

# 討7

## L D 転炉吹錬中の燐の挙動について

日本鋼管 技術研究所 ○石 黒 守 幸  
 宮 下 芳 雄  
 工博 根 本 秀太郎

### 1 緒 言

製鋼における脱燐は、新しい製鋼法の開発における主要な目的であったし、今日 L D 転炉製鋼法という急速精錬の技術の中においても、高級鋼、高炭素鋼の溶製には不可欠の条件である。実操業転炉における終点の脱燐については、従来から検討が行なわれており、スラグ成分と鋼中燐は、ほぼ平衡状態にあることが確認されている。<sup>1) 2) 3) 4)</sup> 吹錬中の燐の挙動についても、有用な研究がなされているが、<sup>4) 5) 6) 7) 8)</sup> まだ十分な解明にはいたっていない。ここでは、当社の転炉において得られたデータに基づいて、吹錬中の燐の挙動について検討した結果を報告する。

### 2 試験吹錬データ

50 トン L D 転炉において表 1 のような条件で、試験吹錬を行なった。吹錬途中に補助ランスを用い吹錬を中断することなく、メタル、スラグ試料を採取した。また補助ランスによりスポット测温も実施した。図 1 には吹錬中のメタル中燐濃度の経時変化を示した。中期には、特異な“燐ブツケル”が認められる。図 2 には、補助ランス测温から求めたメタル層温度とスラグ層温度の経時変化を示した。このテスト中に投込み测温を行なったが、図中に示したように、投込み温度計は、メタル層温度のみを指示し、補助ランスによる测温カーブとよく一致している。スラグ層内の温度は、メタル層ほど均一ではなく、±30°C ほどばらついており、スラグ層の平均温度は、吹錬全期を通じて、メタル層温度より 20°C ~ 100°C 高い。そしてその差は、吹錬初期ほど大きく、末期には、メタル相温度に漸近している。

### 3 スラグメタル間燐反応平衡値の計算法の選定

吹錬中における燐反応の解析には、脱燐限界の推定が不可欠である。スラグ成分と平衡するメタル中の燐濃度の計算法を、過去に提出されたスラグ・メタル燐平衡の実験データにもとづいて検討したところ、表 2 の結果が得られ、一長一短はあるが、Turkdogan & Pearson<sup>12)</sup>, Balajiva & Vajragupta<sup>11)</sup>, Winkler & Chipman<sup>10)</sup> の計算法が、使用に耐えうるということが推察された。

吹錬中の燐の挙動を検討するための平衡燐濃度の計算法としては、次の 3 項目の条件を満足する必要がある。

(i) 転炉の終点におけるスラグ成分、鋼の温度と鋼中燐とは、ほぼ平衡状態にあること。

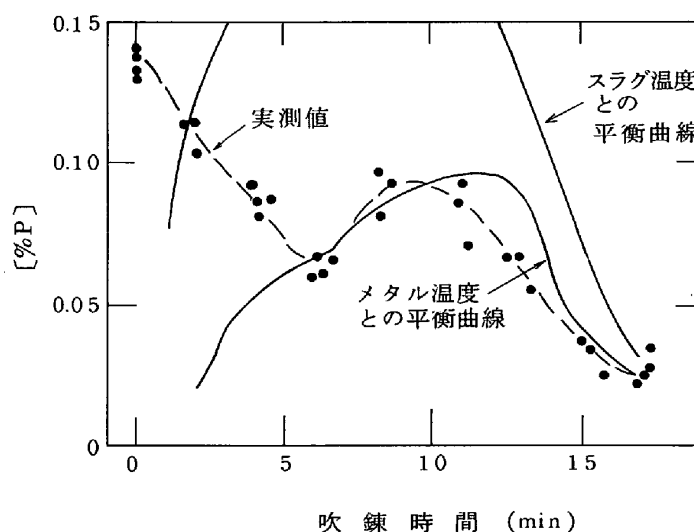


図 1 吹錬中の燐の挙動

表 1 試験吹錬条件

全装入量	64 トン	終点温度	1610 ~ 1620 °C
スクラップ配合率	約 20 %	焼石灰	3000 Kg
送酸量	約 2300 Nm <sup>3</sup>	鉄鉱石	700 Kg
ノズル	27.3 φ × 3	スケール	1000 Kg
終点カーボン	0.08 ~ 0.10 %		
酸素圧力	0 ~ 13.5 分		9 Kg/cm <sup>2</sup>
	13.5 分 ~ 吹止め		7 Kg/cm <sup>2</sup>

