



特別講演

# 溶鉄-スラグ間の反応速度に関する 基礎的研究 —脱硫, 脱りん—

川 合 保 治\*

## Fundamentals of the Kinetics of Metal-Slag Reactions —Desulphurization and Dephosphorization—

Yasuji KAWAI

### 1. 緒 言

鉄鋼精錬の反応速度に関する研究が活発になったのは1950年代以降であろう。我が国の場合、純酸素上吹き転炉が導入され、その生産性の高いことが精錬反応の速度に関する研究の重要性を認識させる機縁になったように思う。

反応速度に関する基礎的研究の目的は、反応機構（反応経路）を明らかにし、反応系全体としての反応速度を支配する因子（律速段階）を知り、炉内反応の解析、操

業改善に役立てることにある。

反応速度は（反応界面積）×（速度定数）×（駆動力）で与えられるが、これらの各項を決定するのは必ずしも簡単ではない。とくに鉄鋼精錬におけるような高温の多成分、多相系の反応の場合は難しい。その原因は、(i)目的とする反応以外の反応が起こっていること、(ii)反応の律速段階は条件（攪拌の有無など）によつて変化し、また反応の進行に伴つて変化しうること、(iii)反応界面の状態（吸着の有無、酸素ポテンシャル）、界面積が不明確な場合が多いこと、(iv)反応容器が反応に関与する場合があること、などにある。

したがつて、反応速度の問題を統一的に記述することは不可能に近く、場合に応じて適当と思われる方法によつて反応速度の解析が試みられている状況にある。

溶鉄-スラグ間の反応については、これまでに種々研究されているが、ここでは紙数の関係もあり、最も重要であり、かつ研究も多い脱硫、脱りん反応速度について述べることにする。なお反応速度に関する研究の一つの方向として、反応機構の詳細に立ち入らなくても、外的（物理的）条件の反応速度に及ぼす影響が分かれば実際問題の解決に役立つ場合も多いので、反応速度と外的条件に関する化学工学的研究も種々なされているが、これらの研究については触れない。

### 2. スラグによる溶鉄の脱硫速度

#### 2.1 脱硫反応

周知のように、溶鉄の脱硫には  $\text{CaO}$ 、 $\text{CaC}_2$ 、ソーダ灰あるいは金属  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  など種々の脱硫剤が使用されているが、脱硫反応の基本となるのはスラグによる脱硫である。

スラグによる炭素飽和溶鉄の脱硫速度について定量的取り扱いを最初に行つたのは CHANG および GOLDMAN<sup>1)</sup> であり、その後多くの人々により同様な研究が行われたが、反応機構に関する研究として著名なのは RAMACHANDRAN ら<sup>2)</sup> の研究である。彼らは種々の Si

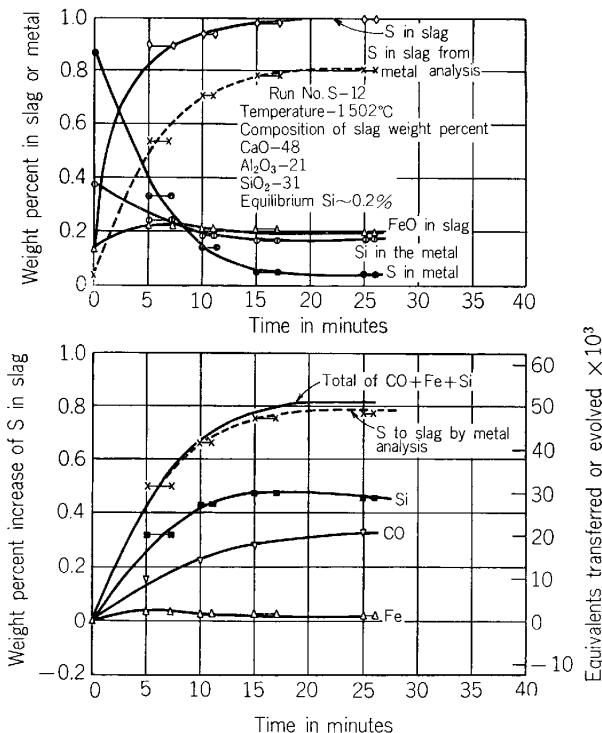


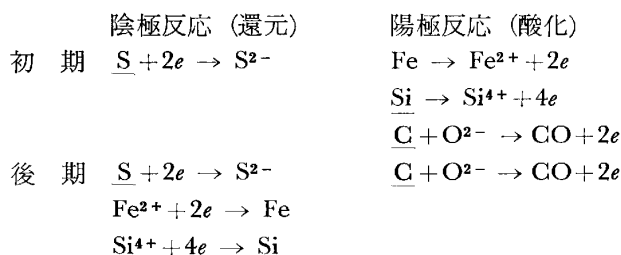
Fig. 1. Sulphur, iron, and silicon transfer and CO evolution in Run No. S-12. Initial metal silicon content slightly above lime, alumina, silica slag equilibrium. a, Top, analyses in weight percent; and b, Bottom, chemical equivalents.<sup>2)</sup>

昭和 59 年 4 月 1 日 日本会講演大会における西山賞受賞記念特別講演, 昭和 59 年 5 月 11 日 受付 (Received may 11, 1984)

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

含有炭素飽和溶鉄の CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグによる脱硫を 1500°C—1600°C で測定しているが, その際脱硫に伴って発生する CO ガス量のみならず溶鉄中の Si, スラグ中の FeO の濃度変化をも測定した. 測定結果の一例を Fig. 1 に示す.

図に見られるように, 溶鉄からスラグへの S の移行と同時に, Fe がスラグへ移行しスラグ中の FeO が最大値に達した後減少している. また溶鉄中の Si は初期濃度がスラグとの平衡値より低いにもかかわらずいつたん減少してから増加している. このような現象は, スラグがイオン性液体であり, 溶鉄および黒鉛のつぼが電子伝導体であることから, 次のような電気化学的反應として進行しているからであると説明されている.



