

スラグ-メタル間及びガス-スラグ-メタル間の多成分 競合反応速度に関する基礎的研究

柴田, 悦郎
九州大学工学材料材料プロセス

<https://doi.org/10.11501/3150807>

出版情報：九州大学，1998，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：

スラグーメタル間及びガースラグーメタル間
の多成分競合反応速度に関する基礎的研究

柴 田 悦 郎

①

スラゲーメタル間及びガーススラゲーメタル間
の多成分競合反応速度に関する基礎的研究

柴田悦郎

目次

第1章 序論.....	1
1.1 背景.....	1
1.2 従来の研究.....	3
1.2.1 分配平衡値.....	3
1.2.2 速度解析法.....	7
1.2.3 MnO 含有スラグと溶鉄間の反応速度.....	12
1.2.4 FeO 含有スラグと溶鉄間の反応速度.....	13
1.2.5 熔融スラグ中の酸素の移行.....	14
1.2.6 溶銅中不純物の除去.....	16
1.3 本研究の概要.....	17
第2章 MnO 含有スラグと Fe-C-P-Si-S 系溶鉄との反応速度.....	20
2.1 緒言.....	20
2.2 実験方法.....	21
2.2.1 試料の作製.....	21
2.2.2 実験装置及び方法.....	21
2.3 実験結果及び考察.....	25
2.3.1 Fe-C-P-Si 系.....	25
2.3.2 Fe-C-P-Si-S 系.....	33
2.4 反応速度の解析.....	39
2.4.1 競合反応モデル.....	39
2.4.2 パラメーター及び界面酸素活量.....	42
2.4.3 律速段階.....	50
2.5 反応速度のシミュレーション.....	52
2.6 結言.....	57

第3章 FeO 含有スラグによる高炭素濃度溶鉄の脱けい反応速度.....	58
3.1 緒言.....	58
3.2 実験方法.....	59
3.2.1 試料の作製.....	59
3.2.2 実験装置及び方法.....	59
3.3 実験結果及び考察.....	60
3.3.1 FeO-CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 系スラグ.....	60
3.3.2 純 FeO.....	65
3.3.3 転炉スラグ.....	68
3.3.4 脱けい反応の見かけの速度係数.....	73
3.3.5 反応中の[%C]と[%Si]の関係.....	75
3.4 反応速度の解析.....	77
3.4.1 パラメーター及び界面酸素活量.....	77
3.4.2 律速段階.....	81
3.5 結言.....	83
第4章 ガススラゲーメタル間の酸素の移行速度.....	84
4.1 緒言.....	84
4.2 実験方法.....	84
4.2.1 試料の作製.....	84
4.2.2 実験装置及び方法.....	85
4.3 実験結果及び考察.....	86
4.4 酸素移行速度の解析.....	94
4.4.1 反応モデル.....	94
4.4.2 物質移動係数.....	100
4.4.3 (%T.Fe)とメタルへの酸素の移行速度の関係.....	102
4.4.4 律速段階.....	104
4.5 結言.....	105

第5章 酸化性ガスによる溶銅中不純物の酸化除去速度.....	106
5.1 緒言.....	106
5.2 実験方法.....	107
5.3 実験結果及び考察.....	107
5.4 反応速度の解析.....	113
5.4.1 競合反応モデル.....	113
5.4.2 パラメーターの検討.....	117
5.5 結言.....	122
第6章 総括.....	123
参考文献.....	127

謝辞

第1章 序論

1.1 背景

一般に、鉾石の還元製錬においては鉾石中の脈石成分も同時に還元されるため、製造される金属は種々の不純物を含む粗金属である。当然、不純物を多量に含む金属はそのままでは工業材料として不適格であり、あらかじめ精製工程において、不純物は規格値まで除去されなければならない。

鉄鋼製錬の場合、高炉において造られる溶銑中には C, Si, P, Mn, S などの不純物元素が合わせて 5~8% 程度含有されており、それら成分の濃度は高炉の装入原料や操業条件によってかなりの変動が認められ、必ずしも次の製鋼過程に適した成分組成であるとは限らない。この溶銑の成分組成は次の製鋼過程における精錬能率や鋼の品質に大きく影響するので、製鋼工程を合理化し、操業を容易にするため、生産鋼種に応じて適宜に溶銑の予備処理、つまり、溶銑中の P, Si, S などの不純物元素をスラグー溶鉄間の反応を利用し、スラグ中に吸収除去する必要がある¹⁾。予備処理後の溶銑は、CaO やミルスケール（酸化鉄）とともに転炉に装入され、高速の純酸素ガスが吹き付けられ、C, Si, P などの不純物元素が目的濃度になるまで酸化除去されて溶鋼が製造される。CaO は酸化により生成した FeO, SiO₂ などとともに熔融してスラグを生成するが、この際、転炉における反応の主体はガースラグー溶鉄間反応であり、溶銑中の S, P はスラグ中へ吸収除去される。また、近年、排出スラグの削減問題や鋼の材質に対する厳しい要求の高まりから、溶銑予備処理における脱硫、脱りんや転炉の複合吹錬、さらには取鍋精錬などの新技術、新プロセス開発の研究が行われており、そのため、製鋼プロセスを構成する基礎反応系であるスラグー溶鉄間、ひいては、ガースラグー溶鉄間の反応系で起こる現象の把握が重要である。しかし、対象とする反応系は多岐にわたっており、個々の元素に応じたプロセスの開発や効率化など検討すべき問題点も多くある。

現製鋼プロセスの問題点として、コスト合理化の観点からマンガン合金鉄の節減、発生スラグの低減化、スラグリサイクルの増加、スラグを介した酸素ガスの溶鉄への移行挙動の解明があげられる。例えば、転炉精錬の前処理として溶銑脱りん処理を実

施する際、溶鉄中の Si 濃度が高い場合には、スラグの脱りん能を確保するために造滓剤添加量を増加させることが必要となる。さらに、スラグ量の増大にともない、マンガン歩留まりが低下するため、後の転炉処理後のマンガン合金鉄添加量の増加が必要となる。脱りん処理時のスラグ量増大を抑制するためには、事前に脱けい処理が必要となる。ここで、マンガン鉱石を用いて、MnO 含有スラグによる予備脱けい処理を行い、この方法により、脱けい反応（発熱反応）の熱源を有効に利用して、溶鉄中の Mn 濃度の上昇を安価に実施することが可能となる。更に、この予備脱けい及び Mn 濃度上昇処理と同時に溶鉄脱硫処理を実施することができれば、1 工程での同時処理が可能となる²⁾。このような背景により、MnO 含有スラグと溶鉄間との反応が注目されており、反応機構の解明が望まれている。

また、製鋼プロセスにおける溶鉄中の不純物の除去反応のほとんどがスラゲー溶鉄間の酸化反応であることから、スラグ中の酸素の透過度及び拡散係数の測定が様々な研究者によってなされてきた³⁾⁻⁸⁾。しかし、溶鉄予備処理に用いられる取鍋や転炉のように、製鋼プロセスに用いられる反応容器内は酸化性ガス、スラグ及び溶鉄の三相が共存した状態にある場合がほとんどであるので、スラグ中の酸素の移行挙動のみならず、酸化性ガス、スラグ及び溶鉄の三相間の総括的な酸素移行挙動、つまり、ガースラゲー溶鉄間の酸素移行挙動を明らかにすることが溶鉄中の不純物の酸化除去及び溶鋼の再酸化防止の側面から重要であると考えられる。

ガースラゲーメタル間の反応は金属精錬の基本であり、したがって、その熱力学的、速度論的取扱いは基本的には金属種に依らず同じである。例えば、銅製錬の製銅期の酸化反応や銅スクラップの再溶解時の不純物の除去反応も前述の製鋼プロセスと同様にガースラゲーメタル間反応を利用した酸化反応である。高純度の品位が要求される銅製錬では、スクラップはほとんど銅製錬所に送られ、電気銅として再生されているのが現状である⁹⁾。しかし、将来の鉱石品位の低下や省エネルギーの観点から乾式酸化精錬の見直しがなされ、新しい精錬プロセスの開発が望まれている。そのため、反応機構の解明や各成分の速度論的挙動の推定に、製鋼反応用に構築した反応解析モデルの適用が可能であると考えられるが、鋼中不純物の酸化除去に対する適用例はない。

上述のような不均一系反応が主体の冶金プロセスを理論的に理解するためには、化学平衡のほかに反応の時間的経過の法則や反応機構の解明を対象とする反応速度論が必要であることから、スラグの熱力学的性質やスラグー溶鉄間の平衡論的研究に加えて速度論的研究がたゆみなくなされ貴重な成果があげられてきている。反応速度に関する基礎的研究の目的は、反応機構を明らかにし、反応系全体としての反応速度を支配する因子（律速段階）を知り、近年、目覚ましいコンピュータの発達により、飛躍的に発展し、盛んに活用されるようになったプロセスシュミレーション技術による炉内反応の解析、操業改善に役立てることにある¹⁰⁾。

反応速度は（反応界面積）×（速度定数）×（駆動力）で与えられるが、これらの各項を決定するのは必ずしも簡単ではない。とくに鉄鋼製錬のような高温の多成分、多相系の反応の場合は難しい。その原因の一つに目的とする反応以外の反応が同時に進行していることがあげられる。とりわけ、多くの不純物元素を含むスラグー溶鉄間反応の場合、複数の反応が並列して起こり、互いに影響を及ぼし合って全体の反応が進行するため、その速度解析においては多成分が関与する競合反応として取り扱うか、電気化学的現象として取扱われている。その解析においては、活量及び物質移動係数と溶鉄やスラグの組成との関係などについても検討が必要である。速度式は反応機構に基づいて導出されるが、まずは実験室的に簡略化した条件下での反応速度の測定を行い、反応モデルに基づいて反応機構の推定を行い、それらの成果を積み重ねていくことが重要であると考えられる。

1.2 従来の研究

本研究における物理化学的基礎として、1.2.1節にスラグー溶鉄間の熱力学平衡値に関して、1.2.2節に反応速度解析法に関する従来の研究結果を示している。また、1.2.3節から1.2.6節には前節で示した問題点に関連した従来の研究結果について示している。

1.2.1 分配平衡値

スラグによる溶鉄中の不純物 M の酸化除去反応は(1.1)式で表されるが、一般的には(1.2)式に示す溶媒である Fe の酸化還元反応が同時に進行する。



これらは異相間の反応であるので、 $\underline{M}$ の酸化が進行するためには、次に示す3つの素過程が連結して進行する必要がある。

- 1) メタル中の不純物 $\underline{M}$ のスラグーメタル界面への移動
- 2) スラグーメタル界面における(1.1), (1.2)式に示す化学反応
- 3) スラグ中の (MO_n) のスラグーメタル界面からスラグバルク中への移動

Fig.1.1 には、上述したスラグー溶鉄間の酸化反応プロセスにおける、界面近傍の成分濃度分布を示している。

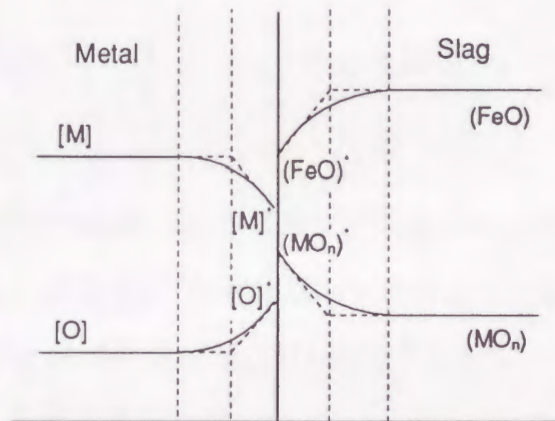


Fig. 1.1 Schematic diagram of profile of element content in the vicinity of slag-metal interface.

高温では、スラグーメタル界面における多くの反応は平衡状態にあると考えられている。例えば、(1.1)式に示すスラグによる溶鉄中不純物 $\underline{M}$ の酸化反応の場合、その平衡定数は次式で表される。

$$K_M = \frac{a_{\text{MO}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{O}}^n} = \frac{\gamma_{\text{MO}_n} N_{\text{MO}_n}}{f_M [\%M] f_O^n [\%O]^n} \quad (1.3)$$

ここで、 a は活量、 γ は Raoult 基準の活量係数、 f は Henry 基準の活量係数であり、()

はスラグ中成分, []は溶鉄中成分を意味し, N はスラグ中成分のモル分率を表している.

溶鉄中の成分の活量と濃度の関係については多くの研究がすでになされ, 従来の研究結果は多成分系溶体については成分 i の活量係数に及ぼす共存元素 j の影響を相互作用助係数 e_i^j の形でまとめられている.

$$\log f_i = \sum_j e_i^j [\%j] \quad (1.4)$$

スラグ中成分の活量係数に関しては, 例えば, Ban-ya¹¹⁾は正則溶体近似モデルに基づいてスラグ中の活量係数を推定する次式を提唱している.

$$RT \ln \gamma_i(\text{R.S.}) = \sum_j \alpha_{ij} N_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) N_j N_k \quad (1.5)$$

ここで i, j, k はスラグ中の成分, α_{ij} はスラグ中の(i cation)-O-(j cation)間の相互作用エネルギーを表している. (R.S.)は正則溶体基準を意味している.

スラゲー溶鉄間の成分 M の分配値 L_M は(1.6)式で与えられ, 組成との関係が多くの研究によって明らかにされてきている.

$$L_M = \frac{(\%M)}{[\%M]} = \frac{K_M a_O^n f_M \text{Mol}_M \sum \frac{(\%M)}{\text{Mol}_M}}{\gamma_{\text{MO}_n}} \quad (1.6)$$

ここで, Mol は分子量を表している.

(1.3)式や(1.6)式を定量的に利用するためにはスラグ中の各成分の活量が不可欠であるが, P, S についてはスラグ中での存在形態が一種類ではないこと, また, スラグは本来イオン性融体であることを考慮して, 以下に示すようなキャパシティーによる表示がよく用いられている.

水渡ら¹²⁾はスラゲー溶鉄間の脱りん反応及び脱硫反応の平衡データをフォスフェ

イトキャパシティー C_p 、及びサルファイドキャパシティー C_s を用いて整理している。

スラグ-溶鉄間の脱りん反応をイオン式で表すと、(1.7)式で表され、その平衡定数 K_p は(1.8)式で与えられる。



$$K_p = \frac{N_{PO_4^{3-}} \gamma_{PO_4^{3-}}}{a_P a_O^{5/2} a_{O^{2-}}^{3/2}} \quad (1.8)$$

フォスフェイトキャパシティー C_p は次式で定義される。

$$C_p \equiv \frac{(\%P)}{a_P a_O^{5/2}} = \frac{K_p a_{O^{2-}}^{3/2} (\%P)}{\gamma_{PO_4^{3-}} N_{PO_4^{3-}}} \quad (1.9)$$

一定温度で $(\%P)/N_{PO_4^{3-}}$ がスラグ組成によってほとんど変化しないならば、 C_p は $a_{O^{2-}}^{3/2}/\gamma_{PO_4^{3-}}$ に比例する。 $\gamma_{PO_4^{3-}}$ が一定であるとみなせるならば、 C_p は $a_{O^{2-}}^{3/2}$ 、すなわち塩基度の上昇とともに増加することになる。Duffy と Ingram¹³⁾は次式で定義される光学塩基度(optical basicity) Λ_{th} を $a_{O^{2-}}$ の尺度として提案した。

$$\Lambda_{th} = \frac{X_A}{f_A} + \frac{X_B}{f_B} + \dots \quad (1.10)$$

ここで、 X_i 及び f_i はそれぞれ等価陽イオン分率及び basicity moderating parameter である。さらに、 f_i は Pauling の電気陰性度 χ_i により(1.11)式で与えられることがいくつかの熔融塩について実証されている。

$$f_i = 1.36(\chi_i - 0.26) \quad (1.11)$$

水渡ら¹²⁾は MgO 飽和 CaO-Fe₁O-SiO₂ (-MnO(2~3%))系スラグと溶鉄間の P の分配平衡データを用いて、 $N_{PO_4^{3-}}/(a_P \cdot a_O^{5/2})$ の対数値と Λ_{th} の関係を求めており、その結果、 $\log C_p$ と Λ_{th} の関係として次式が得られたと報告している。

$$\log C_P = 22.09\Lambda_{th} + \frac{30790}{T} - 28.574 + \log \left\{ \frac{(\%P)}{N_{PO_4^{3-}}} \right\} \quad (1.12)$$

また、スラグー溶鉄間の脱硫反応をイオン式で表すと、(1.13)式で表され、その平衡定数 K_S は(1.14)式で与えられる。



$$K_S = \frac{N_{S^{2-}} \gamma_{S^{2-}} a_O}{a_S a_{O^{2-}}} \quad (1.14)$$

サルファイドキャパシティー C_S は次式で定義される。

$$C_S \equiv \frac{(\%S)a_O}{a_S} = \frac{K_S a_{O^{2-}} (\%S)}{\gamma_{S^{2-}} N_{S^{2-}}} \quad (1.15)$$

水渡ら¹²⁾は MgO 飽和 CaO-Fe_tO-SiO₂ (-MnO(2~3%))系スラグと溶鉄間の S の分配平衡データを用いて、 $N_{S^{2-}} a_O / a_S$ の対数値と Λ_{th} の関係を求めており、その結果、 $\log C_S$ と Λ_{th} の関係として次式が得られたと報告している。

$$\log C_S = 7.28\Lambda_{th} + 0.023\{(\%Fe_tO) + (\%MnO)\} - \frac{3500}{T} - 5.953 + \log \left\{ \frac{(\%S)}{N_{S^{2-}}} \right\} \quad (1.16)$$

1.2.2 速度解析法

(1.1), (1.2)式ではスラグ成分として中性酸化物 MO_n や FeO を用いたが、スラグがイオン性液体であることから、界面反応は以下に述べるような電気化学的反応として進行する可能性が高く¹⁴⁾、とりわけ、多成分系の同時反応挙動の解析に応用されている。例えば、スラグー溶鉄間のマンガンの酸化反応は次式のように表されるが、



溶鉄中の Mn の酸化反応（陽極反応）とスラグ中の Fe の還元反応（陰極反応）は別個

に進行することが可能である。



電極面で次のような反応が起こっているとすると、



平衡電位にある系に過電位 η を付加した場合、正味の電流密度 J_i は(1.21)式で表される。なお、過電位 η は電極電位 E と反応の平衡電位 E_{eq} の差 ($\eta = E - E_{eq}$) で表される。

$$J_i = J_{i(0)} \left\{ \exp\left(\frac{Z(1-\alpha)\eta F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-Z\alpha\eta F}{RT}\right) \right\} \quad (1.21)$$

ここで、 $J_{i(0)}$ は交換電流密度、 A は界面積、 Z は原子価、 F は Faraday 定数、 α は遷移係数を表している。

このような電流密度 J_i と電極反応の速度 $\dot{n}_i$ の関係はファラデーの法則より以下のよう表される。

$$\dot{n}_i = \frac{A J_i}{Z_i F} \quad (1.22)$$

陽極、陰極反応のいずれに対しても上記の式が成り立ち、反応系全体としての電流の流れはないので以下の関係式が成り立つ。

$$\sum J_i = 0 \quad (1.23)$$

$$\therefore \sum Z_i \dot{n}_i = 0 \quad (1.24)$$

各電極反応の分極曲線をスラグーメタル間反応に応用すると、外部からの電流の印可がない場合、Fig.1.2 に示すようにアノード反応の分極曲線とカソード反応の分極曲線の交点より反応系に共通な電位、つまり混成電位がわかり、それより反応の過電圧及

び反応速度を知ることができる。

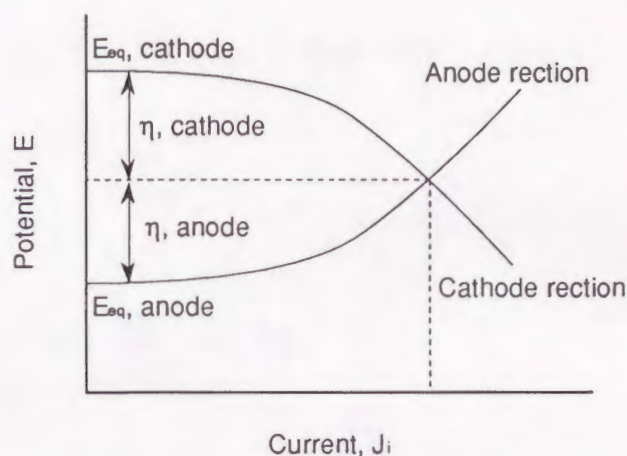


Fig. 1.2 Schematic diagram showing the polarization of anode reaction and cathode reaction.

高温におけるスラグーメタル間の反応では分極曲線を測定することは非常に難しい。上述のような電気化学的取り扱い、スラグーメタル間反応の本質に基づくものとして評価できるが、イオン活量の定量的評価や個々の電極反応の分極曲線が求められていない現状では電気化学的取り扱いによって反応速度の定量的解析を行うことはできない。

鉄鋼製錬における高温の反応の場合には、化学反応は速くて物質移動が律速段階になっている場合が多い。スラグー溶鉄間のような2つの流体相間の物質移動においては両側に Fig. 1.1 に示すような境膜が存在すると考え、両境膜中の物質移動に対する抵抗を総括的に検討する方法が用いられることがある¹⁴⁾。流体本体中では攪拌などにより均一な濃度になっているが、境膜中では拡散によって物質移動が起こるとすると、定常状態では物質移動速度 N_M は(1.25)式で表される。

$$N_M = k_m ([M] - [M]^*) = k_s ((M)^* - (M)) \quad (1.25)$$

ここで、 k_m 、 k_s はそれぞれメタル側境膜内及びスラグ側境膜内の物質移動係数である。

界面において平衡が成り立っているとすると $L_M = (M)^*/[M]^*$ (L は分配値) であるか

ら、この関係を上式に代入して[M]*あるいは(M)*を消去すると、次式が得られる。

$$N_M = \frac{1}{\frac{L_M}{k_m} + \frac{1}{k_s}} \{L_M[M] - (M)\} = k_M \{L_M[M] - (M)\} \quad (1.26)$$

あるいは

$$N_M = \frac{1}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{L_M k_s}} \left\{ [M] - \frac{(M)}{L_M} \right\} = k'_M \left\{ [M] - \frac{(M)}{L_M} \right\} \quad (1.27)$$

これらの式より総括物質移動係数 k_M , k'_M は次のように定義される。

$$\frac{1}{k_M} = \frac{L_M}{k_m} + \frac{1}{k_s}, \quad \frac{1}{k'_M} = \frac{1}{k_m} + \frac{1}{L_M k_s} \quad (1.28)$$

このような取り扱いが、いわゆる二重境膜説 (two-film theory) で流体が静止しているか、層流をなして動いている場合には妥当な取り扱いであると考えられる。

多くの不純物元素を含むスラゲー溶鉄間反応の場合、複数の反応が並列して起こり、互いに影響を及ぼし合って全体の反応が進行するため、その速度解析においては多成分が関与する競合反応として取り扱う必要がある。以下に本研究に用いた多成分競合反応モデルについて簡単に示す。

スラゲー溶鉄間で(1.1)及び(1.2)式の反応が同時に進行していると考え、化学反応速度が速く反応界面では局所的な平衡が成り立っているとすると、各成分の界面濃度は共通の酸素ポテンシャルで支配されているので、反応式の平衡関係からスラゲー溶鉄間の平衡分配値は次式で与えられる。

$$L_M^* = \frac{(\%M)^*}{[\%M]^*} = B_{MaO}^{*n} \quad (1.29)$$

$$L_O^* = \frac{(\%FeO)^*}{a_O^*} \quad (1.30)$$

ここで、 B は見かけの平衡定数であり、温度及び溶鉄、スラグ組成で決まる値である。 a_O は酸素活量、 $*$ は界面での量を表している。

上述した二重境膜説を用いると、各成分の物質移動速度(mol/s)は次のように表される。

$$\dot{n}_M = - \frac{W_m}{100 \text{ Mol}_M} \frac{d [\%M]}{d t} = \frac{A k_M}{100 \text{ Mol}_M} \{ [\%M] L_M^* - (\%M) \} \quad (1.31)$$

$$\dot{n}_O = - \frac{W_m}{100 \text{ Mol}_O} \frac{d [\%O]}{d t} = \frac{A k_m \rho_m}{100 \text{ Mol}_O} \left\{ [\%O] - \frac{a_O^*}{f_O} \right\} \quad (1.32)$$

$$\dot{n}_{FeO} = - \frac{W_s}{100 \text{ Mol}_{FeO}} \frac{d (\%FeO)}{d t} = \frac{A k_s \rho_s}{100 \text{ Mol}_{FeO}} \{ (\%FeO) - L_O^* a_O^* \} \quad (1.33)$$

ここで、 W_m , W_s はスラグ及びメタルの重量(g), Mol は分子量(g/mol), A は反応界面積(cm^2), k は物質移動係数(cm/s), ρ は密度(g/cm^3)である。総括物質移動係数 k_M は以下のように表される。

$$\frac{1}{k_M} = \frac{L_M^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (1.34)$$

スラゲーメタル反応界面では酸素の供給と消費が釣り合っていることから、各物質移動速度間には以下に示す酸素のマスバランスの関係式が成り立つ。

$$n \dot{n}_M = \dot{n}_O + \dot{n}_{FeO} \quad (1.35)$$

この酸素のマスバランスの式から反応界面での酸素活量が導出され、(1.29)～(1.34)式から各成分の濃度変化が計算される。

1.2.3 MnO 含有スラグと溶鉄間の反応速度

スラグー溶鉄間の Mn の反応は鉄鋼製錬における酸化還元の指針、製錬末期及び造塊時の脱酸などに極めて大きな役割を持っている。Mn は鋼材にとって有用な成分であるのみならず、Si、Al と並んで一般的によく使用される脱酸元素であり、銑鉄中に含まれる Mn の製鋼過程における歩留まりを向上させることが望ましい。それ故、スラグー溶鉄間の Mn に関する反応速度について様々な研究がなされてきた^{15)~21)}。

篠崎ら^{15)~17)}は MnO 含有スラグと溶鉄間の反応速度を種々の条件下で調べている。その一つとして、炭素を含有する溶鉄による $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の (MnO) の還元速度を調べ、速度論的検討を行っている¹⁷⁾。CO 気泡の発生量が比較的少なかった溶鉄中の C 含有量が 2% 以下で、スラグの塩基度がおよそ 1 以下の実験結果に対しては、スラグー溶鉄反応界面では、



の平衡が成り立っており、溶鉄中での $\underline{\text{Mn}}$ の移動およびスラグ中での (MnO)、(FeO) の移動の混合律速であるとして解析を行っている。解析を簡単にするために (MnO) と (FeO) の物質移動係数を等しいとし、最も一般的である二重境膜説に基づいて競合反応モデルにより検討を行っている。そして、Mn の物質移動係数から求められるスラグ中及びメタル中の物質移動抵抗を検討したところ、反応初期では溶鉄側の物質移動抵抗の方が大きい場合もあるが、多くの実験ではスラグ側の物質移動抵抗の方が大きく、(MnO) の還元反応はスラグ側の物質移動過程が律速段階になることを示している。

また、CO 気泡が活発であった場合の実験結果、C 含有量が 2% 以下で高塩基性スラグ(塩基度 4~7)を用いた実験、及び C 含有量が 4.27% 以上の実験に対しては、



が主反応とし、 $\underline{\text{C}}$ の移動は律速段階とは成り得ず、スラグ中の (MnO) の物質移動が律速段階であるとして、(1.38) 式に示す (MnO) 濃度の減少速度式を用いて解析を行っている。

$$-\frac{d(\% \text{MnO})}{dt} = \frac{Ak_s \rho_s}{W_s} \{(\% \text{MnO}) - (\% \text{MnO})^*\} \quad (1.38)$$

以上のように、(1.36)または(1.37)式に示す反応を主反応とした両解析いずれとも、同時に進行する副反応を無視したものではあるが、スラグ中での(MnO)の物質移動律速とすれば、実験より得られた(MnO)の還元速度を説明できることを篠崎らは示している。

Kitamura ら¹⁸⁾は MnO 含有スラグ(MnO-MnO₂-FeO-CaO-SiO₂-CaF₂-CaCl₂系スラグ)による溶鉄の同時脱りん、脱硫、(MnO)の還元反応速度を調べ、Ohguchi, Robertson ら²²⁾による多成分競合反応モデルを用いて速度論的検討を行っている。その結果、酸化剤として FeO と MnO を含有したスラグを用いると、FeO のみを含有したスラグに比べて、脱りん、脱硫反応の見かけの平衡定数及びスラグ中の物質移動係数が減少することを示している。

MnO 含有スラグと溶鉄間の C, Si, Mn, P, S の競合反応に対する速度論的検討は Kitamura ら¹⁸⁾のみしか行っておらず、しかも、脱炭反応速度、脱けい反応速度については詳しくは検討を行っていない。そのため、MnO 含有スラグと溶鉄間の多成分競合反応速度に関しては更なる研究が必要であると考えられる。

1.2.4 FeO 含有スラグと溶鉄間の反応速度

溶鉄中の不純物である P の大部分は製鋼過程においてスラゲー溶鉄間の反応により酸化除去されるが、残留りん量の多少が鋼材の品質に影響するため P 含有量の低い優れた鋼を得るためには脱りん反応の反応機構を明らかにする必要がある。そのため、FeO 含有スラグによる溶鉄の脱りん反応速度に関する研究が従来より行われている²³⁾⁻²⁸⁾。また、スラグ中の(FeO)による高炭素濃度溶鉄中の P 及び Si の酸化反応は C の同時酸化による CO 気泡の生成を伴うため、その反応機構は複雑である。この反応系は溶鉄の脱りん及び脱けい処理とも関連しており、反応機構の理論的解明が望まれている^{29), 30)}。

例えば、Mori ら²⁵⁾は FeO-CaO-SiO₂ 系スラグによる高炭素濃度溶鉄の脱りん反応速

度を測定し、 $\underline{C}$ の酸化反応によるCO気泡の生成速度が化学反応律速、脱りん反応速度がスラグ相中及びメタル相中の物質移動律速とした競合反応モデルによって解析を行い、速度論的検討を行っている。その結果、FeO含有スラグによる高炭素濃度溶鉄の脱りん反応挙動をこのような競合反応モデルによって合理的に説明できることを示している。

潘ら³⁰⁾は比較的低濃度Si ($\leq 0.1\text{mass}\%$)において、機械攪拌の条件下で $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中の(FeO)による高炭素濃度溶鉄中の $\underline{\text{Si}}$ 、 $\underline{C}$ の同時酸化反応速度を測定し、競合反応モデルを用いて低 $\underline{\text{Si}}$ 濃度域における $\underline{\text{Si}}$ の酸化反応機構を検討している。その際、脱炭反応の律速段階を知る必要がある。しかし、(FeO)による $\underline{C}$ の酸化反応に関する研究はかなり行われているが^{22), 25), 31)~36)}、その律速段階については、化学反応、スラグ相中の(FeO)の物質移動、CO-CO₂気泡内の物質移動、及び $\underline{C}$ の酸化反応速度がCOガスの過飽和度に比例するものなど、研究者間で一致した見解が得られていない。そのため、潘らは、 $\underline{C}$ の酸化反応速度はSommervilleら^{34), 35)}の研究を参考にして、簡単にスラゲーメタル界面の(FeO)濃度に比例するものとしている。このような競合反応モデルによる速度論的検討の結果、 $\underline{\text{Si}}$ の酸化反応速度はメタル中の $\underline{\text{Si}}$ の物質移動とスラグ中の(FeO)の物質移動の混合律速であること、また、(FeO)の濃度が高い場合、スラゲー溶鉄界面において生成するCO気泡によりスラグ相が強く攪拌されるため、(FeO)の物質移動に対する機械攪拌の影響がほとんどみられないことなどを示している。しかし、今後、反応機構の更なる理論的解明、及び溶銑予備脱けい処理を想定して、高 $\underline{\text{Si}}$ 濃度域における $\underline{\text{Si}}$ 、 $\underline{C}$ の同時酸化反応機構の速度論的検討を行う必要があると考えられる。

1.2.5 熔融スラグ中の酸素の移行

製鋼過程における多くのプロセスでは溶銑及び溶鋼は空気中で処理され、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、熔融スラグ中の酸素の透過度及び拡散係数の測定が様々な研究者によってなされてきた³⁷⁻⁸⁾。

雀部ら^{5), 6)}は製鋼スラグの基本系である $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系熔融スラグ中の酸素の透過度を細管中の熔融スラグ（下部表面はアルゴン雰囲気にとらしてある）の上部表面に

酸化性ガスを吹き付ける方法により測定している。その結果、酸化鉄含有量の比較的少ない試料においては、酸素の透過度は酸素供給側雰囲気酸素分圧の 1/4 乗に比例し、酸化鉄含有量の多い試料では、1/2.6 乗に比例することを示している。そして、C.Wagner の高温酸化の理論³⁷⁾、すなわち、酸化物中を酸素イオンが移動するとき電気的中性条件を満たすため電子（または、positive hole）あるいは陽イオンが共に移動する、という理論を応用して透過機構の検討を行い、実験結果を定性的に説明している。しかし、製鋼プロセスでみられるようなスラグが溶鉄と接触し、気相からスラグを透過して溶鉄中へ酸素が移行する状況下では、スラグ中の酸化鉄濃度の経時変化が伴うため、Wagner の高温酸化の理論を応用して定性的及び定量的に酸素の移行速度を検討するのは難しいと考えられる。

また、潘ら²⁷⁾は酸化性雰囲気下における、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系スラグによる高炭素濃度溶鉄中の P の酸化反応速度を測定し、さらに、酸化性雰囲気下におけるスラグ中酸化鉄による P の酸化反応に関する競合反応モデルを作成し、反応機構を検討している。しかし、雰囲気中からガースラグ界面への酸素の物質移動速度及び界面での (FeO) の酸化反応機構が不明のため、雰囲気中酸素による $(\text{FeO}_{1.5})$ の生成速度を次式により表している。

$$J_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-g} = k_{\text{FeO}_{1.5}}' (\% \text{FeO})^{s-g} P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (1.39)$$

ここで、 P_{O_2} は雰囲気中酸素分圧、 $s-g$ はスラゲーガス界面、 $k_{\text{FeO}_{1.5}}'$ は見かけの反応速度定数である。潘らはこのモデルにより酸化性雰囲気下におけるスラグ中酸化鉄による P の酸化反応挙動を合理的に説明できることを示しているが、反応機構の理論的解明のためには、雰囲気中からガースラグ界面への酸素の物質移動、界面での (FeO) の酸化反応及び $(\text{FeO}_{1.5})$ のスラゲーメタル界面への物質移動挙動などの解明が必要であるとされる。

1.2.6 溶銅中不純物の除去

近年、不純物の少ない良質の銅精鉱は減少する傾向にあり、銅製錬における不純物の挙動とその除去がますます問題になってきている。そのため、スラゲー溶銅間の不純物の平衡分配値の測定³⁸⁾⁻⁴⁶⁾、フラックスなどによる酸化還元法⁴⁷⁾⁻⁵¹⁾や真空蒸発法など⁵²⁾⁻⁵⁴⁾の溶銅中不純物の除去方法の研究がなされてきた。一方で、銅精鉱に対して、銅スクラップの利用は拡大傾向にあり、また、スクラップから銅を得る場合も、重要なのは不純物の除去である。スクラップの場合、主たる不純物は、Fe, Sn, Pbであり、その他にもZn, Bi, Sb, Niがある。これらの不純物を除去し銅を精製する方法には、スクラップを湿式精錬を経て電気銅地金とする方法と、スクラップを直接溶解原料として用い、乾式精錬による不純物の除去を行う方法がある。このうち、前述の方法が一般的であり、後述の方法はあまり使われていない。そのため、乾式精錬については実用化に向けての研究は非常に少ない。しかし、乾式精錬を用いた場合、特に、銅は比較的貴な金属であるので多くの不純物に対し酸化除去が有効と考えられることから、熔融銅スクラップ中不純物の酸化除去挙動を調査する事によって、銅製錬プロセスの新たな可能性及び問題点を知ることができる。

例えば、かなり古い研究例ではあるが、Stolarczyk ら^{49), 50)}は、 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグによる熔融銅スクラップ中のPb及びSnの酸化除去速度を測定し、スラグ中の SiO_2 の存在によりPbの酸化除去はかなり促進されること、また、 SiO_2 よりも P_2O_5 及び B_2O_3 の方がPbの除去にはより効果的であることを示している。Snの除去に関しては、スラグへの Na_2CO_3 及び CaO の添加が有効であることを示している。

Radhanath ら⁴¹⁾は、銅スクラップ中の不純物であるPb, Niの除去機構、及び、より効果的な除去方法開発の基礎データとして、 SiO_2 飽和 Cu_2O 系スラグと溶銅間のPb及びNiの平衡分配値を実験温度1498Kで測定している。その結果から、以下に示すような、スラグ中の不純物及びCuのイオン分率と溶銅中不純物のモル分率間の関係式を導出している。

$$\log \frac{N_{\text{Pb}^{2+}}}{N_{\text{Cu}^+}^2} = \log X_{\text{Pb}} + 2.40 \pm 0.05, (X_{\text{Pb}} \leq 0.003) \quad (1.40)$$

$$\log \frac{N_{\text{Ni}^{2+}}}{N_{\text{Cu}^{+}}^2} = 0.44 \log X_{\text{Ni}} - 0.15 \pm 0.07, (X_{\text{Ni}} \leq 0.004) \quad (1.41)$$

ここで、N はスラグ中成分のイオン分率、X は溶銅中成分のモル分率を表している。

以上のように、銅スクラップ中の不純物除去に関する研究は行われてはいるが、除去反応機構の解明に向けては、製鋼反応用に構築した競合反応モデルの適用による速度論的検討が必要であると考えられる。しかし、現在のところ適用例はない。

1.3 本研究の概要

鉄鋼製錬におけるような高温の多成分、多相系の反応、とりわけ、多くの不純物元素を含むスラゲー溶鉄間反応の場合、複数の反応が並列して起こり、互いに影響を及ぼし合って全体の反応が進行するため、その速度解析においては多成分が関与する競合反応として取り扱う必要がある。そのため、まずは実験室的に簡略化した条件下での競合反応速度の測定を行い、反応モデルに基づいて反応機構の検討を行い、それらの成果を積み重ねることが重要な課題であると考えられる。

製鋼プロセスにおいて、スラゲー溶鉄間では C, P, Si, S, Mn に関する反応が同時に進行している。これらの反応を詳しく理解することは製鋼プロセスの改善のために重要なことであり、特に諸元素の動的挙動を明らかにし、それに影響を及ぼす様々な因子を調査することは、溶銑予備処理および転炉処理での溶鉄中の不純物の低減量の予想や最適プロセスの開発等に必要不可欠である。また、近年、コスト合理化の観点から、(MnO)の還元反応を利用したマンガ合金鉄の使用量の節減が求められている。そのため、スラゲー溶鉄間の Mn に関する反応速度について様々な研究がなされてきた。しかし、(MnO)が脱りん、脱硫反応などの諸反応に及ぼす影響については十分には検討されていない。そこで第2章では、MnO 含有スラグによる高炭素濃度溶鉄の同時脱炭、脱りん、脱けい、脱硫及び(MnO)の還元反応速度におよぼすスラグ、メタル組成、温度などの影響を調べ、競合反応モデルによる速度解析を試み、律速段階などの反応機構の検討を行った。さらに、競合反応モデルによるコンピューターシミュレーションを行い、物質移動係数等の様々な因子が反応速度におよぼす影響を詳し

く調べた。

また、近年、資源の有効利用や環境保護の観点から転炉処理で発生する多量の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、理論的解明が望まれている。そこで、第3章では、試薬より合成した FeO 含有スラグによる高炭素濃度溶鉄の脱けい反応速度、及び、転炉スラグによる溶銑予備脱けい処理を想定して、転炉スラグによる高炭素濃度溶鉄の同時脱りん、脱けい、脱硫及び (MnO) の還元反応速度を測定し、競合反応モデルによる速度解析を行い、 C と Si の優先酸化順位の速度論的検討などの反応機構の検討を行った。

製鋼プロセスにおける、酸化性ガス、スラグ及び溶鉄の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及び溶鋼の再酸化防止の側面から重要である。そのため、熔融スラグ中の酸素の透過度及び拡散係数の測定が様々な研究者によってなされてきた³⁾⁻⁸⁾。しかしながら、ガス、スラグ及びメタル三相間の酸素の移行速度及び反応機構に関する研究はほとんど報告されておらず、また、その反応機構は三つの異相間の反応のため、非常に複雑であると考えられる。そこで、第4章では、メタルを覆ったスラグに酸化性ガスを吹き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、境膜理論に基づいた速度論的反応モデルを作成し、速度解析を試みた。また、解析結果を基に複雑な酸素移行機構の検討を行った。

製銅プロセスにおいて、銅スクラップは銅精鉱と並んで主要な銅原料であり、スクラップから銅を得る場合、重要なのは不純物の除去である。現在、銅の精錬プロセスは湿式電解が中心で、乾式精錬プロセスは補助的手段として精製炉 (Anode Furnace) で用いられているのみである。しかし、将来のスクラップの増加、鉱石品位の低下及び省エネルギーの観点から乾式酸化精錬の見直しがなされ、新しい精錬プロセスの開発が望まれている⁹⁾。そのため、反応機構の解明や各成分の速度論的挙動の推定に、製鋼反応用に構築した反応解析モデルの適用が可能であると考えられる。そこで、第

5章では、スクラップ中の主たる不純物元素であるSn, Zn, Pbを溶銅中に添加し、酸化性ガスの吹き付けによる不純物元素の酸化速度の測定を行った。また、酸化速度に及ぼす不純物元素濃度、ガス流量、温度の影響について調べ、銅スクラップの乾式酸化精錬の可能性について考察するため、得られた結果を基に速度論的反応モデルの構築を試み、速度解析を行い、反応機構の検討を行った。

第6章の総括は、第2章から第5章で得られた結論をまとめたものである。

第2章 MnO 含有スラグと Fe-C-P-Si-S 系溶鉄との反応速度

2.1 緒言

製鋼プロセスにおいて、スラグー溶鉄間では C, P, Si, S, Mn に関する反応が同時に進行している。これらの反応を詳しく理解することは製鋼プロセスの改善のために重要なことであり、特に諸元素の動的挙動を明らかにし、それに影響をおよぼす様々な因子を調査することは、溶鉄予備処理および転炉処理での溶鉄中の不純物の低減量の予想や最適プロセスの開発等に必要不可欠である。

溶鉄に含まれる成分の中で Mn は鋼材にとって有用な成分であるのみならず、Si, Al と並んで一般的によく使用される脱酸元素であり、銑鉄中に含まれる Mn の製鋼過程における歩留まりを向上させることが望ましい。そのため、近年、コスト合理化の観点から、スラグ中の MnO の還元反応を利用したマンガン合金鉄の使用量の節減が求められており、スラグー溶鉄間の Mn に関する反応速度について様々な研究がなされてきた¹⁵⁾⁻²¹⁾。

例えば、Kitamura ら¹⁸⁾は、低 SiO₂ 濃度の MnO 含有スラグ(MnO-MnO₂-FeO-CaO-SiO₂-CaF₂-CaCl₂系)と溶鉄間の反応速度を調べ、競合反応モデルによる速度解析を行い、スラグ組成などの、脱りん、脱硫及び MnO の還元反応を促進させる最適条件を報告している。しかし、MnO 含有スラグと溶鉄間の C, Si, Mn, P, S の競合反応に対する速度論的検討は Kitamura ら¹⁸⁾のみしか行っておらず、しかも、脱炭反応速度、脱けい反応速度については詳しくは検討を行っていない。そのため、MnO 含有スラグと溶鉄間の多成分競合反応速度に関しては更なる研究が必要であると考えられる。

そこで、本研究では MnO 含有スラグによる高炭素濃度溶鉄の同時脱炭、脱りん、脱けい、脱硫及び MnO の還元反応速度におよぼす温度、スラグ及びメタル組成の影響を調べ、競合反応モデルによる速度解析を試み、律速段階などの反応機構の検討を行った。さらに、競合反応モデルによるコンピューターシミュレーションを行い、物質移動係数等の様々な因子が反応速度におよぼす影響を詳しく調べた。

2.2 実験方法

2.2.1 試料の作製

メタル試料は電解鉄と黒鉛を所定量配合したものをアルミナ製のつぼに入れ、高周波誘導炉を用いてアルゴン雰囲気中で溶解後、りん鉄(26mass%P)、フェロシリコン(76mass%Si)および硫化鉄を所定量添加し、それを金型に鋳込んだものを使用した。

スラグ試料は試薬の一酸化マンガン、炭酸カルシウム、無水けい酸、フッ化カルシウム及び一酸化鉄を所定量配合し、アルゴン雰囲気下で、鉄のつぼまたは、白金のつぼ中で溶製し、鉄板上で急冷したものを用いた。Table 2.1 に実験に用いたスラグ試料の組成を示す。

Table 2.1 Slag compositions.

