

© 1983 ISIJ

ソーダ灰による溶銑処理における脱りん反応の解析

.....
論 文

山田 健三*・碓井 務*・岩崎 克博*
 小倉 英彦*2・栗山 伸二*2・山瀬 治*2

Analysis of Dephosphorization Reaction in the Hot Metal Treatment by Use of Soda Ash

Kenzo YAMADA, Tsutomu USUI, Katsuhiko IWASAKI,
 Ehiko OGURA, Shinji KURIYAMA, and Osamu YAMASE

Synopsis :

A new process for the hot metal dephosphorization is examined. It is done in the 200 t hot metal ladle, soda ash being top charged, oxygen gas being top blown and nitrogen gas being injected through a submerged lance. Dephosphorization reaction is analyzed in terms of its reaction equilibrium and stirring intensity or energy involved.

Equation for the dephosphorization equilibrium is established by the extrapolation of the laboratory data at 1 600°C :

$$\log(K=(P_2O_5)/[P])^2=1.873/T[9.49+8.41\log\{(CaO)+2.32(Na_2O)\}-4.78\log(SiO_2)]+5\log a_o+0.26[C]+36850/T-25.32$$

This equation is found to well describe the hot metal dephosphorization all through the treatment. Thus, the reaction is found to proceed very close to the equilibrium.

The effect of the oxygen blow and the stirring upon the dephosphorization is clearly demonstrated. The optimum stirring energy is found to exist for the maximum dephosphorization attainment: between 0.6 to 1.5 MJ/t.

1. 緒 言

我が国においては現在、溶銑脱りんが溶鋼脱りと並んで、低りん鋼製造上、重要な技術と認識されてきている。その重要性は、需要家の高級鋼要望により、最近特に高まっている。りんは凝固時および熱処理時に、粒界偏析しやすいため、鋼中の平均りん濃度は 0.01% 以下でも、耐水素誘起割れ鋼、耐焼もどし脆化鋼、耐応力除去焼鈍割れ鋼 (耐 SR 鋼) 等において、その機械的性質に有害であることが知られている。

低りん鋼の溶製が困難であるのは、(1) 比較的りん分の高い鉄鉱石に依存している；(2) 取鍋処理および連铸比率の上昇により、転炉出鋼温度が比較的高い；(3) 溶銑珪素濃度が比較的低いこと、等に依っている。

溶銑処理のニーズとして、低りん鋼の溶製とは別に、合理化要素が期待されているレススラグ[†] 転炉操業がある。Lu¹⁾が指摘しているように、低シリコン銑を使用し

たレススラグ転炉操業では、純酸素、造滓剤および耐火物等の消費量が低減でき、かつ円滑な脱炭吹錬によって、いわゆる終点制御性の向上等も期待できる。

徹底した溶銑処理によって、スラグレス脱炭吹錬が可能であり、上記レススラグ転炉操業のメリットは増大する。

従って、溶銑脱りんは低りん鋼の溶製のみならず、スラグレス^{†2}、ないしはレススラグ転炉操業による普通鋼の溶製にとつても有効である。このような認識を背景に、我が国においては溶銑脱りん技術の開発が活発に進められている。

日本鋼管・福山製鉄所において、著者らは(1) 溶銑脱珪、(2) 溶銑同時脱りん・脱硫、(3) レススラグ転炉吹錬で構成される新しい製鋼法について、工業的規模の試験装置を用いて検討した。

溶銑処理において、ソーダ灰が脱りんと脱硫に効果的であることは古くから知られていた。しかし、MADOCKS

† レススラグ (less slag) : スラグ量の少ないの意。

†2 スラグレス (slag less) : スラグがほとんどないの意。

昭和 56 年 11 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)

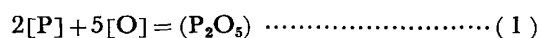
* 日本鋼管(株)技術研究所福山研究所 (Fukuyama Research Laboratories, Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

*2 日本鋼管(株)福山製鉄所 (Fukuyama Works, Nippon Kokan K.K.)

and TURKDOGAN²⁾, CHATER and CHARLES³⁾, それに OELSEN⁴⁾ らの古い研究以来, 最近の森谷, 藤井⁵⁾ および丸川⁶⁾, 山本⁷⁾ の先駆的研究にいたるまでは, ソーダ灰は脱硫処理に利用されていたものの, 脱りんには全く応用されることがなかつた。

以来, ソーダ灰を用いた溶銑脱りん処理に関しては多くの研究がある。しかし, ソーダ系スラグは溶銑中の [C] と反応するため, その平衡実験は本質的な困難さを有している。従つて, その脱りん能は定性的には低酸素分圧下でも高いと知られているが, 定量的にはほとんど知られていない。

脱りんの反応式として(1)式を考えた場合,



反応に関与する酸素ポテンシャルとスラグ中の (P_2O_5) 活量が重要となるが, これまでの研究^{8)~10)} では, これらについての検討が十分なされていない。

