

(86) 転炉吹錬中のスラグについて

(転炉における溶鋼とスラグの反応—I)

川崎製鉄, 技術研究所 ○松野 淳 一  
 〃 千葉製鉄所 越川 隆 雄

Slag in Basic Oxygen Converter during Blowing

(Slag-metal reaction in basic oxygen converter—I)

Jun-ichi MATSUNO and Takao KOSHIKAWA

1. 緒 言

転炉における脱燐, 脱硫は O<sub>2</sub> ジェットによつておこなわれる可能性もあるがスラグの組成が大きな影響を持つことより考えて, 溶鋼とスラグの反応によつて進められると考えるのが自然である. したがつて吹錬中のスラグ組成および量の変化は脱燐, 脱硫反応の進行と密接に関係すると考えられる. 著者らはすでに転炉吹錬中の諸成分の挙動について若干の検討をおこなっているが, 今回さらに投入式熱電対による測温が可能となつたのでその結果もあわせて溶鋼とスラグの反応について検討を加えることにし, まずスラグの組成, 量が吹錬中いかなる挙動を示すかを調査した. また溶鋼中 O および Mn とスラグ組成の関係も調べた. 調査は吹錬末期の C 1.5% 以下の時期に限つた.

2. 吹錬中スラグ組成の変化

Fig. 1 は吹錬中 C 値とスラグ成分の関係を示したものである. (CaO%), (T. Fe%), CaO/SiO<sub>2</sub> いずれも C の低下とともに増加しているが, (CaO%) の増加はあまり明りようでない. これはヒートによつて石灰の投入量が異なるほかにスラグ全体の量も関連している.

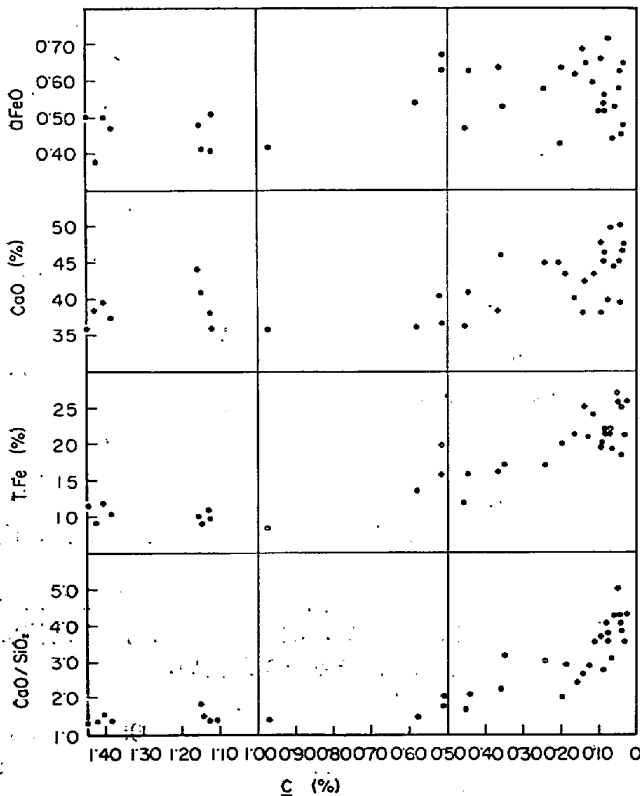


Fig. 1. Behaviours of slag composition.

CaO/SiO<sub>2</sub> の増加がこれにくらべて明りようなのは, スラグ量の増加により (SiO<sub>2</sub>%) が低下していることの結果である. a<sub>FeO</sub> は TURKDOGAN らの等活量曲線図によつて求めたが C 0.5% 以降ではほとんど変化していないことが知られる.

3. スラグ量の変動

スラグ量は吹錬中石灰の滓化および O<sub>2</sub> ジェットによる鉄の酸化によつて増加する. 吹錬中のスラグ量は溶鋼およびスラグの成分的な変化から推定するほかないが, 著者らは次のような方法で吹錬中のスラグ量の計算をおこなつた.

