

© 1984 ISIJ

CaO-SiO₂-FeO 系スラグによる溶鉄の脱りん速度

論 文

国定京治*・岩井彦哉*²

Rate of Dephosphorization of Liquid Iron by the Slag of CaO-SiO₂-FeO System

Kyoji KUNISADA and Hikoya IWAI

Synopsis:

The rate of dephosphorization of liquid iron by the slag of CaO-SiO₂-FeO system was investigated at temperatures of 1 570, 1 610 and 1 650°C.

The rate of dephosphorization was analysed as a first order reaction equation. On the basis of the discussion on the effect of slag composition on the rate of dephosphorization, it was found that the reaction-rate constant was expressed as function of CaO and FeO content in the slag and temperature as follow:

$$\log k = 1.67 \log(\% \text{ CaO}) + 1.90 \log(\% \text{ FeO}) - \frac{5620}{T} - 5.057$$

It was obvious from this expression that the optimum composition of slag for the rate of dephosphorization is 47% CaO-53% FeO.

The discussion was made on the rate determining step of the reaction, and it was considered that the diffusion of phosphorus from slag-liquid iron interface to slag phase controls the rate of reaction. On the basis of the discussion on the rate determining step, the value of $D_{(P)}/\delta$ was obtained to be

$$0.1-7.0 \times 10^{-4} \text{ cm/s (1 570-1 650°C)}.$$

1. 緒 言

現在、製鋼法は LD 転炉法から Q-BOP 法あるいは複合吹錬法へと進展し、また溶銑の予備処理、溶鋼の二次精錬も取り入れられてきているが、これらの新しい精錬プロセスにおいても脱りんの問題は常に重要な課題の一つとなつている。従来、脱りん反応は平炉あるいは転炉においてスラグ-メタル間ではほぼ平衡関係を保ちながら推移するとされ、その平衡関係の解明に多大な努力が払われてきたが、上記の新しいプロセスにおいては省エネルギーや生産性の点から精錬反応の高効率化、高速化が希求されており、脱りん反応の反応速度、反応機構の解明もさらに重要なものとなつてきた。

一方、CaO 系スラグによる脱りん反応速度、反応機構に関する報告は比較的少なく、またこれらの基礎的研究においては反応の次数、律速過程などに種々の見解があり一致していない。すなわち、従来報告された CaO-SiO₂-FeO 系スラグによる溶鉄の脱りん速度の研究において、荒谷ら¹⁾は脱りん速度は一次反応に従いその律速過程を化学反応としているのに対し、川合ら²⁾は一次反応には従わず律速過程をスラグ側境界層のりんの移動と

している。また EsIN ら³⁾は、これを化学反応速度により律速される二次反応であるとしている。一方、藤井ら⁴⁾は酸素吹き込みを伴つた脱りん速度の実験を行い、脱りん速度がりん濃度に依存することから溶鉄中のりんの反応界面への拡散が反応の進行に最大の影響を及ぼすとしている。また竹之内ら⁵⁾は、種々のフラックス成分を含むスラグを用いた脱りん速度の研究において律速段階については明らかにしていないが一次反応で整理している。このような見解の相違は、それぞれ実験方法あるいは実験条件の設定の差異にもとづくものもあるが、脱りん反応が基本的にまだ十分明確にされていないことに基因するものと考えられる。ただし、これらの研究において脱りん速度がスラグの脱りん能¹⁾やりん分配比²⁾、あるいは CaO の活量⁵⁾などに大きく依存することが指摘されており、これらから反応速度にスラグ組成が重要な因子となつていることは明らかである。このような点から本研究では、広い組成範囲にわたつて CaO-SiO₂-FeO 系スラグによる溶鉄の脱りん実験を行い、脱りん速度に及ぼすスラグ組成の影響を定量的に明らかにするとともに反応の次数、律速過程について検討した。

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 12 月 27 日受付 (Received Dec. 27, 1983)

* 鉄鋼短期大学 (Iron and Steel Technical College, 1-1 Ishida Nishikoya Amagasaki 661)

*² 鉄鋼短期大学 工博 (Iron and Steel Technical College)

2. 実験方法

本実験は、底付きのアルミナ反応管を有するタンマン炉を用いて行つた。実験の手順は、あらかじめ電解鉄とりん鉄を真空溶解して作成した Fe-P 合金 (0.4~0.5 %P) 約 200 g をアルミナ反応管内に設置した電融マグネシアるつぼ (40 mmφ×60 mmH.) 中に装入し、アルゴン雰囲気下で加熱溶解した。なおアルゴンガスは、五酸化りんで脱湿した後 Mg チップ (500°C) を通して脱酸した。測温は初め上部に設けた熱電対 (Pt-6%Rh/Pt-30%Rh) によりるつぼ内の溶鉄温度を測定し、所定温度 (1570, 1610, 1650°C) に到達後は上部熱電対を取り除き下部に設けた熱電対により温度制御 (±5°C) を行つた。スラグは FeO (電解鉄粉と Fe₂O₃ を等モル混合し、アルゴン雰囲気下鉄製るつぼ中で加熱後粉碎したもの) および試薬の無水けい酸、酸化カルシウムを目的組成に調合したもの 40 g を混合プレスして鉄製スラグホルダに装入した。これをあらかじめ反応管上部に Mo 線で作るしておき、溶鉄試料が所定温度に到達した後ゆつくり下げてホルダ中のスラグを加熱溶解し、その底面を溶鉄に接触溶解させることによりスラグを溶鉄上部に添加した。その後所定時間間隔で溶鉄を石英管により吸引採取した。また実験の最終段階で溶融スラグを数本の鉄棒により採取し分析に供した。分析については、鉄試料中のりん濃度をモリブデン青吸光度法、酸素濃度を不活性ガス溶融熱伝導度測定法により、またスラグは、ガラスビードによる蛍光X線分析法により分析した。なお、実験に使用したスラグの組成を Fig. 1 に示す。

