

© 1983 ISIJ

石灰-螢石系スラグによる溶銑脱りん反応の
熱力学と反応速度

論文

河井 良彦*・中村 英夫*・川上 公成*²豊田 剛治*³・石坂 祥*³・海老沢 勉*³Thermodynamics and Kinetics of Hot Metal Dephosphorization
by CaO based Slag Containing CaF₂

Yoshihiko KAWAI, Hideo NAKAMURA, Kiminari KAWAKAMI

Takeharu TOYODA, Akira ISHIZAKA, and Tsutomu EBISAWA

Synopsis :

Thermodynamics and kinetics of hot metal dephosphorization reaction have been studied for the slags containing 10 to 50% CaF₂ in the quasi-ternary CaO-SiO₂-CaF₂ system.

From the fundamental experiments, an equation with respect to phosphorus partition equilibrium was derived and the thermodynamic effect of CaF₂ addition was discussed. It was indicated that the increase in the activity of (FeO) was one of the main reasons of achieving high phosphorus partition ratio by CaF₂-containing slag.

The rate controlling step of dephosphorization reaction was determined to be the supply of oxygen, in the form of (FeO), to the reaction interface.

Based on the result of the fundamental experiments, 250 t scale test has been carried out, and it is considered that the hot metal dephosphorization treatment with the slag in CaO-SiO₂-CaF₂ system is beneficial for the production of high quality steel with less phosphorus content.

In terms of the mass production, the process is likely to be more promising, with the improvement of the acceleration of dephosphorization reaction rate.

1. 緒 言

脱珪, 脱りんならびに脱硫工程からなる溶銑予備処理法は^{1)~4)}, 鋼の高品質化や高級化指向に対応できるプロセスとして定着しつつあるが, 将来的には大量処理を目的とする合理的な製鋼プロセスへの発展も期待される。

溶銑脱りんはこれら一連の工程の中核をなすもので, 設備と操業の両面から合理的な設計が望まれるが, 中でも脱りん用スラグ組成の選択は重要な課題で, ソーダあるいは石灰をベースとするさまざまなスラグ^{5)~8)}が検討されている。

石灰系スラグでは処理温度が低いため, 滓化を促進するフラックスが添加される場合が多い。螢石は古くから製鋼用フラックスとして利用されてきたが, 溶銑脱りん条件とそれにおよぼす螢石の影響を詳細に検討した例は少ない。

筆者らは (CaO)-(SiO₂)-(CaF₂) 3元状態図⁹⁾ で液

相を確保する比較的螢石含有量の多いスラグの脱りん能についての基礎実験から, 脱りに適したスラグ組成を選択して 250 t 取鍋での工業化適用試験を行った。

本報告ではこれらの試験結果と螢石の脱りんにおよぼす熱力学的な寄与および脱りん速度を支配する条件についての考察を述べる。

2. 実験装置と方法

溶解量が 1 kg および 3 kg の基礎実験と, 250 t 実機試験の装置の概略を Fig. 1 と 2 に示す。

基礎実験では高周波炉 (100 kHz, 15 kW) を用い, 黒鉛るつぼ (内径 70~90 mmφ) による間接加熱溶解とした。純鉄と黒鉛粒を所定量混合した原料を内径 50 mmφ または 70 mmφ のマグネシアるつぼに入れ, アルゴン雰囲気で溶解後, 合金原料を添加して [C]=3.60~4.50%, [Si]=0.15~0.30%, [Mn]=0.30~0.50%, [P]=0.060~0.140%, [S]=0.040~0.060% の組成に調

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 17 日受付 (Received Mar. 17, 1983)

* 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² 日本鋼管(株)技術研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K.)

*³ 日本鋼管(株)京浜製鉄所 (Keihin Works, Nippon Kokan K.K.)

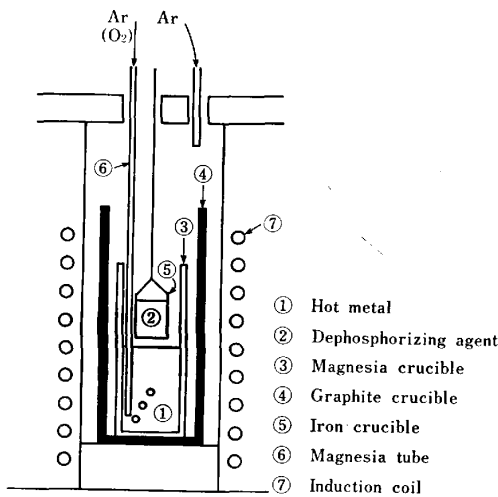


Fig. 1. Experimental apparatus for fundamental experiment.

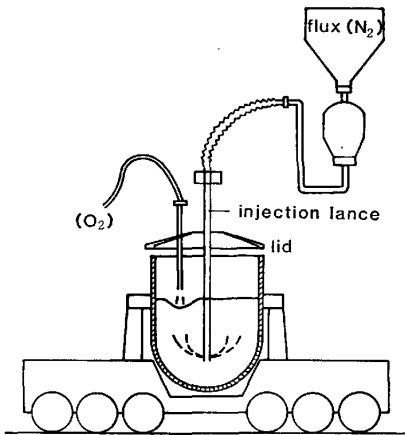


Fig. 2. Apparatus for 250 t scale test.

