

スラグを介してのガスから溶鉄への酸素移行速度

柴田 悦郎*・孫 海平*²・森 克巳*²

Transfer Rate of Oxygen from Gas into Liquid Iron through Molten Slag

Etsuro SHIBATA, Haiping SUN and Katsumi MORI

Synopsis : The transfer rate of oxygen from gas phase into liquid iron through molten iron oxide-CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags (CaO/SiO₂≒1) at 1600°C was investigated by blowing the oxidizing gas on the slag surface which covered liquid iron. Gas blowing was started after slag was almost equilibrated with liquid iron or from non-equilibrium state.

The transfer rate of oxygen into liquid iron was affected by T.Fe content in the slag. During the transfer of oxygen, FeO content in the slag largely increased, but FeO_{1.5} content in the slag was kept very low. When the initial T.Fe content in the slag was below equilibrium content with liquid iron, the slow deoxidation of liquid iron by the slag and an increase in FeO content in the slag occurred at first. After the FeO content increased up to its equilibrium value with oxygen in liquid iron, the transfer of oxygen into liquid iron was accelerated. A kinetic model was developed based on two films theory. The experimental results were confirmed to be interpreted by this model.

Key words : slag; mass transfer; kinetics; oxygen; ferrous oxide; ferric oxide; oxidizing gas; liquid iron.

1. 緒言

製鋼過程における溶鉄予備処理から凝固までの多くのプロセスでは溶鉄および溶鋼は空气中で処理され、また、その表面には意図的あるいは不可避免的に混入してくるスラグが存在する。そのため、それらのプロセスに用いられる容器内は酸化性ガス、スラグおよび溶鉄の三相が共存した状態にある。したがって、それら三相間の酸素の移行挙動を明らかにすることは溶鉄中の不純物の酸化除去および溶鋼の再酸化防止の側面から重要である。

潘ら¹⁾は酸化性雰囲気下におけるスラグと高炭素濃度溶鉄間の脱りん反応速度を調べ、酸化性ガスの影響について検討を行っている。森ら²⁾はスラグ-メタル間の酸素の移行速度を測定している。また、雀部ら³⁻⁵⁾はスラグ中の酸素の透過度を測定し、透過機構を検討している。しかしながら、ガス、スラグおよびメタル三相間の酸素の移行速度および反応機構に関する研究はほとんど報告されていない。

そこで、本研究ではメタルを覆ったスラグに酸化性ガスを吹付ける方法によりガスからスラグを介してのメタルへの酸素の移行速度を調べ、速度論的反應モデルを作成し、反應機構の検討を行った。

2. 実験方法

加熱にはシリコニット電気抵抗炉を用いた。溶解するつぼ

としては、内径 34 mm、高さ 150 mm の緻密質のアルミナ製タンマン管を使用した。測温は炉下部よりつぼ底部に挿入した 6%Rh-Pt-30%Rh-Pt 熱電対によった。

スラグ浴面への吹付けガス導入管は内径 4 mm のアルミナ管を用いた。導入管の先端とスラグ浴面との距離は 55 mm とした。酸化性ガスとして空気を使用する場合、空気の導入は空気ポンプによった。Ar-O₂ 混合ガスの調整は一定流量の Ar、O₂ を混合する方法によった。

アルミナ製タンマン管にあらかじめ真空溶解炉で溶製した鉄試料約 200 g を入れ、炉内を Ar ガスに置換したのち、少量の Ar を流しながら加熱溶解する。実験温度 1600°C に達すると、あらかじめ溶製した 35mass%CaO-35mass%SiO₂-30mass%Al₂O₃ の母スラグ粉末に FeO を所定量配合したスラグ試料約 25~45 g をメタル浴上に添加する。実験は 2 通りのガス吹付け開始条件で行った。すなわち、スラグ-メタル間が平衡に達するようにスラグ添加後、浴を石英細管で時々攪拌しながら約 1 時間から 3 時間保持した状態からの場合と、スラグ添加後約 10 分間保持しただけのスラグ-メタル間非平衡状態からの場合である。いずれの場合もガス吹付け開始前に初期スラグ試料と初期メタル試料を採取する。スラグ試料は鉄線で付着採取し、氷水中で急冷する。メタル試料は石英細管で吸引採取し、氷水中で急冷する。スラグ浴面に一定流量の酸化性ガスを吹付け、その時を反応開始時間とし、以後適当な時間間隔でメタル試料を採取する。実験終了後、つぼを炉内から取出して氷水中で急冷し、スラグ試料を採取する。

平成 10 年 6 月 10 日受付 平成 10 年 10 月 12 日受理 (Received on June 10, 1998; Accepted on Oct. 12, 1998)

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

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

Table 1. Experimental conditions and composition of metals and slags.

