

© 1990 ISIJ

論 文

スラグ中酸化鉄による溶鉄中炭素の酸化速度

潘 偉*・佐野正道*²・平沢政広*²・森 一美*³

Oxidation Rate of Carbon in Iron by Iron Oxide in Slag

Pan WEI, Masamichi SANO, Masahiro HIRASAWA and Kazumi MORI

Synopsis:

The rate of oxidation of C in Fe-C, Fe-C-Si and Fe-C-P melts ($[%C] = 4.4$) by FeO in Li_2O -CaO-SiO₂ slag has been investigated under the condition of mechanical stirring at 1300°C. The initial concentration of FeO in the slag was varied from 4.6 to 20% and those of Si and P in the melt were varied from 0.004 to 0.33% and from 0 to 0.1%, respectively. In the experiment for investigating the effect of P in the slag on the C oxidation, the initial concentration of P in the slag was changed in the range of 0~2%. It is found that the C oxidation rate greatly reduces when a small amount of P is added to the slag while P in the metal has no significant effect on the C oxidation. The rate of C oxidation decreases with increasing Si concentration in the metal.

A mathematical reaction model is proposed for the oxidation of C in the metal by FeO in the slag. The model assumes the existence of CO bubbles in the slag-metal interfacial region. Three rate determining steps are taken into account, namely chemical reaction at the gas-slag interface, mass transfer of CO₂ in the bubble and chemical reaction at gas-metal interface. The experimental result is in good agreement with that calculated from the model.

Key words: slag-metal reaction; carbon oxidation; FeO reduction; mass transfer; surface active component; mechanical stirring.

1. 緒 言

スラグ中 FeO による溶鉄中 C の酸化反応に関する研究はかなり行われているが、スラグ-メタル界面において CO ガスの発生を伴うため、反応機構は非常に複雑であり、未解明の点が多く残されている。とくに、その律速段階については、化学反応であるとするもの¹⁾、スラグ側 FeO の物質移動であるとするもの²⁾、および C の酸化速度が CO ガスの過飽和度に比例するとするもの³⁾ など、研究者間で一致した見解が得られていない。

本研究においては、機械攪拌の条件下で Li_2O -CaO-SiO₂-FeO 系スラグ中 FeO による溶鉄中 C (炭素濃度約 4.4%) の酸化反応速度を測定し、溶鉄中 Si , P , スラグ中りんの影響を調べた。さらに C の酸化反応モデルを確立し、 C の酸化反応あるいはスラグ中 FeO の還元反応機構を検討した。

2. 実 験

2.1 実験装置

加熱炉には前報⁴⁾と同じ 5 kW の SiC 抵抗炉を用い

た。ムライト製反応管 (60 φ×52 φ×800 mm) 中にアルミナるつぼ (48 φ×40 φ×250 mm) を置き、測温はるつぼ底部に接触させた Pt-Pt 13% Rh 熱電対により行った。スラグ、メタル相の攪拌は偏心アルミナ攪拌棒の回転により行った。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 スラグとメタルの調製

基本スラグ Li_2O 20.5%- CaO 38.4%- SiO_2 41.1% (モル比, 1:1:1) 及び FeO の調製は前報⁴⁾と同じ方法により行った。また、スラグ中にりんを添加する実験においては、 CaO , Li_2O , SiO_2 のモル比が 1:1:1 で、りん濃度が 10% となるようにあらかじめ乾燥秤量した特級試薬の 10 $CaO \cdot 3 P_2O_5 \cdot H_2O$, Li_2CO_3 , 石英ガラス粉を混合し、アルミナるつぼ中で予備溶解した後、銅製の鑄型に鑄込んで調製したスラグを用いた。このスラグは実験直前に基本スラグに添加してスラグ中りんの初濃度を調節した。

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 合金であり、 C の酸化反応に対する Si , P の影響を調べる実

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 7 月 13 日受付 (Received July 13, 1989)

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

*² 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku, Nagoya 464-01)*³ 名古屋大学工学部(現:NKK) 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now NKK Corporation)

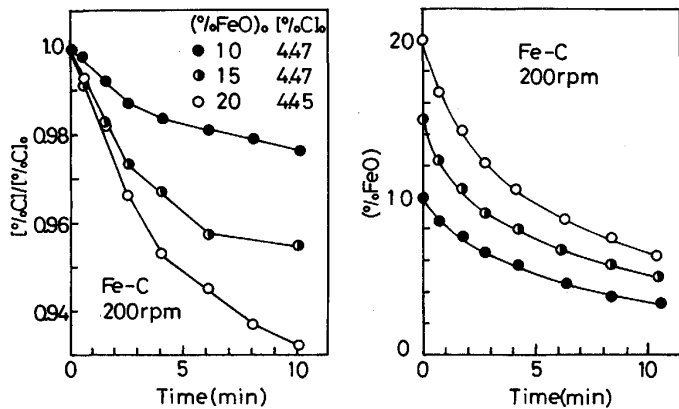


Fig. 1. Changes in (%FeO) and $[\%C]/[\%C]_0$ with time.

