

## 論文

コークス共存、加圧下における MnO 含有  
高炉スラグによる脱珪反応

山縣 千里\*・梶原 義雅\*・須山 真一\*

## Desiliconization Reaction of Pig Iron with MnO Containing Blast Furnace Slag under Pressurized and Coke-coexisting Condition

Chisato YAMAGATA, Yoshimasa KAJIWARA and Shinichi SUYAMA

## Synopsis :

For the clarification of the mechanism of the desiliconization reaction by the MnO containing slag under pressurized and coke-coexisting condition of blast furnace, fundamental experiments were performed by the use of a pressurized high frequency furnace. Based on the experimental results, a mathematical simulation model with consideration of the direct reduction reaction as the coupled reaction was developed and applied to the quantitative evaluation of the desiliconization reaction by the MnO and FeO containing slag.

The following knowledge was obtained.

- 1) Under the existence of coke, MnO and FeO are partly consumed by the coupled reaction of direct reduction reaction and the desiliconization reaction is restrained.
- 2) The increase of pressure, with the presence of coke, results in the indirect enhancement of the desiliconization reaction through the restraint of the direct reduction reaction.
- 3) The effect of the charging of Mn ore on both the increase of Mn content and the decrease of Si content in pig iron was quantitatively evaluated by a simulation model for blast furnace hearth.

**Key words :** ironmaking ; blast furnace ; simulation ; desiliconization ; MnO containing slag ; mass transfer.

## 1. 緒 言

高炉内における溶銑中への Si 移行過程は、コークスおよびスラグからの SiO(g) 発生過程、SiO(g) を媒介とする溶銑中への Si 移行過程、および、スラグ中 FeO または MnO による溶銑中 Si の脱珪過程となる<sup>1)</sup>。

高炉内での溶銑中 Si の挙動を定量的に評価し、溶銑中 Si 濃度の制御性向上に結びつけるには、上記三過程の反応機構を考慮した速度論モデルによる定量的な研究が不可欠である。

従来、熱力学的見地からの検討や、高炉解体調査時および実高炉休風時の炉内採取試料の分析結果に基づいて、羽口レベル以下におけるスラグ中 FeO および MnO による脱珪反応の可能性が指摘されている<sup>2)~4)</sup>。

しかし、スラグ中 MnO による溶銑の脱珪反応に関する基礎的な研究の報告は少なく<sup>5)~8)</sup>、定量的な研究としては C を含有しない溶鉄での脱珪反応<sup>5)</sup>及びスラグ静止層での滴下溶銑粒の脱珪反応<sup>6)</sup>がみられるにすぎない。特

に、高炉内反応条件として重要な、加圧下、コークス存在における脱珪反応について定量的な研究をした報告はない。

本報告では、高炉内条件におけるスラグ中 MnO による溶銑の脱珪反応機構を解明し定量的評価を行うため、加圧型高周波溶解炉を用いて、MnO 含有スラグによる脱珪反応の基礎実験を実施し、反応温度、スラグ中 MnO 濃度、コークス添加、および全圧等の諸要因の溶銑の脱珪反応に及ぼす影響を検討した。基礎実験結果を基にして、脱珪反応と直接還元反応の競合反応を考慮した数式モデルを構築して、定量的検討を実施した。さらに、炉床湯溜り部を対象とした炉床反応モデルを構築し、高炉における Mn 鉱石装入の溶銑中 Si 濃度低減に及ぼす効果についても定量的検討を実施した。

## 2. 実験方法

実際の高炉内条件におけるスラグ中 MnO による溶銑の脱珪反応を定量化する目的で、Fig. 1 に示す加圧型

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 3 月 13 日受付 (Received Mar. 13, 1987)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Oaza-Sunayama Hasaki-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314-02)

Table 1. Composition of hot metal and BF type slag (%).

Element No.	C	Si	Mn	P	S
1	3.90	2.05	0.31	0.123	0.037
2	4.00	1.03	0.29	0.104	0.034
3	3.89	0.53	0.30	0.118	0.031

(BF type slag)

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
43.6	34.7	15.8	5.9

(MnO contained slag)

MnO + FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>
70	20	10

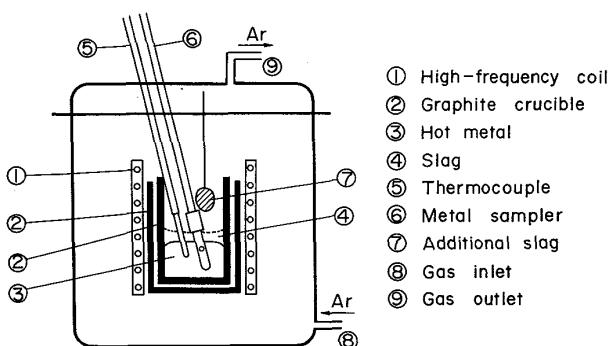


Fig. 1. Experimental apparatus.

高周波溶解炉 (30 kVA, 3 100 Hz) を用いて、以下に示す 2 種類の実験を実施した。

(1) 羽口からの Mn 鉱石吹込みの溶銑中 Si 濃度に及ぼす効果を検討することを目的とした MnO 含有脱珪剤スラグによる脱珪反応実験

(2) Mn 鉱石装入の溶銑中 Si 濃度に及ぼす効果を検討することを目的とした MnO を含有した高炉タイプスラグによる脱珪反応実験

銑鉄試料は、電解鉄に合金元素を添加して溶製した C, Mn, P, S レベルはほぼ同一で、Si レベルのみ三段階に変化させた試料を用いた。スラグ試料は、試薬特級 CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO を所定比率混合し、タンマニ炉内で溶製した高炉タイプスラグを用いた。Table 1 に使用した銑鉄試料、高炉タイプスラグ試料及び MnO 含有脱珪剤スラグ試料の組成を示す。

銑鉄試料を黒鉛るつぼ (内径 80 mm, 高さ 180 mm) 中に 2 kg 装入し、所定比率の Ar-CO 混合ガス雰囲気中で昇温・溶解させた。所定温度に到達後、前者の実験(1)では、鉄箔 (厚さ 30 μm) に包まれた MnO を含有した脱珪剤をるつぼ内上部で予熱した後、溶銑表面に添加して反応を開始させた。一方、後者の実験(2)では、溶銑

Table 2. Experimental conditions.

