

© 1984 ISIJ

炭素を含有する溶鉄によるスラグ中の MnO の還元速度

論文

篠崎 信也*・石堂嘉一郎*²・森 克巳*・川合 保治*

Rate of Reduction of MnO in Slag by Liquid Iron Containing Carbon

Nobuya SHINOZAKI, Kaichirō ISHIDŌ, Katsumi MORI, and Yasuji KAWAI

Synopsis:

Rate of reduction of MnO in slag by liquid iron was studied at mainly 1600°C. Experiments were carried out with liquid iron containing carbon from 0.8% to saturation and CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag containing about 5%MnO. Evolution of CO gas was observed with X-ray technique. Reduction of MnO in slag took place by exchange reaction with iron and reaction with carbon in iron.

Reaction rate was interpreted by the rate equation derived from the assumption that the reaction was controlled by transfers of reacting components.

Calculated mass transfer coefficient of MnO in slag was in the same order of the value obtained for the study of rate of transfer of manganese between liquid iron free of carbon and slag. Therefore, it was considered that the stirring of slag phase by CO bubbles was not so intensive.

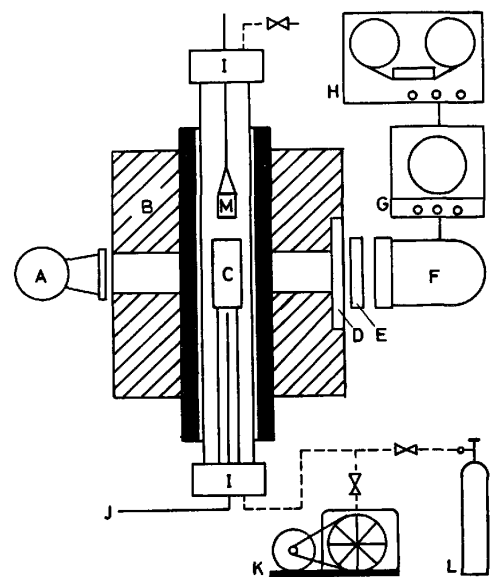
1. 緒 言

溶鉄炉においては炉床で各種成分の溶鉄-スラグ間反応が起こる。その中でスラグ中の MnO は溶鉄中の炭素あるいはコークスによつて還元され溶鉄中へ移行する。さらに転炉では溶鉄中のマンガ、ケイ素が酸素ジェットにより優先酸化された後脱炭反応が活発になるが、精錬初期の溶鉄には多量の炭素が含まれているので炭素を含有する溶鉄によるスラグ中の MnO の還元反応を調べることは重要である。しかしながらこの種の研究は炭素飽和溶鉄を用いたものがほとんどであり^{1)~5)}、しかも各研究で得られた反応機構、律速過程、還元速度におよぼす CO 気泡の影響などは実験条件の違いもあつてそれぞれ異なつているのが現状である。そこで主に 2% 以下の炭素を含有する溶鉄によるスラグ中の MnO の還元速度に関する実験、検討を行つた。

2. 実験方法

実験方法は前報⁶⁾⁷⁾とほぼ同様であるが、異なる点は本実験では透過 X 線による溶鉄-スラグの反応状況の観察、X 線写真撮影を行つたこと、および実験によつてスラグ組成の変化を知るために反応途中のスラグ試料を採取したことである。

Fig. 1 に装置の概略を示す。シリコニット抵抗炉の中央部に X 線が透過しやすいように直径 5 cm の穴をあけ、X 線の出口側に銅製の水冷却板を取り付けた。水



A. X-ray Source
B. SiC Furnace
C. Assembly of Crucible
D. Water Cooled Plate
E. X-ray Film
F. X-ray TV Camera
G. TV Monitor
H. V.T.R.
I. Water Cooled Cap
J. Thermocouple
K. Rotary Pump
L. Ar Gas
M. Slag Holder

Fig. 1. Experimental apparatus.

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 8 月 30 日受付 (Received Aug. 30, 1982)

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

*² 九州大学大学院(現: 山陽特殊製鋼(株)) (Graduate School, Kyushu University, Now Sanyo Special Steel Co., Ltd.)

冷却板とX線テレビカメラの間にフィルムカセットを挿入することにより任意の時間にX線写真撮影が可能である。試料(鉄約100g, スラグ約20g)を溶融保持するためのるつぼには内径3~3.5cmのアルミナるつぼあるいは内径3cmの黒鉛るつぼを使用した。

鉄試料, スラグ試料の組成を実験終了時の組成とともに Table 1, 2 に示した。実験は主に1600°Cで行い, 溶鉄のC含有量が1%弱, 2%弱, 4.27%~飽和の3つの場合に大別できる。実験にアルミナるつぼを使用した場合にはるつぼ材の溶け込みのために Al₂O₃ 含有量が増大した。

3. 実験結果

Fig. 2, 3, 4 に実験結果を示した。プロットした点

は実測値, 実線および破線は後述の解析による計算値曲線である。

Fig. 2 にC含有量の影響を示した。C含有量が異なっても反応初期の(MnO)の還元速度は同程度であるが, 最終Mn濃度はC含有量が多いほど高いことがわかる。塩基度が4以上と高い場合でも反応初期の(MnO)の還元速度はC含有量の違いによる影響をあまり受けていなかった。

塩基度の影響(Fig. 3)については, 塩基度が高いほど反応初期の(MnO)の還元速度は多少速いようであるが, その差は小さかった。C含有量が1%弱の実験についても同様な傾向が見られた。

温度の影響を Fig. 4 に示したが, 還元速度および最終Mn濃度とも高温の実験ほど大きかった。

Table 1. Experimental conditions and composition of liquid iron.

