

## 論 文

石灰系フラックスによる溶銑の脱りん、  
脱硫反応におよぼす処理条件の影響梅沢 一誠\*・松永 久\*<sup>2</sup>・有馬 良士\*<sup>3</sup>殿村 重彰\*<sup>4</sup>・古垣 一成\*<sup>4</sup>The Influence of Operating Condition on Dephosphorization and  
Desulphurization Reactions of Hot Metal with Lime-based FluxKazushige UMEZAWA, Hisashi MATSUNAGA, Ryoji ARIMA,  
Shigeaki TONOMURA, and Issei FURUGAKI

## Synopsis :

In order to estimate the improvement of dephosphorization and desulphurization of hot metal by adding lime-based flux, 100 t scale tests are conducted. Two kinds of stirring methods, mechanical stirring by impeller and that by injection, are adopted. Injection method is more practical than mechanical stirring method because of higher reaction efficiency. Dephosphorization ratio of about 85% and desulphurization ratio of about 60% can be achieved on a commercial scale by adding 15 kg/t of CaO, 3~4 kg/t of CaCl<sub>2</sub>+CaF<sub>2</sub> and a certain amount of oxygen source, oxygen gas and/or iron oxide. One of the most important techniques is fluid slag formation of high basicity and low FeO content. Dephosphorization reaction is strongly affected by several kinetic factors, for example, dissipation energy of bath  $\dot{\epsilon}$ . The relationship between  $\dot{\epsilon}$  and apparent rate constant of dephosphorization  $k'_p$  can be expressed as  $k'_p=0.14\dot{\epsilon}^{0.58}$ .

## 1. 結 言

二次にわたる石油危機により鉄鋼業は大幅なエネルギー節約に迫られ、省エネルギー型プロセスの開発ニーズが高まっている。さらに市場における高品質鋼材の需要に対応するため、より高純度な鋼の製造が指向されている。これらのニーズに従って溶銑予備処理法も従来の脱硫という単一目的から、しだいに脱珪や脱りんをも行う高度な予備処理技術へと移行しつつある。

著者らも現状の転炉精錬反応を、各成分別に最適な反応条件下で行わせるため、複数段に分割して効率化を進め、製鋼の一貫プロセスを通じてエネルギーミニマムを志向すると共に、高純度鋼の製造にも適したプロセスを開発してきた<sup>1)~3)</sup>。最適な分割方法は従来いくつか報告されているように<sup>4)5)</sup>、脱珪、脱りんと脱硫およびスラグレス脱炭の三分割である。

最近フラックスとしてソーダ灰を用いる同時脱りん、脱硫処理方式が提案されている<sup>5)</sup>。一方石灰系フラックスを用いた脱りん法もこれまで多く試みられているが<sup>6)7)</sup>、処理コスト、精錬限界ともに実用化までのレベル

に至っていない上に、脱りんと同時に脱硫を行わせることは不可能であつた。しかし最近になつて CaF<sub>2</sub> や CaCl<sub>2</sub> などの添加によつて、低温で高塩基度スラグを生成できれば脱りんと同時に脱硫も期待できる可能性が見出されている<sup>8)9)</sup>。石灰系フラックスが使用できれば、耐火物など既存の技術をベースとして低コストの高度予備処理技術を実用化できると考えられる。

本報告では分割精錬法の中心課題である溶銑予備処理工程のうち、石灰系フラックスによる脱りん、脱硫処理技術を開発するための実用化試験結果について述べ、反応挙動におよぼす要因を検討する。

## 2. 実 験 方 法

溶銑予備処理プロセスの開発はいくつかの基礎実験結果<sup>2)9)</sup> にもとづいて、100 t の溶銑を処理できる工業化試験を計画した。工業化試験装置は Fig. 1 に示すような2種類の攪拌方法、すなわちインペラーによる機械式攪拌およびインジェクション法を採用し比較検討した。

機械式攪拌法は通常のインペラーのまわりに酸素上吹きランスを有したものであり、操業形態としては初期に

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 9 日受付 (Received Mar. 9, 1983)

\* 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 (Hirohata Technical Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1 Fujicho Hirohata-ku Himeji 671-11)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)本社 工博 (Nippon Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 新日本製鉄(株)第三技術研究所 (R & D Laboratories-III, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>4</sup> 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp.)

フラックスと一部酸化鉄を投入し, 攪拌しながら残りの酸化鉄を連続的に投入し, 上吹きランスより必要に応じて酸素ガスを供給して処理する。

インジェクション法では溶銑中に浸漬したランスからフラックスと酸化鉄の混合物をアルゴンをキャリアガスとして吹き込み処理を行う。両方式とも処理時間は約 20 min である。

使用する溶銑は予備脱珪により  $[Si] \leq 0.15\%$  に処理され, 脱珪スラグ除滓後実験に供された。脱珪方法は Fig. 1-b) の装置を用い, 酸化鉄と酸素ガスを供給して温度のコントロールを行いながら, 目標  $[Si]$  濃度まで脱珪した。

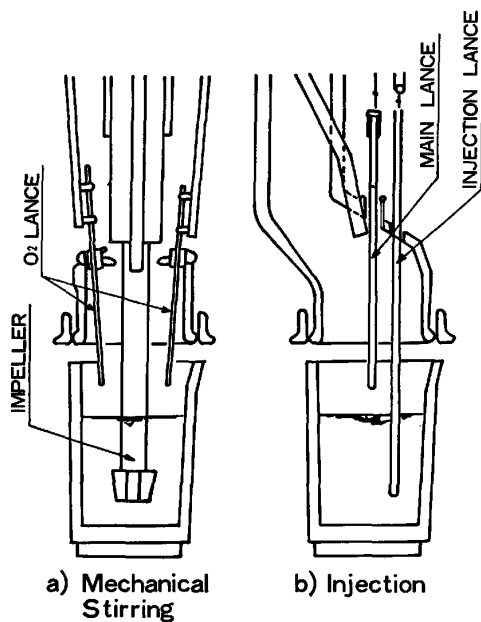


Fig. 1. Equipment of hot metal treatment.

