

## 技術報告

石灰系フラックスと酸化鉄による低珪素溶銑の  
インジェクション脱りん

佐々木清和\*・中島啓之\*・奥村治彦\*・山田容三\*  
後藤裕規\*・住田守弘\*・辻野良二\*<sup>2</sup>

## Investigation of Dephosphorization Reaction by Injecting Lime-based Fluxes and Iron Oxides into Hot Metal in Torpedo Ladle

Kiyokazu SASAKI, Hiroyuki NAKASHIMA, Haruhiko OKUMURA, Yozo YAMADA,  
Hiroyuki GOTO, Morihiro SUMIDA, and Ryoji TSUJINO

## Synopsis :

Dephosphorization by injecting lime-based fluxes and iron oxides into hot metal has been investigated extensively including water model test. The followings have been obtained through thermodynamic, kinetic and fluid dynamic studies.

(1) The dephosphorization behavior can be divided consistently in terms of consumption of dephosphorization reagent or oxygen supplied into three stages which are controlled by silicon content in metal, basicity of slag and so forth. The three stages are characterized as stagnant stage, proceeding stage and retarding stage in dephosphorization.

(2) The equation of dephosphorization reaction between molten iron and slag at temperatures of 1 200 to 1 400°C can be expressed by the conventional method available in LD process on the basis of stoichiometric reaction equation.

(3) A dynamic model considering both transitory reaction and permanent reaction is proposed to explain the dephosphorization behavior to quite a good agreement with experimental data based on mass-balance during oxidizing process. This has made it clear that the three stages are controlled by rate-determining factors such as basicity, silicon content, consumption of oxygen and phosphorus distribution ratio between slag and metal.

## 1. 緒 言

高純度鋼の製造およびスラグミニマム化の観点から、最も重要な工程の一つである溶銑脱りんについては、近年基礎から応用まで研究が活発になつてきている<sup>1)</sup>。しかしながら量産精錬プロセスにおける経時的な脱りん挙動を熱力学的に検討し、さらにそれをベースとして脱りん反応を制御因子を用いて動的に取り扱う試みはあまりなされていない。

この報告の目的は、トーピードカー内の低珪素溶銑に石灰系フラックスと酸化鉄を吹き込むことによる脱りん工程において、経時的サンプリングにより得られたスラグメタル成分推移データを中心に、上記の視点から実施した溶銑脱りんの解析結果を紹介することである。

## 2. 試 験 方 法

2.1 君津製鉄所の溶銑脱りん工程<sup>2)</sup>

当所の溶銑処理は、高炉鉄床脱珪とトーピードカー脱

りんとで構成されている。脱りん処理用溶銑には、溶融状態でリサイクルされた脱りんスラグと酸化鉄を主成分とする脱珪剤で脱珪した後、スラグの一部を除去したものが供される。脱りん処理は、特定の比率で混合された FeO, CaO, CaF<sub>2</sub> および CaCl<sub>2</sub><sup>3)4)</sup> を、処理中は一定の速度で窒素ガスとともに浸漬ランスにより吹き込むことで行う。脱りん用溶銑の成分、温度および処理条件を Table 1 に示す。

## 2.2 試験方法

脱りん剤の吹き込み速度と待ち時間が、脱りん挙動に与える影響を調べるため、脱りん剤吹き込み速度を、0.5~1.0 kg/min·t-p(パターン B) と 1.5~2.5 kg/min·t-p(パターン A, S) とに変化させた (Table 1)。さらに脱りん挙動を推定するため経時的にサンプリングし、スラグとメタルの成分推移を調査した。スラグの一部は、鉍物組織調査のため、EPMA 測定と X 線回折に供した。なおサンプリングは、吹き込みを中断して 1~2 min 後に行う。

昭和 58 年 4 月 18 日受付 (Received Apr. 18, 1983)

\* 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)君津技術研究部 (Kimitsu Technical Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

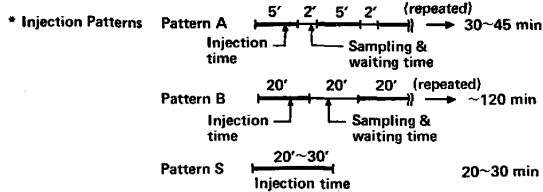
Table 1. Samples and main conditions chosen for our experiments.