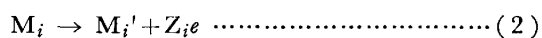
反応初期には陰極反應 (還元反應) である S の移行に対応して, 陽極反應として Fe, Si, C の酸化が起こるが, 反応が進むと陽極反應の主体は C の酸化反應になり, Fe<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup> が還元されて溶鉄へ戻る. これらの反應が電気的中性を保ちながら進行していることは移行速度について (1) 式の当量関係が成り立っていることにより検証されている. (Fig. 1 の下図)

$$2\dot{n}_S = 2\dot{n}_{Fe} + 4\dot{n}_{Si} + 2\dot{n}_{CO} \dots\dots\dots (1)$$

ここに  $\dot{n}$  は各成分の移動量 (mol/s) である.

RAMACHANDRAN らは, これらの電気化学的反應のいずれが律速段階であるかを明らかにすることはできなかったと述べており, 速度解析を行っていないが, HEMPTINNE ら<sup>3)</sup> は濃度と電位の勾配が共存する場合のイオンの拡散と考えて彼らの結果の解析を試みている. また LU<sup>4)</sup>, FROHBERG ら<sup>5)</sup> は不可逆過程の熱力学にもとづく解析を試みているが, 定性的取り扱いの域を脱していない.

溶鉄-スラグ間の反應の電気化学的性質については, 大谷<sup>6)</sup>, 世良田<sup>7)</sup>, EMI<sup>8)</sup>, 徳田<sup>9)</sup> らが詳しく述べている. 電気化学的取り扱いによれば, 溶鉄中のある成分 M<sub>i</sub> がスラグ中へ移動する場合 (酸化反應) の速度は, 溶鉄, スラグ両相の境界層における移動と界面における電荷移動反應の混合律速である場合, 電流密度で (3) 式のように表される.



$$i = \frac{i_o \{ \exp(Q\eta_i) - \exp(-Q'\eta_i) \}}{\frac{i_o}{i_1^*} \exp(Q\eta_i) + 1 + \frac{i_o}{i_1^*} \exp(-Q'\eta_i)} \dots\dots\dots (3)$$

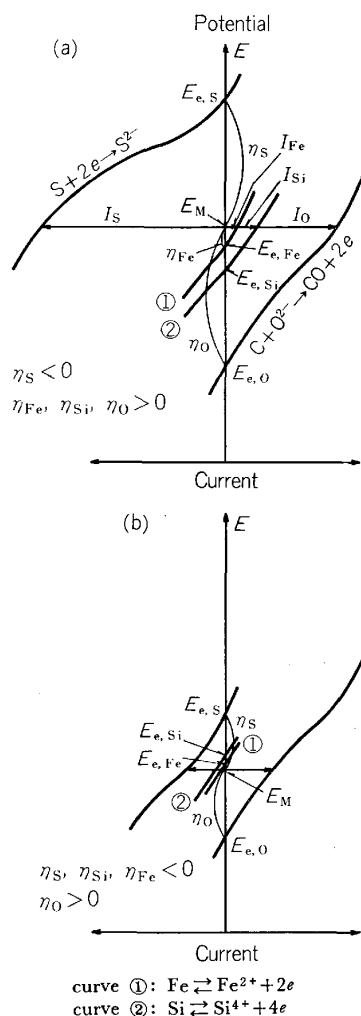


Fig. 2. Schematic diagram showing the polarization of reaction components during desulphurization of liquid iron saturated with carbon.<sup>6)</sup>

ここに,  $i_o$  は交換電流密度,  $Q = \alpha Z_i F / RT$ ,  $Q' = (1 - \alpha) Z_i F / RT$  ( $\alpha$ : 移動係数,  $F$ : ファラデー定数,  $R$ : 気体定数,  $T$ : 温度),  $\eta_i$  は過電圧,  $i_1^*$ ,  $i_1^s$  は溶鉄側, スラグ側の限界電流密度である.

過電圧  $\eta$  は反応系に共通な電位すなわち混成電位  $E_M$  と個別の反應の平衡電位  $E_{e,i}$  の差である. 混成電位は反應の進行とともに変化する. この状況をスラグによる炭素飽和溶鉄の脱硫について模式的に示したのが Fig. 2<sup>6)</sup> である.

反応初期では  $S + 2e \rightarrow S^{2-}$  に対応して  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ ,  $Si \rightarrow Si^{4+} + 4e$  の反應が起こるが, 反應の進行に伴って  $E_M$  が低下し, ついには  $E_{e,Fe}$  や  $E_{e,Si}$  よりも低くなる. その結果  $\eta_{Fe}$ ,  $\eta_{Si} < 0$  になり  $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ ,  $Si^{4+} + 4e \rightarrow Si$  の方向に反應が進むようになる. 最終的にはすべての個別平衡電位が  $E_{e,o}$  に一致した平衡状態に到達する.

上述のような電気化学的取り扱いは, 溶鉄-スラグ間の反應の本質にもとづくものとして評価できるが, 個々

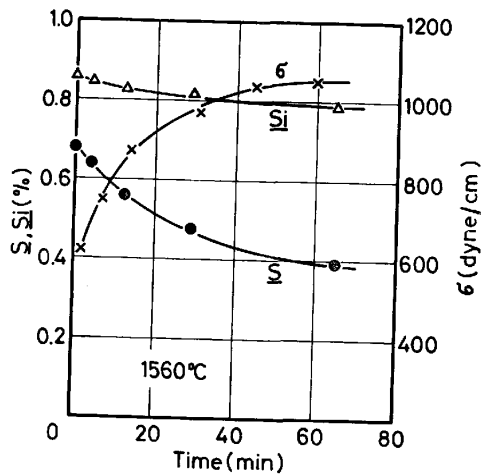


Fig. 3. Changes of sulphur and silicon contents of liquid iron and interfacial tension with time in Exp. No. B-7.10

