

(89) 脱磷反応について

(転炉製鋼法の物理化学的解析—II)

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 Phosphorus Reaction

(Physical chemistry of the LD steelmaking process— I)

Hitoshi NAKAJIMA, Masaharu DOI
Akira HORIKAWA, Tatsuro KUWABARA
and Tōru FURUSAKI

1. 結 言

磷は普通鋼ではいままでもなく有害不純成分であり, 溶鋼中の [P] はできるだけ低いことが好ましい. LD 転炉では脱炭-脱磷の同時反応が特徴であるが特に高炭素域で [P] を効率よく低下させるのは困難である.

当所では既に田島¹⁾らが試験転炉により脱磷の問題を解析し報告しているが, ここでは 70 t 実操業炉で得られた値によつて解析を行なつたので報告する.

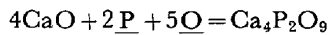
なお適用平衡式としては WINKLER-CHIPMAN²⁾ の分子説を代表例としてとり上げた.

2. 試験方法と分析方法

吹錬条件は別報の「鋼中の酸素について」のところで述べた通りで吹止温度 1580°C + 10°C のものに対しポンプ法によりメタルを, スプーンによるスラグを採取した. 分析方法はすべて化学分析である.

3. 結果と検討

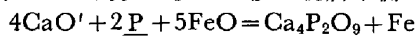
WINKLER-CHIPMAN は次のような脱磷平衡式を提示している.



$$K_p = N_{Ca_4P_2O_9} / [\%P]^2 [\%O]^5 (N_{CaO})^4 \dots\dots (1)$$

$$\log K_p = 71667/T - 28.73 \dots\dots (2)$$

また WINKLER-CHIPMAN の擬似 3 元系の等活量線から読み取つた a_{FeO} と N_{FeO} の関係を求めると Fig. 1 になる. これから判明するように転炉スラグの FeO については ideal solution と考えても良い. そこで [%O] の代わりに N_{FeO} を使つた修正脱磷平衡式を考えると



平衡定数をとすると

$$K'_p = N_{Ca_4P_2O_9} / [\%P]^2 N_{FeO}^5 N_{CaO}^4 \dots\dots (3)$$

$$\log K'_p = 40067/T - 15.06 \dots\dots (4)$$

$\log K_p, \log K'_p$ と $1/T$ の関係を求めると Fig. 2 になる. 図からわかるように修正式の方がバラツキは小さいので転炉の場合には修正式を利用した方が良い. すなわち脱磷反応は鋼中の酸素を考えるよりも, スラグ中の FeO を考えた方が良いことを示している.

この点について考察すると, LD 転炉の特徴として脱炭, 脱磷の同時反応が一般には認められているが当所で連続的に炉内の試料を採取した結果でも同様なことが観察された. これは第 1 報にて述べたごとく, 脱炭反応は O_2 -jet 領域で行なわれるが, 脱磷反応はスラグ中の FeO により磷は酸化され P_2O_5 となり free lime と結びつき, 安定の状態となつてスラグ中に存在する. 脱炭反応は他の精錬反応とは無関係に単独で行なわれる³⁾といわれているので, LD 転炉においては脱炭反応は O_2 -

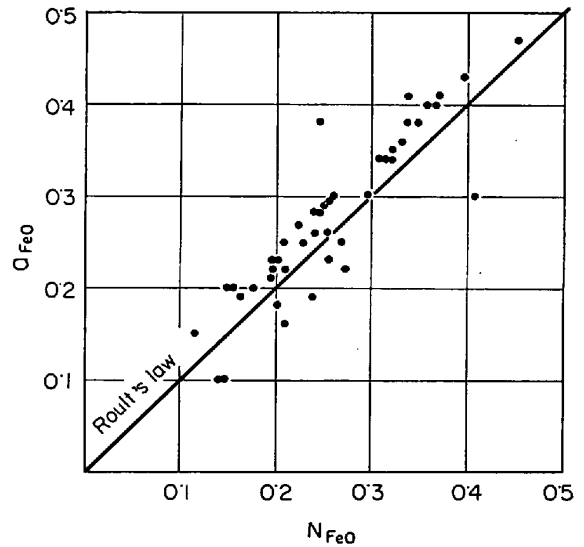


Fig. 1. Relation between N_{FeO} and a_{FeO} from WINKLER-CHIPMAN's assumption.

