

© 1986 ISIJ

「融体精錬反応の物理化学とプロセス工学」 シンポジウム報告



森 一 美*

Report of Symposium on "Physical Chemistry and Process Engineering of Steelmaking Reactions"

Kazumi MORI

1. はじめに

融体精錬反応部会は鉄鋼基礎共同研究会の一つの研究部会として昭和 55 年度に設立され、製鋼におけるスラグ-溶鉄間反応に関する研究を行い、昭和 59 年度で研究活動を終了した。部会の研究の成果のまとめとして昭和 60 年 5 月に報告書「融体精錬反応の物理化学とプロセス工学」を出版するとともに、同 6 月 13 日、14 日の両日にわたり同名のシンポジウムを開催した。本稿はシンポジウムの発表討論の概要を報告するものであるが、このシンポジウムが 5 年にわたつた部会の研究活動の総仕上げという意味が大きいことから、はじめに部会の設立と研究経過の概要を述べておく。

製鋼の分野では、オイルショック後 70 年代の後半から新しい技術開発に向けての動きが急にあわたしくなつた。これは基本的には資源・エネルギー・環境問題からきたもので、とくに排出スラグの処理の問題や鋼の材質に対する要求が厳しくなつた事態を背景として、溶銑予備処理、転炉の複合吹錬、さらに取鍋精錬による溶鋼処理に関し新しい技術開発の研究が活発に行われるようになった。これに関連し、会社関係において実際のプロセスを構成する反応系を対象としたスラグ-溶鋼間の分配の測定や吹込精錬の研究が行われるようになったが、さらに基礎にまでさかのぼつた研究が必要とされるようになった。

一方、大学関係でもスラグ基礎系の熱力学的性質やスラグ-溶鉄間反応の平衡論的・速度論的研究、またプロセス工学的研究が着実に続けられてきていたが、さらに実際面からの強い刺激を受け、また実際問題と関連した形で研究課題を見直し、拡大してゆこうという気運にあつた。

以上のような製鋼の実際技術開発の事情や製鋼反応の基礎研究の流れを反映し、鉄鋼基礎共同研究会運営委員会において製鋼プロセスを追求するための基礎になる研究を行うという趣旨の「融体異相間反応 (仮題)」(部会

長 森 一美) がとりあげられ、この部会を昭和 55 年度より発足させることが昭和 54 年 12 月 3 日の同運営委員会において決定された。

この部会の発足は製鋼反応の研究の現状からみて時宜を得たものであつたが、研究分野がかなり広いこともあり具体的な研究内容は部会設立準備の段階での検討にゆだねられた。このため部会活動に先立ち準備会を開催し、部会名を「融体精錬反応」部会とすることをきめ、その研究内容につき協議した。この中で、溶鋼の脱りんの問題、転炉や取鍋精錬における反応の平衡や攪拌の役割など種々の問題が提起された。この検討のほか、関係者へのアンケートもとり、結局本部会ではスラグ-溶鉄間反応の反応特性を基礎と実際の立場から研究するという方向をうちだし、昭和 55 年 7 月 11 日第 1 回「融体精錬反応」部会を開いた。

本部会の方針とした研究内容は便宜上つぎの二つに大別される。

(1) スラグ-溶鉄間反応の平衡論的・速度論的研究
部会の重点テーマの一つで、とくに脱りんを中心的な反応としてとりあげることとし、実際技術の進歩、変化に対応して広い範囲の温度、塩基度、酸素ポテンシャルにおけるスラグや特殊成分のスラグについての熱力学的数値を求めることが要望された。一方、速度論的研究においてはスラグ-溶鉄間脱りん、脱硫反応の速度論、物性・界面現象との関係、反応の律速機構の解明を行う。

(2) スラグ-溶鉄間精錬反応のプロセス工学的研究
製鋼における浴内攪拌の重要性から、ガス吹き込みにおける浴内の流動状態の解析、攪拌強度の表し方を検討し、定式化することが課題として出された。浴に与えられる攪拌動力と物質移動速度の関係や、スラグ-溶鉄接触法 (粉体吹き込みその他) と反応進行度の関係も解明してゆく。さらに各製鋼プロセスにおけるスラグ-メタル間反応の反応特性の研究として、溶銑予備処理、取鍋精錬におけるフラックスの反応性を定量的に表示し、温度や酸素ポテンシャルとの関係を明らかにすること、転

