

© 1983 ISIJ

ソーダ灰の底吹きおよび上吹き精錬の比較

論文

中島 義夫*・向 政登*・森谷 尚玄*

Comparison of Refining Characteristics in Hot Metal Treatment by Bottom Injection with Top Blowing Using Soda Ash

Yoshio NAKAJIMA, Masato MUKAI, and Takaharu MORIYA

Synopsis:

Hot metal refining using the flux containing Na_2CO_3 was studied on a laboratory scale by comparison of bottom injection method with top blowing method using argon or oxygen gas as a flux carrier.

Excellent desulfurization performance could be obtained by the bottom injection method, particularly on using argon gas as a flux carrier. This was due to a increase in flux/metal interfacial reaction area which was estimated about 3 times as large as that of top blowing method. However, efficient phosphorous removal could not be achieved by the bottom injection method because the reaction of Na_2CO_3 with C took place instead of the reaction of Na_2CO_3 with P, especially in the region of low phosphorous content level. On the other hand, in the case of top blowing, dephosphorization reaction proceeded to the extremely low phosphorous content level without remarkable decarburization reaction.

1. 緒 言

Na_2CO_3 を用いた溶銑処理の研究について、近年数多くの報告例がある^{1)~5)}。しかし、その反応機構については不明な点が多いように思われる。

たとえば、丸川ら²⁾は、ソーダ灰を用いて十分な精錬特性をうるには、同フラックスを溶銑深部にインジェクションする必要があるとしているのに対し、山田ら³⁾は、インジェクションの優位性は認められず、脱りん特性を支配しているのは浴の過酸化であるとして、送酸量と攪拌エネルギーの最適値を明らかにしている。

また、 Na_2CO_3 による脱りん反応に関しては、水渡ら⁴⁾および筆者ら¹⁾により脱りん反応機構が求められている。一方、山本ら⁵⁾は、多量の酸素を併用した場合、浴の酸化により生成する P_2O_5 、 SiO_2 などが Na_2CO_3 と反応するとして、 Na_2CO_3 スラッグの滓化機構を整理している。

さらに、 Na_2CO_3 と炭素の反応に関しては、黒鉛と同フラックスが激しく反応して Na ガスと CO ガスに分解することが、中村ら⁶⁾により実証されている。しかし、溶銑中の C との反応に関しては推定の域を出ていない。

本研究では、 Na_2CO_3 の添加法として底吹き法と上吹き法についておこない、 Na_2CO_3 と溶銑中の各元素 (C, Si, P, S) との反応挙動を調査した。その結果、

脱りん、脱硫、脱珪、脱炭の諸反応が処理法により大きく異なることを認めた。また、これらの結果をもとに、上記した諸点について考察したので、以下に概要を報告する。

2. 実 験

2.1 実験装置

実験装置は、ガス・粉体供給部と炉体（反応容器）に大別され、概略を Fig. 1, 2 に、それぞれ示した。

粉体供給のためのディスペンサーはテーブルフィーダ式である。供給速度の設定は、テーブルの回転数を調節

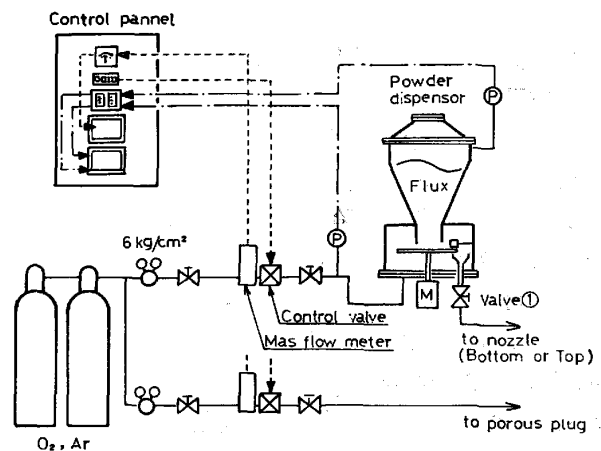


Fig. 1. Schematic diagram of an experimental apparatus.

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1983)

* 日新製鋼(株) 呉研究所 (Kure R & D Laboratory, Nisshin Steel Co., Ltd., 11-1 Showa-cho Kure 737)

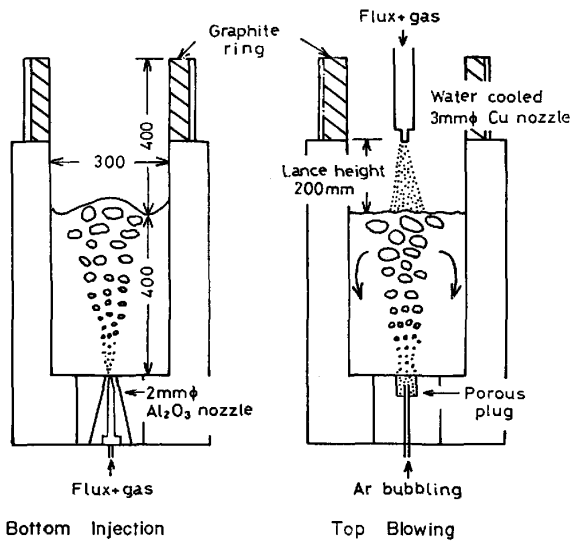


Fig. 2. Schematic diagram of treatment methods.

