

.....  
**論 文**  
 .....

## MnO-(CaO+Fe<sub>t</sub>O+MgO)-SiO<sub>2</sub> 系スラグから 溶鉄へのマンガンの移行速度

篠崎 信也\*・森 克巳\*<sup>2</sup>・川合 保治\*<sup>2</sup>

### Rate of Transfer of Manganese from MnO-(CaO+Fe<sub>t</sub>O+MgO)- SiO<sub>2</sub> Slag to Liquid Iron

Nobuya SHINOZAKI, Katsumi MORI, and Yasuji KAWAI

Synopsis :

The rate of transfer of manganese from slag to liquid iron was investigated by measuring the change of manganese and oxygen contents of liquid iron under MnO-(CaO+Fe<sub>t</sub>O+MgO)-SiO<sub>2</sub> slag in a magnesia crucible. Experiments were carried out with slags of basicity from 0.66 to 1.19 at 1 600°C.

The results are as follows :

- 1) The equilibrium between liquid iron and slag was attained after about 30 min.
- 2) The rate of reaction and manganese content of final liquid iron increased with decrease of oxygen potential of the system and with increase of manganese oxide content of initial slag.
- 3) The experimental results were interpreted by the rate equation derived from the assumptions that the reaction rate was controlled by the transfer of Mn, O, (MnO) and (FeO) in the boundary layers and that the distribution-ratio of manganese and oxygen varied with proceeding of the reaction. Values of mass-transfer-coefficient of (MnO) were nearly the same with those obtained in the previous study on the rate of oxidation of manganese in liquid iron at the same temperature.

## 1. 結 言

マンガンは鋼材にとって有用な成分であるのみならず、珪素、アルミニウムと並んで一般的によく使用される脱酸元素であり、銑鉄中に含まれるマンガンの製鋼過程における歩留りを向上させることが望ましい。それ故、溶鉄-スラグ間のマンガンの分配平衡に関しては多くの研究がなされてきた。しかし溶鉄-スラグ間のマンガンの移行速度に関しては、特に製鋼条件下での反応についてはるつぼ材に対するスラグの強い侵食作用のため研究が少ない。

著者らは先に溶鉄中のマンガンの酸化速度について報告した<sup>1)</sup>が、その逆反応であるスラグから溶鉄へのマンガンの移行速度に関し若干の結果を得たので報告する。

実験装置および操作は前報<sup>1)</sup>と同様である。

## 2. 実 験 方 法

実験に用いたメタルは電解鉄をマグネシアるつぼ中で

高周波誘導真空炉により溶製した。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マンガンを熱分解して作った酸化マンガンとを配合して、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である。合成スラグの組成を Table 1 に示すが、鉄るつぼで溶製した関係上約 3~12% の Fe<sub>t</sub>O

Table 1. Composition and basicity of initial slags.

Run No.	Composition of slags (wt%)					Basicity =(CaO+MgO)/ SiO <sub>2</sub>
	MnO	Fe <sub>t</sub> O	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	
21	23.1	8.8	32.6	—	33.2	0.98
22	17.4	9.5	34.6	—	37.0	0.94
23	30.7	12.4	25.2	—	27.6	0.91
24	33.1	5.5	15.4	13.5	32.5	0.88
25	28.4	2.7	26.8	—	39.5	0.68
26	17.2	11.1	27.6	—	42.1	0.66
27	36.3	6.4	13.7	17.4	26.2	1.19
28	28.4	2.7	26.8	—	39.5	0.68
29	31.4	9.5	25.9	—	31.8	0.81
30	27.8	9.6	26.0	6.3	30.3	1.07
31	33.1	5.5	15.4	13.5	32.5	0.88
32	17.2	11.1	27.6	—	42.1	0.66

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 1 月 22 日受付 (Received Jan. 22, 1981)

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

\*<sup>2</sup> 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

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	MnO	Fe <sub>t</sub> O	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
21	30	—	0.211	0.031	0.043	18.4	10.1	28.7	10.7	32.1
22	40	—	0.174	0.046	0.041	12.9	8.6	31.5	14.9	32.1
23	60	—	0.211	0.060	0.061	20.9	15.6	23.3	12.5	27.7
24	"	—	0.338	0.057	0.038	26.5	9.1	14.0	23.3	25.1
25	"	—	0.582	0.044	0.023	21.1	4.4	22.7	19.2	32.6
26	"	—	0.149	0.045	0.050	12.5	9.2	22.0	22.6	33.7
27	"	—	0.424	0.033	0.036	28.4	9.5	13.0	19.2	29.9
28	"	—	0.430	0.037	0.025	17.5	5.3	21.8	19.9	35.5
29	"	—	0.311	0.031	0.046	23.1	11.5	19.8	15.0	30.6
30	"	—	0.197	0.047	0.047	20.0	16.2	25.8	8.4	29.6
31	"	—	0.272	0.068	0.045	22.5	12.3	10.5	26.1	28.6
32	"	—	0.102	0.084	0.054	11.7	12.2	21.8	17.9	36.4

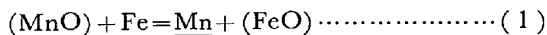
が混入していた。

実験はすべて 1600°C, Ar 雰囲気で行い, 測温には 30:6Pt-Rh 熱電対を使用した。

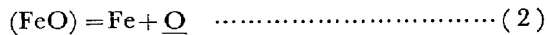
### 3. 実験結果

実験時間, 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 Table 2 に示す。実験中用つば材である MgO がスラグへ溶解し最終スラグ中の (MgO) 濃度は 8~26% に達しており, 酸性スラグほど溶解量が多い。

溶鉄中の Mn, O の経時変化の例を Fig. 1~3 に示す。図中で Mn 濃度変化を示す実線および O 濃度変化を示す破線は後述のデータ解析結果にもとづく理論曲線である。全実験を通じ Mn 濃度は図示した例と同様に時間とともに単調に増加しているが, O 濃度はメタル, スラグの酸素ポテンシャル差に応じて増加あるいは減少しており, マンガンの還元反応



