

討 6 溶鉄-スラグ間の反応平衡, 反応速度

九州大学工学部

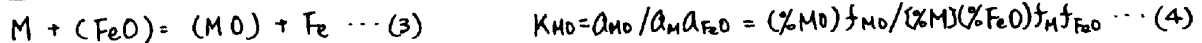
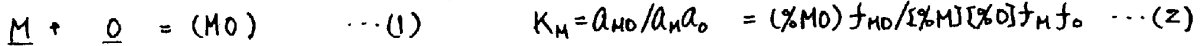
川合 保浩, 森 克巳

1. はじめに

転炉製鋼法において, Q-BOP法を初めとする各種の上下吹き吹錬法では従来のLD転炉の場合とはかなり異なる反応機構が報告されている。しかし, 炉内での不純物除去反応は脱炭反応を除けば基本的にはスラグ-メタル間の物質移動反応であり, 分配平衡値や相間の物質移動速度が炉内での諸元素の挙動解明にとって主要な因子であることには変わりはない。そこで, 若干の元素の溶鉄-スラグ間の分配値に関する従来の研究結果の概要ならびに物質移動速度に関する著者らの研究結果について報告する。

2. 分配平衡値

溶鉄-スラグ間の反応は電気化学的に進行すると考えられるが, 従来の研究結果の大部分は分子論的立場で評価, 整理されている。その場合, 元素Mの分配反応は(1)あるいは(3)式で表わされる。



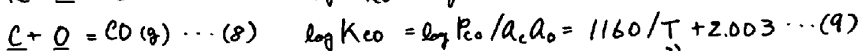
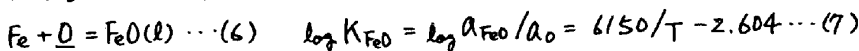
分配値 $L_M \equiv (\%MO)/(\%M)$ と表わすと,

$$L_M \equiv (\%MO)/(\%M) = K_M a_O f_M / f_{MO} = K_{MO} (\%FeO) f_{FeO} f_M / f_{MO} \quad \dots (5)$$

故に, L_M は熱力学的データがあれば, 計算によって求められる。平衡定数, 溶鉄中の成分の活量係数についてはかなり研究されており, その結果は鉄鋼便覧⁽¹⁾にまとめられている。スラグ中の成分の活量あるいは活量係数と組成の関係は複雑で一般化された式では表わされ難く, f_{MO} あるいは f_{FeO}/f_{MO} をスラグ組成の関数形で表わし, L_M とスラグ組成を直接結びつける試みが行なわれている。以下において, 個々の元素についての概要を示す。

2.1 酸素

(1), (3)式から明らかのように, 酸素は各元素の分配反応に関与しているが, 鋼浴中の濃度は(6)あるいは(8)式の平衡定数より求められる。



製鋼スラグ中のFeOの活量と組成の関係はElliott⁽²⁾, Turkdogan⁽³⁾によりFeO-(CaO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅)擬三元組成図上に等活量線⁽⁴⁾で示されているが, スラグ中の成分の活量と組成の關係の理論的推算法の一つとして, 近年正則溶液モデルの適用が試みられている。

正則溶液モデルによれば, 成分iの純粋液体酸化物基準の活量係数 γ_i は次式で与えられる。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j Q_{ij} x_j^2 + \sum_k \sum_{j \neq k} (Q_{ijk} + Q_{ikj} - Q_{jkk}) x_j x_k \quad \dots (10)$$

x : モル分率, Q_{ij} : i-j成分間の相互作用エネルギー

萬谷⁽⁴⁾によりFeO-Fe₂O₃-CaO-MgO-SiO₂系スラグに適用された結果を図1に示す。図は溶鉄中のO濃度の実測値と計算値の比較を示したもので, 両者の対応はかなり良好である。 Q_{ij} の値を表1に示す。酸化鉄の標準状態の選り方の違い, 適用スラグ系の違いのため, Q_{ij} の値には研究者によりかなりの相違が見られる。