しておこなった。供給精度は設定値の $\pm 2\%$ である。

キャリアガスとして純酸素およびアルゴンガスを用いた。いずれも市販のボンベ詰めガスである。コントロールバルブでガス流量の設定を、質量流量計でガス流量の測定を行った。ポンペ2次圧は 6 kg/cm^2 とした。

炉体は、300 kg 高周波溶解炉（出力 280 kW, 1 kHz）を、底吹き実験用、上吹き実験用にそれぞれ改造して用いた。炉内径は約 300 mm, 浴深は約 400 mm（溶銑：170 kg）である。炉上部には黒鉛リング（内径：300 mm, 高さ：200 mm, 厚さ：30 mm）をとりつけ、スプラッシュの飛散および凝固付着を防止した。底吹き用ノズルは Al_2O_3 製とし、内径は 2 mm である。ノズルはあらかじめ耐火セメント（成分：10% Cr_2O_3 -90% Al_2O_3 ）に埋め込み、焼成後用いた。

上吹き用ノズルは水冷銅製とし、内径は 3 mm である。上吹き実験では、炉底に多孔質レンガを埋め込み、Ar ガスを導入して、浴を攪拌した。

2.2 実験条件

溶銑量は 170 kg, 処理温度は $1300 \pm 20^\circ\text{C}$ である。粉体はおもに Na_2CO_3 （工業用ソーダ灰：純度 99%）を用いたが、一部の試験では鉄鉱石（ Fe_2O_3 ：92%）を配合した。粉体の粒度は 340μ 以下に調整した。処理前 [%Si] を 0.06 以下および 0.20 の 2 水準とした。（以後、それぞれ極低 [Si] 銑, [Si] 含有銑と記す。） Na_2CO_3 原単位は 20~30 g/kg·HM である。キャリアガス流量は 60, 70 Nl/min, 粉体供給速度は 100~330 g/min である。ただし、(Ar+ Na_2CO_3) 底吹きでは、Ar 流量を 24 Nl/min, Na_2CO_3 供給速度を 110 g/min, ノズル内径を 1 mm とした。その理由は、Ar 流量および Na_2CO_3 供給速度が増加すると、ノズル先端

Table 1. Experimental conditions.

Chemical compositions of hot metal	{ C: ~4.0%, Mn: ~0.55% P: 0.11~0.17%, S: ~0.035% Si: tr~0.06%, 0.16~0.29%
Consumptions of Na_2CO_3	20~30 g/kg·HM
Reaction temperature	$1300 \pm 20^\circ\text{C}$
Hot metal	170 kg
Flux (Flow rate)	{ Na_2CO_3 , Na_2CO_3 -20% ore (100~330 g/min)
Carrier gas (Flow rate)	O_2 , Ar (60, 70 Nl/min)*
Treatment methods	Bottom injection, Top blowing

* (Ar+ Na_2CO_3) Bottom Injection: 24 Nl/min, 110 g/min

での冷却に帰因すると思われるノズル閉塞が生じたためである。ノズル内径を 1 mm としたのは、ノズル先端でのガスの線速度を確保するためである。

上吹き実験では、ランス高さを 200 mm, 攪拌用 Ar ガス流量を 20 Nl/min とした。

以上の実験条件をまとめて Table 1 に示した。

2.3 実験方法

低炭素鋼スクラップ 165 kg を加炭剤 10 kg とともに炉内に装入し溶解する。溶落後、Fe-Mn, Fe-P, FeS, および Fe-Si を所定量添加し成分調整をおこなう。所定の温度に調整した後、実験を開始する。

底吹き実験の手順は次のとおりである。ディスペンサー内に所定のガスを導入し、圧力が 5 kg/cm^2 となった時点でバルブ①を開にする。放出されたガスはノズルに至り、ノズル上面にあらかじめセットされていたストッパーを動圧で吹き飛ばし、底吹き開始となる。ただちに、粉体の供給を開始し、この時点を実験の開始点とする。

上吹き実験では、粉体の上吹き終了後も約 12 min 保持し、キャリアガスが O_2 の場合は、この保持期間中 O_2 の単独上吹きを実施する。

メタル試料の採取と測温は 3 min おきに実施し、スラグは適宜採取した。スラグは採取後ただちにステンレス箔に包み、 110°C の乾燥器内に保存した。

全炭素・全硫黄の分析は燃焼法で、その他の成分はすべて湿式法でおこなった。すなわち、(CO_3^{2-}) はクーロン適定法、(T.Na) は原子吸光法、Si は重量法、その他の元素は発光分光分析法である。

3. 実験結果

3.1 精錬時の外観・状況

底吹き精錬では激しい黄炎・ダストの発生を認めた。[Si] 含有銑では、底吹き開始当初は比較的穏やかな精錬状況であったが、精錬中期以降 Na_2CO_3 処理特有の灰白色ダスト・黄炎の発生が始まり、しだいに激しくな

つた。精錬後期では吹き上げる黄炎の高さは1 m以上にもなつた。それに伴いスプラッシュも激しくなり、その一部は400 mmのフリーボードを越え、炉外に飛散した。極低 [Si] 銑では、底吹き開始当初より黄炎・ダストの発生があり、その後の状況は [Si] 含有銑と同じであつた。

一方、上吹き精錬の場合は、黄炎・ダストの発生はきわめて少なく、特に、[Si] 含有銑でキャリヤガスが

O₂ の場合にその傾向が顕著であつた。上吹きされた Na₂CO₃ は浴面に衝突すると同時に滓化し、精錬の進行に伴い多量のスラグが生成した。そのようすははつきりと目視観察することができた。

