

© 1992 ISIJ

論 文

石灰系スラグからの復りん防止による 溶銑脱りんの促進

金子 敏行*・松崎 孝文*²・田淵 敏*²

Improvement of Dephosphorization of Hot Metal by Preventing Rephosphorization from CaO-based Slag

Toshiyuki KANEKO, Takafumi MATSUZAKI and Satoshi TABUCHI

Synopsis :

In order to improve dephosphorization, rephosphorization behavior of hot metal which contacts with CaO-Fe₂O-SiO₂-CaF₂-P₂O₅ slag has been studied at 1350°C.

The results obtained in this work are summarized as follows ;

- 1) The rate of rephosphorization in Ar proceeds faster than that in air.
- 2) The content of (Fe₂O) in slag required to prevent rephosphorization is about 1% for slag with CaO/SiO₂ of 4.66, and is about 2-3% for slag with CaO/SiO₂ of 2.51.
- 3) In dephosphorization process using injection method, addition of iron oxide to top slag, which increase (Fe₂O) contents in slag, is quite important for improving dephosphorization.
- 4) In dephosphorization of hot metal, the value of (T. Fe) is not available for index of oxygen potential in slag. Because the slag contains much iron particle with micron size. Therefore, the particle must be removed chemically before analyzing.

Key words : hot metal treatment ; dephosphorization ; rephosphorization ; injection method ; oxygen potential of slag.

1. 緒 言

溶銑脱りん法は、製造コストの削減あるいは低りん鋼などの高級鋼製造の手段として広く導入されてきた^{1)~5)}。本技術の開発を始めた当初、脱りんフラックスとして CaO 系と Na₂CO₃ 系の選択の議論が盛んになされたが、コストおよび操業性の観点より、CaO 系が一般的となった。CaO 系フラックスによる脱りんの促進については、フラックス組成あるいは攪拌方法に代表されるような操業条件など、種々の観点から検討されている^{3)~5)}。溶銑脱りん処理では、いったん除去されたりんは、平衡論的にはスラグへの酸素供給がないかぎり、やがては溶銑中のカーボンにより還元されて復りんが起る。したがって、溶銑脱りんの反応を促進するには、すべての反応サイトでの酸素ポテンシャル(操業的にはスラグ中(Fe₂O)濃度)を復りんがおこらない条件に保つことが重要である。脱りん処理にはインジェクション法が採用されることが多いが、この場合の反応サイトとしては、ノズルから吹き込まれたフラックスの浴内浮上中

の反応と、浮上後のトップスラグとの反応があり、特にスラグ中の酸化鉄が[C]により還元されたあとのトップスラグにおける酸素ポテンシャルの確保が、高い脱りん率を得る上で極めて重要となる。ところが、復りん反応を防止するのに必要な酸素ポテンシャルについては、実験的に求められた例がなく、操業上の経験に頼っているのが現状である。そこで、本報告では、基礎実験により CaO-Fe₂O-SiO₂-CaF₂-P₂O₅ 系スラグからの復りん防止条件を検討した結果と、それをもとにして実施した実機での脱りん促進試験結果について報告する。

また、脱りんスラグの脱りん能に大きな影響を及ぼすスラグの酸素ポテンシャルの評価法についても言及する。

2. 実験方法

2.1 脱りん処理後スラグからの復りん基礎実験

実験は、大気中の酸素ガスの影響を調べる目的から、100 kg 大気溶解炉および大気遮断が可能な 20 kg 真空溶解炉を使用した。実験装置の概要を Fig. 1 に示す。

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 7 月 17 日受付 (Received July 17, 1991)

* 新日本製鉄(株)大分技術研究部 (Oita R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Nishinosu Oita 870)

*2 新日本製鉄(株)大分製鉄所 (Oita Works, Nippon Steel Corp.,)

