

© 1985 ISIJ

Na₂O-SiO₂ 系フラックスによる溶鉄の脱りん速度

論文

国定京治*・岩井彦哉*²Rate of Dephosphorization of Liquid Iron by the Flux of Na₂O-SiO₂ System

Kyoji KUNISADA and Hikoya IWAI

Synopsis :

The experiments of the dephosphorization of liquid iron by Na₂O-SiO₂ flux containing Fe₂O₃ were carried out at temperatures of 1 550, 1 600 and 1 650°C, and kinetics of the reaction was studied.

The distribution ratio of phosphorus obtained from the experiments was expressed as follow :

$$\log L_P = \log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0.092(\%Na_2O) + 2.5 \log(\%Fe_2O_3) - 3.79 \quad (1600^\circ C)$$

The rate of dephosphorization was analysed on the assumption that the reaction was first order, and the reaction rate constant obtained was 0.12—2.40 × 10⁻² cm/s. The apparent activation energy of the reaction obtained was 13—34 kcal/mol. The reaction rate constant showed a strong correlation with the distribution ratio of phosphorus obtained from the experiment.

The diffusion of phosphorus from slag-liquid iron interface to slag phase was considered as the rate-determining step in the dephosphorization reaction.

1. 緒言

近年、きびしい環境の下で使用される鋼材が増えるにともなつて鋼中不純物 (P, S, O, N, H) の極めて低い高品質な鋼の要求が増えている。これら不純物のうち、P, S の極低化は製鋼における重要な課題の一つであり、種々のフラックスを用いた溶鉄予備処理、複合吹錬、取鍋精錬など一連の製錬法が研究開発されている。とくに、極低りん化に対しては取鍋精錬 (溶鋼の二次精錬) が有効なものとなつてきており、CaO 系¹⁾²⁾および CaO-Na₂O 系³⁾⁴⁾ フラックスを用いた溶鋼脱りん法が試みられている。また、著者ら⁵⁾⁶⁾ も先にけい酸ナトリウムを主とする Na₂O 系フラックスを溶鉄および溶鋼の脱りに適用し、このフラックスが製鋼温度においても比較的気化しにくく、CaO 系のものに比較して高い脱りん能を有していることを明らかにした。

一方、脱りんの反応速度は、この平衡関係と同様実際操業上極めて重要な因子の一つであり、従来から CaO 系スラグによる溶鉄あるいは溶鋼の脱りん速度についていくつか報告されている^{1)7)~10)}。しかし、Na₂O 系フラックスあるいはスラグによる脱りん速度についてはいまだ明らかにされていない。

本研究では、著者らが先に報告した⁵⁾Na₂O-SiO₂ 系フラックスによる溶鉄の脱りん結果を基にその速度論的解

析を行つた。すなわち、酸化剤として Fe₂O₃ を添加した Na₂O-SiO₂ 系フラックスを用いて溶鉄の脱りん実験を行い、脱りん速度に及ぼすフラックス中の Fe₂O₃ 量および Na₂O/SiO₂ 比、温度、初期りん濃度などの影響を調べた。また、その律速過程について検討した。

2. 実験方法

本研究で用いた実験装置、方法は前報⁵⁾と同じである。すなわち、アルミナ反応管を有するタンマン炉を用い、アルゴン雰囲気下、1 550, 1 600, 1 650°C の各温度で実験した。あらかじめ真空溶解して作成した 0.1%

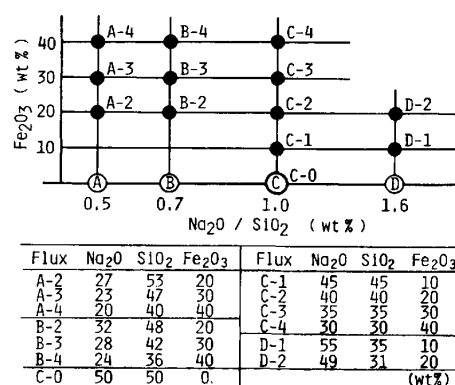


Fig. 1. Flux composition used for this experiment.

