに対する関心は強く、溶鉄とスラグ中のマンガンの関係については古くから多くの研究が行われ、平衡定数についてもかなり信頼できる値が得られている。

溶鉄-スラグ間のマンガンの移行に関する速度論的な研究も行われているが、その大部分は黒鉛るつぼを使用した炭素飽和溶鉄と高炉組成スラグ間の製鉄反応に関する研究^{1)~4)}であり、酸化鉄を含むスラグはるつぼに対する侵食が著しく実験が困難であるため製鋼反応に関する研究は少なく、わずかに KLEIN ら⁵⁾ の報告があるにすぎない。よつて溶鉄中マンガンの Fe_tO 含有スラグによる酸化について反応速度を測定した。

2. 実 験 方 法

実験には Fig. 1 に示すようなシリコニット炉を使用した。反応管はアルミナ管で、その上下に真ちゆう製の

水冷キャップが取り付けられており、上方キャップには試料採取孔、スラグホルダー懸垂線、ガス排気管が、下方キャップにはガス導入管、熱電対の挿入孔が設置されている。

メタル試料を入れた電融マグネシアるつぼ (内径 30 mm, 高さ 100 mm) を反応管に挿入し、炉内を精製 Ar ガス雰囲気にする。Ar ガスを流しながら試料を加熱溶解し、所定温度に保持したのち初期メタル分析用試料

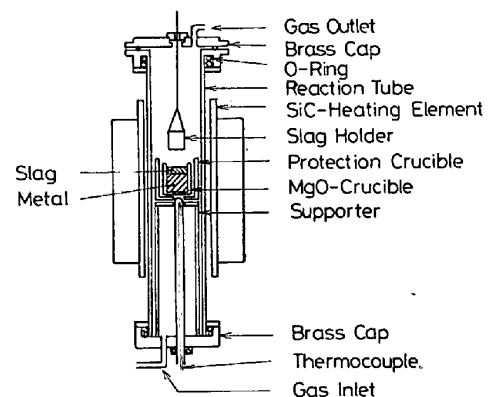


Fig. 1. Experimental apparatus.

昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 4 月 11 日受付 Received Apr. 11, 1980)

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*² 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

を石英管吸引法により採取する。次にスラグ試料を入れた鉄製スラグホルダーを熔融メタル直上の位置に下げて溶融させる。スラグが完全に溶融していることを確認したのちスラグホルダーをゆつくり下げてその底面を熔融メタルに接触させて溶解することによりスラグを添加する。この時を反応開始点とし適当な間隔でメタル分析用試料を採取する。実験終了時にはスラグ試料も採取した。メタル試料についてはマンガンおよび酸素含量を、スラグ試料については T.Fe, Mn, CaO, SiO₂ 含量を分析した。

メタル試料は電解鉄と電解マンガンとを配合し、高周

Table 1. Composition and basicity of initial slags.

Run No.	Composition of slag (wt%)					Basicity = (CaO + MgO) / SiO ₂
	Fe _t O	MnO	CaO	MgO	SiO ₂	
1	73.6	—	—	—	26.3	—
2	74.6	—	—	—	25.1	—
3	〃	—	—	—	〃	—
4	45.1	—	25.3	—	28.4	0.89
5	〃	—	〃	—	〃	〃
6	37.1	—	24.8	—	35.4	0.70
7	36.4	—	28.7	—	32.9	0.87
8	45.6	—	15.1	—	38.7	0.39
9	37.1	—	24.8	—	35.4	0.70
10	54.7	—	19.5	—	24.2	0.81
11	34.6	—	31.2	—	33.5	0.93
12	46.8	—	13.6	—	37.0	0.37
13	44.5	—	19.3	—	33.8	0.57
14	43.6	—	21.0	—	34.0	0.62
15	45.0	—	15.7	9.8	29.5	0.86
16	36.8	—	23.5	10.4	29.3	1.16
17	23.7	2.2	27.5	16.8	29.8	1.49
18	43.3	3.2	17.4	11.6	24.5	1.18
19	52.4	2.9	14.4	8.2	22.1	1.02

波誘導真空炉により溶製したものを1回の実験に約 200 g 使用した。スラグは試薬の無水珪酸、炭酸カルシウム、酸化マグネシウムおよびシュウ酸第1鉄、シュウ酸マンガンを熱分解して作った酸化鉄、酸化マンガン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約 20 g 使用した (ただし Run-5 についてはメタル試料 110 g, スラグ試料 30 g で実験を行った)。

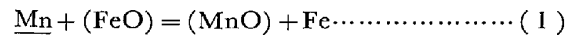
スラグ試料の組成を Table 1 に示す。鉄るつぼで溶製した関係上、融点の低い塩基度 0.37~1.49 のスラグに限定された。

実験はすべて 1600°C で行ない、測温には 30 : 6 Pt-Rh 熱電対を使用した。

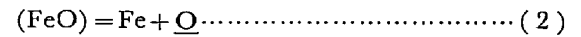
3. 実験結果

Table 2 に実験条件、実験前後の溶鉄中の Mn, O 濃度および実験後のスラグ組成を示す。

Mn の酸化状況および O の増加状況の例を Fig. 2, 3, 4 に示す。全実験において図示の例と同様に時間とともに Mn は減少し O は増加しており、Mn の酸化反応



と同時に酸素分配反応



が起こっていることがわかる。

Fig. 2 は反応速度におよぼす初期スラグの (Fe_tO) 含量の影響を塩基度がほぼ等しい場合 (0.81~0.87) について比較した結果である。反応速度が速い初期の数分間

Table 2. Changes of manganese and oxygen contents of liquid iron and composition of final slags.

