

# 論 文

## 上吹転炉における脱燐平衡\*

(Chipman の平衡の適用)

前田元三・\*\*田島喜久雄\*\*・本間悦郎\*\*

### A STUDY ON THE DEPHOSPHORIZATION EQUILIBRIUM IN LD CONVERTER

(The application of Chipman's equilibrium formula)

*Motozo Maeda, Kikuo Tajima and Eturo Homma*

#### Synopsis:

The authors applied the dephosphorization equilibrium formula reported by Chipman to mostly the final slag and metal samples of the 3 ton experimental LD converter.

The results obtained were as follows.

(1) The observed values of  $K_p$ , dephosphorization constant calculated from oxygen in metal, were in fairly good accordance with Chipman's equilibrium values, while the values of  $K_p$ , dephosphorization constant calculated from (FeO) in slag showed a definite discrepancy from Chipman's equilibrium values.

Furthermore the discrepancy increased almost proportionally with the increase of (FeO)% or T.Fe% in slag.

Expressing this discrepancy as  $\Delta \log K_p' (= \log K_p'(\text{chip}) - \log K_p'(\text{obs}))$ , the authors obtained the following relations statistically.

$$\Delta \log K_p' = 0.07 \text{ T.Fe}\% - 0.80 \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{or } \Delta \log K_p' = 4.99 N_{\text{FeO}} - 0.95 \dots \dots \dots (2)$$

(2) During the final stage of the blow, the oxygen in bath did not increase proportionally with (FeO) in slag and at the end of the blow the oxygen in bath was generally lower than the value predicted from the distribution equilibrium of oxygen between metal and slag.

Therefore less effect of "after-blow" to dephosphorization could be expected compared to the bottom blown converter.

(3) In the final slag of the converter there existed somewhat a definite relation between  $N_{\text{CaO}'}$  and  $N_{\text{FeO}}$  according to the operation condition such as the amount of lime charged, [Si]% of pig iron, pig ratio, etc.

$N_{\text{CaO}'}$  tended to decrease with the increase of  $N_{\text{FeO}}$  because of the dilution effect of (FeO). For the slag they studied, the following relation was obtained.

$$N_{\text{CaO}'} = -0.74 N_{\text{FeO}} + 0.72 \dots \dots \dots (3)$$

(4) The relation between phosphorus-distribution ratio,  $\log N_{\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9}/[\%P]^2$  and  $N_{\text{FeO}}$  was calculated as follows.

$$\log K_p'(\text{obs}) = \log K_p'(\text{chip}) - \Delta \log K_p' \dots \dots \dots (4)$$

$$\log K_p'(\text{chip}) = 40067/T - 15.06 \dots \dots \dots (5)$$

from Eq. (2), (5) and (4)

$$\begin{aligned} \log K_p'(\text{obs}) &= \log N_{\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9}/[\%P]^2 (N_{\text{FeO}})^5 (N_{\text{CaO}'})^4(\text{obs}) \\ &= 40067/T - 15.06 - 4.99 N_{\text{FeO}} - 0.95 \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

from Eq. (3) and (6)

$$\begin{aligned} \log N_{\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9}/[\%P]^2(\text{obs}) &= 4.0067/T - 4.99 N_{\text{FeO}} + 5 \log N_{\text{FeO}} + 4 \\ &\quad \log(-0.74 N_{\text{FeO}} + 0.72) - 14.11 \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

\* 昭和 32 年 10 月本会講演大会にて発表, \*\* 富士製鉄 K.K. 室蘭製鉄所

With the increase of  $N_{FeO}$  the value of  $\log N_{Ca_4P_2O_9} / [\%P]^2$  (obs) increased to a maximum value at about  $N_{FeO} = 0.3$  but with the further increase of  $N_{FeO}$  it began to decrease.

This relation is very interesting when they consider the practical phenomenon that during "after-blow" dephosphorization is not so much improved in spite of the rapid increase of (FeO) content in slag.

## I. 緒 言

熔鋼の脱磷平衡に関する研究は実験室的基礎研究および実際操業例についての研究のいづれとも古くから多くの人々によりなされているが、それらの研究結果は必ずしも良く一致しているとはいえず脱磷恒数の表示法も各人各様である。

ただ比較的良好な適応性を与える方法としては古くは図表計算による H. Schenck & W. Rieß<sup>1)</sup>の方法、複雑な計算による T. Winkler & J. Chipman<sup>2)</sup>の方法、比較的簡便な K. Balajiva, A. G. Quarrell & P. Vajragupta<sup>2)</sup>の方法およびイオン説を利用した P. Herasymenko & G. E. Speight<sup>4)</sup>の方法等があげられる。