3. 実験結果

温度 1610°C, スラグ塩基度 (CaO/SiO₂) を 1.22 一定として FeO 濃度を变化させた場合 (slag E, G, I, K) のりん濃度の経時変化を Fig. 2 に、FeO 濃度

slag	CaO	SiO ₂	FeO	slag	CaO	SiO ₂	FeO
A	20	0	80	G	33	27	40
B	30	0	70	H	20	40	40
C	40	0	60	I	44	36	20
D	30	10	60	J	30	50	20
E	22	18	60	K	55	45	0
F	10	30	60				(wt %)

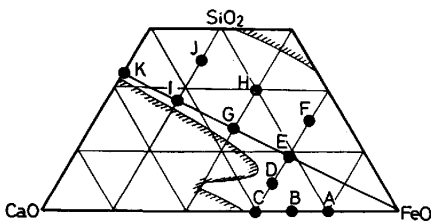


Fig. 1. Composition of slag used on this experiment.

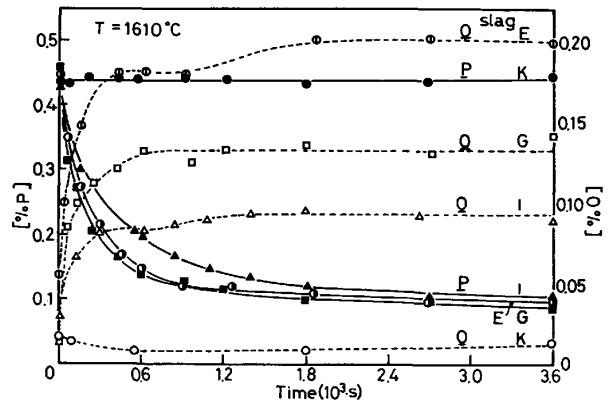


Fig. 2. Variations of [%P] and [%O] with time by the slag of various FeO content; slag E : wt% FeO=60, G : 40, I : 20, K : 0.

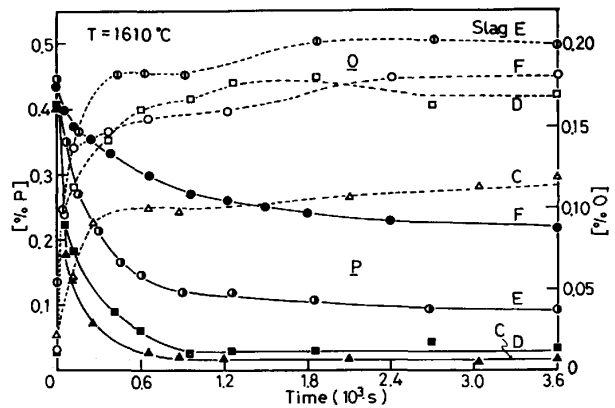


Fig. 3. Variations of [%P] and [%O] with time by the slag of various basicity; slag C : wt%CaO/wt%SiO₂=40/0, D : 30/10, E : 22/18, F : 10/30.

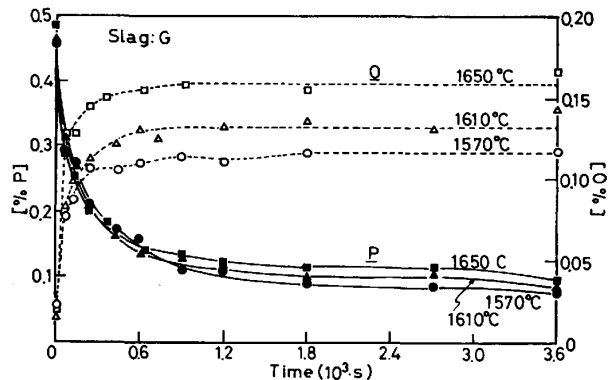


Fig. 4. Variations of [%P] and [%O] with time at 1570, 1610 and 1650°C.

