

© 1983 ISIJ

酸素ガスによる生石灰吹き込み時の溶銑脱りん反応機構

論 文

尾野 均*・榊井 為則*・森 久*²

Dephosphorization Kinetics of Hot Metal by Lime Injection with Oxygen Gas

Hitoshi ONO, Tamenori MASUI, and Hisashi MORI

Synopsis:

To improve the dephosphorization of hot metal by lime injection process, it is necessary to clarify the dissolution mechanism of blown-in CaO in hot metal and the mechanism of dephosphorization reaction. For the purpose, a single-crystal lime immersion test and a lime powder injection test are conducted. Limes after immersion test and the reaction products adhered to Al₂O₃ tubes submerged into hot metal are analyzed by EPMA.

In hot metal, CaO starts to dissolve due to penetration of Fe_tO and Mn_tO. Then, dephosphorization reaction initiates between {CaO-Fe(Mn)_tO}₁ and phosphorus, and it is fixed as (CaO-SiO₂-P₂O₅)_s in the reaction layers. Dephosphorization reaction takes place mainly in the vicinity of the oxygen blowing nozzle.

The slagging rate of solid CaO decreases by increasing distance between the nozzle and the suspension position of CaO since carbon in the hot metal consumes oxygen. The dephosphorization rate decreases also by increasing the distance since Fe_tO in CaO-Fe_tO-MnO is reduced by the carbon.

In order to improve the dephosphorization rate, it is concluded that both of the slagging rate of solid lime and oxygen potential in the bath have to be increased with the injection of oxygen.

1. 結 言

溶銑予備処理の発展とともに、生石灰とミルスケール混合物インジェクションによる脱りん法が実用化され、一部では酸素ガスによる生石灰インジェクション法も試みられている。ところで製鋼過程のスラグ-メタル反応においては、CaOの滓化速度の影響が大きいので、従来からスラグ中へのCaOの溶解機構や溶解速度についての基礎的ならびに実用的研究が数多く^{1)~10)}行われているが、溶銑中への生石灰インジェクションに関しては、生石灰粒の滓化過程、脱りん反応機構ならびに脱りん反応領域などが必ずしも明らかになつていない。

この点について、著者ら¹¹⁾はすでに生石灰と酸化鉄の混合フラックスを窒素ガスまたは酸素ガスで吹き込む比較実験を行い、酸素ガスインジェクションにより脱りん速度ならびに脱りん率が大幅に向上するという知見を得ており、また拜田ら¹²⁾はQ-BOPにおける溶銑脱りんの結果からCaO・Fe_tOによる脱りん反応機構を報告している。したがって酸素ガスにより溶銑中に吹き込まれ

た石灰は迅速に滓化し脱りん反応に関与するものと考えられるが、溶銑脱りん技術をさらに発展させるためにはその反応過程を解明することが必要である。

そこで著者らは、実験室実験により生石灰粉を酸素ガスで溶銑中に底吹きしながら、浮上中の反応生成物を溶銑中に浸漬したアルミナ管に付着させて採取し、CaOの反応過程を調査した。またるつぼ中で溶解した溶銑中にCaO単結晶を浸漬して酸素ガスの吹き込みを行い、CaOの滓化過程ならびに脱りん反応の状況を観察した。さらにCaO単結晶を酸素吹き込みノズルの先端から種種の位置に浸漬し、その反応層厚の変化ならびにスラグ組成の変化から、溶銑中の脱りん反応の生じている領域を推定した。CaO単結晶を用いた理由は結晶粒界や空洞などの影響を受けることなく反応層の状態を精度よく把握するためである。

以下、これらの実験結果に基づいて酸素ガスによる生石灰吹き込み時の溶銑脱りん反応機構について考察する。

昭和57年9月本会講演大会にて発表 昭和58年2月28日受付 (Received Feb. 28, 1983)

* 新日本製鉄(株)堺技術研究部 (Sakai Technical Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1 Chikkyahatamachi Sakai 590)

*² 新日本製鉄(株)第三技術研究所 理博 (R & D Laboratories-III, Nippon Steel Corp.)

2. 実験方法

2.1 生石灰粉底吹き実験

実験装置の一部すなわちつばに設置した底吹きノズルおよび反応生成物採取のためのアルミナ管の配置状況を Fig. 1 に示す。50 kg 高周波誘導溶解炉にマグネシアのつばを設置し、Table 1 に示す銑鉄 10 kg を溶解し、1350°C で実験した。100 メッシュ以下の生石灰粉は、吹き込み速度 7 l/min の酸素-アルゴン混合ガス ($O_2 : Ar = 4 : 3$) と共につば底に設けた 2 mmφ の銅製羽口から吹き込み速度 7.7 g/min で 13 min 吹き込んだ。そして浮上する反応生成物を浴内に浸漬した 2 本のアルミナ管に付着させて採取した。

底吹き実験の結果、Photo. 1 に示すように最大径 30

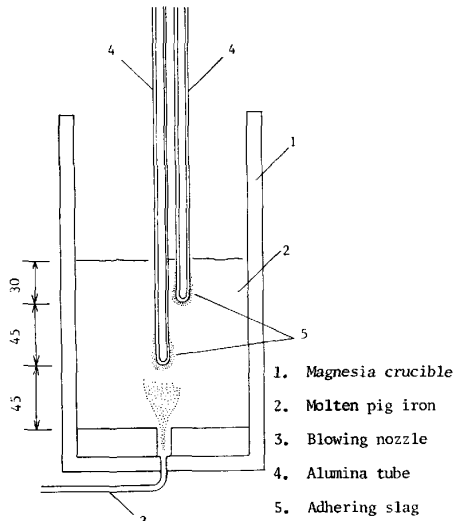


Fig. 1. Schematic illustration of sampling method of adhering slag. Two alumina tubes were immersed into the bath, at the points of 45 mm and 90 mm above the blowing nozzle, respectively.