Run No.	Time (min)	[%Mn]		[%O]		Composition of final slag (wt%)				
		Initial	Final	Initial	Final	Fe _t O	MnO	CaO	MgO	SiO ₂
1	20	1.503	0.110	0.008	0.115	42.6	12.4	—	19.0	26.0
2	20	0.565	0.038	0.021	0.144	51.5	5.3	—	20.8	22.4
3	20	0.647	0.035	0.015	0.132	52.2	5.5	—	19.8	22.5
4	20	0.520	0.142	0.005	0.085	29.9	3.6	25.2	14.4	26.9
5*	20	0.547	0.098	0.006	0.091	33.0	1.7	24.3	14.1	26.9
6	20	0.525	0.080	0.009	0.087	25.2	4.7	21.3	18.7	30.1
7	20	0.517	0.142	0.009	0.071	27.6	3.6	24.4	16.1	28.3
8	20	0.549	0.099	0.012	0.097	30.7	4.9	13.3	21.6	29.5
9**	30	0.469	0.048	0.000	0.092	23.8	3.8	20.4	21.6	30.4
10	30	0.555	0.057	0.004	0.111	39.0	5.0	16.4	16.5	23.1
11	30	0.407	0.097	0.017	0.091	30.8	3.2	24.5	14.9	26.6
12	30	0.422	0.077	0.019	0.117	39.7	3.9	12.4	18.9	25.1
13	30	0.372	0.083	0.017	0.108	34.2	3.4	18.1	17.2	27.1
14	30	0.407	0.097	0.018	0.107	34.8	3.4	18.1	17.7	26.0
15	30	0.409	0.092	0.030	0.095	34.3	3.7	14.2	20.3	27.5
16	30	0.456	0.107	0.016	0.089	29.3	3.6	22.5	15.6	29.0
17	60	0.402	0.084	0.030	0.073	17.1	5.8	27.1	21.5	28.5
18	60	0.346	0.074	0.030	0.098	35.7	6.5	18.4	17.8	21.6
19	60	0.387	0.078	0.026	0.103	45.4	6.1	14.9	15.4	18.2

* : Metal 110g, slag 30g ** : N₂-atmosphere

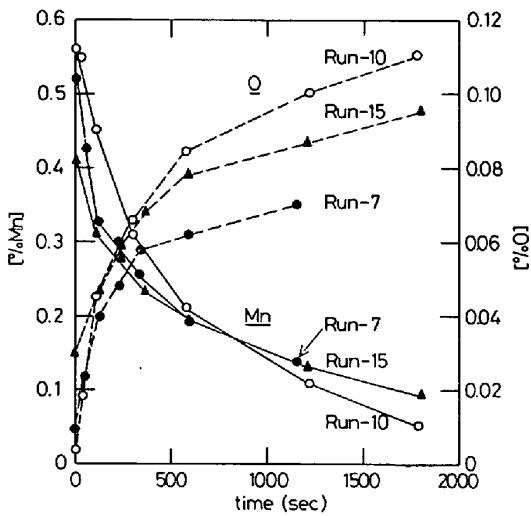


Fig. 2. Effect of Fe_2O_3 content of slag on changes of manganese and oxygen contents during runs at 1600°C .

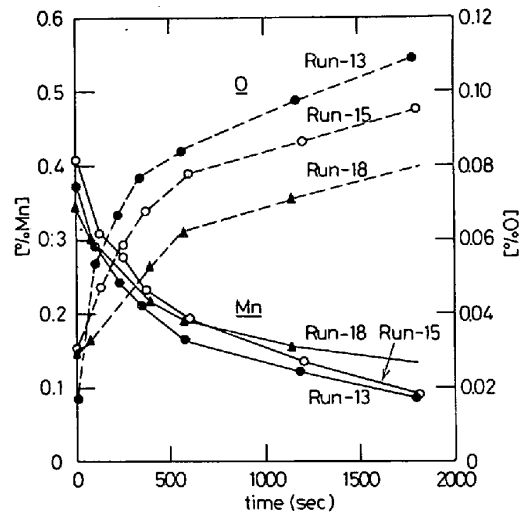


Fig. 4. Effect of MgO and MnO content of slag on changes of manganese and oxygen contents during runs at 1600°C .

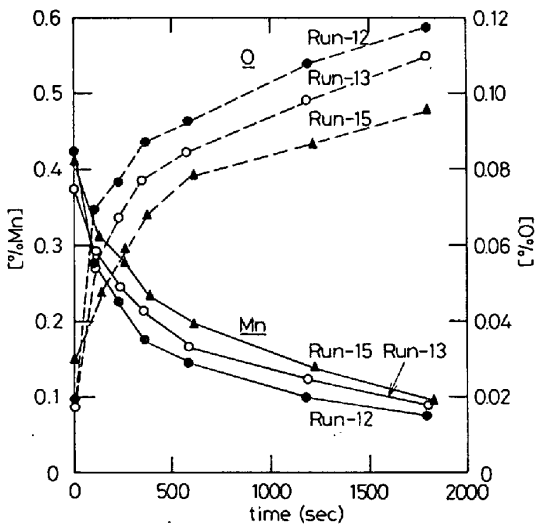


Fig. 3. Effect of slag basicity on changes of manganese and oxygen contents during runs at 1600°C .

を除けば (Fe_2O_3) 含量の高い Run-10 の場合が Mn の酸化, O の増加は早いようである。

Fig. 3 は初期スラグの (Fe_2O_3) 含量がほぼ等しい場合 (約 45%) について塩基度の影響を調べたもので、塩基度の低い方が反応は速いようである。Fig. 4 には (Fe_2O_3) 含量が似かよっている (約 45%) 初期スラグに MgO および MnO を添加した場合の影響を示した。Run-13 と 15 は初期スラグの MgO の有無, Run-15 と 18 は MnO の有無を比較したものであり、反応初期を除けば MgO を添加したことによる影響は見られず、 MnO を含有するスラグを用いた場合の方が反応速度が小さいことがわかる。

本実験からは初期スラグ中の Fe_2O_3 含量が高くて

MnO を含有しない場合の方が Mn の酸化, O の増加は速く、スラグの塩基度および MgO の有無は本実験のスラグ組成範囲内ではその影響は小さい。

4. 実験結果の解析

製鋼におけるスラグ-メタル間反応はいくつかの反応が並列して起こる同時反応であり、各反応は相互に影響をおよぼしあつて進行する。従つてあるひとつの反応をとりあげた場合、これが他とは独自に進行するという事はあり得ない。このような考え方で森ら⁶⁾ は同時反応における相互作用をマンガンや燐の反応を例にとつて数式モデルを用いて説明している。ただし、森らはスラグ-メタル間のマンガン、燐の反応について、スラグ中の (Fe_2O_3) 濃度およびメタル中の O 濃度が一定であるという特殊な場合について計算しているが、ここでは (Fe_2O_3) 濃度および O 濃度の変化をも考慮に入れて解析した。

スラグ-メタル間の反応は物質移動と界面化学反応の過程で進行するが、 1600°C という高温においては反応は物質移動律速であつて界面化学反応は速く、スラグ-メタル界面では平衡が成立しているとして解析した。また本実験は静止浴に近い状態であり、自然対流などによる攪拌状況も不明であるが実験結果の実用性、他の研究結果との比較の容易さなどの点を考慮し、最も一般的なモデルである 2 重境界膜説を採用することにした。