Run No.	Temp. (°C)	Time (min)	[%Mn]		[%C]		[%Si]	
			initial	final	initial	final	initial	final
101	1600	40	0	0.125	0.85	0.85	0.028	0.128
102	1600	30	0	0.188	0.88	0.89	0.078	0.131
103	1600	60	0	0.224	0.92	0.88	0.047	0.107
104	1600	60	0	0.136	0.89	0.83	0.071	0.082
105	1600	40	0	0.436	0.90	0.85	—	—
106	1600	70	0	0.258	1.62	1.33	—	—
107	1600	60	0	0.224	1.88	1.69	0.047	0.241
108	1600	60	0	0.343	1.90	1.70	0.030	0.137
109	1600	70	0	0.377	1.90	1.78	0.063	0.244
110	1600	120	0	0.603	1.90	1.78	—	—
111	1600	80	0	0.526	1.88	1.64	—	—
112	1600	60	0.441	0.810	1.89	1.61	—	—
113	1600	60	0	0.310	4.27	3.86	0.067	0.367
114*	1600	90	0	0.603	5.56	5.51	—	—
115*	1600	60	0	0.669	5.56	5.51	—	—
116	1500	120	0	0.291	1.88	1.75	—	—
117	1500	90	0	0.554	1.96	1.79	—	—
118*	1500	90	0	0.307	4.75	5.12	—	—
119	1400	90	0	0.249	1.69	1.77	—	—
120	1400	90	0	0.362	1.83	1.66	—	—
121*	1400	180	0	0.526	4.86	4.95	—	—

* : Graphite-crucible

Table 2. Composition (wt%) and basicity (= (%CaO)/(%SiO₂)) of slags.

Run No.	Initial slag						Final slag					
	MnO	Fe ₁ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Bas.	MnO	Fe ₁ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Bas.
101	4.6	0.17	22.8	50.8	23.7	0.45	3.3	1.6	19.1	35.9	29.0	0.53
102	5.7	0.12	26.4	40.1	25.8	0.66	3.6	2.5	22.1	33.0	36.4	0.67
103	5.2	0.06	35.3	38.8	17.2	0.91	2.9	1.2	27.4	31.7	34.1	0.86
104*	4.4	2.6	31.5	31.7	29.4	0.99	2.8	1.5	24.0	25.0	44.8	0.96
105	4.9	0.38	42.7	10.3	42.0	4.15	1.9	1.7	33.8	8.2	53.2	4.12
106	5.0	0.28	25.3	44.2	24.0	0.57	3.0	1.04	20.3	34.9	40.9	0.58
107	5.0	0.28	25.3	44.2	24.0	0.57	2.9	0.92	20.1	31.2	42.2	0.64
108	4.6	0.11	26.3	31.0	39.3	0.85	2.7	0.81	23.8	23.6	47.6	1.01
109	4.7	0.26	38.9	37.6	17.9	1.03	2.0	0.66	26.2	29.0	42.4	0.90
110	5.0	0.10	41.6	10.3	40.2	4.04	1.1	0.49	31.3	8.3	57.5	3.77
111	4.9	0.38	42.7	10.3	42.0	4.15	1.2	0.57	31.5	11.0	54.7	2.86
112	4.6	0.09	45.5	6.9	42.1	6.59	1.6	0.37	31.4	7.2	59.0	4.36
113	4.6	0.11	26.3	31.0	39.9	0.85	0.60	0.27	24.6	18.6	54.4	1.32
114	5.2	0.06	35.3	38.8	17.2	0.91	0.57	0.66	39.5	40.4	19.1	0.98
115	4.9	0.10	47.5	6.9	40.2	6.88	0.08	0.15	49.2	9.5	39.3	5.18
116	5.7	0.12	26.4	40.1	25.8	0.66	—	—	—	—	—	—
117	5.0	0.10	41.6	10.3	40.2	4.04	1.5	1.03	35.1	9.2	52.1	3.82
118	4.9	0.10	47.5	6.9	40.2	6.88	0.06	0.12	49.5	7.8	42.2	6.35
119	5.2	0.06	35.3	38.8	17.2	0.83	3.2	0.56	30.9	37.2	25.4	0.83
120	4.6	0.09	45.5	6.9	42.1	6.59	1.7	—	41.8	7.1	—	5.89
121	4.9	0.10	47.5	6.9	40.2	6.88	0.11	0.13	50.3	9.4	39.8	5.35

* : initial slag sample at 1'02"

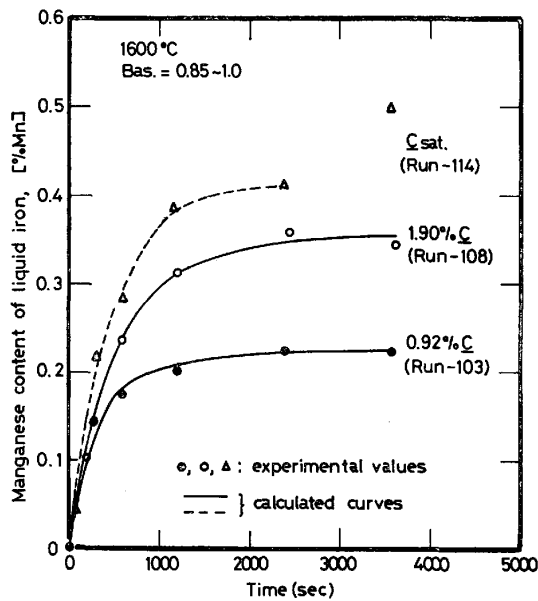


Fig. 2. Comparison between experimental values and calculated ones of manganese contents in liquid iron.

