

© 1988 ISIJ

論文

炭素飽和溶鉄による $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系スラグ中の TiO_2 の還元速度

孫 海平*・篠崎信也*²・森 克巳*²・川合保治*³

Rate of Reduction of TiO_2 in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Slags by Carbon-saturated Iron Melt

Haiping SUN, Nobuya SHINOZAKI, Katsumi MORI and Yasuji KAWAI

Synopsis:

Reduction rate of TiO_2 in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ slags by carbon dissolved in iron melts was investigated at $1350^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ under argon atmosphere. It was found that the reduction of TiO_2 proceeded simultaneously with the reduction of SiO_2 and was promoted by the addition of silicon to the initial iron melts. For acid slags, the reduction rate of TiO_2 decreased with increasing ratio of CaO/SiO_2 , whereas it slightly increased for slags with $\text{CaO/SiO}_2 > 1$.

The kinetic analysis on the basis of the two film theory showed that the overall rate of transfer of Ti from slag to metal phases was controlled by the rate of chemical reactions at the interface for cases without silicon addition, but it was found that the resistance to transfer of TiO_2 in the diffusion boundary layer at slag could not be neglected when some amount of silicon was added to the metal.

Key words: kinetics; reduction of TiO_2 ; $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ slag; carbon saturated iron melt; Fe-Si-C melt; slag-metal reaction; ironmaking.

1. 緒 言

高炉炉内においては鉄鉱石中の酸化鉄の還元と同時に鉱石中の脈石成分の還元が副次的に進行するので、溶鉄中への種々の不純物の混入は避けられない。

不純物元素の一つである Ti の炉内での挙動の解明に関連して、平衡論的には、スラグ、メタル中の成分の熱力学的性質^{1)~3)}や、スラグ-メタル間の分配値³⁾⁴⁾についてはすでに若干の報告があるが、速度論的研究はほとんどみられない。

従来の研究^{3)~7)}によれば、実操業中のスラグ中の TiO_2 、 SiO_2 濃度とメタル中の Ti および Si 濃度間にはよい相関があることが知られており、スラグ-溶鉄間の Ti の移行反応の進行にはスラグ中に共存する SiO_2 の影響が予想された。

そこで、著者らは前報⁵⁾において、 SiO_2 を含まない $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系スラグからの TiO_2 の還元反応を調べ、総括反応速度に対するスラグ-メタル間の化学反応

速度の寄与が大きいことを示した。

本研究では、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系スラグを用い、 SiO_2 共存下での TiO_2 の還元挙動を調べ、 TiO_2 の還元反応速度に及ぼすスラグ組成、温度およびメタル中の Si の影響を明らかにした。

2. 実験装置及び実験方法

用いた実験装置は前報⁵⁾と同じもので、加熱には SiC 電気抵抗炉を用いた。約 0.2 kg の炭素飽和鉄を内径 0.03 m の黒鉛るつぼに入れ、反応管の均熱帯に設置する。黒鉛るつぼの直下に置かれた熱電対によつて実験温度を測定し、実験温度は PID 装置によつて $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 範囲内に制御した。Ar 気流中で実験温度まで昇温し、炭素飽和鉄を溶解したのち、あらかじめ溶製しておいたスラグ試料約 0.025 kg をメタル上に投入した。スラグが溶融した時を反応の開始点として以後 1 h ごとに石英管吸い上げ法により鉄試料を採取した。採取した試料は、Si は吸光光度法で、Ti は原子吸光光度法で分析した。

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 12 月 9 日受付 (Received Dec. 9, 1987)

* 九州大学大学院 (Graduate School, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

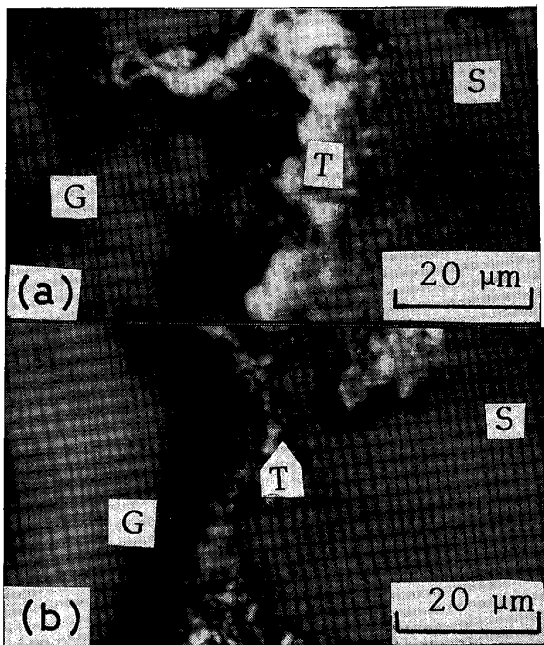
*² 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

*³ 新日本製鉄(株)第三技術研究所 工博 (R & D Laboratories-III, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Compositions of initial and metals, and parameters determined by the calculation.

