

石灰系フラックス吹き込みによる溶銑の同時脱りん脱硫処理に及ぼす酸素ポテンシャルの影響

論 文

竹内 秀次*・小沢三千晴*・野崎 努*
江見 俊彦*2・大谷 尚史*3

Effect of Oxygen Potential on Simultaneous Dephosphorization and Desulfurization of Hot Metal by Injecting CaO Base Flux

Shuji TAKEUCHI, Michiharu OZAWA, Tsutomu NOZAKI,
Toshihiko EMI, and Takashi OHTANI

Synopsis :

Plant scale experiments have been carried out to dephosphorize and desulfurize hot metal with injecting pulverized CaO base flux in a charging ladle (100 t). It has been revealed from oxygen potential, P_{O_2} , measured by oxygen probes that dephosphorization takes place near lance nozzles where P_{O_2} is kept high ($\approx 10^{-14} \sim 10^{-13}$ atm), whereas desulfurization at the top slag/hot metal boundary where P_{O_2} is made lower ($\approx 10^{-15}$ atm).

The injection treatment which forms the above distribution of P_{O_2} in hot metal can provide the separation of reaction sites for dephosphorization and desulfurization. Thus, the simultaneous removal of phosphorus and sulfur is possible in one step operation.

Phosphate capacity of the CaO base slag with CaO/SiO₂ of 2.5 has been evaluated as $10^{26.5}$ at 1 200–1 300°C. Since the value of P_{O_2} near the lance nozzles has been measured as $10^{-14} \sim 10^{-13}$ atm, the calculated phosphorus distribution ratio between ascending slag particles and hot metal increases up to ca. 10^4 . This high value is sufficient to dephosphorize hot metal.

Rate of dephosphorization by the slag particles has been studied. The rate-determining step has been shown to be phosphorus transfer in the slag particles at the early stage and halfway of the treatment and in the hot metal boundary layer at the last stage. Observed decrease of phosphorus content in hot metal has agreed well with calculated one.

1. 緒 言

溶銑の同時脱りん・脱硫処理に関する理論的アプローチは大谷らにより最初に示された¹⁾。彼らは、スラグの脱りん能・脱硫能をそれぞれ、WAGNER²⁾、RICHARDSON³⁾の提唱した phosphate capacity (以下 C_{PG})、sulfide capacity (C_{SG}) で表し、同一反応サイトでの同時脱りん・脱硫反応進行の必要条件を C_{PG} 、 C_{SG} 、酸素ポテンシャル (以下簡略化し酸素分圧 P_{O_2} で表す)、温度の相互関係で定量的に示した。

CaO 系、 $Na_2CO_3(Na_2O)$ 系スラグの C_{PG} 、 C_{SG} は、大谷ら¹⁾によつて、また仮想的な純 CaO、 Na_2O の C_{PG} は BaO、MgO とともに水渡・井上⁴⁾によつて比較されている。これらによれば、 Na_2CO_3 系スラグでは同時に高りん分配比 ($L_P = (\%P)/[\%P]$) と高硫黄分配比 ($L_S = (\%S)/[\%S]$) が得られる P_{O_2} 範囲が存在するのに対し、CaO 系スラグではこのような P_{O_2} 範囲は存在し

ない。

一方、脱りん・脱硫反応を考察する際、反応サイトの P_{O_2} を知ることは重要であり、以下の実測例がある。永田らは Q-BOP 炉内のスラグ・メタル・ガス相⁵⁾、および Na_2CO_3 系スラグ/溶銑界面の P_{O_2} 測定⁶⁾ を行つている。また拜田らは、5 t 試験転炉炉底羽口直上の P_{O_2} 測定を行い、脱りん反応機構解明に貴重なデータを提供している⁷⁾。

本報では、CaO 系フラックスを用いる溶銑の同時脱りん脱硫処理について、酸素センサーにより実測した P_{O_2} を用いて熱力学的に考察する。また、現場実験で得られたスラグの C_{PG} を推定し、これを用いて処理中の脱りん挙動を速度論的に考察する。

2. 実験方法

装入鍋内 100 t 溶銑に対しインジェクション法を用いて実験を行うに先立ち、インジェクションランスの浸

昭和 57 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 18 日受付 (Received Mar. 18, 1983)

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

*2 川崎製鉄(株)技術研究所 理博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*3 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.)

漬位置を 1/6 スケールの水モデル装置を用いて決定した⁹⁾。この水モデル実験では、ランス浸漬位置を鍋の中央、直径の 1/4, 1/8 位置に変え、均一混合時間の測定およびスラグに見立てた流動パラフィンからの β -ナフトールの水中への移動容量係数の決定を行い、インジェクション位置として鍋直径の 1/8 位置が最も効率的であると結論した。実験では上記の結果に基づき、ランスを Fig. 1 に示すように偏心させて浸漬した。

処理前溶銑の成分・温度を Table 1 に、使用したフラックス組成を Table 2 に示す。フラックスは各原料を微粉碎 (-200 mesh) 後混合して用いた。インジェクション条件は、吹き込み速度 150 kg/min, キャリアガス流量 5 Nm³/min (N₂ : O₂ = 1 : 4 の混合ガス) を標準とした。Fig. 1 にはインジェクション処理の概略を模式的に示した。

実験ではインジェクション法を主体としたが、トップスラグの塩基度の影響を調べるため下記の (b) 法を、またトップスラグ/溶銑界面にのみ反応サイトを限定するため (c) 法も試みた。

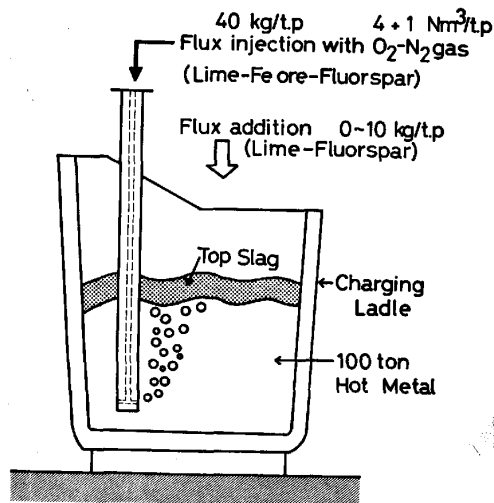


Fig. 1. Schematic representation of hot metal treatment.