### 3. 実験結果と検討

結果の総括を Table 1 に示す。機械式攪拌法とインジェクション法との操業条件の差は, 前者の場合上吹きランスより一部気体酸素を酸素源として浴面に供給したのに対して, 後者では原則的には気体酸素を使用しなかつたこと, およびフラックスの供給は機械式攪拌では初期一括投入であるが, インジェクション法では当然のことながら処理中連続的に供給されることの2点である。

結果的には気体酸素を使用した機械式攪拌法が処理後温度で約 30°C 高く, スラグ成分では全鉄分 (以下 T. Fe) 含有量は約 10% で, インジェクション法より高くなつた。

冶金反応の面では両方式ともに石灰使用量 13~14 kg/t で 85% 以上の脱りん率が得られたが, 脱硫率は

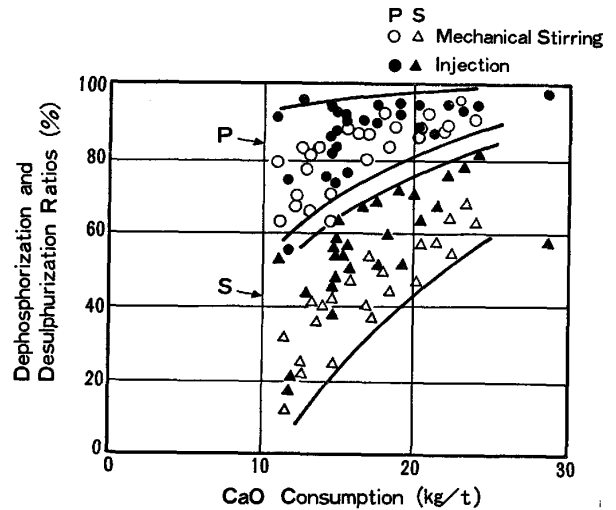


Fig. 2. Effect of CaO consumption on dephosphorization and desulfurization ratios.

Table 1. Conditions and results of 100 t scale test.

		Flux consumption (kg/t)					Composition before treatment (%)					Composition after treatment (%)					
		CaO	Iron ore	Sintered ore	CaCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	(Nm <sup>3</sup> /t) O <sub>2</sub>	C	Si	Mn	P	S	C	Si	Mn	P	S
Mechanical stirring	$\bar{X}$	12.7	28.3	—	1.7	2.3	2.42	4.50* <sup>1</sup>	0.107	0.154	0.115	0.029	4.09* <sup>1</sup>	tr	0.145	0.016	0.016
	$\sigma$	0.09	2.8	—	0.4	0.4	0.37	0.11	0.03	0.05	0.007	0.004	0.16	—	0.043	0.003	0.002
Injection	$\bar{X}$	13.8	—	28.0	1.5	1.8	0	4.52* <sup>2</sup>	0.083	0.174	0.109	0.024	4.13* <sup>2</sup>	tr	0.18	0.012	0.009
	$\sigma$	2.3	—	2.5	0.4	0.4	0	0.09	0.03	0.05	0.013	0.004	0.11	—	0.045	0.004	0.003

		Dephosphorization and Desulfurization ratios (%)		Temperature (°C)		Slag composition (%)					(mm)	(chs)
		Dephosphorization ratio	Desulfurization ratio	Before treatment	After treatment	T. Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	Treating time	Number of heats treated
Mechanical stirring	$\bar{X}$	86	45	1360	1293	10.9	44.0	16.2	8.8	2.7	20.9	658
	$\sigma$	—	—	14.9	12.0	2.2	4.5	2.1	0.9	—	2.8	—
Injection	$\bar{X}$	89	63	1368	1263	3.8	52.7	17.0	6.6	3.1	21.3	75
	$\sigma$	—	—	15.7	17.5	1.5	6.5	3.4	1.0	—	3.0	—

\*1) n=56 \*2) n=21

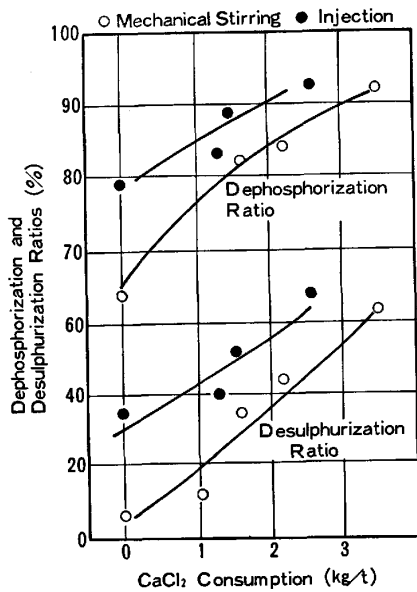


Fig. 3. Effect of  $\text{CaCl}_2$  consumption on dephosphorization and desulphurization ratios.