Items	Values
Temperature (°C)	1 450, 1 500, 1 550
Total pressure (kgf/cm <sup>2</sup> G)	0.5, 3.0
Initial Si (%)	0.5, 1.0, 2.1
Coke addition (g)	0, 5
Coke size (mesh)	-200 ~ -5+16 (100%) (100%)

表面において高炉タイプスラグを所定量溶解した後、鉄箔に包まれた MnO を添加し Ar ガスでスラグ層を約 2 min 換拌して反応を開始させた。所定時間ごとに石英管を用いて溶銑採取を実施し、溶銑成分分析に供した。なお、測温は浸漬型熱電対を用いて実施した。

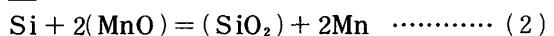
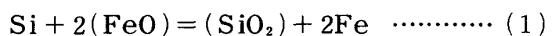
Table 2 に示すように、実験条件は、温度 (*T*)、全圧 (*P<sub>T</sub>*)、初期 Si レベル、スラグ量・組成およびコークス添加量・粒径を変更した。添加コークスは、実炉装入コークスを粉碎、整粒して使用した。

### 3. 脱珪反応モデル

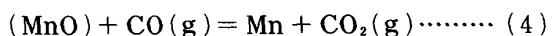
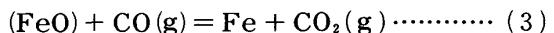
#### 3.1 考慮した反応

高炉内条件を想定して、スラグ-メタル反応およびスラグ-コークス反応を考慮した。スラグ-メタル反応としては、スラグ-メタル界面において、(1)式のスラグ中 FeO による溶銑の脱珪反応および(2)式のスラグ中 MnO による溶銑の脱珪反応を考慮した。また、スラグ-コークス反応として、スラグ-コークス界面におけるスラグ中 FeO, MnO のコークスによる直接還元反応を、(3), (4)式のガス還元反応と(5)式のソルーションロス反応の組合せで生じるとした。

##### a) スラグ-メタル反応



##### b) スラグ-コークス反応



なお、1 450~1 550°C の温度範囲では、実験中に溶銑中 C の変化が少なく (0.1% 以内)、また、スラグ-メタル間の物質取扱いが取れていたことから、黒鉛るつぼから溶銑への浸炭反応および溶銑中 C によるスラグ中 FeO, MnO の直接還元反応は無視した。

#### 3.2 基礎式

##### a) スラグ-メタル反応

スラグ-メタル反応は異相間反応であり、その素過程は物質移動過程及び界面反応過程よりなる。本実験は強制攪拌のない静止浴に近い状態であるが、自然対流によ

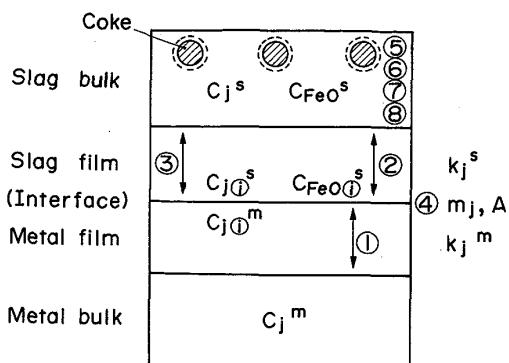


Fig. 2. Schematic diagram of slag-metal reaction model.

る攪拌効果によりスラグバルク中およびメタルバルク中はそれぞれ均一であると仮定し、二重境膜説を適用した。Fig. 2 にスラグ-メタル反応モデルの概略を示すが、本モデルでは(1), (2)式の競合反応に対して、スラグ境膜中の物質移動過程、メタル境膜中の物質移動過程、および界面反応過程を考慮した。なお、温度 1500°C 前後の高温反応であるため、化学反応速度は速く、反応界面において部分平衡を仮定した。

#### ①メタル境膜中の溶銑中 Si, Mn の移動過程

$$N_j^m = A \cdot k_j^m \cdot (C_j^m - C_{j\text{①}}^m) \quad (6)$$

#### ②スラグ境膜中のスラグ中 FeO の移動過程

$$N_{\text{FeO}} = A \cdot k_{\text{FeO}} \cdot (C_{\text{FeO}} - C_{\text{FeO}\text{①}}) \quad (7)$$

#### ③スラグ境膜中のスラグ中 SiO<sub>2</sub>, MnO の移動過程

$$N_j^s = A \cdot k_j^s \cdot (C_j^s - C_{j\text{①}}^s) \quad (8)$$

#### ④界面反応 (部分平衡)

$$m_1 = C_{\text{SiO}_2\text{①}} / (C_{\text{FeO}\text{①}}^2 \cdot C_{\text{Si}\text{①}}) \quad (9)$$

$$m_2 = C_{\text{SiO}_2\text{①}} / (C_{\text{MnO}\text{①}}^2 \cdot C_{\text{Si}\text{①}}) \quad (10)$$

#### b) スラグ-コークス反応

スラグバルク中で、スラグ-コークス反応によりスラグ中 MnO, FeO の直接還元反応が起こる。この反応は、反応生成物として気泡の生成を伴う固-液-気三相反応である。本モデルにおいては、MnO, FeO の直接還元反応が、(3), (4)式のガス還元反応と(5)式のソルーショノロス反応の組合せで起こっていると考えた。

