

金属製錬反応の速度論 I

— 律速段階と物質移動速度 —

北 村 信 也*

1. は じ め に⁽¹⁾

金属製錬反応を解析する時、化学熱力学を用いて平衡関係を計算し、それと操業結果や実験結果を比較する事が一般的である。金属製錬プロセスが平衡に到達しているのであれば、自由度を1にした上でその因子のみ(例えば温度)を制御すれば、常に同じ結果が得られることになる。しかし、実際には同じ操業を繰り返しているのに同じ結果が得られないことは、現場のオペレータや技術者の頭痛のたねである。著者が専門としていた鉄鋼精錬においても、かつての平炉製鋼法のように数時間かけて精錬をおこなう装置とは違い、現在のプロセスでは平衡に到達する前に精錬を終えることが多い。例えば、溶銑脱リン処理では、酸素ポテンシャルの低い炭素飽和溶鉄と、酸化鉄を数パーセント含む酸素ポテンシャルの高いスラグが接触して化学反応を起こさせるため、系としては全く平衡になっていないプロセスである。さらに、取鍋精錬で非金属介在物の組成を精緻にコントロールしているが、この場合、介在物の組成は、同じ酸化物であるスラグとも耐火物とも異なる組成である。これも、熔融金属と酸化物の2相間反応として系を考えれば、平衡に到達していない事になる。

このように、金属製錬反応は、一般には平衡を仮定して解析されることが多いが、実際のプロセスで系が平衡状態まで到達することは稀であり、非平衡を利用して目的とする反応を優先的に進行させることがプロセス制御としては重要であることになる。このような背景から、著者は2010年から2011年にわたり、日本鉄鋼協会の「ふえらむ」に「鉄鋼精錬プロセス工学概論」という入門講座を連載した^{(1)–(10)}。これは、鉄鋼精錬を担当している技術者、研究者が実務におい

て読み返すことができる参考書を目標にして、基礎よりも応用に重きを置いて作成したものであった。この講義ノートは、鉄鋼に限らず乾式の金属製錬を対象として、より基礎的な事項として、反応速度と次数の定義、律速段階などに関する基礎的事項、次元解析と代表的な無次元数等について、文献(11), (12), (13)を参考にしてまとめたものである。また、より理解を含めるため、いくつかの解析例も説明した。

2. 律速段階と反応速度

化学反応は均一な相の内部で起こる均一反応と、複数の相界面で起こる不均一反応に分けられるが、金属製錬プロセスで起こる反応は、ほとんどが不均一反応である。不均一反応の場合、素過程は、各相のバルクから界面までの物質移動速度と、界面での化学反応速度であり、これが逐次的に起こる場合には、最も遅い過程が、反応全体の速度を律速する。金属製錬のように高温場で起こる反応の場合、化学反応速度が律速する例は少なく、多くの場合は物質移動律速であるが、反応系内での攪拌が十分にある場合には化学反応速度それ自体が問題になる場合もある。

3. 物質移動速度

3・1 物質移動流束

金属製錬反応は高温で起こるため、一般的には化学反応速度は十分に速く、物質移動速度が律速する場合が多い。物質移動流束 N_A (mol/(s・m²)) は濃度差(気体の場合は分圧差)を駆動力として式(3.1)で表される。

$$N_A = k(C_{A,i} - C_{A,\infty}) \quad (3.1)$$

ここで、 k は物質移動係数(m/s)、 $C_{A,i}$ 、 $C_{A,\infty}$ は界面、バ

* 東北大学名誉教授

Kinetics of Metal Smelting Reaction I —Rate Controlling Step and Mass Transfer Rate—; Shin-ya Kitamura (Emeritus Professor, Tohoku University, Sendai)

Keywords: chemical reaction, kinetics, mass transfer, coupled reaction, double film theory

2020年6月24日受理[doi:10.2320/materia.60.89]

ルクの濃度(mol/m³)である。

物質移動係数が流動状態によって変化することを説明するため様々なモデルが提案されているが、最も基本的なものは以下の3つである(図3.1)⁽¹³⁾。

(1) 境膜説：界面に一定厚みの境膜の存在を仮定し、境膜内の流体は静止しているとする。また、境膜の外側の流体は激しく攪拌されていて、濃度は一定になっているとする。この時、境膜内にフィックの第1法則を適用すると、A成分の流束は式(3.2)で与えられる。ここで、 D_A は拡散係数(m²/s)、 δ は境膜の厚さ(m)である。尚、ここで言う境膜(film)と、流体や熱の流れで用いられる境界層とを混同しないように留意すべきである。

