

還元処理について2, 3の検討を加えた。

文 献

- 1) 柳橋, 浅田, 新谷, 一戸, 花田: 鉄と鋼, 49 (1963) p. 971~975
- 2) K. LORCK: Elkem Furnaces in Ferroalloy and Carbide Production. 1959, IV International Congress on Electro-Heat.
- 3) マーヴイン・ジェイ・ウデイ: 特許公報, 昭33-2761, 昭33-2762, 昭33-2856
- 4) J. P. COUGHLIN: Bureau of Mines, Bull. 542 (1954)
- 5) H. ULICH et alius: Arch. Eisenhüttenw., 14 (1940), p. 27
- 6) W. BAUKLOH: Metall. Wirtsch., 19 (1940), p. 463
- 7) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧, (1959), p. 186
- 8) 今井, 金子: 鉄物, 1 (1954), p. 424

ガス攪拌法による純酸素転炉における脱燐の促進*

(優先脱燐に関する研究—I)

加藤 健**・今井純一***・藤原和彦***

Acceleration of Dephosphorization in Oxygen Converter under Agitation by Blowing of Gas.

(Studies on preferential dephosphorization—I)

Takeshi KATO, Junichi IMAI and Kazuhiko FUJIWARA

Synopsis:

Using a small test L.D. converter, experiments were carried out on preferential dephosphorization in the period of desiliconization blowing of L.D. converter and especially, the relation between the rate of dephosphorization and the intensity of agitation of molten bath was investigated.

The results obtained are as follows:

- 1) The rate of dephosphorization is given by the formula, $dp/dt = k[p]^n$, where $n=1$ in the period of desiliconization blowing.
- 2) Dephosphorization is promoted by hard agitation of molten bath. However, when the agitation of molten bath is intensified by blowing oxygen itself, decarburization is promoted simultaneously.
- 3) By injection of inert gas for agitation into the bath in the period of desiliconization blowing, dephosphorization is promoted extremely without any promotion of decarburization; and under the optimum conditions, a very low content of phosphorus can be obtained at high carbon range.

(Received 18 Feb. 1963)

I. 緒 言

原料事情から考えて銑鉄中の含P量は将来ともいじりしく悪化することはないかと思われるが、現在使用している転炉用銑は平炉用銑より若干Pを低目としており純酸素転炉で脱Pが一つの問題であることは否定できない。

特に高級鋼あるいはCの高目の鋼を対象として考えた場合、優先脱Pが問題となる。

脱P反応に関する研究は多いが、平衡論的なものが主

で速度論的なものは非常に少ない。最近特に脱Pを考えたLD-AC法、カルド法、ローター法など種々な方法が工業化されるにいたり、脱P速度の定量的な研究が重要となつてきている。

脱P速度に関しては溶鋼のPの移動速度をR.I.を用いて実験し脱P機構を考察した研究¹⁾、トーマス転炉の

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表
昭和38年2月18日受付

** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所, 工博
*** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所

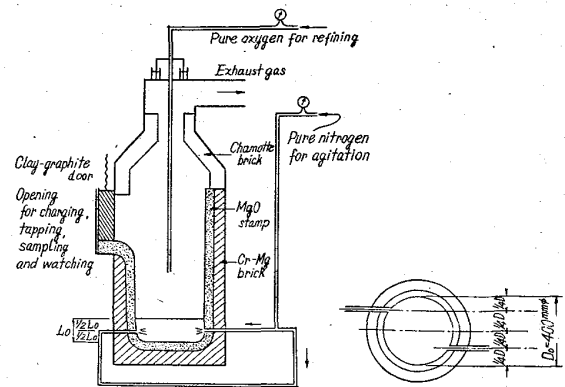
後吹時の脱P挙動の考察²⁾, 石灰坩堝を用いて種々の酸素分圧の雰囲気中で含P純鉄を溶して脱P速度を求めた実験³⁾, およびそれに対する拡散膜説による解析などが参考となるが, このような実験室的研究に対して, 脱P反応は石灰が滓化して初めて行なわれることから工業規模の炉における石灰の滓化速度を検討した文献はかなりある。

