

© 1988 ISIJ

# FeO を含有するスラグによる高炭素濃度溶鉄中 シリコンの酸化反応

論文

潘 偉\*・佐野正道\*<sup>2</sup>・平沢政広\*<sup>2</sup>・森 一美\*<sup>2</sup>

## Oxidation Reaction of Silicon in Molten Iron of High Carbon Concentration by FeO Containing Slag

Wei PAN, Masamichi SANO, Masahiro HIRASAWA and Kazumi MORI

### Synopsis :

The rate of oxidation reaction of silicon between Fe-4.4%C-Si melt and Li<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slag has been investigated under the condition of mechanical stirring at 1 300°C. The initial concentrations of FeO in slag, (%FeO)<sub>0</sub>, and silicon in metal, [%Si]<sub>0</sub>, were 2.5~30 and 0.008~0.1, respectively. The rotating speed of the stirrer was 50~400 rpm.

The activity of silica,  $a_{\text{SiO}_2}$ , in the slag has also been determined experimentally by measuring the concentration of Si in carbon saturated iron equilibrated with SiO<sub>2</sub> in Li<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> slag at  $P_{\text{CO}} = 1$  atm and 1 300°C.

In the explored concentration range of FeO in the slag, the apparent metal-side mass transfer coefficient of Si,  $k'_{\text{Si}}$ , increases with increasing (%FeO)<sub>0</sub>, while  $k'_{\text{Si}}$  does not change much with varying [%Si]<sub>0</sub>. It is found that  $k'_{\text{Si}}$  increases approximately in proportion to the 1/3 power of the rotating speed of the stirrer, but the effect of mechanical stirring on the mass transfer of FeO in the slag is negligible except at lower (%FeO). A mathematical model describing the simultaneous reactions of Si, C and FeO is developed. The reaction mechanism of the present slag-metal reactions is explained with the aid of the mathematical model.

**Key words :** slag-metal reaction ; oxidation reaction ; hot metal treatment ; mass transfer ; mechanical stirring ; desilicization.

## 1. 緒 言

スラグ中 FeO による高炭素濃度溶鉄中の Si の酸化反応は C の同時酸化を伴うため、その反応機構は複雑である。この反応系は、溶鉄の脱珪処理とも関連しており、反応機構の理論的解明が望まれている。成田ら<sup>1)</sup>は、スラグ中 FeO 濃度およびメタル中 Si 濃度が高く、誘導攪拌を抑制した条件下で溶鉄の脱珪速度を測定し、脱珪反応機構を調べている。OHGUCHI, ROBERTSON ら<sup>2)</sup>は酸化鉄を含むスラグによる溶鉄中の各種不純物の除去速度について実験および多成分系競合反応モデルに基づいて検討している。

本研究においては、比較的 low Si, low FeO 濃度において、機械攪拌の条件下で Li<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中の FeO による高炭素濃度溶鉄中の Si の酸化反応速度を測定し、Si, FeO 各初濃度および機械攪拌の影響を調べた。なお、本スラグ系は低融点で、副反応を伴わないため、反応機構の解明を目的とする基礎研究には好適である。

さらにスラグ中 FeO によるメタル中 Si, C の同時酸化反応モデルによる計算結果と実験結果を比較し、低 Si 濃度域における Si の酸化反応機構を検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 平衡実験

Li<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中の FeO による溶鉄中 Si の酸化反応の速度論的解析を行う際に、スラグ中 SiO<sub>2</sub> の活量が必要になるが、その測定はこれまでに全く行われていないため、最初に平衡実験を行った。

#### 2.1.1 実験装置

加熱炉としては 5.5 kW の SiC 抵抗炉を用いた。実験では、ムライト製反応管 (39 φ×33 φ×805 mm) 中央部の均熱帯に黒鉛るつぼ (15 φ×12 φ×30 mm) を Mo 線で吊した。るつぼ直上にはアルミナ製ランス (15 φ×10 φmm) をセットした。測温はるつぼ横の Pt-Pt・13% Rh 熱電対により行った。実験終了後試料を急冷するため、反応管下部には水冷銅フランジを設置した。

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 1 月 7 日受付 (Received Jan. 7, 1987)

\* 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University)

\*<sup>2</sup> 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

### 2.1.2 スラグとメタルの調製

実験に用いたスラグは、 $\text{Li}_2\text{O}$  20.5%,  $\text{CaO}$  38.4%,  $\text{SiO}_2$  41.1%, (モル比では 1:1:1) の組成の高塩基度低融点スラグである。このスラグは、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  $\text{CaCO}_3$  を混合し、アルミナるつぼ中で予備溶解した後、銅製の鋳型に鋳込んで調製した。

メタル試料は、高周波誘導炉を用いて Ar 雰囲気下で黒鉛るつぼ中に電解鉄を溶解し、 $1300^\circ\text{C}$  において Fe-Si 合金を添加して所定の Si 濃度に調製した炭素飽和 Fe-C-Si 合金である。

### 2.1.3 実験方法

Ar 雰囲気下 (ガス流量  $800\text{ cm}^3/\text{min}$ ) で昇温し、 $1290^\circ\text{C}$  で Ar を CO (ガス流量  $300\text{ cm}^3/\text{min}$ ) に切り換え、メタル (2 g), スラグ (4 g) を装入した黒鉛るつぼを反応管下部から均熱帯へ徐々に引き上げる。均熱帯温度を  $1300^\circ\text{C}$  に保ち、所定の反応時間後、CO 雰囲気下で試料を反応管下部の水冷銅フランジまで約 10 s で下げて急冷する。冷却後メタルとスラグを分離し、メタル中 Si 濃度をモリブデンブルー吸光光度法により分析した。なお、スラグ量はメタル量に比較して多く、Si 初濃度が平衡 Si 濃度に近い場合にはスラグ中  $\text{SiO}_2$  の濃度変化を無視できるため、スラグ中  $\text{SiO}_2$  の分析は行わなかった。