1. The range of chemical compositions and temperatures of molten iron (wt %) (°C)

C	Si	Mn	P	S	Temp.
4.6~4.9	0.10~0.35	0.20~0.30	0.075~0.160	0.020~0.050	1,305~1,395

2. Experimental conditions

Heat size	290 t/torpedo
Injection lance	Refractory coated lance
Carrier gas	N <sub>2</sub> (4~8 Nm <sup>3</sup> /min)
Flux	Mill scale, CaO, CaF <sub>2</sub> and CaCl <sub>2</sub> (55%) (35%) (5%) (2~5%)
Flux size	-1.0 mm
Flux injection rate	200~600 kg/min (0.5~2.5 kg/min·(t·p))
Injection time (including sampling & waiting time)	20~120 min*



### 3. 試験結果

#### 3.1 りんを中心とした各元素の挙動

##### 3.1.1 りんの挙動—3つのステージ

脱りん挙動は、残留スラグを含む溶銑の初期条件および吹き込み速度等の処理条件が異なっても、脱りん剤原単位あるいは供給酸素原単位という示強変数で類型化できる。すなわち、 $\Delta[P]/\Delta$ 脱りん剤原単位は初期条件に応じて固有の曲線を描くが、 $[P] \approx 0.040\%$ の領域になると共通の傾きを持ち始める。この様子をパターンAの場合について Fig. 1 に示す。横軸は類型化を明確にするため  $[P] \approx 0.040\%$  に対応する脱りん剤原単位を原点にとり時間の正負に合わせて符号がつけてある。極低りん域 ( $[P] < 100$  ppm) のデータ数が豊富なパターンBの場合でも全く同じ挙動をすることが確認された。この類型は次の3つの領域に分割できる。—以下の説明に用いるグラフには CaCl<sub>2</sub> 添加<sup>3)~5)</sup>のないテストの結果も参考として併記してあるがこの場合には脱りん、脱硫、脱珪の諸反応の制御性、再現性が劣り類型化はやや不鮮明である。なお、グラフ中の\*印はその時点で CaCl<sub>2</sub> が添加されたことを示す。

1) ステージ I :  $[P]$  に目立つた変化のない範囲を経て脱りんが開始する領域。Fig. 2 に示すように、まず  $[Si]$  が供給酸素の 50~70% を消費し、ほぼ一定の  $\Delta[Si]/\Delta W_o$  ( $0.04\%/W_o$ ,  $W_o$ : 酸素原単位; kg/t-P) で酸化される。次に  $[Si]$  が 0.10~0.15% に到ると  $\Delta[Si]/\Delta W_o$  が減少し始め Fig. 3(b) に示すように脱りんが開

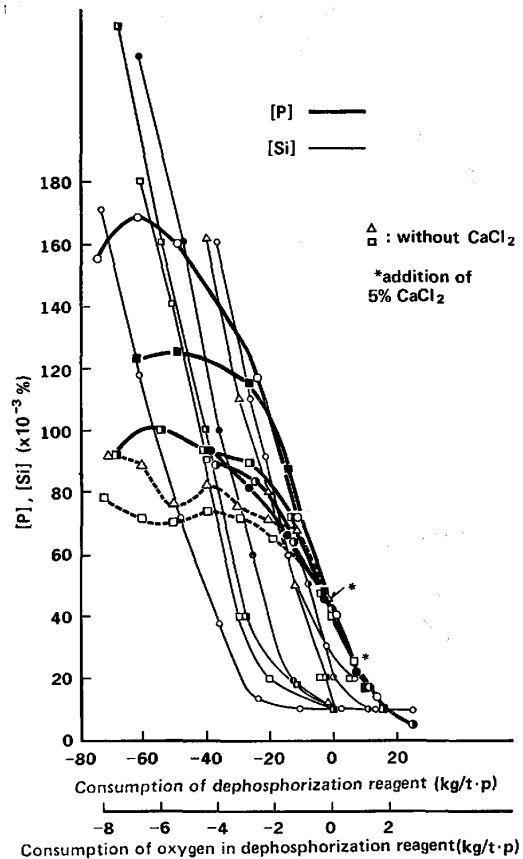


Fig. 1. Variation of  $[P]$  and  $[Si]$  with consumption of dephosphorization reagent or supplied oxygen (Starting point is set at  $[P] = 0.04\%$ ).