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dy} = \frac{D_A}{\delta} (C_{A,i} - C_{A,\infty}) \quad (3.2)$$

境膜説によれば物質移動係数 k は D_A/δ であり、攪拌によって物質移動が促進されるのは、攪拌によって境膜が薄くなるためと説明される。境膜説は後記の2重境膜説として、スラグ/メタル反応の解析に良く用いられる。

(2) 浸透説：境膜説では、境膜の外側の流体が激しく攪拌されていても流れは液面に到達しない。これに対して浸透説では、流れは液面に到達し、液面が入れ替わると考える。浸透説では、液のエレメントが液面の特定の場所で顔を出し、液面に沿って流れ、別の場所で液体内に沈み込むと仮定する。

る。エレメントとは一緒に運動する液の最小単位を表し、液面をエレメントが流れている間に物質移動成分をその中に蓄積する。エレメントの表面滞在時間を τ (s)とすると、この時間内にエレメント内に蓄積される成分Aの量(N_A)は非定常拡散の理論から式(3.3)となる。

$$N_A = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi \tau}} (C_{A,i} - C_{A,\infty}) \quad (3.3)$$

N_A は物質流束で、物質移動係数は $2\sqrt{D_A/\pi\tau}$ になり、攪拌によって物質移動が促進されるのは、エレメントの表面滞在時間が小さくなるためと説明される。浸透説は溶鋼と気泡との反応を解析する場合に良く用いられる。

(3) 表面更新説：浸透説では、液のエレメントがいつも一定の場所で顔を出し、別の一定の場所で沈み込むと仮定しているのに対して、表面更新説では、液面にあるエレメントがランダムに液内部のエレメントと交換され、液面に滞在する間にエレメント内に物質移動成分を蓄積すると考える。これは、乱流に対する概念であり、物質流束は式(3.4)で表される。

$$N_A = \sqrt{D_A s} (C_{A,i} - C_{A,\infty}) \quad (3.4)$$

ここで、 s は表面更新速度(1/s)で、全表面積の内、単位時間あたりに更新する面積の割合を表す。表面更新説によれば、物質移動係数は $\sqrt{D_A s}$ になり、攪拌によって物質移動が促進されるのは、表面更新速度が大きくなるためと説明される。

以上のモデルを使って物質移動係数を理論的に求めるためには、境膜説では δ 、浸透説では τ 、表面更新説では s を、それぞれ求める必要があるが、実測する事は難しく、実験結果との合わせ込みで求めざるを得ない。

3・2 2相間の物質移動⁽²⁾

金属製錬プロセスはスラグ/メタル間の反応で不純物の除去を行うことが多いため、2相間の物質移動を考える必要がある。このような場合には2重境膜説が最も使いやすいモデルである(図3.2)。つまり、前節で述べた境膜が溶融スラグ相、溶融メタル相の両方に存在すると考えると、各相内での物質移動流束は、スラグからメタルに向かう方向を正とすると、式(3.1)、(3.2)と同じ形で、メタル相は式(3.5)で、スラグ相は式(3.6)で表される。

$$N_{A,m} = k_m (C_{A,i,m} - C_{A,\infty,m}) \quad (3.5)$$

$$N_{A,s} = k_s (C_{A,\infty,s} - C_{A,i,s}) \quad (3.6)$$

ここで、下付きの m はメタル相、 s はスラグ相を示す、したがって、 k_m 、 k_s は、それぞれ、メタル相側境膜内、スラグ相側境膜内の物質移動係数である。

スラグ側の物質移動流束とメタル側の物質移動流束は等しい、つまり界面では元素の蓄積はないとすると $N_{A,s} = N_{A,m}$ が成り立ち、また、界面は平衡関係にあると仮定すれば、平衡分配比 L を用いて式(3.7)が成り立つ。