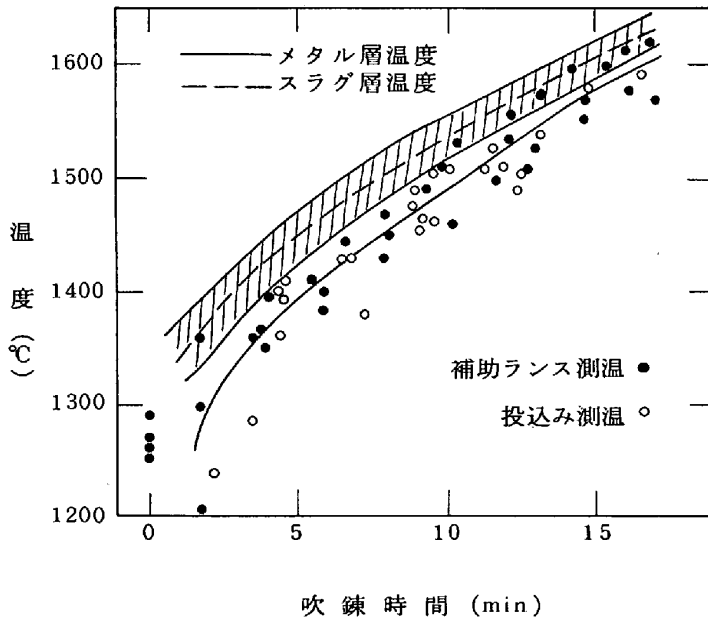


図2 吹錬中の温度変化

図1によれば、転炉吹錬中の脱磷は、スラグ-メタル間反応の磷平衡値と密接な関係を保ちながら変化し、平衡値への追従は、比較的敏感である。吹錬初期には、メタル中磷濃度が、平衡磷濃度にくらべ非常に高いため、急激な脱磷が進行するが、Siの酸化が完了する頃、メタル中磷濃度は、平衡濃度に等しくなる。中期においては、平衡濃度が増大するため、それに敏感に追従して復磷を起こす。末期には、平衡磷濃度の減少により再び脱磷が進行する。中期以降のメタル中磷の挙動は、スラグとほとんど平衡状態にあり、一種の移動平衡(Mobile Equilibrium)を保っていると推定される。

吹錬中の平衡磷濃度は、メタル温度とスラグの酸化鉄活量、ライムの滓化によってほぼ決定される。吹錬初期において低い平衡磷濃度となるのは、メタル温度が低く、酸化鉄活量が高いためであり、末期のそれは、(%CaO)が高く、酸化鉄活量が高いためである。中期の平衡磷濃度が高くなるのは、酸化鉄活量の低下とメタル温度が比較的高いことによるものである。

表2 磷のスラグ-メタル間反応平衡計算法の検討

計算法	計算式	計算される鋼中 [%P] への影響				
		計算範囲	塩基度	TFe	温度	
H. Schenck 9) W. Rieß	$\log \frac{[P](FeO)^5(CaO)^3}{(P_2O_5)} + C_1(P_2O_5) = f_1(T)$	非常に狭い	-	有	-	[Mn][O]の分析値必要
T. Winkler 10) J. Chipman	$\log \frac{N_4CaO \cdot P_2O_5}{[P]^3(N_{FeO})^5(N_{CaO})^5(N_{CaO})^4} = f_2(T)$	MnO < 20% FeO > 5%	やや有	有	無	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> の分別定量必要
K. Balajiva 11) P. Vajragupta	$\log \frac{(P_2O_5)}{[P]^2(TFeO)} = C_3 \log(CaO) - f_3(T)$	MnO < 20% TFe > 3%	可成り有	有	無	
E. T. Turkdogan 12) J. Pearson	$\log \frac{r_{P_2O_5} N_{P_2O_5}}{[P]^2[O]^5} = f_4(T)$	TFe > 3%	有	有	有	
P. Herasymenko 13) G. Speight	$\log \frac{N_{PO_4^{3-}}}{[P](N_{Fe^{2+}})^{3/2}(N_{O_2})^4} = 7N_{Ca^{2+}} + f_5(T)$	FeO > 5%	無	やや有	-	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> が必要
H. Flood 14) K. Grjotheim	$\log \frac{(N_{PO_4^{3-}})^2}{[atP]^2[atO]^5(N_{O_2})^3} = f_6(N_{Ca^{2+}})$	FeO > 5%	無	無	-	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> が必要 [O]が必要
R. Scimar 15)	$\log \frac{\alpha_{P_2O_5}}{[P]^2[O]^5} = f_7(T)$	FeO > 5%	無	無	-	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> が必要