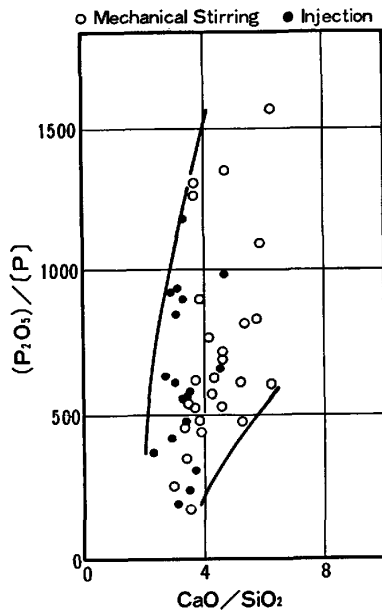


Fig. 4 Relationship between  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  and  $(\text{P}_2\text{O}_5)/[\text{P}]$ .

インジェクション法が 60% 以上で機械式攪拌法より優れていた。

3.1 脱りん, 脱硫反応におよぼす操作条件の影響

Fig. 2, Fig. 3 に脱りん, 脱硫率におよぼす  $\text{CaO}$  および  $\text{CaCl}_2$  原単位の影響を示す。前述したようにインジェクション法が脱りん, 特に脱硫に優れているが, いずれも  $\text{CaO}$  原単位の増加に従って脱りん, 脱硫率が高くなる。また Fig. 3 は  $\text{CaF}_2$  が 2 kg/t 一定使用のもとで, スラグ塩基度 3~4 のものについて脱りん脱硫率と  $\text{CaCl}_2$  原単位の関係を調べたものであるが,

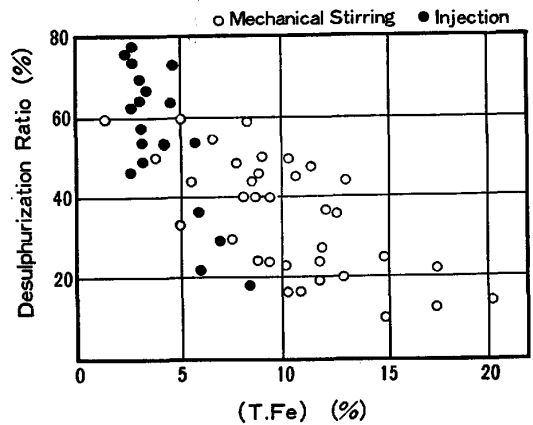


Fig. 5. Effect of (T.Fe) content on desulphurization ratio.

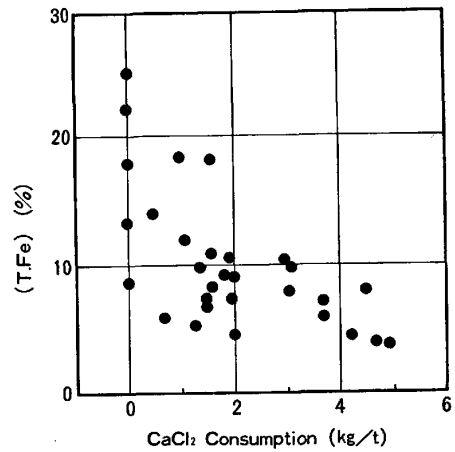


Fig. 6. Effect of  $\text{CaCl}_2$  consumption on (T.Fe) content of slag (Mechanical stirring).

$\text{CaCl}_2$  の添加は反応率向上の効果が大きいことがわかる。Fig. 4 はスラグ-メタル間のりんの分配係数と塩基度の関係を示すが, 塩基度の増加に従い急激に分配係数が大きくなることより, Fig. 2 に示した脱りん率と  $\text{CaO}$  原単位の関係は,  $\text{CaO}$  原単位が多いほどスラグ塩基度が高くなり脱りん率が向上するものと考えられる。脱硫率と  $\text{CaO}$  原単位の関係も塩基度で説明できる。

Fig. 5 に脱硫率とスラグ中の (T.Fe) 含有量の関係を示すが, (T.Fe) が低いほど脱硫率が高くなる。脱硫率が同一  $\text{CaO}$  原単位でもインジェクション法が機械式攪拌法にくらべて高くなるのは (T.Fe) 含有量の差に起因している。フラックス成分としての  $\text{CaCl}_2$  の添加は  $\text{CaF}_2$  などと同様に  $(\text{P}_2\text{O}_5)$  や  $(\text{FeO})$  の活量に影響するといわれている<sup>9)10)</sup>。Fig. 6 にスラグ中 (T.Fe) 含有量と  $\text{CaCl}_2$  原単位の考えを示すが,  $\text{CaCl}_2$  を添加すると (T.Fe) が減少している。この原因としては  $\text{CaCl}_2$  はスラグ中の  $(\text{FeO})$  の活量を増大させる結果 (T.Fe) が減少する。あるいはスラグの流動性を向上させ, スラグからメタルへの  $(\text{FeO})$  の供給を促進し, 同

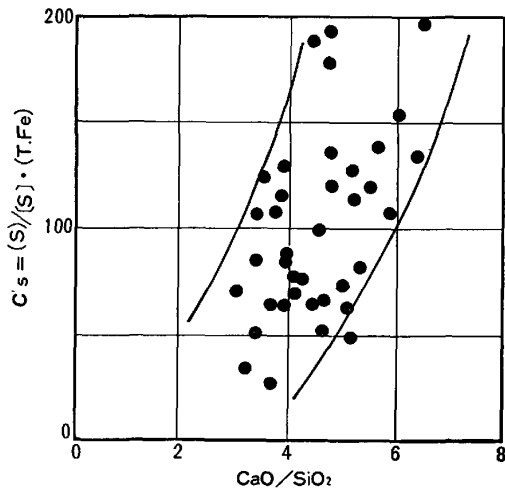


Fig. 7. Relationship between  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  and  $C'_s$  (Mechanical stirring).