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 3 月 1 日受付 (Received Mar. 1, 1984)

* 鉄鋼短期大学 (Iron and Steel Technical College, 1-27-1 Nishikoya Amagasaki 661)

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

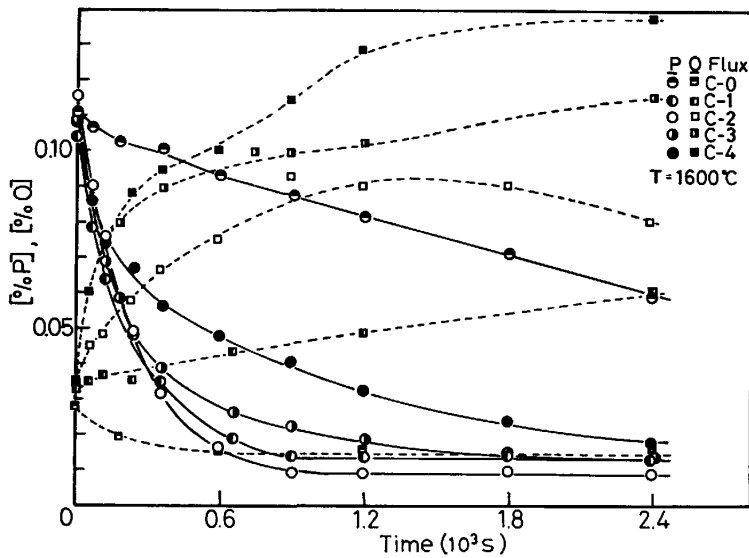


Fig. 2. Variation of phosphorus and oxygen in liquid iron with time on dephosphorization by the flux C.

Pの鉄試料 250 gを電融マグネシアるつぼ (40 mmφ) 中で溶解し、鉄製フラックスホルダを用いてフラックス 30 g を添加した。なお初期りん濃度の影響を調べる実験では、これを 0.06% P から 0.28% P まで変えて行った。

実験に用いたフラックスの組成を Fig. 1 に示す。図中の A, B, C に相当するけい酸ナトリウムは試薬の Na_2CO_3 と SiO_2 を目的組成になるような割合で混合溶解して作成し、Dには試薬のオルトけい酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.6$, (重量比)) を用いた。溶鉄に添加したフラックスはこれらのけい酸ナトリウムに試薬 Fe_2O_3 を所定量混合して作成した。

3. 実験結果

温度 1600°C で、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$ のけい酸ナトリウムに Fe_2O_3 を 0 から 40 wt% まで添加したフラックス (flux C-0~C-4) を用いて脱りんを行った場合のりん濃度の経時変化を Fig. 2 に示す。これらのフラックスによる脱りんでは、20 wt% Fe_2O_3 を含む flux C-2 の場合に最も脱りんの進行が速く、最終りん濃度も低くなっている。

同図中には破線で溶鉄中の酸素濃度の変化もあわせて示した。酸素濃度は添加の Fe_2O_3 量に応じて高位に推移しており、溶鉄酸化の目的を達成している。ただし、 Fe_2O_3 無添加の場合 (flux C-0) でも脱りんが緩慢に進行しているのは、初期の溶鉄中酸素および試料採取の際に混入したと推定される微量酸素が脱りん反応に寄与したものである。

flux C-2 を用い、実験温度を 1550° および 1650°C に変えた場合の結果を Fig. 3 に示す。温度が高くなる

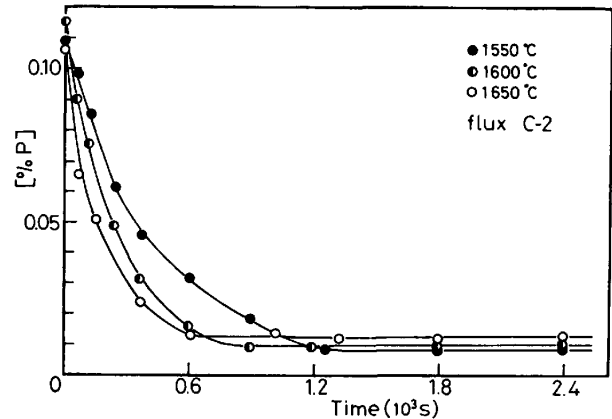


Fig. 3. Effect of temperature on the rate of dephosphorization reaction.