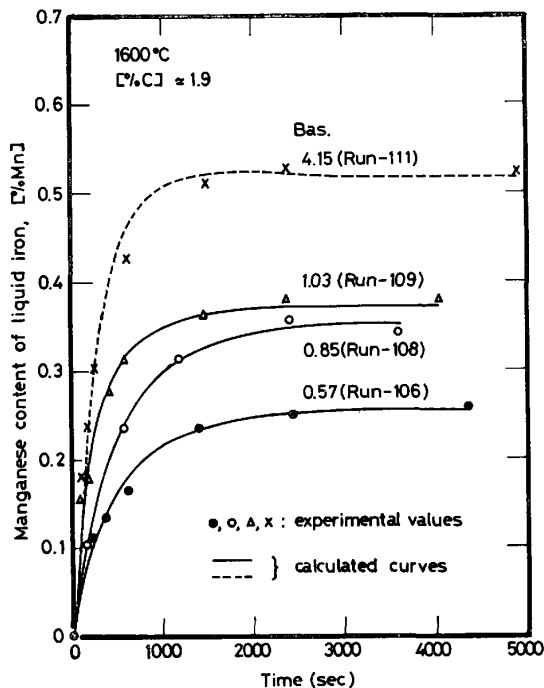


Fig. 3. Comparison between experimental values and calculated ones of manganese contents in liquid iron.

(MnO) の還元と同時に進行する (SiO₂) の還元量は C 含有量が多いほど、スラグの塩基度が低いほど多かつた (Table 1)。またスラグの (Fe_tO) 濃度は C 含有量が少ない場合ほど大きく増加しており、実験終了時の (Fe_tO) 濃度は C 含有量が 1% 弱の実験で 1~2.5%、2% 弱の実験で 0.4~1%、4%~飽和の実験で 0.7% 以下であつた (Table 2)。

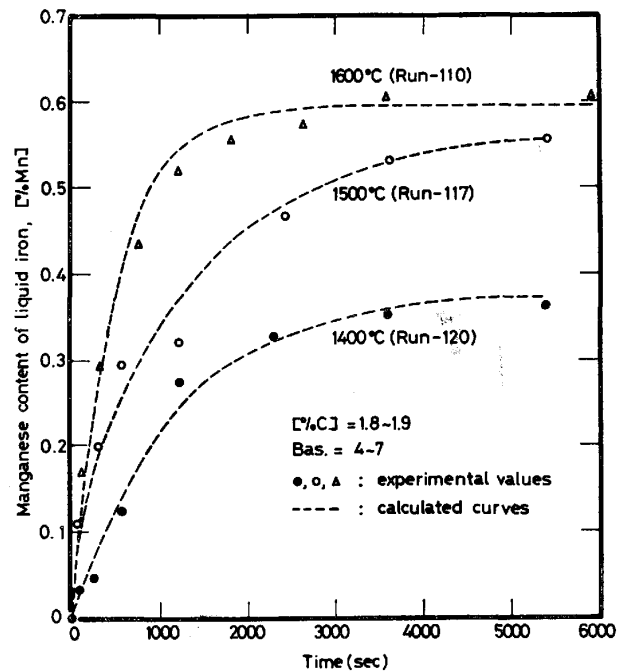


Fig. 4. Comparison between experimental values and calculated ones of manganese contents in liquid iron.