Fig. 3 に、スラグバルク中でのスラグ中 FeO, MnO のコークス中 C による直接還元反応の概念図を示す。添加コークスはスラグ中に均一に分散すると仮定し、さらにコークスを球と仮定し反応により表面から同心円状に消費され、コークス表面を気泡が覆っていると考え、スラグ境膜中の物質移動過程、ガス境膜中の物質移動過程、および、ガス-コークス界面での反応過程、ガス-スラグ界面での反応過程を考慮した。先のスラグ-メタル反応の場合と同様に、温度 1500°C 前後の高温であ

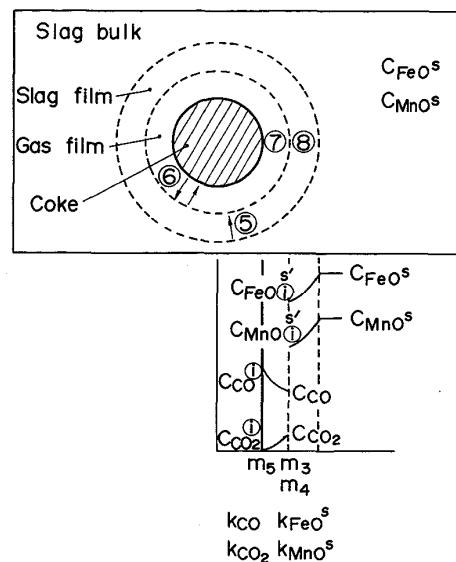


Fig. 3. Schematic diagram of slag-coke reaction model.

るため、化学反応速度が速く、反応界面において部分平衡を仮定した。

⑤スラグ境膜中のスラグ中 FeO, MnO の反応界面への移動過程

$$N_{\text{FeO}'} = A' \cdot k_{\text{FeO}'} \cdot (C_{\text{FeO}'} - C_{\text{FeO}\text{①}'}) \quad (11)$$

$$N_{\text{MnO}'} = A' \cdot k_{\text{MnO}'} \cdot (C_{\text{MnO}'} - C_{\text{MnO}\text{①}'}) \quad (12)$$

⑥ガス境膜中の CO(g) および CO<sub>2</sub>(g) の移動過程

$$N_{\text{CO}} = A' \cdot k_{\text{CO}} \cdot (C_{\text{CO}\text{①}} - C_{\text{CO}}) \quad (13)$$

$$N_{\text{CO}_2} = A' \cdot k_{\text{CO}_2} \cdot (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2\text{①}}) \quad (14)$$

⑦ガス-コークス界面での反応過程

$$m_5 = C_{\text{CO}\text{①}}^2 / C_{\text{CO}_2\text{①}} \quad (15)$$

⑧ガス-スラグ界面での反応過程 (部分平衡)

$$m_3 = C_{\text{CO}_2} / (C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{FeO}\text{①}'}) \quad (16)$$

$$m_4 = C_{\text{CO}_2} / (C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{MnO}\text{①}'}) \quad (17)$$

以上の(1)~(17)式の素過程の基礎式について、各時間ステップでの反応の進行に伴うスラグ-メタル間の物質収支式を考慮して、Runge-Kutta-Gill 法を用いメタルおよびスラグ成分の経時変化が計算される。

ここで、メタル中成分 (Si, Mn) 及びスラグ中成分 (MnO, FeO, SiO<sub>2</sub>) の物質移動係数は、静止鋼柱の Fe-C 溶鉄への溶解の物質移動実験より求めた小坂ら<sup>9)</sup>の式(18)に従うと考え、1500°C での値としてそれぞれ 0.04 cm/s 及び 0.004 cm/s を得た。気相中の CO, CO<sub>2</sub> の物質移動係数については、RANZ and MARSHALL<sup>10)</sup>の式(19)を適用し、相互拡散係数については藤田の式<sup>11)</sup>を用いた。

$$Sh = 0.124 \cdot (Gr \cdot Sc)^{1/3} \quad (18)$$

$$Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (19)$$

標準自由エネルギー変化 ( $\Delta G^\circ$ ) およびメタル中 Si および Mn の活量係数については、鉄鋼便覧（基礎編）<sup>12)</sup>の値を使用した。メタル中 Si 及び Mn の活量係数を以下の(20), (21)式で表した。

$$\log f_{\text{Si}} = 0.177[\% \text{C}] + 0.112[\% \text{Si}] + 0.02[\% \text{Mn}] + 0.057[\% \text{S}] \dots \quad (20)$$

$$\log f_{\text{Mn}} = -0.07[\% \text{C}] - 0.017[\% \text{Si}] \dots \quad (21)$$

MnO 含有脱珪剤スラグに関して、スラグ中 FeO の活量については TURKDOGAN ら<sup>13)</sup>の活量線図より読み取り、 $\text{SiO}_2$  の活量についても同線図中の FeO の活量を入力として SCHUMANN の方法<sup>14)</sup>で計算した値を用い、MnO の活量については BISHOP ら<sup>15)</sup>の線図より読み取った値を使用した。MnO 含有高炉タイプスラグに関して、スラグ中 FeO の活量についてはモデル分率に等しいと仮定し、 $\text{SiO}_2$  の活量は TAYLOR の値<sup>16)</sup>、MnO の活量は RICHARDSON らの値<sup>17)</sup>を使用した。

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 温度の影響

MnO 含有脱珪剤スラグの場合について、反応温度の脱珪反応量 ( $\Delta \text{Si}$ ) および Mn 富化量 ( $\Delta \text{Mn}$ ) に及ぼす影響を Fig. 4 に示す。温度の上昇に伴い、(1)式のスラグ中 FeO による脱珪反応の平衡 Si 値、および、(2)式のスラグ中 MnO による脱珪反応の平衡 Si 値が共に上昇するため、脱珪反応量 ( $\Delta \text{Si}$ ) および Mn 富化量 ( $\Delta \text{Mn}$ ) は低下している。図中、モデル計算値を実線で