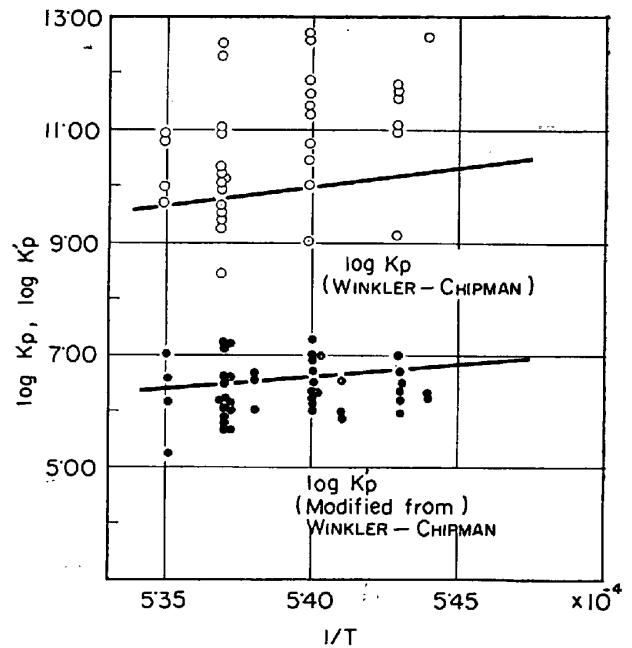


Fig. 2. Effect of temperature on the K_p, K'_p .

jet 領域で, 脱磷反応はスラグ領域で主として進行するものと思われる.

次に WINKLER-CHIPMAN の free lime という考え方, FLOOD 等⁴⁾の“陰イオン反応におよぼす陽イオンの影響”, TURKDOGAN-PEARSON⁵⁾の“塩基性酸化物による活量係数 $\gamma_{P_2O_5}$ の低下”という考え方, すべて脱磷反応には塩基性酸化物が必要であると思われるが, 当所の転炉実績によれば, N_{CaO}' と N_{FeO} の間には

$$N_{CaO}' + N_{FeO} = 0.75 \dots\dots (5)$$

残りは SiO_2, Fe_2O_3, PaO_5 etc と結合したもののモル分率の和であり, 各転炉の操業方法にしたがつてほぼ一定値をとると考えられる.

したがつて磷の分配率を最大ならしめる値を計算で求めると (5) 式を (3) 式に代入

$$N_{Ca_4P_2O_9}/[\%P]^2 = K'_P N_{FeO}^2 N_{CaO}' = K'_P (0.75 - N_{CaO})^5 N_{CaO}' \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式の関係を図示すると Fig. 3 であり、この図から $N_{Ca_4P_2O_9}/[\%P]^2$ は $N_{CaO}'=0.33$ の時に最大となる。したがってこの時の $N_{FeO}=0.42$ である。

この関係を実操業に应用するために、 N_{CaO}' と塩基数 (CaO/SiO_2) の関係を求めると Fig. 4 になる。この図の点の曲線部は $CaO/SiO_2=2$ の時には $2CaO \cdot SiO_2$ と