Table 1. Hot metal chemistry and temperature before treatment.

	C	Si	Mn	P	S	Temp. (°C)
wt%	4.26	0.09	0.13	0.096	0.004	1260
	4.73	0.32	0.28	0.158	0.023	1376

Table 2. Flux composition used (wt%).

	lime	iron ore	fluorspar	consumption (kg/t)
Flux-A	15~36	49~75	0~15	20~40
Flux-B	65~90	0	10~35	0~10

- (a) 法: フラックス A のインジェクション (標準)。
- (b) 法: フラックス B を処理前に一括して溶銑表面に添加後、フラックス A をインジェクションする。
- (c) 法: フラックス A を分割して溶銑表面に添加すると同時に、鍋底部に設置したポーラスラグから N₂ ガス (1~3 Nm³/min) を流しガス攪拌する。

処理前後およびフラックス 5 kg/t.pig iron (以下 kg/t.p と略す) 吹き込みごとに测温、スラグ・メタルの試料採取を行った。P_{O₂} は ZrO₂·MgO を固体電解質とする酸素センサーを用い、起電力を部分電子伝導度パラメータで補正した⁹⁾。

スラグ試料は、磁選により粒鉄を完全に除去し、分析に供した。またこの粒鉄は、炭酸ソーダにより付着スラグを熔融除去したのち、成分分析を行った。

3. 実験結果

3.1 処理中の溶銑成分、スラグ組成変化

前章で示した (a) 法による溶銑処理時の代表的な溶銑成分変化を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の (a) 法では、[%P] は初期と末期を除きフラックス原単位に比例して低下するのに対し、(c) 法ではフラックス添加直後に大きな [%P] 低下があるものの、以後の脱りん速度は小さかった。

Fig. 3 に (a) 法と (c) 法の処理時のスラグ組成変化を示す。同図 (c) 法のフラックス原単位は (a) 法と同一であり、(a) 法の吹き込み終了時間は 26 min である。

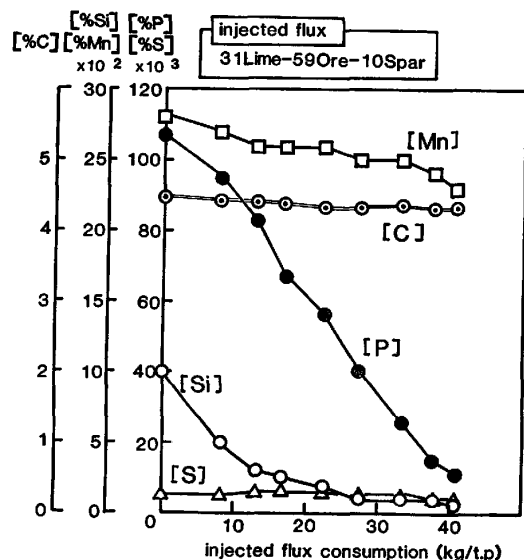


Fig. 2. Typical change in hot metal chemistry during treatment-(a).

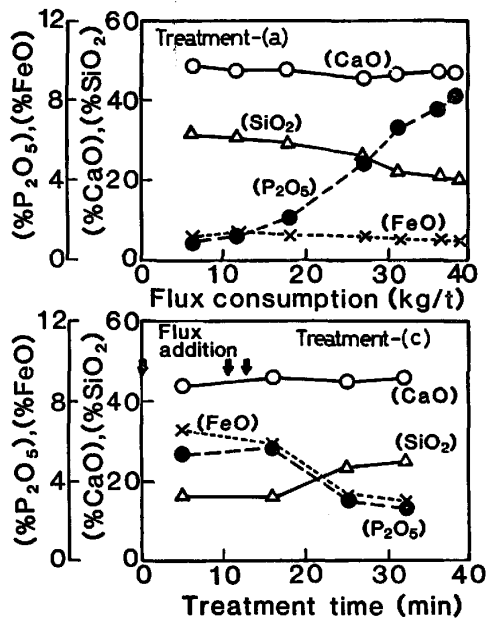
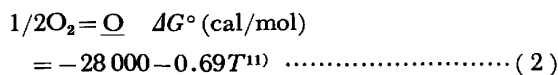
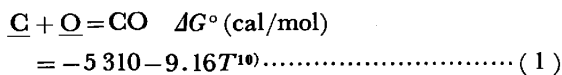


Fig. 3. Change in slag composition during treatment-(a) with flux injection and -(c) with top addition.