著者らは, 溶銑中の酸素活量を酸素プローブで測定(測酸と略称する)できることを確認¹¹⁾ しており, それを利用して脱りん反応に関与する酸素ポテンシャルを検討できると考えた。また, ソーダ系スラグ中の (P_2O_5) 活量に関しては, 碓井¹²⁾ が 1600°C での溶鋼・スラグ間平衡実験により基礎的検討を行つているので, その溶銑温度への外挿により, その脱りん能を定式化し, 溶銑の測酸と合わせて, 処理時の脱りん反応平衡を検討した。

脱りに必要な酸素は Na_2CO_3 から供給されるが, 酸化鉄ないしは酸素ガスによる酸素の供給は反応促進に有効であると認められている¹³⁾。しかし, その効果が定量的に評価された例は少ない。著者らは, 酸素原単位として, 0 から $10 \text{ Nm}^3/\text{t}$ の広い範囲で試験し, その効果を調査した。

著者らの実験した溶銑処理では, ソーダ灰は上部投入(上置)し, N_2 ガスバブリングにより攪拌を与えた。その攪拌エネルギーと脱りん反応の関連を研究することは, 処理効率を向上させるために重要と考えた。

一般に攪拌は化学反応を促進するとされているが, 溶銑の脱りん反応は必ずしも攪拌により促進されない。なぜならば, 攪拌はりんのみならず, 炭素・酸素等々の物質移動を促進するため, 脱りんにとっては好ましくない [C] による脱酸反応をも促進するからである。

転炉操業における高炭素鋼溶製時, 送酸速度を低くした, いわゆるソフトブロー吹錬を行つたが, それはスラグ・メタル浴の攪拌を弱めて [C] による脱酸反応を抑制し, 高い炭素活量の鉄から, 優先脱りんするためである。

最近, 一般化しつつある上下吹き転炉操業においては, その攪拌強化によつて, [C] による脱酸反応を促進し, 低炭素鋼溶製にメリットを生んでいるが, 高炭素鋼溶製時は脱りんが劣化するため, 底吹きガス量を絞るなどして攪拌を抑える操業方法¹⁴⁾ がとられている。

従つて, 著者らは溶銑の脱りん処理においても, 上記転炉操業で経験される脱りん反応と脱酸反応の競合があると考え, 本研究において攪拌の最適条件の存在を実証した。

2. 実 験

ソーダ灰による溶銑の脱りんにおいては, 溶銑 [Si] は低いほど望ましい⁴⁾⁵⁾。従つて, 脱りん処理に先行して, 脱珪処理を高炉鑄床で実施した¹⁵⁾。高炉低 Si 操業により, 多くの場合処理後 [Si] は 0.10% 未満であつたが, それが 0.10% 以上の場合には, 脱りん処理場にて, ミルスケールと純酸素を用いて, 2次脱珪を行い, 脱りん処理の効率化を図つた。

2.1 脱りん・脱硫処理装置と操業

脱りん・脱硫処理に用いた装置を Fig. 1 に示した。それは(1)溶銑輸送鍋, (2)攪拌用気体吹き込みランス, (3)純酸素上吹きランス, (4)ソーダ灰供給システム, および(5)排ガス吸引・集塵システム等により構成されている。

溶銑鍋のスラグラインは本処理のために 66% Al_2O_3 -15% SiC -13% C より成る耐火物で特別に施工した。気体吹き込み用ランスは 63.8% Al_2O_3 -23.4% SiO_2 -15% CaO より成るキャストブル耐火物を用いて製作した。純酸素上吹きランスは鉄管にアルミナ被覆したものであ

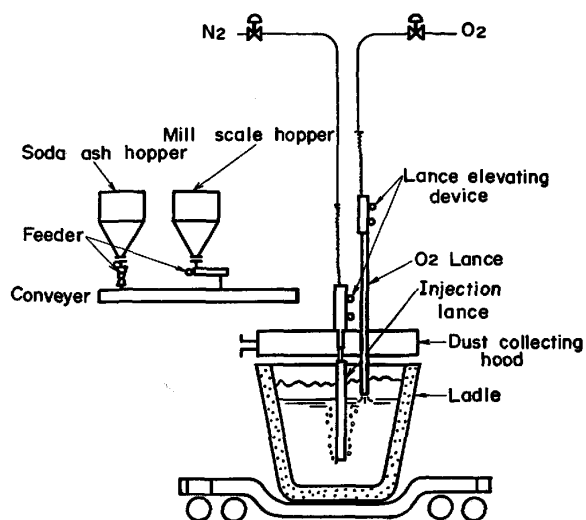


Fig. 1. Equipment for the hot metal dephosphorization and desulfurization treatment.

Table 1. Typical hot metal temperatures and compositions.

Type	T (°C)	C	Si	Mn	P	S	V
1	1 470	4.60	0.35	0.30	0.105	0.032	0.06
2	1 380	4.20	0.05	0.07	0.095	0.032	0.01

1: Hot metal from BF.
2: Hot metal after the desilicization

(wt%)

Table 2. Consumptions of various materials and the treatment time in the presently established process.

