

© 1990 ISIJ

論 文

FeO と Fe₂O₃ を含むスラグと高炭素濃度
溶鉄間のりん反応潘 偉*・佐野正道*²・平沢政広*²・森 一美*³Phosphorus Reaction between Molten Iron of High Carbon
Concentration and Slag Containing FeO and Fe₂O₃

Pan WEI, Masamichi SANO, Masahiro HIRASAWA and Kazumi MORI

Synopsis :

The phosphorus reaction between molten Fe-C-P alloy ([%C]=4.4) and Li₂O-CaO-SiO₂-Fe₂O slag has been investigated under the condition of mechanical stirring at 1300°C. The partial pressure of oxygen in the atmosphere and the initial concentration of Fe₂O in the slag were varied between 0 and 0.2 atm and between 3 and 15%, respectively. The initial concentration of P in the metal was below 0.1%. In the case of rephosphorization experiment the initial concentration of P in the slag was 1.1%.

The dephosphorization rate is much affected by the initial concentration of Fe₂O in the slag and the partial pressure of oxygen in the atmosphere, but not affected by the mechanical stirring. In the case of rephosphorization experiments the rate of rephosphorization of metal increases with increasing rotating speed of stirrer. It is found that the maximum ratio of phosphorus concentration in the slag to that in the metal ((%P)/[%P])_{max} largely increases with increasing Fe³⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺) which is dependent on the partial pressure of oxygen in the atmosphere. The ratio of ((%P)/[%P])_{max} decreases with increasing rotating speed of stirrer larger than 50 rpm. A mathematical model is developed to explain the experimental results. It is shown that the present model can interpret the simultaneous reactions between molten iron of high carbon concentration and slag containing FeO and Fe₂O₃.

Key words : dephosphorization; rephosphorization; mass transfer; slag-metal reaction; mechanical stirring; ferric oxide; ferrous oxide; hot metal.

1. 緒 言

スラグ-溶鉄間りん分配に関する平衡論的な研究^{1)~5)}及びスラグ中酸化鉄による溶鉄の脱りんの速度論的な研究^{6)~8)}はかなり行われている。しかし、スラグ-高炭素濃度溶鉄間のりんの酸化反応に関する速度論的基礎研究は非常に少ない。OHGUCHI, ROBERTSON⁹⁾らはFeOを含むスラグと高炭素濃度溶鉄間の同時酸化反応を多成分競合反応モデルにより解析し、実験結果と比較検討している。最近、森ら⁷⁾はFeO-CaO-SiO₂系スラグによる高炭素濃度溶鉄中Pの酸化反応速度及びスラグへのNaCl, CaCl₂添加の反応速度に対する影響を調べている。

一方、山田ら¹¹⁾中島ら¹²⁾はソーダ灰を用いた溶鉄の脱りん速度について、また原島ら¹³⁾は酸素ガスを含む雰囲気下での溶鉄の脱りん速度について実際的な速度論的研究を行っている。しかし、これらの研究ではCの同時酸化の影響に関する定量的な考察は行われてい

ない。また、特に酸化性雰囲気下におけるスラグ中Fe²⁺, Fe³⁺が溶鉄中Pの酸化反応に及ぼす影響はこれまでに検討されていない。

本研究においては、機械攪拌条件、及び雰囲気中酸素分圧を系統的に変化させ、Li₂O-CaO-SiO₂-Fe₂O系スラグによる高炭素濃度溶鉄中Pの酸化反応速度を測定し、雰囲気中酸素分圧、スラグ中Fe²⁺, Fe³⁺濃度及び攪拌回転数の影響を調べた。さらに酸化性雰囲気下におけるスラグ中酸化鉄による溶鉄中Pの酸化反応モデルを作成し、Pの酸化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¹⁴⁾と同じ5kWのSiC抵抗炉を用いた。ムライト製反応管(60φ×52φ×800mm)中にアルミナるつば(48φ×40φ×250mm)を置き、測温はるつば底部に接触させたPt-Pt・13%Rh熱電対により

昭和63年11月本会講演大会にて発表 平成元年10月6日受付 (Received Oct. 6, 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)*³ 名古屋大学工学部(現:NKK) 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now NKK Corporation)

行った。スラグ、メタル相は偏心アルミナ攪拌棒の回転により攪拌した。攪拌回転数は主として 200 rpm とし、一部の試験では 30~400 rpm の範囲で変化させた。スラグ試料を採取する時、空気による試料中の酸化鉄の酸化を避けるため、反応管上部のフランジの試料採取窓口に銅製パイプをセットして Ar ガスを流し、スラグ試料をパイプ内で冷却した。

2.2 スラグとメタルの調製

基本スラグ Li₂O20.5%-CaO38.4%-SiO₂41.1% (モル比, 1:1:1) 及び Fe₂O の調製方法は前報¹⁴⁾ と同じである。また、復りん実験においては、CaO, Li₂O, SiO₂ のモル比が 1:1:1 で、(%P)=10 のスラグを添加してスラグ中りん濃度を調節した。

メタル試料は、前報と同じ方法で Fe-C ([%C]=4.4) 合金を作り、反応実験開始直前に Fe-P (約 9%) 合金を添加してメタル中 P の初濃度を調節した。

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 P 初濃度は 0~0.1% の範囲で変化させた。スラグ中りん初濃度は脱りん実験の場合には 0%, 復りん実験の場合には 1.1% とした。実験温度は 1300°C である。酸化性雰囲気下での脱りん実験の場合、泡立ちスラグ相表面から約 5 cm 上にセットしたランスから Ar-O₂ 混合ガスを導入した。ガス中酸素分圧 P_{O₂} は 0~0.2 atm の範囲で変化させた。