を 60% 一定として塩基度を变化させた場合 (slag C, D, E, F) を Fig. 3 に示す。なお、両図中には○の変化もあわせて示した。また、slag G を用いて温度を 1570, 1610, 1650°C と変えた場合の結果を Fig. 4 に示す。これらの結果の最終りん濃度は、温度が低く、スラグ塩基度が大きく、FeO 濃度の高い程度高いスラグを用いた場合に低くなつており、従来から報告されて

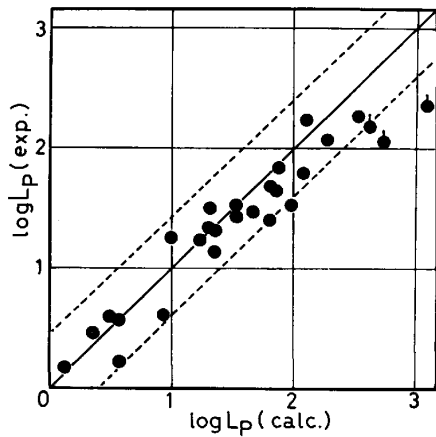


Fig. 5. Relation between distribution ratio of phosphorus determined experimentally and from calculation.

いる脱りん平衡の実験結果と同様な傾向を示している。なお slag K については、脱りんが全く起こらなかった (Fig. 2) ので以後の検討から除外した。

添加したスラグは、実験中に脱りん反応に基づく組成変化に加えて、FeO→O+Fe の反応による FeO の減少、るつぼの溶解による MgO の混入、試料採取の際の石英管の溶解およびスラグの付着などが起こり、最終段階でのスラグ組成は添加時のスラグ組成と相違していた。とくに、SiO₂ 濃度の高い低塩基度スラグ (slag F, H, J など) の場合はるつぼの溶解による MgO の混入量が多くなり、最終的には MgO が飽和濃度⁶⁾に達していた。ただし、実験前後のスラグの CaO 濃度はそれほど変化していないことから、実験中のスラグ量はほぼ一定に保たれていたものと考えられる。

本実験で得られたスラグ-溶鉄間のりん分配について (1) 式に示す HEALY の分配平衡式⁷⁾を用い、

$$\log L_P = \log \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{22\,350}{T} - 16.0 + 0.08(\%CaO) + 2.5 \log (\%T.Fe) \pm 0.4 \dots\dots\dots (1)$$

実験終了時の (%CaO), (%T. Fe) から求めた計算値 log L_{P(calc.)} とスラグ分析値 (%P₂O₅) および最終りん濃度から求めた実験値 log L_{P(exp.)} との対応を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。分配比の大きい場合、計算値は実験値よりも大きくなる傾向にあるが、一部の結果 (slag C の場合、図中の●印) を除いて計算値と実験値は (1) 式の許容範囲 (図中の破線) 内ではほぼ一致しており、本実験におけるりんの分配比は (1) 式により表現できるものと判断される。なお slag C を用いた場合については、脱りんの進行が極めて速かつたことから実験終了時点で平衡に達していなかつたとは考え難い。

したがって (%CaO), (%FeO) がともに高いスラグ (slag C) の場合は (1) 式の適用に問題があるものと思われる。

4. 考 察

4.1 脱りん速度

溶鉄からスラグへのりんの移動速度が溶鉄中のりん濃度に比例すると仮定すると脱りん速度は (2) 式のように表される。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A\rho_m}{W_m} k[\%P] \dots\dots\dots (2)$$

ここで、A は溶鉄-スラグ界面積 (cm²)、ρ_m は溶鉄密度 (g/cm³)、W_m は溶鉄重量 (g)、k は見かけの反応速度定数 (cm/s) である。本実験の場合、W_m は実験初期において約 200 g と小さいため試料採取による重量減少の影響を無視できず、これを考慮する必要がある。そこで、W_m が W_{m,n} (n は試料採取の順序を示す) において溶鉄中のりん濃度が時間 t_n から t_{n+1} の間に [%P]_n から [%P]_{n+1} まで変化すると考え、(2) 式を n から (n+1) まで定積分し、これを n について総和の形で (3) 式のように表した。

$$\sum_n \log \frac{[\%P]_n}{[\%P]_{n+1}} = \frac{A\rho_m}{2.303} k \sum_n \frac{1}{W_{m,n}} (t_{n+1} - t_n) \dots\dots\dots (3)$$

試料採取順序 n に従って (3) 式の左辺の値と右辺の k 以外の項の値を求め、これらの関係を Fig. 6 にプロットして示した。ただし計算に際して、A は実験初期の値を、ρ_m は齊藤⁸⁾ のものを用いた。

Fig. 6 において、どのスラグの場合もほぼ直線関係が得られており、本実験における脱りん速度は一次反応

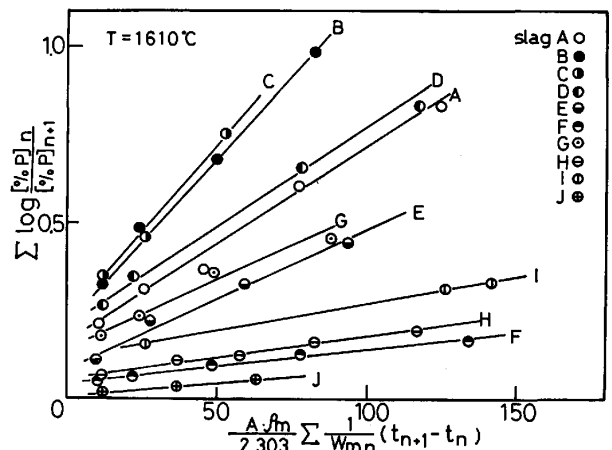


Fig. 6. Relation between $\sum \log [\%P]_n / [\%P]_{n+1}$ and $A\rho_m / 2.303 \times \sum (t_{n+1} - t_n) / W_{m,n}$ on the equation (3).