昭和 60 年 8 月 26 日受付 (Received Aug. 26, 1985) (依頼技術資料)

* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

炉精錬におけるスラグ-溶鋼間の分配比と攪拌の関係を図示、数式化などで明らかにしておく。

以上の方針のもとに、部会活動として各委員から提出された資料をもとにして討論するという形で研究を進めた。初年度を除き年4回、昭和60年1月21日を最後として19回の部会を開催し、この間の提出資料は実に130件に達し、活発な発表討論が行われた。途中で中間のとりまとめを行い、鉄と鋼、69(1983)、15、p. 242に中間報告を行つた。部会の研究成果は報告書のとおりであるが、とくにスラグの熱力学的性質やスラグ-溶鉄間反応の平衡論的基礎研究、製鋼技術開発の実際を反映して溶銑予備処理におけるスラグ-溶鉄間反応特性については多くの発表討論が行われた。なかでも、本部会で重点をおいたりん反応について基礎から実際までの広い範囲の研究が行われ、多くの成果が得られた。このほか、浴内流動やスラグ-メタル間反応系における物質移動や反応モデルによるプロセス解析、転炉における反応機構、特殊フラックスの反応性などにつき新しい知見が示されている。

シンポジウムでは時間がきわめて限られていたこともあり、部会の研究成果全体についての発表討論を行うことはできなかつたが、26名の全部の部会委員または委員代理の方々からよく工夫された発表をいただくことができた。シンポジウムはつぎの4セッションにわけて行い、セッションごとに総括的討論を行つた。

- (1) スラグ-溶鉄間反応の熱力学
- (2) スラグ-溶鉄間反応の速度論
- (3) 溶銑処理における反応特性
- (4) 転炉・溶鋼処理における反応特性

2. スラグ-溶鉄間反応の熱力学

このセッションでは、加藤(早大)および萬谷(東北大)を座長としてソーダ系、石灰系の基礎スラグの熱力学およびスラグ-溶鉄間反応の平衡論的基礎研究についていずれも大学側よりの発表が行われた。

ソーダ系スラグについては、まず後藤(東工大)は β - Al_2O_3 固体電解質を用いた起電力法により液体 Na_2O - SiO_2 系、 Na_2O - P_2O_5 系、 Na_2O - SiO_2 - P_2O_5 系の Na_2O の活量を測定し、さらに他成分の活量を計算した結果を報告した。質疑において、3元系の各成分の等活量線の精度について質問があり、 SiO_2 、 P_2O_5 の活量は GIBBS-DUHEM の式の積分によるもので精度がおちるといふ答えがあつた。ついで佐野(東大)は溶銑処理用ソーダ系スラグの熱力学と題し、 Na_2O - SiO_2 系融体の Na_2O の活量を化学平衡法により高塩基性領域について測定した研究を報告した。この実験においては系内に Pb - Na 合金をいれ、 Na ポテンシャルを制御するという巧妙な手法を導入した。また Na_2O - SiO_2 系融体への窒素の溶解度を調べた。以上二つの研究は、わが国において炭酸ソ

ーダによる溶銑の脱りん法が実用化され、 Na_2O を含むスラグの熱力学的性質が実際的にも重要であるということが動機となつて本格的な基礎研究として取りあげられたものである。

ついで萬谷(東北大)は、酸化鉄を含むスラグの活量測定の結果および Fe_xO - M_xO_Y 2元系、 Fe_xO - SiO_2 - MO 3元系、 Fe_xO - SiO_2 - MnO -(CaO) 系、 Fe_xO - P_2O_5 - MO 系、 Fe_xO の他に Na_2O を含む系など各種スラグの活量を正則溶液モデルで表示した多年の研究結果を総括的に述べた。討論において、complex anion あるいは polymer であるスラグに対して正則溶液モデルを適用した点で先見性のあることが指摘され、さらにこの事実と表裏をなす形で、cation の anion に対する影響の optical basicity による評価があることが述べられた。また、酸素以外の陰イオンたとえば F^- 、 Cl^- を含むような系については別の理論が必要であることが指摘され、さらに、萬谷の研究したスラグ成分の活量の表示法の呼び方についての新しい提案もなされた。