Ar 雰囲気下でアルミナるつぼ中に Fe-C-P 合金を溶解後、基本スラグを溶融合金上に添加、溶解する。炉内温度を 1300°C 一定とした後、所定量の Fe₂O と少量の基本スラグの混合粉末を迅速にスラグ中に添加し、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、酸化性雰囲気下での脱りん実験の場合、Fe₂O の添加は炉内の雰囲気を Ar から所定 P_{O₂} の Ar-O₂ 混合ガスに置換した後に行う。また、復りんの実験の場合には、Fe₂O の添加直前に所定量の Li₂O-SiO₂-CaO-P₂O₅ ((%P)=10) スラグ粉末を溶融スラグに添加した。

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上げ、ニッケル棒への凝固付着により行った。メタル、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。スラグ中全鉄、Fe²⁺ 及び Fe³⁺ の分析には EDTA 滴定法を用いた。メタル中 C の分析は自動クーロン滴定法により行った。

3. 実験結果

3.1 Ar ガス雰囲気下でのりんの酸化反応

Fig. 1 には、Ar ガス雰囲気下でのスラグ中 Fe₂O に

よる溶鉄中 P の酸化反応実験におけるメタル中 P, C, スラグ中 Fe₂O, りんの各濃度の経時変化を示す。反応の初期にはメタル中 P, C 濃度 [%P], [%C] の減少、及びスラグ中 Fe₂O 濃度 (%Fe₂O) の減少とりん濃度 (%P) の増加が同時に進行する。スラグ中 Fe₂O 濃度の減少と共に各濃度の変化は小さくなり、約 6 min 以後では若干の復りんが生じている。Fig. 2 にスラグ中 Fe₂O 初濃度 (%Fe₂O)₀ を変化した場合の [%P] の変化を示す。図より、(%Fe₂O)₀ が大きいほどメタル中 P の初期酸化速度は大きくなり、[%P] が低くまで下がることわかる。

3.2 Ar-O₂ 雰囲気下でのりんの酸化反応

Fig. 3 に雰囲気中酸素分圧 P_{O₂} が 0.2 atm, Fe₂O 初濃度 (%Fe₂O)₀ が 15% の場合のメタル中 P, C, スラ

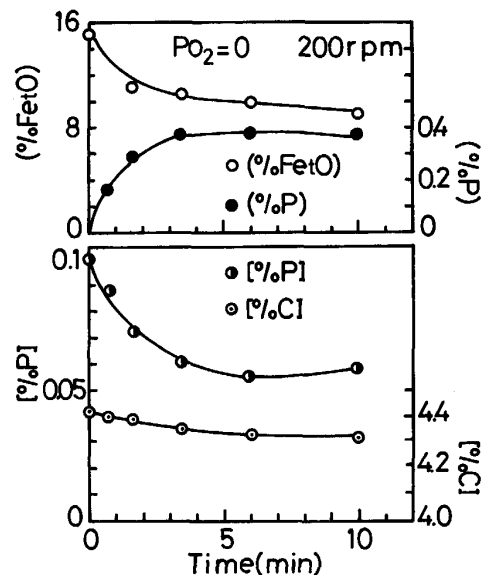


Fig. 1. Changes in (%Fe₂O), (%P), [%P] and [%C] with time.

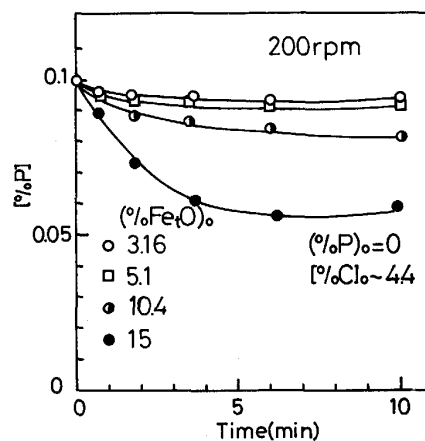


Fig. 2. Change in [%P] with time for various (%Fe₂O)₀.

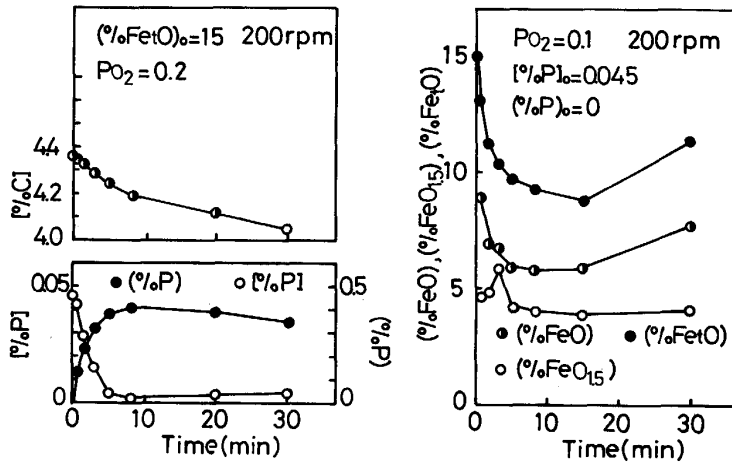


Fig. 3. Changes in $(\%Fe_2O)$, $(\%FeO)$, (Fe_2O_3) , $(\%P)$ and $[\%P]$, $[\%C]$ with time.