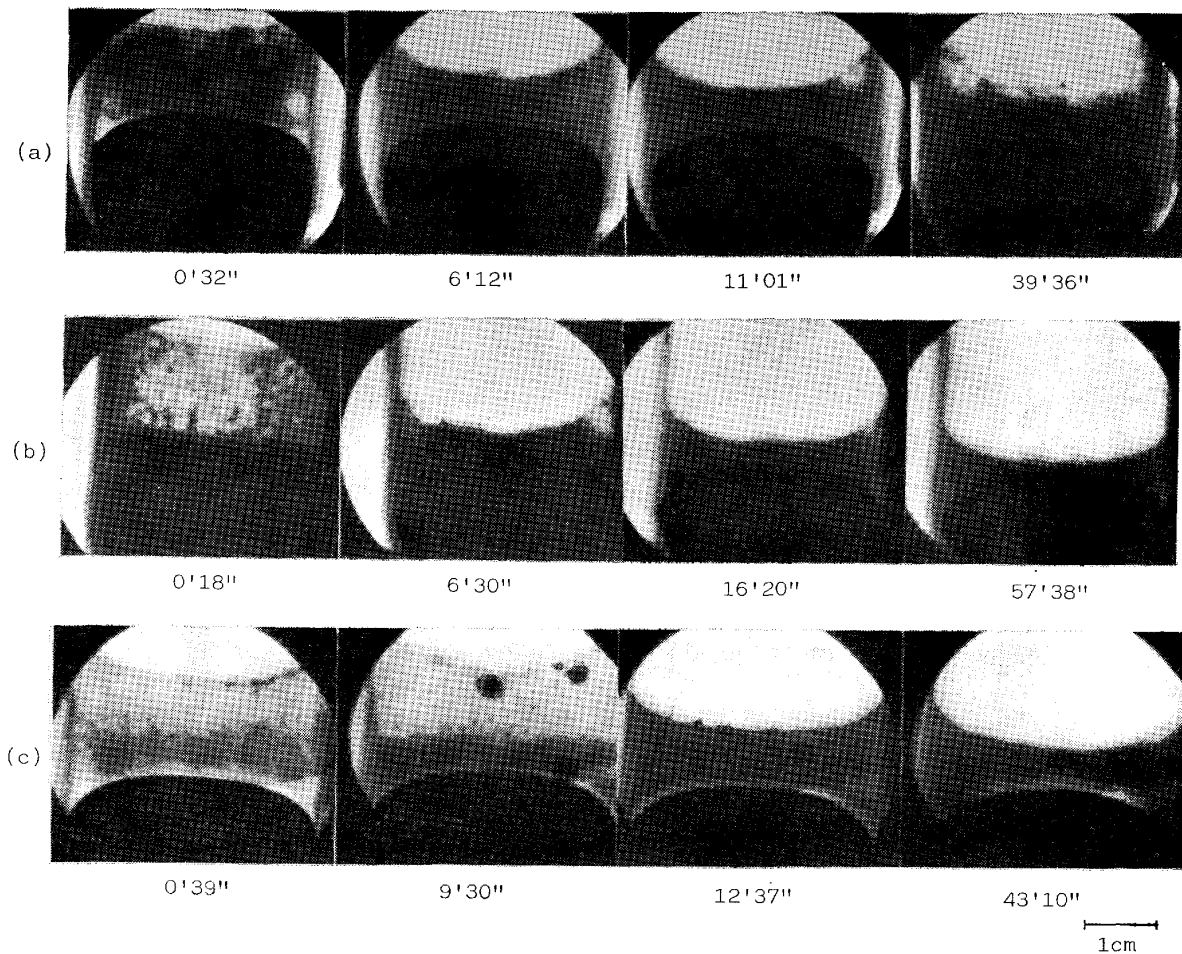
還元反応の進行に伴う気泡の発生状況を X 線写真撮影した 2, 3 の例を Photo. 1(a)~1(c) に示す。1600°C で、C 含有量が 0.85%、スラグの塩基度が 0.45 の場合 (Photo. 1(a))。反応初期に溶鉄-スラグ-るつぼの境界線付近で気泡が発生するのが認められた。塩基度が高くなると気泡の発生量が多く、スラグ添加直後にスラグ相の上部が泡状になつて膨張していた (Photo. 1(b))。塩基度 4 以上の実験ではさらに気泡の発生が激しく溶鉄-スラグ界面に気泡の膜が見られたが、時間の経過につれて気泡膜の生成領域は狭く厚くなつていつた。

C 含有量が 1.9% の実験 (Photo. 1(c)) ではスラグの塩基度が低い場合も含めて反応初期でスラグ相全体が膨張しており、C 含有量が 1% 弱の場合よりも気泡膜が界面を覆っている時間が長かつた。さらに C 含有量が 4.27% に増すと 60 min 間の実験時間を通してスラグは膨張したままであつた。しかしながら黒鉛るつぼを用いた炭素飽和の実験ではスラグの膨張時間は短くて 10~15 min でスラグは鎮静した。

4. 結果の検討および考察

4.1 反応平衡についての検討

溶鉄の C 含有量が 2% 以下の実験においては反応の進行につれて溶鉄の Mn およびスラグの (Fe_tO) 濃度が増大しており、反応(1)が起こることがわかつた。



(a) 1600°C, [%C]=0.85, Bas.=0.45(Run-101)
 (b) 1600°C, [%C]=0.89, Bas.=0.99(Run-104)
 (c) 1600°C, [%C]=1.90, Bas.=1.03(Run-109)

Photo. 1. X-ray photo.



一方、X線写真にも見られるように気泡が発生しており、反応(2)によつても(MnO)が還元されることが考えられる。



そこで溶鉄中のMn含有量がほぼ一定に達していた実験の最終状態について、いずれの反応が平衡状態に近いかを検討した。

マンガンの交換反応(1)のみかけの平衡定数 K_{Mn} は TURKDOGAN⁸⁾ によれば(3)式で表せるので、

$$K'_{\text{Mn}} = \frac{(\% \text{MnO})}{[\% \text{Mn}] (\% \text{Fe}_t \text{O})} = \frac{6}{B} \dots\dots\dots (3)$$

これを炭素を含有する本系に適用するために溶鉄中のMnの活量係数 f_{Mn} を導入すれば、溶鉄-スラグ間のマンガン分配比 L_{Mn} は次式で示される。

$$L_{\text{Mn}} = \frac{(\% \text{MnO})}{[\% \text{Mn}]} = \frac{6f_{\text{Mn}}(\% \text{Fe}_t \text{O})}{B} \dots\dots (4)$$