まず CaO バランスから吹止時のスラグ量を計算する. すなわち

$$W_f = 100 \times (0.93 \times \text{焼石灰投入量} + 0.55 \times \text{石灰石投入量}) / (\text{CaO})_f$$

w<sub>f</sub>: 吹止時のスラグ量, (CaO)<sub>f</sub>: 吹止時 (CaO%)  
 この方法による吹止時のスラグ量の計算値が実測値と良く一致することは別のデータによつて確かめられている. 次に吹止時のスラグ中 SiO<sub>2</sub> 量をこのスラグ量と (SiO<sub>2</sub>%) から計算し溶鋼中の Si を考慮して吹錬中の SiO<sub>2</sub> 量を求める. この吹錬中の SiO<sub>2</sub> 量と (SiO<sub>2</sub>%) からスラグ量が計算できる.

$$W_{Si} = \{W_f \times (\text{SiO}_2)_f - M \times ([\text{Si}] - [\text{Si}]_f) \times 60/28\} / (\text{SiO}_2)$$

W<sub>Si</sub>: 吹錬中スラグ量, (SiO<sub>2</sub>): 吹錬中 (SiO<sub>2</sub>%)

(SiO<sub>2</sub>)<sub>f</sub>: 吹止時 (SiO<sub>2</sub>%), M: 溶鋼量

[Si]: 吹錬中 Si %, [Si]<sub>f</sub>: 吹止時 Si %

同様に Mn, (MnO) を用いて

$$W_{Mn} = \{W_f \times (\text{MnO})_f - M \times ([\text{Mn}] - [\text{Mn}]_f) \times 71/55\} / (\text{MnO})$$

が計算できる. この Si バランスによつて求めた W<sub>Si</sub>, Mn バランスにより求めた W<sub>Mn</sub> を比較すると Fig. 2 のようであつて良く一致しており, この計算が妥当なものであることがわかる. この両者の平均値をとつて吹錬中のスラグ量とした.

吹錬中のスラグ量, およびこれから求めたスラグ中 T. Fe 量, CaO 量と C の関係を Fig. 3 に示す. スラ

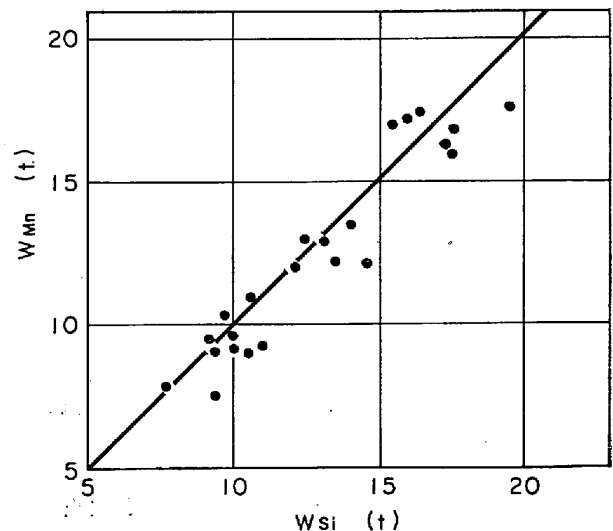


Fig. 2. Comparison between W<sub>Si</sub> and W<sub>Mn</sub>.

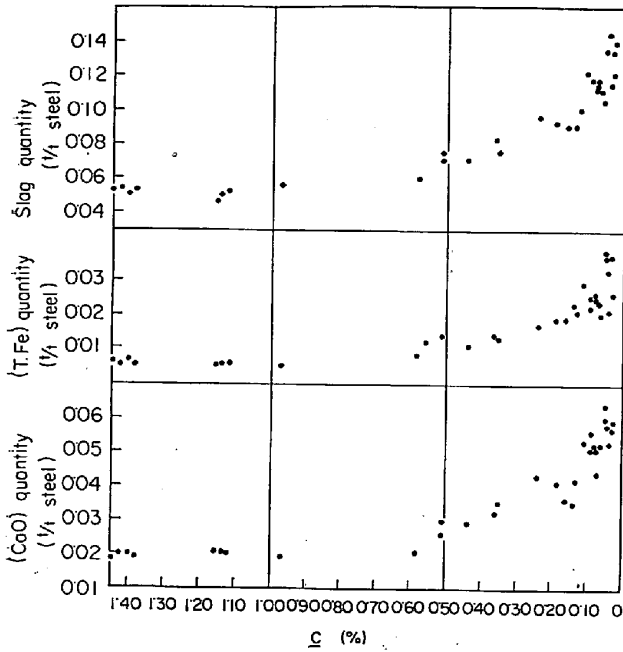


Fig. 3. Behaviours of slag, (T. Fe) and (CaO) in guntity.

