

で添加した実験も行つたが、酸素供給方法、攪拌力をできるだけ同一とするために、酸素ガスはインジェクションした。溶銑はあらかじめ $[Si] \leq 0.05\%$ に脱珪した。粉体は生石灰をベースに CaF_2 , $CaCl_2$ を混合したものである。

実験項目の一覧表を Table 1 に、実験条件を Table 2 に示す。

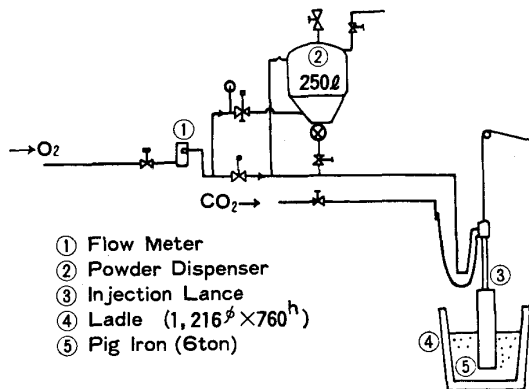


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Experimental items.

Experimental item	Conditions
① Powder feeding method	Top feeding, Injection
② Injection depth	250 mm 550 mm
③ Powder size	< 0.3 mm 0.125~0.25 mm 0.50~1.0 mm
④ Powder composition	CaO CaO-CaF ₂ CaO-CaF ₂ -CaCl ₂
⑤ Powder feeding rate	0.960 kg/min·t 1.351 kg/min·t
⑥ Oxygen feeding rate	0.186 Nm ³ /min·t 0.366 Nm ³ /min·t 0.573 Nm ³ /min·t

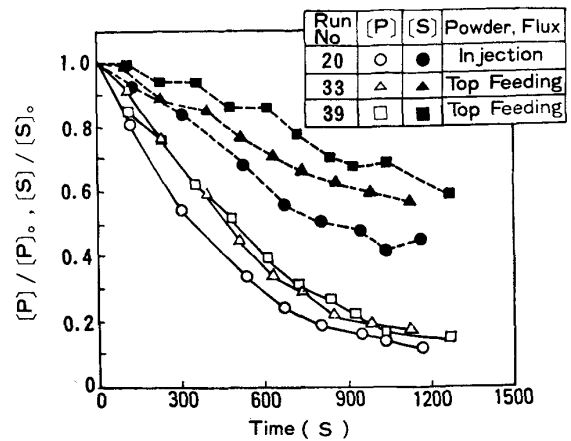


Fig. 2. Influence of powder feeding method on dephosphorization and desulfurization.

3. 実験結果

Fig. 2 に粉体を取鍋内に連続添加した場合とインジェクションランスより吹き込んだ場合の P, S の時間変化を示す。ガス吹込条件は同じであるため、吹き込まれた粉体の攪拌におよぼす影響を無視すれば、浴の攪拌条件は両者共ほぼ等しいと考えられる。それゆえ No. 20 と No. 33, 39 の反応挙動の差は、粉体のインジェクション効果によるものと考えられる。インジェクション効果はフラックス浮上中の反応促進と、浴の攪拌効果の双方に起因するものであり、吹き込み深さが深いほど効果が顕著になる。Fig. 3 に吹き込み深さを変えた場合の反応挙動を示すが、明らかに効果に差が認められる。ただし上述したように反応挙動の違いを浮上中の反応と、攪拌力の差に起因するトップスラグの反応効果に分離して検討する必要がある、次節で考察する。

Fig. 4 に生石灰粒度を変更した場合の脱りん、脱硫

Table 2. Experimental conditions.

Run number	Method of powder feeding	Powder quantity*** (kg/t)			Powder feeding rate (kg/t·min)	O ₂ feeding rate* (Nm ³ /t·min)	Injection depth (mm)	Powder size (mm φ)	Final temperature (°C)	Initial content	
		CaO	CaCl ₂	CaF ₂						[P] (%)	[S] (%)
20	Injection	18.0	1.7	1.7	1.14	0.366	550	< 0.3	1335	0.124	0.038
25	"	18.0	1.7	1.7	1.14	0.386	550	0.5~1.0	1350	0.130	0.033
27	"	18.0	1.7	1.7	1.05	0.386	550	0.125~0.25	1325	0.137	0.039
28	"	25.3	2.3	2.3	1.60	0.386	550	< 0.3	1315	0.123	0.041
30	"	18.0	—	—	0.97	0.386	550	< 0.3	1340	0.118	0.035
31	"	17.4	—	1.6	1.04	0.386	550	< 0.3	1325	0.132	0.036
33	Top feeding	19.3	1.8	1.8	1.22	0.406	—	< 0.3	1330	0.125	0.039
36	Injection	18.0	1.7	1.7	1.26	0.380	250	< 0.3	1360	0.110	0.035
39	Top feeding	19.6	1.8	1.8	1.24	0.400	—	< 0.3	1325	0.124	0.032
41	Injection	18.6	1.7	1.7	1.12	0.573	550	< 0.3	1325	0.095	0.033
42	"	28.4	2.6	2.6	1.13	0.186	550	< 0.3	1290**	0.115	0.033

* O₂+1/2 CO₂ ** Injection period was very long. *** 4~6 kg/t extra-CaO was dumped before treatment in all cases.