## 2.2 速度実験

### 2.2.1 実験装置

実験装置を Fig. 1 に示す。実験には 5 kW の SiC 抵抗炉を用いた。ムライト製反応管 ( $60\phi \times 52\phi \times 800\text{ mm}$ ) 内にアルミナるつぼ ( $48\phi \times 40\phi \times 250\text{ mm}$ ) を置き、測温はるつぼ底部に挿入した Pt-Pt-13%Rh 熱電対により行った。スラグ・メタル相の攪拌は、Fig. 1 に示したように偏芯アルミナ攪拌棒の回転により行った<sup>3)</sup>。攪拌棒はるつぼ底から 8 mm の位置まで浸漬した。攪拌回転数は主として 200 rpm とし、一部の実験では 50~400 rpm の範囲で変化させた。

### 2.2.2 スラグとメタルの調製

スラグは、前述の平衡実験と同じ組成の  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  系スラグを基本スラグとし、これに反応成分として FeO を添加したものである。FeO は試薬から調製した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に電解鉄粉を混合し、Ar 雰囲気下で純鉄るつぼ中で溶解し、急冷粉碎したものである。メタル試料は、Ar 雰囲気下で黒鉛るつぼ中に電解鉄を溶解して作成した炭素濃度約 4.4% の Fe-C 合金で、反応実験開始直前に Fe-Si (約 8%) 合金を添加してメタル中 Si 濃度を調製した。

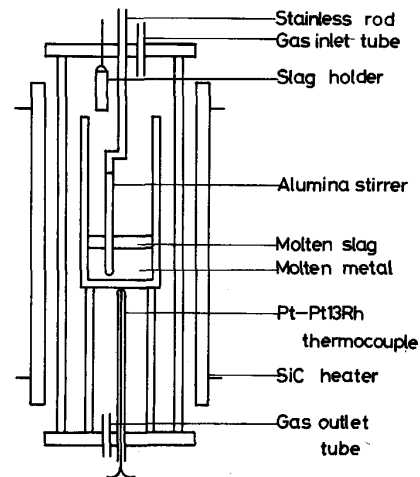


Fig. 1. Experimental apparatus.

### 2.2.3 実験方法

実験に用いたメタルは、Fe-C-Si 合金 300 g で、Si 初濃度は 0.008~0.1% の範囲で変化させた。初期スラグは、基本スラグ 30 g 一定とし、これに FeO 初濃度が 2.5~30% になるように FeO を添加したものである。実験温度は  $1300^\circ\text{C}$  とした。

Ar 雰囲気下でアルミナるつぼ中に Fe-C-Si 合金を溶解後、Ar- $\text{H}_2$  に切り換えて 15~20 min 吹き付けた後、ガスを再び Ar とし、5 min 後に基本スラグを溶融合金上に添加して溶解する。炉内温度が  $1300^\circ\text{C}$  一定となった後、所定量の FeO と少量の基本スラグの混合粉末を迅速にるつぼ中に添加し、同時に攪拌を開始する。この時を反応開始点とする。溶鉄、スラグ試料の採取は適当な時間間隔で、おのおの石英管による吸い上げ、ニッケル棒への凝固付着により行った。なお、初期 Si 濃度 [%Si]<sub>0</sub> は、FeO 投入直前にメタル試料を採取し、分析して決定した。

Fe-C-Si 合金中の Si の分析はモリブデンブルー吸光光度法により行い、スラグ中 FeO の分析は、 $\text{Br}_2$ -メタノール溶液によりスラグ中の微量の金属鉄を溶解除去した後ロダンナトリウム吸光光度法により行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 スラグ-炭素飽和溶鉄間の平衡 Si 濃度

平衡実験におけるメタル中 Si 濃度 [%Si] の変化と反応時間の関係を Fig. 2 に示す。本反応系は平衡に到達するまでかなり長時間を要するので、メタル中初期 Si 濃度 [%Si]<sub>0</sub> を種々変化させて実験を行った。[%Si] が平衡濃度 [%Si]<sub>e</sub> に近く、あまり変化しない実験より得られた最終の [%Si] を平均して [%Si]<sub>e</sub> を求めた。

Fig. 2 において矢印で示した○印は [%Si]<sub>e</sub> の決定に用いた [%Si] の最終濃度である。これより, P<sub>CO</sub>=1 atm, 1300°C における炭素飽和溶鉄と Li<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> スラグ間の [%Si]<sub>e</sub> としてつぎの値が得られる。

$$[\%Si]_e = (3.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$$

### 3.2 スラグ中 FeO による Si の酸化反応速度

#### 3.2.1 FeO 初濃度 (%FeO)<sub>0</sub> の影響

Fig. 3 には, メタル中 Si 初濃度 [%Si]<sub>0</sub> を約 0.07 一定とし, (%FeO)<sub>0</sub> を 10~27.5% の間で変化させた場合のメタル中 Si, C, スラグ中 FeO の各濃度の経時変化を示す。図より, [%Si] の対数と反応時間 *t* の

関係は最初直線で表されるが, 時間の経過とともに直線からずれることがわかる。( %FeO)<sub>0</sub> が大きいほど log[%Si] と *t* の関係の直線部分が長くなる。また, (%FeO)<sub>0</sub> が小さいほど, Si の酸化速度がより大きい [%Si] で小さくなる。

Si の酸化反応と同時に C の酸化反応も起こる。C の酸化速度も最初大きい, 時間の経過とともに小さくなる。また, (%FeO)<sub>0</sub> が高いほど C の酸化速度は大きい。これらの酸化反応に伴って, (%FeO) が減少するが, その減少速度は時間とともに小さくなる。

#### 3.2.2 Si 初濃度 [%Si]<sub>0</sub> の影響

Fig. 4 は, (%FeO)<sub>0</sub> を約 20% 一定として, [%Si]<sub>0</sub> を 0.008~0.1% の間で変化させたときの [%Si] の経時変化である。図より, 実験開始後の約 2 min においては [%Si] の対数と *t* の関係における直線部分の勾配が

