

## 論 文

スラグ-溶銅間シリコン酸化反応系における  
物質移動速度森 一美\*・平沢政広\*<sup>2</sup>・新貝 元\*<sup>3</sup>・圃中朝夫\*<sup>4</sup>

## Mass-transfer in a Slag-Molten Copper Reaction System of Si Oxidation

Kazumi MORI, Masahiro HIRASAWA, Motoshi SHINKAI and Asao HATANAKA

## Synopsis:

A kinetic study has been investigated on the reaction between molten Cu-0.1%Si alloy and a  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$  slag. The explored reaction was  $\text{Si} + 2\text{FeO} = \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$ . The metal-slag melt was stirred by an alumina rod. The experimental temperature was 1250°C.

In one series of experiments, initial FeO contents of slag were varied from 5 to 15% at a constant rotational speed of the stirrer (200 rpm). The rate data could be represented apparently by linear relationship between  $\log[\% \text{Si}]$  and the time (t). Apparent mass-transfer coefficients of Si in metal,  $k'_{\text{Si}}$ , were calculated. At initial FeO contents,  $(\% \text{FeO})_0$ , below 9%, the reaction rate is controlled both by Si transport in the metal phase and FeO transport in the slag phase. At  $(\% \text{FeO})_0 \geq 9\%$ , the reaction rate is controlled only by Si transport in the metal phase.

In another series of experiments, the stirring speed was varied as 70~400 rpm at  $(\% \text{FeO})_0 = 9\%$ . The mass-transfer coefficients,  $k'_{\text{Si}}$ , were found to be proportional to the 0.5 power of rpm of the stirrer. This experimental finding can be ascribed to the fact that the reaction is of mass-transfer controlled.

The present reaction system has been established as a suitable model for the purpose of investigating the role of stirring in slag-metal reactions at high temperatures.

## 1. 緒 言

近年、上下吹転炉、取鍋精錬などの精錬技術の多様化に伴い、スラグ-溶鉄間の反応速度と系の攪拌条件の関係が重要な問題として注目され、実際の立場からの研究が行われるようになった。しかし、これらの実際の精錬炉内で行われる反応は複雑であり、また、流体力学的条件も明確でないため、現象の解明は余り進んでいない。

一方、基礎的に見た場合、高温のスラグ-溶鉄系を用いる研究には多くの困難が伴い、理論的意味の明確な結果を得ることは容易でない。そのため、水溶液-有機溶媒系<sup>1)2)</sup>、水溶液-アマルガム系<sup>3)4)</sup>、熔融塩-低融点金属系<sup>5)~8)</sup>などをモデル系として、二相間の物質移動に及ぼす攪拌の影響についての研究が行われている。しかし、これら低温のモデル系と高温のスラグ-溶鉄系とでは、密度、粘性、界面張力などの物性値が大きく異なることから、これらの基礎研究で得られた結果を高温のスラグ-溶鉄間反応系に適用するには種々問題がある。

このため著者らは、スラグ-溶鉄系に近い物性値をもつた高温のモデル反応系を用いて流体力学的条件を十分コントロールした実験的研究をおこなうことを考えた。

本研究においてはモデル系としてスラグ-溶銅系をとり上げ、溶銅中の Si とスラグ中の FeO の反応に関して一連の速度論的実験を行つた。その結果、反応系の物質移動による律速の機構を明らかにすると共にこの反応系を高温のスラグ-溶鉄間反応速度に及ぼす攪拌の影響を検討するためのモデル系として確立することができたので報告する。

## 2. 実 験

## 2.1 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。実験には 5 kW の SiC 抵抗炉を用いた。ムライト製の反応管 (60φ×52φ×800 mm) 内にアルミナるつぼ (48φ×40φ×100 mm) を置く。測温はるつぼ底部に挿入した Pt-Pt-Rh 13 熱電対により行つた。

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 10 月 22 日受付 (Received Oct. 22, 1984)

\* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

\*<sup>2</sup> 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

\*<sup>3</sup> 名古屋大学大学院 (現:大同特殊鋼(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Daido Steel Co., Ltd.)

\*<sup>4</sup> 名古屋大学大学院 (現:新日本製鉄(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Nippon Steel Corp.)

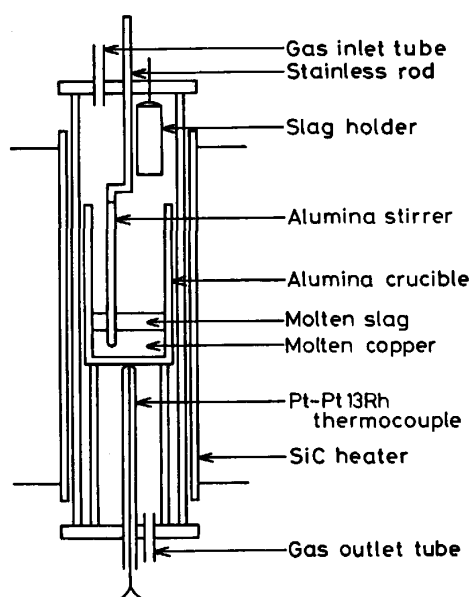


Fig. 1. Experimental apparatus.