と同時に酸素分配反応



が起こっていることがわかる。

溶鉄中の Mn は約 30 min でほぼ一定値に達している。O については初期メタルおよびスラグの酸素ポテンシャルが同程度であつたためその変化は小さく, 一定値に到達する時間も Mn より短いようである。

反応の前半で O 濃度の変化に極大値あるいは極小値が観察されたが, これは酸素分配反応(2)にともなうスラグの (Fe<sub>t</sub>O) 濃度の増減以外に用つば材からスラグ中への MgO の溶解にも帰因している。すなわち MgO の溶解によりスラグが希釈されるために (Fe<sub>t</sub>O) 含量は低下するが, 溶解した MgO が塩基性酸化物であるために (FeO) の活量係数が増大し, 2つの相反する作用のかねあいで極値が現れたものと推測される。

Fig. 1 は初期スラグが同じ場合についてメタルの O 濃度の影響を示したもので, 0.011% の初期 O 濃度の差で反応速度および最終 Mn 濃度にかかなり明確な差が見られる。

Fig. 2 はスラグ塩基度および (Fe<sub>t</sub>O) 濃度はほぼ等しいが, (MnO) 濃度の高い Run-21 の方がマンガンの還元反応は速くメタル中 Mn 濃度も高いことがわかるが, Fig. 1 での初期 O 濃度の影響を考慮すると Fig. 2 の結果は初期 (MnO) 濃度および O 濃度両方の影響と見る方が妥当であろう。

Fig. 3 は初期 O 濃度, (MnO) 濃度およびスラグ塩基度が類似している場合の初期 (Fe<sub>t</sub>O) 濃度の影響を比較した結果である。(Fe<sub>t</sub>O) 濃度の低い Run-28 では反応の進行について O 濃度が低下し高 (Fe<sub>t</sub>O) 濃度の Run-29 では O 濃度が増加しており, (Fe<sub>t</sub>O) 濃度の影響はマンガンの還元速度および平衡値にも現れている。

以上の実験結果から初期メタルの O 濃度が低くて, 初期スラグの (MnO) 濃度が高く, (Fe<sub>t</sub>O) 濃度が低いほどマンガンの還元反応は速く, 到達 Mn も高いことがわ

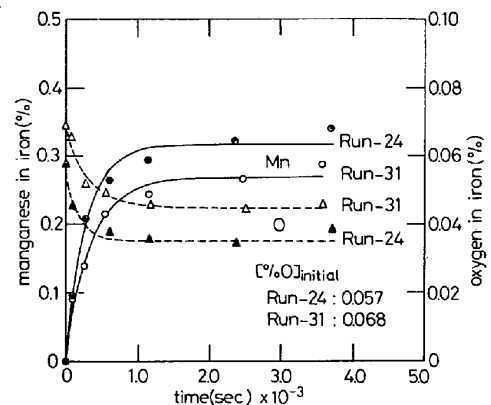


Fig. 1. Effect of oxygen content of liquid iron on changes of manganese and oxygen contents during runs at 1600°C.

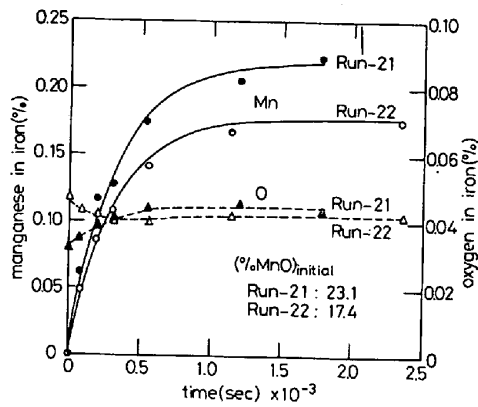


Fig. 2. Effect of MnO content of slag on changes of manganese and oxygen contents during at 1600°C.

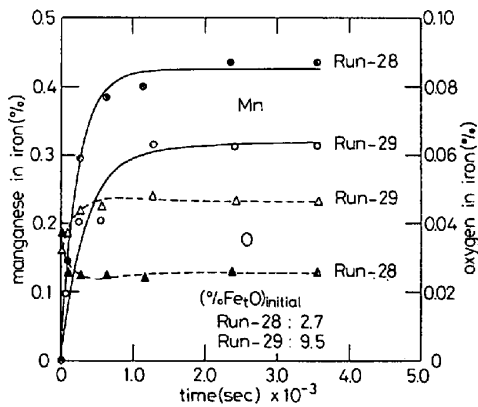


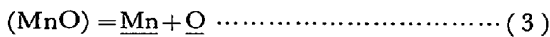
Fig. 3. Effect of Fe<sub>t</sub>O content of slag on changes of manganese and oxygen contents during runs at 1600°C.

かる。なおマンガン還元速度におよぼすスラグ塩基度の影響は本実験範囲内では顕著には見られなかつた。

4. 結果の検討および考察

4.1 溶鉄-スラグ間のマンガンの分配

溶鉄-スラグ間のマンガンの分配平衡について多くの研究がなされているが、製鋼条件下での反応式は(1)式あるいは(3)式で示される。



(1)式の平衡定数  $K_{Mn}$  の温度依存性は(5)式により与えられる。

$$K_{Mn} = \frac{a_{MnO}}{a_{Mn}a_{FeO}} = \frac{\gamma_{MnO}N_{MnO}}{[\%Mn]\gamma_{FeO}N_{FeO}} \dots (4)$$

$$\log K_{Mn} = \frac{6440}{T} - 2.952 \dots\dots\dots (5)$$

また(4)式よりみかけの平衡定数  $K'_{Mn}$  は(6)式で表せる。

$$K'_{Mn} \left( = \frac{(\%MnO)}{[\%Mn](\%Fe_tO)} \right) = K_{Mn} \frac{M_{MnO}\gamma_{FeO}}{M_{FeO}\gamma_{MnO}} \dots\dots\dots (6)$$