として整理することができる。ただし、同図におけるプロットはスラグ添加から約 600 s 後までのものであり、[%P] が最終りん濃度に近づくにしたがい、すなわち n の大きい場合のプロットはこれらの直線からはずれる傾向にあった。これは、スラグの組成変化に起因するものと考えられる。実験中のスラグは、脱りんに伴う組成変化以外に FeO の解離減少やるつぼの溶解による MgO の増加などによつても組成変化が生じるため、[%P] が最終りん濃度に近づく実験末期においては脱りん速度に及ぼすこれら組成変化の影響が無視できなくなるからである。また(3)式による解析では、Fig. 6 中の各直線は原点を通ることが予想されるが、本結果では必ずしもそのようになっていない。原点から最初のプロットまでの間は、スラグ添加から最初の試料採取 (60 s 後) の間に起こる反応に対応しており、この間の反応がスラグ添加時に生じる溶鉄、スラグ両相の乱れや温度不均一などの非正常な現象に基づく要因を含んでいることから、原点を通る直線関係が得られなかつたものと思われる。

Fig. 6 における各直線の傾きは反応速度定数 k を表しており、これらの値を Table 1 に示す。ここで、slag G を用い、初期りん濃度を変動させた場合に得られた k 値 (Table 1 中 *, ** 印) は、初期りん濃度に依存せずほぼ一致した値となっており、本実験における脱りん速度が一次反応で整理できることを裏付けている。

つぎに k 値のスラグ組成依存性を示すために、塩基度一定 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.22$) のスラグおよび CaO-FeO 系のスラグについて FeO 濃度の影響を Fig. 7 に、さらに FeO 量一定 (60, 40, 20%) の場合の CaO 濃度の影響を Fig. 8 に示す。 k は FeO, CaO の増加に伴つ

Table 1. Value of reaction-rate constant.

slag	Temp. (°C)	k (10^{-2}cm/s)	slag	Temp. (°C)	k (10^{-2}cm/s)
A	1570	0.456	F	1570	0.091
	1610	0.557		1610	0.098
	1650	0.650		1650	0.110
B	1570	0.836	G	1570	0.299
	1610	0.909		1610	0.365
	1650	1.11		1610	0.318*
C	1570	0.800	1610	0.329**	
	1610	1.02	1650	0.386	
	1650	1.19	H	1610	0.115
D	1570	0.553	I	1610	0.154
	1610	0.590	J	1570	0.061
	1650	0.667	1610	0.079	
E	1570	0.343	1650	0.097	
	1610	0.382	K	1610	0
	1650	0.425			

* Initial phosphorus content in liquid iron; * 0.22%, ** 0.12%.

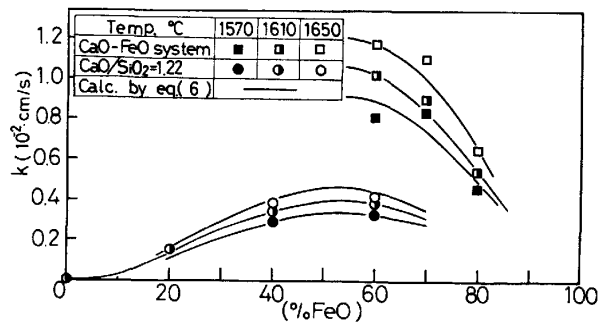


Fig. 7. Effect of FeO content in slag on the reaction-rate constant.

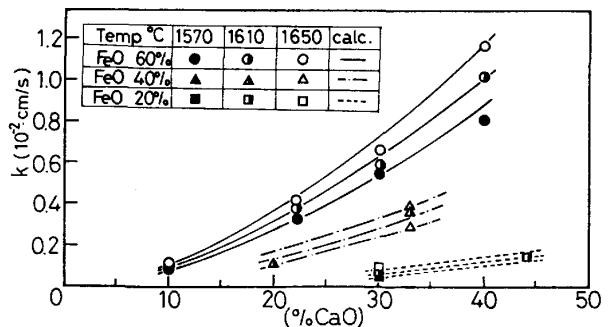


Fig. 8. Effect of CaO content in slag on the reaction-rate constant.

