

# FeO 含有スラグによる高炭素濃度溶鉄の 脱けい反応速度

柴田 悦郎\*・佐藤 崇\*<sup>2</sup>・森 克巳\*<sup>3</sup>

Desiliconization Rate of Molten High Carbon Iron by Slags Containing FeO

Etsuro SHIBATA, Takashi SATO and Katsumi MORI

**Synopsis** : The oxidation rates of silicon in molten high carbon iron by synthetic slags containing FeO, pure FeO and LD slag were examined at 1300~1500°C. The results were analyzed with a coupled reaction model.

The oxidation rate of silicon was more rapid with higher FeO content in slag, because the interfacial oxygen activity and the transport rate in slag were increased with increasing FeO content in slag.

For the LD slag, the silicon oxidation proceeded simultaneously with the reduction of MnO in slag, whereas the dephosphorization of the metal was not observed with this slag.

As an oxide CO was more thermodynamically stable than silica under the present experimental conditions, but the oxidation of silicon proceeded prior to the decarburization at the early stage of reaction. This result suggested that the decarburization was controlled by the chemical reaction, while the oxidation of silicon was controlled by the mass transfer. After the silicon was oxidized to certain contents, which were depended on the experimental conditions, the decarburization predominantly proceeded. This behavior was well explained by the coupled reaction model.

The analysis of experimental results with reaction model suggested that the oxidation rate of silicon was controlled by the transport rate of FeO in slag.

**Key words** : FeO; slag-metal reaction; kinetics; oxidation rate; hot metal treatment; mass transfer; desiliconization.

## 1. 緒言

近年、資源の有効利用や環境保護の観点から転炉処理で多量に発生するスラグの再利用法が検討されている。転炉スラグには相当量のFeOが含有されているため、その有効利用法の一つとして溶銑予備処理でのSi除去に使用する方法がある。しかし、スラグ中のFeOによる高炭素濃度溶鉄中のSiの酸化反応は、同時にCの酸化反応によるCO気泡の生成を伴うため、その機構は複雑であり、プロセスの最適化条件の選定や排出スラグ組成の制御などのために、反応機構の理論的解明が望まれている。

潘ら<sup>1)</sup>は比較的低Si濃度 ( $\leq 0.1$  mass%) において、機械攪拌の条件下でLi<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグ中のFeOによる高炭素濃度溶鉄中のSi, Cの同時酸化反応速度を測定し、競合反応モデルを用いてSiの酸化反応機構を検討している。しかし、溶銑予備処理時の反応機構の理論的解明においては、さらに高Si濃度域におけるSi, Cの同時酸化反応機構の速度論的検討などが必要と考えられる。

そこで、本研究では、試薬より合成したFeO含有スラグ、

純FeOおよび転炉スラグによる高炭素濃度溶鉄の脱けい反応速度を測定し、競合反応モデルによる速度解析を行い、反応機構の検討を行った。

## 2. 実験方法

用いた実験装置、操作は前報<sup>2)</sup>とほぼ同様である。約120gのメタル試料をアルミナ製タンマン管(内径34mm)を用いて、アルゴン雰囲気中で加熱溶解した。スラグ試料をメタル浴上に添加した時を反応開始時間として以後、所定の時間間隔で採取したメタル試料の分析により各成分濃度の経時変化を調べた。また、実験終了時にはるつぽごと水冷してスラグ分析用試料を採取した。実験温度は1300~1500°Cとした。

メタル試料は電解鉄、黒鉛、フェロシリコン、りん鉄および硫化鉄を所定量配合し予備溶製したものである。合成スラグは、試薬の一酸化鉄、炭酸カルシウム、無水けい酸および酸化アルミニウムを所定量配合した混合物を鉄るつぽに入れ、Arガス気流中で溶製し、鉄板上で急冷後粉碎

平成11年2月4日受付 平成11年5月31日受理 (Received on Feb. 4, 1999; Accepted on May 31, 1999)

\* 九州大学大学院生(現:東北大学素材工学研究所)(Graduate Student, Kyushu University, now Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-8577)

\*2 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

\*3 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

Table 1. Initial composition of synthetic slags.

Slag	(%FeO)	(%CaO)	(%SiO <sub>2</sub> )	(%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
A	18.3	34.1	32.8	14.6
B	28.5	29.8	28.1	13.4
C	32.6	27.9	26.4	12.8

Table 2. Chemical composition of LD slag.