以上の式中で  $a$  は活量、 $\gamma$  は活量係数、 $M$  は分子量である。

単純系スラグについての活量係数  $\gamma_{MnO}$  および  $\gamma_{FeO}$  は CaO/SiO<sub>2</sub> 比によつて変化するということが知られており、 $K'_{Mn}$  はスラグ組成によつて異なつた値をとる。Fig. 4 の実験は TAMMANN, OELSEN<sup>3)</sup> による  $K'_{Mn}$  と (CaO)' との関係を示したもので、塩基度の増加にともない活量係数比  $\gamma_{FeO}/\gamma_{MnO}$  が低下するために  $K'_{Mn}$  は減少しており、塩基度 2 以上ではほとんど変化しないことがわかる。(CaO)' の代わりに (CaO+MgO)' をとり本実験結果の  $K'_{Mn}$  をプロットすると図中の斜線部分となり TAMMANN らの値より多少高いようであるが、塩基度の影響については最終スラグの塩基度の範囲が狭く十分確認できなかつた。このような現象は TURKDOGAN<sup>4)</sup> によつてまとめられた図との比較においても見られた。

TURKDOGAN<sup>4)</sup> は平衡データから製鋼温度での塩基度スラグに対して次式から得られたとしている。

$$K'_{Mn} = \frac{6}{B} \dots\dots\dots (7)$$

$B'$  は(8)式で示される塩基度である。

$$B' = \frac{(\%CaO) + 1.4(\%MgO)}{(\%SiO_2) + 0.84(\%P_2O_5)} \dots\dots\dots (8)$$

ここで(6)式よりマンガン分配比  $L_{Mn}$  は(9)式で表されるので

$$L_{Mn} = \frac{(\%MnO)}{[\%Mn]} = K'_{Mn}(\%Fe_tO) \dots\dots\dots (9)$$

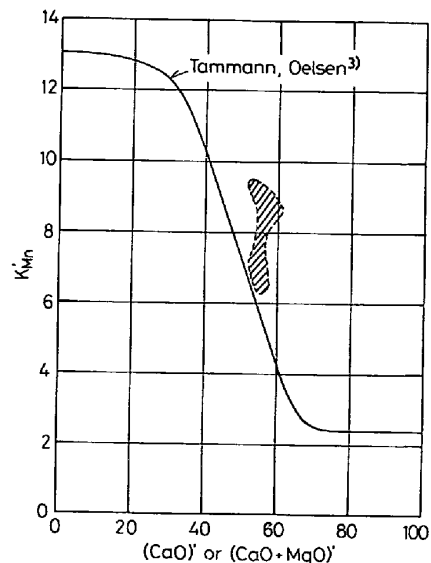


Fig. 4. Effect of slag composition on the apparent equilibrium constant of manganese at 1600°C.

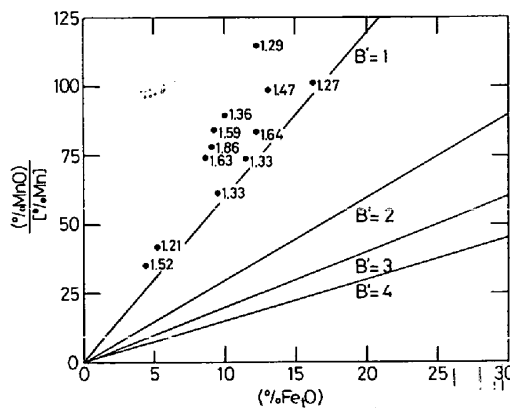


Fig. 5. Variation of distribution of manganese with total iron oxide content and basicity of slags,  $B'$ , at about 1600°C.

(7)式を(9)式に代入すると次式が成り立つ。

$$L_{Mn} = \frac{6(\%Fe_tO)}{B'} \quad \dots\dots\dots (10)$$

すなわちある塩基度  $B'$  においてはマンガン分配比はスラグの  $(Fe_tO)$  濃度に比例する。この関係を図示したのが Fig. 5 であり、スラグの塩基度が低いほどまた  $(Fe_tO)$  濃度が低いほど、換言すれば系の酸素ポテンシャルが低いほどマンガン歩留りは向上することになる。図中プロットした点は本実験の分析結果によるもので数値は塩基度  $B$  を示している。図よりわかるように本研究では  $(Fe_tO)$  濃度とともにマンガン分配比が増大する傾向は見られるが全般的に(10)式よりの値よりも高く、(10)式中の係数“6”が適用できないことが明白である。この原因に対しては(7)式があくまで高塩基性の製鋼スラグに対して得られたものであり、図中の塩基度  $B'=1$  の直線はデータ不足により信頼できないことおよび製鋼スラグと本実験スラグの組成、特に MnO の含有量が異なっていることが挙げられる。なお塩基度  $B=1.2\sim 1.9$  (平均 1.5) の本実験では最終試料の分析より見かけの平衡定数として次式が得られた。

$$K'_{Mn} = \frac{11.4}{B'} \quad \dots\dots\dots (11)$$

一方(6)式から明らかなように溶鉄-スラグ間のマンガンの分配比は反応成分の活量係数に関係している。そこで本研究の最終スラグについて FeO および MnO の活量を推定した。本研究の MnO-Fe<sub>t</sub>O-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系スラグのような多元系スラグの活量データは TURKDOGAN and PEARSON<sup>5)6)</sup>, BISHOP, GRANT, and CHIPMAN<sup>7)</sup> などにより報告されている。最終スラグを Fe<sub>t</sub>O-(CaO+MnO+MgO)-SiO<sub>2</sub> 擬3元系と見なして TURKDOGAN ら<sup>5)</sup> による Fe<sub>t</sub>O-(CaO+MnO+MgO)-(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 系の等  $a_{FeO}$  線図から求めた  $a_{FeO}$  および