Run No.	Temp. °C	Slag	c/s	Slag (mass%)				Metal (mass%)		k _{Ti}	k _{Si} (kg m ⁻² h ⁻¹)	k _{Si-Ti}	K' _{Si-Ti}	γ _{TiO₂}
				CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ti	Si					
B-1	1550	A	0.60	27.6	46.2	19.7	4.55	0.000	0.014	0.213	0.850	12.7	3.25	1.15
B-2	1550	B	0.83	33.6	40.6	20.3	4.60	0.001	0.002	0.295	0.445	18.5	3.65	1.48
B-3	1550	C	1.01	36.5	36.0	18.3	4.68	0.002	0.008	0.373	0.335	20.5	4.35	1.72
B-4	1550	D	1.42	42.4	29.8	19.6	4.67	0.002	0.008	0.435	0.277	32.9	4.58	2.06
B-5	1550	E	1.64	46.1	28.1	17.3	5.00	0.001	0.007	0.570	0.223	35.8	6.48	2.35
B-6*	1550	C	1.00	38.1	38.1	19.0	4.75	0.001	0.013	0.342	0.315	20.5	4.02	1.72
S-1	1550	C	1.02	36.9	36.1	19.1	4.97	0.003	0.191	0.373	0.335	21.8	5.56	1.72
S-2	1550	C	0.96	37.1	38.5	18.5	4.91	0.001	0.385	0.373	0.335	23.0	6.64	1.72
S-3	1550	C	0.96	37.1	38.5	18.5	4.91	0.001	0.470	0.373	0.335	23.7	6.94	1.72
S-4	1550	C	1.07	38.9	36.5	20.2	5.00	0.001	0.854	0.373	0.335	24.5	6.98	1.72
S-5	1550	E	1.75	45.7	26.1	19.8	4.46	0.001	0.410	0.570	0.223	35.8	6.78	2.35
T-1	1350	B	0.83	33.6	40.6	20.3	4.60	0.000	0.015	0.035	0.062	2.50	5.44	1.53
T-2	1450	B	0.80	33.4	41.7	18.5	5.27	0.003	0.001	0.190	0.200	6.90	4.97	1.32
T-3	1600	B	0.83	32.4	39.2	20.4	5.17	0.002	0.015	0.488	1.120	29.7	3.03	1.13
I-1	1550	F	∞	48.1	—	45.5	4.53	0.002	0.015	0.880	—	—	—	3.02
F-1	1550	H	1.07	41.1	38.4	20.9	—	—	0.014	—	0.315	—	—	—
F-2	1550	I	0.82	36.0	44.0	20.0	—	—	0.020	—	0.434	—	—	—

* : Slag weights are 0.075 kg for B-6 and 0.025 kg for others, respectively



G: Graphite T: TiC S: Slag

Photo. 1. TiC precipitated at the slag/graphite crucible interface in the runs in which (a) only slag and (b) slag and metal are kept at 1550°C for 6 h.

実験に使用したスラグは市販の化学試薬級の CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ を目的組成に混合して、黒鉛るつぼ中で予備溶製したのち、急冷したものを使用した。各実験の初期スラグ及び溶鉄組成と実験温度を Table 1 に示す。また、一部の実験では 1 mass% 以下の Si を含む炭素飽和鉄を用いた。

3. 実験結果及び速度解析

3.1 実験結果

伊藤らの研究¹⁾によれば、本実験で用いたスラグの TiO₂ 初期濃度では、C との反応により TiC の生成が予

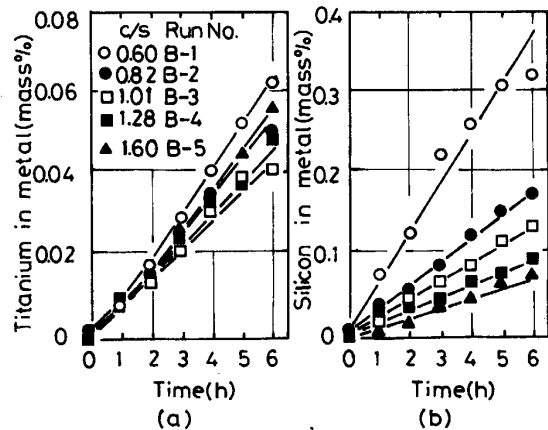


Fig. 1. Change of Ti and Si Contents in metal with time in the case of different basicity slag at 1550°C.

想される。{30CaO-50SiO₂-20Al₂O₃}+5TiO₂ 系スラグを用い、スラグのみを黒鉛るつぼ中で溶解し、6 h 保持した場合、Photo. 1 (a) に見られるように黒鉛るつぼ壁に TiC 層の形成が認められる。さらに、メタルが共存する場合にも TiC の生成が認められるが、Photo. 1 (b) に見られるように、TiC 生成層は薄くなる傾向がみられ、またスラグ-溶鉄間の Ti の物質収支からその生成量は少ないと考えられた。したがって、以後の速度解析においては TiC 生成量の影響は無視した。

塩基度 (CaO/SiO₂, mass% 比で以後 c/s で示す) が 0.60 から 1.64 のスラグを用いた、TiO₂ の還元速度におよぼすスラグ組成の影響を 1550°C で調べた。その時の溶鉄中の Ti 及び Si 濃度の経時変化を Fig. 1 に示す。

溶鉄中の Ti と Si 濃度は時間に対してほぼ直線的に増大している。直線の傾きより求めた初期還元速度と塩基度の関係を Fig. 2 に示す。図より TiO₂ の還元速度は c/s=1 のスラグにおいて最も小さく、それよりも酸

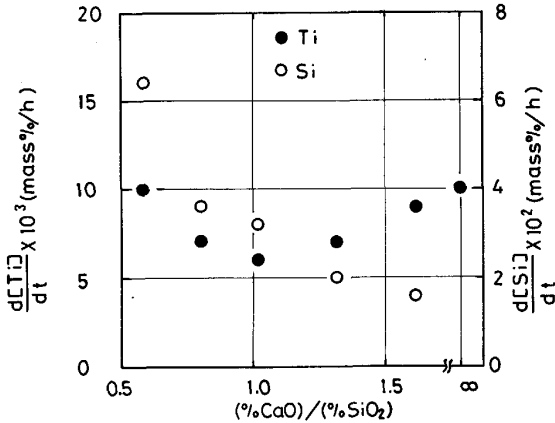


Fig. 2. Effect of basicity of slag on the reduction rate of TiO_2 and SiO_2 at 1550°C .

