

# 論文 溶銑中シリコンの酸化反応機構

成田 貴一\*・牧野 武久\*<sup>2</sup>・松本 洋\*<sup>2</sup>

彦坂 明秀\*<sup>2</sup>・勝田順一郎\*<sup>3</sup>

## Oxidation Mechanism of Silicon in Hot Metal

Kiichi NARITA, Takehisa MAKINO, Hiroshi MATSUMOTO,  
Akihide HIKOSAKA, and Jun-ichiro KATSUDA

### Synopsis :

The kinetics of the silicon oxidation of the hot metal with the iron oxide slag was studied. The experiment was carried out by the high frequency induction furnace using a graphite susceptor and a fused magnesia crucible. Three rate-determining steps were found depending upon the FeO content in the slag. The rate of silicon oxidation was controlled by the silicon transfer in the metal phase when FeO content in the slag was more than 40%. In this region, the rate of silicon oxidation was not affected by carbon and manganese oxidations. When FeO in the slag reduced to less than 40%, the rate of silicon oxidation was controlled by transfers of silicon in the metal and FeO in the slag. In this region the rate of silicon oxidation was suddenly slowed down. Further, it was assumed that under the FeO content less than 10% the rate of silicon oxidation was controlled by the transfer of FeO in the slag phase. In the industrial experiment, these results were also confirmed, and significance of stirring was further recognized.

## 1. 緒 言

溶銑中の Si は酸素製鋼における重要な熱源の 1 つであり、製鋼スラグを作るのに不可欠な元素であるが、その量が多いと生産性が低下し、スラグ量の増加、CaO 原単位の上昇、鉄歩留りの低下、耐火物溶損量の増加などを招く。溶銑中の Si 量は、原料や高炉の操業条件によつて変化し、低位に安定させることは困難である。このような問題を解決するため、1890 年代から溶銑の脱けい技術が検討されている<sup>1)~5)</sup>。いつぼう鋼材品質の高度化とコスト低減という相反する要求を解決するために、P と S を溶銑段階で除去し、転炉では、最小限のスラグを使用し、脱炭と昇温のみを行う新しい製鋼体系の開発が実操業規模で行われている。溶銑脱りんを効率良く経済的に行うためには、溶銑中の Si を 0.2% 以下、望ましくは 0.1% 以下にし、少量の高塩基度スラグで処理する必要があり溶銑脱りんプロセスの実用化のためには事前の脱けい処理工程が不可欠となる。

溶銑中の Si は、酸素ガスまたは酸化鉄スラグにより容易に除去され、特に酸化鉄による方法では脱けい反応

によつて鉄歩留りが向上するという利点があり、広く利用されている。しかしながら、低けい素濃度域では急激に脱けい速度が減少し、経済的に 0.1% 以下まで脱けいするのは困難であり、溶銑脱けいはいまだ完成された技術に至つてない。溶銑脱けい技術を確立するためには、脱けい反応機構を明らかにする必要があるが、溶銑中の Si の酸化反応に関する基礎的な研究はほとんどなされていないのが現状である。そこで本報では、酸化鉄スラグによる溶銑中の Si の酸化反応機構について検討を行った。

## 2. 実験方法

Fig. 1 に示すような高周波誘導溶解炉 (35 kVA, 3 600 Hz) を使用して、スラグ部の温度降下を防止するために 10 mm 厚の黒鉛外筒中に溶解するつぼをセットした半間接加熱方式で実験を行った。使用したるつぼは内径 77 mm、高さ 150 mm の電融マグネシア質である。Fe-C 合金 1.5~3 kg を溶解、成分調整したのち FeO スラグ 70~100 g を添加した。Table 1 に溶銑組成を示す。炉内雰囲気は Ar とし、1 350~1 500°C の各実験

昭和 58 年 3 月 14 日受付 (Received Mar. 14, 1983)

\* (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

\*<sup>2</sup> (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinocho Chuo-ku Kobe 651)

\*<sup>3</sup> (株)神戸製鋼所神戸製鉄所 (Kobe Works, Kobe Steel, Ltd.)

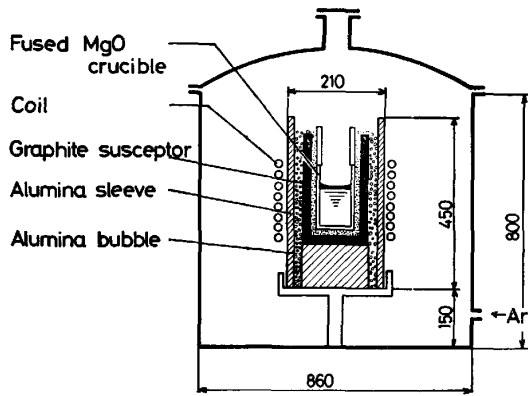


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Composition of hot metal. (%)

C	Si	Mn	P	S
4.1~4.5	0.5	0.5	0.005	0.006

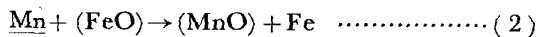
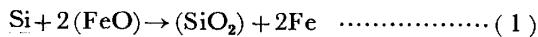
温度に保持した。メタルサンプルは所定時間ごとに石英管吸い上げ法により、またスラグサンプルは鉄棒で適宜採取した。