LD slag	(%FeO)	(%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(%CaO)	(%SiO <sub>2</sub> )	(%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(%MnO)
	14.72	8.18	42.68	13.37	2.98	4.17
	(%MgO)	(%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	(%S)	(%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(%TiO <sub>2</sub> )	
	9.88	1.96	0.07	0.77	1.18	

Table 3. Experimental conditions, initial and final compositions of metals.

Run No.	Slag weight (g)	Temp. (°C)	Initial metal					Final metal				
			[%C]	[%Si]	[%P]	[%S]	[%Mn]	[%C]	[%Si]	[%P]	[%S]	[%Mn]
A-1	10	1400	4.48	0.276	-	-	-	4.36	0.204	-	-	-
B-1	10	1400	4.39	0.277	-	-	-	4.24	0.128	-	-	-
C-1	10	1400	4.45	0.271	-	-	-	4.30	0.077	-	-	-
B-2	10	1400	4.46	0.186	-	-	-	4.32	0.084	-	-	-
B-3	10	1400	4.45	0.098	-	-	-	4.30	0.033	-	-	-
B-12	20	1400	4.35	0.277	-	-	-	4.15	0.054	-	-	-
B-13	10	1300	4.46	0.277	-	-	-	4.36	0.089	-	-	-
B-14	10	1500	4.45	0.277	-	-	-	4.24	0.146	-	-	-
FeO-1	20	1400	4.30	0.285	0.101	0.072	-	1.09	0.007	0.087	0.058	-
FeO-12	4	1400	4.35	0.279	0.105	0.075	-	3.99	0.032	0.110	0.070	-
FeO-13	2	1400	4.34	0.282	0.104	0.073	-	4.34	0.116	0.108	0.066	-
FeO-14	4	1300	4.26	0.28	0.100	0.073	-	4.01	0.006	0.100	0.070	-
LD-12	10	1400	4.34	0.288	0.106	0.074	0.005	4.28	0.001	0.136	0.033	0.151

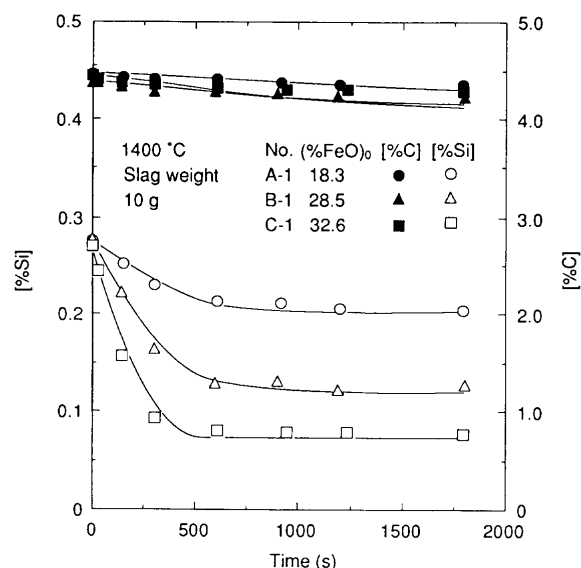
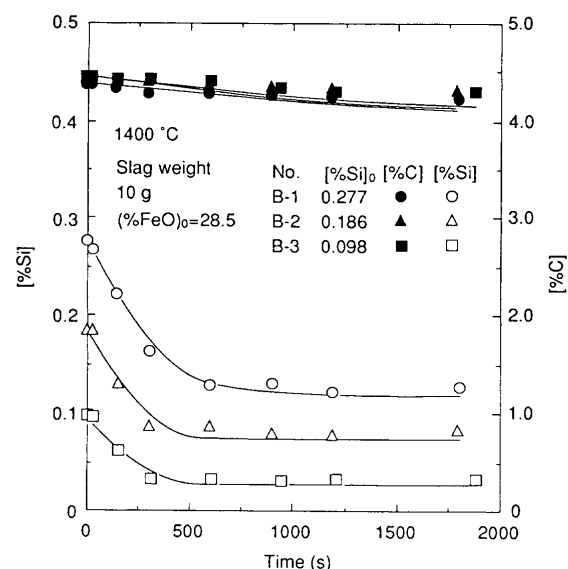
したもので、用いた合成スラグの組成を Table 1 に示す。純 FeO 試料は、試薬の一酸化鉄であり、転炉スラグは実操業後の排滓場から採取されたもので、その組成を Table 2 に示す。

粉末スラグを一括添加した場合、スラグフォーミングにより未反応スラグが反応槽壁に付着することが多かったため、粉末スラグを一度ペレットに成形し、合成スラグでは計 10~20 g のスラグ試料を 5 回に分けて 1 分毎に添加した。純 FeO では 2 g のペレットを 2 分毎に計 2~20 g 添加した。転炉スラグでは 5 g のペレット試料を計 10 g 一括添加した。