ここでBはスラグの塩基度を示す。

(4)式をもとに活量係数の文献値^{9)~11)} および最終スラグ組成から算出したマンガン分配比 $L_{\text{Mn,calc}}$ と Mn 含有量、(MnO) 含有量より求めた実測のマンガン分配比 $L_{\text{Mn,ex}}$ との関係を図5に示した。実測値は計算値に近いことから、本実験の最終状態は反応(1)に関してはほぼ平衡に達しているようである。

溶鉄中のCによる(MnO)の還元反応(2)の平衡定数を(5)式で定義すると、

$$K_{\text{Mn-C}} = \frac{a_{\text{Mn}} P_{\text{CO}}}{a_{\text{MnO}} a_{\text{C}}} \dots\dots\dots (5)$$

本実験条件下では溶鉄-スラグ界面で発生するCOガスの分圧は $P_{\text{CO}} \approx 1$ であるので、活量係数および溶鉄、スラグの組成を用いて表せば(6)式となる。

$$K_{\text{Mn-C}} = \frac{f_{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] M_{\text{MnO}} \sum_{\text{MO}} \{ (\% \text{MO}) / M_{\text{MO}} \}}{\gamma_{\text{MnO}} (\% \text{MnO}) f_{\text{C}} [\% \text{C}]} \dots\dots\dots (6)$$

(5)式でaは各成分の活量、(6)式でMOはスラグ中の各種酸化物成分を示す。(6)式よりマンガン分配比

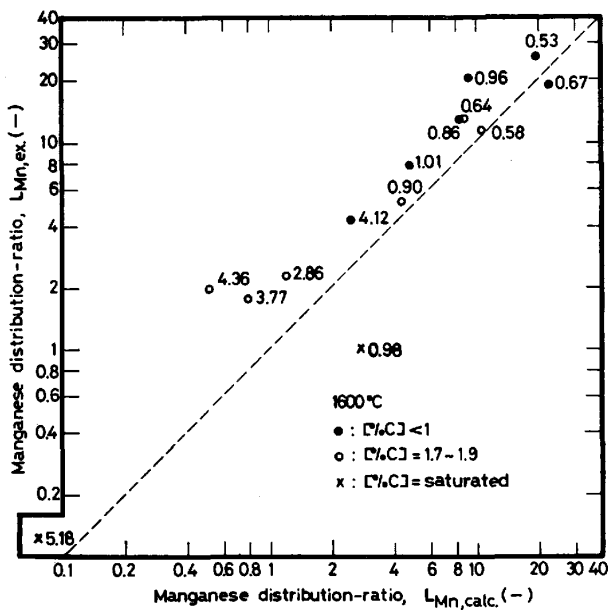


Fig. 5. Comparison of manganese distribution-ratio between experimental values and calculated ones from equation; $L_{Mn,calc.} = 6f_{Mn}(\%Fe_tO)/B$.

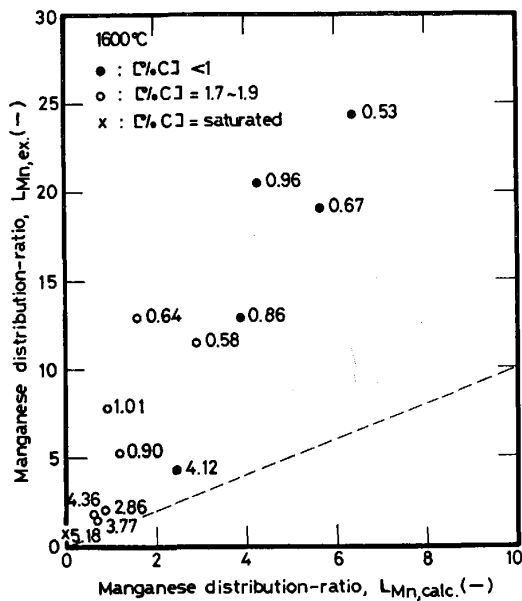


Fig. 6. Comparison of manganese distribution-ratio between experimental values and calculated ones from equation; $L_{Mn,calc.} = f_{Mn} M_{MnO} \sum \{(\%MO)/M_{MO}\} / \gamma_{MnO} f_C [\%C] K_{Mn-C}$.

L_{Mn} は(7)式で表される。

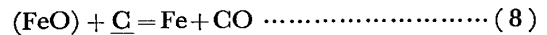
$$L_{Mn} = \frac{(\%MnO)}{[\%Mn]} = \frac{f_{Mn} M_{MnO} \sum \{(\%MO)/M_{MO}\}}{\gamma_{MnO} f_C [\%C] K_{Mn-C}} \quad (7)$$

実験終了時の溶鉄、スラグの組成にもとづき、活量係数について文献値^{9)~14)}を用いて $L_{Mn,calc.}$ を算出し、実測の $L_{Mn,ex.}$ との関係を示したのが Fig. 6 であ

る。この図から溶鉄-スラグ系の最終状態は反応(2)に関しては平衡に達しておらず、強いて言えば塩基度が高い実験の方が平衡に近いようである。

4.2 反応速度の解析

前述のように (MnO) の C 含有溶鉄による還元は、反応(1)および(2)のいずれでも起こりうると考えられる。POMFRET¹⁾は反応(1)および(8)で表される間接的な経路で進行し、反応(8)は速いと述べているが、その他の研究者^{2)~5)}は反応(2)にもとづいて反応速度を検討している。よつて本実験の反応速度の解析に際して、いずれの反応が主反応であるかを調べた。なお反応を電気化学的反応とすれば、陰極反応 $Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$ に対応する陽極反応 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ と $C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e$ のいずれが優先的に起こっているかということである。