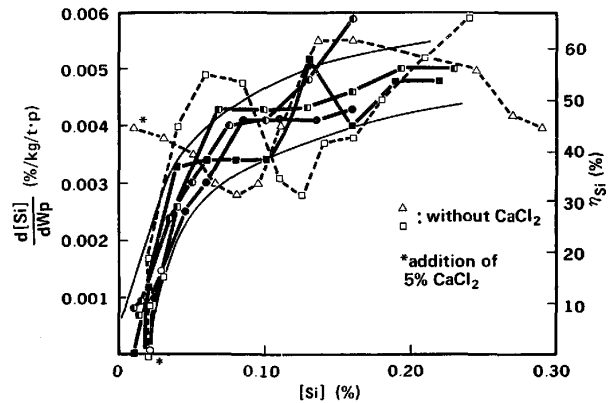
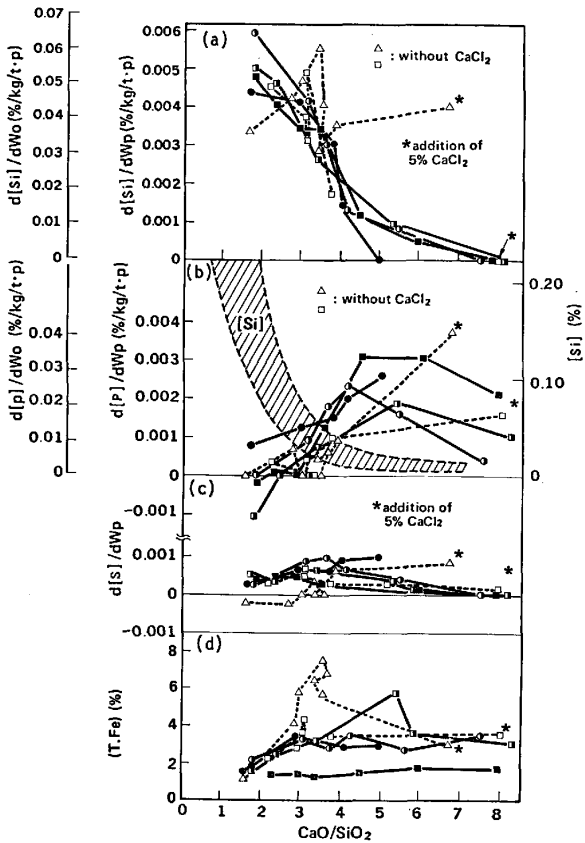


Fig. 2. Variation of desiliconization rate  $d[Si]/dW_p$  and oxygen desiliconization efficiency  $\eta_{Si}$  with  $[Si]$ . ( $W_p$ : Consumption of dephosphorization reagent)

始する。この領域のスラグ塩基度は 1.8 から 3.0 である。

2) ステージ II :  $\Delta[P]/\Delta W_o$  が高勾配域に収束していく領域。Fig. 3(a) (b) に示すように  $[Si]$  が 0.02~0.03% で  $\Delta[Si]/\Delta W_o$  と  $\Delta[P]/\Delta W_o$  が逆転し (塩基度は 3~4,  $\Delta[P]/\Delta W_o$  は 0.01~0.02%/kg(t·p),



( $W_p$ : Consumption of dephosphorization reagent  
 $W_o$ : Consumption of oxygen in dephosphorization reagent)  
 Fig. 3. Dependence of (a) desilicization rate  $d[Si]/dW_p$  or  $d[Si]/dW_o$ , (b) dephosphorization rate  $d[P]/dW_p$  or  $d[P]/dW_o$  and  $[Si]$ , (c) desulfurization rate  $d[S]/dW_p$ , and (d) (T.Fe) on slag basicity.

$\Delta[P]/\Delta W_o$  は緩やかに上昇し最高点にいたる (塩基度 4~6,  $[P] \sim 0.040\%$ ,  $\Delta[P]/\Delta W_o \sim 0.03\%/kg(t-p)$ ).