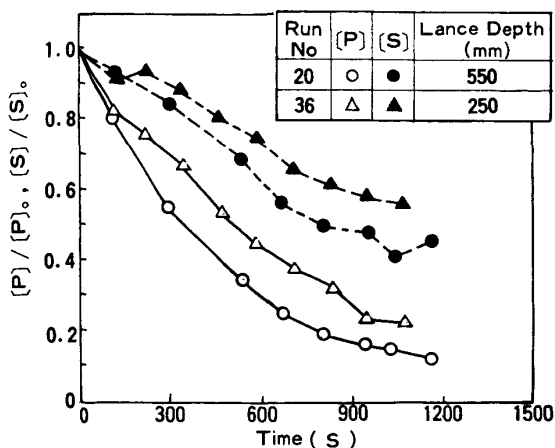


Fig. 3. Influence of lance depth on dephosphorization and desulphurization.

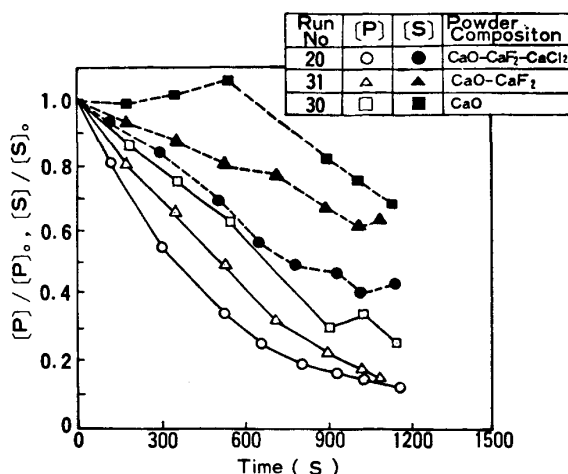


Fig. 5. Influence of flux composition on dephosphorization and desulphurization.

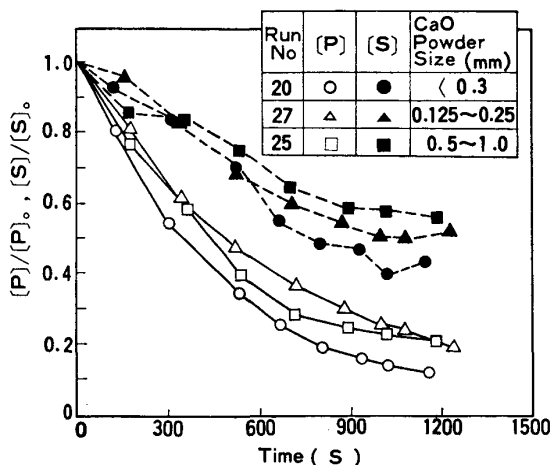


Fig. 4. Influence of CaO powder size to dephosphorization and desulphurization.

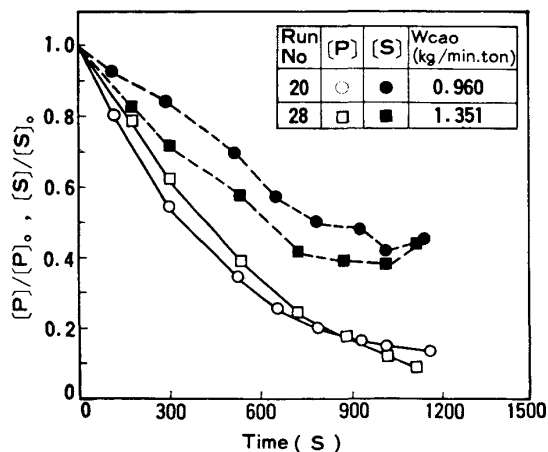


Fig. 6. Influence of powder feeding rate on dephosphorization and desulphurization.