スラグ相およびメタル相は Fig. 1 に示してあるような攪拌棒の回転により偏心状の攪拌を行う。攪拌棒の材質は上部中心軸がステンレス、下部の偏心回転部分がアルミナである。この偏心の距離は 10 mm とし、また、攪拌棒の先端はるつぼ底から約 8 mm の位置とした。攪拌棒の回転数は攪拌の強さの影響をみる実験以外では 200 rpm とした。

### 2.2 スラグ及びメタルの調製

スラグは  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系合成スラグを基本とし、これに反応成分として  $\text{FeO}$  を添加したものである。基本スラグの組成は  $\text{Li}_2\text{O}$  28%,  $\text{SiO}_2$  58%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14% である。この基本スラグは、あらかじめ乾燥した特級試薬の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、石英ガラス粉、特級試薬の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を混合し、アルミナるつぼ中に予備溶解した後、銅製の鋳型に鋳込んで調製した。

$\text{FeO}$  は、試薬から調製した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に 99.5% の電解鉄粉を混合し、Ar 雰囲気下で純鉄るつぼ中に溶解したものをめろ乳鉢で粉碎して使用した。

銅試料は、純度 99.99% の真空脱酸銅と所定量の純度 99.999% の Si スクラップを Ar- $\text{H}_2$  雰囲気の下でカーボンるつぼ中に溶解して調製した Cu-Si 合金である。

### 2.3 実験方法

実験に用いたメタルは主として Si 初濃度 ( $[\% \text{Si}]_0$ ) 約 0.1% の Cu-Si 合金約 200 g である。初期スラグは主として約 33 g で、 $\text{FeO}$  初濃度 ( $(\% \text{FeO})_0$ ) は約 4~15% の間で変化させた。この場合液の深さは密度の推定値から、メタル相 20 mm、スラグ相 12 mm と見積

もられた<sup>9)10)</sup>。このほか、適宜、スラグ量、メタル量を変化させた実験も行った。実験温度はすべて 1250°C とした。

Ar 雰囲気であるつぼに Cu-Si 合金を溶解した後、Ar- $\text{H}_2$  に切り換えて 20~40 min 脱酸する。雰囲気を再び Ar とした後、モリブデン製のスラグホルダーに装入した  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系基本合成スラグを溶銅上に添加、溶解し、約 30 s 程度攪拌する<sup>†</sup>。その後、所定量の  $\text{FeO}$  と少量の基本スラグとの混合粉末を迅速にるつぼ中に投入し、同時に攪拌を開始する。この時を反応開始点とする。以後適当な時間間隔で溶銅、スラグ試料を採取して化学分析に供した。溶銅試料の採取は石英管吸い上げ、またスラグ試料の採取は銅棒先端への凝固付着により行った。なお、 $\text{FeO}$  投入直前に銅試料を採取し、Si 分析を行い、これを初期 Si 濃度  $[\% \text{Si}]_0$  とした。

分析は主に銅中 Si について行い、このほか適宜、銅中 Fe、スラグ中 T.Fe の分析、さらには  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の分別定量も行った。銅中 Si 分析にはモリブデンブルー吸光光度法、銅中 Fe 分析にはスルホサリチル酸吸光光度法、スラグ中 T.Fe 分析にはロダンナトリウム吸光光度法を採用し、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の分別分析は EDTA 滴定法によった。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 反応成分の物質収支

本研究の実験でおこるスラグ-メタル間反応は次の(1)式の反応式で記述できることが予見されるが、この予見が正しいかどうか以下で検討する。

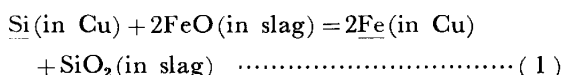
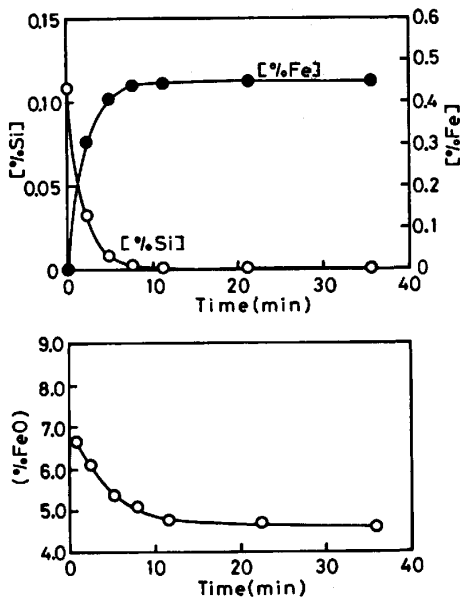