著者等は当所で試験中の 3 t 上吹試験転炉の最終鋼滓について従来報告されている脱磷平衡式の適用を試みた。そこでどの脱磷平衡式をとりあげるべきかが問題となつたが比較的最近の Chipman, et al<sup>2)</sup>の方法を最初にとりあげ検討を進めることとした。かれらの方法は上述したように計算が複雑であるという難点はあるがあとにのべるように著者などの対象とした鋼滓の成分範囲内では計算もかなり簡略化しうることがわかつた。

## II. 解 析 試 料

解析試料数は 87 個、主として吹製終了時のものであるが一部 flame-drop 以前 5 分以内のものも含まれる。これらの鋼浴、鋼滓の化学成分範囲および鋼浴温度範囲は Table 1 に示すごとくであり (CaO) + (FeO) + (MnO) + (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) = 1000% として (CaO), (FeO) + (MnO) および (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) をそれぞれ換算すると鋼滓成分は Fig. 1 に示す範囲にばらついている。

なお、酸素分析試料は石英管吸引法により採取し真空熔融により分析した。

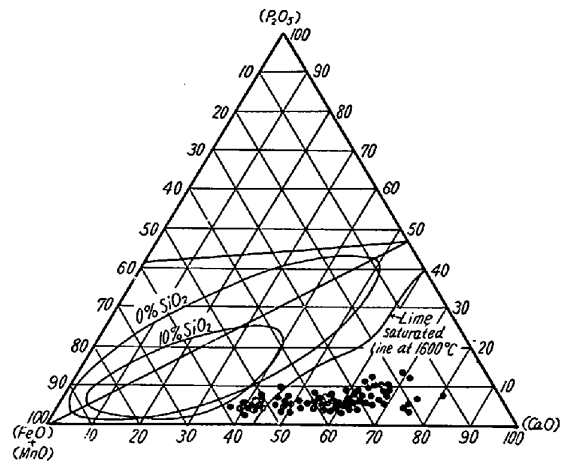


Fig. 1. Composition range of slag samples.

## III. Chipman の平衡式の適用

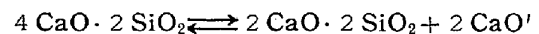
Chipman, et al<sup>2)</sup> の提示している脱磷恒数

$$K_p = \frac{(N_{Ca_4P_2O_9})}{[\%P]^2 [\%O]^3 (N_{CaO})^4}$$

および

$$K_p' = \frac{(N_{Ca_4P_2O_9})}{[\%P]^2 (N_{FeO})^3 (N_{CaO})^4}$$

はかなり広い鋼滓組成範囲について相当の適心性を示すことが報告されているが遊離成分の計算が複雑であることがその欠点の一つとされている。計算が複雑であるとされている所以はかれらが鋼滓を構成している molecule series として考えている  $4CaO \cdot SiO_2$  と  $2CaO \cdot 2SiO_2$  との間に



なる解離平衡があるとし  $4CaO \cdot 2SiO_2$  および  $2CaO \cdot 2SiO_2$  のモル数の算出につき示す三次式をとく手数が含まれているからである。

$$(C_2S_2)^3 + [(C) - 4(S_2)](C_2S_2)^2 + \frac{[(C) - 4(S_2)]^2 + 0.01N^2s}{4} \frac{C_2S_2}{4} - 0.0025N^2s(S_2) = 0$$

ここに  $(C_2S_2) \dots \dots 2CaO \cdot 2SiO_2$  の鋼滓 100 g 中の

Table 1. Composition and temperature ranges of slag, metal samples.

[C] %	[P] %	[O] %	(FeO) %	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	(CaO) %	(SiO <sub>2</sub> ) %	(MnO) %	(MgO) %	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) %	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	Temp °C
0.02 ~1.98	0.014 ~0.264	0.0029 ~0.169	2.25 ~38.63	1.07 ~13.50	27.06 ~55.78	3.65 ~21.85	4.41 ~14.57	1.38 ~9.25	2.16 ~9.51	0.31 ~1.80	1450~1700

モル数

(C) .....Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と結合した残りの過剰塩基の鋼滓 100 g 中のモル数

(S<sub>2</sub>) .....鋼滓中 100 g の珪酸の総モル数

N<sub>s</sub> .....鋼滓 100 g 中の全成分総モル数

上式の導出法および詳細は Chipman, et al<sup>2)</sup> の報告を参照されたい。

上式によれば (C) が大で (S<sub>2</sub>) が小なるほど、すなわち塩基度の大きなるほど C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> の値は小さくなっていく。

今回解析の対象とした鋼滓はいずれも塩基度の高いものであり C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> は C<sub>4</sub>S<sub>2</sub> に比し著しく小さくほとんど無視しえるものである。