石灰系スラグの熱力学として、原(阪大)は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{FeO} + 1/2\text{O}_2$ の反応を利用して試料の質量変化からスラグの組成と平衡酸素分圧の関係を求めるという手法により FeO - Fe_2O_3 - CaO 系の融体の 1550°C における等酸素分圧線図を求めた結果を述べた。また一瀬(京大)は、溶銑脱りん用石灰系フラックスの熱力学という演題で、固体電解質を利用した起電力法による、純鉄と平衡する酸化鉄含有スラグの酸素分圧の測定法を確立させ、これにより Fe_xO - CaO - CaF_2 スラグおよび Fe_xO - CaO - CaCl_2 スラグの酸化鉄活量を測定するとともに、実際の溶銑脱りん処理最終段階のスラグの酸化鉄活量さらには P_2O_5 の活量測定も行つた。加藤(早大)はクヌーセンセル質量分析法を用いてスラグ中の P_2O_5 の活量を測定する研究を行つたが、まず測定法の妥当性を PbO - P_2O_5 系について検討した後 Fe_xO - P_2O_5 系の P_2O_5 の活量の測定を $1370\sim 1390^\circ\text{C}$ で行つた。この報告に対し $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ の温度依存性について質疑応答が行われた。

水渡(東北大)は、製鋼酸化反応の平衡について基礎データを得るため、 MgO 飽和 CaO - Fe_xO - SiO_2 ($-\text{CaF}_2$ (1~4%)) 系スラグ-溶鉄間の P 、 S 、 Mn 、 O の分配平衡の実験を行つた。このうち P 平衡については従来の BALAJIVA ら、HEALY、TURKDOGAN らの式を再検討し、新しい式を求め実験データの適用性について従来の式と比較した。また capacity の概念を導入して P 、 S 、 Mn 分配比と酸素ポテンシャル、スラグ組成の関係を求めた。

以上の第1セッションの発表の総合討論は後藤(東工大)を座長としてすすめられた。この中で、水渡の研究に関して実操業のデータとの差について討論があつた。水渡が答えたように、実際のデータが平衡に到達していればそれは分配平衡の式に合うはずで、逆にみれば現場

のデータが平衡にあるかどうかは平衡式で判定でき、ここからまた速度論的検討へのきつかけがでてくる。水渡の求めた結果をもつと現場のデータの検討に使ったほうがよいのではないかという発言があつた。

ソーダ系スラグについては、現場では酸化鉄、酸素を使つており、非平衡状態で反応が進んでいるが、この場合酸素ポテンシャルがどの程度か、また何が酸素ポテンシャルを決定しているのかが問題で、この辺がどうもはつきりしないことが述べられた。

転炉スラグの酸化鉄の2価、3価のFeの分析精度について質され、粒鉄の分離、水分の影響についての留意、湿式分析法についての説明が大学側よりなされた。また a_P に対するCの影響について、SCHENCKのデータは e_P がかなり大きいことが指摘された。これはSCHENCKのデータはP濃度がかかなり高いところであり、基準のとり方に問題があるとの説明がなされた。

松下(東大名誉)は今後の研究の進む方向を大きく展望し、いままでの理想化された状態の研究をもとにして、実際の状態をとりいれた条件下での研究を推し進めることを要望した。さきのソーダ系スラグについての問題提起でも感じられたが、理想化された条件下でのスラグの熱力学、平衡についての確実な知識が得られたわけで、このことが今後現場の現象を解明してゆく場合のゆるぎない土台を与えるものと考えられる。

3. スラグ-溶鉄間反応の速度論

このセッションでは荻野(阪大)と森(名大)が座長となり、スラグ-メタル間反応系の速度論的問題、とくに反応系の物質移動や浴内の流動、攪拌について基礎的立場からの発表討論を行つた。