Fig. 2 は反応成分濃度の経時変化の代表例である。図中、スラグ中  $\text{FeO}$  濃度は、スラグ中 T.Fe の分析値を  $\text{FeO}$  に換算したものである。図で Si の酸化反応の様子がよく示されている。各濃度とも反応開始後の約 10 min 程度で大きな変化が終了していることがわかる。同様の傾向が  $[\% \text{Si}]_0 \leq 0.3\%$ 、 $(\% \text{FeO})_0 \geq 4\%$  の初濃度条件における実験で見られた。一方、より高い  $[\% \text{Si}]_0$ 、低い  $(\% \text{FeO})_0$  の初濃度条件における実験結果では、このような傾向は見られず、極めて不規則な濃度変化を示した。従つてこのような条件下の反応は本研究の対象外とし、本研究はもつばら Fig. 2 のような濃度変化を示す場合を対象とした。

<sup>†</sup> 予備実験において、メタルの脱酸時間、メタル-スラグ相の攪拌時間が実験データのばらつきに影響することがわかり、本研究では、再現性のよいデータが得られるようこれらの時間を決定した。



Initial concentration :  $[ \% \text{Si} ]_0 = 0.109$ ,  $( \% \text{FeO} )_0 = 8.38$   
 Initial mass :  $W_{m,0} = 196.6 \text{ g}$ ,  $W_{s,0} = 31.5 \text{ g}$   
 Fig. 2. Changes in solute concentration in metal and slag phases at 1250°C.

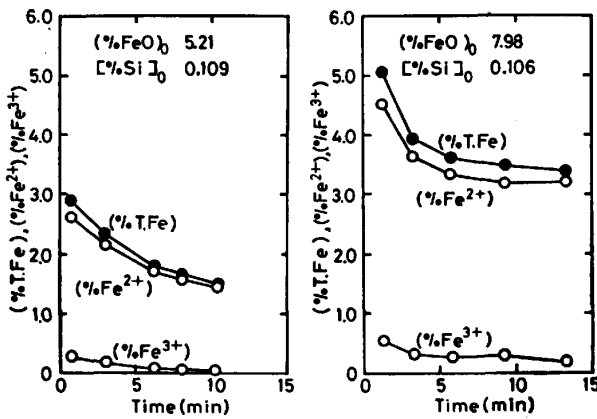
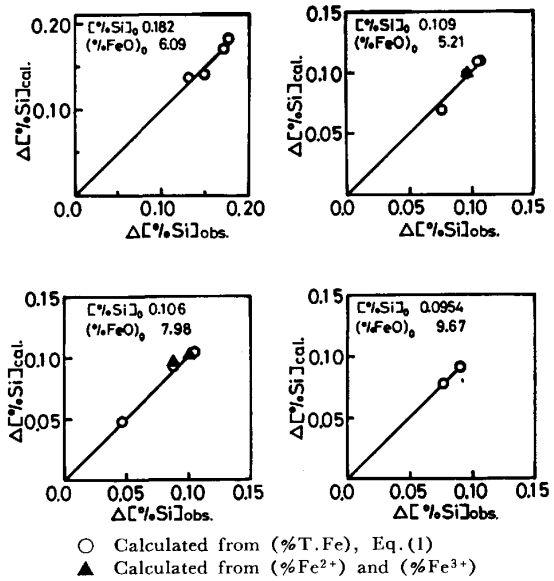


Fig. 3. Change in T.Fe,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  concentrations in slag with time.

以上ではスラグ中の酸化鉄として  $\text{FeO}$ 、すなわち  $\text{Fe}^{2+}$  のみを考えてきたが、実際には  $\text{Fe}^{3+}$  も存在するのでこの影響を考慮しなければならない。Fig. 3 に  $[ \% \text{Si} ]_0 \approx 0.1$  で  $( \% \text{FeO} )_0 \approx 5, 8$  の場合について、スラグ中 T.Fe,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  の分析結果を示す。いずれの  $( \% \text{FeO} )_0$  の場合にも、 $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{Fe}^{2+}$  の約 1/10 程度と少量であり、濃度変化も小さいことがわかる。

以上の実験結果を考慮して、 $[ \% \text{Si} ]_0 \leq 0.2$ ,  $( \% \text{FeO} )_0 \geq 5$  の初濃度条件の範囲で、反応初期の濃度変化の大きい部分を取り、(1)式による反応の物質収支を検討した。その結果を Fig. 4 に、メタル中 Si 濃度変化をとつて示す。横軸は実測のメタル中 Si 濃度変化  $\Delta [ \% \text{Si} ]_{\text{obs.}}$ 、たて軸はスラグ中  $\text{FeO}$  濃度の変化から反応式



○ Calculated from (%T.Fe), Eq.(1)  
 ▲ Calculated from (% $\text{Fe}^{2+}$ ) and (% $\text{Fe}^{3+}$ )  
 Fig. 4. Comparison of  $[ \% \text{Si} ]$  decrease between observation and calculation.

