

# 底吹き転炉を用いる生石灰系フラックスによる 溶銑脱燐の反応機構

拜田 治\*・竹内 秀次\*<sup>2</sup>・野崎 努\*

江見 俊彦\*・数土 文夫\*<sup>3</sup>

## Mechanism of Hot Metal Dephosphorization by Injecting Lime Base Fluxes into Bottom Blown Converter

Osamu HAIDA, Shuji TAKEUCHI, Tsutomu NOZAKI,  
Toshihiko EMI, and Fumio SUDO

### Synopsis :

Hot metal dephosphorization in Q-BOP was shown in the previous work to be very quick and efficient. Experiments have been made to determine the contribution to the dephosphorization of top slag (permanent reactor reaction) and of lime powders injected from bottom tuyeres with O<sub>2</sub> gas and ascending in the bath (transitory reaction).

The ratio of dephosphorization,  $100\{[P]_{\text{initial}} - [P]_{\text{final}}\} / [P]_{\text{initial}}$  reached 90–95% when fluorspar is added either to injected lime or to resulting top slag, whereas it decreased to 50–70% without the fluorspar addition. Detailed analysis has shown that 50–70% of the above ratio of dephosphorization is shared by the transitory reaction, the rest of 0% (without fluorspar) to 25–40% (with fluorspar) by the permanent reactor reaction. Slag particles ascending in the bath have been sampled and found to contain 10–30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, confirming the considerable contribution of the transitory reaction.

With the aid of additional laboratory experiments, the following sequence is found operative for the dephosphorization: Lime particle injected with O<sub>2</sub> gas is transformed to calcium ferrite. During ascending in the bath, calcium ferrite oxidizes [P] to P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, itself being reduced to CaO which combines with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to form 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles.

### 1. 緒 言

近年、粉体吹き込み精錬技術は、製鋼分野、特に溶銑、溶鋼の脱硫において著しい成果を収めた。この精錬法では、吹き込まれ浮上途中の粉体とメタルの界面および湯面上スラグとメタルの界面の2つの反応場所があり、前者の寄与が大きいことが効率の良さを支えていると考えられる。しかし、溶鋼脱硫の場合、強力なガス攪拌を行えば脱硫剤を湯面上に添加するだけでも吹き込み法と同等の脱硫率が得られるとの報告もある<sup>1)</sup>。したがって、吹き込み精錬法においても湯面上スラグが精錬反応に相当寄与する可能性があり、両反応場所の精錬反応への寄与率を明確にすることが理論的にも実用的にも重要である。しかし、従来はこの寄与率の定量化はもちろん、浮上中粉体の精錬反応を実験的に研究した例はほとんど

なかつた<sup>2)</sup>。

著者らの一部は、底吹き転炉(Q-BOP)を用い、生石灰粉と螢石粉をO<sub>2</sub>ガスと共に炉底羽口から吹き込む効率の良い溶銑脱燐法を開発した<sup>3)</sup>。本研究では、まず、吹き込まれ浮上中の生石灰粉による脱燐反応(transitory reaction)と浮上して形成された湯面上スラグによる脱燐反応(permanent reactor reaction)の全脱燐率への寄与を定量化し、湯面上スラグによる脱燐を熱力学および速度論的に検討することを目的とした。次に、transitory reactionが実際起こっていることを実験的に示すと共にその反応径路も明らかにすることを目的とした。最後に、これらの実験結果を総括し、“低(%T·Fe)、高塩基度のため湯面上スラグの流動性が悪いにもかかわらず、2~4minの短時間の処理で高い脱燐率が得られる”というQ-BOPによる溶銑脱燐法の特徴を

昭和56年4月本会講演大会にて発表 昭和56年9月11日受付 (Received Sep. 11, 1981)

\* 川崎製鉄(株)技術研究所 理博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp. 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.)

説明する脱磷反応モデルを提案した。

## 2. 実 験

### 2.1 230 t Q-BOP を用いる実験

#### 2.1.1 湯面上スラグの脱磷への寄与

湯面上スラグの脱磷への寄与率を調べるために、全生石灰量の約 80% を処理開始前に炉上から塊状で一括投入し、残りの約 20% は処理開始直後に炉底羽口から吹き込んだ。この実験では、螢石は炉底羽口から生石灰と共に吹き込んだ。

本脱磷法では、脱磷率向上のため螢石の添加が必要であるが<sup>3)</sup>、螢石が transitory と permanent のいずれの反応を促進しているかを明らかにするために、底吹きする螢石の量を変える実験、螢石の底吹きを行わず、処理開始前に炉口から添加（生石灰は処理中全期にわたり底吹き）する実験も行った。

以上の実験で炉口から添加した塊状生石灰および螢石は、粉状の底吹きと比較して滓化が劣ることを避けるために、工程品より細かい粒度（5~15 mm）のものを使用した。処理後の炉内観察では滓化状態に両者の差は認められなかつたので、塊状生石灰および螢石を用いた影響は小さいと考えた。

さらに、湯面上スラグの熱力学的な脱磷力を知るために、生石灰・螢石共に処理中全期にわたり底吹きする通常の溶銑脱磷処理後の湯面上スラグを 20 ヒート分採取して成分分析を行った。また、その中に含まれる粒鉄を磁選し、付着スラグを炭酸ソーダ処理して除去した後、粒鉄中の P と C を分析した。

#### 2.1.2 溶銑内を浮上中のスラグ粒の採取と調査

吹き込まれる生石灰粉による transitory reaction に関する知見を得るため、脱磷処理中の溶銑に懸濁しているスラグ粒を調べた。前述した通常の溶銑脱磷処理中に、終点制御用のセンサーランスを用いてメタル試料を採取した。サンプリングの位置を湯面下 500 mm とし、時期を脱珪期（O<sub>2</sub> 吹錬開始後 1 min 以内）と脱磷期（O<sub>2</sub> 吹錬開始後 1 min 以降）に変えて行った。メタル試料を切断し、アルコール+酸化クロムで研磨後、検鏡によりスラグ粒を検出し、その一部につき EPMA 分析を行った。この測定は、湯面上スラグにトレーサーとして BaCO<sub>3</sub> を添加したヒートについても行った。

### 2.2 5 t Q-BOP を用いた実験

炉底より吹き込まれた生石灰粉による transitory な脱磷反応の熱力学的な条件を検討するために、高さ位置を変えて 3 個の酸素プローブを取り付けたランスを吹錬中のメタル浴内に浸漬し（後出 Fig. 10 参照）、炉底か

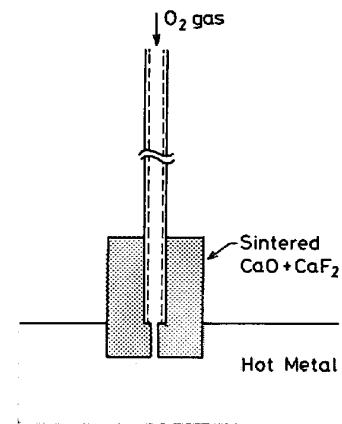


Fig. 1. Schematic view of laboratory scale experiments for dephosphorization of hot metal by lime.