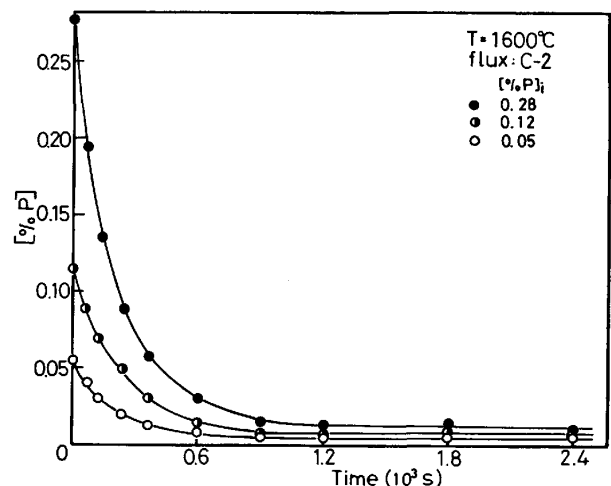


Fig. 4. Effect of initial phosphorus content in liquid iron on the dephosphorization.

ほど初期の反応速度は大きいのが、最終りん濃度は高くなっており、CaO系スラグによる脱りんの結果^{8)~10)}と同様な傾向を示している。また、Fig. 4 には、温度

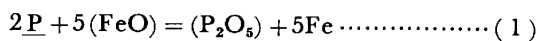
1600°C で初期りん濃度を 0.06%, 0.12% および 0.28% と変えた場合の結果を示す. 初期りん濃度が高いほど最終りん濃度は高くなる傾向にあるが, りん濃度が一定値となるのに要する時間 (脱りに要する時間) は, 初期りん濃度がこのように著しく相違している場合でもほぼ一致している.

一方, 添加されたフラックスは, 実験中に生じる脱りん反応と Fe₂O₃ の解離反応に加えマグネシアるつぼの溶解によつても組成変化が生じ, 実験の最終段階 (2.4 × 10³ s 後) においては Na₂O-SiO₂-MgO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ 系のスラグとなつていた. ここで MgO の濃度は, flux D の場合の 7~10wt% から flux A の場合の 17~25wt% まで添加フラックスの Na₂O/SiO₂ 比が小さくなるほど高くなつており, 実験の最終段階において MgO は飽和溶解度に達していたものと思われる. また, 添加フラックス中の Na₂O は, 初期の Na₂O/SiO₂ 比が 1 以下の場合 (flux A, B, C) では比較的安定であり, その気化減少量はわずかであるが, この比が 1.6 の flux D の場合は実験中に白煙となつて著しく気化蒸発し, 実験終了時には Na₂O·SiO₂ (Na₂O/SiO₂=1.0, (重量比) に近い組成にまで変化していた.

4. 考 察

4.1 溶鉄-スラグ間のりん分配

著者らは先に本系のスラグによる脱りんの平衡関係について検討し⁵⁾, (1)式の脱りん反応の見かけの平衡定数 K_P が(2)式のように表されることを明らかにしたが,



$$\log K_P = \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2(\%Fe_tO)^5} = 8.67 \log(\%Na_2O) - 14.55 \quad (1600^\circ C) \dots (2)$$

ここでは脱りん速度を取り扱う上で有用な溶鉄-スラグ間のりん分配比 $L_P (= (\%P)/[\%P])$ について検討した.

(1)式に 1/2 を掛けた反応式 (脱りん生成物は (PO_{2.5}) を想定) から予想される平衡濃度比 K_P' を(3)式のように定義し,

$$K_P' = \frac{(\%P)}{[\%P](\%Fe_tO)^{5/2}} = \frac{L_P}{(\%Fe_tO)^{5/2}} \dots\dots (3)$$

実験最終段階における $\log K_P'$ と (%Na₂O) の関係を調べた. その結果, Fig. 5 に示すように両者の間に良い直線関係が得られた. この関係を(4)式に示す. なおこの場合の温度依存性は明確に現れていないため 1600°C について求めた.