3) ステージⅢ: 脱りんが鈍る領域。低りん領域 ( $[P] < 0.02 \sim 0.04\%$ )、高塩基度領域 (塩基度 6~8) で、 $\Delta P/\Delta W_o$  が次第に減少する。

3.1.2 脱硫挙動

脱りんとともに脱硫も進行することが当溶銑処理の特徴である。 $\Delta[S]/\Delta$ 脱りん剤原単位を塩基度の関数として Fig. 3(c)に示す。また Fig. 3(d)に示すように、このときスラグ中 T.Feは 1.5~4.0% の範囲 ( $CaCl_2$  添加のある場合) でほぼ一定に推移する。脱硫は溶銑脱りん時に維持されるこの低酸素ポテンシャル領域では塩基度のみ支配され、塩基度 2 以下の領域では、脱りんよりも先行する。

$[Si]$ ,  $[P]$ ,  $[S]$  の挙動の典型的な例を脱りん剤原単位の関数として Fig. 4 に示すが、脱りんの3つのステージが顕著に出ている。 $[S]$  も  $[P]$  と同様の台形パターンを示す。 $[Si]$  については初期  $[Si]$  が 0.15~

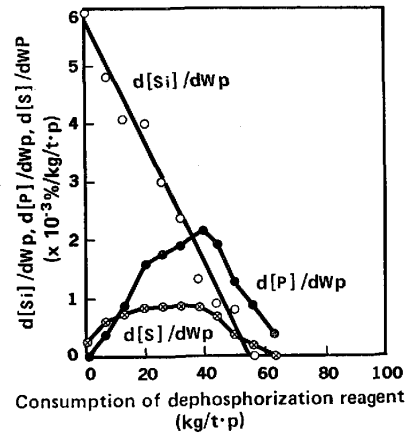


Fig. 4. Variation of  $d[Si]$  rate  $d[Si]/dW_p$ ,  $d[P]$  rate  $d[P]/dW_p$  and  $d[S]$  rate  $d[S]/dW_p$  with consumption of dephosphorization reagent (Typical case).

0.20% 以上の場合はその領域で  $d[Si]/dW_p$  はほぼ一定になる。

3.1.3 [C] の挙動

酸素バランス、脱りん反応式を解析するうえで、 $[C]$  の挙動は重要であるが、当溶銑処理ではインジェクション後の  $[C]$  の値は SCHENCK の式から推定される飽和  $[C]$  値にはほぼ等しく実質的に脱  $[C]$  は起こっていない。

3.2 りんを中心としたスラグ鉱物相調査

ステージⅠの後半からステージⅢにいたるまでりん濃縮相は存在し Apatite と同定された。 $(2CaO \cdot SiO_2)_m (3CaO \cdot P_2O_5)_n$  と同定されるりん希薄相も同時に存在するが、りんの大部分は Apatite に含有される。Photo. 1 にステージⅢの初期のスラグ相調査結果を示す。Fig. 5 に  $P_2O_5$  分析値と free CaO および  $2CaO \cdot SiO_2$  を除いた CaO 分析値の関係を示すがステージⅡからステージⅢにかけて、その勾配が、 $3CaO \cdot P_2O_5$  の化学量論線とほぼ平行になつており、化学分析からも Apatite の生