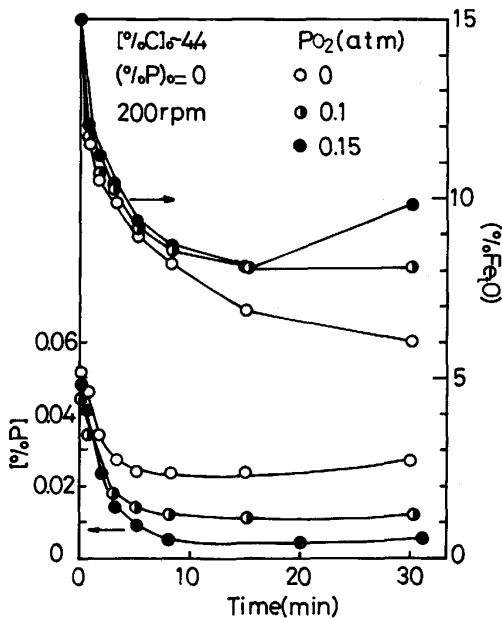


Fig. 4. Changes in $(\%Fe_2O)$ and $[\%P]$ with time for various P_{O_2} .

グ中りん, FeO , $FeO_{1.5}$ の濃度変化を示す。図において、メタル中 P 濃度は反応の初期に急激に減少するが、時間と共に減少速度が小さくなり、 $t > \sim 10$ min においては、復りん反応が起こっている。Fig. 4 にスラグ中 Fe_2O 初濃度を 15% 一定にして、雰囲気中の P_{O_2} を変化させた場合におけるメタル中 P 、スラグ中 Fe_2O の濃度変化を示す。図より、 P_{O_2} が大きいほどメタル中 P の酸化速度ははやくなり、 P 濃度が低濃度まで下がることがわかる。 P_{O_2} が高い場合スラグ中 Fe_2O 濃度は反応の後半においてやや大きくなっている。Fig. 5 にスラグ中りんとメタル中 P の濃度比の最大値 $((\%P)/[\%P])_{max}$ と P_{O_2} の関係を示す。図より、 P_{O_2} が大きいほど $((\%P)/[\%P])_{max}$ は大きくなることが明らかである。

酸化性雰囲気下ではガス中酸素によりスラグ中 FeO が酸化されるため $FeO_{1.5}$ 濃度が増加する。 $FeO_{1.5}$ 濃度

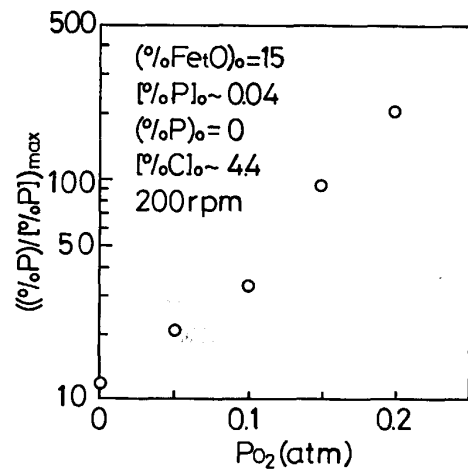


Fig. 5. Relationship between $((\%P) / [\%P])_{max}$ and P_{O_2} .

と雰囲気中 P_{O_2} の関係、また P の酸化反応に対する $(\%FeO_{1.5})$ の影響を調べるため、スラグ中 Fe^{2+} , Fe^{3+} 及び全鉄を分析した。Fig. 6 にスラグ中 $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ (モル分率比) の経時変化を示す。図より、 P_{O_2} が大きい場合 $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ は反応の初期に増大し、その後あまり変化しないことがわかる。このほぼ一定の $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ の値 ($t \geq 5$ min の平均値) と P_{O_2} の関係を Fig. 7 に示す。図から、本実験の濃度範囲においては $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ は P_{O_2} の増加と共に増大することがわかる。

3.3 りんの酸化反応に対する機械攪拌の影響

Fig. 8 に雰囲気中 $P_{O_2} = 0.1$ atm, スラグ中 Fe_2O 初濃度 $(\%Fe_2O)_0 = 15$ において、攪拌回転数を変化させた場合のメタル中 P の濃度変化を示す。反応初期における P の酸化速度はほとんど攪拌の影響を受けないが、攪拌速度が小さい場合メタル中 P 濃度が低くまで下がる。Fig. 9 に $((\%P)/[\%P])_{max}$ と攪拌回転数の関係を示す。図より、 $R = 50$ rpm において $((\%P)/[\%P])_{max}$

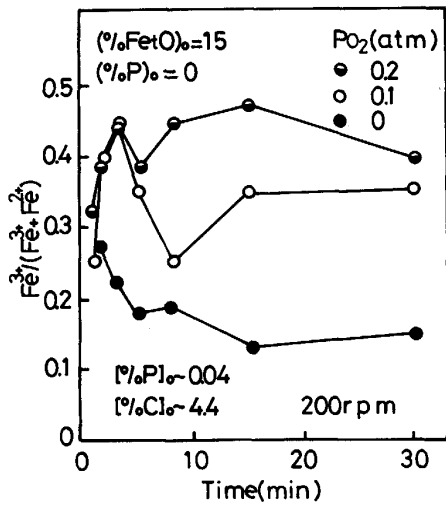


Fig. 6. Change in $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ with time.

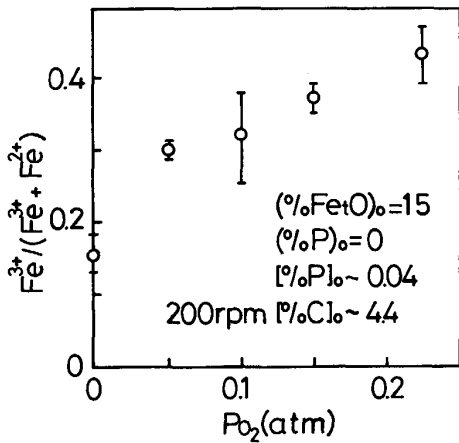


Fig. 7. Relationship between $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ and P_{O_2} .