(1) 式の Mn 反応の進行は (2) 式の酸素分配反応によるスラグから溶鉄への O の移動に影響されるが、反応の各段階の移動速度は次のように表される。メタル中 Mn の界面への移動速度およびスラグ中 (MnO) の界面からの移動速度はそれぞれ (3), (4) 式のように表され

る。

$$-\frac{d[\% \text{Mn}]}{dt} = \frac{F}{W_m} k_m^{\text{Mn}} \rho_m \{[\% \text{Mn}] - [\% \text{Mn}]^*\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{d(\% \text{MnO})}{dt} = \frac{F}{W_s} k_s^{\text{MnO}} \rho_s \{(\% \text{MnO})^* - (\% \text{MnO})\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

スラグ中 (FeO) の界面への移動速度およびメタル中 $\underline{\text{O}}$ の界面からの移動速度は(5), (6)式のように表される。

$$-\frac{d(\% \text{FeO})}{dt} \approx \frac{F}{W_s} k_s^{\text{FeO}} \rho_s \{(\% \text{Fe}_t\text{O}) - (\% \text{Fe}_t\text{O})^*\} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{d[\% \text{O}]}{dt} = \frac{F}{W_m} k_m^{\text{O}} \rho_m \{[\% \text{O}]^* - [\% \text{O}]\} \quad \dots\dots (6)$$

さらに反応中マグネシアるつぼからスラグへの (MgO) の溶け込みが起こりスラグ量および組成に影響するが, (1), (2)式の反応とは反応場所が異なるので独立に進行する。その溶解速度は(7)式で表される。

$$\frac{d(\% \text{MgO})}{dt} = \frac{F'}{W_s} k_s^{\text{MgO}} \rho_s \{(\% \text{MgO})_{\text{sat.}} - (\% \text{MgO})\} \quad \dots\dots\dots (7)$$

以上の諸式で $k_m^{\text{Mn}}, k_m^{\text{O}}$ はそれぞれメタル境界層中の $\underline{\text{Mn}}, \underline{\text{O}}$ の物質移動係数, $k_s^{\text{MnO}}, k_s^{\text{FeO}}, k_s^{\text{MgO}}$ はスラグ境界層中の (MnO), (FeO), (MgO) の物質移動係数, F はスラグ-メタル界面積, F' はスラグ-るつぼ界面積, W_m, W_s はメタル, スラグの重量, ρ_m, ρ_s はメタルおよびスラグの密度, $(\% \text{MgO})_{\text{sat.}}$ はスラグの飽和 (MgO) 含量であり, * は界面濃度を示す。

次に界面平衡の仮定から (1)式の Mn 反応の見かけの平衡定数 A を界面濃度を用いて (8)式で表すと, Mn 分配比 L_{Mn} は(9)式となる。

$$A = \frac{(\% \text{MnO})^*}{[\% \text{Mn}]^* (\% \text{Fe}_t\text{O})^*} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$L_{\text{Mn}} = \frac{(\% \text{MnO})^*}{[\% \text{Mn}]^*} = A (\% \text{Fe}_t\text{O})^* \quad \dots\dots\dots (9)$$

(2)式の酸素分配反応のみかけの平衡定数すなわち酸素分配比を同様に(10)式で表す。

$$L_{\text{O}} = \frac{(\% \text{Fe}_t\text{O})^*}{[\% \text{O}]^*} \quad \dots\dots\dots (10)$$

メタル中 $\underline{\text{Mn}}$ の減少モル数とメタル中 $\underline{\text{O}}$ の増加モル数との和はスラグ中 (FeO) の減少に等しく, 反応が定常的に進行すれば(11)式が成立する。

$$-\frac{W_m}{M_{\text{Mn}}} \frac{d[\% \text{Mn}]}{dt} + \frac{W_m}{M_{\text{O}}} \frac{d[\% \text{O}]}{dt} = -\frac{W_s}{M_{\text{FeO}}} \frac{d(\% \text{FeO})}{dt} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$M_{\text{Mn}}, M_{\text{O}}, M_{\text{FeO}}$ はそれぞれの成分の原子量あるいは分子量を示す。(3), (4), (5), (6)式を(11)式に代入し, 反応の駆動力項内の $(\text{Fe}_t\text{O})^*$ 以外の界面濃度を消去するために(9), (10)式を導入すれば(12)式が得られる。

$$\frac{k_m^{\text{Mn}} \rho_m k_s^{\text{MnO}} \rho_s A (\% \text{Fe}_t\text{O})^*}{M_{\text{MnO}} k_m^{\text{Mn}} \rho_m + M_{\text{Mn}} k_s^{\text{MnO}} \rho_s A (\% \text{Fe}_t\text{O})^*} \left\{ [\% \text{Mn}] - \frac{(\% \text{MnO})}{A (\text{Fe}_t\text{O})^*} \right\} + \frac{k_m^{\text{O}} \rho_m}{M_{\text{O}}} \left\{ \frac{(\% \text{Fe}_t\text{O})^*}{L_{\text{O}}} - [\% \text{O}] \right\} + \frac{k_s^{\text{FeO}} \rho_s}{M_{\text{FeO}}} \{(\% \text{Fe}_t\text{O})^* - (\% \text{Fe}_t\text{O})\} = 0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

あらかじめパラメータ $k_m \rho_m, k_s \rho_s, A, L_{\text{O}}$ に適当な値を与えることにより(12)式よりスラグ中 $(\text{Fe}_t\text{O})^*$ の界面濃度が求まる。次にその値を用いて(3), (4)および(6)式から Runge-Kutta 法によりメタルの $\underline{\text{Mn}}$ および $\underline{\text{O}}$ 濃度を算出する。この操作を各試料採取区間ごとに行えば与えられたパラメータに対するメタルの $\underline{\text{Mn}}$ および $\underline{\text{O}}$ 濃度の経時変化が得られることになる。そして(13)式の値が最小となるような計算値を与えるものを最適パラメータとする。

$$\sum_i \{[\% \text{Mn}]_i^{\text{calc.}} - [\% \text{Mn}]_i^{\text{c. anal.}}\}^2, \quad \sum_i \{[\% \text{O}]_i^{\text{calc.}} - [\% \text{O}]_i^{\text{c. anal.}}\}^2 \quad \dots\dots\dots (13)$$