平炉のごとく精錬時間が非常に長い場合には石灰の滓化が脱Pの律速段階になることはないが, 転炉のごとく精錬が非常に短時間に行なわれる場合には問題となりうると考えられ, 底吹転炉における脱Pの律速段階が石灰の滓化速度にあることが滓化石灰を添加したO.LELLEP⁵⁾の実験によつて証明されている。しかし上吹転炉は底吹転炉と違って上吹酸素の浴面衝突部に高温領域を形成するため造滓剤の滓化に非常に有利であり, 造滓剤の使用法および吹錬条件を適正にすれば滓化を迅速に行なうことが 100 kg 上吹転炉⁶⁾ および 50 t 転炉での試験で確認されている⁷⁾。

このように石灰の滓化が迅速に行ないうらば脱Pの律速段階は当然, 他に移ることになる。著者らの行なつた実験の結果によると上吹酸素による吹精攪拌が定常速度に達するまでには若干の時間がかかることが予想され, また酸素の吹精エネルギーによる攪拌効果がそれほどいちじるしいものではなく, Si 吹期のごとく脱炭反応が比較的弱い場合には攪拌が不足することが予想される。上吹転炉の Si 吹期に酸素流量を高めれば脱Pが進行する事実について, 酸素流量の増加が石灰滓化に有利に作用する結果であると説明されている⁸⁾が, 前述のごとく操業条件を適正に行なえば滓化はそれほど問題とはならず, むしろ上吹吹精による攪拌, 脱Cによる攪拌の効果が表われているものと思われる⁹⁾。

上吹転炉における脱P反応にとつて鋼浴の攪拌が極めて重要であることは先に当所から報告されている⁹⁾¹⁰⁾ ところである。上吹酸素の吹精エネルギーのみに攪拌を期待すれば当然脱C反応が促進されるために優先脱Pの点からは不利である。しかし溶銑はいずれ脱Cを行なわねばならないので, 脱Cとともに脱Pを促進させる方法も当然考えられるが, 脱P平衡から考えれば低温であるほど有利であるので上吹酸素以外の方法で鋼浴の攪拌を行なえば有利であると考えられる。

この方法として溶銑の電磁攪拌, 炉体回転攪拌, 浴中にガスを吹込む攪拌などが考えられるが, 電磁攪拌はその効果とコスト上に問題があり, ローター法, カルド法, シェーキングレードル法のごとき炉体回転攪拌, または振湯攪拌などは攪拌効率, 耐火物の寿命および製鋼能率



Furnace:

Internal diameter: 400mm ϕ

Depth of bath: 145mm

Diameter of lance: 6mm ϕ

Gas agitation apparatus:

Number of nozzles: 2

Diameter of nozzle: 2mm ϕ

Height of nozzle: Depth of bath \times 1/2mm

Angle of blowing: As is shown in figure

Fig. 1. 100 kg oxygen converter with apparatus of agitation by gas.

などが今後に残された課題と考えられる。

われわれはさし当たつて比較的簡単な装置で十分攪拌の効果を期待し得ると思われるガス吹込攪拌法について検討を行なつた。

II. 実験方法

100 kg 上吹転炉に 250 kg 電弧炉, あるいは 100 kg 高周波炉で溶解した 100 kg の溶銑を装入し, 酸素圧力 1.5~2.5 kg/cm², 流量 0.60~0.80 Nm³/mn, ランス浴面間距離を 63~157 mm の条件で吹錬した。また, ガス吹込攪拌の検討を行なう場合の吹錬条件は, 酸素圧力 1.5 kg/cm², 流量 0.60 Nm³/mn とし, これに Fig. 1 に示されるように炉底部側壁に tangential に取付けられたノズルより 0.15~0.6 Nm³/mn の速度で N₂ を吹込み, その影響を調査した。この試験転炉は炉内圧の調整によつて炉腹に設けられた覗窓から内部を観察できるように作られている。

使用した溶銑の成分は C : 4.00~4.88%, Si : 0.28~0.63%, Mn : 0.93~1.36%, P : 0.266~0.305% であり, また使用副原料は石灰 3.0 kg, スケール 3.0 kg 螢石 0.2 kg あるいは合成スラグ (CaO : FeO_n=1:1) 6.8 kg, 螢石 0.2 kg である。

III. 実験結果および考察

(1) 脱P反応次数および脱P速度恒数

脱P状況を表示する方法には, 脱P率, スラゲーマタル間のPの分配など種々のものがあるが, ここでは脱P速度恒数を使用して, 浴中のPの挙動を検討した。

脱P速度は L. BOGDANDY²⁾ によれば

$$dp/dt = K[P]^n \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる。上吹転炉におけるこの脱P反応の次数は一次³⁾式あるいは二次¹⁾²⁾と報告されているが、溶銑含P量を0.25~0.71%の範囲に変化させ、標準条件で吹錬した時のSi吹期の脱P速度と溶銑含P量の関係はFig. 2に示すように、ほぼ直線関係にあり、溶銑含P量を0