を用いて計算したメタル中 Si 濃度変化  $\Delta [ \% \text{Si} ]_{\text{cal.}}$  である。図中○はスラグ中 T.Fe の濃度変化を  $\text{FeO}$  濃度変化として換算して反応式(1)式により計算した値、▲は  $\text{Fe}^{3+}$  の影響を考慮して  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の分析結果から計算した値である。図から、Si の酸化反応は(1)式によつて記述でき、 $\text{Fe}^{3+}$  の影響は小さく実験誤差の範囲内で無視できることがわかつた。以下、Fe はスラグ中ではすべて  $\text{FeO}$  として存在するものとする。

### 3.2 実験結果の速度式による整理

(1)式のようなスラグ-メタル間反応では界面における化学反応速度は十分速いと考えられることから<sup>4)</sup>、本反応系の反応速度をスラグ-メタル間の物質移動に基づいて検討することとした。

本研究の攪拌条件下ではスラグ-メタル相内部の反応成分の濃度は均一と考えられる。この時、(1)式から、次のような各成分の物質移動速度式が考えられる。

$$\dot{n}_{\text{Si}} = k_{\text{Si}} \cdot A \cdot (C_{\text{Si}} - C_{\text{Si},i}) \dots\dots\dots (2)$$

$$\dot{n}_{\text{FeO}} = k_{\text{FeO}} \cdot A \cdot (C_{\text{FeO}} - C_{\text{FeO},i}) \dots\dots\dots (3)$$

$$\dot{n}_{\text{SiO}_2} = k_{\text{SiO}_2} \cdot A \cdot (C_{\text{SiO}_2,i} - C_{\text{SiO}_2}) \dots\dots\dots (4)$$

$$\dot{n}_{\text{Fe}} = k_{\text{Fe}} \cdot A \cdot (C_{\text{Fe},i} - C_{\text{Fe}}) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $\dot{n}$  はスラグ、メタル相中の各成分の単位時間当たりのモル数変化、 $k$  は各成分の物質移動係数、 $C$  は各成分のスラグ、メタル相における体積モル濃度、添字  $i$  は各成分の界面濃度、 $A$  は反応界面の面積をそれぞれ表す。

次に反応の定常進行の条件から次式が与えられる。

$$2\dot{n}_{\text{Si}} = 2\dot{n}_{\text{SiO}_2} = \dot{n}_{\text{FeO}} = \dot{n}_{\text{Fe}} \dots\dots\dots (6)$$

界面平衡を仮定すれば各成分の界面濃度の間には次式

の関係がある。

$$m = \frac{(C_{Fe,i})^2 \cdot C_{SiO_2,i}}{C_{Si,i} \cdot (C_{FeO,i})^2} \dots\dots\dots (7)$$

ここで  $m$  は平衡定数である。

本研究のように、反応 ((1)式) の平衡が生成系側に偏っており、かつ初期 Si 濃度が低く、初期 FeO 濃度が高い場合には反応の律速段階はメタル側の Si の物質移動で、かつ

$$C_{Si,i} \ll C_{Si} \dots\dots\dots (8)$$

の関係が考えられる。この時、速度式は次式で表される。

$$\dot{n}_{Si} = k_{Si} \cdot A \cdot C_{Si} \dots\dots\dots (9)$$

(9)式を積分して(10)式を得る。

$$-\ln \frac{[\%Si]}{[\%Si]_0} = k_{Si} \cdot \frac{A}{V_m} \cdot t \dots\dots\dots (10)$$

$V_m$  はメタル体積、 $t$  は時間を表す。

本研究における実験結果を(10)式に基づいて Si 濃度の対数  $\log[\%Si]$  と時間  $t$  の関係に整理した例を Fig. 5, 6 に示す。  $\log[\%Si]$  の経時変化は、Fig. 5, 6 に見られるように、実験をおこなった全 FeO 初濃度条件の範囲で、ある時間までは見掛け上直線で示された。この直線の傾きは Fig. 5 に示すような  $(\%FeO)_0$  が低い範囲では  $(\%FeO)_0$  の大きいほど大きくなる傾向があり、Fig. 6 に示すように  $(\%FeO)_0$  が高くなると一定になる傾向がある。いずれの場合も、(9)式、(10)式の見掛けのメタル側 Si 移動律速の式により実験結果を整理できることがわかった。ただし、Fig. 5, 6 の点線で示した部分のように、ある反応時間以後  $\log[\%Si]$  と  $t$  の関係は直線からずれるようである。この点は今後の検討課題とし、以下の考察はもつばら直線関係の成り立っている部分に限ることとする。