Table 1. Changes in composition of hot metal. (%)

	C	Si	Mn	P	S
Before flux injection	4.46	0.01	0.30	0.100	0.062
After flux injection	3.34	0.01	0.21	0.039	0.037

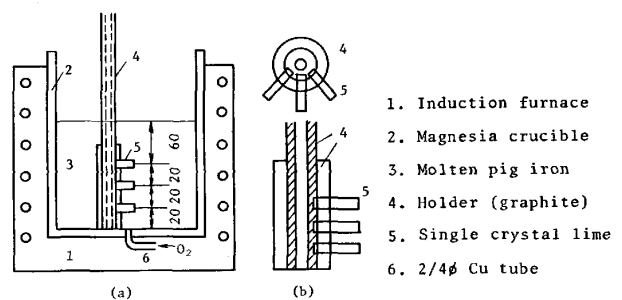
mm, 高さ約 50 mm のスラグ塊が付着した。これをポリエステル樹脂に埋め込んで固めた後、先端近傍から 20 mmφ × 10 mm 厚のドーナツ型試料を切り出し、切断面をダイヤモンド研磨剤で研磨し、Au 蒸着を行って EPMA による面分析ならびに定量分析に供した。

スラグ中に存在する粒鉄の分析にあたっては、各元素の濃度分布を定量的に表示する方法として、研磨面を 2 μ 間隔で直径 1 μ のビームで分析し、各元素について得られた計数値 (cps) を 10 等分して (-), 0, 1, ..., 8, 9, (+) と表示する等高線図法を併用した。

また残試料からアルミナ管部を除去した後、スラグを粉碎して組成分析を行った。T, Fe, CaO, SiO₂, MnO, P₂O₅, S, MgO, Al₂O₃ については蛍光 X 線分析法で、金属鉄, FeO および Fe₂O₃ については化学分析法で行った。

2.2 CaO 単結晶浸漬実験

15 kg 高周波誘導溶解炉にマグネシアのつば (内径 120 mm, 深さ 250 mm) を設置して低シリコン銑 (C = 3.14~3.79%, Si = 0.01~0.03%, Mn = 0.05~0.13%, P = 0.075~0.200%, S = 0.012~0.013%) 10 kg を溶解した後、1350°C で実験した。CaO 単結晶は 5 mm × 5 mm × 30 mm の塊を用い、酸素上吹き用黒鉛ランスの先端から 20 mm 上部の位置にセットするか、あるいは Fig. 2 に示すようにセットして 60 s 浸漬保持した後静かに引き上げた。酸素ガスの浸漬上吹きには外径 30 mm, 内径 8 mm, 長さ 500 mm の黒鉛ランスを用いて 37.5 l/min の速度で行い、底吹きは内径 2 mm の銅管



(a) Apparatus (b) Single crystal lime holder

Fig. 2. Experimental apparatus for single crystal lime immersion test.

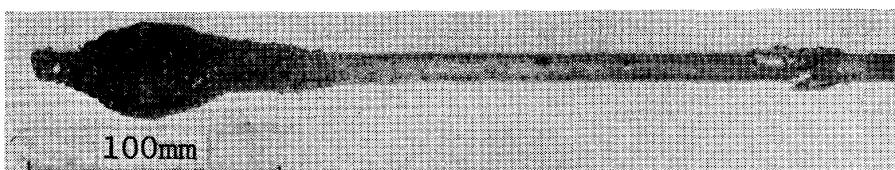


Photo. 1. Adhering slag to Al₂O₃ tube.

Table 2. Average composition of adhering slag. (%)

T.Fe	MFe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	S	MgO	Al ₂ O ₃
21.2	18.8	0.82	2.51	45.3	1.31	5.27	6.84	0.91	5.82	2.96

を用いて 8 l/min の速度で行った。

浸漬実験後の CaO 単結晶はアクリル樹脂に埋め込んで、先端から 5 mm の位置を切断した後、切断面をダイヤモンド研磨剤を用いて研磨した。研磨面を光学顕微鏡により観察し、反応層の有無を確認した後 Au 蒸着を行って EPMA による面分析および線分析に供した。EPMA の定量分析に用いた標準試料は Fe, Mn, Al, Si, Mg, CaF₂, InP および FeS₂ で補正は最も影響が大きいと考えられる吸収補正のみを行った。

3. 実験結果

3.1 生石灰粉底吹き実験

生石灰吹き込み前後の溶銑成分の変化および付着スラグの平均組成をそれぞれ Table 1 および 2 に示す。脱りん率は約 60% であり、また付着スラグ中の P₂O₅ も 6.8% と高値を示すことから、生石灰吹き込みによつて脱りん反応が迅速に進んだものと思われる。また付着スラグについて特徴的なことは全鉄分のうち大部分が金属鉄であり、FeO および Fe₂O₃ が非常に少ないことである。