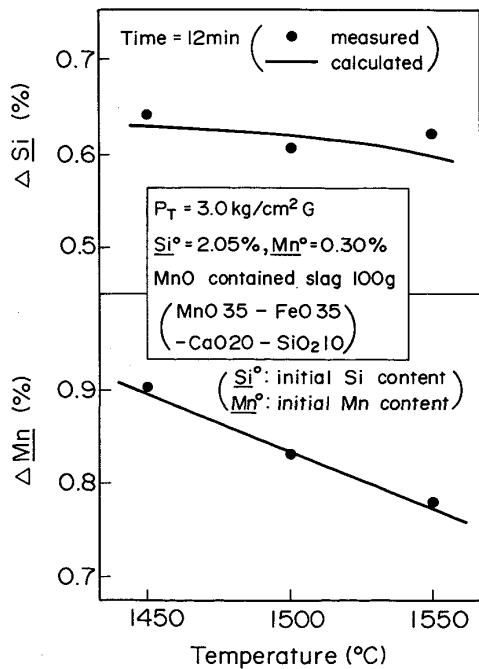


Fig. 4. Influence of temperature on  $\Delta \text{Si}$  and  $\Delta \text{Mn}$ .

示すが、実測値と対応がみられる。

##### 4.2 初期 Si 値の影響

初期 Si 値の脱珪反応量 ( $\Delta \text{Si}$ ) および Mn 富化量 ( $\Delta \text{Mn}$ ) に及ぼす影響を Fig. 5 に示す。初期 Si レベルの上昇により溶銑中 Si の活量が上昇するため、(1)～(2)式による脱珪反応が進行し、脱珪反応量 ( $\Delta \text{Si}$ )、Mn 富化量 ( $\Delta \text{Mn}$ ) 共に増大する。図中、モデル計算値を実線で示すが、実測値と対応がみられる。

##### 4.3 固体 C 源の影響

脱珪剤と共にコークスを添加した場合の溶銑中 Si および溶銑中 Mn の推移を Fig. 6 に示す。コークスの添加により脱珪反応量 ( $\Delta \text{Si}$ ) は低下し、Mn 富化量 ( $\Delta \text{Mn}$ ) は増大している。また、添加コークス粒径の低下により脱珪量 ( $\Delta \text{Si}$ ) は低下し Mn 富化量 ( $\Delta \text{Mn}$ ) は増大している。図中、モデル計算値を併せて示すが、実測値と良く一致している。

Fig. 7 に、モデル計算に基づく、脱珪反応および直接還元反応で消費された脱珪剤量の経時変化を示す。コークスの添加によりスラグ中の MnO および FeO が直接還元反応(3)～(5)式によって消費されるため、脱珪反応が抑制され到達 Si レベルは上昇するが Mn 富化量は上昇する。添加コークス粒径が小さい場合の方が、コークス-スラグ界面積が大きいため、直接還元反応で消費されるスラグ中 MnO, FeO 量が多くなり、脱珪反応が抑制される。なお、反応初期に FeO の直接還元反

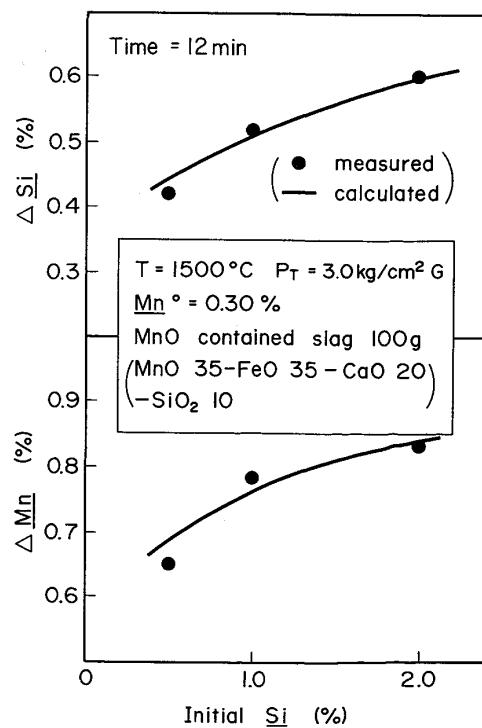


Fig. 5. Influence of initial Si on  $\Delta \text{Si}$  and  $\Delta \text{Mn}$ .

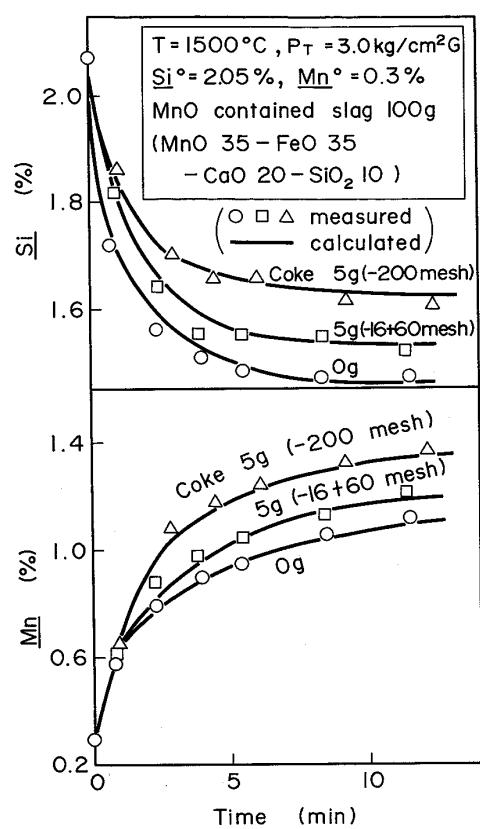


Fig. 6. Influence of coke addition on Si and Mn concentrations.