C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>=0 とすれば C<sub>4</sub>S<sub>2</sub>=(S<sub>2</sub>) となり (CaO') も次式

$$\begin{aligned} (\text{CaO}') &= (\text{C}) - 4(\text{C}_4\text{S}_2) - 2(\text{C}_2\text{S}_2) \\ &= (\text{C}) - 4(\text{S}_2) \end{aligned}$$

によりただちに求まり三次式をとく手数がはぶけ計算が非常に簡単になる。Table 2 に塩基度が高, 中, 低3種の鋼滓について Chipman の方法と簡便法とにより算出した log K<sub>p</sub>' の値を比較して示すがほとんど大差ないといえる。

以上の簡便法により log K<sub>p</sub> と log K<sub>p</sub>' とを算出し絶対湿度の逆数 (1/T) との関係を検討した結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。両図を比較検討すると log K<sub>p</sub> の値はかなりのばらつきはあるが Chipman の平衡式にまたがって散在し log K<sub>p</sub>' は明らかに Chipman の平衡式の下方に散在しており回帰直線も図に示すように Chipman の平衡式にほぼ平行である。

このことは Chipman の平衡式を基準に考えれば次のことを意味するものと思われる。すなわち鋼浴の酸素から見れば脱磷反応は略々平衡に達しているが、鋼滓の (FeO) から見れば未だ平衡に達しておらずさらに進行しうる。さらに実測値を Fig. 2 および Fig. 3 に示すように鋼滓の T・Fe% 別に識別すると log K<sub>p</sub>' の実測値は T・Fe% の高いほど Chipman の平衡値より離れていく傾向がうかがわれる。

Table 2. Comparison of the values of log K<sub>p</sub>' calculated by Chipman's method and simplified method.

Slag analysis (%)							log K <sub>p</sub> '	
FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chipman's method	Simplified method
40.09	14.59	27.06	3.65	4.97	1.92	2.65	5.192	5.200
19.11	5.83	36.61	12.75	4.64	8.64	3.00	4.646	4.651
5.03	3.86	45.84	21.85	8.33	4.62	3.06	5.720	5.750

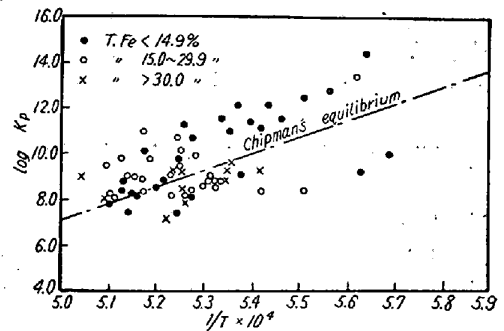


Fig. 2. Effect of temperature on log K<sub>p</sub>.

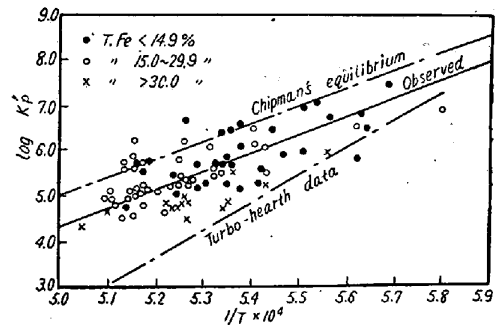


Fig. 3. Effect of temperature on log K<sub>p</sub>'.

Chipman の平衡値と実測値との差、すなわち log K<sub>p</sub>'(chip) - log K<sub>p</sub>'(obs) を Δlog K<sub>p</sub>' とすると鋼滓中の T・Fe% が同一でも Δlog K<sub>p</sub>' に作用すると考えられる因子にランスー鋼浴間距離および吹精末期の酸素圧力がある。というのは酸素噴流作用により脱磷反応が平衡に近づくことが考えられるからである。そこでランスー鋼浴間距離が 500 mm のデータ (データ数 72) について酸素圧力 (z) の影響を除いた場合の Δlog K<sub>p</sub>'(y) と T・Fe% (x) との間の偏相関係数 γ<sub>xy.z</sub> および T・Fe% の影響を除いた場合の Δlog K<sub>p</sub>' と酸素圧力との間の偏相関係数 γ<sub>yz.x</sub> を求めた所、それぞれ γ<sub>xy.z</sub><sup>\*\*</sup> = 0.385, γ<sub>yz.x</sub> = 0.0027 となり Δlog K<sub>p</sub>' と T・Fe% との間の偏相関係数は高度に有意となり Δlog K<sub>p</sub>' と酸素圧力との間の相関関係は見受けられなかつた。

そこで酸素圧力の影響を考えずに Δlog K<sub>p</sub>' と T・Fe% との間の単相関係数を求めると γ<sub>zy</sub><sup>\*\*</sup> = 0.382 となり高

度に有意である。このことは  $T \cdot Fe\%$  の増大とともに  $\Delta \log K_p'$  が大きくなる、すなわち平衡からのずれが大きくなることを意味するものと考えられる。