整した。実験開始時に脱りん剤を入れた純鉄製のつぼを約 5 min 湯面直上で予熱した後、つぼ底部を溶銑に接触、溶融することによって脱りん剤を添加した。脱りん剤は石灰と酸化鉄およびフラックスを混合したもので、フラックスとしては CaF_2 を主体とし、比較として CaCl_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2CO_3 を使用した。原単位は CaO : 5~24 kg/t Fe_2O_3 : 10~60 kg/t, フラックス: 6~24 kg/t であり、 CaF_2 を使用した場合、 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$ 3元状態図から 1350°C で液相を確保する条件として $2 < (\text{CaO})/(\text{SiO}_2) < 5$, $(\text{CaF}_2) = 20 \text{ mol}\%$ を中心に実験を行った。実験中は内径 4 mmφ のマグネシア管で 0~1.5 l/min·kg のアルゴンガスバブリングを行ったが、一部の試験ではアルゴンの代わりに酸素ガスも使用した。実験温度は 1350°C を基準とし、手で ±20°C の範囲でコントロールした。

250 t 実機試験では $[\text{C}] = 4.0\%$, $[\text{Si}] \leq 0.11\%$, $[\text{Mn}] = 0.30\%$, $[\text{P}] = 0.064 \sim 0.123\%$, $[\text{S}] = 0.015 \sim 0.044\%$ の脱珪溶銑を利用した。容器は内径約 4 m のオ

ープンレールドルで、5~30 mm 径の粒状脱りん剤を上部から投入した後、0.4 mm 径以下の粉末状脱りん剤を 0~250 kg/min の速度で窒素ガス (2.0~4.5 Nm³/min) とともに浴中に吹き込んだ。脱りん剤は基礎実験から決定した組成を基準としたが、使用量は $\text{CaO} = 2 \sim 20 \text{ kg/t}$, $\text{CaF}_2 = 1 \sim 10 \text{ kg/t}$, 酸化鉄 = 5~25 kg/t である。脱りん剤の投入とは別に、湯面上 400 mm の位置から酸素ガスを最大 1000 Nm³/h の速度で供給した。実験終了温度は 1215~1375°C であった。

サンプリング、測温は基礎実験ではバブリング中適時に、実機試験では吹き込みを中断して行った。

スラグは粉碎、磁選後主成分を蛍光X線法で分析し、 Fe^{2+} , S, F, Cl, Na, B は湿式化学分析法によつて分析した。メタル成分中 $[\text{C}]$, $[\text{S}]$ は燃焼法, $[\text{O}]$ はアルゴン送気法, 他成分は湿式化学分析法により分析した。実機試験では主成分についてカントバック法も併用した。

3. 基礎実験結果

3.1 メタルとスラグの成分挙動

Fig. 3 に $\text{CaO} = 18 \text{ kg/t}$, $\text{CaF}_2 = 24 \text{ kg/t}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 40 \text{ kg/t}$ 添加時の成分挙動を示す。脱りんは 20 min 以内に急速に進行、完結しその後緩やかに復りんするが、3 h 経過後も 60% 以上の脱りん率を示している。 $[\text{O}]$ は脱りん期に 100 ppm 程度まで増加するが、60 min 以降は初期値レベルに安定した。

スラグ成分で顕著な挙動を示すものは $[\text{P}]$ の挙動と

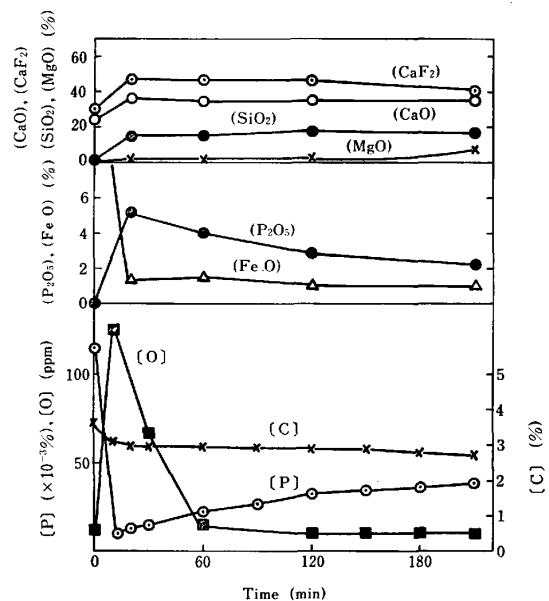


Fig. 3. Changes in compositions of hot metal and slag during dephosphorization treatment.

Table 1. Chemical composition of metal and slag at maximum phosphorus partition ratio during experiment.

Ch.No.	Metal (wt%)		Temp. (°C)	Slag (wt%)					
	C	P		CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	CaF ₂	CaCl ₂
1	3.65	0.024	1 347	50.6	18.0	6.80	4.4	17.7	—
2	3.50	0.002	1 349	44.5	10.7	5.39	4.9	32.9	—
3	4.02	0.059	1 365	52.7	16.3	4.55	5.0	12.3	—
4	3.50	0.007	1 328	46.8	16.7	6.81	5.8	13.9	—
5	3.61	0.015	1 371	42.7	14.0	7.29	15.6	—	14.9
6	3.50	0.004	1 339	29.0	8.2	4.74	1.7	—	38.9

Table 2. Chemical composition of metal and slag at the end of experiment.