量, T. Fe 量, CaO 量ともに  $C$  0.6% 以下で増加しているが特に  $C$  0.2% 以下での増加がめだつ。しかし吹錬時間を見た結果では,  $C$  0.6% 以下でいずれもほぼ直線的に増加している。スラグ量全体としての増加に対する T. Fe 量, CaO 量の寄与を調べたところ, 両者ともまったく直線的な関係を有し, 量的にみればスラグ 100 kg/t steel の増加に対して T. Fe 量約 35 kg/t steel (FeO 換算 47 kg/t steel), CaO 50 kg/t steel の増加でほとんど同じ寄与をしている。また溶鋼温度との関係では温度は時間とともにほぼ直線的な上昇を示しているが, スラグ量は  $C$  0.6% 程度まではほとんど増加しておらない。これらの結果から  $C$  の低下とともにスラグ中 (FeO) が増加し, それによつて CaO の滓化が進むものであることが推察される。また吹錬末期においては精錬反応における発熱はほとんど  $C$  と Fe の酸化反応熱のみであるから, 脱炭量および (T. Fe) の増加量から発熱量を計算し, これに対する CaO 融解熱量の割合を調べた所  $C$  が高い程その割合が小さい。したがつて  $C$  が高い時期において石灰の滓化が進まない原因は発熱量が少ないためではなく, 石灰の滓化の進行にスラグ組成が関係しているという考えを裏づける。また塩基度  $CaO/SiO_2$  とスラグ量, T. Fe 量, CaO 量の間にはいずれも直線的な関係を有しているがとくに CaO 量と強い関係が認められた。

4. 溶鋼スラグ間の酸素分配

溶鋼中  $O$  は火点における  $O_2$  の吸収, およびスラグからの移行によつて供給され鋼浴内における  $C$  との反応によつて消費される。一方スラグ中 (FeO) は火点における鉄の酸化で供給され, 溶鋼中成分との反応および溶鋼への酸素の移動によつて消費される。したがつて溶鋼中  $O$  とスラグ中 (FeO) の関係は溶鋼とスラグの反応状況によつてのみ定まるものではなく, むしろ種々の反応の量的な関係の影響を強く受けると考えられる。逆

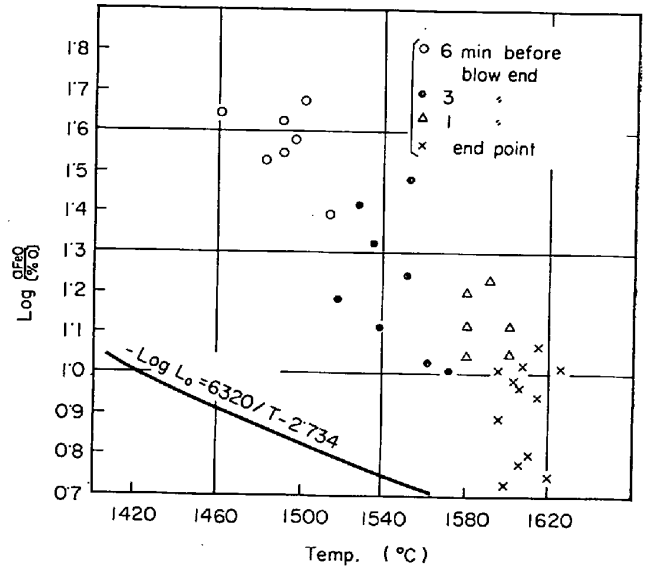


Fig. 4. Comparison of observed  $L_o$  with equilibrium value.

