

CO-CO₂ 気泡を介したスラグ中酸化鉄と 溶鉄中炭素の反応モデル

柴田 清*・北村 寿宏*・徳光 直樹*²

Kinetic Model for the Reaction between Iron Oxide in Molten Slag and Carbon in Molten Iron via CO-CO₂ Bubble

Kiyoshi SHIBATA, Toshihiro KITAMURA and Naoki TOKUMITSU

Synopsis :

The kinetic model for the reaction between iron oxide in molten slag and carbon in molten iron was developed, assuming CO and CO₂ in the bubble on slag/metal interface was a ferrying medium for oxygen. The overall reaction was combination of two reactions : reduction of FeO by CO and oxidation of the carbon by CO₂.

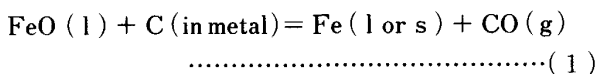
The slag/gas and gas/metal interfacial area were evaluated by calculating the shape of the bubbles and their occupying area on the slag/metal interface. The shape of the bubble was calculated assuming mechanical balance of surface and interfacial tensions and gravity. The bubble occupancy area was estimated by simulating the growth and detachment of the bubbles on slag/metal interface. The calculated results are that the ratio of the slag/gas interfacial area to gas/metal is greater than 5, and that gas/metal interfacial area is less than 30% of apparent slag/metal interface.

Assuming the rate limiting step is either of the interfacial reactions, the overall reaction rate was calculated. The calculated rate is slower than published experimental data, as far as using GRAENZDOERFFER *et al.*'s equation and Sain-Belton's equation for the interfacial reaction rates. It suggests that the two stage reaction mechanism could not be adequate one within this model.

Key words : steelmaking; hot metal treatment; slag; simulation; kinetics; interface; smelting reduction; iron oxide; bubble.

1. 緒 言

スラグ中の FeO とメタル中の C とが反応すると (1) 式のように CO ガスが発生する。



この反応は転炉や溶融還元炉の炉内反応の中でも主要なものであるが、ガスの発生を伴う点で他の反応とメカニズム的に著しく異なる。また、CO ガスの発生は他のスラグ/メタル反応に大きな影響を与える。そのため、スラグ/メタル反応の速度論を確立するにはスラグ中の FeO とメタル中の C との反応機構を解明することが必要であるが、まだ不明な点が多い。

ROBERTSON ら¹⁾²⁾ はこの反応をとりあつた 2 種類のモデルを提案し、溶鉄の脱硫や同時脱硫脱りん実験の

シミュレーションに有効性を示している。しかしどちらのモデルも実験値を表現するために現象論的パラメーターを必要とし、しかもそれらのパラメーター値の支配因子が明らかでないため、かけ離れた条件のシミュレーションにはパラメーター値をその都度求めなくてはならない。また、彼らの CO ガス過飽和度を反応の駆動力とする脱炭速度式では実験値を表せない例も報告されている³⁾。

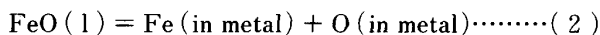
この問題を解決するためには反応のメカニズムを明らかにし、それに即したモデルを構築する必要がある。(1) 式の反応のメカニズムとしては、次のようなものが考えられている。

① スラグ中の酸素イオンが溶鉄中に溶解し、溶鉄中 C とるつば壁等で不均一核生成により CO 気泡を発生する。

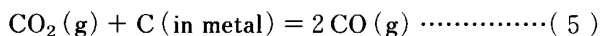
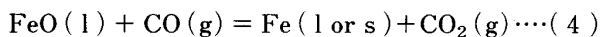
平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 3 月 9 日受付 (Received Mar. 9, 1990)

* 新日本製鉄(株)未来領域研究センター (Future & Frontier Field Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp.)



②スラグ/メタル界面にガスフィルムあるいは気泡が存在し、ガス相中のCOとCO₂を媒体として反応が進む。



③上記①②のいずれのメカニズムにせよスラグ中の酸素イオンの拡散は遅く反応の結果発生するCOガスによる攪拌が総括の速度を律速する。

等である。本研究では上記②の仮説に基づき、(1)式で表される総括の反応がスラグ/メタル界面で発生したCO気泡内で(4)、(5)式の反応を連鎖して進むと仮定し、界面反応速度と界面積の評価のモデルを作成し、このメカニズムの妥当性を検討することとした。なお、CO気泡を介した反応モデルとしては、ROBERTSONら¹⁾がその考え方を示している他、梶岡ら⁴⁾はOHGUCHIら²⁾のモデルの脱炭速度パラメーターを気泡内の物質移動から求める試みをしている。また、スラグ中のFeOの固体炭素による還元速度に関しては徳田⁵⁾が本研究で検討するモデルと類似のモデルを提案している。

2. CO気泡を介したスラグ中FeOと溶鉄中Cの反応モデル

本モデルではFig. 1に示すようにスラグ/ガス界面でFeOがCOにより還元されCO₂が発生し、ガス/メタル界面ではCO₂が溶鉄中のCを酸化してCOガスを発生する連鎖が擬定常状態となっていると仮定する。バルク内は均一に攪拌されているとすれば、次の七つの過程が反応の抵抗として考えられる。すなわち、①スラグ/ガス界面のスラグ側境膜物質移動、②スラグ/ガス界面