Soda Ash (kg/t)	Oxygen (Nm ³ /t)	Nitrogen (Nm ³ /t)	Time (minutes)
10-20	0-10	0.6-2.0	35-50

る。脱りん剤として、粒状ソーダ灰をホッパーより切り出し、コンベアで搬送し、鍋内に添加した。この方法を著者らは、インジェクション法に対して上置法と呼んでいる。

脱珪された溶銑の成分・温度を出銑時のそれらとともに Table 1 に示した。脱りん処理場に輸送する途中で脱珪スラグを除去した。溶銑のサンプリング、および温度と湯面位置の測定後、純酸素ランスと攪拌用ランスをそれぞれ湯面直上、湯面下 1.5m の位置に下降させ、処理を開始した。スロッピングを避けるために、200 t 鍋に対して処理量を 130 t と制限し、ソーダ灰は連続かつ一定速度で投入した。ソーダ灰と純酸素の供給が終了すると速やかに N₂ ガス攪拌を停止した。それは不必要な温度低下と復りんを防止するためであった。

ソーダ灰、純酸素、攪拌用 N₂ 等の原単位および処理時間を Table 2 に示した。

本試験方法の最大の特徴は、ソーダ灰をインジェクションでなく上置法で添加している点にある。

2.2 サンプリング、および温度と酸素活量の測定

サンプリングと测温・測酸用のランスを設けた。サンプリングプローブは溶銑とスラグが同時に採取できる構造であり、接続するホルダーは测温と測酸共用である。测温と測酸は鍋壁から湯面直径の 1/4 の距離にある位置で、かつ湯面下 400 mm で実施した。測酸プローブは ZrO₂-7 mol%MgO を電解質として用いており、その溶銑への適用性および信頼性に関しては、著者らの基礎研究により妥当であることを確認している¹¹⁾。

3. 実験結果と考察

3.1 処理中の反応

本試験処理における代表的な溶銑成分の変化を Fig. 2 に示した。溶銑 [Si] が事前に除去されているので、

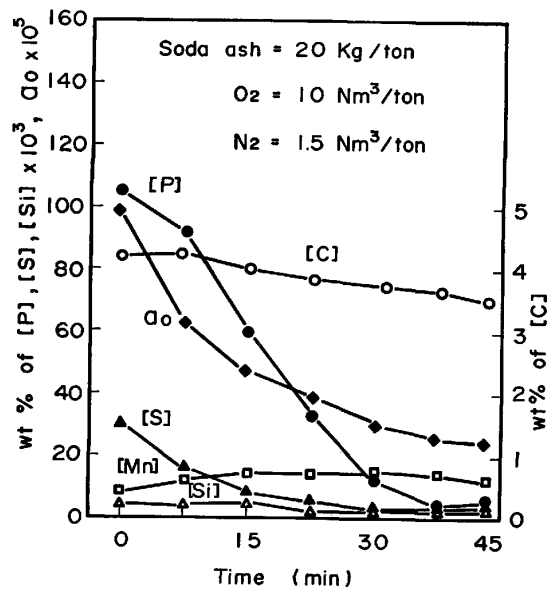


Fig. 2. Typical change of hot metal compositions during dephosphorization treatment.

処理開始と同時に脱りんが進行している。

従来、処理中の酸素活量, a_o , の挙動は明らかでなかった。Fig. 2 に示したように、 a_o は脱りん・脱硫の進行とともに低下することが認められた。これは (Na₂O) 濃度ないしは (Na₂O)/(SiO₂) の変化に対応し、それらの増大により、低下したものと考えられる。

ソーダ灰は硫黄に対して極めて大きな親和力を有しており、溶銑脱りんに必要なとされる、15~20 kg/t の原単位によつて、処理前の [S] が 0.030% 以下であれば、処理後の [S] はほぼ 0.005% 以下となった。

[V], [Ti], および [N] も溶銑からそのほとんどが除去されたが、[Mn] は Fig. 2 に示したように、逆に処理によつて増大した。これはわずかに残留した脱珪スラグ中の (MnO) が [C] によつて還元されたためである。

3.2 スラグ重量とりん収支

スラグとメタル間の脱りん反応を検討する前に気化脱りんの程度を確認しておくべきであろう。気化した物質中のりん総量を測定することができなかつたため、処理後のスラグ重量とりん濃度からスラグ・メタル間のりん収支を調べた。Fig. 3 に溶銑から除去されたりん重量とスラグに移行したりん重量をスラグ重量とともに示したが、スラグ・メタル間でりん収支がほぼとれていることが確認された。スラグの重量は処理直後と除滓後の鍋総重量の変化量に、スラグ中へかき出された銑鉄量 (約 0.2 kg/t) と鍋内にわずかに残されたスラグ重量 (約 0.3 kg/t) を補正して求めた。

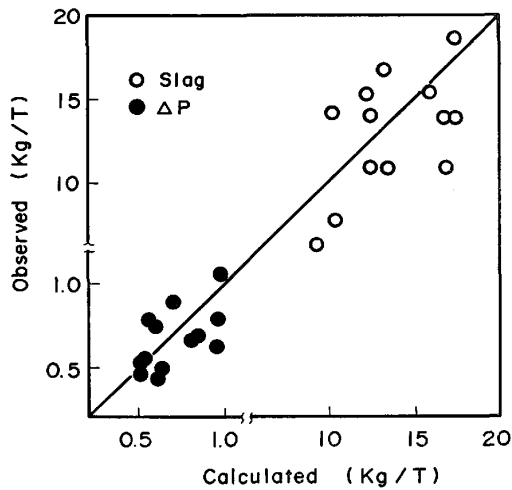


Fig. 3. Comparison of slag and phosphorus weight between the calculated and the observed.