Slag	(%MnO)	(%FeO)	(%CaO)	(%SiO ₂)	(%CaF ₂)
A	-	29.7	29.4	32.1	8.8
B	22.4	4.5	30.3	33.3	9.5
C	39.6	5.4	22.0	23.8	9.2
G	21.0	4.1	35.4	39.5	-
F	20.6	4.2	27.1	29.7	18.4
E	39.7	9.7	23.4	27.2	-
H	36.3	2.5	26.5	30.1	4.7
D	41.8	2.0	18.2	19.3	17.6
I	-	-	39.0	42.8	18.2
K	36.7	-	27.6	27.0	8.8
L	37.0	-	-	44.4	19.0

2.2.2 実験装置及び方法

実験には、Fig.2.1 に示すようなシリコニット電気抵抗炉を用いた。炉心管はアルミナ製 HB 管（外径 70mm、内径 60mm、高さ 1000mm）で、その上下に真鍮製水冷キャップを取り付けてある。下部キャップにはガス導入管および熱電対挿入管を設けてあり、また、上部キャップには試料採取孔ならびにガス排気管が設けてある。メタル試料の溶解は、黒鉛製の保護のつぼに入れたアルミナ製タンマン管（外径 40mm、内径 34mm、高さ 150mm）内で行った。また、測温は Pt13%Rh-Pt 熱電対を用いて、下方より、つぼ底部の温度を測定した。炉内は不活性雰囲気を保つため、ピログロール溶

液，濃硫酸，シリカゲル，五酸化りんで，脱水および脱酸処理を施したアルゴンガスを炉の下方から導入した。

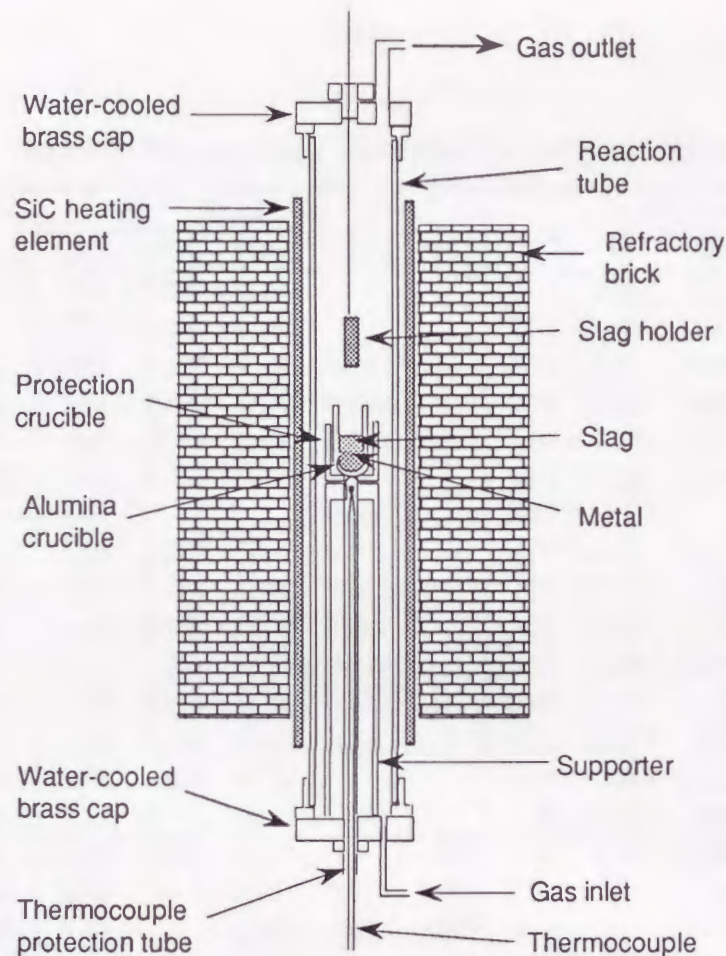


Fig. 2.1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

実験では，まず，表面の酸化物を除去した約 120g のメタル試料をアルミナ製タンマン管に入れ，炉内の均熱帯に設置し，アルゴン雰囲気中で試料を加熱溶解する．所定温度に保持した後，初期メタル分析用試料をシリカチューブで吸引採取する．次にあらかじめ溶製した所定組成のスラグ試料約 20g を鉄製スラグホルダーに入れメタル浴直上で熔融させる．スラグが完全に熔融しているのを確認した後，スラグホルダーの底面を熔融メタルに接触させて溶解することによりスラグをメタル上に添加する．この時を反応開始時間として以後，所定の時間間隔で，約 10 分間メタル分析用試料

を採取する。実験終了時には、るつぼごと水冷してスラグ試料を採取した。採取した試料は、メタルに関しては、C, P, Si, Mn, S について分析、スラグに関しては、Fe, Mn, Ca, SiO₂, F, Al について分析を行った。

Table 2.2 Experimental conditions, initial and final compositions of metals.

Run No.	Temp. (°C)	Reaction time (s)	Initial metal					Final metal				
			[%C]	[%P]	[%Si]	[%Mn]	[%S]	[%C]	[%P]	[%Si]	[%Mn]	[%S]
A-1	1500	609	3.72	0.089	0.187	-	-	3.02	0.085	0.001	-	-
A-2	1500	630	2.86	0.088	0.196	-	-	2.38	0.086	0.001	-	-
B-1	1450	900	3.83	0.100	0.173	0.017	-	3.70	0.097	0.008	0.663	-
B-12	1500	630	3.81	0.092	0.194	0.015	-	3.70	0.089	0.009	0.790	-
B-13	1550	594	3.76	0.084	0.198	0.008	-	3.64	0.087	0.011	0.687	-
C-1	1450	600	3.79	0.102	0.215	0.010	-	3.80	0.058	0.005	0.839	-
B-3	1450	612	4.09	-	-	0.004	-	3.87	-	-	0.275	-
G-1	1450	602	3.80	0.087	0.221	0.033	-	3.65	0.075	0.045	0.735	-
F-1	1450	610	3.85	0.097	0.243	0.013	-	3.79	0.094	0.006	0.799	-
E-1	1450	660	3.79	0.097	0.186	0.014	-	3.72	0.097	0.003	0.658	-
H-1	1450	602	3.83	0.081	0.198	0.030	-	3.71	0.080	0.012	1.045	-
D-1	1450	630	3.74	0.091	0.197	0.019	-	3.62	0.080	0.003	0.947	-
D-12	1450	614	3.85	0.087	0.186	0.013	-	3.71	0.074	0.001	1.102	-
I-1	1450	599	3.65	0.083	0.192	-	-	3.71	0.083	0.220	-	-
K-1	1450	601	3.77	0.091	0.197	0.025	-	3.69	0.084	0.003	0.939	-
A-5	1450	600	3.75	0.090	0.163	..	0.107	3.37	0.059	0.001	-	0.110
C-4	1450	604	3.70	-	0.373	0.022	0.071	3.66	-	0.035	1.354	0.025
F-4	1450	605	3.74	-	0.382	0.024	0.069	3.68	-	0.092	1.071	0.041
I-6	1450	601	3.70	-	-	..	0.113	3.70	-	-	-	0.108
K-5	1450	599	3.80	0.096	0.167	0.020	0.098	3.60	0.087	0.004	0.831	0.042
K-6	1450	599	3.74	-	-	0.033	0.103	3.60	-	-	0.586	0.045
K-7	1450	599	3.79	0.088	-	0.004	0.101	3.55	0.069	-	0.662	0.044
K-8	1450	603	3.64	0.101	-	0.031	0.474	3.54	0.062	-	0.458	0.200
K-9	1450	600	3.80	0.097	-	0.018	0.071	3.76	0.083	-	0.674	0.035
L-6	1450	600	3.91	-	-	0.019	0.092	3.82	-	-	0.453	0.072

メタル中のCの分析は酸素気流中燃焼ガス容積法(JIS G1211)で行い、P及びSiの分析はモリブデン青吸光々度法(JIS G1214, JIS G1212)で行った。また、Mnの分析は過マンガン酸赤吸光々度法で行い、Sの分析は酸素気流中燃焼中和法(JIS G1215)で行った。スラグ中のSiO₂の分析は重量法により行い、SiO₂分析時のろ液を用いて、原子吸光々度計によりMn, Fe, Ca, Alの分析を行った。また、スラグ中のF分析は、試料をアルカリフュージョン後に温水抽出し、それをフッ素イオン電極を用いて測定する方法で行った。Table 2.2 に実験条件及び実験前後のメタル組成を、Table 2.3 に実験終了後のスラグ組成を示している。

Table 2.3 Final compositions of slags.

Run No.	Final slag							
	(%MnO)	(%FeO)	(%CaO)	(%SiO ₂)	(%CaF ₂)	(%Al ₂ O ₃)	(%PO _{2.5})	(%S ²⁻)
A-1	-	2.0	36.4	42.5	10.9	7.3	0.04	-
A-2	-	3.5	35.3	41.5	10.6	7.6	0.08	-
B-1	13.7	3.3	26.5	31.3	7.9	17.2	0.03	-
B-12	12.8	2.4	24.6	29.0	7.6	19.8	0.05	-
B-13	13.0	2.7	24.7	30.0	7.3	21.6	0.01	-
C-1	34.0	0.3	22.7	27.2	9.5	6.0	0.57	-
B-3	16.1	4.8	26.8	29.8	8.6	13.8	-	-
G-1	9.0	1.5	30.8	35.4	-	18.3	0.30	-
F-1	11.0	1.0	20.6	24.4	12.4	28.5	0.03	-
E-1	28.7	3.8	21.1	27.0	-	19.0	0.01	-
H-1	22.7	1.6	23.0	27.8	4.4	19.3	0.05	-
D-1	25.3	1.9	14.5	17.5	14.4	22.0	0.15	-
D-12	27.2	1.7	14.3	17.3	12.8	22.1	0.23	-
I-1	-	0.3	33.8	37.2	17.6	9.3	-	-
K-1	30.5	0.9	25.1	26.7	8.3	7.2	0.12	-
A-5	-	6.9	34.5	36.5	8.0	9.6	0.43	0.01
C-4	22.9	0.5	26.6	30.8	8.8	6.9	-	0.31
F-4	12.2	0.4	28.7	34.0	16.3	5.4	-	0.18
I-6	-	0.2	37.4	42.7	17.1	2.2	-	0.05
K-5	26.5	0.9	25.0	27.9	8.1	10.1	0.11	0.32
K-6	28.3	1.5	23.8	23.3	7.9	11.1	-	0.33
K-7	31.4	1.3	24.4	23.9	8.1	10.2	0.19	0.34
K-8	28.0	3.1	22.0	22.4	7.9	12.7	0.49	1.82
K-9	26.5	1.9	20.6	21.3	7.6	18.2	0.20	0.21
L-6	30.0	2.0	-	33.5	15.6	15.0	-	0.13

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 Fe-C-P-Si 系

酸化剤である MnO 及び FeO を含有したスラグを用いて、Fe-C-P-Si 系溶鉄の同時脱炭、脱りん、脱けい及び(MnO)の還元反応速度を測定し、スラグ及びメタル組成、温度が反応速度に及ぼす影響を調べた。

一例として Fig.2.2 に MnO 含有スラグとメタルとを反応させた場合(No.B-1)のメタル中の成分の変化挙動を示す。図は横軸に反応時間(s)、縦軸にメタル中の各成分の濃度(mass%)をとっている。メタル中の C は反応開始後ほぼ一定速度で酸化され、減少している。 P については、反応開始後わずかに酸化され減少した後、スラグの酸化力低下によるスラグーメタル反応界面での酸素ポテンシャルの低下に伴って、メタル中への復りんが生じている。 Si は反応開始後 300 秒付近までに急速に酸化され減少した後、ほぼ一定濃度になっている。 Mn の濃度はスラグ中の(MnO)のメタル中への還元反応により時間とともに増加している。その増加速度は反応初期では比較的速く、後期では速度は低下している。図中の各成分の濃度変化を示す曲線は後述する速度解析によって計算した値で、各成分の濃度変化挙動を良く再現しているのがわかる。

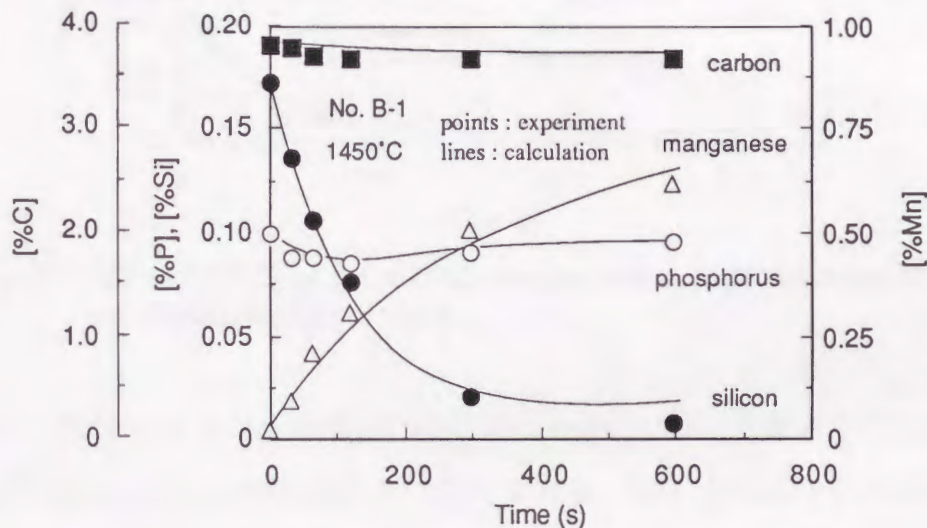


Fig. 2.2 Change in the composition of metal with reaction time (No.B-1).

Fig.2.3 に初期 C 濃度 $[\%C]_0$ が 3.72mass% 及び 2.86mass% の場合 (No.A-1, A-2) の比較を示す。用いたスラグは FeO 含有スラグ (スラグ A) で、実験温度は $1500^{\circ}C$ である。 $[\%C]_0$ が低いと、 C と CO ガスの平衡関係からスラゲーメタル反応界面での酸素ポテンシャルは大きくなり酸化反応である脱りん、脱けい反応は促進されると考えられる。 Si は酸素との親和力が強くそれほど敏感に酸素ポテンシャルの増減に影響されるとは思われないうが、脱りん反応は影響を受けやすいと予想される。しかし、図に示す実験結果では、脱けい反応はもとより、脱りん反応にも $[\%C]_0$ による影響がみられなかった。この程度の $[\%C]_0$ の差では、両者間に酸素ポテンシャルの差がほとんどなかったためと考えられる。

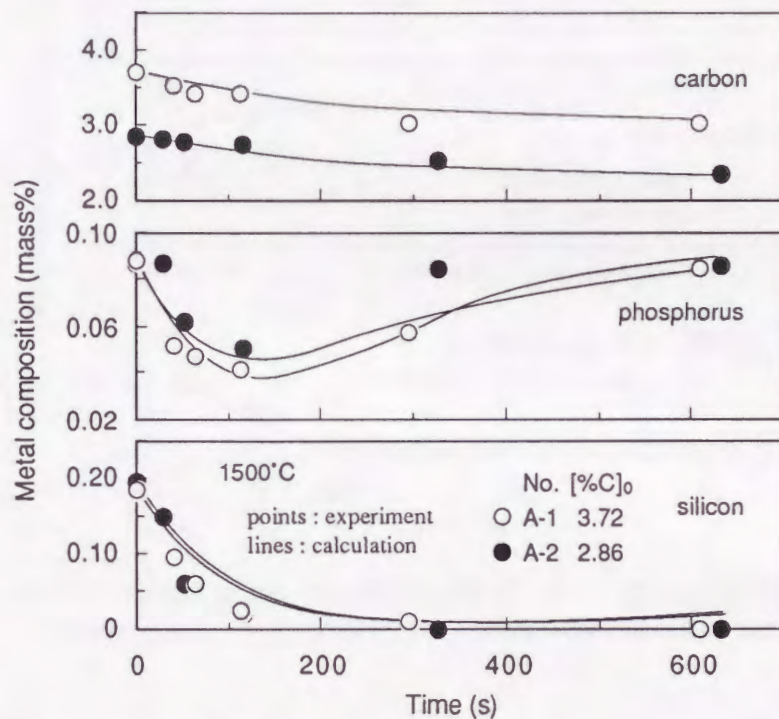


Fig. 2.3 Effect of $[\%C]_0$ on the rates of decarburization, dephosphorization and desiliconization of metal.

Fig.2.4 に FeO 含有スラグを用いた場合 (No.A-1) と MnO 含有スラグを用いた場合 (No.B-12) の比較を示す。実験温度は $1500^{\circ}C$ である。 FeO 含有スラグを用いた場合の方が MnO 含有スラグを用いた場合より大幅に脱炭、脱りん反応が促進されている。このことから、 FeO の方が MnO よりも酸化力が強いことがわかる。 Si は酸素との親

和力が強いため、MnO 含有スラグでも脱けい反応は FeO 含有スラグと同様に大幅に進行しており、反応終了時の[%Si]は両者間にほとんど差はない。しかし、反応初期では、酸化力が強い FeO 含有スラグの方が脱けい反応速度がわずかに速かった。脱りん反応については、反応後期で、スラグの酸化力の低下による反応界面での酸素ポテンシャルの低下に伴って、両者とも復りん反応が生じているが、FeO 含有スラグの方が顕著に現れていた。

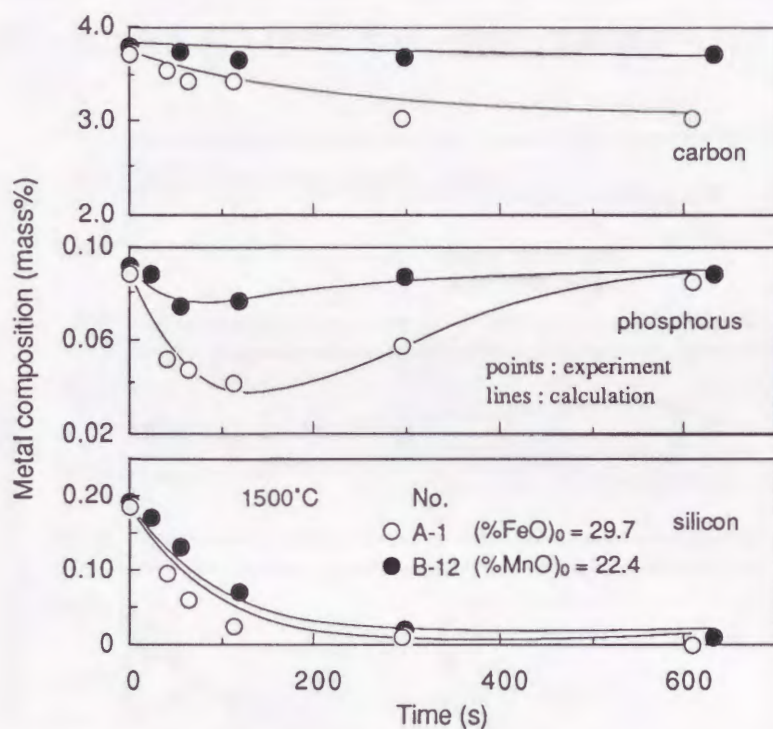


Fig. 2.4 Comparison of the rates of decarburization, dephosphorization and desiliconization of metal by MnO slag with those by FeO slag.

MnO を含有しているスラグ B を用いた実験で、実験温度が 1450℃, 1500℃, 1550℃ の場合(No.B-1, B-12, B-13)の比較を Fig.2.5 に示す。C の酸化反応は熱力学的平衡関係によると高温の方が促進されると考えられるが、脱炭反応に関して温度の違いによる明確な差は見られなかった。それぞれの実験で初期 P 濃度が若干違うため、初期 P 濃度に対する濃度の比率 $[\%P]/[\%P]_0$ の経時変化を同時に図示している。その図を見ると、高温の 1550℃ では他に比べて脱りん反応が若干抑制されているようだった。(MnO) の還元反応は、低温の 1450℃ で、わずかに抑制されていた。スラグーメタル間の熱力

学的平衡関係によると、脱りん反応は低温、(MnO)の還元反応は高温で促進されると考えられるが、上述したように実験結果では明確な差は見られなかった。詳細は速度解析の節に記すが、スラグ相内およびメタル相内の物質移動過程が界面での化学反応過程とともに反応速度に影響をおよぼす。高温では、物質移動は促進されるが、熱力学的には P, Mn の反応界面での酸化反応は抑制される。そのため、温度の効果が相殺され、脱りん及び(MnO)の還元反応に温度の影響が明確に現れなかったと推測される。脱けい反応については、熱力学的には高温で抑制されるが、Siは酸素との親和力が強く高温でも十分に反応が進行するため、明確な影響は見られなかった。

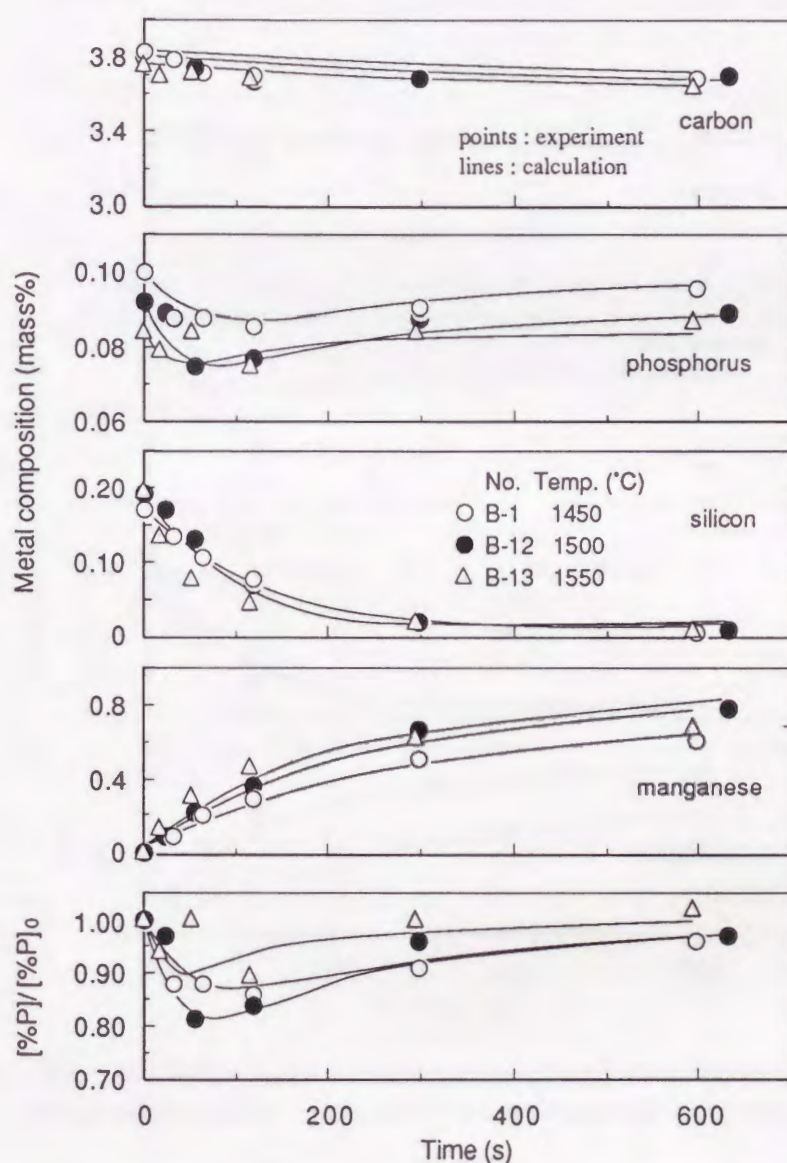


Fig. 2.5 Effect of temperature on the variation of metal composition with time.

スラグ中の初期 MnO 濃度($\%\text{MnO}$)₀が 22.4mass% の場合(No.B-1)と 39.6mass% の場合(No.C-1)の比較を Fig.2.6 に示す。(MnO)の還元反応は, ($\%\text{MnO}$)₀が高い No.C-1 の方が促進されており, 脱炭, 脱けい反応も同様にわずかであるが No.C-1 の方が促進されていた。脱りん反応は($\%\text{MnO}$)₀が高い No.C-1 の方が大幅に促進されていた。スラグ中の酸化剤が増加すると, それに伴って反応界面での酸素ポテンシャルも増加するため, ($\%\text{MnO}$)₀が高い方が, 脱炭, 脱けい及び脱りん反応が促進されたと考えられる。脱りん反応が促進されたことについては, 酸素ポテンシャルの寄与に加えて, No.C-1 では, 塩基性酸化物と考えられる(MnO)濃度が高いため, スラグのフォスフェイトキャパシティーが増加し, 反応が促進されたことも考えられる。

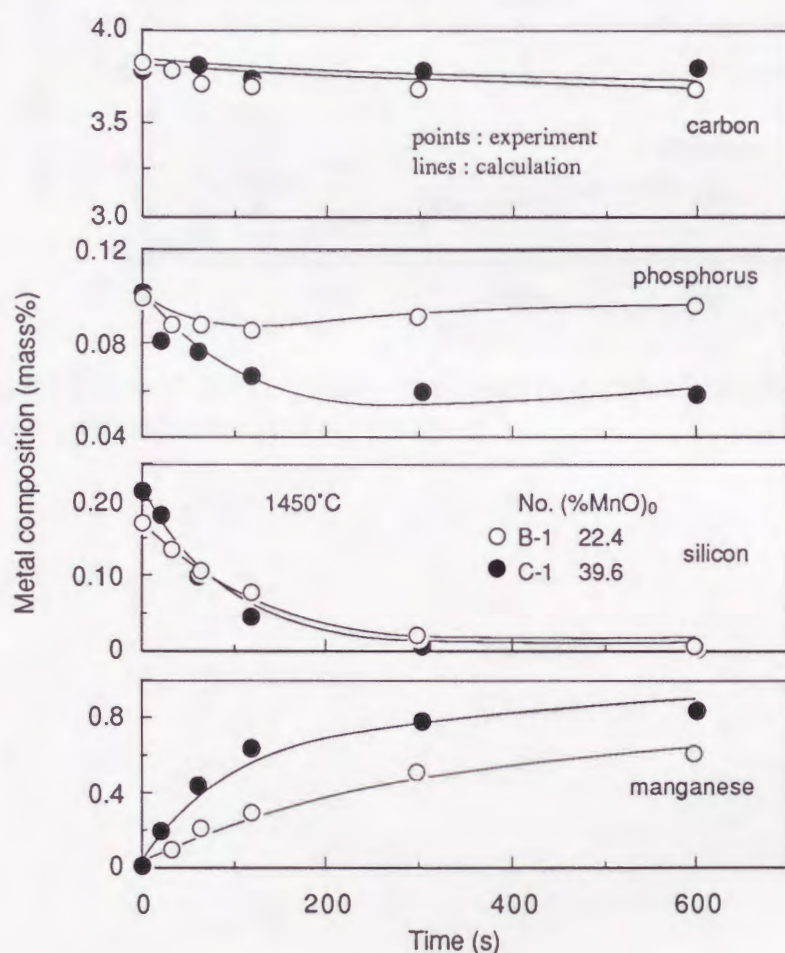


Fig. 2.6 Effect of ($\%\text{MnO}$)₀ on the rates of decarburization, dephosphorization and desiliconization of metal and the reduction of MnO from slag.

Fig.2.7 に Fe-C-P-Si メタル及び Fe-C メタルを用いた場合(No.B-1, B-3)の比較を示す。脱炭反応は両者間に明確な差は見られなかった。(MnO)の還元反応は No.B-1 の方が大幅に促進されており、メタル中に P や、特に Si のような酸化されやすい成分が存在する方が(MnO)の還元反応は促進されることがわかる。

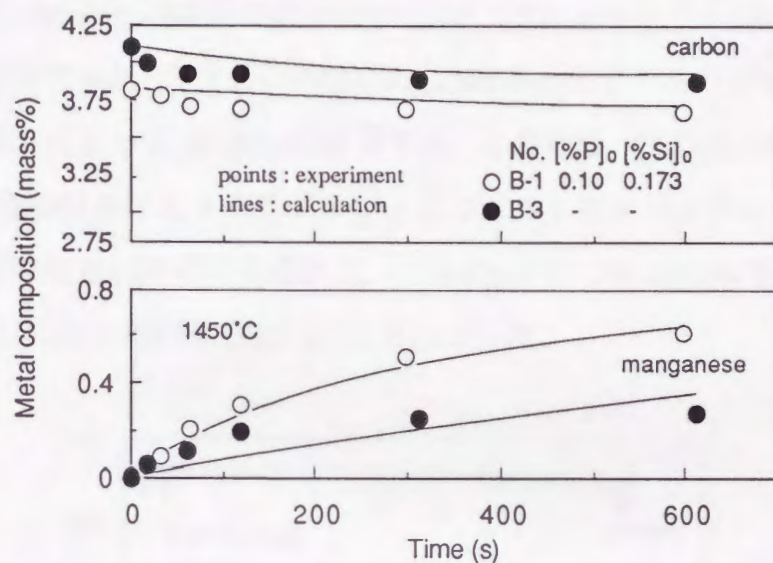


Fig. 2.7 Effect of [%P]₀, [%Si]₀ on the rates of decarburization of metal and reduction of MnO from slag.

次に、 $(\% \text{MnO})_0$ が約 20mass%で、 $(\% \text{CaF}_2)_0$ が 0, 9.5, 18.4mass%のスラグを用いた場合(No.G-1, B-1, F-1)の比較を Fig.2.8 に、 $(\% \text{MnO})_0$ が約 40mass%で、 $(\% \text{CaF}_2)_0$ が 0, 4.7, 9.2, 17.6mass%のスラグを用いた場合(No.E-1, H-1, C-1, D-1)の比較を Fig.2.9 に示す。脱炭及び脱けい反応に対しては、 $(\% \text{MnO})_0$ が約 20mass%の場合と約 40mass%の場合の両者とも明確な $(\% \text{CaF}_2)_0$ の影響はみられなかった。 $(\% \text{CaF}_2)_0$ の増加によって、スラグの粘度の低下に伴う物質移動係数の増大が生じ、反応の促進が期待されたが、 $(\% \text{MnO})_0$ が約 40mass%の場合では、 $(\% \text{CaF}_2)_0$ が 17.6mass%より 9.2mass%の方が脱りん反応は促進されていた。スラグ中の $(\% \text{CaO})_0/(\% \text{SiO}_2)_0$ はどのスラグも約 1 であるため、 $(\% \text{CaF}_2)_0$ の増加によって $(\% \text{CaO})_0$ は低下する。このため、 $(\% \text{CaF}_2)_0$ が 17.6mass%では、 (CaO) の絶対量の減少によりスラグのフォスフェイトキャパシティーも減少したため、脱りん反応が抑制されたと考えられる。 $(\% \text{MnO})_0$ が約 20mass%の場合では脱りん反応に及ぼす $(\% \text{CaF}_2)_0$ の影響は明確にはみられなかった。

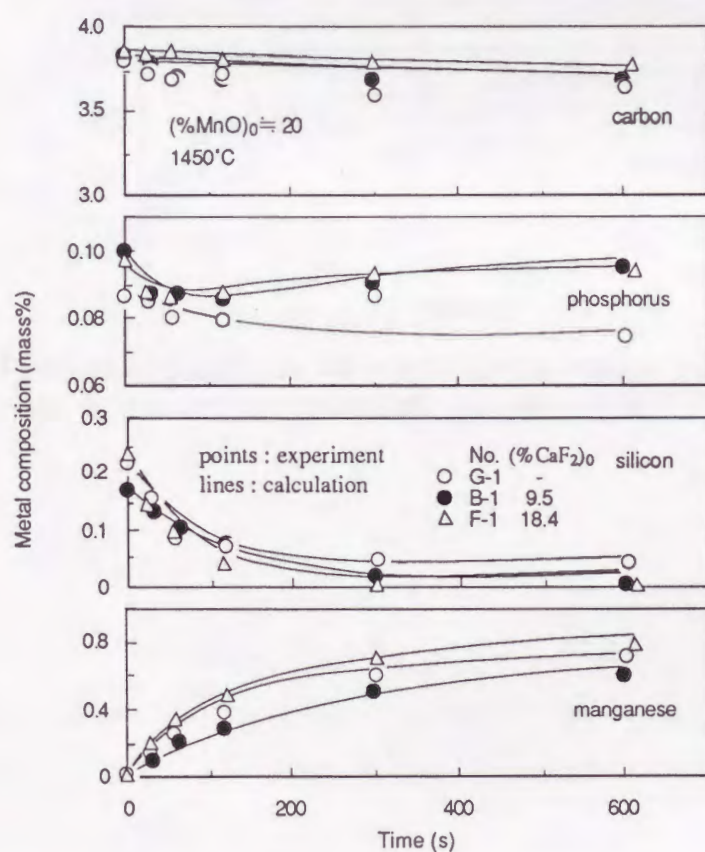


Fig. 2.8 Effect of $(\% \text{CaF}_2)_0$ on the rates of decarburization, dephosphorization and desiliconization of metal and the reduction of MnO from slag.

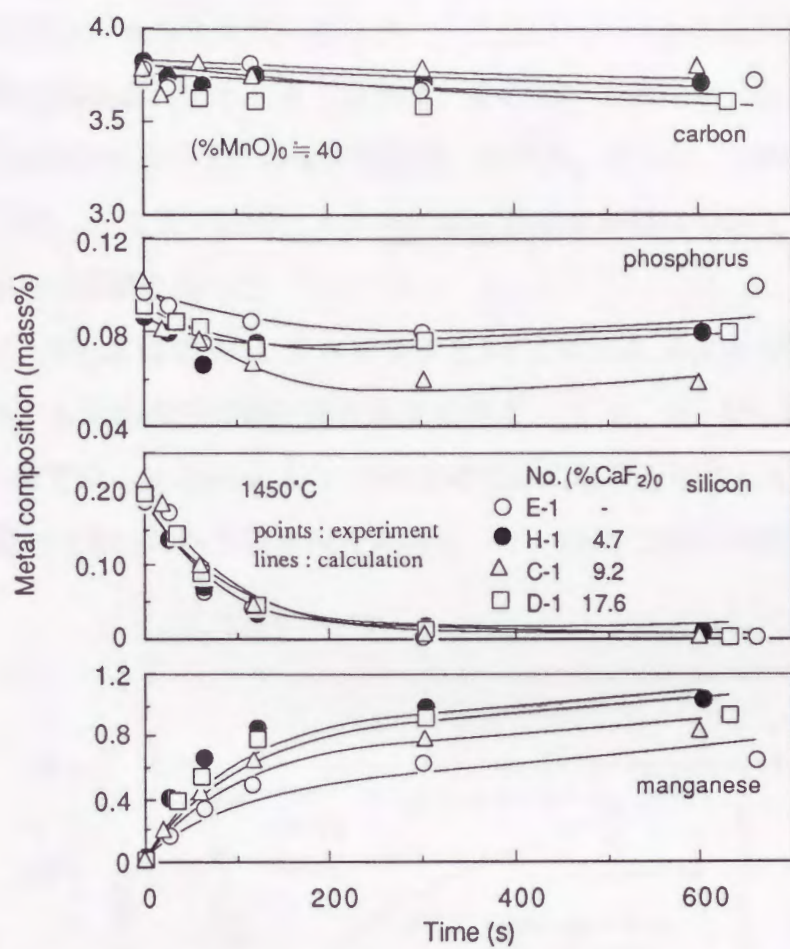


Fig. 2.9 Effect of $(\%CaF_2)_0$ on the rates of decarburization, dephosphorization and desiliconization of metal and the reduction of MnO from slag.