Table 1. Hot metal composition subjected to laboratory scale experiments for dephosphorization by lime.

	C	Si	P	S
Series-1	3.3	0.008	0.21	0.035
Series-2	3.2	0.032	0.29	0.035
Series-3	3.8	0.021	0.18	0.022

ら 150, 250, 350 mm 高さ位置の酸素活量を測定した。ランスは、溶銑量と Si 濃度から計算によつて求めた脱珪終了時（O<sub>2</sub> 吹錬開始後 3~4 min）にメタル浴に浸漬した。また、前節で説明したスラグ粒の採取実験は、炉口からポンプ試料を採る方法で 5 t-BOP においても実施した。

### 2.3 小型溶解炉を用いた実験

炉底から O<sub>2</sub> ガスと共に吹き込まれる生石灰粉による脱磷反応を詳しく調べるために次の実験を行った。マグネシヤるつぼ中に 8~10 kg の溶銑を高周波溶解し、Fig. 1 に示すように（CaO+2~5%CaF<sub>2</sub>）組成の焼結ランスチップ（30 mmφ×30 mmH）を約 1 cm の中に浸漬し、中央の穴より 2~5 l/min の O<sub>2</sub> ガスを 10~30 s 吹き込んだ。また、（25~45%）CaO-（50~70%）Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%CaF<sub>2</sub> 組成の焼結ランスチップを O<sub>2</sub> ガスの吹き込みなしに 10~30 s 溶銑中に浸漬する実験も行った。CaO-CaF<sub>2</sub> ランスチップについて溶銑の Si 濃度を変えたシリーズ 1 と 2 および CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> ランスチップのシリーズ 3 実験の溶銑組成を Table 1 に示す。各シリーズとも実験温度は 1370 ± 10°C である。実験後、ランスチップを樹脂埋め込みし、アルコール+酸化クロム研磨後光学顕微鏡観察し、反応相の EPMA 分析を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 湯面上スラグによる脱磷

生石灰の一部を底吹きし、大部分を炉上添加した実験の結果を、脱磷に寄与する生石灰量 (3.3 の結果よりスラグ粒の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  計算値が 1.5 以上の時期に吹き込んだ生石灰量) と脱磷率の関係として整理して Fig. 2 に示す。吹き込み生石灰量が 7 kg/t 以下で脱磷率が低下し、0 kg/t への外挿値は 25~40% である。この 25~40% の脱磷率は、吹き込み生石灰の浮上過程での脱磷 (transitory reaction) を除いた値であり、湯面上スラグの脱磷への寄与と考えられる。したがって、本脱磷法の全脱磷率 90~95% のうち 25~40% は permanent reactor reaction の寄与であり、残りの 50~70% が transitory reaction の寄与である。すなわち、吹き込まれ、浮上中の生石灰粉による脱磷が主要な役割りを果たすが、湯面上スラグによる脱磷も無視し得ない。

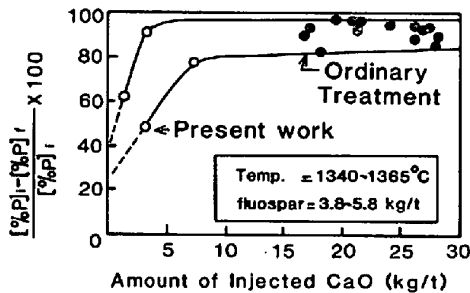


Fig. 2. Decrease of dephosphorization degree with decreasing injected lime during dephosphorization period keeping total(injection+top addition) lime consumption constant.

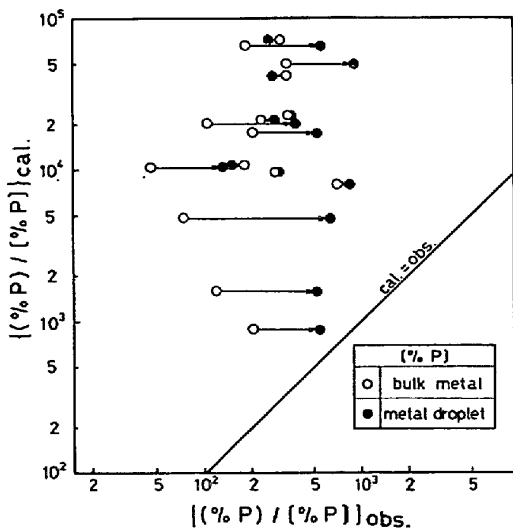


Fig. 3. Observed compared with calculated slag/metal phosphorus partition (the latter after HEALY's equation).

脱磷処理終了時の湯面上スラグ/メタルの磷分配比の実測値と HEALY の式<sup>4)</sup> による計算値の比較を Fig. 3 に示す。溶銑処理温度では、HEALY の式による計算値は実測値に比べて高すぎるといわれているので<sup>5)</sup>、絶対値の比較の議論はここでは行わない。しかし、スラグ中に懸濁しておりバルクメタルよりスラグと平衡に近いと考えられる粒鉄に対する磷分配比 (Fig. 3 中の黒丸) がバルクメタルのそれ (Fig. 3 中の白丸) より大きい<sup>†</sup> ことは重要な知見である。これは、湯面上スラグが、 $(\%T \cdot \text{Fe}) \approx 4$  と低酸化鉄濃度でもバルクメタルに対し熱力学的に十分脱磷力を持つていることを示しており、湯面上スラグが脱磷に寄与することの裏付けとなる。

#### 3.2 螢石添加による湯面上スラグの脱磷の促進

螢石を生石灰と共に炉底羽口から吹き込むと 90~95% の脱磷率であるが<sup>3)</sup>、生石灰を炉底から吹き込み螢石は炉口から添加しても 93% と高い脱磷率が得られた。しかし、螢石を全く添加しないと脱磷率は 69% と約 25% 低下した。この脱磷率の低下量は、前節で得た permanent reactor reaction による脱磷率 25~40% にほぼ等しい。これらの実験結果より、螢石の添加は transitory reaction ではなく、permanent reactor reaction による脱磷を促進すること、および螢石を添加しないと permanent reactor reaction による脱磷がほとんど起こらないことがわかる。

螢石が湯面上スラグによる脱磷を促進する機構には、スラグ/メタル間の平衡磷分配比 ( $K_{P^{eq}}$ ) を高める効果<sup>5)-8)</sup> とスラグの粘度を下げ脱磷反応を速める効果が考えられる。前者の寄与を TURKDOGAN ら<sup>6)</sup> による次式を用いて評価する。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12 \sum A_i N_i - 42000/T + 23.58 \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\sum A_i N_i = 22N_{CaO} + 15N_{MgO} + 13N_{MnO} + 12N_{FeO} + 31N_F - 2N_{SiO_2} \quad \dots \dots \dots (2)$$