(a)法の場合最終スラグ中 ($\%P_2O_5$) は8%を超え、インジェクション法による溶銑脱りんが少量のフラックスで行える優位性を示している。(a)法では、($\%FeO$) ≈ 1 で一定であつても ($\%P_2O_5$) は増加するのに対し、(c)法では ($\%FeO$) の低下とともに ($\%P_2O_5$) が低下する。この差は脱りん反応サイトを考察する上で重要であり後述する。

3.2 フラックスインジェクション中の P_{O_2} 分布

フラックスAのインジェクション中に溶銑内各点で測定した P_{O_2} の分布を Fig. 4 に示す。各点の値は数回の測定の平均値である。鍋の側壁に近い位置の浴深 850 mm, 1450 mm の点では、 $P_{O_2} = 10^{-15.5}, 10^{-16.9}$ atm であり(1), (2)式で $P_{CO} = 1$ atm, $T = 1250^\circ C$ とした時の $P_{O_2} = 10^{-16.7}$ atm に近い。



一方、ランス近傍の P_{O_2} は $10^{-13.8} \sim 10^{-13.6}$ atm で同一浴深の側壁近傍の P_{O_2} より $10^2 \sim 10^3$ 倍大きな値を示した。拜田らは、5 t 底吹き転炉の炉底羽口直上 150 ~ 350 mm での P_{O_2} を測定し、 $10^{-12.4} \sim 10^{-10.6}$ atm と報告している⁷⁾。本実験で、底吹き転炉での P_{O_2} より小さい理由は、底吹き転炉が純 O_2 ガス吹き込みであるのに対し、本実験では N_2-O_2 混合ガスであること、および酸素センサー先端が吐出口近傍の激しい溶銑流によ

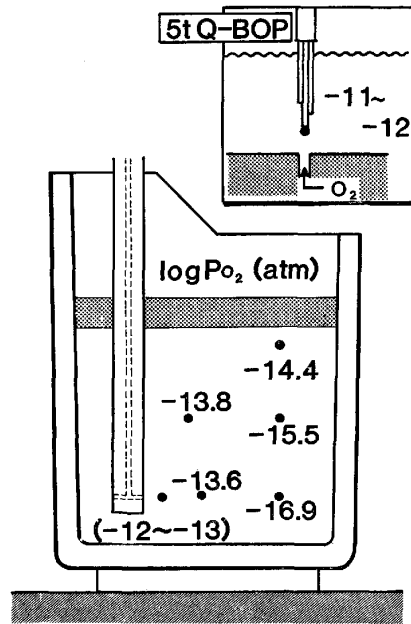


Fig. 4. Distribution of P_{O_2} in hot metal during injection treatment.

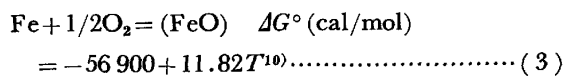
り押し流され、ランスから約 600 mm 離れた点での測定をしていることによると考えられる。

したがって、本実験条件下でも吐出口直近の P_{O_2} は $10^{-13} \sim 10^{-12}$ atm であろうと推測される。

トップスラグ近傍の P_{O_2} の平均値は $10^{-14.4}$ atm であり、ランス近傍の P_{O_2} の約 1/10 である。

3.3 トップスラグ近傍の P_{O_2}

インジェクション中の P_{O_2} 分布 (Fig. 4) と水モデル実験で観察された流れの軌跡を対比すると、吹き込まれたフラックスに起因するスラグ粒 (酸化鉄を含む) により酸素過飽和となつた溶銑は、まずランスに沿つて上昇し、浴面に達したのち下方流となることが推察される。すなわち [C], [Si] 等により還元されながら浮上したスラグ粒は、浴面に達した時点でなお数%の FeO を含み、これによりトップスラグ近傍の P_{O_2} が決まる。また同時に、このスラグ粒がトップスラグを形成する。トップスラグ近傍の P_{O_2} と ($\%FeO$) の関係を Fig. 5 に示す。図中の破線は、(3)式より求めた計算曲線であり実測値と良く対応するので、上記のスラグ粒とトップスラグの関係についての推測を支持している。



一方、側壁近傍に存在する下方流は、もはや酸素過飽和でなく前述のように [C] との平衡値と一致する。

またトップスラグ/溶銑界面の P_{O_2} は、フラックスインジェクションを行わないと ($\%FeO$) が高くても一定

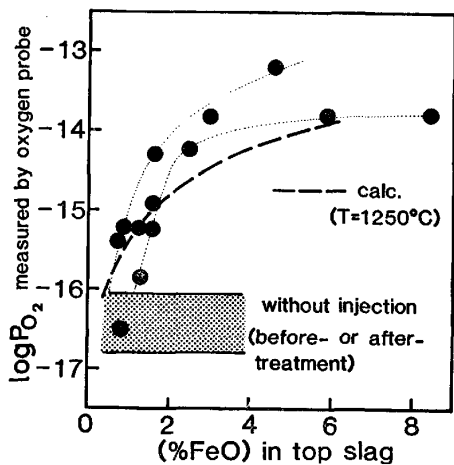


Fig. 5. Relation between P_{O_2} observed near top slag and (%FeO) in the slag.