FeO は試薬の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と電解鉄粉を混合し、Ar 雰囲気中で約 1100°C で 3 h 焼成して粉碎したのち金属鉄を磁選除去して調整した。このようにして調整した FeO は 13~14% の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含んでいた。また CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグは、この FeO および試薬の CaO, SiO<sub>2</sub> を適宜配合したものを Ar 雰囲気中で約 1100°C で 3 h 焼結したのち実験に供した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 Si の酸化反応機構

Fig. 2 に C, Si, Mn の経時変化の一例を示す。C, Si, Mn はほぼ同時に減少し、Si の酸化反応と共に C, Mn の酸化反応も起こっていることがわかる。これらの反応は(1)~(3)式で示される。



(1)式で示される Si の酸化反応の素過程としては以下に示すものが考えられる。

- (I) バルクメタルからスラグ/メタル界面への Si の移動
- (II) スラグ/メタル界面における化学反応
- (III) スラグ/メタル界面からバルクスラグへの (SiO<sub>2</sub>) の移動
- (IV) バルクスラグからスラグ/メタル界面への (FeO) の移動

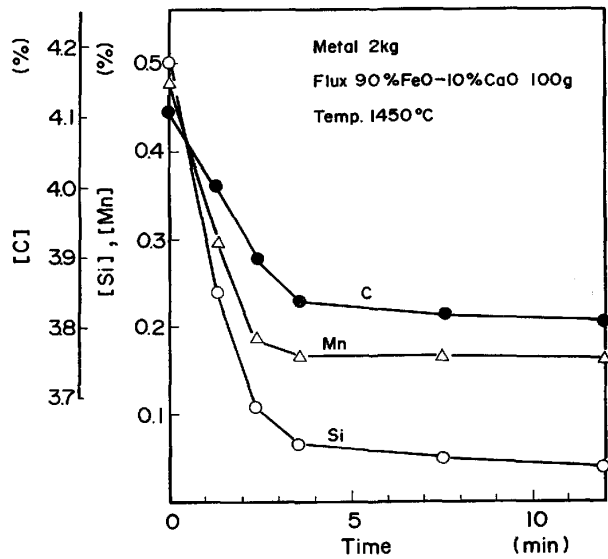


Fig. 2. Change in hot metal compositions during experiment.

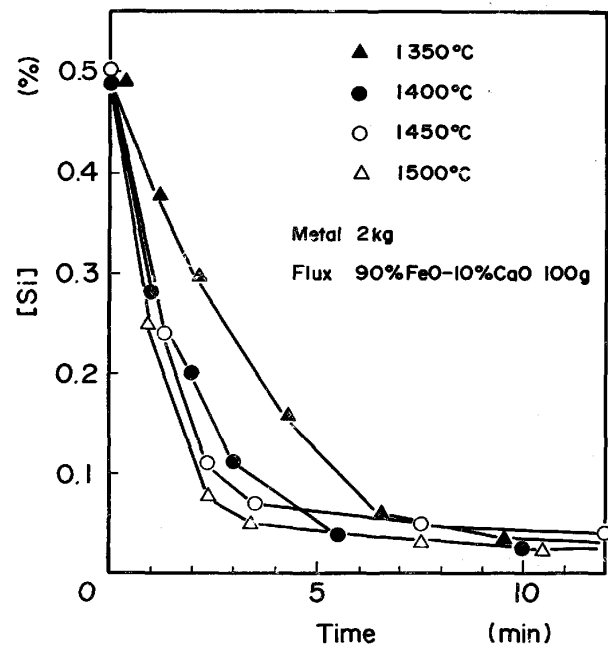


Fig. 3. Effect of temperature on rate of silicon oxidation.

以上示した素過程の中で以下に示す理由により、(I) のメタル中 Si の移動によつて Si の酸化反応速度が支配されていると考えられる。

(1) Fig. 3 に Si の酸化反応速度におよぼす温度の影響を示したが、明らかに滓化不良が認められた 1350°C の場合を除いて温度の影響は比較的小さい。1400, 1450, 1500°C の各実験温度における Si の酸化反応速度から後述の(8)式によつて k<sub>Si</sub> の値を求め、その温度依存性から活性化エネルギーを計算すると約 15 kcal/mol の値が得られた。この値は C 飽和溶鉄中 Si の拡散

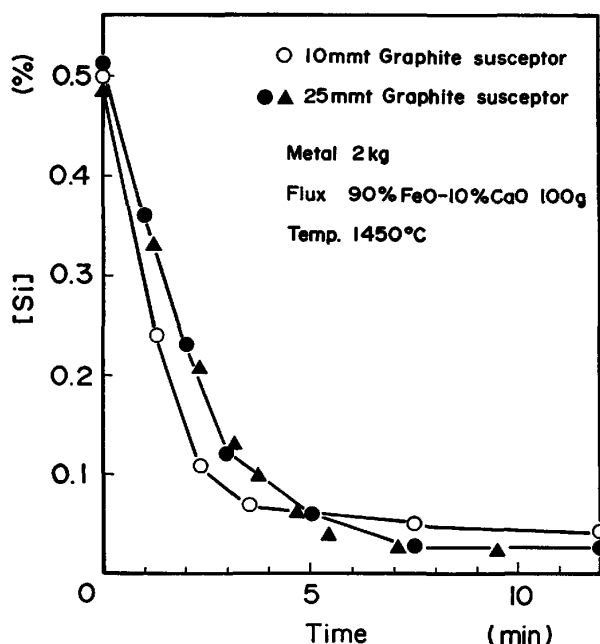


Fig. 4. Effect of induction stirring on rate of silicon oxidation.