2.2 リン

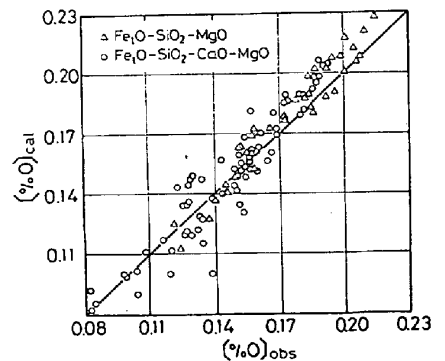
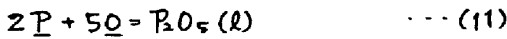


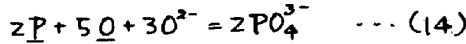
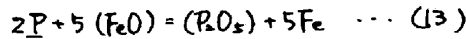
図1. スラグと平衡する溶鉄中酸素濃度の実測値と計算値の比較⁽⁴⁾ (1600°C)

溶鉄-スラグ間のリンの分配反応は基本的には(11)式で表わされる。



$$\log K_{P_2O_5} = 36850/T - 29.07 \quad \dots (12)$$

Turkdoganら⁸⁾は(11)式に基づいて製鋼スラグ中の $f_{P_2O_5}$ をスラグ成分のモル分率の関数として表わしている。Balajivaら⁹⁾は(11)式と(6)式を組み合わせた(13)式のみ¹⁾の平衡定数 $K_P = (\%P_2O_5)/(\%P)^2(\%O)^5$



がCaO濃度のみの関数で表わされることを示し、

Floodら¹⁰⁾は(14)式のイオン反応に基づき、

$K_P = (PO_4^{3-})^2/(\%P)^2(\%O)^5(O^{2-})^3$ をイオン分率の関数で表わしている。一方 Healy¹¹⁾もイオン説に基づきスラグ中の PO_4^{3-} イオンの活量に影響する成分をCaOのみと仮定し、 $L_P = (\%P)/(\%P) \times CaO$ と T.Fe の関数で表わしている。

最近、水渡ら¹²⁾は $Fe_2O_3-CaO-MgO-SiO_2$ スラグと溶鉄間のリンの分配平衡実験より、前者の関係式を修正し、次のように表わし、3者の中では(16)式の対応がより良いと報告している。

$$\log f_{P_2O_5} = -23.2N_{CaO} - 7.2N_{MgO} - 8.08N_{FeO} - 26300/T + 11.2 \quad \dots (15)$$

$$\log K_P = 8.42 \log \{ (\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO) \} + 22740/T - 27.2 - 4 \log (\sum \%i/M_i) \quad \dots (16)$$

$$\log K_P = \log (N_{PO_4^{3-}}^2 / (\%P)^2 (\%O)^5 N_{O^{2-}}^3) = (53400/T - 17.0)N_{Ca^{2+}} + (31900/T - 16.1)N_{Fe^{2+}} + d_{Mg^{2+}}N_{Mg^{2+}} \quad \dots (17)$$

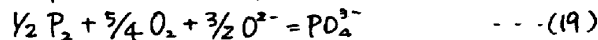
リン酸化物の生成自由エネルギーの比較より、製鋼スラグ成分中では MgO が CaO について大きな脱リン作用を持つと推定されるので、Healyの式に準じて $\log L_P = A/T + B + a(\%CaO) + b(\%MgO) + 2.5 \log (\%T.Fe)$ の形を仮定し、水渡らのデータより係数を求め次式を得た。

$$\log L_P = 13850/T - 11.836 + 0.073(\%CaO) + 0.03(\%MgO) + 2.5 \log (\%T.Fe) \quad \dots (18)$$