3.3 脱りん反応平衡

TURKDOGAN¹⁶⁾らの熱力学的計算によれば、

$$\log\left(\frac{a_{P_2O_5}}{a_P^2 \cdot a_O^5}\right) = \frac{36850}{T} - 29.01 \dots\dots\dots (2)$$

一方、碓井¹²⁾によれば、塩基性成分として Na₂O と CaO を含むスラグに対して、1600°C における (P₂O₅) の活量係数、 $\gamma_{P_2O_5}$ は(3)式で与えられる。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = 9.49 + 8.41 \log \{ (CaO) + 2.32 (Na_2O) \} - 4.78 \log (SiO_2) \dots\dots\dots (3)$$

スラグが正則溶液性を示し、かつその相互作用パラメータ、 Ω 、が温度に依存しないと仮定すれば、任意の温度に対して、 $\gamma_{P_2O_5}$ は(4)式で与えられる。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = \frac{1873}{T} [9.49 + 8.41 \log \{ (CaO) + 2.32 (Na_2O) \} - 4.78 \log (SiO_2)] \dots\dots\dots (4)$$

(2)式における a_P および $a_{P_2O_5}$ は(5)式から(8)式によつて、それぞれの重量濃度の一次関数で与えられる。

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

$$\log f_P = e_P^0 [C] = 0.13 [C] \dots\dots\dots (6)$$

$$a_{P_2O_5} = \gamma_{P_2O_5} N_{P_2O_5} \dots\dots\dots (7)$$

$$N_{P_2O_5} = (P_2O_5) / M_{P_2O_5} \cdot \sum n_i \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $M_{P_2O_5}$ は P₂O₅ のモル重量であり、 $\sum n_i$ はスラグ中の各分子種の重量濃度とモル重量の比の総和であり、実験に供せられたスラグにおいて、それらは 1.5 から 1.7 の範囲にあり、1.6 と近似して以下の検討に大きな誤差を与えない。

従つて、脱りん分配平衡式は、(2)式から(8)式より求められる次式で与えられる。

$$\log\left(K = \frac{(P_2O_5)}{[P]^2}\right) = \frac{1873}{T} [9.49 + 8.41$$

$$\log \{ (CaO + 2.32 (Na_2O)) \} - 4.78 \log (SiO_2)] + 5 \log a_O + 0.26 [C] + \frac{36850}{T} - 25.32 \dots (9)$$

本実験で得られた脱りん処理後の a_O を含む溶銑成分とスラグ成分および溶銑温度等より、(9)式の右辺と左辺を求め、Fig. 4 に両者を比較して示した。工業規模試験におけるりん分配が、1600°C での実験室検討の低温への外挿で得られた(9)式で良く説明できることが明らかとなつた。

処理中の脱りん分配比の推移を Fig. 5 に示した。ソーダ灰の投入量の増加に従つて分配比が増加し、実測の分配比は平衡分配比の変化によく追従しており、ほぼ平衡が成立している。

Fig. 6 に a_P と a_O の平衡関係を (P₂O₅) の活量をパラメータとして実線で示した。ソーダ灰が 5 kg/t 投入され、処理が 25% 経過した時点での生成スラグでは $a_{P_2O_5}$ は約 10⁻²⁵ であり、図中の A 線はその時の a_P と a_O の平衡関係である。ソーダ灰が 20 kg/t 投入された処理終了時点では $a_{P_2O_5}$ は約 10⁻²⁷ となりそれは B 線

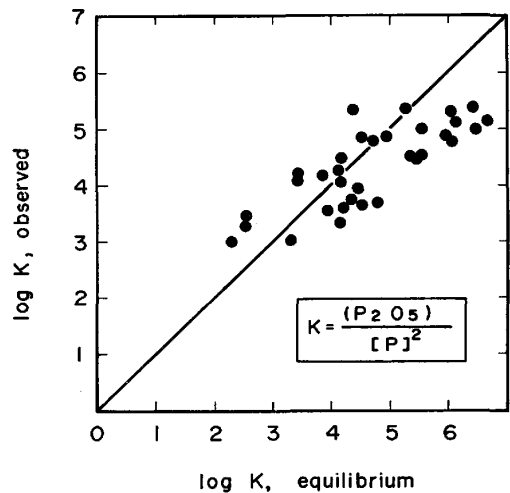


Fig. 4. Comparison between the equilibrium and the observed phosphorus partition (P₂O₅)/[P]².