値 $10^{-17} \sim 10^{-16}$ atm をとる (Fig. 5 中斜線部). これは、攪拌のない条件下ではトップスラグ母相からスラグ/メタル界面への O^{2-} の移動速度が小さいので、測定点の P_{O_2} に影響せず、[C]-[O]平衡によつて決まる $10^{-16.7}$ atm となるためと考えられる。

以上の計算で (FeO) の活量 a_{FeO} は、(FeO) のモル分率 N_{FeO} に等しいとした。この仮定は、実験結果を用いた検証により妥当であると確認されている¹²⁾。

したがつて、トップスラグ/溶銑界面の P_{O_2} は (%FeO) と熱力学数値を用いて計算できるが、Fig. 5 に実測 P_{O_2} と (%FeO) の関係が求められているので、以下の考察では実測値を用いて (%FeO) を P_{O_2} に変換した。

4. 考 察

4.1 脱りん反応の進行場所(反応サイト)

トップスラグ/溶銑間のりん分配比 $L_P (= \%P / [\%P])$ とこの界面近傍の P_{O_2} とには相関が認められない。後述する硫黄分配比 $L_S (= \%S / [\%S])$ とこの P_{O_2} には明確な関係があるので、脱りん反応はトップスラグ/溶銑界面以外の場所で行なうことが示唆される。

また、Fig. 3 に示したように、トップスラグ/溶銑界面にのみ反応サイトが存在する(c)法では、スラグ中 $(\%FeO) = 3$ でインジェクション処理時の $(\%FeO) = 1$ より高いにもかかわらず、 $(\%P_2O_5)$ の増加はない。反応サイトがトップスラグ/溶銑界面に限定され、反応界面積がスラグ粒/溶銑界面より小さいことがこの理由と考えられる。

以上から、インジェクション処理時の脱りん反応は拜田らの提唱した底吹き転炉を用いた溶銑脱りん処理時の反応機構⁷⁾と同様に、transitory reaction により主とし

て進行すると考えられる。

L_P はトップスラグの塩基度 CaO/SiO_2 に関係がありトップスラグが脱りん反応に寄与しているように見える理由を以下に考察する。インジェクション法による処理時のトップスラグおよび浮上するスラグ粒の塩基度は、 CaO 吹き込み速度 \dot{W}_{CaO} (kg/min) と SiO_2 生成速度 \dot{W}_{SiO_2} (kg/min) の比で決定される。ただし吹き込まれた CaO と脱珪生成物の SiO_2 が吐出口近傍で瞬時に合体すると考える。

$$B_t(t) = \int_0^t \dot{W}_{CaO} dt / \int_0^t \dot{W}_{SiO_2} dt \dots\dots\dots (4)$$

$$B_p(t) = \dot{W}_{CaO} / \dot{W}_{SiO_2} \dots\dots\dots (5)$$

$$\dot{W}_{SiO_2} = \frac{d [\%Si]}{dt} \times \frac{60}{28} \times 10 \dots\dots\dots (6)$$

ここで $B_t(t)$ 、 $B_p(t)$ はインジェクション開始 t min 後のトップスラグおよびスラグ粒の CaO/SiO_2 (-) である。

スラグ粒の EPMA による組成分析から、 CaO/SiO_2 が約 2 までは $(\%P_2O_5) < 2$ であり、脱りんへの寄与が小さいのに対し、 $CaO/SiO_2 > 3$ では $(\%P_2O_5) > 30$ になることが示されている⁷⁾。本実験で、高 $[\%Si]_i$ の場合には低 B_p の期間が長くなるため脱りん量は小さく低 L_P となり、トップスラグの塩基度は低くなる。低 $[\%Si]_i$ の場合は逆の結果となる。

Fig. 6 は、 $[\%Si]_i$ の高い溶銑 (0.34%, treatment A) を用いた場合と、低い溶銑 (0.19%, treatment B)

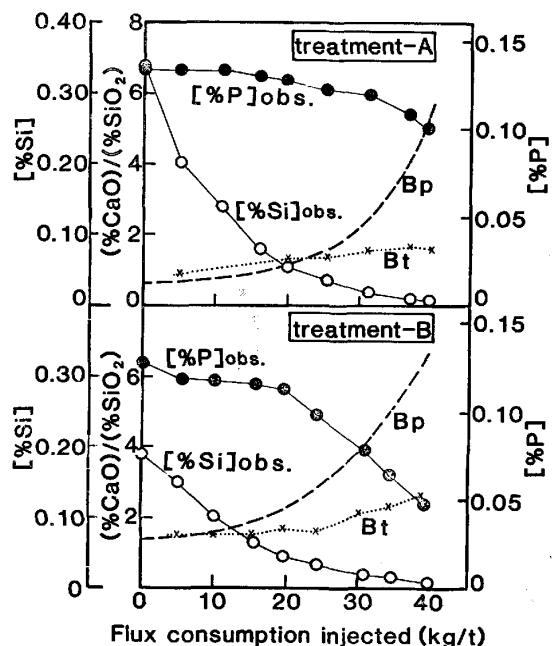


Fig. 6. Change in basicity of top slag observed and slag particles calculated during two injection treatments with high $[\%Si]_i$ (treatment-A) and low (-B).

を用いた場合の [%P], [%Si], $B_t(t)$, および $B_p(t)$ の変化を示す (ただし (4) 式の代わりに実績値を用いて $B_t(t)$ を示した). treatment A の後半と B の前半の B_t は, 1.5 で同程度であるが, A では脱りんが進行するのに対し B では進行しない. これは A では $B_p > 2$, B では $B_p < 2$ と異なるためであり, B の場合でも $B_p > 2.5$ とする後半では脱りんが進行している.

以上の考察から, 本実験条件下の脱りん反応は P_{O_2} の高いランス近傍で浮上するスラグ粒と溶銑との間で主として進行することが明らかとなった.

4.2 CaO 系スラグの phosphate capacity の推算

脱りん反応式 (7) 式に対し, WAGNER²⁾ の提唱した C_{PG} を用いて L_P は (8) 式で表される.

$$1/2P_2 + 5/4O_2 + 3/2O^{2-} = PO_4^{3-} \dots\dots\dots (7)$$

$$\log L_P = \log C_{PG} + 5/4 \log P_{O_2} + \log f_P - \log K_P - 0.486 \dots\dots\dots (8)$$

が得られる. ここで f_P は [P] の活量係数, K_P は $1/2 P_2(g) = P$ の平衡定数である.