反応途中のスラグ試料を採取した 2, 3 の実験について、溶鉄組成およびスラグ組成をもとに反応の標準自由エネルギー変化^{15)~17)} および活量データ^{9)~14)}を用い、(1), (2), (8)反応の自由エネルギー変化、すなわち平衡からのずれの程度を調べた。その結果を Table 3 に示す。Run-103 (C 0.92%, 塩基度 0.91) および Run-108 (C 1.90%, 塩基度 0.85) の場合、反応の初期 $\Delta G_1 \approx \Delta G_2$ であつて、両反応は同程度に起こりうることを示している。しかしながら、X線による観察では Photo. 1(a)~(c) に示したように C 0.85% で、塩基度の低い (0.45) 場合には気泡発生は少なく、塩基度 0.99 になれば気泡発生は増加するが、塩基度がより大きく、C 含有量がより多い場合に比べれば少なかった。

Run-108 の場合のスラグ中の (Fe_tO) 濃度の経時変化について調べたところ、反応開始後 10 min までに 0.8% 程度に増加し、その後はほぼ一定であつた。この値は (MnO), (SiO₂) の Fe による還元によつて生成したとした値よりかなり小さく、反応(8)の(FeO)の還元が速かつたことを示している。このことは Run-108 と類似の実験である Run-109 についての X線による観察

Table 3. Change in the Gibbs free energy for each reaction, ΔG (kcal/mol).

Run No.	[%C]	Time (min)	ΔG_1	ΔG_2	ΔG_8
103	0.92	5	-8	-7	+1
		60	-5	-5	0
108	1.90	3	-13	-13	0
		60	-4	-7	-3
113	4.27	3	-14	-27	-13
		60	-3	-11	-7

ΔG_1 for the reaction; $(MnO) + Fe = Mn + (FeO)$
 ΔG_2 for the reaction; $(MnO) + C = Mn + CO$
 ΔG_8 for the reaction; $(FeO) + C = Fe + CO$

(Photo. 1(c)) および Run-108 の ΔG_3 が反応開始 3 min 後ではほぼゼロであったことと対応している。以上より C 含有量が 2% 以下で、スラグの塩基度が低い場合、 $\Delta G_1 \approx \Delta G_2$ であることおよび CO 気泡の発生量がわずかであったことなどから、(MnO) は主に反応(1)によつて還元されたと考えられる。

C 含有量の高い Run-113(C4.27%, 塩基度 0.85) の場合、Table 3 に示したように $|\Delta G_2| > |\Delta G_1|$ であることおよび X 線観察により多量の気泡の発生が認められたことから、(MnO) は主に反応(2)によつて還元されたと推察される。この実験では (Fe_tO) 濃度が反応開始数分後に約 0.8% に増大したが、その後すぐに低下し、0.5% 以下に保たれていた。このことは実験のごく初期には反応(2)だけではなく反応(1)も起こつたことを示しているが、(Fe_tO) 濃度がすぐに減少して低く保たれていることから、全反応過程について考えた場合 (MnO) は主に反応(2)によつて還元されたと考えられる。電気化学的反應として考えると、気泡の発生も多かつたことから、還元反応 $Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$ に対して並列的に起こる酸化反応 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$, $C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e$ のうち $C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e$ が主として起こつていていると考えられる。なお、反応初期の (Fe_tO) 濃度の増加には、スラグホルダー (鉄るつぼ) 中で溶解した添加スラグの酸素ポテンシャルが高C含有量の溶鉄の酸素ポテンシャルに比べて高いことも関係しているのではないかと推察される。

芦塚ら⁵⁾および DAINESら⁴⁾はC飽和溶鉄による(MnO)還元は反応(2)で起こるとし、界面化学反応律速であると述べているが、TARBYら²⁾、八木ら³⁾は物質移動律速として取り扱っている。本実験の場合、C含有量の差が初期の反応速度におよぼす影響の小さかつたこと、および一次の化学反応速度式が適用できなかつたことなどから物質移動律速としての解析を試みた。

以上の検討結果をもとに2つの場合に分けて速度解析を行った。

4.2.1 (MnO) + Fe = Mn + (FeO) が主反応である場合の速度解析

CO 気泡の発生量が比較的少なかつたC含有量が 2% 以下で、塩基度がおよそ 1 以下の実験を対象として、炭素を含まない溶鉄と転炉系スラグ間のマンガンの移行速度に関する前報⁶⁾⁷⁾と同様な速度解析を行った。すなわち溶鉄-スラグ界面では反応(1)の平衡が成り立っており、溶鉄中の Mn の移動およびスラグ中での (MnO), (FeO) の移動の混合律速であるとし、解析を簡単にするために (MnO) と (FeO) の物質移動係数

を等しいとした。溶鉄中の Mn の物質移動係数は前報⁶⁾⁷⁾と同じく 1600°C で $k_m \rho_m = 0.130 \text{ g/cm}^2\text{s}$ としたが、1400°C, 1500°C での $k_m \rho_m$ については実測値が無いので次のように推定した。