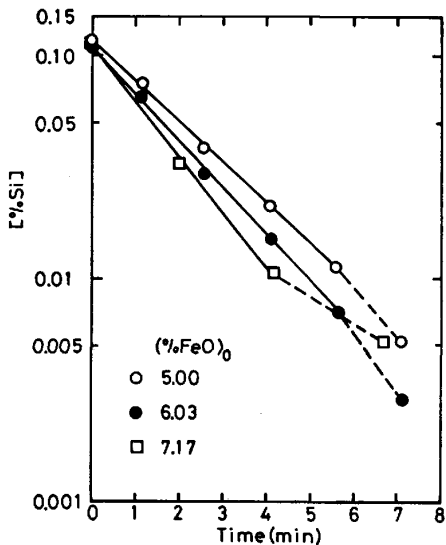


Fig. 5. Typical relation between  $\log[\%Si]$  and time at  $(\%FeO)_0 < 9$ .

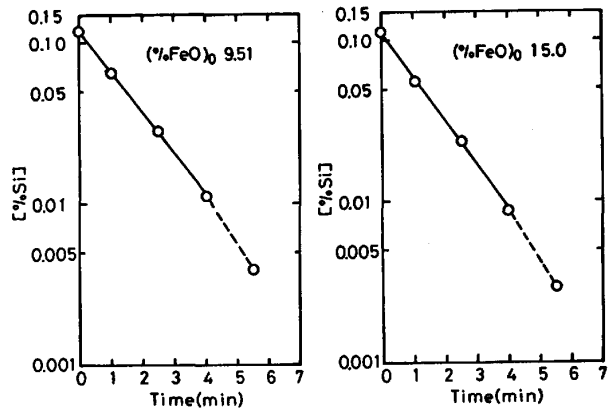


Fig. 6. Typical relation between  $\log[\%Si]$  and time at  $(\%FeO)_0 \geq 9$ .

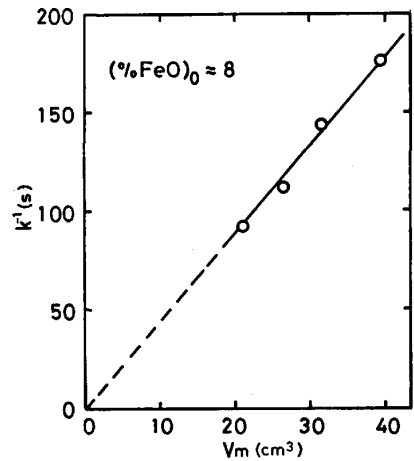


Fig. 7. Relation between  $k^{-1}$  and metal volume.  $(\%FeO)_0 \approx 8$

反応が見掛け上メタル側 Si の物質移動律速として扱われる場合、 $\log[\%Si]$  と  $t$  の関係を表す直線の傾き  $k$  とメタル体積の間には、(10)式から、

$$k^{-1} \propto V_m \dots\dots\dots (11)$$

の関係があると推察される。  $[\%Si]_0 \approx 0.1$ 、  $(\%FeO)_0 \approx 8$ 、初期スラグ量約 33 g の条件の下で、初期メタル量を変化させた実験結果を  $k^{-1}$  と  $V_m$  との関係に整理して Fig. 7 に示す。  $k^{-1}$  と  $V_m$  はよい直線関係を示し、(11)式の関係満足している。

反応が同様に見掛け上メタル側 Si の物質移動律速として扱われる場合、スラグ量の変化は実験結果に影響を及ぼさないことが推察される。  $[\%Si]_0 \approx 0.1$ 、初期メタル量約 200 g として、初期スラグ量を変化させた実験結果の例を Fig. 8 に示す。  $(\%FeO)_0 \approx 7$  と 12 の場合である。 Fig. 8 に見られるように、初期スラグ量の変化は実験結果に影響を及ぼさないことがわかる。

以上の検討に基づき、反応界面積  $A$  をるつばら断面積に等しいと仮定して、(10)式によりメタル側 Si の物質

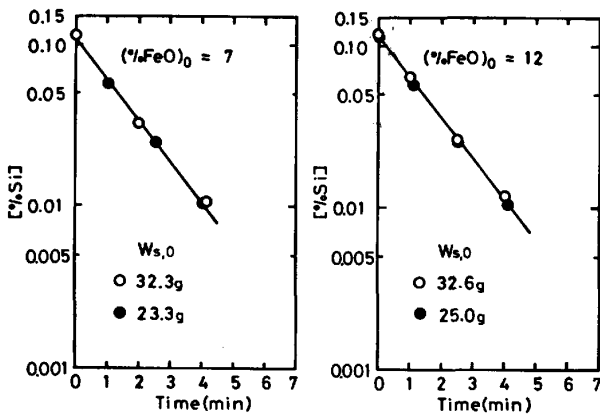


Fig. 8. Relation between log [%Si] and time for different initial slag volumes.