No.	Oxidation gas	Flow rate (cm ³ /min)	Slag weight (g)	Reaction time (s)	Initial						Final							
					[%O]	(%FeO)	(%FeO _{1.5})	(%T.Fe)	(%CaO)	(%SiO ₂)	(%Al ₂ O ₃)	[%O]	(%FeO)	(%FeO _{1.5})	(%T.Fe)	(%CaO)	(%SiO ₂)	(%Al ₂ O ₃)
E-9	Air	300	43.3	3595	0.0266	5.13	0.96	4.66	24.8	26.7	42.4	0.0501	10.92	0.41	8.78	21.6	21.5	47.0
E-15	Air	300	43.2	7180	0.0241	4.13	0.34	3.45	27.7	30.0	38.4	0.0812	20.56	0.83	16.56	17.7	17.3	45.1
E-6	Air	300	42.4	7156	0.0174	2.72	0.39	2.39	26.7	29.0	38.9	0.0665	15.84	1.15	13.11	18.3	20.2	47.0
E-8	Air	300	43.2	7215	0.0157	1.12	0.63	1.31	28.3	29.5	37.5	0.0579	13.36	0.96	11.05	20.7	21.4	45.2
E-44	O ₂	300	44.9	4498	0.0199	3.24	0.33	2.75	28.9	28.7	38.0	0.0230	3.93	0.33	3.29	27.6	27.9	41.2
E-46	O ₂	300	44.2	7199	0.0226	4.01	0.57	3.51	26.7	29.2	39.1	0.0339	6.66	0.55	5.56	24.0	25.9	43.6
E-52	O ₂	60	44.2	7207	0.0215	3.44	0.34	2.91	27.2	28.9	37.8	0.0404	7.97	0.50	6.54	23.6	25.0	41.2
E-55	Ar-15%O ₂	300	44.4	7205	0.0220	3.62	0.34	3.05	25.4	28.0	41.9	0.0531	10.57	0.45	8.53	23.5	23.2	43.9
E-43	Ar-5%O ₂	300	44.0	7199	0.0235	4.14	0.56	3.61	26.4	27.5	42.0	0.0361	6.87	0.67	5.81	23.3	25.0	43.0
E-50	Air	300	23.4	3601	0.0244	4.73	0.43	3.98	24.8	27.3	40.4	0.0704	17.83	1.03	14.59	19.3	21.9	43.0
E-45	Air	300	31.7	4500	0.0245	4.40	0.68	3.89	25.6	27.8	43.0	0.0650	15.41	1.18	12.80	20.8	20.3	45.4
E-57	Air	200	45.1	7193	0.0228	4.02	0.34	3.37	27.3	29.3	38.1	0.0381	6.86	0.37	5.59	23.9	25.4	45.1
E-54	Air	50	44.4	7197	0.0245	4.17	0.33	3.47	25.3	26.3	41.2	0.0330	6.38	0.73	5.47	23.8	22.3	45.6
N-24	Air	300	44.7	3585	0.0451	4.78	3.94	6.47	27.4	28.4	35.0	0.0536	11.52	1.28	9.85	23.9	24.1	40.7
N-25	Air	300	44.3	7187	0.0328	2.58	1.80	3.26	30.4	31.7	30.7	0.0455	10.00	0.90	8.40	23.9	25.4	38.0
N-27	Air	300	43.0	7230	0.0302	1.25	0.99	1.66	31.0	32.8	31.5	0.0392	7.76	1.38	7.00	22.9	23.6	42.5
N-20	Air	300	42.6	7187	0.0246	0.05	trace	0.04	34.5	32.7	29.1	0.0138	0.37*	0.27*	0.47*	29.8*	31.7*	35.0*
N-33	Air	300	22.0	3595	0.0277	3.69	1.40	3.85	28.9	30.6	33.4	0.0760	21.79	1.41	17.92	16.4	17.4	45.8
N-30	Air	300	27.5	7215	0.0222	3.82	1.41	3.96	28.1	30.1	36.5	0.0859	25.87	2.17	21.62	12.7	13.1	49.2
N-34	Air	100	44.3	7196	0.0260	1.91	2.05	2.91	29.3	31.2	34.2	0.0473	10.16	0.67	8.36	23.4	25.1	42.4
N-35	Air	50	44.3	7199	0.0266	2.25	2.14	3.25	28.8	32.0	32.9	0.0439	9.98	0.87	8.36	23.7	25.2	42.0

*gas-slag interface side, **slag-metal interface side

採取したメタル試料は不活性ガス融解非分散赤外線吸収法により酸素分析を行った。スラグ試料については、Fe²⁺およびFe³⁺の分析をEDTA滴定法で行い、全鉄濃度はFe²⁺とFe³⁺の濃度の合計とした。SiO₂の分析は重量法、Ca, Alの分析は原子吸光法により行った。

3. 実験結果および考察

Table 1に各実験条件および反応初期と最終のメタルとスラグの組成を示す。No. E-6~E-57はスラグ-メタル間平衡状態からの実験で、No. N-20~N-35はスラグ-メタル間非平衡状態からの実験である。なお、Table 1中に示す各実験の初期および最終の(%Al₂O₃)が予備溶製時の濃度より高くなっているのは、保持中および反応中におけるつぼからのアルミナの溶解のためである。また、スラグ成分中で、酸素移行挙動に主に影響を及ぼすのはFeOおよびFeO_{1.5}であると考えられるが、Fe²⁺およびFe³⁺の化学分析を実験終了後のスラグ試料についてバルク部分の数カ所で行ったところほぼ同一濃度であり、反応中、スラグバルク中のFeOおよびFeO_{1.5}の濃度はほぼ均一であったと考えられる。

Fig. 1に一例として、No. E-15の結果を示す。図中の濃度変化を示す線は後に示す速度解析による計算結果である。スラグ浴面へ空気を吹付けることにより、時間と共にメタル中の酸素濃度[%O]およびスラグ中のFeO濃度(%FeO)が増加している。実験で得られた[%O]の変化挙動には5000秒付近で変曲点が見られ、反応前期において徐々に増大していた[%O]の増加速度が、[%O]が約

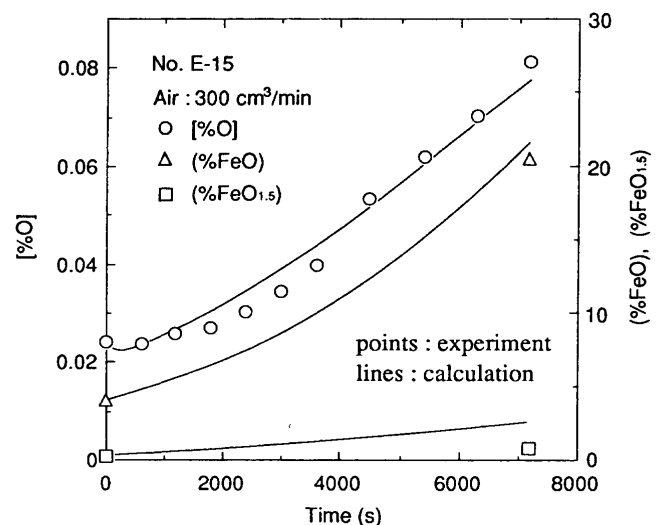


Fig. 1. Changes in [%O], (%FeO) and (%FeO_{1.5}) with time by air blowing on the slag surface. (slag-metal pre-equilibrated)