### 3. 実験結果および考察

Table 3 に、各実験条件、初期メタル組成および最終メタル組成を示す。Run No. の頭文字、A, B および C はそれぞれ合成スラグ A, B および C を、FeO は純 FeO, LD は転炉スラグを用いた実験であることをあらわしている。

Fig. 1 にスラグ中の初期 FeO 濃度  $(\%FeO)_0$  を変えた場合のメタル中の Si 濃度  $[\%Si]$  と C 濃度  $[\%C]$  の経時変化を示す。なお、Fig. 1~6 中の実線は後述する競合反応モデルによる速度解析結果である。図より、 $(\%FeO)_0$  に依らず、 $[\%Si]$  は反応時間が 500 秒の付近まで急激に減少した後

Fig. 1. Changes in  $[\%C]$  and  $[\%Si]$  with time for various  $(\%FeO)_0$ .Fig. 2. Changes in  $[\%C]$  and  $[\%Si]$  with time for various  $[\%Si]_0$ .

ば一定になり、 $(\%FeO)_0$  が高い程、反応初期の脱けい反応速度が速く、かつ、最終の  $[\%Si]$  は低くなることからわかる。初期と最終の  $[\%C]$  を比較すると、反応中、 $[\%C]$  は、No. A-1 では 0.12 mass%, No. B-1 と No. C-1 では 0.15 mass% 減少しており、脱炭反応は  $(\%FeO)_0$  が高いと若干促進されていた。

Fig. 2 にメタル中の初期 Si 濃度  $[\%Si]_0$  を変えた場合の比較を示す。Fig. 1 と同様に、それぞれ、 $[\%Si]$  は 500 秒付近まで急激に減少した後、ほぼ一定になっている。また、 $[\%Si]_0$  が高い程、反応初期の脱けい反応速度は速いことがわかる。脱炭反応については、 $[\%Si]_0$  の違いによる明確な影響はみられなかった。

Fig. 3 にスラグ添加量の影響を示す。スラグ量が 10 g の

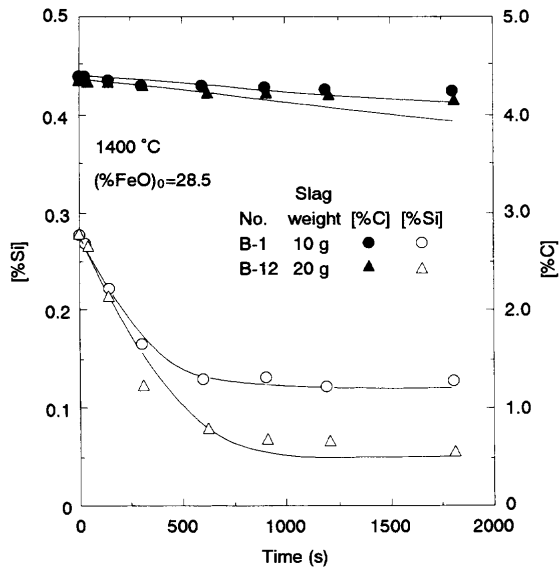


Fig. 3. Changes in [%C] and [%Si] with time for various slag weights.

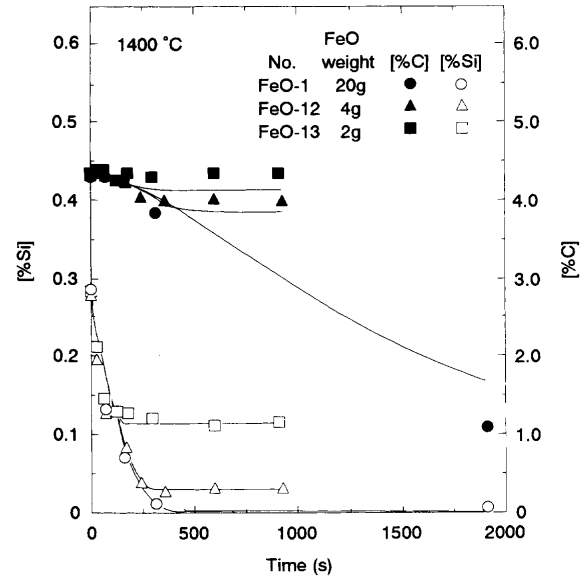


Fig. 5. Changes in [%C] and [%Si] with time when different weights of pure FeO were added at 1400 °C.