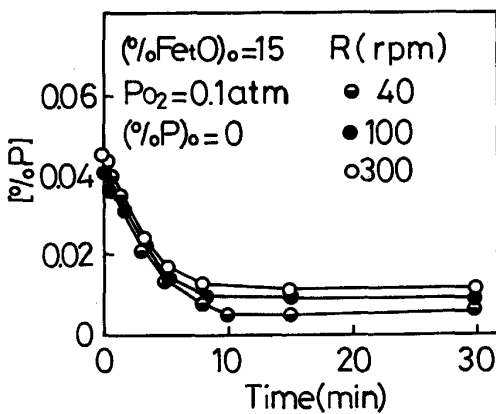


Fig. 8. Effect of mechanical stirring on change in [%P] with time.

は最大値をとることがわかる。

Fig. 10 に C の酸化反応に対する機械攪拌の影響を示す。図より、攪拌回転数の増加と共に C の酸化反応速度がやや大きくなることがわかる。

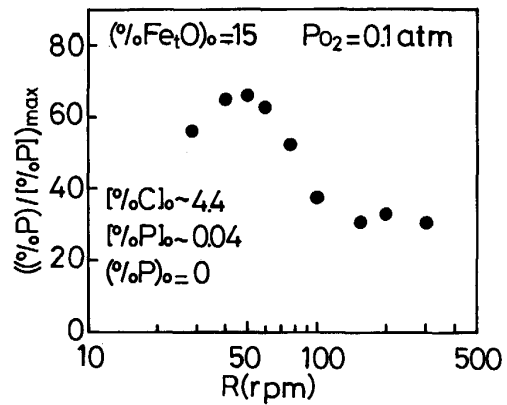


Fig. 9. Effect of mechanical stirring on $((\%P)/[\%P])_{max}$.

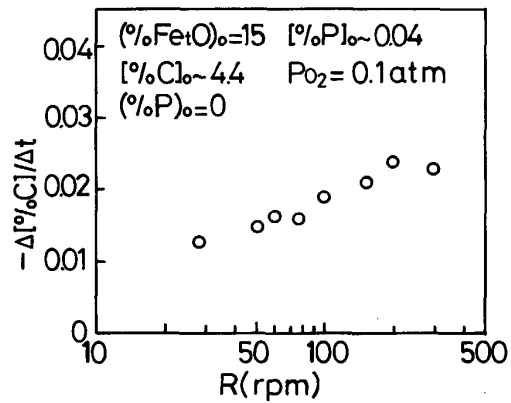


Fig. 10. Effect of mechanical stirring on the decarburization rate.

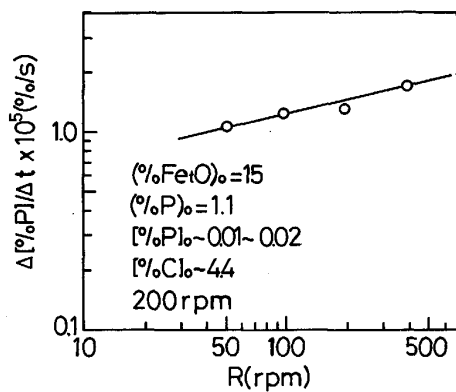


Fig. 11. Effect of mechanical stirring on the rephosphorization rate.

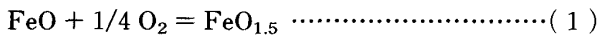
Fig. 11 に Ar ガス雰囲気下での復りん実験 ($(\%P)_0 = 1.1$, $[\%P]_0 \sim 0.01$) におけるメタル中 P 濃度の増加速度と攪拌回転数の関係を示す。図において、復りん速度は攪拌回転数の増加と共にやや大きくなっている。

4. 考 察

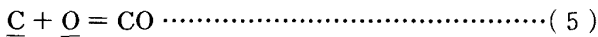
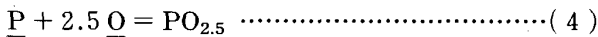
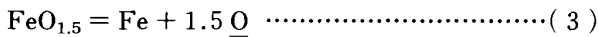
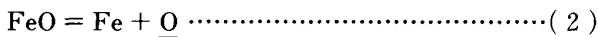
4.1 スラグ中 Fe_2O による高炭素濃度溶鉄中 P の酸化反応

酸化性雰囲気下でのスラグ中 Fe_2O による高炭素濃度溶鉄中 P の酸化反応及びそれに伴って起こる同時酸化反応は下記の式で表される。

スラグ-ガス界面:



スラグ-メタル界面:



これらの各反応の律速過程は

- 1) ガス-スラグ界面への酸素の移動.
- 2) ガス-スラグ界面への FeO の移動.
- 3) ガス-スラグ界面での(1)式の化学反応.
- 4) ガス-スラグ界面からスラグ中への $FeO_{1.5}$ の移動.
- 5) メタルからスラグ-メタル界面への P の移動.
- 6) スラグからスラグ-メタル界面への FeO の移動.
- 7) スラグからスラグ-メタル界面への $FeO_{1.5}$ の移動.
- 8) スラグ-メタル界面での P の酸化反応.
- 9) スラグ-メタル界面での C の酸化反応.
- 10) スラグ-メタル界面からスラグ中への $PO_{2.5}$ の移動.