Ch.No.	Metal (wt%)		Temp. (°C)	Slag (wt%)					
	C	P		CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	CaF ₂	
1	3.58	0.050	1 459	42.5	21.2	2.23	2.28	18.3	
2	3.47	0.021	1 340	48.3	15.0	6.53	0.71	24.0	
3	3.29	0.040	1 368	35.1	12.6	1.64	0.69	30.9	
4	3.32	0.019	1 360	41.5	11.6	4.49	0.59	36.7	
5	3.74	0.018	1 332	35.8	11.1	4.21	0.73	42.9	
6	3.31	0.027	1 365	26.4	10.7	2.47	0.43	49.4	
7	2.71	0.037	1 376	35.9	16.1	2.06	0.86	39.2	
8	3.33	0.066	1 349	56.1	14.1	7.88	0.48	35.5	

対応する (P₂O₅) と (FeO) である。投入 Fe₂O₃ は 20 min までに分解，還元が進み，以後 (FeO) ≤ 2% でわずかず減少している。(CaO)，(CaF₂)，(SiO₂)，(MgO) は 2 h 経過までは，ほとんど変化なく末期に (MgO) の増加，(CaF₂) の減少が若干観察された。

実験中の [C] と [O] の分析値を使つて (1) 式¹⁰⁾ から平衡 CO 分圧，P_{CO} 値を計算すると，アルゴン雰囲気

$$\log [\%C] \cdot [\%O] / P_{CO} = -1160/T - 2.00 + 0.16[\%C] \dots \dots \dots (1)$$

気溶解の本実験では初期 P_{CO} は 0.4~0.8 atm であるが脱りん中には急激に最高 6~7 atm まで上昇し，以後再び初期レベルに安定する結果が得られた。このように脱りんは CO 平衡よりかなり高い酸素ポテンシャル下で進行した。

脱りんが完結した時点(りん分配値 (P)/[P] = L_{P,max} とする。) と 1~5 h 経過後の実験終了時のメタルスラグの組成例を Table 1 と 2 に示す。

3.2 脱りんスラグ組成の検討

フラックスとして CaF₂ と CaCl₂ を用いた場合の L_{P,max} 時のりん分配値を (CaO+MgO) - (SiO₂+P₂O₅+Al₂O₃) - (CaF₂ または CaCl₂) の擬三元系状態図にプロットして Fig. 4 に示す。約 1350°C で (P)/[P] > 300 の高脱りん能が得られた組成は CaO と 3CaO·SiO₂ の液相線近傍である。これらの結果からフラックスとして CaF₂ を使用する場合，250 t 実機試験での脱りん処理用スラグ組成として，(CaO)/(SiO₂) = 3~4，(CaO)/(CaF₂) = 2~3 を目標とした。

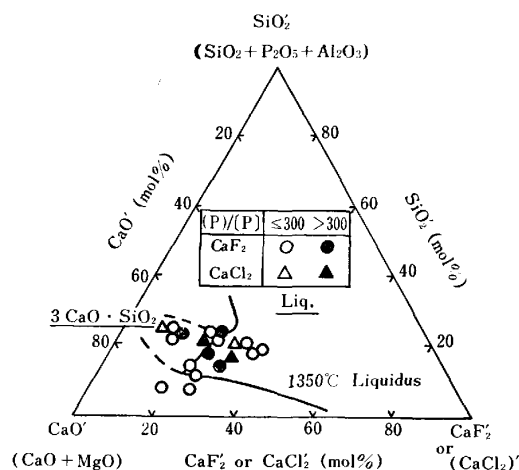


Fig. 4. Maximum phosphorus partition ratios during dephosphorization treatment. Liquidus line is for CaO-SiO₂-CaF₂ system.

CaO = 18 kg/t, Fe₂O₃ = 40 kg/t, フラックス = 14 kg/t の系でフラックスとして Al₂O₃, B₂O₃, Na₂CO₃ を添加した実験を行い，L_P と硫黄分配値 ((S)/[S]) を比較した。その結果，実験温度 1350°C での脱りん能は，CaF₂ = CaCl₂ > B₂O₃ > Na₂CO₃ > Al₂O₃ の順であり，同時脱硫能は，CaF₂ > CaCl₂ > Na₂CO₃ > B₂O₃, Al₂O₃ の順であった。この結果は B₂O₃, Al₂O₃ が酸性フラックスとして振る舞うためと，Na₂CO₃ は著しく蒸発するためである。CaF₂ と CaCl₂ の差については本実験結果からは明らかではないが，大量使用取り扱いの容易さから CaF₂ を用いて実機試験を行うこととした。

4. 実機試験結果

4.1 成分挙動

石灰 15 kg/t と蛍石 7.5 kg/t を使用した時の [Si], [Mn], [P], [S] の挙動例を Fig. 5 に示した. 脱りん率は約 90% に達しており [P]=0.010% まで 30 min 以内に低下している. 全実機試験を通じて, 復りん挙動は見られなかつた. 脱硫は初期から中期に進行し, 同時脱硫率は 40~60% である. [Mn] は脱珪時に酸化され, 0.30% 以下であつたが本処理時における酸化損失はわずかである. 処理後のスラグ組成は, (CaO)=43~63%, (CaF₂)=15~25%, (SiO₂)=4.7~20% (P₂O₅)=5.1~12.2% (T.Fe)=1.3~16.1% の範囲にあり, (MgO), (MnO) は 3.5% 以下 (Al₂O₃) は 10.3% 以下であつた. また (T.Fe) とはスラグ中全鉄量分析値