#### IV. [O] と $N_{FeO}$ との関係

Chipman に脱磷平衡の実験において  $FeO\%$  のかなり広範囲な鋼滓について [O] の活量と鋼滓の ( $FeO$ ) のモル分率 ( $N_{FeO}$ ) とは平衡状態においては等しいことを確かめている。ところが著者等の実測値について [O] の活量 ( $=\%[O]_{obs}/\%[O]_{sat}$ ) と  $N_{FeO}$  との関係を検討したところ Fig. 4 に示すように  $45^\circ$  線より下方にずれている。このことは  $FeO$  に関しては鋼浴と鋼滓とは平衡に達しておらず ( $FeO$ ) が鋼浴の [O] と平衡すべき値より過剰に存在していることを示している。以上の事実は前項でのべた  $K_p$  と  $K_p'$  のそれぞれの平衡値よりのずれの相異を裏書きするものと考えられる。

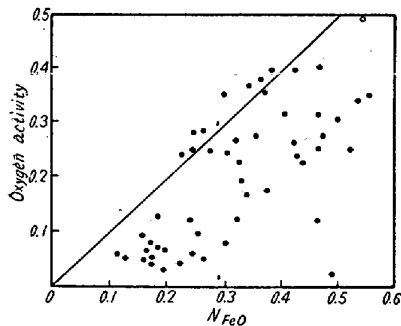


Fig. 4. The relation between  $N_{FeO}$  and oxygen activity in metal.

つぎにこの両者の関係を平炉および底吹転炉の実績と比較した。先ず平炉と比較すると Fig. 5 のごとくであり、ほぼ同様の関係にある。底吹転炉と比較すると Fig. 6 および Fig. 7 のごとくであり  $T \cdot Fe$  の実測値は一般に高いが同一  $T \cdot Fe\%$  では [O] $\%$  あるいは  $a_{FeO}$  は明らかに低い。

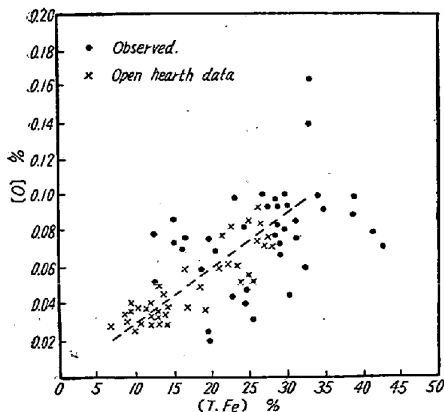


Fig. 5. The relation between  $(T \cdot Fe)\%$  and  $[O]\%$  (Comparison with open hearth data<sup>5)</sup>)

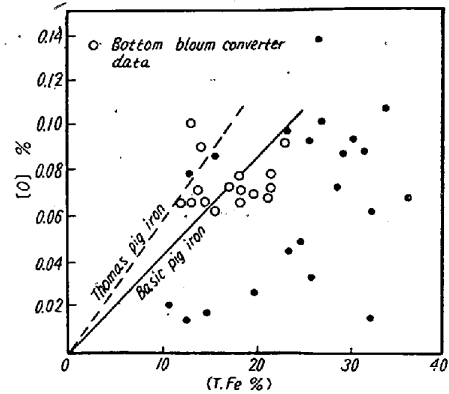


Fig. 6. The relation between  $(T \cdot Fe)\%$  and  $[O]\%$  (Comparison with bottom converter data<sup>6)</sup>).

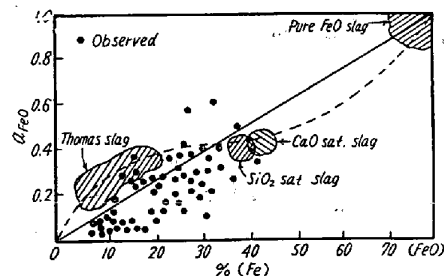


Fig. 7. The relation between  $(W \cdot Fe)\%$  and  $a_{FeO}$  (Comparison with reported data<sup>7)</sup>).

以上のように上吹転炉の吹製終了時の [O] $\%$  と  $T \cdot Fe\%$  との関係は底吹転炉におけるとは異り、従つて脱磷反応の進行もかなり様相を異にするようである。この相違の一つの解釈としてつぎのことが考えられる。すなわち底吹転炉においては脱炭反応が終了したあとでも衝風が直接鋼浴中を通り抜け鋼浴の酸化が充分に行われると同時に衝風による攪拌により鋼浴と鋼滓の接触が充分に行われいわゆる“後吹き”により脱磷反応が進行する。これに反し上吹転炉では酸素は湯面上に吹きつけられるのであり、また脱炭反応による沸騰が弱まるにつれて鋼浴の攪拌は少くなり鋼浴、鋼滓間の接触が充分に行われず鋼滓の ( $FeO$ ) の増加に比例して [O] はさほど増加せず従つて脱磷反応の進行も弱まる。