(ii) 吹錬中期における磷ブツケルを説明しうること。

(iii) 可成りの吹錬時間にわたって平衡磷濃度が、計算可能なこと。

溶鋼温度を採用した場合、Turkdogan & Pearsonの方法が、3条件を満たすが、スラグ温度を採用した場合は、いずれの方法も、平衡磷濃度が、実際のメタル中磷濃度より、非常に大きくなり、条件を満足しなかった。

4 吹錬中の磷反応の検討

図1の平衡曲線は、Turkdogan & Pearsonの式により、スラグ成分とメタル温度又はスラグ温度とから計算したメタル中磷濃度の経時変化である。

この際、 $f_p = 1$ と仮定した。

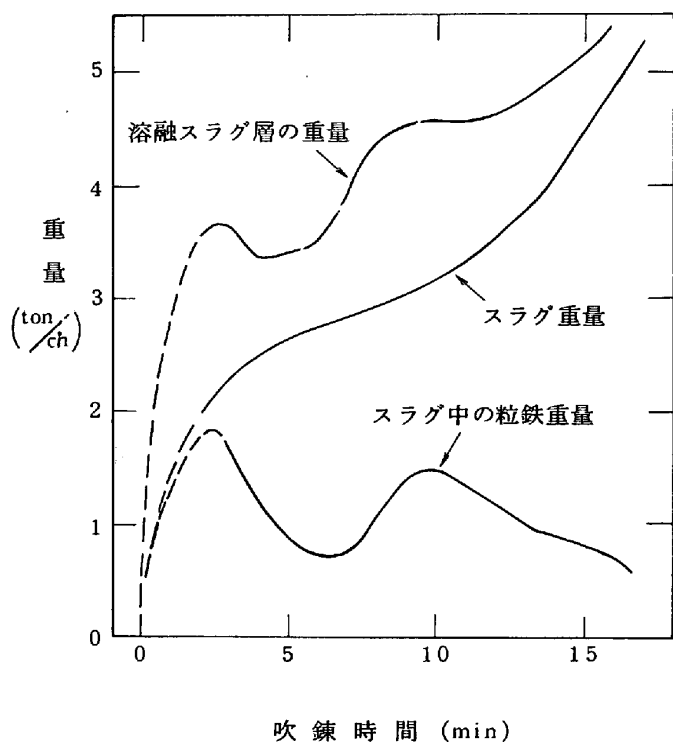


図3 スラグ重量とスラグ中の粒鉄重量の経時変化

吹錬中に採取したスラグ中には、多量の粒鉄が混入しており、生成スラグ量の少ない吹錬初期と、脱炭最盛期である吹錬中期には、特に多く、採取スラグの25～50%をしめる。従って、溶融スラグ成分を求めるには、採取したスラグを粉碎し、マグネットにより粒鉄を、目視により未溶解の固体石灰をそれぞれ分別した残分を化学分析している。

図3は、採取スラグの粒鉄パーセント及びスラグ成分分析値から計算した吹錬中のスラグ重量及び粒鉄重量の経時変化を示したものである。この際、スラグ重量は、シリコンバランスを用い、ライム中の $\text{SiO}_2$ 分をプール計算により補正して求めた。

