

© 1985 ISIJ

溶銑の脱りん挙動におよぼすインジェクションガスの影響

論文

尾野 均*・榊井 為則*・森 久*²

Influence of the Kinds in Injection Gases on the Dephosphorization of Hot Metal

Hitoshi ONO, Tamenori MASUI and Hisashi MORI

Synopsis:

Recently, it is clarified that dephosphorization of hot metal by lime injection with oxygen is more effective than usual dephosphorization with nitrogen. Then the authors made dephosphorization tests by lime injection to compare two kinds of injection gas (N_2 and O_2), and discussed the dephosphorization reaction on each condition.

As a result, following items were clarified. The rate of dephosphorization by lime injection is mainly dependent on oxygen feeding rate and slagging rate of lime. So the rate of dephosphorization by O_2 injection is larger than that by N_2 injection.

Therefore, it is desirable to adopt a lime injection with O_2 gas to increase the reaction rate and to decrease the consumption of lime.

Then, it becomes a subject of discussion that decarburization is accelerated by O_2 injection. However, it is possible by use of mixed gas of N_2 and O_2 to control the decarburization rate and dephosphorization rate to a certain extent.

1. 緒 言

これまで溶銑予備処理の実操業においては、酸素ガス（以下 O_2 ）によるフラックスインジェクションが容易でないところから、窒素ガス（以下 N_2 ）によるフラックスインジェクションが広く行われてきたが、この方法ではフラックスの使用量が多くなるため吹き込みに長時間を要し、かつまた溶銑温度が大幅に低下するなどの問題があつた。

しかるに、近年 Q-BOP, AOD ならびに上底吹転炉などの普及とともに酸素吹込羽口の開発が進み、生石灰系フラックスを O_2 でインジェクションすることが設備的に可能になりつつある。

そこで、生石灰系フラックスを O_2 でインジェクションすることにより CaO の滓化速度の向上、酸素供給速度の増大、さらには溶銑温度の上昇などが期待されることから、 O_2 インジェクション時の生石灰の脱りん反応機構について研究し前報¹⁾で報告した。すなわち CaO 単結晶浸漬実験および生石灰粉インジェクション時の反応生成物捕捉実験によつて、 O_2 で吹き込まれた生石灰は O_2 吹込羽口の近傍で急速に滓化して $\{CaO-$

$Fe(Mn)_2O\}$ となり、脱りん反応にあずかることを明らかにした。

ついで今回は N_2 , O_2 および N_2+O_2 混合ガスによるインジェクション実験によつて、インジェクションガスの種類による脱りん挙動に及ぼす各種要因（たとえば溶銑 Si 濃度、溶銑温度、媒溶剤添加など）の影響の比較ならびに脱炭率および脱マンガン率の比較を行つたので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置および実験方法

15 kg 高周波誘導溶解炉に内径 120 mm、深さ 250 mm のマグネシアるつぼを設置して、銑鉄 10 kg を溶解した後、実操業温度範囲の 1300~1400°C で実験した。脱りん剤と酸化剤の配合割合ならびにキャリアーガスとの組み合わせは Table 1 のとおりとし、浴深 120 mm の溶銑に対して内径 8 mm の黒鉛ランスを 30 mm 浸漬してインジェクションした。キャリアーガス流量および固気化は溶銑 1 kg 当たり約 50 g のフラックスが 10~15 min 間で安定して吹き込まれるようにそれぞれ約 40 l/min および 0.6~1.0 g/g とした。Fig. 1 に実

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 6 月 11 日受付 (Received June 11, 1984)

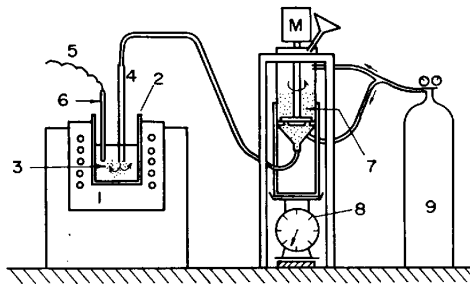
* 新日本製鉄(株)堺技術研究部 (Sakai Technical Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1 Chikkoyahatamachi Sakai 590)

*² 新日本製鉄(株)第三技術研究所 理博 (R & D Laboratories-III, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Experimental results of dephosphorization by lime or calcium ferrite injection with nitrogen or oxygen gas.