ついで Photo. 2 に付着スラグの光学顕微鏡写真を示す。Photo. 2 (a) および (b) は酸素吹き込みノズルの直上部 90 mm の位置から採取したものであり、(c) はノズルの直上部 45 mm の位置から採取したものである。

Photo. 2 (a) には白色、灰白色、灰色および暗灰色を呈する 4 種の鉱物相の存在が認められた。これらの EPMA 定量分析結果を Table 3 に示す。白色相では Fe が 92.6% あつたので金属鉄と同定し、他の相の Fe はすべて FeO として計算した。S は CaS とみなし、

Table 3. Composition of each phase in adhering slag analyzed by EPMA. (%)

Colour of phase	CaO	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	CaS	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	Total
White	2.53	0.08	0.38	0.09	0.03	Fe 92.6	-	-	95.7
Grayish White	15.7	0	2.42	1.23	82.1	0.23	0.61	0.04	102.3
Gray	91.8	0	5.53	1.48	0.52	0.66	0.24	0.16	100.4
Dark Gray	70.2	2.07	2.30	14.1	4.08	0.38	2.97	0.50	96.6

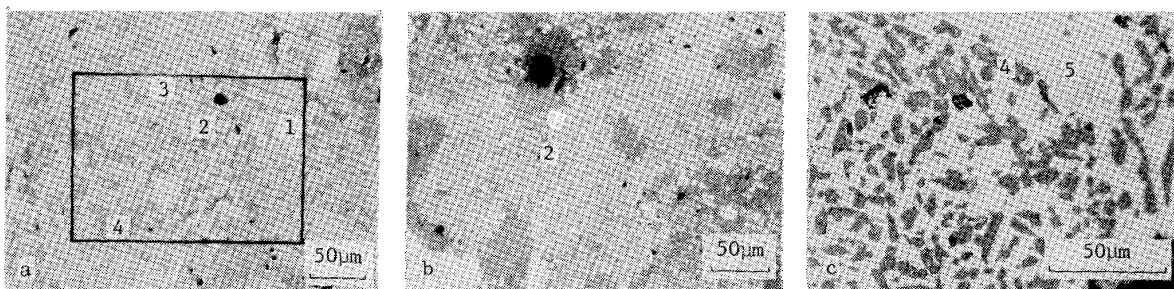
Table 4. Composition of iron particles in adhering slag analyzed by EPMA. (%)

Size of iron particle (μ)	C	Si	Mn	P	S	O
50	1.55	0.03	0.18	0.271	0.019	0.646
35	1.97	0.02	0.87	0.667	0.021	0.600
15	1.11 0.64	0.03 0.02	0.62 0.64	0.065 0.044	0.028 0.023	0.423 0.355
7	0.78	0.02	0.71	0.017	0.003	0.444
5	1.38 2.60	0.02 0.02	0.68 0.65	0.016 0.013	0.013 0.006	0.437 0.988
4	1.78 1.43	0.01 0.01	0.69 0.32	0.010 0.010	0.035 0.029	1.107 0.627
3	1.43 1.14 1.09 1.81	0.05 0.03 0.02 0.02	0.62 0.61 0.60 0.42	0.004 0.021 0.010 0.013	0.031 0.025 0.027 0.021	0.698 0.242 0.957 0.421

残余の Ca は CaO とした。またその他の元素についてはすべて酸化物とした。その結果、白色相は金属鉄、灰白色相は CaS、灰色相は CaO-MnO 固溶体、暗灰色相は CaO-SiO₂-P₂O₅ 固溶体と同定された。

一方ノズル直上部の Photo. 2 (c) では CaO-SiO₂-P₂O₅ 固溶体と CaO-Fe(Mn)₂O 固溶体の 2 相であつた。すなわち、ノズル近傍では、常に O₂ が供給される状態にあると考えられ、Photo. 2 (b) に示されるような金属鉄は認められなかつた。

この 2 つの部分、すなわち酸素吹き込みノズルからの距離の差によつて現れる鉱物相の種類が異なるが、これを解く鍵が金属鉄にあると思われるので以下金属鉄の分



1. Calcium sulphide 2. Metallic iron 3. Calcio mangano oxide 4. CaO-SiO₂-P₂O₅ 5. CaO-Fe(Mn)₂O

(a), (b): sampled at the position of 90mm above the oxygen blowing nozzle
(c): sampled at the position 45mm above the same nozzle

Photo. 2. Microstructure of adhering slag.