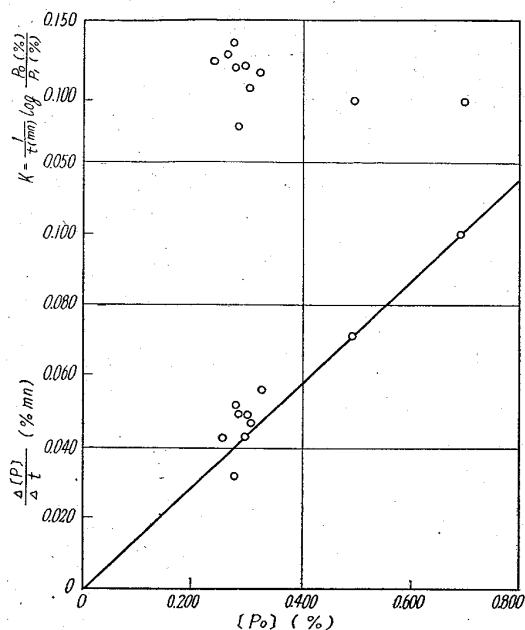


Fig. 2. Relation between phosphorus content of pig iron and dephosphorizing rate.

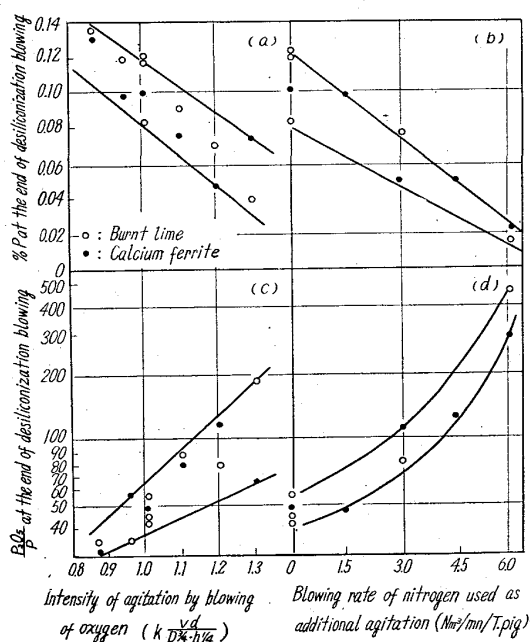


Fig. 3. Effect of intensity of agitation by blowing of oxygen and by additional blowing of nitrogen on dephosphorization.

に外挿した場合には脱P速度が0を示すことより、この反応の次数nはわれわれの試験範囲ではn=1として取扱つても差支えないものと思われる。

したがつて脱P速度恒数Kは

$$K = 1/t \log p_0/p_1 \dots\dots\dots (2)$$

p₀: 溶銑のP含有量

p₁: Si吹後のP含有量

t: Si吹の時間

で表わされ、このKの大小をもつて脱P状況の検討を行なつた。

(2) 鋼浴攪拌による脱P効果

Fig. 3 (a) は上吹酸素による攪拌条件とSi吹後の溶銑の含[P]量の関係を示す。同図より吹精攪拌の強さが大なるにつれて反応後の含[P]量が低くなつてゐる。上吹酸素による攪拌の強さVは当研究所における研究によれば次式で表わされる¹¹⁾。

$$V = k \cdot v \cdot d / D^{3/4} \cdot h^{1/4} \dots\dots\dots (3)$$

k: 恒数

v: 酸素噴出速度 m/s (標準状態)

d: ノズル径 mm

D: 鋼浴直径 mm

h: 浴面上のランス高さ mm

kの値はv=6.0 Nm³/mn/t·pig, h=90mmの場合(これを標準条件とする)にV=1になるように定めたものである。

Fig. 3 (b)はこの標準の酸素吹精条件下で鋼浴へのガス吹込攪拌条件(ガス噴出速度)とSi吹後の溶銑の含[P]量を示しているが、標準吹精条件下では0.08~0.12%P程度までしか脱Pされていなかつたものが中性ガス吹込攪拌を附加することにより0.014~0.020%Pとかなり脱Pが進んでいる。