Test No.	Consumption of dephosphorizer (g/kg)		Consumption of oxidizer (g/kg)		Flow rate of carrier gas (l/min)		Hot metal temp. (°C)	Injection time (min)	Composition of hot metal			Dephos-phorization ratio (%)
	CaO	C.F*	Iron sand	Mill scale	N ₂	O ₂			[Si] ₀	[P] ₀	[P] _f	
401	17.8		33.4		32		1355	15	0.02	0.096	0.017	82.3
402	18.3			34.2	35		1335	12	0.02	0.094	0.033	64.9
403	18.5			46.2	37		1290	17	0.01	0.094	0.023	75.5
404	19.8	CaF ₂ 3.0		37.5	32		1317	15	0.02	0.087	0.020	77.0
405	9.6	" 1.4		18.0	37		1350	18	0.02	0.087	0.031	69.0
406		CF 33.4		1.1	32		1330	12	0.01	0.095	0.035	63.2
407		" 40.4			37		1348	14	0.01	0.096	0.038	60.4
408	19.1		35.7		40		1360	12	0.25	0.097	0.023	76.3
409	19.1		35.7		40		1332	12	0.20	0.101	0.027	73.3
410	19.1		35.7		40		1359	15	0.14	0.087	0.026	70.1
411	9.3		34.7		35		1341	12	0.18	0.092	0.053	72.3
412	18.8		35.2		39		1334	15	0.19	0.094	0.026	82.3
413	18.1		34.0		32		1360	15	0.08	0.092	0.023	75.0
414	9.4		35.4		32		1350	15	0.15	0.093	0.045	51.6
415	18.4			46.0		35	1352	9	0.02	0.095	0.014	85.3
416	18.5		34.8			40	1350	12	0.01	0.104	0.006	94.2
417	18.8			23.6		35	1338	15	0.02	0.101	0.015	85.3
418	19.3			36.1		35	1310	10.5	0.03	0.105	0.004	96.2
419	19.4			36.3		37.5	1419	11	0.01	0.113	0.012	92.0
420	9.7			37.5		37.5	1354	11	0.01	0.109	0.012	89.0
421	19.5			36.6		37.5	1400	6	0.01	0.097	0.011	88.7
422	19.1			47.7		37.5	1398	11	0.01	0.109	0.011	92.7
423	7.5			14.2		31	1325	12	0.01	0.103	0.023	77.7
424	6.6			16.5		37.5	1400	11	0.01	0.108	0.046	57.4
425	19.3			57.9		35	1349	15	0.01	0.095	0.005	94.7
426	17.6			43.9		35	1296	16	0.01	0.096	0.006	93.8
427	20.0			37.5		40	1350	12	0.16	0.098	0.007	92.9
428	20.0			37.5		40	1345	15	0.16	0.102	0.014	86.3
429	18.3			34.2		40	1345	17	0.28	0.091	0.015	83.5
480	10.0			37.0		40	1350	12	0.15	0.093	0.011	88.2
431	13.1	CaF ₂ 1.9		24.5		35	1317	9	0.01	0.094	0.010	89.4
432	19.0	" 2.8		23.7		35	1341	15	0.01	0.093	0.012	87.1
433	16.1	" 2.5		30.2		35	1345	15	0.01	0.105	0.015	85.7
434		CF 36.1		1.2		31	1300	15	0.02	0.100	0.017	83.0
435		C ₂ F 23.1		18.2		31	1342	12	0.02	0.099	0.017	82.8
436		CF 34.6		1.2		35	1337	9	0.01	0.105	0.019	81.9
437		" 57.3		2.7		35	1354	9	0.01	0.097	0.010	89.7
438		" 37.4				31	1382	15	0.02	0.099	0.026	73.7
439		" 54.4				37.5	1350	12	0.02	0.105	0.020	87.6
440	19.0			35.7	27	7.5	1350	12	0.01	0.092	0.024	73.9
441	19.1			34.5	10	30	1347	12	0.01	0.105	0.006	94.3
442	19.7			36.9	12.6	23	1350	15	0.06	0.093	0.006	92.5
443	18.3			34.2		40	1345	12	0.15	0.104	0.013	87.5
444	18.8			35.2	20	20	1350	15	0.01	0.108	0.006	94.4
445	19.0			35.7	20.7	14	1350	15	0.07	0.095	0.007	92.6
446	9.6			18.0		7.5	1350	12	0.01	0.104	0.012	88.5
447	19.2			36.1	24	16	1350	7	0.02	0.094	0.024	74.5
448	19.1			35.8	28	12	1350	9	0.02	0.092	0.026	71.7
449	19.2			35.9	24	16	1350	9	0.02	0.097	0.019	80.4
450	19.1			35.9	28	12	1350	12	0.02	0.097	0.017	82.5