(12), (13), (14)式を用いて最終メタルの  $O$  濃度から求めた  $a_{FeO}$  を Table 3 の左側の欄に示した。

$$\log K_{(2)} = \log \frac{a_O}{a_{FeO}} = -\frac{6150}{T} + 2.604^{8)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\log f_O = \log f_O^{(0)} \left( -\frac{1750}{T} + 0.76 \right) [ \%O ]^{9)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$a_{FeO} = \frac{f_O [ \%O ]}{K_{(2)}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$K_{(2)}$  は(2)式の真の平衡定数、 $f_O$  はメタルの  $O$  の活量係数である。TURKDOGAN らのデータによる  $a_{FeO}$  はかなり高い値となつているが、この原因としては本実験スラグの MnO 含量が一般の製鋼スラグに比べ高いにもかかわらず CaO, MgO および MnO を同等に扱つたために塩基度を高く見積もりすぎたものと推測される。この点を考慮し MnO は  $a_{FeO}$  に対して何ら影響を与えないと仮定して同じく TURKDOGAN による活量データから  $a_{FeO}$  を算出してみた。すなわち MnO を除外した組成 ( $N'_{FeO} + N'_{CaO} + N'_{MgO} + N'_{SiO_2} = 1$ ) より  $a'_{FeO}$  を求めて(15)式により  $a_{FeO}$  を決定した。

$$a_{FeO} = a'_{FeO} (1 - N_{MnO}) \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここに  $N_{MnO} = 1 - (N_{FeO} + N_{CaO} + N_{MgO} + N_{SiO_2})$  である。DAVIDSON ら<sup>10)</sup>は CaO を MnO で置換して行くと  $a_{FeO}$  が低下することを指摘しており、本実験のような高 MnO 含有量のスラグの場合(15)式による  $a_{FeO}$  値の方が妥当であろうと思われる。このようにして得られた値を表の( )内に示したがなお全般的に(14)式からの値より高い。ELLIOTT<sup>11)</sup>の活量データを用いても同様な結果が得られ、本実験の最終スラグと組成が異なるスラグより求められた活量データを採用した場合それなりの相違が生じたものと推測される。

Table 3 の右側の欄には最終スラグを (MnO+Fe<sub>t</sub>O)-(CaO+MgO)-SiO<sub>2</sub> 擬3元系と見なして BISHOP ら<sup>7)</sup>の示している等  $\gamma_{MnO}$  線図より求めた  $a_{MnO}$  および(13), (16), (17)式を用いて最終メタル成分から求めた値を示した。

$$\log K_{(3)} = \log \frac{a_{MnO}}{[\%Mn]a_O} = \frac{12590}{T} - 5.55 \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$a_{MnO} = K_{(3)} f_O [ \%O ] [ \%Mn ] \quad \dots\dots\dots (17)$$

(16)式は(5)式と(12)式より得られる。BISHOP らが研究に使用した平衡スラグには本実験より少量の MnO (1.1~9.6%), 多量の Fe<sub>t</sub>O (FeO として 20.1~48.7%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 2.2~10.1%) が含有されており さらに

Table 3. Activity data of ferrous and manganous oxide.

Run No.	$a_{FeO}$		$a_{MnO}$	
	Turkdogan	Eq. (14)	Bishop	Eq. (17)
21	0.37 (0.26)	0.20	0.14	0.13
22	0.32 (0.27)	0.20	0.15	0.10
23	0.55 (0.41)	0.28	0.19	0.19
24	0.33 (0.32)	0.18	0.41	0.19
25	0.18 (0.09)	0.11	0.20	0.20
26	0.32 (0.27)	0.23	0.14	0.11
27	0.36 (0.23)	0.17	0.21	0.22
28	0.20 (0.11)	0.12	0.12	0.16
29	0.42 (0.28)	0.22	0.17	0.21
30	0.53 (0.37)	0.22	0.14	0.14
31	0.45 (0.35)	0.21	0.26	0.18
32	0.37 (0.26)	0.25	0.07	0.08

低い MgO 含量で P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> なども含まれている平炉タイプの 実用スラグであるが, Run-24 以外は (16) 式による値とおおよそ類似している. このことから BISHOP らの活量データの幅広い適応性が認められる.

以上のように現状では高 MnO 含有量のスラグについての活量データが不足しておりマンガンおよび酸素の分配平衡に関する考察は不十分であるが, Fig. 1~3 からわかるように本研究の最終状態はほぼ平衡に到達しているようである.

4.2 実験結果の解析

製鋼におけるスラグ-メタル間の分配反応は異相間の反応であるので, その反応過程は界面での化学反応と物質移動に分けられる. すなわちスラグから溶鉄へのマンガンの移行反応はおおよそ次の諸過程に分けられる.

- 1) 反応成分 MnO の溶鉄-スラグ界面への移動
- 2) 界面における化学反応
- 3) 反応生成物である Mn, FeO の界面から溶鉄, スラグ本体中への移動

実験的に律速過程を決定するためのひとつの方法として律速過程を仮定して導いた速度式と実測結果とを比較する方法がある. しかし反応機構が明らかでない場合には化学反応の速度式を決定することは困難で, 一般に高温における化学反応はエネルギー的に考えて速いと考えられるので物質移動律速として検討される場合が多い.

本研究では実験温度が 1600°C という高温であるので反応は物質移動律速であつて化学反応は速く, スラグ-メタル界面では平衡が成立しているとして以下のような解析を行つた. また本実験では浴は強制的には攪拌されていないが, 自然対流などによりスラグ-メタル本体は均一であるとみなし, さらに実験結果の実用性, 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 重境膜説に基づいて検討することにした.