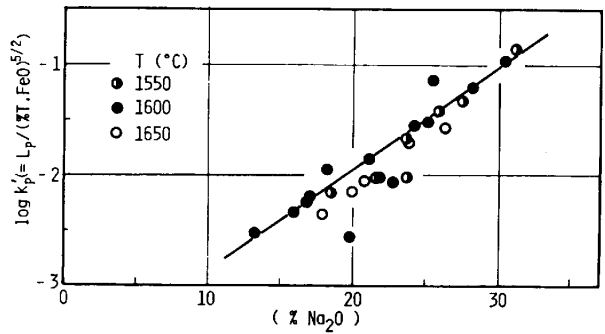


Fig. 5. Relation between $\log K_P'$ and (%Na₂O).

$$\log K_P' = 0.092(\%Na_2O) - 3.79 \dots\dots\dots (4)$$

したがつて(3), (4)式より本実験におけるりん分配比は(5)式で表すことができる.

$$\log L_P = 0.092(\%Na_2O) + 2.5 \log(\%Fe_tO) - 3.79 \quad (1600^\circ C) \dots\dots\dots (5)$$

4.2 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(6)式のように表される.

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A\rho_m}{W_m} \cdot k[\%P] \dots\dots\dots (6)$$

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. 本実験では W_m が実験初期において約 250 g と少量であるため試料採取 (5~10 g / 回) による重量減少を無視できない. そこでこれを考慮するために 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 [%P] 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, (6)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(7)式のように表した.

$$\sum_n \log \frac{[\%P]_n}{[\%P]_{n+1}} = \frac{A\rho_m}{2.303} \cdot k \sum_n \frac{1}{W_{m,n}} \cdot (t_{n+1} - t_n) \dots\dots\dots (7)$$

試料採取の順序 n に従つて(7)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 は斎藤ら¹¹⁾のものを用いた.

Fig. 6 において, どのフラックスの場合も直線関係が成り立っている部分 (図中の実線部分) が存在し, 本実験における脱りん反応は見かけ上一次反応で進行しているものとして整理することができる. なお同図中の破線部分はりん濃度が一定値 (見かけの平衡値) に近づくような n の大きいところに相当しており, 初期の直線と

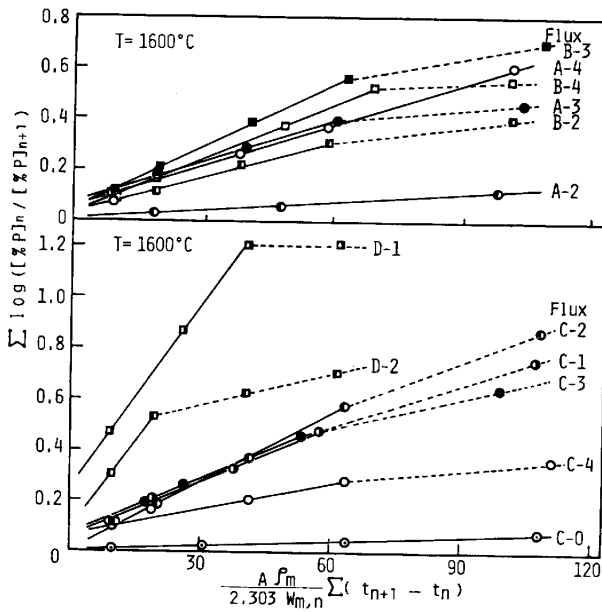


Fig. 6. Relation between $\Sigma \log ([\%P]_n / [\%P]_{n+1})$ and $A P_m / 2.303 W_{m,n} \times \Sigma (t_{n+1} - t_n)$.

Table 1. Value of reaction-rate constant.