験においては、反応実験開始直前に Fe-Si (約 8%) あるいは Fe-P (約 9%) 合金を添加してメタル中 Si, P 濃度を調節した。

2.3 実験方法

実験に用いたメタル、スラグ量はおのこの 300 g, 33 ~ 37 g である。メタル中 Si 初濃度は 0~0.33%, P 初濃度は 0~0.1% の範囲で変化させた。C の酸化反応に対するスラグ中りんの影響を調べる実験の場合には、復りん反応によるスラグ中りん濃度の変化を抑制するため、スラグ中りんの初濃度範囲 ((%P)=0~2%) に対応してメタル中 P 初濃度を 0~0.05% の範囲で変化させた。実験温度は 1300°C である。

Ar 雰囲気下でアルミナるつぼ中に Fe-C 合金を溶解後、Fe-Si 合金あるいは Fe-P 合金を添加してメタル中 Si, P 初濃度を調節する。その後基本スラグを熔融合金上に添加して溶解する。炉内温度が 1300°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。ただし、スラグ中りんの影響を調べる実験の場合には、FeO の添加直前に所定量の Li₂O-SiO₂-CaO-P₂O₅ ((%P)=10) スラグ粉末を熔融スラグに添加して、スラグ中りん濃度を調節した。

溶鉄、スラグ試料の採取は適当な時間間隔で、おのこ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。メタル試料中 C の分析は自動クーロン滴定法により行った。メタル中 Si, P, スラグ中りんの分析はモリブデンブルー吸光光度法により行った。スラグ中 FeO の分析には EDTA 滴定法を用いた。

3. 実験結果

3.1 Fe-C 系の C の酸化反応

Fig. 1 には、溶鉄中 C の無次元濃度[†] $[\%C]/[\%C]_0$ ($[\%C]_0$ は初期炭素濃度)、及びスラグ中 FeO 濃度の経

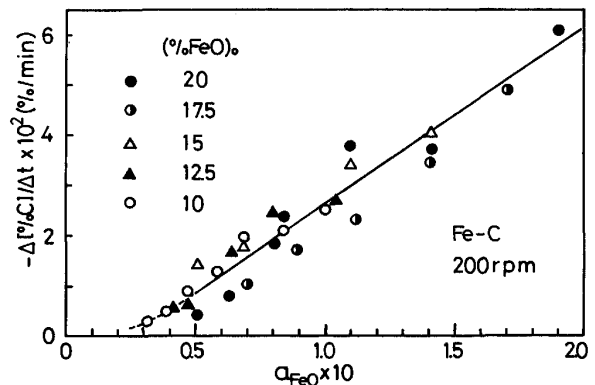


Fig. 2. Relation between decarburization rate and a_{FeO} .

時変化を示す。図より、スラグ中 FeO 初濃度が大きいほど溶鉄中 C の酸化速度が大きくなることわかる。またスラグ中 FeO の還元速度は FeO 濃度の減少とともに小さくなる。Fig. 2 に溶鉄中 C の酸化速度^{†2} とスラグ中 FeO の活量 a_{FeO} ^{†3} の関係を示す。図より、C の酸化速度は $a_{FeO} > 0.05$ においては a_{FeO} とともに直線的に増加することがわかる。

3.2 C の酸化反応に対する Si, P の影響

Fig. 3 にスラグ中 FeO 初濃度が 15% の場合について、Fe-C, Fe-C-Si, Fe-C-P 系の C の無次元濃度 ($[\%C]/[\%C]_0$) の経時変化を示す。図より、Fe-C 系の場合に C の酸化速度は最も大きく、Fe-C-Si 系の場合にやや小さくなり、Fe-C-P 系の場合には Fe-C, Fe-C-Si 系よりかなり小さいことがわかる。

Fig. 4 に Fe-C-Si 系及び Fe-C-P 系の溶鉄中 Si,

[†] ここでは、反応速度の (%FeO)₀ 依存性を明確にするため、C 濃度を無次元表示した。

^{†2} Fig. 2, 5, 9 に示した C の酸化速度は実験開始から 3 min までの平均速度である。

^{†3} a_{FeO} は当研究室において固体電解質による測定に基づいて得た次式 $a_{FeO} = 0.0047 (\%FeO) + 0.0005 (\%FeO)^2 + 0.0067 (FeO \text{ 濃度範囲: } 0.5 \sim 15\%)$ を用いて計算した。なお、 a_{FeO} の標準状態は仮想純粋液体の化学量論組成の FeO とした。

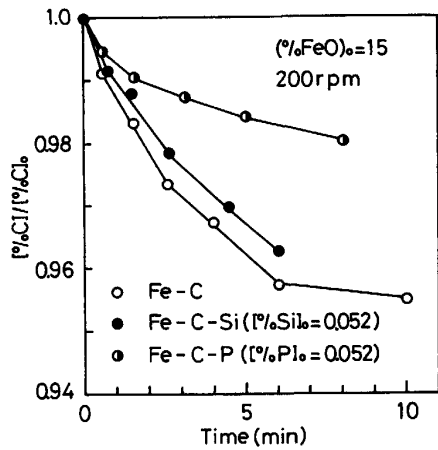


Fig. 3. Changes in $[\%C]/[\%C]_0$ with time for various alloys.

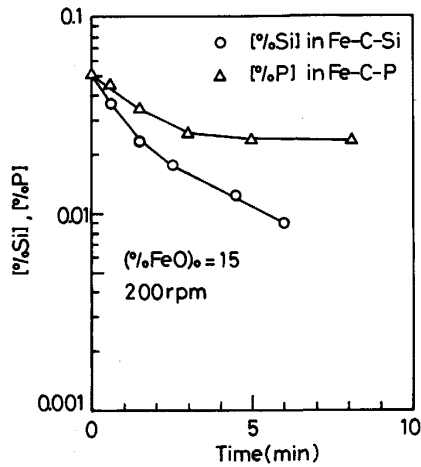


Fig. 4. Changes in $[\%Si]$, $[\%P]$ with time.