3.2 溶銑中 C, Si, Mn, P, S の挙動

底吹き, 上吹き精錬での各成分元素の挙動を, [Si] 含有銑でキャリヤガスが O₂ の場合を例に, Fig. 3, 4 に示した。

底吹き精錬では, Na₂CO₃ の底吹き開始とともに, 脱珪・脱硫反応が進行したが, 脱りん反応は, [%Si] ≤ 0.05 の領域で進行した。また, 脱りん反応は, [%P] = 0.05 までは Na₂CO₃ 原単位に比例して進行したが, それ以後において脱りん効率が低下した。[%S] の最低値は 0.003 であつた。また, 精錬途中において, 脱炭反応が急激に増加した。

一方, 上吹き精錬では, 脱珪・脱硫反応とともに脱りん反応も同時に進行した。また, 脱珪・脱りん反応は Na₂CO₃ 上吹き終了後も進行し, 処理時間 30 min の時点で [%P] = 0.005 となつた。脱硫速度は, 底吹き精錬に比べおそく, また最終 [%S] 値も高い傾向を示した。なお, 脱炭反応は [%P], [%Si] < 0.01 の領域でわずかに進行した。

3.3 底吹き精錬での脱りん挙動

Fig. 5 に, 処理前 [%Si] および鉄鉱石配合の影響を示した。極低 [Si] 銑の脱りん挙動は, [Si] 含有銑の脱珪後の脱りん挙動と同じであつた。すなわち, ある [%P] レベル (以後, [%P]*と記す) までは, Na₂CO₃ 原単位に比例して脱りん反応は進行し, そのときの脱りん

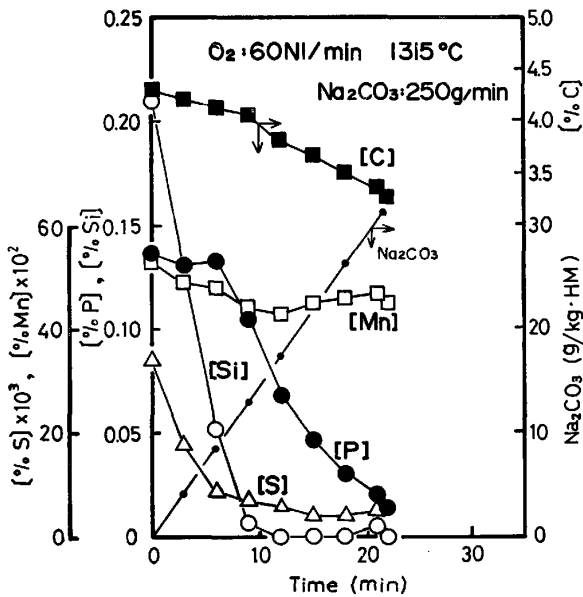


Fig. 3. Changes in chemical compositions of hot metal and Na₂CO₃ (g/kg·HM) with time. (Soda ash bottom injection with O₂ gas)

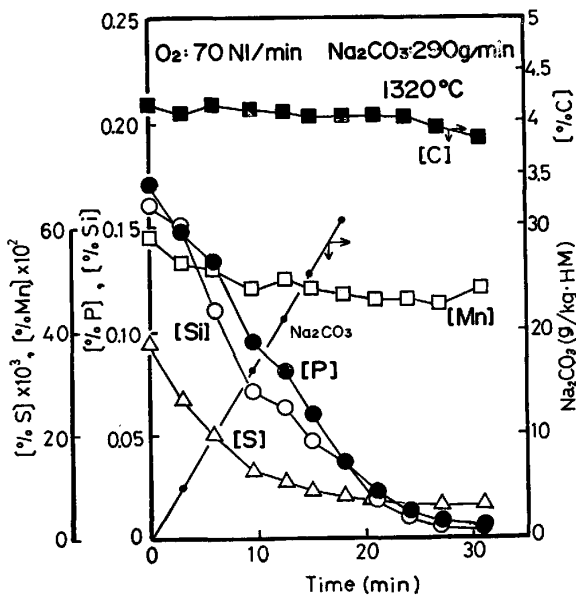


Fig. 4. Changes in chemical compositions in hot metal and Na₂CO₃ (g/kg·HM) with time. (Soda ash top blowing with O₂ gas; Lance height: 200 mm, Ar bubbling: 20 NI/min.)

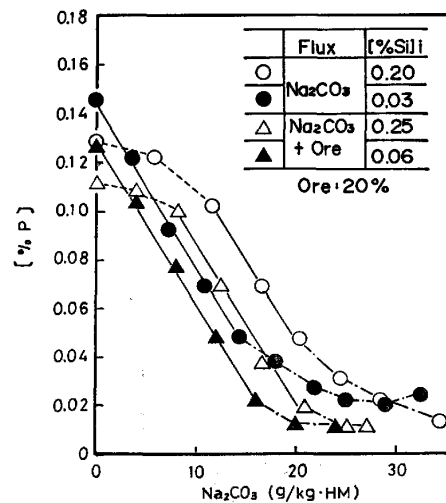


Fig. 5. Changes in [P] with consumptions of Na₂CO₃—Effect of initial [Si] and addition of ore in Na₂CO₃ flux. (Na₂CO₃: 204~250 g/min, O₂ flow rate: 60 NI/min, Temperature: 1300 °C; Soda ash bottom injection with O₂ gas.)