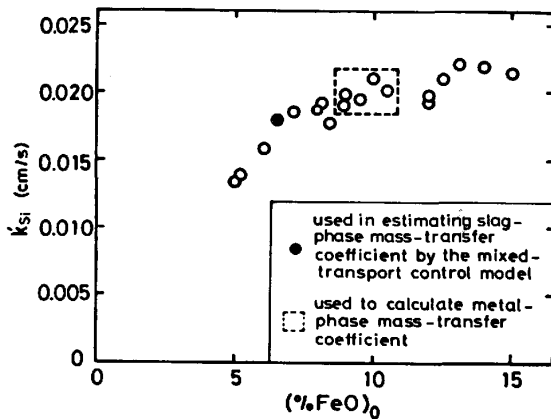


Fig. 9. Observed  $k'_{Si}$  at various initial FeO concentrations.

移動係数を求めた。ただし、ここで求めた物質移動係数は見掛け上のものであり、ここでは  $k'_{Si}$  として、(10) 式の真の物質移動係数  $k_{Si}$  と区別する。Fig. 9 に  $k'_{Si}$  と  $(\%FeO)_0$  の関係を示す。図中 ● の点と、点線で囲った幾つかの点については、3.3 で述べる。  $(\%FeO)_0$  が約 5% から 9% の範囲では、  $(\%FeO)_0$  の増加に伴って  $k'_{Si}$  は増加する。一方、  $(\%FeO)_0$  が約 9% 以上の範囲では、  $k'_{Si}$  は近似的に FeO 濃度に無関係に一定の値をとるとみなすことができる<sup>†2</sup>。

### 3.3 物質移動のモデルと反応の律速段階

3.2 で述べたように、本研究の反応は見掛け上メタル側 Si の物質移動律速の式で整理できた。特に、Fig. 9 に見られるように、  $(\%FeO)_0 \geq 9$  の範囲では  $k'_{Si}$  はほぼ一定であり、実際にメタル側 Si の物質移動が律速段階であると推定される。一方、  $(\%FeO)_0$  がより低い範囲では、メタル側 Si の物質移動のほかスラグ側 FeO の物質移動も反応の律速段階となつていることが考えら

れる。

この点を考慮して、反応系の律速機構について以下に述べる物質移動モデルによる検討を行つた。

各成分濃度の経時変化は(2)~(5)式の数式、(6)、(7)式及び成分濃度間の物質収支による関係を組み合わせ、メタル側 Si の界面濃度を求め、速度式の数値積分法によつて行うことにより得られる。

ここで、(4)式で表される  $SiO_2$  の物質移動については、スラグ中の  $SiO_2$  が約 50% 程度と高いことから  $C_{SiO_2,i} \approx C_{SiO_2}$  として、物質収支による濃度変化のみを考慮することとした。また、Fe の物質移動については、反応の平衡定数が大きいと考えられることからメタル側界面近傍で Fe の濃度勾配は存在するものの、律速段階とはならないと考えられる。

メタル側 Si の物質移動係数については実験データのばらつきを考慮して、Fig. 9 に点線で囲つて示した  $(\%FeO)_0 = 9 \sim 10.5$  における  $k'_{Si}$  の平均値をとり、  $k_{Si} = 0.020$  cm/s とした<sup>†3</sup>。また、メタル側の物質移動係数について近似的に  $k_{Fe} = k_{Si}$  とおいた。残るスラグ側 FeO の物質移動係数と平衡定数の値は、これらをパラメータとして [%Si] の経時変化を計算し、Fig. 9 に ● で示され FeO の物質移動の影響の良く現れていると考えられる  $(\%FeO)_0 = 6.5$  における実験結果<sup>†4</sup> に当てはめることにより評価した。計算では分析試料の採取によるスラグ、メタル量の減量を考慮し、反応の進行に伴うスラグの重量変化は小さいと考慮して無視した。計算の結果、  $k_{FeO} = 0.005$  cm/s、  $K^* = 1300$

Fig. 10 にこれらの値を用いた [%Si] の経時変化の計算値と実測値の比較を上記  $(\%FeO)_0 = 6.5$  の場合について示す。計算値は実測値と良く一致している。