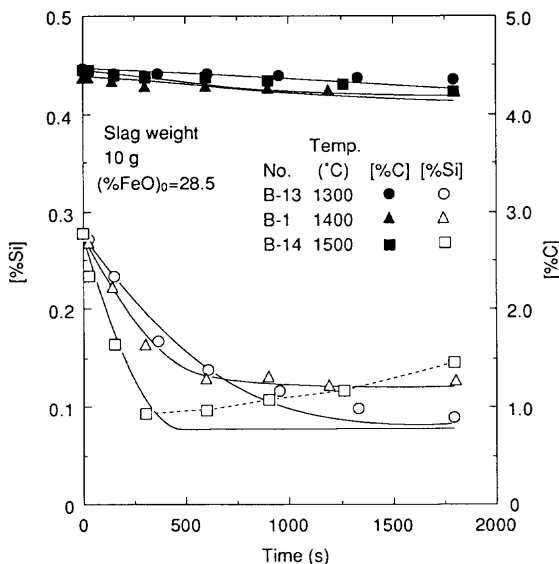


Fig. 4. Changes in [%C] and [%Si] with time for runs at various temperatures.

場合では、[%Si] は500秒付近まで急激に減少した後、ほぼ一定になっている。一方、スラグ量が20gの場合では500秒以降もわずかに減少し続けている。また、スラグ量が20gの場合では、10gの場合に比べて、反応初期の脱けい反応速度がわずかに速く、最終の[%Si]は低くなっている。また、脱炭反応はスラグ量が多い方が若干促進されていた。

Fig. 4に実験温度の影響を示す。反応初期の脱けい反応速度は温度が高いほど速くなっているが、熱力学的平衡関係よりSiの酸化反応は低温ほど促進されるため、最終の[%Si]は低温の方が低くなっている。また、1500 °Cの場合では、点線で示しているように、復けい反応、つまりスラグ中の( $\text{SiO}_2$ )の還元反応が反応中期から後期にかけて進行

することがわかる。しかし、解析では $d[\% \text{Si}]/dt > 0$ の場合には、 $d[\% \text{Si}]/dt = 0$ として計算した。ちなみに、 $d[\% \text{Si}]/dt > 0$ になってもそのまま計算を続けた場合、得られる復けい反応速度は実験結果に比べて非常に速いものとなり、現状の競合反応モデルでは脱けい反応速度と復けい反応速度を統一的に説明することはできなかった。

Fig. 5に純FeOの添加量を2~20gの範囲で変えた場合の比較を示す。図より、脱けい反応は反応初期に大幅に進行し、その速度は純FeOの添加量に依らず、また、Fig. 1~4に示した合成スラグに比べてかなり速いことがわかる。最終の[%Si]は添加量が少ないほど高くなっている。これは添加量が少ないと反応早期でFeOがメタル中のCおよびSiの酸化反応により消費し尽くされたためである。脱炭反応に関しては、純FeOの添加量が20gの場合では、脱けい反応がほぼ終了してから急激に進行していた。一方、FeOの添加量が少ない場合では、脱けい反応と同様に脱炭反応も停止した。なお、[%P]および[%S]についてはTable 3に示すように、純FeOの添加量が20gの場合(No. FeO-1)では、反応中わずかに減少しているが、添加量が少ない実験では反応前後においてあまり変化はなかった。

Fig. 6に転炉スラグを用いた場合のメタル組成の経時変化を示す。図より、脱けい反応は大幅に進行しているが、その速度はFig. 5に示す純FeOを用いた場合に比べてかなり遅いことがわかる。一方、りん反応については、転炉スラグには約2 mass%の $\text{P}_2\text{O}_5$ が含まれているので、高炭素溶鉄との反応では復りんの進行が予想されたが、転炉スラグは比較的高塩基度でかつ酸化性であるためか反応後期にわずかに復りんが認められる程度であった。また、脱硫反応および(MnO)の還元反応が脱けい反応と同時に進行していた。脱炭反応については、[%C]は0.06 mass%減少して

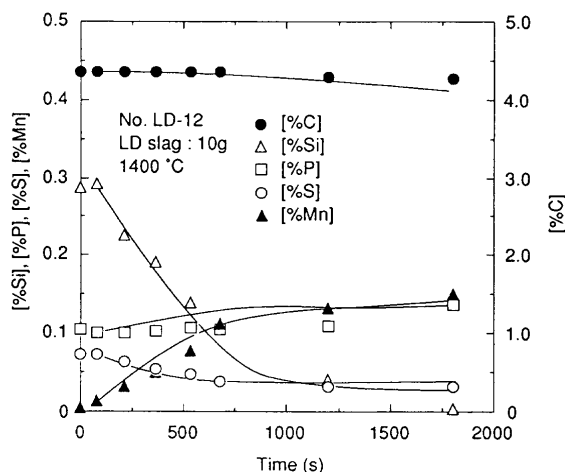
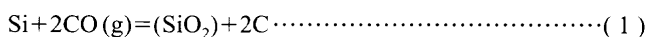


Fig. 6. Change with time in the composition of metal reacted with LD slag.