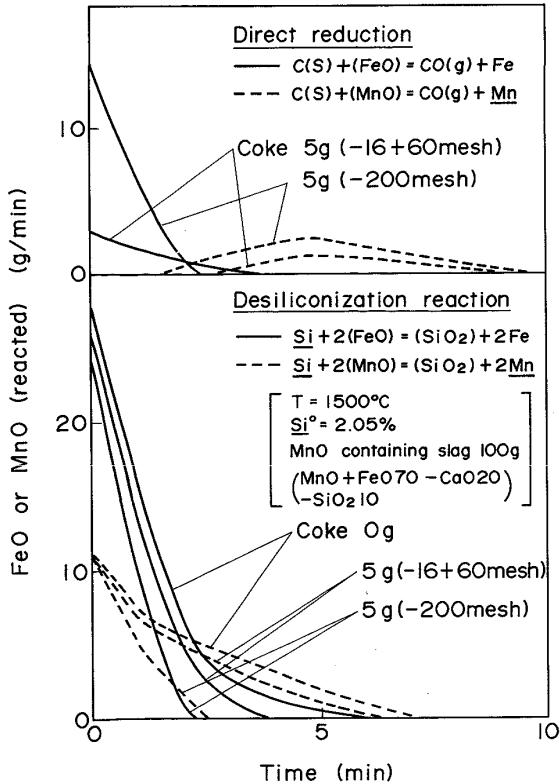


Fig. 7. Influence of coke addition on direct reduction and desiliconization reaction.

応、引き続いて  $\text{MnO}$  の直接還元反応が起こっている。これは、反応(3)で規定される酸素分圧が、反応(4)で規定される酸素分圧よりも高く、 $\text{MnO}$  よりも  $\text{FeO}$  の方が還元されやすいためである。以上、本モデルにより、コークス添加がある場合の溶銑中 Si, Mn の経時変化が、脱珪反応と直接還元反応の競合反応を考慮することにより定量的に説明できた。

#### 4・4 全圧の影響

$\text{FeO}$  含有スラグについて全圧の脱珪反応量 ( $\Delta\text{Si}$ ) に及ぼす影響を Fig. 8 に示す。コークス存在下では、全圧の上昇により、(15)式のガス-コークス界面でのソルーションロス反応が抑制される。その結果、コークス中固定炭素による直接還元反応に基づくスラグ中  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  の消費が抑制され、間接的にスラグ中  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  による溶銑の脱珪反応は促進される。実高炉においても、炉頂圧上昇に基づく全圧の増大は、コークス及びスラグからの  $\text{SiO(g)}$  発生反応を抑制すると共に、コークス充填層における直接還元反応の抑制を介して、脱珪反応を促進させるため、溶銑中 Si 低減対策として有効と考えられる。

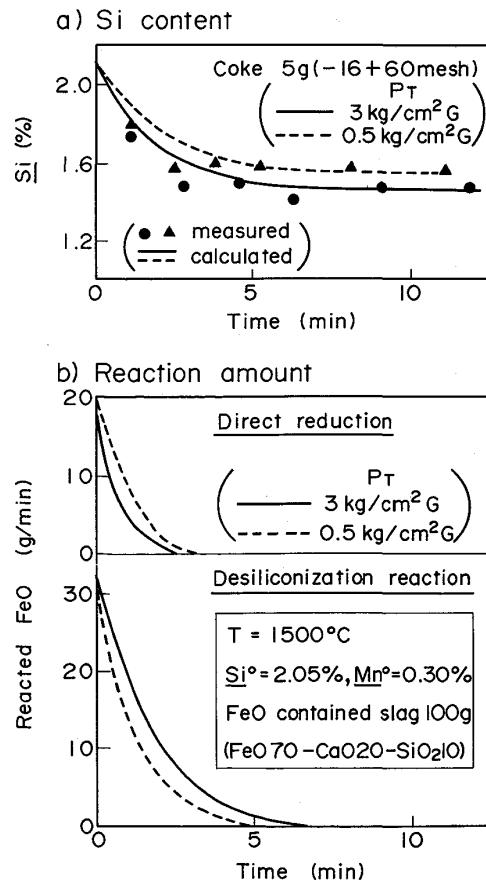


Fig. 8. Influence of total pressure on desiliconization reaction.

#### 4・5 スラグ中 MnO と FeO の比較

Fig. 9 に示すように、高炉タイプスラグ中 MnO 濃度の上昇により、スラグ中 MnO の活量が上昇するため、脱珪反応量が上昇すると共に Mn 富化量も上昇する。図中、FeO 含有スラグの結果も併せて示すが、(1)式の反応の平衡 Si 値の方が(2)式の反応の平衡 Si 値よりも低いため、FeO の方が脱珪量が多い。図中に示すように、モデル計算値と実績値は比較的良く一致している。

Fig. 10 に、脱珪剤スラグ中 ( $MnO + FeO$ ) 量一定条件下で、MnO 量を変更した場合の脱珪量 ( $\Delta Si$ ) 及び Mn 富化量 ( $\Delta Mn$ ) を示す。スラグ中 MnO 量を上昇した場合、(1)式の反応の平衡 Si 値より(2)式の反応の平衡 Si 値の方が高いため、脱珪量は若干低下するが Mn 富化量は上昇する。一方、高炉羽口からの酸化鉄吹込みにより、炉熱一定条件下でも、溶銑中 Si の低減効果が確認されている<sup>18)</sup>。従つて、鉄鉱石粉と Mn 鉱石粉の配合比率を変更し脱珪剤中の MnO, FeO 量を調整した混合粉の高炉羽口吹込みを実施することにより、溶銑中 Si, Mn を同時に制御することが可能と考えられる。