Fig. 3 に当所のターボ・ハースの最終鋼滓についての関係を示すが上吹転炉よりもさらに平衡より離れておりターボ・ハースにおける送風圧力が低く上吹転炉よりも攪拌作用がさらに少いことを考えると上述の解釈も妥当性があるように思われる。

#### V. $N_{CaO}$ と $N_{FeO}$ との関係

転炉の鋼滓の特性として  $CaO$ ,  $P_2O_5$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  などの絶対量はほとんど不変であり、ただ  $T \cdot Fe$

のみはその絶対量が烈しく変動する。そこで CaO, SiO<sub>2</sub>, FeO 以外の成分の量, 屑鉄量, 熔銑の Si %, 使用生石灰の CaO および SiO<sub>2</sub>% などを適当に仮定すると Chipman の手法により算出した free-lime のモル分率 (N<sub>CaO'</sub>) は次式のように N<sub>FeO</sub> と生石灰使用量 (W<sub>K</sub>) の函数として表わされる (Appendix 参照)

$$N_{CaO'} = \frac{(1.126W_K - 38.166)(0.0139 - 0.0139N_{FeO})}{0.0158W_K - 0.2648}$$

上式に W<sub>K</sub> (Kg lime/T·pig+scrap) の適当な値を代入すると N<sub>CaO'</sub> と N<sub>FeO</sub> との一次式となり Fig. 8 に示すように W<sub>K</sub> 別の直線群がえられる。すなわち同一生石灰使用量では N<sub>FeO</sub> の増加に従い N<sub>CaO'</sub> は低下していく。これは前述したように FeO 以外の各成分の絶対量がほとんど不変であるのに対し FeO はその絶対量が変動し FeO の増加に伴い他の成分が稀釈され従つて N<sub>CaO'</sub> も低下していくことを示す。すなわち転炉においては最終鋼滓の N<sub>CaO'</sub> は吹製初期の生石灰投入量および N<sub>FeO</sub> によりほぼ決つてしまい平炉のごとく N<sub>CaO'</sub> と N<sub>FeO</sub> とをある程度任意に調節することは出来ない。つぎに Fig. 8 に実測値をプロットすると同図に示すように N<sub>CaO'</sub> と N<sub>FeO</sub> とは直線の関係にあり (r<sup>\*\*</sup> = -0.656) 回帰直線は破線で示すごとくである。この回帰線の式を算出すると

$$N_{CaO'} = -0.74N_{FeO} + 0.72 \quad (1)$$

となる。

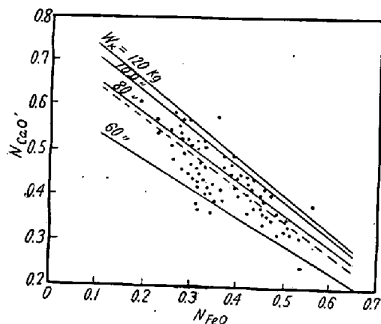


Fig. 8. The relation between N<sub>FeO</sub> and N<sub>CaO'</sub>.

実測値の各熔銑の使用生石灰量は 90% CaO の生石灰に換算すると約 80 kg / Tpig+scrap であり計算により出した Fig. 8 の 80 kg の直線とかなりよく一致している。

### VI. 燐の分配比と N<sub>FeO</sub> との関係

燐の分配比 (N<sub>Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)/[%P]<sup>2</sup> あるいは log(N<sub>Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)/[%P]<sup>2</sup> と N<sub>FeO</sub> との関係は log K<sub>p'</sub> の実測式 (Fig. 3 の実測値の回帰直線の式)</sub></sub>

$$\log K_{p'} = \log (Ca_4P_2O_9) / [\%P]^2 (N_{FeO})^5 (N_{CaO'})^4 = 43200/T - 17.51 \quad (2)$$

をつぎのごとく変形し

$$\log (N_{Ca_4P_2O_9}) / [\%P]^2 = 43200/T - 17.51 - 5 \log (N_{FeO}) + 4 \log (N_{CaO'}) \quad (3)$$

