

# 討 8 AOD炉におけるLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO系フラックスによる

含クロム溶銑の脱リン反応の解析

日新製鋼(株) 周南研究所 ○山内隆 呉研究所 丸橋茂昭 周南製鋼所 衣笠雅普  
大平洋金属(株) 八戸工場 山田桂三 東洋幸 檜山猛 西前年

## 1. 緒言

先に著者らはAOD炉におけるLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO系フラックスを用いた低りんステンレス鋼の製造テスト結果について報告した<sup>1)</sup>。そこでは1回の処理につき、42~67%の脱りん率が再現性良く得られた。その際、良好な脱りん結果を得るための処理条件の特徴は以下の2点であった。

- i) 溶銑中の炭素濃度を高くすること。
- ii) スラグの酸素ポテンシャルを高くすること。

ここではこれらの特徴的条件の必要理由を明らかにするために、若干の実験室実験と、COガス発生を伴うスラグ-メタル反応に関する1つのモデルに基づいて検討を試みた。

## 2. 実験方法

**2.1 実験室実験** 高周波炉にセットした内径70mmの黒鉛るつぼ中で19%Cr-8%Niの炭素飽和溶銑3kgを溶解し、その上に粉末状の10%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-14%CaO-47%CaF<sub>2</sub>-29%FeOのフラックス150gを初期一括添加し、浸漬ランスにより1ℓ/minのArを吹き込んでスラグ/メタルを25min間攪拌した。その間スラグ/メタルのサンプリングを行い、溶銑温度を1500℃に維持した。

**2.2 現場テスト** 30 ton AOD炉で行った製造テスト方法については既に報告したので<sup>1)</sup>、ここでは省略する。

## 3. 実験結果

**3.1 実験室実験** Fig. 1中のプロットで示されるように、スラグ中のFe<sub>2</sub>O濃度が約10%以上でP, Crが酸化され、その濃度以下ではP, Crは逆にスラグからメタルに移行した。

**3.2 現場テスト** AOD炉で脱りん処理した時のスラグ/メタル成分変化の一例をFig. 2中のプロットで示した。Fig. 3中のプロットではC, P, Crのみかけの酸化速度の[%C]依存性を示した。[%C]の増加に伴いCrの酸化速度は減少するが、Pの酸化速度は増加した。Fig. 4に処理後スラグの(%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の[%C]依存性も合わせて示したが、やはり[%C]の影響があることが認められる。

## 4. 脱りん反応モデル

COガス発生を伴うスラグ-メタル反応でスラグとメタル間の酸素ポテンシャル差が極めて大きい時、スラグ-メタル界面でのp<sub>CO</sub>を1 atmとし、界面での局部平衡が成立すると仮定した上で、スラグ-メタル境膜内の成分の物質移動が律速するとしたモデルでは、ある1つの適当な界面酸素ポテンシャルを見出すことは極めて困難であった。最近、S.Ohguchi et al.<sup>2)</sup>はCO過飽和の考え方に基づいたモデルで上記のような問題に解を与えている。著者らは、スラグ-メタル界面をCO気泡(含CO<sub>2</sub>)が発生しない界面(サイト1)とCO気泡(含CO<sub>2</sub>, 気泡圧≒雰囲気圧)発生を伴う界面(サイト2)に分け、両者の界面において必ずしも界面

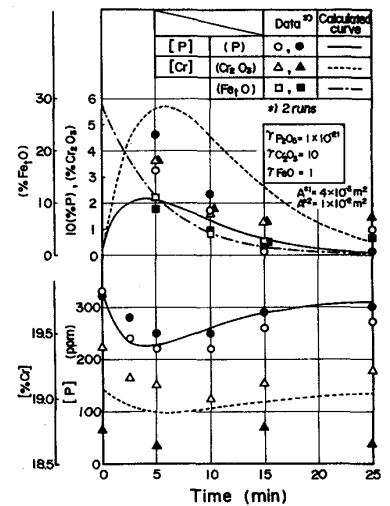


Fig. 1. Comparison of calculated curves with the laboratory data.