Flux	Temp. (°C)	k (10 ⁻² cm/s)	Flux	Temp. (°C)	k (10 ⁻² cm/s)
A-2	1550	0.123	C-2	1550	0.697
	1600	0.132		1600	0.938*
	1650	0.165		1600	0.882
A-3	1600	0.542	1650	0.965	
A-4	1600	0.560	C-3	1550	0.445
B-2	1550	0.438		1600	0.700
	1600	0.477		1650	0.723
	1650	0.527	C-4	1600	0.320
B-3	1600	0.838		D-1	1600
B-4	1600	0.715	D-2		1600
C-0	1600	0.053		C-1	1550
	1600	0.712	1600		0.712
	1650	0.847	1650		0.847

* [%P] initial = 0.055, ** = 0.280

異なるこのような領域では脱りん速度に対してマグネシアの溶解などスラグ組成の変化が大きく影響したものである。また(7)式による解析では図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フラックス添加から最初の試料採取(60s後)の間に起こる反応に対応しており、この間の反応がフラックス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定常な現象にもと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 に示した。ここで

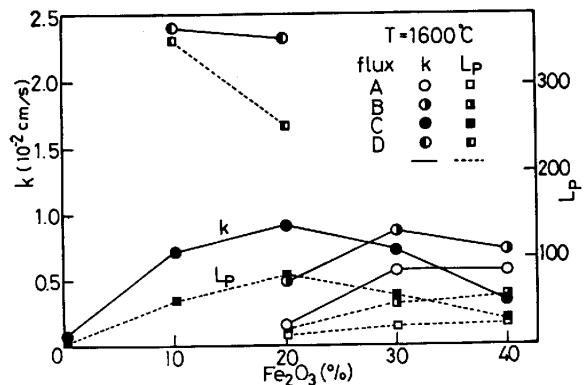


Fig. 7. Effect of Fe_2O_3 content in flux on the reaction rate constant and distribution ratio of phosphorus.

flux C-2 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つていることから、本実験における脱りん速度が一次反応として整理できることを裏付けている。また、本実験で得られた k 値は本系のフラックス組成と対応する CaO 系スラグによる場合の値¹⁰⁾と比較すると約5倍大きい値となつている。

Fig. 7 には、 k に対するフラックス中の Fe_2O_3 量の影響を Na_2O/SiO_2 比の異なる flux A~D について示した。 k 値は添加フラックス中の Fe_2O_3 量に対してピークを示し、このピーク位置は Na_2O/SiO_2 比が小さいほど高 Fe_2O_3 側にずれる傾向が認められる。またピーク値(最大の k 値)は、この比が大きいほど大きい。なお、同図中にはこの時に得られた実験終了時のりん分配比 L_p も破線で示した。 k と L_p はほとんど一致した傾向を示しており、反応速度に対して分配比が重要な因子となつていることが考えられる。

4.3 k と L_p の関係について

Fig. 7 に示したように反応速度定数 k とその際得られた実験終了時のりん分配比 L_p が Fe_2O_3 量に対して類似した傾向を示すことから、両者の関係について調べた。本実験で得られた k と L_p を両対数の関係でプロットすると Fig. 8 のようになる。図より明らかなように、 k と L_p との間にはよい相関性がみられる。なおこれらのプロットから温度が低い場合ほど k は小さくなる傾向も認められるが、プロット数が少なく、また L_p 自体温度依存性が明確でない (Fig. 5) ことから、この温度依存性は評価できない。図中の直線は温度 1600°C, $\log L_p > 1$ の場合について両者の関係を一次回帰したものであり、(8)式で表される。

$$\log k = 0.57 \log L_p - 3.09 \quad (1600^\circ C) \quad \dots (8)$$

ただしこの式における L_p は実験の最終段階における値

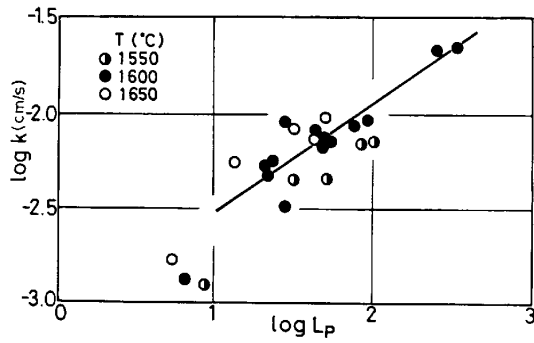


Fig. 8. Relation between $\log k$ and $\log L_P$.