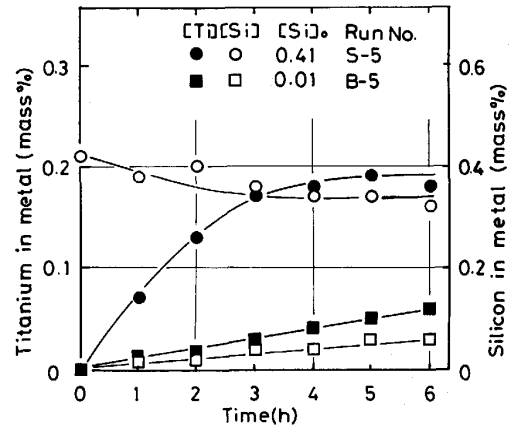


Fig. 4. Change of Ti and Si contents in metal with time at 1550°C .

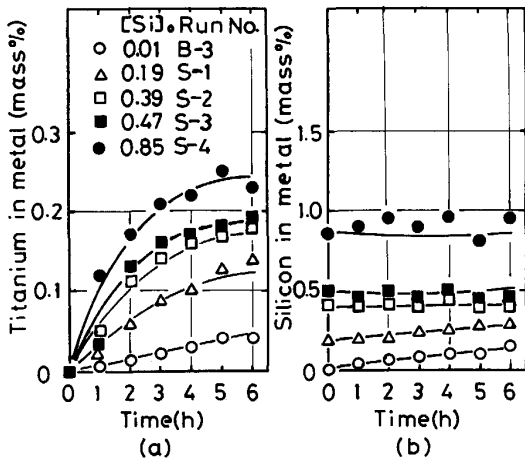


Fig. 3. Effect of initial Si content in metal on the change of Ti content in metal with time at 1550°C .

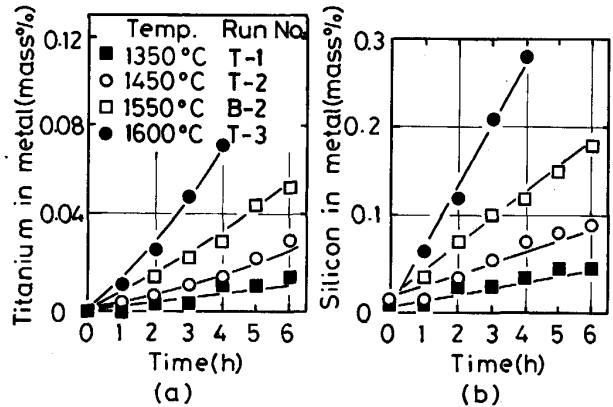


Fig. 5. Effect of temperature on rates of Ti and Si transfer from slag to metal.

性あるいは塩基性側で増大している。齊藤らの研究²⁾によれば塩基度が大きいほど TiO_2 の活量が大きく、図の傾向は TiO_2 の活量の変化だけでは説明することができない。同じ実験での SiO_2 の還元反応は塩基度が低いほど SiO_2 の活量が増大するため⁸⁾、低塩基度ほど反応速度も大きい。

$c/s=1$ のスラグを用いて、初期溶鉄中の Si の濃度を変えた場合の溶鉄中の Ti, Si 濃度の経時変化を Fig. 3 に示す。初期の Si 添加がない場合、 TiO_2 と SiO_2 の還元が同時に進み、Si 添加がある場合、Si の添加量に応じて TiO_2 の還元速度の増大が見られる。Si 添加量が $0.4 \text{ mass}\%$ 以下の三つの実験においては Si 濃度も時間とともにやや増加しており、 TiO_2 の還元と同時に SiO_2 の還元も進行したことがわかる。しかし、Si の添加量が $0.4 \text{ mass}\%$ より多い二つの実験においては Si の濃度はほぼ一定か、多少減少傾向にある。

塩基性の Slag E では a_{SiO_2} が低下するので 0.4

mass% の Si 添加でも Fig. 4 に見られるように Si の酸化が明瞭に見られる。REIN ら⁹⁾ の 1550°C での実測結果によれば、 $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと $50\text{CaO}-30\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと平衡する炭素飽和溶鉄中の Si 濃度は $17 \text{ mass}\%$ と $10 \text{ mass}\%$ である。少量の TiO_2 を含む場合にも、スラグ中の SiO_2 の活量は REIN ら⁸⁾ の測定値と同程度と考えられる。Run No. 4~6 では初期溶鉄中の Si 濃度がスラグ中の SiO_2 の活量との平衡濃度より低いにもかかわらず、Si 濃度の低下がみられた。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグによる炭素飽和溶鉄の脱硫速度実験において RAMACHANDRAN ら¹⁵⁾ は溶鉄中に Si を添加した場合、その濃度がスラグとの平衡値以下であるにもかかわらず、実験初期に Si が酸化され、脱硫反応が促進されることを見出した。これは Si がカソード反応 ($\text{Si} \rightarrow \text{Si}^{4+} + 4e$) として寄与するためと説明されている。本実験においても、Run No. 4~6 のように初期 Si 濃度が高い溶鉄の場合、上述の脱硫実験の場合と同様に Si が還元剤として作用した結果 Si の

酸化が生じ、TiO₂ の還元速度が促進されたものと考えられる。しかし、反応時間が長くなれば、当然、C による SiO₂ の還元が進行し、Si 濃度は再度増大するであろう。