森(九大)は、 $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグによる溶鉄の脱りん速度について発表し、脱りん速度が溶鉄、スラグ中の物質移動過程で支配されるとして説明できることを示した。また本スラグによる溶鉄の同時脱りん脱硫が可能であることを実験的に明らかにし、それについての理論的基礎づけを行つた。そのほか CaF_2 が脱りん能、脱りん速度をともに大きくすることを明らかにした。

森(名大)は、溶銅中Siの $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ中FeOによる酸化反応の速度論的実験を行い、物質移動の機構を明確にし、本反応系をスラグ-熔融金属間反応速度と攪拌の関係を検討するためのモデル反応系として確立させた。ついで、この反応系を用い、物質移動速度におよぼすガス吹込攪拌の影響を調べた。この研究結果から、上下吹転炉内のスラグ-溶鋼間の物質移動が説明できるかどうか質されたが、これに答えるためにはさらに多くの研究が必要であることが述べられた。

菊池(東北大)は精錬装置内のガス吹き込みによる溶鉄の攪拌特性を明確にするため、水モデルによる浴内の

流動状態を観察するとともに気泡分散モデルにより流速分布およびガスホールドアップ分布の数値解を得た。また CO_2 -水系により気液間の容量係数や系内のガスホールドアップ分布を測定した。理論解析で用いた乱流粘性係数を広範囲な条件で求めることが今後の課題であると述べた。

佐野(名大)は容器底部のオリフィスから水銀中へのガス吹込実験を行い、ガスの分散挙動を電気探針法により調べた。また巨視的物質・運動量収支をとり気液混相領域の流動解析を行い、実験結果との比較検討を行つた。従来、液体中へのガス吹き込みに伴う気液混相領域中の諸現象に関する研究は非常に少ないため、この方面の実験的理論的研究は今後さらに進める必要があることを述べた。

福沢(金材研)は、直接還元ペレットの連続溶解還元炉における溶解還元特性を把握するための試験を行い、還元ペレットの金属化率が低下するほど電力利用効率が高く、その理由としてCO発生による浴内の攪拌が強化され、これにより伝熱と反応の促進がもたらされたことをあげた。

小川(神鋼)は、取鍋精錬炉内の混合とスラグ-メタル間反応特性を検討するためガス攪拌、誘導攪拌および粉体吹込攪拌を対象として水モデル実験を行い、浴内混合攪拌挙動を均一混合時間で表した。ついでやはり常温のモデルによりスラグ-メタル間物質移動係数を求め、その値を攪拌と関係づけるとともに、この結果が取鍋精錬反応の物質移動に適用できることを示した。小川は、この研究を通じスラグ-メタル間物質移動において液表面近傍での乱流変動速度が重要な因子であることを明らかにした。

以上の発表の後、森(名大)が座長となり総合討論を行つたが、この中で浴の攪拌を中心として興味深い意見交換があつた。まず、精錬炉内の攪拌と反応特性の関係を表すのによく用いられる攪拌エネルギー、均一混合時間の物理的意味は何かということである。これは流体内の流動現象に関するものであり、たとえば添加合金の浴内への均一溶解を表す場合とか、浴内のdead spaceが反応の進行に重要な意味をもつ場合のように、現象をマクロ的に把握するには有効である。しかし、反応特性との関係を求める場合には、攪拌エネルギーの概念にとらわれず、フローパターン、局部物質移動などの観点から現象を局所的に把握する必要がある。反応が、ガス-メタル間の反応か、スラグ-メタル間の反応かで攪拌エネルギーの意味が異なる。反応系の物質移動は、理論的には物質移動係数と接触面積の二つに分けて考察すべきで、とくにスラグ-メタル系では滴の形成が重要な意味をもつ。またややアカデミックな立場からであるが、ガス-メタル、スラグ-メタル間反応系の反応式を明確にする必要があり、脱硫、脱りんの問題でも一つの反応のみ