$\gamma_{P_2O_5}$ : スラグ中の  $P_2O_5$  の活量係数  
 $N_A$ : A 分子種のモル分率

さて、前報<sup>3)</sup> でも説明したように、螢石の添加量が増加するにつれスラグの粘性が低下し、添加した鉄鉱石の還元が促進するため  $(\%T \cdot \text{Fe})$  が減少する。1例として、 $(\%F) = 3$  と  $(\%F) = 6$  の場合 (以後前者をスラグ  $\alpha$ 、後者をスラグ  $\beta$  とする) の  $(\%T \cdot \text{Fe})$  を、ばらつきは非常に大きい前報<sup>3)</sup> の Fig. 16 から求めるとそれぞれ  $(\%T \cdot \text{Fe})_\alpha = 9$  と  $(\%T \cdot \text{Fe})_\beta = 3$  である。他

<sup>†</sup> 粒鉄にスラグが除去しきれずに付着しているとスラグの  $(\%P_2O_5)$  が高いため粒鉄の磷分析値が高くなる。Fig. 3 中白丸と黒丸の小関係が逆転した測定結果が数個あるのはこのためと考えられる。

の成分についても同様に  $\alpha$  と  $\beta$  の場合につき平均濃度を求め、これを(1)式に代入すれば、

$$\gamma_{P_2O_5}^{\alpha} / \gamma_{P_2O_5}^{\beta} = 83.5 \dots \dots \dots (3)$$

となり、螢石の添加により  $P_2O_5$  の活量係数は著しく小さくなる。ただし、この計算では上記 (%T·Fe) を全量 (%FeO) に換算して近似した。また、スラグ  $\alpha$  と  $\beta$  で実験温度範囲 (1325~1375°C) は同じなので、(1)式中の温度の項は消去した。

TURKDOGAN ら<sup>6)</sup> が用いた平衡定数の(4)式を用いて、スラグ  $\alpha$  と  $\beta$  の磷分配比の比を与える式を導くと

$$K_P^{eq.} = \frac{\gamma_{P_2O_5} \cdot (\%P_2O_5)}{a_{FeO}^2 \cdot [\%P]^2} \dots \dots \dots (4)$$

$$\left\{ \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2} \right\}_{\beta} / \left\{ \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2} \right\}_{\alpha} = \frac{(K_P^{eq.})_{\beta}}{(K_P^{eq.})_{\alpha}}$$

$$\cdot \frac{(a_{FeO}^{\beta})^2}{(a_{FeO}^{\alpha})^2} \cdot \frac{\gamma_{P_2O_5}^{\alpha}}{\gamma_{P_2O_5}^{\beta}} \dots \dots \dots (5)$$

文献7)の図を用いて、Fが  $a_{FeO}$  を高める影響を考慮した後、スラグ  $\alpha$  と  $\beta$  の平均組成から  $a_{FeO}^{\beta} / a_{FeO}^{\alpha}$  を求めると、0.40となる。 $K_P^{eq.}$  は温度のみの関数なので  $(K_P^{eq.})_{\alpha} = (K_P^{eq.})_{\beta}$  と置くことができる。これらを(3)と共に(5)式に代入すると

$$\left\{ \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2} \right\}_{\beta} / \left\{ \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2} \right\}_{\alpha} = 0.86 \dots \dots \dots (6)$$

すなわち、螢石を添加すると  $\gamma_{P_2O_5}$  は著しく低下するが、同時に起こる (%FeO) 低下による  $a_{FeO}$  の減少の効果の方がより大きいため、スラグの熱力学的な脱磷力はむしろ低下する。それにもかかわらず螢石添加により脱磷率が向上するのは、湯面上スラグの粘度を低下させ、脱磷反応速度を増大するためと考えられる。

このように螢石は、湯面上スラグ/メタル間の反応を促進することにより、脱磷率の向上に寄与している。この解釈によれば、通常の製鋼吹錬の吹き止めとは逆に、(%T·Fe) 減少とともに脱磷率が向上するという本脱磷法の特徴<sup>3)</sup>をよく説明することができる。

### 3.3 スラグ粒の組成と粒度分布

脱磷処理中にセンサーランスで採取した230tQ-BOPの溶銑試料から検出した球状のスラグ粒の1例をPhoto. 1に示す。スラグ粒の主成分は、Table 2に示すように脱珪期はCaO-SiO<sub>2</sub>、脱磷期はCaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はPhoto. 1(Table 2中脱磷期の最上段に対応)に示すようにほぼ均一に分布している。脱珪期・脱磷期を通じて(%T·Fe)は1~2%と通常の転炉吹き止めスラグや従来の溶銑脱磷スラグ<sup>9)</sup>に比べて低いにもかかわらず、脱磷期の(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)が非常に高いのが特徴である。

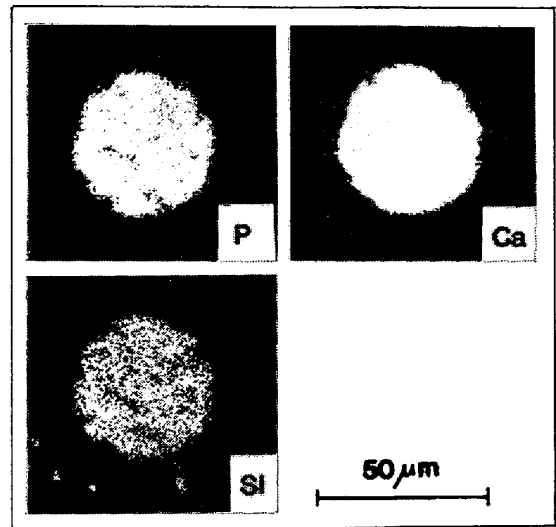


Photo. 1. Example of EPMA images of slag particles suspending in metal bath during dephosphorization treatment.