* C.F. CF: CaO · Fe_xO, C₂F: 2CaO · Fe_xO



1. High frequency induction furnace 2. Magnesia crucible
3. Molten pig iron 4. Top blowing lance 5. Thermocouple
6. Alumina tube 7. Flux feeder 8. Dial scale
9. Gas bomb

Fig. 1. Experimental apparatus for injection of lime-bearing flux.

装置の略図を示す。給粉機を秤量器上に設置して、実験中給粉速度がほぼ一定になるように操作した。

2.2 フラックスの性状とその配合比

生石灰粉はロータリーキルンで焼成したものを100メッシュ以下に粉碎して用い、酸化剤は砂鉄またはミルスケールを用いた。生石灰と砂鉄またはミルスケールの配合比は生石灰を溶銑1kg当たり10および20とし、ミルスケールを通常の実操業なみの37.5g/kgとした。ただし、一部の実験においては酸化鉄配合比の影響を調べるためにミルスケールの配合比を高める実験も行った。また生石灰の滓化速度の影響を調べるために、あらかじめ生石灰粉とミルスケールの混合物を用いてCaO・Fe₂Oおよび2CaO・Fe₂Oを焼成しておき実験に供した。実験に用いた砂鉄、ミルスケール、CaO・Fe₂Oおよび2CaO・Fe₂Oの組成をTable 2に示す。

2.3 試料採取と調査方法

メタル試料はインジェクション開始前と開始後3, 5, 7, 9, 12および15minに内径4mmの石英管で吸い上げ採取し化学分析に供した。スラグ試料はインジェクション終了後、浴面およびるつぼ壁から採取し、磁選および粉碎した後蛍光X線分析に供した。

3. 実験結果および考察

実験条件ならびに結果の一覧表をTable 1に示す。

本実験では粉体供給速度(g/min)がほぼ一定になるように制御したが、吹込操作上のばらつき等により吹込時間が変化し、単位時間あたりに供給したフラックス原単位が各水準で異なる結果となった。したがって通常用いられるみかけの反応速度(単位時間あたりの脱りん量)では評価できないため、以下CaO供給原単位あたりの脱りん量として整理した。

3.1 インジェクションガスの種類による脱りん挙動の比較

N₂またはO₂でCaO系フラックスをインジェクションする場合の両者の条件差は酸素供給速度および火点または鋼浴の温度にあると考えられる。N₂インジェクションの場合の酸化剤としては一般にミルスケール(酸素含有率約25%)が用いられることが多いが、酸素含有量が低いためその必要量が莫大なものとなる。すなわち金子ら²⁾が脱りに最適なCaO/O₂添加比が2程度であると報告しているが、その条件を達成するためにはCaO原単位が20kg/T-Pigの場合の必要ミルスケール量は160kg/Tとなり、実操業では吹き込みが困難である。一方O₂インジェクションの場合には酸素供給速度を大きくとることが可能であるためCaO/O₂=2の条件を容易に達成することができる。したがって、インジェクションガスをN₂からO₂に変更することによって酸素供給方法ならびに酸素供給速度が必然的に変化する。そこで本実験では酸素供給方法および酸素供給速度の異なるN₂およびO₂インジェクションの実験条件下において脱りん挙動におよぼす酸素供給速度、CaOの滓化速度等の影響について比較検討した。

まず初期シリコン濃度[Si]₀が0.03%以下の低シリコン銑について、CaO添加量に対する脱りん挙動をFig. 2に示す。N₂インジェクション時に比べてO₂インジェクションの場合には、前者の平均酸素供給速度が0.63kg/t・minであるのに対し後者のそれは5.7kg/t・minと大きいこともあり当然の結果として、脱りん速度の大きいことがわかる。

Table 2. Chemical composition of iron sand, mill scale and calcium ferrites.