でなく、複合反応の可能性や他の異相間反応との関連も問題にすべきではないかという発言があつた。

LD 転炉内で低炭素領域で浴内攪拌が弱い問題がとりあげられ、この問題の議論の中で、浴内の攪拌が弱いことがガス-メタル分散相の姿にどのように現れているかに力点のある見方と攪拌が弱いため C 濃度が不均一であり、これが浴全体の流動とどのような関係があるかの見方が出された。この両者をまとめた見方をもう少し進めたところで技術的アクションが何か生れるのではないかと感じた。

このセッションでの討論で最も注目すべき問題が井上(名大名誉)により提起された。「反応特性、液の流動パターンからみて最適形状の容器はどのようなものか?」これについて、スラグ-メタル反応であれば界面に乱れをつくるものであること、浴内に dead space のない形状であることなど発言があつたが、大学側と企業側の両者について今後研究を進めてゆくべき方向をきびしく指摘された思いであつた。

4. 溶銑処理における反応特性

この部門は融体精錬反応部会においてもつとも活発な発表討論が行われ、シンポジウムでも多くの発表があつた。座長は佐野(東大)と松永(新日鉄)がつとめた。

セッションのはじめに、江見(川鉄)は製鋼プロセスにおける不純物低減の必要性として、極低濃度域におよぶ不純物濃度と鋼特性の関係についての最近の研究をまとめ、またその極低濃度を実現させる鋼精錬法を溶銑処理法と取鍋精錬法について総説するとともに今後の発展の方向を示した。

丸川(住金)はソーダ系フラックスによる溶銑処理における冶金反応特性につき基礎実験および実操業の結果を報告した。この中で、ソーダ灰添加による P, S, Mn, V の反応挙動、効率の脱りんのために $[\text{Si}] < 0.15\%$ が必要であること、脱りん、脱バナジウム反応の詳細、ソーダ系スラグの sulfide capacity, 酸素ポテンシャルを述べ、今後の溶銑予備処理全体の課題を示した。

原島(新日鉄)は CaF_2 , CaCl_2 を含有する CaO 系フラックスによる 1 kg の溶銑処理の研究を報告した。スラグ-メタル間のりん分配比 L_P と硫黄分配比 L_S はスラグ塩基度 $B(\equiv N_{\text{CaO}}/[2N_{\text{SiO}_2} + 3N_{\text{P}_2\text{O}_5}])$ でよく整理できる。添加剤は L_P を増加させ、その順位は $\text{CaCl}_2 > \text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 > \text{CaF}_2$ である。 L_S は添加剤の増加とともにわずかに減少する。その程度は添加剤の種類にあまり依存しない。

中島(日新)はソーダ灰による溶銑の脱りんにおいて上吹投射と底吹きインジェクションで反応挙動が異なることを示し、ソーダ灰と溶銑中 C との反応についても検討した。また、 O_2 富化キャリアガスをを用いた CaO 系フラックスインジェクションによる脱りんでは融剤と

して CaF_2 がすぐれていること、吹き込まれた全酸素のみにより支配されて脱りん反応が進行することを示した。

中村(鋼管)は、小型基礎実験により $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 系スラグによる溶銑の脱りん反応について速度論的検討を加え、脱りん反応では FeO による酸素の反応界面への供給が律速となつていることを推定した。また実機試験でも基礎実験と同じく脱りん挙動はスラグの FeO 濃度の変化で説明できることが示された。

尾上(神鋼)は、石灰系フラックスインジェクションによる溶銑予備処理における精錬挙動について基礎ならびに 15 t 規模での実験結果を述べた。このうち、脱珪処理については各種方式を比較し、また脱りん脱硫については転炉型容器を用い、 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系フラックス吹込み・酸素吹精により効率のよい結果が得られたことを述べた。

野崎(川鉄)は、底吹転炉、溶銑装入鍋、トーピード車の各反応容器を用いて行つた溶銑脱りん実験についての結果を総括的に述べ、この中でとくに底吹転炉による脱りんについて溶銑試料から検出したスラグ粒の組成分析に裏付けされた新しい反応モデルを提出した。また装入鍋を用いた実験では酸素プローブによる P_{O_2} の測定を行い、脱りんと脱硫が別々な反応サイトで行われることを述べた。浴を浮上してきたスラグが浴表面でどうなるかについて質問が出たが、理論的にはこの浮上後のスラグの挙動の解明が興味ある今後の課題とうけとれた。