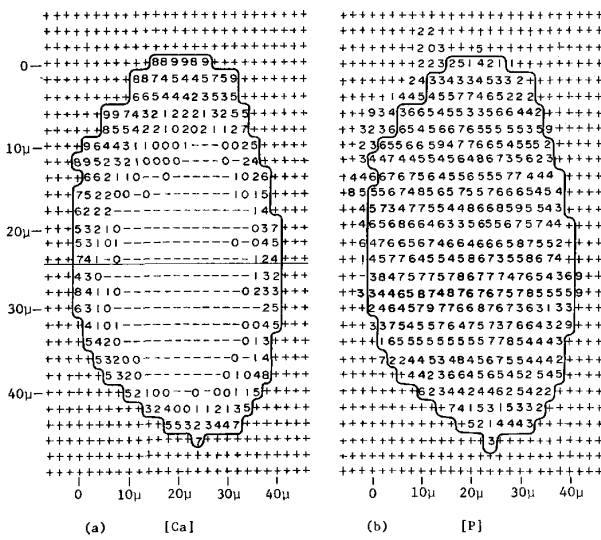


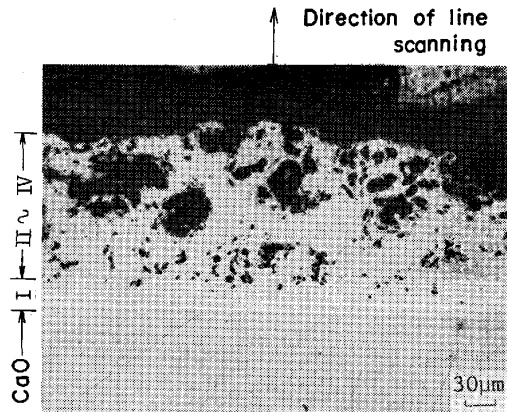
Fig. 3. Concentration contour maps of calcium and phosphorus in a metallic iron particle. Concentrations of [Ca] and [P] are 110~250 cps and 70~160 cps, respectively.

布, 性状についてさらに詳細に調査した。

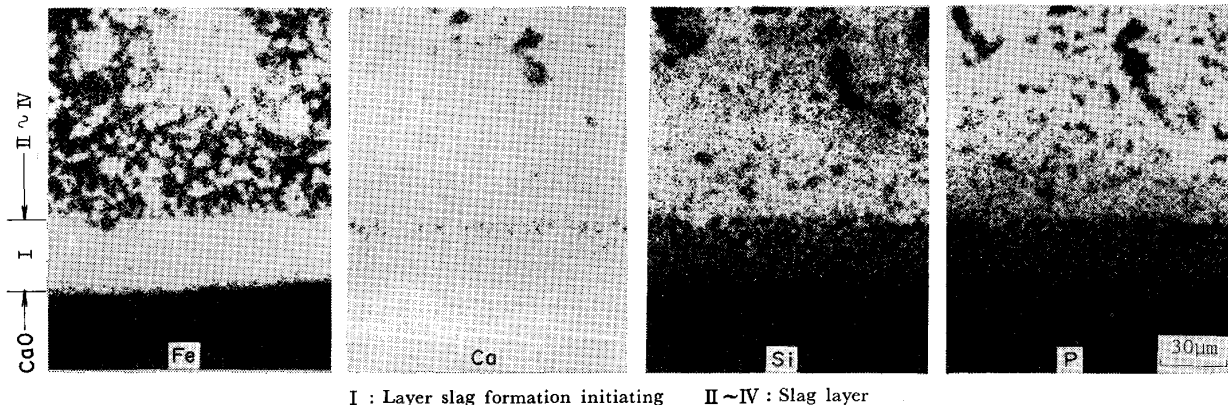
金属鉄の特徴は, まず Photo. 2 (b) が示すように CaO-MnO 固溶体中に微細に分布していることである。つぎにその組成を Table 4 に示すが, C≒1.5%, Mn≒0.6%, O≒400~1000 ppm, P≒0.6% (粒径 50 μ)~0.01% (粒径 3~5 μ) であり, 溶銑の組成すなわち C≒4.46~3.34%, Mn≒0.30~0.21%, P=0.100~0.039% と大幅に異なっている。さらに直径 50 μ の比較的大型の粒鉄について, 2・1 に記載した要領で EPMA による Ca および P の等高線図を作成して Fig. 3 に示したが, 粒鉄の外周部で Ca 濃度が環状に高くなっていることがわかった。また CaO-FeO-Fe₂O₃ 系状態図¹³⁾ に示されているように, CaO-Fe(Mn)_tO 系スラグを冷却する過程で金属鉄が晶出することも考えられるが, 今回の実験では金属鉄に比べて Fe_tO 量が少なく, また CaO-Fe_tO 固溶体も認められていない。

したがって本実験における金属鉄は溶銑が機械的に巻き込まれたものではなく, また CaO-FeO-Fe₂O₃ 系スラグから晶出したものでもなく, {CaO-Fe(Mn)_tO}₁ が C によつて還元されてできたものと考えられる。このように考えると, 大粒鉄中のりん濃度が高いのは CaO-Fe(Mn)_tO 相と CaO-SiO₂-P₂O₅ 相がともに同一の液相として存在していた比較的ノズルに近い位置において高りん濃度のスラグから還元されて成長したものと考えられる。また小粒鉄は, 溶融スラグの還元によつて Fe_tO 濃度が低下するとりんを含む CaO-SiO₂-P₂O₅ の晶出が先に起こるので, その後の残余のりん含有量の少ない {CaO-Fe(Mn)_tO}₁ からさらに還元されて生成したものと説明される。したがって粒鉄中の Mn 濃度は溶銑の Mn 濃度と比べて高くなり, また粒子径によつてりん濃度に変化することになる。

以上の結果から, 酸素ガスによつて吹き込まれた CaO はノズル近傍で {CaO-Fe(Mn)_tO}₁ となり脱りん反応に与るが, ノズルから離れるとともに {CaO-Fe(Mn)_tO}₁ が C によつて還元され {CaO-Fe(Mn)_tO}₁ 中の Fe_tO



I : Layer slag formation initiating
II~IV : Slag layer
Photo. 3. Microstructure of cross-section of single crystal lime immersed in hot metal for 60s.