上式に (1) 式の関係代入すれば一応得られるわけであるが、前述せるように T·Fe% ひいては

$$-0.0144 N_{FeO} \text{ が } \Delta \log K_{p'} \text{ に大きく影響して}$$

いるとすれば全実測値を一緒にひつくるめて算出した平衡式 (2) 式をもとに解析を進めたのでは燐の分配比と N<sub>FeO</sub> との関係を求める際に少しく無理が生ずるものと思われる。そこで (N<sub>Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)/[%P]<sup>2</sup> あるいは log(N<sub>Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)/[%P]<sup>2</sup> と N<sub>FeO</sub> との関係をもとめる際に (2) 式を用いず各 N<sub>FeO</sub> の値における Δlog K<sub>p'</sub> を Δlog K<sub>p'</sub> と N<sub>FeO</sub> との関係式 (後述) より求め</sub></sub>

$$\log K_{p'(obs)} = \log K_{p'(chip)} - \Delta \log K_{p'} \quad (4)$$

なる関係により log K<sub>p'(obs)</sub> を求める。

Δlog K<sub>p'</sub> と T·Fe% との間の単相関係数は先にのべたように r<sup>\*\*</sup> = 0.382 と高度に有意であり回帰直線の式を求めると

$$\Delta \log K_{p'} = 0.07 T \cdot Fe\% - 0.80 \quad (5)$$

となる。

つぎに T·Fe% を N<sub>FeO</sub> に置き換えるのであるが両者の実測値について見ると相関関係は高度に有意であり、

$$T \cdot Fe\% = 71.4 N_{FeO} - 2.14 \quad (6)$$

なる関係式がえられる。

(6) 式を (5) 式に代入すると Δlog K<sub>p'</sub> と N<sub>FeO</sub> との関係式として

$$\Delta \log K_{p'} = 4.99 N_{FeO} - 0.95 \quad (7)$$

がえられる。

(7) 式を (4) 式に代入すると

$$\log K_{p'(obs)} = \log K_{p'(chip)} - 4.99 N_{FeO} + 0.95 \quad (8)$$

然るに

$$\log K_{p'(chip)} = 40067/T - 15.06 \quad (9)$$

であるから (8) 式は

$$\log K_{p'(obs)} = 40067/T - 15.06 - 4.99 N_{FeO} + 0.95 \quad (10)$$

これを書き直すと

$$\log (N_{Ca_4P_2O_9}) / [\%P]^2 (N_{FeO})^5 (N_{CaO'})_{(obs)} = 40067/T - 4.99 N_{FeO} - 14.11 \quad (11)$$

更に log(N<sub>Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)/[%P]<sup>2</sup><sub>(obs)</sub> = 40067/T - 4.99 N<sub>FeO</sub> + 5 log N<sub>FeO</sub> + 4 log N<sub>CaO'</sub> - 14.11</sub>

.....(12)

$N_{FeO}$  と  $N_{CaO'}$  との間には前項でのべたように (1) 式のごとき関係がある。そこで (12) 式と (1) 式とよりある温度における  $\log(N_{Ca_4P_2O_9})/[\%P]^2$  と  $N_{FeO}$  との関係が求まるわけである。

1575°C, 1625°C および 1675°C における計算結果を図示すると Fig. 9 ~ Fig. 11 のごとくなる。

(1)  $K_p$  の値は Chipman の平衡値とほぼ一致するが  $K_p'$  の値は平衡値よりずれ鋼滓の T·Fe% が多いほどそのずれは大きくなり

$$\Delta \log K_p' = \log K_p'(\text{Chip}) - \log K_p'(\text{obs})$$

とすると

$$\Delta \log K_p' = 0.07T \cdot \text{Fe}\% - 0.80 \text{ ..... (5)}$$

なる関係式がえられる。

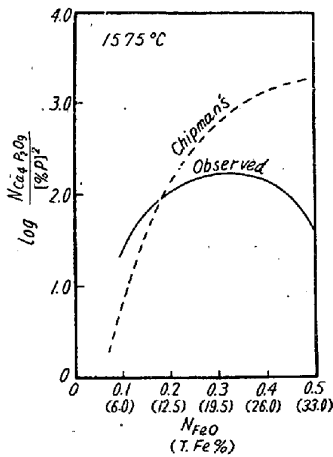


Fig. 9. The effect of  $N_{FeO}$  or T·Fe% on the phosphorus-distribution ratio at 1575°C.

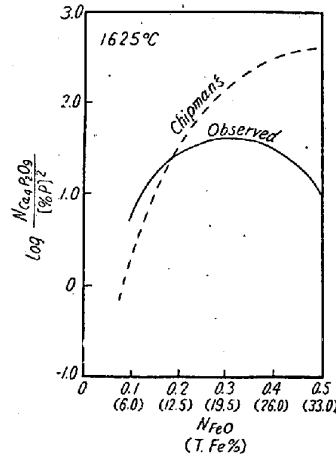


Fig. 10. The effect of  $N_{FeO}$  or T·Fe% on the phosphorus-distribution ratio at 1625°C.