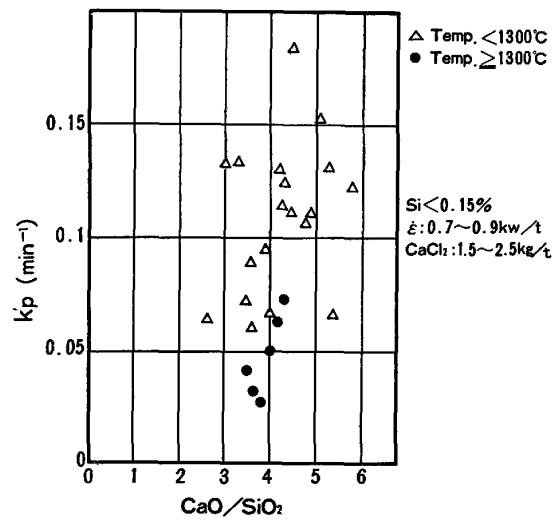


Fig. 9. Effect of slag basicity on apparent rate of dephosphorization (Mechanical stirring).

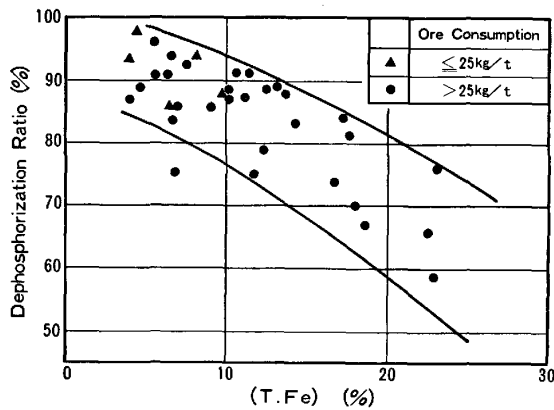


Fig. 8. Effect of (T.Fe) content on dephosphorization ratio (Mechanical stirring).

じ酸素供給速度でもよりスラグ中の (FeO) レベルが低下すると考えられる。

FINCHAM ら<sup>11)</sup>によりサルファイドキャパシティがつぎのように定義されている。

$$C_{SG} = (\%S^{2-}) \cdot P_{S_2}^{-1/2} \cdot P_{O_2}^{-1/2} \dots\dots\dots (1)$$

酸素分圧  $P_{O_2}$  は  $\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 = (\text{FeO})$  の平衡関係を仮定して (FeO) さらに簡単のため (T.Fe) で書き改め,  $P_{S_2}$  は  $1/2\text{S}_2 = [\text{S}]$  の平衡関係を仮定し [S] で置きかえることにより, サルファイドキャパシティに相当する指数として  $C'_{SG}$  を (2) 式のように定義する。

$$C'_{SG} = (\%S^{2-}) \cdot [\%S]^{-1} \cdot (\%T.Fe) \dots\dots\dots (2)$$

実験で得られた  $C'_{SG}$  をスラグ塩基度により整理すると Fig. 7 のようになる。このように脱硫反応は  $C'_{SG}$  のように定性的にはあるが平衡関係で整理できることから, 見掛け上平衡状態に達していると推定される。  $\text{CaCl}_2$  の効果を FeO の活量を増大させて (T.Fe) 含有量を低下させていると考え、 (T.Fe) のいかにかわらず  $a_{\text{FeO}}$  は一定となり,  $(S)/[S]$  は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  のみ

で整理できることになる。ところが Fig. 7 のように  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  と (T.Fe) の2つのパラメータで表されることから,  $\text{CaCl}_2$  の効果はスラグ流動性改善効果を第一と考えた方が妥当である。

Fig. 8 に脱りん率と処理後スラグ中 (T.Fe) の関係を示す。なおこの図は  $\text{CaCl}_2$  原単位を 0~3.5 kg/t まで変えたデータを含んでいる。

図のように従来の製鋼炉における脱りん挙動にくらべて (T.Fe) の脱りんにおよぼす影響は現象的には正反対のように見える。これは (T.Fe) 含有量のより低いインジェクション法が機械式攪拌法にくらべて脱りん率が高い。あるいは  $\text{CaCl}_2$  の添加によりスラグの (T.Fe) が低下するにもかかわらず脱りん率が改善されることに対応している。これらの現象から速度論的要因が脱りん率に関連していることが予想され、次節で検討する。

### 3.2 脱りん反応速度におよぼす要因の検討

これまでにも報告されているように<sup>12)</sup>, 脱りん反応は見掛けの一次反応で取り扱え、初期の反応速度式は (3) 式のように表される。

$$\frac{d[P]}{dt} = k_p' [P] \dots\dots\dots (3)$$

$k_p'$  は見掛けの速度定数であり、各実験ヒートの脱りん挙動より  $k_p'$  を求め以下で検討する。

Fig. 9 は  $k_p'$  とスラグ塩基度の関係、Fig. 10 は  $k_p'$  と送酸速度  $V_{O_2}$  の関係、Fig. 11 は  $k_p'$  と攪拌エネルギー密度  $\dot{\epsilon}$  との関係を示すが、 $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ ,  $V_{O_2}$ ,  $\dot{\epsilon}$  が大きいほど  $k_p'$  も大きくなる。ここで  $\dot{\epsilon}$  はインペラーの回転動力としてモーターの負荷動力を実測することにより求めた値である。Fig. 12 は  $k_p'$  と処理後温度の関係を示したものであるが、処理時の温度が低い