山田(鋼管)は高炉鑄床で溶銑流にフラックスをインジェクションすることにより脱珪脱りんを行う方法につき実験し、この方法が脱珪のみでなく脱りんに対しても反応を非常に促進させることを示すとともに、速度論的解析により、自然落下によるフラックス添加法に比べ物質移動の容量係数が約 2 桁大きくなることを明らかにした。この発表について、フラックスの粒径、滞留時間、プロセスの制御等についての質疑が出された。

以上の発表について丸川(住金)の座長のもとで総合討論が行われたが、その要点を以下に記す。

石灰系フラックスの脱りん能について、原島ら(新日鉄)の結果によれば CaF_2 より CaCl_2 の方がよいことが示されているが、佐野ら(東大)の平衡論的研究では同一酸素ポテンシャルのもとでは CaF_2 を CaCl_2 で置換するとりん分配比が低下するという逆の結果がでている。これは平衡論の数値が実際の反応にそのまま現れていないわけで、この問題をめぐつての討論には興味深いものがあつた。原島は大気下の実験で反応界面の酸素ポテンシャルが添加剤によつて変化しているためと考えていると答え、佐野は熱力学的には CaF_2 系の方が CaCl_2 系よりも塩基性の性質が強く、このことは CO_2 の溶解度の測定からも明らかにされていることで、実際の場合には CaCl_2 を添加するとスラグの流動性が大きくなりこ

れが速度論的に反応性をよくするのではないかと述べた。これに対し中島ら(日新)の研究では CaF_2 のほうが脱りんがよくなっているが、中島はこれについて理由はよくわからないと述べ、またこれは (CaF_2 の場合界面の P_{O_2} が高いのではないかとの問いに) P_{O_2} の問題でもないとして述べた。

山田ら(鋼管)の鑄床での溶銑処理の研究についても活発な質疑応答が行われた。鑄床脱りんが熱力学的にみれば高温で不利であり、このことを P_{O_2} が補っていると述べているが、これは粉体が浮上する途中で反応が進行していることからでてくることが示された。処理後のスラグの FeO が 10% と高いのは、現状では滞留時間が短いためであり、この点は脱硫との関係から別の問題を生む。鑄床処理で温度が高いが、脱炭量は 0.2~0.3% である。溶銑 Si, 温度, 出銑速度の変動に対する脱珪の制御方式については、Si 分析計やロードセルなどの使用が検討されている。また処理開始後の潜伏時間 (incubation time) については、この時間は 2~3 min で、この間の溶銑量は 10~15 t であることが述べられた。

脱りと適正な攪拌の関係についての問題がとりあげられた。山田ら(鋼管)の研究によれば、ソーダ灰を鍋にいれガス攪拌をした場合 $3 \text{ Nm}^3/\text{min}$ が最大の脱りんとを与えたが、石灰系処理では $4 \text{ Nm}^3/\text{min}$ がもつともよく、スラグの性質により最適攪拌力は異なるという見解が示された。

座長丸川は、脱りん反応が部会の中心テーマの一つであり多くの研究を行ってきたがと前置きし、溶銑処理の方式、反応の解析、ソーダ系と石灰系の比較などについて、熱力学、速度論、プロセス工学的観点にたつた大学側からのコメントを求めた。これについてつぎのような見解が出された。脱りだけをみると酸素を過剰に加えていることはないのか、 FeO の供給に問題はないのか、酸化鉄はスラグの塩基度を下げるので脱りんからみでの FeO の最適な濃度がどこかにある。溶銑では FeO 2~3% でも脱りんが進行するが、これが可能であるのは塩基度の点からみるとむしろ FeO を下げた状態で脱りんしていることにも一つの原因がある。プロセス工学的観点から、マクロな現象のとらえ方、とくに物質収支についての記述が少なく、この点の把握が非常に重要なのではないかと、フラックスの鋼浴中での滞留時間や反応進行の場所および各場所でおこる反応の区別についての検討をさらに進めてゆくことが必要ではないかと、またインジェクションの役割が必ずしも明確でない、などの意見が出された。さらに企業側から、Si, P 同時反応の進行や復りん反応(おそい)の律速段階、反応の場所における酸素ポテンシャル、フラックスの最適な添加方法など多くの問題が未解決のままに残されていることが述べられた。