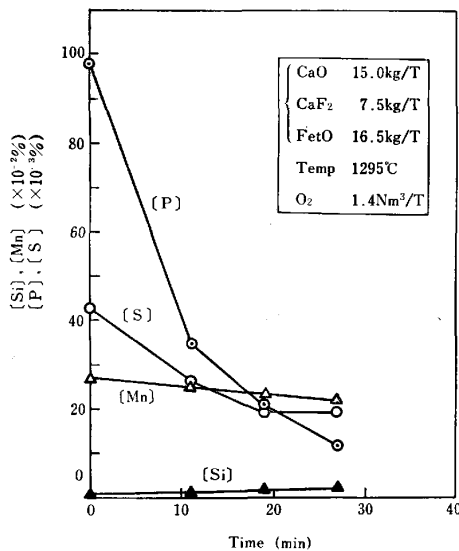


Fig. 5. Changes in hot metal compositions during 250 t scale test.

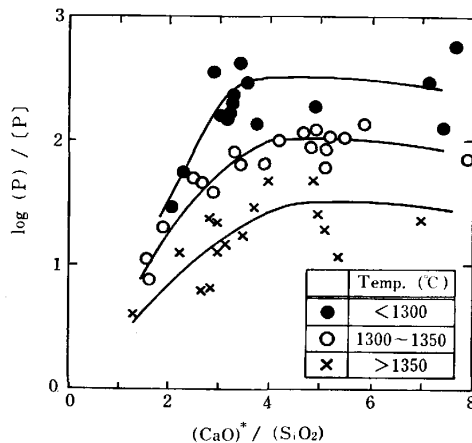


Fig. 6. Relation between (CaO)*/(SiO₂) and phosphorus partition ratio.

であるが, 多くの場合 8.6% 以下であつた.

4.2 塩基度, 温度とりん分配の関係

メタルとスラグのりん分配値を塩基度 (CaO*/SiO₂) で整理して Fig. 6 に示す. ここで (CaO*) はスラグ中の全 Ca 分析値を CaO に換算したものである. りん分配値は処理温度により層別され, 塩基度が 4 程度までは高塩基度ほど高い値を示すが, 塩基度 4 以上では増加せず, むしろ低下傾向さえ認められた. これは高融点となる高塩基度スラグでは流動性が悪化し脱りん反応の進行を妨げるためと考えられる.

4.3 投入酸素量と脱りん量

石灰添加量 10~15 kg/t, 処理後温度 1300~1330°C の条件で投入酸化鉄中の酸素と上吹きによって供給した酸素の合計である全酸素消費量と脱りん量の関係を整理すると直線的な相関関係が得られた. 本試験条件では 0.1% 相当の脱りんを達成するには全酸素消費量として約 6 Nm³/t が必要かつ十分であると判断される.

4.4 スラグ性状および耐火物

スラグの流動性は処理直後は良好であつたが時間経過とともに硬化するため, 処理後できるだけ早期にスラグ分離を実施する必要がある.

なお取鍋スラグラインには Al₂O₃-SiC-C 系の耐火物を使用した溶損はほとんど認められなかつた.

5. 考 察

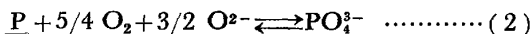
5.1 CaF₂ の脱りん能に及ぼす影響

従来までの CaF₂ を含んだスラグの脱りん能に関する研究は^{11)~14)}, 1500°C 以上の高温で (CaF₂) < 10% の場合が多く (T.Fe) も高い. 水渡ら¹⁵⁾は MgO 飽和 CaO-MgO-FeO_x-SiO₂ 系スラグを用いた実験からこれらを整理して, CaF₂ の添加効果として (1) FeO 活量係数の増大, (2) P₂O₅ 活量係数への寄与は CaO とほぼ同等 (3) 融体化の促進, などを挙げている.

低温度条件下の溶銑予備処理では滓化性が重要で比較的フラックス含有量の高いスラグ系が選ばれる. 井上ら¹⁶⁾は CaO-CaCl₂ スラグ系について電気化学的な考察から界面酸素ポテンシャルの推定を試みており, 永田ら¹⁷⁾は固体電解質による直接測定も行っている. また厳密に酸素ポテンシャルを規制した伊藤ら¹⁸⁾の研究があり, 熱力学的な解明も進んでいる. しかし石灰系スラグでは低酸素ポテンシャル下での熱力学的な挙動はまだまだ明らかになされたとはいえず, CaO-CaF₂-FeO 系での FeO 活量の測定¹⁹⁾や CaO-SiO₂-CaF₂ 系での CaO 活量測定²⁰⁾の例はあるが本実験スラグ系での熱力学的な情報は少ない. そこで著者らは, 脱りん完了後 1~5 h 保