	Chemical composition (%)										Particle size (mesh)
	T, Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂	Oxygen as Fe ₂ O	
Iron sand	56.0	27.5	49.4	1.9	4.8	3.8	3.6	0.5	7.3	21.0	-60
Mill scale	70.0	56.3	40.2	0.4	1.6	1.1	1.6	0.7	—	24.6	-60
CaO・Fe ₂ O	57.0	45.1	26.1	21.0	1.6	0.8	0.9	0.3	—	17.6	-100
2CaO・Fe ₂ O	42.3	6.3	42.8	38.9	1.7	0.8	4.1	2.5	—	14.5	-100

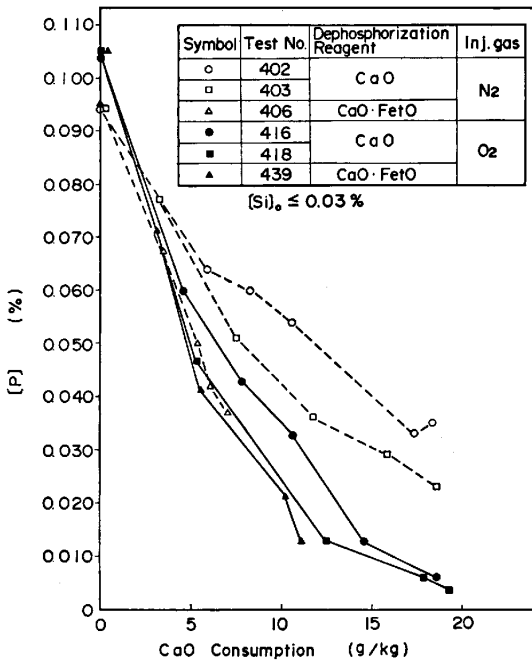


Fig. 2. Comparison of the rates of dephosphorization by N₂ injection with those by O₂ injection.

脱りん反応の速度式については、川合ら³⁾が FeO-CaO スラグについて [P] の 1 次式で与えられるとしているので、いま脱りん反応が溶銑中のりんの移動律速と仮定すると次式が成り立つ。

$$-\frac{d[P]}{dw} = k_P \cdot \frac{A}{V} \{ [P] - [P]_i \} \dots\dots\dots (1)$$

- ただし k_P : 溶銑側 [P] の見かけの物質移動係数 (cm/g)
- A : スラグ-溶銑界面積 (cm²)
- V : 溶銑体積 (cm³)
- [P]: 時間 t における溶銑中の P 濃度 (%)
- [P]_i: 時間 t における界面での P 濃度 (%)
- w : 溶銑 1 kg 当たりの CaO 添加量 (g/kg)

スラグ中に {CaO-Fe(Mn)₂O₃}₁ が十分にあるときは [P]_i ≈ 0 とみなせて積分すると

$$\ln \frac{[P]}{[P]_0} = -k_P \cdot \frac{A}{V} \cdot w \dots\dots\dots (2)$$

$$k'_P = \frac{1}{w} \ln \frac{[P]_0}{[P]} \dots\dots\dots (3)$$

ただし $k'_P (=k_P \cdot A/V)$: 物質移動容量係数
 (2)式から $\ln[P] = -k'_P \cdot w + \ln[P]_0$ となり、初期値によらず $\ln[P]$ は CaO 吹き込み量 w とともに直線的に減少することになる。