にいえば 溶鋼-スラグ間の酸素分配関係は脱炭反応の機構を解明する一つの手掛りとなるべきものである。

Fig. 4 に吹錬中の酸素分配比  $[\%O]/a_{FeO}$  と温度の関係を示す。全般に平衡<sup>4)</sup>からずれており, とくに温度の低い時期におけるずれが著しい。スラグ中 (FeO) が溶鋼中  $O$  との平衡値よりも高く経過しているのである。この  $[\%O]/a_{FeO}$  の平衡値からのずれは溶鋼中  $O$  と非常に強い相関を有していて,  $O$  が高い程酸素分配比は平衡に近づいている。これに対してスラグ中 (T. Fe), 温度などと酸素分配比の平衡からのずれの間の相関関係は非常に弱い。これらの事実は溶鋼中  $O$  がふえることによつて酸素分配比が平衡に近づくことを示し, 溶鋼中  $O$  がスラグ中 (FeO) とは直接には無関係に挙動していることを示唆する。すなわち溶鋼中  $O$  との関係によつて  $C$  は強く規定されているということで, このことはスラグ中 (FeO) による脱炭速度が鋼浴内における  $O$  による脱炭速度にくらべてあまり大きくないことを意味する。そして  $O$  が増加して平衡に近づいているが, (T. Fe) が平衡関係にあまり影響をおよぼさないことを考えれば,  $O$  の増加に対してはスラグからの酸素の移動よりはむしろ火点における直接吸収の寄与が大きいと考える方が妥当のようである。

5. Mn とスラグ成分の関係

Mn の酸化反応は溶鋼中  $C$  との間にも考えられるがすでに見たように溶鋼中  $O$  はスラグ中 (FeO) との平衡値よりも低く, かつ反応は溶鋼とスラグの界面で起こるから,  $O$  による Mn の酸化反応は一応無視して良い。スラグ中 (FeO) による酸化反応の平衡定数

$\log k_{Mn} = \log (a_{MnO}/[\%Mn]a_{FeO}) = 6440/T - 2.95^5)$  と実際の  $a_{MnO}/[\%Mn]a_{FeO}$  を比較した結果を Fig. 5 に示す。 $a_{MnO}$  は ELLIOTT<sup>6)</sup> による  $\gamma_{MnO}$  を用いて求めた。この図から  $Mn$  がスラグ中 (FeO) との平衡に達していないことが知られる。しかしまた  $a_{MnO}/[\%Mn]a_{FeO}$  が温度に対して平衡定数とほぼ同様の変化をしていることは,  $Mn$  の値がスラグとの平衡関係によつて規

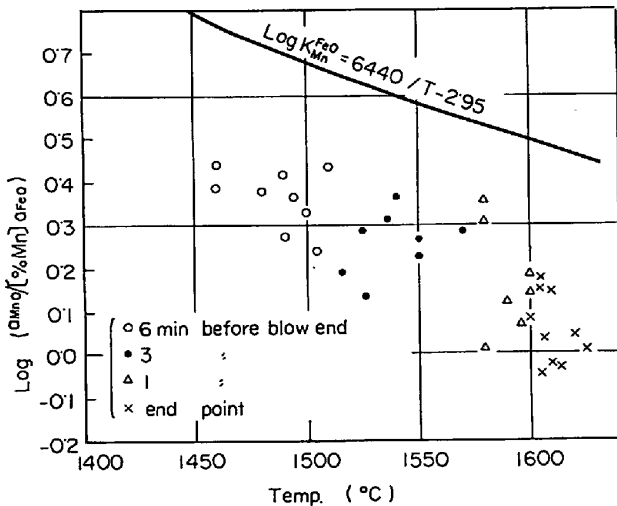


Fig. 5. Comparison of observed  $K_{Mn}^{FeO}$  with equilibrium value.