0.05mass%以上では少し緩やかになっているのが分かる。また、(%FeO)が反応中大幅に増加しているのに対してスラグ中のFeO_{1.5}濃度(%FeO_{1.5})はわずかに増加するものの低濃度を維持している。すべての実験において反応時のスラグ中Fe³⁺/Fe²⁺比は酸化性ガスとの平衡値⁵⁻⁷⁾よりもかなり低く、メタルとの平衡値⁸⁾に近かった。

Fig. 2に種々のスラグ中初期全鉄濃度(%T.Fe)₀での実験結果の比較を示す。各実験はスラグ-メタル間平衡状態から空気を吹付けている。(%T.Fe)₀が高い方ほど[%O]の急激な増加がより早期に開始しており、メタルへの酸素の移行

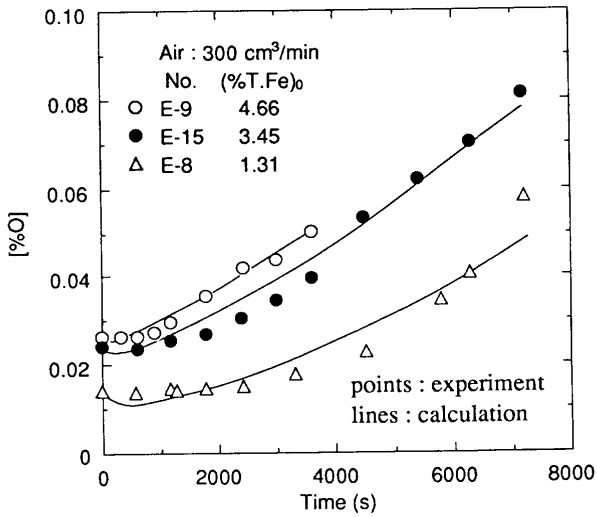


Fig. 2. Changes in [%O] with time for various (%T.Fe)₀. (slag-metal pre-equilibrated)

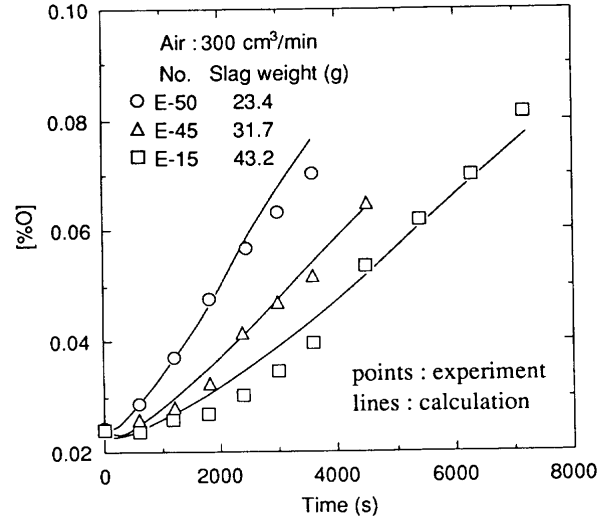


Fig. 4. Changes in [%O] with time for various slag weight. (slag-metal pre-equilibrated)

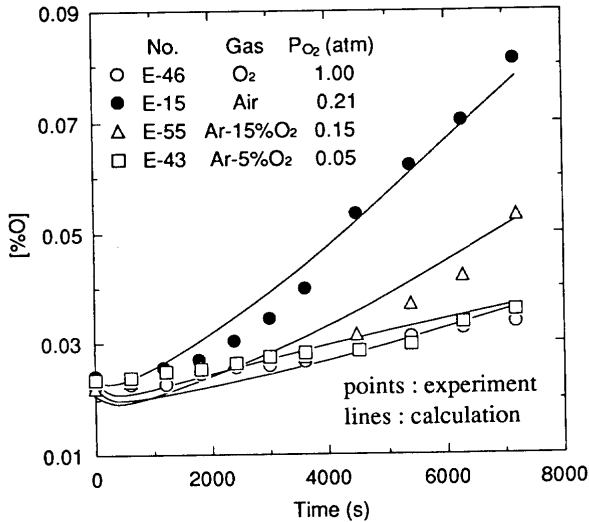


Fig. 3. Changes in [%O] with time for various oxygen partial pressure of oxidizing gas. (slag-metal pre-equilibrated)

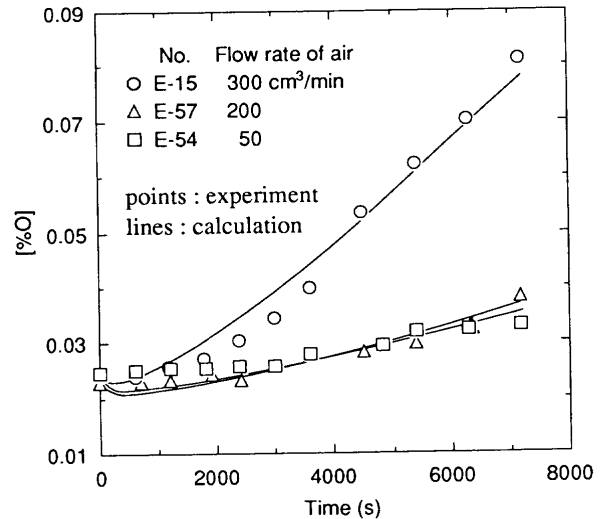


Fig. 5. Changes in [%O] with time for various flow rate of air. (slag-metal pre-equilibrated)

速度は(%T.Fe)に影響されることが明らかである。

Fig. 3に吹付けガスの酸素分圧を変えた実験結果の比較を示す。酸素分圧が0.05~0.21 atmの範囲では酸素分圧が高いほどメタルへの酸素の移行が促進された。しかし、純酸素を用いた場合には、他の酸化性ガスよりもメタルへの酸素の移行が促進されると予想されたが、酸素分圧が0.05 atmと同程度の結果になった。現時点ではこの原因は不明である。