持した実験から、CaF₂の熱力学的な寄与を検討した。

脱りん反応を(2)式²¹⁾と考えると一定温度でスラグの主成分変化が少なく、かつイオンの活量係数が一定とみなされる場合、平衡りん分配値、 $L_{P,eq} (= (P)/[P]_{eq})$ は系の酸素ポテンシャル変化により $L_{P,eq} \propto P_{O_2}^{5/4}$ の関係を満足し、系の酸素ポテンシャルが(3)式で表される場合には、 $L_{P,eq} \propto (FeO)^{5/2}$ の関係となる。さらに本実験の結果のように (FeO) ≤ 4% で (T.Fe) = 0.84(FeO)



が成り立つ場合には $L_{P,eq} \propto (T.Fe)^{5/2}$ となるので Fig. 7 に L_P と (T.Fe) の関係を示した。図に示されるように各チャージごとに上記の関係を満たし、これらのデータがりん分配平衡に近い状態にあると思われる。

また同一スラグ組成が得られた場合の L_P の温度依存性を求めた結果、CaF₂ と CaCl₂ の添加でおのこの $\log L_P \propto 23\,440/T$, $\log L_P \propto 30\,090/T$ の関係を得た。これらの $L_P \propto (FeO)^{5/2}$ の関係と温度依存性は(4)式に示した修正 HEALY の式²²⁾とほぼ同様であるため(4)式を基に CaF₂ 添加の影響を検討した。

$$\log (P)/[P] = 22\,350/T - 20.54 + 5.6 \log (CaO) + 2.5 \log (FeO) + CF1 \dots\dots\dots (4)$$

(4)式において CF1 は CaO や FeO のみかけの活量係数項などを含むスラグ組成依存項であり、CaF₂ を含まない転炉終点スラグ系では約 1.36 と一定とみなせた。本検討ではこの CF1 に与える CaF₂ の影響を考慮に入れる。

CaF₂ を含むスラグ系では、Ca²⁺ の電気等価イオン

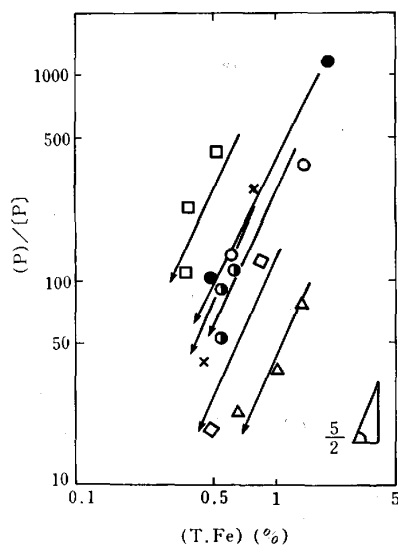


Fig. 7. Changes in phosphorus partition ratio with total iron content in slag during rephosphorization.

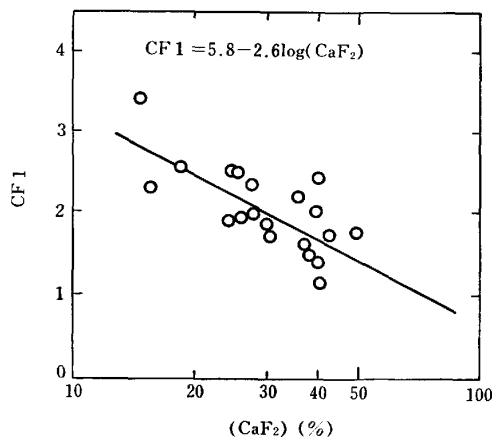


Fig. 8. Relation between (CaF₂) and correction factor, CF1.

分率 N'_{Ca} は(5)式で計算されるため(4)式第3項を $5.6 \log (CaO + 0.72CaF_2)$ として、1 h 以上経過後のス

$$N'_{Ca} = \frac{2((CaO)/56 + (CaF_2)/78)}{\Sigma_{\pm}} \dots\dots\dots (5)$$

ラグとメタルの分析値と相互作用助係数 $e_P^0 = 0.32^{23)}$ を用いて、各チャージごとの CF1 を求めた。なお(5)式の Σ_{\pm} はスラグ 100 g あたりのカチオン、アニオンのトータルチャージ数であり本実験スラグでは約 2.5 と一定である。得られた CF1 の (CaF₂) 依存性を調べた結果を Fig. 8 に示すが(6)式の回帰式で表された。

$$CF1 = 5.8 - 2.6 \log (CaF_2) \dots\dots\dots (6)$$

(6)式の結果から(7)式が得られる。

$$\log \frac{(P)}{[P]} = -26.34 + 0.32[C] + \frac{22\,350}{T} + 5.6 \log (CaO + 0.72CaF_2) + 2.6 \log (CaF_2) + 2.5 \log (FeO) \dots\dots\dots (7)$$

厳密には CF1 の正確な把握を行うためにはスラグのイオン活量係数の情報や CaF₂ 添加時のスラグ構造の知見が必要であるが、(7)式は本実験条件の範囲でりん分配平衡を表すのに有効な式である。