#### 4・6 高炉における Mn 鉱石装入の評価

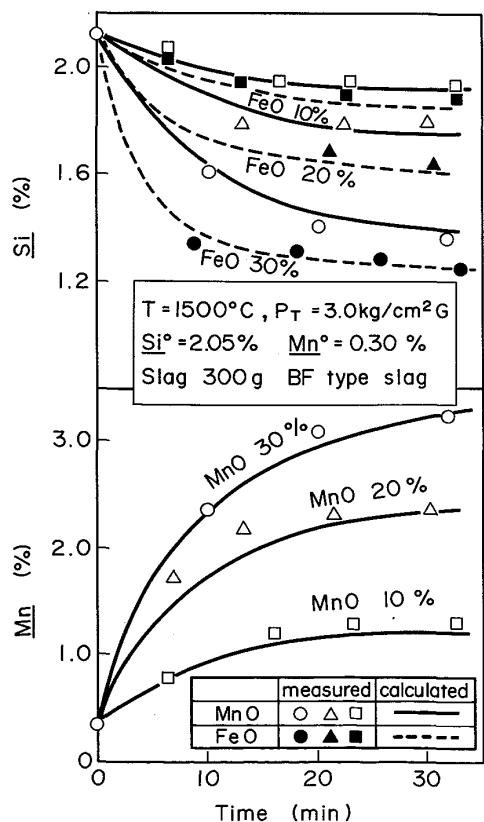


Fig. 9. Influence of MnO on Si and Mn concentrations.

TURKDOGAN ら<sup>2)</sup>は、スラグ-メタル間の Si および Mn の分配平衡を実高炉の出銑滓データを基に検討し、炉床湯溜り部でのスラグ中 MnO による溶銑の脱珪反応の可能性を指摘している。また、解体調査等<sup>4)</sup>の知見より、溶銑中への Mn 移行は炉床湯溜り部におけるスラグ-メタル反応が主体であるとされている。本検討では、装入された Mn 鉱石中の MnO が全量炉床湯溜り部まで持ち込まれると仮定し、炉床部でのスラグ-メタル反応に注目して、物質移動モデルによりコークス中 MnO による脱珪反応の定量的評価を行った。

Fig. 11 に示すように、脱珪反応モデルを基に、住友

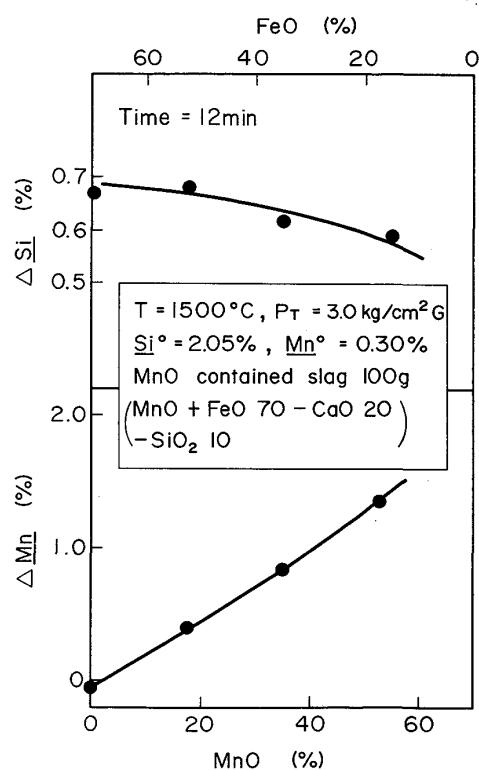


Fig. 10. Comparison of the effect of MnO addition on  $\Delta Si$  and  $\Delta Mn$  with that of FeO addition.

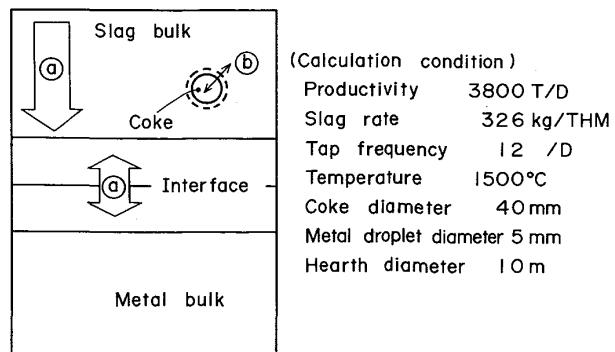


Fig. 11. Schematic diagram of reaction model in the hearth.

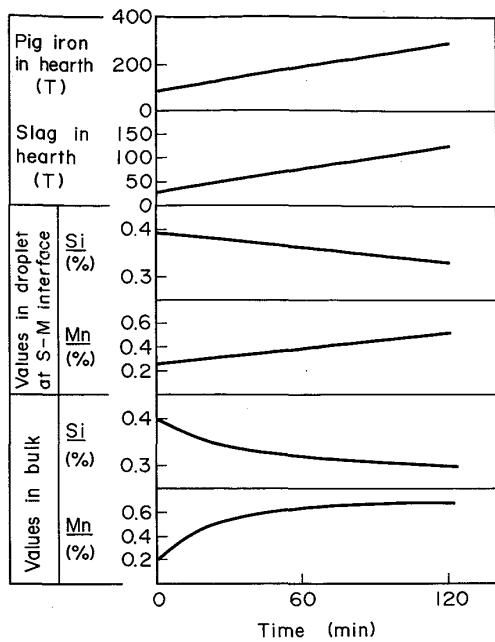


Fig. 12. Calculated example of desiliconization reaction in the hearth.

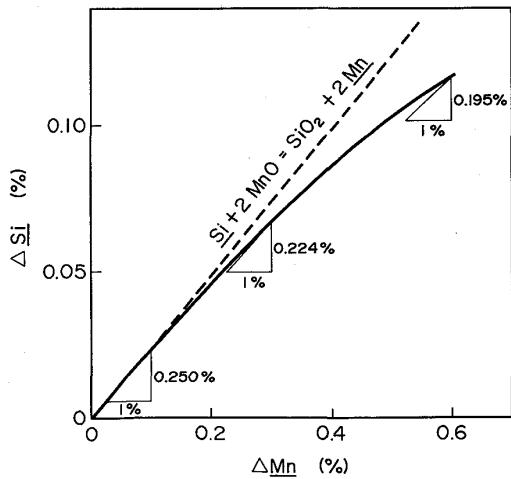


Fig. 13. Calculated results on the relationship between  $\Delta\text{Mn}$  and  $\Delta\text{Si}$ .