挙動を示す。No. 20 で使用した生石灰粒度は呼称 0.3 mm アンダーであるが、0.125 mm アンダーを 36% 以上含む微粒のものである。粉体が微粒になるに従って脱硫速度は大きくなるが、脱りんにとっては 0.125~0.25 mm の粉体と 0.5~1.0 mm の粉体の差は必ずしも明確ではなかつた。なお No. 25 および No. 27 以外のヒートではすべて 0.3 mm アンダーの微粒生石灰を使用したものである。なお使用した CaF₂, CaCl₂ はすべて 100 mesh 以下のものである。

Fig. 5 は CaF₂ や CaCl₂ 添加剤による反応挙動の相異を示した結果である。No. 30 の CaO 単独の場合をベースに No. 31 は 10% の CaF₂ を、No. 20 はさらに CaCl₂ を 10% 添加した結果であり、添加剤の使用により脱りん、脱硫速度が著しく大きくなる。CaF₂ や CaCl₂ の効果については既に明らかにされており、生石灰の滓化促進や FeO の活量を大きくする作用があるといわれており⁶⁾、本実験結果も添加量が多いほど効果が

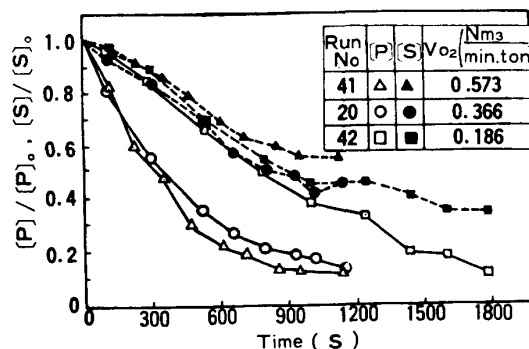


Fig. 7. Influence of oxygen feeding rate on dephosphorization and desulphurization.

大きい。

Fig. 6 は酸素供給速度を一定にして粉体吹込速度を変えた結果を、Fig. 7 は粉体吹込速度を同一にし、酸素供給速度を変えた結果を示す。粉体供給速度が大きいほど脱硫速度は大きくなるが、脱りん速度は大きく変わ

らない。

酸素供給速度については極端に少ない No. 42 では脱りんの進行は遅くなるが, No. 20 および No. 41 にそれほど差がない。またこの範囲の酸素供給速度の差は脱硫反応に大きく影響しないようである。

4. 考 察

以上の実験は反応におよぼす個々の要因の影響を明確にできるように, 他の要因に関連する実験条件をできるだけ一定に行つたものであるが, それぞれの要因効果を定量的に把握するには, 攪拌条件の影響とインジェクションの影響等交絡する要因を分離する必要がある。またそれぞれの要因がどのような冶金的条件を左右して効果の差が生じているかを明らかにする必要がある。

そこで特に脱りんについては反応モデルをもとに定量的検討を行つた。

4.1 解析の方法

インジェクション時の反応は①トップスラグと溶銑の反応 (パーマメント反応) ②浮上中の粉体と溶銑との反応 (トランジトリー反応) に分けて考えることができる。それゆえ脱りん速度は(1)式のように記述できる。

$$-W_m \frac{dC_m}{dt} = Rate_p + Rate_t \dots\dots\dots (1)$$

ここで, W_m : 溶銑重量

C_m : 溶銑の P 濃度

$Rate_p$: パーマメント反応による脱りん速度

$Rate_t$: トランジトリー反応による脱りん速度

脱りんを 1 次反応として二重境膜説を仮定して記述すると, $Rate_p$ は(2)式に, また浮上中の一個の粒子の反応速度は(3)式のようになる。

$$Rate_p = \rho_m \cdot A_m \cdot k_p (C_m - C_s/L_p) \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{dC_{pow}}{dt} = \frac{A_{pow} \cdot \rho_m}{W_{pow}} k_t (C_m - C_{pow}/L_p) \dots\dots\dots (3)$$

ここで, A_m, A_{pow} : スラグ/メタル界面積, 粉体表面積

C_s, C_{pow} : トップスラグ, 粉体中の P 濃度

ρ_m : 溶銑の密度

k_p, k_t : パーマメント反応, トランジトリー反応の P の総括物質移動係数

L_p : トップスラグ, 粉体と溶銑の間の P の平衡分配係数

W_{pow} : 1 個の粉体粒子の重さ

OHGUCHI⁷⁾ らは(3)式の反応速度式を単純化するために, 反応効率の概念を導入してインジェクション時の脱硫反応を解析している。この考え方を脱りん反応にも適用して以下のように検討した。

使用前の粉体中にはりんを含まないとし, 1 個の粉体が浮上する際のバルクのりん濃度の変化を無視すると, (3)式は(4)式のように積分できる。

$$C_{pow} = L_p \cdot C_m \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{A_{pow} \rho_m k_t}{L_p \cdot W_{pow}} \tau \right) \right\} \dots\dots\dots (4)$$