Fig. 4にスラグ量の影響を示す。図より、スラグ量が少ないほどメタルへの酸素の移行が促進されることが分かる。

Fig. 5に吹付けガス流量を変えた実験結果の比較を示す。流量が50~300 cm³/minの範囲では、流量が大きいとメタルへの酸素の移行が促進されており、本実験条件下ではガス中酸素の物質移動過程の抵抗も無視できず、律速段階となり得ることが推測された。

Fig. 6に、スラグ-メタル間非平衡状態から空気を吹付けた場合の(%T.Fe)₀の影響を示す。(T.Fe)₀がメタルとの平衡濃度より高いNo. N-24では、反応開始より[%O]が増加しているが、No. N-25, 27, 20では、(%T.Fe)₀が平衡濃度より低いためにスラグによるメタルの脱酸がまず進行している。また、その速度は非常に緩やかである。その後、No. N-25では[%O]が0.026 mass%, No. N-27では0.02 mass%になった時点からメタルへの酸素の移行が急速に進行している。

そこで、実験時間内にメタル中の酸素濃度が増加していないNo. N-20の実験終了後のスラグ試料をEPMAにより、スラグ-メタル界面からガス-スラグ界面方向へ垂直に全鉄濃度を分析した。結果をFig. 7に示す。横軸の0 mmの位置がスラグ-メタル界面である。スラグ-メタル界面から5 mmの位置まで全鉄濃度は急激に減少していた。

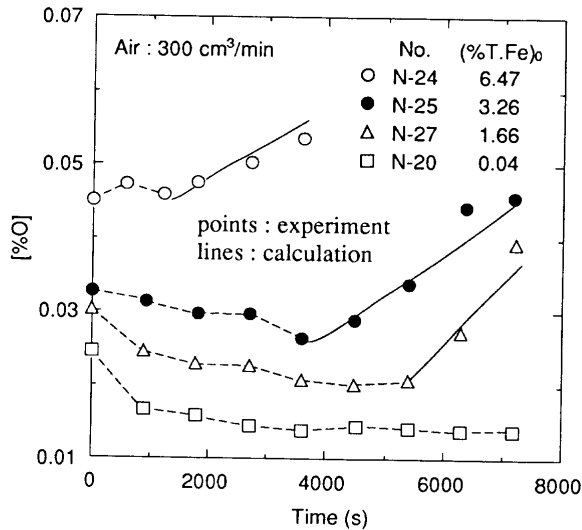


Fig. 6. Changes in [%O] with time for various (%T.Fe)₀. (Air blowing was started from slag-metal non-equilibrium state.)

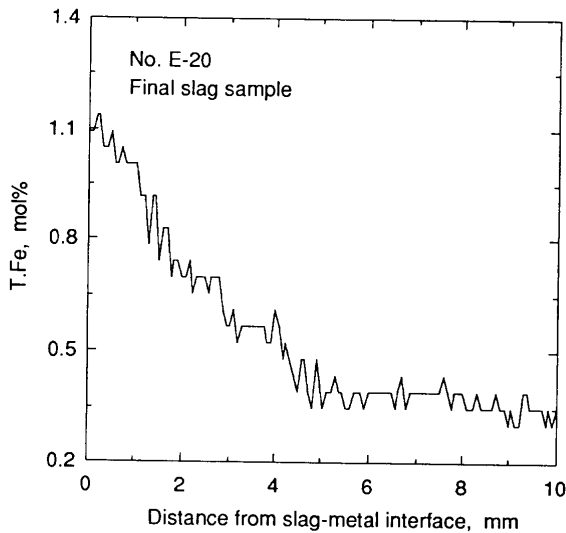


Fig. 7. Concentration profile of (T.Fe) of the quenched No. E-20 final slag sample.

5~10 mmの間は全鉄濃度は低濃度でほぼ一定になっていた。これより、スラグによるメタルの脱酸が進行している間は、スラグ-メタル界面で生成したFeOがガス-スラグ界面側へ拡散しているもののほとんどガス-スラグ界面へ到達していないことが知られる。Fig. 6中のNo. N-25, No. N-27でみられる脱酸後のメタルへの急速な酸素の移行は、その移行挙動がFig. 2に示すスラグ-メタル間平衡後のものとほぼ一致していることから、十分量のFeOがガス-スラグ界面側へ拡散し、スラグ-メタル間がほぼ平衡に達した時点から進行していると考えられる。

4. 速度論的解析

4.1 反応モデル

酸化鉄含有スラグ中の酸素の透過現象について雀部^{4,5)}

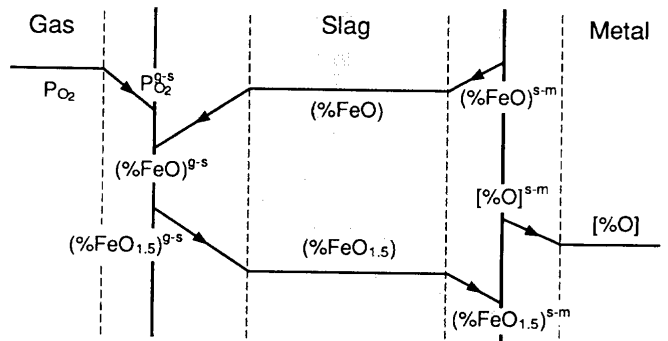
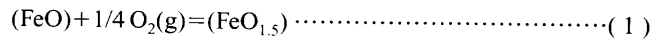


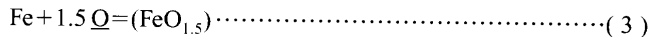
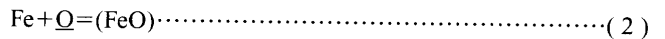
Fig. 8. Schematic diagram of the transfer route of oxygen from gas to metal through slag phase.