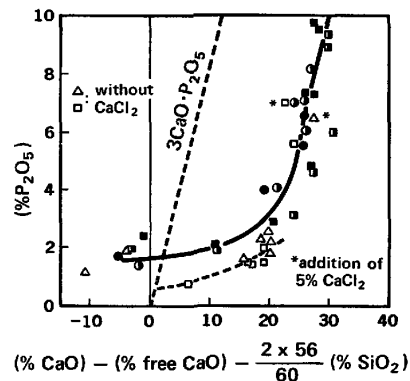
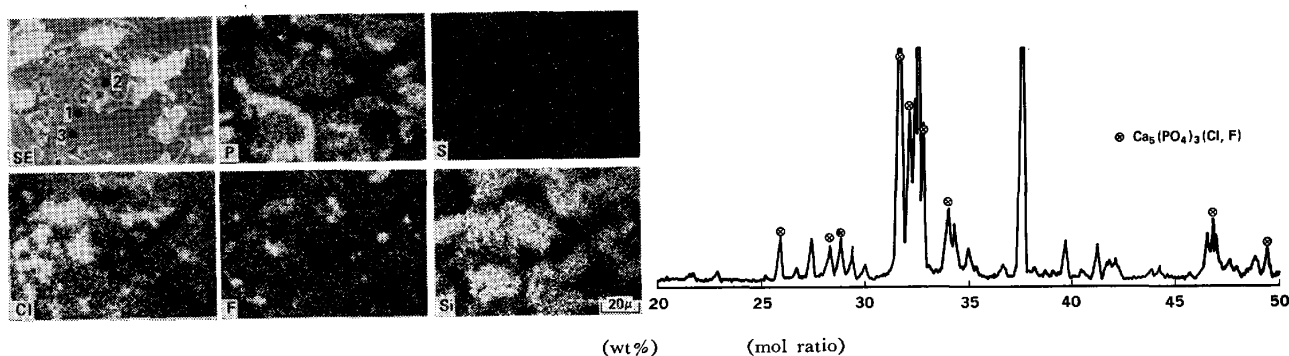


Fig. 5. Relationship between (CaO), suppressed free CaO and the part consumed for  $2CaO \cdot SiO_2$  formation, and  $(\%P_2O_5)$ .



	(wt%)						(mol ratio)		Mineral
	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	F	Cl	Ca : P : Si : F+Cl		
(1)	51.0	3.2	31.7	0.17	2.0	2.3	5.4 : 2.6 : 0.3 : 1		9CaO·3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·Ca (Cl, F) <sub>2</sub>
(2)	57.6	18.4	12.6	0.37	2.2	2.3	5.6 : 1.0 : 1.7 : 1		(2CaO·SiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> 3CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
(3)	62.4	27.3	6.2	0.23	0.5	2.1	13.4 : 1.0 : 5.5 : 1		(2CaO·SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> 3CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Photo. 1. EPMA images and analyses and X-ray powder diffraction line of dephosphorization slags (first half of stage III).

成が示唆される。なお横軸に 20% 程度のずれがあるのは、一部 3CaO·SiO<sub>2</sub> 等が存在するためと考えられる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 この脱りん系の特徴

この系の温度降下は、2.5 kg/min·t-P の脱りん剤吹き込み速度でインジェクションを行う時は、4°C/min 程度であり、インジェクションを行わない時は、0.3°C/min 程度である。この系の物質の出入りは、インジェクションを行わない時は、脱 [C] 反応が不活発なため (3.1.3) 小さい。

以下の解析に用いられる成分推移データが、近似的に閉鎖系であると考えられるスラグ・メタル系から得られたとした時、りんについては、そのときのスラグメタル成分系で最も安定な状態に分配されていると考えることは次の理由から妥当である。すなわち脱りん剤の吹き込み速度あるいはインジェクション中断後の待ち時間を変化させても、脱りん挙動が脱りん剤原単位で統一的に整理できたこと、脱りん処理から約 1~2 h 後の転炉装入前 [P] 値に変化がないことなどによる。さらにトーピードカー内溶銑の粉体インジェクション中の均一混合時間は著者ら<sup>6)</sup> の 1/6 トーピードカー水モデルテストによると

$$\tau_{g+m} = 460(\dot{\epsilon}_g + 12.8\dot{\epsilon}_m)^{-0.46}$$

ここに  $\tau_{g+m}$  : 粉体吹き込みの場合の均一混合時間

$\dot{\epsilon}_g$  : ガス浮上による攪拌エネルギー密度 (W/t)

$\dot{\epsilon}_m$  : 粉体吹き込み時の運動エネルギー密度 (W/t)

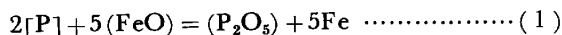
と表され実操業での均一混合時間は約 20~30 s となりサンプリング時間に比べて十分短いことによる。

##### 4.2 熱力学的検討

このスラグメタル系を閉鎖系で近似し、りんに関して平衡論的に検討する。溶銑領域では活量ベースのりん平衡に関する解析は、ほとんどないため、ここでは溶鋼で通常使用される活量計算式を、溶銑領域に適用し脱りん平衡を検討することを試みた。