の電極反応の分極曲線が求められていない現状では(3)式を適用して脱硫速度の定量的解析を行うことはできない。

2.2 炭素を含まない溶鉄の脱硫速度

炭素飽和溶鉄の脱硫の場合には必然的にCOガス発生が起これ、反応速度の解析を困難にするので、このことを避けるためと、従来研究が行われていないという理由でCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグによる炭素を含まない溶鉄の脱硫速度を測定した<sup>10)</sup>。電気抵抗炉を用い、Arガス気流下でアルミナるつぼ(内径30mm)中で溶解した少量の鉄に溶融CaO 40%-SiO<sub>2</sub> 40%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20%スラグを添加し、採取した鉄試料の分析により脱硫速度を検討した。Si含有溶鉄の脱硫の状況をFig. 3に示す。本実験の場合、医療用X線発生装置を用い、透過X線写真撮影により溶鉄滴の形状を測定して溶鉄-スラグ間の界面張力を求めたので、脱硫の進行に伴う界面張力の変化も図に示してある。

溶鉄中のSiの濃度変化は小さいので、脱硫速度に対するSiの影響は無視できるとし、脱硫反応が溶鉄中およびスラグ中のSの移動律速とすると、脱硫速度は次式で表せる。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{F}{W_m} k_m \rho_m \{[\%S] - [\%S]^*\} = \frac{F}{W_m} k_s \rho_s \{(\%S)^* - (\%S)\} \dots (4)$$

ここにFは界面積、W<sub>m</sub>は溶鉄重量、k<sub>m</sub>、k<sub>s</sub>は溶鉄側境界層中およびスラグ側境界層中の物質移動係数、ρ<sub>m</sub>、ρ<sub>s</sub>は溶鉄およびスラグの密度、[%S]\*、(%S)\*は界面濃度である。(4)式より

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{F}{V_m} K_S \left\{ [\%S] - \frac{(\%S)}{L_S} \right\} \dots (5)$$

$$\frac{1}{K_S} = \frac{1}{k_m} + \frac{\rho_m}{k_s \rho_s L_S}, L_S = \frac{(\%S)^*}{[\%S]^*} \dots (6)$$

Table 1. Distribution ratio and overall mass transfer coefficient of sulphur.<sup>10)</sup>

Experiments	L <sub>S, cat.</sub>	L <sub>S, eq.</sub>	K <sub>S</sub> (cm/s)
A series	0.1~0.25	0.27~0.29	0.92 ~ 4.3 × 10 <sup>-5</sup>
B series	0.2~0.37	0.29~0.49	0.5 ~ 10 × 10 <sup>-5</sup>
C series (C <sub>sat.</sub> metal)	3.3, 4.0	20	4.5 × 10 <sup>-4</sup> , 4.9 × 10 <sup>-4</sup>

V<sub>m</sub>は溶鉄の体積、K<sub>S</sub>は総括物質移動係数、L<sub>S</sub>は界面におけるSの分配値である。

分配値L<sub>S</sub>は脱硫の進行とともに変化する値であるが、本実験時間内では一定とし、実験結果を最も良く表す総括物質移動係数K<sub>S</sub>および分配値L<sub>S, cat</sub>を求めた。その結果をTable 1に示す。Table 1のA seriesは純鉄についての実験、B seriesはSi含有(0.16~0.96%)溶鉄についての実験、C seriesは比較のために行つた黒鉛るつぼを用いたC飽和溶鉄についての実験である。Cを含まない溶鉄の場合L<sub>S, cat</sub>=0.1~0.37、K<sub>S</sub>=0.5~10 × 10<sup>-5</sup> cm/sであつた。溶鉄-スラグ界面の酸素分圧を支配するのは溶鉄中のSiあるいは雰囲気中のp<sub>O2</sub>であるとし、スラグのsulphide capacity<sup>11)</sup>およびS<sub>2</sub>ガスの溶解反応の平衡定数<sup>12)</sup>を用いて計算した分配値L<sub>S, eq</sub>をTable 1に比較表示したが、AおよびB seriesの場合実験値L<sub>S, cat</sub>とはほぼ同じであつた。このことは溶鉄-スラグ界面ではSの分配は平衡になつており、物質移動律動としての取り扱いが妥当であることを示している。これに対し、炭素飽和溶鉄の場合は同様な方法で求めた分配値にはかなりの差がある。速度解析が不適当であるか、界面化学反応が平衡でないのか明らかでないが興味ある結果である。

2.3 炭素飽和溶鉄の脱硫速度

炭素飽和溶鉄(内径25mm 黒鉛るつぼ中65g)の

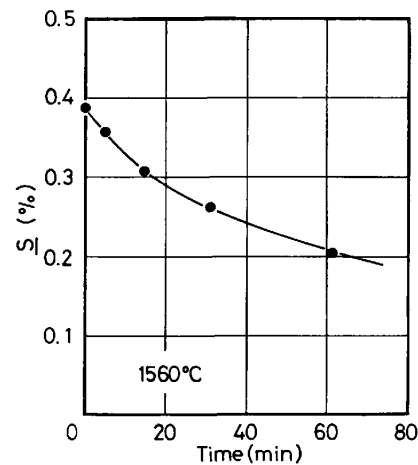


Fig. 4. Desulphurization of liquid iron saturated with carbon by CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag in Exp. No. C-5.