そこで本実験結果を Fig. 3 に示すが、反応開始後一定時間までは直線となっており (2)式が成り立つ。しかるにインジェクションガスの種類によつて直線の勾配す

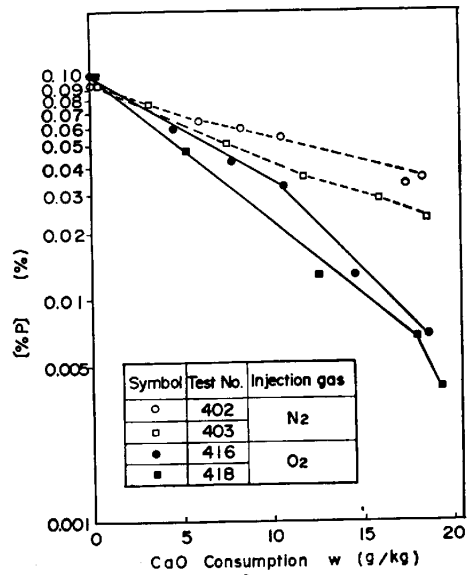


Fig. 3. Relationship between CaO consumption and log [%P].

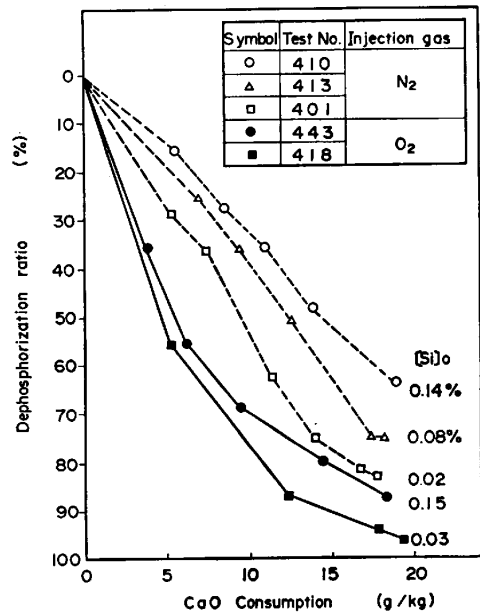


Fig. 4. Relationship between CaO consumption and dephosphorizing behaviors at several kinds of initial silicon contents and injection gases.

なわち k'_P が異なつてゐることに注目する必要がある。なおインジェクションの後半期において k'_P が増大する傾向がみられるが、これはガス吹き込み時のスピittingによつて溶銑量が変化し、その結果 CaO 供給量が増加することおよび浮上したスラグが増加し、一部脱りん反応に関与するためと考えられる。

3.2 溶銑 [Si]₀ の影響

種々の [Si]₀ 濃度に対する脱りん挙動の比較を Fig. 4 に示す。まず酸素供給速度の小さい N₂ インジェクションの場合には [Si]₀ の影響を強く受けており、[Si]₀

の増大とともに脱りん速度が低下することがわかる。一方酸素供給速度の大きい O_2 インジェクションの場合には $[Si]_0$ が 0.15% と 0.03% における脱りん速度の差は僅少であり、 N_2 インジェクションの場合に比べて $[Si]_0$ に対する許容度は大きい。

N_2 インジェクションの場合に脱りん速度に対する $[Si]_0$ 濃度依存性が認められるのは Si と P の酸化反応において Si が優先酸化されるため、 $[Si]_0$ 濃度が高いほど P の酸化に配分される酸素量が少なくなることおよび Si の優先酸化によつて生成する熔融スラグ $\{CaO-Fe(Mn)_iO\}_l$ の塩基度が低くなるためと考えられる。一方 O_2 インジェクションの場合には前報¹⁾で述べたように $\{CaO-Fe(Mn)_iO\}_l$ の生成が速く、かつ酸素供給速度が大きいため Si と P の同時酸化が可能となり、0.15% 程度以下の $[Si]_0$ 濃度では脱りん速度におよぼす $[Si]_0$ 濃度の影響は小さくなるものと考えられる。

3.3 生石灰の滓化速度の影響

著者らは溶銑中への CaO 単結晶浸漬実験および生石灰インジェクションにおける浮上中の反応生成物採取実験に基づいて脱りん反応機構を検討した結果、 O_2 ガスにより溶銑中に吹き込まれた CaO はノズル近傍で迅速に滓化して $\{CaO-Fe(Mn)_iO\}_l$ となり、ノズル近傍の比較的狭い範囲において脱りん反応に関与することを明らかにした¹⁾。また江見ら⁴⁾によつても CaO 系フラックスインジェクションにおける浮上中の CaO による脱りん反応の寄与率は 50~70% と大きいことが述べられており、脱りん反応に対する生石灰の滓化促進が極めて重要な課題である。