ここで, C の酸化反応は前報¹⁴⁾で明らかにしたように, 界面化学反応によって律速される. また, P の界面での酸化反応については高温のため, 反応速度が十分速く, 律速段階にならないとした.

不活性ガス雰囲気下で反応が進行する場合には(2), (4), (5)式の反応だけを考えればよい. この場合の律速過程としては上述の5), 6), 9), 10)が考えられる.

4.1.1 Ar ガス雰囲気下のりんの酸化速度

(4)式のりんの酸化平衡は次式で表される.

$$K_4 = a_{PO_{2.5}}/a_P \cdot a_O^{2.5} \dots\dots\dots(6)$$

$$\log K_4 = 18422/T - 14.53^{17)} \dots\dots\dots(7)$$

スラグ-メタル界面での P の平衡分配比 L_P は(8)式により表される.

$$L_P = (\%P)_i / [\%P]_i = K_4 \cdot f_P \cdot a_{O_i}^{2.5} / C \cdot \gamma_{PO_{2.5}} \dots\dots(8)$$

ここで, a_O , a_P は Henry 基準のメタル中 O , P の活量, $a_{PO_{2.5}}$ は純粋液体を基準とするスラグ中 $PO_{2.5}$ の活量, f_P はメタル中 P の活量係数, $\gamma_{PO_{2.5}}$ はスラグ中 $PO_{2.5}$ の活量係数で, 添え字 i はスラグ-メタル界面を表す. C は換算係数(スラグ中の $PO_{2.5}$ のモル分率 $N_{PO_{2.5}} = (\%P) \times C$)である. 本実験条件においては, 脱りに

よるスラグ中りん濃度の増加は小さく($(\%P) < 1$), かつスラグ中 Fe_2O 濃度も大きくないため, $\gamma_{PO_{2.5}}$ の変化はここでは無視する. したがって, L_P は a_O , すなわち, 界面の酸素ポテンシャルによってほぼ支配されるものとする.

りんの酸化反応がメタル及びスラグ中りんの物質移動によって律速される場合, 反応速度は次式で表される.

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{W_m} k_m \rho_m ([\%P] - [\%P]_i) \dots\dots(9)$$

$$= \frac{A}{W_m} k_s \rho_s ((\%P)_i - (\%P)) \dots\dots(10)$$

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{W_m} k' \rho_m ([\%P] - \frac{(\%P)}{L_P}) \dots\dots(11)$$

$$k' = k_m \cdot k_s \cdot \rho_s \cdot L_P / (k_m \cdot \rho_m + k_s \cdot \rho_s \cdot L_P) \dots\dots(12)$$

ここで, k' は総括物質移動係数 (cm/s), k, ρ はそれぞれ物質移動係数, 密度, 添え字 m, s はメタル, スラグを表す. a_O , したがって L_P が大きい場合, 脱りん速度は大きい. 不活性ガス雰囲気の場合に反応系の酸素の供給源は反応開始前にスラグに添加した Fe_2O である. 本実験では, メタル中 C 濃度が非常に高いため, 反応中 C の酸化により消費される Fe_2O の量は多く, 時間と共に Fe_2O 濃度が減少し, a_O , したがって L_P が小さくなる. そのため脱りん速度も時間と共に小さくなり, $(\%P)$ と $[\%P]$ が下記の関係を満たすとき, 脱りん反応速度がゼロになる.

$$[\%P] = (\%P) / L_P \dots\dots\dots(13)$$

以上の考察は, Fig. 2 に示された実験結果を定性的に説明する. スラグ-メタル界面の Fe_2O 濃度, あるいは界面酸素ポテンシャルがさらに減少すると, $(\%P)/[\%P] > L_P$ となり復りん反応が起こる.

4.1.2 酸化性雰囲気下のりんの酸化反応

酸化性雰囲気の場合, ガス-スラグ界面で(1)式の反応によりスラグへ酸素が供給される. したがって, ガス-スラグ界面からスラグへの酸素の供給速度がスラグ-メタル界面での P, C の酸化反応による酸素の消費速度より大きければ, スラグ中 Fe_2O 濃度が増加し, 逆の場合には減少する. このことを考慮すれば, Fig. 3, 4 に示した実験結果は以下のように解釈される. すなわち反応の初期においてはメタル中 P, C の酸化速度がはやい (Fig. 3). その段階ではガス-スラグ界面からスラグ中への酸素の供給速度が P, C の酸化反応による消費速度より小さいためスラグ中 Fe_2O 濃度が減少する (Fig. 4). 反応の進行と共に P の酸化速度が小さくなり, $t = 10$ min にはメタル中 P の濃度変化はほとんどなく, C の酸化速度もスラグ中りん濃度の増加のため小さく

なる¹⁴⁾。この時、雰囲気中 P_{O₂} が高ければ (例えば P_{O₂} = 0.2 atm), (1) 式の反応によるスラグへの酸素供給量は, スラグ-メタル間反応による消費量よりも多いため, Fig. 4 に示されているようにスラグ中 Fe₂O 濃度が反応の後半で増加する。

りんの酸化反応とスラグ中 Fe³⁺ の関係については, 以下のように考えられる。Fig. 6, 7 に示したように P_{O₂} が高いほど Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺) が大きい。これより, スラグ中 Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺) の増加は界面酸素ポテンシャル及び L_P の増大をもたらすと考えられる。したがって, Fig. 12 において P_{O₂} の増加とともに脱りん反応速度 -Δ[%P]/Δt が大きくなること, また Fig. 13 において Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺) が高いほど ((%P)/[%P])_{max} が大きくなることは, L_P に及ぼす界面酸素ポテンシャルの影響によって説明される。