Table 2. Calculated [%Si] in equilibrium with CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slags at 1450°C.

CaO/SiO <sub>2</sub> \ %FeO	0	0.5	1.0	1.5	2.0
5	0.015	0.0086	0.0030	1.9×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-7</sup>
10	0.0055	0.0028	4.6×10 <sup>-4</sup>	3.1×10 <sup>-5</sup>	4.0×10 <sup>-8</sup>
20	6.1×10 <sup>-4</sup>	5.2×10 <sup>-4</sup>	3.1×10 <sup>-5</sup>	6.9×10 <sup>-6</sup>	1.9×10 <sup>-8</sup>

の活性化エネルギー 7.2 kcal/mol<sup>6)</sup>~20.4 kcal/mol<sup>7)</sup>に一致する。

(2) 10mm 厚と 25mm 厚の黒鉛外筒のつぼを使用して、Si の酸化反応速度におよぼす誘導攪拌の影響について調べた結果を Fig. 4 に示した。誘導電流の浸透深さ(誘導電流密度が 1/e に減衰する深さ)を計算すると黒鉛の場合には 31mm となる。したがって 25mm 厚の黒鉛外筒のつぼを使用した場合には 10mm 厚と比較して誘導攪拌効果は著しく小さくなる。図より Si の酸化反応速度は明らかにメタル浴の攪拌力に依存し、攪拌力が増大すると速度を増すことがわかる。

(3) Table 2 に 1450°C で CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグと平衡する Si 濃度の計算値を示したが、CaO/SiO<sub>2</sub> が 0、(FeO) が 10% でも平衡 Si 濃度は 0.01% 以下となり(1)式の平衡は著しく生成系側に片寄っていることがわかる。なお計算に際し(4)~(6)式に示す自由エネルギー変化および相互作用係数の値を使用した。

$$\text{SiO}_2 = \text{Si} + 2\text{O} \quad \Delta G^\circ = 140\,540 - 53.79T^\circ \text{ (cal/mol)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{FeO} = \text{Fe} + \text{O} \quad \Delta G^\circ = 28\,130 - 11.917T^\circ \text{ (cal/mol)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$e_{\text{Si}}^{\text{O}} = 0.18, e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0.11, e_{\text{Si}}^{\text{Fe}} = 0.002^{10)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

また a<sub>FeO</sub> の値は TURKDOGAN and PEARSON の CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> 3 元系における FeO の等活量線図<sup>11)</sup>より求め、a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> についてはこの a<sub>FeO</sub> から SCHUHMAN の方法によつて求めた計算値<sup>12)</sup>を使用した。

溶銑中の Si の移動過程が律速の場合、Si の酸化反応速度は(7)式で示される。

$$-d[\%Si]/dt = k_{\text{Si}} \cdot A/V \cdot ([\%Si] - [\%Si]^*) \quad (7)$$

k<sub>Si</sub>: メタル側 Si の見かけの物質移動係数 (cm/s)

A: スラグ/メタル界面積 (cm<sup>2</sup>)

V: メタル体積 (cm<sup>3</sup>)

[%Si]: 時間 t におけるバルク中 Si 濃度

[%Si]\*: 時間 t における界面の Si 濃度

t: 時間 (s)

ここで、スラグ/メタル界面では平衡が成立していると考え、Table 2 で示したように(1)式の反応が著しく生成系側に片寄っていることから [%Si]\*=0 と考えられる。したがって(7)式を積分すると(8)式が得られる。

$$-\ln([\%Si]/[\%Si]_0) = k_{\text{Si}} \cdot A/V \cdot t \quad \dots\dots\dots (8)$$

[%Si]<sub>0</sub>: 初期 Si 濃度

Fig. 5 に Si の酸化反応速度におよぼす初期 Si 濃度 [%Si]<sub>0</sub> の影響を、Si 濃度の対数と時間の関係で示した

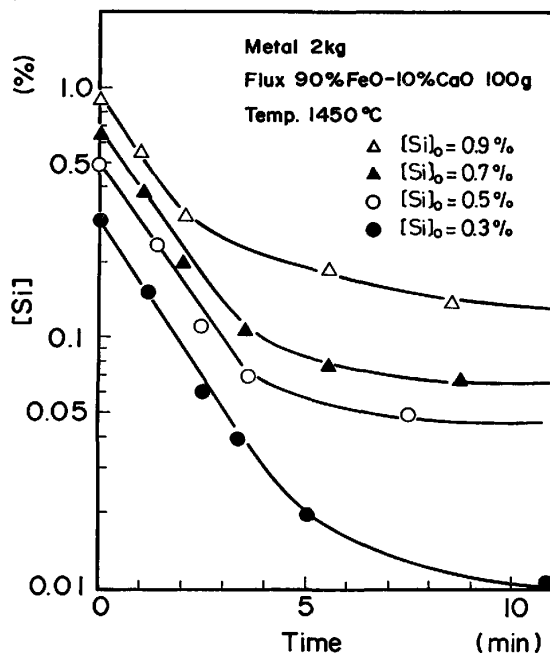


Fig. 5. Effect of initial [%Si] on rate of silicon oxidation.