(1) 式のマングアン分配反応の進行は (2) 式の酸素分配反応によるスラグ-メタル間の酸素の移動に影響されるが, 各成分の移動速度は以下のように表わされる. スラグ境界層中での (MnO) の界面への移動速度およびメタル境界層中での Mn の界面からの移動速度はそれぞれ (18), (19) 式で示される.

$$\frac{d(\%MnO)}{dt} = \frac{F}{W_s} k_s^{MnO} \rho_s \{ (\%MnO)^* - (\%MnO) \} \dots (18)$$

$$\frac{d[\%Mn]}{dt} = \frac{F}{W_m} k_m^{Mn} \rho_m \{ [\%Mn]^* - [\%Mn] \} \dots (19)$$

スラグ境界層中での (FeO) およびメタル境界層中での O の移動速度についても同様に (20), (21) 式で示される.

$$\frac{d(\%FeO)}{dt} = \frac{F}{W_s} k_s^{FeO} \rho_s \{ (\%FeO)^* - (\%FeO) \} \dots (20)$$

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{F}{W_m} k_m^O \rho_m \{ [\%O]^* - [\%O] \} \dots (21)$$

実験中にマグネシアるつぼからスラグへ MgO の溶け込みが起こりスラグの量および組成に影響するが, スラグ-メタル界面における (1), (2) 式の反応とは反応場所が異なるので独立に進行し, その溶解速度は (22) 式で表される.

$$\frac{d(\%MgO)}{dt} = \frac{F}{W_s} k_s^{MgO} \rho_s \{ (\%MgO)_{sat} - (\%MgO) \} \dots (22)$$

以上の諸式で  $k_m^{Mn}$ ,  $k_m^O$  はそれぞれメタル境界層中での Mn, O の物質移動係数,  $k_s^{MnO}$ ,  $k_s^{FeO}$ ,  $k_s^{MgO}$  はスラグ境界層中での (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<sub>m</sub>, W<sub>s</sub> はメタル, スラグの重量, ρ<sub>m</sub>, ρ<sub>s</sub> はメタル, スラグの密度, (%MgO)<sub>sat</sub> はスラグの飽和 MgO 重量であり, \* は界面濃度を示す.

界面でのマンガンの, 酸素の分配平衡条件を界面濃度を用いて (23), (24), (25) 式で表し,

$$K_{Mn}^* = \frac{(\%MnO)^*}{[\%Mn]^* (\%Fe_tO)^*} \dots (23)$$

$$L_{Mn}^* = \frac{(\%MnO)^*}{[\%Mn]^*} = K_{Mn}^* (\%Fe_tO)^* \dots (24)$$

$$L_O^* = \frac{(\%Fe_tO)^*}{[\%O]^*} \dots (25)$$

界面で物質の蓄積がなく反応が定常的に進行するとすれ

ば、化学量論的な関係より(26)式が成立する。

$$\frac{W_m}{M_{Mn}} \frac{d[\%Mn]}{dt} = \frac{W_m}{M_O} \frac{d[\%O]}{dt} = \frac{W_s}{M_{FeO}} \frac{d(\%FeO)}{dt} \dots\dots\dots (26)$$

(18), (19), (20), (21)式を(26)式に代入し, (Fe<sub>t</sub>O)\* 以外の界面濃度を消去するために(24), (25)式を導入すれば(27)式が得られる。

$$\frac{k_m^{\text{Mn}} \rho_m k_s^{\text{FeO}} \rho_s K_{Mn}^* (\%Fe_tO)^*}{M_{MnO} k_m^{\text{Mn}} \rho_m + M_{Mn} k_s^{\text{FeO}} \rho_s K_{Mn}^* (\%Fe_tO)^*} \left\{ [\%Mn] - \frac{(\%MnO)}{K_{Mn}^* (\%Fe_tO)^*} \right\} + \frac{k_m^O \rho_m}{M_O} \left\{ \frac{(\%Fe_tO)^*}{L_O^*} - [\%O] \right\} + \frac{k_s^{\text{FeO}} \rho_s}{M_{FeO}} \{ (\%Fe_tO)^* - (\%FeO) \} = 0 \dots (27)$$

(27)式中の  $k_m \rho_m$ ,  $k_s \rho_s$ ,  $K_{Mn}^*$ ,  $L_O^*$  をパラメータとして, それらに適当な値を与えることにより(27)式からスラグの (Fe<sub>t</sub>O)\* 濃度が求まり, 次にその値を用いて(19)式および(21)式から Runge-Kutta 法によりメタルの Mn および 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 Mn および O 濃度の経時変化が得られることになる。このようにして得られた計算値のなかで(28)式を最小とするような計算値を与えるものを最適パラメータとする。

$$\sum_i \{ [\%Mn]_i^{\text{calc}} - [\%Mn]_i^{\text{ex}} \}^2, \sum_i \{ [\%O]_i^{\text{calc}} - [\%O]_i^{\text{ex}} \}^2 \dots\dots\dots (28)$$

添字の calc は計算値, ex は化学分析による実測値, i は試料採取番号を示す。ところがこの方法ではパラメータが多く, 任意性が加わり膨大になる。そこで解析を簡単にするためにメタル境界層中での Mn, O の物質移動係数, スラグ境界層中での (MnO), (FeO) の物質移動係数をそれぞれ等しいと仮定し, メタル境界層中での Mn, O の物質移動係数としては同じ装置を用いた溶鉄-スラグ間の酸素の移動速度の研究<sup>12)</sup> より求められた値  $k_m \rho_m = 0.130 \text{ g/cm}^2\text{s}$  を用い, またスラグ-るつぼ界面でのスラグ境界層中の (MgO) の物質移動係数も同じ研究から得られた値  $k_s^{\text{MgO}} \rho_s = 0.006 \text{ g/cm}^2\text{s}$  を用いることにした。ま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, スラグ重量については反応式(1), (2)による (MnO), (FeO) の増減およびるつぼ材の溶け込みによる変化を考慮した。このように最終的なパラメータとしては  $k_s \rho_s$ ,  $K_{Mn}^*$ ,  $L_O^*$  の3種類であるが, 反応の進行にともないパラメータの値が変化することが考えられるので実測結果と数値解析による理論曲線を比較

したところ,  $k_s \rho_s$  および  $K_{Mn}^*$  を一定として  $L_O^*$  のみを変数とすれば実測結果を十分に説明することができた。 $L_O^*$  の値に変化を生じさせる主な因子はスラグ組成の変化, 特になるつぼ材からの MgO の溶け込みによる  $\gamma_{FeO}$  の変化であると考えられるので,  $L_O^*$  は MgO の溶解速度に対応して変化する (Fig. 6 参照) と仮定して解析を行った (後述)。