$$C_{A,i,s}/C_{A,i,m} = L \quad (3.7)$$

これらの関係式を用いれば、物質移動流束 $N = N_{A,s} = N_{A,m}$ は式(3.8)、又は、式(3.9)で表される。

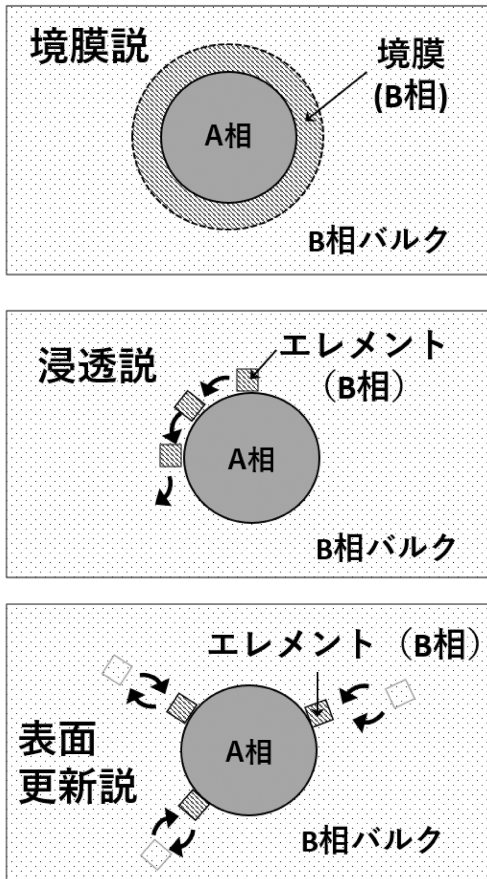


図3.1 物質移動係数に関する代表的なモデルに概念。

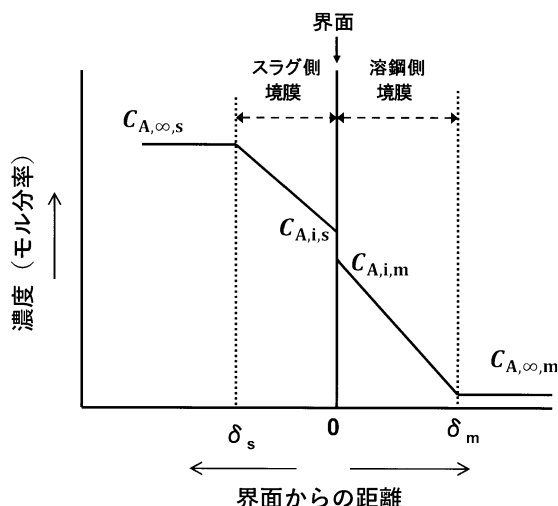


図3.2 2重境界膜説.

$$N \left(\frac{1}{L k_s} + \frac{1}{k_m} \right) = \frac{C_{A,\infty,s}}{L} - C_{A,\infty,m} \quad (3.8)$$

$$N \left(\frac{1}{k_s} + \frac{L}{k_m} \right) = C_{A,\infty,s} - L C_{A,\infty,m} \quad (3.9)$$

総括物質移動係数を式(3.10), 又は, 式(3.11)で定義すると, 式(3.8), (3.9)は式(3.12)と書ける.

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{L k_s} + \frac{1}{k_m} \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k_s} + \frac{L}{k_m} \quad (3.11)$$

$$N = k \left(\frac{C_{A,\infty,s}}{L} - C_{A,\infty,m} \right) = k' (C_{A,\infty,s} - L C_{A,\infty,m}) \quad (3.12)$$

金属製錬反応の場合, スラグ中とメタル中での各元素の拡散係数を比較すると, k_s は k_m に比べると $1/10 \sim 1/100$ 程度となる. 式(3.12)を見ると, 分配比が $10 \sim 100$ より十分に大きければメタル物質側移動律速となり, 逆に十分に小さければスラグ側物質移動律速となる.

実際の金属製錬反応では, 物質移動流束ではなく濃度変化速度で記述する場合が多い. この場合には, 界面積 A (m^2), メタル質量 W (kg), メタルおよびスラグの密度 ρ_m , ρ_s (kg/m^3)を用いると, 式(3.10)~(3.12)は式(3.13), (3.14)となる.

$$\begin{aligned} -\frac{d[\%A]}{dt} &= k_A \frac{A}{W} \left([\%A] - \frac{(\%A)}{L'} \right) \\ &= k'_A \frac{A}{W} (L'[\%A] - (\%A)) \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{k_A} = \frac{1}{L' k_s \rho_s} + \frac{1}{k_m \rho_m}, \quad \frac{1}{k'_A} = \frac{L'}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (3.14)$$

ここで, $[\%A]$, $(\%A)$ は溶質 A のメタル内, スラグ内の濃度(mass%)であり, L' は質量パーセントで表した平衡分配比である.

3・3 競合反応

上記のように単一の反応は記述することができるが, 実際

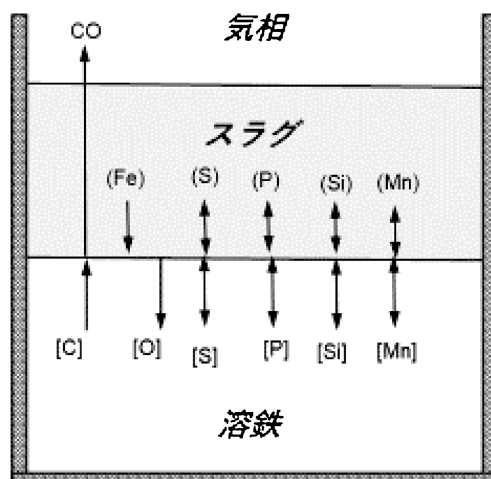


図3.3 競合反応モデル.