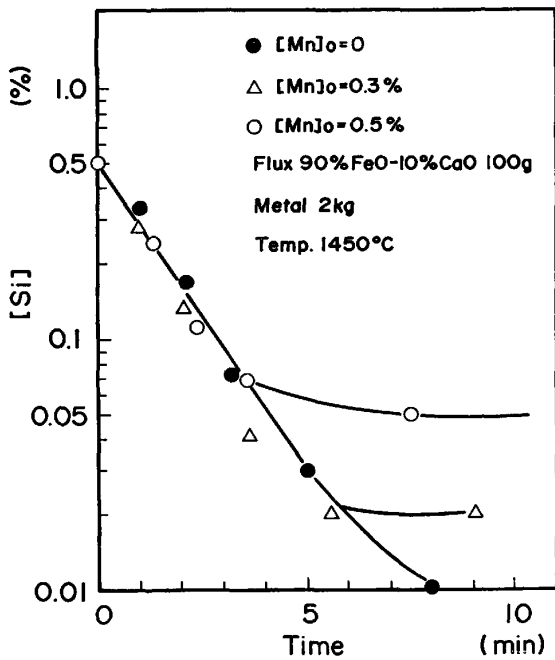


Fig. 6. Influence of initial [%Mn] on rate of silicon oxidation.

が、反応の初期段階では  $\log[\%Si]$  と  $t$  の関係は  $[\%Si]_0$  の値に依存せず直線で示され、その傾きは一定となる。したがってこの領域内において(8)式が成立し、実験結果は溶銑中 Si の移動律速の式で整理可能であることがわかる。ただし反応中期以降、明らかに直線性からのずれを生ずるが、この理由については後述する。以後この直線関係の成立する部分について種々の実験条件の影響を示す。

3.1.1 C, Mn の酸化反応の影響

前述したように Si の酸化反応は C, Mn の酸化反応と同時に進行しており、これらの反応が互いに影響をおよぼしあうことを考慮する必要がある。Fig. 6 に Si の酸化反応速度におよぼす初期 Mn 濃度  $[\%Mn]_0$  の影響を示したが、初期の Si の酸化反応速度は  $[\%Mn]_0$  に依存しない。またすべての実験において、C の酸化反応は Si の酸化反応速度に影響をおよぼさず、むしろ脱炭反応速度が脱けい反応によって影響されていた。

3.1.2 メタル量, スラグ量の影響

Fig. 7 にスラグ量と反応界面積を一定にした時の、メタル量と  $k_{Si}$  の関係を示す。図より厚肉黒鉛るつぼを使用した場合の  $k_{Si}$  は、メタル量の増加と共にわずかに小さくなる傾向にあるが、ほぼ一定であることがわかる。いつぱう薄肉黒鉛るつぼを使用した場合には、 $k_{Si}$  がメタル量の減少に伴って増加するが、これはメタル量の減少に伴う誘導攪拌力の増加によるものであり、本実験範囲内では  $k_{Si}$  は溶銑表面流速のほぼ 1/2 乗に比例した。

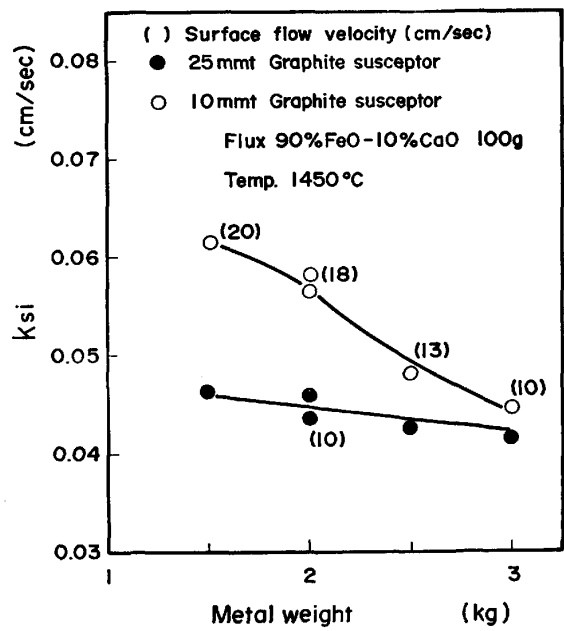


Fig. 7. Relation between metal weight and  $k_{Si}$ .

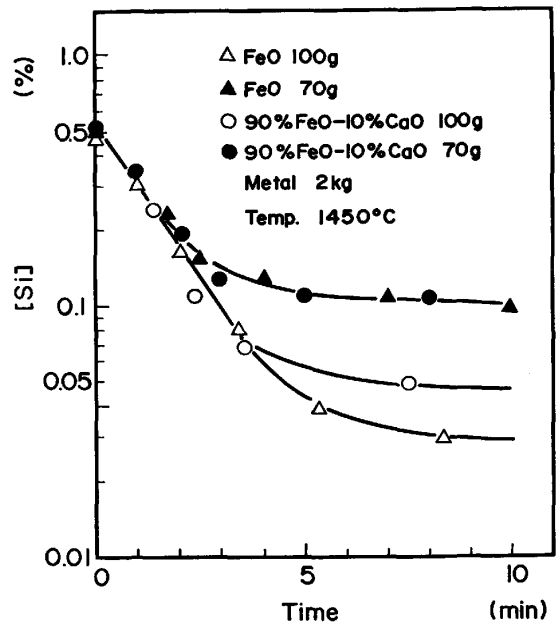


Fig. 8. Effect of initial slag weight on rate of silicon oxidation.