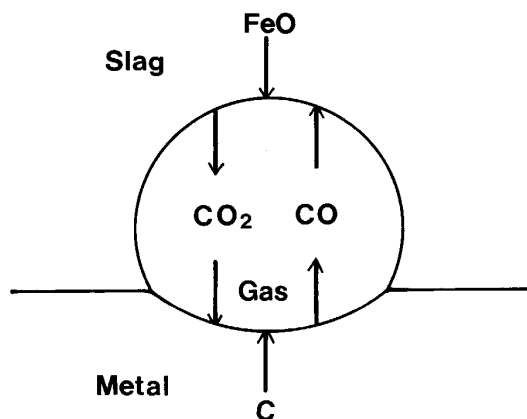


Fig. 1. Schematic illustration of the reaction between FeO in slag and C in metal via CO-CO₂ bubble.

の化学反応、③スラグ/ガス界面のガス側境膜物質移動、④気泡内のガスの相互拡散、⑤ガス/メタル界面のガス側境膜物質移動、⑥ガス/メタル界面の化学反応、⑦ガス/メタル界面のメタル側境膜物質移動である。

以上の七つの過程の中で、まずここでは炭素濃度が飽和もしくはそれに近い溶鉄を対象とするので、⑦の過程は律速にならないとした。次に③~⑤のガス物質移動については高炭素濃度の溶鉄にノズルからCO-CO₂混合ガスを吹き付けた時の脱炭速度はガス側の物質移動律速となるという実験結果が多く報告されている⁶⁾。本研究で対象としているような気泡内では積極的な攪拌が行われていないのでガス側境膜の拡散律速となる可能性はより高いとも考えられる。また①のスラグ側境膜の物質移動が律速過程となるとの報告もある⁷⁾。しかしここでは気泡を介した反応のメカニズムの妥当性を評価する第一歩として、物質移動は十分に速く、②および⑥の界面の化学反応が律速過程であると仮定して検討することとした。物質移動が律速に関与するならば、界面化学反応に加えて新たな抵抗が直列につながることで、反応速度は化学反応律速の場合より遅くなる。そこで界面化学反応律速としたモデル計算結果が報告されている実験値よりも大きな速度を与えれば、次のステップとして物質移動律速を検討することも考えた。

反応界面積の評価についてはスラグ/メタル間に存在するガス相の形状を評価しなくてはならない。MULHOLLANDら⁸⁾は酸化鉄を含むスラグと溶鉄中炭素の反応をX線透視観察し、スラグ/メタル界面に“Halo”が見られることから、スラグ相はガス膜によってメタル相と分断されているとしている。しかし、スラグとメタルとの接触角は90度以下であるからガス相は膜状にはなり得ず、“Halo”の存在は数多くの気泡の存在を示す可能性が高いと考える。一方阿野らは⁹⁾X線透視により気泡の発生を観察し、界面積を評価することを試みている。しかし、彼らの実験は2次元的な観察であるので、本研究では静力学的な力の釣合条件から気泡の形状およびスラグ/ガスとガス/メタル界面積比を求め、スラグ/メタル界面での気泡の成長離脱シミュレーションによりスラグ/メタル界面上の気泡の占有面積を求めることとした。

2.1 界面化学反応律速モデル

本研究ではスラグ中のFeOのCOガスによる還元速度についてはGRAENZDOERFFERら¹⁰⁾の式、溶鉄中CのCO₂による酸化速度についてはSAINとBELTON¹¹⁾の式を用いた。

$$N_{FeO} = \exp\left(-\frac{32300}{RT} - 1.37\right) (1.0 - 0.7a_{SiO_2}^{1/3}) \left(a_{FeO}P_{CO} - \frac{a_{Fe}P_{CO_2}}{K_4}\right) 10^4 \dots\dots\dots (6)$$

$$N_C = \exp\left(-\frac{11700}{T} - 0.48\right) 10^4 P_{CO_2} \dots\dots\dots (7)$$

ここで a_{FeO} , a_{SiO_2} は萬谷らの正則溶液モデル¹²⁾により求めた。ただし, $a_{FeO} = a_{Fe_2O_3}$ としている。また, 次節での計算のスラグ組成, 圧力範囲は正則溶液モデルや反応速度式の適用範囲を逸脱しているところがある。

(6)式の代わりに長坂らの式¹³⁾を用いることも考えられるが, CO 分圧や FeO 濃度範囲が広い GRAENDOEFFERらの式を用いた。両者の実験値はほぼ一致しており, モデル計算上大きな問題とならないと考えた。

気泡内は CO と CO₂ のみであるとする。

$$P_T = P_{CO} + P_{CO_2} \dots\dots\dots (8)$$

ここで, 気泡内の CO₂ モル数一定の擬定常状態を仮定すれば, N_{FeO} と N_C との間に次の関係が成り立つ。

$$S_s N_{FeO} = S_m N_C \dots\dots\dots (9)$$

ただし, スラグ/ガス, ガス/メタル両界面積をおのおの S_s , S_m とした。

一方, 気泡内の CO/CO₂ 比一定とする擬定常状態仮定も考えられるが,

$$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{2S_m N_C - S_s N_{FeO}}{S_s N_{FeO} - S_m N_C} \dots\dots\dots (10)$$