添字の calc. は計算値, c. anal. は化学分析値, i は試料採取番号を示す。

解析を簡単にするためにメタル中の $\underline{\text{Mn}}$ と $\underline{\text{O}}$ の物質移動係数, スラグ中の (MnO) と (FeO) の物質移動係数をそれぞれ等しいと仮定し, また反応の進行にともない各パラメータが変化することも考えられる(後述)が, 一定であるとして解析を行った。メタル境界層中の $\underline{\text{Mn}}, \underline{\text{O}}$ の物質移動係数としては我々の研究室で行われた溶鉄-スラグ間の酸素の移動速度の研究⁷⁾より求められた $k_m \rho_m = 0.130 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ (1600°C)を用い, またスラグ中の (MgO) の物質移動係数も同じ研究から得られた値 $k_s^{\text{MgO}} \rho_s = 0.006 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ を用いた。計算に際して各試料採取区間ではメタル重量 W_m は一定とし, スラグ重量は反応式(1), (2)による (MnO) の増加, (FeO) の減少および (MgO) の溶解による変化を考慮した。以上の解析より最終的に求めたパラメータは $k_s \rho_s, A, L_{\text{O}}$ の3種類である。

上述の解析方法で得られたパラメータをもとにメタル中 $\underline{\text{Mn}}, \underline{\text{O}}$ の経時変化を計算した一例を Fig. 5 に示す。図に見られるように分析値と計算値曲線との一致は十分ではない。すなわちメタル中 $\underline{\text{Mn}}$ については反応速度を反応初期では実際より低めに, 中期以後では高めに見積もつたことになり, $\underline{\text{O}}$ についても同様で 20 min

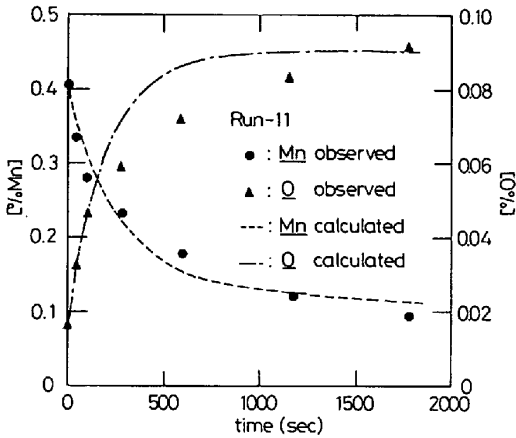


Fig. 5. Comparison between observed values and calculated values of manganese and oxygen contents of liquid iron.

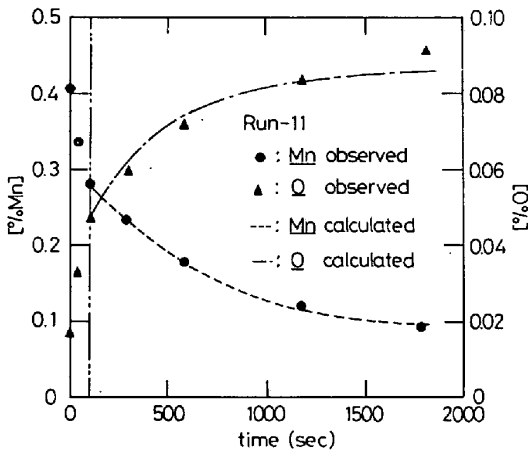


Fig. 6. Comparison between observed values and calculated values of manganese and oxygen contents of liquid iron.

後には平衡値に達しているような計算結果となつている。他の実験結果についても 2, 3 の場合を除けば Mn, O の分析値と計算値曲線との間にずれが生じていた。この原因として反応初期の数分間とそれ以後では反応の進行状況が異なることが考えられる。そこで反応速度が大きい初期約 2 min 間のデータを省略し、それ以後のデータの解析から得られたパラメータをもとに計算したメタル中 Mn, O の変化を Fig. 5 と同じ実験結果について Fig. 6 に示す。Mn, O とも Fig. 5 の場合よりもよく一致していることがわかる。

他の実験についても同様な結果が得られ、速い物質移動およびそれともなうスラグ組成の大きな変化が考えられる反応初期を除外すれば、実験時間 20~30 min の実験のデータ解析においてはパラメータ $k_s \rho_s$, A , L_O を一定としても差し支えないようである。

実験開始後 2 min 以後の測定データの解析より得られ

Table 3. Results of numerical analysis with experimental data (2 min-20 or 30 min.)

Run No.	$k_s \rho_s \times 10^3$ (g/cm ² s)	A	L_O	L_{Mn}	$K_{Mn}^{overall} \times 10^2$ (g/cm ² s)
1	2.20	2.32	430	72.2-112.6	6.31-7.75
2	2.30	2.32	390	103.0-128.1	7.61-8.28
3	2.40	2.71	420	116.4-148.7	8.12-8.86
4	3.00	0.90	420	25.3-30.6	4.04-4.59
5	5.50	0.46	440	16.4-17.4	4.54-4.72
6	7.50	1.87	330	51.9-52.7	9.08-9.13
7	3.90	1.01	385	24.5-28.1	4.72-5.13
8	11.00	1.42	330	48.2-45.2	9.87-9.72
9	4.30	3.36	275	72.7-84.3	8.46-8.88
10	1.50	2.19	360	55.0-88.3	4.29-5.73
11	2.05	1.24	330	25.6-32.0	3.09-3.65
12	2.75	1.24	330	38.3-43.4	5.02-5.40
13	2.70	0.97	330	27.6-33.0	4.00-4.51
14	3.30	0.93	330	27.1-30.6	4.52-4.88
15	1.80	1.03	400	28.9-36.8	3.08-3.68
16	2.00	1.16	350	23.4-34.2	2.83-3.77
17	1.60	1.94	350	27.1-34.9	2.67-3.24
18	2.60	1.10	520	34.1-40.0	4.49-4.98
19	1.80	1.08	560	37.1-47.4	3.70-4.38

た最適パラメータおよび Mn 分配比 L_{Mn} を Table 3 に示す。得られた $k_s \rho_s$ は Run-8 で大きな値となつたが、その他は満足できる程度的一致が見られ、平均値はおよそ 3.0×10^{-3} g/cm²·s である。みかけの平衡定数 A はスラグ組成の影響を受けるので 0.46~3.36 という広い範囲内にある。酸素分配比 L_O についても同様で 275~560 という範囲にある。(9) 式で定義された Mn 分配比 L_{Mn} は反応開始 2 min 後と反応末期で表示のように変化しており、その増加率は -5~+59% である。