は positive hole を介した機構を提案しているが、測定をスラグ中のT.Fe濃度が一定、かつ定常的条件で行っている。本実験ではスラグ中のT.Fe濃度の経時変化が見られ、Fe²⁺の体拡散も考慮する必要があるため、ここでは境膜理論に基づいてガスからスラグを介してのメタルへの酸素の移行に関する反応モデルを作成した。酸素の移行経路の概略図をFig. 8に示す。また、ガス-スラグ、スラグ-メタル両界面における化学反応は分子論的には下記の式で表される。

ガス-スラグ界面:



スラグ-メタル界面:



高温反応の場合、界面での化学反応過程は物質移動過程に比べ、十分速く進行すると考えられる。そこで、界面では局所的な化学平衡が成り立っており、ガス、スラグおよびメタル相内での移動過程によって律速されるとする。その際、各相中の物質移動速度式は下記のように表される。なお、物質移動速度はメタル相への方向を正とする。

ガス中境膜内のO₂:

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = Ak_{\text{O}_2} (P_{\text{O}_2} - P_{\text{O}_2}^{g-s}) \dots\dots\dots (4)$$

ガス-スラグ界面側境膜内の(FeO)および(FeO_{1.5}):

$$\dot{n}_{\text{FeO}}^{g-s} = \frac{Ak_{\text{FeO}}^{g-s} \rho_s}{100M_{\text{FeO}}} \{ (\% \text{FeO})^{g-s} - (\% \text{FeO}) \} \dots\dots\dots (5)$$

$$\dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s} = \frac{Ak_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s} \rho_s}{100M_{\text{FeO}_{1.5}}} \{ (\% \text{FeO}_{1.5})^{g-s} - (\% \text{FeO}_{1.5}) \} \dots\dots\dots (6)$$

スラグ-メタル界面側境膜内の(FeO)および(FeO_{1.5}):

$$\dot{n}_{\text{FeO}}^{s-m} = \frac{Ak_{\text{FeO}}^{s-m} \rho_s}{100M_{\text{FeO}}} \{ (\% \text{FeO}) - L_{\text{FeO}}^{s-m} a_{\text{O}}^{s-m} \} \dots\dots\dots (7)$$

$$\dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m} = \frac{Ak_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}\rho_s}{100M_{\text{FeO}_{1.5}}} \{(\% \text{FeO}_{1.5}) - L_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m} a_{\text{O}}^{s-m}\} \quad (8)$$

メタル中境界膜内のQ:

$$\dot{n}_{\text{O}} = \frac{Ak_{\text{O}}\rho_m}{100M_{\text{O}}} \left(\frac{a_{\text{O}}^{s-m}}{f_{\text{O}}} - [\% \text{O}] \right) \quad (9)$$

各界面における平衡関係は(10)~(12)式で与えられる。

$$B^{g-s} = \frac{(\% \text{FeO}_{1.5})^{g-s}}{(\% \text{FeO})^{g-s} P_{\text{O}_2}^{g-s}} = \frac{K_1 \gamma_{\text{FeO}} M_{\text{FeO}_{1.5}}}{\gamma_{\text{FeO}_{1.5}} M_{\text{FeO}}} \quad (10)$$

$$L_{\text{FeO}}^{s-m} = \frac{(\% \text{FeO})^{s-m}}{a_{\text{O}}^{s-m}} = \frac{K_2 M_{\text{FeO}} \Sigma \frac{(\% \text{MO})}{M_{\text{MO}}}}{\gamma_{\text{FeO}}} \quad (11)$$

$$L_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m} = \frac{(\% \text{FeO}_{1.5})^{s-m}}{a_{\text{O}}^{s-m}} = \frac{(\% \text{FeO}_{1.5})^{s-m}}{\{f_{\text{O}} [\% \text{O}]^{s-m}\}^{1.5}} \quad (12)$$

ガス-スラグ界面およびスラグ-メタル界面でFe²⁺, Fe³⁺ イオンおよび酸素の蓄積がない定常状態では次式の関係が成り立つ。

ガス-スラグ界面:

$$\dot{n}_{\text{FeO}}^{g-s} + \dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s} = 0 \quad (13)$$

$$2\dot{n}_{\text{O}_2} - \dot{n}_{\text{FeO}}^{g-s} - 1.5\dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s} = 0 \quad (14)$$

スラグ-メタル界面:

$$\dot{n}_{\text{O}} - \dot{n}_{\text{FeO}}^{s-m} - 1.5\dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m} = 0 \quad (15)$$

スラグバルク中の(FeO)および(FeO_{1.5}), メタルバルク中のOの濃度変化式は物質移動速度式(5)~(9)を用いて(16)~(18)式で表される。

$$\frac{d(\% \text{FeO})}{dt} = \frac{100M_{\text{FeO}}}{W_s} (\dot{n}_{\text{FeO}}^{g-s} - \dot{n}_{\text{FeO}}^{s-m}) \quad (16)$$

$$\frac{d(\% \text{FeO}_{1.5})}{dt} = \frac{100M_{\text{FeO}_{1.5}}}{W_s} (\dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s} - \dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}) \quad (17)$$

$$\frac{d[\% \text{O}]}{dt} = \frac{Ak_{\text{O}}\rho_m}{W_m} \left(\frac{a_{\text{O}}^{s-m}}{f_{\text{O}}} - [\% \text{O}] \right) \quad (18)$$

(4)~(6)式, (10)式および(13)式を(14)式に代入すると(14)式は未知数がP_{O₂}^{g-s}の方程式として, また, (7)~(9)式を(15)式に代入すると(15)式は未知数がa_O^{s-m}の方程式として表される。ここで, 界面での平衡値(B_{FeO}^{g-s}, L_{FeO}^{s-m}, L_{FeO_{1.5}}^{s-m}), 各物質移動係数(k_{O₂}, k_{FeO}^{g-s}, ρ_s, k_{FeO_{1.5}}^{g-s}, ρ_s, k_{FeO}^{s-m}, ρ_s, k_{FeO_{1.5}}^{s-m}, ρ_s, k_Oρ_m)が与えられれば, (14)式よりガス-スラグ界面での酸素分圧P_{O₂}^{g-s}, (15)式よりスラグ-メタル界面での酸素活量a_O^{s-m}が導出され, (16)~(18)式を用いて(FeO), (FeO_{1.5})およびQの濃度変化が計算できる。