Fig. 11 に [%Si]<sub>0</sub> = 0.1 とし、  $(\%FeO)_0 = 5 \sim 15$  の範囲で、メタル側 Si とスラグ側 FeO の混合物質移動律速を仮定して求めた Si の見掛けの物質移動係数の計算値  $k'_{Si,cal}$  を示した<sup>†5</sup>。メタル量、スラグ量はそれぞれ 200 g、33 g 一定の条件である。計算結果は定性的に

<sup>†3</sup>  $(\%FeO)_0 = 9 \sim 10.5$  のデータは  $k'_{Si}$  のばらつきを与える要因による影響が少ないものと考えられる。

<sup>†4</sup> この実験結果は、  $k'_{Si}$  が  $(\%FeO)_0$  に伴つて変化する  $(\%FeO)_0 = 5 \sim 9$  の中間の  $(\%FeO)_0$  における実験結果であり、分析データも良くそろつているため、代表的な結果として選ぶのに最適であると考えられた。

<sup>†5</sup> Si のほか FeO の物質移動が影響する場合、時間により変化しない一定の値を持つ  $k'_{Si}$  は厳密には規定されないため、ここでは計算による  $k'_{Si}$  の時間平均値を求めて  $k'_{Si,cal}$  とした。

<sup>†6</sup> Fig. 11 はメタル量、スラグ量を一定とした計算であるため、Fig. 9 の実験結果と厳密に比較することはできない。

<sup>†2</sup> Fig. 9 において、FeO 濃度の高いところでデータのばらつきが FeO 濃度の低いところと比べてやや大きいことが認められる。この点に関しては、今後の検討が必要である。

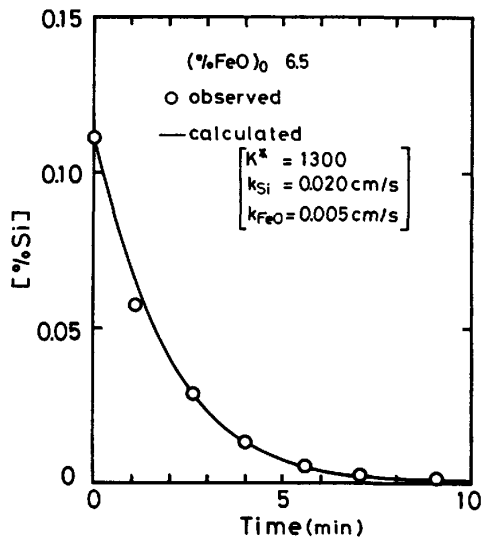


Fig. 10. Comparison of [%Si]-time relation between observation and calculation by the mixed-transport model at  $(\%FeO)_0 = 6.5$ .

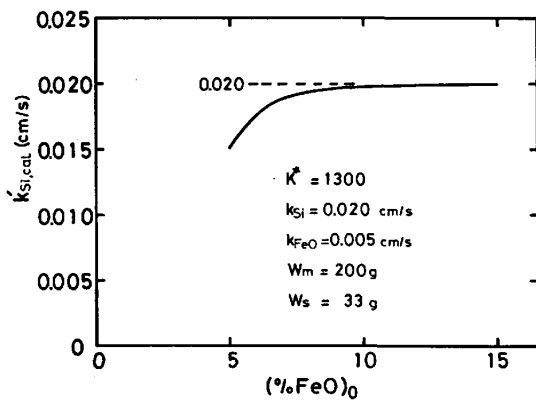


Fig. 11. Change of calculated  $k'_{Si}$  plotted against initial FeO content.

は Fig. 9 の実験結果と良く一致しており<sup>†6</sup>,  $(\%FeO)_0$  約9以上では  $k'_{Si,cal.}$  は一定で、それ以下では  $(\%FeO)_0$  の減少とともに  $k'_{Si,cal.}$  が減少している。このような、実験とモデル計算の結果の一致から、先に述べた律速段階についての推論は妥当なものであると考えられる。

### 3.4 $k'_{Si}$ の攪拌条件による変化

以上のように、本研究の結果は物質移動モデルにより整理されたが、この点をさらに、メタル側 Si 物質移動律速の場合について実験的に検討した。

Fig. 12 に、 $(\%FeO)_0 = 9$ ,  $[\%Si]_0 = 0.1$  の初濃度条件の下で、攪拌棒の回転数  $R$  を 70~400 rpm と変化させて、スラグ-メタル浴の攪拌条件と  $k'_{Si}$  の関係を調べた実験の結果を示す。図中○, ●が本研究の結果である。○はスラグ-メタル両相を攪拌した場合、●はスラグ相(厚さ 12 mm)のみを攪拌した場合の結果を表す。図中