4.2 りんの酸化反応に対する機械攪拌の影響

Fig. 9 に示したように攪拌回転数が 50 rpm 以上にな

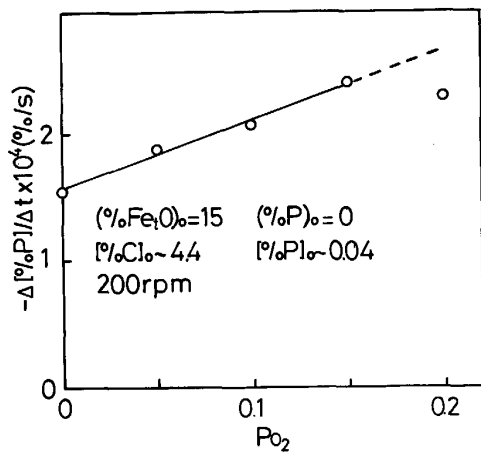


Fig. 12. Relationship between dephosphorization rate and P_{O₂}.

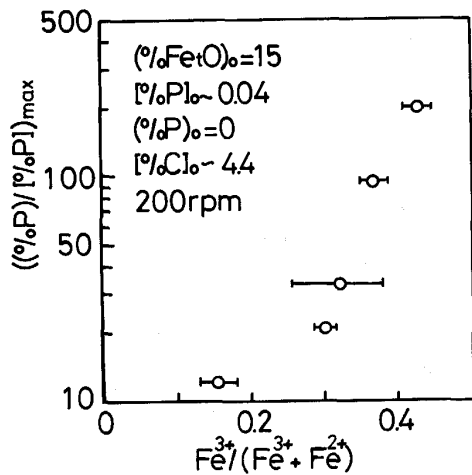


Fig. 13. Relationship between ((%P)/[%P])_{max} and Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺).

ると攪拌回転数の増加と共に ((%P)/[%P])_{max} が小さくなる。この原因は次のように考えられる。前報¹⁴⁾で C の酸化速度は機械的攪拌により促進されることを報告した。また, 本研究においても Fig. 10 に示したように攪拌回転数の増加と共に C の酸化速度がやや大きくなる。したがって, 攪拌の強化に伴って P の酸化反応と競合する C の酸化反応の速度が大きくなり, スラグ中 Fe₂O 濃度がよりはやく低下する。そのため, スラグ-メタル界面の酸素ポテンシャルがやや低下し, 界面における L_P が小さくなることにより ((%P)/[%P])_{max} が減少する。

また, 山田ら¹¹⁾ はガス吹込み攪拌の条件下でソーダ灰による溶銑の脱りん実験を行い, 攪拌力がある程度大きくなると (%P)/[%P] が小さくなる現象を報告している。この理由として山田らも攪拌力が大きくなると, [%C] による脱酸反応の促進によって脱りに作用する酸素ポテンシャルが低下したためではないかと推察している。

Fig. 14 に示すように反応初期の脱りん速度は機械攪拌の影響をほとんど受けない。一方, Fig. 11 に示したように最初にスラグ中にりんを添加した復りん反応実験の場合, 復りん速度は攪拌回転数の増加と共に大きくなる。

攪拌が脱りん速度に対して影響を及ぼさないことは次のように説明される。(11) 式の脱りん速度式において, スラグ中の物質移動係数 k_s は CO 気泡の攪拌効果の影響を受けるので k_s への機械攪拌の影響は相対的に小さく, 無視できる¹⁵⁾。そのため, 脱りん速度を決定する因子のうち機械攪拌の影響を受けるのは k_m と L_P である。攪拌回転数が大きくなると, k_m が大きくなるが¹⁶⁾, 前述のように脱 C 反応が同時に促進されるため界面酸

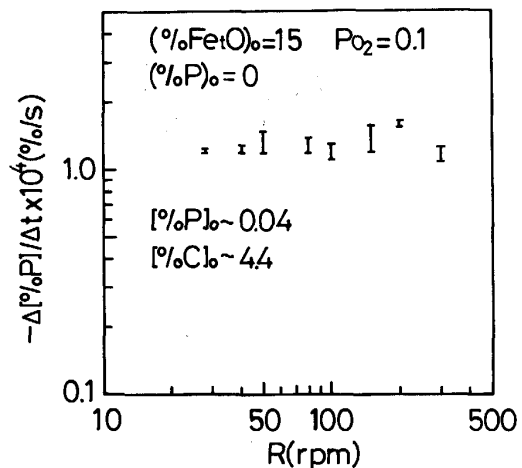


Fig. 14. Effect of mechanical stirring on the dephosphorization rate.

素ポテンシャルが低下し、 L_P が小さくなる。これらの効果が相殺されるため初期の脱りん速度への機械攪拌の影響が現れないと考えられる。一方、復りんの場合、復りん速度式は次式で表される。

$$\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{k_m \rho_m k_s \rho_s}{k_m \rho_m + k_s \rho_s L_P} ((\%P) - [\%P] L_P) \quad (14)$$