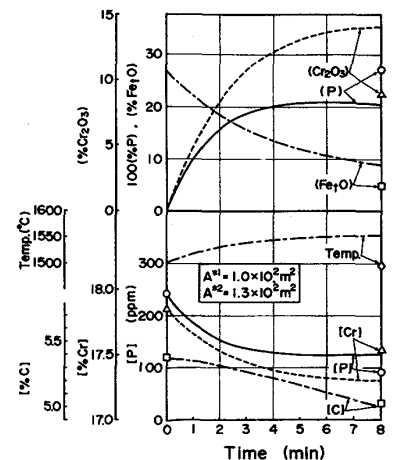
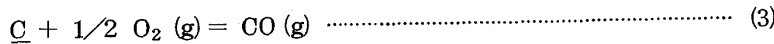
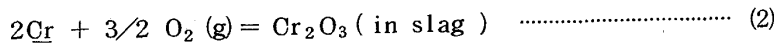
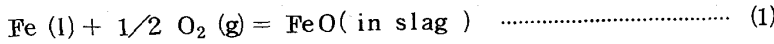


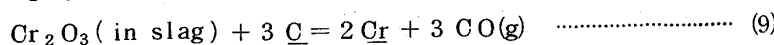
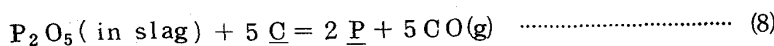
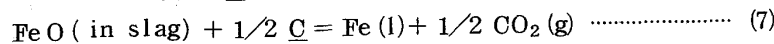
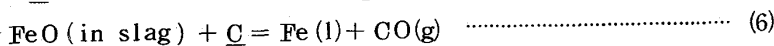
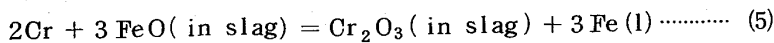
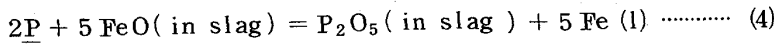
Fig. 2. Comparison of calculated curves with the data in AOD vessel.

酸素ポテンシャルが等しくなくてもよいという考え方にに基づき、以下の仮定を導入しモデルを組立てることを試みた。

4.1 仮定 1). 吹きつけられた O<sub>2</sub>ガスはメタルの組成に比例してメタル成分と完全に反応した後、FeO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成の酸化物までCにより直ちに還元される。残った FeO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はスラグに直ちに溶解する。従って、O<sub>2</sub>ガスとのみかけの反応は(1)~(3)式で示される。



2). サイト1 ではスラグ中の FeOによる P と Crの酸化が生じ、その反応はそれぞれ(4), (5)式で示される。サイト2 ではCによるスラグ中の FeO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元が生じ、その反応は(6)~(9)式で示される。(7)式はCO気泡中へのCO<sub>2</sub>生成の可能性を考慮に入れたものである。



3). 反応の律速段階はスラゲーメタル境膜におけるスラグ/メタル成分の物質移動とする。ただし、メタル成分については、Cの移動律速は考慮するが、PとCrについてはCより移動量が少ないこと、スラグ成分よりは移動速度が大きいことから移動律速を考慮しない。Fig. 5にサイト1, 2に関してスラゲーメタル界面近傍のスラグ/メタル成分の濃度プロフィールを模式的に示した。

4). スラゲーメタル界面ではサイト1, 2のそれぞれにおいて局部平衡が成立する。従って、サイト1, 2の界面酸素ポテンシャルはそれぞれ(10), (11)式で与えられる。

$$p_{\text{O}_2}^{*1} = (a_{\text{FeO}}^{*1})^2 / (K_1^2 a_{\text{Fe}}^2) \quad \text{..... (10)}$$

$$p_{\text{O}_2}^{*2} = p_{\text{CO}}^{*1} / (K_3^2 (a_{\text{C}}^{*2})^2) \quad \text{..... (11)}$$