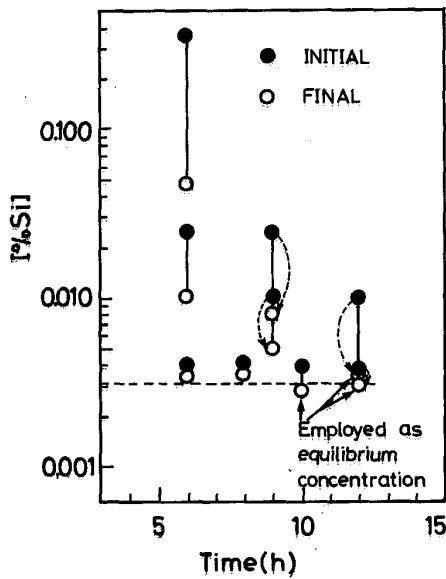


Fig. 2. Initial and final Si concentrations in the metal in equilibrium experiments.

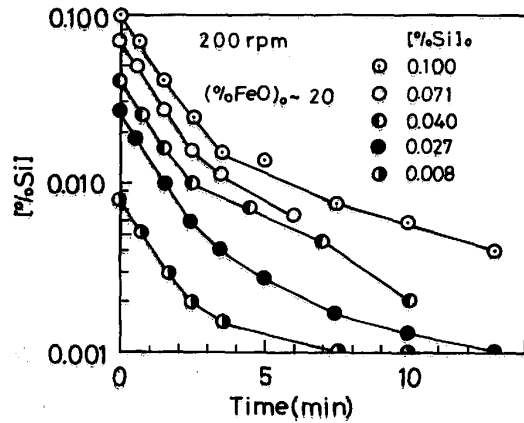


Fig. 4. Changes in [%Si] with time for various [%Si]<sub>0</sub>.

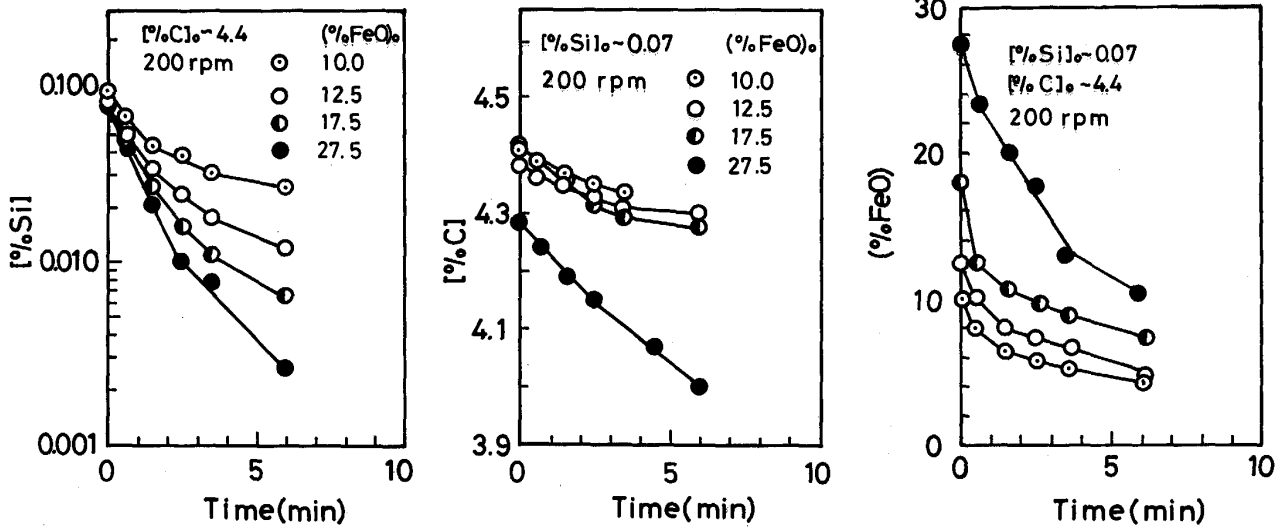


Fig. 3. Changes in [%Si], [%C] and (%FeO) with time for initial Si concentration [%Si]<sub>0</sub> ≈ 0.07 and various initial FeO concentrations (%FeO)<sub>0</sub>.

[%Si]<sub>0</sub> によつてあまり変わらないことがわかる。また、[%Si]<sub>0</sub> が小さいときには、短時間で [%Si] は C 飽和、P<sub>CO</sub>=1 atm における平衡 Si 濃度以下の低い濃度まで減少する。一方、[%Si]<sub>0</sub> が大きいときには、Si 濃度の減少が比較的高い Si 濃度で非常に遅くなる。

3.2.3 機械攪拌の影響

Fig. 5 はアルミナ攪拌棒の回転数を変化させた場合の (%FeO)/(%FeO)<sub>0</sub> の経時変化である。図よりスラグ中 FeO の還元速度に対する機械攪拌の影響は反応開始後の最初の 5 min ではほとんどないことがわかる。それ以後、機械攪拌の影響が現れ、FeO の還元速度は攪拌回転数の減少とともに若干小さくなる傾向がみられる。なお、後述するように、メタル中 Si の酸化反応速度は攪拌回転数とともに増加する (図省略)。