Fig. 3 (c) および Fig. 3 (d) はそれぞれ上吹酸素による攪拌条件およびそれに附加されたガス吹込攪拌条件とP₂O₅/P(すなわち溶滓-溶鋼間のPの分配)の関係を示すが、P₂O₅/Pは鋼浴の動きが大きくなるにつれて大となり、それは強制攪拌を行なつた場合の方がいちじるしい。

(3) 脱P諸要因におよぼす鋼浴攪拌条件の影響

上吹酸素による攪拌にせよ、ガス吹込攪拌にせよ、これらの攪拌条件を変えることは当然それにとまつて脱P要因が変化することが考えられる。Fig. 4(a), (b)はそれらの関係を示す。上吹酸素のみで攪拌を強くした場合と、これにガス吹込攪拌を附加した場合とではSi吹後の浴温にいちじるしい差が認められており、全く逆の傾向を示している。これは当然の結果であり、上吹酸

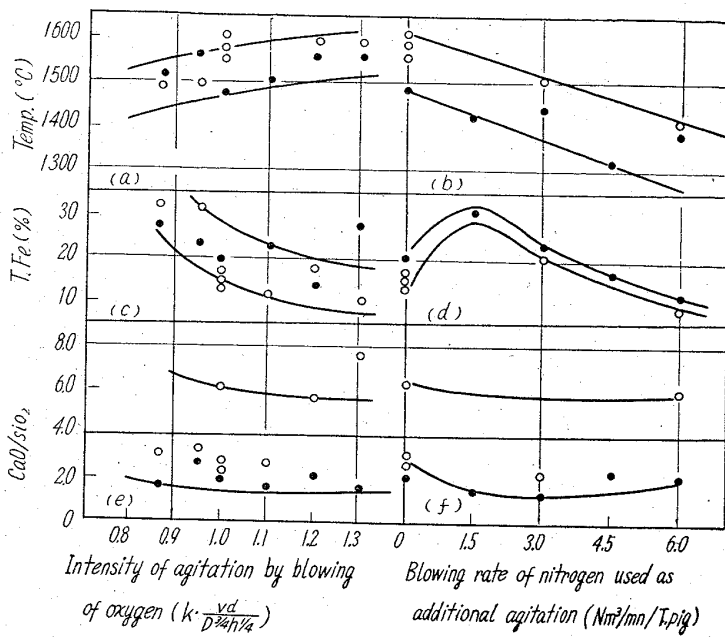


Fig. 4. Effect of intensity of agitation by blowing of oxygen and by additional blowing of nitrogen on the factors of dephosphorization.

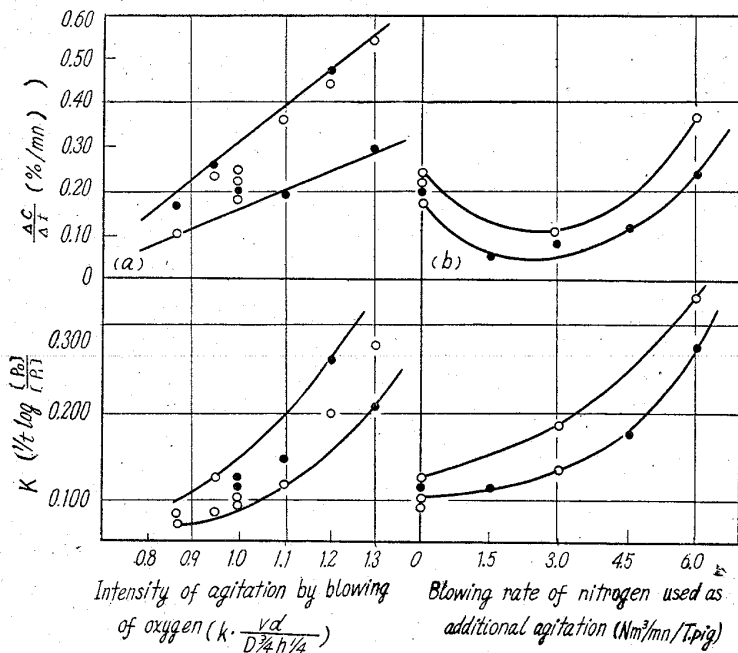


Fig. 5. Effect of intensity of agitation by blowing of oxygen and by additional blowing of nitrogen on rate of decarburization and rate coefficient of dephosphorization.