5). サイト1, 2からなるスラゲーメタル界面では(12)式で示されるスラゲーメタル反応の電気化学的中性条件が成立する。

$$(\dot{n}_{\text{FeO}}^{*1} + \dot{n}_{\text{FeO}}^{*2}) + 5(\dot{n}_{\text{P}_2\text{O}_5}^{*1} + \dot{n}_{\text{P}_2\text{O}_5}^{*2}) + 3(\dot{n}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{*1} + \dot{n}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{*2}) - (\dot{n}_{\text{C}}^{*2} \cdot \text{CO} + 2 \dot{n}_{\text{C}}^{*2} \cdot \text{CO}_2) = 0 \quad \text{..... (12)}$$

ただし、 $\dot{n}_{i(j)}^{*m}$ の符号は成分i(j)が存在している相から出る時、負とする。

実験室実験においては、黒鉛るつぼ内壁によるスラグ成分の還元反応が生じるが、本モデルではこれらの反応を考慮に入れなかった。しかし、解析においてサイト2の界面積が実際よりも大きくなるとみなすことで、大きな間違いはないと考えられる。

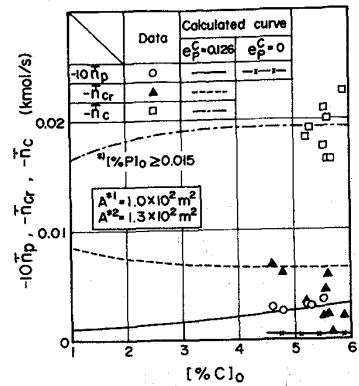


Fig. 3. Effect of carbon content in hot metal on oxidation rates of C, P and Cr during dephosphorization treatment.

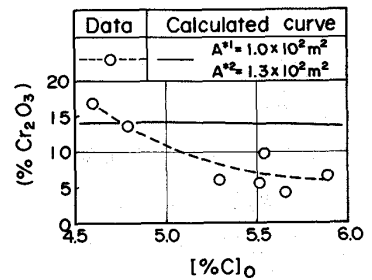


Fig. 4. Effect of carbon content in hot metal on content of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in slag after treatment.

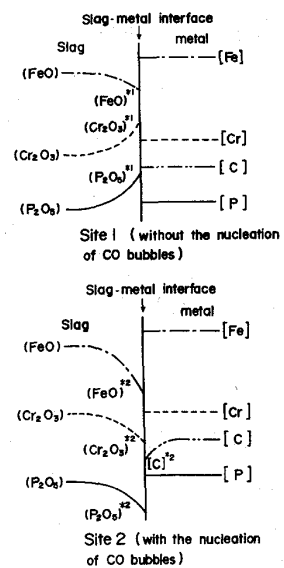


Fig. 5. Concentration profile of slag and metal components near the slag-metal interface.

4.2 基礎式および諸数値 (1). 吹きつけられた O<sub>2</sub> ガスによる酸化速度 仮定1) から式(13)~(15)によって与えられる。

$$\dot{n}_{Cr_2O_3}^G = (([\%Cr]/2M_{Cr}) / (([\%C]/2M_C + 3[\%Cr]/4M_{Cr} + [\%Ni]/2M_{Ni} + [\%Fe]/2M_{Fe})) Q_{O_2} W_{M,0} \dots (13)$$

$$\dot{n}_{FeO}^G = \dot{n}_{Cr_2O_3}^G \dots (14) \quad \dot{n}_C^G = -2(Q_{O_2} W_{M,0} - \dot{n}_{FeO}^G / 2 - 3\dot{n}_{Cr_2O_3}^G / 2) \dots (15)$$

(2). スラグ-メタル界面におけるスラグ成分濃度 仮定3), 4) から式(16)~(20)で与えられる。

$$C_{P_2O_5}^{*1} = K_4 \gamma_{FeO}^5 (C_{FeO}^{*1})^5 f_P^2 [\%P]^2 / (\gamma_{P_2O_5} a_{Fe}^5 C_{t,S}^4) \dots (16)$$

$$C_{Cr_2O_3}^{*1} = K_5 \gamma_{FeO}^3 (C_{FeO}^{*1})^3 f_{Cr}^2 [\%Cr]^2 / (\gamma_{Cr_2O_3} a_{Fe}^3 C_{t,S}^2) \dots (17)$$