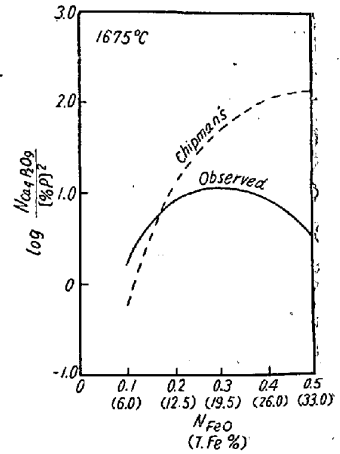


Fig. 11. The effect of  $N_{FeO}$  or T·Fe% on the phosphorus-distribution ratio at 1675°C.

これらの図より明らかなように T·Fe が約 12% 以下では脱磷反応は Chipman の平衡式をもとに考えれば平衡に達しあるいは平衡以上に進んでおりそれ以上では T·Fe あるいは  $N_{FeO}$  の増大とともに Chipman の平衡より離れていく。

さらに Chipman の平衡式によれば  $N_{FeO}$  の増加に従い  $\log(N_{Ca_4P_2O_9})/[\%P]^2$  の値は増大していくが実測値は  $N_{FeO} \approx 0.3$ , T·Fe にして約 20% 附近に極大点を生じこれ以上  $N_{FeO}$  が増加すると  $\log(N_{Ca_4P_2O_9})/[\%P]^2$  の値はかえつて低下していく。このことは復磷を意味するものではなく FeO の稀釈作用の為  $P_2O_5\%$  が減少するためと思われるがこのように T·Fe 20% 附近で極大点が生じることは実際の操業において最終鋼滓の T·Fe% が約 20% を超えて増加しても (いわゆる“後吹き”を行つても) 脱磷反応があまり進行しない事実を考え合わせると実際の現象に則した結果となつている。

VII. 結 言

3t 上吹試験転炉の主として吹製終了時の試料についての Chipman 平衡式をもとに脱磷の解析を試みつぎの結果をえた。

(2) (FeO) の増加に比例して [O] はさほど増加せず従つていわゆる“後吹き”期間中の脱磷反応の進行は遅く底吹転炉と様相を異にする。

(3) 転炉においては装入生石灰量, 熔銑 Si%, 熔銑比等により最終鋼滓の  $N_{CaO'}$  と  $N_{FeO}$  との関係は決つてしまい  $N_{FeO}$  の増加とともに  $N_{CaO'}$  は低下していく。著者等の解析した鋼滓については

$$N_{CaO'} = -0.74N_{FeO} + 0.72 \text{ ..... (1)}$$

なる関係式がえられた。

(4) 磷の分配比  $\log(N_{Ca_4P_2O_9})/[\%P]^2$  と  $N_{FeO}$  との関係を検討したところ  $N_{FeO} \approx 0.3$ , T·Fe 約 20% で極大点を生じそれ以上 T·Fe が増加すると分配比は低下し“後吹き”を行つても脱磷反応があまり進行しないという実際の現象に則した結果となつている。

終りは臨み本解析に対する東北大学選鉱製錬研究所三本木貢治教授の御指導を感謝致します。

(Appendix)

$N_{CaO'}$  と  $N_{FeO}$  との関係式の算出法

$N_{CaO'}$  および  $N_{FeO}$  はそれぞれ次式により表わされる。

$$N_{CaO'} = CaO'/N_s \text{ ..... (1)}$$

$$N_{FeO} = FeO/N_s \text{ ..... (2)}$$

ここに  $CaO'$  および  $FeO$  はそれぞれ鋼滓中 (熔鋼  $t$  当りの鋼滓量) の  $freelime$  および  $FeO$  のモル数であり  $Ns$  は鋼滓成分の全モル数である。

(1), (2) 式より

$$N_{CaO'} = N_{FeO} \times CaO'/FeO \\ = N_{FeO} \times CaO' \times 72/W_{FeO} \dots\dots\dots (3)$$

ここに  $W_{FeO}$  は鋼滓の  $FeO$  の重量

$$N_{FeO} = W_{FeO}/(72 \times Ns) \dots\dots\dots (4)$$

そこで (3), (4) 式より  $CaO'$  および  $Ns$  が既知ならば  $W_{FeO}$  を消去して  $N_{CaO'}$  と  $N_{FeO}$  との関係が求まるわけである。

我々はつぎの諸仮定を設け計算を試みた。

先ず鋼滓の  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  の重量をそれぞれ  $W_{CaO}$ ,  $W_{SiO_2}$ , とすると

$$W_{CaO} = 1/100 \times W_K (CaO)_K \\ W_{SiO_2} = 1/100 \times W_K (SiO_2)_K \\ + 1/100 \times 1110 \times R_p \times (60/28) \times [Si]_p \\ W_{Fe_2O_3} = 0.319 W_{FeO} + 1.711 \text{ (実測値より算出)}$$