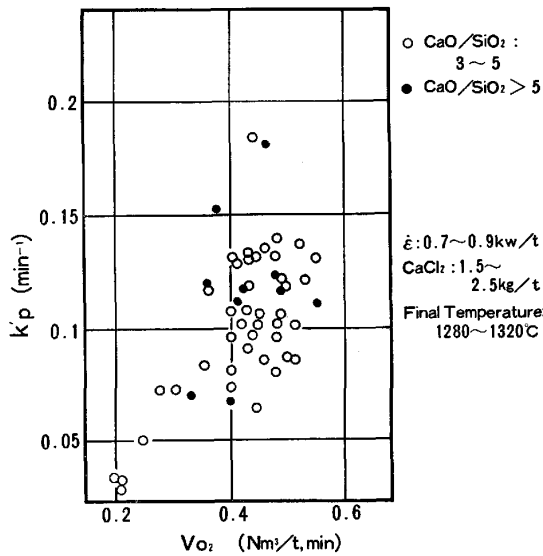


Fig. 10. Effect of oxygen feed rate on apparent rate of dephosphorization (Mechanical stirring).

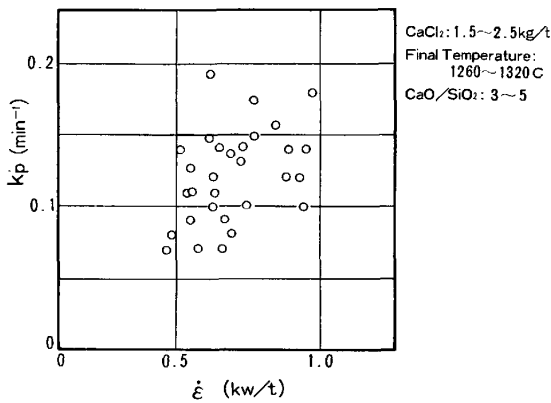


Fig. 11. Effect of dissipation energy of bath on apparent rate of dephosphorization (Mechanical stirring).

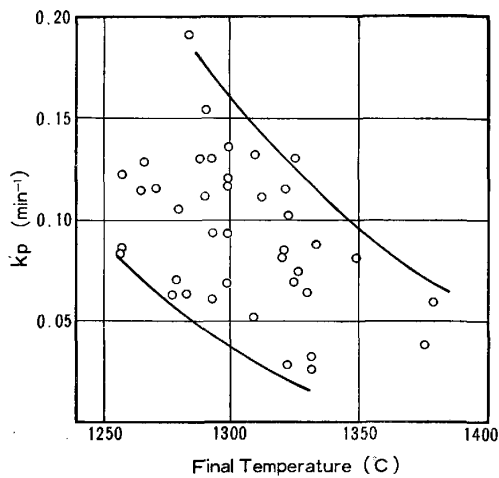


Fig. 12. Relationship between final temperature and apparent rate of dephosphorization (Mechanical stirring).

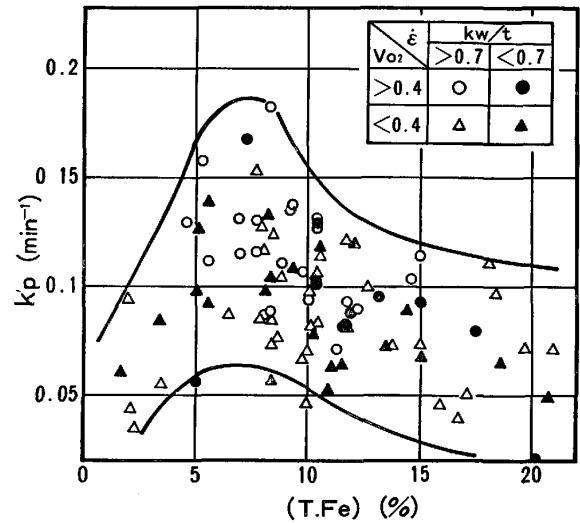
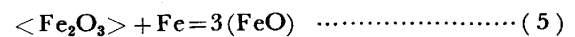
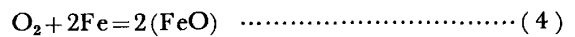


Fig. 13. Effect of (T.Fe) content of final slag to apparent rate constant of dephosphorization (Mechanical stirring).

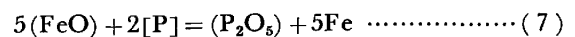
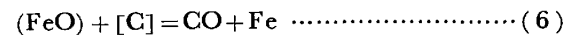
方が脱りん速度が大きいと考えられる。Fig. 13は  $k'_p$  と処理後スラグ中 (T.Fe) の関係を示したものであり、(T.Fe) が極端に低いものや、逆に高すぎる場合は脱りん速度が小さく、機械式攪拌法では (T.Fe) は 5~10% にコントロールすることが望ましい。一方インジェクション法では好ましい (T.Fe) の範囲は 3~7% と若干低く、攪拌方式により多少異なるようである。

(T.Fe) と  $k'_p$  の関係は定性的には以下のように考えることができる。

スラグ中の (FeO) は次のような形で供給される。



またこの (FeO) は次の反応により消費される。



(T.Fe) が低く脱りん不良のケースは、(4)、(5)式の (FeO) 供給速度が小さい、あるいは(6)式の (FeO) の消費速度の大きい場合であり、(7)式の脱りん反応が妨害される上に、CaO の滓化促進剤でもある (FeO) の減少によりスラグが固化し、物理的に反応進行が遅くなるものと考えられる。