4.2 パラメーターの決定

解析ではB^{g-s}, L_{FeO}^{s-m}, k_Oρ_mは他の文献から引用した値を用

いた。

B^{g-s}は, 酸化鉄の活量係数が温度によって変化しないと仮定して, 1350°Cにおける空気と平衡時のスラグ中Fe³⁺/Fe²⁺比⁶⁾と反応式(1)の標準生成自由エネルギー変化⁹⁾から, (10)式を用いて1600°Cにおける値を求め, 解析に用いた。

また, L_{FeO}^{s-m}の値は, Ban-ya¹⁰⁾による正則溶体近似モデルより求めた(FeO)の活量係数と反応式(2)の標準生成自由エネルギー変化¹⁰⁾から(11)式を用いて計算できる。解析において, るつぼからのアルミナの溶解速度を物質移動律速として推定すると, Al₂O₃や酸化鉄の混入に伴うスラグ重量およびスラグ組成の変化が計算される。このスラグ組成の変化を考慮し, 上記の方法で計算される各時間でのL_{FeO}^{s-m}の値を用いた。

k_Oρ_mは森ら²⁾によるスラグ-メタル間の酸素の移行速度により得られた値を解析に用いた。

L_{FeO_{1.5}}^{s-m}については, スラグ-メタル間平衡状態からの実験においては(%FeO_{1.5})₀と[%O]₀から(12)式を用いて概算した値をそれぞれ解析に用いた。この際, f_Oは1とした。スラグ-メタル間非平衡状態からの実験では, スラグ-メタル間平衡状態からの実験におけるL_{FeO_{1.5}}^{s-m}の平均値を解析に用いた。

解析の簡略化のためにガス-スラグ界面側境界膜内とスラグ-メタル界面側境界膜内の物質移動係数間に下記に表すような比例関係があるとし, 比例定数βを仮定した。

$$k_{\text{FeO}}^{g-s} = \beta k_{\text{FeO}}^{s-m} \quad (19)$$

$$k_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s} = \beta k_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m} \quad (20)$$

k_{O₂}, k_{FeO}^{s-m}ρ_s, k_{FeO_{1.5}}^{s-m}ρ_s, βについては, これらをフィッティングパラメーターとして, [%O]の経時変化および最終の(%FeO), (%FeO_{1.5})について解析結果を実験結果と比較検討し, 試行錯誤法により最適値を決定した。(FeO)と(FeO_{1.5})については, 最終濃度に対してのみのフィッティングではあるが, k_{FeO}^{s-m}ρ_sとk_{FeO_{1.5}}^{s-m}ρ_sの値は[%O]の経時変化に強く影響を及ぼすものであり, 上述の方法により最適値は求められる。Fig. 1~6中に解析結果を実線で示している。なお, スラグ-メタル間非平衡状態からの実験では, 定常的にメタルへ酸素が移行していると判断される時点から解析を行った。Table 2に解析に用いた各パラメーターの値を示す。

4.3 物質移動係数についての検討

試行錯誤法により決定したk_{O₂}, k_{FeO}^{s-m}ρ_s, k_{FeO_{1.5}}^{s-m}ρ_s, βについて検討を行う。

斎藤ら¹¹⁾は円柱軸対称のるつぼ内の液体にガスを吹付けた時のガス中の物質移動係数を測定し, 結果をガス導入口出口と液面間の相対距離, レイノルズ数, シュミット数およびシャーウッド数の関係でまとめている。斎藤らの結

Table 2. Calculated values of parameters.

No.	$k_{O_2}^{\dagger} \times 10^6$ (mol/cm ² ·atm·s)	$k_{FeO}^{\dagger} \rho_s^{\dagger}$ (g/cm ² ·s)	$k_{FeO_{1.5}}^{\dagger} \rho_s^{\dagger}$ (g/cm ² ·s)	$k_o \rho_m$	β^{\dagger}	B^{**}	L_{FeO}^{\dagger}	$L_{FeO_{1.5}}^{\dagger}$
E-9	7.5	0.0080	0.100	0.13	0.50	3.1	325 ~ 382	221
E-15	8.5	0.0070	0.080	0.13	0.45	3.1	299 ~ 411	91
E-6	8.0	0.0090	0.100	0.13	0.50	3.1	294 ~ 425	170
E-8	8.0	0.0090	0.080	0.13	0.55	3.1	279 ~ 353	320
E-44	7.0	0.0060	0.060	0.13	0.25	3.1	288 ~ 308	118
E-46	7.0	0.0060	0.060	0.13	0.25	3.1	301 ~ 349	168
E-52	5.0	0.0060	0.060	0.13	0.30	3.1	290 ~ 332	108
E-55	7.0	0.0060	0.060	0.13	0.40	3.1	317 ~ 370	104
E-43	7.0	0.0060	0.060	0.13	0.40	3.1	317 ~ 349	155
E-50	7.5	0.0070	0.080	0.13	0.50	3.1	319 ~ 394	113
E-45	7.0	0.0070	0.080	0.13	0.50	3.1	327 ~ 397	177
E-57	3.0	0.0050	0.060	0.13	0.30	3.1	295 ~ 356	99
E-54	0.5	0.0045	0.050	0.13	0.30	3.1	311 ~ 364	86
N-24	7.0	0.0050	0.060	0.13	0.35	3.1	300 ~ 331	148
N-25	8.0	0.0070	0.060	0.13	0.40	3.1	271 ~ 301	148
N-27	8.5	0.0080	0.080	0.13	0.50	3.1	276 ~ 295	148
N-20	-	-	-	-	-	-	-	-
N-33	8.0	0.0070	0.080	0.13	0.50	3.1	291 ~ 420	148
N-30	8.0	0.0070	0.080	0.13	0.45	3.1	300 ~ 508	148
N-34	1.0	0.0050	0.060	0.13	0.35	3.1	286 ~ 347	148
N-35	0.5	0.0045	0.060	0.13	0.35	3.1	283 ~ 340	148