Mn の酸化反応がメタル中 Mn およびスラグ中(MnO)の移動の混合律速(2重境界膜モデル)であるとすれば速度式は(3), (4), (9) 式より(14) 式で表せるので, Mn の総括物質移動係数 $K_{Mn}^{overall}$ は(15) 式で与えられる。

$$-\frac{d[\%Mn]}{dt} = \frac{F}{W_m} \frac{1}{1/k_m \rho_m + M_{MnO}/k_s \rho_s L_{Mn} M_{Mn}} \left\{ [\%Mn] - \frac{(\%MnO)}{L_{Mn}} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

$$\frac{1}{K_{Mn}^{overall}} = \frac{1}{k_m \rho_m} + \frac{M_{MnO}}{k_s \rho_s L_{Mn} M_{Mn}} \dots \dots \dots (15)$$

総括物質移動係数 $K_{Mn}^{overall}$ の値を同じく Table 3 に示した。Mn の総括物質移動係数 $K_{Mn}^{overall}$ は L_{Mn} とともに変化するが、反応末期の $K_{Mn}^{overall}$ の平均値は 5.9×10^{-2} g/cm²·s であつた。

5. 考 察

5.1 初期の速い反応速度

前述のように、初期の反応は速く、同じパラメータで反応速度全体を説明できなかった。よつて3種類のパラ

Table 4. Results of numerical analysis with experimental data of initial period (0 min-2 min).

Run No.	A	L _O	L _{Mn}	K _{Mn} ^{overall} × 10 ² (g/cm ² s)
4	1.70	275	34.7	4.98
5	0.81	460	25.2	5.87
7	9.94	150	108.1	9.29
8	9.68	210	294.9	12.36
13	6.33	120	79.1	7.28
14	5.16	145	79.1	7.92
15	7.10	215	98.9	6.69
16	12.65	240	112.8	7.46
18	1.19	870	40.9	5.04
19	1.24	910	46.5	4.32

メータ $k_s \rho_s$, A , L_O のうちスラグ組成による変化が小さいと推定される $k_s \rho_s$ については 2 min 以後のデータ解析から得られた値 (Table 3) をそのまま用いて反応初期 2 min 間の最適パラメータ A , L_O を求めてみた。その結果を Table 4 に示す。A の値は Table 3 の 2 min 以後のデータよりの値よりも高く、 L_O は実験により高かつたり低かつたりである。 L_{Mn} および $K_{Mn}^{overall}$ はいずれも Table 3 の値より高い値であった。なお、表中に数値の示していない溶解の場合は、A の値が妥当とは考えられないほど大きな値となつたので記載しなかつた。

ここで反応初期とそれ以後でパラメータ A , L_O が異なることの原因について検討する。

見かけの平衡定数 A は真の平衡定数 K_{Mn} と平衡スラグ中の FeO および MnO の活量係数 γ_{FeO} , γ_{MnO} に対して (16) 式で表されるので

$$A = K_{Mn} \cdot \frac{M_{MnO}}{M_{FeO}} \cdot \frac{\gamma_{FeO}}{\gamma_{MnO}} \dots\dots\dots (16)$$

反応の進行にともなつてスラグ組成が変化すればそれにつれて A の値も変化する。酸素分配比 L_O も同様に (17) 式で表されるので

$$L_O = \frac{M_{FeO}}{L_{FeO}} \frac{\sum_{MO} (\%MO)/M_{MO}}{\gamma_{FeO}} \dots\dots\dots (17)$$

スラグ組成とともに変化する。(17) 式で L_{FeO} は酸素の分配平衡値、MO はスラグ中の酸化物成分、 M_{MO} はその分子量を示す。(16), (17) 式により反応の進行にともなう A および L_O の変化を検討するためには Mn 反応の平衡定数 K_{Mn} , 酸素の分配平衡値 L_{FeO} および活量係数 γ_{FeO} , γ_{MnO} の値が必要である。そこで (18), (19) 式で示すように K_{Mn} については GERO ら⁸⁾ の値、 L_{FeO} について TAYLOR ら⁹⁾ の値を使用する。

$$\log K_{Mn} = \frac{6440}{T} - 2.95 \dots\dots\dots (18)$$

Table 5. $\gamma_{FeO}/\gamma_{MnO}$ and $(\sum_{MO} (\%MO)/M_{MO})/\gamma_{FeO}$ of initial and final slags.

Run No.	$\gamma_{FeO}/\gamma_{MnO}$		$(\sum_{MO} (\%MO)/M_{MO})/\gamma_{FeO}$	
	Initial	Final	Initial	Final
1	> 1.9	2.43	1.51	0.86
2	> 2.0	1.78	1.49	0.94
3	> 2.0	1.72	1.49	0.97
4	≈ 2.7	1.26	0.96	0.62
5	≈ 2.7	2.27	0.96	0.69
6	> 3.2	2.19	0.97	0.58
7	≈ 3.5	2.11	0.91	0.59
8	> 2.6	2.63	1.20	9.67
9	> 3.2	2.16	0.97	0.55
10	2.32	1.33	1.09	0.75
11	≈ 3.0	1.68	0.88	0.64
12	> 2.4	1.55	1.24	0.79
13	> 2.8	1.76	1.11	0.70
14	> 2.9	1.54	1.07	0.70
15	2.83	1.45	0.82	0.67
16	2.33	1.63	0.80	0.59
17	1.92	< 1.9*	0.54	0.44*
18	1.95	1.49*	0.85	0.72*
19	1.82	1.35*	0.97	0.82*

* : values for slags after 20min.

$$\log L_{FeO} = \log \frac{[\%O]_e}{a_{FeO}} = -\frac{6320}{T} + 2.734 \dots\dots\dots (19)$$

(19) 式の $[\%O]_e$ は平衡酸素含量である。 γ_{FeO} は TURKDOGAN ら¹⁰⁾, γ_{MnO} は BISHOP ら¹¹⁾ の値を用い、初期バルクスラグ組成および最終バルクスラグ組成 (Run-17, 18, 19 については 20 min 後のスラグ組成) に対して求められた活量係数比 $\gamma_{FeO}/\gamma_{MnO}$ および $(\sum_{MO} (\%MO)/M_{MO})/\gamma_{FeO}$ を Table 5 に示す。ただしこの値はバルク組成に関する参考値で、界面での状況を正確に表すものではないが、定性的な傾向を見るには役立つと考えられる。Table 5 の値より A および L_O は両方も反応の進行につれて低下することがわかる。しかしながら解析により求めた A, L_O の値について Table 3 と 4 を比較してみると A については変化の傾向が対応しているが、 L_O については変化傾向が対応するのは Run-5, 18, 19 のみにすぎず、パラメータ A, L_O の変化は活量係数だけでは説明できないことがわかる。