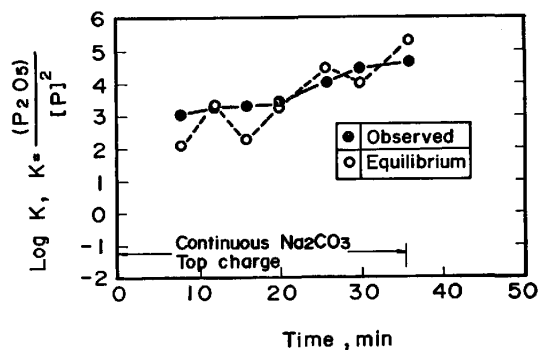


Fig. 5. Behavior of phosphorus partition during dephosphorization. (Na₂CO₃ = 15 kg/t)

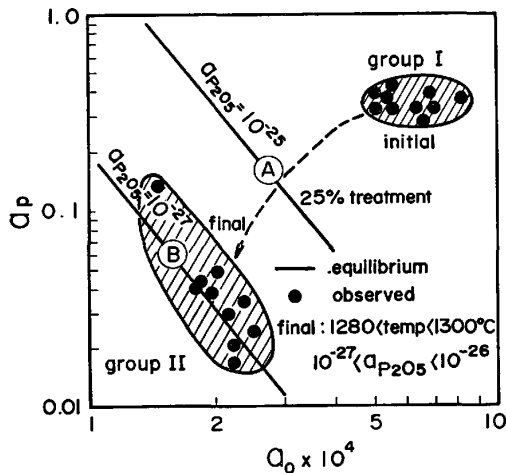


Fig. 6. Relationship between a_O and a_P .

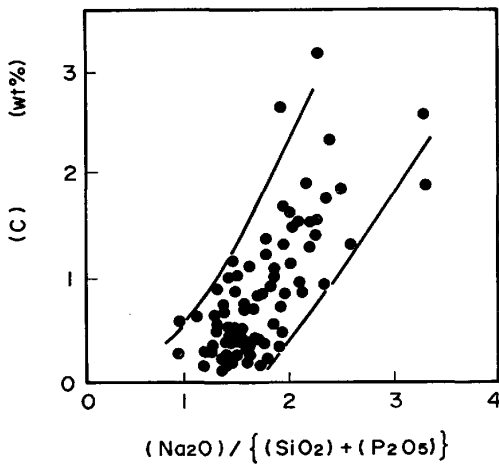


Fig. 7. Relationship between (C) and $(Na_2O) / \{(SiO_2) + (P_2O_5)\}$ in soda slag.

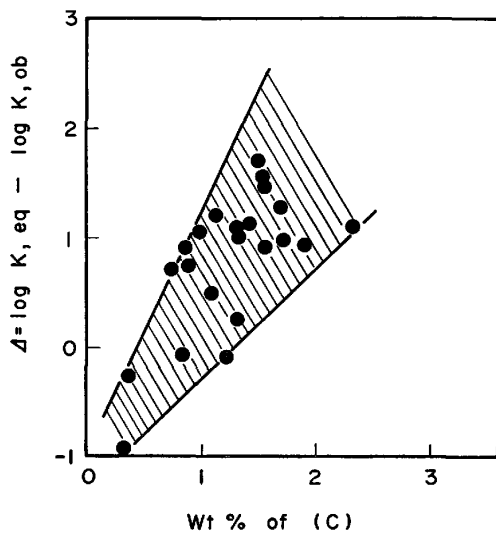


Fig. 8. Effect of (C) on dephosphorization equilibrium.

へ移行する。処理前と処理後の実測された a_P , a_O を図中に示したが、反応は群 I (処理前) より、群 II (処理

後) へ推移し、かつ群 II のデータ分布より、(1) 式がほぼ妥当であることが確認された。

脱りに作用する酸素ポテンシャルに関しては、本来反応界面の P_{O_2} を議論に用いるべきであるが、測定上の困難さからバルク溶鉄の P_{O_2} , a_O が反応界面の P_{O_2} を代表すると仮定したが、以上の結果より、この仮定はほぼ妥当なものであると考えられる。

処理中、処理後も (9) 式の平衡がほぼ成立していると述べたが、Fig. 4 において分配比の高い所で平衡値と実測値に少し隔たりが認められる。その隔たりについては、現在、必ずしも明らかでないが、 (CO_3^{2-}) の影響ではないかと考えられる。スラグ中の (C) の分析については、燃焼法では不正確であるとする報告¹⁷⁾ もあるが、ここでは暫定的に燃焼法の結果を用いる。Fig. 7 にスラグ中の (C) を示したが、スラグ塩基度、 $(Na_2O) / \{(SiO_2) + (P_2O_5)\}$ の関数になっている。分配比の対数の (9) 式による平衡値と実測値の差、 $\Delta = \log K_{eq} - \log K_{ob}$ と (C) の関係を Fig. 8 に示した。スラグ塩基度が高く、(C) すなわち (CO_3^{2-}) 濃度が高い程その差が大きくなっている。(9) 式の導出に用いたスラグ中の (CO_3^{2-}) 濃度は 0.1% 以下であり、(11) 式にはその影響は組み入れられていない。一般に炭酸は弱酸であるが、 (CO_3^{2-}) として 5~10% 程度の濃度になると酸として無視し得ない影響があると考えられる。炭酸根の影響を考慮した脱りん分配平衡式の導出は今後の検討課題である。