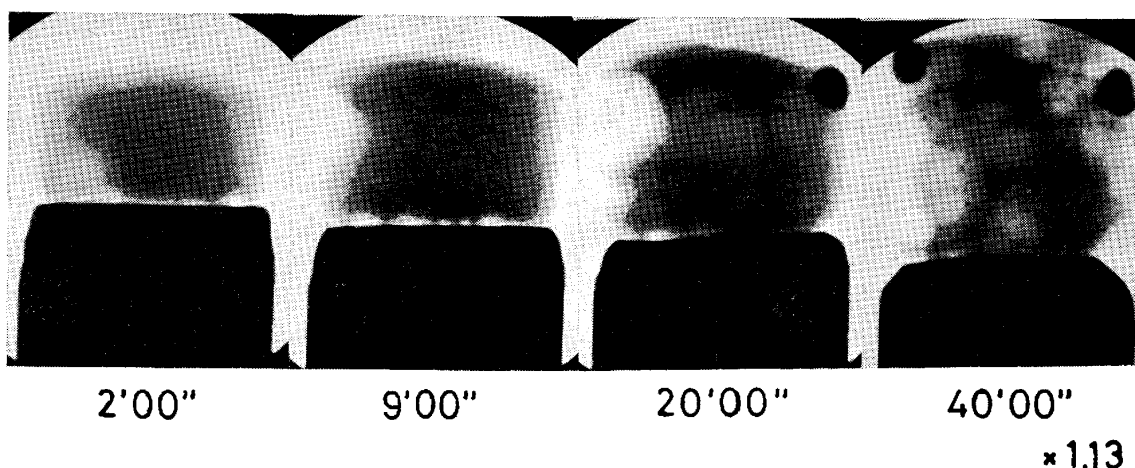


Photo. 1. Evolution of CO bubbles during desulphurization (Exp. No. C-5).<sup>10)</sup>

CaO 40%-SiO<sub>2</sub> 40%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20% スラグ (30 g) による脱硫の状況を Fig. 4 に、この時の CO ガス発生状況を Photo. 1 に示す。写真の黒い部分が溶鉄、薄黒い部分がスラグ、白い部分がガスである。反応初期にはガス発生が激しく、溶鉄表面の大部分がガス膜で覆われたような状態になつている。10 min くらい経過すると一部の気泡が横に移動して合体成長し、ある特定の場所から離脱、浮上する傾向が見られ、るつぼ壁での気泡発生も観察された。30 min くらい経過した時溶鉄-スラグるつぼの接線のところに大きな気泡が発生した。この頃には溶鉄表面中央付近から径 5 mm 位の気泡が 50 ケ/min 程度発生するのが観察された。

このようなガス発生下の脱硫速度の解析をどのようにすべきかは検討する必要があるが、前項 2.2 と同様に物質移動律速として解析した結果が Table 1 に示してある。総括物質移動係数  $K_S$  は  $4.5 \times 10^{-4}$ ,  $4.9 \times 10^{-4}$  cm/s で、この値は従来求められていた値とほぼ同じであり、炭素を含まない溶鉄の場合より約 1 桁大きい値である。

最近 ROBERTSON ら<sup>13)</sup>は CO ガス発生のある場合の溶鉄の脱硫について物質移動律速の反応モデルを提出している。CO ガス発生により溶鉄-スラグ界面を通つての脱硫が減少するが、ガス相を経由する反応 ( $C + CO_2 = 2CO$ ,  $CO + MO = M + CO_2$ ) が脱硫に影響するとして、RAMACHANDRAN ら<sup>2)</sup>の CaO 48%-SiO<sub>2</sub> 31%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21% スラグによる Si 0.375% 含有炭素飽和溶鉄の脱硫実験結果 (Fig. 1) について検討している。溶鉄-スラグの界面の大部分 (90% 程度) が気泡で占められているとして物質移動量を計算して、実測の  $S_2$ , Si, FeO の濃度変化を説明できることを示した (Fig. 5)。彼らは、さらに研究を進め CaO-CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フラックスによる溶鉄の同時脱硫、脱りん速度を解析し興味ある結果を得ている。

炭素飽和溶鉄の脱硫に伴つて発生する CO ガスによ

る攪拌によつて脱硫反応は促進されるが、一方溶鉄-スラグ界面積が減少するため攪拌の効果は明らかではない。

なお、Si 含有炭素飽和溶鉄の脱硫の際には CO ガス以外に SiO ガスも生成し、SiO の中間媒体的な作用によつて SiS ガスが生成することによる脱硫も起こっているという報告<sup>14)</sup>もあるが、確かではない。

### 3. スラグによる溶鉄の脱りん速度

#### 3.1 CaO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグによる溶鉄の脱りん速度

酸化鉄含有スラグによる溶鉄の脱りんは転炉における主反応であるため酸素上吹き転炉の導入とともに活発に研究が行われてきたが、脱りん速度に関する基礎的研究は少なかつた。

荒谷および三本木<sup>15)</sup>はマグネシヤるつぼ中で溶解した鉄の CaO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグによる脱りんについて研究し、脱りん反応は 1 次反応であつて、溶鉄-スラグ

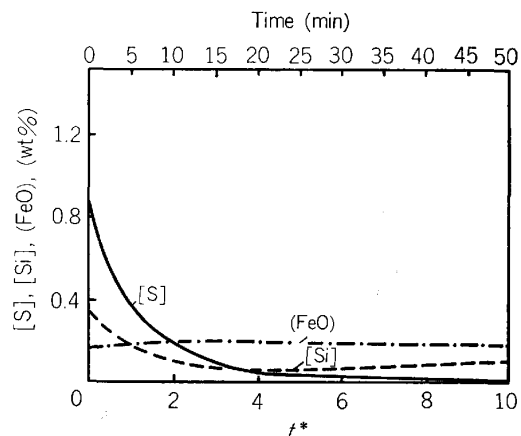


Fig. 5. Simulation of results of King and Ramachandran in Fig. 1 using modified slag/metal model.<sup>13)</sup>

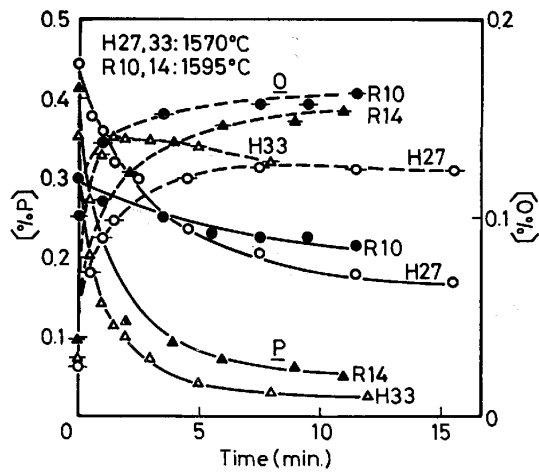
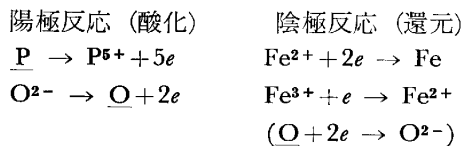