であり、実験初期における値とは異なることに留意する必要がある。すなわち(8)式は、得られる L_P が大きい場合のフラックスでは脱りん速度も大きく、 k 値はその L_P の 0.57 乗に比例することを示している。

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、つぎ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、脱りん反応は酸化反応であり、反応に必要な酸素供給の過程が問題となるが、本研究では酸化剤として Fe₂O₃ を添加したフラックスを用いて界面に十分な酸素を与えていること、また Fig. 7 に示した k と Fe₂O₃ 量の関係においてすべてのプロットが一律に添加の Fe₂O₃ 量によつて整理され得ないことから、本実験においては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、 k は(8)式と(5)式の関係から(Fe₂O)に依存することになるが、これは本実験で得られた脱りん速度が反応の駆動力である L_P に強く依存しているためであり、このことから直接酸素の供給が律速過程とは言えない。ただし Fe₂O₃ 無添加の flux C-0 の場合を除く。

上記①~③のうち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、また本結果から脱りん反応の見かけの活性化エネルギーを求めると Fig. 9 に示すように $E_a=13\sim34$ kcal/mol となり、この値は化学反応律速を支持するほど大きなものではないことから律速過程とは考え難い。

①を律速過程と仮定した場合、溶鉄中のりん濃度の減少速度は(9)式のように表される。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A\rho_m}{W_m} \cdot \frac{D_P}{\delta_m} \left\{ [\%P] - [\%P]_i \right\} \\ = \frac{A\rho_m}{W_m} \cdot \frac{D_P}{\delta_m} \left\{ [\%P] - \frac{(\%P)}{L_P} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

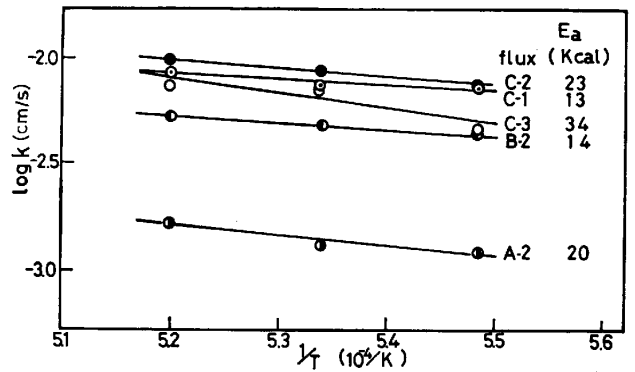


Fig. 9. Relation between $\log k$ and $1/T$.

ここで D_P は溶鉄中りんの拡散係数 (cm²/s)、 δ_m は溶鉄側境膜厚さ (cm) であり、添字 i は界面を表す。実験の初期は (%P) ≈ 0 とみなすことができるので(9)式は(10)式となる。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A\rho_m}{W_m} \cdot \frac{D_P}{\delta_m} \cdot [\%P] \dots\dots\dots (10)$$

この(10)式は、前掲の一次反応の速度式 ((6)式) と式の意味は異なるが形の上で同じであり、これらに対比すると次の関係が得られる。

$$k = D_P/\delta_m \dots\dots\dots (11)$$

したがつて、①が律速過程の場合は反応速度定数 k と D_P/δ_m が一致することになる。しかしこのことは、(8)式の関係から k が L_P に依存し、 L_P は(5)式に示したように (%Na₂O) と (%Fe₂O) の関数として表されることから D_P/δ_m がスラグ組成に依存することになり、不都合である。またここで、 $D_P=2.3 \times 10^{-5}$ cm²/s¹²⁾を用い、 δ_m 値として実験室的規模での溶鋼中成分の酸化反応における値 $\delta_m=0.01$ cm¹³⁾ を参考にして 1600°C における D_P/δ_m の値を見積ると、 2×10^{-3} cm/s 程度の値となる。しかし本結果における k 値は flux D の場合 2×10^{-2} cm/s であり、必ずしも一致しない。以上の考察から、①が律速過程と考えることは適当でない。

一方、③の過程を律速過程とした場合、脱りん速度は(12)式のように表され、①の場合と同様な考え方から(13)および(14)式を導くことができる。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A\rho_s}{W_m} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta_s} \left\{ (\%P)_i - (\%P) \right\} \\ = \frac{A\rho_s}{W_m} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta_s} \left\{ L_P[\%P] - (\%P) \right\} \dots\dots\dots (12)$$