2.3.2 Fe-C-P-Si-S 系

脱硫反応は還元反応であるため、スラグーメタル反応界面の酸素ポテンシャルが大きいと抑制される。酸化剤である FeO や MnO を含有したスラグを用いた場合、反応界面の酸素ポテンシャルは大きくなるが、スラグのサルファキャパシティーを十分高く保てば脱硫反応は進行すると考えられる。そこで、S を添加したメタルを用いて、MnO または FeO 含有スラグによる同時脱炭、脱りん、脱けい、脱硫及び(MnO)の還元反応速度を測定し、スラグ組成とメタル組成が及ぼす影響について、特に、脱硫反応に及ぼす(MnO)の影響を調べた。

一例として、Fig.2.10 に MnO 含有スラグと Fe-C-P-Si-S メタルとを反応させた場合 (No.K-5)のメタル中の成分の濃度変化挙動を示す。C, P, Si, Mn の濃度変化の挙動傾向は 2.1.1 節で示した Fe-C-P-Si メタルとの反応の場合と類似していた。S については、反応初期では濃度の減少速度は比較的速いが、後期ではやや速度を落として減少している。

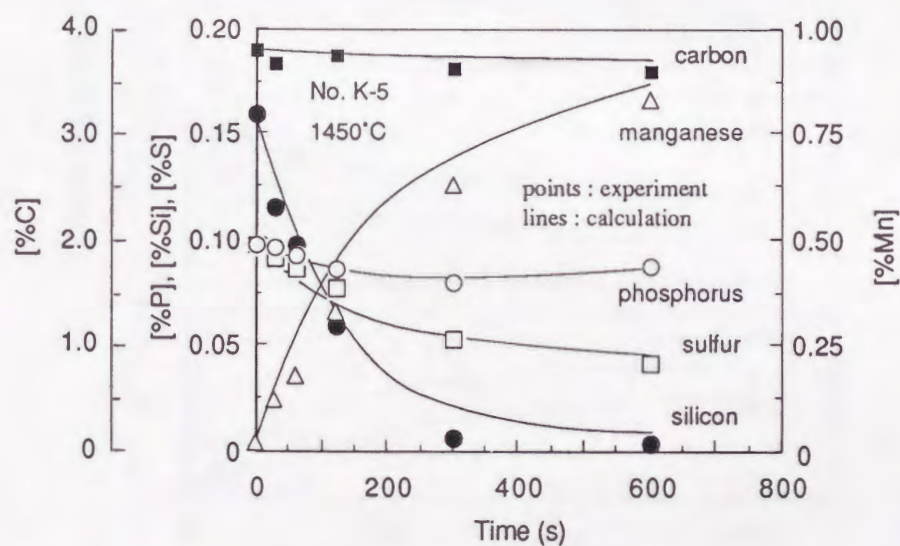


Fig. 2.10 Change in the composition of metal with reaction time (No.K-5).

Fig. 2.11 に(MnO)₀が 39.6mass%の場合と 20.6mass%の場合(No.C-4, F-4)でのメタルの組成の経時変化の比較を示す。酸化剤である(MnO)₀が高い No.C-4 の方が脱けい反応及び(MnO)の還元反応が促進されているのがわかる。一般的にスラグ中の酸化剤が増加すると反応界面での酸素ポテンシャルも増大するために、脱硫反応は抑制される傾向にあるが、ここでは、逆に(MnO)₀が高い No.C-4 の方が脱硫反応が促進されていた。これは(MnO)が塩基性酸化物として働いてスラグのサルファキャパシティーを増大させたためと考えられる。脱炭反応については両者間にほとんど差はみられなかった。

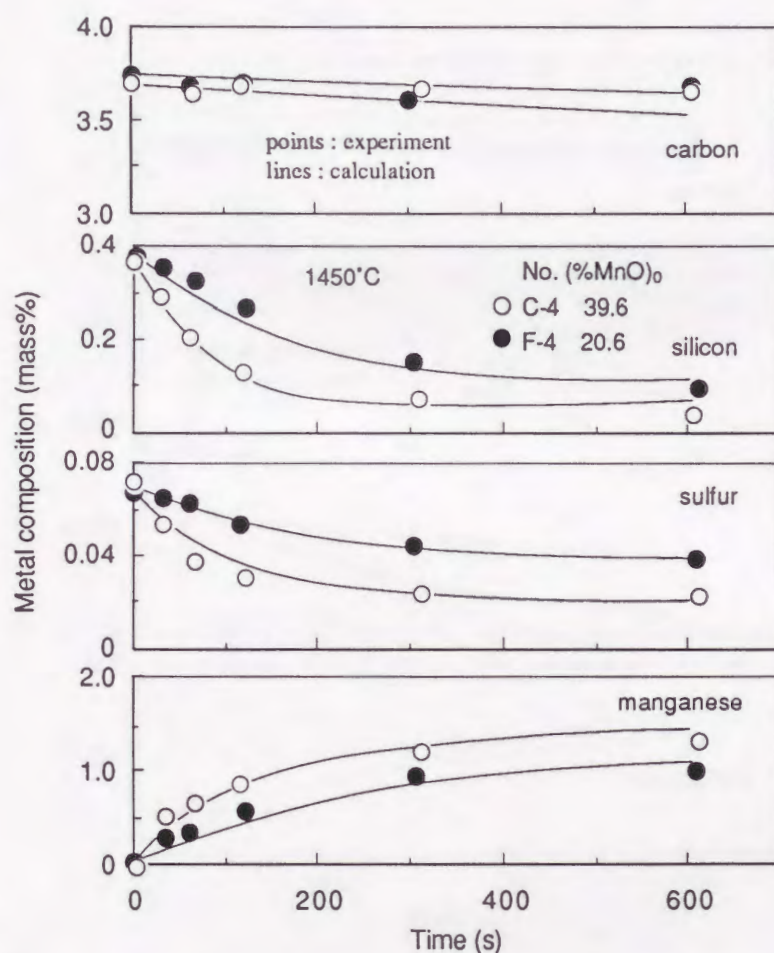


Fig. 2.11 Effect of (MnO)₀ on the rates of decarburization, dephosphorization, desiliconization and desulfurization of metal and the reduction of MnO from slag.

次に, $(\% \text{MnO})_0$ が 36.7 mass% のスラグ K, MnO を含有していないスラグ I, CaO を含有していないスラグ L をそれぞれ用いた場合 (No. K-6, I-6, L-6) の $[\% \text{S}]$ 及び $[\% \text{Mn}]$ の変化の比較を Fig. 2.12 に示す. スラグ K, スラグ I とともに $(\% \text{CaO})_0 / (\% \text{SiO}_2)_0$ は約 1 であるが, No. K-6 の方が大幅に脱硫反応が促進されており, これは, (MnO) が塩基性酸化物として働き, スラグのサルファキャパシティーが大きくなったためと考えられる. No. L-6 では, 反応初期では $[\% \text{S}]$ の変化はみられないが, 後期では脱硫反応が進行している. これはスラゲーメタル界面での反応によるものではなく, $[\% \text{Mn}]$ の上昇によるメタル浴中での MnS の生成およびスラグへの吸収のためと推測される.

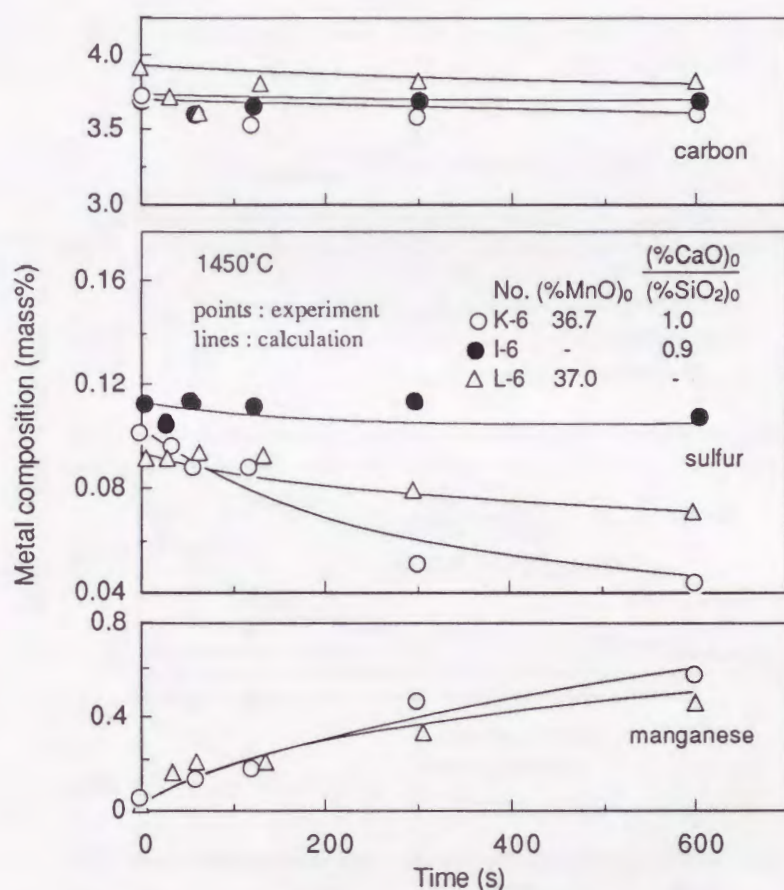


Fig. 2.12 Effect of $(\% \text{MnO})_0$ and $(\% \text{CaO})_0 / (\% \text{SiO}_2)_0$ on the rates of decarburization, desulfurization of metal and the reduction of MnO from slag.

MnO 含有スラグ及び FeO 含有スラグを用いた場合(No.K-5, A-5)のメタル組成の経時変化の比較を Fig.2.13 に示す。(MnO)よりも(FeO)の方が酸化力が強いので、脱炭、脱りん反応はともに FeO 含有スラグの方が大幅に促進されていた。最終の[%Si]については、[%Si]₀が約 0.17mass%と比較的低く、また、Si は酸素との親和力が強いので、両者間に差はあまりみられなかったが、反応初期の脱けい反応速度は FeO 含有スラグの方が速いことがわかる。脱硫反応は FeO 含有スラグでは進行しなかったが、MnO 含有スラグでは大幅に進行している。上述の結果は(MnO)は酸化剤であると同時に効果的な脱硫剤であることを示している。

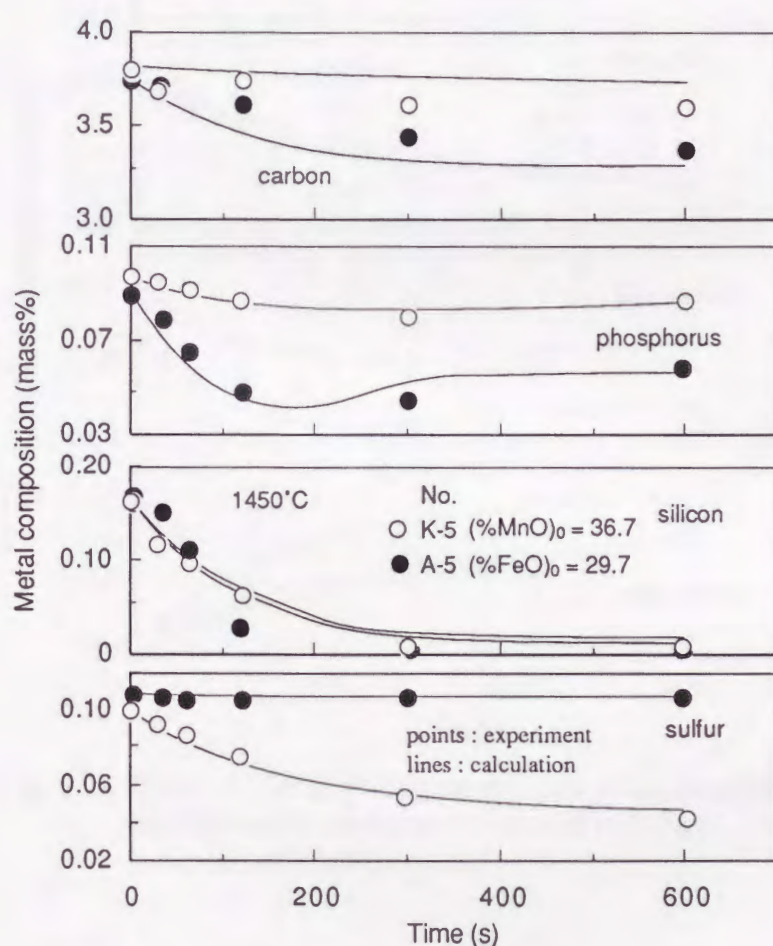


Fig. 2.13 Comparison of the rates of decarburization, dephosphorization, desiliconization and desulfurization by MnO slag and with those by FeO slag.

Fig.2.14 に Fe-C-S メタルと、それに P 及び Si を添加したメタルを使用した場合 (No.K-6, k-7, K-5)の比較を示す。脱炭, 脱硫反応には明確な差はみられず, P, Si の添加による影響はほとんどみられない。(MnO)の還元反応は P, Si ような酸化される成分が存在する方が促進されている。また, Si が共存すると酸素との親和力が強い Si の優先酸化のため脱りん反応は抑制されていた。

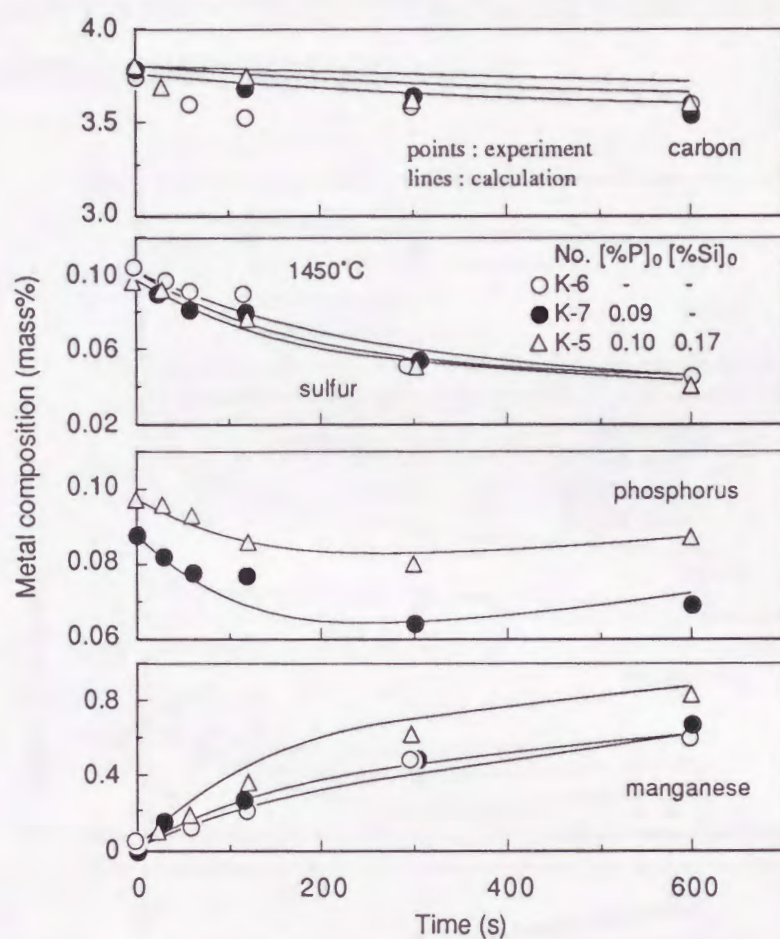


Fig. 2.14 Effect of [%P]₀, [%Si]₀ on the rates of decarburization, desulfurization dephosphorization of metal and reduction of MnO from slag.

Fig.2.15 に $[\%S]_0$ がそれぞれ 0.071mass%, 0.101mass%, 0.474mass%の場合(No.K-9, K-7, K-8)のメタルの組成の経時変化の比較を示す. 用いたスラグは $(\%MnO)_0$ が 36.7mass%のスラグ K である. $[\%S]_0$ が高いと, 脱硫反応は大幅に促進されていた. また, $[\%S]_0$ が高いと, (MnO) の還元反応が抑制されており, (MnO) による反応界面への酸素の供給が減少しているにも関わらず, 脱りん反応は促進されていた. この理由としては, $[\%S]_0$ が高いと電気化学的にはカソード反応である脱硫反応が促進されるため, それに対置するアノード反応である脱りん反応も同様に促進されたことが考えられる. 脱炭反応には明確な差は見られなかった.

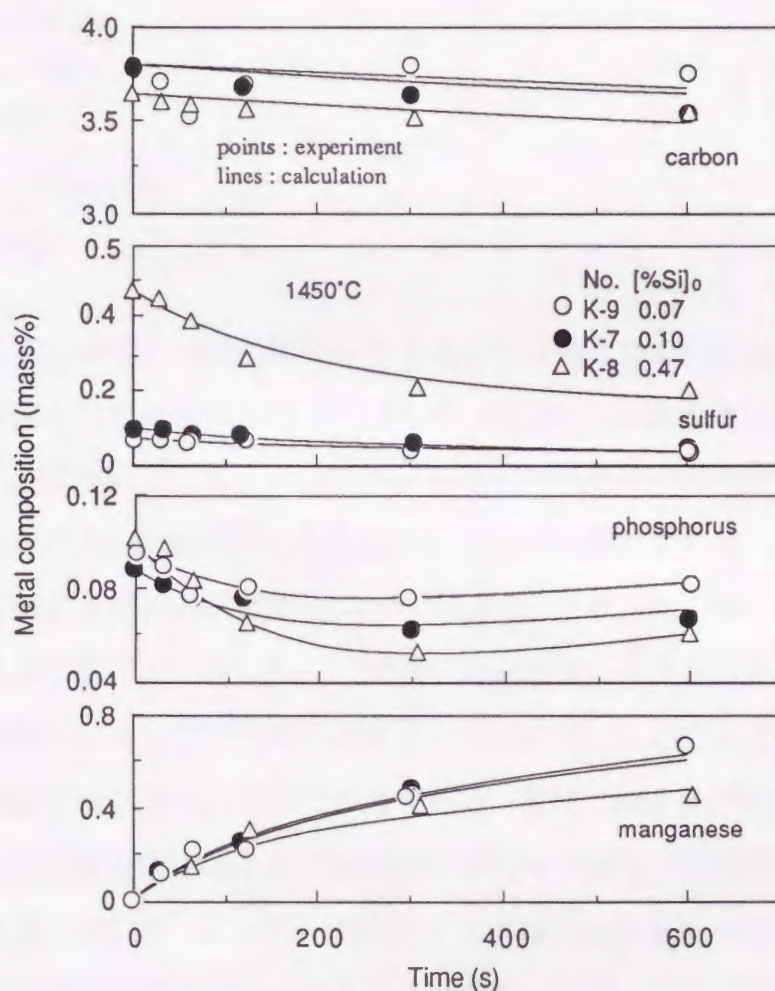


Fig. 2.15 Effect of $[\%S]_0$ on the rates of decarburization, desulfurization and dephosphorization of metal and the reduction of MnO from slag.

2.4 反応速度の解析

2.4.1 競合反応モデル

スラゲーメタル反応界面では以下に示す反応が相互に関係し合いながら同時に進行すると考えられる。C, Si, Mn, Fe に関する反応は分子論的表示を用いて(2.1)~(2.4)式で表す。P, S についてはスラグ中での存在形態が一種類ではないこと、また、スラグは本来イオン性融体であることを考慮して、分子論的表示の代わりに反応は(2.5), (2.6)式のイオン式で表す。



これらの反応はいずれも異相間の反応でありその進行においては1.2節で示したように物質移動と界面反応からなっているが、理論的に律速段階を決めることが困難であるので、速度解析ではあらかじめ各反応速度の律速段階を仮定して、各成分濃度の経時変化式をたて、実験結果との比較を行うのが一般的である。スラゲーメタル間の反応速度に関する従来の研究結果^{17), 18), 55)}によると、P, Si, Mn, Sの反応は反応界面での化学反応の進行が十分に速く、総括反応速度は、スラグ相中、または、メタル相中の拡散過程によって支配されと考えられるので、ここでも同様に仮定すると、各成分の濃度変化は(2.8)~(2.11)式で与えられる。また、Moriら²⁶⁾は高炭素濃度溶鉄の脱炭反応速度を化学反応律速として速度解析を行っており、合理的に実験結果を説明できることを示している。よって、本研究でも同様に脱炭反応速度は化学反応律速と仮定する。拡散過程が律速段階と考えられる条件下では、成分の濃度変化式は、第1章の Fig.1.1 に示すようにスラゲーメタル界面の両側に境膜を考え、その部分に移動抵抗が存在すると考える二重境膜説¹⁵⁾を用いて表される。なお、計算の簡略化のために各成分のスラグ相内、または、メタル相内の物質移動係数は等しいとしている。

脱炭反応によるメタル中の C の濃度変化式は

$$-\frac{d[\%C]}{dt} = \frac{A k_c}{W_m} \left\{ f_c [\%C] a_O^* - \frac{P_{CO}^*}{K_C} \right\} \quad (2.7)$$

ここで、脱炭反応の平衡定数、 K_C の値は(2.18)式から計算される値を用いた。反応界面での CO ガスの分圧、 P_{CO}^* は気泡内圧ではあるが、スラグの静圧、界面張力の寄与は小さいので 1atm とした。

メタル中の O の濃度変化は

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{A k_m \rho_m}{W_m} \left\{ [\%O] - \frac{a_O^*}{f_O} \right\} \quad (2.8)$$

スラグ中の (FeO) の濃度変化は

$$-\frac{d(\%FeO)}{dt} = \frac{A k_s \rho_s}{W_s} \left\{ (\%FeO) - L_O^* a_O^* \right\} \quad (2.9)$$

メタル中の i 成分 (i=P, Si, Mn, S) の濃度変化は

$$-\frac{d[\%i]}{dt} = \frac{A k_i}{W_m} \left\{ [\%i] L_i^* - (\%i) \right\} \quad (2.10)$$

で表される。総括物質移動係数 k_i は以下の式で表される。

$$\frac{1}{k_i} = \frac{L_i^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (2.11)$$

ここで、 A は反応界面積 (cm^2) を表し、解析ではるつぼの断面積としている。 a , f は Henry 基準での活量及び活量係数、 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 は物質移動係数 (cm/s)、 K は平衡定数、 L は平衡分配値、 P は分圧 (atm)、 W は重量 (g)、 ρ は密度 (g/cm^3) を表している。添字の m はメタル、 s はスラグ、 $*$ は界面での量を表して

いる。

反応界面で平衡が成り立っている場合、各成分の界面濃度は共通の酸素ポテンシャルで支配されているので、反応式の平衡関係からスラゲーメタル間の平衡分配値は次式で与えられる。

$$L_P^* = \frac{(\%P)^*}{[\%P]^*} = B_P a_O^{*2.5} \quad (2.12)$$

$$L_{Si}^* = \frac{(\%Si)^*}{[\%Si]^*} = B_{Si} a_O^{*2} \quad (2.13)$$

$$L_{Mn}^* = \frac{(\%Mn)^*}{[\%Mn]^*} = B_{Mn} a_O^* \quad (2.14)$$

$$L_S^* = \frac{(\%S)^*}{[\%S]^*} = \frac{B_S}{a_O^*} \quad (2.15)$$

$$L_O^* = \frac{(\%FeO)^*}{a_O^*} \quad (2.16)$$

ここで、B は見かけの平衡定数であり、温度及び溶鉄、スラグ組成で決まる値である。

スラゲーメタル反応界面では酸素の供給と消費が釣り合っていることから、(2.7)~(2.10)式で表される濃度変化式の間には以下のような酸素のマスバランスの関係式が成り立つ。

$$\begin{aligned} & \frac{2W_m}{M_{Si}} \frac{d[\%Si]}{dt} + \frac{W_m}{M_{Mn}} \frac{d[\%Mn]}{dt} + \frac{5W_m}{2M_P} \frac{d[\%P]}{dt} + \frac{W_m}{M_C} \frac{d[\%C]}{dt} \\ &= \frac{2W_m}{M_O} \frac{d[\%O]}{dt} + \frac{W_s}{M_{FeO}} \frac{d(\%FeO)}{dt} + \frac{W_m}{M_S} \frac{d[\%S]}{dt} \end{aligned} \quad (2.17)$$

測定できない値は反応界面での酸素活量 a_O^* のみであるので、(2.17)式において、 $k_m \rho_m$, $k_s \rho_s$, k_C , B_{Si} , B_{Mn} , B_P , B_S , L_O^* の値が与えられれば、スラグ、メタル組成に対応する a_O^* の値が一義的に計算される。なお計算には Newton 法を用いた。得られた a_O^* の値を各成分の濃度変化を表す(2.7)~(2.10)式に代入することで、各成分の dt 時間での濃度変化が計算される。

計算では、 $k_m\rho_m$, $k_s\rho_s$, k_c , B_{Si} , B_{Mn} , B_p , B_s をパラメーターとし、従来の研究結果を参考にして種々の値を用いて各濃度変化を計算し、実測結果とできるだけ一致するようにパラメーターの値を決定した。なお、計算の簡略化のためにパラメーターの値は反応の起こっている間変わらないとした。 L_0^* の値は後述する(2.40)式から計算される値を直接使用し、解析において、スラグメタル間の各成分のマスバランスにより計算されるスラグ組成の濃度変化に対応して経時変化させた。

2.4.2 パラメーター及び界面酸素活量

Table 2.4 に上述の方法によって得られたパラメーターの値を示している。
Fig.2.2~2.15 中の実線は、上述のモデルにより計算した解析値であるが、実測値との対応は比較的良好である。

Table 2.4 Paramters determined by the modeling calculation.

Run No.	$k_m\rho_m$	$k_s\rho_s$	k_c	$B_p \times 10^{-8}$	$B_{Si} \times 10^{-9}$	$B_{Mn} \times 10^{-4}$	$B_s \times 10^3$
	(g/cm ² ·s)						
A-1	0.15	0.040	0.16	0.03	0.5	-	-
A-2	0.14	0.060	0.10	0.002	0.3	-	-
B-1	0.10	0.030	0.18	1.0	7.0	5.5	-
B-12	0.13	0.050	0.15	0.6	3.0	3.0	-
B-13	0.14	0.060	0.15	0.2	5.0	3.5	-
C-1	0.14	0.018	0.12	4.0	3.0	4.5	-
B-3	0.15	0.050	0.13	-	-	50.0	-
G-1	0.15	0.014	0.14	2.0	2.0	3.5	-
F-1	0.16	0.050	0.12	0.5	4.0	3.0	-
E-1	0.14	0.012	0.12	0.2	2.0	3.0	-
H-1	0.18	0.030	0.14	0.9	3.0	3.5	-
D-1	0.15	0.020	0.18	3.0	3.0	6.0	-
D-12	0.13	0.015	0.12	2.0	2.0	3.5	-
I-1	0.15	0.018	0.12	0.005	0.90	-	-
K-1	0.16	0.030	0.12	3.0	5.0	6.0	-
A-5	0.09	0.030	0.10	0.05	0.8	-	0.02
C-4	0.16	0.018	0.12	-	0.2	1.5	17.0
F-4	0.06	0.030	0.10	-	0.4	1.4	3.0
I-6	0.07	0.018	0.12	-	-	-	0.04
K-5	0.09	0.015	0.12	2.0	8.0	6.0	3.0
K-6	0.07	0.015	0.12	-	-	5.0	6.0
K-7	0.10	0.013	0.12	1.0	-	5.5	6.0
K-8	0.10	0.012	0.10	1.0	-	4.5	12.0
K-9	0.10	0.012	0.10	0.6	-	4.5	5.0
L-6	0.10	0.015	0.10	-	-	8.5	0.2

森ら⁵⁶⁾はスラグ-溶鉄間の酸素の移行速度を調べ、 $k_m\rho_m$ の値は $0.13\sim0.14(\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s})$ が得られたと報告している。Table 2.4 に示す本解析によって決定した $k_m\rho_m$ の値は、森ら⁵⁶⁾によるものと同程度であり、妥当であると考えられる。Table 2.4 に示す $k_s\rho_s$ の値は、篠崎ら¹⁶⁾による $\text{MnO}(17.2\sim36.2\text{mass}\%)-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系スラグからの溶鉄へのMnの移行速度から得られた値、 $0.0013\sim0.010(\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s})$ より高い値となっている。しかし、Kawaiら⁵⁵⁾は、 CaF_2 含有スラグによる溶鉄の脱りん反応速度から、 $k_s\rho_s$ の値は $0.003\sim0.14(\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s})$ と高い値が得られたと報告しており、この点から推測すると、本研究で用いたスラグは CaF_2 を含有しているため粘度が低下し、物質移動係数が増大したと考えられる。

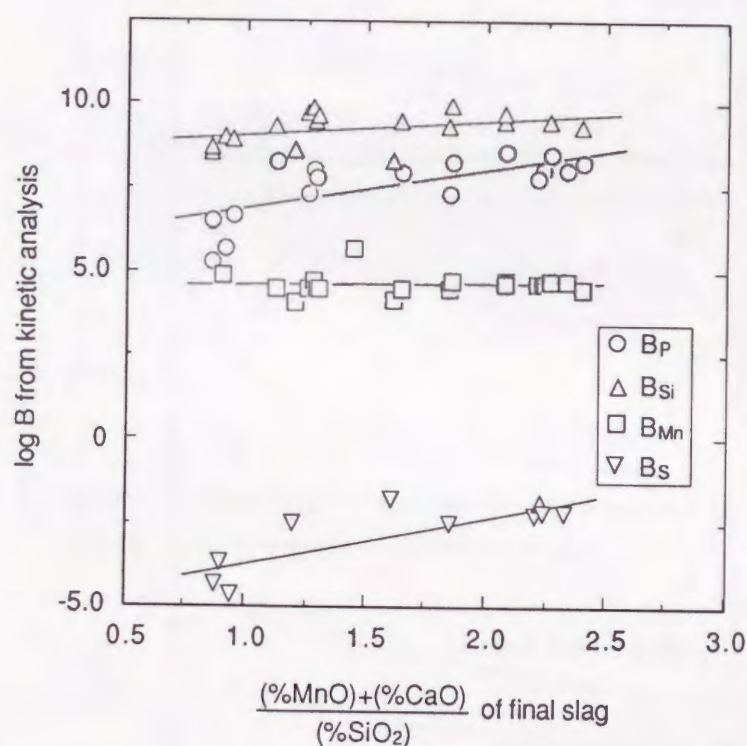


Fig. 2.16 Dependence of apparent equilibrium constant, B, obtained from kinetic analysis on the $(\text{MnO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ ratio of final slags.

Fig. 2.16 に最終スラグの $(\text{MnO}+\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 比に対してパラメーターBの値の対数をプロットした図を示す。図より、 B_{Si} 、 B_{Mn} については明確な影響は見られないが、 B_{p} 、 B_{S} は $(\text{MnO}+\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 比が増加すると大きくなっていることがわかる。このことから、 (MnO) 及び (CaO) は塩基性酸化物として働き、スラグのフォスフェイト

キャパシティーとサルファイドキャパシティーを増大させ、スラグの脱りん、脱硫能を高めると考えられる。Kitamura ら¹⁸⁾は $(\%FeO)/(\%FeO + \%MnO)$ 比が増加すると B_p , B_s は増大すると報告しており, $(\%MnO)$ が B_p , B_s に及ぼす影響が本研究とは異なる結果となっている。しかし, 後述する熱力学的データからは, (MnO) の方が (FeO) よりも塩基性が強く, スラグのフォスフェイトキャパシティーとサルファイドキャパシティーを増大させると考えられ, Kitamura ら¹⁸⁾の結果を説明できない。

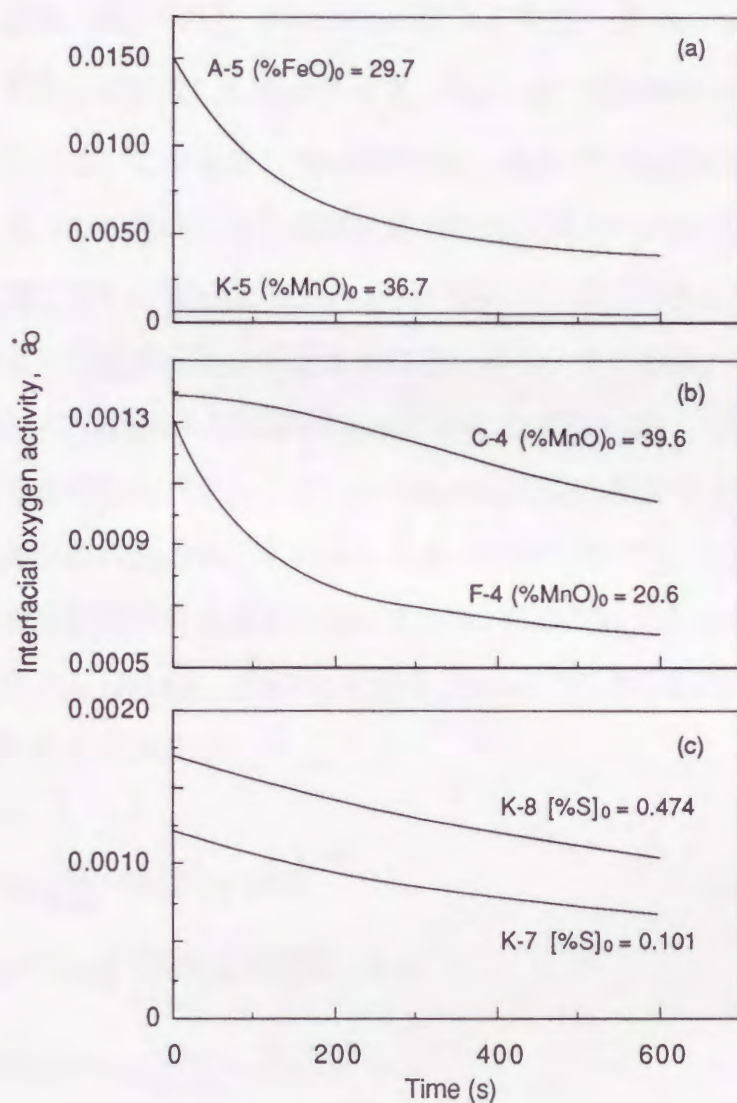


Fig. 2.17 Effects of $(\%FeO)_0$, $(\%MnO)_0$ and $[\%S]_0$ on the interfacial oxygen activity.

Fig.2.17 に、速度解析より得られた界面酸素活量の経時変化の比較を、FeO 含有スラグと MnO 含有スラグの場合(a), $(\%MnO)_0$ を変化させた場合(b), $[\%S]_0$ を変化させた場合(c)についてそれぞれ示している。図(a)より、FeO 含有スラグを用いた場合では、MnO 含有スラグの場合より、 a_O^* が大きいことがわかる。これより、FeO 含有スラグでは、 B_p が小さいにもかかわらず、Fig.2.13 に見られるように脱りん反応が促進されたのは、反応界面の酸素活量が大きいためであることがわかる。しかし、反応開始後、FeO 含有スラグでは、 a_O^* が急激に減少するため、復りん反応が大きく進行したものと考えられる。また、図(b)では、 $(\%MnO)_0$ が異なる場合、 $(\%MnO)_0$ が高い No.C-4 の方が、 a_O^* は大きくなっているにもかかわらず、Fig.2.11 では $(\%MnO)_0$ が高い方が脱硫反応が促進されている。この結果、 $(\%MnO)$ の高いスラグでは a_O^* の増大による脱硫反応抑制の効果より、 B_S の増大による脱硫反応の促進効果の方が大きいことがわかる。初期 S 濃度の影響について図(c)より、 $[\%S]_0$ が高いと、 a_O^* は大きくなっている。これは脱硫の進行によって酸素の供給が促進されるためで、その結果、Fig.2.15 に見られるように、高 $[\%S]_0$ では脱りん反応が促進されることがわかる。

速度解析より決定したパラメーターB の値の妥当性を検討するために、種々の文献より引用した各反応の熱力学的平衡値から B の値を計算する。(2.1)~(2.4)式に示すそれぞれの反応の平衡関係式を以下に示している。平衡定数である $K_{Si}(R.S.)$, $K_{Mn}(R.S.)$, $K_{Fe}(R.S.)$ は、 (SiO_2) , (MnO) , (FeO) の活量を Ban-ya¹¹⁾による正則溶体近似モデルに基準に置いて表したものである。

$$\log K_C = \log \frac{P_{CO}}{a_C a_O} = \frac{1160}{T} + 2.003^{57)} \quad (2.18)$$

$$\log K_{Si}(R.S.) = \log \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} a_O^2} = \frac{28699}{T} - 11.3^{11)} \quad (2.19)$$

$$\log K_{Mn}(R.S.) = \log \frac{a_{MnO}}{a_{Mn} a_O} = \frac{16751}{T} - 8.12^{11)} \quad (2.20)$$

$$\log K_{Fe}(R.S.) = \log \frac{a_{FeO}}{a_{Fe} a_O} = \frac{6691}{T} - 3.03^{11)} \quad (2.21)$$

メタル中の成分の活量は Henry の法則に基準を置いており、活量係数 f は相互作用

助係数⁵⁷⁾を用いて計算される。スラグ中の(SiO₂), (MnO), (FeO)の活量係数 γ_{SiO_2} , γ_{MnO} , γ_{FeO} の値は, Ban-ya¹¹⁾が提唱する正則溶体近似モデルによる次式から計算した。

$$RT \ln \gamma_i(\text{R.S.}) = \sum_j \alpha_{ij} N_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) N_j N_k^{11)} \quad (2.22)$$

ここで i, j, k はスラグ中の成分, α_{ij} はスラグ中の(i cation)-O-(j cation)間の相互作用エネルギーを表している。(R.S.)は正則溶体基準を意味している。

(2.5), (2.6)式に示した P, S の反応については, 以下に示すようなスラグキャパシティーにより平衡関係を表す。

水渡ら¹²⁾はフォスフェイトキャパシティー C_p を次式で定義し,

$$C_p \equiv \frac{(\%P)}{a_{\text{P}_2\text{O}_5}^{2.5}} \quad (2.23)$$

MgO 飽和 CaO-Fe₂O-SiO₂-MnO(2~3mass%)系スラグと溶鉄間の P の分配平衡データを用いて, $N_{\text{PO}_4^{3-}} / (a_{\text{P}_2\text{O}_5}^{5/2})$ の対数値と光学塩基度(optical basicity) Λ_{th} の関係を求めている。その結果, $\log C_p$ と Λ_{th} の関係として次式が得られたと報告している。

$$\log C_p = 22.09\Lambda_{\text{th}} + \frac{30790}{T} - 28.574 + \log \left\{ \frac{(\%P)}{N_{\text{PO}_4^{3-}}} \right\} \quad (2.24)$$

ここで, N はモル分率を表している。Duffy と Ingram¹³⁾は Λ_{th} を次式で定義している。

$$\Lambda_{\text{th}} = \frac{X_A}{f_A} + \frac{X_B}{f_B} + \dots \quad (2.25)$$

ここで, X_i 及び f_i はそれぞれ等価陽イオン分率及び basicity moderating parameter である。 f_i は Pauling の電気陰性度 χ_i により(2.26)式で与えられる。

$$f_i = 1.36(\chi_i - 0.26) \quad (2.26)$$

また, Sobandi ら⁵⁸⁾はフوسفエイトキャパシティー $C_{PO_4^{3-}}$ を次式で定義し,

$$C_{PO_4^{3-}} \equiv \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/4}} \quad (2.27)$$

MnO-CaO-SiO₂-PO_{2.5}(-MgO, Fe₂O₃)系スラグ((%MnO)=25.2~53.9)の $C_{PO_4^{3-}}$ が(2.28)式により求められることを報告している.

$$\begin{aligned} \log C_{PO_4^{3-}} \\ = 2.60 \frac{(\%CaO) + 0.33(\%MnO) + 0.55(\%MgO) - 0.90(\%Fe_2O_3) - 0.77(\%PO_{2.5})}{(\%SiO_2)} + \frac{40400}{T} - 6.48 \end{aligned} \quad (2.28)$$

$C_{PO_4^{3-}}$ と C_P との関係は, (2.30)及び(2.32)式に示す熱力学的関係式を用いることにより(2.33)式で表される.

$$\frac{1}{2}P_2(g) = P \quad (2.29)$$

$$\log K_{P_2} = \log \frac{a_P}{P_{P_2}^{1/2}} = \frac{8240}{T} - 0.28^{57)} \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{2}O_2(g) = O \quad (2.31)$$

$$\log K_{O_2} = \log \frac{a_O}{P_{O_2}^{1/2}} = \frac{6117}{T} + 0.177^{1)} \quad (2.32)$$

$$\log C_P = \log C_{PO_4^{3-}} - \frac{23532}{T} - 0.65 \quad (2.33)$$

ここで, K_{P_2} 及び K_{O_2} は, それぞれ(2.29), (2.31)式に示した反応式の平衡定数を表している.