3.4 酸素吹きの影響

Fig. 9 にバブリング N_2 流量をパラメータとして、脱りん率と酸素原単位の関係を示した。酸素原単位の増加によつて脱りん率は向上している。強攪拌の場合は、酸素原単位の低下は著しく脱りん率を低下させている。

Fig. 10 には脱りん率と処理後温度の関係を示した。

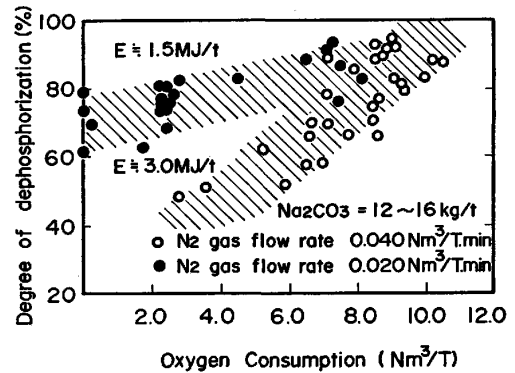


Fig. 9. Effect of oxygen consumption on the degree of dephosphorization.

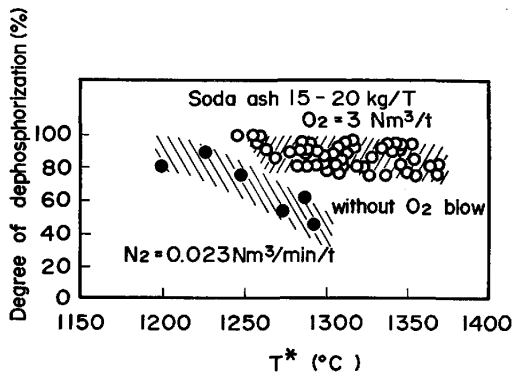


Fig. 10. Degree of dephosphorization by soda ash (T^* : Hot metal temperature after dephosphorization).

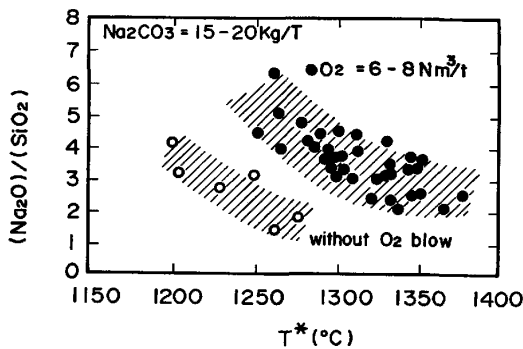


Fig. 11. Effect of oxygen blow on $(\text{Na}_2\text{O})/(\text{SiO}_2)$ (T^* : Hot metal temperature after the dephosphorization).

酸素吹きによつて脱りん率の温度依存性が大幅に改善され、攪拌を不必要に強くしなければ、 1300°C 以上の比較的高温でも 80% から 95% の脱りん率が、上置法でも得られるようになった。次工程へ溶銑を供給する上で、処理後温度として少なくとも 1300°C 程度は必要があるが、この温度を確保するためにも、またこの温度レベルで 80% 以上の脱りん率を確保するためにも酸素吹きは必須の処理条件であることが明らかである。

酸素吹きの脱りんへの効果は(1)ソーダのスラグ中への歩留り向上と(2)反応に関与する酸素ポテンシャルの高位確保にある。スラグ塩基度と処理後温度の関係を Fig. 11 に示したが、酸素吹きによつて、同一処理後温度で数倍高い塩基度が得られている。これは酸素吹きによつて、雰囲気中の P_{O_2} , P_{CO_2} が上昇し、 Na_2CO_3 の分解により溶銑と接して生じた Na 蒸気が再燃焼し、スラグ中に残留しやすくなったことと、溶銑の反応界面の a_{C} が低下し、 Na_2CO_3 の分解反応が抑制されたこと、更に界面の a_{O} が増大し、[Si], [P] の酸化が促進され、 (SiO_2) , (P_2O_5) の生成によつてソーダがより安定化したこと等によると考えられる。酸素吹きによる a_{O} の増大は、0.5% 程度の脱炭量の変化にもよるが、それ