(10)式を変形すれば,

$$\frac{N_{FeO}}{N_C} = \frac{S_m(2 + P_{CO}/P_{CO_2})}{S_s(1 + P_{CO}/P_{CO_2})} \dots\dots\dots (10)'$$

となり, メタル中の C 濃度が高いときは P_{CO}/P_{CO_2} は 1 より遙かに大きいので (9)式と(10)式はほぼ同じになる。

(6)~(9)式を連立させて解けば, 総括の反応速度が計算できる。

2.2 気泡形状の計算

スラグ/メタル界面で発生した気泡は成長し, 界面を離脱浮上する。界面から気泡が離脱するメカニズムは明らかでないが, 界面張力と浮力が主たる因子として考えられる。静力学的な力の釣り合いから気泡がスラグ/メタル界面に付着できる最大の大きさを求めることは試みられているが, ほとんどが気泡を半球状と仮定しており, 気泡の形状まで考慮したのは寺島ら¹⁴⁾の研究があるだけである。

ここでは, 三相境界線での三つの表面・界面張力の合力と気泡の浮力とおよび気泡によって引き上げられたメタルの自重が静的に釣り合っていると仮定し, 気泡の形

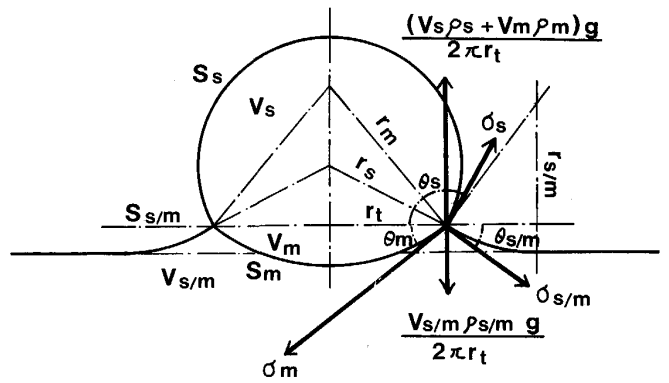


Fig. 2. Static balance of the bubble on the slag/metal interface.

状を計算する。

Fig. 2 のような気泡を考えると, 垂直方向の力の釣り合いは

$$2\pi r_c (\sigma_s \sin \theta_s - \sigma_m \sin \theta_m - \sigma_{s/m} \sin \theta_{s/m}) = (\rho_s V_s + \rho_m V_m) g - (\rho_m - \rho_s) V_{s/m} g \dots\dots\dots (11)$$

であり, 他方水平方向の釣り合いは次式のようなになる。

$$\sigma_s \cos \theta_s + \sigma_m \cos \theta_m = \sigma_{s/m} \cos \theta_{s/m} \dots\dots\dots (12)$$

また, 気泡内の圧力均一の条件から,

$$2\left(\frac{\sigma_s}{r_s} - \frac{\sigma_m}{r_m}\right) = \{\rho_s r_s (1 - \cos \theta_s) + \rho_m r_m (1 - \cos \theta_m)\} g \dots\dots\dots (13)$$

気泡は十分に小さく曲率半径は各界面で一定とすると, 次の関係が成り立つ。

$$V_s = \pi r_s^3 \left\{ \frac{2}{3} - \cos \theta_s \left(1 - \frac{\cos^2 \theta_s}{3} \right) \right\} \dots\dots\dots (14)$$

$$V_m = \pi r_m^3 \left\{ \frac{2}{3} - \cos \theta_m \left(1 - \frac{\cos^2 \theta_m}{3} \right) \right\} \dots\dots\dots (15)$$

$$V_{s/m} = \pi \left\{ (r_{s/m} \sin \theta_{s/m} + r_m \sin \theta_m)^2 + r_{s/m}^2 \right\} (1 - \cos \theta_{s/m}) r_{s/m} - \pi (r_{s/m} \sin \theta_{s/m} + r_m \sin \theta_m) r_{s/m}^2 (\pm \theta_{s/m} - \cos \theta_{s/m} \sin \theta_{s/m}) - \frac{1}{3} \pi r_{s/m}^3 (1 - \cos^3 \theta_{s/m}) - V_m' \dots\dots\dots (16)$$

$$V_t = V_s + V_m = \frac{4}{3} \pi r_e^3 \dots\dots\dots (17)$$

$$r_T = r_s \sin \theta_s = r_m \sin \theta_m \dots\dots\dots (18)$$

$$S_s = 2\pi r_s^2 (1 - \cos \theta_s) \dots\dots\dots (19)$$

$$S_m = 2\pi r_m^2 (1 - \cos \theta_m) \dots\dots\dots (20)$$

$$\Delta S_{s/m} = 2\pi \left\{ (r_{s/m} r_c + r_{s/m}^2 \sin \theta_{s/m}) \theta_{s/m} - r_{s/m}^2 (1 - \cos \theta_{s/m}) \right\} + S_0 - \pi (r_r + r_{s/m} \sin \theta_{s/m})^2 \dots\dots\dots (21)$$