一方 (T.Fe) の上昇による脱りん速度の低下は主としてスラグフォーミングによる反応の遅延と考えられる。これは(4)、(5)式による (FeO) 供給過多あるいは攪拌不良による(6)、(7)式反応の遅延によりスラグ中に (FeO) が蓄積され、脱炭反応を誘発してスラグフォーミングを起こすケースである。

以上のように反応速度に対してスラグ-メタル間の物理現象が影響してくるため、攪拌方式あるいは容器形状

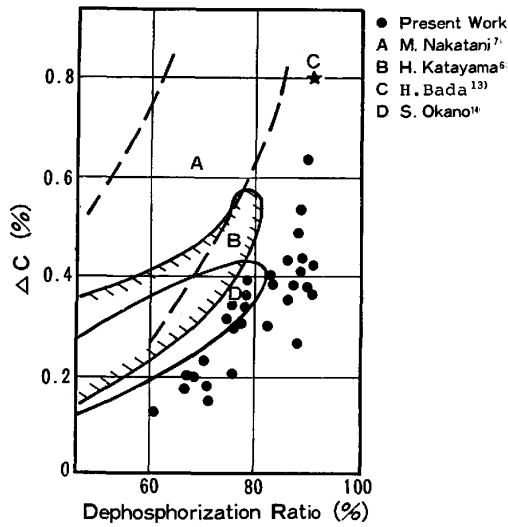


Fig. 14. Relationship between amount of decarburization and dephosphorization ratio.

により好ましい (T.Fe) の範囲が多少異なるが, 酸素源の供給, 攪拌条件, スラグ物性の3つをコントロールして, 適正 (T.Fe) レベルを維持することが脱りん反応にとって重要であることがわかった。

3.1 で述べた脱りん率と操業条件の関係はほとんど反応速度に関わる要因と重複している。これは溶銑における脱りん反応の平衡状態は系全体では一種の移動平衡のもとにあると考えられ, 脱炭反応に優先して脱りん反応速度を向上させることが, 処理後のりん含有量を低くするために重要であるといえる。ちなみに Fig. 14 に脱炭量と得られた脱りん率の関係を文献値と対比して示す。これまでに述べた脱りん条件の改善により, 他の例にくらべ  $\Delta[C]$  は小さくなっており,  $\Delta[C]=0.3\%$  で約 80% の脱りん率を得ることができた。

#### 4. 考 察

##### 4.1 攪拌強度と脱りん反応速度について

著者らはこれまでに小型の機械式攪拌取鍋を用いて 0.5 t 規模の溶銑脱りん実験を行い, 攪拌エネルギーと見掛けの脱りん速度の関係を調査した<sup>2)</sup>。Fig. 15 は  $k'_p$  と  $\dot{\epsilon}$  の関係であり, 0.5 t および今回の 100 t の結果を併記した。

図のように 100 t のデータは従来の 0.5 t の小型実験結果とほぼ同一線上で整理でき, 実験スケールの影響は小さいように見受けられる。

(3) 式の反応速度式は反応界面積を  $A'$ , メタル体積を  $V_M$ , 物質移動係数を  $k_p$  とすれば(8)式のように書ける。

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_p [P] = \frac{A'}{V_M} k_p [P] \quad \dots\dots\dots (8)$$

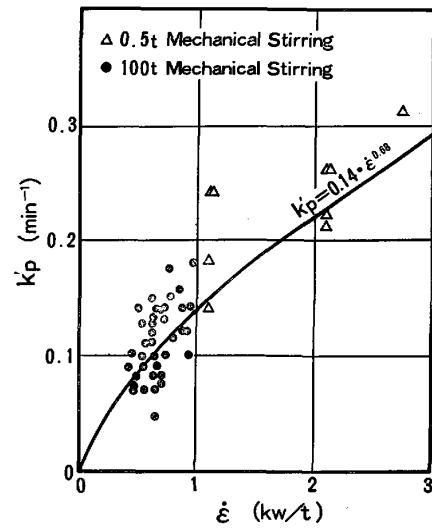


Fig. 15. Effect of dissipation energy of bath on apparent rate of dephosphorization.

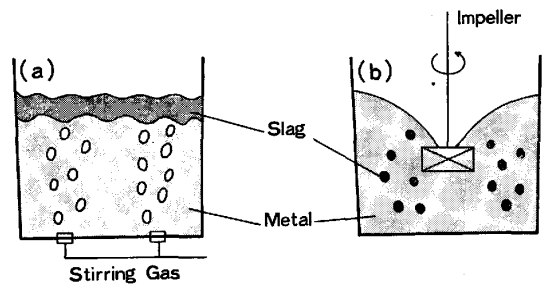


Fig. 16. Schematic models of slag-metals reaction.