そこで生石灰の滓化速度におよぼすインジェクションガスの影響を調べるために、あらかじめ焼成した $CaO \cdot Fe_2O$ 粉をインジェクションする実験を行い、その結果を Fig. 2 に併記した。酸素供給速度が小さく、 CaO の滓化速度が遅いと予測される N_2 インジェクションの場合には $CaO \cdot Fe_2O$ による脱りん速度の大幅な向上が認められた。一方 O_2 インジェクションの場合には両フラックスによる脱りん速度の差は比較的僅少であった。すなわち、 O_2 インジェクションの場合には酸素供給速度が大きいこと、火点温度の上昇などによつて CaO の滓化が著しく促進されたためと考えられる。

同じく CaO または $CaO \cdot Fe_2O$ 吹込実験において酸素供給速度と k'_P との関係を Fig. 5 に示す。酸素供給速度が 1 g/kg/min 以下のものは N_2 インジェクションの場合であり、1 g/kg/min 以上のものは N_2+O_2 混合ガスまたは O_2 によつてインジェクションしたもので

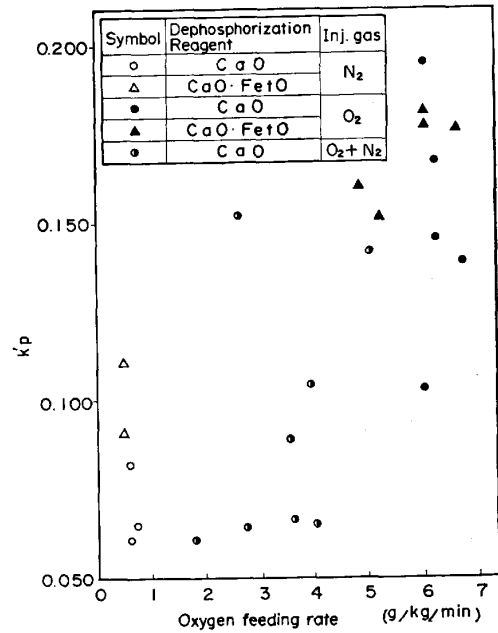


Fig. 5. Relationship between oxygen feeding rate and k'_P .

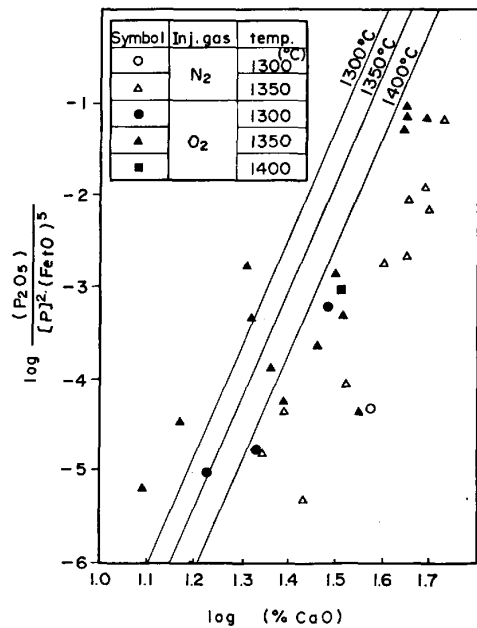


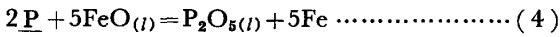
Fig. 6. Contrast of the experimental results with BALAJIVA's equation extrapolated to 1300°C.