素による攪拌強さを増大することは脱Cを活発にする結果となり、またガス吹込攪拌を増大することはガス吹込による冷却効果が加算されることになる。しかしガスの持去る熱量以上に降温していることは今後より正確な熱精算を行なう必要があるものと思われる。

Fig. 4(c) および (d) に見られるようにスラグ中

の (T·Fe) はガス攪拌を行なわぬ Fig. 5 (b) に見られるごとく上吹酸素による攪拌強さが大になるにつれて小さくなっているのに対してガス吹込攪拌を行なう場合は N₂ の吹込速度が 1.5 Nm³/mn/t·pig 以下では逆の傾向を示している。これは後に示す脱C速度とよく対応しており、一般に脱C速度が大きい場合には (T·Fe) は還元されて減少するものと思われる。

Fig. 4(e), (f) に示したようにスラグの塩基度は当然のことながら上吹吹精条件あるいはガス吹込条件によつては変化していない。

(4) 脱C速度および脱P速度におよぼす鋼浴攪拌条件の影響

脱C速度および脱P速度恒数と上吹酸素による攪拌強さとの関係は Fig. 5 (a) (c) に示されるように鋼浴の運動が大となるにつれてともに増加している。

ガス吹込攪拌を附加した場合の N₂ の吹込速度と脱C速度, 脱P速度恒数との関係は Fig. 5 (b) (d) に示されるように同一酸素吹精条件でも 1.5 Nm³/mn/t·pig のガス吹込でKは約 10% 程度増加し、この吹込速度を増大せしめるにつれてKは大となり、6.0 Nm³/mn/t·pig の速度ではガス吹込攪拌を附加しない場合の約 2.5~3.2 倍程度の値となる。脱C速度もガス吹込速度の増大につれて増加するが 1.5~3.0 Nm³/mn/t·pig の吹込速度の場合にはガス攪拌を行なわぬ場合よりもかえつて脱C速度は少なくなつており、6.0 Nm³/mn/t·pig の場合に初めてガス攪拌を行なわぬ場合と同等あるいはそれ以上の値となつている。

この点はきわめて興味のあることで溶鋼の運動面あるいは反応面からさらに検討されるべきであらう。

(5) 模型実験による鋼浴攪拌条件の考察

水と空気を使用した模型実験によれば上吹吹精を行なつた場合に最初中央に凹みを生ずるにすぎないが次第に浴は循環対流を起し、ついには定常的な対流を示す。さらに長時間吹精を続けると浴面が周期的な動揺を起すので若干循環速度の傾向が異なってくる。先にも述べたごとく、上吹吹精による浴の攪拌の強さは前掲の (3) 式によつて表わされるが、これは平均を示すものでその強さはランス直下ではなはだしく強く周辺の攪拌はほとんど上述の循環対流によるのみであ

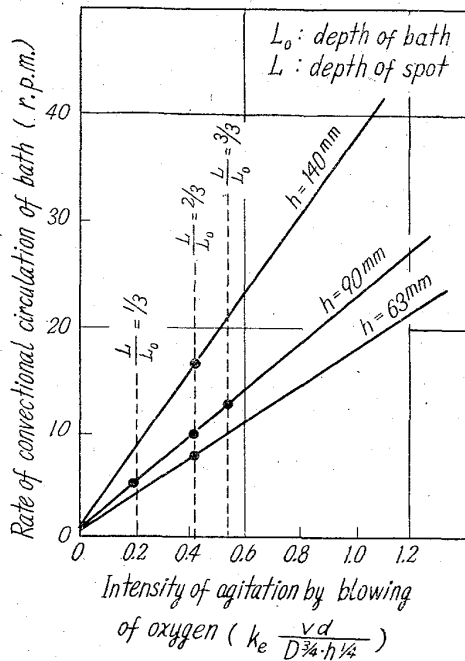


Fig. 6. Relation between intensity of agitation by blowing oxygen and rate of convectional circulation of bath in model experiment.

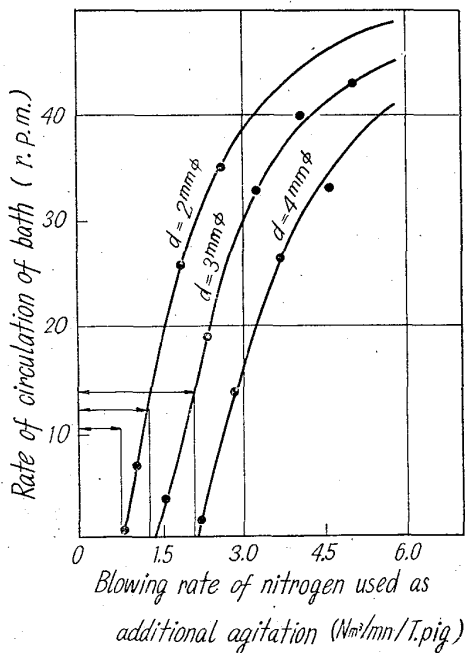


Fig. 7. Relation between blowing rate of nitrogen used as additional agitation and rate of circulation of bath in model experiment.