I : Layer slag formation initiating II~IV : Slag layer
Photo. 4. Electron scanning images of single crystal lime immersed in hot metal for 60 s.

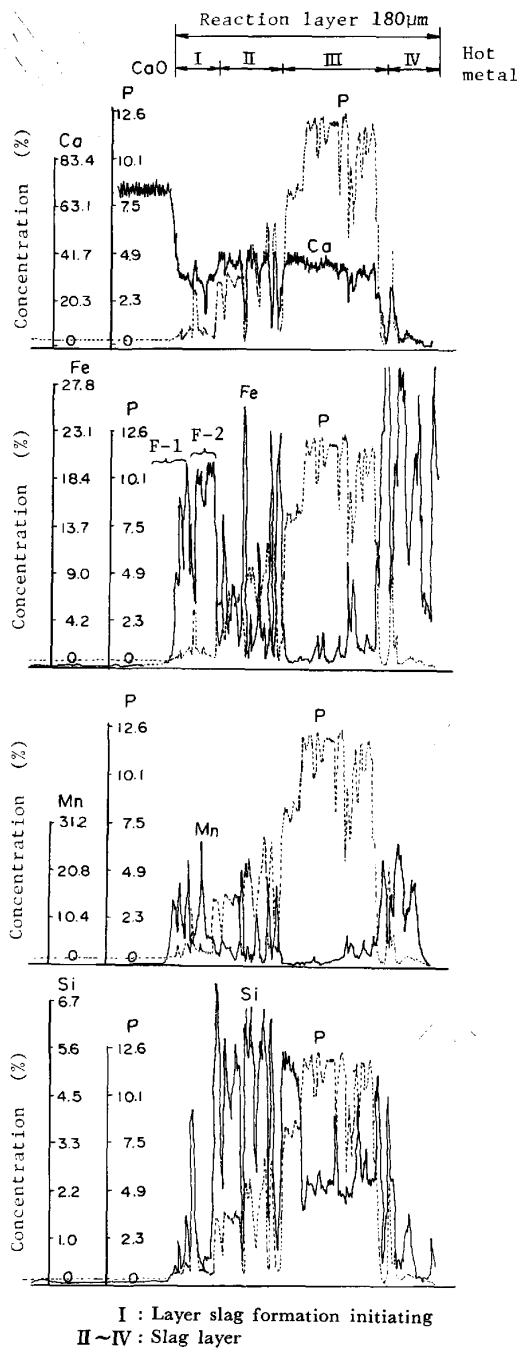


Fig. 4. Concentration profiles in reaction layer obtained by EPMA.

が金属鉄に変化するため脱りん能が著しく低下していくものと考えられる。

3.2 CaO 単結晶浸漬実験

酸素ガスをインジェクションしている溶銑中に 60 s 浸漬した CaO 単結晶の断面顕微鏡写真を Photo. 3 に示す。CaO の滓化開始層およびスラグ層の生成が明瞭に認められる。この場合の滓化開始層ならびにスラグ層の厚さはそれぞれ 30 μ および 150 μ であった。

Photo. 4 に滓化開始層およびそれに続くスラグ層の

EPMA による面分析像を示す。

また、反応層（滓化開始層およびスラグ層）の EPMA による各元素の線分析結果をりん含有量と対比して Fig. 4 に示す。各元素の分布状況には著しい特徴があり、これによつて反応層を I~IV の 4 層に区分することができる。

すなわち CaO 側の第 I 層は Fe および Mn 濃度の高い滓化開始層である。第 II 層では Fe, Mn および Si 濃度が高く、CaO の滓化が進行中の層と考えられ、P の濃化も認められる。第 III 層では P, Si および Ca 濃度が著しく高く、逆に Fe および Mn 濃度が低くなつており、CaO-SiO₂-P₂O₅ 固溶体の充填層と考えられる。第 IV 層では Fe および Mn 濃度が著しく高く、かつまた Ca も認められるところから Fe₂O₃-Mn₂O₃-CaO 層と考えられる。ここで Fe₂O₃ および Mn₂O₃ は全鉄分および全 Mn 分を FeO および MnO として表示したものである。

さて、反応層内において P がどのような形態で存在しているかを知るために Fig. 4 に示す P の線分析値からりん各ピークに対応する組成を読み取つて Table 5 に示した。これによつてりん含有相は CaO-SiO₂-P₂O₅ 固溶体であり、りん含有量の著しく高い第 III 層の鉱物相はナーゲルシュミットタイト (nagelschmidite 7CaO·2SiO₂·P₂O₅) 相およびシリコカーノタイト (Silicocarnotite 5CaO·SiO₂·P₂O₅) 相であると同定された。

つぎに実験温度 (1350°C) の溶銑中において反応しつつある反応層の状態を推定するために、Fig. 4 の第 I~IV 層について、それぞれのりん含有相 (以下 P 相と呼ぶ) および酸化鉄含有相 (以下 F 相と呼ぶ) の代表組成を読み取り Table 6 に示した。そして各相の組成を CaO'-(SiO₂+P₂O₅)'-(FeO+MnO)' 擬三元系とみなし、これが CaO-SiO₂-FeO 系状態図¹⁴⁾に対応するものと仮定して各相の液相線温度 (T_{LL}) および固相線温度 (T_{SL}) を算出した。そしてまた、これらの組成が P₂O₅'-(FeO+Fe₂O₃+MnO)'-CaO'-SiO₂' 系状態図¹⁵⁾ に対して同じ状態を示すことを確かめた。

その結果、第 I 層の CaO 側の F-1 相 (Fig. 4 参照) は固相であるが次の F-2 相 (Fig. 4 参照) は固液共存状態とみなされる。第 II 層では P 相の融点は高いが F 相はほぼ液相に近い状態であり、全体としては液相中にいくらかの P 固相が晶出した状態と想像される。第 III 層では P 相が固相で、最も低融点の F 相が固液共存状態にあるので、全体としては多くの P 相固体粒子がすでに晶出しており、その粒界を液相がうめっている状態と考えられる。第 IV 層では P 相が固液共存状態で、F 相が液相と判

Table 5. Composition of phosphorus containing phases and the determination of their mineral phases.