TiO₂ の還元速度におよぼす温度の影響を、比較的融点の低い CaO-SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ 系 Slag B を用いて、1350~1600°C の温度範囲で調べた結果を Fig. 5 に示す。

図に見られるように、いずれの温度の場合にも Ti と Si の鉄中への移行量は時間に対してほぼ直線的に増大した。反応速度に対する温度の影響は顕著であり、高温ほど TiO₂ と SiO₂ の還元反応はともに著しく促進されることがわかる。

黒鉛るつばを用いた炭素飽和溶鉄によるスラグ中の SiO₂ の還元速度の測定実験¹⁰⁾ では黒鉛-スラグ界面における反応の寄与が認められた。そこで、スラグ重量を変えた場合の反応速度の変化を調査した。結果を Fig. 6 に示す。図からスラグ重量が3倍に増加しても溶鉄中への Ti, Si の移行速度はほとんど変わらなかつた。

SiO₂ 還元の場合¹⁰⁾、スラグ-黒鉛界面で生じるアノード反応 (C(gr.)+O²⁻=CO+2e⁻) の寄与で、カソード反応としての溶鉄への Si の移行が増大すると考えられた。しかし、本実験の場合、Photo. 1 (b) に見られるように実験初期に黒鉛るつばとスラグ界面で TiC 層が生成され、黒鉛るつばからスラグ界面への炭素の移動を抑制する。この結果、スラグ-黒鉛るつば界面でのアノード反応が起こりにくくなるため、Fig. 6 に見られるようにスラグ重量による反応速度の変化は現れなかつたものと推定される。このことより後の速度解析では反応界面としてはスラグ-メタル界面のみを考慮した。

3.2 速度解析

上述の結果より、SiO₂ と TiO₂ が共存する場合次の反応が同時に起こると考えられる。

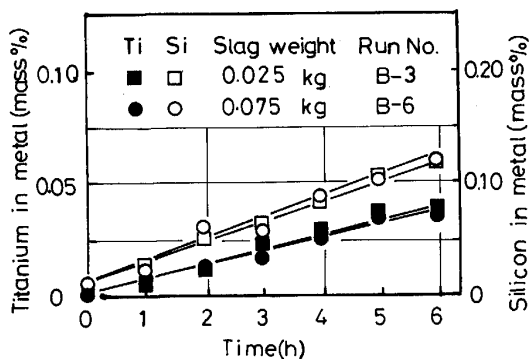
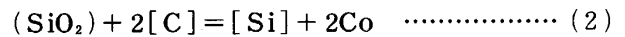
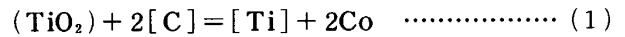
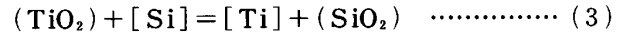


Fig. 6. Effect of slag weight on the reduction rates of TiO₂ and SiO₂ at 1550°C.



また、溶鉄中に Si が共存する場合、次の反応も起こることがわかる。



したがって二重境界層モデルを想定すると総括的には次の素過程が考えられる。

- 1) TiO₂ のスラグ側境界層中の物質移動
- 2) Ti のメタル側境界層中の物質移動
- 3) SiO₂ のスラグ側境界層中の物質移動
- 4) Si のメタル側境界層中の物質移動
- 5) 界面での化学反応(1)
- 6) 界面での化学反応(2)
- 7) 界面での化学反応(3)

界面での Ti, Si の反応速度は(4), (5)式で表される。

$$\frac{W_m d[Ti]}{A dt} = k_{Ti} \left\{ (Ti)_i - \frac{[Ti]_i}{K_{Ti}} \right\} + k_{Si-Ti} \left\{ (Ti)_i [Si]_i - \frac{(Si)_i [Ti]_i}{K'_{Si-Ti}} \right\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{W_m d[Si]}{A dt} = k_{Si} \left\{ (Si)_i - \frac{[Si]_i}{K'_{Si}} \right\} - \frac{M_{Si}}{M_{Ti}} k_{Si-Ti} \left\{ (Ti)_i [Si]_i - \frac{(Si)_i [Ti]_i}{K'_{Si-Ti}} \right\} \quad \dots\dots (5)$$

スラグ、メタル境界層中の Ti, Si の移動速度は次式で与えられる。

$$\frac{W_m d[Ti]}{A dt} = k_{s\rho_s} \{ (Ti) - (Ti)_i \} = k_{m\rho_m} \{ [Ti]_i - [Ti] \} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{W_m d[Si]}{A dt} = k_{s\rho_s} \{ (Si) - (Si)_i \} = k_{m\rho_m} \{ [Si]_i - [Si] \} \quad \dots\dots\dots (7)$$

Ti に関する総括反応速度を C と Si による還元に分けると、総括的には Ti についての移動速度式は(8)式で示される。(8)式の右辺の第1項はCによる TiO₂ の還元反応を、第2項は Si による TiO₂ の還元反応の寄与を表し、それぞれ(9)と(10)式で与えられる。