Fig. 6. Changes of phosphorus and oxygen contents of metals in a high frequency induction furnace (H27, 33) and in a resistance furnace (R10, 14).<sup>16)</sup>

界面における化学反応が律速段階であろうと推定している。本研究は基礎的研究としてはおそらく最初のものであろう。

我々も同様な実験を行い、CaO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系スラグによる溶鉄の脱りん速度（ならびに CaO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> スラグより溶鉄への復りん速度）について研究<sup>16)17)</sup>した。電融マグネシヤるつぼ（内径 40mm）を用いて Ar ガス気流中でりん含有鉄約 200g を高周波加熱あるいは電気抵抗加熱によつて溶解し、スラグ約 40g を添加したのち 適当時間間隔で採取した鉄試料の分析より脱りん（あるいは復りん）速度を調べた。実験温度は 1540~1680°C である。脱りん速度はスラグの塩基度の高い方が速く、復りん速度は遅かつた。温度の影響は小さかつたが、高温の方が脱りん、復りん速度とも速かつた。脱りん実験の場合の一例を Fig. 6 に示す。H 27, 33 は高周波炉、R 10, 14 は電気抵抗炉における実験で、H 27 と R 10、および H 33 と R 14 はスラグ組成が同じである。

スラグによる脱りん（復りん）反応も電気化学的反應として進行していた。



脱りん反応の進行とともに溶鉄中の O が増加し (Fig. 6 破線)、スラグ中へはるつぼよりの MgO の溶け込みがあつたが、これらの影響を無視し、単純に溶鉄およびスラグ中のりんの移動律速とすると脱りん速度は(7)式で表される。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{F}{W_m} k_m \rho_m \{[\%P] - [\%P]^*\}$$

$$= \frac{F}{W_m} k_s \rho_s \{(\%P)^* - (\%P)\} \dots\dots\dots (7)$$

ここに F, W<sub>m</sub>, k<sub>m</sub>, ρ<sub>m</sub>などは脱硫反応の場合((4)式)と同じである。

高周波炉での実験と電気抵抗炉での実験とで、脱りん速度の差が小さかつたことより、粘性が大きく、攪拌の影響をうけることの少ないスラグ側境界層におけるりんの移動律速とすると

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{F}{W_m} k_s \rho_s \{L_P [\%P] - (\%P)\} \dots\dots\dots (8)$$

$$L_P = \frac{(\%P)^*}{[\%P]^*} = \frac{(\%P)^*}{[\%P]} \dots\dots\dots (9)$$

脱りん実験の場合、スラグ中の (T, Fe) の変化がかなり大きかつた (最大 13%) ので分配値 L<sub>P</sub> は反応の進行とともに次式のように変化するとした。

$$L_P = a(\%T, Fe)^{2.5} \dots\dots\dots (10)$$

指数 2.5 は HEALY<sup>18)</sup>の分配平衡の表現によつた。

脱りん実験結果について、Fig. 6 に示したようなりんの濃度変化を最も良く表すことができる物質移動係数 k<sub>s</sub> と a (従つて分配値 L<sub>P</sub>) を求めた。得られた物質移動係数は 0.47~4.3×10<sup>-3</sup> cm/s で高温の場合の方が大きく、スラグ組成の影響は小さかつた。(ただし、酸素の移動の影響およびメタル側境界層における移動抵抗を無視して求めたこの値は若干小さすぎる)。a の値より求めた実験終了時の分配値 L<sub>P</sub> (2.8~69.3) は溶鉄、スラグの分析値よりの分配値とほぼ一致していた。

3.2 酸化鉄含有スラグより溶鉄への酸素の移行速度

前述のように酸化鉄含有スラグによる溶鉄の脱りんにおいては、スラグより溶鉄への酸素の移行が認められたので別途酸素の移行速度を測定した<sup>19)</sup>。脱りん実験の場合と同様に高周波電気炉および電気抵抗炉を用い、実

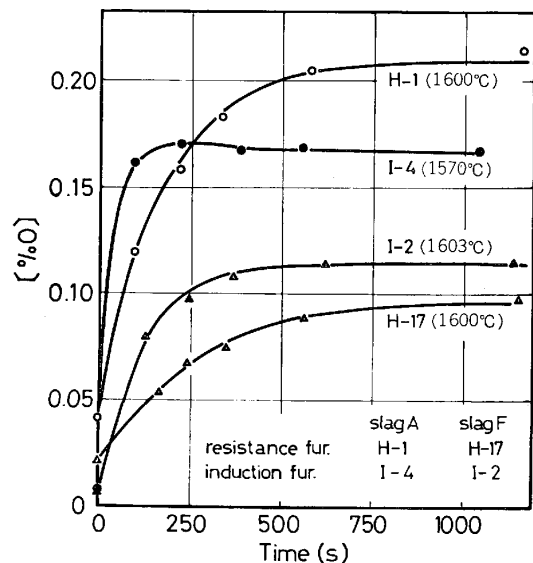


Fig. 7. Transfer of oxygen from slags containing iron oxide to liquid iron.<sup>19)</sup>

験方法, 実験条件もほぼ同じにした. スラグは  $Fe_tO$  28.7~100% の  $Fe_tO-CaO-SiO_2-(MgO)$  系で, 実験温度は  $1600^\circ C$  である. 溶鉄中の  $O$  濃度の変化の状況を Fig. 7 に示す.