いた。

次に、メタル中のCとSiの酸化挙動を考察するために、以下に示す反応の平衡を考える。



$$\log K_{\text{Si-C}} = \frac{a_{\text{SiO}_2} a_{\text{C}}^2}{a_{\text{Si}} P_{\text{CO}}^2} = \frac{27791}{T} - 15.40^{3)} \cdots \cdots (2)$$

ここで、 $K_{\text{Si-C}}$ は(1)式に示す反応の平衡定数、 $a$ は活量、 $P_{\text{CO}}$ はCOガスの分圧をあらわす。なお、計算の際に、 $P_{\text{CO}} = 1$  (atm)とし、 $\text{SiO}_2$ の活量係数はBan-ya<sup>4)</sup>による正則溶体近似モデルより求め、CおよびSiの活量係数は相互作用助係数<sup>3)</sup>より求めた。実測の[%C]と[%Si]の関係をFig. 7に示す。さらに、(2)式を用いて計算したNo. A-1, B-1, C-1およびLD-12の最終スラグ組成と平衡する[%C]と[%Si]の平衡関係を直線で併示した。Fig. 7で直線より上の組成域では $\text{SiO}_2$ の生成が、下の組成域ではCOガスの生成が熱力学的には優先的に進行することを示している。しかし、本実験の初期条件 ( $[\% \text{Si}]_0 < 0.3$  mass%) では、[%Si]は平衡濃度よりかなり低いにも関わらず、反応前期において、脱けい反応が優先的に進行している。これは、脱けい反応が物質移動律速であるのに対して、脱炭反応が化学反応律速であることに起因していると考えられる。その後、用いたスラグにより違いはあるが、[%Si]が0.1 mass%前後 (約0.05~0.2 mass%) まで低下すると、脱けい反応は停滞し始め、脱炭反応が支配的になることがわかる。また、合成スラグを用いた場合 (No. A-1, B-1, C-1) と純FeOおよび転炉スラグを用いた場合 (No. FeO-12, LD-12) を比べると、後者の方が[%Si]の減少の傾きが大きく脱けい反応の優先度合いが大きいことがわかる。この原因の一つとしては、純FeOおよび転炉スラグ中の $\text{SiO}_2$ 活量が合成スラグよりも低いいため、脱けい反応が促進されたことが考えられる。

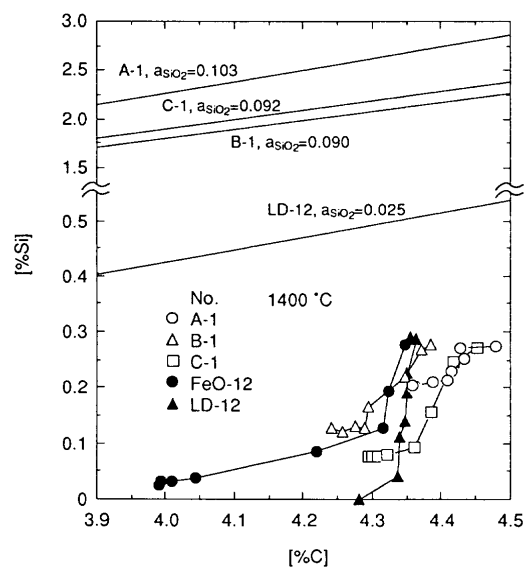


Fig. 7. Relationship between [%C] and [%Si] during the reaction.