溶鉄中での物質移動係数 k_m と溶鉄の密度 ρ_m の積 $k_m \rho_m$ は(9)式で表されるので温度によつて変化するが、

$$k_m \rho_m = \frac{D_m \rho_m}{\delta_m} \dots\dots\dots (9)$$

温度変化に伴う密度および粘度、したがって境界膜厚さ δ_m の増減の方向は同じであるので、 ρ_m / δ_m は温度の影響を受けないと仮定して拡散係数 D_m の温度変化に従うとした。つまり $k_m \rho_m$ は D_m に比例すると考えて、1600°C での $0.130 \text{ g/cm}^2\text{s}$ を基準に CARDERON ら¹⁸⁾ の Fe-Mn 系、八木ら¹⁹⁾ の Fe-Mn-C (飽和) 系に関する拡散係数データを参考にして、1500°C で 0.100, 1400°C で $0.080 \text{ g/cm}^2\text{s}$ とした。

溶鉄-スラグ界面積は X 線写真より求めた。また、いくつかの実験においてスラグ中の (Al₂O₃) 濃度の経時変化を測定することによつてつぼからスラグへの Al₂O₃ の溶解速度を求め、スラグ量およびスラグ組成の変化を考慮した速度解析を行った。速度式および解析方法は前報⁶⁾⁷⁾と同様であるので省略する。

速度解析によつて最終的に求めたパラメータは、スラグ中での (MnO), (FeO) の物質移動係数 k_s とスラグ密度 ρ_s との積 $k_s \rho_s$ および反応(1)のみかけの平衡定数に対応する K'_{Mn} の2種類であり、これらの値を Table 4 に示した。 $k_s \rho_s$ は炭素を含まない溶鉄とスラグ間のマンガンの移行速度の研究⁶⁾⁷⁾で得られた値と同程度である。

求めたパラメータをもとに溶鉄の Mn 濃度の経時変化を計算した例が、Fig. 2 の Run-103, 108 および Fig. 3 の Run-106, 108, 109 の実線である。実測結果と計算結果とは良く一致していた。また、これらのパラメータをもとに前報⁶⁾⁷⁾と同様にマンガンの移動抵抗を検討したところ、反応初期で溶鉄側の移動抵抗の方が

Table 4. Results of numerical analysis with experimental data.

Run No.	$k_s \rho_s \times 10^3 \text{ (g/cm}^2\text{s)}$	K'_{Mn}
101	3.5	36.8
102	1.9	15.0
103	3.2	13.8
104	5.5	29.8
106	1.7	9.0
107	1.0	9.5
108	2.0	4.5
109	3.9	3.8
116	0.56	5.8
119	0.60	10.4

大きい場合もあるが、多くの実験ではスラグ側の移動抵抗が大きいことがわかった。

4.2.2 (MnO) + C = Mn + CO 反応が主反応である場合の速度解析

本解析の対象となる実験は CO 気泡が活発に発生した場合であつて、C 含有量が 2% 以下で、高塩基性スラグ (4~7) を用いた実験および C 含有量が 4.27% 以上の実験である。

実験前後の C 含有量の変化はわずかであつたことから、溶鉄中には反応の進行に対して十分な量の炭素が含有されているので、溶鉄中の C の移動は律速過程とは考えにくい。溶鉄中の Mn およびスラグ中の (MnO) の物質移動律速として検討したところ、溶鉄中の Mn の移動抵抗はスラグ中での (MnO) の移動抵抗よりも小さいことがわかつたので、反応(2)の律速過程はスラグ本体から溶鉄-スラグ界面への (MnO) の移動であるとして解析した結果について述べる。

スラグ中の (MnO) 濃度の減少速度は(10)式で表されるが、

$$-\frac{d(\%MnO)}{dt} = \frac{F}{W_s} k_s \rho_s \{ (\%MnO) - (\%MnO)^* \} \dots\dots\dots (10)$$

反応(2)の見かけの平衡定数 K'_{Mn-C} を(11)式で定義して(10)式の界面濃度 $(\%MnO)^*$ を消去すると(12)式となる。

$$K'_{Mn-C} = \frac{[\%Mn]}{(\%MnO)^* [\%C]} = \frac{I}{L_{Mn} [\%C]} \dots (11)$$

$$-\frac{d(\%MnO)}{dt} = \frac{F}{W_s} k_s \rho_s \left\{ (\%MnO) - \frac{[\%Mn]}{K'_{Mn-C} [\%C]} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

さらに(12)式は溶鉄中の Mn 濃度の増加速度式(13)に書きかえられる。

$$\frac{d[\%Mn]}{dt} = \frac{F}{W_m} \frac{M_{Mn}}{M_{MnO}} k_s \rho_s \left\{ (\%MnO) - \frac{[\%Mn]}{K'_{Mn-C} [\%C]} \right\} \dots\dots\dots (13)$$

$k_s \rho_s$ および K'_{Mn-C} をパラメータとし、これらに適当な値を代入して(13)式に Runge-Kutta 法を適用することにより各試料採取時ごとの Mn 濃度を算出し、実測結果を表す最適の $k_s \rho_s$ および K'_{Mn-C} を求めた。以上の式で、 W_s , W_m はスラグ、溶鉄の重量、* は界面濃度を示す。

得られたパラメータ $k_s \rho_s$ および K'_{Mn-C} を Table 5 に示した。これらの値を用いて計算した Mn の濃度変化を Fig. 2, 3, 4 に破線で示したが、実測値と良く一

Table 5. Results of numerical analysis with experimental data.