溶銑表面流速は、溶銑のもりあがり高さを測定し(9)式により計算した。

$$\bar{u} = \sqrt{2gh}/2 \dots \dots \dots (9)$$

$\bar{u}$  : 溶銑表面流速 (cm/s)

$g$  : 重力加速度 (cm/s<sup>2</sup>)

$h$  : もりあがり高さ (cm)

Fig. 8 にはスラグ量を変化させた時の  $\log[\%Si]$  と時間との関係を示したが、初期の Si の酸化反応速度はスラグ量に依存しない。

3.1.3 初期スラグ組成の影響

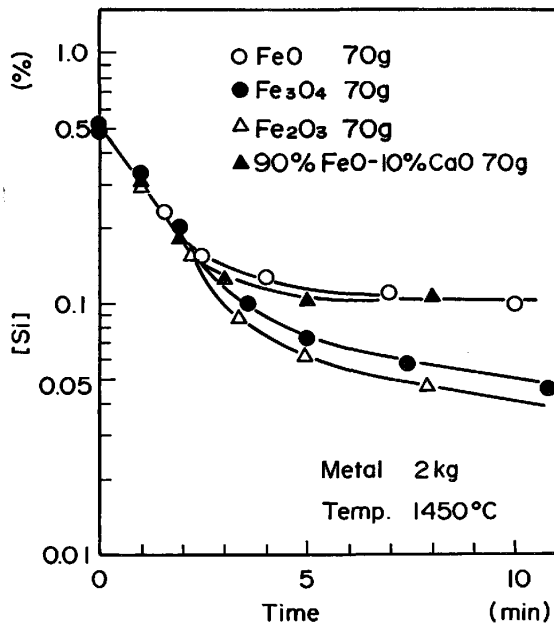


Fig. 9. Effect of desiliconization agent on rate of silicon oxidation.

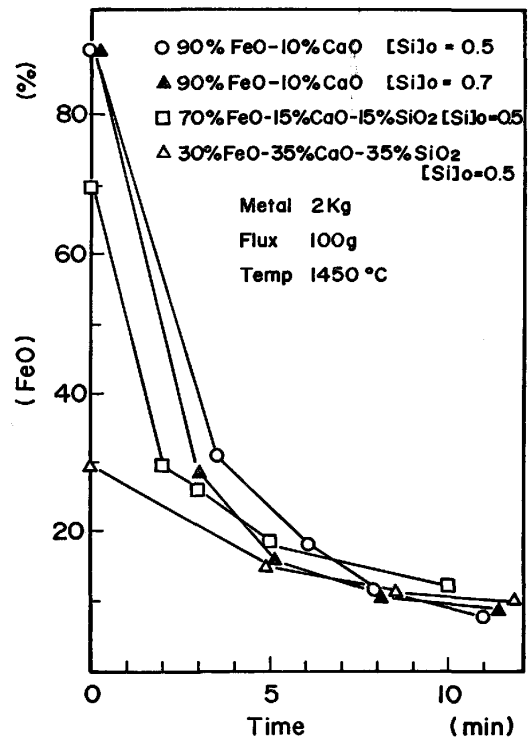


Fig. 11. Change in (%FeO) during experiment.

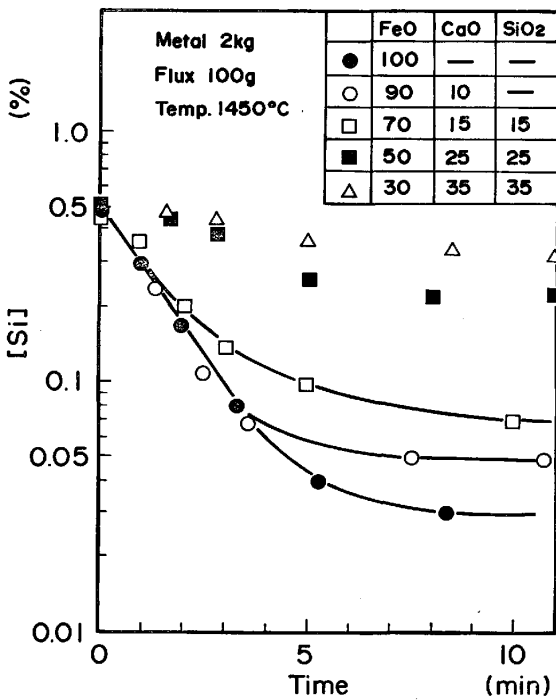


Fig. 10. Effect of initial slag composition on rate of silicon oxidation.

Fig. 9 には脱けい剤として FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 90 %FeO-10%CaO を使用した時の log[%Si] と時間の関係を示したが初期の Si の酸化反応速度は酸化鉄組成に依存しない. Fig. 10 に初期スラグの CaO/SiO<sub>2</sub> を 1 とし初期 FeO 濃度 (%FeO)<sub>0</sub> を 30% から 90% に変化させた時の log[%Si] と処理時間の関係を示す. (%FeO)<sub>0</sub> が 70% 以上では, 反応初期において log [%

Si] と処理時間との間に直線関係が成立し, その領域は (%FeO)<sub>0</sub> が大きいほど長くなる傾向が見られる. Fig. 11 にスラグ中 FeO 濃度の経時変化を示した. Fig. 5 および Fig. 10 より log[%Si] と時間の直線関係が成立しなくなる時間を読み取り, その時のスラグ中 FeO 濃度を Fig. 11 より求めると約 40% となる.