###### 4.2.1 脱りん反応式の確証

溶銑の脱りん反応式と脱りん平衡式は、(1)式、(2)式で統一的に記述されるとする。



$$\log(a_{P_2O_5}/a_P^2 \cdot a_{FeO}^5) = A/T + B \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $a_i$  : i 成分の活量、 $T$  : 絶対温度、 $A$ 、 $B$  : 定数

次に、(2)式の検討に必要な活量係数の計算式および計算値に、TURKDOGAN<sup>8)</sup> 大谷<sup>9)</sup> 山田他<sup>10)</sup>らの溶鋼領域における結果を適用して(3)から(7)式を得る。

$$a_{P_2O_5} = \gamma_{P_2O_5} \cdot N_{P_2O_5} \dots\dots\dots (3)$$

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12(22N_{CaO} + 15N_{MgO} + 13N_{MnO} + 12N_{FeO} - 2N_{SiO_2} - 42000/T + 23.58) \dots\dots\dots (4)$$

$$a_P = f_P \cdot [\%P] \dots\dots\dots (5)$$

$$a_{FeO} = \gamma_{FeO} \cdot N_{FeO} \dots\dots\dots (6)$$

$$\gamma_{FeO} = (0.277 \times CaO/SiO_2 + 0.183) \cdot N_{FeO}^{0.37 \times CaO/SiO_2 - 1.368} \dots\dots\dots (7)$$

ここに、 $N_i$  : i 成分のモル分率、 $\gamma_i$ 、 $f_i$  : i 成分の活量係数

ここで、溶銑脱りんスラグはりん濃度が高いことを考慮して  $(\%SiO_2) = (\%SiO_2) + (\%P_2O_5)$  の補正をしている。

なお F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> の熱力学的効果は  $\gamma_{P_2O_5}$  と  $\gamma_{FeO}$  にお

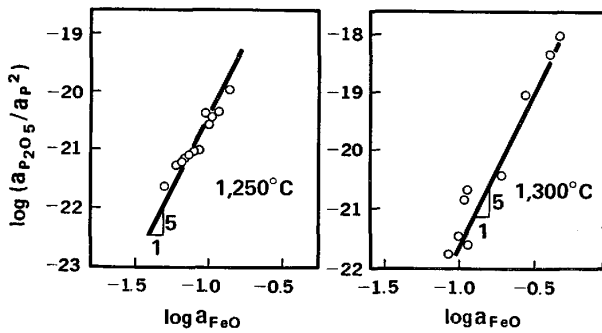


Fig. 6. Relationship between  $\log a_{FeO}$  and  $\log (a_{P_2O_5}/a_P^2)$  at 1250°C and 1300°C.

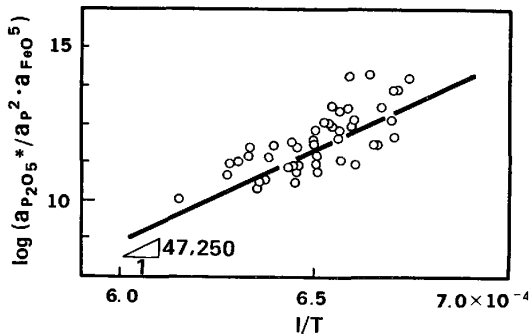


Fig. 7. Relationship between  $\log (a_{P_2O_5^*}/a_P^2 \cdot a_{FeO}^5)$  and  $1/T$ .

りこむべきであるが、現時点では定量的に評価するデータがないため考慮していない<sup>3)~5)</sup>。脱りん挙動の類型化への F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> の効果は、スラグの滓化性を向上させることが支配的だと考えられる。さて、(1)式が化学量論的に成り立つ反応式であるかを確証するために、ステージとしてはIIからIIIの初期に対応するパターン A、B および S のスラグ・メタル成分値から処理温度がほぼ等しいものを選び(3)から(7)式に代入した。得られた  $a_{FeO}$ 、 $a_{P_2O_5}$ 、 $a_P$  を用いて、 $\log (a_{P_2O_5}/a_P^2)$  と  $\log a_{FeO}$  の関係を示したのが Fig. 6 である。この関係の傾きは 5 であり溶銑脱りん反応式は(1)式で記述してよい。