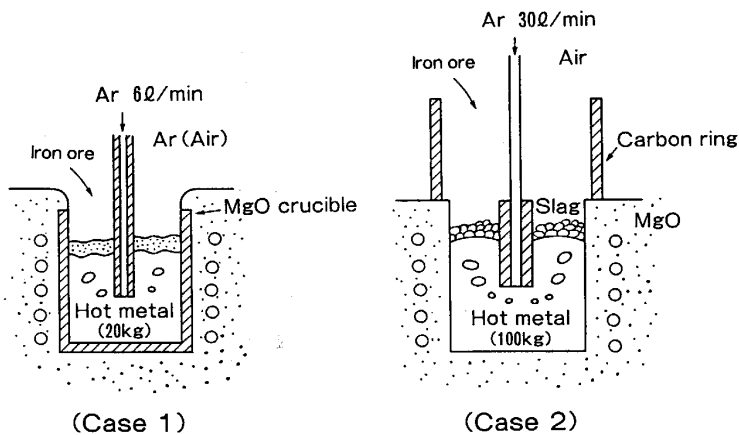


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Composition and size of slag (%).

	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	P ₂ O ₅	Slag size	CaO/SiO ₂
Practical slag	58.2	12.5	1.29	5.90	6.02	5~10 mm	4.66
Synthetic slag	58.4	23.3	2.00	10.30	6.00	-250 μm	2.51

用いたスラグは、高塩基度のものについては実機（フラックス全量吹き込み処理）のスラグであり、低塩基度のものについては、CaO, SiO₂, CaF₂, Ca₃(PO₄)₂の試薬としゅう酸第一鉄から作成したFeOを混合した合成スラグとした。スラグの組成、サイズをTable 1に示す。実験手順は、まず脱りん処理後の成分に調整した溶銑を溶解し、1350°Cに保持したあと、浸漬ノズルからのAr吹き込みにより溶銑を攪拌しながら脱りんスラグを30 kg/t相当の量上方から添加する。その後、鉄鉱石3 kg/t相当の量をその上に投入してスラグの酸素ポテンシャルを上げて脱りん反応を進行させる。鉄鉱石投入終了後、Ar攪拌のみを継続して、その間のメタルおよびスラグの組成変化を調べ、脱りんから復りんに移行する点のスラグ中(Fe₂O₃)を求めた。主な実験条件をまとめてTable 2に示す。(Fe₂O₃)の評価に際しては、脱りんスラグ中には磁選で分離できない微小粒鉄(10ミクロン以下)が多量に存在するので、スラグ中のメタリックFe分(以後M. Feと記述する)をヨースメタノールにて溶解して分析し、その残渣に対して(FeO)分析を行った。また、(Fe₂O₃)は、別途分析したT. Feから上記のM. Feと(FeO)を差し引いて得られる(Fe₂O₃)を、(FeO)に加算して求めた。実験はすべて1350°C ± 15°Cの一定温度で実施した。

2.2 酸化鉄上方投入による脱りん促進基礎実験

トップスラグの酸素ポテンシャル確保による脱りん促進を確認するために、CaO-CaF₂系フラックス(CaF₂/CaO=0.2)を酸素ガス44 l/minをキャリアガスとして吹き込むのみでトップスラグへの酸素供給を行わない

Table 2. Experimental conditions.

Hot metal weight and atmosphere	100 kg, 20 kg (Air) (Air, Ar)
Chemical composition of hot metal	[C]=4.2~4.9%, [Si]=Tr., [Mn]=0.37~0.46% [P]=0.017~0.023%, [S]=0.003~0.011%
Weight of slag	30 kg/t-Hot metal
Iron ore top addition	3 kg/t-Hot metal
Temperature	1350°C
Flow rate of Ar	300 Nl/min·t-Hot metal

場合と、40 l/minで同フラックスを吹き込みながらトップスラグに酸素ガス4 l/minに相当する酸素供給速度で鉄鉱石を連続的に上方添加した場合との比較を行った。