その他の成分  $P_2O_5$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  はあまり変動がないゆえ一応それぞれ 4%, 6%, 4% および 1% とし鋼滓の量を 140 kg/t steel とすると

$$W_{P_2O_5} = 140 \times 1/100 \times 4 = 6.4 \text{ kg} \\ W_{MnO} = \text{ " " } \times 6 = 8.4 \text{ " } \\ W_{MgO} = \text{ " " } \times 4 = 6.4 \text{ " } \\ W_{Al_2O_3} = \text{ " " } \times 1 = 1.4 \text{ " }$$

ここに

$$W_K \dots\dots\dots \text{生石灰量} \quad R_p \dots\dots\dots \text{熔銑比} \\ (CaO)_K \dots\dots\dots \text{生石灰中 } CaO\% \quad [Si]_p \dots\dots\dots \text{熔銑の } Si\% \\ (SiO_2)_K \dots\dots\dots \text{生石灰中 } SiO_2\%$$

Chipman の表示法によると

$$CaO' = (C) - 4(S_2) \dots\dots\dots (5)$$

ここに (C) および  $(S_2)$  はそれぞれ Total base および Total moles of silicate であり (詳細は "Basic Open Hearth Furnace" p. 731 参照) 鋼滓の各成分の重量より算出出来る。すなわち上述の  $W_{CaO}$ ,  $W_{SiO_2}$  ……などの値を用いて (5) 式を書きなおすと

$$CaO' = 0.000178 W_K (CaO)_K - 0.002 W_{FeO} \\ + 0.088 - 0.000332 W_K (SiO_2)_K - 0.792 R_p [Si]_p \\ \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式を (3) 式に代入すると

$$N_{CaO'} = N_{FeO} \left[ \frac{W_K}{W_{FeO}} \left\{ 0.0128 (CaO)_K - 0.0239 \right. \right. \\ \left. \left. (SiO_2)_K \right\} - 57 \frac{R_p \cdot [Si]_p}{W_{FeO}} + \frac{0.634}{W_{FeO}} - 0.0144 \right] \dots\dots (7)$$

つぎに  $N_{FeO}$  と  $W_{FeO}$  との関係式は (4) 式の  $Ns$

を知ることにより求められ  $Ns$  は次式により算出される。

$$Ns = CaO' + (S_2) + FeO + CaFe_2O_4 + Ca_4P_2O_9 \\ = 0.000178 W_K (CaO)_K - 0.00025 W_K (SiO_2)_K \\ - 0.594 R_p [Si]_p + 0.0139 W_{FeO} + 0.1382 \dots (8)$$

(8) 式を (4) 式に代入すると次式がえられる。

$$N_{FeO} \{ 0.000178 W_K (CaO)_K - 0.00025 W_K (SiO_2)_K \\ - 0.594 R_p [Si]_p + 0.0139 W_{FeO} + 0.1382 \} \\ = 0.0139 W_{FeO} \dots\dots\dots (9)$$

さて, (7) 式および (9) 式中の  $[Si]_p$ ,  $R_p$ ,  $(CaO)_K$  および  $(SiO_2)_K$  の値を実作業の実績より次のごとく仮定し

$$[Si]_p = 0.8\%, \quad R_p = 0.85, \quad (CaO)_K = 90\%, \quad (SiO_2)_K \\ = 1.0\%$$

上の値を (7) 式および (9) 式に代入するとそれぞれつぎの (10) および (11) 式がえられる。

$$N_{CaO'} = N_{FeO} \left[ \frac{1.126 W_K - 38.166}{W_{FeO}} - 0.0144 \right] \\ \dots\dots\dots (10)$$

$$N_{FeO} [0.0158 W_K + 0.0139 W_{FeO} - 0.2648] \\ = 0.0139 W_{FeO} \dots\dots\dots (11)$$

(10) および (11) 式より  $W_{FeO}$  を消去すると本文中の関係式

$$N_{CaO'} = \frac{(1.126 W_K - 38.166)(0.0139 - 0.0139 N_{FeO})}{0.0158 W_K - 0.2648} \\ - 0.144 N_{FeO}$$

がえられる。(昭和 33 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) H. Schenck & W. Rieß: Archiv. f. Eisenh. 9 (1935/36) 589
- 2) T. Winkler & J. Chipman: Trans. A.I.M.E 167 (1945) 111
- 3) K. Balajiva, A. G. Quarrell & P. Vajragupta: J.I.S.I. 153 (1946) 115, 155 (1947) 563, 158 (1948) 494
- 4) P. Herasymenko & G. E. Speigt: J.I.S.I. 156 (1947) 505
- 5) G. Speight & Hans von Ende: Stahl u. Eisen 76 (1956) 18, 1161
- 6) H. Kosmider, H. Neuhaus & A. Weyel: Stahl u. Eisen 74 (1954) 23, 1473
- 7) G. Speight & Hans von Ende: Stahl u. Eisen 94 (1954) 9, 509