$$\frac{d[Ti]}{dt} = \left(\frac{d[Ti]}{dt} \right)_c + \left(\frac{d[Ti]}{dt} \right)_{Si} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\left(\frac{d[Ti]}{dt} \right)_c = \frac{A}{W_m} \times \left\{ (Ti) - \frac{[Ti]}{K_{Ti}} \right\} / \left\{ \frac{1}{k_{s\rho_s}} \left(1 + \frac{k_{Si-Ti} [Si]_i}{k_{Ti}} \right) + \frac{1}{k_{m\rho_m}} \left(\frac{1}{K'_{Ti}} + \frac{k_{Si-Ti} (Si)_i}{K'_{Si-Ti} k_{Ti}} \right) + \frac{1}{k_{Ti}} \right\} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\left(\frac{d[\text{Ti}]}{dt}\right)_{\text{Si}} = \frac{A}{W_m} \times \left\{ (\text{Ti})[\text{Si}]_i - \frac{(\text{Si})_i[\text{Ti}]}{K'_{\text{Si-Ti}}} \right\} \\ \left\{ \frac{1}{k_s \rho_s} \left([\text{Si}]_i + \frac{k_{\text{Ti}}}{k_{\text{Si-Ti}}} \right) + \frac{1}{k_m \rho_m} \left(\frac{(\text{Si})_i}{K'_{\text{Si-Ti}}} + \frac{k_{\text{Ti}}}{K'_{\text{Ti}} k_{\text{Si-Ti}}} \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{k_{\text{Si-Ti}}} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

同じように Si についての速度式は(11)~(13)式で示される。(11)式は Si の総括移動速度式で(12)と(13)式はそれぞれ C による SiO₂ の還元反応, TiO₂ による Si の酸化反応の速度を表す。

$$\frac{d[\text{Si}]}{dt} = \left(\frac{d[\text{Si}]}{dt}\right)_c + \left(\frac{d[\text{Si}]}{dt}\right)_{\text{Ti}} \dots\dots\dots (11)$$

$$\left(\frac{d[\text{Si}]}{dt}\right)_c = \frac{A}{W_m} k_{\text{Si}} \left((\text{Si})_i - \frac{[\text{Si}]_i}{K'_{\text{Si}}} \right) \dots\dots\dots (12)$$

$$\left(\frac{d[\text{Si}]}{dt}\right)_{\text{Ti}} = - \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{Ti}}} \left(\frac{d[\text{Ti}]}{dt}\right)_{\text{Si}} \dots\dots\dots (13)$$

(11)式とスラグおよびメタル中の Si の移動速度式(7)式からスラグ-メタル界面での Si 濃度が求められる。

以上の(4)~(13)式中の符号の意味は

- A: スラグ-メタルの界面積 (m²)
- t: 反応時間 (h)
- W_m: メタルの重量 (kg)
- k_m, k_s: メタルおよびスラグ側の物質移動係数 (m h⁻¹)
- ρ_m, ρ_s: メタルおよびスラグの密度 (kg m⁻³)
- k_{Ti}: 界面における反応(1)の速度係数 (kg m⁻² h⁻¹)
- K'_{Ti}: 反応(1)の平衡濃度比
- k_{Si}: 界面における反応(2)の速度係数 (kg m⁻² h⁻¹)
- K'_{Si}: 反応(2)の平衡濃度比
- k_{Si-Ti}: 界面における反応(3)の速度係数 (kg m⁻² h⁻¹)
- K'_{Si-Ti}: 反応(3)の擬平衡濃度比
- M_{Ti}, M_{Si}: Ti および Si の分子量 (kg/mol)
- (Ti), (Si), [Ti], [Si]: スラグおよびメタル中の Ti と Si の濃度 (mass%)

添え字 i はスラグ-メタル界面での濃度を表す。

ここで, K'_{Ti} および K'_{Si} は次のように定義した。

$$K'_{\text{Ti}} = \left\{ \frac{[\text{Ti}] P_{\text{CO}}}{(\text{Ti}) a_{\text{C}}^2} \right\}_{\text{eq.}} = K_{\text{Ti}} \frac{\gamma(\% \text{Ti})}{f_{\text{Ti}}} \dots\dots\dots (14)$$

$$K'_{\text{Si}} = \left\{ \frac{[\text{Si}] P_{\text{CO}}}{(\text{Si}) a_{\text{C}}^2} \right\}_{\text{eq.}} = K_{\text{Si}} \frac{\gamma(\% \text{Si})}{f_{\text{Si}}} \dots\dots\dots (15)$$

反応(1)の平衡定数 K_{Ti} は

$$\ln K_{\text{Ti}} = - \frac{80720}{T} + 46.94^{11)}$$

$$\gamma(\% \text{Ti}) = \gamma_{\text{TiO}_2} / \left\{ M_{\text{Ti}} \Sigma \left(\frac{(\% \text{MO}_n)}{M_{\text{MO}_n}} \right) \right\}$$

反応(2)の平衡定数 K_{Si} は

$$\ln K_{\text{Si}} = - \frac{68138}{T} + 45.06^{11)}$$

$$\gamma(\% \text{Si}) = \gamma_{\text{SiO}_2} / \left\{ M_{\text{Si}} \Sigma \left(\frac{(\% \text{MO}_n)}{M_{\text{MO}_n}} \right) \right\}$$

ここで γ_{TiO₂}, γ_{SiO₂}: TiO₂ および SiO₂ の活量係数

P_{CO}: CO ガスの分圧

a_C: 溶鉄中 C の活量

(% MO_n): スラグ中の酸化物の濃度 (mass%)

M_{MO_n}: スラグ中の酸化物の分子量 (kg/mol)

擬平衡濃度比 K'_{Si-Ti} を次のように定義し, 実験結果の解析よりその値を求めた。

$$K'_{\text{Si-Ti}} = \{ [\text{Ti}](\text{Si}) \} / \{ [\text{Si}](\text{Ti}) \}$$