$$C_{FeO}^{*2} = p_{CO} a_{Fe} C_{t,S} C_{t,M} / (K_6 \gamma_{FeO} \gamma_C C_C^{*2}) \dots (18)$$

$$C_{P_2O_5}^{*2} = p_{CO} f_P^2 [\%P]^2 C_{t,S} C_{t,M}^5 / (K_8 \gamma_{P_2O_5} (\gamma_C C_C^{*2})^5) \dots (19)$$

$$C_{Cr_2O_3}^{*2} = p_{CO}^3 f_{Cr}^2 [\%Cr]^2 C_{t,S} (C_{t,M})^3 / (K_9 \gamma_{Cr_2O_3} (\gamma_C C_C^{*2})^3) \dots (20)$$

ただし,  $C_{t,S} = C_{FeO} + C_{P_2O_5} + C_{Cr_2O_3} + C_{bal} = C_{FeO}^{*1} + C_{P_2O_5}^{*1} + C_{Cr_2O_3}^{*1} + C_{bal}$   
 $= C_{FeO}^{*2} + C_{P_2O_5}^{*2} + C_{Cr_2O_3}^{*2} + C_{bal}$  (21)

$$C_{t,M} = C_C + C_P + C_{Cr} + C_{Ni} + C_{Fe} \dots (22)$$

とする。

用いた熱力学的数値・物性値を Table 1 に示した。ただし,  $\gamma_C, f_P$  は(23), (24)式で表わした。  $\gamma_C \approx \gamma_C(\text{in Fe-C}) \gamma_C^{Cr} \gamma_C^{Ni} \dots (23) \quad \log f_P \approx e_P^C [\%C] \dots (24)$   
 $\gamma_{FeO}$  については R. J. Hawkins et al.<sup>6)</sup> および M. Iwase et al.<sup>7)</sup> の報告を参考にした。  $\gamma_{P_2O_5}$  については, H. Suito et al.<sup>8)</sup>,  $\gamma_{Cr_2O_3}$  については前田ら<sup>9)</sup>,  $k_S, k_M$  については篠崎ら<sup>10)</sup> の報告を参考にして推定した。

Table 1. Used values.

$\epsilon_C^{Cr}$	-5.1 <sup>3)</sup>
$\epsilon_C^{Ni}$	2.9 <sup>3)</sup>
$e_P^C$	0.126 <sup>4)</sup>
$\gamma_C(\text{in Fe-C})$	Ref. 5)
$\gamma_{FeO}$	1
$\gamma_{P_2O_5}$	$1 \times 10^{21}$
$\gamma_{Cr_2O_3}$	10
$k_S$	$1 \times 10^5 \text{ m/s}$
$k_M$	$1 \times 10^4 \text{ m/s}$

(3). 物質移動速度および物質収支 スラグ-メタル境界膜内でのスラグ/メタル成分の物質移動速度は微分方程式(25), (26)で与えられる。

$$\dot{n}_i^* = \frac{d(w_s c_i)}{\rho_s dt} = k_S A^{*m} (C_i^{*m} - C_i) \dots (25)$$

$$\dot{n}_C^{*2,CO} + \dot{n}_C^{*2,CO_2} = \frac{d(w_M C_C)}{\rho_M dt} = k_M A^{*2} (C_C^{*2} - C_C) \dots (26)$$

C, P, Crの物質収支は(27)~(29)式で与えられる。  $\dot{n}_C^{*2,CO} + \dot{n}_C^{*2,CO_2} + \dot{n}_C^G = \dot{n}_C \dots (27)$

$-2(\dot{n}_{P_2O_5}^{*1} + \dot{n}_{P_2O_5}^{*2}) = \dot{n}_P \dots (28) \quad -2(\dot{n}_{Cr_2O_3}^{*1} + \dot{n}_{Cr_2O_3}^{*2}) - 2\dot{n}_{Cr_2O_3}^G = \dot{n}_{Cr} \dots (29)$