上述の解析方法で得られたパラメータをもとに計算したメタルの Mn, O 濃度の理論曲線を実測結果とともに Fig. 1~3 に示す。図に見られるように実測値と理論曲線との一致は十分であり, Mn の経時変化に関していくつかの実験において実測値よりも理論値の方が平衡にいくぶん早く到達している程度である。また反応の進行にともなつてパラメータ  $L_O^*$  が変化するとした解析によりメタルの O 濃度で観察された極大値あるいは極小値の存在を十分に説明することができた (例: Fig. 3)。

測定データの解析より得られたパラメータ  $k_s \rho_s$ ,  $K_{Mn}^*$ ,  $L_O^*$  の最適値および(24)式で与えられるマンガン分配比  $L_{Mn}^*$  を Table 4 に示す。 $k_s \rho_s$  は Run-28 で大きい値となつたがその他は満足できる程度の一致が見られ, 平均値は  $4.50 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{s}$  である。マンガン分配反応のみかけの平衡定数  $K_{Mn}^*$  はスラグ組成の影響を受ける (後述) ので実験ごとに異なつた値をとるが, 本実験の解析結果では 6.71~11.36 という比較的狭い範囲にある。酸素分配比  $L_O^*$  も  $K_{Mn}^*$  と同様にスラグ組成に左右され, 反応の進行にともなうスラグ組成の変化によつて大きな影響を受けるようである。

マンガンの還元反応がスラグ境界層中での (MnO) およびメタル境界層中での Mn の移動の混合律速であるとするれば総括速度は(18), (19), (24)式より(29)式で表され, マンガンの総括物質係数  $k_{Mn}^{\text{overall}}$  は(30)式で与えられる。

$$\frac{d[\%Mn]}{dt} = \frac{F}{W_m} k_{Mn}^{\text{overall}} \left\{ \frac{(\%MnO)}{L_{Mn}^*} - [\%Mn] \right\} \dots\dots\dots (29)$$

$$\frac{1}{k_{Mn}^{\text{overall}}} = \frac{1}{k_m \rho_m} + \frac{M_{MnO}}{k_s \rho_s L_{Mn}^* M_{Mn}} \dots (30)$$

酸素の移行についても同様にして総括速度式は(20), (21), (25)式より(31)式で表され, 酸素の総括物質移動係数  $k_O^{\text{overall}}$  は(32)式で与えられる。

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{F}{W_m} k_O^{\text{overall}} \left\{ \frac{(\%Fe_tO)}{L_O^*} - [\%O] \right\} \dots\dots\dots (31)$$

$$\frac{1}{k_O^{\text{overall}}} = \frac{1}{k_m \rho_m} + \frac{M_{FeO}}{k_s \rho_s L_O^* M_O} \dots\dots\dots (32)$$

Table 4. Results of numerical analysis with experimental data.

Run No.	$k_s \rho_s \times 10^3$ (g/cm <sup>2</sup> ·s)	$K_{Mn}^*$	$L_O^*$	$L_{Mn}^*$
21	3.00	9.04	374~220	129.4~88.1
22	3.60	7.75	432~240	122.8~77.7
23	3.90	7.75	416~260	159.3~116.5
24	6.50	9.30	405~270	124.6~87.3
25	6.60	6.71	552~230	78.6~37.0
26	2.70	9.04	332~195	142.9~87.3
27	5.00	7.10	496~310	108.7~80.5
28	10.40	7.10	504~265	66.3~47.9
29	3.25	7.10	380~245	118.8~79.8
30	1.30	9.94	612~255	247.6~126.6
31	3.90	11.36	300~200	170.5~100.5
32	3.90	11.36	308~205	203.5~128.0

Table 5. Overall mass-transfer-coefficient obtained from numerical analysis.

Run No.	$k_{Mn}^{overall} \times 10^2$ (g/cm <sup>2</sup> ·s)	$k_O^{overall} \times 10^2$ (g/cm <sup>2</sup> ·s)
21	9.08~7.95	8.55~6.90
22	9.42~8.13	9.45~7.76
23	10.24~9.49	9.56~8.25
24	10.77~10.03	10.64~9.76
25	9.82~7.71	11.20~9.39
26	9.06~7.59	7.87~6.16
27	9.93~9.17	10.52~9.44
28	10.46~9.73	11.70~10.73
29	9.06~7.89	8.73~7.50
30	8.55~6.44	7.56~4.77
31	10.38~9.10	8.67~7.44
32	10.73~9.73	8.74~7.51

解析より得られたマンガンおよび酸素の総括物質移動係数の値を Table 5 に示す。  $k_{Mn}^{overall}$ ,  $k_O^{overall}$  は (30), (32) 式からわかるように反応の進行につれて  $L_{Mn}^*$ ,  $L_O^*$  とともに変化するが、反応末期での平均値は  $k_{Mn}^{overall}$  が  $8.58 \times 10^{-2} \text{g/cm}^2\text{s}$ ,  $k_O^{overall}$  が  $7.97 \times 10^{-2} \text{g/cm}^2\text{s}$  とほぼ同じ程度である。

#### 4.3 スラグ組成とパラメータ

物質移動係数  $k$  は (33) 式のように表され、

$$k = \frac{D}{\delta} \dots\dots\dots (33)$$

融体の粘度および拡散係数によつて影響を受ける。(33) 式の  $D$  は融体中の拡散係数、 $\delta$  は境界層厚さである。ただしメタル境界層中での  $\underline{Mn}$ ,  $\underline{O}$  の物質移動係数  $k_m$  に関しては本実験の濃度範囲 ( $\underline{Mn}$ : 0~0.5%,  $\underline{O}$ : 0.023~0.084%) ではメタルの粘性および拡散係数の変化は無視できると考えられるので、前述のように全実験について  $k_m \rho_m = 0.130 \text{g/cm}^2\text{s}$  とした。  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  を含有するスラグについては粘度および拡散係数が測定されていないためにスラグの物性が物質移動係数  $k_s$  にどの程度の影響力を持つているか明らかにすることはできない。しかも初期スラグこそ塩基度が 0.66~1.19 という範囲