界面エネルギーの総和は次式で求められる。

$$\Sigma\sigma S = \sigma_s S_s + \sigma_m S_m + \sigma_{s/m} \Delta S_{s/m} \dots\dots\dots(22)$$

この界面エネルギーの総和は系の自由エネルギーに相当するものであるから、ある気泡体積についてこの値が最小になるように気泡は形を定めると考える。

上記の式(11)~(22)を連立させ、界面エネルギーの総和 ($\Sigma\sigma S$) を最小にする解を求めることにより、例えば与えられた体積についての気泡の形状、界面積を求めることができる。また気泡体積が大きくなると連立方程式の解が求まらなくなる。この時気泡は静的な力の釣合いを満たすことができなくなり、界面から離脱すると考えることができる。

2.3 ガス/メタル界面積の評価

総括の反応速度を計算するためにはガス/メタル界面積、すなわち見かけのスラグ/メタル界面のうち気泡がどれだけの割合を占めるか(気泡占有面積率)を知る必要がある。

Fig. 3 に示すように界面で発生した気泡は成長過程で隣接する気泡と合体しながら更に成長し、ある大きさになると界面を離脱すると考えられる。ここではランダムに分散して発生した多数の気泡がおのおの成長・合体・浮上する状況を時間的にシミュレーションし、見かけ上定常状態に達したときの気泡占有面積率を求めた。ただし、3.2 節での検討結果より、ガス/メタル界面は平面であり、スラグ/メタル界面と同一平面上にあるとし、気泡の体積膨張速度はガス/メタル面積に比例するとした。この仮定はガス/メタル界面が律速仮定としたことに等しいが、 S_s/S_m が気泡の大きさによらず一定であれば、

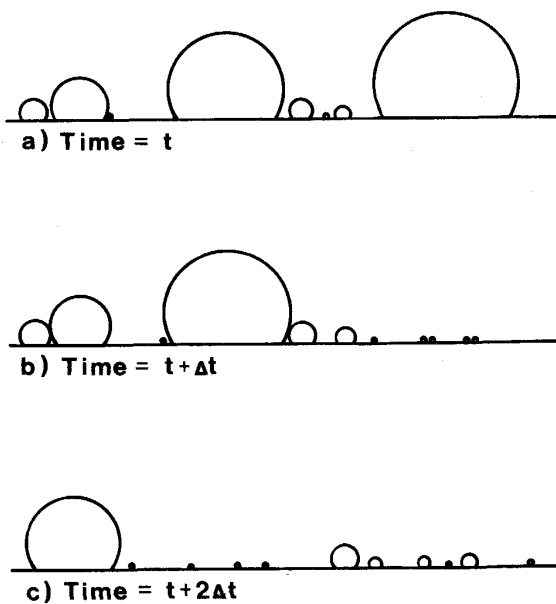


Fig. 3. Schematic illustration of the simulation model for bubble growth and rise.

スラグ/ガス界面が律速であっても成立する。二つ以上の気泡が接した時にそれらの気泡は合体し、元の気泡の体積の和を持つ一つの気泡となるとした。また相対的な気泡核の発生速度をパラメーターとし、気泡核はランダムな位置に発生するとした。

3. 計算結果

3.1 総括反応速度の計算結果

本モデルでスラグ/ガスとガス/メタルとの界面積比 (S_s/S_m) をパラメーターとした計算結果の例を Fig. 4, 5 に示す。Fig. 4 の計算結果は温度 1673 K, 圧力

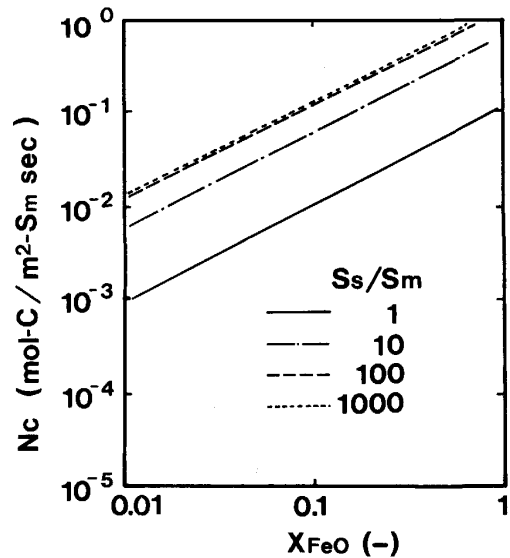


Fig. 4. Calculation results of the reaction rate with various S_s/S_m , for FeO-SiO₂-CaO system at 1673 K and 101 325 Pa.

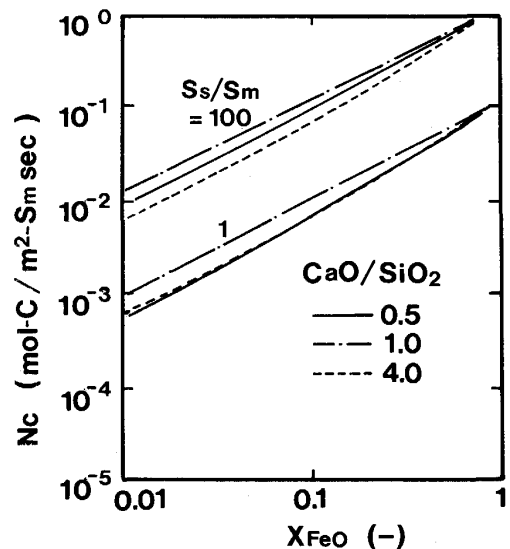


Fig. 5. Calculation results of the reaction rate with various CaO/SiO₂, for FeO-SiO₂-CaO system at 1673 K and 101 325 Pa.