すなわち (FeO) が約 40% 以上の領域では他のスラグ組成に依存せず(8)式が成立し, 溶銑中の Si 移動律速の式で説明可能であることがわかる. また, この結果は他のすべての実験においても認められた.

### 3.2 律速段階の変化

(FeO) が約 40% 以上の高 FeO 濃度領域においては Si の酸化反応速度は [%Si]<sub>0</sub>, [%Mn]<sub>0</sub>, スラグ量, メタル量, スラグ組成等に依存せず(8)式を適用でき, 見かけの物質移動係数 k<sub>Si</sub> は一定に保たれる. そして Si の酸化反応速度はメタル側の攪拌力のみによって変化する. したがって, この領域内においては溶銑側 Si の移動律速であると断定できる.

しかしながら, (FeO) が約 40% 以下の低 FeO 濃度領域では明らかに(8)式は適用できずスラグ中の物質移動の影響が無視しえなくなってくる. この領域においてもメタル側の Si の減少速度は(7)式で示されるが, [%Si]\* はスラグ側の物質移動の影響を受けて変化する. Fig. 12 に [%Si] と -d[%Si]/dt の関係を示すが, この図において直線性からの偏倚が k<sub>Si</sub> · A/V · [%

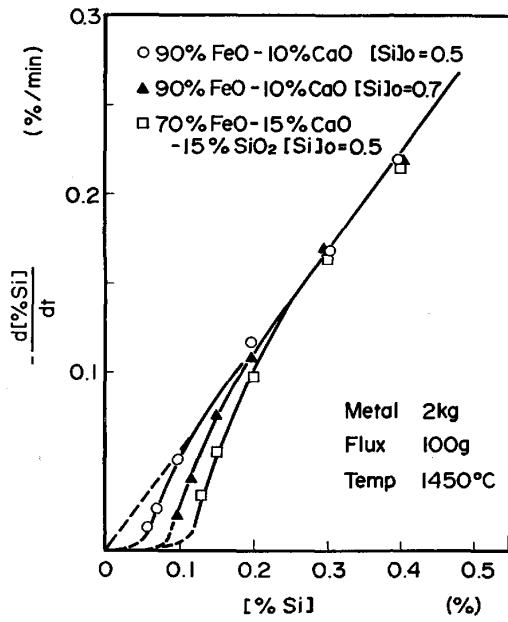


Fig. 12. Relation between [%Si] and  $-d[\%Si]/dt$ .

Si\* に相当する。k<sub>Si</sub> の値として高 FeO 領域における見かけの物質移動係数の平均値を使用して [%Si]\* を求め、[%Si]\*/[%Si] と (%FeO) の関係を Fig. 13 に示した。[%Si]\*/[%Si] は (%FeO) に依存し、(FeO) が 40% 以下に減少してくると急激に増加し、[%Si]\* は [%Si] に接近してくる。スラグ側成分の移動速度の影響がなければ、Table 2 に示した平衡値から (FeO) が 10% もあれば [%Si]\*=0 となるはずである。また [%Si]\*/[%Si] の値はスラグ中 SiO<sub>2</sub> 濃度にはほとんど影響されなかつた。これらの結果は明らかに Si の酸化反応速度がスラグ中 FeO の移動速度に影響されている

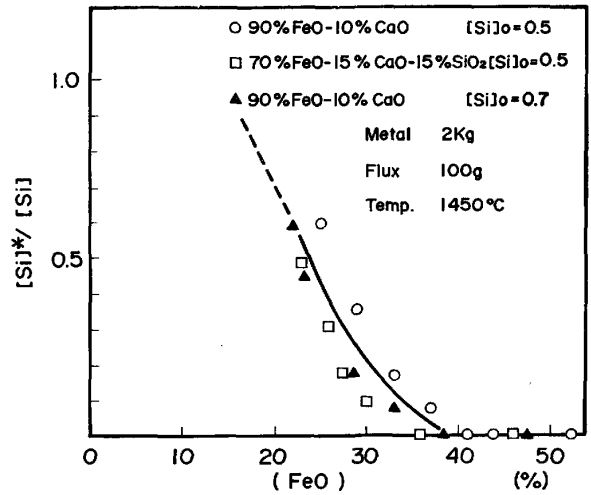


Fig. 13. Relation between (%FeO) and  $[\%Si]^*/[\%Si]$ .