3.3 メタル中 Si のみかけの物質移動係数

メタル中 Si の物質移動速度  $\dot{n}_{Si}$  は次式で表される。

$$\dot{n}_{Si} = k_{Si}A(C_{Si} - C_{Si,i}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $k_{Si}$  は Si のメタル側物質移動係数、 $A$  は反応界面積、 $C_{Si}$  と  $C_{Si,i}$  はメタル本体、スラグ-メタル界面における Si 濃度である。 $C_{Si,i}$  が不明なため、 $C_{Si,i} = 0$  として、次式により Si のみかけの物質移動係数  $k'_{Si}$  を定義する。

$$\dot{n} = -V_m \frac{dC_{Si}}{dt} = k'_{Si}AC_{Si} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $t$  は時間、 $V_m$  はメタル体積である。(2)式を積分し、Si 濃度を質量 % ([%Si]) で表すと、次式になる。

$$\ln([\%Si]/[\%Si]_0) = -k'_{Si}At/V_m \dots\dots (3)$$

ここで、[%Si]<sub>0</sub> は Si の初濃度である。また、 $A$  はるつば断面積とする。

Fig. 6 には、log [%Si] と  $t$  の関係の直線部分から

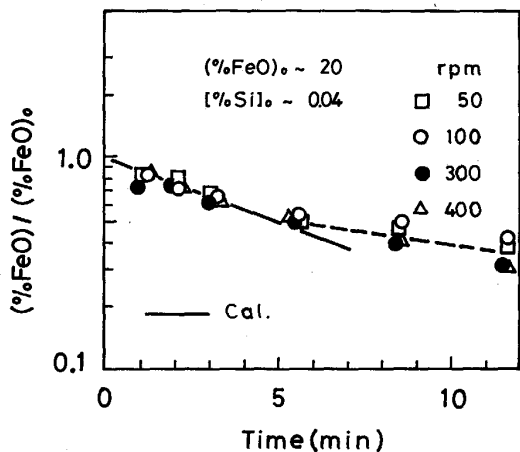


Fig. 5. Effect of mechanical stirring on changes in (%FeO) with time.

(3)式を用いて求めた  $k'_{Si}$  と (%FeO)<sub>0</sub> の関係を示す†。Fig. 6 における [%Si]<sub>0</sub> は約 0.04 で、攪拌回転数は 200 rpm 一定とし、(%FeO)<sub>0</sub> を 2.5~30% の間で変化させた。図中の縦線は直線部分の勾配のばらつきを示す。Fig. 6 より、(%FeO)<sub>0</sub> の増加とともに  $k'_{Si}$  は大きくなることが明らかである。[%Si]<sub>0</sub>=0.07 の場合においてもほぼ同様な  $k'_{Si}$  と (%FeO)<sub>0</sub> の関係が得られ、 $k'_{Si}$  に対する [%Si]<sub>0</sub> の影響は大きくないことが確かめられた。

$k'_{Si}$  の [%Si]<sub>0</sub> に対する依存性をさらに詳細に調べるため、Fig. 7 には、(%FeO)<sub>0</sub> ≈ 20、攪拌回転数 200 rpm 一定とした場合の  $k'_{Si}$  と [%Si]<sub>0</sub> の関係を示す。図において、データのばらつきはあるが、[%Si]<sub>0</sub> = 0.03~0.07 において極大値を示す傾向がみられる。

Fig. 8 には、Fig. 3, 4 におけるような log [%Si] と  $t$  の関係より各時間における勾配を計算して求めた  $k'_{Si}$  を示す。横軸の ( $\overline{\%FeO}$ ) は勾配を計算した時間区分における平均の FeO 濃度である。実験条件としては、(%FeO)<sub>0</sub> は 10~27.5% の範囲で変化させた。図中の斜線(1)の部分は [%Si]<sub>0</sub> ≈ 0.07、斜線(2)の部分は [%Si]<sub>0</sub> ≈ 0.04 における実験より得られた  $k'_{Si}$  を示す。斜線(3)の部分は、(%FeO)<sub>0</sub> ≈ 20 一定として、[%Si]<sub>0</sub> を 0.008~0.1 の間で変化させた場合の  $k'_{Si}$  である。図から明らかかなように、 $k'_{Si}$  はスラグ中の FeO 濃度の減少とともに小さくなる。

Fig. 9 には、 $k'_{Si}$  と機械攪拌の回転数の関係を示す。図より、 $k'_{Si}$  は攪拌回転数とともに増加することがわかる。しかし、さきに報告した Cu 中 Si のみかけの物質移動係数の攪拌回転数に対する依存性<sup>3)</sup>と比較すると、本実験における  $k'_{Si}$  の攪拌回転数に対する依存性は明

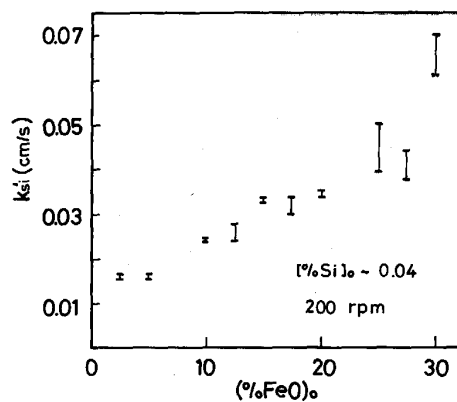


Fig. 6. Relationship between apparent mass transfer coefficient  $k'_{Si}$  and (%FeO)<sub>0</sub>.

†  $k'_{Si}$  は、Fig. 8 に示した実験値以外は、すべて log [%Si] と  $t$  の関係の初期の直線部分より求めた。

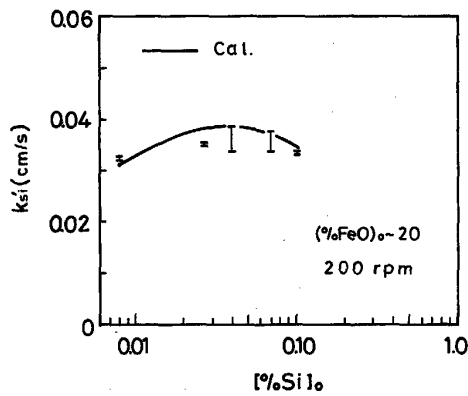


Fig. 7. Effect of [%Si]<sub>0</sub> on k'\_{Si}.