実測値と計算値の対応は(15)~(17)式に比べ若干劣るが、計算が簡単である。(18)式による計算結果とWinklerら¹³⁾、Balajivaら⁹⁾の実測結果と比較したところ、 CaF_2 を含み、 P_2O_5 含量が高いスラグでは実測の L_P が大きかった。 CaO 粉末の吹込みの場合には、高 CaO スラグとの平衡が問題になるので、 CaO あるいは $4CaO \cdot P_2O_5$ 飽和スラグについての結果と比較したところ、 P_2O_5 含量の増大とともに実測の L_P の方が大きくなった。 CaO 飽和スラグ中の f_{FeO} は P_2O_5 の増加と共に0.6から約8程度まで増大しており、上記 L_P の計算値と実測値のずれは主にこの f_{FeO} の増大によると推定される。近似的には $\log L_P \propto 0.04(\%P_2O_5)$ である。

さらに、 CaF_2 もスラグ中の脱リン作用を増大させることが報告されている^{8,14)}。著者らも $CaO-CaF_2-Al_2O_3-MgO-Fe_2O_3$ スラグについて $\log L_P \propto 0.047(\%CaF_2)$ なる関係を¹⁵⁾得た。

一方、スラグの脱リン能を比較するのに(21)式で定義される phosphate capacity C_{PO_4} が使用される。



$$K_{PO_4} = (\%PO_4^{3-})f_{PO_4^{3-}} / P_2^{1/2} P_2^{5/4} O_2^{3/2} a_{O^{2-}}^{3/2} \quad \dots (20)$$

$$C_{PO_4} \equiv (\%PO_4^{3-}) P_2^{-1/2} P_2^{-5/4} O_2^{-3/2} \equiv K_{PO_4} a_{O^{2-}}^{3/2} / f_{PO_4^{3-}} \quad \dots (21)$$

CaO あるいは MgO 飽和の製鋼スラグについての従来の結果より求めた等 C_{PO_4} 線を図3に示す。等 C_{PO_4} 線はほぼ液相線

表1. 相互作用エネルギー (@i; cal/mol)

	鳥谷ら ⁴⁾	丸橋ら ⁶⁾	Bell ⁵⁾	Kheikinkheimo ⁷⁾	推定値
FeO - SiO ₂	-10000	-6700	-10000	2200	-6700
Fe ₂ O ₃ - SiO ₂	7800				
FeO - CaO	-12000			-2390	
Fe ₂ O ₃ - CaO	-27400				
FeO - MnO		0	-800		0
Fe ₂ O ₃ - MnO					
FeO - MgO	3070				0
Fe ₂ O ₃ - MgO	-5620				
FeO - Al ₂ O ₃		0	-400	-6000	0
Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃					
MnO - SiO ₂		-15600	-18300	-10000	-15600
MnO - CaO					2000
MnO - Al ₂ O ₃		-8400	-5004	28400	-8400
MnO - MgO					-4500
CaO - SiO ₂	-65000			-22500	-22500
CaO - Al ₂ O ₃				-25000	-27000
CaO - MgO	4500				0
MgO - SiO ₂	-30500			-27000	-25000
MgO - Al ₂ O ₃				33000	-25000
SiO ₂ - Al ₂ O ₃			-12510	30000	-12000

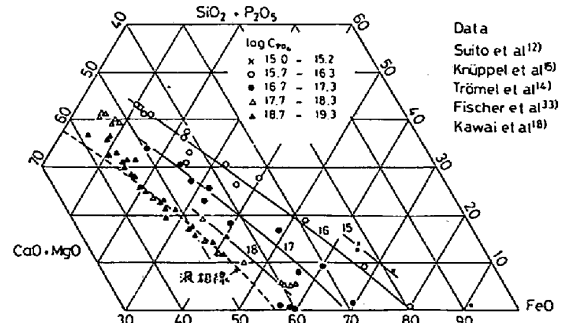
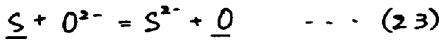
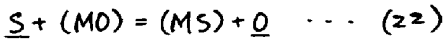