Position in reaction layer	No. of P-containing phase	Composition (%)					Composition ratio in mol %			Mineral
		CaO	SiO ₂	FeO	MnO	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	
I	1	45.8	2.2	21.5	8.6	1.9				
	2	44.6	3.5	25.9	7.0	2.4				
	3	52.8	9.1	9.0	5.4	6.9				
	4	19.9	0.6	20.6	18.8	2.0				
II	5	57.5	15.6	2.4	2.2	7.9	18.5	4.7	1	
	6	55.1	12.5	3.9	5.4	8.8	15.9	3.4	1	
	7	56.3	12.2	2.2	1.9	8.6	16.6	3.4	1	
	8	55.1	14.3	0.9	1.3	12.4	11.3	2.7	1	
	9	54.0	14.1	1.7	1.0	12.6	10.9	2.6	1	
	10	56.3	14.0	0.4	0.5	15.2	9.4	2.2	1	
	11	56.3	13.8	0.9	1.1	15.2	9.4	2.1	1	
III	12	55.7	11.8	0.2	0.5	19.0	7.4	1.5	1	Nagelschmidite
	13	55.7	11.1	0.3	0.5	20.0	7.1	1.3	1	Nagelschmidite
	14	50.4	5.5	0.6	0.5	27.9	4.6	0.5	1	Silicocarnotite
	15	49.3	5.2	0.4	0.5	28.3	4.4	0.4	1	Silicocarnotite
	16	51.6	5.7	0.9	0.5	28.6	4.6	0.5	1	Silicocarnotite
	17	50.4	5.3	0.4	1.3	27.9	4.6	0.5	1	Silicocarnotite
	18	49.3	4.6	1.0	2.2	28.8	4.3	0.6	1	Silicocarnotite
	19	43.4	4.8	4.6	3.8	22.1	5.0	0.5	1	Silicocarnotite
	20	48.1	7.4	2.4	2.7	26.7	4.6	0.7	1	Silicocarnotite
	21	49.3	6.1	1.7	5.3	27.1	4.6	0.5	1	Silicocarnotite
	22	49.3	5.3	1.7	2.7	27.6	4.5	0.5	1	Silicocarnotite
IV	23	36.4	9.4	8.2	4.8	12.3				
	24	11.7	3.6	12.8	10.2	1.0				
	25	5.9	0.6	20.1	16.7	0.5				

Table 6. Presumption of the state of reaction layer during dephosphorization.

Position in reaction layer	Mineral phase	Composition (%)					Temperature calculated from phase diagram		State of phase (at 1350°C)
		CaO	SiO ₂	FeO	MnO	P ₂ O ₅	T _{LL} (°C)	T _{SL} (°C)	
I	F-1	53.5	4.2	31.1	8.3	2.9	≒ 1750	≒ 1570	solid
	F-2	32.1	1.0	33.3	30.4	3.2	≒ 1400	≒ 1210	solid+liquid
II	P	65.6	17.0	1.1	1.5	14.8	≒ 2080	≒ 1960	solid
	F	20.6	2.0	41.8	34.5	1.1	≒ 1380	≒ 1220	solid+liquid
III	P	59.1	6.2	0.5	1.5	32.7	≒ 1810	≒ 1450	solid
	F	50.3	6.1	15.4	8.9	21.0	≒ 1830	≒ 1280	solid+liquid
IV	P	51.2	13.2	11.5	6.8	17.3	≒ 1820	≒ 1250	solid+liquid
	F	6.0	0.9	48.6	44.5	0	≒ 1320	≒ 1200	liquid

* P : Phosphorus oxide containing phase, F : Iron oxide containing phase

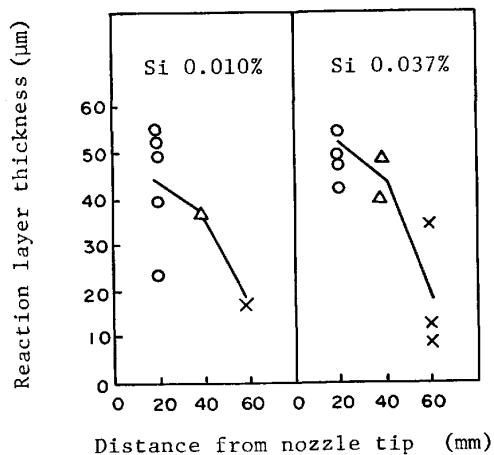


Fig. 5. Changes in reaction layer thickness formed on single crystal lime (after immersion for 60 s at 1350°C).