[†] determined by fitting well to the experimental results

果から本実験条件におけるシャーウッド数を推定し、ガス中酸素の拡散係数¹²⁾、るつぼ内径および気体定数より物質移動係数(mol/cm²·atm·s)を計算すると、吹付けガス流量 300 cm³/minでは 5.1×10⁻⁶、200 cm³/minでは 3.1×10⁻⁶、100 cm³/minでは 1.4×10⁻⁶となる。これらの値はTable 2に示す各k_{O₂}[†]の値と同程度であることからk_{O₂}[†]の値の妥当性が確認される。

スラグ-メタル間の酸素の移行速度を調べた森ら²⁾は、FeO含有スラグについてk_{FeO}[†]ρ_s=0.72~9.21×10⁻³ g/cm²·sと報告している。Table 3に示すk_{FeO}[†]ρ_sは上述の結果の範囲内であり、k_{FeO}[†]ρ_sの値は妥当であると考えられる。

Sayadyaghoubiら⁷⁾は酸化鉄含有スラグ中の酸素の拡散係数と他の研究者によるスラグ中のFeトレーサーの拡散係数とを比較検討し、酸素の拡散係数はFeトレーサーの拡散係数に比べて1桁から2桁大きいことを指摘している。酸化鉄含有スラグ中では酸素は、O²⁻イオンとしてpositive holeと共に移動すると考えられている^{4,5,7)}。Sayadyaghoubiらはこれらの易動性が酸素の拡散の速さに関連があると推測している。本反応モデルではガスから供給された酸素は、O²⁻イオンおよびpositive holeの代わりにFeO_{1.5}としてスラグ中をスラグ-メタル界面へ拡散すると考えている。Table 2に示すようにk_{FeO_{1.5}}[†]ρ_sがk_{FeO}[†]ρ_sより1桁大きな値となったのは、スラグ中のO²⁻イオンおよびpositive holeの易動性が反映されたためと推測される。

βの値は0.25~0.55となった。本実験のようなるつぼ実験においては、ガスおよびメタル両相内ではかなり激しい対流が生じていると推定される。その際、スラグ相内では質量の大きいメタルと接するメタル側の方がガス側に比べてより強く対流の影響を受けると考えられる。各実験後の

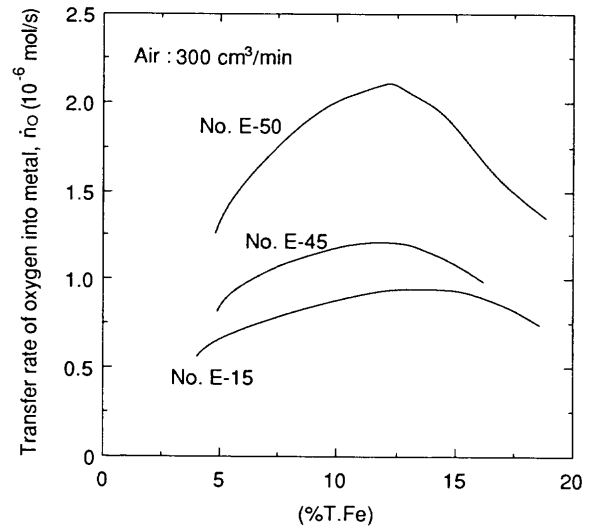


Fig. 9. Relationship between (%T.Fe) and the transfer rate of oxygen into metal.

るつぼの浸食状態を観察すると、ガス-スラグ界面の位置ではるつぼはスラグにほとんど浸食されていないのに対して、スラグ-メタル界面の位置ではるつぼはかなり浸食されていた。このことからスラグ相内ではメタル側の方が強い対流が生じていたと考えられる。したがって、βの値に対して直接の妥当性の確認はできないが、1以下つまりスラグ-メタル界面側の方がガス-スラグ界面側よりも物質移動係数が大きくなることは合理的と考えられる。

4.4 (%T.Fe)とメタルへの酸素の移行速度の関係

Fig. 9にスラグ量を変化させて300 cm³/minの流量で空気を吹付けた場合のメタルへの酸素の移行速度n_o(%T.Fe)の関係を示す。Fig. 4からも分かるようにスラグ量が増えるとメタルへの酸素の移行速度は低下するが、速度解析におけるパラメーターの値の変化はほとんど見られなかった。これはガスから供給された酸素の一部がスラグ中で酸化鉄として蓄積され、スラグがメタルへの酸素の移行の緩衝材となることを示している。

n_oにスラグ層の平均厚さを乗し、スラグの表面積で除した値は雀部ら⁵⁾が測定した酸化鉄含有スラグ中の酸素の透過度(mol/cm²·s)に相当するので、両者を比較すると本実験結果の方が約一桁低い。本実験条件下においてはガス中の酸素の物質移動過程に抵抗が存在すること、また、ガスから供給された酸素が(FeO)の生成に消費されることが原因として考えられる。

また、図より(%T.Fe)の増加とともに増大していたn_oが、(%T.Fe)が12~15 mass%になると減少に転じているのが分かる。実験結果における[%O]の経時変化でも、[%O]が約0.05 mass%に到達した時点から酸素の移行速度の低下が見られた。[%O]が約0.05 mass%の時の(%T.Fe)は約9 mass%と推測される。メタルへの酸素の移行速度が低下し始める(%T.Fe)は、実験結果と解析結果とで比較的良く一致して