金属工業(株)和歌山第3高炉を対象にして、①スラグ-メタル反応(スラグ静止層滴下中、スラグ-メタル静止層界面)および、②スラグ-コークス反応(スラグバルク中)を考慮した炉床反応モデルにより検討した。ここで、スラグ静止層滴下中の反応については、充填コークス粒径を40mm、メタル滴を直径5mmの球及びスラグとコークスの体積比率を2と仮定し、本計算条件では $Re=8$ であるため滴下速度がAllen則に従うと仮定し、バルクスラグ成分の濃度変化、メタル-スラグ静止層界面到達時のメタル滴中の成分濃度が計算される。Fig.

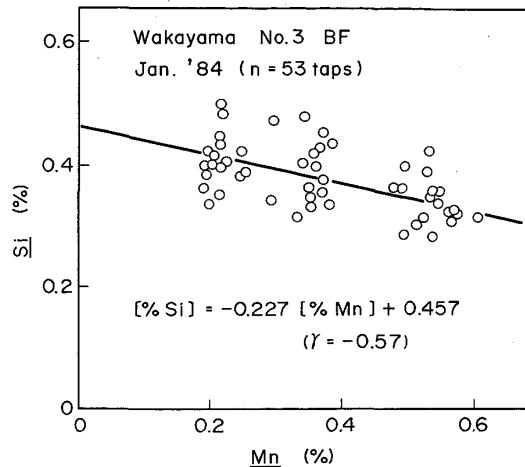


Fig. 14. Operation results on the relationship between Mn and Si.

12に、計算例として、Mn鉱石装入量19kg/THMにより炉床への滴下スラグ中MnOを上昇させた場合の溶銑中Mn, Siの変化を示す。前回の出銑を終了した後、次の出銑までの間に、炉床スラグ静止層厚が本計算例では出銑直後の0.19mより出銑直前の0.95mまで上昇するため、時間の経過に伴いスラグ静止層滴下中の反応が進行し、スラグ-メタル静止層界面到達時の溶銑中Mnは上昇し溶銑中Siは低下する。

Fig. 13に、Mn鉱石装入量を変更した場合のMn富化量( $\Delta\text{Mn}$ )と脱珪量( $\Delta\text{Si}$ )の関係を示す。Mn富化量が多い場合、スラグ中MnOのコークスによる直接還元反応に基づく消費量が増大するため、脱珪効果は若干低下しており、この検討範囲ではMn富化量 $\Delta\text{Mn}=0.10\%$ でMn1%当たりのSi低減量 $\Delta\text{Si}=0.250\%$ 、Mn富化量 $\Delta\text{Mn}=0.60\%$ でMn1%当たりのSi低減量 $\Delta\text{Si}=0.195\%$ の値が得られた。

Fig. 14に、住友金属工業(株)和歌山第3高炉において、製鋼工程での造滓剤及び合金鉄使用量の低減を目的として実施された高炉Mn鉱石装入量変更テストの結果を示す<sup>19)</sup>。溶銑中Mn含有量0.6%までのテストを実施し、実績値として、Mn富化量1.0%当たりSi低減量0.227%が得られ、モデル計算結果と良い対応が見られた。図中に示すように、単相関係数 $r=0.57$ が得られた。

## 5. 結 言

以上、高炉内条件を想定して、MnO含有スラグによる脱珪反応について基礎実験及び数式モデルに基づく検討を行い、以下の知見を得た。(1)スラグ中MnO, FeO

による脱珪反応および直接還元反応の競合反応を考慮した脱珪反応モデルにより、MnO 含有スラグによる脱珪反応および Mn 富化反応を定量的に説明した。(2)コークスの存在により、スラグ中 MnO, FeO の一部が直接還元反応によって消費されるため、脱珪反応が抑制される。(3)全圧の上昇により、コークスの存在下ではスラグ中 MnO, FeO の直接還元反応による消費が抑制されるため、間接的に脱珪反応が促進される。(4)炉床湯溜り部、スラグ静止層滴下中およびスラグ-メタル静止層界面におけるスラグ中 MnO による脱珪反応を考慮した炉床反応モデルにより、Mn 鉱石装入時の溶銑中 Mn 富化および Si 低減効果を説明した。

最後に、本研究を遂行するに当たり、終始ご指導を賜りました住友金属工業(株)総合技術研究所所長 伊藤慶典博士、および有益なる御助言をいただきました東京大学名誉教授 館 充博士、住友金属工業(株)総合技術研究所鉄鋼研究センター長 羽田野道春博士に謝意を表します。