前述のように攪拌回転数が大きいほど k_m は大きく、 L_P は小さくなるため、復りん速度が大きくなると考えられる。

4.3 酸化性雰囲気下におけるスラグ中酸化鉄によるメタル中 P の酸化反応モデル

雰囲気中からガス-スラグ界面への酸素の物質移動速度および界面での FeO の酸化反応機構が不明のため、(1)式の雰囲気中酸素によるスラグ中 $FeO_{1.5}$ の生成速度を次式により表す。

$$J_{FeO_{1.5}}^{sg} = k'_{FeO_{1.5}} (\%FeO)^{sg} P_{O_2}^{1/2} \quad (15)$$

ここで、 sg はスラグ-ガス界面、 $k'_{FeO_{1.5}}$ は見かけの反応速度定数である。また、ガス-スラグ界面への FeO 及び界面からの $FeO_{1.5}$ のモル流束は(16)、(17)式で与えられる。

$$J'_{FeO} = \alpha_{FeO} ((\%FeO) - (\%FeO)^{sg}) \quad (16)$$

$$J'_{FeO_{1.5}} = \alpha_{FeO_{1.5}} ((\%FeO_{1.5})^{sg} - (\%FeO_{1.5})) \quad (17)$$

ここで、 α_j は次式で表される速度定数である。

$$\alpha_j = k_j \rho / 100 M_j \quad (18)$$

k_j は j 成分の物質移動係数、 ρ はスラグまたはメタルの密度、 M_j は j 成分の分子または原子量である。

スラグ-メタル間の各成分の物質移動速度及び C の酸化速度を(19)~(22)式により表す。

$$J_P = \alpha_P ([\%P] - [\%P]_i) = \alpha_{PO_{2.5}} ((\%PO_{2.5})_i - (\%PO_{2.5})) \quad (19)$$

$$J_{FeO} = \alpha_{FeO} ((\%FeO) - (\%FeO)_i) \quad (20)$$

$$J_{FeO_{1.5}} = \alpha_{FeO_{1.5}} ((\%FeO_{1.5}) - (\%FeO_{1.5})_i) \quad (21)$$

ここで、 i はスラグ-メタル界面を表す。

C の酸化速度は次式で表す¹⁴⁾。

$$J_C = k_{OV} \alpha_{FeO} / (1 + K \times \alpha_{PO_{2.5}}) \quad (22)$$

ここで k_{OV} は C の総括反応速度定数、 K はスラグ中 $PO_{2.5}$ の見かけの吸着平衡定数である。これらの値は Table 1 に示す。定常進行の条件下では次の関係が成り立つ。

$$2.5 J_{PO_{2.5}} + J_C = J_{FeO} + 1.5 J_{FeO_{1.5}} \quad (23)$$

(2)、(3)、(4)式の界面平衡を質量 % 及び界面酸素活量を用い、次式により表す。

$$K_2' = a_{O_i} / (\%FeO)_i \quad (24)$$

$$K_3' = a_{O_i}^{3/2} / (\%FeO_{1.5})_i \quad (25)$$

$$K_4' = (\%PO_{2.5})_i / [\%P]_i a_{O_i}^{2.5} \quad (26)$$

以下の計算では $\alpha_{Fe} = 0.66^{12)}$ を用いた。スラグ中 FeO 、 $FeO_{1.5}$ の活量係数は当研究室において固体電解質を用いて測定した結果、 $\gamma_{FeO} = 2.0$ ($(\%FeO) \leq 10$)、 $\gamma_{FeO_{1.5}} = 0.1$ ($(\%FeO_{1.5}) \geq 1$) を用い、スラグ中 $PO_{2.5}$ の活量係数は当研究室においてスラグ-炭素飽和溶鉄間 P の分配平衡実験で得られた値を使用した ($\gamma_{PO_{2.5}} = 7.04 \times 10^{-11}$)¹⁴⁾。 K_2' 、 K_3' 、 K_4' は(2)、(3)、(4)式の標準自由エネルギー変化より¹⁷⁾ 計算し、Table 1 に示した。メタル、スラグ中の各成分の濃度変化は次のように表される。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{100 M_P A}{\rho_m V_m} J_P \quad (27)$$

$$-\frac{d[\%C]}{dt} = \frac{100 M_C A}{\rho_m V_m} J_C \quad (28)$$

$$\frac{d(\%P)}{dt} = \frac{100 M_P A}{\rho_s V_s} J_P \quad (29)$$

$$-\frac{d(\%FeO)}{dt} = \frac{100 M_{FeO} A}{\rho_s V_s} (J_{FeO} + J'_{FeO}) \quad (30)$$

$$-\frac{d(\%FeO_{1.5})}{dt} = \frac{100 M_{FeO_{1.5}} A}{\rho_s V_s} (J_{FeO_{1.5}} - J'_{FeO_{1.5}}) \quad (31)$$

ここで、 A は反応界面積 (るつば断面積の 1.5 倍とした¹⁴⁾)、 V_s 、 V_m はスラグ及びメタルの体積である。

計算においては、物質移動係数 k_P 、 $k_{PO_{2.5}}$ 、 k_{FeO} 、 $k_{FeO_{1.5}}$ は前報¹⁵⁾ のスラグ及びメタル中成分の物質移動係数 k_m 、 k_s を利用した。 $k'_{FeO_{1.5}}$ をパラメーターとして与え、(23)~(26)式の間係を満足するように各界面濃度 $[\%P]_i$ 、 $(\%PO_{2.5})_i$ 、 $(\%FeO)_i$ 、 $(\%FeO_{1.5})_i$ 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、(27)~(31)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、数値計算における時間区分は 1 s とした。

$[\%P]$ 、 $[\%C]$ 、 $(\%FeO)$ 、 $(\%FeO_{1.5})$ 、 $(\%P)$ 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 $k'_{FeO_{1.5}}$ を決定した。これらの数値及び計算に用いた物性値などを Table 1 に示した。