## 4. 反応速度の解析

### 4.1 競合反応モデル

速度解析は前報<sup>2)</sup>と同様に競合反応モデルによった。モデルでは、従来の研究結果<sup>5-8)</sup>を参考にして、Si, P, Mn, Sの反応速度はスラグ、メタル相中の物質移動律速、脱炭反応速度はスラグ-メタル界面での化学反応律速と仮定した。したがって、各成分の濃度変化式は、Cは(3)式で、Si, P, Mn, Sは(4)式で、Oは(5)式で、(FeO)は(6)式であらわされる。

$$-\frac{d[\% \text{C}]}{dt} = \frac{Ak_c}{W_m} \left\{ f_c [\% \text{C}] a_0^* - \frac{P_{\text{CO}}^*}{K_c} \right\} \cdots \cdots (3)$$

$$-\frac{d[\% i]}{dt} = \frac{Ak_i}{W_m} \{ [\% i] L_i^* - (\% i) \} \quad (i = \text{Si, P, Mn, S}) \cdots \cdots (4)$$

$$-\frac{d[\% \text{O}]}{dt} = \frac{Ak_m \rho_m}{W_m} \left\{ [\% \text{O}] - \frac{a_0^*}{f_o} \right\} \cdots \cdots (5)$$

$$-\frac{d(\% \text{FeO})}{dt} = \frac{Ak_s \rho_s}{W_s} \{ (\% \text{FeO}) - L_o^* a_0^* \} \cdots \cdots (6)$$

ここで、 $A$ は反応界面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $W$ は重量 (g)、 $\rho$ は密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $K_c$ はCの酸化反応の平衡定数、 $f$ はHenry基準の活量係数、 $a_0^*$ はスラグ-メタル界面での酸素活量である。添字 $m, s$ はメタル、スラグを、 $*$ は界面での量を意味する。 $k$ は物質移動係数 ( $\text{cm}/\text{s}$ )、 $k_c$ は脱炭反応の化学反応速度係数 ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )、 $k_i$ は(9)式にあらわす総括物質移動係数である。また、 $L_i^*$ は $i$ 成分のスラグ-メタル界面での平衡分配値をあらわしており、各反応の見かけの平衡定数に相当するパ

ラメーター  $B$  と界面酸素活量の積であらわされる。例えば  $L_{Si}^*$  は (7) 式であらわされる。

$$L_{Si}^* = \frac{(\%Si)^*}{[\%Si]^*} = B_{Si} a_O^{*2} \dots\dots\dots (7)$$

界面酸素活量の値は、スラグ-メタル界面における酸素のマスバランスの関係より次式を用いて求められる。

$$\begin{aligned} & \frac{2W_m}{M_{Si}} \frac{d[\%Si]}{dt} + \frac{2.5W_m}{M_P} \frac{d[\%P]}{dt} + \frac{W_m}{M_{Mn}} \frac{d[\%Mn]}{dt} \\ & + \frac{W_m}{M_C} \frac{d[\%C]}{dt} \\ & = \frac{M_m}{M_O} \frac{d[\%O]}{dt} + \frac{W_s}{M_{FeO}} \frac{d(\%FeO)}{dt} + \frac{W_m}{M_S} \frac{d[\%S]}{dt} \\ & \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

ここで、 $M$  は分子量をあらわす。

なお、スラグを分投した場合、スラグは常に均一融体を形成すると仮定し、スラグ添加による質量および組成の変化を考慮している。さらに計算に際しては、パラメーター数を少なくするために、 $k_m \rho_m = 0.10 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})^2$ ,  $k_C = 0.06 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})^8$  とした。残りのパラメーター、 $k_s \rho_s$ ,  $B_{Si}$ ,  $B_{Mn}$ ,  $B_P$ ,  $B_S$  については、メタル中成分の濃度変化について、実験結果と解析結果ができるだけ一致するように値を決定した。

#### 4・2 パラメーターの検討

Table 4 に速度解析により得られたパラメーターの値を示している。Table 4 より、合成スラグを用いた実験である No. A-1, B-1, C-1 のパラメーターの値を比較すると  $(\%FeO)_0$  が高いほど  $k_s \rho_s$  の値は大きく、 $B_{Si}$  の値は小さいことがわかる。純 FeO を用いた実験では、 $B_{Si}$  の値が合成スラグおよび転炉スラグに比べて小さいことがわかる。これより、FeO 濃度が高いスラグはシリケートキャパシティー ( $C_{Si}$ ) は小さいが、酸化力が強く、また、スラグ相中の物質移動が速いため、脱けい反応が促進されると考えられる。また、純 FeO では、 $(P_2O_5)$  の固定に有効な  $(CaO)$  が含まれていないことから予想されるように  $B_P$  の値が転炉スラグに比べてかなり小さいことがわかる。なお、見かけの平衡定数をあらわすパラメーター  $B$  の値は、種々の平衡熱力学データ<sup>3,4,9)</sup> から計算される値と比較することにより、ばらつきはあるものの、熱力学的にほぼ妥当な値であることが確認された。