Pの濃度変化を示す。図より Fe-C-Si 系の Si の酸化速度は Fe-C-P 系の P の酸化速度より大きいことがわかる。これより、Fig. 3 に示した Fe-C-Si 系と Fe-C-P 系における C の酸化速度の差は、Si および P の酸化反応による FeO の減少に起因するものではないと考えられる。

Fig. 5 に C の酸化速度に対するメタル中 Si 濃度の影響を示す。図より、メタル中 Si 初濃度の増加と共に C の酸化速度が小さくなることわかる。Fig. 6 にはスラグ中 FeO の濃度変化に対するメタル中 Si 初濃度の影響を示す。図よりわかるように、メタル中 Si の初濃度の増加と共にスラグ中 FeO の還元速度が大きくなる。

Fig. 7 に同時脱炭脱りんの場合のスラグ中 FeO 濃度の経時変化と脱炭のみの場合のスラグ中 FeO 濃度の経

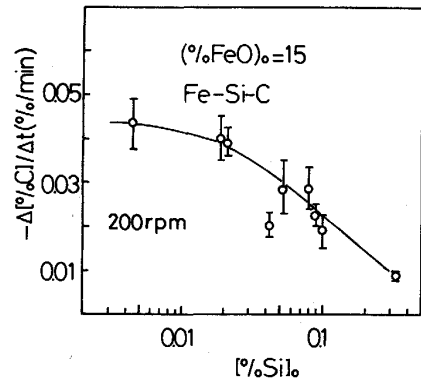


Fig. 5. Effect of $[\%Si]_0$ on the decarburization rate.

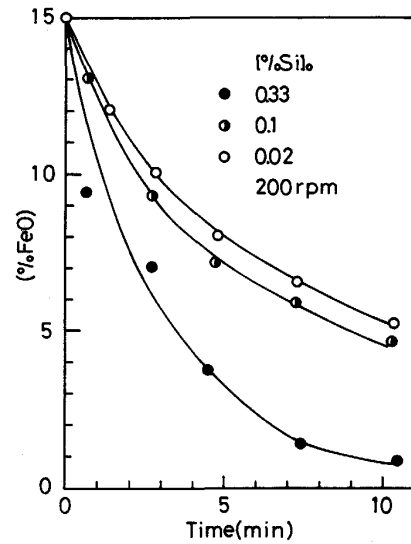


Fig. 6. Effect of $[\%Si]_0$ on change in $(\%FeO)$ with time.

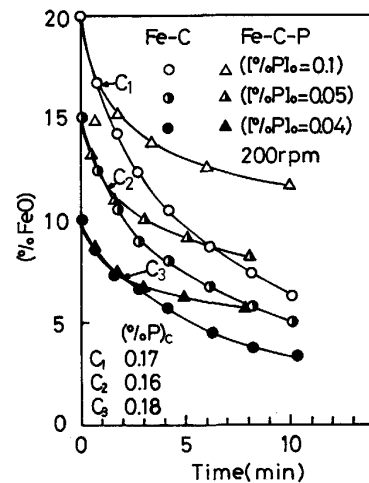


Fig. 7. Reduction rate of FeO in slag by C in Fe-C and Fe-C-P alloys.

時変化を比較して示す。図より明らかなように、同時脱炭脱りんの場合のスラグ中 FeO 濃度の変化は反応の初期では脱炭のみの場合とほぼ同じであるが、途中で著しく小さくなる。同時脱炭、脱りん実験においては、最初スラグ中にりんを添加していないが、FeO の濃度変化が脱炭のみの場合のそれからずれるときのスラグ中りん濃度は 0.17% 前後に増加していた。

3.3 C の酸化反応に対するスラグ中 P の影響

C の酸化反応に対するスラグ中りんの影響を調べるため、スラグ中に最初からりんを添加した実験を行った。なお、メタルとスラグ中のりん濃度を調節し、実験中のスラグ中りんの濃度変化をほぼ抑制した。Fig. 8 にその実験における C の酸化反応に対応して起こる FeO の濃度変化を示す。図より、スラグ中りん濃度が高いほど FeO の還元速度、したがって C の酸化速度が小さくなり、スラグ中りん濃度に対する依存性が非常に大きいことがわかる。

3.4 C の酸化速度に対する機械攪拌の影響

Fig. 9 にはスラグ中 FeO 初濃度が、それぞれ 4.63%

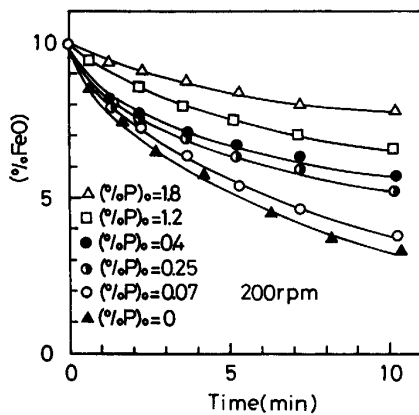


Fig. 8. Effect of (%P)₀ on reduction rate of FeO.