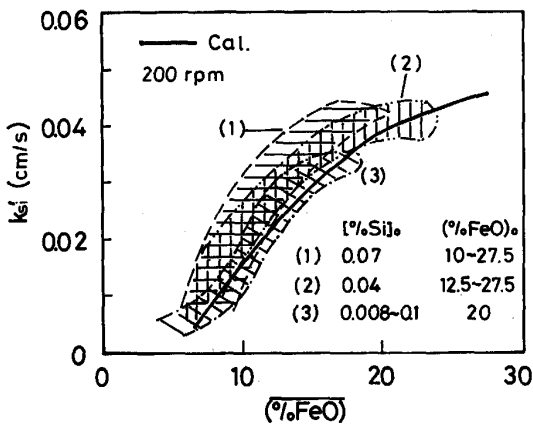


Fig. 8. Relationship between k'\_{Si} and (%FeO) averaged in the time range in which k'\_{Si} is calculated.

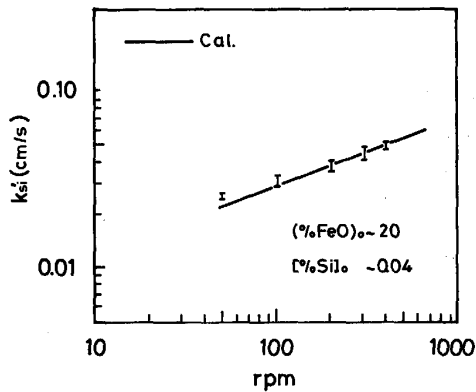


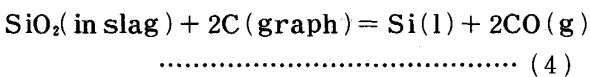
Fig. 9. Effect of mechanical stirring on k'\_{Si}.

らかに小さいことが注目される。

#### 4. 考 察

##### 4.1 スラグ中 SiO<sub>2</sub> の活量

平衡実験におけるスラグ-メタル間反応は次式により表される。



$$\Delta G^\circ = 713428 - 367.38T(\text{J})^{(4)(5)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$K = a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{CO}}^2 / (a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{C}}^2) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $a_j$  は  $j$  成分の活量である。本実験条件においては、 $a_{\text{C}}=1, P_{\text{CO}}=1$  である。メタル中 Si の活量  $a_{\text{Si}}$  は純粋液体を標準状態にとる。また、 $a_{\text{SiO}_2}$  は固体 SiO<sub>2</sub> を標準状態とする。

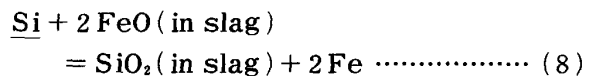
(5)式より、 $T=1573\text{ K}$  においては  $K=3.14 \times 10^{-5}$  となる。月橋ら<sup>6)</sup> が炭素飽和溶鉄について測定した Si の活量係数  $\gamma_{\text{Si}}=0.0025$  を用いて、 $[\% \text{Si}]_e=0.0031$  における  $a_{\text{Si}}$  を求め、(6)式に代入することにより  $a_{\text{SiO}_2}=4.2 \times 10^{-3}$  が得られる。

本実験の Li<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中の  $a_{\text{SiO}_2}$  に関する測定は他に全くないため、他のスラグ系の  $a_{\text{SiO}_2}$  と比較する。一例として、本スラグ系と同じ塩基度 ( $=N_{\text{CaO}} + N_{\text{Li}_2\text{O}}/N_{\text{SiO}_2}$ ,  $N_i$ :モル分率) における CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中の  $a_{\text{SiO}_2}$  は  $1.6 \times 10^{-3}$  (1600°C),  $1.2 \times 10^{-3}$  (1700°C) であり<sup>7)</sup>、本スラグ系の  $a_{\text{SiO}_2}$  にかなり近いことがわかる。

##### 4.2 スラグ中 FeO による高炭素濃度溶鉄中 Si の酸化反応モデル

###### 4.2.1 反応モデル

本実験条件においては、メタル中 Si 濃度が低く、C 濃度は非常に高い。このため、3.2.1 に示したように、Si と C の酸化反応が同時におこる。また、メタル中 Si のみかけの物質移動係数がスラグ中 FeO の濃度とともに増加することにより、Si の酸化反応速度がスラグ中 FeO の物質移動によつて影響を受けることがわかる。以上より、Si の酸化反応モデルにおいては、(8), (9) 式に示すように Si とともに C の酸化反応を考慮する必要がある。



Si の酸化速度は、界面における化学反応速度が十分大きいと考えられるため、物質移動によつて律速されるものとする。一方、スラグ中 FeO によるメタル中 C の酸化速度は、界面において CO 気泡の生成を伴うため非常に複雑であり、多くの反応モデルが提案されている<sup>8)~11)</sup>。ここでは最近報告されている SOMMERVILLE らの研究<sup>10)11)</sup> を参考にして一つのモデルとして、簡単に C の酸化速度は界面の FeO 濃度 (%FeO)<sub>i</sub> に比例するものとする。また、(%FeO)<sub>i</sub> の変化により界面における気泡の生成状態も変化するため、C 濃度の経時変化の実験値と計算値が一致するようにみかけの化学反応速度定数を経時的に変化させた。

以上より、メタル中 Si, スラグ中 FeO の物質移動速度、スラグ-メタル界面における C の酸化速度をつぎの (10), (11), (12) 式により表す。

$$J_{Si} = \alpha_{Si} \{ [\%Si] - [\%Si]_i \} \\ = -\alpha_{SiO_2} \{ (\%SiO_2) - (\%SiO_2)_i \} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$J_{FeO} = \alpha_{FeO} \{ (\%FeO) - (\%FeO)_i \} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$J_C = \beta_C (\%FeO)_i \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 $J_j$  はモル流束、添え字  $j$  は  $j$  成分、 $i$  は界面を表す。また、 $\alpha_j$  は次式により与えられる。

$$\alpha_j = k_j \rho / 100 M_j \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 $k_j$  は物質移動係数、 $\rho$  はメタルまたはスラグ密度、 $M_j$  は分子 (または原子) 量である。 $\beta_C$  は C のみかけの酸化反応速度定数である。