酸素の移行速度は物質移動律速とすると

$$-\frac{d(\%FeO)}{dt} = \frac{F}{W_s} k_s \rho_s \{(\%FeO) - (\%FeO)^*\} \dots \dots \dots (11)$$

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{F}{W_m} k_m \rho_m \{[\%O]^* - [\%O]\} \dots \dots \dots (12)$$

よつて

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{F}{W_m} K_O \{(\%FeO) - L_O [\%O]\} \dots (13)$$

$$\frac{1}{K_O} = \frac{L_O}{k_m \rho_m} + \frac{M_{FeO}}{M_O k_s \rho_s},$$

$$L_O = \frac{(\%FeO)^*}{[\%O]^*} = \frac{(M_{FeO})^*}{(M_O)^*} \dots \dots \dots (14)$$

ここに  $M_{FeO}$ ,  $M_O$  は分子量である.

(13)式を用い実験結果を最も良く表す総括物質移動係数  $K_O$  および分配値  $L_O$  を求めた.  $Fe_tO$  100% スラグ (A) の場合の  $K_O$  より溶鉄側境界層における物質移動係数  $k_m$  を求めたところ抵抗炉の場合 (H-1, H-9)  $1.96 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ , 高周波炉 (15 kW, 300 kHz) の場合 (I-4)  $5.39 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$  で, 誘導攪拌により約3倍になった. これらの値をもとに(14)式により, 塩基度=1 で  $Fe_tO$  40% 前後のスラグ (F, I, K) の実験結果について求めたスラグ側境界層における物質移動係数  $k_s$  は, 抵抗炉の場合と高周波炉の場合との差が Table 2 に示すように小さかった. なお計算には  $\rho_m = 7 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_s = 3 \text{ g/cm}^3$  を用いた.

**3.3  $CaF_2$  含有スラグによる同時脱りん, 脱硫速度**

上述の研究に引きつづいて, 同じ電気抵抗炉を用い, ほぼ同じ実験条件で  $CaF_2$  含有スラグによる溶鉄の同時脱りん, 脱硫速度の解析<sup>20)</sup>を試みた.

実験に用いたスラグの組成を Table 3 に示す. 電融マグネシヤるつぼ (内径 30 mm, 高さ 100 mm) 中で溶解,  $1600^\circ C$  に保持した P, S 含有鉄 200 g にスラグ 20 g を添加後, 適当時間間隔で採取した鉄試料の分析

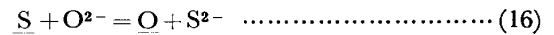
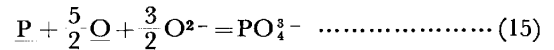
Table 2. Mass transfer coefficients of oxygen from slag to liquid iron.<sup>19)</sup>

Slag	Run No.	$K_O \times 10^4$ ( $g/cm^2s$ )	$k_m \times 10^2$ ( $cm/s$ )	$k_s \times 10^3$ ( $cm/s$ )
A	H-1	2.8	1.86	—
	H-9	2.8	2.05	—
	I-4	6.6	5.39	—
F	H-12	2.2	2.0	0.66
	I-2	4.4	5.8	0.86
I	H-12	3.1	2.0	1.34
K	I-3	7.6	5.4	2.04

Table 3. Composition of slags used for simultaneous dephosphorization and de-sulphurization experiments.<sup>20)</sup>

Flux	$CaF_2$ (%)	CaO (%)	$Al_2O_3$ (%)	MgO (%)	$MgF_2$ (%)
C	64.2	26.3	—	7.10	—
D	64.6	29.2	—	5.10	—
G	40.6	31.9	19.7	5.39	—
H	40.9	20.6	33.5	4.49	—
I	17.8	38.2	29.9	11.3	—
J	—	50.2	47.6	—	—

により脱りん, 脱硫速度を調べた. なお一部の実験では酸化剤として酸化鉄を 1 g スラグに添加した (C-39, D-41 の実験) が, 他の実験では溶鉄に酸化鉄を添加し  $O$  含量を高くしておいた. 実験結果の一例を Fig. 8 に示す. (15), (16)式で表される脱りん, 脱硫反応が同時に進行し, また溶鉄中の  $O$  は減少している.



$CaF_2$  含量の多いスラグの場合の方が脱りんが速く, また脱硫量が比較的多い場合 (スラグ C, G, H) には脱りんが促進される傾向が見られた.

Fig. 8 に示したような同時脱りん, 脱硫についても, 物質移動律速として速度解析を試みた. なお図中の実線は後述の解析により求めた物質移動係数をもとに計算した濃度変化であつて, 実測結果を良く表していることがわかる.

脱りん速度は前出(7)式より

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{F}{W_m} K_P \{L_P [\%P] - (\%P)\} \dots (17)$$

ただし

$$\frac{1}{K_P} = \frac{L_P}{k_m^P \rho_m} + \frac{1}{k_s^P \rho_s} \dots \dots \dots (18)$$

また分配値  $L_P$  については (15)式で表される脱りん反応を考慮し(19)式で表した.

$$L_P = \frac{(\%P)^*}{[\%P]^*} = A[\%O]^*{}^{5/2} \dots \dots \dots (19)$$

脱硫速度は前出(4)式より

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{F}{W_m} K_S \{L_S [\%S] - (\%S)\} \dots (19)$$

$$\frac{1}{K_S} = \frac{L_S}{k_m^S \rho_m} + \frac{1}{k_s^S \rho_s}, L_S = \frac{(\%S)^*}{[\%S]^*} = \frac{B}{[\%O]^*} \dots \dots \dots (20)$$

ここに  $B$  は (16)式の脱硫反応の平衡定数より定まる値である.

スラグ側境界層および溶鉄側境界層における酸化鉄および酸素の移動速度は前出(11), (12)式で表される.