に対応した変化量を上まわるものであつた。

3.5 ガス攪拌の影響

脱りん・脱硫反応の速度定数ないしは容量係数は攪拌強度、 $\dot{\epsilon}(\text{W}/\text{t})$ の関数と考えられているが、脱りん率は $\dot{\epsilon}$ のみならず処理時間、 $t(\text{min})$ の関数でもあると考えられる。すなわち脱りん率は脱りん速度の時間積分であるから、その速度定数が $\dot{\epsilon}$ の関数であれば、脱りん率は $\dot{\epsilon}$ を含む関数の時間積分である。実際の処理においては、処理中の温度、スラグ組成・量等の反応の平衡値を左右する因子が大きく変動するため、脱りん速度はそれらの複雑な関数である。脱りん率を攪拌との関連で記述するために必要な攪拌を表す指数も、また脱りん率がその指数のどのような関数形になつているかも明らかではない。著者らは、脱りん反応が見かけ上一次反応で整理でき、かつその速度定数は $\dot{\epsilon}$ に比例すると仮定して、その単純な時間積分である攪拌エネルギー、 $E = \dot{\epsilon} \cdot t$ をその指数として用いた。E の評価に用いた $\dot{\epsilon}$ については SUNDBERG ら¹⁸⁾の導出した(10)式を用いた。

$$\dot{\epsilon} = 6.2 \times 10^{-3} Q \cdot T \left[1 - \frac{273}{T} + \ln \left(1 + \frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (\text{W}/\text{t}) \dots \dots \dots (10)$$

ここで、 $Q = \text{N}_2$ ガス流量 (NL/min)

$T =$ 溶銑温度 (K)

$P =$ 羽口での溶銑静圧 (atm)

$P_0 =$ 大気圧 (atm)

攪拌が脱りんにいかに関与するかを検討する前に、それがスラグ塩基度および量に与える影響を調査しておくべきであろう。なぜならば、高い強度での攪拌、もしくは長時間の攪拌はソーダ灰の分解・蒸発と耐火材の溶損を促進すると考えられるからである。ソーダスラグの塩基度、スラグ量と E の関係を調べたが、本試験条件範囲内ではそれらの影響はほぼ無視できた。

ソーダ灰原単位をパラメータに、脱りん率と E の関係を Fig. 12 に示した。脱りん率を最大とする最適攪拌エネルギー範囲の存在が認められる。すなわち、E が 0.6 から 1.5 MJ/t で脱りん率が最大となる。E ≤ 0.6 MJ/t では E の増加が脱りんを向上させるが、E ≥ 1.5 MJ/t では E の増加は逆に脱りんを劣化させる現象が見出された。E < 0.6 MJ/t では、E の増加はスラグ中および鉄中のりん移動を促進するため脱りんを向上させると解釈されるが、E ≥ 1.5 MJ/t では [C] による脱酸反応の促進によつて脱りに作用する酸素ポテンシャルが低下したためではないかと推察される。

処理直後の溶銑中の酸素活量と [C] の関係を E をパラメータとして Fig. 13 に示した。P_{CO} = 1 atm で規定

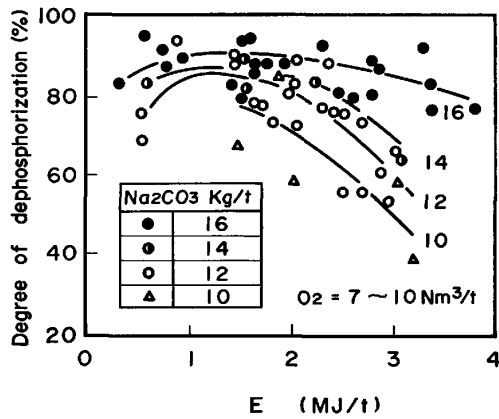


Fig. 12. Relationship between the degree of dephosphorization and the stirring energy.

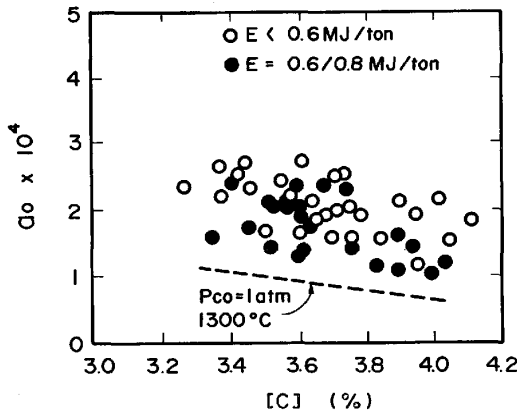


Fig. 13. Oxygen activity in the hot metal after the dephosphorization treatment.

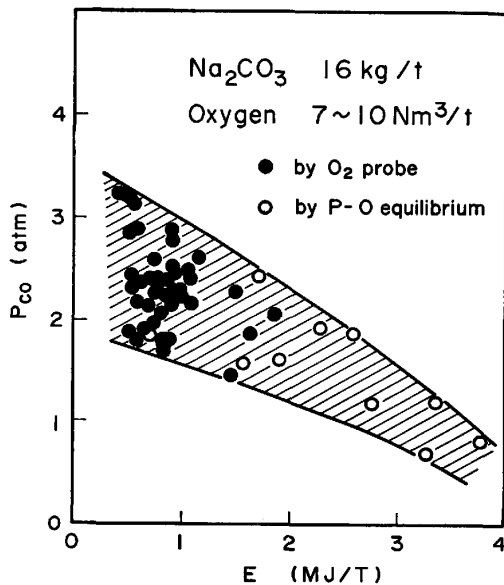


Fig. 14. Relationship between apparent CO partial pressure P_{CO} and stirring energy E .