各成分の流束の間には、定常進行の条件下ではつぎの関係がある。

$$2 J_{Si} + J_C = J_{FeO} \quad \dots\dots\dots (14)$$

(8) 式の平衡定数  $K'$  は、質量%を用いて次式で表す。

$$K' = (\%SiO_2)_i / ([\%Si]_i (\%FeO)_i) \quad \dots\dots\dots (15)$$

$\alpha_{Fe} = 0.66^{12)}$ 、本実験で用いたスラグについて当研究室で固体電解質を用いて測定した FeO の活量定数  $\gamma_{FeO} = 3.2$ 、および前述の平衡実験より求めた  $SiO_2$  の活量係数  $\gamma_{SiO_2} = 0.013$  を使用すると、次式が得られる<sup>12)</sup>。

$$K' = 2.6 \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (16)$$

メタル、スラグ中の各成分の濃度変化はつぎのように表される。

$$-\frac{d[\%X]}{dt} = \frac{100M_x A}{\rho_m V_m} J_x \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$-\frac{d[\%Y]}{dt} = \frac{100M_y A}{\rho_s V_s} J_y \quad \dots\dots\dots (18)$$

ここで、添え字  $m, s$  はメタル、スラグを表す。

#### 4.2.2 計算方法およびパラメーターの決定

計算においては、物質移動係数  $k_{Si}$ ,  $k_{SiO_2}$ ,  $k_{FeO}$ 、および C のみかけの酸化反応速度定数  $\beta_C$  はパラメーターとして与え、(10), (14), (15) 式の関係満足するように各界面濃度 ( $[\%Si]_i$ ,  $(\%SiO_2)_i$ ,  $(\%FeO)_i$ ) を二分法により決定した。この各界面濃度を用いて流束を求め、(17), (18) 式に代入してメタル、スラグ中の各反応成分の濃度の経時変化を計算した。なお、計算における時間区分は 1 s とした。

$[\%Si]$ ,  $[\%C]$ ,  $(\%FeO)$  の経時変化について計算結果を実験結果と比較検討し、試行錯誤法により  $k_{Si}$ ,  $k_{FeO}$ ,  $k_{SiO_2}$  および  $\beta_C$  を決定した。これらの数値および

計算に用いた物性値などを Table 1 に示した。なお、 $\beta_C$  は反応開始より ~90 s までは一定の値とし、それ以後は前述したように経時的に変化させた。

### 4.3 反応モデルに基づく Si の酸化反応機構の考察

#### 4.3.1 FeO 初濃度 ( $\%FeO)_0$ の影響

Fig. 10 には、 $[\%Si]_0$  を約 0.07 一定として、 $(\%FeO)_0$  を 15~27.5% の間で変化させた場合におけるメタル中 Si, C, スラグ中 FeO の各濃度の経時変化について実験結果と計算結果の比較を示す。図より、実験結果と計算結果はほぼ一致し、本反応モデルにより Si, C の同時酸化をよく説明できることがわかる。

また、反応モデルにより計算した  $\log[\%Si]$  と  $t$  の関係を  $t < \sim 150$  s において直線近似し、その勾配より Si のみかけの物質移動係数  $k'_{Si}$  を求めて Fig. 8 に示した。 $k'_{Si}$  の計算値は実測値の下限に近いところにあるが、これは計算値の場合 ( $\%FeO$ ) として初濃度をとっているためである。図から、計算値と実測値はほぼ一致しているといえる。

(15) 式で表示される (8) 式の反応の平衡定数が  $2.6 \times 10^6$  と非常に大きいにもかかわらず、Si の酸化反応速度が ( $\%FeO$ ) に依存し、Si のメタル側物質移動のみによつて律速されるのではないことはつぎのように説明される。本反応系においては Si と C の同時酸化がおこるため、計算によると  $(\%FeO)_i$  は小さく、おおよそ  $10^{-2}$  のオーダーで、 $[\%Si]_i$  は  $[\%Si]$  に比較して無視しうるほど小さくはない。なお、 $(\%FeO)_0$  が大きい場合には、 $(\%FeO)_i$  が比較的に大きいので  $[\%Si]_i$  は小さくなり、短時間で  $[\%Si]$  が低濃度まで減少する。時間の経過とともに  $[\%Si]$  が減少するため、 $[\%Si]_i$  が減少し、 $(\%FeO)_i$  が若干増加する。しかし、 $[\%Si] - [\%Si]_i$  が小さくなるため、急激に Si の酸化速度は小さくなる。

#### 4.3.2 Si の初濃度の影響

Fig. 4 に示した  $[\%Si]_0$  を 0.008~0.1 の範囲で変化させた場合の  $[\%Si]$  の経時変化についても本反応モデルによる計算結果と実験結果を比較し、両者がよく一致することを確かめた (図省略)。4.3.1 と同様にして計算結果より求めた Si のみかけの物質移動係数  $k'_{Si}$  と  $[\%Si]_0$  の関数を Fig. 7 に実線で示した。前述のように、 $[\%Si]_0$  に対する  $k'_{Si}$  の依存性は小さいが、計算においても  $[\%Si]_0 = \sim 0.04$  で  $k'_{Si}$  が最大値をとることが図よりわかる。 $k'_{Si}$  に最大値が存在することは次のように説明される。 $k'_{Si}$  を求める場合には  $[\%Si]_i$  を無視しているが、 $[\%Si]_0$  が小さいときほど  $[\%Si]_i$  を無視することにより物質移動の推進力を大きく見積もるため  $k'_{Si}$  が小さくなる。一方、 $[\%Si]_0$  が大きい場合には、

<sup>12)</sup>  $K'$  を計算する際に (8) 式の標準自由エネルギー変化として鉄鋼便覧<sup>4)</sup> の値を用いた。厳密には  $K'$  はメタル中の C 濃度によつて変化するが、モデル計算に対する影響は小さいため、 $K' = 2.6 \times 10^6$  一定とした。