て大きくなるが、FeO が 60% 以上では逆に小さくなっている。従来、りんの分配比 L_P に対しても CaO, FeO 濃度依存性にピークがあることが報告されており^{9)~11)}、その傾向は k に対する本結果と類似している。したがって反応速度定数 k は L_P の場合と同様スラグ組成に強い依存性があるものと考えられる。また k に対して L_P が重要な因子の一つとなつていることも考えられる。

4.2 k に及ぼすスラグ組成の影響

HEALY⁷⁾ は、スラグのイオン説に立脚した考えより L_P を温度および (CaO), (T. Fe) 濃度の関数として前掲の(1)式を導出しているが、本実験においても Fig. 7, 8 から明らかなように、 k に及ぼす (CaO), (FeO) 濃度の影響にある種の傾向が見出せることから、(1)式と同様これらの因子を含む k の実験式の導出を試みた。

まず k に対する (CaO) の影響を定量的に求めるために、(FeO) が 60% のスラグを用いた場合の k 値と (%CaO) との関係を示すと Fig. 9 となる。これらの間に直線関係が成り立っているとみなし、この関係を(4)式で表した。

$$\log k = 1.67 \log (\% \text{CaO}) + a \dots \dots \dots (4)$$

また k に対する (FeO) の影響を定量的に求めるために、(CaO) が 30% のスラグを用いた場合について同様な検討を行つた。この関係も Fig. 9 に示し、(5)

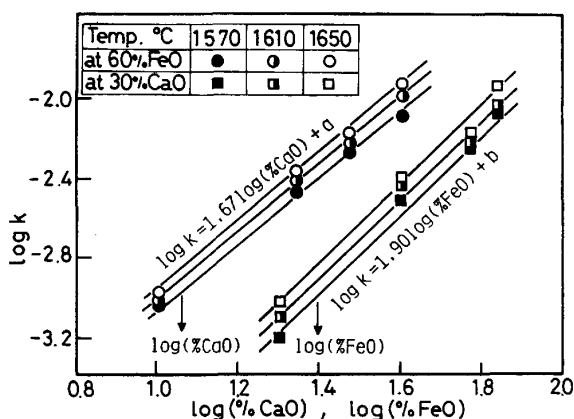


Fig. 9. Relation between $\log k$ and $\log(\%CaO)$ or $\log(\%FeO)$.

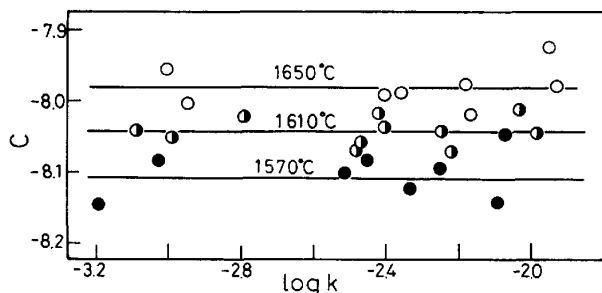


Fig. 10. Value of c against $\log k$.

式で表した。

$$\log k = 1.90 \log(\%FeO) + b \dots\dots\dots (5)$$

ただし、(4)、(5)式において a 、 b はそれぞれ温度によつて異なる定数である。また、両式の傾きについては 1570、1610、1650°C の各温度についてほぼ平行線で表すことができることから、傾きに対する温度依存性は小さいと考え、(4)、(5)両式ともその傾きは 1610°C におけるプロットから最少自乗法により求めた値を用いた。つぎに、 k に及ぼす (CaO)、(FeO) 両方の影響をそれぞれ(4)、(5)式の傾きの項だけ考慮し、(6)式のような単一式で表すことができると考えた。

$$\log k = 1.67 \log(\%CaO) + 1.90 \log(\%FeO) + c \dots\dots\dots (6)$$

ここで定数 c が一定値とならなければ k を(6)式の形で表すことは無意味であるが、各実験値を(6)式に代入して c 値を求め、 $\log k$ に対してプロットすると Fig. 10 のようになる。若干のばらつきはあるが、 $\log k$ に対する依存性は認められず、各温度とも一定値となつている。したがつて(6)式による表示は妥当なものと考えられ、 c 値をつぎのように決定した。

$$c = -8.108 (1570^\circ C), -8.046 (1610^\circ C), -7.981 (1650^\circ C) \text{ or } c = -5620/T - 5.057 \dots\dots\dots (7)$$

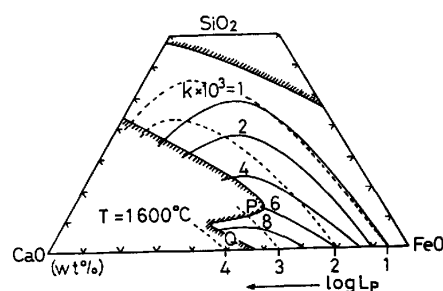


Fig. 11. Reaction-rate constant k (cm/s) and distribution ratio of phosphorus L_P for CaO-SiO₂-FeO slag.