まり激しくない。Fig. 6はこの循環対流速度と(3)式により表わされる攪拌強さの平均との関係であつてkの値は前掲の諸図と同じ値を用いている。

この周辺部の循環速度はスプラッシュを激しく飛ばし

ている hard blow の場合でも図に見られるごとく案外緩慢で、例えばランス距離が 90mm の場合には $L/L_0 = 1/3$ では 5 r.p.m. であり L/L_0 が増加するにつれて直線的に増加するが $L/L_0 = 2/3$ で 10 r.p.m., $L/L_0 = 1$ でも 13 r.p.m. に過ぎないことが知られた。なおここで L_0 は浴の深さであり、 L は上吹吹精による気泡の浴中への浸透深さである。

Fig. 7 は同じく模型実験より求めたガス吹込攪拌を附加した場合の吹込速度と浴回転速度との関係で、吹込速度の小さい場合にはガスを吹込んでも浴はほとんど回転せずただガスは泡となつて表面に浮上するのみであるが、ある程度以上の速度で吹込んだ場合には吹込量に比例して回転速度が増加し、さらに吹込速度が大きくなると回転速度は吹込速度に比例しなくなり攪拌効率が低下する傾向を示している。ノズル径が小さくなるにつれてガス吹込攪拌効率がいちじるしく向上し、回転運動を始める限界流量も非常に小さくなつている。

これらの測定結果からガス吹込攪拌によつて容易に、かつ迅速な攪拌を行なうことが推察される。ガス吹込を附加した場合にはこのガス吹込速度がある程度以上でなければ浴が回転しないという現象がガス吹込攪拌法における脱C反応の特異性に関連があるものと思われる。

なおこの模型実験においてガス吹込を附加する場合には、浴の回転速度が 8 r.p.m. 以上になると上吹吹精による浴面の不規則な揺動がなくなり、20 r.p.m. 以上の回転速度では上吹吹精によるスプラッシュが認められなくなることが明らかにされた。

(6) 脱P速度式

標準吹精条件(酸素圧力 1.5 kg/cm^2 , 酸素流量 $0.6 \text{ Nm}^3/\text{min}$, ランス浴面間距離 90mm)で行なつた計 17 チャージのデータから脱P速度におよぼす諸要因の影響の検討を行なつた結果、反応温度、反応物質の濃度のうち主として $T \cdot \text{Fe}$, CaO_f および脱C速度(Co ガス攪拌)などの影響が明らかになつたので脱P速度におよぼすこれらの諸因子の影響の定量化を行なつた後、上吹吹精条件を変えた場合の諸要因の変動の補正を行ない純然たる上吹吹精による攪拌条件の定量化を行なつた。同様にしてガス吹込条件による諸要因の変動の補正を行ない純然たるガス吹込攪拌条件の定量化も行なつた。このように脱P速度恒数におよぼす諸要因について脱P係数を求め、次の脱P速度式が得られた。

$$[P_1]_{\text{cal}} = [P_0]_{\text{obs}} 10^{-t \cdot K_{\text{cal}}}$$

$$K_{\text{cal}} = -0.00025[T] + 0.0020(T \cdot \text{Fe})$$

$$+ 0.0016(\text{CaO}_f) + 0.16[dc/dt] + 0.18h^{-1/4}[V]$$

$$+0.028[G]+[X] \dots\dots (4)$$

K_{cal} : 計算脱P速度恒数

$$K = 1/t \log P_0/P_1$$

t : 反応時間 (mn) ... (3~4mn)

$[P_0]_{obs}$: 溶銑初期含P量分析値(%)... (0.250~0.32%)

$[P_1]_{cal}$: 珪素吹後の溶銑の予想含P量(%)

$[T]$: 反応後の溶銑温度(°C)... (1305~1604°C)

$(T \cdot Fe)$: 反応後のスラグ中の全鉄分(%)... (9~32%)