粉体の浮上時間を τ_e , 浮上後の粉体中りん濃度を C_{pow-e} とし, $E = 1 - \exp(-A_{pow} \cdot \rho_m k_t \cdot \tau_e / L_p \cdot W_{pow})$ とすると(5)式が得られる。

$$C_{pow-e} = L_p \cdot C_m \cdot E \dots\dots\dots (5)$$

この場合 E は粉体が浮上する際に平衡分配係数に対して実際どこまで反応したかを示す反応効率に相当する。これよりトランジトリー反応速度 $Rate_t$ は(6)式のようになる。ここで W_{pow} は粉体吹込速度である。

$$Rate_t = W_{pow} \cdot C_{pow-e} = W_{pow} \cdot L_p \cdot C_m \cdot E \dots\dots (6)$$

一方りんに対する物質収支式は(7)式となる。

$$(C_0 - C_m) W_m = C_s (t W_{pow} + W_s^0) \dots\dots\dots (7)$$

C_0 : 初期りん濃度, W_s^0 : 初期粉体入置量

(1), (2), (6), (7)式より $C = C_m / C_0$ として(8)式が得られる。

$$-\frac{dC}{dt} = \rho_m A_m k_p \left\{ \frac{C}{W_m} - \frac{(1-C)}{L_p (t W_{pow} + W_s^0)} \right\} + \frac{W_{pow} \cdot L_p \cdot E \cdot C}{W_m} \dots\dots\dots (8)$$

(8)式で E は反応効率を表すパラメーターとして入っており, 操業条件の変更により k_p, L_p が変わる。実験結果からパラメーターフィッティングにより, E, k_p, L_p におよぼす要因の定量的検討ができる。

4.2 パーマメント反応とトランジトリー反応の分離

粉体の上部よりの添加実験よりパーマメント反応の速度定数 $k'_p (= \rho_m \cdot A_m \cdot k_p)$ を求めることができる。この場合(8)式の E はゼロである。平衡分配係数 L_p は, 本スラグ系と類似のもので得た(9)式の実験式により与えた⁸⁾。

$$L_p \cdot \exp(\sum \epsilon_P^i \cdot N_i) = 110 \exp(20.1 \log B) \dots\dots (9)$$

ただし, $B = N_{CaO} / (2N_{SiO_2} + 3N_{P_2O_5})$,

N_i : $CaCl_2, CaF_2$ フラックスのモル分率

$$\epsilon_P^{CaCl_2} = -6.7, \epsilon_P^{CaF_2} = 0, \epsilon_P^{CaCl_2 + CaF_2} = -1.7$$

今回使用したフラックス系で平均的なスラグ分析結果をもとに計算すると $L_p = 650$ となり, 以下の同一条件の実験結果の解析にはこの値を使用した。

Fig. 8 に k'_p をパラメーターとした $[P]/[P]_0$ と時間の関係の計算値と実績値を示す。これより酸素供給速度 $0.4 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$, CaO 供給速度 $1.2 \text{ kg}/\text{min} \cdot \text{t}$ の標準的な条件では $k'_p = 10 \text{ kg}/\text{s}$ となる。

パーマメント反応はこの速度定数で進行するものと

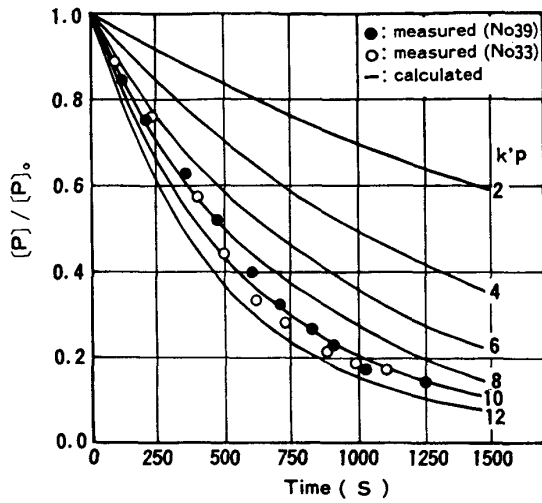


Fig. 8. Comparison of calculated dephosphorization curves by changing parameter k'_P with experimental data obtained by powder top feeding.