5. 転炉・溶鋼処理における反応特性

最後のセッションは野崎(川鉄)の座長のもとで、転炉 1 件、溶鋼処理 4 件の発表が行われた。

大河平(新日鉄)は、上底吹転炉の脱りん反応特性を LD 転炉、上底吹転炉の操業データにもとづいて解析した結果を報告した。それによれば、1) 活量を用いた脱りん平衡値からみて、低炭素領域において底吹き併用により脱りん反応が平衡により接近するという傾向はとくに認められないこと、2) 上底吹転炉で低い (%Fe) で脱りんが可能になるのは (%CaO) が上昇して $\gamma\text{-P}_2\text{O}_5$ が低下する、つまりスラグの脱りん能が高まることによるものであるとの考えが示された。この研究において Fe^{3+} の存在が $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ にどのように影響するかの質問が出たが、少なくとも精錬末期においては Fe^{3+} は少なくなっているのであまり考える必要がないとのコメントがあつた。また底吹き併用がスラグの上熱の解消により脱りん分配の改善をもたらす可能性が問われ、大河平は、最近の測定から上吹転炉の上熱はあまり大きくなく、熱伝導度を考慮すると底吹き併用によるスラグ上熱の解消効果は脱りん反応にはあまり顕著には現れないと考えていると述べた。

池田(大同)は、酸化脱りん法としてソーダ灰系フラックスを、また還元脱りん法として CaC_2 系フラックスを対象に脱りん試験研究を行つた。前者については、りん分配比がソーダ灰上置法に比べ吹き込み法の方が大きいことを確かめた。後者については、 CaC_2 - CaF_2 および CaCN_2 フラックスによる脱りんを行い、 CaCN_2 でも脱りんは可能であつたが、 N_2 発生により Ca 蒸発、Ca-N 反応が生じ脱りん率が低かつた。

松尾(住金)は、ステンレス粗溶鋼の脱りんについて、高塩基性で弱い酸化力をもつ BaO - BaCl_2 - Cr_2O_3 フラックスを用いた脱りんをるつぽ実験と 10 t AOD 炉実験で研究した。AOD 炉の実験では強攪拌のため Cr が 25% と高くなつても脱りん率はあまり低下しない。フラックスとしては、 BaO は同じ Ba の塩化物やふつ化物と組合せる必要がある。冷却スラグについて P の化合物の同定から、酸化脱りんが行われ、Cl もこの反応に寄与した可能性が示された。質疑応答の中で、フラックスの再生について、処理後の成分は BaO - BaCl_2 - Cr_2O_3 - P_2O_5 で、これを C 還元すると融点の低い BaO - BaCl_2 に再生できることが述べられた。また処理時の温度低下は約 100°C で、除滓は手作業で完全にでき、復りんは 0.001~0.002% であつた。また脱珪は電気炉と AOD の間で行い、そのコントロールは経験できている。

還元脱りんに関しては 2 件の発表が行われた。片山(新日鉄)は、 CaC_2 - CaF_2 系フラックスによる Fe-Cr-C, Fe-Mn-C 系合金の脱りんの処理条件と脱りん挙動

を研究した。合金のCの活量が小さいほど (Ca) の生成が多く脱りん率が高い。脱りん率の変動する要因の一つとして Ca 蒸発量の差があり、1480°C 付近の温度で最大の脱りん率が示された。基礎試験にもとづき実規模においてはフラックスインジェクション法が有効な処理手段であることを推定した。処理後のスラグからのフォスフィンガス (PH₃) の発生対策として、熔融状態において酸化剤をスラグに添加して安定な P₂O₅ に変質させる方法を述べた。