には様々なスラグ・メタル反応は同時進行するため, それらを解析するには上記の速度式を各元素について解かなければならない. 例えば図3.3は鉄鋼精錬での溶銹脱リン処理を模式的に示したものであるが, 目的とする溶鉄中リンのスラグによる酸化反応だけでなく, Fe, C, Mn, S, O も溶鉄とスラグの間で酸化反応や還元反応を起こす. これを競合反応と呼び, この反応の進行を解析するモデルを競合反応モデルと称する⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. このモデルでは, スラグ相とメタル相の物質移動を二重境界膜説で記述し, 界面平衡と電気的中性条件を仮定する事で, あらゆる元素の濃度変化を計算することができる.

溶融金属に含まれる溶質元素 D, E, F の酸化反応が式(3.15)~(3.17)で表されるとする.



式(3.13)の最右辺と同様に物質移動流束を濃度変化で記述すると式(3.18)~(3.20)になる. ここで, k' は各溶質成分の式(3.14)で定義された総括物質移動係数で, L' は質量パーセントで表した平衡分配比である.

$$-\frac{d[\%D]}{dt} = \frac{A}{W} k'_D (L'_D [\%D] - (\%DO_2)) \quad (3.18)$$

$$-\frac{d[\%E]}{dt} = \frac{A}{W} k'_E (L'_E [\%E] - (\%EO)) \quad (3.19)$$

$$-\frac{d[\%F]}{dt} = \frac{A}{W} k'_F (L'_F [\%F] - (\%FO)) \quad (3.20)$$

式(3.18)~(3.20)の平衡関係を平衡定数 K と活量係数 f で書き直す. ここで, 上付きの*は界面濃度であり, a_0^* は界面酸素活量である.

$$L'_D = \frac{(\%DO_2)^*}{[\%D]^*} = K_D \frac{f_D}{f_{DO_2}} a_0^{*2} = K'_D a_0^{*2} \quad (3.21)$$

$$L'_E = \frac{(\%EO)^*}{[\%E]^*} = K_E \frac{f_E}{f_{EO}} a_0^* = K'_E a_0^* \quad (3.22)$$

$$L'_F = \frac{(\%FO)^*}{[\%F]^*} = K_F \frac{f_F}{f_{FO}} a_0^* = K'_F a_0^* \quad (3.23)$$

式(3.18)～(3.20)と式(3.21)～(3.23)を、それぞれ組み合わせて界面酸素活量のみを未知数として書き表すと式(3.24)～(3.26)になる。

$$-\frac{d[\%D]}{dt} = \frac{A}{W} k'_D (K'_D [\%D] a_0^{*2} - (\%DO_2)) \quad (3.24)$$

$$-\frac{d[\%E]}{dt} = \frac{A}{W} k'_E (K'_E [\%E] a_0^{*2} - (\%EO)) \quad (3.25)$$

$$-\frac{d[\%F]}{dt} = \frac{A}{W} k'_F (K'_F [\%F] a_0^{*2} - (\%FO)) \quad (3.26)$$

また、スラグの電荷のバランスを考えると、いずれかの溶質がメタル相へ移動した場合には、必ず別の反応が起こって電荷を中性に保つ必要がある。式(3.24)～(3.26)の物質移動流束をモルに換算し、かつ、スラグ相ではDは4価、EとFは2価になる事を考慮すると、電気的中性の式は式(3.27)になる。ここで、 M は各元素の原子量である。

$$\frac{4}{M_D} \frac{d[\%D]}{dt} + \frac{2}{M_E} \frac{d[\%E]}{dt} + \frac{2}{M_F} \frac{d[\%F]}{dt} = 0 \quad (3.27)$$

この式に式(3.24)～(3.26)を入れ、 a_0^{*} (界面酸素活量)で整理すると式(3.28)になる。

$$\frac{4}{M_D} k'_D K'_D [\%D] a_0^{*2} + \left\{ \frac{2}{M_E} k'_E K'_E [\%E] + \frac{2}{M_F} k'_F K'_F [\%F] \right\} a_0^{*} - \left\{ \frac{4}{M_D} k'_D (\%DO_2) + \frac{2}{M_E} k'_E (\%EO) + \frac{2}{M_F} k'_F (\%FO) \right\} = 0 \quad (3.28)$$