101 325 Pa, CaO と SiO₂ のモル比 1 の仮想的 CaO-SiO₂-FeO 系を対象としたものであり, Fig. 5 はスラグ組成の影響を見るために CaO/SiO₂ をパラメータとしたものである. ここで Fig. 4, 5 の縦軸 N_C は気泡/メタル単位界面積当たりの C の酸化速度であり, 系全体の C の酸化速度は N_C に系全体の気泡/メタル界面積を乗じたものになる.

Fig. 4, 5 に示されるように総括反応速度の計算結果は FeO 濃度に対してほぼ 1 次の比例関係にあるが, スラグ組成によっては FeO の活量と濃度との関係によって 1 次からずれる. また, S_s/S_m によって, N_C の値は 10 倍程度変化する. S_s/S_m の値は気泡の形状によって定まる. S_s/S_m の値が大きいと N_C は S_s/S_m によらず一定になり, ガス/メタル界面の反応が律速している. 一方, S_s/S_m が 10 以下になるとスラグ/ガス界面反応の寄与が大きくなる.

3.2 気泡形状計算結果

気泡形状は気泡の大きさにほとんど依存せず, S_s/S_m は σ_s と $\sigma_{s/m}$ に対して敏感に変化する. Fig. 6 には計算結果の一例としてメタルの表面張力一定の条件下でスラグ/メタル界面張力とスラグの表面張力が変化したときの S_s/S_m を示す. 気泡の形状はスラグ相側に大きく膨らんだ形となり, ガス/メタル界面は平面に近く, S_s/S_m は 5 以上の値となる. また, スラグ/メタル界面に気泡が存在し得る条件は水平方向の力の釣合条件から

$$\sigma_{s/m} > \sigma_m - \sigma_s \dots\dots\dots(23)$$

となる. この範囲外では界面に安定的に気泡が存在し得ず, 核発生した微細な気泡がそのまま浮上することにな

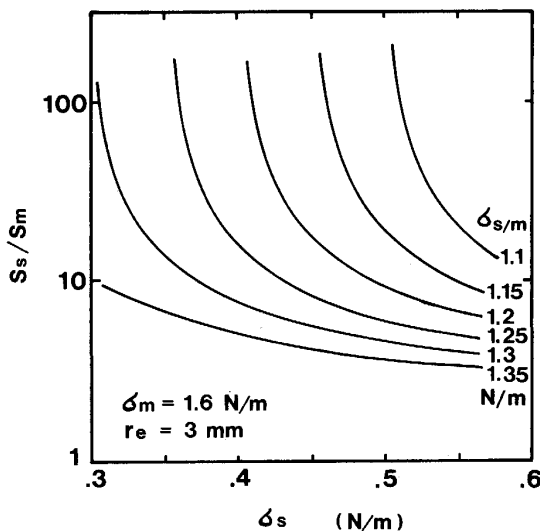


Fig. 6. Relationship between S_s/S_m and surface and interfacial tensions, calculated by the static balance model.

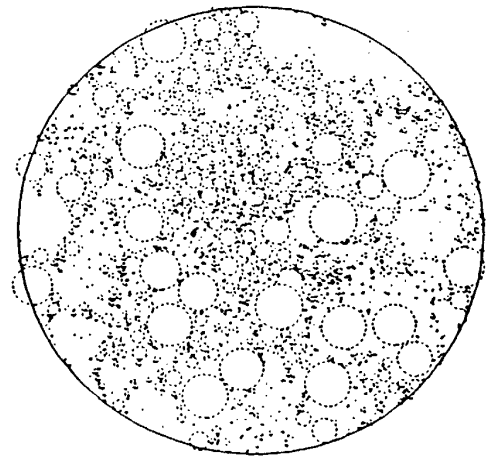
る. 界面に存在し得る気泡の最大径は表面・界面張力の組合せで決まる.

本モデルについては各界面の曲率をおおの位置によらず一定としているが, 厳密にはラプラスの式を解いて曲率の変化を求めるべきであり, この誤差がどの程度であるか検討が必要である.

3.3 スラグ/メタル界面上の気泡占有面積計算結果

N_C は気泡のガス/メタル界面積当たりの値であるので, 気泡占有面積率も反応速度に対し 1 の効果を持つ.

Fig. 7 には半球状気泡について定常状態に達したときのスラグ/メタル界面の様子の一例を示す. この時の相対的な核発生速度は 2×10^6 (個/mol-CO) であり, 気泡の最大径は全スラグ/メタル界面直径の 1/10 とした.



Relative nucleation rate : 2×10^6 bubbles/mol-CO

Fig. 7. Schematic view of bubble distribution on slag/metal interface.