ある。 k'_P の酸素供給速度依存性は大きい⁵⁾が、 CaO の滓化速度依存性のあることも認められ、特に N_2 インジェクションの場合にその影響が大きく認められる。

また滓化速度の違いによつて脱りん反応の平衡への到達度に差が生じるものと考えられるので、インジェクションガスの種類による平衡到達度を比較する指標として BALAJIVA ら⁵⁾ の式と対比してみた。

すなわち BALAJIVA らは(4)式の脱りん反応式を考えて、その平衡濃度比 K_P と CaO 濃度の対数との関係を

(6)式で与えているが、それを 1300~1400°C の低温域まで外挿して本実験結果を示す Fig. 6 に記入した。



$$K_P = \frac{(\%P_2O_5)}{[P]^2 \cdot (\%FeO)^5} \dots\dots\dots (5)$$

$$\log K_P = 11.80 \log (\%CaO) - C \dots\dots\dots (6)$$

ただし C=21.13(at 1550°C), 21.51(at 1585°C), 21.92(at 1635°C)

O₂ インジェクションの結果に比べて N₂ インジェクションの結果はやや負側に偏倚しており、特に CaO 濃度の高い領域でその傾向が強い。このことから N₂ インジェクションにおける CaO の滓化の困難性がうかがわれる。

3.4 溶銑温度の影響

溶銑温度と(3)式で定義したりんの物質移動容量係数 k'_Pとの関係を Fig. 7 に示す。N₂ インジェクションの場合は溶銑温度の上昇とともに k'_P が増大するが、O₂ インジェクションの場合には逆に減少する傾向を示した。N₂ インジェクションでは溶銑温度が高いほど CaO の滓化速度が向上するためと考えられ、O₂ インジェクションの場合は前述のように滓化速度が大きいいため、溶銑温度の上昇による滓化促進効果よりも脱りん平衡値の低下の影響の方が大きいためと考えられる。

また Fig. 7 に CaO·Fe₂O の吹込実験や CaF₂ 添加実験の結果も併せてプロットしたが、N₂ インジェクションでは明らかに k'_P の増大が認められるが、O₂ インジェクションにおいては CaO 系とほぼ同等の範囲でやや高目の値であった。

3.5 インジェクションガスの種類による脱炭率の比較

Fig. 8 に酸素供給速度と脱炭率および脱りん率と

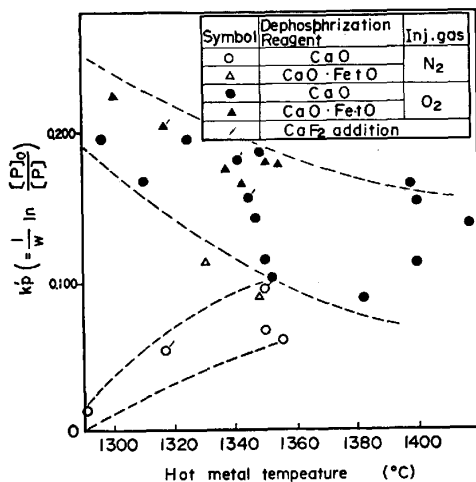


Fig. 7. Relationship between hot metal temperature and k'_P at the conditions of N₂ injection and O₂ injection.

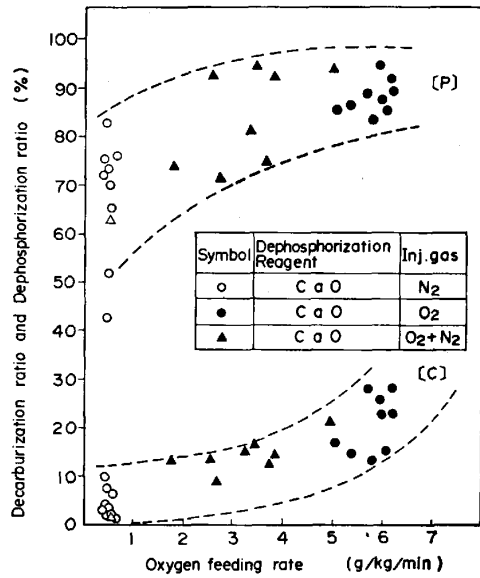


Fig. 8. Effect of oxygen feeding rate on decarburization ratio and dephosphorization ratio.