そこで(6)、(7)式を用いて求めた計算値を Fig. 7 中に曲線で示し、また Fig. 8 中には (FeO) が 60、40、20% の各場合についてそれぞれの計算値を実線、一点鎖線、破線で併記した。これらの図において各計算値はそれぞれ実験値のプロットと比較的に良く一致しており、(6)、(7)式は実験式として妥当なもの判断される。

また、この実験式を用いて CaO-SiO₂-FeO 三元系スラグに対して求めた等速度定数曲線を Fig. 11 に実線で示す。なお同図中には、HEALY⁷⁾の(1)式より求めた等分配比の曲線を破線で示した。両曲線は同様な傾向を示しており、前述したように脱りん速度に対して分配比が主要な因子となつていることは明らかである。ただし、これらの曲線のピーク位置(組成)については、分配比の方が低 (FeO)、高 (CaO) 濃度側にずれている。 k 値のピークは高 (FeO) 濃度側 (CaO/FeO=47/53, wt%) に位置している。このような不一致は、分配比以外にも反応速度に係る因子が存在していることを示唆しており、その一つとしてスラグの粘度が考えられる。すなわち、CaO-SiO₂-FeO 系スラグにおいて、スラグ粘度は FeO 濃度の増加に伴つて低下する傾向にあること¹²⁾から、脱りん速度は L_P のピーク組成より高(FeO)濃度側で有利となり、上記の組成比でピークが現れたものと考えられる。

一方、脱りん速度に対する最適スラグ組成について、荒谷ら¹⁾は固体石灰のスラグ中への溶解速度も考慮して、2CaO·SiO₂ 飽和面の nose ならびに CaO 飽和面における組成 (Fig. 11 中の P、Q 点近傍) としている。本結果では Fig. 11 より明らかなように、SiO₂ を含まない 47%CaO-53%FeO のスラグ組成の時脱りん速度は最も大きく、SiO₂ を含む場合でも CaO/FeO の比が 47/53 のスラグ組成が望ましいものとなつている。これらの組成が図中の P、Q 点に近い組成であることを考慮すると、本結果は荒谷ら¹⁾の結果とほぼ一致している。

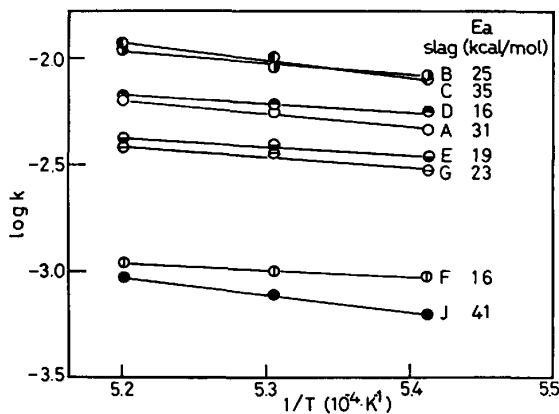


Fig. 12. Relation between $\log k$ and $1/T$.

4.3 温度の影響

組成の異なる8種のスラグについて、脱りん速度に及ぼす温度の影響を調べた。得られた k 値を $\log k$ と $1/T$ の関係として Fig. 12 に示す。1570~1650°C の温度範囲ではアレニウスの式を満足しているとみなすことができ、これら直線の傾きから求めた脱りん反応のみかけの活性化エネルギー E_a の値を Fig. 12 中に示した。本結果では、 E_a は 16~41 kcal/mol となった。またスラグ組成による著しい変化は認められなかった。

4.4 律速過程の検討

脱りん反応は溶鉄-スラグ異相間の反応であり、次の三つの素過程を経て進行しているものと考えられる。

- ①溶鉄中りんの溶鉄-スラグ界面への拡散過程
- ②溶鉄-スラグ界面での化学反応
- ③溶鉄-スラグ界面からスラグ中へのりんの拡散過程

なお、本実験における脱りん反応は酸化反応であり、反応に必要な酸素の供給過程が問題となるが、Fig. 2~4 に示したように O は早期に上昇しており、スラグ中の FeO が溶鉄-スラグ界面にその量に応じた高い酸素ポテンシャルを与えていることが明らかである。また Fig. 13 に示すように脱りん速度がスラグ中の FeO の活量 a_{FeO} に直接影響を受けていないことから、本実験において酸素の供給が脱りん反応を律速しているとは考えられない。なお a_{FeO} は初期のスラグ組成について 1600°C における等活量線図¹³⁾から求めた。

上記①~③のうち①の過程については、本実験で得られた反応速度定数が(6)式に示したようにスラグ組成に依存することから律速過程とはなり得ない。また、②の化学反応については、一般に高温での化学反応は速いこと、また本結果から得られた反応の見かけの活性化エネルギーが化学反応律速を支持するほど大きな値ではないことから②が律速過程とは考え難い。したがって③が律速過程となつている可能性が強い。これについて以下の

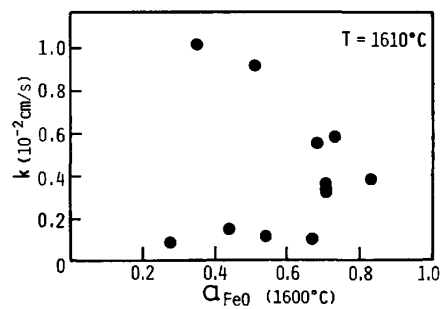


Fig. 13. Relation between k and a_{FeO} of the initial slag.