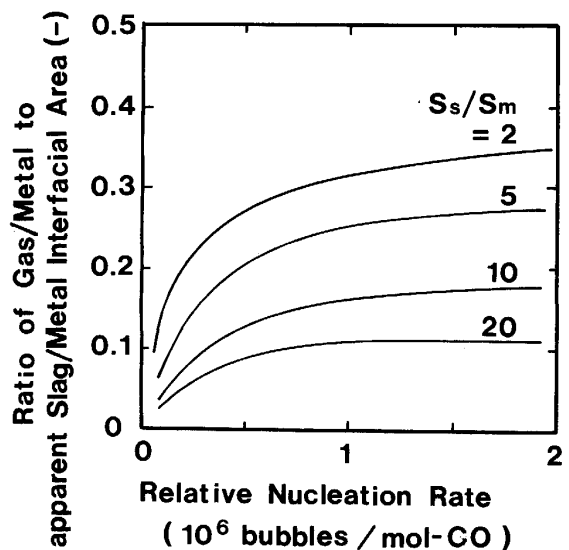


Fig. 8. Ratio of gas/metal interfacial area to apparent slag/metal interfacial area, calculated by the bubble growth and rise simulation.

気泡占有面積率を計算した結果を Fig. 8 に示す. 気泡占有面積率は相対的な核発生速度と気泡形状に依存している. すなわち, 気泡形状がスラグ相側に大きく膨らんだ形となると, ガス/メタル界面積は小さくなる. また, CO ガス発生速度に対する相対的な核発生速度が大きいと, 気泡占有面積率は大きくなるが, 気泡形状に応じた上限値が存在する. 例えば, 半球状の気泡 ($S_s/S_m = 2$) では約 35%, S_s/S_m が 20 では 10% 程度である.

4. 考 察

4.1 実験値との比較

反応速度の実験値との比較を行う前に反応界面積計算モデルの妥当性について検討する. 気泡形状に関する本モデルの計算結果はスラグ相側に大きく膨らみ, メタル相側にはほとんど侵入しない形状を与えている. このような形状は小川ら¹⁵⁾の X 線透視観察結果と一致し, S_s/S_m が 2 よりも大きな値を取ることが裏付けられる. 阿野ら⁹⁾は 2 次元ではあるが X 線透視により各界面積比を求めることを試みている. 彼らによれば FeO 濃度が 10.2 と 2.6% で気泡占有面積率はおおの 20% と 40%, S_s/S_m は 1.5 と 3.5 程度である¹⁶⁾. 本研究のガス/メタル, スラグ/メタル界面積評価モデルを阿野らの実験のように 2 次元の条件で計算すれば S_s/S_m が 2 のとき, 気泡占有界面率は 35% 前後で飽和となり, 阿野らの観測値とほぼ一致する. 以上のように 3 次元モデルの直接の検証とはならないが, 本研究の反応界面積の評価モデルはほぼ妥当なものと考えられる.

反応速度計算結果と比較検討ができる実験データは少ない. 本研究でおおのの原典^{7(17)~21)}のデータから反応速度を計算したものを Fig. 9 に示す.

Fig. 4, 5 の計算値に気泡の占有面積率を乗じた値が実験値との比較の対象となる. 計算結果と実験値が一致するためには気泡占有面積率が 50% 以上である必要がある. しかしながら本モデルでは気泡占有面積率は 30% 以下であり, このような大きな値は予想できない. すなわち, 本モデルで予想される最大の反応速度でも実験値より小さく, 実際の反応のメカニズムは気泡を介したものの以外に求めなくてはならない.

SOMMERVILLE ら¹⁸⁾は FeO 濃度が 2.5 wt% 以下で (1)式の反応速度を測定し, (4)式のガス/メタル反応が律速過程であるとしている. 彼らはその論拠の一つとして測定したスラグ/メタル反応速度が SAIN と BELTON¹¹⁾のガス/メタル反応の速度とほぼ一致することを挙げている. この論点はスラグ/メタル界面のほとんどがガス相で覆われているときにのみ正しい. しかし,

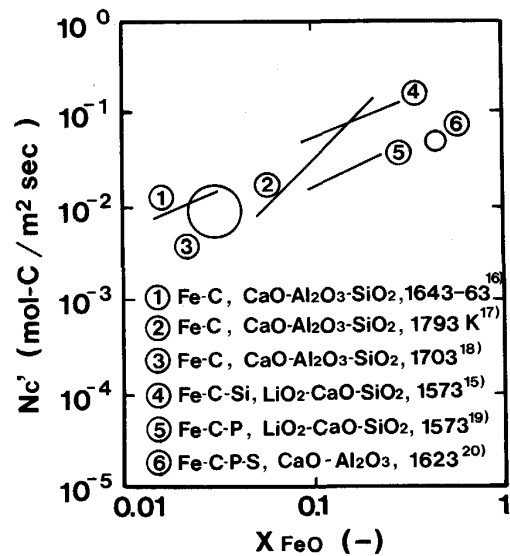


Fig. 9. Experimental data of the rate of the reaction.