実験温度は上記復りん実験と同じ1350°C ± 15°Cとし、溶銑の初期[Si]濃度は0.1%とした。

2.3 実機における酸素源上方添加実験

350 t溶銑鍋による実機溶銑予備処理設備⁶⁾を使用し、脱りん反応に及ぼすトップスラグの酸素ポテンシャル増加の影響を調べる実験を実施した。フラックスはCaO-Fe₂O₃-CaF₂系を用いた。従来はフラックスと酸素源(気体酸素比率30~40%)のすべてを浸漬ランスから吹き込んでいたが、酸素源の一部をトップスラグに添加するため、鉄鉱石を上方投入し、その脱りんへの影響を調べた。

3. 実験結果

3.1 脱りん処理後スラグからの復りん実験結果

3.1.1 高塩基度スラグからの復りん実験結果

Fig. 2に、CaO/SiO₂が4.66の実機粒状スラグを用い、100 kg大気溶解炉および20 kg真空溶解炉を使用して、大気中およびAr雰囲気中での復りん挙動を比較

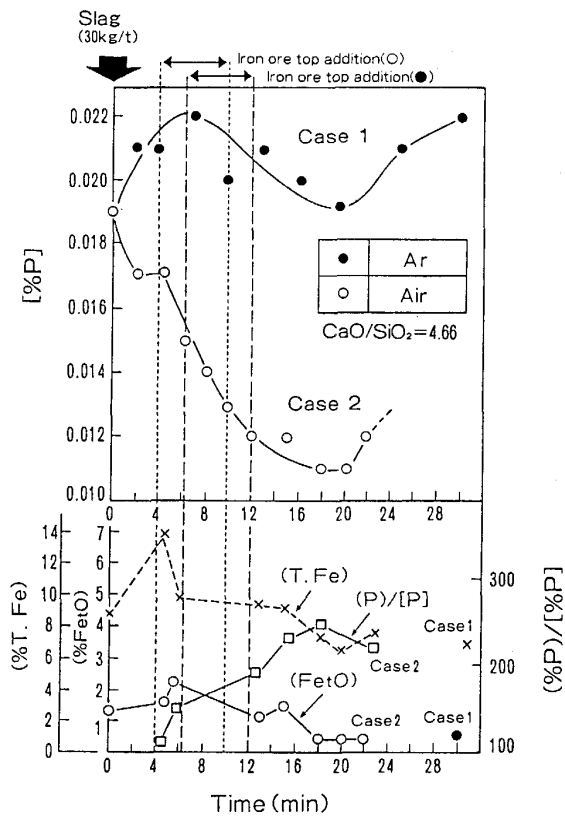
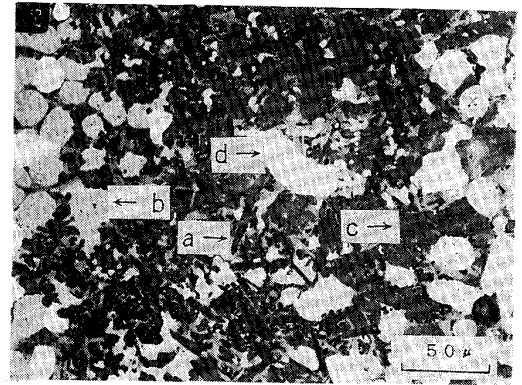


Fig. 2. [P] and (Fe₂O) behavior in air compared with that in Ar. (CaO/SiO₂=4.66)