γ_{SiO₂} は R. H. REINS ら⁸⁾ が 1550°C で測定した値を使用し 1550°C 以外の温度での γ_{SiO₂} は正則溶液を仮定して求めた。溶鉄中の Ti, Si の活量係数 f_{Ti}, f_{Si} の計算には次の相互作用係数の値を用いた。e_{Ti}^{Ti}=0.042¹²⁾, e_{Ti}^C=-0.077¹³⁾, e_{Si}^{Si}=34.5/T+0.089¹¹⁾, e_{Si}^C=380/T-0.023¹¹⁾。ただし, Si-Ti 間の相互作用についてはデータが少ないので, 計算では e_{Ti}^{Si}=0 とみなした。

その他の条件については, 前報⁵⁾と同様に a_C=1, P_{CO}=1 atm, k_mρ_m=0.130 g cm⁻² s⁻¹, k_sρ_s=0.001 g cm⁻² s⁻¹ を用いた。

試行錯誤法によつて最も良く実験結果を表すことができたパラメーター k_{Ti}, k_{Si}, k_{Si-Ti}, K'_{Si-Ti} 及び γ_{TiO₂} の値を Table 1 に示す。これらのパラメーターの値を用いた計算結果が各実験結果の図中に示された実線である。両還元反応とも反応速度が小さいため, 測定時間内でのスラグ組成の変化が小さく, Ti, Si 濃度は直線的に増大したものと考えられる。

4. 考 察

4.1 CaO-SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ 系スラグ中の TiO₂ の還元

前節に提出したモデルによれば TiO₂ は C と Si により同時に還元される。全 Ti 移行量 Σ[Ti] に対する Si による還元量 [Ti]_{Si} の割合を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 から明らかかなように [Ti]_{Si}/Σ[Ti] は塩基度が低いほど大きく, 時間と共に増加している。これは, 塩基度が低いほど, また反応時間が長くなるほど, メタル中の Si 濃度が増大することによると考えられる。初期 Si 含有量が高い場合, [Ti]_{Si}/Σ[Ti] が 90% 以上に達している。なお [Ti]_{Si}/Σ[Ti] に及ぼす温度の影響はほとんど見られなかった。

4.2 律速段階

前報⁵⁾で CaO-Al₂O₃-TiO₂ 系スラグ中の TiO₂ の炭素による還元反応はスラグ-メタル界面での化学反応律

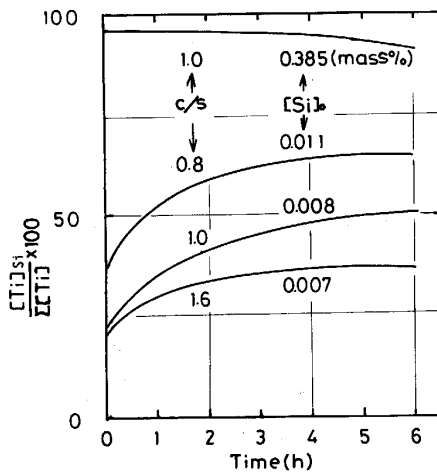


Fig. 7. Change of [Ti]_{sl}/Σ[Ti] with time at 1550°C.

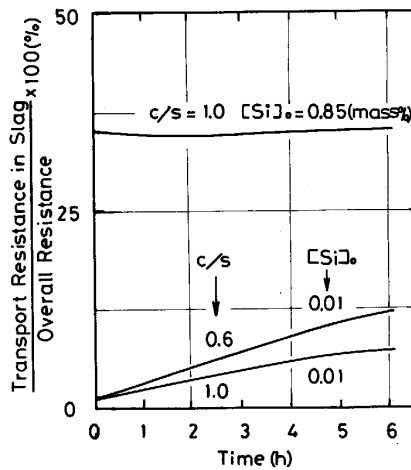


Fig. 8. Change of the relative fraction of resistance to mass transfer of TiO₂ in slag layer with time.

速であることを述べたが、Si や SiO₂ が共存する場合、(TiO₂) + [Si] = (SiO₂) + [Ti] の反応の寄与が大きいことが判明したので、再び Ti の移動に関する検討を行った。反応(3)が共存する場合(9)、(10)式からわかるように TiO₂ の還元反応の各段階の相対的抵抗は金属界面の Si 濃度及びスラグ界面の (SiO₂) 濃度に依存する。総括的抵抗に対する物質移動の寄与は反応(1)あるいは反応(3)単独で進行する場合より大きくなる。例えば、反応(1)について(9)式に基づいて総括抵抗に対するスラグ側の境界層内の移動抵抗の割合を計算すると Fig. 8 が得られる。また反応(3)についても同じ結果がえられる。

反応時間の増加と共に金属中の Si 濃度が增大するので図に見られるようにスラグ側の抵抗の割合が大きくなる。また塩基度が低いほどこの傾向が強い。初期メタ

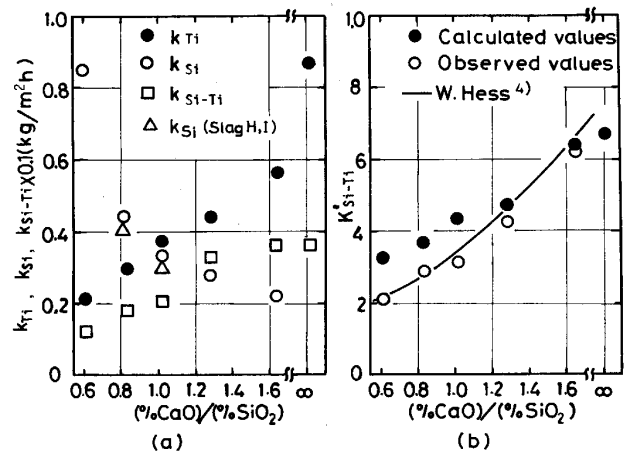


Fig. 9. Relation between k_{Ti} , k_{Si} , k_{Si-Ti} , k'_{Si-Ti} and basicity of slag at 1550°C.