各種スラグ系の C_{PG} と N_{CaO} の比較を Fig. 7 に示す. ここで, CaO-SiO₂ 系, Na₂O-SiO₂ 系は大谷ら¹⁾, CaO-CaCl₂ 系は井上ら¹³⁾, CaO-SiO₂-FeO は岩崎ら¹⁴⁾, CaO-SiO₂-CaF₂-FeO は伊藤ら¹⁵⁾による報告である. これらの単純系スラグと本実験で得られたスラグの C_{PG} を比較するため, 以下の手順で C_{PG} を求めた. L_P は粒鉄 [P] とこれを含むスラグの (P) が平衡していると仮定して求め, P_{O_2} は (%FeO) を Fig. 5 により換算し, K_P , f_P は熱力学データを用い, これらを (8) 式へ代入した. 本実験で得られたスラグの C_{PG} を Fig. 7 に

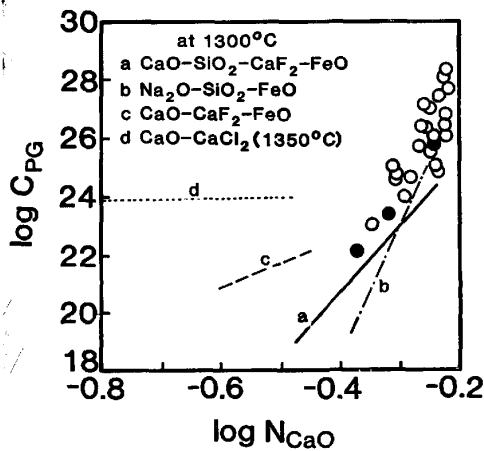


Fig. 7. Relation between phosphate capacity, C_{PG} , and molar fraction of CaO, N_{CaO} . ○: calculated using [%P] in metal droplet at 1200-1300°C, ●: observed by equilibrium experiment at 1300°C, a: Ref. 15), b: Ref. 15), c: Ref. 14) and d: Ref. 13).

○印で示す.

この計算の妥当性を確認するため, 同一スラグを用いて, Fig. 7 中 a, b の系で C_{PG} を求めたのと同じ手法¹⁴⁾¹⁵⁾の平衡実験を行つた. 結果を換算し, 同図中に●印で示す. 粒鉄中 [P] を用いて求めた C_{PG} は, 平衡実験による●印の内挿・外挿線上にあるので, ばらつきはあるが妥当な値と考えられる.

インジェクション処理時のスラグ粒/溶銑間の L_P を, Fig. 7 で得られた関係を用いて見積もる. Fig. 6 に示したように, 脱りん進行期のスラグ粒の CaO/SiO₂ は 2.5 以上であり CaO, SiO₂ 以外のスラグ成分を考慮すると $\log N_{CaO} > -0.25$ と考えられる. この時, (8) 式に $\log C_{PG} = 26.5$ (Fig. 7 より), 実測 $P_{O_2} = 10^{-13.6}$ atm, $T = 1300^\circ C$ を代入すると, $L_P = 10^{3.8}$ が得られ, 脱りん反応には十分な条件であることが確認できる.

4.3 L_S への P_{CO_2} の影響と同時脱りん・脱硫処理

トップスラグ/溶銑界面の P_{O_2} と L_S の関係を Fig. 8 に示す. 脱硫反応式 (9) 式と sulfide capacity, C_{SG} , より求められる (10) 式から推測できるように, P_{O_2} 低下, CaO/SiO₂ 増加により L_S は増加する.

$$1/2 S_2 + O^{2-} = S^{2-} + 1/2 O_2 \dots\dots\dots (9)$$

$$\log L_S = \log C_{SG} - 1/2 \log P_{O_2} + \log f_S - \log K_S \dots\dots\dots (10)$$

ここで f_S は, [S] の活量係数, K_S は $1/2 S_2(g) = S$ の平衡定数である.

CaO/SiO₂ = 2~3 の場合のデータ範囲を示した Fig. 8 中の点線は, (10) 式から予想される -1/2 の傾きに近く, 脱硫反応が (9) 式に従いトップスラグ/溶銑界面の P_{O_2} に影響されながら, この場所を進むことを示唆している.

CaO/SiO₂ > 3 のスラグ (●印) の傾きは, 負で小さい. これは, 高 CaO/SiO₂・低 (%FeO) になるとスラ

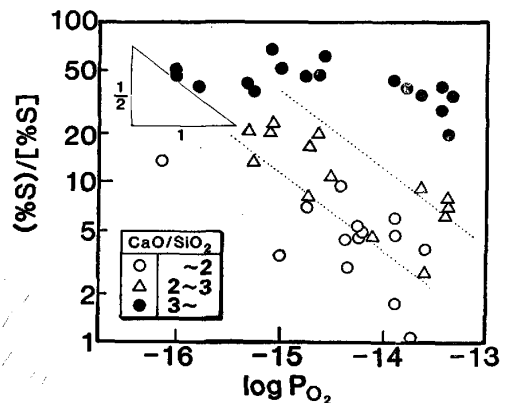


Fig. 8. Relation between sulfur distribution, $(\%S)/[\%S]$, and P_{O_2} near top slag.