初期の速い反応速度の原因としては界面攪乱の存在も考えられる。

界面攪乱は化学反応が物質移動と同時に起こっている時に最も観察されやすく、局所的な濃度変化に起因する界面張力のランダムな変化から生じ、界面の不安定さが発達することにより界面が乱れ、界面とバルク間に規則的な循環流が生じる。これはマランゴニ効果として知られている。

本研究では界面攪乱を生じさせる原因として次のこと

が考えられる。まずスラグホルダーによるスラグ添加の際にホルダーの底を溶融メタル上部に接触させたことが挙げられる。さらに本実験条件下では反応初期にはスラグのバルク組成と界面組成とが大きく異なっており、反応の駆動力がかなり大きかったことも関係しているであろうし、界面活性剤である酸素の移動の方向も界面張力を低下させる方向であることが関係しているであろう。しかしながら界面攪乱の影響の程度を明確にすることは現在のところ非常に困難である。

なお、初期スラグに数%の MnO をあらかじめ添加した Run-18, 19 では反応初期約 2 min 間の解析とそれ以後の解析より得られたパラメータ A , L_0 の変化が (16), (17) 式より概算されたスラグ組成にともなうパラメータの変化 (Table 5) とよく対応しており、パラメータの変化を説明するために界面攪乱現象を考慮に入れる必要は無いように思われる。Run-18, 19 では界面での乱れを増大させると思われる反応の駆動力が小さく、界面攪乱が他の実験ほど顕著には生じなかつたものと推測される。

5.2 スラグ組成とパラメータ

スラグ中 (MnO) および (FeO) の物質移動係数 k_s に影響するのはスラグの粘性および拡散である。KOZAKEVICH¹²⁾ の CaO-FeO-SiO₂ 系スラグについての粘性測定結果によれば高 FeO 含量のスラグほど粘度は低いようであるが、本実験のスラグ組成範囲では粘度の変化は小さく、オーダー的には同程度である。(FeO) 含有スラグ中の拡散係数については測定が少ないので不明であるが、本実験範囲ではスラグ組成による変化はそれほど大きくないと思われる。したがって物質移動係数 k_s のスラグ組成による変化は小さく (Table 3 参照)、スラグの塩基度との間にも明瞭な関係は無かつた。

つぎに、バルクスラグの活量係数とパラメータの関係を検討してみる。見かけの平衡定数 A は (16) 式で表されるので、本解析より得られた A (Table 3) と反応開始 20~30 min 後のメタルおよびスラグを平衡に達していると仮定した場合の活量係数比 $\gamma_{FeO}/\gamma_{MnO}$ との関係をプロットした結果を Fig. 7 に示す。 γ_{FeO} は Table 5 の活量係数比を求めた際の TURKDOGAN ら¹⁰⁾ による値を用い、 γ_{MnO} は BISHOP ら¹¹⁾ による値ではなく Mn 反応 (1) の平衡式と酸素の分配値を組み合わせた (20) 式より求めた。

$$\gamma_{MnO} = K_{Mn} \cdot \frac{[\%O][\%Mn]}{N_{MnO} \cdot L_{FeO}} \dots\dots\dots (20)$$

Table 5 に示した活量係数比の変化を求める際 γ_{MnO} として (20) 式を用いずに BISHOP ら¹¹⁾ による値を用いた

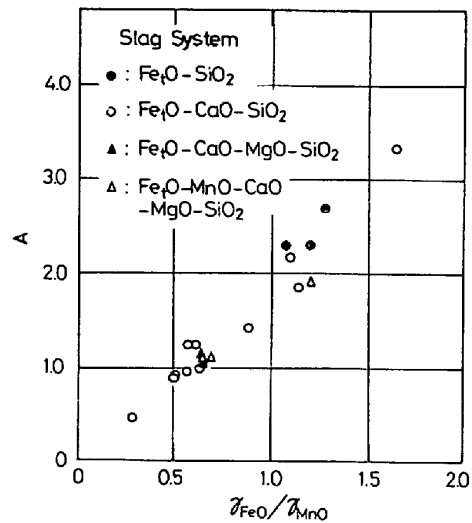


Fig. 7. Relation between A and activity-coefficient ratio of final slags.

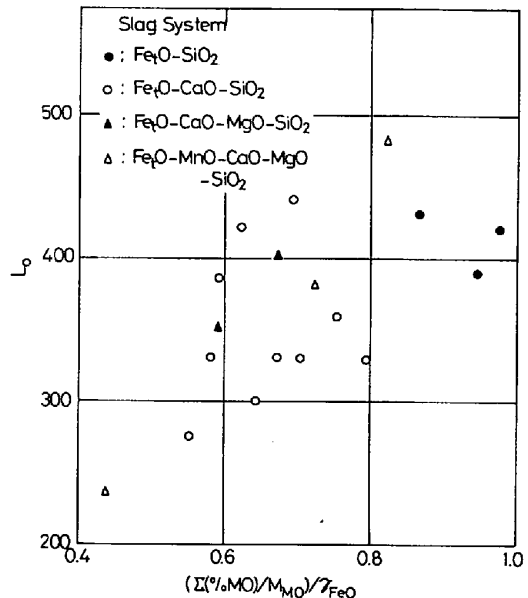


Fig. 8. Relation between L_0 and $\frac{\sum (\%MO)/M_{MnO}}{\gamma_{FeO}}$ of final slags.