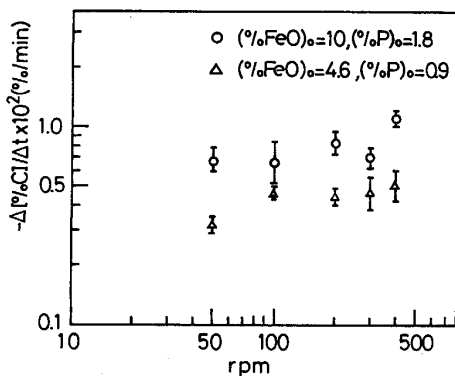


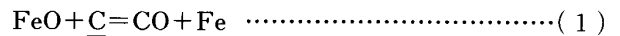
Fig. 9. Effect of mechanical stirring on decarburization rate.

((%P)≡1), 10% ((%P)≡2), の場合の C の酸化速度に対する攪拌速度の影響を示す。図よりわかるように、攪拌速度と共に C の酸化速度が若干大きくなる。

4. 考 察

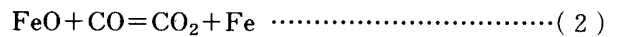
4.1 スラグ中 FeO による高炭素濃度溶鉄中 C の酸化反応モデル

スラグ中 FeO による高炭素濃度溶鉄中 C の酸化反応の総括反応は次式で表される。



(1)式の反応はスラグ-メタル界面で気泡の発生を伴うため、さらに(2), (3)式の気泡-スラグ界面での反応と気泡-メタル界面での反応にわけられる。

ガス(気泡)-スラグ界面:



ガス(気泡)-メタル界面:



したがって、(1)式の反応の律速段階としては、(1)スラグ側の FeO の物質移動、(2)ガス-スラグ界面での(2)式の化学反応、(3)スラグ-メタル界面の気泡中の CO₂ の物質移動、(4)ガス-メタル界面での(3)式の化学反応の四つの過程が考えられる。なお、本実験の場合、C 濃度が非常に高いため、メタル側の C の物質移動は律速段階にならないと推定される。PHILBROOK ら²⁾は、FeO による炭素飽和溶鉄中 C の酸化反応においてはスラグ側の FeO の物質移動が律速段階であると述べている。一方、SOMMERVILLE ら¹⁾は、スラグとメタルの間にはガス層が存在すると考え、反応はスラグ中 FeO 濃度が 2.5% 以上の場合にガス-スラグ界面における(2)式の反応の化学反応律速であり、2.5% 以下の場合にガス-メタル界面での(3)式の化学反応律速であると報告している。

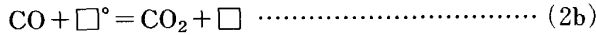
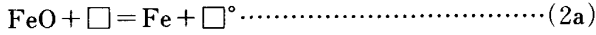
本実験において、初めて明らかにしたように、スラグ中にりんが存在することにより、スラグ中 FeO による溶鉄中 C の酸化速度は著しく減少する¹⁴⁾。スラグ中に少量のりんが存在することによって、スラグ中溶質の拡散係数、及びスラグの粘性係数などが大幅に変化するとは考えられず、(1)式の反応がスラグ側の FeO の物質移動のみによって律速されていないことが明らかである。さらに、前報⁴⁾で示したように、スラグ-メタル界面で発生する CO 気泡によってスラグ相が強く攪拌される場合、スラグ中 FeO の物質移動は機械攪拌の影響を受けない。以上の考察から、本モデルでは、スラグ中

¹⁴⁾ 萬谷ら⁵⁾は CO ガスによる FeO の還元速度が、スラグ中りんによって影響を受けることを明らかにしている。

FeO の物質移動の抵抗は他の過程に比較して小さいものとして無視する。

以下に示すモデルでは律速段階として、スラグ-ガス界面での化学反応、気泡中 CO₂ の物質移動、およびガス-メタル界面での化学反応を考える。

ガス-スラグ界面での(2)式の反応を以下の二つの素反応に分ける。



ここで□はスラグ-ガス界面での未吸着のサイトを、□^oは酸素により吸着されたサイトをそれぞれ表す。

M. Hacıoglu ら⁶⁾ は CO ガス放出速度を測定することにより、スラグ中 FeO による溶鉄中 C の酸化反応機構を検討している。彼らは反応系の圧力が 0.29~1 atm の範囲では反応速度に対する圧力の影響がないこと、およびスラグの塩基度の影響が非常に大きいことを報告している。萬谷ら⁵⁾ の研究においても、CO による FeO の還元速度の P_{CO} に対する依存性は P_{CO} ≤ 0.5 atm の範囲で P_{CO} の増加とともに小さくなる傾向を示している。これより、スラグ-メタル界面の P_{CO} が高い場合 (本実験条件では P_{CO} ≃ 1 atm) には(2b)式の反応は速く、(2a)式の反応が律速段階であると考えられる。したがって、スラグ-ガス界面での CO₂ の生成速度は次式により表される。

$$N_{\text{CO}_2} = k_{2a} a_{\text{FeO}} (1 - \Sigma \theta_i) - k'_{2a} a_{\text{Fe}} \theta_o$$

$$= k_{2a} (1 - \Sigma \theta_i) \left\{ a_{\text{FeO}} - \frac{k'_{2a} a_{\text{Fe}} \theta_o}{k_{2a} (1 - \Sigma \theta_i)} \right\} \dots\dots (4)$$