Table 2. Typical chemical composition of slag particles.

	time	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T·Fe	MnO	MgO	S	F
De-Si period	46"	38.2	44.2	tr.	1.4	1.2	2.4	0.88	tr.
	47"	40.7	40.8	tr.	0.5	7.3	0.6	0.50	tr.
	46"	40.7	43.1	tr.	1.1	1.3	2.4	0.44	tr.
	46"	38.9	44.5	tr.	1.9	1.3	2.6	0.59	tr.
De-P period	3'38"	48.4	10.9	29.6	1.0	0.3	2.8	0.68	tr.
	2'25"	66.3	14.7	10.4	0.9	0.6	0.3	0.44	2.75
	2'25"	58.6	13.3	19.3	0.9	0.3	0.8	1.19	2.00
	2'25"	60.4	14.8	17.3	0.9	0.5	0.4	0.83	1.05

スラグ粒の(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)は、Fig. 4に示すように塩基度が1.5を越えると急激に増加し、生石灰による脱磷反応生成物として報告されている4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>10)</sup>もしくは3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>11)</sup>中のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度に漸近している。塩基度3~6の測定範囲では、(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)が10~30%と高濃度である。3.1節で説明したようにtransitory reactionが50~70%の脱磷率として寄与するのは、このように(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の高いスラグ粒の湯面への浮上分離によつて脱磷が進行するためと考えられる。

スラグ粒の(%SiO<sub>2</sub>)は、Fig. 5に示すように脱珪期は約50%であるが、脱珪期を過ぎると急速に減少する。これは、スラグ粒の起源が主として吹き込まれた生石灰粉と脱珪反応生成物のシリカであることを示している。また、Fig. 4と5を合わせて考えると、脱珪期が終了しスラグ粒の塩基度が上昇しないと脱磷が進行しないことを意味しており、これは、脱磷処理前の[%Si]が高くなるにつれ脱磷効率が低下するという前報<sup>9)</sup>の調査結果をよく説明する。

Fig. 5において、脱珪期を過ぎても(%SiO<sub>2</sub>)が零にならないのは次の2つの理由によると考えられる。まず、スラグ粒は、粒径が通常の脱酸生成物に比べて大き

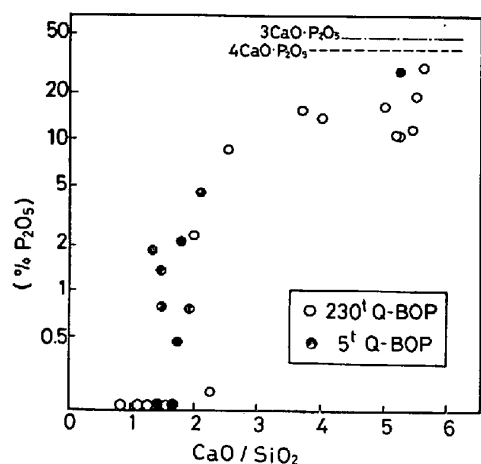


Fig. 4. Increase of (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) of the slag particles with increasing basicity of the particles.

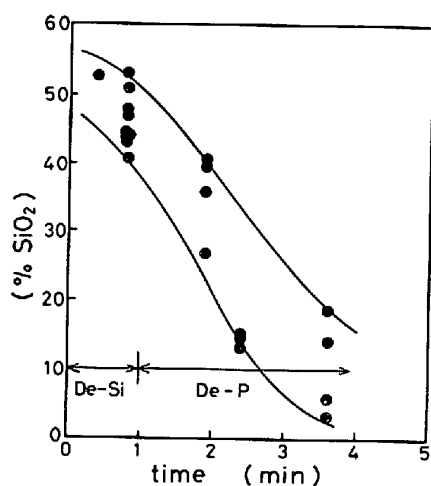


Fig. 5. Decrease of (%SiO<sub>2</sub>) of the slag particles with increasing blowing time.

く、浴の攪拌も激しいので短時間に浮上分離されるであろうが、一部は浴中に懸濁し、新たに吹き込まれた生石灰粉と凝集する。また、湯面上スラグが激しいガス攪拌によつて巻き込まれ、吹き込まれた生石灰粉と凝集することもありえよう。後者の可能性を調べるため、湯面上スラグに BaO で 1.86% となる量の BaCO<sub>3</sub> を添加し、スラグ粒中の BaO 濃度を測定した。その結果、4 例中 2 例に BaO が 0.69% と 0.72% (残り 2 例は 0%) 検出されたことから湯面上スラグの巻き込み物もスラグ粒の形成に一部関与することがわかった。

一方、スラグ粒は、Fig. 6 に示すように吹き込みフラックスの平均組成より低濃度ではばらつきも大きい CaF<sub>2</sub> も含んでいる。これは、浮上途中での生石灰粉と螢石粉の凝集もある程度は起こっていることを示している。しかし、Table 2 の脱磷期の最上段のスラグ粒のように (%F) ≈ 0 でも (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の高い例があることから、螢石の役割は前節で説明したように湯面上スラグによる

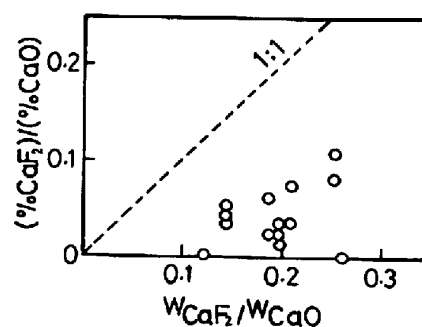


Fig. 6. Relation between  $W_{CaF_2}/W_{CaO}$  for injected fluxes and  $(\%CaF_2)/(\%CaO)$  for slag particles ascending in the hot metal bath ( $W_{CaF_2}$ ,  $W_{CaO}$ : contents of CaF<sub>2</sub> and CaO in injected fluxes).

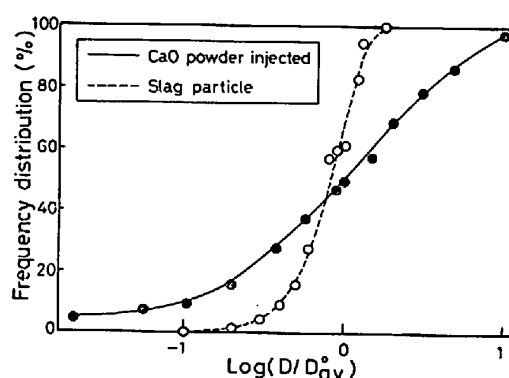


Fig. 7. Cumulative distribution of diameter,  $D$ , of the lime powder injected and the slag particles ascending in the bath ( $D_{av}$ : average diameter of the injected lime powder).

脱磷の促進とみなせる。

スラグ粒の個数粒径分布の測定結果を重量分布に換算し、吹き込み生石灰粉のそれと比較して Fig. 7 に示す。スラグ粒は、生石灰粉より小径部分が少ないが全体として類似の粒径分布をしている。これは、スラグ粒が、吹き込み生石灰粉を主体とし、これに脱珪反応生成物のシリカや湯面上スラグの巻き込み物あるいは混合して炉底羽口から吹き込まれる螢石粉などと合体して生成され、小径部分の比率が低下するとして説明できる。

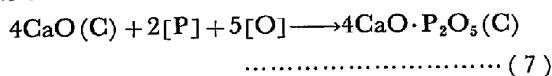
以上本節では、脱磷処理中の溶銑に懸濁している P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度の非常に高いスラグ粒の採取に成功したこと、またこのスラグ粒が吹き込まれた生石灰粉を主体として生成されることを実験的に示し、transitory reaction の寄与が大きいことを裏付けた。

### 3.4 浮上中生石灰粉による脱磷の熱力学的検討

処理温度が 1370°C と低温で、スラグの酸化鉄濃度が、(%T·Fe)=1~2 と低い場合のスラグ/メタル間の平衡磷分配比を与える式が無いので、Fig. 4 の結果の解釈は今後の課題である。ここでは、Fig. 4 の極限の