ことを意味し、(FeO) < 40% ではスラグ中の FeO の移動律速を加えた混合律速になると考えられる。また [%Si]\*/[%Si]=1 まで外挿するとその時の (FeO) は約 10% となる。したがって (FeO) が 10% 以下の領域になると、完全にスラグ側物質移動によつて Si の酸化反応速度が支配されているものと推測される。

4. 実操業規模における溶銑脱けい挙動への適用

高炉鑄床でのミルスケールによる脱けい挙動を本実験結果で説明することができる。Fig. 14 (A) に示すような高炉溶銑桶でのダブルスキンマー方式脱けい<sup>13)</sup>における [%Si]<sub>0</sub> と脱けい酸素効率との関係を Fig. 15 に示したが、脱けい酸素効率は [%Si]<sub>0</sub> の増加に比例して増大する。この結果は初期 Si 量 [%Si]<sub>0</sub> の影響を調べた

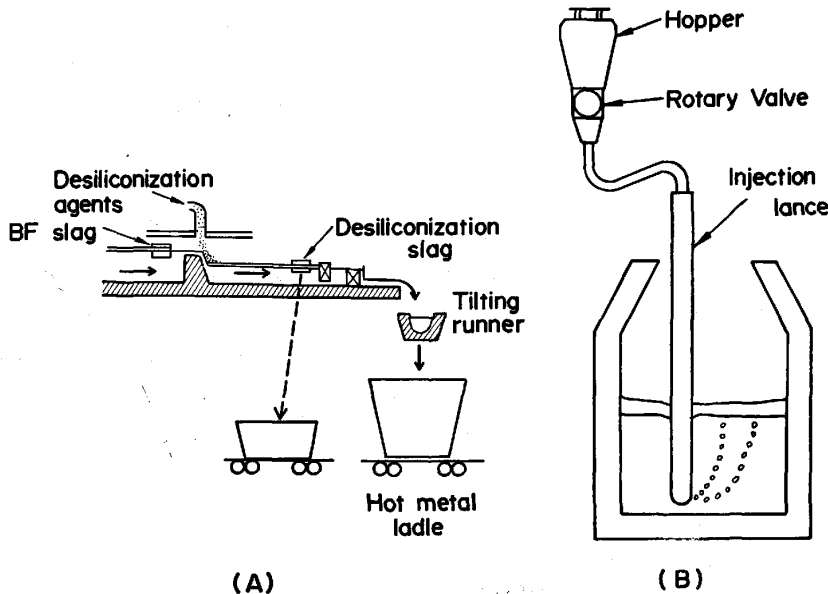


Fig. 14. Schematic representations of testing apparatuses.

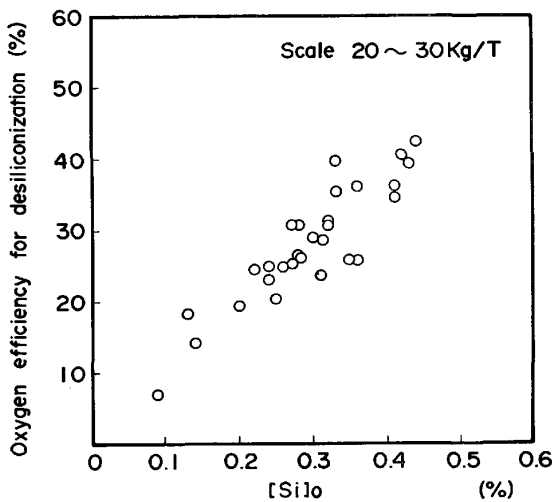


Fig. 15. Relation between  $[\%Si]_0$  and oxygen efficiency for desiliconization.

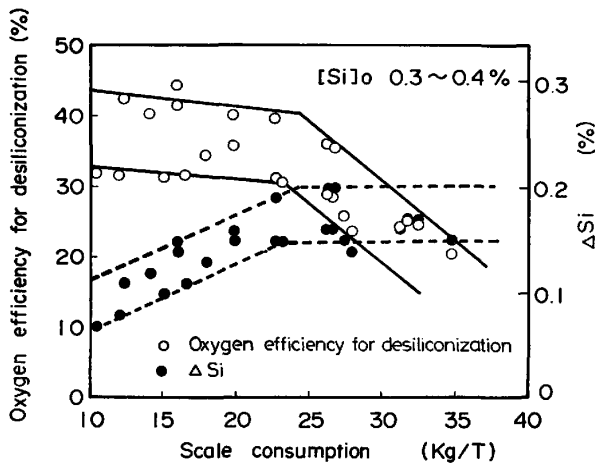


Fig. 16. Influence of scale consumption on oxygen efficiency for desiliconization and on  $\Delta Si$ .

本実験結果とよく一致しており、Fig. 5でも初期の2 minの脱けい量(脱けい剤の添加量は一定であるから脱けい酸素効率に比例する)は $[\%Si]_0$ と完全に比例関係にある。この関係は(8)式によつて説明することができる。すなわちメタル側Siの移動律速の領域では、一定時間後における $[\%Si]/[\%Si]_0$ は $[\%Si]_0$ に依存せず一定であるから、脱けい量 $([\%Si]_0 - [\%Si])$ は $[\%Si]_0$ に比例する。このことは高炉溶銑樋での脱けい速度は実質的に溶銑中Siの移動に支配されていることを示唆している。

Fig. 16は脱けい酸素効率および脱けい量におよぼすスケール添加量の影響を示したもので、脱けい効率はスケール添加量25 kg/t以上で急激に低下する。この時の脱けい後のスラグ中FeO濃度は25 kg/tまでは徐々に増加し、さらに添加量が増すと急激に増加する。またスケール添加量が10 kg/tおよび25 kg/tの時のFeO