4.3 計算 サイト1でのスラグ成分の界面濃度,  $C_{FeO}^{*1}, C_{P_2O_5}^{*1}, C_{Cr_2O_3}^{*1}$  は(16), (17), (20)式の連立方程式を, サイト2でのスラグ/メタル成分の界面濃度,  $C_{FeO}^{*2}, C_{P_2O_5}^{*2}, C_{Cr_2O_3}^{*2}, C_C^{*2}$ , および  $p_{CO}, p_{CO_2}$ ,  $\dot{n}_C^{*2,CO}, \dot{n}_C^{*2,CO_2}$  は, (12), (18), (19), (20), (26), (30), (31), (32)式の連立微分方程式を数値的に解いて得た。

$$C_{FeO}^{*2} = p_{CO_2}^{1/2} a_{Fe} C_{t,S} C_{t,M}^{1/2} / (K_7 \gamma_{FeO} (\gamma_C C_C^{*2})^{1/2}) \dots (30)$$

$p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm} \dots (31) \quad \dot{n}_C^{*2,CO} / \dot{n}_C^{*2,CO_2} = p_{CO} / p_{CO_2} \dots (32)$

このようにして得られた, 界面濃度を用いて(25)~(29)式から単位時間あたりの成分移動量  $\dot{n}_{i(j)}$  を求め, バルク濃度変化, スラグ/メタル重量変化, さらに反応のエンタルピー変化を導入して温度変化も計算した。(31)式に示されるようにCO気泡(含CO<sub>2</sub>)の圧力は1 atmとして計算した。計算にあたっては, サイト1, 2の界面積それぞれ  $A^{*1}, A^{*2}$  のみをパラメータとし, Fig. 1, 2のデータに適合させた。

5. 解析結果と考察

Fig. 1中に示すように, 計算結果は実験室データと比較的良好一致した。現場データについても Fig. 2中に比較した。ある初期炭素濃度における成分挙動はほぼ再現された。

5.1 高 FeO 濃度の効果 初期 (% FeO) = 26.6 で O<sub>2</sub> 吹錬, 追加ミルスケールを伴った条件 (条件 1) と, 初期 (% FeO) = 10 で O<sub>2</sub> 吹錬, 追加ミルスケール無しの条件 (条件 2) で計算を行い, 結果を Fig. 6 に示した。条件 2 ではわずかししか脱りんが生じない。P と Cr の酸化量の比を Fig. 7 に示したが, スラッグの酸素ポテンシャルが高い方が, また初期ほど, P の Cr に対する優先酸化の程度が大きい。条件 1 と 2 では p<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>\*2</sup> はそれほど差がないが, p<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>\*1</sup> には大きな差が認められる (Fig. 8)。p<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>\*2</sup> から明らかなように, 気泡内の p<sub>CO<sub>2</sub></sub> は極めて微小であった (p<sub>CO</sub>/p<sub>CO<sub>2</sub></sub> ≥ 10000)。

5.2 [%C] の効果 Fig. 3 中に示すように [%C] の増大に伴う P の酸化の促進については再現できたが, 4.5~6% C の範囲では C, Cr の酸化速度にほとんど変化が生じず, 1~2% C で多少変化が生じる程度であった (ただし A<sup>\*1</sup>, A<sup>\*2</sup> 一定)。これはデータと一致しない。γ<sub>C</sub> として報告されている範囲で異なる値を用いて計算しても, [%C] の影響が現われるようにはならなかった。本計算で [%C] が高いほど P の酸化が促進されるのは, P と C の相互作用のためである。参考までに e<sub>P</sub><sup>C</sup> = 0 として計算すると, Fig. 3 中に示したように, P の酸化速度は 4.5~6% C の範囲でほとんど変化しなかった。

6. 結言

i) Cr の存在下といえども, スラッグを高酸素ポテンシャルにして処理する方が, P の Cr に対する優先酸化が促進される。 ii) 高い [%C] が脱りんを促進する効果に関しては, P と C の相互作用が寄与している。という結果が得られたが, Cr の酸化に及ぼす [%C] の影響が極めて小さく, 解析上の今後の課題と考えられる。