ル中 Si の含有量が 0.854 mass% の場合、スラグ側の抵抗は約 35% 程度に増大する。TiO₂ 還元速度に対する主抵抗は界面反応によるものであるが、溶鉄中の Si 濃度が高くなるとスラグ側境界層内の TiO₂ の物質移動の寄与も無視できないことが分かる。

4.3 各パラメーターに及ぼすスラグとメタル組成、温度の影響

4.3.1 塩基度の影響

本実験に使用した組成範囲でのスラグの粘度はオーダー的に同程度である¹⁴⁾。したがって、スラグ中の物質移動係数 k_s のスラグ組成の依存性は小さいと考え、計算では k_s の値は 0.0142 m/h と一定とみなした。

パラメーター k_{Ti} , k_{Si} , k_{Si-Ti} , K'_{Si-Ti} に及ぼすスラグの塩基度の影響は Fig. 9 (a) および (b) に見られるように塩基度の増加と共に k_{Ti} , k_{Si-Ti} , K'_{Si-Ti} は増加して、 k_{Si} は減少した。TiO₂ 単独反応の解析 (Slag F)⁵⁾ および Slag H, Slag I を用いて SiO₂ 単独反応の解析から求めた k_{Ti} ($c/s = \infty$ の値), k_{Si} (三角印で表す) も同図にプロットしたが、TiO₂ と SiO₂ が共存する場合と同程度の値である。

活量を用いて反応(1)の速度式を表すと、速度式は(17)式で与えられ、(18)式のように表すことができる。

$$\left(\frac{d[Ti]}{dt}\right)_c = \frac{A}{W_m} k_{Ti(a)} \left\{ a_{TiO_2} a_{Si}^2 - \frac{a_{[Ti]} P_{CO}^2}{K_{Ti}} \right\} \dots \dots \dots (17)$$

$$\left(\frac{d[Ti]}{dt}\right)_c = \frac{A}{W_m} k_{Ti(a)} \gamma_{(Ti)} \left\{ (Ti)_i a_{Si}^2 - \frac{[Ti]_i P_{CO}^2}{K_{Ti} \gamma_{(Ti)} / f_{Ti}} \right\} \dots \dots \dots (18)$$

ここで a_j はスラグおよびメタル中 j 成分の活量である。

同様に、反応(2)、(3)に対して(19)と(20)式を得る。

$$\left(\frac{d[\text{Si}]}{dt}\right)_c = \frac{A}{W_m} k_{\text{Si(a)}} \gamma_{(\% \text{Si})} \left\{ (\text{Si})_i a_{\text{C}_i} - \frac{[\text{Si}]_i P^2_{\text{CO}_i}}{K_{\text{Si}} \gamma_{(\% \text{Si})} / f_{\text{Si}}} \right\} \dots \dots \dots (19)$$

$$\left(\frac{d[\text{Ti}]}{dt}\right)_c = \frac{A}{W_m} k_{\text{Si-Ti(a)}} \gamma_{(\% \text{Ti})} f_{\text{Si}} \times \left\{ (\text{Ti})_i [\text{Si}]_i - [\text{Ti}]_i (\text{Si})_i / K_{\text{Si-Ti}} \frac{\gamma_{(\% \text{Ti})} f_{\text{Si}}}{\gamma_{(\% \text{Si})} f_{\text{Ti}}} \right\} \dots \dots \dots (20)$$

これらの式中の $k_{\text{Ti(a)}}$, $k_{\text{Si(a)}}$, $k_{\text{Si-Ti(a)}}$ は駆動力を活量で表した速度式の正方向の反応速度定数, $K_{\text{Si-Ti}}$ は反応(3)の平衡定数であり, これらはスラグあるいはメタルの組成に依存しないはずである。本スラグ系の場合, 活量データが不十分であるため, 濃度を用いた速度式を使わざるを得なかつたが, (4)式の右辺の第1項と(18)式とを比較すると, (21)式の関係が成り立つ。

$$k_{\text{Ti}} = k_{\text{Ti(a)}} \gamma_{(\% \text{Ti})} \dots \dots \dots (21)$$

同じように(22)~(24)式の関係が成り立つ。

$$k_{\text{Si}} = k_{\text{Si(a)}} \gamma_{(\% \text{Si})} \dots \dots \dots (22)$$

$$k_{\text{Si-Ti}} = k_{\text{Si-Ti(a)}} \gamma_{(\% \text{Ti})} f_{\text{Si}} \dots \dots \dots (23)$$

$$K'_{\text{Si-Ti}} = K_{\text{Si-Ti}} \left\{ \gamma_{(\% \text{Ti})} f_{\text{Si}} / \left\{ \gamma_{(\% \text{Si})} f_{\text{Ti}} \right\} \right\} \dots \dots \dots (24)$$

(21)~(24)式からわかるように k_{Ti} , k_{Si} , $k_{\text{Si-Ti}}$ はスラグ中の TiO_2 , SiO_2 の活量係数 $\gamma_{(\% \text{Ti})}$, $\gamma_{(\% \text{Si})}$ に依存する。文献²⁾¹⁰⁾によれば塩基度が高いほど $\gamma_{(\% \text{Ti})}$ は増加し, $\gamma_{(\% \text{Si})}$ が低下するため, k_{Ti} , $k_{\text{Si-Ti}}$ が大きく, k_{Si} が小さくなることが予想され, Fig. 9 (a) に見られる傾向と定性的に一致している。 $K'_{\text{Si-Ti}}$ について, 計算値と最終スラグ, メタル組成からえられた実測値および W. HESS⁴⁾ が高炉操業データに基づいて得た値を塩基度との関係で比較したのが Fig. 9 (b) である。実測値は W. HESS の結果とよい対応を示し, c/s が大きいほど $K'_{\text{Si-Ti}}$ も増加傾向がみられる。前述の $\gamma_{(\% \text{Ti})}$, $\gamma_{(\% \text{Si})}$ のスラグ組成依存性より塩基度が高いほど $\gamma_{(\% \text{Ti})} / \gamma_{(\% \text{Si})}$ が大きくなり, $K'_{\text{Si-Ti}}$ が増大したものと推定される。