意味で吹き込み生石灰粉による脱磷反応の熱力学的条件を検討する。

生石灰による脱磷反応



(C) : 結晶状態

の自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  は, BOOKEYら<sup>12)</sup>, 萬谷ら<sup>13)</sup>, 荒谷ら<sup>14)</sup>により求められているが, 3者は比較的良く一致している。ここでは, (8)式で与えられる荒谷らの値を用いる。

$$\Delta G^\circ = -442\,000 + 196T \quad (\text{cal/mol}) \quad (8)$$

炭素飽和鉄における相互作用助係数  $e_P^C = 0.198^{15)}$  を用い,  $[\%C] = 3.7$  の溶銑について(7)式の平衡関係を計算した結果を Fig. 8 に示す。一方, C脱酸の平衡関係を学振推奨値の平衡定数<sup>16)</sup>と上田ら<sup>17)</sup>の測定した  $1550^\circ\text{C}$ ,  $1600^\circ\text{C}$ ,  $[\%C] = 0 \sim$ 飽和の  $e_C^C$  が本条件下で

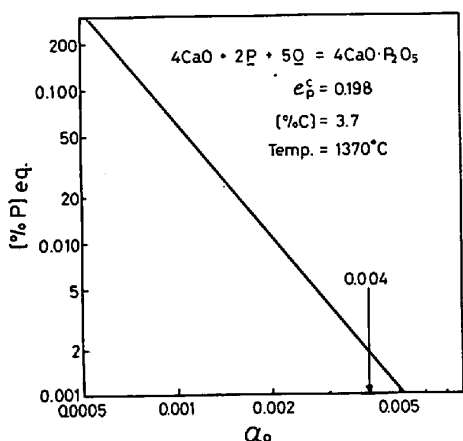


Fig. 8. Equilibrium relationship between  $[\%P]_{\text{eq}}$  and oxygen activity,  $a_{\text{O}}$ , in hot metal dephosphorized by lime.

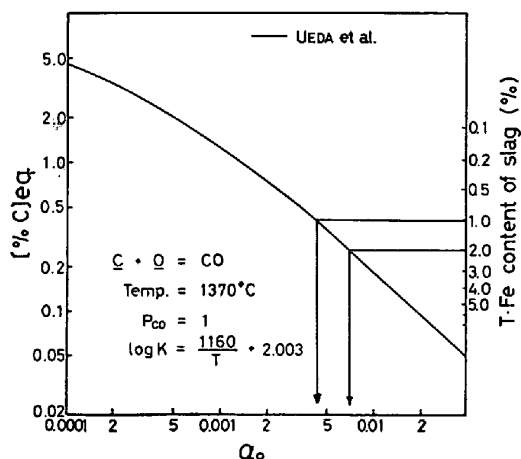
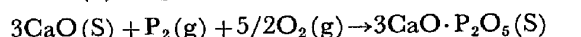
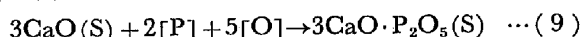


Fig. 9. Equilibrium relationship among  $[\%C]$ ,  $(\%T.Fe)$  and oxygen activity,  $a_{\text{O}}$ , in the metal bath.

も適用可能として求めた値とを用いて,  $1370^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$  の条件下に計算した結果を Fig. 9 に示す。本研究の脱磷法の対象である  $[\%C] \approx 4$  と平衡する酸素活量  $a_{\text{O}}$  は, 約 0.0001 なので (Fig. 9), 脱磷処理中のメタル浴の  $a_{\text{O}}$  がこの平衡値であると Fig. 8 より(7)式の生石灰脱磷反応は起こり得ない。

なお, 生石灰による脱磷反応として(9)式も考えられ, (10)式に対する  $\Delta G^\circ$  として(11)式が与えられている<sup>18)</sup>。計算により(9)式の  $\Delta G^\circ$  を求め, 同様な条件下で  $[\%P]$  と  $a_{\text{O}}$  の平衡を求めたが, 結果は(7)式での計算と同じであり, 脱磷反応は起こり得ない。



$$\Delta G^\circ = -553\,000 + 133.0T \quad (\text{cal/mol}) \quad \dots (11)$$

上記の熱力学的検討結果は, シリカを含有しているために純生石灰より脱磷力が低いはずのスラグ粒が,  $\text{P}_2\text{O}_5$  を高濃度に含むという実験結果 (Fig. 4) と矛盾する。

この原因を調べるために, 5 t Q-BOP において前述 (2.2 節) の酸素活量測定を行った。測定位置と測定結果を Fig. 10 に示す。酸素活量  $a_{\text{O}}$  の測定値はすべて 0.004 以上, すなわち平衡値の 40 倍以上大きな値である。底吹き転炉は, 強力な攪拌によりメタル浴内の成分の均一性は良いと考えられるが, 酸素については供給速度も非常に大きいため, 羽口付近に過酸化域ができると考えられる。Fig. 8 に示すように,  $a_{\text{O}} = 0.004$  のとき  $[\%P]_{\text{eq}} \approx 0.002$  と低いので, このような過酸化域では(7)式あるいは(9)式による生石灰脱磷は十分低濃度まで起こり得る。

実機 Q-BOP で同様の方法で  $a_{\text{O}}$  を測定するのは困難なので代わりにスラグ粒の酸素活量を推定した。Fig. 11 に, 粒鉄の  $[\%C]$  とそれに対応する湯面上スラグの  $(\%T.Fe)$

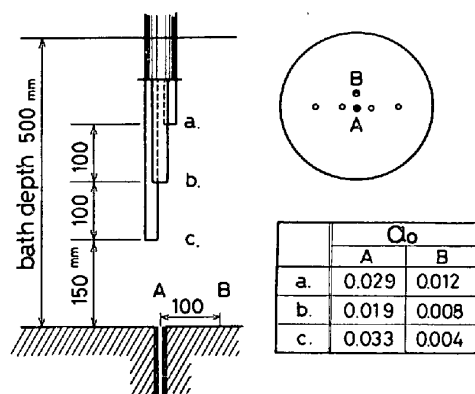


Fig. 10. Observed oxygen activity,  $a_{\text{O}}$ , in the metal bath during the oxygen blowing of 5t test Q-BOP.

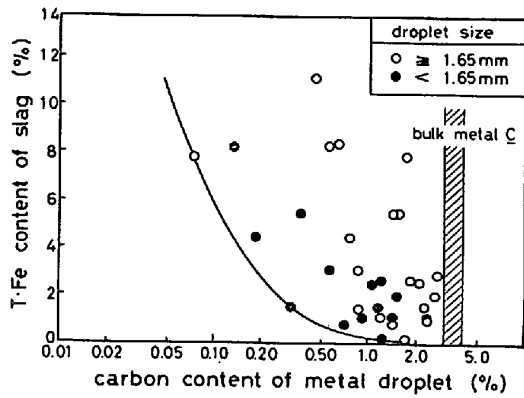
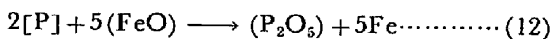


Fig. 11. Relation between (%T.Fe) of the top slag and [%C] of metal droplets suspending in the slag.