ん量は $6.5 \times 10^{-3}\%$ / Na_2CO_3 (g/kg·HM) であつた。また、この脱りん量は Na_2CO_3 に鉄鉱石を配合してもほとんど同じであつたが、 $[\%P]^*$ は 0.02 となり、より低い $[\%P]$ レベルまで、脱りん反応は Na_2CO_3 原単位に比例して進行した。

$[\%P]^*$ 以下の低P域で、脱りん効率は低下し、著しい場合は復りんした。

Fig. 6 に、キャリアガスが Ar の場合について、 \underline{P} と \underline{C} の挙動を示した。 $[\%P]=0.07$ までは Na_2CO_3 原単位に比例して脱りん反応は進行したが、それ以後において脱りん効率は著しく低下した。また、この時点より脱炭反応が進行した。 $[\%P]=[\%P]^*$ までの脱りん量は $5.5 \times 10^{-3}\%$ / Na_2CO_3 (g/kg·HM) であり、キャリアガスが O_2 の場合に比べ $1.0 \times 10^{-3}\%$ / Na_2CO_3 (g/kg·HM) 減少した。

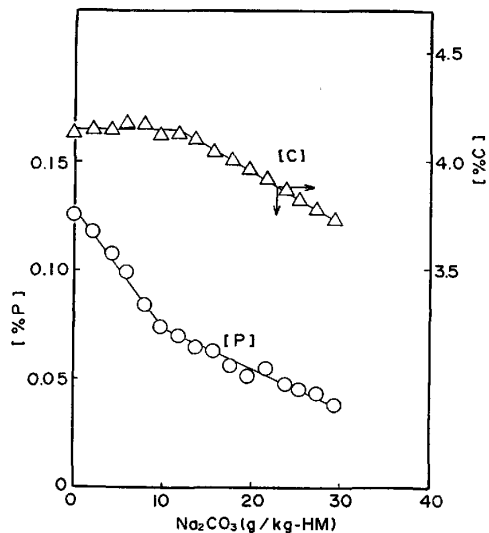


Fig. 6. Changes of $[P]$ and $[C]$ with consumptions of Na_2CO_3 . (Soda ash bottom injection with Ar gas, at 1300°C)

3.4 上吹き精錬での脱りん挙動

上吹き精錬では、脱りん反応と脱珪反応が同時に進行することは既に述べた。しかし、上吹き精錬でも溶鉄中の \underline{P} と \underline{Si} の濃度比 ($[\%P]/[\%Si]$) によつては、脱りん反応と脱珪反応の相対値は変化した。そのようすを Fig. 7 に示した。同図には精錬時の脱りん量と脱珪量の比 ($\Delta[\%P]/\Delta[\%Si]$) を、そのときの $[\%P]/[\%Si]$ 比の関数として示した。同図より、 $[\%P]/[\%Si] \leq 0.5$ では脱りん反応はほとんど進行しないが、 $[\%P]/[\%Si]$ 比が増加するにしたがい脱りん量の割合が増加し、 $[\%P]/[\%Si] \geq 1$ では脱りん量の方が脱珪量より大となることが認められる。

3.5 脱硫反応

Fig. 8 に脱硫挙動の結果を、 $[\text{Si}]$ 含有鉄と極低 $[\text{Si}]$ 鉄の場合に分けて示した

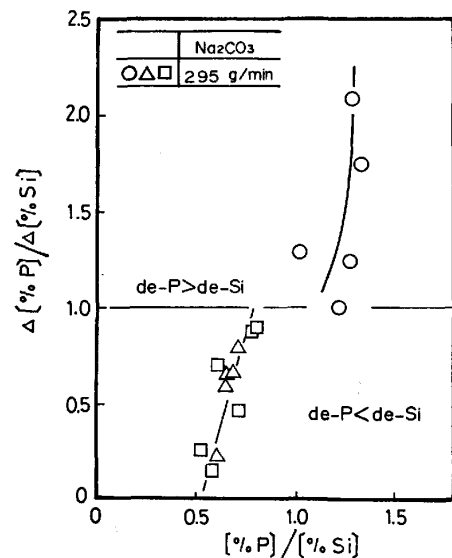


Fig. 7. Variation of $\Delta[\%P]/\Delta[\%Si]$ with $[\%P]/[\%Si]$. (Soda ash top blowing with O_2 gas)

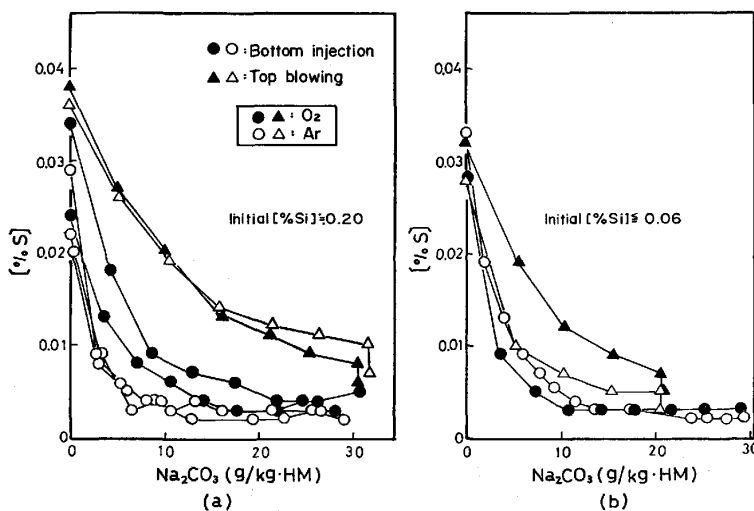


Fig. 8. Changes in $[S]$ with consumptions of Na_2CO_3 -effect of treatment methods and carrier gas (Ar, O_2); (a) Initial $[\%Si]=0.20$, (b) Initial $[\%Si] \leq 0.06$.