グ粘性が上昇し、脱硫速度が小さくなり処理中に平衡まで到達しなかつたためと考えられる。したがって L_S は、スラグ流動性向上や攪拌力増加による反応界面積増加によつて向上すると考えられる。

以上より、脱硫反応はトップスラグ/溶銑界面で進行し、界面近傍の P_{O_2} とトップスラグの塩基度の影響を受けることが明らかとなつた。この時 L_S は、吹き込みフラックス中鉄鉱石で決まるトップスラグ/溶銑界面の P_{O_2} と、 $[\%Si]_i$ に応じて添加して調整する CaO/SiO_2 によつて制御可能である。

CaO 系フラックスにより、同一反応サイトすなわち、同一 P_{O_2} 位置で同時に高 L_P 、高 L_S を得て、溶銑の脱りん・脱硫処理を行うのは困難である¹⁾。しかし、フラックスインジェクション法によれば、同一反応容器内に脱りん・脱硫反応それぞれに有利な P_{O_2} 領域を分離して形成できる。したがって、両反応は同一反応容器内の別サイトで並行して進むことにより、同時に高い除去率が得られ、同時脱りん・脱硫処理が可能となる。

4.4 浮上中スラグ粒による脱りん速度

フラックスインジェクション処理時の $[\%P]$ 減少挙動を Fig. 9 に模式的に示す。 $[\%P]$ の減少は以下の3期に分けられる。I期： $[\%Si]$ が高く $[\%P]$ 減少速度が非常に小さい。II期： $[\%P]$ はフラックス原単位に比例して減少する。III期：脱りん速度が減少する。脱りん速度のこのような特徴を、浮上過程のスラグ粒による脱りんを念頭にし考察する。

溶銑からスラグ粒への脱りん過程を、i) 溶銑母相から反応界面への物質移動、ii) 界面での化学反応、iii) 反応界面からスラグ粒内への物質移動とすれば、総括脱りん速度式は、

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{V} \hat{k}_P \{[\%P] - (\%P)/L_P\} \dots\dots (11)$$

ここで \hat{k}_P は総括反応速度係数 (cm/s) で (12) 式で与えられ、Aはtにおけるスラグ粒/溶銑間の有効反応界面

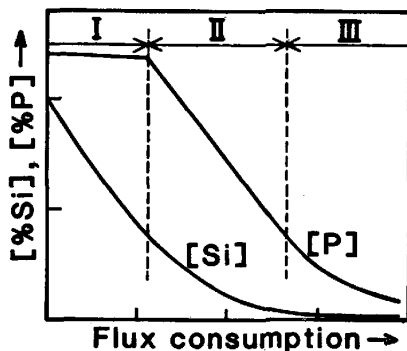


Fig. 9. Schematic diagram of decrease of $[\%P]$ and $[\%Si]$ during treatment with flux injection.

積 (cm²) である。

$$\frac{1}{\hat{k}_P} = \frac{1}{k_P^M} + \frac{1}{k_P^f} + \frac{\rho_M}{\rho_S k_P^S L_P} \dots\dots\dots (12)$$

k_P^M , k_P^f , k_P^S はそれぞれ、溶銑側物質移動係数 (cm/s)、化学反応速度定数 (cm/s)、スラグ粒内物質移動係数 (cm/s) であり、 ρ_M , ρ_S は溶銑、スラグ粒の密度 (g/cm³) である。 k_P^f は十分に大きいので無視し、(12) 式の第1, 3項の大小を以下に比較し、律速段階を考察する。

スラグ粒直径 $2a$ (cm) を 0.0050 と仮定する。液滴と連続液相間の物質移動を論じる時には、液滴内の循環流の有無を考慮する必要がある。しかし、 a が非常に小さいこと、形成されるスラグ粒の粘性は浮上中に高まり半溶融体と考えられることから、液滴内に循環流はないとして計算を進め、有る場合についてもものに言及する。

(1) k_P^M の見積り：強制対流が溶銑母相に存在する本実験条件下で k_P^M は次式で与えられる ($Re=0.1$ であり、(13) 式が適用できる)。

$$k_P^M = \frac{D_P^M}{2a} \cdot Sh = \frac{D_P^M}{2a} \cdot (2 + 0.6Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3})^{16} \dots\dots\dots (13)$$

ここで D_P^M は溶銑中りんの拡散係数 (cm²/s)、 Sh はシャーウッド数、 Re はレイノルズ数、 Sc はシュミット数である。 Re に含まれる速度項は、スラグ粒周囲の渦流を無視し、Stokes 則による浮上速度 $u_s = (2/9) \cdot (ga^2 \rho_M / \mu_M)$ と考えた (μ_M は溶銑粘度、 g は重力加速度)。

(13) 式へ本実験条件下の値、 $D_P^M = 8.2 \times 10^{-5}$ cm²/s¹⁷⁾、 $a = 0.0025$ cm 等を代入すると、 $k_P^M = 4.7 \times 10^{-2}$ cm/s が得られる。

(2) k_P^S の見積り：同様に、 k_P^S は $t=0 \sim \tau$ (s) の平均境膜物質移動係数の形で (14) 式で与えられる。

$$k_P^S = -\frac{a}{3\tau} \ln \left\{ \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D_P^S \tau}{a^2} \right) \right\}^{16} \dots\dots\dots (14)$$

τ はスラグ粒の浮上時間 (s)、 D_P^S はスラグ中のりん拡散係数である。佐野・森の提唱した式¹⁸⁾ から τ を見積ると 0.18 s、 D_P^S を 10^{-7} cm²/s とすると、 $k_P^S = 8.8 \times 10^{-4}$ cm/s が得られる。

以上の検討に基づき、 $L_P = 10^0 \sim 10^4$ と増加する時の (12) 式第1, 3項を計算し、Table 3 に示す。両者の比から、 $L_P \sim 10^2$ 以下でスラグ粒側、 $L_P \sim 10^3$ 以上で溶銑側の物質移動が律速段階と考えられ、 L_P の増加 (スラグ粒の C_{PG} の増加) に従い律速段階が移行する。以下

Table 3. Change in rate controlling step during hot metal dephosphorization with slag particles as increasing phosphorus distribution, L_P .