式(3.28)は界面酸素活量のみが未知数である2次式のため解くことができる。一般には P_2O_5 や Al_2O_3 のような2.5価、1.5価の溶質があるため解析解は得られず、数値解として求める。界面酸素濃度が決定できれば、式(3.24)～(3.26)に従い、メタル中の、各成分の単位時間当たりの濃度変化が求められる。 $N_{A,s} = N_{A,m}$ の関係からスラグ中の各成分の組成変化が計算できる。これを繰り返すことで、メタル相、スラグ相にある各溶質元素濃度の時間変化を求めることができる。

この式を解く場合、平衡定数や活量係数は熱力学から求められるが、 A 、 k_m 、 k_s の値が必要となる。これらは、理論値が得られない場合が多く、その場合は、例えば $A \cdot k_m$ と k_m/k_s をフィッティングパラメータとして実験結果から求める。

上記の例は3成分の酸化反応であったが、必要に応じて考慮する溶質元素の数は増やしても構わないし、脱硫反応も同時に考慮することも可能である。ただし、アニオンを酸素以外に考える場合には、電気的中性条件でアニオンの移動も含めなければならないため、やや、複雑になる。さらに、マッ相を考慮することも可能である。

3・4 解析例

3・4・1 2相間の物質移動

単純に1つの溶質の移動だけを考慮した場合の解析例を、鉄鋼製錬における溶銑脱珪で紹介する⁽¹⁶⁾。

高周波炉で様々なSi濃度の溶銑(炭素濃度が飽和に近い溶鉄)を約2kg溶解し、そこに上方からFeOを主成分とするフラックスを約100g添加したところ、図3.4のような結果

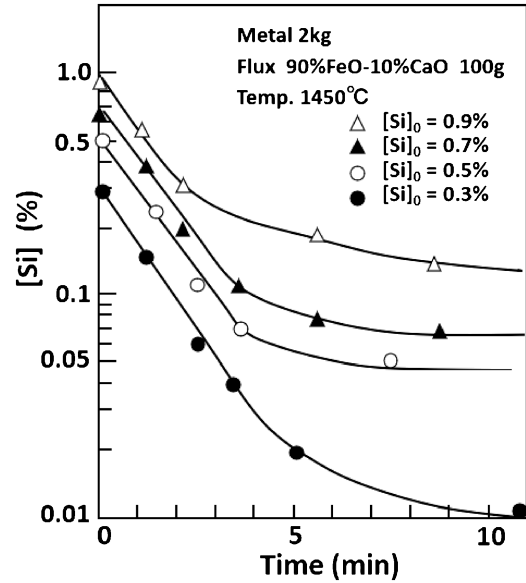


図3.4 溶銑中珪素濃度の低下挙動⁽¹⁶⁾。

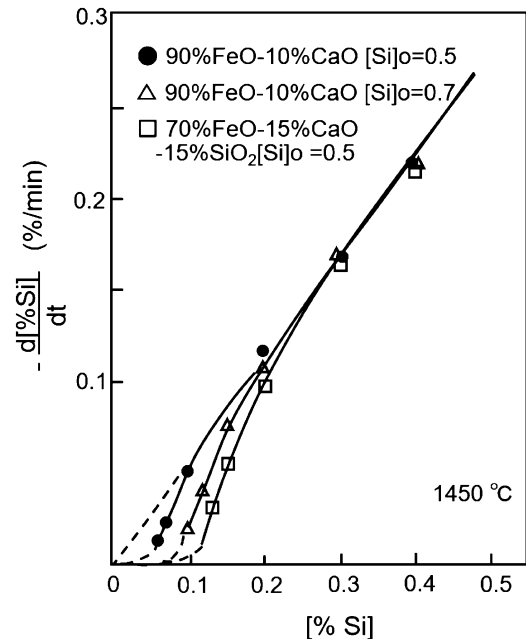


図3.5 脱珪素速度と珪素濃度の関係⁽¹⁶⁾。

を得た。これより、珪素濃度は、初期には直線的に低下し次第に低下速度が遅くなる挙動が見て取れる。脱珪素反応を物質移動律速(つまり、化学反応速度は十分に速い)と仮定すると、式(3.1)で整理できるため、サンプリング間隔毎の脱珪素速度を計算し、その値と珪素濃度の関係を整理すると図3.5のようになった。この図を見ると、珪素濃度が高い場合は、実験条件に依らず両者の間に原点を通る直線関係があるが、珪素濃度が低い場合には直線から乖離している。また、直線から乖離する臨界条件は珪素濃度では決まっていない事がわかる。