[Si] 含有鉄の場合、処理法の影響が著しく現れ、底吹き精錬で優れた脱硫挙動を示した。また、この場合、キャリアガスの影響を受け、キャリアガスが Ar の場合に最も優れた脱硫特性を示した。到達 [%S] 値は 0.002 であった。キャリアガスが O₂ では、処理中の脱硫効率が低下した。また、到達 [%S] 値は 0.003 であり、復硫する場合も認められた。上吹き精錬の場合、脱硫効率、到達 [%S] 値とも、底吹き精錬に比べ劣っていた。

一方、極低 [Si] 鉄の場合、上吹き精錬での脱硫効率は [Si] 含有鉄に比べ増加し、特に、キャリアガスが Ar の場合にその傾向が大であった。また、到達 [%S] 値も低下した。底吹き精錬では、キャリアガスの影響は認められなくなつた。到達 [%S] 値は、0.002(キャリアガス: Ar) および 0.003(キャリアガス: O₂) であり、[Si] 含有鉄の場合と同一であったが、復硫現象は認められなかつた。

以上述べたごとく、脱硫挙動は、処理法、キャリアガス、処理前 [%Si] などの影響を受けて変化した。

4. 考 察

4.1 脱硫反応速度

脱硫反応速度式はその律速段階によらず(1)式で与えられる。ここで k は脱硫速度係数 (cm/min), A は反応界面積 (cm²), V は溶鉄体積 (本実験では $170 \times 10^3 / 7 = 24\,300$ cm³), [%S], (%S) は時刻 t (min) における溶鉄, スラグ中の S 濃度, L は分配比である。

$$-d[\%S]/dt = Ak/V([\%S] - (\%S)/L) \dots (1)$$

本実験の場合、脱硫反応場所として 1. 底吹き (あるいは上吹き) された粉体と溶鉄間 [反応場所: 1] および 2. 被覆スラグと溶鉄間 [反応場所: 2] が考えられる。そのため脱硫速度式は(2)式のように書ける。

$$-d[\%S]/dt = \sum_{j=1}^2 A_j k_j / V([\%S] - (\%S)_j / L_j) \dots (2)$$

ここで、ENGH ら⁷⁾ が行つた解析手法を用いて(2)式を変形すると(3)式が得られる。

$$-d[\%S]/dt = \alpha([\%S] - \beta) \dots (3)$$

$$[\because \alpha = \sum_{j=1}^2 A_j k_j / V, \beta = (\sum_{j=1}^2 A_j k_j (\%S)_j / L_j) / \sum_{j=1}^2 A_j k_j]$$

ここで、 α は反応容器全体のみかけの容量係数 (min⁻¹) で $k_1 = k_2 = k$ とすれば $\alpha = k(A_1 + A_2) / V = kA / V$ と表される。また、 β は $-d[\%S]/dt = 0$ のとき、すなわち反応が十分進行したときのみかけの平衡 [%S] ($\equiv [\%S]_\infty$) と考えることができる。よつて(3)式は次

式のように表される。

$$-d[\%S]/dt = Ak/V([\%S] - [\%S]_\infty), A = A_1 + A_2 \dots (4)$$

$A, k, [\%S]_\infty$ が時間 t によらず一定であるとする(4)式は積分でき(5)式を得る。

$$\log \left[\frac{([\%S] - [\%S]_\infty)}{([\%S]_i - [\%S]_\infty)} \right] = -\alpha/2.303 \dots (5)$$

[%S]_i: $t=0$ のときの [%S]

[%S]_∞ として各ヒートでの [%S] の最小値 ($\equiv [\%S]_e$) をとり(5)式の左辺の値を t に対しプロットして Fig. 9 を得た。実験結果は(5)式の関係をよく満足しており、複数の界面をとおして反応が進行する本実験の場合でも(4)式で脱硫反応速度を表現できることがわかる。

Fig. 9 より kA を算出し、Na₂CO₃ 供給速度に対しプロットして Fig. 10 を得た。 kA は各処理法処理条件

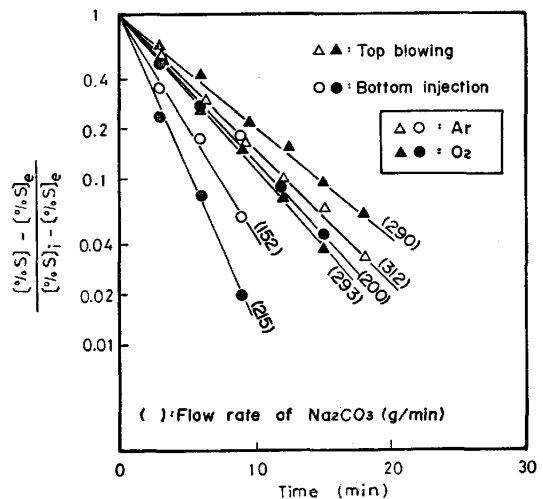


Fig. 9. Changes in $([\%S] - [\%S]_e) / ([\%S]_i - [\%S]_e)$ with time.