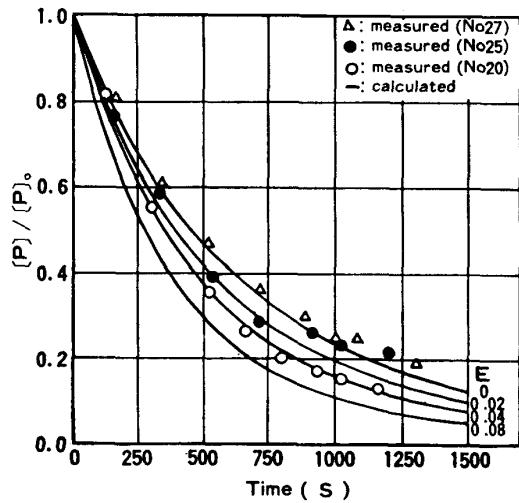


Fig. 9. Comparison of calculated dephosphorization curves by changing parameter E with experimental data obtained by changing CaO powder size.

し、同一条件でのインジェクション実験 No. 20 について、(8)式第2項の E をパラメーターとした計算値と共に示すと Fig. 9 のようになる。 $E=0.04$ で結果をよく整理できるが、見掛けの反応効率はそれほど大きくない。すなわち粉体が浮上を完了した時点では、到達分配係数は平衡分配係数に対し高々 4% に過ぎないことになる。ランス深さ 550 mm の場合脱りんをパーマメント反応とトランジトリー反応に分けて計算すると Fig. 10 の実線のようになり、トランジトリー反応の寄与率は約 25% である。

4.3 インジェクション操業条件の脱りんへの影響

1) ランス浸漬深さ

ランス浸漬深さを変えた No. 20 と No. 36 の結果を

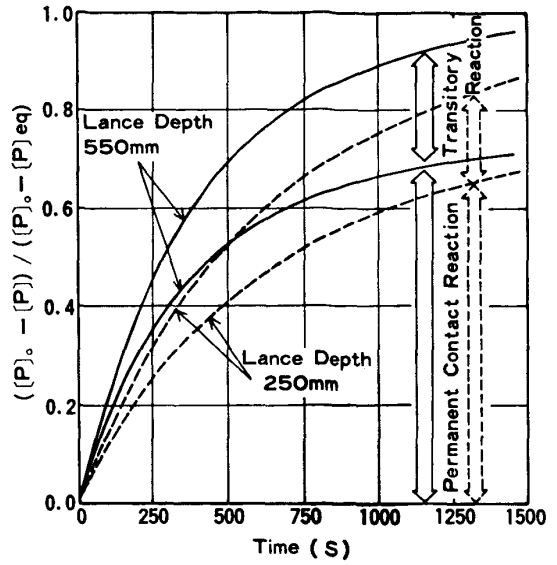


Fig. 10. Contributions of permanent reaction and transitory reaction to dephosphorization.

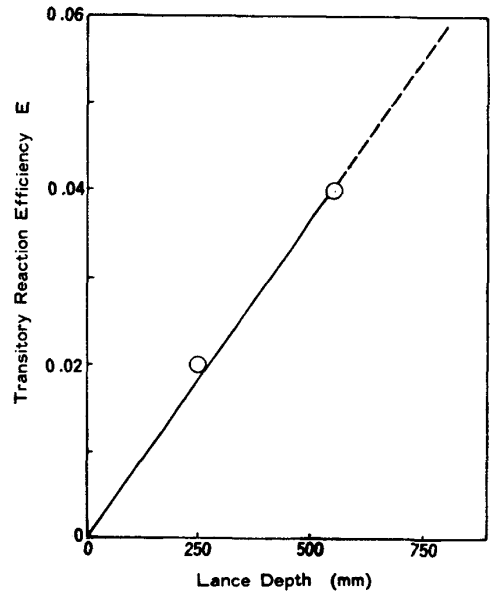


Fig. 11. Effect of lance depth on transitory reaction efficiency.

比較することにより、トランジトリー反応効率におよぼすインジェクション深さの効果を知らることができる。両ヒート共に粉体供給速度、酸素供給速度等の条件は同一にしているが、ランス浸漬深さにより浴の攪拌強度が異なり、これがパーマメント反応速度に影響するので、 k'_P を補正して比較する必要がある。

著者ら⁵⁾のこれまでの研究によると、 k'_P と攪拌エネルギー密度 ϵ の間には次の関係があることが分かっている。

$$k'_P \propto \epsilon^{0.65} \dots\dots\dots (10)$$

ξ を中西ら⁹⁾の式を用いて計算し、 $h=550$ mm の No. 20 ヒートの $k'_P=10$ kg/s より $h=250$ mm の場合の速度定数を求めると $k'_P=6.32$ kg/s となる。これよりパラメーターフィッティングにより浸漬深さを浅くした場合の反応効率を求めると 0.02 となり、 E と h の関係は Fig. 11 のようになる。これより粉体のインジェクション深さに従って反応効率 E が変わり、 E はトランジトリー反応のパラメーターとなり得ることが確認された。ランス浸漬深さが深くなるほどこのように反応効率が向上する上に、パーマナント反応が攪拌強度の上昇により促進され、Fig. 3 の差はこの双方の効果によつて生じている。