また, 水渡ら¹²⁾はサルファイドキャパシティー C_S を次式で定義し,

$$C_S \equiv \frac{(\%S)a_O}{a_S} \quad (2.34)$$

MgO 飽和 CaO-Fe₁O-SiO₂-MnO(2~3mass%)系スラグと溶鉄間のSの分配平衡データを用いて、 $N_{S^2} \cdot a_O/a_S$ の対数値と Λ_{th} の関係を求めており、その結果、 $\log C_S$ と Λ_{th} の関係として次式が得られたと報告している。

$$\log C_S = 7.28\Lambda_{th} + 0.023\{(\%Fe_1O) + (\%MnO)\} - \frac{3500}{T} - 5.953 + \log \left\{ \frac{(\%S)}{N_{S^2}} \right\} \quad (2.35)$$

(2.19)~(2.35)式に示した平衡関係式を用いると、スラグ-メタル界面での各成分の平衡分配値は(2.36)~(2.40)式のように表される。

$$L_P^* = \frac{(\%P)^*}{[\%P]^*} = B_P a_O^{*2.5} = C_P f_P a_O^{*2.5} \quad (2.36)$$

$$L_{Si}^* = \frac{(\%Si)^*}{[\%Si]^*} = B_{Si} a_O^{*2} = \frac{K_{Si}(R.S.) M_{Si} f_{Si} \sum \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{SiO_2}(R.S.)} a_O^{*2} \quad (2.37)$$

$$L_{Mn}^* = \frac{(\%Mn)^*}{[\%Mn]^*} = B_{Mn} a_O^* = \frac{K_{Mn}(R.S.) M_{Mn} f_{Mn} \sum \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{MnO}(R.S.)} a_O^* \quad (2.38)$$

$$L_S^* = \frac{(\%S)^*}{[\%S]^*} = \frac{B_S}{a_O^*} = \frac{C_S f_S}{a_O^*} \quad (2.39)$$

$$L_O^* = \frac{K_{Fe}(R.S.) M_{FeO} \sum \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{FeO}(R.S.)} \quad (2.40)$$

(2.36)~(2.39)式より B_P , B_{Si} , B_{Mn} , B_S は、それぞれ、(2.41)~(2.44)式で表される。

$$B_P = C_P f_P \quad (2.41)$$

$$B_{Si} = \frac{K_{Si}(R.S.) M_{Si} f_{Si} \sum \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{SiO_2}(R.S.)} \quad (2.42)$$

$$B_{Mn} = \frac{K_{Mn}(R.S.) M_{Mn} f_{Mn} \sum \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{MnO}(R.S.)} \quad (2.43)$$

$$B_S = C_S f_S \quad (2.44)$$

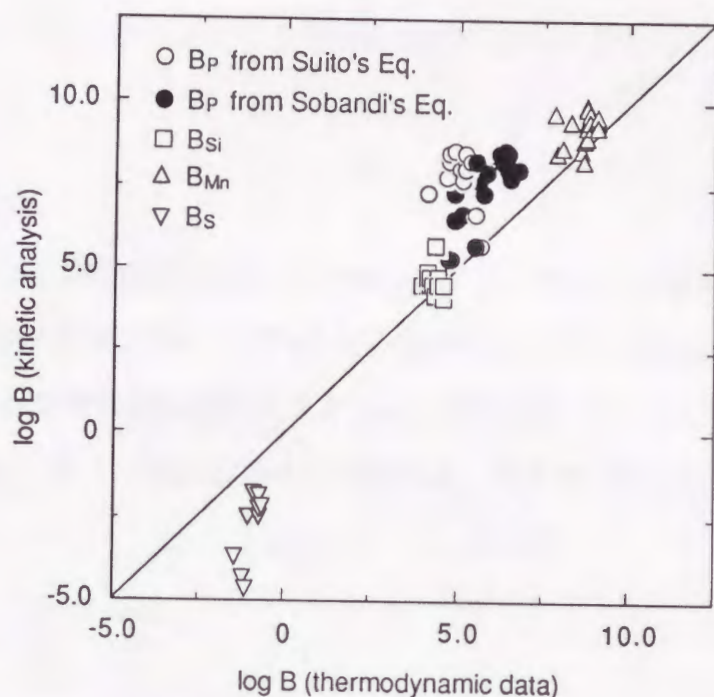


Fig. 2.18 Comparison of apparent equilibrium constant, B , calculated from the thermodynamic data with those obtained from kinetic analysis of experimental results.

Table 2.3 に示す反応終了時のスラグ組成を用いて、(2.41)~(2.44)式による熱力学的関係式から求めた B_p , B_{Si} , B_{Mn} , B_s の対数と、Table 2.4 に示す速度解析より得られたパラメーター B の対数の比較を Fig. 2.18 に示す。なお、 B_p については、(2.24)式に示す水渡らによる C_p を用いて計算した B_p 、及び、(2.33)式に示す Sobanndi らによる C_p を用いて計算した B_p 、それぞれについて、パラメーター B_p との比較を行っている。図をみると、 B_{Si} , B_{Mn} に関しては、熱力学的関係式から得られた値と、パラメータの値との一致は良く、速度解析より決定したパラメーター B_{Si} , B_{Mn} の値は熱力学的平衡値として妥当であると考えられる。また、 B_p については、パラメータの値の方が熱力学的関係式から求めた値より若干高いものの、Sobanndi らによる C_p から求めた値とは比較的良く一致しており、パラメーター B_p の値は妥当であると考えられる。 B_s については、(2.35)式に示す水渡らによる C_s を用いて計算した値と、パラメーターとの比較を行っているが、パラメーターの方がかなり小さな値となっていた。この原因としては、本実験で用いたスラグは高(%MnO)であるのに対し、水渡らによる C_s の関係式は、低(%MnO)のスラグ(2~5mass%)を用いたデータから導出されており、高(%MnO)

域では, (MnO)が C_s を増大させる効果が非常に大きく見積もられてしまうためと考えられる。

2.4.3 律速段階

Si, Mn, P, S の移動過程におけるメタル, スラグ相内の移動抵抗の寄与を比較し, 各反応速度の律速段階について検討する。物質移動係数の逆数は抵抗に対応するので, (2.11)式で表される総括物質移動係数から, i 成分($i=P, Si, Mn, S$) のメタル側境膜内の移動抵抗 R_m^i , スラグ側境膜内の移動抵抗 R_s^i , はそれぞれ次式のように表される。

$$R_m^i = \frac{L_i^*}{k_m \rho_m}, \quad R_s^i = \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (2.45)$$

物質移動過程における全抵抗 R_i は, 総括物質移動係数 k_i の逆数として次式のように与えられる。

$$R_i = \frac{1}{k_i} = \frac{L_i^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} = R_m^i + R_s^i \quad (2.46)$$

i 成分におけるメタル側境膜内及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, (2.47), (2.48)式で表される。ちなみに, X_m^i と X_s^i を足すと1になる。

$$X_m^i = \frac{R_m^i}{R_i} = \frac{L_i^*}{k_m \rho_m R_i} \quad (2.47)$$

$$X_s^i = \frac{R_s^i}{R_i} = \frac{1}{k_s \rho_s R_i} \quad (2.48)$$

物質移動抵抗比を検討することで, 総括反応速度に対して, メタル側境膜内の移動抵抗とスラグ側境膜内の移動抵抗の及ぼす影響のうち, どちらが強いかがわかり, 総括反応速度を制御している物質移動過程を知ることができる。Fig.2.19 に FeO 含有スラグを用いた場合(No.A-5)と MnO 含有スラグを用いた場合(No.K-5)での X_m^i の経時変化の計算結果を示す。同時に, 右側の縦軸に X_s^i を示している。FeO 含有スラグ, MnO

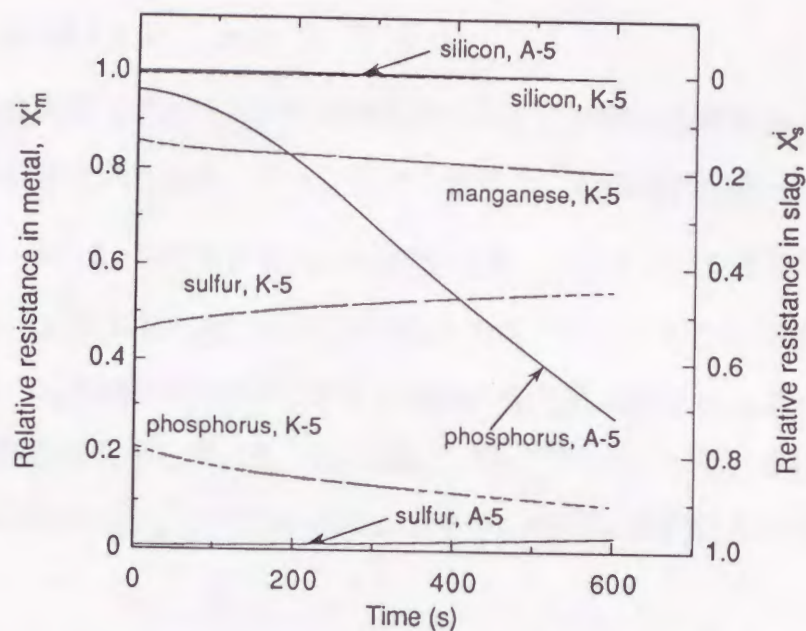


Fig. 2.19 Relative resistances for the transfers of phosphorus, silicon, sulfur and manganese in the metal and slag phases.

含有スラグ両者とも、Si のメタル側境膜内の移動抵抗比 X_m^{Si} は反応中一貫して約 1 となっており、脱けい反応速度はメタル側境膜内の移動過程に支配されていることがわかる。P については、FeO 含有スラグでは、反応初期において、界面酸素活量が高いため P の平衡分配値 L_p^* も高い値となっている。そのため、P のメタル側境膜内の移動抵抗比 X_m^P が大きくなっている。しかし、反応の進行とともに界面酸素活量が低下するので X_m^P も減少している。また、MnO 含有スラグでは、 X_m^P は比較的 low、脱りん反応速度にはスラグ側境膜内の移動抵抗の寄与が大きく、スラグ側境膜内の移動過程でほぼ支配されることがわかる。S については、FeO 含有スラグでは、 B_s が小さいため、S の平衡分配値 L_s^* の値も低く、反応中一貫して、メタル側境膜内の抵抗比 X_m^S は小さくなっている。一方、MnO 含有スラグでは、S のスラグ側境膜内及びメタル側境膜内の移動抵抗は同程度となっている。Mn のメタル側境膜内の抵抗比 X_m^{Mn} は比較的大きく、(MnO) の還元反応速度はメタル側境膜内の移動過程にほとんど支配されると考えられる。

2.5 反応速度のシミュレーション

前述した競合反応モデルを用いて速度解析を行い、物質移動係数などの因子が反応速度に及ぼす影響をシミュレーションにより調べた。速度解析の際、 $k_m\rho_m$, $k_s\rho_s$, k_C , B_{Si} , B_{Mn} , B_P , B_S , L_O^* の値を決める必要があるが、シミュレーションでは B_{Si} , B_{Mn} , B_P , L_O^* の値は、(2.19)~(2.43)式に示す種々の熱力学データを用いて計算される値を用いた。なお、 B_P の値は(2.33)式に示す Sobandi ら⁵⁸⁾によるフォスフェイトキャパシティーから計算される値を用いた。 B_S の値は、Fig.2.16 に示している結果を基に、速度解析から得られた $\log B_S$ と $(\%MnO + \%CaO)/(\%SiO_2)$ の間に比例関係があるとして導出した式、

$$\log B_S = 1.39 \frac{(\%MnO) + (\%CaO)}{(\%SiO_2)} - 5.10 \quad (2.49)$$

から計算される値を用いた。解析中、 B_{Si} , B_{Mn} , B_P , B_S , L_O^* の値はメタル及びスラグ組成の変化に対応させて変化させている。シミュレーションを行う際の、基本条件を Table 2.5 に示す。今回は、Table 2.5 に示した条件を基本として、物質移動係数などを種々変化させて反応速度に及ぼす影響を調べた。

Table 2.5 Reference conditions used for the simulation.

Mass transfer coefficients : $k_m\rho_m = 0.13 \text{ g/cm}^2\cdot\text{s}$, $k_s\rho_s = 0.015 \text{ g/cm}^2\cdot\text{s}$	
Reaction rate coefficient : $k_C = 0.10 \text{ g/cm}^2\cdot\text{s}$	
Initial metal composition : Fe - 4.0mass%C - 0.1mass%P - 0.2mass%Si - 0.1mass%S	
Initial slag composition : 40mass%MnO - 5mass%FeO - 22.5mass%CaO - 22.5mass%SiO ₂ - 10mass%CaF ₂	
Temperature : 1450°C	Interfacial area : 9.08 cm ²
Mass of metal : 120g	Mass of slag : 20 g

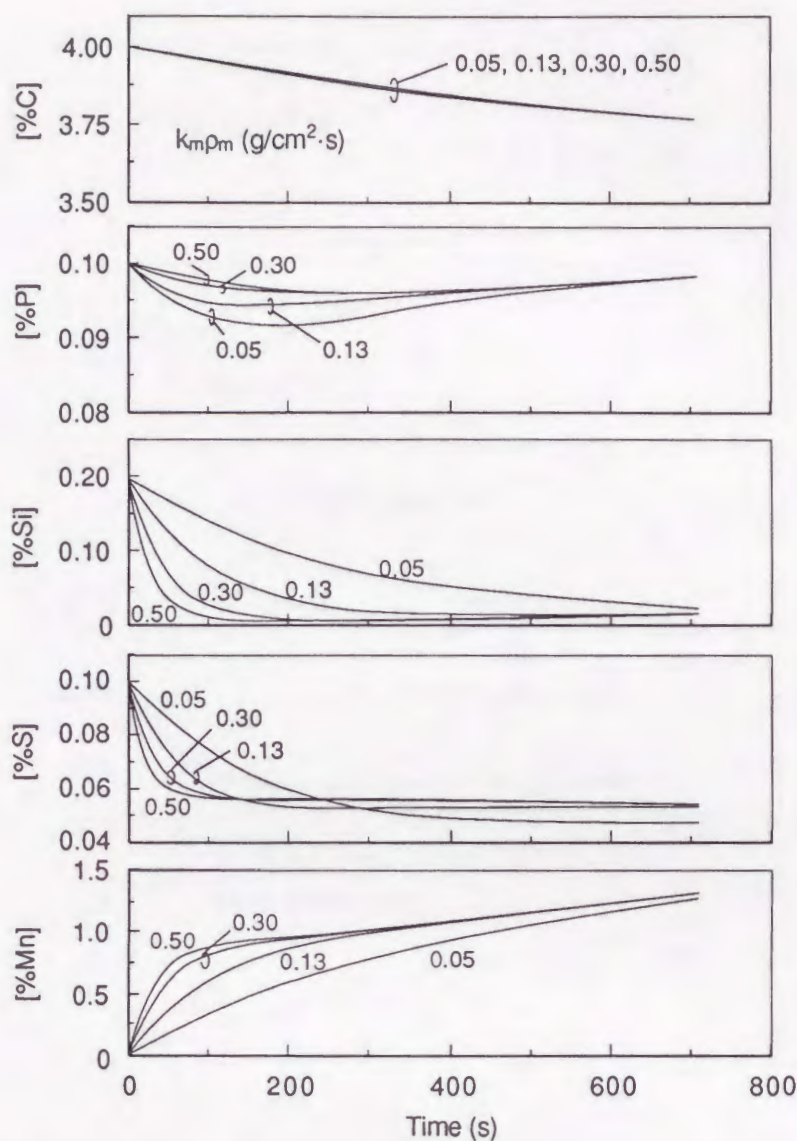


Fig. 2.20 Change in the metal composition with time for various $k_m\rho_m$.

Fig.2.20 に、 $k_m\rho_m$ の値を 0.05, 0.13, 0.30, 0.50 $\text{g/cm}^2\cdot\text{s}$ と変化させた場合のメタル組成の経時変化の比較を示す。図より、 $k_m\rho_m$ が大きいと、反応初期において、メタル側の物質移動抵抗が大きい脱けい、脱硫及び(MnO)の還元反応速度が著しく増大することがわかる。しかし、最終濃度はそれぞれあまり変化はなかった。また、脱りん反応は、前述したようにスラグ側境膜内の物質移動過程にほぼ律速されるので、 $k_m\rho_m$ に対する影響の程度は比較的小さく、 $k_m\rho_m$ の低下で脱けい反応に消費される酸素量が減少するので、脱りん反応速度はむしろ増大している。脱炭反応速度については、 $k_m\rho_m$ による影響はみられなかった。

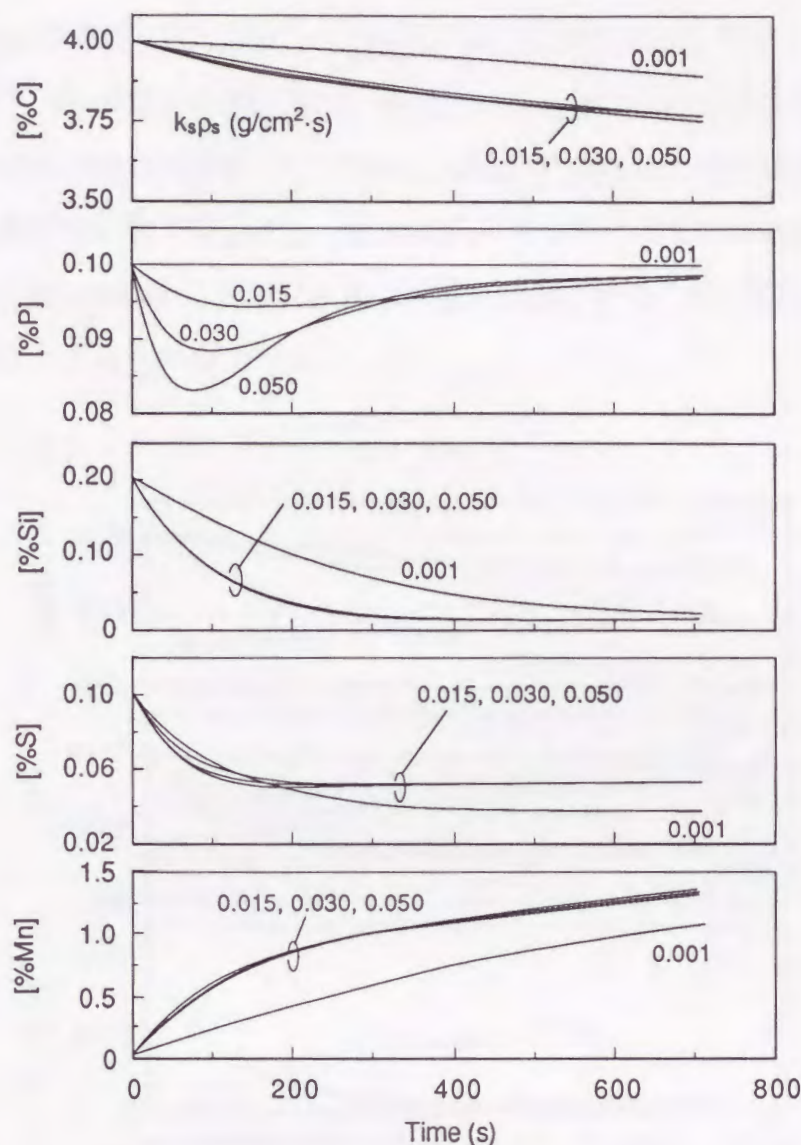


Fig. 2.21 Change in the metal composition with time for various $k_s \rho_s$.

Fig.2.21 に、 $k_s \rho_s$ の値を 0.001, 0.015, 0.030, 0.050 $\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$ と変化させた場合のメタル組成の経時変化の比較を示す。図より、脱りん反応については、スラグ側境膜内の物質移動過程にはほぼ律速されるので、 $k_s \rho_s$ が大きいと速度が増大していた。また、復りん反応も同様に促進され、最終濃度にはそれぞれ差はなかった。脱りん、脱硫以外の他の反応において、 $k_s \rho_s$ の値が 0.001 $\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$ では反応が抑制されているのは、(FeO)及び(MnO)のスラゲーメタル界面へ移動に遅れが生じるため、反応全体としては酸素の供給律速となっていると考えられる。しかし、0.015~0.050 $\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$ の範囲では酸素の供給が十分であるため影響はみられなかった。また、脱硫反応は還元反応で

あるため $k_s p_s$ の値が $0.001 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ では逆に反応は促進されていた。

Fig.2.22 に、 k_c の値を $0.005, 0.05, 0.10, 0.50 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ と変化させた場合のメタル組成の経時変化の比較を示す。 k_c が大きくなると脱炭反応が大幅に促進されて、反応界面での酸素活量が低下するため、脱炭反応と同じ酸化反応である脱りん反応は、抑制されるが、 (MnO) の還元及び脱硫反応は逆に促進される。脱けい反応に対しては k_c の影響はほとんどみられなかった。

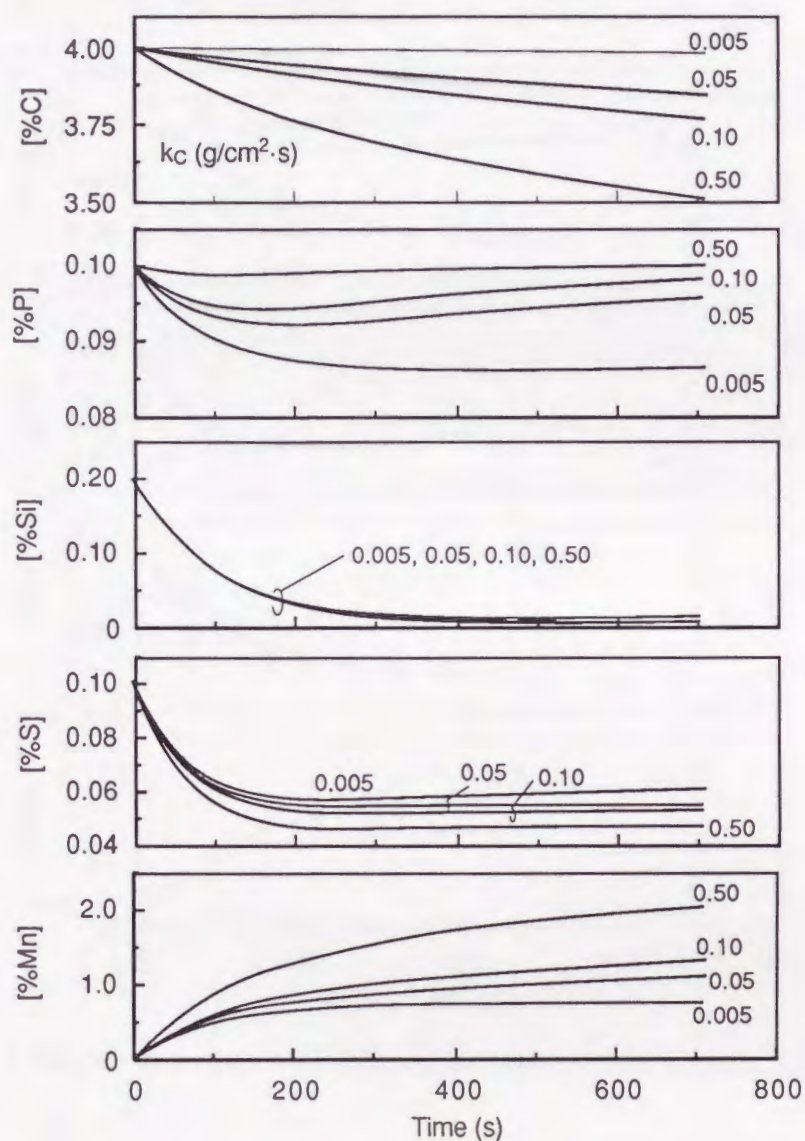


Fig. 2.22 Change in the metal composition with time for various k_c .

Fig.2.23 に、スラグ量を 5, 10, 20, 50g と変化させた場合のメタル組成の経時変化の比較を示す。図より、スラグ量が増大するとそれぞれの反応は促進されることがわかる。脱炭, 脱けい, 脱硫反応に対してはその影響は比較的強いが, 脱りん及び(MnO)の還元反応に対してはそれ程強くない。

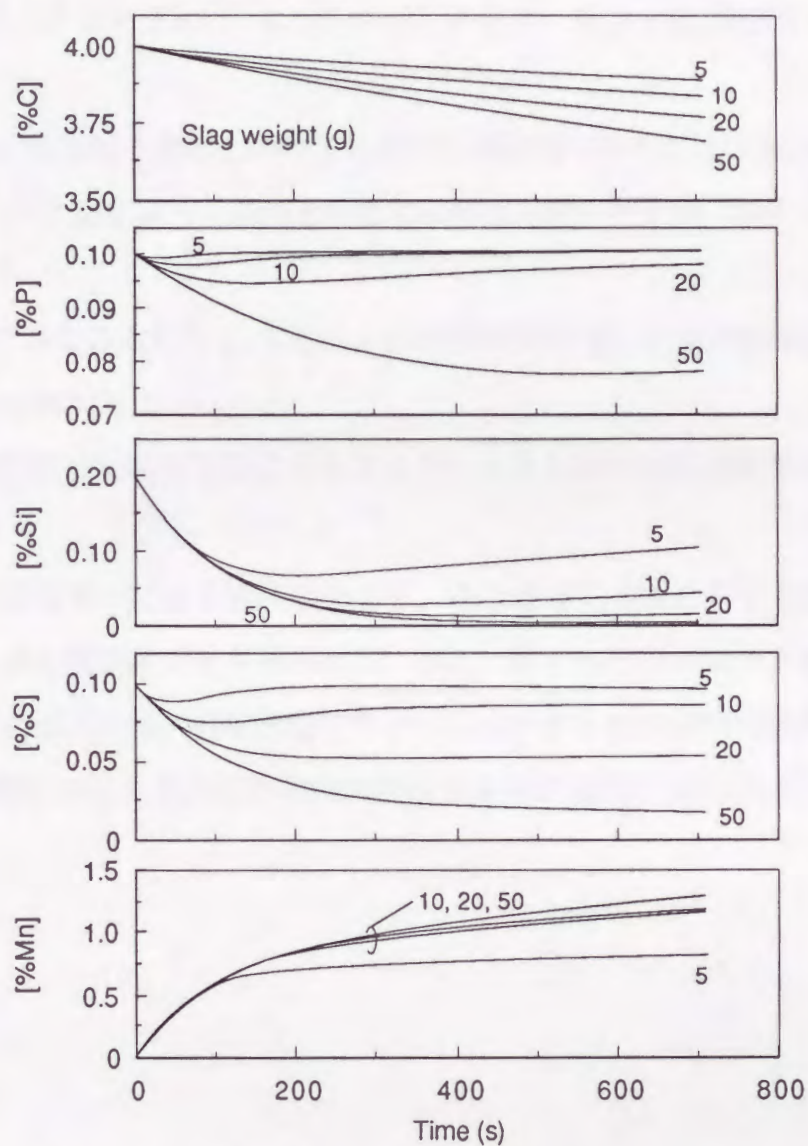


Fig. 2.23 Change in the metal composition with time for various slag weight.

2.6 結言

MnO 含有スラグによる高炭素濃度溶鉄の同時脱炭, 脱りん, 脱けい, 脱硫及び(MnO)の還元反応速度を調べ, 競合反応モデルによる速度解析を試み, 反応機構の検討を行った. 得られた結果を以下に示す.

- 1) (FeO)は(MnO)より酸化力が強いため, スラグーメタル界面の酸素活量が高くなり, MnO 含有スラグより FeO 含有スラグの方が脱炭, 脱りん及び脱けい反応が促進された.
- 2) (MnO)は酸化剤であると同時に効果的な脱硫剤であることが知られた.
- 3) メタル中の Siにより, (MnO)の還元反応は促進されたが, 脱りん反応は抑制された.
- 4) 速度解析から得られた P, S の見かけの平衡定数 B_p , B_s は, $(\%MnO + \%CaO)/(\%SiO_2)$ 比が大きいと増大した.
- 5) 構築した競合反応モデルによりスラグーメタル間の各反応挙動を合理的に説明できた.
- 6) 競合反応モデルによる速度解析より, MnO 含有スラグを用いた場合では, 脱けい反応はメタル側境膜内の物質移動律速, また, 脱りん反応はスラグ側境膜内の物質移動過程にほぼ律速, 脱硫反応はスラグ及びメタル側境膜内の混合物質移動律速, (MnO)の還元反応はメタル側境膜内の物質移動過程にほぼ律速されると推定された.

第3章 FeO 含有スラグによる高炭素濃度溶鉄の脱けい反応速度

3.1 緒言

溶鉄の予備脱けい処理においては、溶鉄中の Si は酸素ガスまたは酸化鉄含有スラグにより容易に除去される。特に酸化鉄含有スラグによる方法では脱けい反応によって鉄歩留まりが向上するという利点があることなどから、酸化鉄含有スラグと溶鉄間の反応は広く利用されている²⁹⁾。また、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鉄予備処理での Si 除去に使用する方法がある。しかし、スラグ中 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³⁰⁾は比較的低濃度 Si ($\leq 0.1\text{mass}\%$)において、機械攪拌の条件下で $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 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、反応機構の更なる理論的解明に向けて、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を行う必要があると考えられる。

そこで、本研究では、試薬より合成した FeO 含有スラグによる高炭素濃度溶鉄の脱けい反応速度、及び、転炉スラグによる溶鉄予備脱けい処理を想定して、転炉スラグによる高炭素濃度溶鉄の同時脱けい、脱りん、脱硫及び MnO の還元反応速度を測定し、競合反応モデルによる速度解析を行い、C と Si の優先酸化順位の平衡論的及び速度論的検討などの反応機構の検討を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 試料の作製

メタル試料の作成方法は第2章と同じである。すなわち、メタル試料は電解鉄、黒鉛、フェロシリコン、りん鉄及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、無水珪酸及び酸化アルミニウムを所定量配合した混合物を鉄るつぼに入れ、Arガス気流中、タンマン炉により溶製し、鉄板上で急冷し、作製した。純FeO試料は、試薬の一酸化鉄を用いた。また、転炉スラグは実操業後の排滓場から採取されたものである。実験には、それらの粉末をペレット状にプレス機で圧縮したものを使用した。

3.2.2 実験装置及び方法

実験には、第2章と同様のシリコニット電気抵抗炉を使用した。表面の酸化物を除去した約120gのメタル試料を入れたアルミナ製タンマン管（内径34mm）を炉内に設置し、アルゴン雰囲気中で試料を加熱溶解した。所定温度に保持した後、初期メタル分析用試料を石英細管で吸引採取した。次に、ペレット状のスラグ試料をメタル浴上に添加し、この時を反応開始時間として以後、所定の時間間隔でメタル分析用試料を採取した。実験終了時にはるつぼ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。

なお、スラグの添加方法はスラグフォーミングにより多量の未反応スラグがるつぼ壁に付着するのを防ぐため、スラグ粉末をペレット状に圧縮成形したものをスラグ試料とし、スラグA、B及びCを用いた実験では計10~20gのペレット状のスラグ試料を5回に分けて1分毎に添加した。純FeOを用いた実験では、2gのペレット状の純FeOを2分毎に計2~20g添加した。転炉スラグを用いた実験では、5gのペレット状のスラグ試料を計10~20g一括添加した。

試料の分析方法は、メタル中のCは酸素気流中燃焼赤外線吸収法で行い、他の成分については第2章と同様である。

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグ

実験に用いた FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系のスラグ A, B 及び C の組成は Table 3.1 に示している。また, Table 3.2 に, それらのスラグを用いた場合の実験条件, 初期メタル組成, 最終メタル及びスラグ組成を示す。

Table 3.1 Initial slag compositions.

Slag	(%FeO)	(%CaO)	(%SiO ₂)	(%Al ₂ O ₃)
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 3.2 Experimental conditions, initial and final compositions of metals and compositions of final slags when synthetic slags were used.

Run No.	Slag weight (g)	Temp. (°C)	Initial metal		Final metal		Final slag			
			[%C]	[%Si]	[%C]	[%Si]	(%FeO)	(%CaO)	(%SiO ₂)	(%Al ₂ O ₃)
A-1	10	1400	4.48	0.276	4.36	0.204	3.7	37.5	37.0	21.7
B-1	10	1400	4.39	0.277	4.24	0.128	6.6	30.8	34.5	27.6
C-1	10	1400	4.45	0.271	4.30	0.077	8.5	29.3	34.3	27.8
B-2	10	1400	4.46	0.186	4.32	0.084	8.4	30.0	32.8	28.5
B-3	10	1400	4.45	0.098	4.30	0.033	6.2	31.5	31.1	30.7
B-12	20	1400	4.35	0.277	4.15	0.054	9.7	29.8	31.6	28.4
B-13	10	1300	4.46	0.277	4.36	0.089	6.8	35.3	39.3	18.5
B-14	10	1500	4.45	0.277	4.24	0.146	1.4	29.0	32.8	36.7

Fig.3.1 にスラグ中の初期 FeO 濃度($\%FeO_0$)を 18.6~32.6mass%の範囲で変化させた場合 (No.A-1, B-1, C-1) のメタル中の Si 濃度[%Si]と C 濃度[%C]の経時変化の比較を示す。なお, Fig. 3.1~3.11 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。

Fig.3.1 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, ほぼ一定になっている。また, ($\%FeO_0$)が高い程, 反応初期における脱けい反応速度が速く, かつ, 最終の[%Si]は低くなっていることがわかる。初期と最終の[%C]を比較すると, 反応中, [%C]は, No.A-1 では 0.12mass%, No.B-1 と No.C-1 では 0.15mass%減少しており, 脱炭反応は($\%FeO_0$)が高いとわずかに促進されていた。

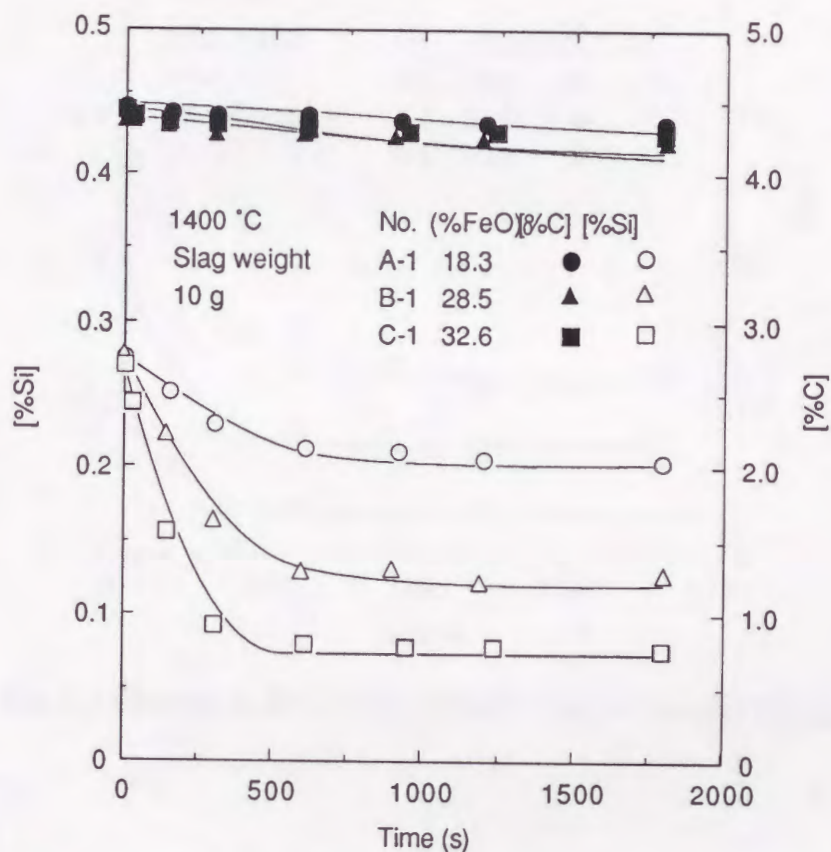


Fig. 3.1 Changes in [%C] and [%Si] with time for various ($\%FeO_0$).

Fig.3.2 にメタル中の初期 Si 濃度 $[\%Si]_0$ を 0.098~0.277mass% の範囲で変化させた場合 (No.B-3, B-2, B-1) の $[\%Si]$ と $[\%C]$ の経時変化の比較を示す。Fig.3.1 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。

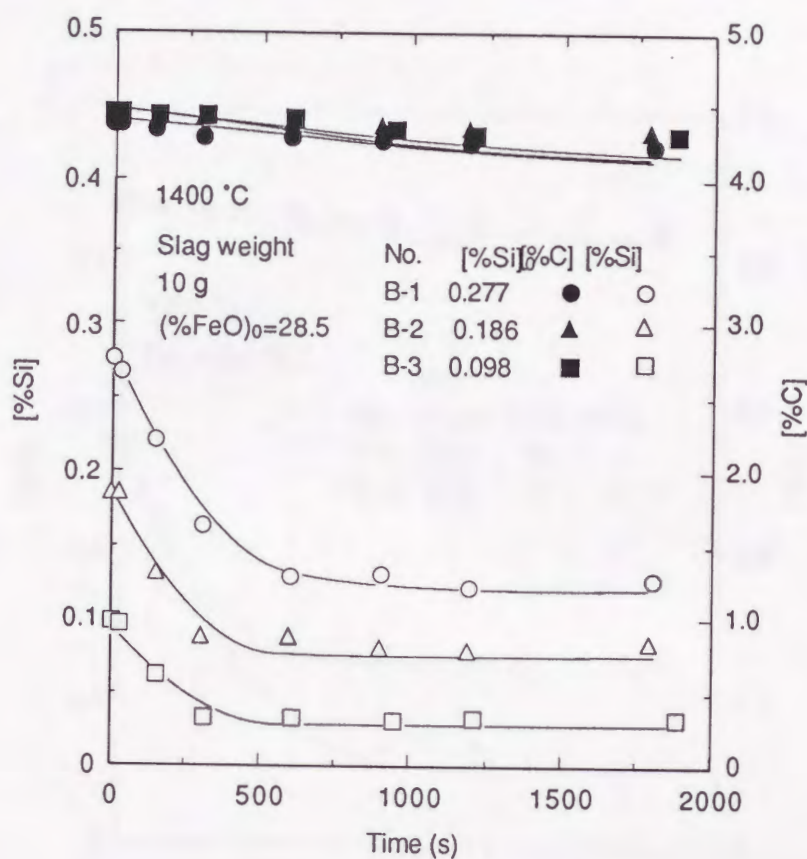


Fig. 3.2 Changes in $[\%C]$ and $[\%Si]$ with time for various $[\%Si]_0$.

Fig.3.3 にスラグ量が 10g および 20g の場合 (No.B-1, B-12) の $[\%Si]$ と $[\%C]$ の経時変化の比較を示す。スラグ量 10g の場合では、 $[\%Si]$ 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。一方で、スラグ量 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 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、反応中、 $[\%C]$ は、スラグ量 20g の場合では 0.20mass%，スラグ量 10g の場合では 0.15mass%減少しており、脱炭反応はスラグ量が多い方が促進されていた。

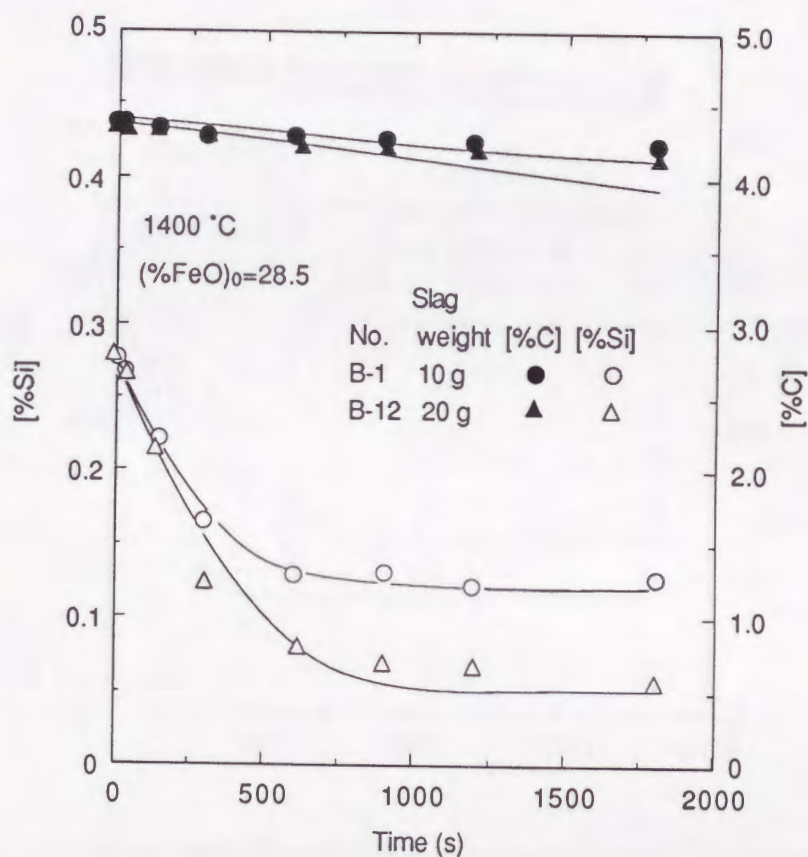


Fig. 3.3 Changes in $[\%C]$ and $[\%Si]$ with time for various slag weight.