断され、またこの層ではF相の比率が高いため、全体としてはほぼ液相と考えられる。

つぎに、溶銑中に酸素ガスを底吹きしながら、るつぼ底から20, 40および60mmの位置に60s間浸漬したCaO単結晶試料の数ヶ所について反応層厚を測定してFig. 5に示した。るつぼ底すなわち酸素ガス吹き込みノズルからの距離が増大するとともに反応層厚が著しく減少することがわかる。

4. 考 察

4.1 溶銑中における石灰の滓化過程

CaO単結晶浸漬実験において、CaOとスラグ層の境界にCaOの滓化開始層が明瞭に認められる。この層にはFeとMnの濃化が著しく、Fe_tOおよびMn_tOとの反応によつてCaO-Fe(Mn)_tOを形成しつつ滓化することがわかる。溶銑中にSiを含む場合にはSiの優

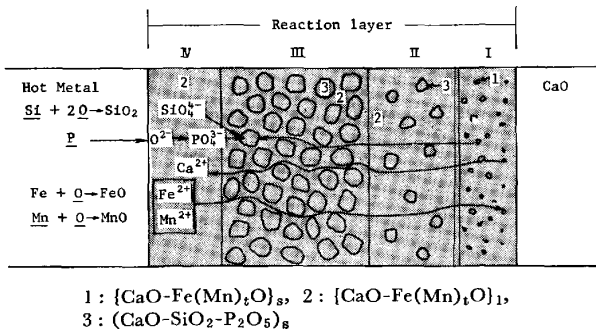


Fig. 6. Schematic illustration of lime dissolution and dephosphorization process.

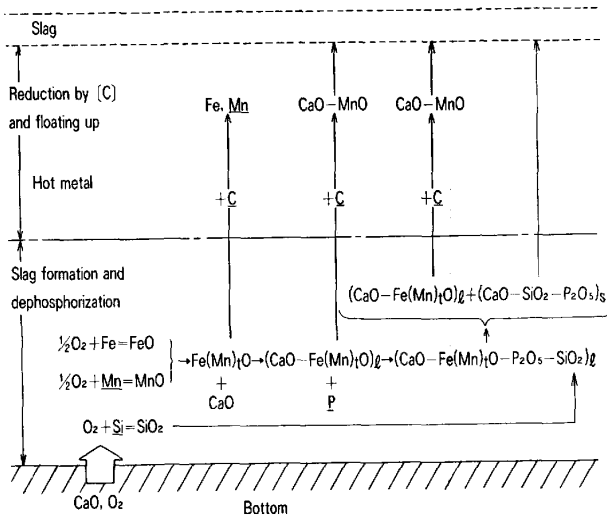


Fig. 7. Schematic illustration of dephosphorization mechanism of hot metal by lime injection.

先酸化により、生成されるスラグは $\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O-SiO}_2$ となる。CaO 単結晶試料の滓化初期の状態をさらに詳細に調べると、Fig. 4 の F-1 相にみられるように Fe, Mn 濃化部の同一相に少量の Si, P の存在が認められ、CaO の滓化後にりと反応することがわかる。一方少し外側の F-2 相では Fe と P の濃化位置がはつきりと異相になっており、また Table 6 から実験温度 (1350°C) において固液共存状態と判断されることから、脱りん反応は液相スラグの状態で行われ、その後の冷却過程で異相として晶出したものである。

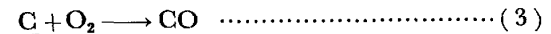
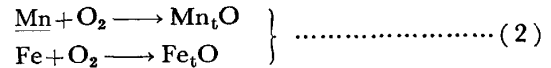
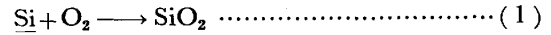
さらに外側の Fig. 4 の第II層では Fe, Mn, Ca, Si, P の濃化があり、各相のピーク濃度に対応するのは $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (P相) と $\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (F相) である。ここで量的に多くを占める F相は液相線温度 $\approx 1380^\circ\text{C}$ 、固相線温度 $\approx 1200^\circ\text{C}$ と計算されることから滓化が相当に進んだ液相スラグと考えられる。

以上のような過程で、溶銑中に吹き込まれた生石灰粉は滓化して脱りん反応にあずかるものと考えられるがその様子を Fig. 6 のように模式的に示すことができる。

4.2 酸素ガスによる生石灰粉インジェクション時の脱りん反応機構

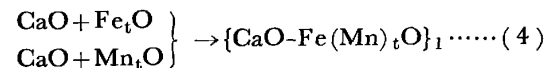
CaO 単結晶浸漬実験および生石灰粉底吹き実験の結果に基づいて CaO による溶銑の脱りん反応機構をつぎのように推論した。その模式図を Fig. 7 に示す。

酸素ガスを用いて溶銑中に CaO を吹き込んだ場合、まず酸素吹き込みノズルの火点近傍で Si, Mn, Fe, C の酸化がおこる。

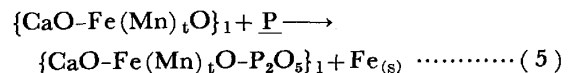


P は酸化しても C, Si, Mn, Fe など他元素の共存下においては P_2O_5 が熱力学的に安定でない¹⁶⁾ため直ちに分解するものと考えられる。また CO ガスは直接には脱りん反応に関与しないため(3)式については言及しない。