L_P	(A) $\frac{1}{k_P^M}$	(B) $\frac{c_M}{\rho_s} \cdot \frac{1}{k_P^S \cdot L_P}$	(A) : (B)	rate controlling step S : slag particles M : hot metal
10^0		4 400	1 : 210	S
10^1	21	440	1 : 21	S
10^2		44	1 : 2.1	S+M
10^3		4.4	1 : 0.21	(S)+M
10^4		0.44	1 : 0.021	M

に、それぞれの場合の脱りん速度式を導く。

4.4.1 スラグ粒内物質移動律速の場合の脱りん速度式

この場合、1個のスラグ粒表面を通過して粒内へ移動するりん量 (mol/s)は、

$$n_P^s = 4\pi a^2 k_P^s (C_{(P)}^i - C_{(P)}^b) = \frac{4\pi a^2 k_P^s}{100M_P} \left\{ (\%P)^i - (\%P)^b \right\} \approx \frac{\pi a^2 k_P^s}{25M_P} (\%P)^i \quad (15)$$

ここで $C_{(P)}$ ($\%P$) はスラグ粒中りん濃度 (mol/cm³, wt%), 添字 i, b はおのおのスラグ粒/溶銑界面, スラグ粒母相, M_P はりんの分子量 (=31) である。浮上時間 τ (s) 内の1個のスラグ粒による脱りん量は、

$$n_P^s = \frac{\pi a^2 k_P^s}{25M_P} \cdot (\%P) \cdot \tau \quad (16)$$

フラックス吹き込み速度 ϕ (kg/s) から計算したスラグ粒生成速度 N_s (個/s) は、

$$N_s = \frac{1000\phi}{(4/3) \cdot \pi a^3 \rho_s} = \frac{750\phi}{a^3 \pi \rho_s} \quad (17)$$

フラックス原単位 m (kg/t.p) 当たりの $[\%P]$ 減少量は、(18)式で表せる。

$$\frac{d[P]}{dm} = \frac{n_P^s \cdot N_s}{10^4 \phi} = \frac{3 \times 10^{-3}}{a} \cdot k_P^s \tau (\%P)^i \equiv K^S (\%P)^i \quad (18)$$

($\%P$)ⁱ は $L_P \cdot [\%P]$ に等しいが、 L_P は処理の進行に従って増加し (m の関数)、脱りん生成物が $3CaO \cdot P_2O_5$ と考えられることから⁷⁾、($\%P$)ⁱ=20 の上限値が存在する。

実績では、II期の $-d[\%P]/dm$ 平均値は 0.0032(%/kg/t.p) であり、(18)式で ($\%P$)ⁱ=20 より $K^S=1.6 \times 10^{-4}$ が得られた。一方、 a , τ , k_P^s に既出の値を代入して求めた計算 K^S は 1.9×10^4 であり、実績とよく一致している。

4.4.2 溶銑側境膜物質移動律速の場合の脱りん速度式

この場合も (15)式と同様に次式が成立する。

$$n_P^s = 4\pi a^2 \cdot k_P^M (C_{(P)}^b - C_{(P)}^i) \approx \frac{\pi a^2 k_P^M [\%P]^b}{25M_P} \quad (19)$$

(19)式を(18)式と同表現に整理すれば

$$\frac{d[\%P]}{dm} = \frac{3 \times 10^{-3}}{a} \cdot \frac{\rho_M}{\rho_s} \cdot k_P^M \cdot \tau \cdot [\%P]^b \equiv K^M [\%P]^b \quad (20)$$

(20)式より $[\%P]$ 減少は、指数関数で表せる。処理末期の $\ln[\%P]$ 対 m のグラフより求めた実績 K^M は 1.2×10^{-1} (1/kg flux/t.p) である。一方、既出の値を用いて求めた計算 K^M は 2.4×10^{-2} で、実績値の5倍である。 τ を小さく見積もっていること、およびスラグ粒物質移動の影響がIII期まで残っていることが理由と考えられる。

4.4.3 脱りん挙動のまとめ

以上のように、スラグ粒内物質移動律速の場合と、溶銑側物質移動律速の場合につき、脱りん速度式を導き実績値と計算値の k_P^M , k_P^s の比較ができた。実際の脱りん挙動と計算との対比をするためインジェクション処理の一例について $[\%Si]$ と $[\%P]$ の変化を計算より求め、実績値とともに Fig. 10 に示す。ここで脱珪速度は一次反応式に従うとし、実績から求めたみかけの脱珪速度定数 k_{Si} (1/kg iron ore/t.p) の平均値 1.2×10^{-1} を用いた。スラグ粒の CaO/SiO_2 変化を、Fig. 7 を用いて C_{PG} の変化に換え、温度降下の補正を K_P に施したのち、 $\log P_{O_2} = -13.6$ (一定) として L_P を求め、($\%P$)ⁱ を決定した。

I, II期の K^S は(18)式に 1.6×10^{-4} (実績値) を、III期の K^M は(20)式に 1.2×10^{-1} (実績値) を用いて脱りん速度を求めた。II期とIII期の境界は、上述の $\ln[\%P]$