(7)式から CaF₂ の添加は、りん分配値 L_P を向上させることが示されるが、次に CaO と FeO の活量に対する CaF₂ の寄与を検討する。

前述したように復りん挙動中のメタル分析から求まる P_{CO} は 0.4~0.8 atm であり、酸素分圧 $P_{O_2} = 0.6 \sim 2.4 \times 10^{-15}$ atm に相当するがスラグの酸素ポテンシャルがメタルと平衡している確証がないため、酸素分圧として $10^{-15} \sim 10^{-13}$ atm の間の適当な値を与え平衡する FeO 活量および(8)式を使つて、分析値から HEALY²⁴⁾が定義

$$a_{FeO} = K'_{FeO} N'_{Fe} N'_{O} \dots\dots\dots (8)$$

した見掛けの活量係数 K'_{FeO} を求め a_{FeO} に対する CaF₂ の影響を算出した。なお(8)式中の N'_{Fe} および N'_{O} は

それぞれ (Fe^{2+}), (O^{2-}) の電気等価イオン分率である:
 $P_{\text{O}_2} = 10^{-15} \text{ atm}$ の結果を例として (9) 式に示したが,
 CaF_2 の添加は a_{FeO} を著しく増加させることがわかり
 $\log K'_{\text{FeO}} = 1.04 \log (\text{CaF}_2) + 0.014 (\text{CaF}_2)$

$$-\log N'_O - 2.85 \dots\dots\dots (9)$$

水渡ら¹⁵⁾の結論と一致した。

CaF_2 添加の CaO 活量, a_{CaO} に対する影響についても上述と同様に計算すると, SOMMERVILLE ら²⁰⁾の検討結果と同様に a_{CaO} を低下させる傾向を示した。

CaF_2 添加の熱力学的な寄与の定量化には, スラグ酸素ポテンシャルの厳密な見積りあるいは直接測定の知見が今後必要であるが, CaF_2 添加の効果は本スラグ組成範囲ではスラグを融体化して脱りんに有効な (Ca^{2+}) を増加させるとともに a_{FeO} を増大させることであり, 総合して脱りん能を向上していると思われる。

基礎実験および 50 t²⁵⁾, 250 t 実機試験における (P_2O_5)/[P] 値の実績値と (7) 式による計算値の対応を Fig. 9 に示す。これらのデータは Table 1 でも示したように, (T.Fe) が 4~5% 以上と高いためスラグ組成からみると高脱りん能を有する結果となっており, [P]_{min} 時ではりん分配について非平衡と思われる。

5.2 ソーダ灰処理との比較

当社では福山製鉄所でソーダ灰による溶銑処理試験を行ってきた²⁾が, 石灰系およびソーダ灰スラグの脱りん特性について処理後温度が 1300~1350°C の範囲で簡単に比較を行った。Fig. 10 に塩基度, (CaO)/(SiO_2) または (Na_2O)/(SiO_2) と (P_2O_5)/[P] の関係を示す。図中の曲線は計算条件を [C]=3.5%, スラグ重量=20 kg/t, (CaO) + (CaF_2) + (SiO_2) = 70%, (CaO)/(CaF_2) = 2 として (7) 式を用いて酸素ポテンシャル,

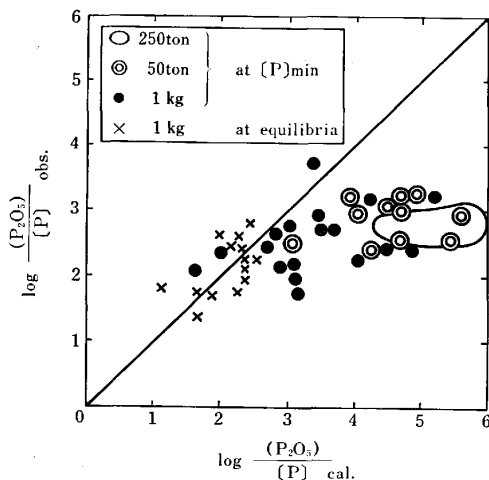


Fig. 9. Relation between observed and calculated phosphorus partition ratios.

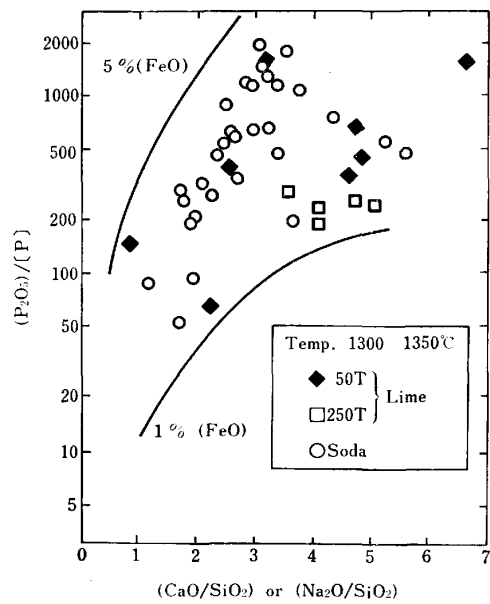


Fig. 10. Comparison of phosphorus partition ratio between lime- and soda-based slags.