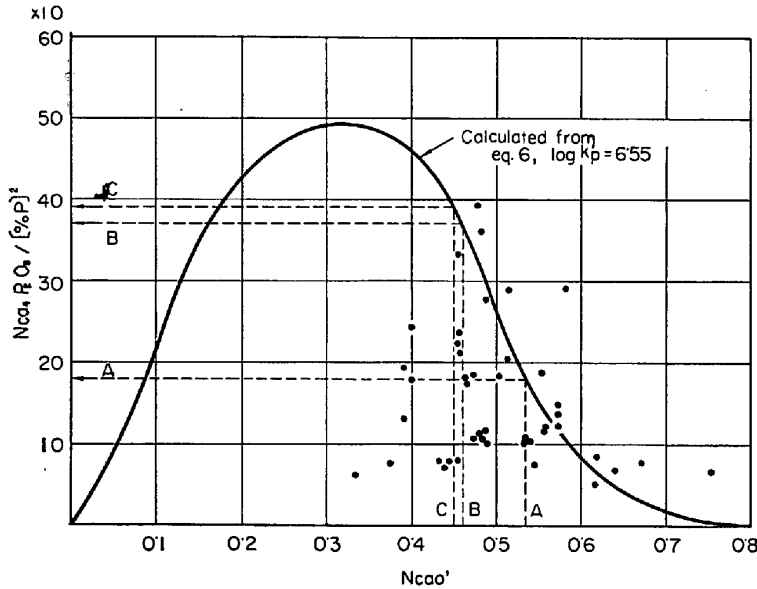


Fig. 3. Effect of free lime on the dephosphorization.

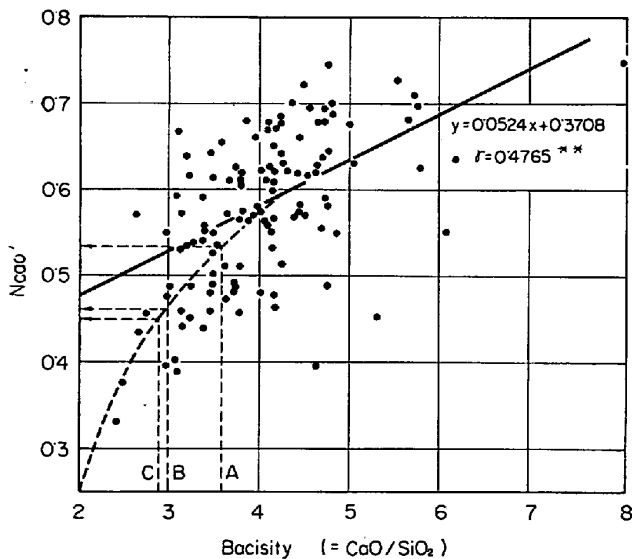


Fig. 4. Relation between free lime and basicity $V=CaO/SiO_2$.

Table 1. Experimental results.

	$[\%P]_0$	$[\%P]_{obs}$	$[\%P]_{cal}$	CaO/SiO_2	$\%P_2O_5$	$\%FeO$
A	0.203	0.009	0.010	3.6	1.20	22.9
B	0.165	0.008	0.007	3.0	1.11	26.6
C	0.157	0.006	0.007	2.9	1.06	20.8

なり free lime は 0 と考えられるので、直線部を修正したものである。したがって $N_{CaO}'=0.33$ に相当する塩基数は 2.5 である。また $N_{FeO}=0.42$ に相当する $\%FeO$ は当所転炉の実績によれば 28% である。したがって脱磷最適条件は $CaO/SiO_2=2.5$, $\%FeO=28\%$ の時である。

つぎに、この WINKLER-CHIPMAN の平衡式を実操業に应用し脱磷の可能性を検討すると、磷バランスより次のような式が得られる。

$$\eta[W]_0[\%P] + (W)(\%P) = [W]_0[\%P]'_0 \dots\dots\dots (7)$$

但し η : 製出鋼歩留

$[W]_0$: 装入鉄計, (W): スラグ重量

$[\%P]$: 溶鋼中の磷, $(\%P)$: スラグ中の磷

$[\%P]'_0 = (W_{scrap} \times [\%P]_{scrap} + W_{H.M} \times [\%P]_{H.M}) / [W]_0$

P の分配率を $\epsilon = (\%P_2O_5) / [\%P]^2$ とおけば、(7) 式より

$$[\%P] + 0.436 \epsilon Y [\%P]^2 - [\%P]_0 = 0 \dots\dots\dots (8)$$

但し $Y = (W) / \eta [W]_0$: 比スラグ重量

$[\%P]_0 = [\%P]'_0 / \eta$: ほぼ溶銑磷に等しい

(8) 式を解くと

$$[\%P] = \{-1 + \sqrt{1 + 1.744 \epsilon Y [\%P]_0 / 0.872 \epsilon Y}\} \dots\dots\dots (9)$$