Fig. 16 の反応形態のモデルのうち, (a) のようなスラグとメタルが2液接触している場合は, 取鍋断面積を  $A$  とすると  $A' = \alpha A$  と書け,  $\alpha$  は攪拌強度に関連する因子となる。しかしこの場合速度定数である  $k'_p$  は  $A/V_M$ , すなわち浴深に関係し実験スケールの影響を受ける。一方 Fig. 16 (b) のようにメタル中にスラグが完全に分散されているような反応形態の場合, 反応界面積  $A'$  は次のように表される。すなわちまき込まれたスラグ粒子の半径を  $r_n$  とすると, その体積  $v_n$ , 表面積  $a_n$ , は(9), (10)式になる。

$$v_n = 4/3\pi r_n^3 \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$a_n = 4\pi r_n^2 = 4.84 v_n^{2/3} \quad \dots\dots\dots (10)$$

これより  $A'$  は(11)式のようになる。

$$A' = 4.84 \sum v_n^{2/3} = 4.84 n \bar{v}_s^{2/3} = 4.84 V_s / \bar{v}_s \cdot \bar{v}_s^{2/3} = 4.84 \bar{v}_s^{-1/3} \cdot V_s \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで  $n$  はスラグ粒の総数,  $\bar{v}_s$  はスラグ粒の平均体積,  $V_s$  はスラグの全体積である。これより  $k'_p$  は(12)式のように書き表せ, スラグ粒の大きさが変わらないとすれば,  $k'_p$  は浴深等の実験スケールの影響を受けないこと

になる。

$$k'_p = 4.84 \bar{v}_S^{-1/3} \cdot V_s / V_M \cdot k_p \dots\dots\dots (12)$$

本実験のようなインペラーによる機械式攪拌では、インペラー浸漬深さ、回転数はメタル中にスラグが巻き込まれる条件で操業されるため、反応は理想的な分散系に近い状態で進行すると考えられる。それゆえ反応速度は実験スケールの大きさに関係なく Fig. 15 のように整理できる。

攪拌浴においては攪拌効果は、反応界面積と物質移動の双方に関係してくる。\$k'\_p\$ を反応界面積に関わる項 \$k\_A\$ と、物質移動に関わる項 \$k\_L\$ にわけて考えると、\$k'\_p\$ は(13)式のように書ける。

$$k'_p = k_A \cdot k_L \dots\dots\dots (13)$$

P. H. CALDERBANK<sup>15)</sup> はインペラー攪拌による水溶液中へのガス吸収実験を行い、気-液界面積と攪拌動力の関係を検討している。これによると界面積は単位体積当たりの攪拌動力 \$P/V\$ の 0.4 乗に比例するので、\$k\_A\$ と \$\dot{\epsilon}\$ の関係は(14)式のように表せる。

$$k_A \propto (P/V)^{0.4} \propto \dot{\epsilon}^{0.4} \dots\dots\dots (14)$$

また彼らはこの研究を発展させ、物質移動係数と攪拌動力の関係を求めた<sup>16)</sup>。これによると \$k\_L\$ と \$\dot{\epsilon}\$ の関係は(15)式のようになる。

$$k_L \propto (P/V)^{0.25} \propto \dot{\epsilon}^{0.25} \dots\dots\dots (15)$$

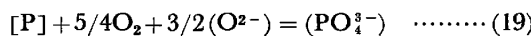
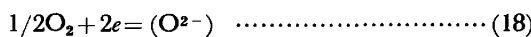
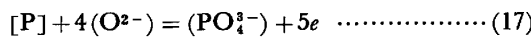
(14), (15)式より

$$k'_p = k_A \cdot k_L \propto \dot{\epsilon}^{0.65} \dots\dots\dots (16)$$

Fig. 15 に示したように得られた \$k'\_p\$ と \$\dot{\epsilon}\$ の関係は \$k'\_p \propto \dot{\epsilon}^{0.68}\$ であり、CALOERBANK らの結果とよく一致しており、\$k'\_p\$ と \$\dot{\epsilon}\$ の関係の目安として利用できる。

#### 4.2 脱りん反応の速度論的検討

脱りん反応を電気化学反応の形で表すと(17)、(18)式のようになるが、大谷、徳田ら<sup>8)</sup> は界面酸素分圧 \$P\_{O\_2}\$ を用いて(19)式のように記述している。



いま脱りん反応はスラグ-メタル界面で平衡状態にあり、物質移動律速で反応が進行していると仮定し、二重境界膜説により反応速度を記述すると(20)式のようになる。

$$-\frac{d[P]}{dt} = \frac{A'}{V} k_p \left\{ [P] - \frac{(PO_4^{3-})}{L_p} \right\} \dots\dots\dots (20)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^{(m)}} + \frac{M_{PO_4^{3-}}}{M_p} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_s} \cdot \frac{1}{k_p^{(s)}} \cdot \frac{1}{L_p} \dots\dots\dots (21)$$

\$k\_p^{(m)}\$、\$k\_p^{(s)}\$ はそれぞれメタルおよびスラグ中の物質移動係数であるが、反応がメタル側物質移動律速の場合 \$k\_p =

\$k\_p^{(m)}\$ であり、スラグ側が律速の場合は(22)式のようになる。

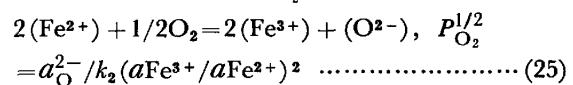
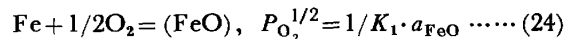
$$k_p = \frac{M_p}{M_{PO_4^{3-}}} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_m} \cdot k_p^{(s)} \cdot L_p \dots\dots\dots (22)$$

3.2 で示した結果によれば \$k'\_p\$ は塩基度、送酸速度、攪拌強度や温度の影響を受け、CaCl<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub> の添加量などとも関連しており、(23)式のような関数で表せる。

$$k'_p = f(\dot{\epsilon}, V_{O_2}, CaO/SiO_2, T, \eta) \dots\dots\dots (23)$$

\$\eta\$ は粘性係数、\$T\$ は温度である。

スラグの酸素ポテンシャルは(24)あるいは(25)式の反応平衡で表されると考えられる。



\$K\_1\$、\$K\_2\$ はおのおのの反応の平衡定数である。送酸速度 \$V\_{O\_2}\$ は酸化鉄あるいは酸素ガスで供給された全酸素供給速度を気体換算した値であるが、本実験のように鉄鉱石や焼結鉱を主体に使用するような場合には、スラグへは \$(Fe^{3+})\$ が多量に供給されるため \$P\_{O\_2}\$ は(25)式で決まっていると推定される。これから \$V\_{O\_2}\$ が増加するとスラグ中の \$Fe^{3+}/Fe^{2+}\$ の比が大きくなり、酸素ポテンシャルが上昇すると考えられる。