(CaO_f) : 反応後のスラグ中の過剰塩基(%)... (-13~38%)

$$(CaO_f)\% = (CaO)\% - 1.87(SiO_2)\% - 1.58(P_2O_5)\%$$

$[dc/dt]$: 反応期間中の脱C速度(%/mn)... (0.05~0.54%/mn)

h : ランス距離(mm)... (63~157mm)

$[V]$: 上吹酸素流量 ($Nm^3/mn/t \cdot pig$)... (6.0~8.0 $Nm^3/mn/t \cdot pig$)

$[G]$: 攪拌ガス流量 ($Nm^3/mn/t \cdot pig$)... (0~6.0 $Nm^3/mn/t \cdot pig$)

$[X]$: 未解析の要因を含めた定数で 0.067

Fig. 8 は若干の点を除外すれば分析値と計算値が極めて一致している事実を示している。[X]は未解析の要因を含めた定数で標準吹精条件、吹精攪拌条件およびガス

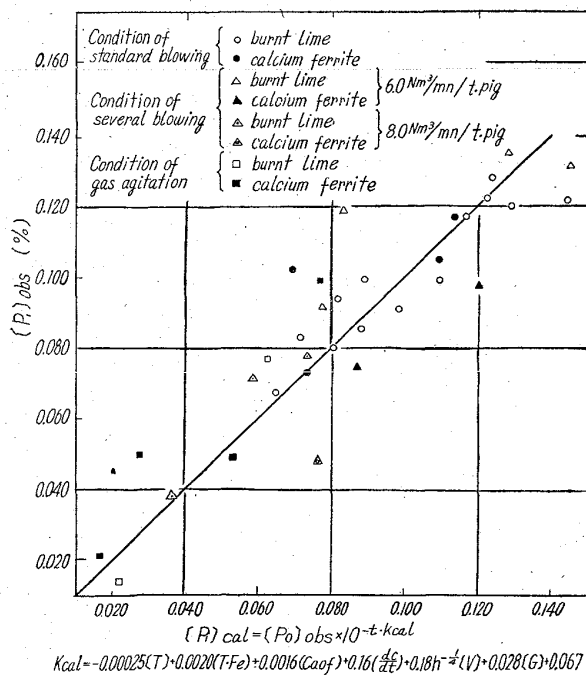


Fig. 8. Relation between $[P_1]$ % as calculated and $[P_1]$ % as analyzed.

Table 1. Agitation factor and equivalent dephosphorizing rate.

Agitation factor	Equivalent dephosphorizing rate $Nm^3/t \cdot pig$
Agitation by decarburizing $0.16[dc/dt]$	$0.0080/1Nm^3Co/t \cdot pig$
Agitation by blowing oxygen $0.18h^{-1/4}[V]$ ($h=99mm$)	$0.058/1Nm^3O_2/t \cdot pig$
Agitation by additional blowing gas $0.028[G]$	$0.028/1Nm^3N_2/t \cdot pig$

吹込攪拌条件の諸データについて一致した値 $[X]=0.067$ を示し、特に標準吹精条件のデータではバラツキがいちじるしく小さく、この式により計算された Si 吹後の $[P]$ % と実際の分析値とかなりよく一致している。

上式は 100 kg 上吹転炉の脱P速度式で基礎データとして34チャージより6要因の定量化を行なったもので、なお検討の余地があるものと思われるが、ここでは主として攪拌要因の係数の比較の目安として表示したものである。大型転炉への適用にはなお多くの問題が残されている。

(4)式における攪拌項すなわち右辺第4項の脱C攪拌項と第5項の上吹吹精攪拌項と第6項のガス吹込攪拌項について相互比較を行なってみると Table 1 に示したごとく脱C攪拌の脱P当量が最低となっており、これは脱C反応による Co ガスが鋼浴を十分攪拌するような位置で起こっていないため、および発生 Co ガスは浮力のみで運動のエネルギーをもっていないためと思われる。

上吹吹精による攪拌の脱P当量がガス吹込攪拌の場合より大きいのは上吹吹精による攪拌の方がスラグ、メタルの接触条件により有利であるためと考えられるが、ガス吹込攪拌では2本ノズルで分散吹込みを行なっていることも考えられる。これらのことからガス吹込方法についてさらに検討する必要があることがうかがえる。