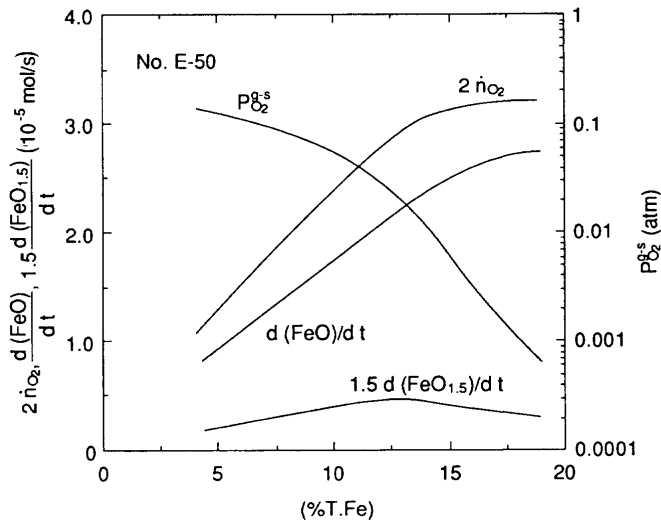


Fig. 10. Changes in the transfer rate of oxygen in gas phase, the increasing rates of FeO and FeO_{1.5} in slag and the oxygen partial pressure at gas-slag interface with (%T.Fe).

いる。

以上のような(%T.Fe)に対する \dot{n}_O の変化の原因を考察する。Fig.10はNo. E-50におけるガス中酸素の物質移動速度 $2\dot{n}_{O_2}$ 、(FeO)および $(FeO_{1.5})$ の増加速度 $d(FeO)/dt$ 、 $1.5d(FeO_{1.5})/dt$ を(%T.Fe)に対して図示したもので、図中には同時に $P_{O_2}^g$ の変化も示した。 $d(FeO)/dt$ は $1.5d(FeO_{1.5})/dt$ やFig. 9中の \dot{n}_O よりも約1桁大きく、ガスから供給された酸素はほとんど(FeO)の生成に消費されることが分かる。また、(%T.Fe)の増加に伴いガス-スラグ界面への(FeO)の供給が促進され、結果的に $P_{O_2}^g$ が減少する。その結果、 $2\dot{n}_{O_2}$ は増大し、 \dot{n}_{O_2} 、 $d(FeO)/dt$ および $1.5d(FeO_{1.5})/dt$ も増大する。しかし、(%T.Fe)がある程度増大すると、 $2\dot{n}_{O_2}$ が限界値に近づきほぼ一定になる。しかし、 $d(FeO)/dt$ はなお増大し続けるために、酸素のマスの関係から \dot{n}_O および $1.5d(FeO_{1.5})/dt$ が低下に転じるものと考えられる。

4.5 律速段階

解析において、スラグ-メタル界面での酸素濃度とメタルバルク中の酸素濃度は反応中ほぼ一致しており、メタル中の物質移動過程は律速段階とは成得ないと考えられる。よって、ガスからスラグを介してのメタルへの酸素の移行速度は、ガス中とスラグ中の混合物質移動律速と考えられる。しかし、Fig.10に示したように(%T.Fe)が高くなると、 $P_{O_2}^g$ と P_{O_2} の差が大きくなっていることから、ガス中の物質移動抵抗が増大していることが分かる。したがって、(%T.Fe)が高くなると、ガス中の物質移動過程がメタルへの酸素の移行速度に強く影響してくる考えられる。

5. 結言

スラグ-メタル間平衡状態および非平衡状態からスラグ

表面に酸化性ガスを吹付けることにより、ガスからスラグを介してのメタルへの酸素の移行速度を調べ、反応機構の検討を行った。得られた結果を以下に示す。

(1) スラグ表面に酸化性ガスを吹付けることにより、[%O]および(%FeO)は増加したが、(%FeO_{1.5})は低濃度を維持していた。また、メタルへの酸素の移行速度は(%T.Fe)に影響されることが知られた。

(2) (%T.Fe)₀がメタルとの平衡濃度より低い場合、反応前期に緩やかな速度でメタルの脱酸が進行し、その後、スラグ-メタル間がほぼ平衡に達した時点からメタルへの酸素の移行が急速に進行することが知られた。

(3) 境膜理論に基づいて作成した反応モデルにより、実験結果を合理的に説明できることを明らかにした。

本研究の一部は当協会「第7回鉄鋼研究助成」により行われたことを付記し、謝意を表す。

記号

A	: 界面積 (cm ²)
a	: 活量
B	: 見かけの平衡定数
f	: Henry 基準の活量係数
K	: 平衡定数
k	: 物質移動係数 (cm/s)
k _{O₂}	: ガス中酸素のモル物質移動係数 (mol/cm ² ·atm·s)
L	: 平衡分配値
M	: 分子量 (g/mol)
MO	: スラグ中の酸化物成分
\dot{n}	: 物質移動速度 (mol/s)
P	: ガス分圧 (atm)
T	: 温度 (K)
t	: 時間 (s)
β	: スラグ-メタル界面側とガス-スラグ界面側境膜内の物質移動係数間の比 (-)
γ	: Raoult 基準の活量係数
ρ	: 密度 (g/cm ³)
添字	
g	: ガス
g-s	: ガス-スラグ界面
m	: メタル
s	: スラグ
s-m	: スラグ-メタル界面

文献

- 1) W.Pan, M.Sano, M.Hirasawa and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 878.
- 2) K.Mori, S.Hiwaya and Y.Kawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 1282.
- 3) M.Sasabe and Y.Kinoshita: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 1313.
- 4) M.Sasabe and Y.Kinoshita: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1727.
- 5) M.Sasabe and M.Jibiki: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 767.
- 6) G.R.Belton: Proc. of 4th Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes, ISIJ, Tokyo, (1992), 516.
- 7) Y.Sayadyaghoubi, S.Sun and S.Jahanshahi: *Metall. Trans., B*, **26B** (1995), 795.
- 8) J.Shim and S.Banya: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 1735.
- 9) 第3版鉄鋼便覧I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1980), 14.
- 10) S.Ban-ya: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 2.
- 11) H.Saito, A. Yoshizawa and T.Soma: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 58.
- 12) E.T.Turkdugan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, Inc., New York, (1980), 202.