ここで、N_{CO₂} は単位時間、単位界面積当たりの生成 CO₂ モル数、a_{FeO} a_{Fe} はそれぞれ FeO、Fe の活量で a_{Fe} = 1、θ_i は i 成分の表面吸着率、k_{2a}、k'_{2a} は(2a)式の正、逆反応速度定数である。(2a)、(2b)式の反応の平衡定数を次式で表す。

$$K_{2a} = k_{2a} / k'_{2a}, K_{2b} = \frac{P_{\text{CO}_2}^{sg} (1 - \Sigma \theta_i)}{P_{\text{CO}}^{sg} \theta_o} \dots\dots\dots(5)$$

ここで、P_{CO₂}^{sg}、P_{CO}^{sg} はそれぞれスラグ-ガス界面の CO₂、CO ガスの分圧である。(5)式を(4)式に代入すると、

$$N_{\text{CO}_2} = k_{2a} (1 - \Sigma \theta_i) \cdot \left(a_{\text{FeO}} - \frac{P_{\text{CO}_2}^{sg}}{K_2 P_{\text{CO}}^{sg}} \right) \dots\dots\dots(6)$$

K₂ は(2)式の平衡定数で、K₂ = K'_{2a} × K_{2b}。K₂ の値は次式を用いて計算する。}

$$\Delta G^\circ = -38807 + 33.17T \text{ (J)}^{7)8)} \dots\dots\dots(7)$$

T = 1573 K の時、K₂ = 0.36 である。

気泡中 CO₂ のモル流束は次式により表される。

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{k_g}{RT} (P_{\text{CO}_2}^{sg} - P_{\text{CO}_2}^{mg})$$

$$= \frac{D}{RT\delta} (R_{\text{CO}_2}^{sg} - P_{\text{CO}_2}^{mg}) \dots\dots\dots(8)$$

ここで、k_g は気泡中 CO₂ の物質移動係数、P_{CO₂}^{mg} はガス-メタル界面での CO₂ の分圧、D は拡散係数、δ はガス境膜厚さである。δ の値については、スラグ-メタル界面の気泡は半球状であると仮定して、ガス-メタル界面とガス-スラグ界面間の平均距離とした。

$$\delta = 2r/3 \dots\dots\dots(9)$$

ここで、r は気泡の半径である。したがって、

$$k_g = 3D/2r \dots\dots\dots(10)$$

ガス-メタル界面での(3)式の化学反応速度定数については以下のように求めた。D. R. Sain ら⁹⁾ は CO-CO₂、Ar-CO₂、または CO₂-N₂ ガスによる溶鉄中 C の酸化反応実験を化学反応律速の条件下で行い、CO₂ による溶鉄中 C の酸化速度は(11)式の数式で表されることを示した。

$$N_c = k_f P_{\text{CO}_2} (\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}) \dots\dots\dots(11)$$

メタル中に表面活性物質が存在しない場合の反応速度定数として次式を得ている。

$$\ln k_f = -11700/T - 0.48 \dots\dots\dots(12)$$

T = 1573 K において、k_f = 3.64 × 10⁻⁴ (mol cm⁻² s⁻¹ atm⁻¹) である。

本実験条件においては、ガス-メタル界面、ガス-スラグ界面における化学反応抵抗及び気泡内の物質移動抵抗は互いに無視しうるほど小さくないと考えられるため、スラグ中 FeO による溶鉄中 C の酸化反応モデルにおいてはいずれの過程も律速段階として考慮する。(6)、(8)、(11)式を連立して、P_{CO}^{sg} = 1 とすれば、気泡中 CO₂ のモル流束は次式で表される。

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{k_{2a} (1 - \Sigma \theta_i) k_g k_f K_2 a_{\text{FeO}}}{(k_{2a} k_g + k_{2a} k_f RT) (1 - \Sigma \theta_i) + k_f k_g K_2} \dots\dots\dots(13)$$

気泡がスラグ-メタル界面から離脱する時の最大半径 r_c は次式により計算する。

$$\frac{2}{3} \pi r_c^3 \rho_s g = 2 \pi r_c \sigma \dots\dots\dots(14)$$

$$r_c = \left(\frac{3\sigma}{\rho_s g} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(15)$$

ここで、ρ_s はスラグの密度 (ρ_s = 2.45 g/cm³)、σ はスラグの表面張力、g は重力加速度である。(2)式の反応が平衡になるときの P_{CO₂}/P_{CO} は、本実験の FeO 濃度範囲では大略 0.01 以下であり、気泡中はほとんど CO であると考えられる。したがって、気泡が存在しないと

した場合のスラグ-メタル界面を基準にした単位面積、単位時間当たり発生する時間平均の CO モル流束は次式で表される。

$$N'_{CO} = \frac{2 \pi r_c^3}{3 V} \frac{1}{\pi r_c^2} \frac{1}{t_c} \dots\dots\dots (16)$$

ここで、 t_c はスラグ-メタル界面で気泡が最大半径 r_c まで成長するために要する時間、 V は実験温度における CO のモル体積である。 t_c の値は次式より

$$\frac{2}{3} \pi r^3 = V \int_0^t \frac{dn_{CO}}{dt} dt \dots\dots\dots (17)$$

$r=r_c$ に気泡が成長するのに要する時間として求められる。 dn_{CO}/dt は気泡中 CO のモル増加速度で、次式で表す。

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = 2 \pi r^2 N_{CO_2} \dots\dots\dots (18)$$