反応進行中のガス/メタル界面積を本モデルで評価すれば, みかけのスラグ/メタル界面積の 30% 以下であり, SOMMERVILLE らの考察は不十分なものであると考える. メタル相がガス膜で覆われスラグと直接接触していないとすれば, 半径数 mm 以下の気泡がどのようにして形成されるかの説明が難しい. また, 実際のスラグ/メタル界面がらつば断面積の 3 ないし 4 倍以上であればモデル計算結果と実験値の一致は比較的良好になる. しかし, スラグ/メタル界面は波だっているとしても, 界面積が大きく変化するとは考えにくい.

しかしながら本モデルにおいてもさらに再検討を要する項目がある. 一つは界面化学反応速度式である. 原島ら²²⁾は減圧下での CO-CO₂-Ar 混合ガス吹き付けによる脱炭実験の解析から (5)式の界面化学反応速度式は SAIN と BELTON¹¹⁾の式より 2 倍程度速いのではないかと推定している. 仮に (5)式の反応速度が十分に速いとすれば, S_s/S_m が大きな値であっても (4)式のスラグ/ガス反応が律速することとなり, 本モデルで計算される反応速度は実験値に近くなる.

他は反応界面積の評価である. 本研究における気泡形状推定モデルは静的な力のバランスに基づいたものであり, 実際の動的過程では表面・界面物性値が変化することも併せて気泡形状が本モデルと異なってくることも考えられる. また, 本モデルではスラグ相中に分散しているメタル粒の反応を考慮していない. スラグ相中のメタル粒には炭素を多く含むものが存在することも報告されており²³⁾, これらにより反応の面積が増大している可能性もある.

本研究で検討した気泡を介した反応のメカニズム以外には、①核発生が十分に速く、気泡を介した界面化学反応を起こすよりも気泡同士が合体成長する方が速い、あるいは、②気泡は気相を介した化学反応によっても成長するが、同時にスラグ/メタル界面でスラグ相から酸素がメタル相に溶解し、気泡とメタルの界面でメタル中の炭素と不均一核生成を行う等が考えられる。しかしながらこれらのメカニズムの検証のためにはさらに実験的な検討が必要である。

4.2 界面活性成分の効果の検討

本モデルの妥当性は前節で検討したように今後の検討を待たなくてはならないが、本モデルは界面活性成分等の反応系の物性の影響を考察できる。例えば気泡形状は界面における表面・界面張力と浮力の釣合いによって決まるものと考えられるので、気泡の大きさと界面物性が反応速度に影響を及ぼすことが考えられる。また界面物性を変化させる界面活性成分は界面化学反応速度自体も変化させる。このようにスラグ、メタルの組成の差は界面物性を通して反応速度に差を生じさせることが予想される。

潘ら²⁰⁾はスラグ中 FeO による溶鉄中 C の酸化速度に対するメタル中の P と Si の影響について実験し、メタル中に P が存在するときは Si が存在するときに比べて反応速度が小さくなることを報告している。この原因について彼らは P の酸化によって生じる P₂O₅ が強い界面活性成分であるので、スラグ/ガス界面化学反応速度が低下することを挙げている²⁴⁾。SAIN と BELTON¹¹⁾によれば Si と P の CO₂ による溶鉄の脱炭速度に与える影響はほとんどない。また、長坂ら¹³⁾は Fe₁O-CaO-SiO₂ 系に添加した P₂O₅ が CO による Fe₁O の還元速度を著しく低下させることを報告し、P₂O₅ の界面活性作用がこの原因と推定している。以上のことから、潘ら²⁰⁾の実験結果の溶鉄中の Si と P の効果の差はスラグ/ガス界面が律速に関与している状態で、SiO₂ より強い界面活性成分である P₂O₅ の生成によるスラグ/ガス界面反応速度の低下に原因するものと推察できる。

強い界面活性成分である P₂O₅ はスラグの表面張力を大きく低下させる。CRAMB と JIMBO²⁵⁾は CaO-CaF₂-SiO₂-Al₂O₃-FeO_x 溶鉄系において O と S についての GIRIFALCO と GOOD の式中のパラメーター Φ がほぼ一定になることを見出している。P についても同様な関係が成り立つとすれば、P₂O₅ はスラグ/メタルの界面張力を低下させ、本モデル検討によれば Fig. 6 に示すように S_s/S_m を上昇させる。 S_s/S_m の上昇は Fig. 4 に示

すように反応速度を増大させる方向に働くが、一方 Fig. 8 に示すように気泡占有面積率は低下し、これは反応速度を低下させる方向に働く。以上のように本モデルは界面活性成分の反応速度に及ぼす効果の定量的評価機能を持つが、潘らのスラグ系の P₂O₅ 組成依存性が明らかでないため、定量的な考察をするには至っていない。

5. 結 言

スラグ中の FeO と飽和に近い溶鉄中の C がスラグ/メタル界面に存在する気泡を介して反応するとしたモデルを構成した。本研究のモデルは界面物性値から反応界面積を推定するモデルを含み、界面活性成分等の反応物質組成の変化が反応の速度、律速段階、次数に及ぼす影響が考察できる。しかし、既存の界面化学速度式を用いた限りでは、モデルから予想される最大の総括反応速度は実験値と比較して小さく、実験値を説明できない。