した結果を示す。図中には、処理中の溶銑 [P] 濃度の変化と同時にスラグ組成の変化もあわせて示した。まず、大気中の結果を見ると、スラグを溶銑に添加すると同時にわずかの脱りんが生じている。さらに、鉄鉱石を投入してスラグの酸素ポテンシャルを増加させると脱りんが大きく進行している。鉄鉱石の投入が完了したあと、Ar ガスによる攪拌のみを続けると、脱りんが停滞して最終的には復りに転じている。その間のスラグ中 (Fe₂O) の変化を見ると、鉄鉱石投入完了後は攪拌とともに (Fe₂O) が還元されて減少し、その濃度が 1% より低くなった時点で脱りんが停止し復りんが進行していることがわかる。図中に、(P)/[P] の推移も示しているが、脱りんから復りに移行する点で最大 ((P)/[P]=260) となっている。また、T. Fe の推移も併記しているが、後述するようにスラグ中に数ミクロンの微小粒鉄が数多く存在しているため、処理全体を通じて高い濃度を示している。一方、Ar 雰囲気中での結果を見ると、[P] の推移が大気中とは大きく異なることがわかる。すなわち、Ar 雰囲気中では大気中比べて脱りんしにくく復りんしやすい結果となっている。スラグ投入直後は大気中とは逆に復りん反応が進行している。そ



a: CaO-P₂O₅-Fe₂O-CaF₂ b: Fe₂O-MnO-CaO
c: CaO-SiO₂-P₂O₅-Fe₂O d: Metal particle

Photo. 1. Microstructure of slag during iron ore addition. (Dephosphorization period)

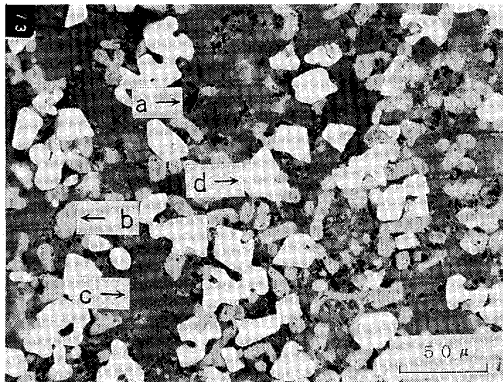
Table 3. Compositions of each phase of slag (%).

	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	F	S
Light gray	10.0	0	62.3	29.6	0	0	0
Dark gray	41.8	14.5	2.8	0.5	6.1	0	0
Black	37.1	0	2.6	1.5	38.3	2.1	0.1

の後の鉄鉱石投入中は脱りんが進行しているが、脱りん量は大気中の約 1/2 にすぎない。また、鉄鉱石投入後の復りんは、逆に大気中より大きくなっている。処理中のスラグ組成については、真空溶解炉のチャンバー内からのスラグ採取が困難であったため処理後のスラグ分析を行った。その結果、(Fe₂O) は 1% 以下の低い濃度であった。Photo. 1 に大気実験における脱りん中に採取した徐冷スラグの顕微鏡写真を示している。スラグ中には暗灰色のマトリクスの中に丸みを帯びた明灰色の相および針状の黒色の相が認められる。白色部分はメタルである。Table 3 はこれら各相の EPMA 分析結果である。これより、明灰色の相は P₂O₅ を含まない Fe₂O-Rich の Fe₂O-MnO-CaO 相である。マトリクスは、CaO-SiO₂-P₂O₅-Fe₂O 相であり、黒色の針状組織は、P₂O₅ を多量に含む CaO-P₂O₅-CaF₂-Fe₂O-MnO 相である。Photo. 2 は、同一チャージの復りん反応中に採取した徐冷スラグである。Photo. 1 で認められた Fe₂O-Rich 相が少なくなっており、そのかわりに粒鉄が多数生成している。また、針状の相の数も少なくなっており、酸化鉄の還元と同時に P₂O₅ の還元が進行している状況がわかる。

3.1.2 低塩基度スラグからの復りん実験結果

CaO/SiO₂ が 2.51 の合成スラグを用いて行った実験の結果を Fig. 3 に示す。本実験では、同じ 20 kg 真空溶解炉を用いて雰囲気を変えて実験した。高塩基度スラ



a : $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ b : $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-CaO}$
c : $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ d : Metal particle

Photo. 2. Microstructure of slag after iron ore addition. (Rephosphorization period)