T·Fe) の関係を示す。粒鉄の [%C] がバルクメタルのそれに比べて低いのは、粒鉄がスラグとの平衡に近づいているためと考えられ、粒径が小さい方が [%C] が低いこともこの解釈を支持している。そこで、直径 1.65 mm 以下の粒鉄の測定点の下限を結ぶ曲線が (%T·Fe) と [%C] の平衡関係を表すと仮定し、[%C] と  $a_0$  の平衡曲線 (Fig. 9) の左側縦軸 [%C]<sub>eq.</sub> に対応する (%T·Fe) を Fig. 11 の曲線から読み取り、Fig. 9 の右側縦軸に目盛った。同図より、スラグ粒の (%T·Fe) = 1~2 をメタルの  $a_0$  に換算すると 0.004~0.008 となり、5 tQ-BOP での実測値とほぼ一致する。したがって、従来の脱磷用スラグに比べ酸化鉄濃度が (%T·Fe) = 1~2 と非常に低くても、脱磷には十分な酸素活量を有するといえる。

3.5 生石灰脱磷の反応経路 (小型溶解炉脱磷実験結果)

実験終了後の CaO-CaF<sub>2</sub> ランスチップの断面には、Photo. 2 に示すように黒く変色した反応相が認められた。この反応相の表面近くの EPMA の 1 例を Photo. 3 に示す。表面に約 50 μ の厚みで P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の濃化層があり、その内部には、生石灰の粒界に沿って酸化鉄が浸透している。表面層の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度は常に高いわけではなくて、Fig. 12 に示すようにこの層の (%T.Fe) が減少するにつれて直線的に増加する関係 (シリーズ I) が認められた。図中の破線は、酸化鉄が全て FeO と考え、実験点を結ぶ直線の \* 切片に対応する組成物 (=47CaO·53FeO) 中の (FeO) が、次式の反応



により (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) と置換されるとして求めた計算結果である。

Photo. 3 で示したように、酸化鉄の浸透が P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の吸収に先行すること、Fig. 12 に示した (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) と (%T·Fe) の関係が (9) 式による計算結果とほぼ一致す

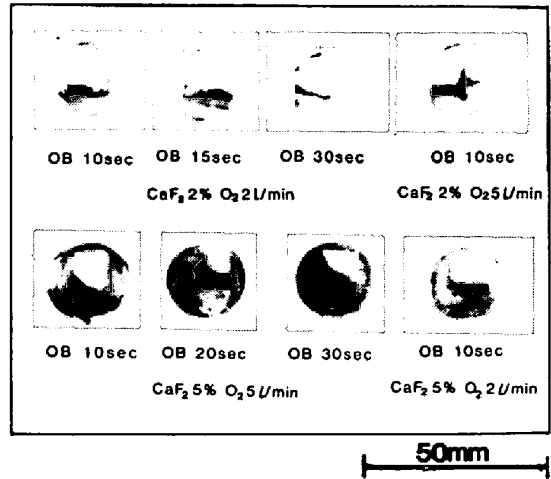


Photo. 2. Vertical sections cut along the center of lance tips after oxygen blowing experiments.

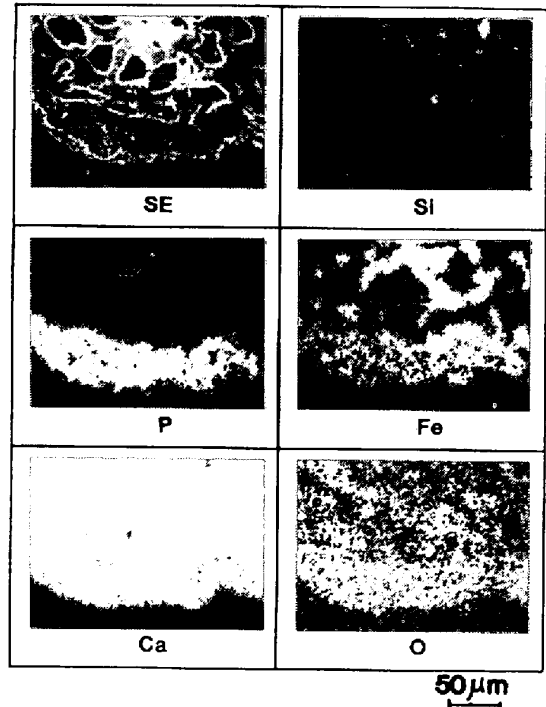


Photo. 3. EPMA images of the reacted layer on the surface of lance tip consisting of 95CaO-5CaF<sub>2</sub>.

ることにより、生石灰は、吹き込まれた酸素ガスにより生成される FeO と反応してまず Ca-フェライトになり、これが (12) 式の反応により脱磷反応を起こすと考えられる。Fig. 12 で、(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) が破線で示した計算値より高いのは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が含まれているためか、溶銑あるいは酸素ガスからも一部脱磷用の酸素が供給されるためと思われる。

以上は、溶銑 Si 濃度、[%Si]、が 0.008% のシリーズ I の実験結果であり、この場合反応相の (%SiO<sub>2</sub>) はすべて 2% より低かつた。これに対し、[%Si]=

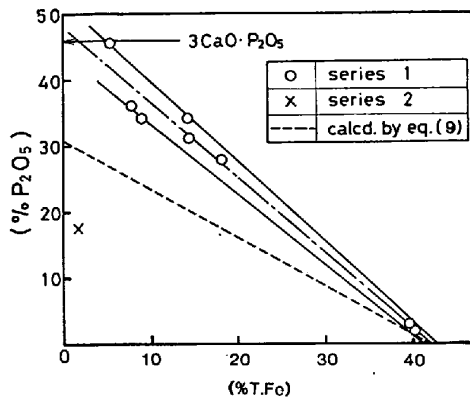
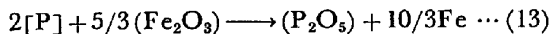


Fig. 12. Relation between (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and (%T.Fe) in the reacted layer on the surface of lance tip consisting of (95-98)CaO-(2-5)CaF<sub>2</sub>.

0.032 のシリーズ 2 は, (%SiO<sub>2</sub>)=24 と高くなり, これに対応して (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) がシリーズ 1 より著しく低かつた (Fig. 12 中×印). 本実験結果より, 0.03% 程度の [Si] でも脱磷に悪影響を及ぼすことが明らかである. これは, 脱珪期が終了した後脱磷が始まるという実機での溶銑脱磷処理の結果 (Figs. 4, 5 参照) と良く対応する.

CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> 系焼結ランスチップを O<sub>2</sub> ガス吹き込みなしで溶銑中に浸漬したシリーズ 3 においても, Photo. 4 に 1 例を示すように (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の高い反応相が形成された. Photo. 4 で, メタルとの界面に近い B 位置では, (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)=43.0, (%T.Fe)=1.4 であるのに対し, 内側の A 位置では, (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)=27.5 と低く, 逆に (%T.Fe)=15.4 と高い. これは, Ca-フェライト中の (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) に置換される過程を示すと考えられる. そこで実験した 3 種の原組成別に (%T.Fe) と (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の関係を調べたのが Fig. 13 である. 図中の破線は, 次式



によつて求めた計算結果である. 25%CaO (●印) と 35%CaO (▲印) の場合, (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の実験値と計算値が比較的良く一致している. (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の計算値は, 配合した固体酸素がすべて脱磷に消費されると仮定して求めており, 25, 35%CaO の場合この仮定がほぼ成立している.

以上のように, Ca-フェライト中の酸化鉄は, 脱炭にほとんど消費されず脱磷に使われることがわかつた. これは, [P] との反応で生成する P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が, 酸化鉄と共存する CaO に吸収されるので, 脱磷が脱炭に優先するためと考えられる. したがつて, O<sub>2</sub> ガス吹き込みの場合に考えたモデル, すなわち, 先ず Ca-フェライトが生成し, これが [P] と反応して (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の高い反応相を

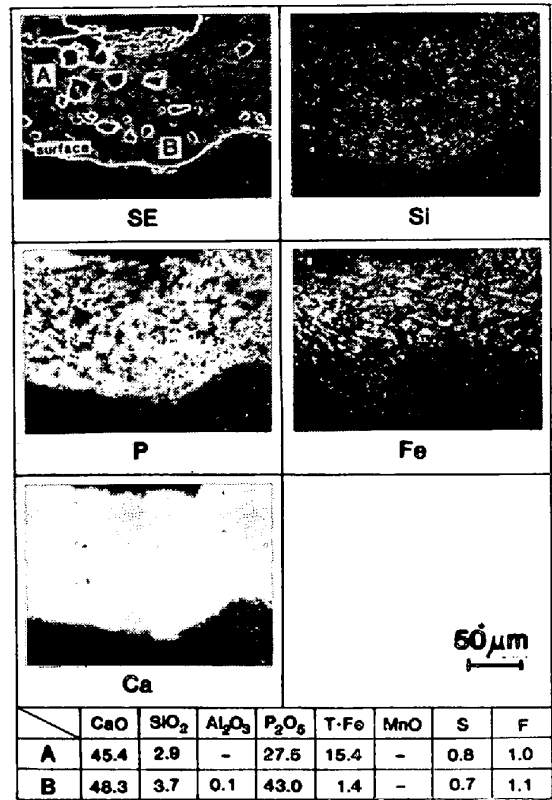


Photo. 4. EPMA images and analyses of the reacted layer on the surface of lance tip consisting of 45CaO-50Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5CaF<sub>2</sub>.

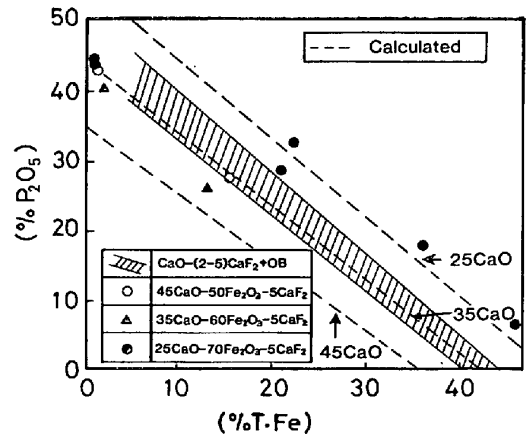


Fig. 13. Relation between (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and (%T.Fe) in the reacted layer on the surface of lance tip consisting of CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>.

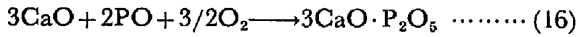
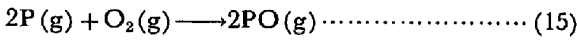
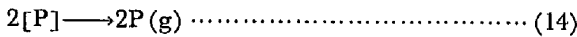
形成するというモデルの後半部をこの実験によつて検証することができた.

### 3.6 Q-BOP による溶銑脱磷の総括的な反応モデル

FORSTER ら<sup>19)20)</sup>は, 底吹き転炉における脱磷が, 吹き込み生石灰粉の transitory reaction によつて進行するモデルを提案している. しかし, この提案は実験的裏付けがなく, スラグ粒とメタル間の磷分配比をパラメータとして脱磷速度式を導いたのみである. また, TukD-



DOGAN<sup>11)</sup>は Q-BOP 炉内の脱磷反応に対して次のモデルを提案している。



このモデルは、Q-BOP の吹き止めの磷分配比が BAL-AJIVA の平衡式による計算値より大きいことを説明するために提案されたが実験的な根拠はない。仮に(14)(15)式の反応が起こるとしても(16)式は固気反応なので反応速度が小さく、生石灰の脱磷反応効率は低いと考えられる。

以上のように、従来提案されているモデルは、Q-BOP を用いる溶銑脱磷の効率の良さを説明するには不十分である。これに対し、本研究の実験結果を総合した Fig. 14 によれば、上記脱磷法の特徴を良く説明することができる。

まず吹き込まれ浮上中の生石灰による脱磷反応(transitory reaction) について考える。Q-BOP の火点近傍には、大量の酸化鉄が形成されると考えられている<sup>21)</sup>。O<sub>2</sub> ガスと共に吹き込まれた生石灰粉はこの酸化鉄と反応して Ca-フェライトになる。ホットモデル実験結果、

すなわち Fig. 12 中のシリーズ1のx切片から求めた組成(47%CaO-53%FeO)のCa-フェライトの処理温度(1370°C)における液相分率を状態図<sup>22)</sup>から求めると70%である。このように液相分率が高いのでCa-フェライトは球形となり、実際に観察されるスラグ粒の原形となる。また、(12)式で表されるCa-フェライトによる脱磷反応も迅速に進み、モデル実験で生成が証明された、若干のFeOを含み3CaO・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に近い組成のスラグ粒になると考えられる<sup>12)</sup>。ただし、[%Si]≥0.03の吹錬期間には、脱磷反応生成物に(SiO<sub>2</sub>)が含まれ、その含有量が増すと(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)は減少する。

このようにして生成された3CaO・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、バルクスラグの巻き込み物や脱珪期に生成され、浮上しきらず懸濁している塩基度の低いスラグ粒と合体して塩基度が低下し、Fig. 3 に組成を示す実際に観察されたスラグ粒となる。このスラグ粒の(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)は、10~30%と高いので、その浮上分離により脱磷が促進され、transitory reaction は、全脱磷率90~95%のうち50~70%の脱磷率を分担するに至ると考えられる。