今後は気泡形状および気泡占有面積率の計算モデルの検証、化学反応速度式の妥当性の検討とともに、界面物性値の系統だった蓄積が必要である。

記 号

- a_C : C 活量
- a_{FeO} : FeO 活量
- a_{SiO_2} : SiO₂ 活量
- C_S : スラグモル濃度 (mol/m³)
- g : 重力加速度 (m/s²)
- K_4 : FeO+CO=Fe+CO₂ の平衡定数
- N_C : C 酸化速度 (mol/m²-S_ms)
- N_{FeO} : FeO 還元速度 (mol/m²-S_ss)
- P_{CO} : 気泡内 CO 分圧 (atm)
- P_{CO_2} : 気泡内 CO₂ 分圧 (Pa)
- P_t : 全圧 (Pa)
- R : 気体常数 (kcal/mol deg)
- r_e : 気泡の相当半径 (m)
- r_m : ガス/メタル界面の半径 (m)
- r_s : スラグ/ガス界面の半径 (m)
- $r_{s/m}$: スラグ/メタル界面の半径 (m)
- r_T : 三相境界線の半径 (m)
- S_m : ガス/メタル界面積 (m²)
- S_s : スラグ/ガス界面積 (m²)
- $\Delta S_{s/m}$: スラグ/メタル界面積の増分 (m²)
- S_0 : 基準スラグ/メタル界面積 (m²)
- T : 絶対温度 (K)
- V_m : メタル側の気泡体積 (m³)
- V_m' : 気泡によってスラグ/メタル界面より引き上げられたメタル部分に埋没した気泡部分の気泡体積 (m³) 気泡底面がスラグ/メタル界面より上方にあれば $V_m' = V_m$
- V_s : スラグ側の気泡体積 (m³)
- $V_{s/m}$: 気泡により引き上げられたメタル体積 (m³)
- V_t : 気泡の全体積 (m³)
- X_{FeO} : FeO モル分率

- θ_m : 三相境界におけるメタル/ガス界面と水平のなす角 (rad)
 θ_s : 三相境界におけるスラグ/ガス界面と水平のなす角 (rad)
 θ_{sm} : 三相境界におけるスラグ/メタル界面と水平のなす角 (rad)
 ρ_m : メタル密度 (kg/m³)
 ρ_s : スラグ密度 (kg/m³)
 σ_m : メタルの表面張力 (N/m)
 σ_s : スラグの表面張力 (N/m)
 $\sigma_{s/m}$: スラグ/メタル界面張力 (N/m)

文 献

- 1) D. G. C. ROBERTSON, B. DEO and S. OHGUCHI: *Ironmaking Steelmaking*, **11** (1984), p. 41
- 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, 佐野正道: 第 122・123 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1988), p. 149
- 4) 梶岡博幸, 大川 滋, D. G. C. ROBERTSON: 学振 19 委-No. 587 (昭和 59 年 11 月)
- 5) 徳田昌則: 第 116・117 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1987), p. 199
- 6) 例えば K. GUNJI: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **10** (1970), p. 1
- 7) 佐藤 彰, 荒金吾郎, 広瀬文雄, 中川龍一, 吉松史朗: *鉄と鋼*, **69** (1983), p. 384
- 8) E. W. M. MULHOLLAND, G. S. F. HAZELDEAN and M. W. DAVIES: *J. Iron Steel Inst.*, **211** (1973), p. 632
- 9) 阿野俊英, 粕谷悦章, 石井邦宜: 日本金属学会秋季大会講演概要集 (1989), p. 669
- 10) G. GRAENZDOEFFER, W. M. KIM and H. A. FINE: *Proc. of 7th Proc. Tech. Conf. ISS* (1988), p. 137
- 11) D. R. SAIN and G. R. BELTON: *Metall. Trans. B*, **7** (1976), p. 235
- 12) 萬谷志郎, 日野光元: *鉄と鋼*, **74** (1988), p. 1704
- 13) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: *鉄と鋼*, **75** (1989), p. 74
- 14) 寺島英俊, 中村 崇, 向井楠宏: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 1132
- 15) 小川雄次, 徳光直樹, 石川英毅: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 173
- 16) 石井邦宜: 私信 (1990)
- 17) 潘 偉, 平沢政弘, 佐野正道, 森 一美: *鉄と鋼*, **74** (1988), p. 61
- 18) I. D. SOMMERVILLE, P. GRIEVESON and J. TAYLOR: *Ironmaking Steelmaking*, **7** (1980), p. 25
- 19) W. O. PHILBROOK and L. D. KIRKBRIDE: *J. Met.* (1956), p. 351
- 20) 潘 偉, 大谷美智男, 平沢政弘, 佐野正道, 森 一美: *材料とプロセス*, **1** (1988), p. 262
- 21) 萬谷志郎, 日野光元, 長林 烈, 寺山 統: *鉄と鋼*, **75** (1988), p. 66
- 22) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸: *鉄と鋼*, **74** (1988), p. 449
- 23) 例えば G. W. LLOYD, D. R. YOUNG and L. A. BAKER: *Ironmaking Steelmaking* (1975), p. 49
- 24) 佐野正道, 森 一美, 平沢政弘, 潘 偉: 学振 19 委-No. 708 (平成元年 10 月)
- 25) A. W. CRAMB and I. JIMBO: *Steel Res.*, **60** (1989), p. 157