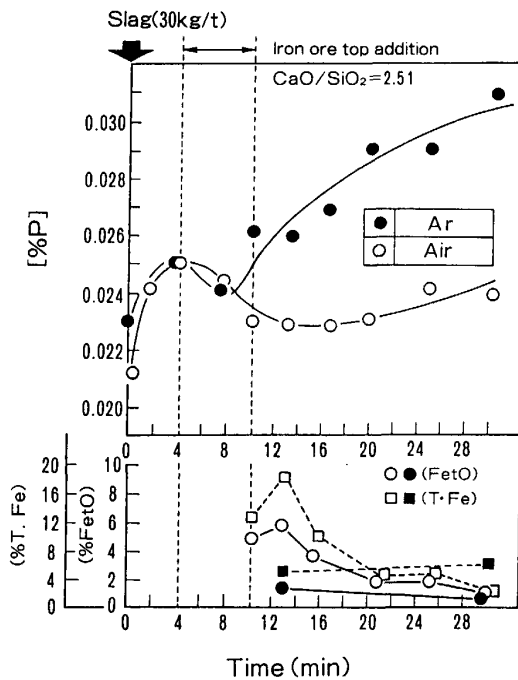


Fig. 3. [P] and (Fe_2O_3) behavior in air compared with that in Ar gas. ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=2.51$)

グと同様、大気条件と Ar 雰囲気中で [P] の推移が大きく異なっている。すなわち、スラグ投入直後は、大気中および Ar 雰囲気中のいずれも復りんが起こっているが、その後の鉄鉱石投入中の脱りん量と投入後の復りん量を比較すると、Ar 雰囲気の方が脱りん量が少なく、復りんが著しく助長されている。大気条件での復りん開始点の (Fe_2O_3) の値は 2~3% であり、前述した高塩基度スラグにおける (Fe_2O_3) の約 2 倍になっている。つまり、低塩基度スラグでは、復りん防止のためには高塩基度スラグの約 2 倍の (Fe_2O_3) が必要であることを示して

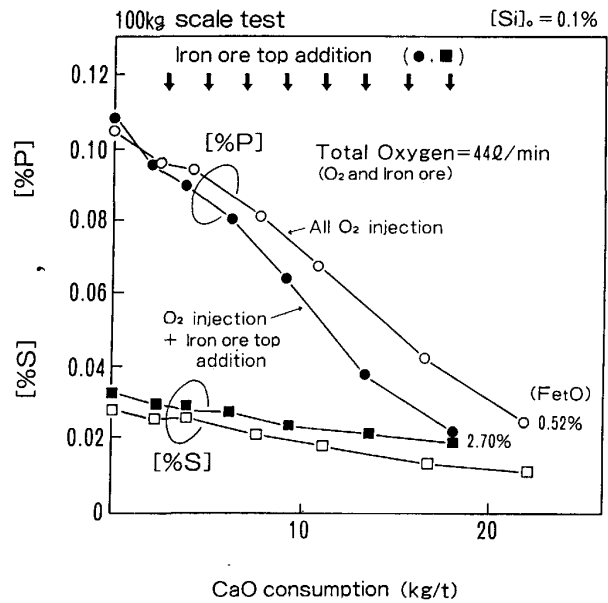


Fig. 4. Effect of iron ore top addition on dephosphorization and desulfurization.

いる。

Ar 雰囲気条件での (Fe_2O_3) は、図に示すように 2% 以下の低い濃度を推移している。また、鉄鉱石投入後の T. Fe の動きを見ると、初期のスラグ中に粒鉄が存在していないため、比較的 (Fe_2O_3) の推移と対応しているが、それでも T. Fe の半分以上は M. Fe であった。