いま、式(3.13)を脱珪素速度で書き換えると式(3.29)になる。

$$\begin{aligned} -\frac{d[\%Si]}{dt} &= k \frac{A}{W} \left([\%Si] - \frac{(\%SiO_2)}{L_{Si}} \right) \\ &= k_{Si} \left([\%Si] - \frac{(\%SiO_2)}{L_{Si}} \right) \\ &= k_{Si} ([\%Si] - [\%Si]^*) \end{aligned} \quad (3.29)$$

ここで、 $k_{Si}=k(A/W)$ であり容量係数と呼ばれる。また、 L_{Si} は $(\%SiO_2)/[\%Si]$ で表した平衡分配比である。

これより、平衡分配比(L_{Si})が十分に大きく $[\%Si]^*=(\%SiO_2)/L_{Si}$ がゼロとみなせる場合はメタル側物質移動律速になり、 $-d[\%Si]/dt$ と $[\%Si]$ の間には原点を通る直線関係が成り立つ。一方、 L_{Si} が小さく $[\%Si]^*$ がゼロとみなせなくなると $-d[\%Si]/dt$ と $[\%Si]$ の関係は直線から逸脱することになることがわかる。つまり、図3.4の結果から、直線関係が成り立つ領域での勾配から容量係数 k_{Si} を求め、その値を用いて、直線から逸脱した領域の実験結果から $[\%Si]^*$ を推定する事ができる。得られた $[\%Si]^*$ と (FeO) の関係を見たものが図3.6であるが、実験条件に依らず、 (FeO) が40%以上であれば $[\%Si]^*$ はゼロでメタル側物質移動律速となり、 (FeO) がそれ以下ではメタル側物質移動とスラグ側物質移動の混合律速になることがわかる。

尚、この結果は、この実験条件でのみ成立するもので、メタル側物質移動律速から混合律速に変わる臨界条件(この実験では (FeO) が40%以上)は、実験条件ごとに決める必要がある点は注意すべき事項である。

3・4・2 スラグ/メタル間の競合反応

競合反応モデルでの解析例として、鉄鋼製錬で溶鉄の珪素とリンが同時に酸化される場合を紹介する⁽¹⁷⁾。

260 g の Fe-Si-P 合金を誘導溶解炉で溶解し、FeO-SiO₂-CaO 系スラグを 40 g 添加した。温度は 1903 K で一定とした。実験結果の例を図3.7に示す。

この結果を競合反応モデルで解析する。それぞれの酸化反応式は式(3.30)～(3.32)である。

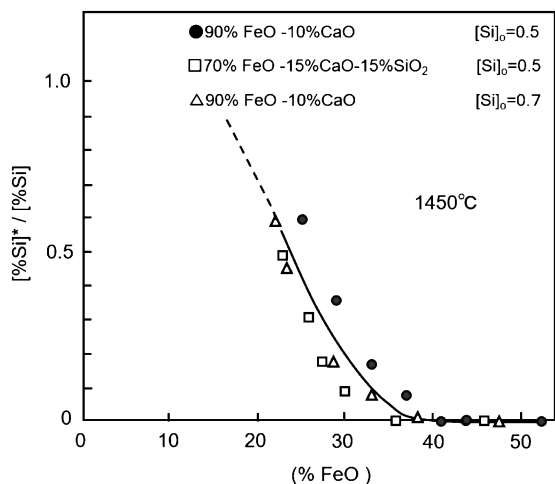
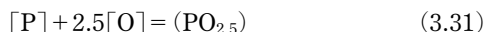


図3.6 $[Si]/[Si]^*$ と (FeO) の関係⁽¹⁶⁾。



これらの反応式に対応する濃度変化を式(3.13)と同様の形式で書くと、Si と P の濃度変化は式(3.33), (3.34)で書き表される。また、式(3.35)は、溶鋼中の Fe とスラグ中の O は十分に濃度が高いため、それ自体の物質移動流束は考慮せず、溶鋼中での O の物質移動流束とスラグ中での Fe の物質移動流束がバランスすると考えた式である。尚、ここで、溶鋼側、スラグ側の物質移動係数(k_m, k_s)は各元素で同じとしている。

$$-\frac{d[\%Si]}{dt} = \frac{A}{W} k_{Si}' (L_{Si}' [\%Si] - (\%SiO_2)); \quad \frac{1}{k_{Si}'} = \frac{L_{Si}'}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (3.33)$$

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{W} k_{P}' (L_{P}' [\%P] - (\%PO_{2.5})); \quad \frac{1}{k_{P}'} = \frac{L_{P}'}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (3.34)$$