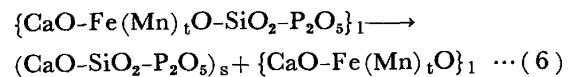
ついで CaO は Fe_tO および Mn_tO との反応により、CaO 粒子の表層部から内部に向かって順次 $\{\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O}\}_1$ を形成しながら滓化する。



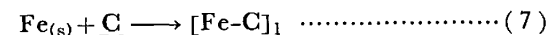
この $\{\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O}\}_1$ の界面へ溶銑中の P が拡散し、その界面において脱りん反応がおこる。



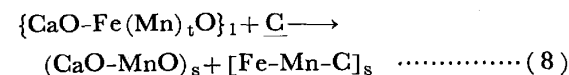
(5)式の反応が進んで P_2O_5 の濃度が高くなり、Fe (Mn)_tO の濃度が低下すると、融体スラグ中には SiO_2 も含まれているので、Fig. 4 の第III層におけるように高融点のシリコカーノタイトやナーゲルシュミットタイトなどの $(\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5)_s$ が晶出し、反応層中に固相として固定される。

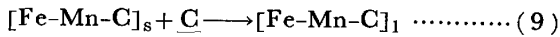


また(5)式で遊離した $\text{Fe}_{(s)}$ は溶銑中の C と反応して融点を低下し溶解する。



一方酸素吹き込みノズルから離れた位置では、ノズル近傍で生成した Fe_tO および Mn_tO が浮上の途中で脱炭反応等によつて消費されるため、CaO の周囲には $\text{Fe(Mn)}_t\text{O}$ が少なくなり(4)式の反応が起こりにくくなる。さらに(4)式や(6)式で生成した $\{\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O}\}_1$ の C による還元もおこる。





CaO 単結晶浸漬実験や生石灰粉底吹き実験から、酸素ガスによる CaO インジェクション時の脱りん反応が主に酸素吹き込みノズル近傍で行われると推論されるのは、ノズルから離れた位置では(4)式の反応が起こりにくくなり、さらに(8)式の反応により $\{\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O}\}_1$ が減少するために考えられる。

5. 結 言

CaO 単結晶浸漬実験および生石灰粉底吹き実験により酸素ガスによる CaO インジェクション時の脱りん反応機構を検討し、次の点を明らかにした。

(1) 溶銜中における CaO の滓化は Fe_tO および Mn_tO との反応により $\{\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O}\}_1$ を生成する過程で行われる。

(2) 脱りん反応は $\{\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O}\}_1$ によつて行われる。反応によつて生成した PO_4^{3-} は反応層中で、 $\text{Fe(Mn)}_t\text{O}$ 濃度が低下すると、 $(\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5)_s$ として晶出し、反応層中に固定される。

(3) これらの反応は酸素ガス吹き込みノズル近傍の限られた範囲内において短時間に進行する。その理由は、ノズルから離れた場所ではノズル近傍で生成した $\text{Fe(Mn)}_t\text{O}$ が C によつて還元されるため脱りん反応に関与する $\{\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O}\}_1$ が生成されにくくなること、さらに $\{\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O}\}_1$ が C によつて還元されて少なくなるためである。

したがつて、脱りん反応を促進させるためには $\{\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O}\}_1$ を早期に生成させることが必要であり、その意味において酸素ガスインジェクションが重要である。また $\{\text{CaO-Fe(Mn)}_t\text{O}\}_1$ の反応領域を拡大させる

ために、酸化鉄の同時吹き込みが有効であると考えられる。

最後に本研究をまとめるにあたり有益な討論をいただきました大阪大学荻野和巳教授、西脇醇氏、野城清氏ならびに名古屋大学森一美教授に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) G. KÖNIG and H. RELLERMEYER: *Stahl Eisen*, **87** (1967), p. 1071
- 2) F. BARDENHEUER, H. vom ENDE, and P. G. OBERHÄUSER: *Stahl Eisen*, **88** (1968), p. 1285
- 3) L. HACHTEL, W. FIX, and G. TRÖMEL: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **43** (1972), p. 361
- 4) K. H. OBST and J. STRADTMANN: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **40** (1969), p. 615
- 5) E. SCHÜRMAN, K. NÜRNBERG, W. ULLRICH, and E. OVERKOTT: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **39** (1968), p. 815
- 6) R. SCHEEL and F. OETERS: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **42** (1971), p. 769
- 7) F. BARDENHEUER, G. KAUDER, and K. von WEDEL: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **44** (1973), p. 111
- 8) F. OETERS and R. SCHEEL: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **45** (1974), p. 575
- 9) 松島雅章, 矢動丸成行, 森 克巳, 川合保治: *鉄と鋼*, **62** (1976), p. 182
- 10) 荒谷復夫, 三本木貢治: *鉄と鋼*, **58** (1972), p. 1225
- 11) 尾野 均, 榊井為則, 森 久: *鉄と鋼*, **67** (1981), S934
- 12) 拜田 治, 竹内秀次, 野崎 努, 江見俊彦, 数土文夫: *鉄と鋼*, **68** (1982), p. 1744
- 13) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. McMURDIE: *Phase Diagrams for Ceramists*, Amer. Ceram. Soc. (1964), p. 50
- 14) 同 上 p. 204
- 15) H. vom ENDE, and G. MAHN: *Stahl Eisen*, **80** (1960) **3**, p. 136
- 16) R. G. WARD: *An Introduction to the Physical Chemistry of Iron & Steel Making*, p. 124