竹之内 (日鋼) は、Ca, CaC₂ による高クロム鋼の精錬について報告した。Ca による脱りんは 1360~1550°C で低温ほど有利である。46%Cr-1%C 溶鋼の CaC₂ による脱りんでは、1500~1600°C の間で高温ほど CaC₂ の分解が促進されてPの減少およびCの増加がはやいことがわかった。Ca による最適脱りん条件は45%Cr では C 3% 前後であり、CaC₂ 脱りんでは $a_C = 0.02 \sim 0.3$ の範囲である。工業化試験としては酸化脱りんを行つた炭素鋼と還元脱りんを行つた高クロム鋼の両者を混合する Duplex 法について試験した。

総合討論は川上 (鋼管) を座長として行われた。川上は今後わが国の製鋼技術がより高付加価値製品の製造に進むと考えられ、この点で含クロム鋼の脱りんは重要な要素技術になるとしてこの分野の研究の意義を明らかにした。佐野 (東大) は基礎的観点からつぎのような意見を述べた。まず、反応についての熱力学的な測定値の信頼できるデータが乏しいことを指摘した。Ca₃P₂ の生成自由エネルギーの正確な値はなく、その他トランプ元素 As, Zn, Sb などについてもなく、この方面の基礎研究の必要性がある。酸化脱りに比較し還元脱りんのデータは非常に少ない。酸化脱りんについて、BaO や Li₂CO₃ などより強い塩基性のフラックスによる脱りんの試験が行われつつありそれはもちろん有意義ではあるが、他にもたとえばソーダ系と CaO 系にわけないで一緒にしたフラックスについても追求する必要がある。一方実際の立場から、野崎 (川鉄) は溶銑処理で徹底的に脱りんした溶銑を用いること、また高 Cr 鋼脱りんは熱力学的計算によると CaO 系に若干の媒溶剤の添加でできる可能性があることを述べた。尾上 (神鋼) は、BaCO₃ 系フラックス、あるいは BaO-BaCl₂ を C でコーティン

グしたフラックスを脱りん剤として用いていると述べた。高橋 (鋼管) は種々の媒溶剤を用いたライム-ソーダ系フラックスによる含クロム鋼脱りんを試験中であることを説明した。

このように各社とも溶鋼の脱りんとくに含クロム鋼など合金鋼の脱りに深い関心をもっていることが示された。還元脱りんの比較検討、還元脱りんにおける a_C の役割、処理温度の影響、P₂O₅、スラグ中 (Ca) の挙動、塩基度の影響およびスラグ処理など個々のテーマに関する討論は時間がなくて実施されなかつた。しかし、鋼の超高純度処理や鉄鋼の高付加価値化がわが国製鋼技術の大きな特色となりつつあるとき、今後の研究課題としての合金鋼の脱りんに関する講演とコメントが行われたことは大変意義深いものであつた。

6. おわりに

以上のとおり、製鋼におけるスラグ-溶鉄間反応について平衡論、速度論、プロセス工学の幅広い観点からの発表討論を行い、解明されたこと、未解明の事柄、今後の問題点が明らかになり、有意義なシンポジウムをもつことができた。部会の研究課題として重点をおいたソーダ系、石灰系スラグの脱りん反応性については、熱力学的平衡論的研究や実際の観点からの研究で多くの成果が得られた。スラグ-メタル間の物質移動や攪拌の問題もとりあげられ解明が進んできた。今後の課題として平衡論の数値については引き続き測定研究を進めてゆく必要がある。浴内の攪拌、流動現象、攪拌の反応速度や反応特性に及ぼす影響を基礎的にさらに深く掘り下げる研究は残された重要課題の一つである。一方、大学を中心とした基礎研究として従来の平衡論に主体をおいた物理化学的研究とならび、移動速度論をとり入れたプロセス工学的研究をさらに発展させる必要がある。

本稿をまとめるにあたり、シンポジウムの座長、講演者、討論者からのメモ書きを参考にさせていただいた。とくに第5章は日本鋼管(株)川上公成氏によるまとめを若干加筆修正したものである。また名古屋大学佐野正道助教授からはシンポジウムの準備、記録、本稿の執筆に全面的な協力を得た。これらの方々には深い感謝の意を表します。