のは、Run-1~16 においては初期スラグに (MnO) が含有されていないために (20) 式の N_{MnO} が零となり、(20) 式の使用が不可能であつたことによる。Fig. 7 に見られるように A と $\gamma_{FeO}/\gamma_{MnO}$ は直線関係にあるようで、(16) 式を定性的に満足しているが、(20) 式により γ_{MnO} を求める際バルクメタルの O, Mn 含量およびバルクスラグの MnO のモル分率 N_{MnO} を平衡と仮定して用いたために、Fig. 7 の直線の傾きは平衡データから推定される値よりも小さい。すなわち本実験時間内では、マンガン反応に関してバルクメタルとスラグは平衡状態にはない。

酸素分配比 L_O についても解析より得られた L_O (Table 3) と 20~30 min 後のバルクスラグを平衡と仮定した場合の $(\Sigma (\% \text{MO}) / M_{\text{MO}}) / \gamma_{\text{FeO}}$ との関係を図 8 に示す。図より右上がりの傾向があり (17) 式をある程度満足しているが、かなりばらついている。この原因として反応後期での O の挙動について検討してみる。

Fig. 2~6 からわかるように 20~30 min 後には Mn は一定値に近づいているのに O はまだ増加している。 (Fe_tO) の減少にもかかわらずバルクスラグの FeO 活量 a_{FeO} はそれほど低下していないか、あるいはむしろ増加していることが推測される。実際に Table 5 の γ_{FeO} を求める際に得られた a_{FeO} は初期スラグより 20~30 min 後のスラグの方が高い値であった。これはマグネシアるつばからスラグへの (MgO) の溶け込みによりスラグ組成が変化したために (Fe_tO) 含量の低下にもかかわらず a_{FeO} が増大したことによる。したがって O の挙動は (Fe_tO) 含量の変化と直接結びつけることができないのに、酸素分配比 L_O の決定に a_{FeO} でなく $(\% \text{Fe}_t\text{O})^*$ を用い反応の過程で一定としたことが後期での O の分析値と計算値曲線とのずれおよび Fig. 8 のばらつきを引き起こしたものと思われる。しかしながら Mn の変化の計算値は実測の結果をよく表していることから Mn の変化の解析に対しては L_O を一定としたことによる影響は小さいようである。

5.3 酸素の移動の影響を考慮しない解析

酸素の総括反応速度式はマンガンの場合の (14) 式と同様に (21) 式で表され、

$$\frac{d[\% \text{O}]}{dt} = \frac{F}{W_m} \frac{1}{1/k_m \rho_m + M_{\text{FeO}}/k_s \rho_s L_O M_O} \left\{ \frac{(\% \text{FeO})}{L_O} - [\% \text{O}] \right\} \dots (21)$$

その総括物質移動係数 K_O^{overall} は (22) 式のように表される。

$$\frac{1}{K_O^{\text{overall}}} = \frac{1}{k_m \rho_m} + \frac{M_{\text{FeO}}}{k_s \rho_s L_O M_O} \dots (22)$$

(15) 式および (22) 式中の $1/k_m \rho_m$ はメタル境界層中の Mn および O の移動抵抗、 $M_{\text{MnO}}/k_s \rho_s L_{\text{Mn}} M_{\text{Mn}}$ はスラグ境界層中の (MnO) の移動抵抗、 $M_{\text{FeO}}/k_s \rho_s L_O M_O$ はスラグ境界層中の (FeO) の移動抵抗に相当すると考えられるので、各移動段階の抵抗の計算値を Table 6 に示した。解析ではメタル境界層中の Mn と O の物質移動係数を等しいと仮定したためにそれぞれの移動抵抗も $7.69 \text{ cm}^2 \cdot \text{s/g}$ という同じ値である。表よりスラグ境界層中の (FeO) の移動抵抗は他の成分の移動抵抗よりも低い値である場合が大部分で、すなわち酸素の移動の

Table 6. Resistance of each transport step ($\text{cm}^2 \cdot \text{s/g}$).

Run No.	$1/k_m \rho_m$	$M_{\text{MnO}}/k_s \rho_s L_{\text{Mn}} M_{\text{Mn}}$	$M_{\text{FeO}}/k_s \rho_s L_O M_O$
1	7.69	5.22	4.76
2	〃	4.39	5.03
3	〃	3.60	4.45
4	〃	14.08	3.59
5	〃	13.50	1.89
6	〃	3.27	1.84
7	〃	11.79	3.01
8	〃	2.60	1.26
9	〃	3.57	3.82
10	〃	9.57	8.31
11	〃	19.68	7.32
12	〃	10.81	4.94
13	〃	14.48	5.03
14	〃	12.81	4.13
15	〃	19.50	6.24
16	〃	18.85	6.42
17	〃	23.15	8.04
18	〃	12.40	3.68
19	〃	15.14	3.41

方がマンガンの移動よりも速いと考えられる。そこで同時反応としての酸素分配反応を考慮に入れない解析を行ってみた。

Mn の酸化速度の律速段階はメタル境界層中の Mn およびスラグ境界層中の (MnO) の移動であるとすると定常状態において (14) 式が成立し、

$$\frac{d[\% \text{Mn}]}{dt} = \frac{F}{W_m} \frac{1}{1/k_m \rho_m + M_{\text{MnO}}/k_s \rho_s L_{\text{Mn}} M_{\text{Mn}}} \left\{ [\% \text{Mn}] - \frac{(\% \text{MnO})}{L_{\text{Mn}}} \right\} \dots (14)$$

試料採取 i 番目と $(i+1)$ 番目の間では近似的にマンガンについての物質収支式 (23) が成り立つ。

$$W_{m,i} \{ [\% \text{Mn}]_i - [\% \text{Mn}] \} = W_{s,i} \{ (\% \text{MnO}) - (\% \text{MnO})_i \} \frac{M_{\text{Mn}}}{M_{\text{MnO}}} \dots (23)$$

(14), (15), (23) 式より各試料採取区間の積分の和の表現にすると (24) 式が得られる。

$$\Sigma \int \frac{[\% \text{Mn}]_{i+1} - [\% \text{Mn}]_i}{[\% \text{Mn}]_i} W_{m,i} \left\{ \left(1 + \frac{W_{m,i} M_{\text{MnO}}}{W_{s,i} M_{\text{Mn}} L_{\text{Mn}}} \right) [\% \text{Mn}] - \frac{W_{m,i} M_{\text{MnO}} [\% \text{Mn}]_i - (\% \text{MnO})_i}{L_{\text{Mn}}} \right\} \cdot d[\% \text{Mn}] = K_{\text{Mn}}^{\text{overall}} \cdot F \cdot t \dots (24)$$

酸素の移動は速いという仮定の下では Mn 分配比 L_{Mn} は (25) 式となる。

$$L_{\text{Mn}} = \frac{(\% \text{MnO})^*}{[\% \text{Mn}]^*} = A (\% \text{Fe}_t\text{O}) \dots (25)$$