図2. 製鋼系スラグの phosphate capacity

に平行な線で表わされる。

2.3 イオウ

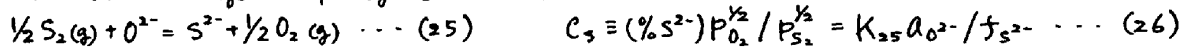
製鋼スラグによる脱硫反応はスラグ-メタル間の $S \rightleftharpoons O$ の置換反応であり、(22)あるいは(23)式で表わされる。



製鋼スラグについての平衡関係は Bishop ら⁽¹⁾ により等 L_S 線として、あるいは Grant ら⁽²⁾ により L_S と excess base との関係で図示されている。 Flood ら⁽³⁾ は脱リンの場合と同様に(23)式の平衡定数をスラグ成分のイオン分率 N' の関数で表わすことを試み、萬谷⁽⁴⁾ も同様の方法を $FeO-CaO-MgO-SiO_2$ スラグの S の分配平衡に適用し、 $(CaO+MgO)/(SiO_2) > 1.7$ において次式の結果を得ている。

$$\log(N_{S^{2-}} \cdot a_o) / (N_{O^{2-}} \cdot a_s) = -1.47N_{Ca^{2+}} - 1.92N_{Fe^{2+}} - 3.15N_{Mg^{2+}} \quad \dots (24)$$

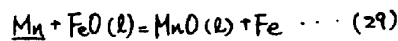
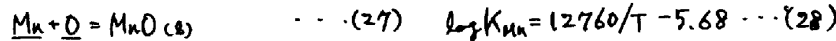
分配値は系の酸素ポテンシャルの影響を受けるので、スラグの脱硫能はガス-スラグ反応の(25)式に基づいて定義される sulfide capacity C_s で評価される。



種々のスラグの C_s を図3に示す。FeO を含むスラグは他の塩基性酸化物と同程度の C_s を持つが、系の酸素ポテンシャルが高いため、製鋼スラグの分配値は10程度にすぎない。脱リンの場合と同様にハロゲン化物、ソーダスラグの脱硫能の大きいことが注目される。

2.4 マンガン

マンガンの酸化反応は(27)式で表わされるが、分配平衡では(28)式と組み合わせた(29)式もよく使われる。



FeO を含むスラグ中の a_{MnO} については Bell ら⁽⁵⁾、丸橋⁽⁶⁾ の研究があり、正則溶液モデルを用いて求められた Q_i の値を表1に示す。

Bell らによる $FeO-MnO-Al_2O_3-SiO_2$ 4元系スラグの a_{MnO} 、 a_{FeO} の実測値と(10)式による計算値との比較を図4に示す。 a_{FeO} については計算値と実測値はよく一致しているが、 a_{MnO} は計算値の方が若干大きい。また Al_2O_3 飽和のスラグ系に Bell らの結果を適用した藤沢⁽²²⁾ も $a_{MnO} < 0.1$ では a_{MnO} の計算値が実測値よりかなり大きくなることを指摘している。FeO を含まない系について丸橋らのデータを基に試行錯誤的に Q_i の値を求め(表1の最後欄)、この値を用いて a_{MnO} を計算し、Abraham らのデータ^(28,29) と比較したところ、図4の a_{MnO} と同程度の対応が見られた。

3 物質移動速度

高温で進行する精錬過程では化学反応それ自体は十分に速く進行し、反応速度は物質移動過程で支配される場合が多い。異相間の物質移動過程の解析にはしばしば用いられる2量境膜理論に従うと、界面を通過しての物質移動速度 \dot{n}_M は(30)式で表わされる。溶鉄中の M の濃度変化に書き直すと(31)式となる。

$$\dot{n}_M = Fk_m (c_m - c_m^i) = Fk_s (C_s^i - C_s) \quad \dots (30)$$

$$-\frac{d(\%M)}{dt} = \frac{FK_m^m}{W_m} \left\{ (\%M)_i - \frac{(\%M)}{L_M} \right\} \quad \dots (31)$$