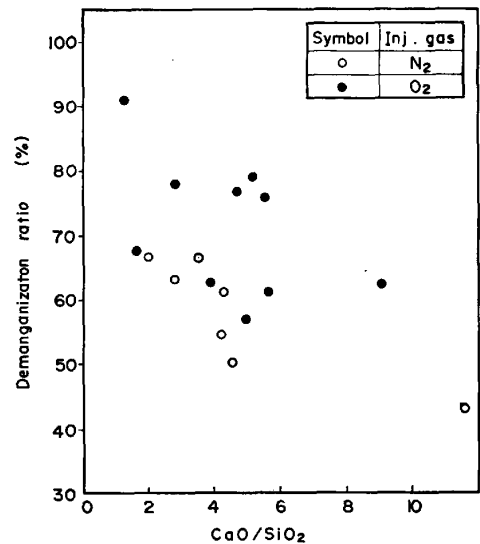


Fig. 9. Comparison of demanganization ratio by N₂ injection with that by O₂ injection.

の関係を示す。本実験では黒鉛ランスを用いたので、同時に加炭も行われている条件下であるが、酸素供給速度の増大とともに脱炭率の増大が認められる。脱りん処理においてはできる限り脱炭を抑制する必要があるので、脱りん率の低下を考慮の上、適正な O₂/N₂ 比の混合ガスの選択使用が望ましいと考えられる。

3.6 インジェクションガスの種類による脱マンガン率の比較

インジェクションガスの種類および塩基度と脱マンガン率との関係を Fig. 9 に示す。脱マンガン率は O₂ インジェクションによつて若干増大する傾向が見られるが、塩基度 (CaO/SiO₂) と強い相関があるので、

{CaO-Fe(Mn)_tO-SiO₂}_l の塩基度を高目にコントロールすることによつてマンガンの酸化を抑制することが可能である。

4. 結 言

CaO 系フラックスインジェクションによる溶銑の脱りん処理に関して、インジェクションガスの種類を変えた比較実験を行い、つぎの結論を得た。

1) N₂ インジェクションにおいては、処理時間の延長や溶銑温度低下の制約から酸化鉄による酸素供給速度を大きくできないため、脱りん速度の [Si]₀ 依存性が認められるが、酸素供給速度の大きい O₂ インジェクションの場合には 0.15% 以下の [Si]₀ 濃度範囲において脱りん速度の [Si]₀ 依存性は僅少である。

2) 脱りん速度の CaO の滓化速度依存性は N₂ インジェクションの場合に大きく、O₂ インジェクションの場合には僅少である。O₂ インジェクションの場合には酸素供給速が大きく、また火点温度の上昇が考えられ、そのために CaO の滓化が迅速に行われるものと判断される。

3) 脱りん速度の温度依存性については、N₂ インジェクションの場合には CaO の滓化速度が小さいため溶銑温度が高いほど脱りん速度が向上するが、O₂ インジェクションの場合には CaO の滓化速度が大きいため脱

りん平衡値の高い低温域ほど脱りん速度が大きくなる。

4) O₂ インジェクションの場合脱炭率が大きくなるが、O₂ と N₂ の混合ガスによつて脱炭率をある程度抑制することが可能である。実操業においては脱りん率の低下を考慮した最適混合比を選択する必要がある。

したがつて、脱りん能率の向上および生石灰原単位の低減を図るためには [Si]₀ および処理温度等操業条件の制約が少なくかつ脱りん速度の大きい O₂ インジェクションの採用が有利である。

N₂ インジェクションを採用する場合には高塩基度の {CaO-Fe(Mn)_tO}_l を迅速に生成させることが重要であるため、[Si]₀ をできる限り低下させること、溶銑温度を高く保つことおよび媒溶剤を添加することなどが必要である。

文 献

- 1) 尾野 均, 榊井為則, 森 久: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1763
- 2) 金子敏行, 溝口庄三, 葉真寺忠則: 鉄と鋼, 68 (1982), S 18
- 3) 川合保治, 森 克巳, 中島英俊: ICSTIS Conference Preprints (1970), p. 268
- 4) 江見俊彦, 野崎 努, 拜田 治, 竹内秀次, 数土文夫, 森下 仁: 学振 19 委-No. 10391 (昭和 57 年 2 月)
- 5) K. BALAJIVA, A. G. QUARRELL and P. VAJRAGUPTA: JISI, 153 (1946), p. 115