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

$$= \frac{F}{W_s} k_s^{FeO} \rho_s \{L_O [\%O]^* - (\%FeO)\}$$

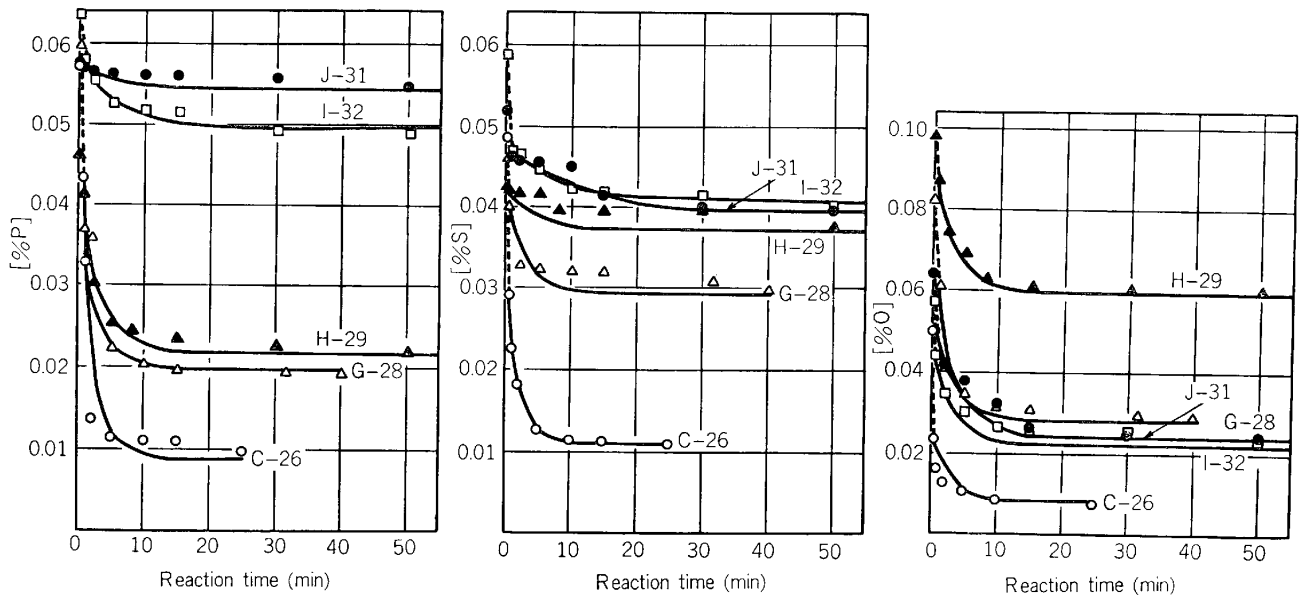


Fig. 8. Simultaneous reaction of desulphurization and dephosphorization of liquid iron by  $\text{CaF}_2$ -containing slag at  $1600^\circ\text{C}$ .<sup>20)</sup>

$$\dots\dots\dots (11)$$

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{E}{W_m} k_m^0 \rho_m \{[\%O] - [\%O]^*\} \dots (12)$$

定常状態においては、酸素のマスバランスより次式の関係が成り立つ。

$$-\frac{5}{2} \frac{W_m}{M_P} \frac{d[\%P]}{dt} + \frac{W_m}{M_S} \frac{d[\%S]}{dt} + \frac{W_s}{M_{\text{FeO}}} \frac{d(\% \text{FeO})}{dt} + \frac{W_m}{M_O} \frac{d[\%O]}{dt} = 0 \dots\dots\dots (21)$$

ここに  $M_P$ ,  $M_S$  は P, S の原子量である。

(17), (19), (11), (12) 式を (21) 式に代入し,  $L_P$ ,  $L_S$  について (19), (20) 式を用いると

$$\frac{5}{2} \frac{K_P A [\%P]}{M_P} [\%O]^{*5/2} + \left( \frac{k_m^0 \rho_m}{M_O} + \frac{k_s^{F_2O} \rho_s L_O}{M_{\text{FeO}}} \right) [\%O]^* - \frac{K_S B [\%S]}{M_S} [\%O]^{*-1} - \frac{5}{2} \frac{K_P}{M_P} (\%P) + \frac{K_S}{M_S} (\%S) - \frac{k_s^{F_2O} \rho_s}{M_{\text{FeO}}} (\% \text{FeO}) - \frac{k_m^0 \rho_m}{M_O} [\%O] = 0 \dots\dots\dots (22)$$

(22) より、物質移動係数  $K_P (k_m^P, k_s^P)$ ,  $K_S (k_m^S, k_s^S)$ ,  $k_m^O$ ,  $k_s^{F_2O}$ , 分配値に関する量  $A$  および  $B$ , 分配値  $L_O$  が分かっているれば、反応時の採取試料の分析値をもとに界面濃度  $[\%O]^*$  が求められる。 $[\%O]^*$  が求まれば、反応に伴う P, S, O の濃度変化が計算できる。本研究では、この計算手順により、実験結果を良く表す物質移動係数および  $A, B, L_O$  を求めることを試みたが、計算を簡単にするため、溶鉄側境界層中およびスラグ側境界層中の物質移動係数は等しい ( $k_m^P = k_m^S = k_m^O \equiv k_m$ ,  $k_s^P = k_s^S = k_s^{F_2O} \equiv k_s$ ),  $A, B, L_O$  は反応中一定と仮定した。さらに  $k_m \rho_m$  について、脱りんのみを調べた実験のうち分

Table 4. Calculated values of mass transfer coefficient ( $k_s \rho_s$ ), parameters ( $L_O, A, B$ ) and FeO content in final slags.<sup>20)</sup>

Run No.	$k_s \rho_s$	$L_O$	$A$	$B$	(%FeO) cal
C-25	0.030	155	—	0.199	2.38
C-26	0.100	125	$7.05 \times 10^6$	0.254	1.05
C-39	0.030	113	$2.07 \times 10^5$	0.029	3.85
D-41	0.030	126	$8.29 \times 10^4$	0.066	5.53
G-28	0.018	134	$1.27 \times 10^5$	0.131	3.77
H-29	0.013	85.5	$1.35 \times 10^4$	0.081	5.08
I-27	0.015	200	$1.31 \times 10^5$	0.050	2.46
I-32	0.006	262	$3.14 \times 10^4$	0.086	5.92
J-31	0.005	138	$6.26 \times 10^3$	0.060	3.29