### 記 号

- $A$ : スラグ-メタル反応界面積 ( $\text{cm}^2$ )  
 $A'$ : スラグ-コークス反応界面積 ( $\text{cm}^2$ )  
 $C_j^m$ : メタルバルク中の  $j$  成分の濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $C_j^{m\oplus}$ : メタル中の  $j$  成分の界面濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $C_j^s$ : スラグバルク中の  $j$  成分の濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $C_j^{s\oplus}$ : スラグ中の  $j$  成分の界面濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $(\text{スラグ-メタル界面})$   
 $C_{\text{CO}}$ : ガスバルク中の CO(g) 濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $C_{\text{CO}\oplus}$ : ガス-コークス界面の CO(g) 濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $C_{\text{CO}_2}$ : ガスバルク中の CO<sub>2</sub>(g) 濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $C_{\text{CO}_2\oplus}$ : ガス-コークス界面の CO<sub>2</sub>(g) 濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $C_{\text{FeO}}$ : スラグバルク中の FeO の濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $C_{\text{FeO}\oplus}$ : スラグ中の FeO の界面濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $(\text{スラグ-メタル界面})$   
 $C_{\text{FeO}\oplus'}$ : スラグ中の FeO の界面濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $(\text{スラグ-コークス界面})$   
 $C_{\text{MnO}}$ : スラグバルク中の MnO の濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $C_{\text{MnO}\oplus}$ : スラグ中の MnO の界面濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $(\text{スラグ-メタル界面})$   
 $C_{\text{MnO}\oplus'}$ : スラグ中の MnO の界面濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $(\text{スラグ-コークス界面})$   
 $f_{\text{Mn}}$ : メタル中 Mn の活量係数 (—)  
 $f_{\text{Si}}$ : メタル中 Si の活量係数 (—)  
 $G_r$ : グラスホフ数 (—)  
 $k_j^m$ : メタル境膜中  $j$  成分の物質移動係数 ( $\text{cm}/\text{s}$ )  
 $k_{\text{FeO}}$ : スラグ境膜中 FeO の物質移動係数 ( $\text{cm}/\text{s}$ )  
 $k_j^s$ : スラグ境膜中  $j$  成分の物質移動係数 ( $\text{cm}/\text{s}$ )  
 $k_{\text{CO}}$ : ガス境膜中 CO の物質移動係数 ( $\text{cm}/\text{s}$ )  
 $k_{\text{CO}_2}$ : ガス境膜中 CO<sub>2</sub> の物質移動係数 ( $\text{cm}/\text{s}$ )  
 $m_1$ : 反応式(1)のモル基準の平衡定数 (—)

- $m_2$ : 反応式(2)のモル基準の平衡定数 (—)  
 $m_3$ : 反応式(3)のモル基準の平衡定数 (—)  
 $m_4$ : 反応式(4)のモル基準の平衡定数 (—)  
 $m_5$ : 反応式(5)のモル基準の平衡定数 (—)  
 $N_j^m$ : メタル境膜中での物質  $j$  の移動速度 ( $\text{mol}/\text{s}$ )  
 $N_j^s$ : スラグ境膜中での物質  $j$  の移動速度 ( $\text{mol}/\text{s}$ )  
 $(\text{スラグ-メタル界面})$   
 $N_{\text{FeO}}$ : スラグ境膜中での FeO の移動速度 ( $\text{mol}/\text{s}$ )  
 $(\text{スラグ-メタル界面})$   
 $N_{\text{FeO}}'$ : スラグ境膜中での FeO の移動速度 ( $\text{mol}/\text{s}$ )  
 $(\text{スラグ-コークス界面})$   
 $N_{\text{MnO}}$ : スラグ境膜中での MnO の移動速度 ( $\text{mol}/\text{s}$ )  
 $(\text{スラグ-メタル界面})$   
 $N_{\text{MnO}}'$ : スラグ境膜中での MnO の移動速度 ( $\text{mol}/\text{s}$ )  
 $(\text{スラグ-コークス界面})$   
 $N_{\text{CO}}$ : ガス境膜中での CO(g) の移動速度 ( $\text{mol}/\text{s}$ )  
 $N_{\text{CO}_2}$ : ガス境膜中での CO<sub>2</sub>(g) の移動速度 ( $\text{mol}/\text{s}$ )  
 $Re$ : レイノルズ数 (—),  $Sc$ : シュミット数 (—)  
 $Sh$ : シャーウッド数 (—)  
添え字  
 $j$ : メタル中及びスラグ中成分  
メタル中 (1: Si, 2: Mn) スラグ中 (1: SiO<sub>2</sub>, 2: MnO)  
 $m$ : メタル中の値,  $s$ : スラグ中の値,  $i$ : 界面濃度

### 文 献

- 1) 徳田昌則, 梶谷暢男, 大谷正康: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 219
- 2) E. T. TURKDOGAN: Metall. Trans. B, **9** (1978), p. 163
- 3) E. T. TURKDOGAN, G. J. W. KOR and R. J. FRUEHAN: Ironmaking Steelmaking, **7** (1980), p. 268
- 4) 佐々木稔, 斧 勝也, 鈴木 明, 奥野嘉男, 吉沢謙一, 中村 隆: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 559
- 5) W. L. DAINES and R. D. PEHLKE: Trans. Metall. Soc. AIME, **242** (1968), p. 565
- 6) 斎藤典生, 石井邦宜, 吉井周雄: 鉄と鋼, **59** (1973), S 333
- 7) 佐藤清二, 徳田昌則, 井上博文, 大谷正康: 鉄と鋼, **68** (1982), S 840
- 8) 佐藤裕二, 杉山 喬, 須賀田正泰, 下村泰人: 鉄と鋼, **71** (1985), S 81
- 9) 小坂岑雄, 篠輪 晋: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 983
- 10) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL Jr.: Chem. Eng. Prog., **48** (1952), p. 173
- 11) 藤田重文: 化学工学, **28** (1964), p. 251
- 12) 第3版 鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1979) [丸善]
- 13) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **173** (1953), p. 217
- 14) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 瀬川 清: 冶金物理化学 (1970), p. 56 [丸善]
- 15) H. L. BISHOP, N. J. GRANT and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **212** (1958), p. 890
- 16) S. TAYLOR: J. Iron Steel Inst., **202** (1964), p. 420
- 17) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., **196** (1960), p. 82
- 18) 水野 豊, 細井信彦, 元重正洋, 三宅貴久, 中村文夫, 山縣千里: 鉄と鋼, **70** (1984), S 35
- 19) 重盛富士夫, 河合 晟, 椎野敏宏, 神保高生, 吉岡博行, 山縣千里: 鉄と鋼, **70** (1984), S 794