される $a_C - a_O$ の平衡¹⁹⁾を基準にすれば、実測した a_O は過剰酸素を示し、その 1.5~3.0 倍の値となっている。これは酸素吹きによるものであるが、 E 大なる方が

低い a_O を示している。 E が更に大なる場合には、 a_O は $P_{CO}=1 \text{ atm}$ の $a_C - a_O$ の平衡関係により近づき、 a_O 値として更に低下すると推定される。攪拌エネルギーの高い領域での a_O 実測値が得られなかつたため、式(11)より a_O を逆算し、その a_O と実測した a_C よりみかけの P_{CO} を求め、Fig. 14 に E の関数として示した。(実測された a_O と a_C より求めた P_{CO} は図中黒丸で示した。) E の増加により $[C]$ による脱酸反応が促進されていることが明らかになった。

従つて、攪拌はりんの移動を促進する一方、 a_O を低下させ、脱りん反応平衡を不利に導くために、その総合効果として、Fig. 12 に示した脱りん率極大曲線が得られたと考えられる。

以上の考察により、転炉操業での脱りんの問題と溶銑脱りん操業のそれが同質であり、攪拌の最適条件の存在は実証された。

4. 結 言

ソーダ灰を利用した溶銑処理を工業規模の装置で試験した。脱りに主眼を置いて、その処理を検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 脱りんはスラグ・メタル間でほぼ 100% 進行しており、気化脱りんはほぼ無視できる。
- (2) 脱りん反応に関与する酸素ポテンシャルを、溶銑中の実測した酸素活量より考察し、バルク溶銑中の a_O で良く反応が説明できることを明らかにした。
- (3) 1600°C におけるソーダ系スラグと溶鋼の脱りん平衡データを基礎に、スラグの正則溶液性を仮定して、溶銑温度へ外挿した脱りん平衡式として次式を導出した。

$$\log \left(K = \frac{(P_2O_5)}{[P]^2} \right) = \frac{1873}{T} [9.49 + 8.41 \log \{ (CaO) + 2.32(Na_2O) \} - 4.78 \log (SiO_2)] + 5 \log a_O + 0.26[C] + \frac{36850}{T} - 25.32$$

(4) その脱りん平衡式は脱りん処理中、処理後の反応を良く説明することを明らかにし、本実験処理における脱りん反応はほぼ平衡であると推定した。

(5) 脱りんにおよぼす酸素吹きの影響を検討し、酸素吹きが脱りん率の温度依存性を大幅に改善し、ソーダ灰上置法において、1300°C 以上の温度でも、攪拌を不必要に強めなければ、80% から 95% の脱りん率が得られることを明らかにした。

(6) 脱りんにおよぼすガス攪拌の影響を検討し、転炉操業での経験と同様に、脱りと脱酸の競合の存在が

確認され、攪拌の最適条件の存在が認められた。すなわち、最適攪拌エネルギー E は $0.6 \sim 1.5 \text{ MJ/t}$ にあり、そこで脱りん率が最大となることを明らかにした。

攪拌が弱い場合は、りんの移動が、一方、強い場合は平衡条件が脱りんを支配すると考えられた。

文 献

- 1) W. K. LU: Iron and Steelmaker, 6 (1979), p. 19
- 2) W. R. MADDOCK and E. T. TURKDOGEN: JISI, 168 (1949), p. 249
- 3) W. J. B. CHATER and J. A. CHARLES: JISI, 178 (1959), p. 39
- 4) W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenwes., 36 (1965), p. 861
- 5) 森谷尚玄, 藤井正信: 日新製鋼技報, 41 (1979), p. 1
- 6) 平原弘章, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 64 (1978), S 639
- 7) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
- 8) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S 954
- 9) 中島義夫, 向 政登, 森谷尚玄: 鉄と鋼, 68 (1982), S 954
- 10) 山田健三, 岩崎克博, 中村博巳, 山瀬 治, 栗山伸二, 小倉英彦: 鉄と鋼, 68 (1982), S 955
- 11) 山田健三, 岩崎克博, 麦田幹雄, 宮下芳雄, 小倉英彦, 田口喜代美: 鉄と鋼, 67 (1981), S 931
- 12) T. USUI, K. YAMADA, Y. MIYASHITA, H. TANABE, M. HANMYO, and Y. MIYAWAKI: Proceedings of the 9th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Moscow, (1983), p. 179
- 13) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 14) 田口喜代美, 半田正之, 白谷勇介, 長谷川輝之, 丹村洋一: 鉄と鋼, 68 (1982), S 200
- 15) 梶川脩二, 大槻 満, 中村博巳, 小倉英彦, 山田健三, 岩崎克博: 鉄と鋼, 68 (1982), S 946
- 16) F. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175 (1953), p. 393
- 17) 角田成夫, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 369
- 18) Y. SUNDBERG: Scand. J. Metall., 7 (1978), p. 81
- 19) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), p. 887