検討を行った。

③を律速過程とすると、溶鉄-スラグ界面からスラグ中へ移動するりんの拡散流量 J_P (mol/cm²·s) は(8)式で表される。

$$J_P = D_{(P)} \frac{(C_{Pi} - C_P)}{\delta} \dots\dots\dots (8)$$

ここで $D_{(P)}$ はスラグ中りんの拡散係数 (cm²/s)、 δ はスラグ側境膜厚さ (cm)、 C_P はスラグ中のりん濃度 (mol/cm³) を表し、添字 i は界面を示す。(8)式を重量パーセント表示に書き換えると(9)式となる。

$$\frac{d(\%P)}{dt} = \frac{A\rho_s}{W_s} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta} \{ (\%P)_i - (\%P) \} \dots\dots (9)$$

ここで W_s はスラグ重量 (g)、 ρ_s はスラグ密度 (g/cm³) を表す。りんの物質収支 $W_s d(\%P) = -W_m d[\%P]$ の関係を用いて溶鉄中りんの濃度変化で表すと(10)式となる。なお $(\%P)_i = L_P[\%P]$ とおいた。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A\rho_s}{W_m} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta} \{ L_P[\%P] - (\%P) \} \dots\dots\dots (10)$$

実験初期において $(\%P) \approx 0$ とみなすと(10)式は(10)'式となる。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A\rho_s}{W_m} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta} \cdot L_P[\%P] \dots\dots\dots (10)'$$

この式は前掲の一次反応の速度式((2)式)と式の意味は異なるが形の上で同じであり、両式を対比することにより次の関係が得られる。

$$k = \frac{\rho_s}{\rho_m} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta} \cdot L_P \dots\dots\dots (11)$$

すなわち反応速度定数 k が L_P および $D_{(P)}$ に依存することになり、前述した k と L_P との相関性、およびスラグ粘度による影響と考えられた k 値と L_P 値とのピーク位置のずれなど矛盾なく説明することができる。

また本実験のスラグ系についてスラグ中のりんの拡散に関するデータは不明であるが、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグにおける値¹⁴⁾から求めた拡散の活性化エネルギー約 41 kcal/mol を参考にすると、この値は本実験で得られ

た脱りん反応の見かけの活性化エネルギーの値に近い。以上の点から考えて、③の過程が律速段階となつている可能性が高い。

ここで $D_{(P)}/\delta$ の値は(11)式から算出できるが、実際には実験中に (FeO) が減少するため L_P は時間とともに低下することになり、この式から正確な値を求めることはできない。そこで、この L_P の変動を考慮して(10)式から $D_{(P)}/\delta$ 値の導出を試みた。すなわち、前述の(2)式の取り扱いと同様に、(10)式を試料採取の順序 n に従つて n から $(n+1)$ まで定積分し、総和の形で整理すると(12)式となる。なお(10)式中の (%P) は、(13)式のりんの物質収支から求めて代入した。またスラグ重量 W_s を一定として、 $w_n = W_{m,n}/W_s$ とおいた。

$$\sum_n \frac{W_{m,n}}{L_P + w_n} \left\{ \log \frac{w_n [\%P]_n + (\%P)_n - (w_n + L_P) [\%P]_n}{w_n [\%P]_n + (\%P)_n - (w_n + L_P) [\%P]_{n+1}} \right\} = \frac{A \rho_s}{2.303} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta} \sum_n (t_{n+1} - t_n) \dots (12)$$

$$W_{m,n} [\%P]_n + W_s (\%P)_n = W_m [\%P] + W_s (\%P) \dots (13)$$

ここで L_P については、Fig. 5 に示したように(1)式が本結果に十分適用できることから、各試料採取時における P, O の分析値から酸素についての物質収支 ((14)式) より求めた (%Fe) を (1)式に代入して各時間の L_P を算出し、(12)式に適用した。ただし (%CaO) は一定として、実験初期の値を用いた。

$$(\%Fe)_n - (\%Fe)_{n+1} = \frac{5M_{Fe}}{2M_P} \cdot \frac{W_{m,n}}{W_s} \{ [\%P]_n - [\%P]_{n+1} \} + \frac{M_{Fe}}{M_O} \cdot \frac{W_{m,n}}{W_s} \{ [\%O]_{n+1} - [\%O]_n \} \dots (14)$$

(14)式中 M は、それぞれ添字元素の原子量を表す。

以上のような取り扱いにより各試料採取時における(12)式の左辺の値 ($\Sigma F(t)$) を求め、この値をその時間 ((12)式の右辺中 $\Sigma (t_{n+1} - t_n)$ に相当) に対してプロットすると、Fig. 14 に示すようにきわめて良好な直線性が得られた。したがつてこの直線の傾きから $D_{(P)}/\delta$ の値を求めることができる。このようにして得た値を Table 2 に示す。なお、ここで界面積 A およびスラグ重量 W_s は実験初期の値を用い、 ρ_s は高温における詳細なデータが無いため HENDERSON¹⁵⁾ の 1410°C における値を用いた。

本実験で得られた値は、 $0.1 \sim 7.0 \times 10^{-4}$ cm/s (1570 ~ 1650°C) である。これについて川合ら²⁾ の求めた値 (物質移動係数) は、 $0.47 \sim 4.3 \times 10^{-3}$ cm/s (1540 ~