溶融スラグ層の重量は、スラグ重量と粒鉄重量の和で表わされる。

図3によれば、スラグ層中の粒鉄重量は、吹錬初期及び中期に特に多く、溶鉄重量の約3%（約1.5トン）存在している。

吹止め後、倒炉までの約2分間に、これらの粒鉄は、大部分メタル層中に沈降することから判断すると、粒鉄のスラグ層中での滞留時間は約2分と推定される。従って、全吹錬時間内での粒鉄の還流量は、約1.3トンとなり、溶鉄の約25%が、スラグ層中を還流することになる。

粒鉄の大きさは、大部分6mm以下の小粒であり、このような小粒の表面附近は、スラグ温度にほぼ等しい温度となるであろう。従って、このようなスラグエマルジョン中でのメタル粒とスラグ成分との界面反応が、燐反応の主体をしめるならば、メタル中燐濃度は、スラグ温度によって支配されるはずである。一方、メタル層とスラグ層と界面附近温度は、メタル中での熱伝導が、スラグ中での熱伝導より可成り高いため、メタル温度に近い温度となる。

図1によれば、吹錬中におけるメタル中燐濃度の変化は、メタル温度との平衡値と密接な関係にある。このことから、吹錬中におけるメタル中燐濃度は、主に、メタル層とスラグ層との界面反応により支配され、スラグエマルジョン中でのメタル粒とスラグとの界面反応の寄与は、比較的少ないことが推察される。

スラグエマルジョン中のメタル粒の大きさは、小さいことから、メタル粒は、容易にスラグと平衡に達すると考えられる。また吹錬中でのスラグ層とメタル層との界面積が、静止状態での界面積の約2倍であると仮定すると、スラグエマルジョン中でのメタル粒の表面積は、前述のスラグ層とメタル層との界面積の10～50倍となるから、メタル中燐濃度への寄与は無視出来ない。

しかしながら、前述のように、メタル粒のスラグ層中での滞留時間が比較的長く、かつ還流メタル量が少ないことにより、実際のメタル中での燐濃度への寄与が、比較的少なくなるものと推定される。

## 5 結 び

当社 50 t 転炉の操業時に得られた吹錬中のサンプリング、測温データ及び、燐のスラグ-メタル反応平衡値の検討にもとずいて、転炉吹錬中の燐の挙動について検討し、次の結論を得た。

- (1) 吹錬中のメタル中燐濃度は、Siの酸化が完了する頃からメタル温度、スラグ成分と平衡状態を保ちながら変化し、一種の移動平衡 (mobile equilibrium) の状態にある。
- (2) 吹錬中のメタル中燐濃度は、主に、メタル層とスラグ層との界面反応により支配され、スラグエマルジョン中でのメタル粒とスラグとの界面反応の寄与は、比較的少ないと推定される。

## 6 参考文献

- 1) 新日鉄 (室蘭) : 学振 19 委, 5153
- 2) 新日鉄 (八幡技研) : 学振 19 委, 6574 反応 67
- 3) 住 金 (小倉) : 学振 19 委, 7049 第 3 67
- 4) 鋼 管 (京浜) : 第 35 回製鋼部会 NO 918
- 5) 玉木, 池田, 丸川 : 鉄と鋼 54 (1968) P 388 ~ 390
- 6) 川 鉄 (技研) : 第 35 回製鋼部会 NO 920
- 7) P.Kozakevitch : Journal of Metals, (1969) July P 57 ~ 68
- 8) H.W.Meyer, W.F.Porter, G.C.Smith and J.Szekely  
: J.of Metals, 20 (1968) July P 35 ~ 42
- 9) H.Schenck and W.Rieß : Archiv Eisenhüttenw., 9 (1936) P 1 ~ 12
- 10) T.B.Winkler and J.Chipman : Trans AIME., (1946) P 111 ~ 133
- 11) K.Balajiva and P.Vajragupta : J.I.S.I., 155 (1947) P 563 ~ 567
- 12) E.T.Turkdogan and J.Pearson : J.I.S.I., (1953) P 393 ~ 398
- 13) P.Herasymenko and G.E.Speight : J.I.S.I., (1950), P 178 ~ 179
- 14) H.Flood and K.Grjotheim : J.I.S.I., (1952), P 69
- 15) R.Scimar : Steel & Coal, (1962) P 505 ~ 509