ランス浸漬深さを浅くした場合のトランジトリー反応とパーマナント反応の割合を、Fig. 10 に破線で示した。浅くすることにより双方共反応効率は低下するので、全体の反応率に対するトランジトリー反応の割合は 22~23% 程度となつている。

これまでの研究からインジェクション法においても、トップスラグの組成が脱りん率に強く影響することが認められている。この現象をトランジトリー反応で大半の脱りんが完了するという前提に立ち、竹内ら⁴⁾はトップスラグの塩基度が低いヒートは処理前の [Si] 含有量が高く、初期に生成する浮上粒子の塩基度が低くなり、脱りんが急速に進行するまでの時間が長いことで説明している。しかし通常の脱りん処理では処理前の [Si] は一般に低くされており、トップスラグの塩基度は脱珪スラグの混入量等で決まることが多く、これだけで説明することは難しい。今回の実験は中規模のものであり、トランジトリー反応の寄与率は 20~25% であつたが、実プロセスでは浴深が数倍大きくなるため、トランジトリー反応の寄与率はもう少し大きくなると考えられるものの、トップスラグの反応におよぼす効果は相当大きいことから、前述のトップスラグ組成の影響等十分説明が可能である。

2) 粉体の粒度

Fig. 4 に生石灰粒度の影響を示したが、反応効率 E におよぼす影響を示すと Fig. 9 のようになる。0.125 mm アンダーの微粒生石灰を含む No. 20 のヒートでは $E=0.04$ であるが、0.125 mm 以上の粉体を用いたヒートでは、浮上中の反応寄与率はほとんど認められなかつた。

浮上中に脱りん反応が進行するためには、吹き込まれた生石灰粒子が CaF_2 、あるいは CaCl_2 と合体し、酸素ガスにより生成した FeO と共に CaO-Flux-FeO 粒を形成して滓化する必要がある。本実験の場合別の流動解

析により、粒子の浴内での滞留時間はせいぜい 0.16 s 程度と推定されており、このような短時間に合体-滓化-反応が進む必要がある。それゆえ生石灰粒子が大きいと反応が進行する状態になるまでに浮上分離してしまう恐れがある。それゆえインジェクション法ではある限界以下の微粒にした粉体を使用しないと効果が望めないと言え、本実験条件では 0.125 mm が限界であつた。

3) 添加剤使用の効果

生石灰系の脱りん反応におよぼす CaF_2 や CaCl_2 添加剤の効果については既に多くの研究が行われており、最近の伊藤ら⁶⁾の研究によりほぼその効果は明らかになつてきた。それによるとこれら添加剤の効果としては

①滓化促進による高塩基スラグの生成

② FeO の活量を高めると共に、りんの平衡分配係数の増大

が挙げられる。

添加剤がりんの平衡分配係数に影響することは(9)式からも明らかであるが、この実験式は滓化したスラグを前提にしているので、添加剤使用量が少ない場合や、特に No. 30 のように添加剤無添加の場合は適用できない。ちなみに No. 31 の CaF_2 単独添加の場合の L_P を No. 20 の CaF_2 と CaCl_2 複合添加の $L_P=650$ をもとに概算すると約 450 となる。そこで Fig. 5 の添加剤使用別の実験結果を L_P をパラメーターとした計算結果と共に示すと Fig. 12 のようになる。図のように脱りん挙動は時間がたてば、No. 31 の場合に見積もられた $L_P=450$ の計算値に漸近するように見受けられるが、初期の脱りん挙動が大きく計算値から偏倚している。これ

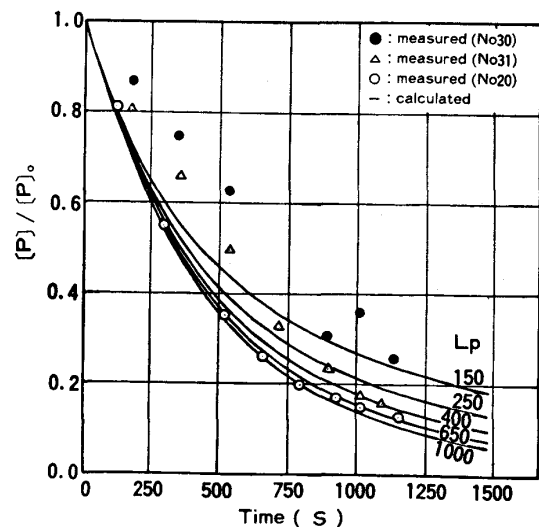


Fig. 12. Comparison of calculated dephosphorization curves by changing parameter L_P with experimental data obtained by changing powder composition.