#### 4・3 界面酸素活量

Fig. 8 に解析より得られた No. A-1, B-1, C-1 および No. FeO-1, FeO-12 のスラグ-メタル界面の酸素活量の経時変化を示す。図より、脱けい反応が進行する反応初期において、純 FeO では合成スラグに比べて、界面酸素活量が多いことがわかる。純 FeO の添加量が 4 g の No. FeO-12 では添加

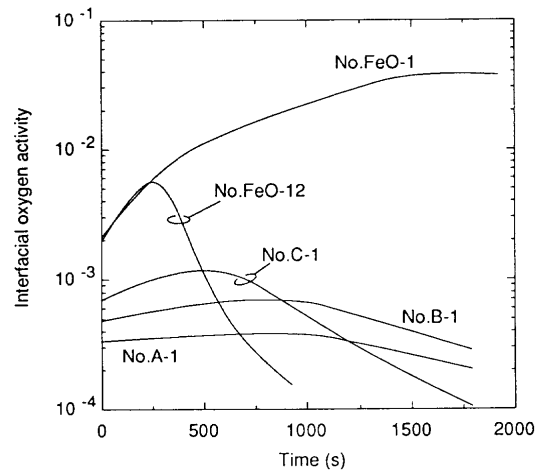


Fig. 8. Changes in the interfacial oxygen activity with time for various runs.

Table 4. Parameters determined by the modeling calculation.

Run No.	$k_{\phi}$ (g/cm <sup>2</sup> ·s)	$B_{Si} \times 10^{-9}$	$B_P \times 10^{-9}$	$B_S \times 10^3$	$B_{Mn} \times 10^{-4}$
A-1	0.0010	0.57	-	-	-
B-1	0.0013	0.27	-	-	-
C-1	0.0025	0.16	-	-	-
B-2	0.0016	0.22	-	-	-
B-3	0.0011	0.72	-	-	-
B-12	0.0015	0.20	-	-	-
B-13	0.0008	1.00	-	-	-
B-14	0.0035	0.15	-	-	-
FeO-1	0.0017	0.08	0.000006	0.8	-
FeO-12	0.0017	0.04	0.000006	0.8	-
FeO-13	0.0017	0.03	0.000006	0.8	-
FeO-14	0.0014	0.15	0.000006	0.8	-
LD-12	0.0007	1.40	1.2	6.0	3.5

した純 FeO がすぐにメタル中の Si および C の酸化反応に消費されてしまうため、300 秒付近より界面酸素活量は急激に減少しているが、添加量が 20 g の No. FeO-1 では増大し続けている。Fig. 5 に示す No. FeO-1 の実験結果では 300 秒付近で脱けい反応が終了した後、急激に脱炭反応が進行しており、これは界面酸素活量が脱けい反応終了後も大きく保たれているためであることが Fig. 8 よりわかる。No. A-1, B-1, C-1 を比較すると、反応前期において、 $(\%FeO)_0$  が高いほど界面酸素活量は大きくなっており、Fig. 1 に示したように、 $(\%FeO)_0$  が高いほど脱けい反応が促進されたのは界面酸素活量の増大が一因であることがわかる。なお、図には示していないが、転炉スラグを用いた場合の界面酸素活量は合成スラグの場合と同程度であった。

#### 4・4 律速段階の検討

脱けい反応の律速段階を考察するために、まず、成分の移動過程におけるメタルおよびスラグ相内の移動抵抗の寄与を比較検討する。 $i$  成分 ( $i=P, Si, Mn, S$ ) の総括物質移動係数  $k_i$  は次式であらわされる。

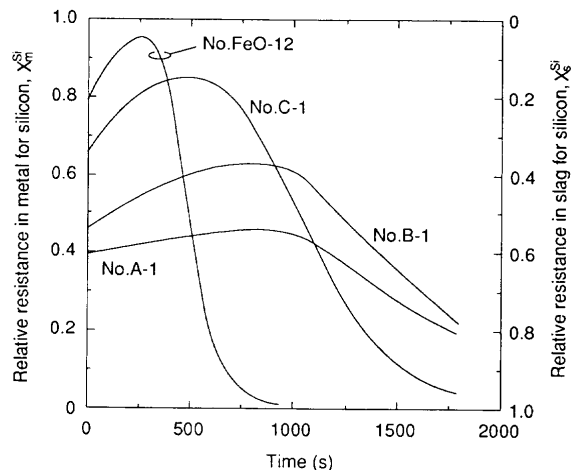


Fig. 9. Relative resistances for the transports of silicon in the metal and slag phases.