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A\rho_s}{W_m} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta_s} \cdot L_P \cdot [\%P] \dots\dots\dots (13)$$

$$k = \frac{\rho_s}{\rho_m} \cdot \frac{D_{(P)}}{\delta_s} \cdot L_P \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 $D_{(P)}$ はスラグ中りんの拡散係数 (cm^2/s), δ_s はスラグ側境膜厚さ (cm), ρ_s はスラグ密度 (g/cm^3) を表す。(14)式から明らかなように、この場合には反応速度定数 k が L_P に依存することになり、これは k と L_P との間に相関性が見出された本実験結果と一致している。ただし、(14)式と前掲の(8)式とは L_P にかかる係数(指数)が一致していないが、これは(8)式の L_P が実験の最終段階の値であるのに対し、(14)式の L_P は脱りんが進行している初期の値であり、実験中に起こるスラグの組成変化にもとづき両者の L_P 値が異なることによるものと思われる。なお、本実験では脱りん進行中における L_P 変化については不明であるが、今仮に脱りん中期の L_P を初期における L_P 値と最終段階における L_P 値との中間値に設定して、(14)式から $D_{(P)}/\delta_s$ 値を求めてみると、 1600°C の flux C-2 の場合 $D_{(P)}/\delta_s = 0.50 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ となつた。ただし実験初期の L_P は、フラックス中の Fe_2O_3 を Fe_tO とみなして(5)式から推定し、 ρ_s は本系のスラグについて測定値がないため、 1400°C における sodium silicate¹⁴⁾と 1525°C における酸化鉄¹⁵⁾の値を比例配分して求めた値を用いた。この値は、CaO系スラグにおける川合ら⁹⁾の結果、すなわち $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.14$, T. Fe = 18wt%, 1595°C における物質移動係数 $15 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ よりも小さいが、同じ CaO系スラグに対する著者ら¹⁰⁾の結果、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.22$, FeO = 20 wt%, 1610°C における値 $0.27 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ よりもわずかに大きく、妥当な値と考えられる。

また、著者らは先にソーダ系フラックスによる溶鋼 ($0.2 \leq [\%C] \leq 0.9$) の脱りんについて報告した⁶⁾が、その結果では本実験と同一の flux C-2 を用いた場合の脱りん速度は非常に大きく、溶鉄中に炭素が 0.2 wt% 存在した場合の k 値はこれがほとんど存在していない本結果と比較して 5.8 倍大きい値となつている。これは、溶鉄中に炭素が存在すると脱りんと同時に脱炭が起こり、この脱炭反応に基づく CO ガスが溶鉄-スラグ界面で生成され¹⁶⁾、その発生および上昇によつてスラグ相が攪拌されるためと考える。

以上の点から、③の過程が律速過程となつているものと判断される。

一方、 Fe_2O_3 を含まない flux C-0 の場合は上記の場合とは異なり、脱りに必要な酸素の供給過程が問題となる。この場合の酸素は、初期の溶鉄中酸素と試料採取の際の空気の混入に基づくもの以外になく、脱りん時の酸素濃度の変化 (Fig. 2) から推察して 360 s 以後の脱りんは後者によるものと思われる。したがつてこの場合