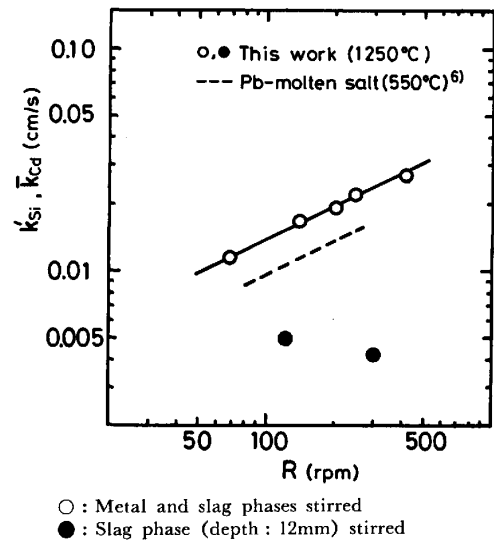


Fig. 12. Effect of stirring on apparent mass-transfer coefficients.

に、比較のため、MORI, HATANAKA, OHNO<sup>6)</sup> の機械的攪拌条件下での Pb-熔融塩系におけるメタル側 Cd の見掛けの物質移動係数  $\bar{k}_{Cd}$  の実測値(メタル側物質移動律速条件下)を破線で示した。

本研究の反応において、スラグ-メタル両相を攪拌した時(○),  $k'_{Si}$  は  $10^{-2}$  cm/s のオーダーであり、 $k'_{Si} \propto R^{1/2}$  の関係が成立している。これは、破線の MORI et al. の結果と定性的に一致している。一方、スラグ相のみの攪拌の場合(●),  $k'_{Si} = 4 \sim 5 \times 10^{-3}$  cm/s と小さく、 $R$  による変化も見られない。このことは、反応がメタル側 Si の物質移動により律速されることを明らかに示している。

以上の考察のとおり、本研究の反応系は律速段階が明確にされた。これにより、本反応系をスラグ-溶鉄間反応速度と攪拌の関係を検討するためのモデル反応系として確立することができた<sup>†7</sup>。

## 4. 結 言

実験温度 1250°C において、溶銅中 Si 初濃度約 0.1% のメタルと、 $Li_2O-SiO_2-Al_2O_3$  系を基本とした FeO 初濃度 5~15% のスラグの間で Si 酸化反応の速度論的実験を行い、以下の結果が得られた。

(1) スラグ中 FeO 初濃度が約 5~9% の範囲ではスラグ側 FeO とメタル側 Si の物質移動が、約 9% 以上ではメタル側 Si の物質移動が律速段階である。

(2) 攪拌棒の回転による一定の機械的攪拌条件の下

<sup>†7</sup> なお、本研究のスラグ-メタル反応は複雑な同時反応である溶鉄脱珪反応とは反応機構が異なるため、本研究の結果は単純には溶鉄脱珪反応に適用されない。

では (回転数: 200 rpm), 実験と物質移動モデルによる理論的検討から, 物質移動係数として  $k_{Si}=0.020$  cm/s,  $k_{FeO}=0.005$  cm/s が得られた.

(3) 本研究の反応系を, スラッグ-メタル間反応速度に及ぼす攪拌の影響を検討するためのモデル系として確立することができた.

本研究における理論計算には名古屋大学大型計算機センターを利用した. また本研究の研究費の一部は文部省科学研究費奨励研究A (昭和 56 年度) の交付を受けた. 記して感謝の意を表す.

#### 文 献

- 1) J. RAGUIN and L. VINTROU: Rev. Mét., 59 (1962), p. 9
- 2) P. PATEL, M. G. FROHBERG and D. PAPAMANTELOS: Trans. Metall. Soc. AIME (1969) 245, p. 855
- 3) K. N. SUBRAMANIAN and F. D. RICHARDSON: JISI, 206 (1968), p. 576
- 4) W. F. PORTER, F. D. RICHARDSON and K. N.

SUBRAMANIAN: Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy, ed. by A. W. D. HILLS (1967), p. 79 [The Institution of Mining and Metallurgy]

- 5) D. G. C. ROBERTSON and B. B. STAPLES: Process Engineering of Pyrometallurgy, ed. by M. J. JONES (1974), p. 51 [The Institution of Mining and Metallurgy]
- 6) K. MORI, T. HATANAKA and Y. OHNO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 401
- 7) J. K. BRIMACOMBE and F. D. RICHARDSON: Trans. Inst. Min. Met. [C], 82 (1973), C63
- 8) F. D. RICHARDSON, D. G. C. ROBERTSON and B. B. STAPLES: Proceedings Darken Conference on Physical Chemistry in Metallurgy (1976), p. 25 [United States Steel Corporation Research Laboratory]
- 9) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I (1960) [Addison-Wesley]
- 10) Y. BOTTINGA and D. F. WEILL: Amer. J. Sci., 269 (1970), p. 169