より添加剤の使用により反応速度が変化していることが考えられる。

添加剤は前述した①のように滓化促進により反応速度を向上させるとすると、トップスラグとの反応速度定数 k_p のみならず、トランジトリー反応の速度定数 k_t を介して(8)式中の E へも影響する。そこで添加剤によりパーマメント反応およびトランジトリー反応の速度定数は(11)式の関係をもとに変化すると仮定し、 k'_p をパラメーターとした計算値と実験結果をプロットすると Fig. 13 のようになる。

$$\frac{k'_p(1)}{k'_p(2)} = \frac{k_p(1)}{k_p(2)} = \frac{k_t(1)}{k_t(2)} \dots\dots\dots (11)$$

$k'_p=10$, $E=0.04$ を標準条件として(11)式の関係をもとに k'_p を変化させると、図中に示したように E もそれぞれの値に変化する。図より初期と末期では両者の間には若干の差が見受けられるものの、添加剤の効果を反

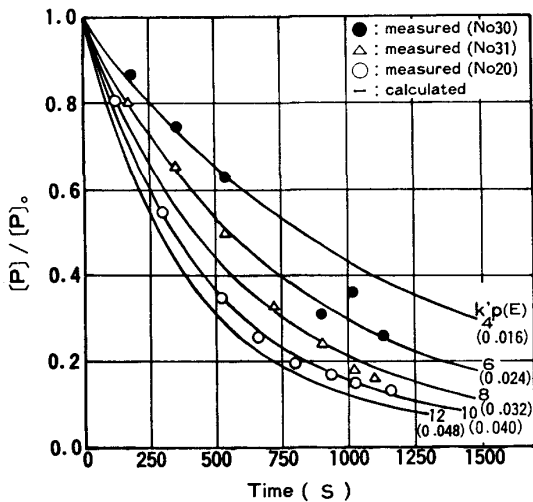


Fig. 13. Comparison of calculated dephosphorization curves by changing parameter k'_p with experimental data obtained by changing powder composition.

応速度の向上効果として大略説明でき、 $\text{CaCl}_2 + \text{CaF}_2$ の添加により反応速度が約2倍向上することがわかる。

4) 酸素供給速度および粉体/酸素比率

Fig. 6 で粉体供給速度を増加すると脱硫速度は大きくなるが、脱りん速度にそれ程差が生じないこと、また Fig. 7 で酸素供給速度が小さすぎると脱りんの進行が遅いことがわかった。この現象は吹き込まれる粉体(生石灰)に対して最適な酸素量が存在することを示唆していると考えられる。

脱りん反応におよぼす酸素供給速度の影響としては、

- ① 浴の攪拌条件の変化
- ② 系の酸素ポテンシャル (P_{O_2}) による平衡分配係数の変化

の二つが考えられる。平衡分配係数の変化を調べるために、攪拌条件の影響を1) のランス浸漬深さの効果で述べたと同様に吹き込みガス流量で補正し計算すると Fig. 14 のようになる。 k'_p の補正後の値は $V_{O_2}=0.366 \text{ Nm}^3/\text{min}\cdot\text{t}$, $k'_p=10 \text{ kg/s}$ の標準条件に対し、 $V_{O_2}=0.186$ のとき $k'_p=6.44$, $V_{O_2}=0.573$ のとき $k'_p=13.4$ となった。これより No. 42 のような低酸素供給速度の場合のみ L_p が大幅に低下すると考えられるが、 $V_{O_2} \geq 0.366 \text{ Nm}^3/\text{min}\cdot\text{t}$ では L_p への影響は小さいように見受けられる。

生石灰吹込量に対する酸素量の影響を明らかにするために、 W_{CaO}/V_{O_2} に対して全体の反応を $-dC_m/dt = k' C_m$ で整理して得られる見かけの反応速度定数 k' 、および生石灰単位重量当たりの脱りん量 ($d[\%P]/\text{CaO kg/t}$) をプロットすると Fig. 15 のようになる。酸素供給速度を増加すると攪拌強度および平衡分配係数の向上により、見かけの反応速度は大きくなるが、生石灰の反応効率に対して最適な W_{CaO}/V_{O_2} が存在することがわかる。金子ら³⁾ も生石灰系フラックスと純酸素ガスのイン