Run No.	$k_s \rho_s \times 10^3$ (g/cm ² s)	K'_{Mn-C}
105	4.3	0.23
110	2.7	0.27
111	3.3	0.18
112	3.1	0.21
113	0.73	0.077
114	2.2	0.026
115	6.1	0.15
<hr/>		
117	0.90	0.18
118	2.8	0.028
<hr/>		
120	0.71	0.12
121	1.6	0.060

致している。

Table 5 の値は前記の解析法による $k_s \rho_s$ (Table 4) と大差なく、また炭素を含有しない実験⁶⁾⁷⁾での $k_s \rho_s$ と同程度である。このことから発生した気泡は必ずしもスラグ相の攪拌に寄与したとは言えないようである。気泡によつてスラグ相が泡状に膨張し、スラグ相が十分に攪拌されなかつたために $k_s \rho_s$ が意外に小さい値であつたものと推察される。ただし解析上の問題点として、溶鉄-スラグ界面で発生する気泡のために正確な反応界面積を求めることが難しく、反応におよぼす気泡の影響を明確にすることは困難であつた。

5. 結 言

シリコニット抵抗炉を用いて、Ar ガス気流下、アルミナるつばあるいは黒鉛るつば中で、炭素含有溶鉄による CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ中の MnO の還元速度を 1400, 1500, 1600°C で測定した。それと並行して透過X線によつて気泡の発生状況の観察を行つた。実験結果および解析結果を以下に総括する。

(1) 溶鉄の C 含有量あるいはスラグの塩基度を変えても反応初期の (MnO) の還元速度はほとんど変わらなかつた。実験終了時の溶鉄の Mn 濃度は高炭素含有鉄、高塩基度スラグの場合ほど高くなつた。また高温の場合の方が (MnO) の還元速度および最終 Mn 濃度も大であつた。

(2) X線による観察の結果、C 含有量が 1% 以下で、塩基度が 1 以下の実験では気泡の発生量はわずかであつた。C 含有量が 1% 以下でも高塩基度のスラグを用いた実験では、溶鉄-スラグ界面においてある程度の気泡の発生が観察された。C 含有量が 2% 以上の実験では、CO 気泡が盛んに発生してスラグ相が泡状に膨張した。スラグ相の膨張は反応が早く終了すると予想される高塩基度のスラグによる実験ほど短時間で鎮静した。

(3) (MnO) の還元は Fe との交換反応によつて起こるとした解析を溶鉄の C 含有量が 2% 以下で、塩基度が 1 以下の実験結果に対して、また C との反応による解析を C 含有量が 2% 以下で、塩基度が 4 以上の実験結果および C 含有量が 4.27% 以上と高い実験結果について行つた。いずれも副反応を無視した解析ではあるが、スラグ中での (MnO) の物質移動律速とすれば実測結果を説明できることがわかつた。

スラグ中の (MnO) の物質移動係数 k_s とスラグ密度 ρ_s との積 $k_s \rho_s$ は両方の解析において類似しており (1600°C で $0.7 \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{s}$, 1500, 1400°C で $0.6 \sim 2.8 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{s}$)、これらは炭素を含有しない溶鉄-スラグ系で求めた値と同程度であつた。このことから、発生した気泡によるスラグ相の攪拌はあまり強力ではなかつたようであるが、反応界面積を正確に知ることが難しいので攪拌効果の程度を明らかにすることはできなかつた。

文 献

- 1) R. J. POMFRET and P. GRIEVESON: *Ironmaking Steelmaking*, 5 (1978), p. 191
- 2) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 1005
- 3) T. YAGI and Y. ONO: *Trans. ISIJ*, 10 (1970), p. 36
- 4) W. L. DAINES and R. D. PEHLKE: *Metall. Trans.*, 2 (1971), p. 1203
- 5) 芦塚正博, 守部 淳, 沢村企好: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 36
- 6) 篠崎信也, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 70
- 7) 篠崎信也, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 72
- 8) E. T. TURKDOGAN: *BOF Steelmaking*, ed. by R. D. PEHLKE, W. F. PORTER, R. F. URBAIN, and J. M. GAINES, 2 (1975), Chapter 4 [Iron Steel Soc. AIME]
- 9) 大谷正康: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 1211
- 10) H. SCHENCK and H. HINZE: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 37 (1966), p. 545
- 11) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 12) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 925
- 13) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and P. C. RHEE: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 39 (1968), p. 803
- 14) S. R. MEHTA and F. D. RICHARDSON: *JISI*, 203 (1965), p. 524
- 15) J. B. GERO, T. B. WINKLER, and J. CHIPMAN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 188 (1950), p. 34
- 16) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 学振19委-No. 8623 (1966); -No. 8370 (1967)
- 17) 萬谷志郎, 的場幸雄: 学振19委-No. 5584 (1959); 鉄と鋼, 48 (1962), p. 9
- 18) F. P. CARDERON, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 54 (1968), S400
- 19) 八木貞之助, 小野陽一, 牛島 誠: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1640