は、雰囲気 (Ar) ガス中の不純物酸素がスラグ相を通して溶鉄-スラグ界面に供給される速度に依存して脱りん速度が決定されることになる。そこで、本実験における酸素の透過速度を推算し、実験値との比較を試みた。ただし計算に際して、実験最終時におけるスラグ中に (Fe_tO) が 1.0wt% 存在していたことから酸素は化学溶解して透過するとし、 Na_2O 系スラグの酸素の透過度 P ($\text{O}_2 \text{ mol}/\text{cm} \cdot \text{s}$) が不明なため、CaO系スラグについての $P^{17)}$ ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$, T. Fe = 0.8wt%, 1600°C の時 $P = 3 \times 10^{-7} \times P_{\text{O}_2}^{1/4}$, (P_{O_2} : 酸素分圧)) を用いることにした。360 s 以後の雰囲気の酸素分圧は、ガス浄化装置を通したアルゴンガス ($P_{\text{O}_2} = 10^{-15} \text{ atm}$) に試料採取時に混入する空気を考慮し、これを $P_{\text{O}_2} = 10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ atm}$ と設定した。このような条件で求めた P を用い酸素の透過速度を計算した結果、 $0.3 \sim 0.5 \times 10^{-7} \text{ O}_2 \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ が得られた。一方、Fig. 1 (flux C-0) に示した脱りん曲線から、 $P + 5/4 \text{ O}_2 = (\text{PO}_2.s)$ の反応を想定して消費される酸素量を求めると、 $1.5 \times 10^{-7} \text{ O}_2 \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ となつた。両結果を比較すると、実験値の方が 3 ~ 5 倍大きい。一方、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の融点 (1544°C)¹⁸⁾ より $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の融点 (1089°C)¹⁸⁾ の方が低いことから、本系のスラグの方が粘度が低く酸素の透過度は大きいことが予想され、この点を考慮すると上記の結果には妥当性があるものと思われる。したがつて本実験では、酸化剤を含まない flux C-0 の場合、スラグ相を通して酸素の供給過程が脱りん速度を律速する可能性が強い。

5. 結 言

$1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ において、 Fe_2O_3 を添加した $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系フラックスを用いて溶鉄の脱りん実験を行い、その速度論的解析を行つた。得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 本系のフラックスにより得られた溶鉄-スラグ間のりんの分配比は、次式のように表すことができた。

$$\log L_P = 0.092 (\% \text{Na}_2\text{O}) + 2.5 \log (\% \text{Fe}_t\text{O}) - 3.79 \quad (1600^\circ\text{C})$$

(2) 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。

求めた反応速度定数は、 $k = 0.12 \sim 2.4 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ であり、CaO系スラグのものより大きかつた。また、この温度依存性より求めた見かけの活性化エネルギーは $13 \sim 34 \text{ kcal/mol}$ であつた。

(3) 脱りん速度は得られた L_P と強い相関性を示し、この関係を次式のように表すことができた。

$$\log k = 0.57 \log L_p - 3.09 \quad (L_p > 10, 1600^\circ\text{C})$$

また、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。

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、住友金属工業鋼管製造所岡 圭男氏、住友電気工業研究開発本部および神戸製鋼所神戸製鉄所技術部の関係者の各位に深く感謝いたします。また本研究は研究費の一部を昭和 55 年度文部省科学研究補助金（奨励研究A）により行つたことを記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1133
- 2) 川上公成, 河井良彦, 菊地良輝, 海老沢勉, 石井彰, 天満英昭: 鉄と鋼, 67 (1981), S 231
- 3) E. T. TURKDOGAN and W. R. MADDOCKS: JISI, 162 (1949), p. 249; 171 (1952), p. 128
- 4) 碓井 務, 山田健三, 宮下芳雄, 田辺治良, 半明正之, 宮脇芳治: 鉄と鋼, 68 (1982), S 863
- 5) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1591
- 6) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄鋼大学誌, 17 (1983), p. 27
- 7) O. A. ESIN and V. N. SHIKHOV: Izv. AN SSSR. Met. Otd. Tech. Nauk, 101 (1955), p. 79
- 8) 荒谷復夫, 三本木貢治: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1225
- 9) 川合保治, 土居定雄, 森 克己: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 391
- 10) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1681
- 11) 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
- 12) A. MAJDIC, D. GRAF and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p. 627
- 13) A. M. SAMARIN and L. A. SHVARTSMAN: J. Phys. Chem. USSR, 22 (1948), p. 565
- 14) J. O'M. BOCKRIS, J. W. TOMLINSON and J. L. WHITE: Trans. Faraday Soc., 52 (1956), p. 299
- 15) 森 一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1123
- 16) G. W. LLOYD, D. R. YOUNG and L. A. BAKER: Ironmaking Steelmaking, 2 (1975), p. 49
- 17) 雀部 実, 地曳正美: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 767
- 18) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking (1964) [Addison-Wesley Pub.]