4.2.2 脱りん反応の温度依存性と脱りん反応式の導出

活量項から温度依存性を分離するため、(4)式の温度項を除いた  $\gamma_{P_2O_5}^*$  を用いて、(2)式の形で計算した結果を、Fig. 7 に示す。

$$\gamma_{P_2O_5}^* = -1.12 \sum A_i N_i + 23.58 \dots\dots\dots (8)$$

TURKDOGAN によると脱りん反応の温度依存項は  $\gamma_{P_2O_5}$  の  $42000/T$  と(1)式の反応に伴う温度項、 $5250/T$  で評価され、合計  $47250/T$  となる。Fig. 7 の傾きから求まる温度項は、ほぼ  $47250/T$  と一致しており、 $\gamma_{P_2O_5}$  に(8)式を採用できる。従つて、この解析を実施した脱りん反応の反応式として(9)式が導出される。

$$\log (a_{P_2O_5}/a_P^2 \cdot a_{FeO}^5) = 5250/T - 19.4 \dots\dots\dots (9)$$

4.2.3 脱りん反応を支配する簡易指標の導出

平衡論的考察をもとに、実操業において管理容易な指標で脱りん能を評価する。本試験条件下での  $P_2O_5$  のモル分率は(10)式で表され、これを用いて(9)式を展開するとスラグメタル間のりん分配は(11)式で表される。

$$N_{P_2O_5} = 0.00485 \times (\%P_2O_5) \dots\dots\dots (10)$$

$$\log (\%P_2O_5) / [\%P]^2 = 5 \log a_{FeO} - \log \gamma_{P_2O_5} + 5250/T - 17.1 \dots\dots\dots (11)$$

Fig. 8 に示すように、温度別スラグ成分値 (パターンAのステージ I、II および III の初期) を用いて得られた(11)式右辺の  $\log \gamma_{P_2O_5}$ 、 $\log a_{FeO}$  と塩基度との相関は明瞭である。りん分配の塩基度依存性を温度別に計算値と実績値を対応させて Fig. 9 に示す。なお影で示された部分は反応の進行による温度降下に伴うりん分配の向上効果の含まれた実績値の範囲を示す (パターンA、B、S のステージ I、II、および III の初期)。なおステージ III の後期については、熱力学的に統一的な解釈が困難であり今回の検討から外した。

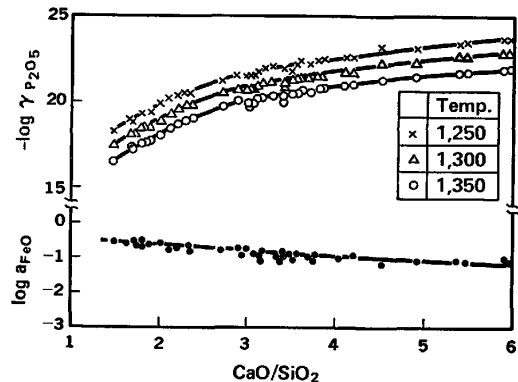


Fig. 8. Dependence of  $-\log \gamma_{P_2O_5}$  on the basicity at 1250°C, 1300°C, and 1350°C; Dependence of  $\log a_{FeO}$  on the basicity also shown.

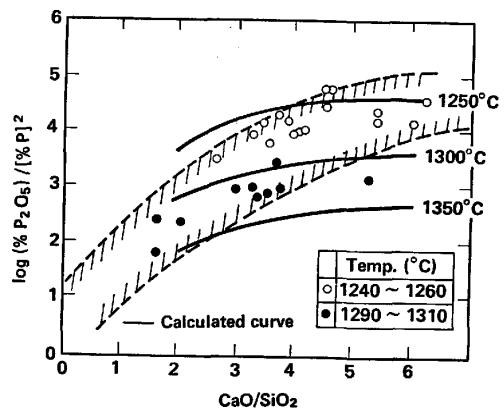


Fig. 9. Dependence of the phosphorus distribution ratio on the basicity of dephosphorization slags.