(19)式の脱りん反応の平衡定数を \$K\_p\$ とすると、平衡分配係数 \$L\_p = (P)/[P]\$ は(26)式で表せる。

$$L_p = K_p / 3.06 \cdot f_p / f_{PO_4^{3-}} \cdot P_{O_2}^{-5/4} \cdot a_{O^{2-}}^{-3/2} \dots\dots\dots (26)$$

これまでの検討結果より(23)式の因子のうち、\$V\_{O\_2}\$、CaO/SiO<sub>2</sub>、\$T\$ は \$L\_p\$ に関連するものであり、\$\dot{\epsilon}\$、\$\eta\$ は物質移動に関連する因子である。これらは定性的には(22)式と(23)式の類似性を示唆するものであり、脱りん反応の律速過程をスラグ側の物質移動と考えることにより、操業結果を矛盾なく説明することができる。脱りん反応をスラグ側境界層の物質移動律速とする考え方は、川合ら<sup>17)</sup>を始め多くの支持を受けており、井上ら<sup>8)</sup> も最近類似スラグ系で検討し、\$L\_p < 10000\$ の範囲ではスラグ側物質移動律速と考えている。

なお処理温度の効果については、温度が低いほど脱りん平衡に有利となり \$L\_p\$ を大きくするのみならず、脱りんと競合反応である脱炭反応が抑制されるため、脱りん反応に対し相乗効果があると考えられる。Fig. 12 の \$k'\_p\$ と温度の関係はこの相乗効果が表れている。

### 5. 結 論

100 t 規模の溶銑脱りん、脱硫プロセスの開発試験を行い、以下のような結果を得、予備脱珪およびスラグレス脱炭との組み合わせにより、合理的なプロセスが成立

する見通しを得た。

(1) インジェクション法が機械式攪拌法にくらべて (T.Fe) が低くコントロールでき反応効率がよく, 予備処理方式としては実用的である。インジェクション法の場合  $\text{CaO} : 15 \text{ kg/t}$ ,  $\text{CaCl}_2 + \text{CaF}_2 : 3 \sim 4 \text{ kg/t}$  により, 85% 以上の脱りん率, 60% 以上の脱硫率が得られる。

(2) 脱りん, 脱硫を同時に効果的に進めるためには, 高塩基度のスラグの形成と適正 (T.Fe) レベルの維持がもつとも重要である。

(3) 処理中の脱炭量は 0.3% 程度に抑えられる。

(4) 初期の脱りん反応はスラグ側の物質移動が律速していると考えられ, 反応速度は温度, スラグ塩基度, 送酸速度, 攪拌強度およびスラグ流動性改善剤としてのフラックス添加量に影響を受ける。

(5) 機械的攪拌強度  $\dot{\epsilon}$  と見掛けの脱りん反応速度  $k'_p$  の間には  $k'_p \propto \dot{\epsilon}^{0.68}$  の関係がある。

#### 文 献

- 1) 山広実留, 高島 靖, 松永 久, 有馬良士, 梅沢一誠, 殿村重彰: 鉄と鋼, 67 (1981), S 181
- 2) 梅沢一誠, 二杉憲造, 有馬良士, 松永 久: 鉄と鋼, 67 (1981), S 182
- 3) 古垣一成, 高島 靖, 松永 久, 南 昭喜, 梅沢一誠, 中村康久: 鉄と鋼, 68 (1982), S 15
- 4) 伊藤幸良, 岡島忠治, 河内雄二, 越田明良: 鉄と鋼, 62 (1976), S 76
- 5) 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), A 141  
丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 66 (1980), A 145  
山本里見, 石川英毅, 松尾輝夫, 梶岡博幸: 鉄と鋼: 66 (1980), A 149
- 6) 片山裕之, 稲富 実, 梶岡博幸, 山本里見, 田中英男: 鉄と鋼, 62 (1976), A 17
- 7) 中谷元彦, 川見 明, 池田隆果, 松尾 享: 鉄と鋼, 64 (1978), A 33
- 8) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 210
- 9) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, 67 (1961), p. 2138
- 10) G. J. W. KOR: Metall. Trans. 8B (1977), p. 107
- 11) G. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., A223 (1954), p. 40
- 12) 例えば 川合保治, 中島英俊: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1940
- 13) 馬田 一, 森下 仁, 数土文夫, 今井卓雄, 三枝誠, 中西恭二: 鉄と鋼, 66 (1980), S 730
- 14) 岡野 忍, 小沢三千晴, 野崎 努, 江見俊彦: 日本金属学会シンポジウム予稿, ソーダ系, ライム系フラックスの物性と精錬作用 (1981. 11. 25)
- 15) P. H. CALDERBANK: Trans. Inst. Chem. Eng., 36 (1958), p. 443
- 16) P. H. CALDERBANK and M. B. MOO-YOUNG: Chem. Eng. Sci., 16 (1961), p. 39
- 17) 土居定雄, 森 克己, 川合保治: 鉄と鋼, 60 (1974), S 424