転炉の Data から $N_{Ca_4P_2O_9}/[\%P]^2$ と $(\%P_2O_5)/[\%P]^2$ の関係を求めると Fig. 5 に示す通り高度の相関があり (10) 式で表わされる。

$$N_{Ca_4P_2O_9}/[\%P]^2 = 0.799 (\%P_2O_5) / [\%P]^2 - 0.142 \dots\dots\dots (10)$$

溶鋼中の $[P]$ を下げるためには、 ϵ と Y を大にする必要がある。そこで現場操業として、 ϵ を高めるために、WINKLER-CHIPMAN の結果より、塩基数 = 2.5~3.0, $FeO \geq 20\%$ とし、 Y を高めるために、砂 1 t (SiO_2 75%)

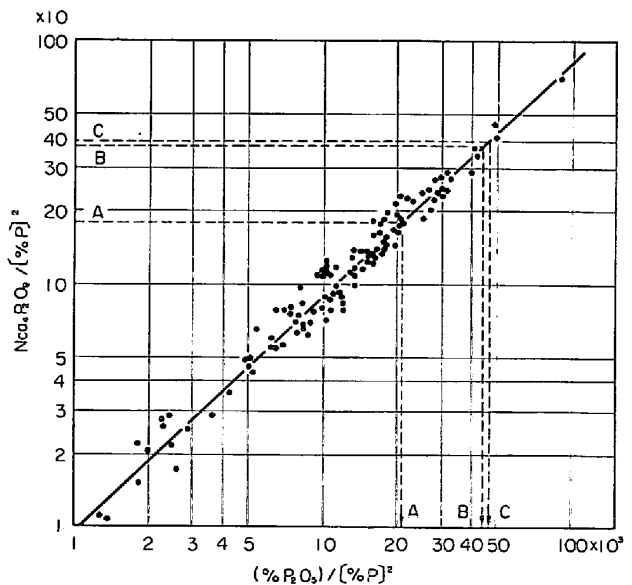


Fig. 5. Relation between $(\% P_2O_5) / [\%P]^2$ and $N_{Ca_4P_2O_9} / [\%P]^2$.

使用し、脱磷テストを行なったその結果を示すと Table 1 のようになる。

ここで理論値 [%P]_{cal} とは Fig. 4 の CaO/SiO₂ から N_{CaO}' を求め Fig. 3 の N_{CaO}' から N_{Ca₄P₂O₉}/[%P]² を求め Fig. 5 の N_{Ca₄P₂O₉}/[%P]² より $\epsilon = (\%P_2O_5) / [%P]^2$ を求め、(9) 式より溶鋼中の磷を計算で求めたもので、点線 A, B, C より追跡されたものである。この値は実測値 [%P]_{obs} と比較して、非常に良く一致している。

この方法により、溶銑磷 0.160% 前後のものから、鋼中 [P] を 0.008% まで下げることができる。

4. 結 言

当所転炉内に於ける脱磷反応を WINKLER-CHIPMAN の分子説を用いて解析し、次のような結論を得た。

1) WINKLER-CHIPMAN の平衡式は鋼中の酸素値よりも鋼滓中の FeO 値を用いた方が実操業 Data とかなりよい一致を示す。

2) 最良の磷分配比を与える条件は

$$N_{CaO}' = 0.33 \text{ (CaO/SiO}_2 = 2.5)$$

$$N_{FeO} = 0.42 \text{ (FeO} = 28\%) \text{ である。}$$

3) WINKLER-CHIPMAN の仮定を入れると FeO はスラグ中で理想溶液とみなして良い。

4) 磷の分配比を大にし、砂を使用することにより、通常操業で、溶銑中の [P] が 0.160% 前後のものから鋼中 [P] を 0.008% まで下げることができた。

文 献

- 1) 前田, 田島: 鉄と鋼, 44 (1958)
- 2) WINKLER and CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 167 (1946)
- 3) K. DUKELOW and G. C. SMITH: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964)
- 4) H. FLOOD and K. GROTHEIM: J. Iron & Steel Inst., (U. K.), 171 (1952)
- 5) TURKDOGAN and PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 175 (1953)
- 6) HERASYMENKO and SPEIGHT: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1950)