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{A}{W} k_m \rho_m ([\%O] - a_O^*);$$

$$\frac{d(\%FeO)}{dt} = \frac{A}{W} k_s \rho_s ((\%FeO) - L_{Oa}^*) \quad (3.35)$$

式(3.33)～(3.35)に対応する界面平衡の式は以下のようになる。

$$L_{P'} = \frac{(\%PO_{2.5})^*}{[\%P]^*} = K_{P'} a_O^{*2.5}, \quad L_{Si'} = \frac{(\%SiO_2)}{[\%Si]} = K_{Si'} a_O^{*2},$$

$$L_{Fe} = \frac{(\%FeO)^*}{a_O^*} \quad (3.36)$$

式(3.28)は式(3.37)になり、式(3.29)は式(3.38)になる。

ここで、酸素の流束はアニオンのため符号が逆になる点と、FeO の移動を考慮したため、溶鋼質量(W_m)、スラグ質量

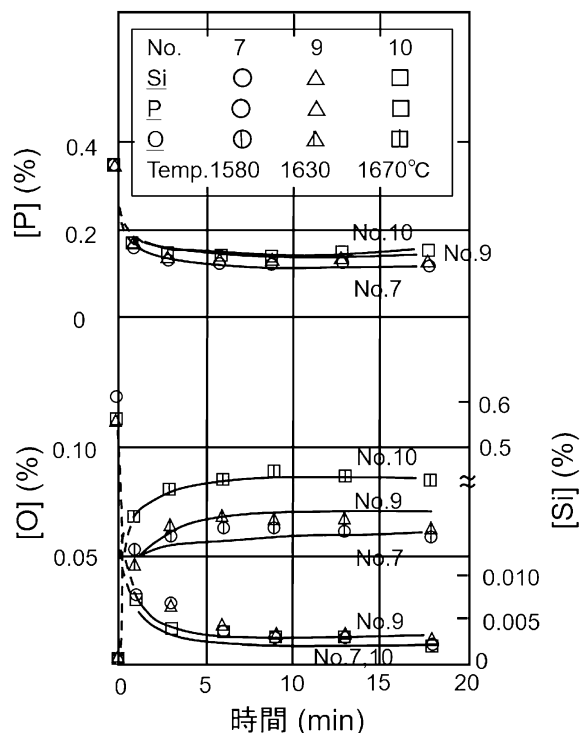


図3.7 競合反応モデルの解析例⁽¹⁷⁾。

(Ws)を掛けた点は要注意である。

$$\frac{2.5}{M_P} W_m \frac{d[\%P]}{dt} + \frac{2}{M_{Si}} W_m \frac{d[\%Si]}{dt} - \frac{1}{M_O} W_m \frac{d[\%O]}{dt} - \frac{1}{M_{FeO}} W_s \frac{d(\%FeO)}{dt} = 0 \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} & \frac{2.5}{M_P} k'_P K'_P [\%P] a_0^{*2.5} + \frac{2}{M_{Si}} k'_{Si} K'_{Si} [\%Si] a_0^{*2} \\ & + \left\{ \frac{k_s}{M_{FeO}} \rho_s L'_O + \frac{k_m}{M_O} \rho_m \right\} a_0^* - \left\{ \frac{2.5}{M_P} k'_P (\%PO_{2.5}) \right. \\ & \left. + \frac{2}{M_{Si}} k'_{Si} (\%SiO_2) + \frac{k_m}{M_O} \rho_m [\%O] + \frac{k_s}{M_{FeO}} \rho_s (\%FeO) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3.38)$$

つまり、この式において、 K'_P , K'_{Si} , L'_O , k_m , k_s の値が与えられれば界面酸素活量が求められ、この値を式(3.33)～(3.35)に代入すれば各成分の単位時間当たりの濃度変化が計算できることになる。

図3.7には計算結果も示しているが、P, Si, Oの挙動を良くシミュレートできている。また、計算で用いた各パラメータから式(3.34)の総括物質移動係数と、右辺第1項($L'_P/(k_m \rho_m)$)との関係を図3.8に示すが、脱磷反応がメタル側物質移動で律速されるなら縦軸と横軸の値は同じになるのに対して、実験で得られた総括物質移動係数ははるかに小さく、スラグ側物質移動速度の影響が極めて大きいことが見て取れる。