(7) 各種製鋼方式による鋼浴中の $[C]$ と $[P]$ の関係 Fig. 9 は各種製鋼方式による鋼浴中の $[C]$ と $[P]$ の低下状況を示したもので、同図より低P銑を使用する場合カルド法および粉末石灰吹込法はそれほど良好な優先脱Pは示しておらず、むしろ上吹転炉で細粒石灰を使用した方が良好な結果を示しているように思われる。

ガス吹込攪拌を附加した場合には高C領域でいちじるしく脱Pが促進されており、3.2% C 程度では0.01% P, 3.0% C では 0.006% P が得られており、さらに適正なガス攪拌条件で行なつた場合にはほとんど選択的とい

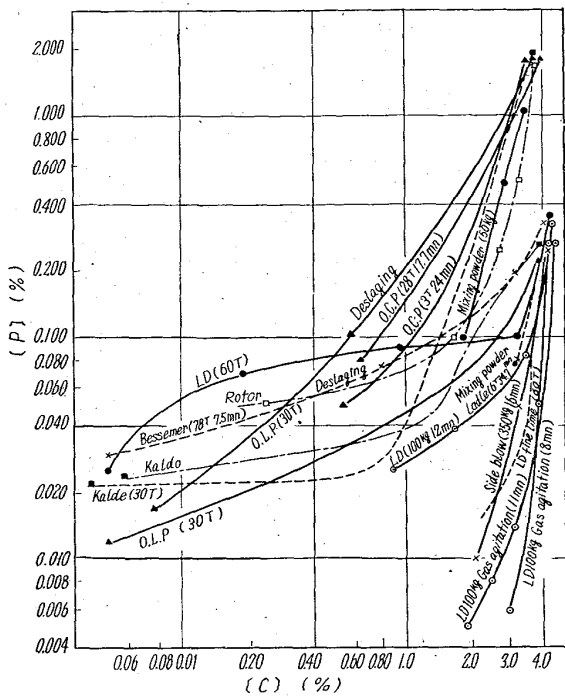


Fig. 9. Decarburizing and dephosphorization in oxygen converter.

つてよい程度の脱Pを行なう可能性も十分考えられる。

(8) ガス攪拌方法のその後の検討

現在ガス攪拌効率を向上させる吹込方法すなわち攪拌ガスの吹込位置、吹込角度、あるいは吹込ノズル形状、およびノズル数などを種々変えた実験を2t上吹試験転炉で実施中であり、その結果については次の機会に報告する予定である。

IV. 結 言

(1) 純酸素上吹転炉における Si 吹期の脱P反応は一次反応である。(以下 Si 吹期についてのみ述べるものとする。)

(2) 純酸素上吹転炉製鋼法においては湯動きを良くすれば脱Pを促進することができるが、これにともなつて脱C速度も大となる。

(3) 中性ガス吹込により鋼浴に強制攪拌を与える場合、吹込速度が増大するにつれて脱Pがいちじるしく促進される。

(4) ガス吹込攪拌条件が適正であれば高C領域においてほとんど選択的に[P]をきわめて低値にまで除去することの可能性が見出された。

(5) ガス吹込攪拌ではノズルを炉心方向からそらすことによる溶鋼の回転運動のためにスプラッシング、スロッピングなどがいちじるしく抑制できる可能性もうかがわれた。

文 献

- 1) O. A. J. ESIN, V. N. SCHIKLOW: *Isvest Akad Nauk SSSR otd. Tech Nauk* (1955) 79~89 (c.f. 的場他: 学振19委 5431)
- 2) L. BOGDANDY I. N. STRANSKI: *Arch. f. Eisen*, **29** (1958), p. 329~338
- 3) 吉井, 満尾: 学振19委 6071 (1960) 学振19委 6211 (1961)
- 4) 円羽: 学振19委 6199 (1961)
- 5) O. LELLEP: *Iron & Coal*, (1952), p. 921~929
- 6) 八幡技研製鉄研究室: 100kg上吹転炉データ (未発表)
- 7) 前原, 若林, 甲谷, 田桐, 成田: *鉄と鋼*, **46** (1960) 3, p. 283
- 8) 富士鉄室蘭: 新製鋼法部会提出資料 12, (1950)
- 9) 渡辺, 大石, 山本, 石橋: *鉄と鋼*, **47** (1961) 3, p. 355
- 10) 瀬川, 渡辺, 田中: *鉄と鋼*, **47** (1961) 10 p. 1357
- 11) 田尻, 吉田, 島田, 石橋: *鉄と鋼*, **47** (1961) 3, p. 352