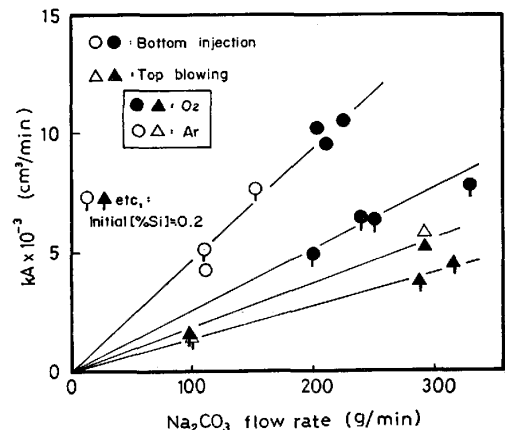


Fig. 10. Variation of kA on desulfurization reaction with Na₂CO₃ flow rate-effect of treatment methods, initial [Si] and carrier gas (Ar, O₂).

に対し、 Na_2CO_3 供給速度に比例して増加し、原点を通る直線となつた。底吹き法と上吹き法で比較すると前者の方が kA は約3倍大となつている。また、脱硫と同時に脱珪が生じている場合には両処理法とも kA は小さくなつている。このことから kA の相異は反応界面積 A の相異によるものといえる。しかし、キャリアガスが Ar で底吹きの場合は、 kA は処理前 [%Si] に無関係であり、後述する(7)式反応の結果生成する Na ガスの寄与⁸⁾ も考えられる。

4.2 カーボンポテンシャルと脱りん反応

4.2.1 精錬時の P と C の挙動

精錬時の [%P] と [%C] の変化を Fig. 11 に示した。底吹き精錬では脱りん反応の進行とともに著しい脱炭反応が生じ、その傾向はキャリアガスに Ar を用いても同じである。一方、上吹き精錬では極低 P 域でわずかに脱炭が生じているのみであり、底吹き法と著しく異なる。

一般に、粉体吹き込みによる精錬では、反応界面積の増加、攪拌の強化などの作用のために優れた精錬特性が得られる。しかし、 Na_2CO_3 による溶銑の脱りんには、既に述べた脱硫とは異なり、粉体吹き込みの手法がかならずしも適切でないことを、Fig. 11 は示している。その理由は(6)式に示す Na_2CO_3 と P の反応以外に、同フラックスと C の反応((7)式)も、熱力学的に同等あるいは(6)式反応以上に生じる可能性があるためである。

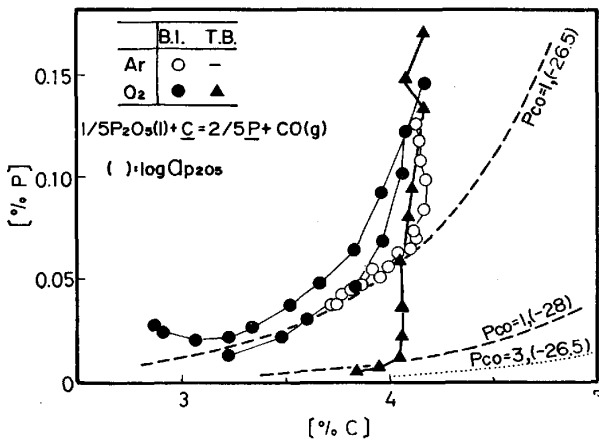
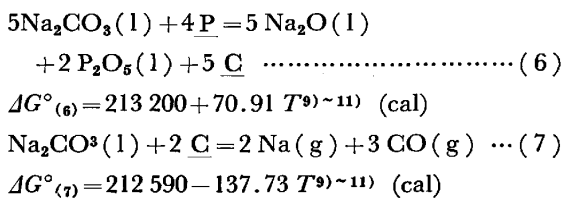
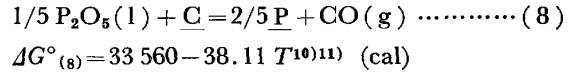


Fig. 11. Changes in [P] with [C] and equilibrium relationship of the reaction; $1/5\text{P}_2\text{O}_5(l) + \text{C} = 2/5\text{P} + \text{CO}(g)$.

ここでは、まず(8)式で表される P と C の平衡関係を求め、脱りん反応が C に強く規制される理由について検討し、次に Na_2CO_3 と C, P との反応について考察することとする。



計算にあつては次の(9)~(12)式で表される熱力学の数値を用いた。

$$C(\text{gr}) = \text{C}, \Delta G^\circ_{(9)} = 5\,100 - 10.0 T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (9)$$

$$e_c^\circ = \left(\frac{5\,300}{T} + 0.507 \right) \frac{100 M_{\text{Fe}}}{(100 - [\%C])^2 M_{\text{C}}}$$

$$- \frac{1}{2.303} \frac{M_{\text{Fe}} - M_{\text{C}}}{[\%C] \cdot M_{\text{Fe}} + (100 - [\%C]) \cdot M_{\text{C}}} \text{ (10)}^{(12)}$$

$$(M_{\text{Fe}} = 55.85, M_{\text{C}} = 12.0)$$

$$\log a_{\text{C}} = \log f_c^\circ + \log [\%C] = e_c^\circ [\%C] + \log [\%C] \dots\dots\dots (11)$$

$$(a_{\text{C}} = 21.36; e_c^\circ = 0.1818, [\%C] = 4, 1\,300^\circ\text{C})$$

$$\log a_{\text{P}} = \log f_P^\circ + \log [\%P] = 0.13^{(13)} [\%C] + \log [\%P] \dots\dots\dots (12)$$

$$(a_{\text{P}} = 0.397; [\%P] = 0.12, [\%C] = 4)$$

計算結果を先程の Fig. 11 に $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ と P_{CO} をパラメータとして示した。計算結果は、 $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ が十分小さい場合 (たとえば $\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} = -28$) は極低 P 域まで高いカーボンポテンシャルのもとで脱りん反応が進行するが、 $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ が大きくなると、脱りん反応が進行するためには、カーボンポテンシャルが低くなる必要があることを示している。