記号

A<sup>\*m</sup> 界面積 (m<sup>2</sup>), C<sub>i(j)</sub> モル濃度 (kmol/m<sup>3</sup>), C<sub>i(j)</sub><sup>\*m</sup> 界面のモル濃度, C<sub>bal</sub> 反応に直接関与しない成分のモル濃度, C<sub>t</sub> 全成分のモル濃度, M 分子量 (kg/kmol), K<sub>n</sub> 平衡定数 (-), k 物質移動係数 (m/s), n<sub>i(j)</sub><sup>\*m</sup> スラッグ-メタル界面における物質移動速度 (kmol/s), n<sub>j</sub>, n̄<sub>j</sub> みかけの酸化速度および平均値 (kmol/s), n<sub>i(j)</sub><sup>G</sup> O<sub>2</sub> ガスによる酸化速度, p<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>\*m</sup> 界面の酸素ポテンシャル (atm), p<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>b</sup> バルクの酸素ポテンシャル, Q<sub>O<sub>2</sub></sub> O<sub>2</sub> 供給速度 (kmol/(s·kg)), Q<sub>FeO</sub> ミルスケール供給速度 (kmol/(s·kg)), t 時間 (s), W 重量 (kg), ρ 密度 (kg/m<sup>3</sup>); 下添字 i スラッグ成分 (FeO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), j メタル成分 (C, P, Cr), M メタル, n 式番号 (1~9), S スラッグ, 0 初期値 (t=0); 上添字 \*m サイト番号, CO (CO<sub>2</sub>) 生成物が CO (CO<sub>2</sub>)

参考文献 1) S. Maruhashi et al.: Trans. ISIJ, 25(1985), P. 963, 2) S. Ohguchi et al.: Ironmaking Steelmaking, 11(1984), P. 202, 3) J.F. Elliott et al.: Thermochemistry for Steelmaking, [Addison-Wesley], (1963), 4) H. G. Hadrys et al.: Metall. Trans., 1(1970), P. 1867, 5) 上田ら: 鉄と鋼, 61(1975), P. 2962, 6) R. J. Hawkins et al.: JISI, 209(1971), P. 226, 7) M. Iwase et al.: Arch. Eisenhüttenw., 55(1984), P. 415, 8) H. Suito et al.: Trans. ISIJ, 22(1982), P. 869, 9) 前田ら: 鉄と鋼, 68(1982), P. 759, 10) 篠崎ら: 鉄と鋼, 68(1982), P. 72

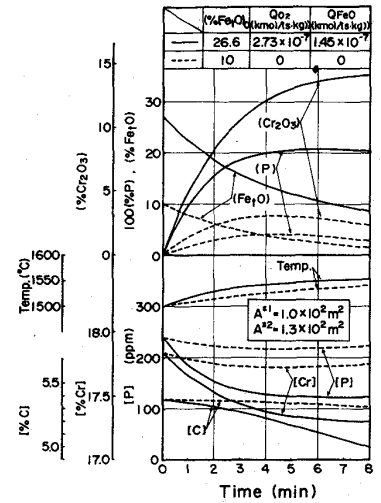


Fig. 6. Influence of oxygen potentials in slag on behavior of slag and metal components.

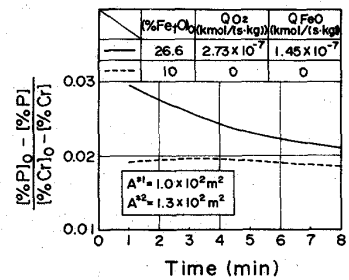


Fig. 7. Influence of oxygen potentials in slag on the ratio of oxidation amount of P to Cr.

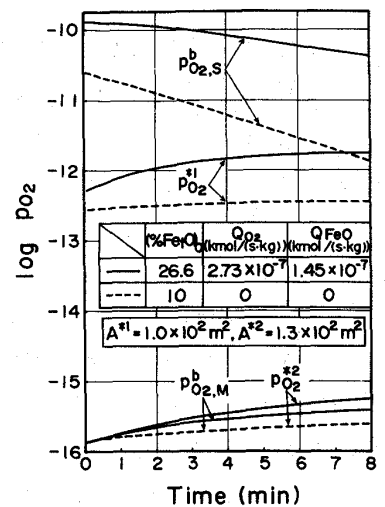


Fig. 8. Oxygen potentials in the slag-metal interface and the bulks.