

誌 上 討 論

(論文) 酸素ガスによる生石灰吹き込み時の
溶銑脱りん反応機構

尾野 均・榊井 為則・森 久

鉄と鋼, 69 (1983) 15, pp. 1763~1770

【質問】

川崎製鉄(株)技術研究所 拜田 治

生石灰粉を酸素ガスと共に吹き込む溶銑脱りんには、従来の転炉吹錬による脱りに比べて次の特徴があります¹⁾。

(1) 処理前 [%Si] が低いほど脱りん率が高い。スラグが高塩基度で流動性が悪いにもかかわらず反応速度が速い。

(2) 処理後スラグ中の (T.Fe) が平均 4% と低く、しかもこの (%T.Fe) と (%P)/[%P] の間に負相関がある。

(1) は、生石灰の脱りん反応効率が高いこと、(2) は、脱りんと同時に脱硫もできるというこの処理法の長所に直接関係する重要な特徴です。これに関連し質問者らはかつて、火点で生成される液状の Ca-フェライトによる脱りんを考えることにより (1) を定性的に説明し、処理中の溶銑内に浮遊するスラグ粒の分析値などを用いて (2) を半定量的に解釈し、それを報告したことがあります²⁾。

さて、貴論文では $\{CaO-Fe(Mn)_tO\}_1$ による脱りんの過程で $(CaO-Fe(Mn)_tO)_1$ と $(CaO-SiO_2-P_2O_5)_s$ の相分離が起こることを新たに報告されていますのでこの点につきお尋ねいたします。

1. 相分離の証拠としてスラグ中に見出された粒鉄のりん濃度の粒径依存性を示され (Table 4), りん濃度の高い(最高 0.667%) 大径粒鉄は、相分離前のスラグ $(CaO-Fe(Mn)_tO-P_2O_5-SiO_2)_1$ (以後 α 相と呼ぶ) から成長したと解釈されました。しかし α 相は当然溶銑と接していますから、 α 相から粒鉄へのりんの移行が起こるなら溶銑中へのりんの戻りも起こるはずですが。しかも溶銑は粒鉄より低酸素濃度でありしたがつてりんをより吸収しやすいのでむしろ溶銑へのりんの戻りの方が多いはずですが。したがって貴論文の解釈は、溶銑が [%P]=0.037 まで脱りんされた事実 (Table 1) と矛盾すると思われませんが。

2. Table 4 の酸素分析値 (最高 1.1%) は、鉄の分析値としては高すぎるので同表の分析値には、粒鉄にりん接または内包されるスラグの影響があるように思われますが。

3. 一方、小径粒鉄は、相分離後のりん濃度の低いスラグ $(CaO-Fe(Mn)_tO)_1$ から成長するのでりん濃度が低いと説明されています。しかし、粒鉄のりん濃度を

決めるのは熱力学的にはそれと接するスラグの P_2O_5 の活量であつて濃度ではないこと、 $(CaO-Fe(Mn)_tO)_1$ は相分離の相手である $(CaO-SiO_2-P_2O_5)_s$ と熱力学的平衡関係にあり両スラグの P_2O_5 の活量は等しいこと、などを考えますと、 P_2O_5 の濃度に基づく上記の説明は自明のこととは言えないと思われませんがいかがでしょうか。

4. もう一つ相分離の証拠として示された Photo. 2 は溶銑中に 13 min 保持した試料のものです。この 13 min にスラグの性状、例えば相分離の進行が変化するのは考えられませんか。なぜなら 60s 浸漬した別の実験結果 (Photo. 4) では明瞭な相分離が認められないからです。

5. 最後に、このような相分離が、始めに説明した本脱りん処理の特徴 (1)(2) との関係においていかなる重要性を持つているとお考えでしょうか。

文 献

- 1) 野崎 努, 中西恭二, 森下 仁, 山田純夫, 数土 文夫: 鉄と鋼, 69 (1982), p. 1737
- 2) 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

【回答】

新日本製鉄(株)堺技術研究部 尾野 均

生石灰を酸素ガスと共に吹き込む溶銑脱りんの特徴として挙げられた (1) および (2) の項目はいずれも反応後の結果を示したものであると思われまます。脱りん反応時においては、質問者の報告にも液状の Ca-フェライトによる transitory reaction の寄与率が大きいとあるように、(T.Fe) が高く、高塩基度で流動性の良好なスラグの方が脱りん反応に有利であると考えます。

1. 質問の 1 と 3 は粒鉄中のりん濃度の粒径依存性に関するもので、互いに関連がありますので一括して回答させていただきます。

まず著者らは相分離現象の根拠としてつぎの 2 点を挙げました。

(1) CaO単結晶浸漬実験において反応層中に $5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ (SC 相) や $7CaO \cdot 2SiO_2 \cdot P_2O_5$ (NS 相) が存在し、それらは試料の冷却過程で晶出したものではなく、実験温度において固相として晶出したものである。