にあるが、るつぼからの  $\text{MgO}$  の溶解により最終スラグでは 1.08~1.49 という狭い範囲に落ちていること、ならびにこの種の研究で物質移動係数を求める際に避けることのできない精度の低さから、数値解析より得られた  $k_s \rho_s$  とスラグ塩基度との関係を調べることは難しい。

反応の進行につれてスラグ組成が変化するにもかかわらず反応過程を通じて  $k_s \rho_s$  を一定としても解析上の支障は生じなかつたが、この点が前報の溶鉄中のマンガンの  $\text{Fe}_2\text{O}$  含有スラグによる酸化速度の研究<sup>1)</sup> と比べて大きく異なっている点である。マンガンの酸化速度の研究<sup>1)</sup> では反応初期で速い物質移動が観察されたが、本研究ではそのような現象は見られず、このことについて以下のように解釈した。

Lu ら<sup>13)</sup> はスラグ-メタル界面を通してスラグ側からメタル側へ界面活性成分の移動がある場合には界面攪乱の条件が十分にあることを指摘している。前報<sup>1)</sup> および本研究において界面活性成分としては酸素が考えられるが、スラグ側からメタル側へ酸素が移行し、しかも移行量が大きであつた前報<sup>1)</sup> では界面攪乱が起こる可能性があり、反応初期の速い物質移動を説明するために界面攪乱を考慮する必要があることを示した。しかしながら本研究ではメタルの酸素含有量が減少する方向であつたり、あるいは増大する方向ではあつても移行量が少ないために界面攪乱が起こらなかつたようであり、反応の全過程を通じて一定の  $k_s \rho_s$  により説明できたものと思われる。なお大井ら<sup>14)</sup> は界面張力の異常低下が見られる際の物質の移行速度の臨界値として  $3 \times 10^{-6} \text{mol/cm}^2\text{min}$  という値を呈示しているが、本研究でもつとも速いメタルの酸素含有量の増加が観察された Run-29 の反応初期における移行速度は約  $6 \times 10^{-5} \text{mol/cm}^2\text{min}$  であり、数値的には大井らの研究より高い値であるが前述のように界面攪乱は起こっていないようである。この原因は大井らの研究と本研究とはるつぼ径、スラグ浴の深さ、メタル量などの条件が異なつているので MARANGONI 効果が生じるための物質移動の臨界値が異なるためであろう。

なお数値解析より得られた  $k_s \rho_s$  は  $1.30 \sim 10.4 \times 10^{-3} \text{g/cm}^2\text{s}$  (平均  $4.50 \times 10^{-3} \text{g/cm}^2\text{s}$ ) であり、これはマンガンの酸化実験<sup>1)</sup> の反応開始 2 min 以後のデータより得られた  $1.5 \sim 10.1 \times 10^{-3} \text{g/cm}^2\text{s}$  (平均  $3.4 \times 10^{-3} \text{g/cm}^2\text{s}$ ) とほぼ一致している。

数値解析により求められたパラメータ  $K_{Mn}^*$  に関しては Table 4 に示されている値を用いれば全反応過程にわたつて実測値を十分満足できる程度の  $\underline{Mn}$  の理論曲

線が得られた。界面のスラグ組成がバルクスラグに類似していればスラグ組成の変化、特に塩基性酸化物である MgO の溶解につれて Fig. 4 の実線のようにパラメータ  $K_{Mn}^*$  が低下するはずであるが、このようなスラグ組成の変化にもかかわらず  $K_{Mn}^*$  がほぼ一定であつたということは、MgO の溶解がメタル相と平衡状態にあると考えられる界面スラグの  $\gamma_{FeO}/\gamma_{MnO}$  比に対してあまり影響をおよぼしていないことを暗示している ((6)式参照)。

パラメータとしての酸素分配比  $L_0^*$  は  $K_{Mn}^*$  の場合と異なり、全反応過程にわたつて一定の  $L_0^*$  値で O 濃度の実測値を説明することができなかつた。このことについて以下のような検討を行つた。

酸素分配比  $L_0^*$  は (14) 式を変形することにより次式で表されるので

$$L_0^* = \frac{(Fe_tO)}{[O]} = \frac{M_{FeO} f_O}{K_{(2)} \left[ \frac{\sum_{MO} \{(\%MO)/M_{MO}\}}{\gamma_{FeO}} \right]_{\text{Interface}}} \quad (34)$$

スラグ組成が変化すれば  $L_0^*$  も変化することが予測される。(34)式中で MO はスラグ中の酸化物成分を示している。本研究においては実験中の O 濃度の変化が小さい (Table 2) ので (13) 式からわかるように酸素の活量係数  $f_O$  はほぼ一定である。よつて (34) 式中でスラグ組成の影響を受けるのは  $\sum_{MO} \{(\%MO)/M_{MO}\}/\gamma_{FeO}$  であり、るつばからの MgO の溶け込みにより  $\sum_{MO} \{(\%MO)/M_{MO}\}$  は増大し、スラグの塩基度が上昇するために  $\gamma_{FeO}$  も増大することが考えられるが、界面でのスラグ組成が不明であるので  $\sum_{MO} \{(\%MO)/M_{MO}\}$  および  $\gamma_{FeO}$  の変化の程度を知ることは不可能である。そこで簡単化のために  $\sum_{MO} \{(\%MO)/M_{MO}\}/\gamma_{FeO}$  は MgO 含量の 1 次関数であると仮定した。換言すればパラメータ  $L_0^*$  を MgO 含量の 1 次関数としたことになり、その場合の MgO 含量と  $L_0^*$  の関係 およびこれらの時間変化をモデル的に Fig. 6a, 6b に示す。

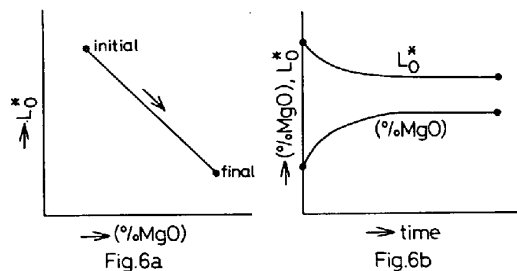


Fig. 6a, 6b. Relation between MgO content and parameter  $L_0^*$ .