(90) 溶銑配合率と吹錬用酸素効率について

東海製鉄

柳沢雅勇・有賀昭三・千原圀典・○竹村洋三

Relation between Hot Metal Ratio and Oxygen Efficiency

Masao YANAGISAWA, Shōzō ARIGA

Kunisuke CHIHARA and Yōzō TAKEMURA

1. 緒 言

LD 転炉で低溶銑配合操業を行なう場合には、熱源として、冷銑, FeSi, CaC₂, などを使用するが、冷銑を使用して低溶銑操業を行なう場合、酸素効率が高溶銑に比較して悪くなる現象を排ガス分析などより検討したので、その結果を報告する。

2. 試験方法

低溶銑操業を行なうにあたり、冷銑使用量は溶銑配合

Table 1. Operation conditions.

	Test charge No.	H.M. (%)	C.P. (%)	P.R. (%)	Charge (t)
a	20	62	23.4	85.4	171.0
b	35	66	16.0	82.0	169.6
c	25	68	15.1	83.1	166.0
d	25	70	10.6	80.6	169.5
e	25	73	5.4	78.4	165.7
f	20	80	16.0	96.0	168.2

を下げるにしたがって熱的バランスが取れるように増加させた。なお Table 1 でテスト (b), (f) は排ガス組成と溶銑配合率の影響を調査するため連続吹錬中に交互に操業したデータである。

3. 試験結果

操業条件および操業結果を Table 2 に示す。

4. 考 察

4.1 酸素ガス原単位

酸素ガス原単位と冷銑配合率の関係は Fig. 1 に示すように冷銑配合が約 10% 増加することによつて酸素原単位は 2.8Nm³/t-ch の割合で増加する傾向にある。しかし溶銑配合, 冷銑配合がおのおの 1% 増加した場合の理論的必要酸素量の変化は大体 -0.045Nm³/t-ch, +0.18Nm³/t-ch であることから考えると実績値は相当大きい値となつている。

4.2 排ガス組成からの検討

Fig. 2 に低溶銑操業 (b), と高溶銑操業 (f), との排ガス組成の一例を示すが、(b) は (f) に比較して最高時 CO % のレベルが低目となつている。排ガス分析概略図 (Fig. 3) を a, b, c の 3 区分に分割し高溶銑と低溶銑の比較をした場合、(a), (c) 区分では差が明白でないが、(b) 区分の所で差が出ているので特に (b) 区分での CO%, CO₂%, の比較を Table 3 に示す。Table 3 に示すように低溶銑操業では排ガス中 CO₂% が高く炉内での 2 次燃焼が増加しているものと考えられるので、全酸素原単位の差 3.1Nm³/t-pig の内、溶銑配合が 80%→66% に低下するため上昇する理論的酸素増加 0.77Nm³/t-pig (0.045×14/0.82) を除いた酸素 2.33Nm³/t-pig がすべて CO+1/2 O₂→CO₂ の 2 次燃焼に

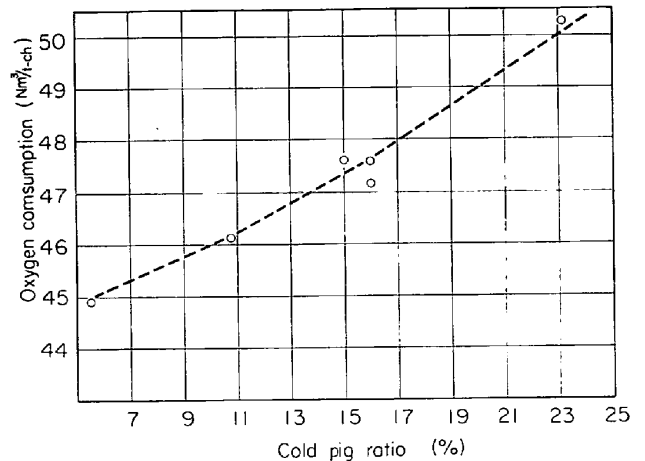


Fig. 1. Relation between oxygen consumption and cold pig ratio.