$$\frac{1}{K_M^m} = \frac{1}{k_m f_m} + \frac{1}{L_S K_S f_s} \quad \dots (32)$$

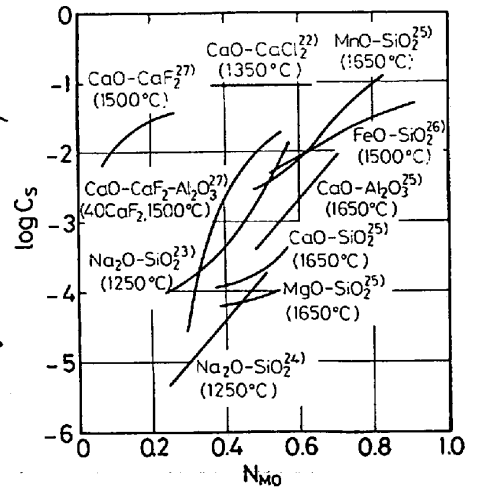


図3. 各種スラグの sulfide capacity

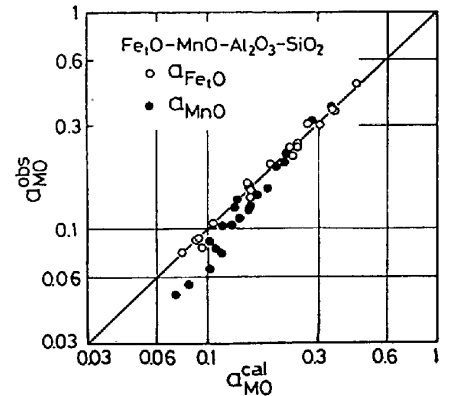


図4. FeO, MnO の活量の 実測値と計算値の比較 (1550°C)

Cは濃度, Kは物質移動係数, Fは界面積, K_M は総括物質移動係数であり, 添字iは界面での値を意味する。したがって溶鉄側, スラッグ側いずれの層内での移動がより強く反応速度に寄与するかは $\frac{1}{K_M}P_i$ と $\frac{1}{K_M}K_S$ の大小で推定される。製鋼スラッグを用い熱抗炉で行った各実験での $\frac{1}{K_M}$ と $\frac{1}{K_M}$ の関係を図5に示す。(32)式の関係がほぼ満たされることが知られる。速度解析結果によれば $k_m=0.02\sim 0.03\text{cm/s}$, $k_s=0.0006\sim 0.001\text{cm/s}$ で, スラッグ側の移動係数の方がかなり小さいが, 溶鉄, スラッグ両層内の抵抗を比較するには分配値を考慮する必要がある。Mnのように分配値があまり大きくない場合には両層の寄与が無視できないが, Siの酸化のように, $L_{Si}=400\sim 5900$ と分配値が大きい場合にはスラッグ側の寄与は小さくなる。

ところで, 溶鉄-スラッグ間の反応の場合, 目的成分(M)の移動に伴いFeOおよびOの移動が同時に進行する。とりわけ, 実炉では複数の元素の移動を伴う同時反応が問題になる。このような場合の速度解析では界面濃度の決定が必要である。物質移動律速を前提として, 下記のような解析を行った。

溶鉄の同時脱リン脱硫を例にとり, 各物質の移動速度を(31)式で表わせば次式の物質バランス式が成立す。

$$\frac{5W_P d(\%P)}{M_P dt} + \frac{2W_M d(\%S)}{M_S dt} + \frac{2W_M d(\%O)}{M_O dt} + \frac{2W_S d(\%FeO)}{M_{FeO} dt} = 0 \quad (33)$$

上式に界面平衡条件, $L_M^i = a \times (FeO)_i^b$ を代入し, $K_M P_i$, $K_S P_i$ を与えればスラッグ, メタル中の各成分の濃度に応じて, $(FeO)_i$ が決定され, L_M^i が決まるので(31)式の数値積分より各成分の濃度変化が求まる。本方法による計算結果の一例を図6に示す。図に示されたように, 脱リン脱硫が同時に進行する条件下では, 両反応は相互に影響しあい, それぞれ単独の反応の場合より反応率は増大する。