Table 6. Resistance of each transport step.

Run No.	$1/k_m \rho_m$ (cm <sup>2</sup> ·s/g)	$M_{MnO}/k_s L_{Mn}^* M_{Mn}$ (cm <sup>2</sup> ·s/g)	$M_{FeO}/k_s \rho_s L_0^* M_O$ (cm <sup>2</sup> ·s/g)
21	7.69~7.69	3.32~4.89	4.01~6.80
22	" ~ "	2.92~4.61	2.89~5.20
23	" ~ "	2.08~2.85	2.77~4.43
24	" ~ "	1.60~2.28	1.71~2.56
25	" ~ "	2.74~5.28	1.24~2.96
26	" ~ "	3.34~5.49	5.02~8.54
27	" ~ "	2.38~3.21	1.82~2.90
28	" ~ "	1.87~2.59	0.86~1.63
29	" ~ "	3.35~4.98	3.76~5.64
30	" ~ "	4.01~7.84	5.54~13.27
31	" ~ "	1.94~3.29	3.84~5.75
32	" ~ "	1.62~2.58	3.75~5.63

以上のような考え方で数値解析を行つた結果、パラメータ  $L_0^*$  が反応の進行にともない減少すれば (Table 4 参照) O 濃度の経時変化を十分に説明できることがわかつた。なお TURKDOGAN ら<sup>5)</sup> および ELLIOTT<sup>11)</sup> による FeO の活量データに基づいて数値解析によつて算出される反応初期の界面組成および最終スラグ組成から推定される  $\sum_{MO} \{(\%MO)/M_{MO}\}/\gamma_{FeO}$  は Table 4 の計算結果と定性的には一致するものであつた。

#### 4.4 律速段階

前述のように鉄鋼製錬の諸反応はほとんどが異相間反応であるのでつねに化学反応と物質移動過程が含まれており、物質移動過程はさらに各相における物質移動の過程からなつている。本研究では前述のように界面平衡の成立および物質移動律速を仮定して解析を行つたが、ここで各移動段階の抵抗について検討してみる。

(30) 式および (32) 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、 $M_{MnO}/k_s \rho_s L_{Mn}^* M_{Mn}$  はスラグ境界層中の (MnO) の移動抵抗、 $M_{FeO}/k_s \rho_s L_0^* M_O$  は同じく (FeO) の移動抵抗に対応していると考えられるので、それぞれの移動段階の抵抗値を Table 6 に示した。データ解析の際にメタル境界層中の Mn および O の物質移動係数を等しくとつたために双方の抵抗値は 7.69 cm<sup>2</sup>s/g という同じ値である。また反応の進行にともなつて  $L_{Mn}^*$  および  $L_0^*$  が変化するためにスラグ境界層中の移動抵抗は初期と末期で表のように変化することになる。表より概してメタル境界層中の移動抵抗がスラグ側よりも大きいようであるが、オーダー的には同程度であることからメタルおよびスラグ境界層中の物質移動の混合律速と考えるのが妥当であろう。

## 5. 結 言

シリコン坩堝抵抗炉を使用し、Ar ガス気流下、マグネシアるつば中で MnO-(CaO+Fe<sub>t</sub>O+MgO)-SiO<sub>2</sub> 系スラグから溶鉄へのマンガンの移行速度を 1600°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) マンガンの移行反応は 30 min 程度でほぼ平衡状態に達した。同時に進行する酸素の移行反応は移行量が少ないということもあるが、20 min 程度で平衡に達しており、反応の前半で極大値あるいは極小値が観察された。

2) 本実験の最終状態はほぼ平衡に到達していると考えられるが、過去になされた平衡実験の活量データから本実験のように MnO 含量の高いスラグの分配平衡を検討することは困難であつた。

3) マンガンの移行反応はメタル側境界層における  $\underline{Mn}$ ,  $\underline{O}$  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、マンガン分配比および酸素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実験結果を説明することができた。メタル境界層中の  $\underline{Mn}$ ,  $\underline{O}$  の物質移動係数  $k_m$  とメタル密度  $\rho_m$  の積として他の研究より得られた  $k_m \rho_m = 0.130 \text{ g/cm}^2\text{s}$  という値を用い、スラグ境界層中の (MnO), (FeO) の物質移動係数  $k_s$  とスラグ密度  $\rho_s$  の積  $k_s \rho_s$  として  $1.30 \sim 10.4 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{s}$  を、マンガンの総括物質移動係数  $k_{Mn}^{total}$  として  $6.4 \sim 10.8 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2\text{s}$  を得た。なお得られた  $k_s \rho_s$  は溶鉄中のマンガンの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有スラグによる酸化速度の研究による  $k_s \rho_s$  値とほぼ一致していた。

#### 文 献

1) 篠崎信也, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 67

- (1981) 1, p. 70
- 2) J. B. GERO, T. B. WINKLER, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 188 (1950), p. 181
  - 3) W. TAMMANN and W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., 5 (1931), p. 75
  - 4) E. T. TURKDOGAN: BOF Steelmaking, ed. by R. D. PEHLKE, W. F. PORTER, R. F. URBAN, and J. M. GAINES, 2 (1975), p. 1 [Iron Steel Soc. AIME]
  - 5) E. T. TURKDOGAN and J. PERSON: JISI, 173 (1953), p. 217
  - 6) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 393
  - 7) H. L. BISHOP, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 890
  - 8) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 学振 19 委—No. 8623 (昭和 41 年 9 月), —8370, (昭和 42 年 2 月)
  - 9) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 671
  - 10) I. M. DAVIDSON and C. BODSWORTH: JISI, 195 (1960), p. 163
  - 11) J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 203 (1955), p. 485
  - 12) 森 克巳, 日和佐章一, 川合保治: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 1282
  - 13) W-K. LU and A. E. HAMIELEC: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, (1973), p. 110
  - 14) 大井 浩, 野崎 努, 吉井 裕: 鉄と鋼, 58 (1972) 7, p. 830