Fig. 3.4 に実験温度を 1300~1500°C の範囲で変えた場合 (No.B-13, B-1, B-14) の [%Si] と [%C] の経時変化の比較を示す。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 1500°C の場合で 0.146mass%, 1400°C の場合で 0.128mass%, 1300°C 場合で 0.089mass% と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 (SiO_2) の還元反応が反応中期から後期にかけて大幅に進行しているのがわかる。

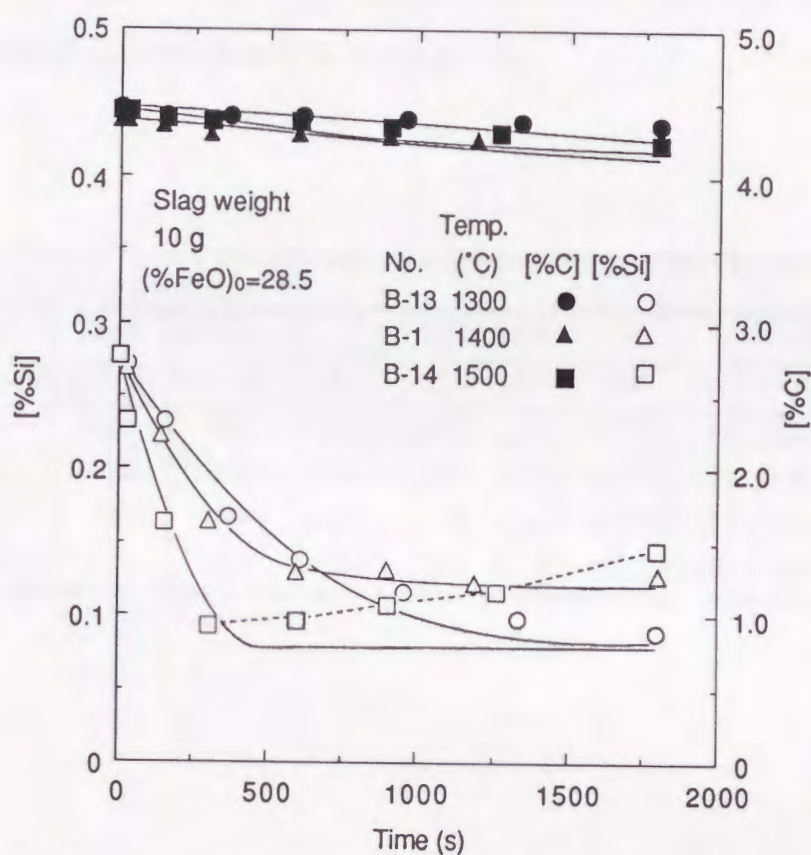


Fig. 3.4 Changes in [%C] and [%Si] with time for various temperature.

Fig.3.4 中の実線は第2章で示した競合反応モデルによる速度解析による計算結果であるが、本章の実験結果に対しては、(SiO_2)還元反応は進行しないと仮定して解析を行っている。つまり、第2章の(2.10)式に示す $-d[\%Si]/dt$ がマイナスになった場合は、 $-d[\%Si]/dt=0$ として計算を続けるようにプログラムしている。ちなみに、 $-d[\%Si]/dt$ がマイナスになっても計算を続けた場合、得られる(SiO_2)還元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(SiO_2)還元反応速度を統一的に説明することはできない。

3.3.2 純 FeO

Table 3.3 に純 FeO と Fe-4.5%C-0.3%Si-0.1%P-0.07%S 系メタルとを反応させた場合の初期及び最終メタル組成を示す。実験は、1300°C または 1400°C で、純 FeO の添加量を 2~40g の範囲で変化させて行っている。Table 3.3 に示すように、純 FeO の添加量が 20g の場合 (No.FeO-1) では、[%P]と[%S]は反応中わずかに減少しているが、他の実験では反応前後においてあまり変化はなかった。

Table 3.3 Experimental conditions, initial and final compositions of metals when pure FeO were used.

Run No.	Slag weight (g)	Temp. (°C)	Reaction time (s)	Initial metal				Final metal			
				[%C]	[%Si]	[%P]	[%S]	[%C]	[%Si]	[%P]	[%S]
FeO-1	20	1400	1907	4.30	0.285	0.101	0.072	1.09	0.007	0.087	0.058
FeO-12	4	1400	925	4.35	0.279	0.105	0.075	3.99	0.032	0.110	0.070
FeO-13	2	1400	907	4.34	0.282	0.104	0.073	4.34	0.116	0.108	0.066
FeO-14	4	1300	927	4.26	0.28	0.100	0.073	4.01	0.006	0.100	0.070

Fig. 3.5 に純 FeO の添加量を 2~20g の範囲で変えた場合 (No.FeO-13, FeO-12, FeO-1) の [%C] 及び [%Si] の経時変化の比較を示す. 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, 3.3.1 節で示した FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系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おり, これは添加量が少ないと反応早期で FeO がメタル中の C 及び Si の酸化反応により消費し尽くされ, それ以上脱けい反応が進行しないためである. 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 4g の場合では, 添加した FeO がすぐに消費し尽くされてしまうため, 脱炭反応は 300 秒付近で停止していた. 2g の場合では脱炭反応はほとんど進行していなかった.

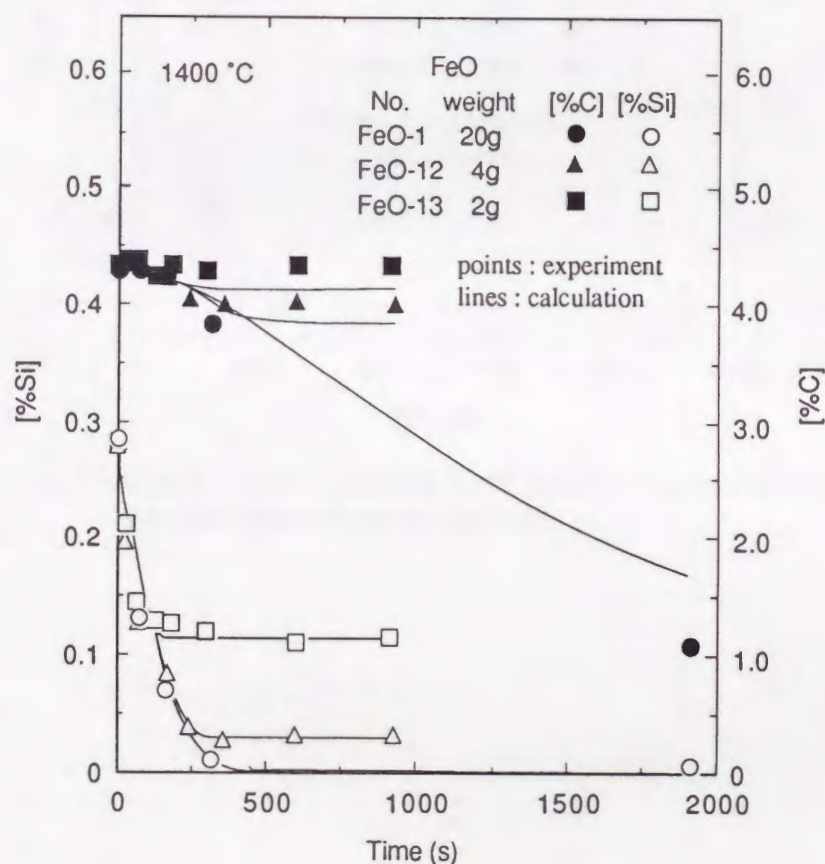


Fig. 3.5 Change in [%C] and [%Si] with time during reaction with pure FeO for various weight.

Fig. 3.6 に実験温度が 1300°C 及び 1400°C の場合 (No.FeO-14, FeO-12) の[%C]及び [%Si]の経時変化の比較を示す. 反応初期の脱けい反応速度は, 1300°C の場合では 1400°C の場合に比べてわずかに遅くなっていたが, 最終の[%Si]は, 熱力学的平衡関係より[%Si]は低温ほど低下するため, 1300°C の方が低くなっていた. 脱炭反応については, 両者間に明確な差はみられなかった.

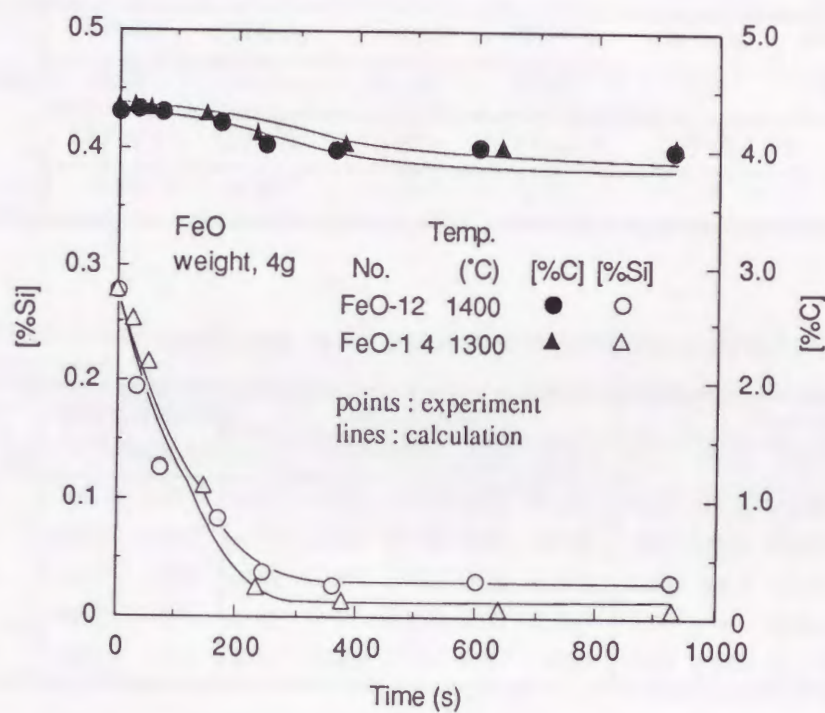


Fig. 3.6 Change in [%C] and [%Si] with time during reaction with pure FeO for various temperature.

3.3.3 転炉スラグ

実験に用いた転炉スラグの組成を Table 3.4 に示す。また、Table 3.5 に、転炉スラグを用いた場合の実験条件、初期及び最終メタル組成、Table 3.6 に最終スラグ組成を示す。

Table 3.4 Chemical composition of LD slag.

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

Table 3.5 Experimental conditions, initial and final compositions of metals when LD slag were used.

Run No.	Slag weight (g)	Temp. (°C)	Reaction time (s)	Initial metal					Final metal				
				[%C]	[%Si]	[%P]	[%S]	[%Mn]	[%C]	[%Si]	[%P]	[%S]	[%Mn]
LD-1	20	1400	1813	4.29	0.283	0.100	0.07	0.006	4.09	0.014	0.099	0.042	0.222
LD-2	20	1400	1802	4.48	0.169	0.100	0.07	0.006	3.97	trace	0.050	0.042	0.192
LD-3	20	1400	1790	4.44	0.081	0.102	0.08	0.005	4.01	trace	0.044	0.043	0.165
LD-4	20	1400	1799	4.48	-	0.098	0.07	0.005	4.00	-	0.046	0.045	0.132
LD-12	10	1400	1807	4.34	0.288	0.106	0.07	0.005	4.28	0.001	0.136	0.033	0.151

Table 3.6 Chemical composition of final slag when LD slag were used.

Run No.	Final slag							
	(%Fe ₂ O ₃)	(%CaO)	(%SiO ₂)	(%Al ₂ O ₃)	(%MnO)	(%MgO)	(%PO _{2.5})	(%S)
LD-2	9.9	39.0	17.0	10.8	2.6	10.5	2.5	0.17
LD-3	7.7	37.4	18.2	13.0	2.6	10.4	2.7	0.18
LD-4	8.1	34.2	12.8	24.6	2.3	9.2	2.4	0.18
LD-12	8.2	40.3	18.8	6.1	2.6	10.9	1.2	0.46

Fig.3.7~3.10 に示す No.LD-1~LD-4 の実験結果は添加スラグ量を 20g とし, $[\%Si]_0$ を 0~0.283mass% の範囲で変化させたものである. また, Fig.3.11 には添加スラグ量が 10g である No.LD-12 の実験結果を示している.

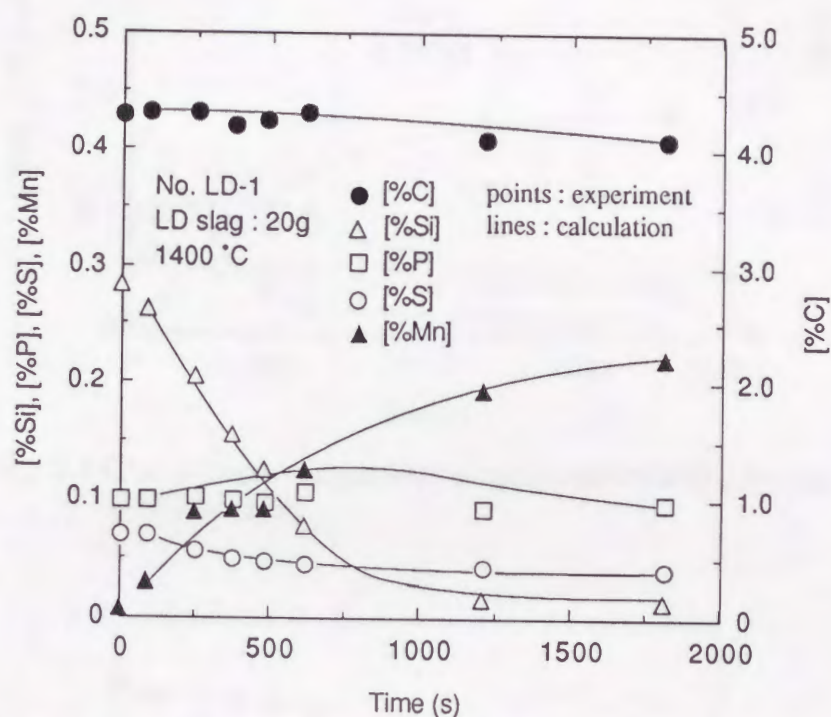


Fig. 3.7 Change in the composition of metal reacted with LD slag ($[\%Si]_0=0.283$).

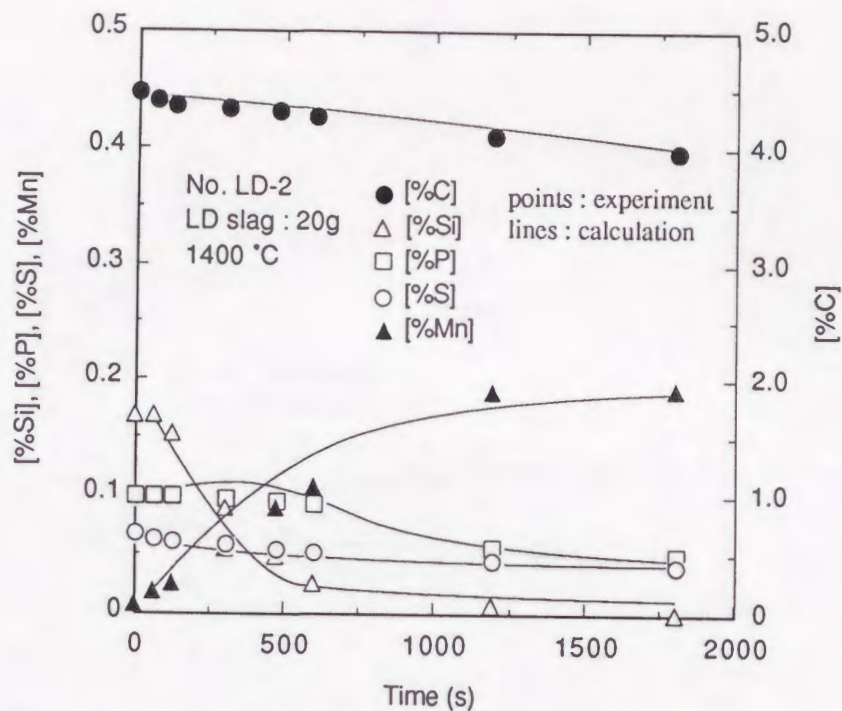


Fig. 3.8 Change in the composition of metal reacted with LD slag. ($[\%Si]_0 = 0.169$)

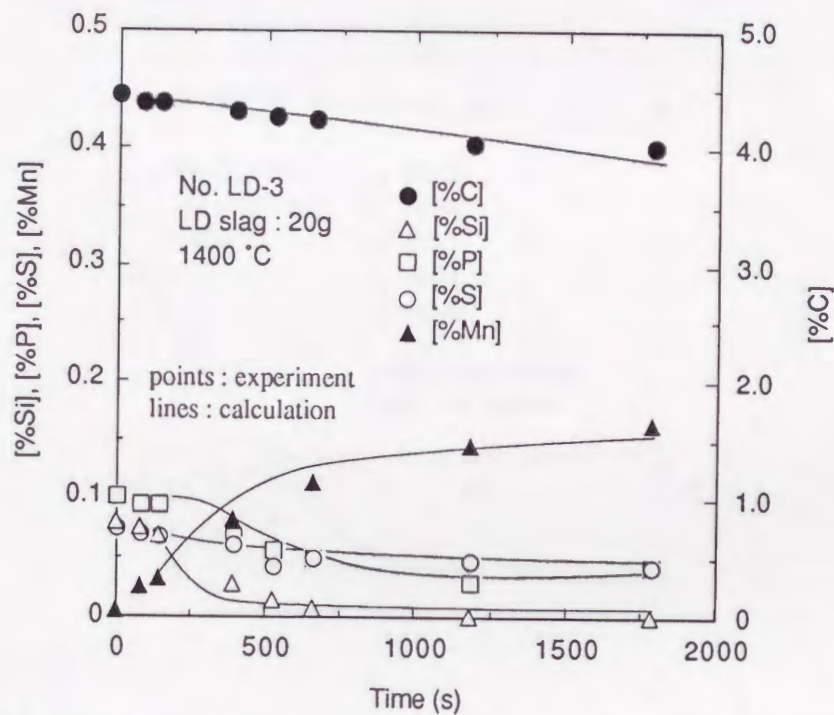


Fig. 3.9 Change in the composition of metal reacted with LD slag. ($[\%Si]_0 = 0.081$)

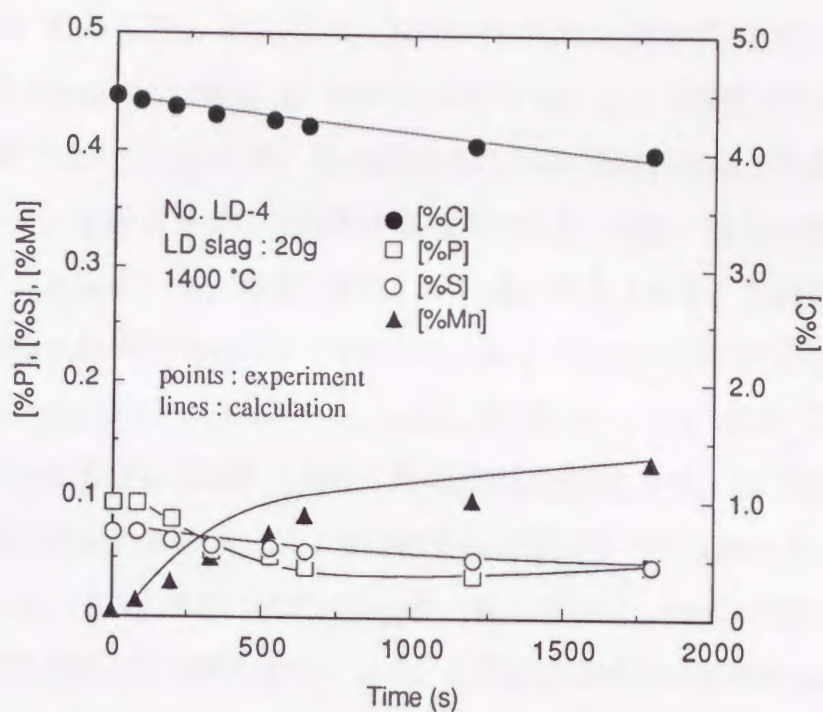


Fig. 3.10 Change in the composition of metal reacted with LD slag. ($[\%Si]_0=0$)

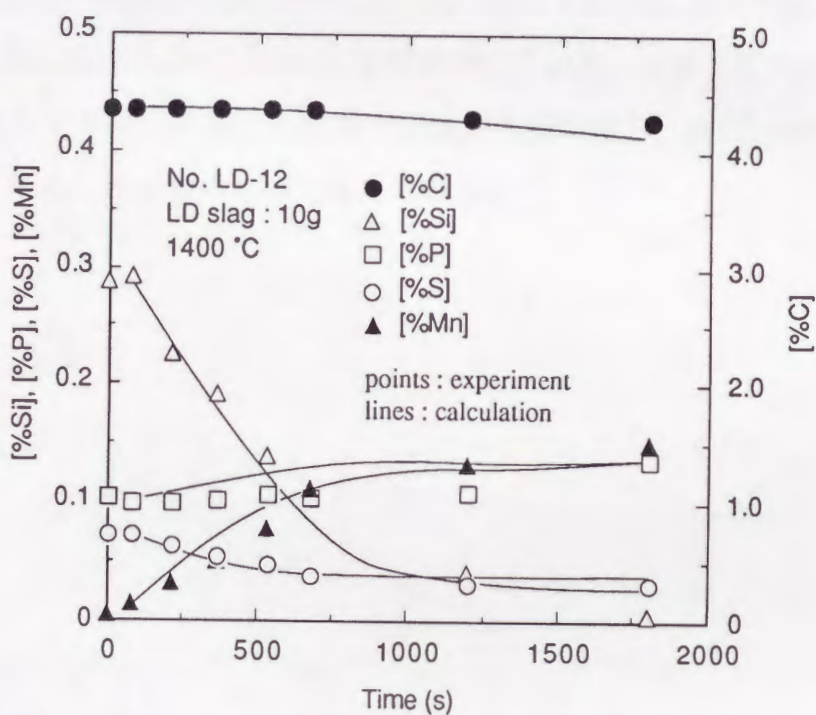


Fig. 3.11 Change in the composition of metal reacted with LD slag. ($[\%Si]_0=0.288$)

Fig.3.7~3.10 をみると、それぞれ、脱けい反応は反応初期に進行し、 $[\%Si]_0$ が 0.169mass% の No.LD-2 と $[\%Si]_0$ が 0.081mass% の No.LD-3 の実験では最終の $[\%Si]$ は 0mass% 付近まで減少していたが、その速度は純 FeO を用いた場合に比べてかなり遅いことがわかる。転炉スラグは比較的高塩基度であり、また、脱けい反応を大幅に進行させていることから、強い酸化力を有していると考えられる。しかし、転炉スラグにはあらかじめ P_2O_5 が約 2mass% 含有されていることなどの理由により、脱りん反応は予想されたほど進行していなかった。 $[\%Si]_0$ が低い No.LD-2, LD-3, LD-4 では脱りん反応はわずかに進行しており、また、その反応は $[\%Si]_0$ が低いほど促進されていたが、 $[\%Si]_0$ が 0.283mass% の No.LD-1 ではほとんど進行していなかった。(MnO)の還元反応については、 $[\%Si]_0$ が高いほど $[\%Mn]$ が上昇しており、(MnO)の還元反応は $[\%Si]_0$ が高いほど促進されることがわかる。また、脱硫反応はそれぞれの実験でわずかに進行していた。スラグ添加量が 20g の No.LD-1 と 10g の NO.LD-12 の実験結果を比較すると脱けい反応については、わずかに 20g の場合の方が速度が速くなっていた。脱炭反応は、添加量が 20g の方が促進されていた。脱りん反応については、添加量が 10g の場合では、逆に反応後期に復りん反応が進行しており、スラグ量が少ないと、(FeO)の減少によるスラグーメタル反応界面での酸素活量の低下、及び($\%P_2O_5$)の増加の度合いが大きくなることが理由として考えられる。

3.3.4 脱けい反応の見かけの速度係数

実操業結果を含めて、脱けい反応速度は一次反応速度式で整理されている場合が多いので、ここでも同様に扱うと、脱けい反応速度は次式で表される。

$$\dot{n}_{Si} = -V_m \frac{dC_{Si}}{dt} = k'_{Si} A C_{Si} \quad (3.1)$$

ここで、 V_m はメタル体積(cm^3)、 A は反応界面積(cm^2)、 C_{Si} はメタル中のSi濃度(mol/cm^3)、 k'_{Si} は脱けい反応の見かけの速度係数(cm/s)である。(3.1)式を積分し、Si濃度をmass%、 $[\%Si]$ で表すと次式になる。

$$\ln \frac{[\%Si]}{[\%Si]_0} = -k'_{Si} \frac{At}{V_m} = -k'_{Si} \frac{A\rho_m t}{W_m} \quad (3.2)$$

ここで、 ρ_m はメタル密度(g/cm^3)、 W_m はメタル重量(g)である。また、反応界面積 A はるつぼの断面積とする。各実験結果の $\ln ([\%Si]/[\%Si]_0)$ と $A\rho_m t/W_m$ の関係の反応初期における直線部分から(3.2)式を用いて k'_{Si} を求め、脱けい反応速度に及ぼす各種因子の影響をマクロ的に評価することにした。

Fig.3.12~3.15 に k'_{Si} と $(\%FeO)_0$ 、 $[\%Si]_0$ 、スラグ添加量、実験温度の関係をそれぞれ示している。これらの図より、 $FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系スラグと転炉スラグを用いた場合では k'_{Si} の値にほとんど差はないが、純 FeO ではそれらのスラグを用いた場合に比べて k'_{Si} の値がかなり大きいことがわかる。Fig.3.12, 3.13より、 $(\%FeO)_0$ が増加するとともに、または、 $[\%Si]_0$ が低い程、 k'_{Si} が大きくなっていることがわかる。また、Fig.3.14より、温度が高くなると k'_{Si} は大きくなっているが、純 FeO では k'_{Si} の増大の度合いが大きいことがわかる。スラグ添加量については、スラグ添加量が増えたとわずかに k'_{Si} の値は大きくなっていた。

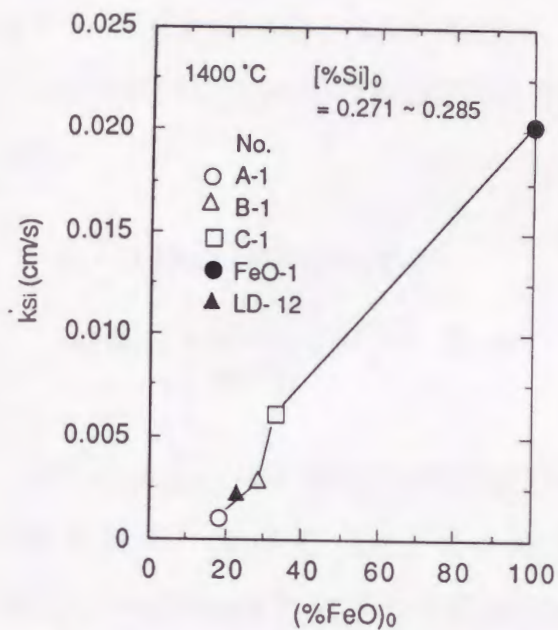


Fig.3.12 Relation between k'_{Si} and (%FeO)₀.

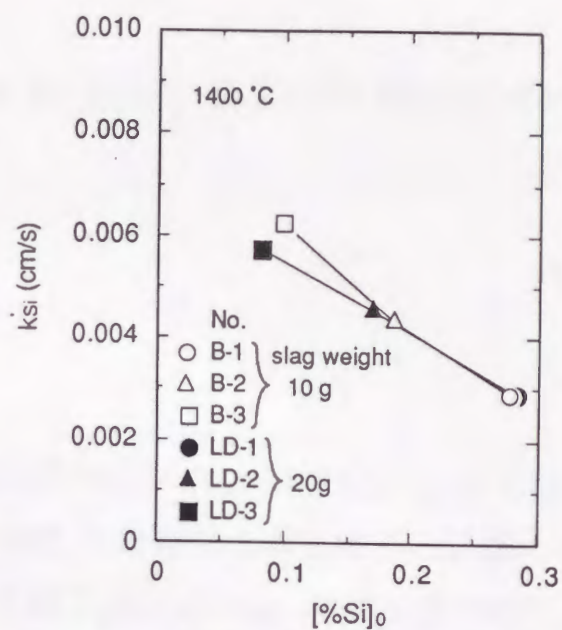


Fig.3.13 Relation between k'_{Si} and [Si]₀.

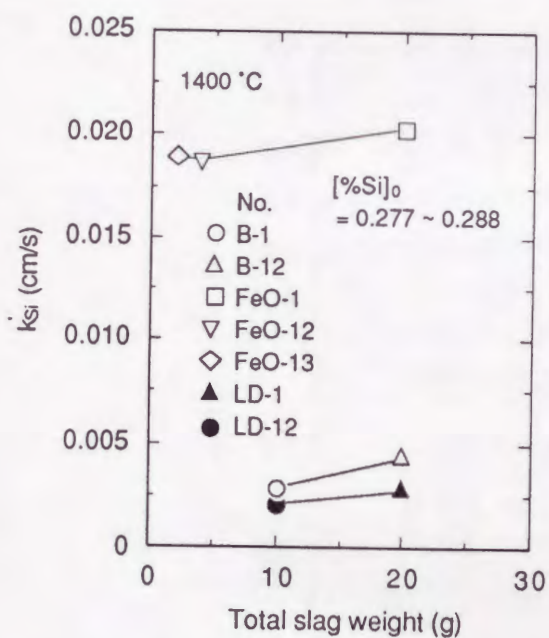


Fig.3.14 Relation between k'_{Si} and total slag weight.

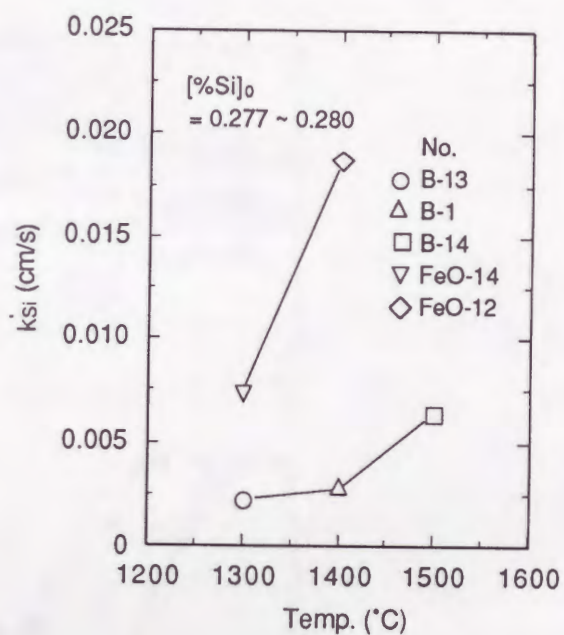


Fig.3.15 Relation between k'_{Si} and temperature.

3.3.5 反応中の[%C]と[%Si]の関係

反応中の[%C]と[%Si]の相関関係を考察するにあたり，以下に示す平衡反応式を考えた。



$$\log K_{\text{Si-C}} = \frac{a_{\text{SiO}_2} a_{\text{C}}^2}{a_{\text{Si}} P_{\text{CO}}^2} = \frac{27791}{T} - 15.40^{57)} \quad (3.4)$$

ここで， $K_{\text{Si-C}}$ は(3.3)式に示す反応の平衡定数である。Fig.3.16 及び Fig.3.17 に(3.4)式を用いて，No.A-1，B-1，C-1 及び LD-3 の最終スラグ組成から計算した [%C]=3.9~4.5mass% に対する平衡 [%Si] を直線で示している。この計算の際に， $P_{\text{CO}}=1(\text{atm})$ とし， SiO_2 の活量係数は Ban-ya¹¹⁾ による正則溶体近似モデルより求め， C 及び Si の活量係数は相互作用助係数⁵⁸⁾より求めた。また，Fig.3.16 に，No.A-1，B-1，

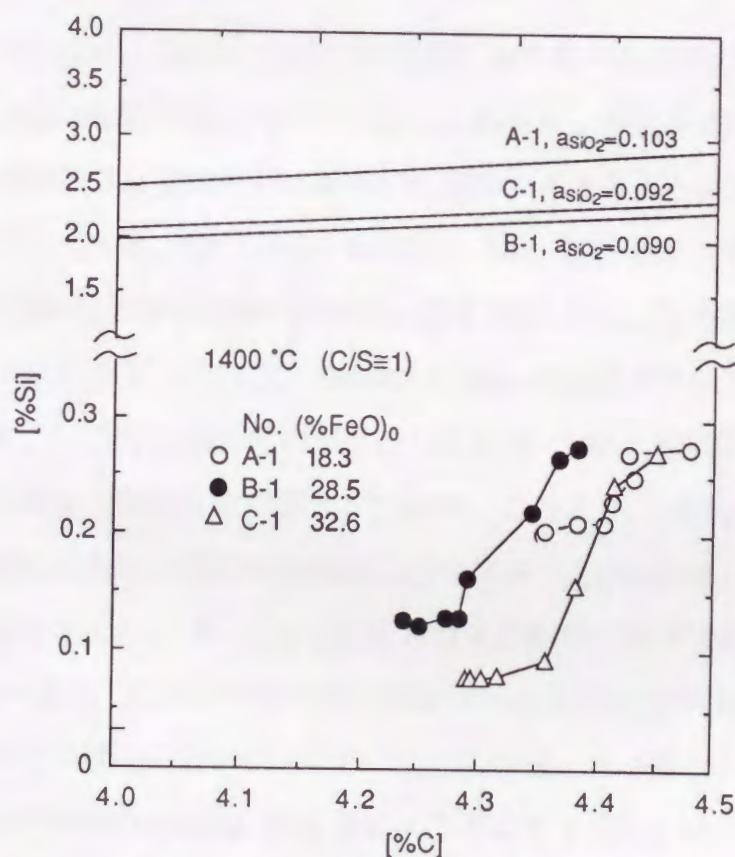


Fig.3.16 Relationship between [%C] and [%Si] during the reaction.

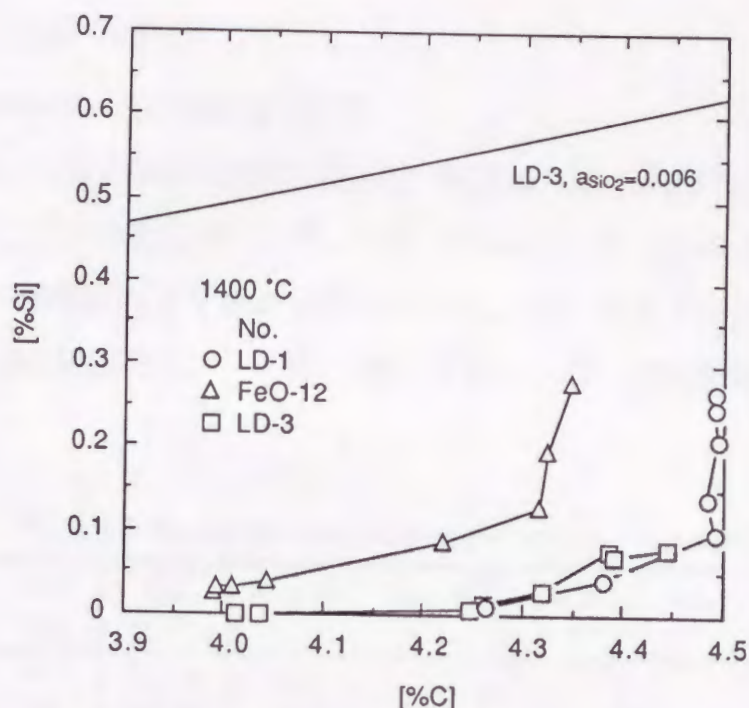


Fig.3.17 Relationship between [%C] and [%Si] during the reaction.

C-1, Fig.3.17 に LD-1, FeO-12, LD-3 の実験により得られた[%C]と[%Si]の関係を示している。(3.3)式の平衡関係から考えると、直線より上の組成域では脱けい反応が優先的に、下の組成域では脱炭反応が優先的に進行すると考えられるが、これらの図より、脱けい反応は、[%Si]₀が約 0.3mass%の場合では、直線で示している[%C]に対する平衡[%Si]よりも濃度がかなり低いにも関わらず、脱炭反応よりも優先的にかつ大幅に進行しているのがわかる。その後、[%Si]が 0.1mass%前後まで低下すると脱けい反応は停滞しており、一方で、脱炭反応が進行している。[%Si]₀が約 0.1mass%の No.LD-3 では、反応初期より脱炭反応が優先しており、これより、[%Si]が約 0.1mass%以下になると優先順位が脱けい反応から脱炭反応に移ることがわかる。また、FeO 含有スラグを用いた場合(No.A-1, B-1, C-1)と純 FeO 及び転炉スラグを用いた場合(No.FeO-12, LD-1)を比べると、純 FeO や転炉スラグを用いた場合の方が[%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 や転炉スラグ中の(%SiO₂)は FeO 含有スラグよりも低いため、脱けい反応が促進されたことが考えられる。

3.4 反応速度の解析

3.4.1 パラメーター及び界面酸素活量

第2章に示した競合反応モデルを用いて、同様の方法で速度解析を行った。解析結果は Fig. 3.1~3.11 中の実線で示しているが、実験結果との一致は比較的良好である。なお、スラグを数回に分けて添加した実験に対しては、計算プログラムにおいて、スラグが添加された時間でのスラグ量の増加、それに伴うスラグ組成の変化も考慮してある。

Table 3.7 Parameters determined by the modeling calculation.

Run No.	$k_s \rho_s$ (g/cm ² ·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	0.55	-	-	-
B-1	0.0013	0.25	-	-	-
C-1	0.0025	0.14	-	-	-
B-2	0.0016	0.20	-	-	-
B-3	0.0011	0.70	-	-	-
B-12	0.0015	0.18	-	-	-
B-13	0.0008	1.00	-	-	-
B-14	0.0035	0.13	-	-	-
FeO-1	0.0015	0.04	0.000006	0.8	-
FeO-12	0.0015	0.02	0.000006	0.8	-
FeO-13	0.0015	0.02	0.000006	0.8	-
FeO-14	0.0012	0.08	0.000006	0.8	-
LD-1	0.0009	0.80	0.9	3.8	1.2
LD-2	0.0010	0.70	1.2	4.0	1.6
LD-3	0.0013	0.80	0.8	5.0	1.6
LD-4	0.0015	-	0.6	5.0	1.6
LD-12	0.0008	1.00	0.9	5.0	3.8

Table 3.7 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。なお、全ての実験結果に対して、解析では、 $k_m \rho_m = 0.26 \sim 0.28$ (g·cm⁻²·s⁻¹)²⁵⁾とした。この値は第2章に示した MnO 含有スラグを用いた場合に比べて高いが、これは、MnO 含有スラグを用いた場合に比べて、特に純 FeO 及び転炉スラグにおいて脱炭反応が促進されていることから、CO ガスの発生による浴の攪拌の影響を考慮したためである。また、全

ての実験結果に対して、 $k_c = 0.06 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})^{25})$ としている。FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグを用いた実験である No.A-1, B-1, C-1 のパラメータの値を比較すると(%FeO)₀ が大きいほど $k_s p_s$ 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、脱けい反応は速く進行していたが、 B_{Si} の値が FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ及び転炉スラグに比べて小さくなっていた。また、純 FeO では、(P₂O₅)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。

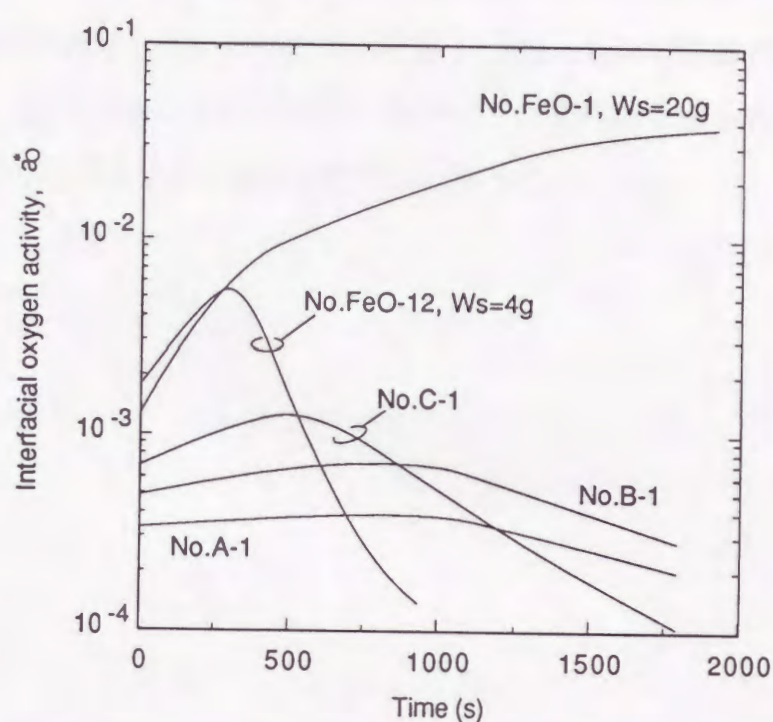


Fig. 3.18 Changes in the interfacial oxygen activity with time calculated from kinetic model for reactions between FeO slags and pure FeO and metals.