(18)式を(17)式に代入すると、

$$\frac{2}{3} \pi r_c^3 = V \int_0^t 2 \pi r^2 N_{CO_2} dt \dots\dots\dots (19)$$

(19)式の両辺を時間について微分すると、

$$\frac{dr}{dt} = V N_{CO_2} \dots\dots\dots (20)$$

(10)式、(13)式を(20)式に代入して、積分すると、

$$t_c = \frac{3 D r_c \{ k_f K_2 + k_{2a} (1 - \Sigma \theta_i) \} + r_c^2 R T k_f k_{2a} (1 - \Sigma \theta_i)}{3 V D k_f k_{2a} (1 - \Sigma \theta_i) K_2 a_{FeO}} \dots\dots\dots (21)$$

(21)式を(16)式に代入すると、気泡が存在しないとした場合のスラグ-メタル界面積を基準にした単位面積、単位時間に発生する CO ガスのモル流束は次式で表される。

$$N'_{CO} = \frac{2 D k_f k_{2a} (1 - \Sigma \theta_i) K_2 a_{FeO}}{3 D k_f K_2 + (3 D + r_c R T k_f) k_{2a} (1 - \Sigma \theta_i)} = k_{ov} a_{FeO} \dots\dots\dots (22)$$

ここで、 k_{ov} は総括反応速度定数である。気泡がスラグ-メタル界面から離脱して、スラグ中を浮上する途中における FeO による気泡中 CO の酸化量については、前述したように P_{CO_2}/P_{CO} の値が非常に小さいことから無視する。したがって、スラグ中 FeO の還元反応はほとんどスラグ-メタル界面で起こると考え、スラグ中 FeO 及びメタル中 C の濃度変化を次式により表す。

$$-\frac{d(\%FeO)}{dt} = \frac{100 M_{FeO}}{W_S} AN'_{CO} \dots\dots\dots (23)$$

$$-\frac{d[\%C]}{dt} = \frac{100 M_C}{W_M} AN'_{CO} \dots\dots\dots (24)$$

ここで、 A はスラグ-メタル界面積、 M_{FeO} 、 M_C は FeO、C の分子量、原子量、 W_S 、 W_M はスラグ、メタルの質

量である。

4.2 計算に使う物性値及びパラメーターの決定

気泡中 CO₂、CO の相互拡散係数は $D=2.96(\text{cm}^2/\text{s})^{10)}$ を用いた。スラグの表面張力については、本研究に使う Li₂O-CaO-SiO₂ 系スラグの表面張力のデータがないため、R. E. BONI ら¹¹⁾の表面張力ファクターを用い¹⁵⁾、次式により計算した。

$$\sigma = 420 X_{Li_2O} + 602 X_{CaO} + 159 X_{SiO_2} + 570 X_{FeO} + 169 X_{PO_{2.5}} \dots\dots\dots (25)$$

ここで、 X_i はスラグ中 i 成分のモル分率である。本実験で用いたスラグ組成の場合、 $\sigma = 394 \text{ mNm}^{-1}$ である。スラグ-ガス界面の反応速度定数は計算結果と実験結果が一致するように決定した値 $k_{2a} = 3 \times 10^{-4} (\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$ を用いた。また、スラグとメタル間の界面積 A は X線透過法による観察に基づいて実際のるつは断面積の 1.5 倍とした。

4.3 反応モデルに基づく C の酸化反応機構の考察

4.3.1 計算結果と実験結果の比較

Fig. 10 にはスラグおよびメタル中にりんが存在しない場合におけるスラグ中 FeO 初濃度 10~20% の範囲での計算結果と実験結果の比較を示す。この計算においては 4.3.2 で述べる理由により $1 - \Sigma \theta_i = 1$ とした。図より計算結果は実験結果とほぼ一致し、本モデルにより C の酸化反応がよく説明されることがわかる。なお、(22)式の総括反応速度定数は $k_{ov} = 2.7 \times 10^{-5} (\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$ である。

本モデルより反応速度は生成する気泡の半径に依存することが推定される。気泡の最大半径が大きい場合にガス中の物質移動律速になり、ある半径以下になるとガス中の物質移動の影響がなくなり、化学反応律速になる。Fig. 11 にはモデルで気泡半径をパラメーターとして与えた計算結果を示す。図より半径 0.1 cm 以下の気泡の場合に脱 C 反応に対する気泡径の影響は小さいことがわかる。