Ca-フェライト中のFeOは、上記のように脱磷に寄与する。しかし、単独で浮上するFeOは脱磷力を持たないので湯面に浮上するまでに[C]、[Mn]などにより大部分還元される<sup>21)</sup>。

一方、湯面上スラグも3.1節で説明したように脱磷力を持っており25~40%の脱磷率に寄与している。高塩基度でかつ(%T・Fe)が低い場合スラグ粘度が高いにもかかわらずこの程度脱磷に寄与するのは、底吹きガスによるスラグ/メタル間の攪拌が強いためと考えられる。螢石を使用しないと脱磷率が約25%低下する実験結果は、スラグ粘度が一層高くなるためと考えられる。

### 4. 結 言

Q-BOP を用いる溶銑脱磷法の反応機構を実験的に調べ以下の結果を得た。

(i) 処理後の湯面上スラグとバルクメタルの磷分配比は平衡値以下である。高塩基度、低(%T・Fe)のため湯面上スラグの粘度は高いが、螢石による粘度低下効果と底吹きガスによるスラグ/メタル間との激しい攪拌により、全脱磷率のうち25~40%の寄与がある。

(ii) 処理中に、メタル浴内を浮上するスラグ粒の(%T・Fe)は、1~2%と低いにもかかわらず、脱磷期の(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)は10~30%と非常に高い。ただし脱珪期

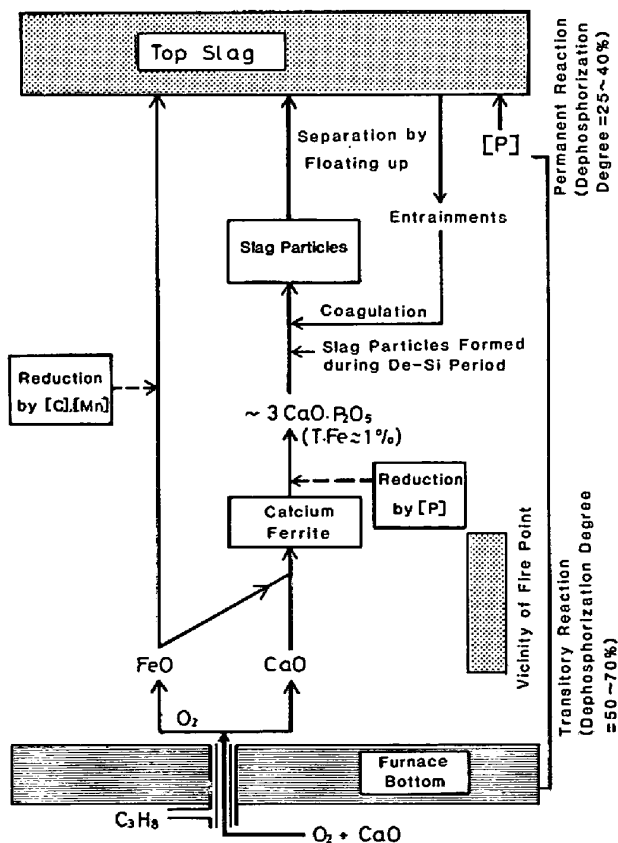


Fig. 14. Mechanism of hot metal dephosphorization in a Q-BOP.

<sup>12)</sup> 文献12)~14)の実験条件(1600°C, CaO ほぼ使用)では4CaO・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が生成されるのに対し、本研究の実験条件下では3CaO・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の方が安定であると推定される。

の ( $\%P_2O_5$ ) は低い。

(iii) 底吹き転炉の羽口周辺の溶銑中の酸素活量  $a_o$  は、溶銑 [ $\%C$ ] と平衡する  $a_o$  に対し 40 倍以上あり、生石灰による脱磷反応が進行し得る過酸化域となつてゐる。

(iv) 生石灰と溶銑の接触界面に  $O_2$  ガスが供給されるとまず Ca-フェライトが生成され、次いでこの Ca-フェライトと溶銑中の磷との反応によりほぼ  $3CaO \cdot P_2O_5$  組成の脱磷生成物ができることを小型溶解炉実験により確認した。(iii) より、底吹き転炉の羽口周辺でもこの反応が起こり得る。

(v) 以上の結果から、吹き込まれた生石灰が浴内を浮上途中に溶銑を脱磷し、湯面上スラグの巻き込み物や脱珪期に生成される低塩基度のスラグ粒との合体などを経て (ii) で説明したスラグ粒となる反応機構を提案した。この反応は、低融点の Ca-フェライトを経由するので反応速度が大きい。このため全脱磷率 90~95% のうち 50~70% はこの機構により進行する。

以上のように、transitory-type と permanent reactor-type の 2 つの脱磷機構が作用するため、Q-BOP を用いる溶銑脱磷は、低い脱磷剤原単位 (23 kg/t)、短い処理時間 (2~4 min) で高い脱磷率 (90~95%) が得られる。

#### 文 献

- 1) 田辺治良, 平野 稔, 広瀬 猛, 田口喜代美, 碓井 務, 今井寮一郎: 鉄と鋼, 66 (1980), S258
- 2) O. HAIDA, K. NAKANISHI, and T. EMI: Proc. Scaninject II, p 2:1~2:25, June12-13, 1980, Lulea, Sweden

- 3) 野崎 努, 中西恭二, 森下 仁, 山田純夫, 数土 文夫: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1737
- 4) G. W. HEALY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 5) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
- 6) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 176 (1954), p. 59
- 7) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 217
- 8) G. J. W. KOR: Met. Trans., 8B (1977), p. 107
- 9) 佐々木寛太郎, 大喜多義道, 池田隆果, 岡寄 卓松尾 享, 川見 明: 鉄と鋼, 63(1977), p.1801
- 10) J. B. BOOKEY: JISI, 174 (1952), p. 61
- 11) E. T. TURKDOGAN: Trans. Inst. Min. Met., 83 (1974), C67
- 12) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARSON, and A. J. WELCH: JISI, 174 (1952), p. 404
- 13) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p.666
- 14) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 143
- 15) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2933
- 16) 製鋼反応に関する推奨値, (1968) [日刊工業新聞社]
- 17) 上田 陽, 藤村侯夫, 盛 利貞: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2962
- 18) E. T. TURKDOGAN: "Physical Chemistry of High Temperature Technology" (1980) [Academic Press]
- 19) V. E. FORSTER, F. SHENOUDA, and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 1
- 20) F. SHENOUDA, E. FORSTER, and H. RICHTER: Iron Steel, (1971) June, p. 167
- 21) 加藤嘉英, 中西恭二, 野崎 努, 江見俊彦: 鉄と鋼, 65 (1980), S825
- 22) Phase Diagram for Ceramists, The American Ceramic Society, (1964)