Fig.3.18 に第 2 章の(2.17)式から計算される No.A-1, B-1, C-1 及び No.FeO-1, FeO-12 の界面酸素活量の経時変化を示す。図より、純 FeO では FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグに比べて、界面酸素活量が高いことがわかる。純 FeO の添加量が 4g の No.FeO-12 では添加した純 FeO がすぐに Si 及び 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 20g の No.FeO-1 では増大

し続けている。Fig.3.5 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.3.18 よりわかる。これより、脱炭反応を促進させるためには、反応界面の酸素活量を大きく保つことが必要であることがわかる。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.3.1 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に伴って界面の Si 濃度が低下したためであることがわかる。また、Fig.3.12 に示した $(\%FeO)_0$ の増加に伴う k'_{Si} の増大は、(3.1)式に界面の Si 濃度が考慮されていないため、界面 Si 濃度の低下の影響が k'_{Si} に表れたためである。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 FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの場合と同程度であった。

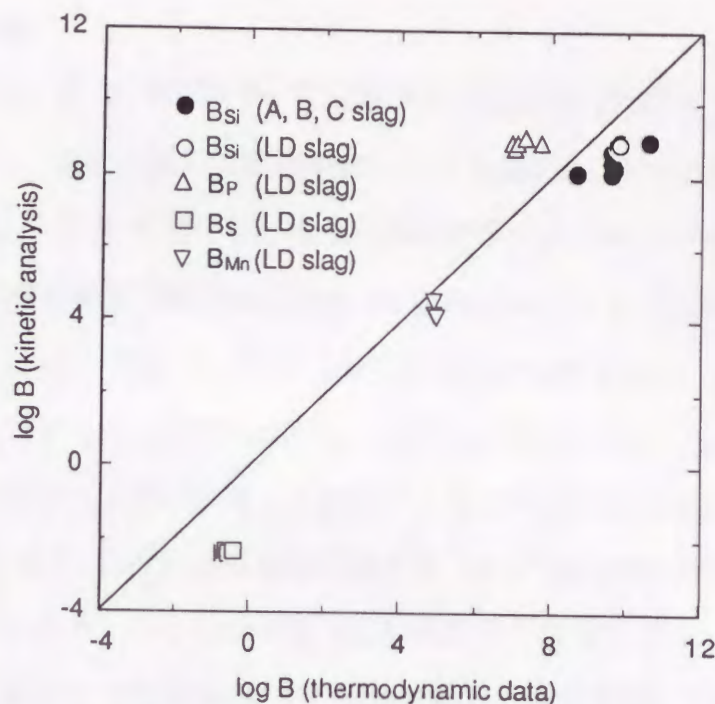


Fig.3.19 Comparison of the values of B , calculated from the thermodynamic data with those obtained from kinetic analysis of experimental results.

Fig.3.19 に、Table 3.2 と Table 3.6 に示す $\text{FeO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグを用いた実験と転炉スラグを用いた実験での最終スラグ組成を用いて、第2章で示している熱力学的平衡式(2.41)~(2.44)から求めた B_{Si} , B_{P} , B_{S} , B_{Mn} の理論値 $B(\text{thermodynamic data})$ の対数と、Table 3.7 に示す速度解析より得られたパラメーター $B(\text{kinetic analysis})$ の対数の比較を示す。なお、理論値の B_{P} は(2.24)式に示す水渡ら¹²⁾によるフォスフェイトキャパシティー C_{P} より求めた。図を見ると、 B_{Mn} については、パラメーターと理論値との一致は良好であるが、 B_{Si} については速度解析より得られたパラメーターの方が若干低く、 B_{P} については若干高くなっていた。 B_{S} については、パラメーターの方が低くなっていた。今後、理論値を求めるのに引用した平衡式の本反応系に対する適用性など、更なる検討が必要であると考えられる。

3.4.2 律速段階

第2章の(2.47), (2.48)式で示す i 成分のメタル側境膜内及びスラグ側境膜内の物質移動抵抗比, X_m^i , X_s^i を本章の実験結果に対しても求めた. Fig.3.20 に No.A-1, B-1, C-1 及び 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^{Si} , 右側の縦軸はスラグ側境膜内の物質移動抵抗比 X_s^{Si} を示している. 図より, 反応開始直後は X_m^{Si} は約 0.2~0.4 であるが, その後, 脱けい反応が進行する反応前期において, X_m^{Si} は増大しており, $(\%FeO)_0$ が大きいほどその度合いは大きいことがわかる. これより, 反応の進行と共に, また, スラグ中の (FeO) 濃度が高いほど, 脱けい反応速度に対するスラグ側境膜内の物質移動の影響は小さくなることがわかる. FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの場合では, 脱けい反応が進行する反応前期において, X_m^{Si} は No.C-1 の場合で約 0.6 まで増大しているものの, No.A-1, B-1 では 0.2~0.4 と値は小さい. これより, FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグでは, 脱けい反応速度はメタル側境膜内及びスラグ側境膜内の混合物質移動律速ではあるが, 反応初期に限ってみれば, スラグ側境膜内の物質移動によってほぼ律速されることが示唆される. 特に, FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグを用いた場合の実験結果をみると $(\%FeO)_0$ によって脱けい反応速度が大きく変化することや, $(\%FeO)_0$ によって X_m^{Si} と X_s^{Si} の割合が変化することなどから, 脱けい反応速度はスラグ中の (FeO) の物質移動速度にかなり影響されることが考えられる. また, Fig.3.13 に示したように k_{Si}' は $[\%Si]_0$ の増加に伴い低下していたが, これは, 脱けい反応が (FeO) の物質移動律速であるため, 反応界面への (FeO) の供給が遅れ, $[\%Si]$ に比例して脱けい反応速度が促進されず, その影響が k_{Si}' に表れたと考えられる.

Fig.3.21 に転炉スラグを用いた No.LD-12 での Si, P, S, Mn の物質移動抵抗比の経時変化を示している. X_m^{Si} は脱けい反応が進行する反応前期において約 0.1~0.4 と比較的低く, メタル側境膜内及びスラグ側境膜内の混合物質移動律速ではあるが, 反応初期に限ってみれば, 脱けい反応速度はスラグ側境膜内の物質移動によってほぼ律速されることが考えられる. また, P, S, Mn についてはどれもメタル側境膜内の物質移動抵抗比が 0.1 以下であることからスラグ側境膜内の物質移動律速であると考えられる.

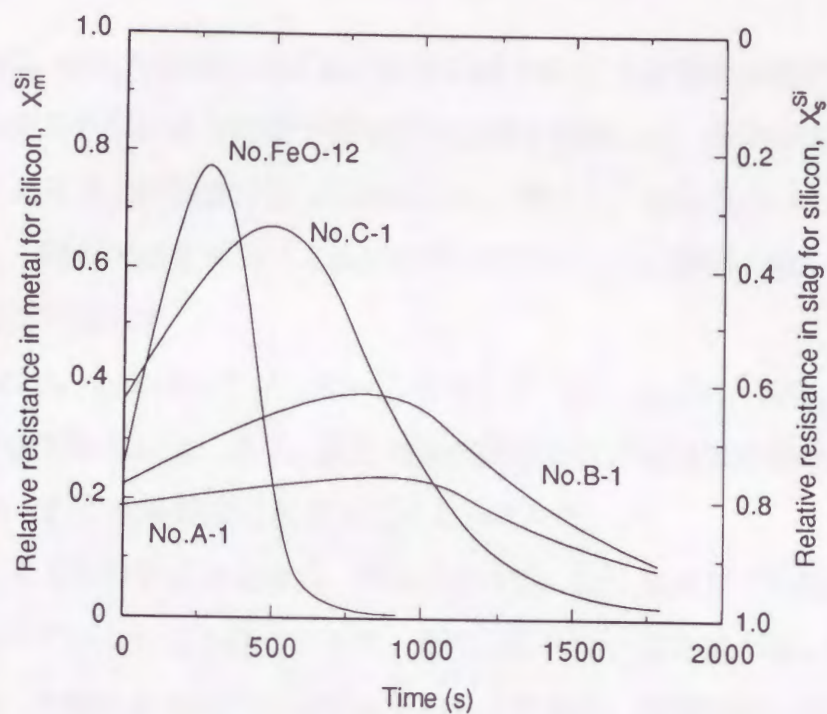


Fig. 3.20 Relative resistances for the transports of silicon in the metal and slag phases.

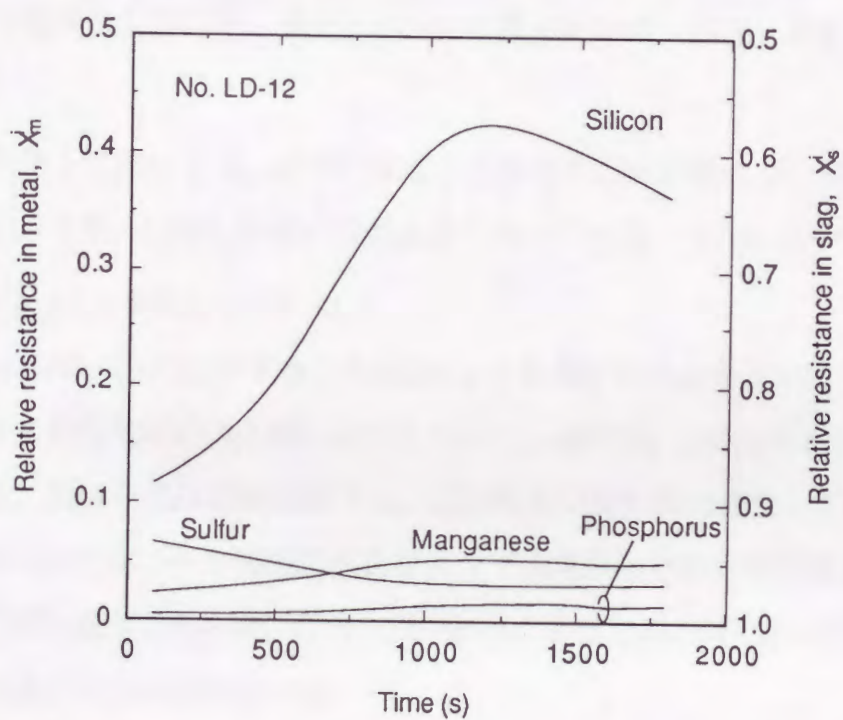


Fig. 3.21 Relative resistances for the transports of silicon, phosphorus, sulfur and manganese in the metal and slag phases.

3.5 結言

FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃系合成スラグ及び試薬の純 FeO による高炭素濃度溶鉄の脱けい反応速度、転炉スラグによる溶鉄予備脱けい処理を想定して、企業からの提供による転炉スラグによる高炭素濃度溶鉄の同時脱けい、脱りん、脱硫及び MnO の還元反応速度を測定し、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) FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグを用いた場合では、(%FeO)₀及び[%Si]₀高いほど、脱けい反応は促進されていた。また、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、最終の[%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、FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグや転炉スラグを用いた場合に比べてかなり速くなっていた。また、純 FeO の添加量が多い場合では脱けい反応終了後、大幅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高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するが、脱りん及び脱硫反応はわずかしこ進行しなかった。また、(MnO)の還元反応は、[%Si]₀が高いほど促進されていた。
- 4) 本実験条件下においては、脱けい反応の見かけの速度係数 k'_{Si} は、(%FeO)₀及び温度が高いほど、また、[%Si]₀が低いほど大きくなっていた。また、スラグ添加量が多いとわずかに k'_{Si} は大きくなっていた。
- 5) 脱けい反応は、[%C]に対する平衡[%Si]よりも濃度がかなり低いにも関わらず、脱炭反応よりも優先的にかつ大幅に進行していた。その後、[%Si]が 0.1mass%前後まで低下すると、脱けい反応速度は低下し、脱炭反応が優先的に進行していた。
- 6) 脱けい反応速度はメタル側境膜内及びスラグ側境膜内の混合物質移動律速ではあるが、反応初期に限ってみれば、スラグ側境膜内の物質移動、特に(FeO)の物質移動によってほぼ律速されると推測された。

第4章 ガススラグーメタル間の酸素の移行速度

4.1 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及び溶鋼は空気中で処理され、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、スラグ及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及び溶鋼の再酸化防止の観点から重要である。

潘ら²⁷⁾は酸化性雰囲気下における、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグによる高炭素濃度溶鉄中のPの酸化反応速度を測定し、ガススラグ界面での $\text{FeO}_{1.5}$ の生成速度を考慮して競合反応モデルに基づく速度解析を行い、反応機構を検討している。また、雀部ら^{28,29)}は製鋼スラグの基本系である $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系溶融スラグ中の酸素の透過度を測定し、C.Wagnerの高温酸化の理論³⁷⁾を応用して透過機構の検討を行い、実験結果を定性的に説明している。しかしながら、ガス、スラグ及びメタル三相間の酸素の移行速度及び反応機構に関する研究はほとんど報告されておらず、また、その反応機構は三つの異相間の反応のため、非常に複雑であると考えられる。

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き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、速度論的反応モデルを作成し、反応機構の検討を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の作製

メタル試料は電解鉄と、極少量の脱酸用の黒鉛をアルミナ製るつぼに入れ、高周波誘導炉を用いて真空中で溶解し、それを金型に鋳込んだものを使用した。なお、溶製したメタル試料中にはCは含有されていなかった。

スラグ試料は試薬の炭酸カルシウム、無水けい酸、及び酸化アルミニウムを組成が35mass% CaO -35mass% SiO_2 -30mass% Al_2O_3 になるように配合し、シリコニット電気抵抗

炉を用いて白金るつぼ中で溶製し、鉄板上で急冷したものを用いた。実験には、それを粉砕したものに試薬の一酸化鉄を所定量配合したものを用いた。

4.2.2 実験装置及び方法

実験装置の概略図を Fig.4.1 に示す。加熱にはシリコニット電気抵抗炉を用いた。

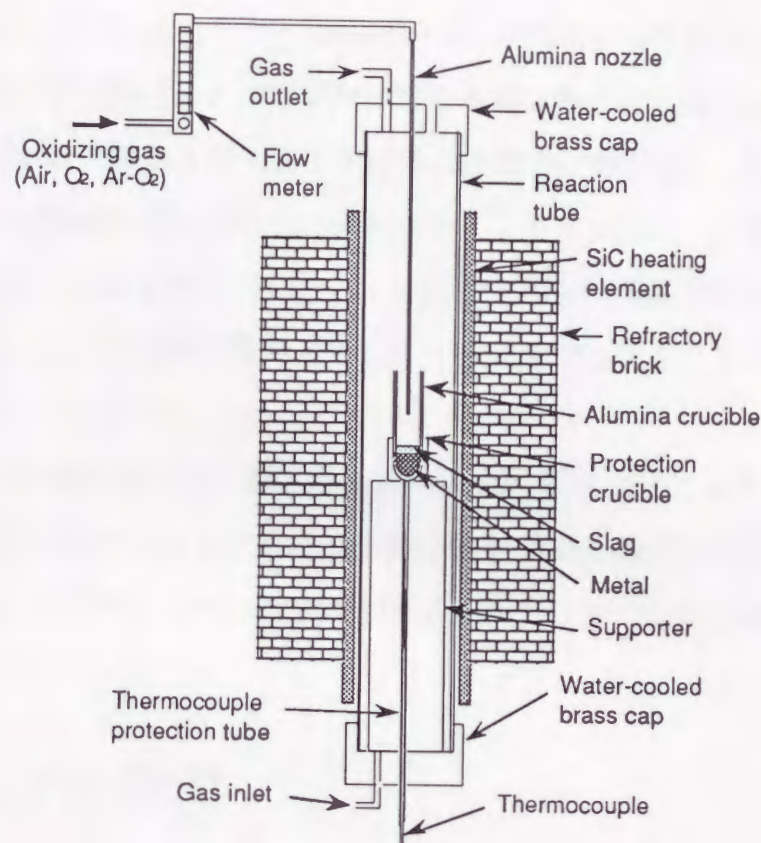


Fig. 4.1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

溶解るつぼとしては、内径 34mm、高さ 150mm の緻密質のアルミナ製タンマン管を使用した。測温は炉下部よりるつぼ底部に挿入した 6%Rh・Pt-30%Rh・Pt 熱電対によった。スラグ浴面への吹き付けガス導入管は内径 4mm 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 55mm 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 200g 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℃ に達すると、あらかじめ溶製した 35mass%CaO-35mass%SiO₂-30mass%Al₂O₃ の母スラグ粉末に試薬の FeO を所定量配合したスラグ試料約 25~45g をメタル浴上に添加する。実験は 2 通りのガス吹き付け開始条件で行った。すなわち、スラゲー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ゲー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き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、水冷する。スラグ浴面に一定流量の酸化性ガスを吹き付け、その時を反応開始時間とし、以後所定の時間間隔でメタル試料を採取する。実験終了後、るつぼを炉内から取り出して氷水中で急冷し、スラグ試料を採取する。

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⁺及び 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。

4.3 実験結果及び考察

Table 4.1 に各実験条件及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 はスラゲーメタル間平衡状態からの実験で、No.N-20~N-35 はスラゲーメタル間非平衡状態からの実験である。なお、Table. 4.1 中に示す各実験の初期及び最終の(%Al₂O₃)が予備溶製時の濃度より高くなっているのは、るつぼ材であるアルミナの保持中及び反応中における溶解のためである。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 及び FeO_{1.5} であると考えられるが、Fe²⁺及び 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 及び FeO_{1.5} の濃度はほぼ均一であったと考えられる。

Table 4.1 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*
													1.32**	0.08**	1.08**	29.6**	29.6**	37.4**
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

Fig.4.2 に一例として, No.E-15 の実験結果を示す. 図中の濃度変化を示す線は後述する速度解析による計算結果である. スラグ浴面へ空気を吹き付けることにより, 時間とともにメタル中の酸素濃度[%O]及びスラグ中の 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 0.05mass%以上では少し緩やかになっているのがわかる. 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 $\text{FeO}_{1.5}$ 濃度(% $\text{FeO}_{1.5}$)はわずかに増加するものの低濃度を維持している. 全ての実験において, 反応終了時のスラグバルク中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は 0.03~0.16 であり, この値は, Table 4.2 に示す他の研究者による酸化性ガスとの平衡値^{5), 8), 59)}よりもかなり低く, メタルとの平衡値⁶⁰⁾に近い値となっていた.

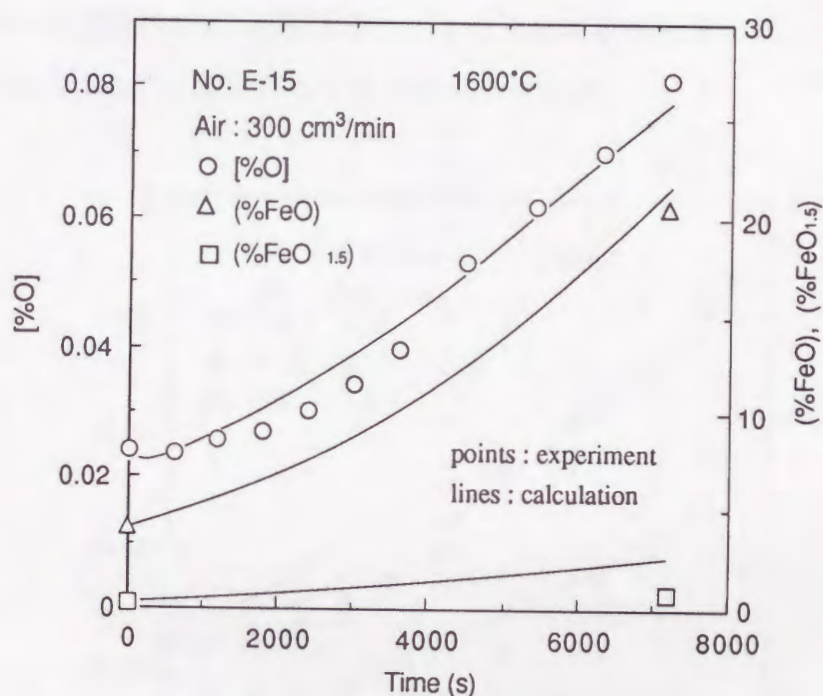


Fig. 4.2 Changes in [%O], (%FeO) and (%FeO_{1.5}) with time by air blowing on the slag surface (slag-metal pre-equilibrated).

Table 4.2 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio in slags equilibrated with oxidizing gases or metal.

Observer	P_{O_2} or [%O]	Slag system	Temp. (°C)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (molar ratio)
Sasabe et, al ³⁾ (equilibrated with gas)	$\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21$ atm (Air)	(8.9 ~ 45.3%T.Fe) - CaO - SiO_2 CaO/ $\text{SiO}_2 = 1.0$ (molar ratio)	1500	3.2 ~ 4.9
Belton ⁵⁹⁾ (equilibrated with gas)	$\text{P}_{\text{O}_2} = 0.21$ atm (Air)	3.3%T.Fe - (33.6CaO - 36.0% SiO_2 - 30.5% Al_2O_3)	1350	7.9
Sayadyaghoubi et, al ⁸⁾ (equilibrated with gas)	$\text{P}_{\text{O}_2} = 1.00$ atm (O_2)	Iron oxide	1615	3.0
	0.21 atm (Air)			2.3
	0.05 atm (Ar - 5% O_2)			1.6
Shim et, al ⁶⁰⁾ (equilibrated with metal)	[%O] = 0.055 ~ 0.237	(15~90% Fe_2O)-CaO- SiO_2 -MgO	1536~1660	0.04~0.20

Fig.4.3 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-メタル間ではほぼ平衡が達成された状態から空気を吹き付けている. (%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速度は(%T.Fe)に影響されることが明らかである.

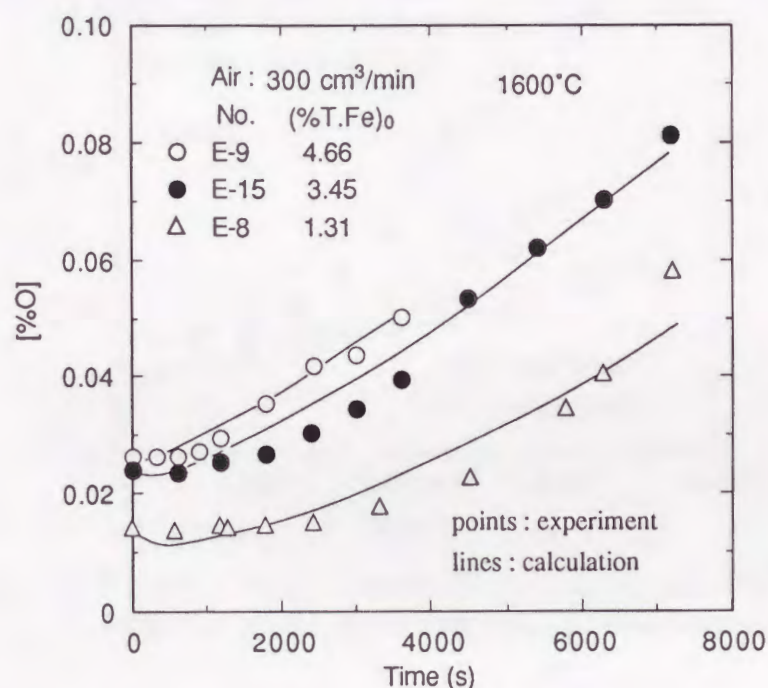
Fig. 4.3 Changes in [%O] with time for various (%T.Fe)₀ (slag-metal pre-equilibrated).

Fig.4.4 に吹き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 0.05~0.21atm 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 0.05atm 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.4.5 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わかる。

Fig.4.6 に吹き付けガス流量を変えた実験結果の比較を示す。流量が 50~300cm³/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。

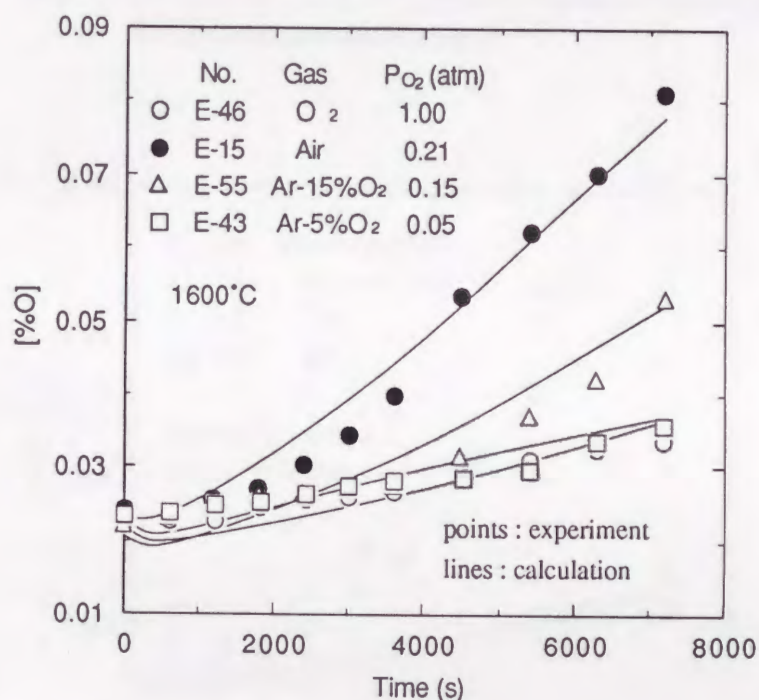


Fig. 4.4 Changes in [%O] with time for various oxygen partial pressure of oxidizing gas (slag-metal pre-equilibrated).

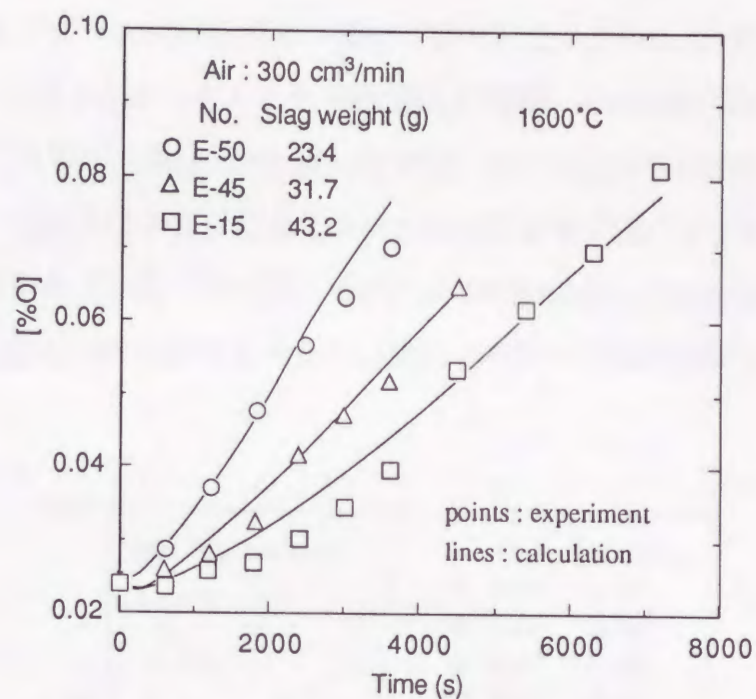


Fig. 4.5 Changes in [%O] with time for various slag weight (slag-metal pre-equilibrated).

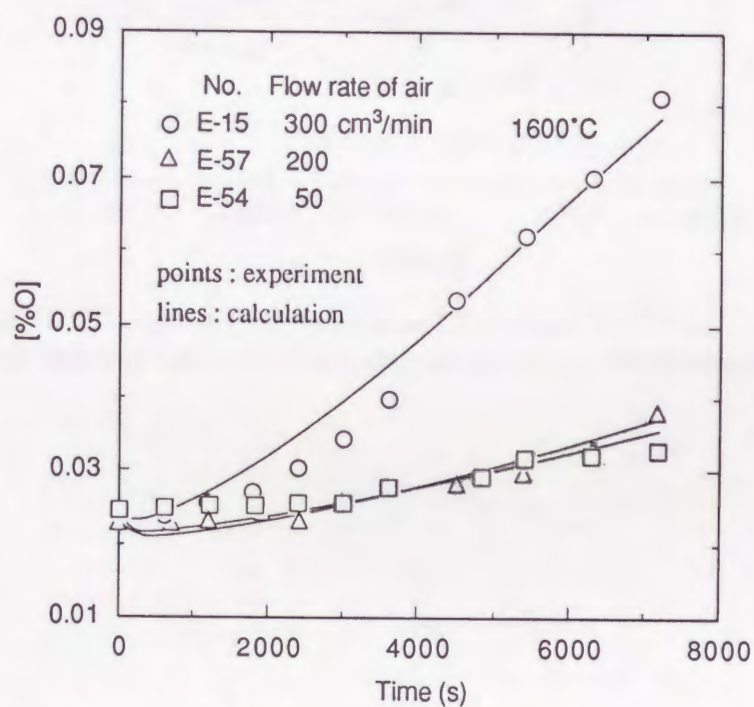


Fig. 4.6 Changes in [%O] with time for various flow rate of air (slag-metal pre-equilibrated).

Fig.4.7 に、スラグーメタル間が非平衡な状態から空気を吹き付けた場合の $(\%T.Fe)_0$ 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点線で示しているよう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 0.026mass%, No.N-27 では 0.02mass%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。

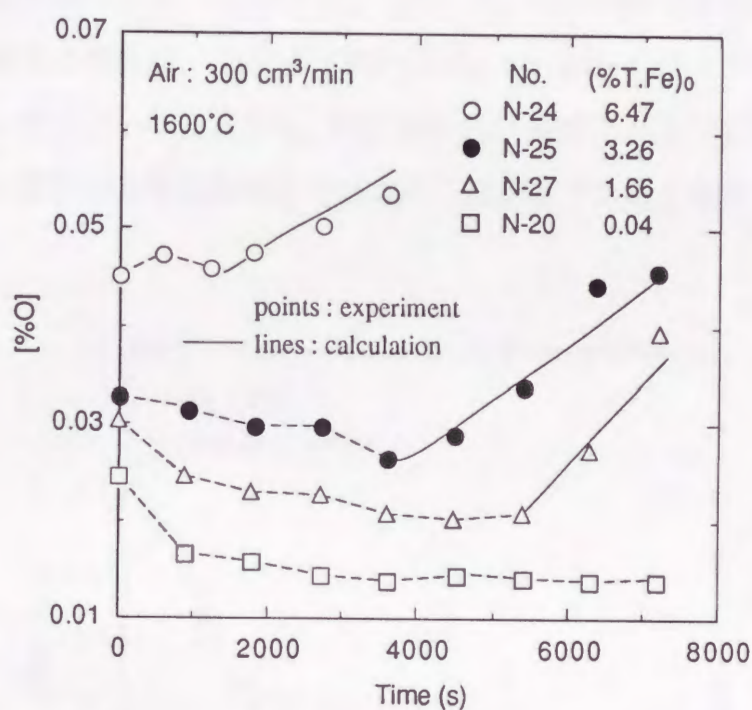


Fig. 4.7 Changes in $[\%O]$ with time for various $(\%T.Fe)_0$.
(Air blowing was started from slag-metal non-equilibrium state.)

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、スラゲーメタル界面からガースラグ界面方向へ垂直に全鉄濃度を分析した。結果を Fig.4.8 に示す。横軸の 0mm の位置がスラゲーメタル界面である。スラゲーメタル界面から 5mm の位置まで全鉄濃度は急激に減少していた。5~10mm 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、スラゲーメタル界面で生成した FeO がガースラグ界面側へ拡散しているもののガースラグ界面での FeO 濃度の上昇までは至らなかったことが知られる。Fig.4.7 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.4.3 に示すスラゲーメタル間平衡後のものとはほぼ一致していることから、十分量の FeO がガースラグ界面側へ拡散し、スラゲー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。

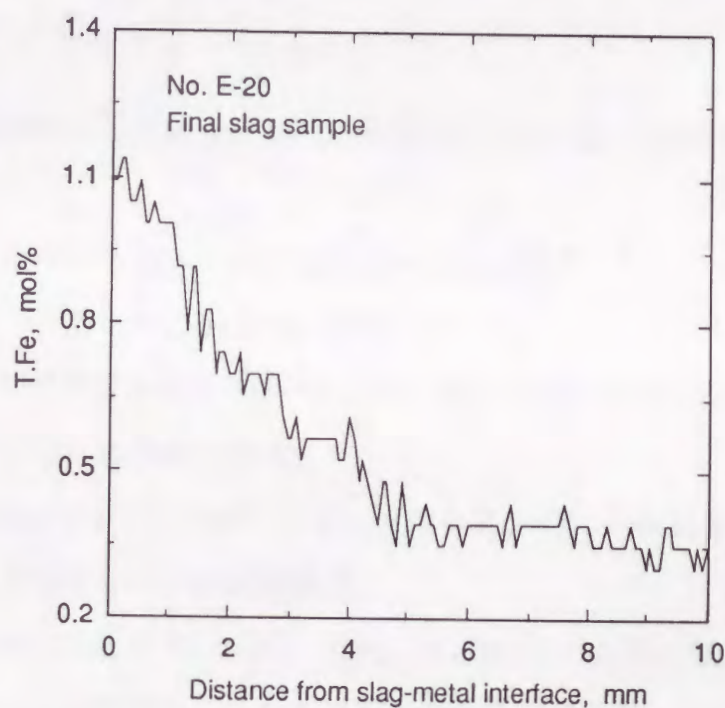


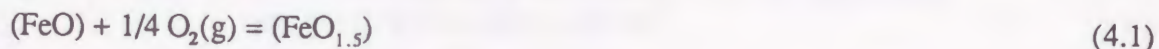
Fig. 4.8 Concentration profile of (T.Fe) of the quenched No. E-20 final slag sample by EPMA analysis.

4.4 酸素移行速度の解析

4.4.1 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ら⁴⁾⁻⁶⁾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、 Fe^{2+} 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。また、ガースラグ、スラグー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。

ガースラグ界面：



スラグーメタル界面：



ガスからスラグを介してのメタルへの酸素の移行経路は、次の諸過程に分けることが出来る。

- (1) ガスバルク中からガースラグ界面への O_2 の移動
- (2) ガースラグ界面での $(\text{FeO}_{1.5})$ の生成反応
- (3) ガースラグ界面からスラグバルク中への $(\text{FeO}_{1.5})$ の移動及びスラグバルク中からガースラグ界面への (FeO) の移動
- (4) スラグバルク中からスラグーメタル界面への $(\text{FeO}_{1.5})$ の移動及びスラグーメタル界面からスラグバルク中への (FeO) の移動
- (5) スラグーメタル界面での (FeO) 、 $(\text{FeO}_{1.5})$ の酸化及び還元反応
- (6) スラグーメタル界面からメタルバルク中への $\underline{\text{Q}}$ の移動

上述の酸素の移行経路の概略図を Fig.4.9 に示す.

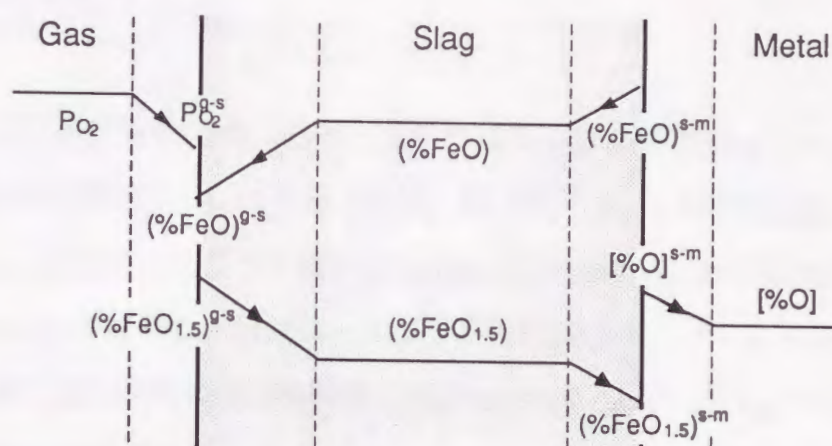


Fig. 4.9 Schematic diagram of the transfer route of oxygen from gas to metal through slag phase.

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，溶鉄中への酸素の溶解速度はガス，スラグ及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 $\dot{n}$ (mol/s) 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方向を正とする．

ガス中境界膜内の O_2 :

$$\dot{n}_{O_2} = A k_{O_2} (P_{O_2} - P_{O_2}^{g-s}) \quad (4.4)$$

ガースラグ界面側境界膜内の (FeO) 及び $(FeO_{1.5})$:

$$\dot{n}_{FeO}^{g-s} = \frac{A k_{FeO}^{g-s} \rho_s}{100 M_{FeO}} \{ (%FeO)^{g-s} - (%FeO) \} \quad (4.5)$$

$$\dot{n}_{FeO_{1.5}}^{g-s} = \frac{A k_{FeO_{1.5}}^{g-s} \rho_s}{100 M_{FeO_{1.5}}} \{ (%FeO_{1.5})^{g-s} - (%FeO_{1.5}) \} \quad (4.6)$$

スラグーメタル界面側境界膜内の (FeO) 及び $(FeO_{1.5})$:

$$\dot{n}_{FeO}^{s-m} = \frac{A k_{FeO}^{s-m} \rho_s}{100 M_{FeO}} \{ (%FeO) - L_{FeO}^{s-m} a_O^{s-m} \} \quad (4.7)$$

$$\dot{n}_{FeO_{1.5}}^{s-m} = \frac{A k_{FeO_{1.5}}^{s-m} \rho_s}{100 M_{FeO_{1.5}}} \{ (%FeO_{1.5}) - L_{FeO_{1.5}}^{s-m} a_O^{s-m 1.5} \} \quad (4.8)$$

メタル中境界膜内の Q :

$$\dot{n}_O = \frac{A k_O \rho_m}{100 M_O} \left(\frac{a_O^{s-m}}{f_O} - [\%O] \right) \quad (4.9)$$

ここで, A は反応界面積(cm^2)であり, 解析ではるつぼの断面積とした. a は活量, f は Henry 基準の活量係数, L は平衡分配値, M は分子量, ρ は密度(g/cm^3)を表している. k_{FeO} , $k_{\text{FeO}_{1.5}}$ はそれぞれスラグ相内での(FeO)及び($\text{FeO}_{1.5}$)の物質移動係数(cm/s)であり, 添字の $g-s$, $s-m$ はそれぞれガースラグ界面側及びスラグーメタル界面側を表している. k_{O_2} はガス中酸素のモル物質移動係数($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s}$), k_O はメタル中酸素の物質移動係数(cm/s)を表している.

各界面における平衡関係は(4.10)~(4.12)式で与えられる.

$$B^{g-s} = \frac{(\% \text{FeO}_{1.5})^{g-s}}{(\% \text{FeO})^{g-s} P_{O_2}^{g-s 1/4}} = \frac{K_1 \gamma_{\text{FeO}} M_{\text{FeO}_{1.5}}}{\gamma_{\text{FeO}_{1.5}} M_{\text{FeO}}} \quad (4.10)$$

$$L_{\text{FeO}}^{s-m} = \frac{(\% \text{FeO})^{s-m}}{a_O^{s-m}} = \frac{K_2 M_{\text{FeO}} \sum \frac{(\% \text{MO})}{M_{\text{MO}}}}{\gamma_{\text{FeO}}} \quad (4.11)$$

$$L_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m} = \frac{(\% \text{FeO}_{1.5})^{s-m}}{a_O^{s-m 1.5}} = \frac{(\% \text{FeO}_{1.5})^{s-m}}{\{f_O [\%O]^{s-m}\}^{1.5}} \quad (4.12)$$

ここで, B^{g-s} は(4.1)式に示すガースラグ界面での反応の見かけの平衡定数を表している.

ガースラグ界面及びスラグーメタル界面で Fe^{2+} , Fe^{3+} イオン及び酸素の蓄積がない定常的状态では次式の関係が成り立つ.