(24) 式に (25) 式を代入し、左辺の積分和と時間 t とが直線になるようなみかけの平衡定数 A およびマンガンの総括物質移動係数 $K_{\text{Mn}}^{\text{overall}}$ の値を求めた。計算に際して各

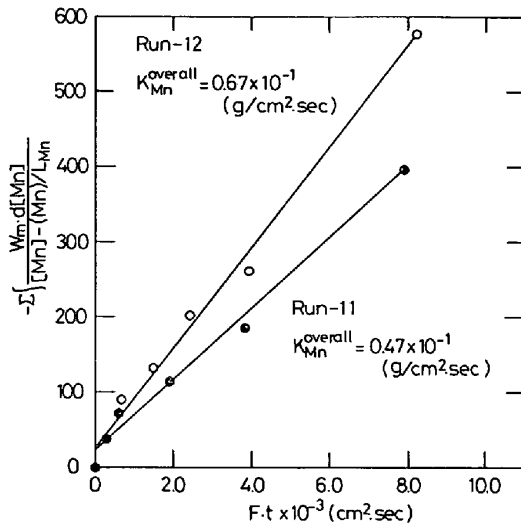


Fig. 9. Relation between integral value and reaction time.

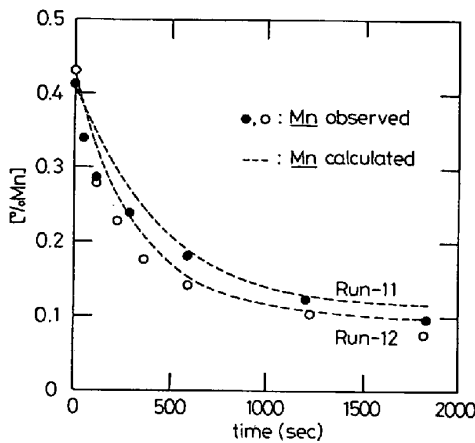


Fig. 10. Comparison between observed values of manganese contents of liquid iron and calculated ones by simple numerical analysis.

積分区間ではメタル重量 W_m は一定とした。また実験中に反応の進行にともないスラグの (Fe_2O) 含量が減少する一方で (MnO) 含量が増加し、さらなるつばからスラグへの (MgO) の溶解によりスラグ量が実験末期で10%程度増加するが、簡単化のためにスラグ重量 W_s 一定として解析を行った。

積分計算結果の一例を Fig. 9 に示す。図の直線は最小自乗法によるものであり、その傾きは総括物質移動係数 $K_{Mn}^{overall}$ を表すことになる。このようにして得られた A および $K_{Mn}^{overall}$ の値 (Table 7) を用いて Runge-Kutta 法により溶鉄中の Mn 含量の経時変化を求め Fig. 10 に示す。実測値と計算値のずれの原因としては反応初期での界面攪乱による速い反応速度が考えられるが、さらにマンガン分配比 L_{Mn} が (Fe_2O) 含量の変化につれて変化するにもかかわらず(24)式による積分計算の際に

Table 7. Parameters obtained by simple numerical analysis.

Run No.	A	$K_{Mn}^{overall} \times 10^2$ (g/cm ² s)
1	2.62	6.56
2	2.35	7.80
3	2.50	8.98
4	0.74	4.30
5	0.39	4.68
6	1.58	10.52
7	0.89	5.63
8	1.27	9.96
9	3.03	8.03
10	1.16	5.20
11	0.88	4.70
12	0.89	6.66
13	0.66	5.04
14	0.77	5.14
15	0.62	4.42
16	0.67	4.68

$K_{Mn}^{overall}$ を反応の過程で一定としたことも影響している。

しかしながら上述のような問題点があるにもかかわらず本解析法により得られたマンガンの総括物質移動係数 $K_{Mn}^{overall}$ (Table 7) は前述の解析による値 (Table 3) とほぼ一致しており、同時反応としての酸素分配反応を無視してもマンガンの総括物質移動係数の概算は可能なようである。

6. 結 言

シリコニット抵抗炉を使用し、Ar ガス気流下、マグネシアるつば中で溶解したマンガン含有鉄に $Fe_2O(+MnO)-CaO(+MgO)-SiO_2$ 系スラグを添加した場合の Mn の酸化速度を $1600^\circ C$ において測定した。得られた結果を要約して以下に示す。

(1) 静止浴 (に近い状態) における Mn の酸化反応は比較的遅い反応であり、本実験時間内では平衡には達していなかった。ただし初期の反応速度はかなり大きい。

(2) Mn の酸化反応はメタル側境界層における Mn , O およびスラグ側境界層における (MnO), (FeO) の移動の混合律速であるとし、マンガン分配比が反応の進行にともなつて変化するとして解析によつて反応開始約 2 min 以後の実験結果を説明することができた。メタル境界層中の Mn , O の物質移動係数 k_m とメタル密度 ρ_m の積として他の研究より得られた $k_m \rho_m = 0.130 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ という値を用いるとスラグ境界層中の (MnO) の物質移動係数 k_s とスラグ密度 ρ_s の積 $k_s \rho_s$ は $0.15 \sim 1.10 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ 、総括物質移動係数 $K_{Mn}^{overall}$ は $2.67 \sim 9.87 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ であつた。

(3) 反応初期にはマンガンの移行が速いが、これは

反応初期に界面の乱れが起こったためと考えられる。

(4) 同時に進行するスラグから溶鉄への酸素の移行を考慮せず単純化した解析により求めたマンガンの総括物質移動係数の値も、上記の値と同程度であった。

終わりに、本研究は昭和 54, 55 年度文部省科学研究費(一般研究B)で行われた研究の一部であることを記すとともに、実験に協力いただいた岡恵美子氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1005
- 2) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 10(1970), p. 36
- 3) W. L. DAINES and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 2 (1971), p. 1203
- 4) R. J. POMFRET and P. GRIEVESON: Ironmaking and Steelmaking, 5 (1978), p. 191
- 5) K. H. KLEIN, H. ABRATIS, H. MAAS and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p. 9
- 6) 森 一美, 野村宏之, 榊原 浩: 学振 19 委-9248, (1971)
- 7) 森 克巳, 日和佐章一, 川合保治: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 1282
- 8) J. B. GERO, T. B. WINKLER, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 188 (1950), p. 341
- 9) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154 (1943), p. 228
- 10) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 217
- 11) H. L. BISHOP, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 890
- 12) P. KOZAKEVICH: Rev. Met., 46 (1949), p. 505