(FeO) を変数にして描いたものである。

この結果処理後の見掛けのりん分配比は石灰系, ソーダ灰ともほぼ同等である。石灰系については前述のように, りん反応に関して非平衡で処理中酸素ポテンシャルを高く維持したことによりソーダ灰と匹敵する脱りん能が確保されていると考えられる。

5.3 脱りん反応の速度論的検討

脱りん反応時間の短縮は設備設計や作業上重要な点であるため, 基礎実験で反応の律速段階を検討し, そのモデルを実機試験結果に応用した。

脱りん反応の律速段階として次の4段階が考えられる。

- (1) P のバルクから反応界面への移動
- (2) PO_4^{3-} のバルクへの移動
- (3) O の界面への移動 (供給)
- (4) 界面反応

このうち(4)については, 1350°C, 1450°C, 1550°C と処理温度を変化させて, フラックスとして $\text{CaO} = 18 \text{ kg/t}$, $\text{CaF}_2 = 6 \text{ kg/t}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 40 \text{ kg/t}$ と一定に保ち実験を行った結果, 脱りん速度に変化が認められなかったため律速段階でないことが明らかとなった。

また(3)については酸素源として, ほとんどの場合, 酸化鉄を用いたのでスラグ中 (FeO) の還元による界面への酸素供給を考慮した。

[P] および (PO_4^{3-}) の移動律速を仮定すると, 脱りん反応進行中には前節(7)式からも計算できるように界面の $L_{P,eq}$ は最終 L_P に比べかなり大きいと思われる。

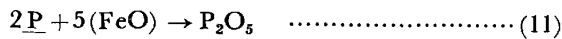
[P]*=0 の場合には最終速度式は (10) 式で示される

$$\ln \frac{[P]}{[P]_0} = -\frac{A}{W} \rho_m k_m t \quad \dots\dots\dots (10)$$

が、実験データで脱りん反応の全期間にわたつて(10)式の関係能满足する例は少ない。なお(10)式中 [P]₀ は初期りん濃度 [%], A は界面積 (cm²), W はメタル重量 [g], ρ_m はメタル密度 [g/cm³], k_m は [P] の物質移動係数 [cm/min] をそれぞれ表す。

また界面 L_P を任意の定数としてモデルを作成し計算した場合には界面の (PO₄³⁻)* が 3CaO·P₂O₅ 中のりん酸濃度以上となる場合があるほか、モデルで説明できないケースが多い。これらの結果から(1), (2)は律速段階ではないと判断した。

(FeO)による界面への酸素供給律速の場合として Fig. 12 の基礎式に、りんの酸化反応 ((11)式) から、脱りん酸素効率を考慮に入れたマババランス式 ((12), (13)式) を代入して(14)式を得る。



$$-\dot{n}_P = -2/5\dot{n}_O^* = -2/5\eta_P \dot{n}_{FeO} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\dot{n}_P = -d \frac{10^4 W [P]}{31} / dt \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$-\frac{d[P]}{dt} = 0.0012 \frac{A \eta_P}{W} k_{FeO} (N_{FeO} - N_{FeO}^*) \quad \dots (14)$$

ここで \dot{n}_P は脱りん速度 (mol/min), \dot{n}_O^* は界面への酸素供給速度 (mol/min), \dot{n}_{FeO} は (FeO) の界面への移動速度 (mol/min), η_P は脱りん反応効率, A は反応界面積 (cm²), W はメタル重量 (t), k_{FeO} は(FeO)の総括物質移動係数 (mol/cm²min), N_{FeO} は (FeO) のスラグ中モル分率をそれぞれ表す。

N_{FeO} は本実験での脱りん進行中スラグの 100 g 当たりの平均モル数 1.57 から近似的に N_{FeO}=0.009 (FeO)とした。脱りん酸素効率 η_P は脱りん進行中の酸素バランスから計算すると実験開始直後を除いて 9~16% の範囲にあり各チャージでそれぞれ一定とした。さらに A, k_{FeO}, および界面の平衡 FeO 分率 (N_{FeO}^{*}) を一定として(14)式を積分すると(15)式が求められる。

$$[P] = [P]_0 - 1.09 \times 10^{-5} \frac{A}{W} \eta_P k_{FeO} \int_0^t (FeO) dt + 0.0012 \frac{A}{W} \eta_P k_{FeO} N_{FeO}^* t \quad \dots\dots\dots (15)$$

(15)式に実験から得られる (FeO) の経時変化, η_P, [P]₀ および定数とみなした A, W の各値を代入し, k_{FeO}, N_{FeO}^{*} 値を変化させて実際の脱りん曲線に合うかを各チャージにつき検討した。この結果, 前述したようなモデルと異なりすべてのチャージで脱りん挙動が説明でき(14)式が成立することが確認された。

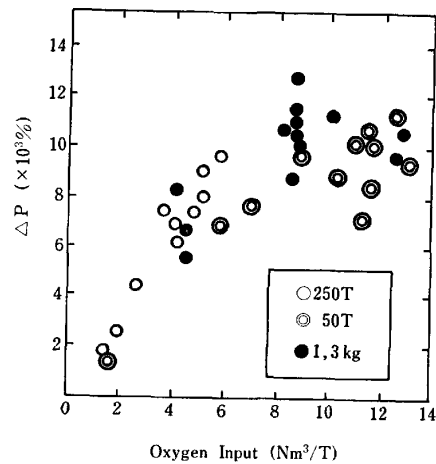


Fig. 11. Relation between oxygen consumption and amount of phosphorus removal.