$$\frac{1}{k_i} = \frac{L_i^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad \dots\dots\dots (9)$$

物質移動係数の逆数は抵抗に対応するので、(9)式より物質移動に対する全抵抗 $R_i$ はメタル側境膜内の移動抵抗 $R_m^i (= L_i^* / k_m \rho_m)$ とスラグ側境膜内の移動抵抗 $R_s^i (= 1 / k_s \rho_s)$ の和として与えられる。

$$R_i = \frac{1}{k_i} = \frac{L_i^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} = R_m^i + R_s^i \quad \dots\dots\dots (10)$$

従って、 $i$ 成分について、メタル側境膜内およびスラグ側境膜内の移動抵抗の全移動抵抗に対する比率 $X_m^i$ 、 $X_s^i$ は、(11)、(12)式であらわされる。

$$X_m^i = \frac{R_s^i}{R_i} = \frac{L_i^*}{k_m \rho_m R_i} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$X_s^i = \frac{R_m^i}{R_i} = \frac{1}{k_s \rho_s R_i} \quad \dots\dots\dots (12)$$

Fig. 9にNo. A-1, B-1, C-1およびFeO-12でのSiの物質移動抵抗比の経時変化を示している。図の左側の縦軸はメタル側境膜内の物質移動抵抗比 $X_m^{\text{Si}}$ 、右側の縦軸はスラグ側境膜内の物質移動抵抗比 $X_s^{\text{Si}}$ を示している。図より、 $(\% \text{FeO})_0$ が高いほど初期の $X_m^{\text{Si}}$ は大きく、また、脱けい反応が進行する反応前期において $X_m^{\text{Si}}$ は増大し、脱けい反応終了後、減少しているのがわかる。

以上のように、 $(\% \text{FeO})$ によって、Siのメタル中とスラグ中の移動抵抗の割合や、実験結果で示したように脱けい反応速度が大きく変化することなどを考慮すると、脱けい反応速度はスラグ中のFeOの物質移動速度に強く影響され则认为される。

## 5. 結言

FeO-CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系合成スラグ、純FeOおよび転炉スラグによる高炭素濃度溶鉄の脱けい反応速度を測定し、競合反応モデルによる速度解析を行い、反応機構の検討を行った。得られた結果を以下に示す。

(1)  $(\% \text{FeO})_0$ が高いほど脱けい反応が促進されたが、これは界面の酸素活量が高く、スラグ相中の物質移動が速いためと考えられた。また、温度が高いほど反応初期の脱けい反応速度は速くなっているが、熱力学的平衡関係より最終の $[\% \text{Si}]$ は低温ほど低くなっていた。

(2) 純FeOによる脱けい反応速度は、合成スラグや転炉スラグを用いた場合に比べて大幅に速くなっていた。また、純FeOの添加量が多い場合では脱けい反応終了後、急速に脱炭反応が進行しており、これは、速度解析より反応界面の酸素活量が大きく保たれているためであることがわかった。

(3) 転炉スラグを用いた場合、脱けい反応は大幅に進行したが、脱りん反応は進行しなかった。また、脱硫および(MnO)の還元反応が脱けい反応と同時に進行していた。

(4) 脱けい反応が物質移動律速であるのに対して、脱炭反応が化学反応律速であるため、熱力学的には脱炭反応が優先の濃度領域にも関わらず、反応前期において脱けい反応が優先的に進行していた。その後、 $[\% \text{Si}]$ が約0.1 mass%前後まで低下すると、脱けい反応は停滞し始め、脱炭反応が優先的に進行していた。

(5) 脱けい反応速度はスラグ中のFeOの物質移動速度に強く影響されると推測された。

終わりに、本研究は日本鉄鋼協会「製鋼スラグ極少化研究会」の一部として行われたことを記し、日本鉄鋼協会および上記研究会のメンバーの方々に謝意を表す。

## 文 献

- 1) W.Pan, M.Sano, M.Hirasawa and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 61.
- 2) E.Shibata, H.Sun and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 575.
- 3) 製鋼反応の平衡推奨値, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 東京, (1984), 49, 131, 255.
- 4) S.Ban-ya: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 2.
- 5) N.Shinozaki, K.Ishido, K.Mori and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 73.
- 6) S.Kitamura, N.Sato and K.Okohira: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 364.
- 7) Y.Kawai, R.Nakao and K.Mori: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 315.
- 8) K.Mori, Y.Fukami and Y.Kawai: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 315.
- 9) 水渡英昭, 井上 亮: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学, 鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1985), 82, 59.