4.3.2 スラグ中表面活性成分の影響

θ_i を i 成分の表面吸着率として、ガス-スラグ反応界面の未吸着率は次式で表される。

$$1 - \Sigma \theta_i = \frac{1}{1 + \Sigma K_i a_i} \dots\dots\dots (26)$$

ここで、 K_i はスラグ中 i 成分の吸着平衡定数、 a_i はスラグ中 i 成分の活量である。

Fig. 7 に示すようにスラグ中りん濃度の増加とともに FeO の還元速度が小さくなることが明らかである。

¹⁵⁾ スラグ中 PO_{2.5} の表面張力ファクターは COOPER¹⁴⁾ らの CaO-SiO₂-P₂O₅ 系スラグの表面張力のデータをもとに求めた。

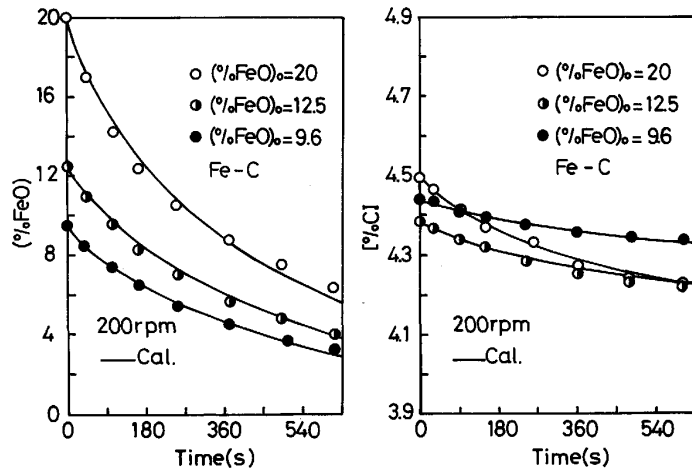


Fig. 10. Comparison of changes in (%FeO), [%C] with time between experiment and calculation for various (%FeO)₀ in slag.

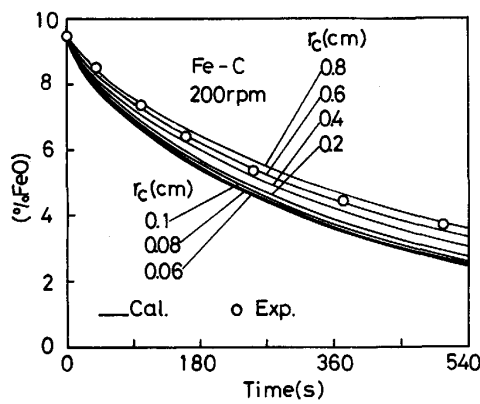


Fig. 11. Effect of bubble radius r_c on changes in (%FeO) with time.

従来、スラグ中 $PO_{2.5}$ は、スラグの表面張力を低下させることが報告¹²⁾されており、強い表面活性成分であることがわかっている。したがって、スラグ中 $PO_{2.5}$ はガス-スラグ界面での FeO の吸着速度を低下させることが考えられる。 $PO_{2.5}$ と同様に SiO_2 もスラグの表面張力を低下させることが知られている。本実験に利用するスラグ系の表面張力のデータがないため、FeO- SiO_2 ¹³⁾系スラグのデータを用いて $\log a_{SiO_2}$ と表

面張力 σ の関係から計算すると SiO_2 の吸着平衡定数は $K_{SiO_2} \cong 7$ となる。本スラグ系の SiO_2 の活量は $a_{SiO_2} = 0.0042$ ⁴⁾ であり、 $K_{SiO_2} \times a_{SiO_2} \ll 1$ であることがわかる。

以上より、モデル計算では、 $1 - \sum \theta_i$ を次式で与える。

$$1 - \sum \theta_i \cong \frac{1}{1 + K_{PO_{2.5}} a_{PO_{2.5}}} \dots\dots\dots(27)$$

(27)式を(23)、(24)式に代入することにより、ガス-スラグ界面への $PO_{2.5}$ の吸着を考慮したメタル中 C の酸化速度及びスラグ中 FeO の還元速度が計算できる。なお、気泡半径 r_c に対するスラグ中 r の影響は(25)式により考慮した。Fig. 12 に計算結果と実験結果の比較を示す。ここで、計算には試行錯誤法で決定した $K_{PO_{2.5}} = 4.55 \times 10^{12}$ を用いた。また、スラグ中 $PO_{2.5}$ の活量係数は当研究室におけるスラグと炭素飽和溶鉄中 r の分配平衡実験で得られた値を使用した ($\gamma_{PO_{2.5}} = 7.04 \times 10^{-11}$)。図から明らかのように、本モデルにより C の酸化反応に対するスラグ中 r の影響がよく説明できる。(27)式を(22)式に代入し、整理することによりスラグ中表面活性成分 $PO_{2.5}$ の影響を考慮した C の酸化速度式が次式で表される。

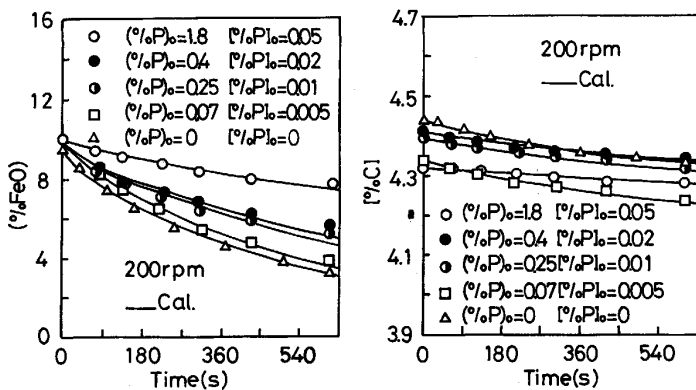


Fig. 12. Comparison of changes in (%FeO), [%C] with time between experiment and calculation for various (%P)₀ in slag.

$$N'_c = \frac{2.7 \times 10^{-5}}{1 + 4.88 \times 10^{11} a_{\text{PO}_{2.5}}} a_{\text{FeO}} \dots\dots\dots (28)$$