Fig. 15 に計算結果と実験結果の比較の一例を示す。図より、本モデルは実験結果をよく説明できることが明らかである。本報の反応モデルの計算で用いたメタル側、スラグ側物質移動係数、 C の酸化速度定数はすべて前報¹⁴⁾、前々報¹⁵⁾ で使用した値を用いた。したがって、本反応モデルはスラグ中 Fe_2O と高炭素濃度溶鉄間の種々の同時反応を統一的に説明できることが明らかである。

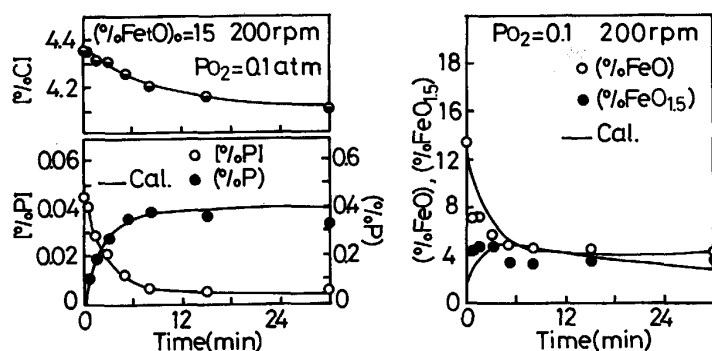


Fig. 15. Comparison of changes in (%FeO), (Fe₂O₃), (%P) and [%P], [%C] with time between experiment and calculation.

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

k_P	0.05 cm/s
$k_{PO_{2.5}}$	0.003 cm/s
k_{FeO}	0.003 cm/s
$k_{FeO_{1.5}}$	0.003 cm/s
$k'_{FeO_{1.5}}$	$(6.14 \sim 8.44) \times 10^{-7} \text{ mol}/(\%^2 \cdot \text{atm}^{1/2} \cdot \text{s})$
k_{OV}	$2.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
K	4.88×10^{11}
K_2'	1.23×10^{-3}
K_3'	1.19×10^{-3}
K_4'	4.086×10^9
ρ_m	6.99 g/cm ³
ρ_s	2.45 g/cm ³

なお、OHGUCHI, ROBERTSON ら⁹⁾ のスラグ-溶鉄間の多成分競合反応モデルにおいては、スラグ-溶鉄界面で非常に大きい CO 過飽和度を仮定しており、またスラグ側物質移動係数 ($k_s = 0.02 \text{ cm/s}$) も大きいため、スラグ中りん濃度が増加した時の脱りん挙動を推定できないと考えられる。

5. 結 言

酸化性雰囲気下で FeO と Fe₂O₃ を含むスラグによる高炭素濃度溶鉄中りんの酸化反応実験を機械攪拌の条件下で行い、りんの酸化反応に対する雰囲気中酸素分圧、スラグ中 Fe²⁺, Fe³⁺ 濃度、攪拌の影響を調べた。また、酸化性雰囲気下におけるスラグ中酸化鉄によるメタル中 P, C の同時酸化反応モデルを作成し、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) スラグ中酸化鉄による高炭素濃度溶鉄中 P の酸化反応は雰囲気中酸素分圧に大きく影響され、 P_{O_2} の増加とともにりんの酸化速度と $((\%P)/[\%P])_{max}$ が大きくなる。

(2) 本実験条件においては雰囲気中 P_{O_2} が大きいほど $Fe^{2+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ が大きくなり、スラグの酸化力が大きくなることにより脱りん反応が促進される。

(3) 攪拌回転数が大きくなると、C の酸化速度、したがって Fe₂O の還元速度がはやくなり、界面酸素ポテンシャルが低下するため、 $((\%P)/[\%P])_{max}$ が小さく

なる。

(4) 本実験条件においては、りんの酸化速度に対する攪拌の影響はほとんどない。一方、復りん速度は攪拌速度の増加と共に大きくなる。これは、メタル側、スラグ側物質移動係数及び界面酸素ポテンシャルに対する攪拌の影響を考慮することによって説明できる。

(5) FeO, Fe₂O₃ を含むスラグと高炭素濃度溶鉄間の同時反応モデルを作成し、このモデルが本実験結果をよく説明できることを明らかにした。

本研究の研究費の一部として日本鉄鋼協会より石原・浅田研究助成金 (昭和 63 年度) を受けた。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 693
- 2) 月橋文孝, 松本文明, 兵藤達哉, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 823
- 3) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 212
- 4) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1747
- 5) 井上 亮, 李 宏, 水渡英昭: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1939
- 6) 森 克己, 金子敏行, 川合保治: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 400
- 7) K. MORI, Y. FUKAMI and Y. KAWAI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), p. 317
- 8) 川合保治, 土居定雄, 森 克己: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 391
- 9) S. OHGUCHI, D. G. C. ROBERTSON, B. DEO, P. GRIEVESON and J. H. E. JEFFES: Ironmaking Steelmaking, **11** (1984), p. 202
- 10) J. PARYS, A. R. ROMERO, J.-C. WRAMPMEYER and D. JANKE: Steel Res., **56** (1985), p. 457
- 11) 山田健三, 碓井 務, 岩崎克博, 小倉英彦, 栗山伸二, 山瀬 治: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1841
- 12) 中島義夫, 向 政登, 森谷尚玄: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1863
- 13) 原島和海, 福田義盛, 梶岡博幸, 中村 泰: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1779
- 14) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 552
- 15) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 61
- 16) 森 一美, 平沢政広, 新貝 元, 圃中朝夫: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1110
- 17) 第 3 版鉄鋼便覧第 I 巻基礎 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 14 [丸善]