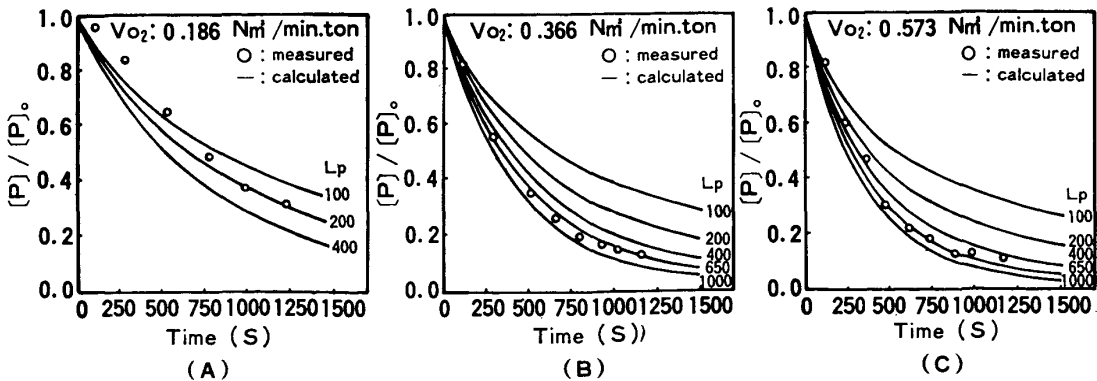


Fig. 14. Comparison of calculated dephosphorization curves by changing parameter L_p with experimental data obtained by changing oxygen feeding rate.

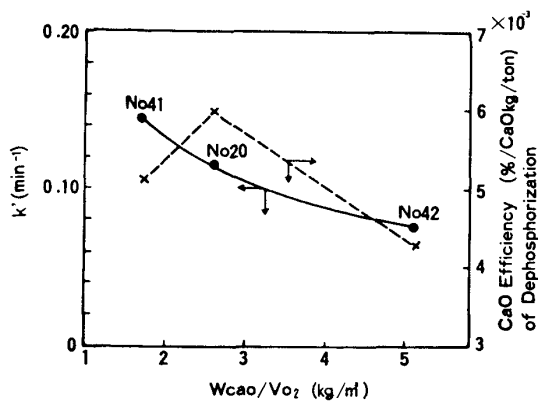


Fig. 15. Influences of the ratio of oxygen to CaO feeding rate on apparent dephosphorization rate and CaO efficiency of dephosphorization.

ジェクション処理において、反応に最適な W_{CaO}/V_{O_2} があることを認めている。

脱りん反応にとっては以上のように酸素の影響が顕著であるが、Fig. 6, Fig. 7 より脱硫反応への影響は小さく、生石灰吹込速度の効果の方が大きい。酸素供給速度を上げるとりんの平衡分配係数が上昇すると考えると、逆に硫黄にとっては平衡分配係数が低下して好ましくないはずである。しかしながら本実験における処理後の硫黄の分配係数は5~10と低く、必ずしも平衡に達していないと考えられる。酸素供給速度の増加は浴の攪拌を強くし、トップスラグと溶鉄の反応速度を向上させる効果があるので、これらが相殺されて脱硫反応に影響をおよぼさなかつたと考えるべきであろう。

5. 結 言

インジェクション処理においては、インジェクション

による粉体の表面積増大効果と、キャリアーガスによる浴の攪拌効果が交絡して反応促進に寄与する。これらの現象を明らかにするために6t規模の溶銑を使用した脱りん、脱硫実験を行い以下の結果を得た。

(1) 反応におよぼすインジェクション効果を分離して定量化すると共に、パーマメント反応の役割の大きさを明らかにした。

(2) インジェクションによる脱りん反応に対して、ランス浸漬深さ、粉体粒度、添加剤および酸素供給速度の影響を定量化すると共に、粉体供給量に対して最適な酸素供給速度があることがわかった。

(3) 脱硫反応に対しても、ランス浸漬深さ、粉体粒度、添加剤、粉体供給速度の影響が明らかにできた。

文 献

- 1) 斎藤健志, 中西恭二, 三崎規生, 中井一吉, 大西正之: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1802; 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: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1818 など
- 2) 拜田 治, 竹内秀次, 野崎 努, 江見俊彦, 教土文夫: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1744
- 3) 金子敏行, 溝口庄三, 古川光興, 山田耕司, 足立生司, 大野剛正: 鉄と鋼, 67 (1981), S933
- 4) 竹内秀次, 小沢三千晴, 野崎 努, 江見俊彦, 大谷尚史: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1771
- 5) 梅沢一誠, 松永 久, 有馬良二, 殿村重彰, 古垣一成: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1810
- 6) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1747
- 7) S. OHGUCHI and D. G. C. ROBERTSON: Ironmaking Steelmaking, 11 (1984), p. 262
- 8) 原島和海, 福田義盛, 梶岡博幸, 中村 泰: 鉄と鋼, 69 (1983), S149
- 9) K. NAKANISHI, T. FUJII and J. SZEKELY: Ironmaking Steelmaking, 2 (1975), p. 193