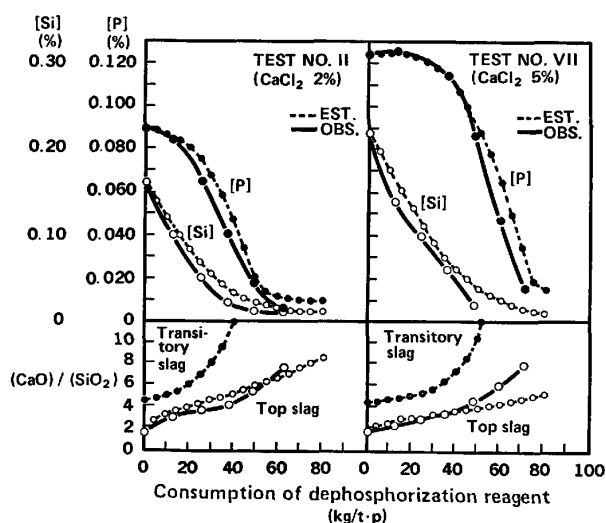


Fig. 11. Comparison of estimated changes of phosphorus and silicon contents and slag basicity with observed transitions.

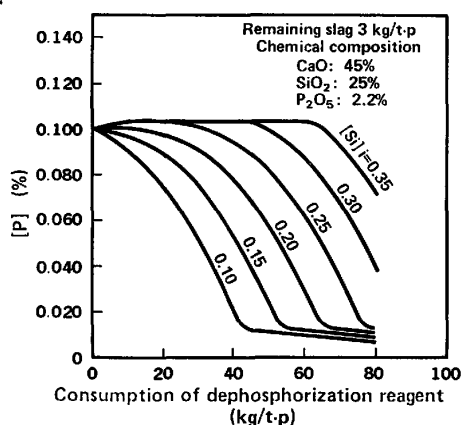


Fig. 12. Estimation of influence of silicon content before dephosphorization,  $[Si]_i$ , on dephosphorization path.

このモデルの応用例として、脱りん挙動に及ぼす処理前  $[Si]$  の影響を予測したものを Fig. 12 に示す。  $[Si]$  が 0.25% 以上では初期に顕著な脱りん停滞域ができる。

なおコンビネーションモデルでは、ステージⅢの後期で実績値との間に少しずれを生ずるが、この説明にトランジトリーモデルが必要となる<sup>11)</sup>。

## 5. 結 言

石灰系フラックスと酸化鉄の高速インジェクションによる溶銑脱りん反応の解析を行い、以下の知見を得た。

1) 脱りん挙動は脱りん剤原単位あるいは供給酸素原単位という示強変数により統一的に3つのステージに分割される。この3つのステージは、脱りん停滞～開始領域、脱りん進行領域および脱りん鈍化領域から成り、溶銑  $Si$ 、スラグ塩基度等により支配される。

2) りん分配に関して平衡論的取り扱いが可能である。1200～1400°C の溶銑領域において、従来転炉で使われている活量計算方法が近似的に適用できることを確認し溶銑・スラグ間の脱りん反応式を導出した。

3) 脱りん挙動をかかなりの精度で説明する、トランジトリー反応とパーマメント反応を考慮した動的モデルを提案した。このモデルにより3つのステージは塩基度、溶銑  $[Si]$ 、供給酸素量およびりん分配比のような反応因子により制御されることが判明した。

## 文 献

- 1) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210 他多数
- 2) K. SASAKI, H. NAKASHIMA, M. NOSE, Y. TAKASAKI, and H. OKUMURA: The 66th Steelmaking Conference of AIME (1983)
- 3) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 63 (1977) S 159
- 4) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 64 (1978) A 17
- 5) 向井達夫, 福田正博, 後藤裕規, 和田 要: 鉄と鋼, 67 (1981), S 935
- 6) 辻野良二, 福田正博, 向井達夫, 山田容三, 奥村治彦: 鉄と鋼, 69 (1983), S 957
- 7) 佐野信雄, 岩崎克博, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
- 8) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 176 (1954), p. 59
- 9) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, p. 218 [日刊工業新聞社]
- 10) 山田健三, 河井良彦, 川和高穂: 鉄と鋼, 65 (1979), S 674
- 11) 住田守弘, 山田容三, 奥村治彦, 中島啓之, 佐々木清和: 鉄と鋼, 69 (1983), S 956