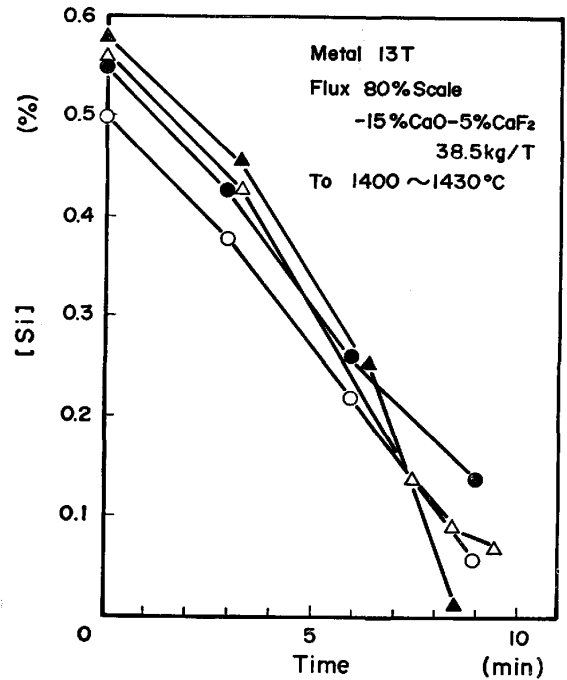


Fig. 17. Changes in  $[\%Si]$  during desiliconization treatment by injection method.

濃度はそれぞれ約30%および約40%であつた。この挙動は本基礎実験結果からつぎのように説明することができる。スラグ/メタル反応界面積はスケール添加量が25 kg/tまではスケール添加量の増加とともに増大し、(FeO)は容易にSiと反応して40%以下に減少する。しかしスラグ中FeOが40%以下になると、スラグ中FeOの移動も脱Si速度に影響をおよぼす混合律速領域に入るため、脱けい速度は急激に遅くなる。したがつてこの領域内では、脱けい量はスケール添加量とともに増加し、スラグ中のFeOは30~40%に維持される。また脱けい酸素効率はほぼ一定になる。いつぼう25 kg/t以上では攪拌力の限界のためスケール添加量の増加による反応界面積の増大は期待できず、したがつてスラグ中の未反応のFeO濃度が増加する。この領域では脱けい反応速度はメタル側Siの移動に支配され、スケール添加量に関係なく脱けい量は一定に保たれる。

Fig. 17はFig. 14(B)に示すような15t試験炉を用いたインジェクション方式による脱けい処理時のSiの経時変化を示したもので(7)式、(8)式は適用できず、 $[\%Si]$ はほぼ時間とともに直線的に減少する。脱けい酸素効率は70~90%に達し、反応後の溶銑上に浮上しているスラグ中のFeO濃度は約5%まで低下する。これはインジェクション方式では反応界面積の飛躍的増大によつて反応速度が著しく大きくなり、スラグ中FeOの移動律速の領域でも反応が進行していることを示している。またスケールの吹込み速度はほぼ一定で

あるから、Fig. 17 の結果は脱けい速度が FeO の供給律速の状態にあることを示しており、脱けい反応の大部分が溶銑中を FeO スラグ粒が浮上する間に進行するものと考えられる。中期以降に脱けい速度がさらに大きくなるのは、溶銑上に浮上しているスラグも反応に寄与するためであろう。

## 5. 結 言

酸化鉄スラグによる溶銑中の Si の酸化反応機構について検討を行い、以下に示す結果を得た。

(1) 溶銑中 Si の酸化反応の律速段階はスラグ中 FeO 濃度に依存して変化する。

(2) スラグ中 FeO 濃度が 40% 以上では Si の酸化反応は溶銑側 Si の移動律速である。この領域では Si の酸化反応速度は C, Mn の酸化反応の影響を受けない。

(3) スラグ中 FeO 濃度が 40% 以下になると、Si の酸化反応は溶銑側 Si およびスラグ側 FeO の移動律速である。この領域では Si の酸化反応速度は急激に小さくなる。

(4) スラグ中 FeO 濃度が 10% 以下では Si の酸化反応はスラグ側 FeO の移動律速であると推測される。

(5) 本基礎実験結果は、実操業規模の脱けい挙動と

よい一致を示した。

(6) 高い脱けい酸素効率を得るためには攪拌力の強化、反応界面積の増加が必要であり、フラックスインジェクション法はこの面で有利である。

## 文 献

- 1) B. THIEL : JISI, 1 (1897), p. 122
- 2) 前田正義, 都築誠毅, 林 清造 : 鉄と鋼, 45 (1959), p. 319
- 3) W. J. B. CHATER and J. A. CHARLES : JISI, 191 (1959), p. 319
- 4) J. L. HARRISON : JISI, 191 (1959), p. 328
- 5) 伊藤幸良, 佐藤信吾, 河内雄二 : 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2675
- 6) R. E. GRACE and G. DERGE : Trans. Metall. Soc. AIME, 212 (1958), p. 331
- 7) A. MAJDIC, D. GRAF, and H. SCHENCK : Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p. 627
- 8) 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名 武 : 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 9) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN : Trans. Metall. Soc. AIME, 154 (1943), p. 228
- 10) J. F. ELLIOTT : Electric Furnace Proceedings (1974), p. 62
- 11) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON : JISI, 173 (1953), p. 217
- 12) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森一美, 瀬川 清 : 冶金物理化学 (1970), p. 62 [丸善]
- 13) 大西稔泰, 高木 弥, 山地 保, 勝田順一郎, 松本 洋, 彦坂明秀 : 鉄と鋼, 68 (1982), S948