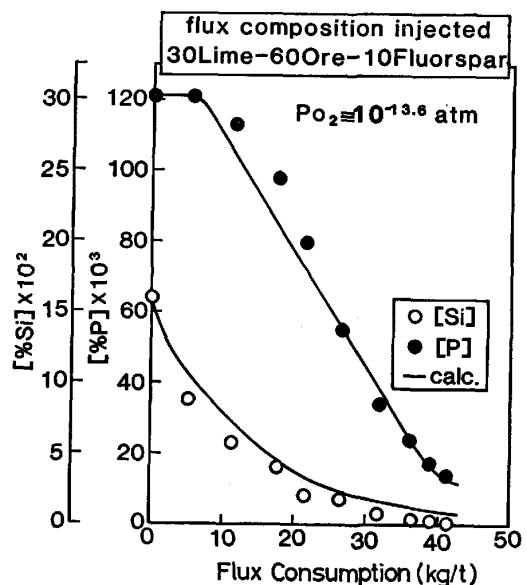


Fig. 10. Decrease of $[\%P]$ and $[\%Si]$ during flux injection (— calculated, ●: $[\%P]$ observed and ○: $[\%Si]$ observed).

P] 対 m のグラフで処理後半に認められる変曲点の [%P] 平均値 0.040 を用いた。

I 期から II 期へ脱りん速度が急激に増大すること、[%Si] が 0.06~0.10% 以下になつて初めて脱りんが進行することなど実験結果の [%P] 減少挙動を良く説明している。スラグ粒の浮上過程での脱りん反応に基づき、①処理初期の低 CaO/SiO₂ のスラグ粒が形成される時期には、スラグ粒内物質移動律速。②処理中期もスラグ粒内物質移動律速で、界面 (%P) に上限があるためフラックス原単位に比例して脱りんされる。③末期は溶銑側物質移動律速に移行する。というモデルの妥当性が Fig. 10 より示された。

なおスラグ粒内に循環流が存在する場合、理論式¹⁶⁾より導かれる $k_p^s = 1.3 \times 10^{-3}$ cm/s, $k_p^m = 5.8 \times 10^{-2}$ cm/s で上述の循環流のない場合の値と大きく違わない。また結論にも影響を及ぼさないので、循環流のある場合については省略する。

5. 結 言

CaO 系フラックスによる溶銑の同時脱りん・脱硫処理実験を装入鍋 (100 t) で行い、脱りん・脱硫挙動の調査と併せて、フラックスインジェクション中の溶銑中各所の P_{O₂} 測定を行つた。結果は以下のように要約される。

- (1) インジェクション中のランス近傍には、P_{O₂} = 10⁻¹⁴~10⁻¹³ atm の酸素過飽和域が存在する。一方、トップスラグ/溶銑界面近傍の P_{O₂} は 10⁻¹⁵ atm のオーダーでありフラックス中铁鉱石割合の増加に従い上昇する。
- (2) 脱りん反応はランス吐出口近傍の高 P_{O₂} 領域で、脱硫反応はトップスラグ/溶銑界面の低 P_{O₂} 領域で進行し、両者の反応サイトが分離できるため、CaO 系フラックスによる同一反応容器内での同時脱りん・脱硫処理が可能である。
- (3) 実験で得られた CaO 系スラグの C_{PG} を見積ると、1200~1300°C, CaO/SiO₂=2.5 で 10^{26.5} 以上が得られ、浮上中スラグ粒/溶銑間の L_p は約 10⁴ まで達すると推測される。
- (4) 脱りん反応速度は、処理初期から中期はスラグ

粒側物質移動律速、末期 ([%P] < 0.040) は溶銑側物質移動律速で整理でき、実験結果より求めた脱りん速度定数を計算脱りん速度式に適用すると、実際の [%P] 挙動をよく説明できる。

終わりに、現場実験スラグの脱りん能推定のために、東京大学工学部佐野信雄教授・同大学院伊藤公久氏(現：東北大選研)には平衡実験をしていただき、貴重なデータをお教えいただいたことを感謝いたします。

文 献

- 1) 大谷正康, 徳田昌則, 井上博文: 鉄と鋼, 66 (1980), A137
- 2) C. WAGNER: Metall. Trans., 6B (1975), p.405
- 3) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Steelmaking, 2 (1974), p. 291 [Academic Press]
- 4) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 69 (1983), A25
- 5) 永田和宏, 中西恭二, 数土文夫, 後藤和弘: 同上 68 (1982), p. 277
- 6) 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会: 第6回融体精錬反応部会 (1981年10月) 東京工業大学(私信)
- 7) 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
- 8) 原 義明, 小沢三千晴, 野崎 努, 江見俊彦: 同上, 68 (1982), S1025
- 9) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 11
- 10) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会編) (1968), p. 1 [日刊工業新聞社]
- 11) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 81 [Academic Press]
- 12) M. OZAWA, T. NOZAKI, S. TAKEUCHI, Y. HARA, T. EMI, and K. TAOKA: The 9th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Process (1983) Jun. (Moscow)
- 13) 井上博文, 重野芳人, 徳田正則, 大谷正康: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 210
- 14) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 同上, 67 (1981), p. 536
- 15) 伊藤公久: 博士論文(私信) 1983年3月
- 16) 城塚 正, 平田 彰, 村上昭彦: 化学技術者のための移動速度論, p. 275~279 に示されたレビュー
- 17) 溶鉄・溶滓の物性値便覧(日本鉄鋼協会編) (1972), p. 77 [日本鉄鋼協会]
- 18) 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2451