さて、Fig. 11 より、底吹き精錬での実験結果は、 $\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} = -26.5 (P_{\text{CO}} = 1)$ に相当し、上吹き精錬の場合は、 $\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} = -28 (P_{\text{CO}} = 1)$ に相当している。すなわち、 Na_2CO_3 の添加方法により、ソーダスラグの塩基度が変化することを示唆している。

Fig. 12 に、 Na_2CO_3 上吹き終了時および底吹き終了

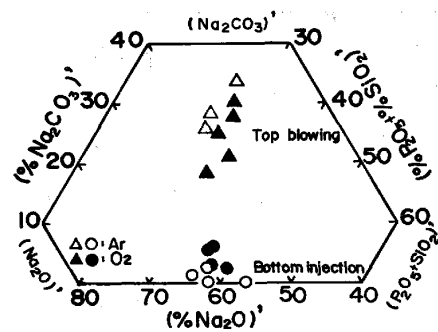


Fig. 12. Modified chemical compositions of soda slag at the end of Na_2CO_3 top blowing or bottom injection.

時のスラグ組成を示した。($\%Na_2O$) + ($\%SiO_2$) + ($\%P_2O_5$) + ($\%Na_2CO_3$) = 82~94% であつたので、同図にはスラグ組成を $Na_2O-Na_2CO_3-(SiO_2+P_2O_5)$ 系とみなして示した。上吹き精錬では、この時点で未反応の Na_2CO_3 が 20~35% 含まれているのに対し、底吹き精錬では 0~5% と非常に少ない。未反応の Na_2CO_3 濃度が大であれば(13)式より $a_{O^{2-}}$ が大となり、塩基度が高くなることが予測される。すなわち、未反応の Na_2CO_3 が共存する状態で精錬をおこなつた場合、 $a_{P_2O_5}$ は低下することが考えられ、処理法によつて P と C の挙動が変化することが予測される。

$$CO_3^{2-} = CO_2 + O^{2-}, \quad a_{O^{2-}} = K_{(11)} \cdot a_{CO_3^{2-}} / P_{CO_2} \quad \dots\dots\dots (13)$$

なお、 $a_{P_2O_5} = 10^{-26.5}$ においても $P_{CO} = 3 \text{ atm}$ であれば、高いカーボンポテンシャルのもとでも極低 P 域まで脱りん反応が進行することを計算結果は示している。現場規模で溶銑深部にインジェクションした場合、著しい脱炭を伴わずに脱りん反応が進行する理由と考えられる。

また、上吹き精錬での $a_{P_2O_5} (= 10^{-28})$ は、筆者ら¹⁴⁾が、 Na_2CO_3 の湯面添加実験で溶銑中の酸素活量の測定結果から推定した値と同レベルである。

4.2.2 Na_2CO_3 と C , P との反応

Fig. 6 等に示したごとく、底吹き精錬では、 $[\%P] \leq [\%P]^*$ において脱りん効率が低下し、脱炭反応が進行した。

Na_2CO_3 と P , C との反応 ((6)式, (7)式) の Gibbs の自由エネルギー変化 ΔG を求め、Fig. 13 に示

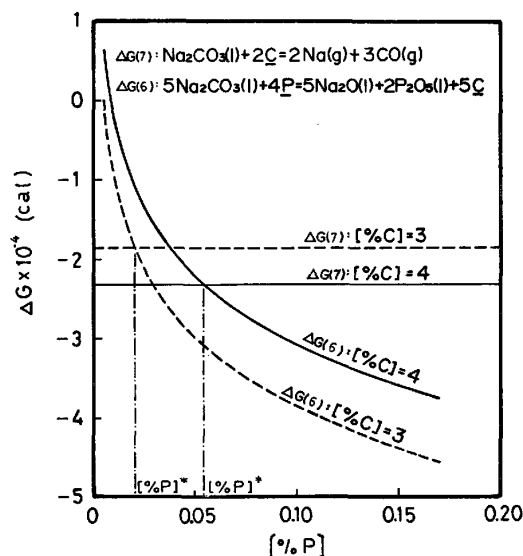


Fig. 13. Free-energies of the reactions of Na_2CO_3 with $[C]$ or $[P]$ for different $[C]$ levels. ($\log a_{P_2O_5} = -26.5$, $\log a_{Na_2O} = -1$, at $1300^\circ C$)

した。用いた熱力学的数値は前出の (9) ~ (12) 式である。また、前述した理由により $\log a_{P_2O_5} = -26.5$ とした。

$[\%P]$ の低下に伴い両反応の ΔG は逆転している。また、 $[\%C]$ が低い程、この逆転するときの $[\%P]$ は低下している。精錬途中での脱りん挙動と脱炭挙動の変化は、この ΔG の相対的關係によるものと考えられ、 $\Delta G_{(6)} = \Delta G_{(7)}$ での $[\%P]$ が $[\%P]^*$ に相当するものと考えられる。キャリアガスに O_2 を用いた場合、あるいは鉄鉱石を配合した場合は、浴や反応界面の $[\%C]$ を下げ、その結果、より低い $[\%P]$ レベルまで脱りん反応は Na_2CO_3 原単位に比例して進行したものと見える。