ガースラグ界面 :

$$\dot{n}_{\text{FeO}}^{g-s} + \dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s} = 0 \quad (4.13)$$

$$2 \dot{n}_{O_2} - \dot{n}_{\text{FeO}}^{g-s} - 1.5 \dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s} = 0 \quad (4.14)$$

スラグーメタル界面 :

$$\dot{n}_O - \dot{n}_{\text{FeO}}^{s-m} - 1.5 \dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m} = 0 \quad (4.15)$$

スラグバルク中の(FeO)及び(FeO_{1.5})、メタルバルク中の Q の濃度変化式は物質移動速度式(4.5)~(4.9)を用いて(4.16)~(4.18)式で表される。

$$\frac{d(\% \text{FeO})}{dt} = \frac{100 M_{\text{FeO}}}{W_s} (\dot{n}_{\text{FeO}}^{g-s} - \dot{n}_{\text{FeO}}^{s-m}) \quad (4.16)$$

$$\frac{d(\% \text{FeO}_{1.5})}{dt} = \frac{100 M_{\text{FeO}_{1.5}}}{W_s} (\dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s} - \dot{n}_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}) \quad (4.17)$$

$$\frac{d[\% \text{O}]}{dt} = \frac{A k_O \rho_m}{W_m} \left(\frac{a_O^{s-m}}{f_O} - [\% \text{O}] \right) \quad (4.18)$$

(4.4)~(4.6)式, (4.10)式及び(4.13)式を(4.14)式に代入すると(4.14)式は未知数が $P_{\text{O}_2}^{g-s}$ の方程式として, また, (4.7)~(4.9)式を(4.15)式に代入すると(4.15)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^{g-s} , L_{FeO}^{s-m} , $L_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}$), 各物質移動係数 (k_{O_2} , k_{FeO}^{g-s} , $k_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s}$, k_{FeO}^{s-m} , $k_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}$, $k_O \rho_m$) が与えられれば, (4.14)式よりガススラグ界面での酸素分圧 $P_{\text{O}_2}^{g-s}$, (4.15)式よりスラゲーメタル界面での酸素活量 a_O^{s-m} が導出され, (4.16)~(4.18)式を用いて(FeO), (FeO_{1.5})及び Q の濃度変化が計算できる。

解析では, B^{g-s} , L_{FeO}^{s-m} , $k_O \rho_m$ 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 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比⁵⁹⁾と反応式(4.1)の標準生成自由エネルギー変化¹⁾から, (4.10)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-ya¹¹⁾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(4.2)の標準生成自由エネルギー変化¹¹⁾から(4.11)式を用いて計算できる。解析において, るつば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及びスラグ組成変化が計算される。このスラグ組成変化を考慮し, 上記の方法で計算される各時間での L_{FeO}^{s-m} の値を解析に用いた。 $k_O \rho_m$ は森ら⁵⁶⁾によるスラゲー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。 $L_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}$ については, スラゲーメタル間平衡状態からの実験においては $(\% \text{FeO}_{1.5})_0$ と $[\% \text{O}]_0$ から(4.12)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。スラゲーメタル間非平衡状態からの

実験では、スラグーメタル間平衡状態からの実験における $L_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}$ の平均値を解析に用いた。

解析の簡略化のためにガースラグ界面側境膜内とスラグーメタル界面側境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。なお、 β はスラグーメタル界面側の境膜厚さとガースラグ界面側の境膜厚さの比を表すことになる。

$$k_{\text{FeO}}^{g-s} = \beta k_{\text{FeO}}^{s-m} \quad (4.19)$$

$$k_{\text{FeO}_{1.5}}^{g-s} = \beta k_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m} \quad (4.20)$$

k_{O_2} , $k_{\text{FeO}}^{s-m}\rho_s$, $k_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}\rho_s$, β の値は、これらをフィッティングパラメーターとして、[%O]の経時変化及び最終の(%FeO)と(%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、 $k_{\text{FeO}}^{s-m}\rho_s$ と $k_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}\rho_s$ 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.4.2~4.7 中に解析結果を実線で示している。なお、スラグー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 4.3 に解析に用いた各パラメーターの値を示す。

Table 4.3 Calculated values of parameters.

No.	$k_{O_2}^{\dagger} \times 10^6$	$k_{FeO}^{s-m} \rho_s^{\dagger}$	$k_{FeO_{1.5}}^{s-m} \rho_s^{\dagger}$	$k_O \rho_m$	$\beta^{\dagger}$	B^{s-s}	L_{FeO}^{s-m}	$L_{FeO_{1.5}}^{s-m}$
	(mol/cm ² ·atm·s)	(g/cm ² ·s)						
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	5.0	0.0045	0.060	0.13	0.35	3.1	283 ~ 340	148

† determined by fitting well to the experimental results

4.4.2 物質移動係数

カーブフィティング法により決定した k_{O_2} , $k_{FeO}^{s-m} \rho_s$, $k_{FeO_{1.5}}^{s-m} \rho_s$, β について検討を行う。

斎藤ら⁶¹⁾は円柱軸対称のるつぼ内の液体にガスを吹き付けた時のガス中の物質移動係数を測定し、結果をガス導入管出口と液面間の相対距離、レイノルズ数、シュミット数及びシャーウッド数の関係でまとめている。斎藤らの結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⁶²⁾、るつぼ内径及び気体定数よりモル物質移動係数($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s}$)を計算すると、吹き付けガス流量 $300\text{cm}^3/\text{min}$ では 5.1×10^{-6} , $200\text{cm}^3/\text{min}$ では 3.1×10^{-6} , $100\text{cm}^3/\text{min}$ では 1.4×10^{-6} となる。これらの値は Table 4.3 に示す各 k_{O_2} の値と同程度であることから k_{O_2} の値の妥当性が確認される。

スラゲーメタル間の酸素の移行速度を調べた森ら⁵⁶⁾は、FeO 含有スラグについて $k_{FeO}^{s-m} \rho_s = 0.72 \sim 9.21 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ と報告している。Table 4.3 に示す $k_{FeO}^{s-m} \rho_s$ は上述の結果の範囲内であり、 $k_{FeO}^{s-m} \rho_s$ の値は妥当であると考えられる。

Sayadyaghoubi ら⁸⁾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、 O^{2-} イオンとして positive hole と共に移動すると考えられている^{4)-6), 8)}。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、 O^{2-} イオン及び positive hole の代わりに $FeO_{1.5}$ としてスラグ中をスラゲーメタル界面へ拡散すると考えている。Table 4.3 に示すように $k_{FeO_{1.5}}^{s-m} \rho_s$ が $k_{FeO}^{s-m} \rho_s$ より 1 桁大きな値となったのは、スラグ中の O^{2-} イオン及び 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、ガス及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、スラゲー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 以下つまりスラグーメタル界面側の方がガー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。

最終の(%T.Fe)に対して $k_{\text{FeO}}^{s-m}\rho_s$ 、 $k_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}\rho_s$ 及び β をプロットしたものを Fig.4.10 に示す。図より、最終の(%T.Fe)が10 以下ではそれぞれ(%T.Fe)の増加とともに大きくなっているが、10 以上ではほぼ一定となっている。反応中の(%T.Fe)の変化にもかかわらず、解析は簡略化のために一定値の $k_{\text{FeO}}^{s-m}\rho_s$ 、 $k_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}\rho_s$ 及び β で行っている。しかし最終の(%T.Fe)でそれらと比較することにより、物質移動係数及び β は低濃度の(%T.Fe)に対して依存性があることが分かる。

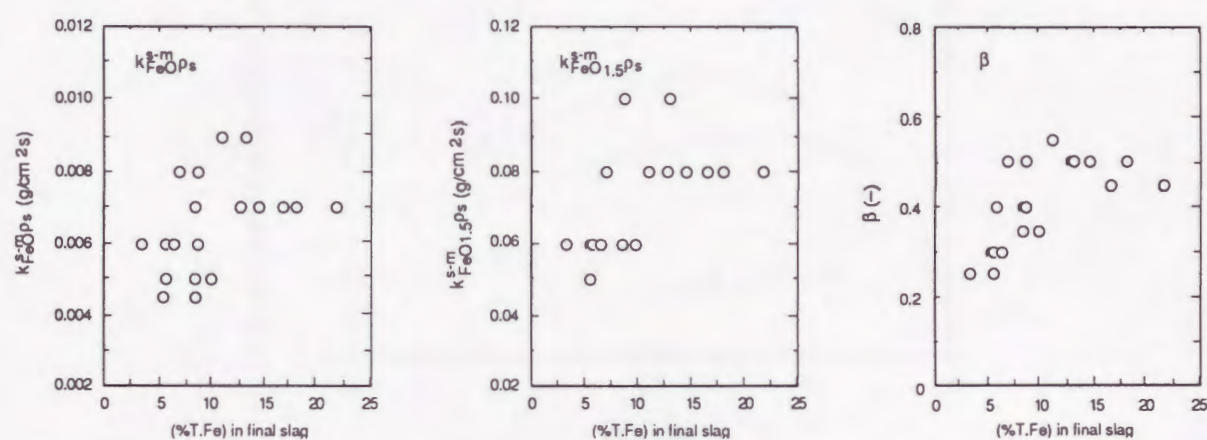


Fig. 4.10 Relationship between $k_{\text{FeO}}^{s-m}\rho_s$, $k_{\text{FeO}_{1.5}}^{s-m}\rho_s$ and β on (%T.Fe) in final slag.

4.4.3 (%T.Fe)とメタルへの酸素の移行速度の関係

Fig.4.11 にスラグ量を変化させて 300cm³/min の流量で空気を吹き付けた場合のメタルへの酸素の移行速度 $\dot{n}_O$ と(%T.Fe)の関係を示す。Fig.4.7 からわ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、Table 4.3 に示す速度解析におけるパラメーターの値の変化はほとんどみられなかった。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。

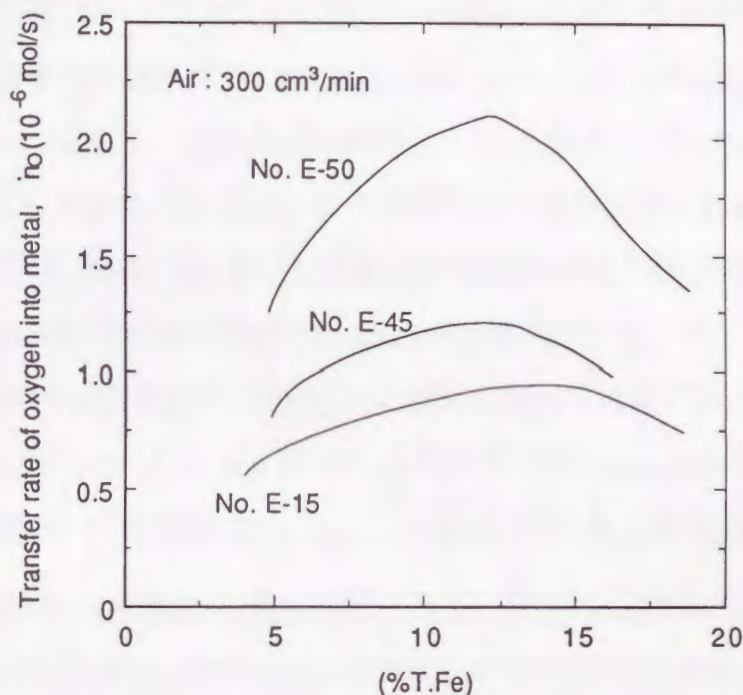


Fig. 4.11 Relationship between (%T.Fe) and the transfer rate of oxygen into metal.

雀部ら⁹⁾が測定した酸化鉄含有スラグ中の酸素の透過度 $P(\text{mol/cm} \cdot \text{s})$ は(4.21)式で定義される。

$$P = J \cdot L / A \quad (4.21)$$

ここで、 J はスラグを透過してくる酸素の流量(mol/s)、 L はスラグ層の平均厚さ(cm)、 A はスラグの表面積である。また、スラグ層中の正味の酸素移行速度は(4.15)式より

$\dot{n}_O$ に相当するので、 $\dot{n}_O$ 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(4.22)式に示すように雀部らが定義した酸素の透過度 P に相当する。

$$P \equiv \dot{n}_O \cdot L / A \quad (4.22)$$

スラグ層の平均厚さは実験後採取されたスラグ試料から測定した。スラグの表面積 A はるつぼの断面積とした。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と本実験結果より(4.22)式を用いて計算した値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、及び、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、Fig.4.11を見ると(%T.Fe)の増加とともに増大していた $\dot{n}_O$ が、(%T.Fe)が12~15mass%になると減少に転じているのがわかる。実験結果における[%O]の経時変化でも、[%O]が約0.05mass%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0.05mass%の時の(%T.Fe)は約9mass%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.4.12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)及び(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 $P_{O_2}^{g-s}$ の変化も示している。 $d(FeO)/dt$ は $1.5d(FeO_{1.5})/dt$ やFig.4.11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)の増加に伴わないガススラグ界面への(FeO)の供給が促進され、結果的に $P_{O_2}^{g-s}$ が減少する。その結果、 $2\dot{n}_{O_2}$ は増大し、 $\dot{n}_O$ 、 $d(FeO)/dt$ 及び $1.5d(FeO_{1.5})/dt$ 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、酸素のマスバランスの関係から $\dot{n}_O$ 及び $1.5d(FeO_{1.5})/dt$ が低下に転じるものと考えられる。

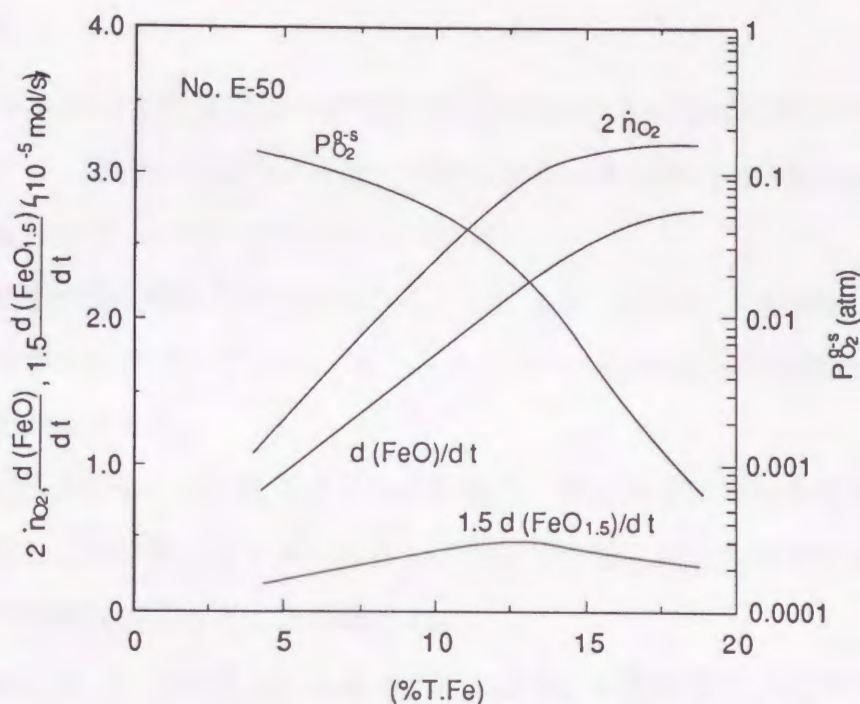


Fig. 4.14 Changes in the transfer rate of oxygen in gas phase, the increasing rates of FeO and FeO_{1.5} in slag and the oxygen partial pressure at gas-slag interface with (%T.Fe).

4.4.4 律速段階

解析において、スラゲー金属界面での酸素濃度と金属バルク中の酸素濃度は反応中ほぼ一致しており、金属中の物質移動過程は律速段階とは成り得ないと考えられる。よって、ガスからスラグを介しての金属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.4.12に示したように(%T.Fe)が高くなると、 $P_{O_2}^{g-s}$ 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わかる。したがって、(%T.Fe)が高くなると、ガス中の物質移動過程が金属への酸素の移行速度に強く影響してくると思われる。

4.5 結言

スラグーメタル間平衡状態及び非平衡状態からスラグ表面に酸化性ガスを吹き付けることにより、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き付けることにより、 $[\%O]$ 及び $(\%FeO)$ 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、スラグー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。

第5章 酸化性ガスによる溶銅中不純物の酸化除去速度

5.1 緒言

ガースラグーメタル間の反応及び物質移動過程は多くの金属製錬プロセスでよく見られる現象であり、その速度論的解明は重要である。前章までは鉄鋼製錬反応の速度解析を行ってきたが、構築された反応モデルが他の分野での速度解析にも有効であることを示す例として溶銅中の不純物の酸化除去反応を取り上げる。

製銅の乾式精錬は、銅精鉱中のFeSを優先的に酸化し、溶剤として加えたSiO₂と結合させてスラグとして分離し、Cu₂Sを硫化物融体のマット中に濃縮するマット溶錬と、その後、転炉において熔融マット中のFeを完全に酸化してスラグとして除き、これによって生じた白かわを酸化して粗銅を得る転炉精錬により成っている⁶³⁾。この粗銅を電気分解することにより高純度の銅が得られる。しかし、近年、不純物の少ない良質の銅精鉱は減少する傾向にあり、銅製錬における不純物の挙動とその除去がますます問題になってきている。そのため、スラグー溶銅間の不純物の平衡分配値の測定³⁸⁾⁻⁴⁶⁾、フラックスなどによる酸化還元法⁴⁷⁾⁻⁵¹⁾や真空蒸発法など⁵²⁾⁻⁵⁴⁾乾式精錬に基づいて溶銅中不純物の除去方法の研究がなされてきた。

一方で、原料としての銅スクラップの利用は拡大傾向にある。スクラップから銅を得る場合、重要なのは不純物の除去である。不純物元素を多く含む銅スクラップは「山送り」と呼ばれ、製銅所に送られて、再度精製炉や転炉に装入され、精製工程を経て電気銅地金として再生されるのが一般的であるが、伸銅製品の製造時には銅原料の再溶解が不可欠である。したがって、伸銅製品の製造時に銅スクラップを直接溶解原料として用いるプロセスの開発が、省エネルギーひいては環境保護の観点から望まれているが、その際の問題点の一つが不純物の混入である。このプロセスにおいて、銅スクラップの溶解は大気中でなされ、また、銅は比較的貴な金属であるので多くの不純物に対し酸化除去が有効であると考えられる。しかし、溶銅中不純物の酸化除去に関する系統だった研究は非常に少なく、特に、速度論的な検討はほとんどなされていない。そのため、酸化性ガスによる溶銅中不純物の酸化速度を調べ、反応機構の解明に向けて製鋼反応用に構築した反応解析モデルを適用することが乾式精錬を用いた銅

製錬プロセスの可能性を知る上で必要であると考えられる。

そこで、本研究では、スクラップ中の主たる不純物元素であるSn, Zn, Pbを溶銅中に添加し、酸化性ガスの吹き付けによる不純物元素の酸化速度の測定を行った。また、酸化速度に及ぼす不純物元素濃度、ガス流量、温度の影響について調べ、銅スクラップの乾式酸化精錬の可能性について考察するため、得られた結果を基に速度論的反応モデルの構築を試み、速度解析を行い、反応機構の検討を行った。

5.2 実験方法

用いた実験装置は第4章に示したものと同様である。実験方法を以下に示す。まず、表面の酸化物を除去した約200gの銅をアルミナ製タンマン管（内径34mm）に入れ、炉内に設置し、アルゴン雰囲気中で加熱溶解した。所定温度に保持した後、亜鉛、錫、鉛を所定量ずつ溶銅中に添加し溶解させた。浴をシリカチューブで十分攪拌してから初期メタル分析用試料をシリカチューブで吸引採取した。次に、アルゴンガスを止めて、アルミナ管（内径4mm）を用いて所定流量で空気を溶銅浴表面に吹き付けた。なお、アルミナ管の先端とスラグ浴面との距離は55mmとした。この時を反応開始時間として以後、所定の時間間隔でメタル分析用試料を採取した。実験終了後、るつぽを取り出して空冷し、スラグが多量に生成しているものについては得られた試料をメタル層とスラグ層の二層に分かれていると思われる部分で切り離しスラグを採取し、重量を測定した。採取したメタル試料については、原子吸光光度法でZn, Sn, Pbについて分析、不活性ガス融解非分散赤外線吸収法で酸素分析を行ない、スラグ試料については、原子吸光光度法でZn, Sn, Pb, Cu, Alについて分析を行った。

5.3 実験結果及び考察

Table 5.1 に実験条件、生成した最終スラグ重量、及び初期と最終のメタル組成を示す。なお、空気吹き付け流量が $300\text{cm}^3/\text{min}$ の場合では、スラグはメタル表面に薄く生成するものの、採取できるほどではなかった。

Table 5.1 Experimental conditions, final slag weight and initial and final compositions of metals.

Run No.	Temp. (°C)	Flow rate of air (cm ³ /min)	Reaction time (s)	Final slag weight (g)	Initial metal				Final metal			
					[%Zn]	[%Sn]	[%Pb]	[%O]	[%Zn]	[%Sn]	[%Pb]	[%O]
Cu-1	1200	300	7202	*	0.859	0.898	0.951	0.022	0.020	0.038	0.827	0.256
Cu-2	1200	600	5405	50.2	0.912	0.509	0.989	0.020	0.012	0.002	0.530	0.998
Cu-3	1200	1000	5087	67.0	0.837	0.612	0.929	0.011	0.014	0.041	0.149	1.620
Cu-4	1200	300	7198	*	-	-	0.959	0.028	-	-	0.910	0.432
Cu-5	1200	600	7194	44.5	-	-	0.942	0.020	-	-	0.782	0.850
Cu-6	1200	1000	7186	88.0	-	-	0.750	0.032	-	-	0.218	1.930
Cu-7	1300	300	7194	*	0.810	0.728	0.850	0.011	0.139	0.096	0.750	0.831
Cu-8	1400	300	7202	*	0.821	0.512	1.081	0.026	0.251	0.190	0.678	0.429
Cu-9	1200	300	7229	*	0.139	0.169	0.112	0.023	0.078	0.034	0.110	0.141

* The slag weight could not be determined owing to low slag formation.

不純物の酸化挙動の一例としてFig.5.1にNo.Cu-1の銅中の不純物の濃度変化, 及び酸素濃度変化を示す. 実験温度は1200°Cで, 空気吹き付け流量は300cm³/minである. 図より, メタル中のZnとSnは空気吹き付け開始直後から酸化除去が始まり, その速度はZnの方が若干速いことがわかる. Pbについては, 分析値のばらつきがやや大きい, 及び

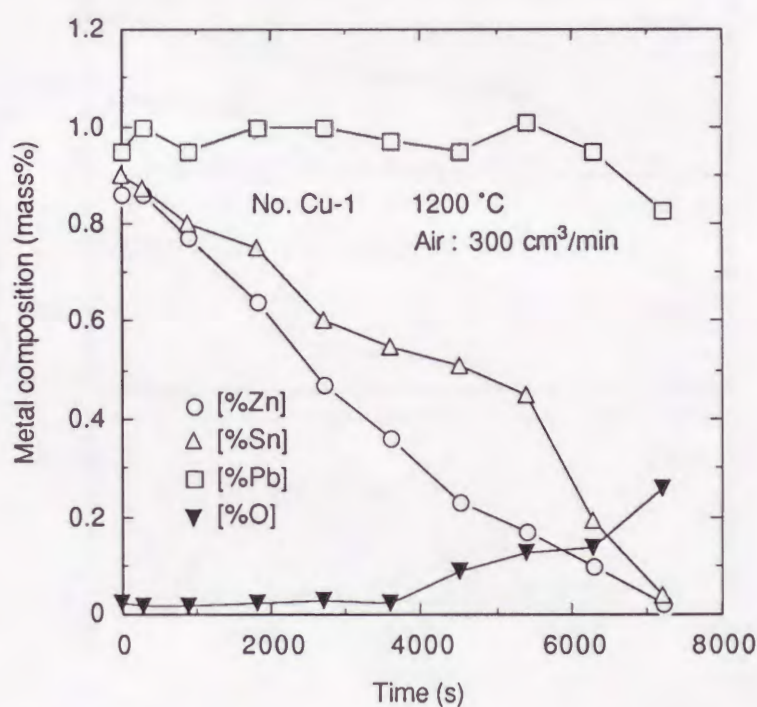


Fig. 5.1 Change in the composition of metal with reaction time (No.Cu-1).

空気吹き付け開始後6000秒付近まではほぼ一定値であるが、6000秒付近後、つまり、 Zn と Sn 濃度がある程度減少し、 Q が上昇し始めてから、少し減少していた。また、不純物として Fe を添加した実験も行ったが、 Fe は酸素との親和力が大きいので、空気を吹き付ける前、つまり、溶銅中に添加した時点で、溶銅中の Q により酸化されほとんど除去されていた。

溶銅中の初期 Zn 、 Sn 、 Pb 濃度が約1mass%で、空気吹き付け流量を $300\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $600\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $1000\text{cm}^3/\text{min}$ と変化した場合(No.Cu-1, Cu-2, Cu-3)の Zn 、 Sn 、 Pb 、 Q 濃度変化の比較をFig.5.2に示す。 Zn 、 Sn の酸化除去速度は、空気吹き付け流量が大きくなるほど促進されていることがわかる。このことより、本実験条件下においては、溶

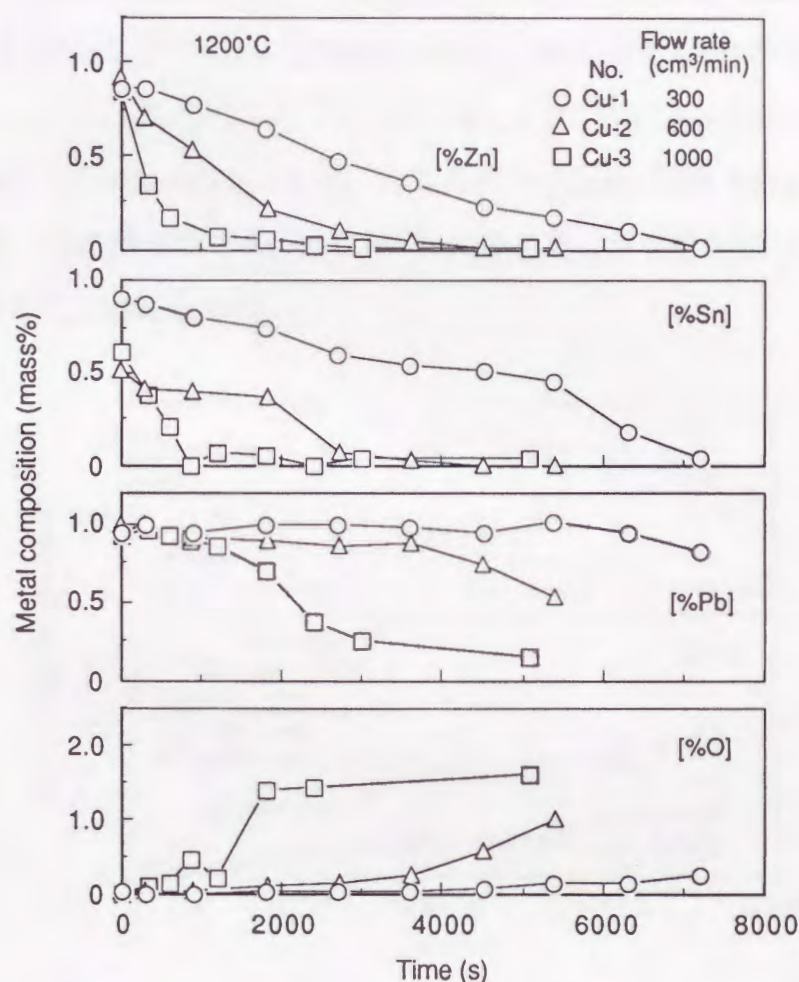


Fig. 5.2 Change in the composition of metal with time for various flow rate of air (Cu-Zn-Sn-Pb-O metal).

銅中不純物の酸化反応速度はガス中の酸素の物質移動過程が律速となり得ることがわかる。Zn, Snについては、濃度が0.1mass%以下になるのに要した時間は共に、流量が300cm³/minの場合は約7000秒、600cm³/minの場合は約3000秒、1000 cm³/minの場合は約1000秒であった。また、Pbについては、流量が増えると酸化除去開始時間は早くなり、その速度は増大していた。また、Pbの酸化除去開始時間は、Qが急激に増加し始めた時間に対応している。つまり、Zn及びSnがある程度酸化除去された後で、ガスから供給された酸素が溶銅中のQ濃度の増加、及びPbの酸化除去に消費されていることを示している。

Fig.5.3に、Pbのみ約1mass%添加した場合の流量の影響について示す。空気吹き付け流量は、それぞれ、300cm³/min、600cm³/min、1000cm³/min (No.Cu-4, Cu-5, Cu-6)である。Fig.5.2に示したCu-Zn-Sn-Pb系と同様に、Pbの酸化除去は流量が大きくなると促進した。しかし、Cu-Zn-Sn-Pb系の方が、Fig.5.3に示すCu-Pb系よりPbの酸化除去は若干速かった。Cu-Zn-Sn-Pb系では、反応初期よりZn及びSnが酸化されスラグが形成されるため、Pbの酸化物である(PbO)が生成されたスラグ中へ吸収されることにより反応が促進したと考えられる。

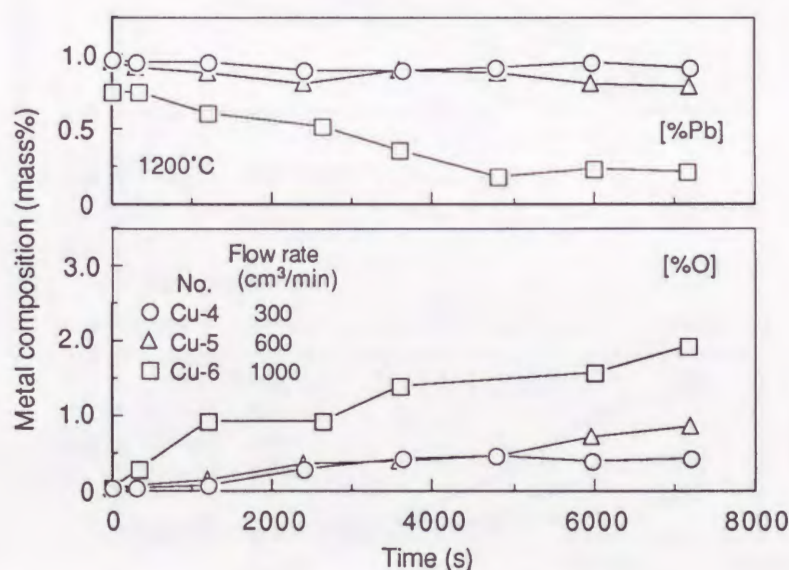


Fig. 5.3 Change in the composition of metal with time for various flow rate of air (Cu-Pb-O metal).

前述のように空気吹き付け流量が $300\text{cm}^3/\text{min}$ では生成したスラグ量は少なく、定量できなかったが、流量が $600\text{cm}^3/\text{min}$ 及び $1000\text{cm}^3/\text{min}$ の場合では、約 $50\sim 90\text{g}$ のスラグが生成しており、その際、流量が増えると生成量も増加した。分析の結果、スラグ中の $\text{CuO}_{0.5}$ の濃度($\%\text{CuO}_{0.5}$)は約 $80\text{mass}\%$ であり、流量が増えると Q 濃度が上昇し、 $\text{CuO}_{0.5}$ が多量に生成することがわかる。これより、流量が増えると不純物の酸化除去は促進するが、 Cu のスラグ中への損失も増加することがわかった。

Fig.5.4に実験温度を $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲で変えた場合 (No.Cu-1, No.Cu-7, No.Cu-8) の Zn , Sn , Pb , Q 濃度の経時変化の比較を示す。 Q については、温度が高いほど濃度の上昇が促進されているが、 Zn , Sn については、(5.21), (5.22)式に示すように、熱力学的平衡関係より Zn , Sn は低温ほど低濃度で安定なため、温度が低いほど低濃度まで

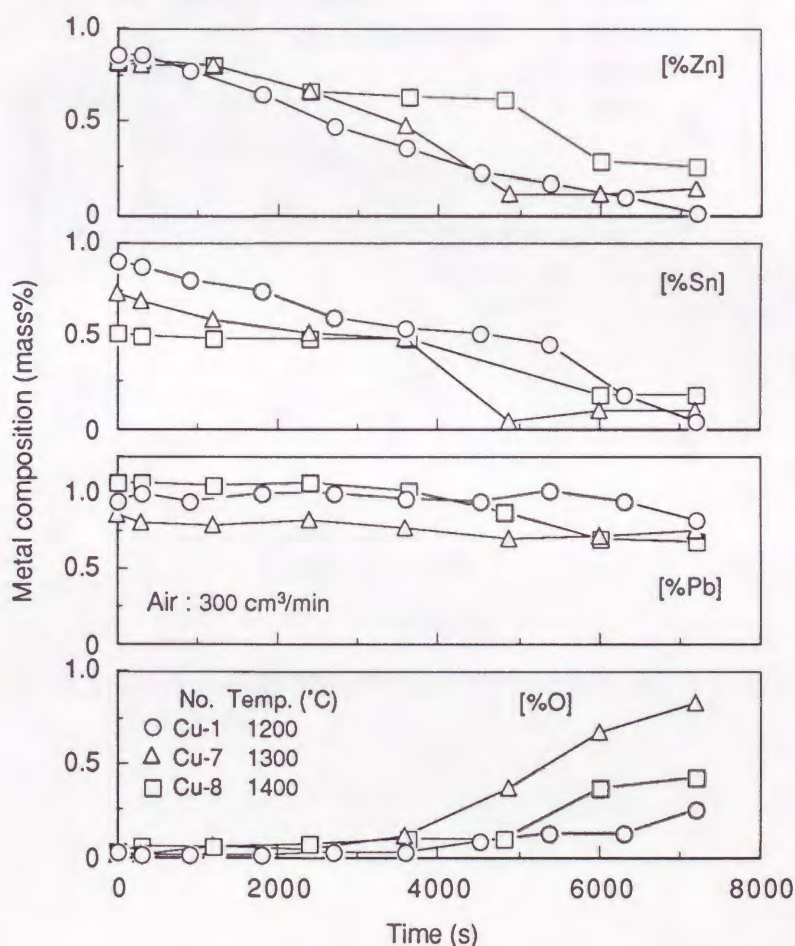


Fig. 5.4 Change in the composition of metal with time for various temperature.

反応が進行していた。これより低温で酸化除去を行うことにより、Q濃度の上昇を抑えながら、ZnとSnを低濃度まで除去できることがわかる。Pbについては、温度が変わっても酸化速度及び最終濃度にそれほど差はみられなかった。

Fig.5.5に、初期Zn、Sn、Pb濃度が0.2mass%以下の場合の実験結果を示している。Znは約0.08mass%、Snは約0.03mass%まで減少していたが、Pbはほとんど酸化除去されなかった。Qの変化挙動については、不純物濃度が約1mass%であるNo.Cu-1の場合と明確な差はなかった。この結果より、Zn及びSn、特にPbを極低濃度まで酸化除去するためには、溶銅表面への空気の吹き付けだけでは不十分であることがわかる。

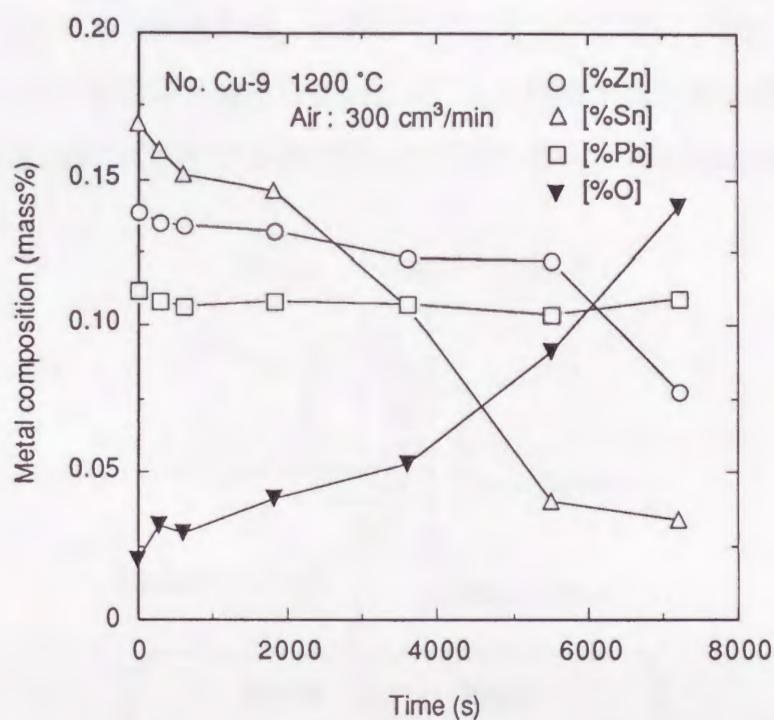
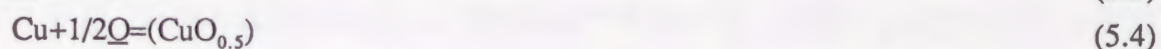
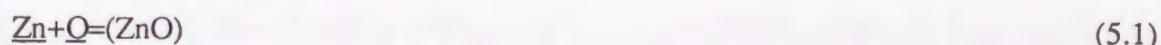


Fig. 5.5 Change in the composition of metal with reaction time (No.Cu-9).

5.4 反応速度の解析

5.4.1 競合反応モデル

分子論的表示を用いると、本実験においては次の5つの反応が関係し合いながら同時に進行すると考えられる。



ここで、反応モデルの構築の際、上記の化学反応速度は速く、反応速度はガス、スラグ及びメタル中の物質移動過程に支配され、反応界面では平衡状態が保たれていると仮定した。Fig.5.6に反応モデルの概略図を示す。なお、本反応系は反応の進行と共に

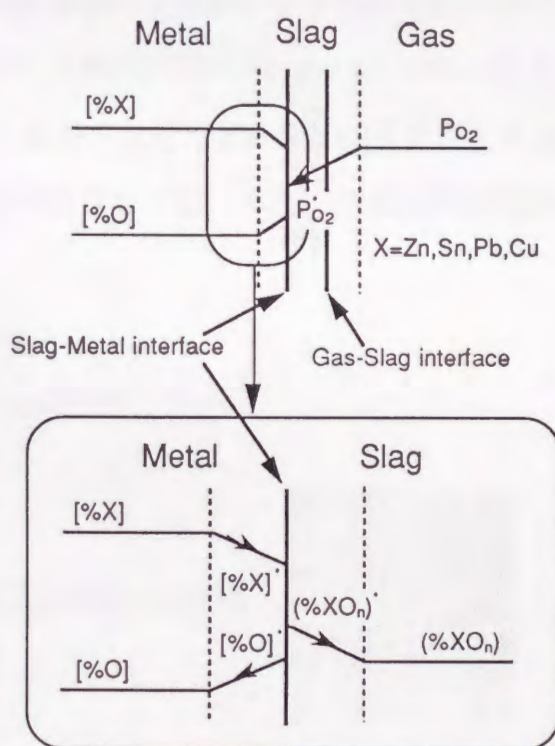


Fig. 5.6 Schematic diagram of reaction model of oxidizing rate of impurities in molten copper by oxidizing gas.