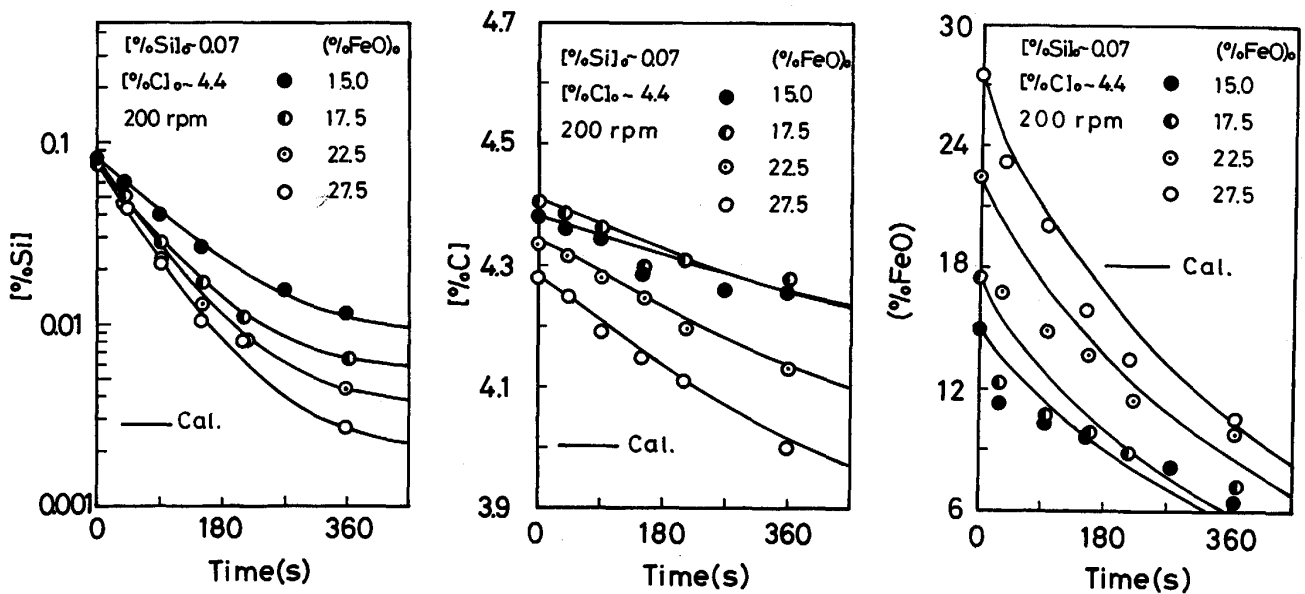


Fig. 10. Comparison of changes in [% Si], [% C], (% FeO) with time between experiments and calculations for various (% FeO)<sub>0</sub>.

Si の酸化反応により FeO がより多く還元されるため、(% FeO)<sub>i</sub> が減少し、[% Si]<sub>i</sub> が増加する。したがって、前と全く同じ理由により  $k'_{Si}$  が減少する。

4.3.3 機械攪拌の影響

Fig. 9 には、攪拌回転数を変化させた場合について反応モデルより計算した結果より  $k'_{Si}$  を求め、実線で示した。計算においては、攪拌回転数が 200 rpm 以外における物質移動係数はつぎの方法により決定した。森ら<sup>3)</sup> は本実験と同じ攪拌装置を用いて行ったスラグ中 FeO による Cu 中 Si の酸化反応実験により  $k'_{Si}$  が攪拌回転数の 1/2 乗に比例して増加することを明らかにしている。したがって、任意の攪拌回転数 R(rpm) におけるメタル側の Si の物質移動係数  $k_{Si,R}$  は次式により求められる。

$$(k_{Si,R} / k_{Si,200}) = (R / 200)^{1/2} \dots \dots \dots (25)$$

なお、スラグ中 FeO の物質移動係数は、機械攪拌の影響をあまり受けないので、Table 1 の値を用いた。

Fig. 9 から明らかなように、実験結果と計算結果はほぼ一致し、Si の酸化反応速度に対する機械攪拌の影響は本反応モデルによりよく説明できる。図において、 $k'_{Si}$  は攪拌回転数の約 1/3 乗に比例して増加し、前述の森ら<sup>3)</sup> の結果とは異なる。これは、スラグ中 FeO による Si の酸化反応速度が森ら<sup>3)</sup> の実験の場合にはメタル中 Si の物質移動律速であるのに対し、本実験の場合には C の酸化反応の影響を受けてメタル中 Si の物質移動とスラグ中 FeO の物質移動の混合律速であることによる。

Table 1. Mass transfer coefficients, apparent chemical reaction rate constant, physical properties and equilibrium constant.

$k_{Si}$	0.05 cm/s
$k_{SiO_2}$	0.02 cm/s
$k_{FeO}$	0.03 cm/s
$\beta_C$	0.0003 (initial), ~0.000039 (at 10 min)
	~0.000012 (at 15 min) mol/(%·cm <sup>2</sup> ·s)
$\rho_{Fe}$	6.99 g/cm <sup>3</sup>
$\rho_S$	2.45 g/cm <sup>3</sup>
K	2.6×10 <sup>6</sup>

Fig. 5 には、スラグ中 FeO の物質移動係数  $k_{FeO}$  が攪拌回転数によらず一定として Table 1 に示した値を用いて本反応モデルにより計算した FeO の経時変化を実線により示した。反応開始より約 5 min においては実験結果と計算結果はほぼ一致している。したがって、この期間においては C による FeO の還元によつて発生した CO 気泡による攪拌力が機械的な攪拌力より大きく、FeO の物質移動に対する機械攪拌の影響は小さいと考えられる。しかし、5 min 以後においては、CO 気泡の発生が少なくなり気泡による攪拌力が減少するため、FeO の還元速度に対する機械攪拌の影響が現れるようになる。