4.3.2 メタル組成の影響

Slag C を用い, 初期溶鉄中 Si 含有量が異なる場合の $k_{\text{Si-Ti}}$, $K'_{\text{Si-Ti}}$ の値は, Table 1 にみられるように, 初期溶鉄中の Si 濃度が高いほど増大する傾向がある。これらの傾向は, (23), (24)式から推定される。 $k_{\text{Si-Ti}}$, $K'_{\text{Si-Ti}}$ に対する Si の活量係数 f_{Si} の影響と定性的に一致している。

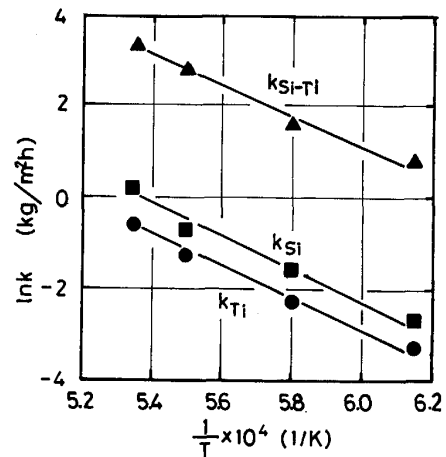


Fig. 10. Effect of temperature on each rate constants.

4.3.3 温度の影響

Slag B の場合に得られた各反応の速度係数 k_{Ti} , k_{Si} , $k_{\text{Si-Ti}}$ の対数を $1/T$ に対してプロットすると, Fig. 10 に見られるように, Arrhenius の式に従うことがわかる。直線の傾きから見かけの活性化エネルギーを求めるとそれぞれ 2.6×10^5 , 2.8×10^5 , 2.5×10^5 (J/mol) と比較的大きな値であった。

k_{Ti} に対して本実験で得られたみかけの活性化エネルギーは $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系スラグを用いた前報の TiO_2 単独の還元反応⁵⁾ で得られた見かけの活性化エネルギー (2.3×10^5 J/mol) と同程度であり, k_{Si} についても, 炭素による SiO_2 の還元反応についての文献値¹⁰⁾ と同程度であった。みかけの活性化エネルギーがこのように大きいことも, 反応が界面化学反応過程で支配されることの一つの証拠と考えられる。

5. 結 言

炭素飽和溶鉄による高炉系スラグ中の TiO_2 の還元反応を $1350 \sim 1550^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定し, 以下の結果がえられた。

1) SiO_2 が共存する場合, C による TiO_2 と SiO_2 の還元反応が同時に進行する。

2) 溶鉄中の Si 濃度が高い場合, TiO_2 と Si の相互反応の寄与で TiO_2 の総括還元速度は著しく促進される。

3) 溶鉄中の Ti, Si の移行速度に及ぼすスラグ塩基度の影響は一様でなく, CaO/SiO_2 比が増大すると Si の移行速度が単調な減少傾向を示したが, Ti の移行速度は $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ 付近でもつとも小さく, CaO/SiO_2 比が 1 より大きく, あるいは小さくなるほど, Ti の移

行速度は増大した。

4) TiO₂, SiO₂ の還元反応の速度定数はアレニウス型の温度依存性を示し, TiO₂-C, SiO₂-C, TiO₂-Si 系でのみかけ活性化エネルギーは, それぞれ 2.6×10^5 , 2.8×10^5 , 2.5×10^5 (J/mol) と比較的大きい値であつた。

5) 2重境界膜説による速度解析の結果, Si 添加が無い場合, 総括反応速度は主に界面化学反応速度で支配されるが, Si 添加量が増大し, TiO₂-Si 間の反応の寄与が増大すると, スラグ中の TiO₂ の物質移動抵抗も無視できないことがわかつた。

文 献

- 1) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2131
- 2) 斉藤健志, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, **61** (1975), S 39
- 3) F. D. DELVE, H. W. METER and H. N. LANDER: *Physical Chemistry of Process Metallurgy Part 2*, ed. by R. St. PIERE (1961), p. 1111 [Interscience Pub.]
- 4) W. HESS, S. MAYER and H. -P. SCHULZ: *Stahl Eisen*, **93** (1973), p. 107
- 5) 孫海平, 篠崎信也, 森克巳, 川合保治: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 985
- 6) E. FAUST: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **12** (1939), p. 1
- 7) H. WENTRUP, H. MAETZ and P. HELLER: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **20** (1949), p. 139
- 8) R. H. REIN and J. CHIPMAN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), p. 415
- 9) R. H. REIN and J. CHIPMAN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **277** (1963), p. 1193
- 10) 川合保治, 森克巳, 坂口光司: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 1447
- 11) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 14, p. 15, p. 19 [丸善]
- 12) 鈴木健一郎, 三本木貢治: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 1594
- 13) 製鋼反応の推奨平衡値 (学振第 19 委員会編) (1984), p. 264
- 14) M. G. FROBERG and R. WEBER: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **36** (1965), p. 477
- 15) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING and N. J. GRANT: *J. Met.*, **8** (1956), p. 1549