4. おまけ

製鋼スラッグを中心に若干の元素の分配値に関する従来の研究の概要を示すとともに, 物質移動速度に関する2, 3の結果について述べた。分配平衡に関しては問題はスラッグ中の成分の活量と組成をいかに関係づけるかであり, 反応速度に関しては, 流動状況との関係を明らかにすることが今後の課題である。

参考文献

3) Turkdogan et al.: JISI 176(1954) 59	4) 高谷他: 学振19巻-10316 (1981)	5) Bell et al.: Proc. Chem. Met. of Iron. Steel(1971)
6) 丸橋: 鉄と鋼 57(1971) 891, 56(1970) 830	7) Kheikinkheimo et al.: Izv VUZ. Met (1980) (3) 9	8) Turkdogan et al.: JISI 175(1953) 398
9) Balajiva et al.: JISI 155(1947) 563	10) Flood et al.: JISI 171(1952) 64	11) Healy: JISI 208(1971) 664
12) Suito et al.: Trans. ISIJ 21(1981) 250	13) Winkler et al.: Trans. AIME 167(1946) 111	14) Trömel et al.: Arch. Eisenhüttenw. 33(1962) 145
15) Knüppel et al.: Stahl u. Eisen 81(1961) 1437	16) 岩崎他: 鉄と鋼 67(1981) 536	17) 中尾他: 鉄と鋼 67(1981) 5940
18) 川合他: 鉄と鋼 63(1977) 392, 400	19) Bishop et al.: Blast. Furn. & Steel Plant (1959) 1259	20) Grant et al.: Trans. AIME 167(1946) 134
21) 高谷他: 学振19巻-10337 (1981)	22) 大谷他: 学振19巻-10378 (1981)	23) 井上他: 鉄と鋼 67(1981) 5942
24) Nagashima et al.: Bull. Chem. Soc. Jap. 46(1973) 3099	25) Sharma et al.: Trans. AIME 233(1965) 1586	26) Fincham et al.: Tro. Roy. Soc. A223(1956) 40
27) Kor et al.: Trans. AIME 245(1969) 319	28) Abnahan et al.: JISI 196(1960) 82	29) Mehta et al.: JISI 203(1965) 524
30) 藤崎他: 鉄と鋼 67(1981) 70	31) 入江他: 鉄と鋼 64(1978) 5576	32) 藤沢他: 鉄と鋼 63(1977) 1504
33) Fischer et al.: Stahl u. Eisen 72(1952) 1398		

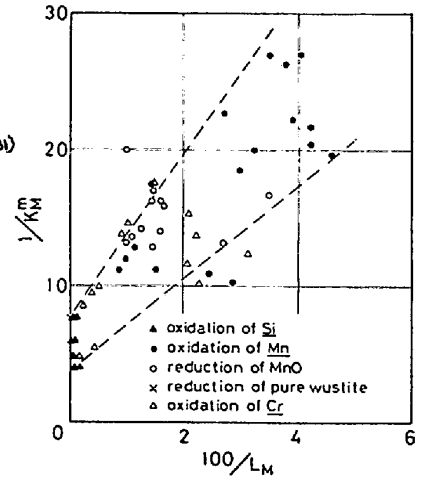


図5. 総括物質移動係数と分配値の関係 (1600°C)

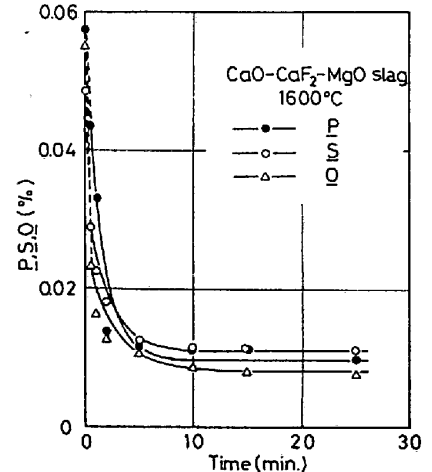


図6. 溶鉄の同時脱リン脱硫 (1600°C)