3・4・3 スラグ/マット間の競合反応

次に、競合反応をスラグ/マット間の反応に適用した例を紹介する⁽¹⁸⁾。

鉄鋼製錬で製鋼スラグに含まれるMnとPを分離して回収する事を目的に、スラグを硫化しMnをマットに濃縮させる試みを行った。実験では、予備溶融し予め細かく粉碎したスラグおよびマットを2:5の質量比で内径19mmのMgO坩堝に充填し、これを1673Kで所定の時間保持した後に急冷した。同じ条件で保持時間を変化させた実験を行

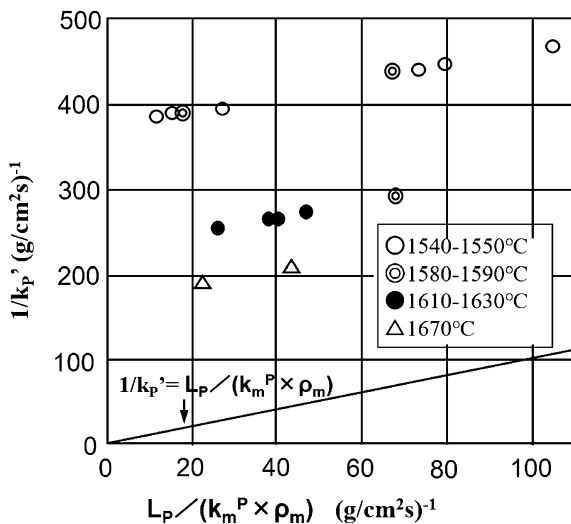
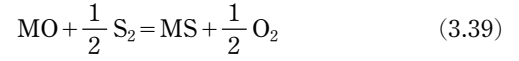


図3.8 競合反応モデルによる律速段階の推定⁽¹⁷⁾。

い、スラグとマットの組成変化を調べた結果、図3.9, 3.10を得た。

図3.11にモデルの概略図を示す。このモデルでは、スラグおよびマットは純粋な酸化物および硫化物相であり、スラグ/マット間では元素Mにおいて式(3.39)が成立していると仮定する。



つまり、この場合、式(3.16)～(3.18)で示した酸化反応の

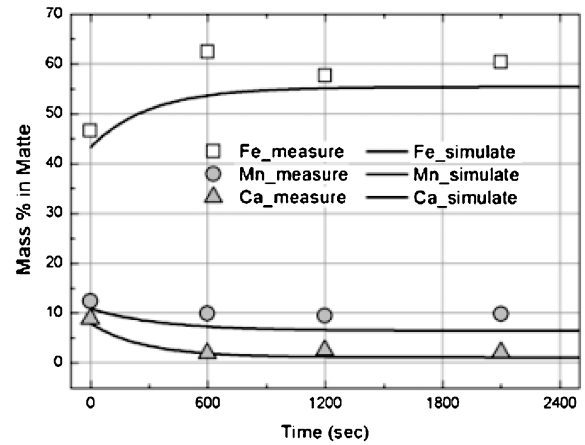


図3.9 マット組成変化に対する計算値との比較⁽¹⁸⁾。

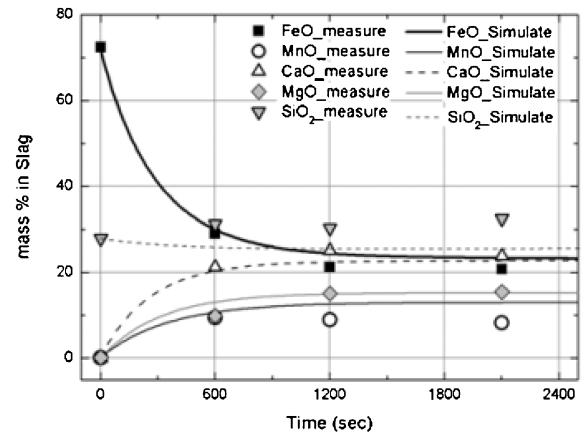


図3.10 スラグ組成変化に対する計算値との比較⁽¹⁸⁾。

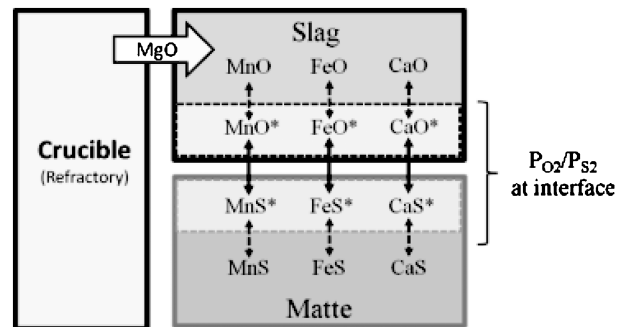


図3.11 スラグ/マット間反応の競合反応モデルによる検討⁽¹⁸⁾。