にメタル表面に熔融スラグが生成する複雑な系であるので、モデルの構築の際に、ある程度の簡略化は不可避であった。CuO_{0.5}系スラグと酸化性ガスとの化学反応機構及びCuO_{0.5}系スラグ中の酸素の移行機構は不明であるので、酸化反応により生成したスラグがメタルを覆っている状態でも、酸化性ガスより供給されたO₂は、直接メタルと反応すると仮定した。なお、解析においては、酸化反応の進行によるスラグ量の増加もスラゲーメタル間の反応成分のマスバランスにより計算し考慮した。Fig.5.6の上図はO₂がスラグ相を透過して直接メタル界面に供給される様子を示し、下図はスラゲーメタル界面の両側に境膜を考える二重境膜説¹⁴⁾を用いて、反応によるスラゲーメタル間の各成分の物質移動の様子を示している。

ガスからメタルへの酸素の供給速度 $\dot{n}_{O_2}$ (mol/s)は以下の式で表される。

$$\dot{n}_{O_2} = Ak'_g(P_{O_2} - L_{O_2}^*a_O^*) \quad (5.6)$$

ここで、O₂はスラグ相を透過して直接メタル界面に供給されると仮定したので、 k'_g はガス中酸素のみかけのモル物質移動係数(mol/cm²·atm·s)を表すことになる。Aは反応界面積(cm²)を意味し、解析ではるつぼの断面積をとっている。Pは分圧(atm)、 a_O^* はスラゲーメタル界面の酸素活量を表す。また、各成分の濃度変化は以下の式によって表される。

$$-\frac{d[\%Zn]}{dt} = \frac{Ak_{Zn}}{W_m} \{L_{Zn}^*[\%Zn] - (\%Zn)\} \quad (5.7)$$

$$\frac{1}{k_{Zn}} = \frac{L_{Zn}^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (5.8)$$

$$-\frac{d[\%Sn]}{dt} = \frac{Ak_{Sn}}{W_m} \{L_{Sn}^*[\%Sn] - (\%Sn)\} \quad (5.9)$$

$$\frac{1}{k_{Sn}} = \frac{L_{Sn}^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (5.10)$$

$$-\frac{d[\%Pb]}{dt} = \frac{Ak_{Pb}}{W_m} \{L_{Pb}^*[\%Pb] - (\%Pb)\} \quad (5.11)$$

$$\frac{1}{k_{Pb}} = \frac{L_{Pb}^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (5.12)$$

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{A k_m \rho_m}{W_m} \left\{ [\%O] - \frac{a_O^*}{f_O} \right\} \quad (5.13)$$

$$-\frac{d(\%CuO_{0.5})}{dt} = \frac{A k_s \rho_s}{W_s} \left\{ (\%CuO_{0.5}) - L_{CuO_{0.5}}^* a_O^{*0.5} \right\} \quad (5.14)$$

ここで、 k_i は i ($i=Zn, Sn, Pb$)成分の総括物質移動係数(cm/sec)、 W は重量(g)、 ρ は密度(g/cm)、 L は平衡分配値、 k は物質移動係数(cm/sec)、 f はHenry基準での活量係数を表す。添字の m はメタル、 s はスラグ、 $*$ は界面での量を意味する。

反応界面で平衡が成り立っている場合、各成分の界面濃度は共通の酸素ポテンシャルで支配されるので、反応式の平衡関係から(5.1)~(5.5)式に示す反応の平衡分配値は(5.15)~(5.19)式で与えられる。

$$L_{Zn}^* = \frac{(\%Zn)^*}{[\%Zn]^*} = B_{Zn} a_O^* \quad (5.15)$$

$$L_{Sn}^* = \frac{(\%Sn)^*}{[\%Sn]^*} = B_{Sn} a_O^{*2} \quad (5.16)$$

$$L_{Pb}^* = \frac{(\%Pb)^*}{[\%Pb]^*} = B_{Pb} a_O^* \quad (5.17)$$

$$L_{CuO_{0.5}}^* = \frac{(\%CuO_{0.5})^*}{a_O^{*0.5}} \quad (5.18)$$

$$L_O^* = \frac{P_{O_2}^*}{a_O^{*2}} \quad (5.19)$$

ここで、 B は見かけの平衡定数を表す。

スラゲーメタル反応界面では酸素の蓄積がないので、酸素の供給と消費の釣り合いから、(5.6)~(5.14)式で表される酸素供給速度及び濃度変化式の間には以下のような酸素のマスバランスの関係式が成り立つ。

$$\begin{aligned} & \frac{W_m}{100M_{Zn}} \frac{d[\%Zn]}{dt} + \frac{2W_m}{100M_{Sn}} \frac{d[\%Sn]}{dt} + \frac{W_m}{100M_{Pb}} \frac{d[\%Pb]}{dt} + 2\dot{n}_{O_2} \\ &= \frac{W_m}{100M_O} \frac{d[\%O]}{dt} + \frac{0.5W_s}{100M_{CuO_{0.5}}} \frac{d(\%CuO_{0.5})}{dt} \end{aligned} \quad (5.20)$$

ここで、Mは分子量を表す。

(5.20)式において、 $k_m\rho_m$, $k_s\rho_s$, k'_g , B_{Zn} , B_{Sn} , B_{Pb} , $L_{CuO_{0.5}}^*$, L_O^* の値が与えられれば、スラグ、メタル組成に対応する反応界面での酸素活量の値が計算される。この値を各成分の濃度変化を表す(5.7)~(5.14)式に代入することによって、各成分の微小時間 dt での濃度変化が計算される。計算では、 k'_g , B_{Zn} , B_{Sn} , B_{Pb} , $L_{CuO_{0.5}}^*$ をパラメーターとし、従来の研究結果を参考にして種々の値を変えて各成分の濃度変化を計算する試行錯誤法によりそれらの値を決定した。なお、計算の簡略化のためにパラメーターの値は反応中は変化しないものとした。 L_O^* の値は後述する(5.30)式から計算される値を直接使用した。 $k_m\rho_m$ の値は、溶銅中の物質移動係数のデータが不十分であるので、溶鉄中の酸素の物質移動係数のデータ⁵⁶⁾、溶銅中及び溶鉄中の酸素の拡散係数⁶⁴⁾、溶銅及び溶鉄の密度⁶⁴⁾から、溶銅中の $k_m\rho_m$ の値を $0.1\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$ と推定し、その値を解析に用いた。 $k_s\rho_s$ の値は $\text{CuO}_{0.5}$ 系スラグのデータがないので、既存のデータ中で粘度値が最も低い $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系スラグでの値⁵⁵⁾を参考にして $0.01\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$ とし、この値を解析に用いた。Table 5.2に上述の方法により得られたパラメーターの値を示す。

Table 5.2 Calculated values of parameters.

Run No.	$k_g \times 10^6$ (mol/cm ² ·atm·s)	B_{Zn}	B_{Sn}	B_{Pb}	$L_{CuO_{0.5}}^*$
Cu-1	3.5	1,000	3,000	10	100
Cu-2	9.0	1,000	1,500	10	100
Cu-3	30.0	1,000	1,500	10	80
Cu-4	2.5	-	-	10	100
Cu-5	3.5	-	-	20	100
Cu-6	30.0	-	-	10	90
Cu-7	4.0	500	3,000	10	60
Cu-8	3.5	150	1,000	40	100
Cu-9	1.5	700	4,000	10	220

5.4.2 パラメーターの検討

パラメーターBと実験条件の関係を見ると、高温の場合、若干 B_{Zn} , B_{Sn} は低下しているが、その他の点については明確な差は見られない。また、Fig.5.7~5.15中に実線で各解析結果を示してある。解析結果は多少ばらつきはあるが、実験で得られた濃度変化挙動を良く表しており、構築したモデルが有効であることがわかる。

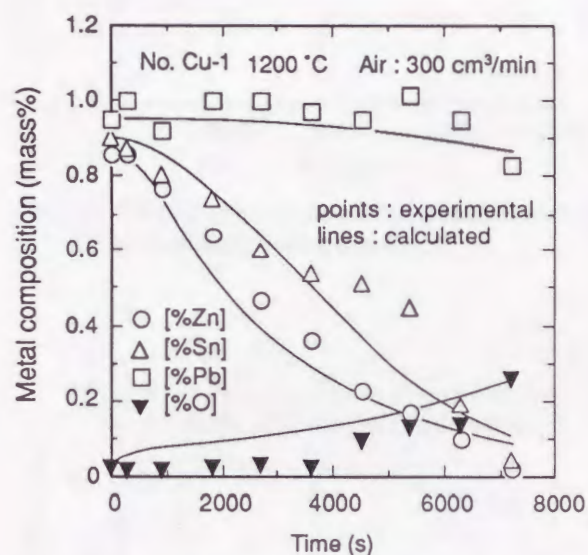


Fig. 5.7 Calculated and experimental results of change in metal composition (No.Cu-1).

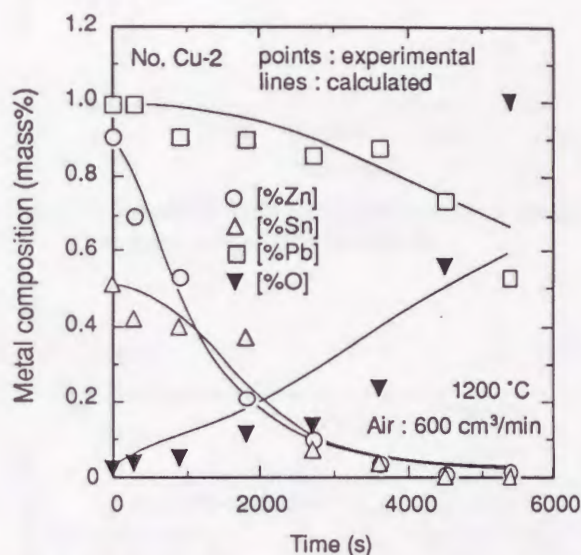


Fig. 5.8 Calculated and experimental results of change in metal composition (No.Cu-2).

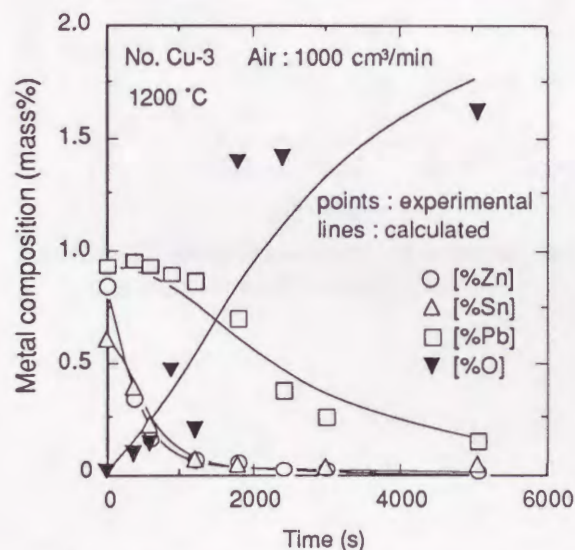


Fig. 5.9 Calculated and experimental results of change in metal composition (No.Cu-3).

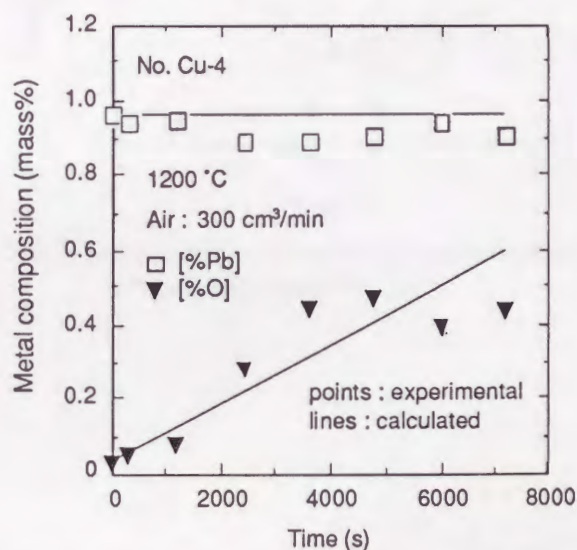


Fig. 5.10 Calculated and experimental results of change in metal composition (No.Cu-4).

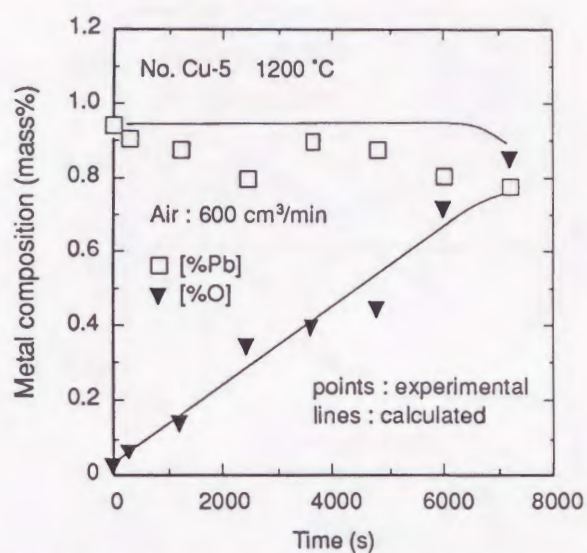


Fig. 5.11 Calculated and experimental results of change in metal composition (No.Cu-5).

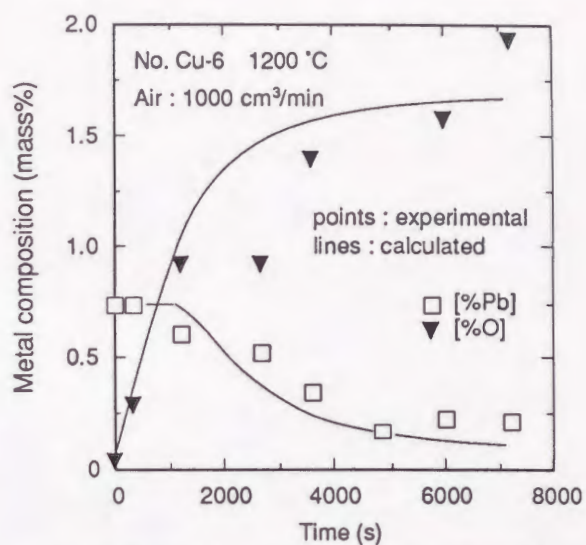


Fig. 5.12 Calculated and experimental results of change in metal composition (No.Cu-6).

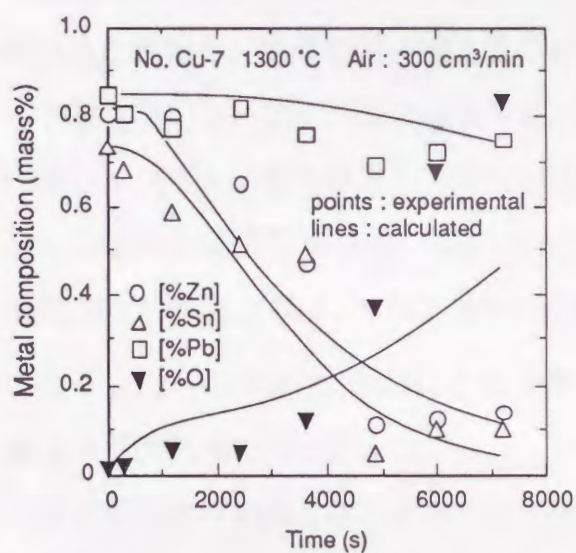


Fig. 5.13 Calculated and experimental results of change in metal composition (No.Cu-7).

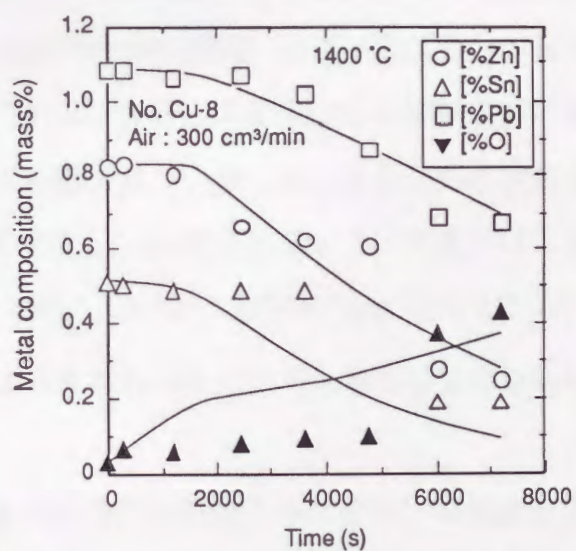


Fig. 5.14 Calculated and experimental results of change in metal composition (No.Cu-8).

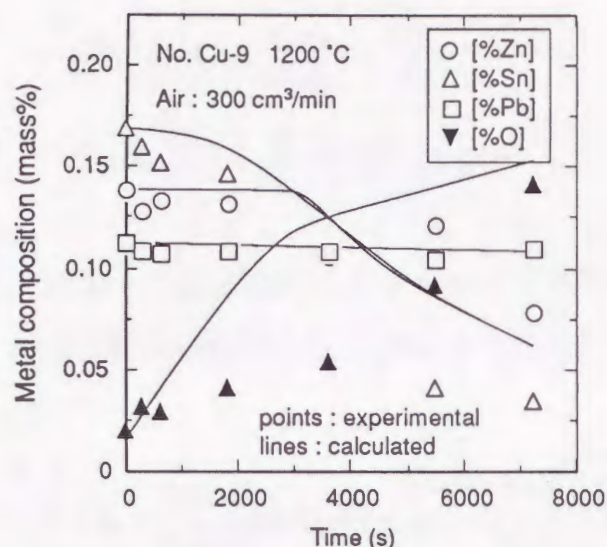


Fig. 5.15 Calculated and experimental results of change in metal composition (No.Cu-9).

斎藤ら⁶¹⁾は円柱軸対称のるつぼ内の液体にガスを吹き付けた時のガス中の物質移動係数を測定し、結果をガス導入管出口と液面間の相対距離、レイノルズ数、シュミット数及びシャーウッド数の関係でまとめている。斎藤らの結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⁶²⁾、るつぼ内径及び気体定数よりモル物質移動係数($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s}$)を計算すると、1200°Cにおいて、吹き付けガス流量 $300\text{cm}^3/\text{min}$ では 5.1×10^{-6} 、 $600\text{cm}^3/\text{min}$ では 1.1×10^{-5} 、 $1000\text{cm}^3/\text{min}$ では 2.2×10^{-5} となる。これらの値は、Table 5.2 に示すガス中酸素のみかけのモル物質移動係数 k'_g の値とほぼ同程度であった。

速度解析より決定したパラメーターBの値の妥当性を検討するために、各反応の熱力学的平衡値からBの値を計算する。(5.1)~(5.5)式に示すそれぞれの反応の平衡定数を以下に示す。

$$\log K_{\text{Zn}} = \log \frac{a_{\text{ZnO}}}{a_{\text{Zn}}a_{\text{O}}} = \frac{12755}{T} - 6.62^{62)} \quad (5.21)$$

$$\log K_{\text{Sn}} = \log \frac{a_{\text{SnO}_2}}{a_{\text{Sn}}a_{\text{O}}^2} = \frac{19648}{T} - 11.44^{62)} \quad (5.22)$$

$$\log K_{\text{Pb}} = \log \frac{a_{\text{PbO}}}{a_{\text{Pb}}a_{\text{O}}} = \frac{7617}{T} - 6.15^{62)} \quad (5.23)$$

$$\log K_{Cu} = \log \frac{a_{CuO_{0.5}}}{a_{Cu}a_O^{0.5}} = \frac{842}{T} - 0.5462 \quad (5.24)$$

$$\log K_{O_2} = \log \frac{a_O^2}{P_{O_2}} = \frac{8916}{T} - 1.9462 \quad (5.25)$$

(5.21)~(5.25)式に示した平衡関係式を用いると、スラグーメタル界面での各成分の平衡分配値は(5.26)~(5.30)式のように表される。

$$L_{Zn}^* = \frac{(\%Zn)^*}{[\%Zn]^*} = B_{Zn}a_O^* = \frac{K_{Zn}f_{Zn}M_{Zn}\Sigma \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{ZnO}}a_O^* \quad (5.26)$$

$$L_{Sn}^* = \frac{(\%Sn)^*}{[\%Sn]^*} = B_{Sn}a_O^{*2} = \frac{K_{Sn}f_{Sn}M_{Sn}\Sigma \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{SnO}}a_O^{*2} \quad (5.27)$$

$$L_{Pb}^* = \frac{(\%Pb)^*}{[\%Pb]^*} = B_{Pb}a_O^* = \frac{K_{Pb}f_{Pb}M_{Pb}\Sigma \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{PbO}}a_O^* \quad (5.28)$$

$$L_{CuO_{0.5}}^* = \frac{K_{Cu}a_{Cu}M_{Cu}\Sigma \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{CuO_{0.5}}} \quad (5.29)$$

$$L_O^* = \frac{P_{O_2}^*}{a_O^{*2}} = \frac{1}{K_{O_2}} \quad (5.30)$$

ここで、 γ は Raoult 基準の活量係数を表す。(5.26)~(5.28)式よりみかけの平衡定数 B_{Zn} , B_{Sn} , B_{Pb} は、それぞれ、(5.31)~(5.33)式で表される。

$$B_{Zn} = \frac{K_{Zn}f_{Zn}M_{Zn}\Sigma \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{ZnO}} \quad (5.31)$$

$$B_{Sn} = \frac{K_{Sn}f_{Sn}M_{Sn}\Sigma \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{SnO}} \quad (5.32)$$

$$B_{Pb} = \frac{K_{Pb}f_{Pb}M_{Pb}\Sigma \frac{(\%M)}{M_M}}{\gamma_{PbO}} \quad (5.33)$$

大隅⁹⁾は $\text{CuO}_{0.5}$ 系スラグと溶銅間の Zn, Sn, Pb の平衡分配値を 1200°C で測定し, $\text{CuO}_{0.5}$ -15.7mass% Al_2O_3 -1mass% B_2O_3 系スラグにおいて, $\gamma_{\text{ZnO}}=21$, $\gamma_{\text{SnO}_2}=61$, $\gamma_{\text{PbO}}=0.7$ という結果を得ている. また, Takeda ら⁴²⁾は Fe_1O -25mass% CaO 系スラグと溶銅間の Zn, Sn, Pb の平衡分配値を 1250°C で測定し, $\gamma_{\text{ZnO}}=3\sim 6$, $\gamma_{\text{SnO}_2}=2.4$, $\gamma_{\text{PbO}}=3.2$ という結果を得ている. これらの活量係数及び熱力学的データを用いて(5.31)~(5.33)式から求めた B_{Zn} , B_{Sb} , B_{Pb} の対数と, Table 5.2 に示す速度解析より得られたパラメーター B_{Zn} , B_{Sb} , B_{Pb} の対数の比較を Fig5.16 に示す. 熱力学的データによる B_{Zn} , B_{Sb} , B_{Pb}

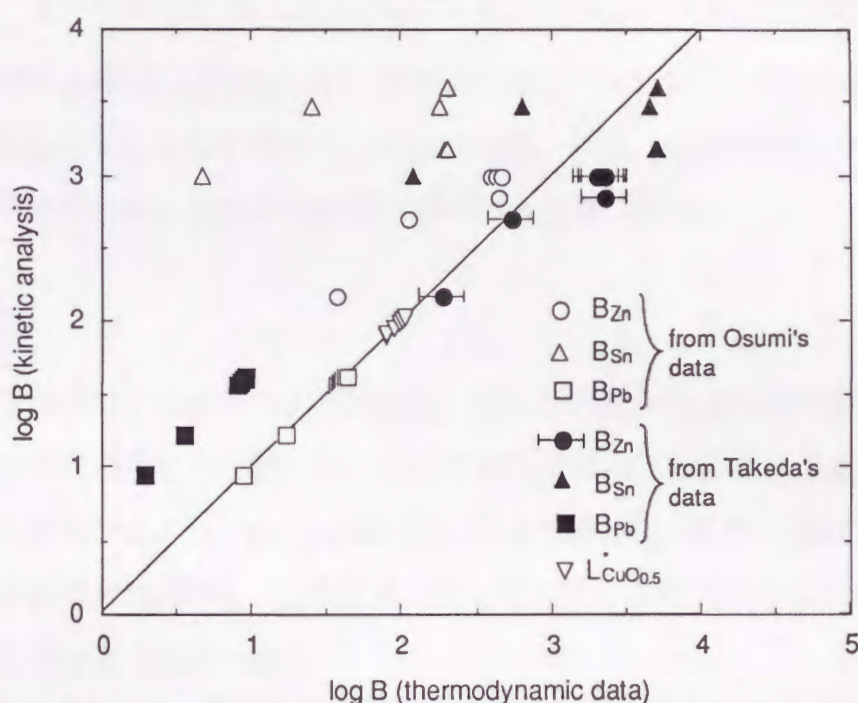


Fig. 5.16 Comparison of B and $L_{\text{CuO}_{0.5}}^*$ calculated from the thermodynamic data with those obtained from kinetic analysis of experimental results.

の計算の際には, 本研究で取り扱う不純物の濃度が 0.1mass%以下と低いので, $f_{\text{Zn}}=f_{\text{Sb}}=f_{\text{Pb}}=1$ として計算を行っている. また, 同図中に(5.29)式から熱力学的データを用いて求めた $L_{\text{CuO}_{0.5}}^*$ の対数と速度解析より得られたパラメーター $L_{\text{CuO}_{0.5}}^*$ の対数の比較も示している. なお, 熱力学的データによる $L_{\text{CuO}_{0.5}}^*$ の計算の際には, 生成するスラグの(% $\text{CuO}_{0.5}$)が約 80mass%と非常に高濃度であったので, $\gamma_{\text{CuO}_{0.5}}=1$ とした. $\Sigma(\%M)/M_M$

の値は、解析において、スラグーメタル間の各成分のマスバランスより計算される最終スラグ組成を用いて求めている。なお、最終スラグ組成の分析値と計算値はほぼ同じであった。

Fig.5.16を見ると、Takedaらの活量係数は $\text{Fe}_1\text{O}-25\text{mass}\%\text{CaO}$ 系スラグで得られたものであり、本反応系で生成したスラグと組成が異なるが、Takedaらの活量係数と熱力学的関係式から計算した B_{Zn} 、 B_{Sn} 、 B_{Pb} の値は、 B_{Pb} がパラメーターより少し低いが、 B_{Zn} と B_{Sn} はパラメータと比較的近い値であった。大隅⁹⁾の活量係数と熱力学的関係式から計算した B_{Zn} 、 B_{Sn} 、 B_{Pb} については、 B_{Pb} はパラメータと良く一致しているが、 B_{Sn} は、パラメーターよりもかなり低い値であることがわかる。パラメーター $L_{\text{CuO}_{0.5}}^*$ の値は熱力学的データによる $L_{\text{CuO}_{0.5}}^*$ の値と良く一致していた。パラメータの熱力学的妥当性などの速度論的検討をより深く進めていくためには、今後、活量係数などのスラグー溶銅間の熱力学的データの更なる蓄積が必要であると思われる。

5.5 結言

空気の吹き付けによる溶銅中の不純物Zn、Sn、Pbの酸化除去速度を測定し、反応モデルの構築を行い速度解析を行った。得られた結果は以下の通りである。

- 1) 空気の吹き付けにより、 $\underline{\text{Zn}}$ 、 $\underline{\text{Sn}}$ は反応初期より酸化除去され、 $\underline{\text{Pb}}$ については、 $\underline{\text{Zn}}$ 及び $\underline{\text{Sn}}$ 濃度がある程度減少し、 $\underline{\text{Q}}$ 濃度が上昇し始めてから酸化除去されたが、除去量は $\underline{\text{Zn}}$ 、 $\underline{\text{Sn}}$ に比べると少なかった。
- 2) 空気の吹き付け流量を大きくすると、 $\underline{\text{Zn}}$ 、 $\underline{\text{Sn}}$ 、 $\underline{\text{Pb}}$ の酸化除去は促進するが、高($\%\text{CuO}_{0.5}$)のスラグが多量に生成するため、スラグ中へのCuの損失が増大した。
- 3) 低温で酸化除去を行うことにより、 $\underline{\text{Q}}$ 濃度の上昇を抑えながら、 $\underline{\text{Zn}}$ と $\underline{\text{Sn}}$ を低濃度まで除去できることがわかった。
- 4) $\underline{\text{Zn}}$ 及び $\underline{\text{Sn}}$ 、特に $\underline{\text{Pb}}$ を極低濃度まで酸化除去するためには、溶銅表面への空気の吹き付けだけでは不十分であることがわかった。
- 5) 構築した反応モデルを用いた解析により、実験結果を合理的に説明でき、モデルは本反応系に対して有効であることがわかった。

第6章 総括

金属精製工程の更なる合理化や製品の高品質化及び高純度化の要求に伴う不純物のより十分な除去, 所定成分の微調整などの多岐にわたる技術的な問題を解決するためには, 関連する反応についての熱力学的データだけでなく, 反応速度及び反応機構などの基礎的資料が必要となってくる. しかしながら, 鉄鋼精錬のような高温の多成分, 多相系の反応の場合, 複数の反応が並列して起こり, 互いに影響を及ぼし合って全体の反応が進行するため非常に複雑であり, その速度解析においては多成分が関与する競合反応として取り扱う必要がある. そこで, 本研究では, 様々な条件下での金属精錬反応(スラグ-メタル間, ガス-スラグ-メタル間)における競合反応速度を測定し, 構築した反応モデルに基づいて速度解析を行い, 反応機構や速度論的パラメーターの値などについて検討を行った.

第1章では, 金属精錬反応(スラグ-メタル間, ガス-スラグ-メタル間)に関する従来の研究状況について, 平衡論的結果も含めて概説し, 本研究の目的を述べた.

第2章では, 溶銑予備処理過程においてスラグ中の MnO の還元反応を利用することによりマンガン合金鉄の使用量の節減が求められていることから, MnO 含有スラグによる高炭素濃度溶鉄の同時脱炭, 脱りん, 脱けい, 脱硫及び(MnO)の還元反応速度を調べ, 競合反応モデルによる速度解析を試み, 反応機構の検討を行った. 得られた結果を以下に示す.

- 1) (FeO)は(MnO)より酸化力が強く, スラグ-メタル界面の酸素活量が高くなるため, MnO 含有スラグより FeO 含有スラグの方が脱炭, 脱りん及び脱けい反応が促進された.
- 2) (MnO)は酸化剤であると同時に効果的な脱硫剤であることが知られた.
- 3) メタル中の Si により, (MnO)の還元反応は促進されたが, 脱りん反応は抑制された.
- 4) 速度解析から得られた P , S の見かけの平衡定数 B_p , B_s は, $(\% \text{MnO} + \% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2)$ 比が大きいと増大した.
- 5) 構築した競合反応モデルによりスラグ-メタル間の各反応挙動を合理的に説明で

きた。

6) 競合反応モデルによる速度解析より, MnO 含有スラグを用いた場合では, 脱けい反応はメタル側境膜内の物質移動律速, また, 脱りん反応はスラグ側境膜内の物質移動過程でほぼ律速, 脱硫反応はスラグ及びメタル側境膜内の混合物質移動律速, (MnO) の還元反応はメタル側境膜内の物質移動過程でほぼ律速されると推定された。

第3章では, FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃系合成スラグ及び試薬の純 FeO による高炭素濃度溶鉄の脱けい反応速度, 転炉スラグの再利用による溶鉄予備脱けい処理を想定して, 実操業後の転炉スラグによる高炭素濃度溶鉄の同時脱けい, 脱りん, 脱硫及び MnO の還元反応速度を測定し, 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) FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグを用いた場合では, (%FeO)₀ 及び [%Si]₀ が高いほど, 脱けい反応は促進されていた。また, 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, 最終の [%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, FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグや転炉スラグを用いた場合に比べてかなり速くなっていた。また, 純 FeO の添加量が多い場合では脱けい反応終了後, 大幅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高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するが, 脱りん及び脱硫反応はわずかしかな進行しなかった。また, (MnO) の還元反応は, [%Si]₀ が高いほど促進されていた。

4) 本実験条件下においては, 脱けい反応の見かけの速度係数 k'_{Si} は, (%FeO)₀ 及び温度が高いほど, また, [%Si]₀ が低いほど大きくなっていた。また, スラグ添加量が多いとわずかに k'_{Si} は大きくなっていた。

5) 脱けい反応は, [%C] に対する平衡 [%Si] よりも濃度がかなり低いにも関わらず, 脱炭反応よりも優先的にかつ大幅に進行していた。その後, [%Si] が 0.1mass% 前後まで低下すると, 脱けい反応速度は低下し, 脱炭反応が優先的に進行していた。

6) 脱けい反応速度はメタル側境膜内及びスラグ側境膜内の混合物質移動律速ではあるが, 反応初期に限ってみれば, スラグ側境膜内の物質移動, 特に (FeO) の物質移動に

よってほぼ律速されると推測された。

第4章では、製鋼プロセスに用いられるほとんどの容器内は酸化性ガス、スラグ及び溶鉄の三相が共存した状態にあるので、スラゲーメタル間平衡状態及び非平衡状態からスラグ表面に酸化性ガスを吹き付けることにより、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き付けることにより、 $[\%O]$ 及び $(\%FeO)$ 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、スラゲー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。

第5章では、第2, 3, 4章で示したように鉄鋼精錬反応において有効性が認められた競合反応モデルの他分野への適用性を検討した。銅スクラップを大気中で直接溶解原料として用いるプロセスの開発が省エネルギーひいては環境保護の観点から望まれていることから、空気の吹き付けによる溶銅中の不純物 Zn , Sn , Pb の酸化除去速度を測定し、反応モデルの構築を行い速度解析を行った。得られた結果を以下に示す。

1) 空気の吹き付けにより、 Zn , Sn は反応初期より酸化除去され、 Pb については、 Zn 及び Sn 濃度がある程度減少し、 O 濃度が上昇し始めてから酸化除去されたが、除去量は Zn , Sn に比べると少なかった。

2) 空気の吹き付け流量を大きくすると、 Zn , Sn , Pb の酸化除去は促進するが、高 $(\%CuO_{0.5})$ のスラグが多量に生成するため、スラグ中への Cu の損失が増大した。

3) 温度が低いと、スラゲーメタル間の Zn 及び Sn の平衡分配値が大きくなるため、それらの最終濃度は低くなった。

4) Zn 及び Sn 、特に Pb を極低濃度まで酸化除去するためには、溶銅表面への空気の吹き付けだけでは不十分であることがわかった。

5) 構築した反応モデルを用いた解析により、実験結果を合理的に説明でき、モデルは本反応系に対して有効であることがわかった。

以上、様々な条件下での金属精錬反応（スラグーメタル間、ガースラグーメタル間）における競合反応速度を測定し、構築した反応モデルに基づいて速度解析を行った。その結果、構築したモデルにより、複雑な競合反応機構を合理的に説明することができた。しかし、今後、競合反応モデルの反応シミュレーターとしての発展のためには、見かけの平衡定数などのパラメーターの熱力学的平衡値からの推定、物質移動係数と浴内の攪拌や流動条件の関係の詳細な解明などが必要であると考えられる。また、溶鉄予備処理において不可避なCの酸化反応はスラグー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、律速段階などの未解明の点が多く残されていることから、その脱炭反応機構を明らかにし、競合反応モデルへ適用することが必要であると考えられる。更に、実操業におけるスラグ中には種々の固相が生成することが知られており、それら固相の生成や固相と溶鉄との反応を考慮したモデルの開発も必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 第3版鉄鋼便覧 II, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1980), p. 14, 19, 439.
- 2) 花尾方史, 松尾 亨: 鉄と鋼, 83 (1997), p. 779.
- 3) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1313.
- 4) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1727.
- 5) 雀部 実, 地曳正美: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 767.
- 6) M. Sasabe, M. Jibiki: Can. Metall. Q., 22 (1983), p. 29.
- 7) Y. Shiraishi, H. Nagahama and H. Ohta: Can. Metall. Q., 22 (1983), p. 37.
- 8) Y. Sayadyaghoubi, S. Sun and S. Jahanshahi: Metall. Trans. B, 26B (1995), p. 795.
- 9) 大隅研治: 九州大学博士論文, (1995), p. 32.
- 10) 川合保治: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1640.
- 11) S. Ban-ya: ISIJ Int., 33 (1993), p. 2.
- 12) 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, (1985), p. 82, 59.
- 13) J. A. Duffy and M. D. Ingram: J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975), p. 1203.
- 14) 川合保治: 鉄冶金反応速度論, 日刊工業新聞社, 東京, (1973), p. 32, 91.
- 15) 篠崎信也, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 70.
- 16) 篠崎信也, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 72.
- 17) 篠崎信也, 石堂嘉一郎, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 74.
- 18) S. Kitamura, N. Sato and K. Okohira: Trans. ISIJ, 28 (1988), p. 364.
- 19) W. L. Daines and R. D. Pehlke: Metall. Trans., 2 (1971), p. 1203.
- 20) 松尾 亨, 深川 信, 池田隆果: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 1831.
- 21) 金子敏行, 松崎孝文: 鉄と鋼, 79 (1993), p. 472.
- 22) S. Ohguchi, D. G. C. Robertson, B. Deo, P. Grieveson and J. H. E. Jeffes: Ironmaking and Steelmaking, 11 (1984), p. 202.
- 23) 川合保治, 土居定雄, 森 克巳: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 391.
- 24) 土居定雄, 森 克巳, 川合保治, 近藤 明: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1560.
- 25) K. Mori, Y. Fukami and Y. Kawai: Trans. ISIJ, 28 (1988), p. 315.

- 26) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 70(1984), p. 1681.
- 27) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, 76(1990), p. 878.
- 28) 潘 偉, 大谷美智浩, 平沢政広, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 76(1990), p. 1488.
- 29) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 勝田順一郎: 鉄と鋼, 60 (1983), p. 1722.
- 30) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, 74(1988), p. 61.
- 31) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, 76(1990), p. 552.
- 32) 柴田 清, 北村寿宏, 徳永直樹: 鉄と鋼, 76(1990), p. 2011.
- 33) S. K. Tarby and W. O. Philbrook: Trans. TMS-AIME, 239(1967), p. 1005.
- 34) I. D. Sommerville, P. Grieveson and J. Taylor: Ironmaking and Steelmaking, 1(1980), p. 25.
- 35) K. Upadhy, I. D. Sommerville and P. Grieveson: Ironmaking and Steelmaking, 1(1980), p. 33.
- 36) D. G. C. Robertson, B. Deo and S. Ohguchi: Ironmaking and Steelmaking, 11(1984), p. 41.
- 37) 斎藤安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫 編訳: JME 材料科学 金属の高温酸化, 内田老鶴圃, 東京, (1991), p. 36.
- 38) 武田要一, 矢沢 彬: 日本鋳業会誌, 102(1986), p. 311.
- 39) 武田要一, G. Riveros, 朴 龍鎮, 矢沢 彬: 日本鋳業会誌, 102(1986), p. 375.
- 40) G. Riveros, 朴 龍鎮, 武田要一, 矢沢 彬: 日本鋳業会誌, 102(1986), p. 415.
- 41) R. P. Das and G. W. Healy: Metall. Trans. B, 7B(1976), p. 529.
- 42) Y. Takeda, S. Ishiwata and A. Yazawa: Trans. Japan Inst. Metals, 24(1983), p. 518.
- 43) Y. Takeda: Materials Trans., JIM, 34(1993), p. 937.
- 44) 渡辺堅治, G. H. Kaiura, 矢沢 彬: 日本鋳業会誌, 97(1981), p. 957.
- 45) 矢沢 彬, 老田正道, 西川裕次: 日本鋳業会誌, 98(1982), p. 963.
- 46) 鹿島 勝, 西川裕次, 江口元徳, 矢沢 彬: 日本鋳業会誌, 96(1980), p. 907.
- 47) 中村 崇, 野口文男, 植田安昭, 日下部 武: 日本鋳業会誌, 100(1984), p. 675.
- 48) 酒井哲郎, 中村 崇, 野口文男, 植田安昭: 日本鋳業会誌, 103(1987), p. 455.
- 49) J. E. Stolarczyk, A. Cibula, P. Gregory and R. W. Ruddle: J. Inst. Metals, 86(1957-58),

p. 49.

- 5 0) J. E. Stolarczyk and R. W. Ruddle: *J. Inst. Metals*, 86(1957-58), p. 59.
- 5 1) P. Goyal, N. J. Themelis and W. A. Zanchuk: *J. Metals*, Dec.(1982), p. 22.
- 5 2) 山内睦文, 亀谷 博: *日本鋳業会誌*, 89(1973), p. 45.
- 5 3) 大石敏雄, 西 隆之, 近藤康裕, 小野勝敏: *日本金属学会誌*, 53(1989), p. 593.
- 5 4) R. Harris, R. J. McClincy and E. F. Riebling: *Can. Metall. Q.*, 26(1987), p. 1.
- 5 5) Y. Kawai, R. Nakao and K. Mori: *Trans. ISIJ*, 24(1984), p. 315.
- 5 6) 森 克巳, 日和佐章一, 川合保治: *日本金属学会誌*, 44(1980), p. 1282.
- 5 7) 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), p. 49, 255.
- 5 8) A. Sobandi, H. G. Katayama and T. Momono: *ISIJ International*, 24(1984), p. 315.
- 5 9) G. R. Belton: *Proc. of 4th Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes*, ISIJ, Sendai, (1992), p. 516.
- 6 0) 沈 載東, 萬谷 志郎: *鉄と鋼*, 67(1981), p. 1735.
- 6 1) 斎藤 宏, 吉沢昭宣, 相馬胤和: *鉄と鋼*, 70(1984), p. 58.
- 6 2) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, ACADEMIC PRESS, INC., New York, (1980), p. 81.
- 6 3) 講座・現代の金属学 製錬編第2巻 非鉄金属製錬, 日本金属学会編, 仙台, (1980), p. 257.
- 6 4) Y. Kawai and Y. Shiraishi: *Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperature*, ISIJ, Tokyo, (1988), p. 2, 185, 187.

謝 辞

本論文作成のために終始、御指導を賜りました森克巳教授に心から厚く御礼申し上げます。また、本論文を査読していただき、有益な御助言、御指摘を賜りました林安德教授、村山武昭教授に心から深く御礼申し上げます。

最後に、有益な御助言、御援助をいただきました森研究室中島邦彦助教授、岸本誠助手、孫海平助手、田堀裕子教務員、また、実験等種々御協力をいただきました森研究室学生山本恵介君、佐藤崇君に心からの感謝の意を表します。

平成11年 3月31日