COOPER ら¹⁴⁾ は 1600°C で CaO-SiO₂-P₂O₅ (CaO/SiO₂ のモル比 = 1.06) 系スラグの表面張力のデータを整理している。そのデータを(28), (29)式の Gibbs 吸着等温式に代入して計算することにより、

$$\frac{d\sigma}{d \ln a_{\text{PO}_{2.5}}} = \frac{-RT\Gamma_{\text{PO}_{2.5}}^0 K_{\text{PO}_{2.5}} a_{\text{PO}_{2.5}}}{1 + K_{\text{PO}_{2.5}} a_{\text{PO}_{2.5}}} \dots\dots\dots (29)$$

$$\sigma - \sigma^0 = -RT\Gamma_{\text{PO}_{2.5}}^0 \ln(1 + K_{\text{PO}_{2.5}} a_{\text{PO}_{2.5}}) \dots\dots\dots (30)$$

$K = 2.35 \times 10^{11}$ の値が得られた。ここで σ はスラグの表面張力、 σ^0 はスラグ中にりんがない場合の表面張力で、 $\Gamma_{\text{PO}_{2.5}}^0$ は PO_{2.5} の飽和吸着濃度である。スラグ系、温度が異なるため、厳密な比較はできないが、本研究のモデル計算から得られた値は COOPER らのデータから求めた値より 1 桁大きいことがわかる。

4.4 メタル中 Si の影響

Fig. 5, 6 に示したように、メタル中 Si 初濃度の増加とともに C の酸化速度は小さくなるが、スラグ中 FeO の還元速度は増加する。これより、FeO の還元速度に対するメタル中 Si の影響は 4.3 に示したように P の影響とは全く異なることがわかる。Fig. 6 で Si 初濃度とともに FeO の還元速度が増加するのは、Si の酸化に消費される FeO が多くなることによる。したがって、C の酸化速度の減少の原因は FeO 濃度の低下によると考えられる。なお、Si の酸化反応によるスラグ中 SiO₂ 濃度の増加は小さく、前述したように本実験に用いた高塩基度スラグの場合 SiO₂ 濃度の変化は(2)式の反応に影響を及ぼさないと推定される。

4.5 攪拌の影響

Fig. 9 に示したように、C の酸化速度は攪拌回転数の増加と共にやや大きくなることがわかる。これは攪拌速度の増加とともにスラグ-メタル界面が不安定になり、CO 気泡が界面から離脱しやすくなることによると考えられる。すなわち、スラグ-メタル界面から離脱する小さい気泡の数が増え、総括反応速度が大きくなることが推定される。また、スラグ中りんが存在する場合、あるいは FeO 濃度が小さい場合には脱炭速度が小さくなると共に気泡による攪拌力が弱くなるため、スラグ側物質移動が影響を及ぼす可能性もあり、今後の検討が必要である。

5. 結 言

Li₂O-CaO-SiO₂-FeO 系スラグによる高炭素濃度溶

鉄中 C の酸化速度を FeO 初濃度 (%FeO)₀ = 4.6~20% の範囲で、1300°C、機械攪拌の条件下で測定し、その酸化速度に対するメタル中 Si, P, スラグ中りんの影響を調べた。また、スラグ中 FeO によるメタル中 C の酸化反応モデルを確立し、モデルによる計算結果と実験結果を比較検討し、以下の結論を得た。

(1) スラグ中 FeO による高炭素濃度溶鉄中 C の酸化反応に対するスラグ中りんの影響が非常に大きく、スラグ中りん濃度の増加とともに C の酸化速度は著しく減少する。

(2) スラグ中 FeO によるメタル中 C の酸化反応はガス-スラグ界面での化学反応、気泡中 CO₂ の物質移動およびガス-メタル界面での化学反応の混合律速で説明できる。

(3) 同時脱 Si 脱炭の場合、Si の酸化によりスラグ中 FeO 濃度が低下するので、メタル中 Si 初濃度が高いほど C の酸化速度が小さくなる。

(4) PO_{2.5} はスラグ中では強い表面活性成分であり、その表面吸着平衡定数として $K_{\text{PO}_{2.5}} = 4.55 \times 10^{12}$ が得られた。

文 献

- 1) I. D. SOMMERVILLE, P. GRIEVESON and J. TAYLOR: Ironmaking Steelmaking, **7** (1980), p. 25
- 2) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p. 1005
- 3) S. OHGUCHI, D. G. C. ROBERTSON, B. DEO, P. GRIEVESON and J. H. E. JEFFES: Ironmaking Steelmaking, **11** (1984), p. 202
- 4) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 61
- 5) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 74
- 6) M. HACIOGLU and R. J. POMFRET: International Symposium on the Physical Chemistry of Iron and Steel Making, Toronto (1982) Aug., I-27 [Iron and Steel Society of AIME]
- 7) 沈載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1745
- 8) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook (1988), p. 59 [Gordon and Breach Press]
- 9) D. R. SAIN and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, **7** (1976), p. 235
- 10) E. N. FULLER, P. D. SCHEFFLER and J. C. GIDDINGS: Ind. and Eng. Chem., **58** (1966) 5, p. 18
- 11) R. E. BONI and G. DERGE: J. Met., **206** (1956), p. 53
- 12) P. KOZAKEVITCH: Rev. Métall., **46** (1949), p. 505, p. 572
- 13) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Vol. 2 (1974), p. 441 [Academic Press]
- 14) C. F. COOPER and J. A. KITCHENER: J. Iron Steel Inst., **193** (1959), p. 48