配値  $L_P$  が大きくて溶鉄側境界層における移動律速と見なされる場合の反応初期の実験結果より求めた値  $k_m \rho_m = 0.17 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  を用いることにした。この値は前述の溶鉄側境界層における酸素の移動係数  $k_m \rho_m = 0.13 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  とほぼ同じである。

結局のところ、本研究では実験結果を最もよく表す  $k_s \rho_s, A, B, L_O$  を求めた。得られた結果を Table 4 に示す。

$A, B$  より計算した実験終了時の P, S の分配値は分析値よりの値とほぼ一致していた。

物質移動係数について、比較のためこれまでの測定値を一括して Table 5 に示す。静止浴に近い場合の結果であるが、酸化鉄含有スラグの場合  $k_s$  は  $10^{-3} \text{ cm/s}$  のオーダーであり、 $\text{CaF}_2$  含有の場合には幾分大きく、酸化鉄を含まないスラグでは約 1 桁小さい。この大小関係はスラグの粘性の大小に対応している。

最近大口ら<sup>22)</sup>は、炭素含有溶鉄のスラグによる同時脱りん、脱硫について物質移動律速にもとづく反応モデルによる解析を行い興味ある結果を得ている。彼らは本研究とは逆に物質移動係数に適当な値を与え、操作要因の影響を検討した。その際 CO ガス発生に関しては、(23)

Table 5. Mass transfer coefficients in liquid and slag.

Element	Slag	Temp. (°C)	$k_m$ (cm/s)	$k_s$ (cm/s)
Oxygen <sup>19)</sup>	Fe <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub>	1 600	$1.96 \times 10^{-2}$	$0.24-3.07 \times 10^{-3}$
Phosphorus <sup>16) 20)</sup>	"	1 540~1 680	—	$0.76-1.6 \times 10^{-3}$
Manganese <sup>21)</sup>	CaF <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 600	$2.43 \times 10^{-2}$	$1.15-5.5 \times 10^{-3}$
	Fe <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub>	"	—	$0.4-3.3 \times 10^{-3}$
Sulphur <sup>10)</sup>	CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 550~1 570	—	$1.7-8.3 \times 10^{-4}$

式のモル流束  $J_C$  を用いた.

$$J_C = F_C \{ [\%C] - [\%C]^* \} = G_{CO} \frac{p_{CO}^* - p_{CO}}{p_{CO}} \quad \dots\dots\dots (23)$$

ここに  $F_C$  は物質移動係数 (mol/cm<sup>2</sup>·s),  $G_{CO}$  は現象論的速度パラメータ (mol/cm<sup>2</sup>·s·atm),  $p_{CO}^*$  は界面における過飽和圧 (atm),  $p_{CO}$  は雰囲気中分圧 (=1 atm) である.

$G_{CO}$  は CO ガス発生が過飽和度に比例するとした係数であるが, CO ガス発生は溶鉄-スラグ界面以外の場所でも起こるので, 脱炭速度よりの推定値を計算に用いた. CaO-CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグによる溶鉄の同時脱りん, 脱硫の状況が説明されている.

#### 4. 結 言

スラグによる溶鉄の脱硫, 脱りんに関する基礎的研究について, 従来の研究結果に簡単に触れながら, 我々の研究室における研究結果について述べた. 物質移動律速としての解析が妥当であることが知られたが, 静止浴に近い場合についての結果であつて, 溶鉄, スラグが流動している場合については研究不十分である.

流動状態における物質移動については, 乱流拡散係数にもとづく解析あるいは化学工学で導かれた無次元量間の関係式 (たとえば Ranz-Marshall の式) の適用が試みられている. しかしながら, そのために必要な物性値などのデータが不足しており, 流動に関する基礎的研究も不十分である.

また, 炭素含有溶鉄とスラグの反応の場合, CO ガス発生を伴うが, CO ガス発生が反応速度に及ぼす影響およびガス相を経由する反応についても, より詳細な研究が必要と思われる. 今後の研究の発展を期待する.

#### 文 献

- 1) Lo-Ching CHANG and K. M. GOLDMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 176 (1948), p. 309
- 2) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING and N. T. GRANT: Trans. Metall. Soc. AIME, 206 (1956), p. 1550
- 3) X. HEMPTINNE, H. EYRING and T. REE: Physical Chemistry of Process Metallurgy (1959), p. 65 [AIME]
- 4) W-K. LU: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 32
- 5) M. G. FROHBERG, M. L. KAPOOR and A. NILAS: Chemical Metallurgy of Iron and Steel (1973), p. 139 [Iron and Steel Institute, London]
- 6) 大谷正康: 第 14 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編)
- 7) 世良田勝彦, 徳田昌則, 大谷正康: 日本金属学会会報, 12 (1973), p. 701
- 8) T. EMI: Electrochemistry, ed. by J. O'M. BOCKRIS (1974) [Butterworth, London] (1974)
- 9) 徳田昌則: 日本金属学会会報, 15 (1976), p. 379
- 10) 竹内栄一, 岸本 誠, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1704
- 11) A. S. VENKATRAJ and H. B. BELL: JISI, 207 (1969), p. 1110
- 12) 松下幸雄, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1535
- 13) D. G. C. ROBERTSON, B. DEO and S. OHGUCHI: Ironmaking Steelmaking, 11 (1984), p. 41
- 14) R. J. POMFERT and P. GRIEVESON: Canad. Metall. Quarterly, 22 (1983), p. 287
- 15) 荒谷復夫, 三本木貢治: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1225
- 16) 川合保治, 土居定雄, 森 克巳: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 391
- 17) 森 克巳, 金子敏行, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 400
- 18) G. W. HEALY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 19) 森 克巳, 日和佐章一, 川合保治: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 1282
- 20) Y. KAWAI, R. NAKAO and K. MORI: Trans. ISIJ, 24 (1984), p. 509
- 21) 篠崎信也, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 70
- 22) 大口 滋: 私信 Ironmaking Steelmaking へ投稿中