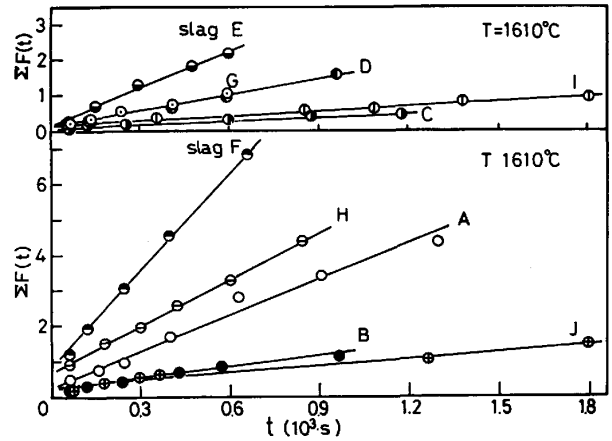


Fig. 14. Relation between $\Sigma F(t)$ and time.

Table 2. Value of $D_{(P)}/\delta$.

slag	Temp. (°C)	$D_{(P)}/\delta$ (10^{-4} cm/s)	slag	Temp. (°C)	$D_{(P)}/\delta$ (10^{-4} cm/s)
A	1570	1.33	F	1570	2.23
	1610	1.77		1610	4.90
	1650	2.36		1650	7.03
B	1570	0.38	G	1570	0.35
	1610	0.58		1610	0.73
	1650	1.04		1610	0.51
C	1570	0.07	1610	0.49	
	1610	0.18	1650	0.78	
	1650	0.29	H	1610	2.29
D	1570	0.47	I	1610	0.27
	1610	0.64	J	1570	0.37
	1650	1.06		1610	0.46
1650	1.53	1650		1.53	
E	1570	0.86	K	1610	—
	1610	1.81			
	1650	3.84			

1680°C) であるが、本実験結果のうち、とくに彼らの用いたスラグ組成に近い slag E, G, I を用いた場合の値と比較してみると、本結果では $0.3 \sim 3.8 \times 10^{-4}$ cm/s となり、およそ一桁小さい値となつている。この不一致の原因については現在のところ不明であるが、 $D_{(P)}$ 値として CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグにおける値¹⁴⁾ を参考にし、 δ として平炉における推定値 (0.012 cm)¹⁶⁾ を用いてこの値を見積ると 10^{-4} cm/s 程度の値となることから、本結果は妥当な値であると考えられる。

なお、Fig. 14 において $\Sigma F(t)$ と時間 t の間に良好な直線関係が得られたことは、(10)式の妥当性を示すものであり、本実験における脱りん反応の律速過程は、前記③の溶鉄-スラグ界面からスラグ中へのりんの拡散過程であることを裏付けている。

5. 結 言

1570 ~ 1650°C において CaO-SiO₂-FeO 系スラグによる溶鉄の脱りん速度を測定し、つぎのような結果を得た。

(1) 本実験における脱りん速度は、脱りん反応が一次反応で進行するものとして解析、整理することができた。

(2) 脱りん速度に及ぼす CaO および FeO の影響を定量的に検討し、反応速度定数の実験式として次式を得た。

$$\log k = 1.67 \log (\% \text{CaO}) + 1.90 \log (\% \text{FeO}) - \frac{5620}{T} - 5.057$$

また、この式から脱りん速度に対する最適スラグ組成は、47%CaO-53%FeO であることがわかった。

(3) 脱りん反応の律速過程は、溶鉄-スラグ界面からスラグ中へのりんの拡散過程であると判断された。また、これを律速過程として求めた $D_{(P)}/\delta$ の値は、 $0.1 \sim 7.0 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ となつた。

終わりに、本研究の遂行にあたり試料の分析に御協力いただいた大阪大学工学部森田善一郎教授、上田 満氏および住友電気工業研究開発本部の関係者各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 荒谷復夫, 三本木貞治: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1225
- 2) 川合保治, 土居定雄, 森 克巳: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 391
- 3) O. A. ESIN and V. N. SHIKHOV: Izv. AN SSSR. Otd. Tekh. Nauk (1955), p. 79
- 4) 藤井毅彦, 荒木泰治, 丸川雄浄: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 151
- 5) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1133
- 6) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1735
- 7) G. W. HEALY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 8) 斉藤恒三, 天辰正義, 渡辺俊六: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 25 (1969), p. 67
- 9) 野中 浩, 香月淳一: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1375
- 10) 中島長久, 土肥正治, 堀川 晃, 桑原達朗, 古崎宣: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 317
- 11) F. BARDENHEUER and P. G. OBERHAUSER: Stahl Eisen, 89 (1969), p. 988
- 12) P. KOZAKEVICH: Rev. Metall., 46 (1949), p. 505
- 13) J. F. ELLIOTT: Trans. Metall. Soc. AIME, 203 (1955), p. 485
- 14) E. S. VORONTSOV and O. A. ESIN: Izv. AN SSSR. Otd. Tekh. Nauk (1958), p. 152
- 15) J. HENDERSON: Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), p. 501
- 16) L. S. DARKEN: The Physical Chemistry of Steelmaking (1958), p. 106 [Chapman Hall]