(2) 数 μm ~ 数 $10 \mu m$ の微細な粒鉄がりん濃度の低い $\{CaO-Fe(Mn)_tO\}_1$ から生成したと考えられる CaO-MnO 固溶体相のみに無数に分布しており、その粒鉄中のりん濃度に粒径依存性がある。

ところで溶銑中に酸素ガスと共に吹き込まれた CaO は滓化して $\{CaO-Fe(Mn)_tO\}_1$ となり脱りん反応にあずかるが、脱りん反応によつて $(CaO-Fe(Mn)_tO-P_2O_5-SiO_2)_1$ (α 相) となります。Fe(Mn)_tO と P_2O_5 の置換反応が進みスラグ中の P_2O_5 濃度が高く、Fe(Mn)_tO が低くなると CaO-(SiO₂+P₂O₅)-Fe(Mn)_tO 擬三元系状態図から明らかのように $(CaO-SiO_2-P_2O_5)_s$ の晶出

が起こり相分離します。α相から SC 相や NS 相などの $(\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5)_s$ が晶出した残りの高 $\text{Fe}(\text{Mn})_t\text{O}$ 、低 P_2O_5 の $(\text{CaO-Fe}(\text{Mn})_t\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5)_1$ を α' 相と呼ぶならば、比較的初期においてこの α' 相から還元された大粒鉄中のりん濃度は高くなります。その際 $(\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5)_s$ 相は α' 相の系外にあり、α' 相と粒鉄とは平衡関係にあります。したがって α' 相中の (P) の一部は御指摘のようにバルク中へ戻ることも考えられます。さらに $(\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5)_s$ の相分離が進むと、末期の溶融スラグはりん濃度の低い $\{\text{CaO-Fe}(\text{Mn})_t\text{O}\}_1$ (α'' 相) となり、α'' 相から還元される粒鉄中のりんは著しく低下します。すなわち粒鉄は α 相と溶銑との反応によつて生成するのではなく、α 相から $(\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5)_s$ が晶出した残りの α' 相および α'' 相と溶銑との反応によつて α' 相および α'' 相と平衡する粒鉄が生成するものと考えており、脱りん量が復りん量に比べてはるかに大きくなります。

2. 質問の 2 について Table 4 の酸素分析値は御指摘のように酸素値が高すぎることもおよび Fig. 3 の粒鉄中に Ca が検出されることから内包スラグの影響と思われれます。

3. 質問の 4 について厳密な意味での 13 min 保持中のスラグ性状の変化については検討しておりませんが、御指摘の点についてはつぎのように考えています。

Photo. 4 では明瞭な相分離が認められないとのことですが、同一反応層の成分分布を Fig. 4 に示しましたように $(\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5)_s$ の相分離が明瞭に認められ

ます。しかしながら、本試料は酸素吹き込み羽口の近傍 (羽口から 20 mm の位置) に設置されたものであり、還元粒鉄は認められません。このことは Photo. 2 の (b) と (c) を比較してみても明らかのように羽口近傍では粒鉄は生成せず、羽口から遠ざかると $\{\text{CaO-Fe}(\text{Mn})_t\text{O}\}_1$ がしだいに還元されることがわかります。

4. 質問の 5 について冒頭で述べましたように、溶銑脱りん処理を効果的に行うためには高 (T·Fe)、高塩基度で流動性の良いスラグをつくつて溶銑と反応させることが必要であると考えています。本研究の結果つぎの 2 点が明らかになりました。

(1) 溶銑中に吹き込まれた CaO は $\{\text{CaO-Fe}(\text{Mn})_t\text{O}\}_1$ として脱りん反応にあずかる。

(2) CaO を酸素ガスと共に吹き込むことにより $\{\text{CaO-Fe}(\text{Mn})_t\text{O}\}_1$ は羽口近傍で速やかに生成して脱りん反応にあずかり、スラグ中の (P_2O_5) は相分離により $(\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5)_s$ として固定される。しかし羽口から遠ざかるにつれて $\{\text{CaO-Fe}(\text{Mn})_t\text{O}\}_1$ は溶銑中の C によつて還元されるため、その反応領域は狭い。

したがって、(1) CaO を酸素ガスと共に吹き込むかあるいは媒溶剤を添加して CaO の滓化を促進すること、および (2) CaO を酸化鉄と混合使用することなどにより $\{\text{CaO-Fe}(\text{Mn})_t\text{O}\}_1$ の反応領域を拡大することが重要であると考えています。

以上簡単に御説明致しましたが、今回の御指摘を励みとしていつその検討を加えていきたいと考えております。