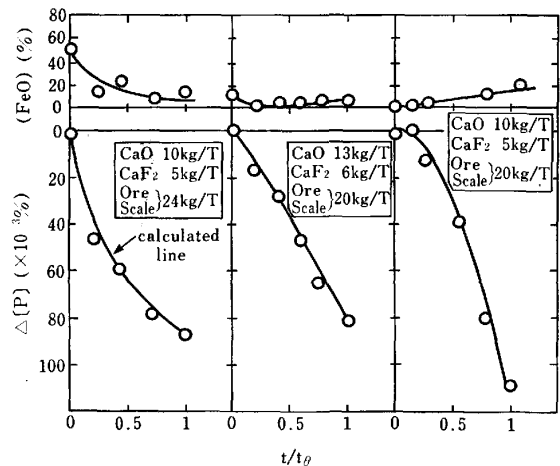


Fig. 12. Behavior of phosphorus content calculated by assuming rate controlling step of (FeO) transport in slag phase. (t_θ: treating time)

(14), (15)式から、脱りん量 (ΔP=[P]₀-[P]) は酸素投入原単位, 脱りん酸素効率および反応界面積や攪拌条件に比例することがわかる。Fig. 11 は基礎実験の投入全酸素量と ΔP の関係を示したものであるが実機試験の結果も合わせて示した。ΔP と酸素量には強い相関があり、酸素 6 Nm³/t までは溶銑量に無関係に直線関係が認められる。酸素量が 10 Nm³/t 以上の場合に直線関係が維持されないのは、[P] が低下し、過大の脱炭が生じるなど脱りん酸素効率の低下によることも原因の 1 つであると思われる。

(15)式のモデルから、CaO-CaF₂-酸化鉄系スラグによる脱りん反応は、スラグ中 (FeO) を媒介とした界面への酸素供給律速の可能性が大きい。

実機試験では脱りん剤の上置き法およびインジェクション法の併用による処理を行つたが、試みに浴面上のスラグの (FeO) (スラグ中全鉄量から計算した値) の変化から(15)式を用いて脱りん挙動が説明できるかを検討し

た。

結果を Fig. 12 に示すが、図中の横軸は各サンプル採取時間を全処理時間、 t_0 で除したものであり、○印はおのおの実測分析値である。また (FeO) の実線は計算に用いた (FeO) の経時変化で、 ΔP の実線は(15)式から得られた計算曲線である。

図に示されるように脱りん挙動はスラグの (FeO) 変化で説明でき脱りん反応の大部分が浴面上のスラグ-メタル界面で進行することが示された。

脱りん処理時間の短縮は工業的に重要であり脱りん剤の投入方法、酸素供給法、攪拌の強化やスラグ組成コントロールなどにより今後一層の改善が進むものと思われる。また攪拌と物質移動係数や反応界面積の定量把握など速度論的分野における発展が、スラグの構造論や熱力学とならんで必要である。

6. 結 言

溶銑脱りん処理において、 CaF_2 を 10~50% 含む $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系スラグの処理条件を基礎実験と 250 t 実機試験結果に基づいて熱力学および速度論的観点から検討を加えた。それにより以下の点が明らかになった。

(1) CaF_2 を添加することにより (CaO) の活量係数は減少するものの (FeO) の活量係数を増大させるため、スラグに強い脱りん力を付与する効果がある。

(2) 本実験条件では、脱りん反応は (FeO) を媒体とする酸素の界面への供給律速と考えられる。

(3) 脱りん処理完了時点でのスラグの酸素ポテンシャルは、メタル中 [C] と CO 分圧で決定される酸素ポテンシャルより高く維持されており、この結果ソーダ灰と同等のりん分配値を得ることができる。

本実験条件では脱りん処理完結時、りん分配に関して非平衡であり、設備や処理条件の最適化によつて約 1350°C の処理温度で $(P)/[P] > 300$ を得ることが可能と思われる。

本スラグ系による溶銑脱りんプロセスは極低りん鋼などの高付加価値鋼のみならず、大量処理プロセスへの発

展も期待される。

文 献

- 1) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 2) 山田健三, 宮下芳雄, 栗山伸二, 中島龍一, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, 66 (1980), A141
- 3) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1896
- 4) 向井達夫, 福田正博, 後藤裕視, 和田 要: 鉄と鋼, 67(1981), S935
- 5) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2138
- 6) 梅沢一誠, 二杉憲造, 有馬良士: 鉄と鋼, 66 (1980), S729
- 7) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), S728
- 8) 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
- 9) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement (1969), p. 451 [The American Ceramic Society]
- 10) 的場幸雄, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1406
- 11) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 167 (1946), p. 111
- 12) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 176 (1954), p. 59
- 13) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, 166 (1950), p. 169
- 14) G. J. W. KOR: Metall. Trans., 8B (1977), p. 107
- 15) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1541
- 16) 井上博文, 重野良人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 210
- 17) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S17
- 18) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), S293
- 19) R. J. HAWKINS and M. W. DAVIES: JISI, 209 (1971), p. 226
- 20) I. D. SOMMERVILLE and D. A. R. KAY: Metall. Trans., 2 (1971), p. 1727
- 21) C. WAGNER: Metall. Trans., 6B (1975), p. 405
- 22) 河井良彦, 高橋謙治: 学振 19 委-No. 10012 (昭和52年5月)
- 23) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 753
- 24) G. W. HEALY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 25) 中村英夫, 河井良彦, 川上公成, 海老沢勉, 楯昌久: 鉄と鋼, 68 (1982), S298