以上述べたことは、 Na_2CO_3 を用いた溶銑の脱りん反応にとつて、カーボンポテンシャルが重要な要因であることをよく示している。

4.3 Na_2CO_3 精錬の特徴

本研究では、キャリアガスに純酸素を用いて Na_2CO_3 の底吹きあるいは上吹きを実施した。しかし、 Na_2CO_3 に他の酸素源を用いて得られた効果はカーボンポテンシャルの低下に起因するものであり、脱りん反応の効率向上に直接効果を与えるものではないと考えられた。このことは脱珪反応についても同様であり、Fig. 14 に示したごとく、 O_2 をキャリアガスとしても、脱珪量はほとんど増加しない。120 Ni/Na_2CO_3 (g/kg·HM) の大量の O_2 使用で、上吹き精錬の場合に、認められる程度である。

筆者らは、本実験と同一の酸素流量で、純酸素単独の底吹き時に脱珪・脱マンガン反応が急速に進行すること、あるいは酸素源を含まない CaO 系フラックスを純酸素とともに底吹きした場合優れた脱りん特性 ($[\%P]/$

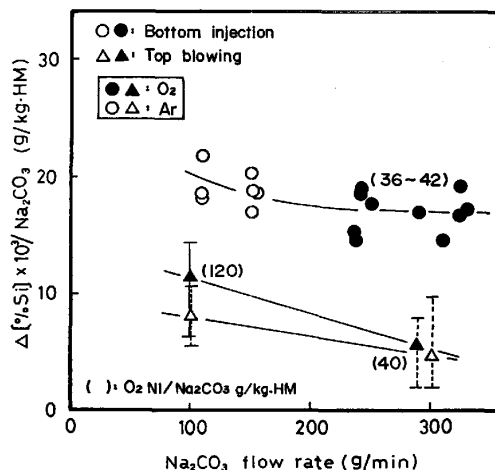


Fig. 14. Variation of desilicization amount flow rate of Na_2CO_3 -effect of treatment methods.

[%P]=1050~1100)が得られることなどを, 別実験で確認している.

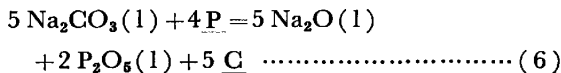
これらのことから, Na_2CO_3 スラッグが共存する状態で, 別の酸素源を用いて浴を酸化し, SiO_2 , P_2O_5 などの酸化物を生成させ, 脱珪・脱りん反応をおこなうという反応機構はきわめて考えにくいといえる. この点は, CaO 系フラックスと大きく異なる Na_2CO_3 フラックスの特徴といえよう.

5. 結 言

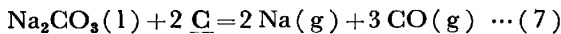
170 kg の溶銑を対象に, Na_2CO_3 フラックスの底吹き実験と上吹き実験を, キャリヤガスに純酸素およびアルゴンガスを用いて実施し, 以下の結論を得た.

(1) 脱りん反応と脱炭反応

Na_2CO_3 を底吹きした場合, [%P] \geq [%P]* では Na_2CO_3 の吹き込み量に比例して脱りん反応は進化した. このときの脱りん量は, Na_2CO_3 : 1 g/kg·HM あたり, $6.5 \times 10^{-3}\%$ (キャリヤガス: O_2) および $5.5 \times 10^{-3}\%$ (キャリヤガス: Ar) であつた. [%P]<[%P]*では, Na_2CO_3 はおもに C と反応 ((7)式反応) した.



$$\Delta G^\circ_{(6)} = 213\,200 + 70.91 T$$



$$\Delta G^\circ_{(7)} = 212\,590 - 137.73 T$$

[%P]*は $\Delta G_{(6)} = \Delta G_{(7)}$ となるときの [%P] と考えられ, [%C] が低下すると [%P]* は低下し, より低P域まで, 脱りん反応は Na_2CO_3 原単位に比例して進化した. O_2 や鉄鉱石の効果はこの理由によるものであ

った.

(2) 脱硫反応

底吹き精錬の場合優れた脱硫挙動を示した. この理由は上吹き精錬に比べ反応界面積が約3倍増加したためと考えられた.

文 献

- 1) 森谷尚玄, 藤井正信: 日新製鋼技報, 41 (1979), p. 1
- 2) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 3) 山田健三, 碓井 務, 岩崎克博, 田口喜代美, 小倉英彦, 栗山伸二: 鉄と鋼, 67 (1981), S944
- 4) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
- 5) 山本里見, 原島和海: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 32
- 6) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 徳光直樹, 山本里見: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2030
- 7) T. A. ENGH and E. H. SANDBERG: Scand. J. Met., 1 (1972), p. 103
- 8) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 417
- 9) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer-Verlag]
- 10) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking (1960) [Addison Wesley Pub.]
- 11) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry. (1967) [Pergamon Press]
- 12) 上田 陽, 藤村侯夫, 盛 利貞: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2962
- 13) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Sci. J., 8 (1974), p. 303
- 14) 中島義夫, 向 政登, 森谷尚玄: 鉄と鋼, 68 (1982), S954