定されている。すなわち  $Mn$  の酸化がスラグ中 ( $FeO$ ) によつておこなわれていることを示唆する。実際、 $Mn$  とスラグ成分の関係を調べた結果、スラグ量、 $T$ 、 $Fe$  量が多い程  $Mn$  が低いことが認められスラグ中 ( $FeO$ ) の増加によるスラグの酸化力の増大および  $a_{MnO}$  の低下が  $Mn$  の酸化を進めていることが推察された。また  $Mn$  の酸化反応がこのように平衡からずれたまま経過するのは、 $Mn$  の低下がスラグ組成の変化に追いつかないということで、反応が遅いことを示す。いかえれば  $Mn$  の酸化反応はスラグとの平衡に対してある程度のずれを保つことによつてのみ進行し得るのである。

## 6. 結 言

吹錬末期における転炉のスラグについて調査した結果次のことが明らかになった。

- 1) 石灰の滓化は  $C$  が下がりスラグ中 ( $FeO$ ) が増加することによつて進行する。
- 2) スラグ中 ( $FeO$ ) は溶鋼中  $O$  および  $Mn$  との平衡値よりも高く経過する。

## 文 献

- 1) 丹羽, 横川: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 505
- 2) 岡崎, 松野, 岡野: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1922
- 3) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 173 (1953), p. 217
- 4) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943)
- 5) 学振 19 委: 19 委 7942
- 6) J. F. ELLIOTT and F. W. LUERSSEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 1129

## (88) 鋼中の酸素について

(転炉製鋼法の物理化学的解析—I)

富士製鉄, 室蘭研究所

中島長久・土肥正治・堀川 晃

桑原達朗・古崎 宣

On the Behaviour of the Oxygen

(Physical chemistry of the LD steelmaking process—I)

Hitoshi NAKAJIMA, Masaharu DOI

Akira HORIKAWA, Tatsuro KUWABARA

and Tōru FURUSAKI

## 1. 結 言

LD 転炉における酸素の挙動を知ることは、LD 転炉反応を究明し、現場作業に応用する上で、必要不可欠な事項である。しかも現在では吹錬条件と酸素の挙動については明確な統一された説明ができていないため個々の操業条件にしたがつて data を蓄積していく必要がある。すでに鉄鋼協会のパネル討論会を始め、LD 転炉の脱炭反応については色々と報告されているがここでは当所 70 t 転炉で調査した酸素の挙動について報告する。

## 2. 調査条件

吹錬条件は通常吹錬と同様で次のごとくである。

- 1) 70 t LD 転炉, 実装入量約 130 t/ch
- 2) 酸素流量 17,000 Nm<sup>3</sup>/hr, 2 次圧 11.0 kg/cm<sup>2</sup>
- 3) 鉄配合比 80%
- 4) ランス-湯面間距離 900 mm, 多孔ランス使用
- 5) 吹止温度 1580°C ± 10°C
- 6) 後吹きチャージは除く
- 7) 鋼分析試料とスラグ分析用試料を同時採取 (学振法に基づき, ポンプ法により地金, スプーンによりスラグを採取した。)

## 3. 検 討

製鋼反応の中でも、脱炭反応が根幹をなすので  $C-O$  反応について、gas-metal 反応, slag-metal 反応とに分けて解析する。

a) gas-metal 反応

i) 学振推奨値と Vacher-Hamilton 値との比較

吹止温度 1580°C,  $P_{CO}=1$  気圧として、平衡論を適用し本調査で得られた結果を、学振推奨値と Vacher-Hamilton 値と比較すると、Fig. 1 のごとくである。

この図からわかるように  $C-O$  の曲線は学振値にも、Vacher-Hamilton 値にも非常に良く接近している。

温度 1580°C として、平衡定数を比較してみると

$$LD \text{ 転炉 } [\%C] \times [\%O] = 0.0032$$

$$\text{学振値} \quad \quad \quad = 0.0023$$

$$V-H \text{ 値} \quad \quad \quad = 0.0025$$

ii) 過剰酸素  $A(O)$  について

本試験の結果は平衡曲線よりも上側にあるので、これは他元素による活量係数  $f_c$ ,  $f_o$  の影響であるとも考えられるので C. WAGNER の式により検討を行なった。

代表例として、Table 1 の時の  $f_c^{(i)}$ ,  $f_o^{(j)}$  を求めると成分、相互作用助係数は Table 1, 2 のごとくである。

したがって

$$\log f = \log f_c \cdot f_o = -0.0039 \text{ よつて } f = f_c \cdot f_o = 0.9911$$