4.4 従来の研究との比較

成田ら<sup>1)</sup> は、スラグ (70~100 g) 中の FeO による溶鉄 (1.5~3 kg) の脱珪反応機構を、Si 初濃度 [% Si]<sub>0</sub> が 0.3~0.9, FeO 初濃度 (% FeO)<sub>0</sub> が 30~100 といずれも高濃度の場合について検討している。( % FeO ) が 40 以上においては、脱珪速度は溶鉄中の Si の物質移動によつて律速され、( % FeO ) が 40 以下においてはスラ

グ中の FeO の物質移動と溶鉄中の Si の物質移動の混合律速であり、この領域では脱珪速度が急激に減少することを示している。しかし、スラグ中 FeO の物質移動や脱炭反応の影響などについての定量的な検討は行われていない。

本実験結果によると、たとえば Fig. 3 に示したように、 $[\%Si]_0 \sim 0.07$ ,  $(\%FeO)_0 = 27.5$  の場合にはメタル中の Si 濃度を短時間で約 0.0015 まで下げることができる。すなわち、本実験条件下においても Si の酸化反応は C の酸化反応の影響を受け、スラグ中の FeO とメタル中の Si の物質移動によつて律速されるが、スラグ-メタル界面における FeO 濃度、すなわち界面酸素ポテンシャルを確保すれば、Si 濃度を非常に低くまで下げることができる。

溶鉄中の各種不純物元素の除去について OHGUCHI, ROBERTSON ら<sup>2)</sup> は競合反応モデルにより溶鉄の脱珪、脱炭、脱りん、脱硫の同時反応を解析し、実験結果と比較検討している。溶鉄中の Si 濃度が低いときには反応初期より脱りんが進行するが、Si 濃度が高くなると Si が優先酸化され、Si 濃度が低下した後に脱りんがおこることなどが示され、実験結果と傾向的に一致すると述べている。

しかし、OHGUCHI らのモデルを本実験に適用した場合、メタル側物質移動係数は 0.04 cm/s であるのに対して、スラグ側物質移動係数  $k_{FeO}$  は 0.02 cm/s と本実験の  $k_{FeO}$  ( $=0.003$  cm/s) より大きく、界面 FeO 濃度が比較的高いため、界面 Si 濃度が非常に低くなり、Si の酸化反応はメタル中の Si の物質移動律速になり、本実験結果を説明できない。

上述したように、酸化鉄を含むスラグと溶鉄間の反応系は多くの同時反応を伴い、またスラグ-メタル界面において CO 気泡生成がおこるため、この反応系の化学的、物理的現象は非常に複雑である。また、スラグ中の酸化鉄による溶鉄中 C の酸化反応の速度論的解明は十分にはなされていない。したがって、今後さらにこの方面の基礎的研究を進める必要があると考えられる。

## 5. 結 言

実験温度 1300°C において、炭素飽和溶鉄と Li<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ間の Si の平衡濃度の測定を行った。さらに同じ組成のスラグを基本スラグとして 2.5~30% の FeO を加えたスラグによる溶鉄(炭素濃度約 4.4%) 中 Si の酸化反応速度を機械攪拌の条件下で Si 初濃度  $[\%Si]_0 = 0.008 \sim 0.1$  の範囲で測定した。スラグ中 FeO によるメタル中 Si, C の同時酸化反応モデル

による計算結果と実験結果を比較検討し、両者がよく一致することを見だし、以下の結論を得た。

(1) 1300°C における Li<sub>2</sub>O 20.5% -CaO 38.4% -SiO<sub>2</sub> 41.1% スラグ中の SiO<sub>2</sub> の活量  $a_{SiO_2}$  として  $4.2 \times 10^{-3}$  を得た。

(2) 本実験条件範囲においては、メタル中 Si のみかけの物質移動係数  $k'_{Si}$  は FeO 初濃度  $(\%FeO)_0$  の増加とともに大きくなる。また、 $k'_{Si}$  の  $[\%Si]_0$  による変化は小さい。

(3) スラグ中 FeO 濃度が高い場合には  $[\%Si]$  が 0.001% 程度まで短時間で低下する。

(4) メタル中 Si の酸化反応速度は C の酸化反応の影響を受け、メタル中 Si の物質移動とスラグ中 FeO の物質移動の混合律速である。

(5) スラグ中 FeO 濃度が高い場合、スラグ-メタル界面において生成する CO 気泡によりスラグ相が強く攪拌されるため、スラグ中 FeO の物質移動に対する機械攪拌の影響はほとんどみられない。

本研究の遂行にあたり、試料の調整および分析について協力された名古屋大学工学部技官山田真志、酒井孝広氏に感謝いたします。本研究の研究費の一部は文部省科学研究費一般研究 B (昭和 59, 60, 61 年度) によつた。記して感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 勝田順一郎: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1722
- 2) S. OHGUCHI, D. G. C. ROBERTSON, B. DEO, P. GRIEVESON and J. H. E. JEFFES: *Ironmaking Steelmaking*, **11** (1984), p. 202
- 3) 森 一美, 平沢政広, 新見 元, 圃中朝夫: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1110
- 4) 第 3 版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 14 [丸善]
- 5) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCAACK: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed. (1979), p. 333 [Pergamon press]
- 6) 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 815
- 7) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAHRISHNA: *Thermochemistry for Steelmaking* (1963), p. 590, p. 592 [Addison-Wesley]
- 8) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), p. 1005
- 9) W. L. DAINES and R. D. PEHLKE: *Metall. Trans.*, **2** (1971), p. 1203
- 10) K. UPADHYA, I. D. SOMMERVILLE and P. GRIEVESON: *Ironmaking Steelmaking*, **1** (1980), p. 33
- 11) I. D. SOMMERVILLE, P. GRIEVESON and J. TAYLOR: *Ironmaking Steelmaking*, **7** (1980), p. 25
- 12) 的場幸雄, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1406