3.2 脱りん処理中のトップスラグへの酸化鉄投入実験結果

Fig. 4 には、 CaO-CaF_2 系フラックスを酸素ガスでインジェクションした場合と、酸素ガス流量を 1 割減らし、その分鉄鉱石の形でトップスラグに添加した場合の比較を示している。いずれも酸素ガス体積換算で 44 l/min である。同一 CaO 原単位における脱りん量は、酸素原単位が同じであっても、酸素源を全量吹き込むより、一部鉄鉱石の形でトップスラグに分割添加したほうが脱りんが効率よく進行することがわかる。図中に示しているが、処理後スラグの (Fe_2O_3) は、酸素源全量吹き込みで 0.52%、トップスラグへの分割添加で 2.70% と、後者のほうがトップスラグの酸素ポテンシャルが高くなっている。一方脱硫については、脱りんとは逆にトップスラグへの鉄鉱石投入により反応速度が低下している。なお、本実験による処理後スラグは低 [Si] 溶銑を脱りんしたものであるため、いずれも CaO/SiO_2 が 5 以上の高塩基度組成であった。

3.3 実機設備における鉄鉱石上方添加実験

Fig. 5 に、鍋方式の溶銑予備処理設備を使用して鉄鉱石を上方投入したときの脱りん速度に及ぼす影響を示し

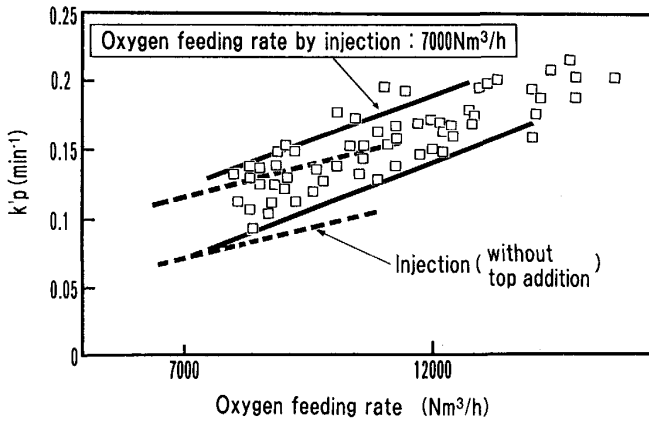


Fig. 5. Influence of oxygen feeding rate on the rate of dephosphorization.

ている。従来の CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系フラックスを酸素ガスで吹き込む方法に比べて、一次反応を仮定して得られる⁷⁾みかけの脱りん速度定数 $k'p$ が大幅に増大している。

4. 考 察

4.1 復りん防止条件に関する熱力学的検討

以上、高塩基度スラグと低塩基度スラグの復りん防止のために必要な (Fe_lO) を実験的に求めたが、これを熱力学的に以下に考察する。本実験は、[P] の時間変化を追った速度論的なものであるが、脱りんから復りんへ転ずる瞬間においてはスラグ-メタル間のりんの移動がないことから見かけ上平衡とみなすことができる。そこで、この脱りんと復りんの境界点を対象にして脱りん平衡を計算し、それで求まる復りん防止のための (Fe_lO) 濃度と実測した境界点の (Fe_lO) の比較を行った。スラグ-メタル間の平衡りん分配比は、(1)式に示すフォスフェードキャパシティー $C_{PO_4^{3-}}$ の定義式と、(2)式に示す P₂ ガスの溶鉄への溶解反応⁸⁾および(3)式に示す P₂ と a_{FeO} の変換式⁹⁾を組み合わせることにより、(4)式で与えられる。

$$C_{PO_4^{3-}} \equiv (\%PO_4^{3-}) / P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4} \dots\dots\dots(1)$$

$$1/2 P_2 (g) = \underline{P}$$

$$\Delta G^\circ = -157700 + 5.4 T (J)^{8)} \dots\dots\dots(2)$$

$$\log P_{O_2} = 2 \log a_{FeO} - 22710/T + 3.87 \dots\dots(3)$$

$$\log (P) / [P] = \log C_{PO_4^{3-}} + 5/2 \log a_{FeO} + \log f_P - 36628/T + 4.63 \dots(4)$$

高塩基度スラグ(CaO-SiO₂-CaF₂-P₂O₅系)の C_{PO₄³⁻ については伊藤ら¹⁰⁾の 1300°C における測定値があり、本実験とは組成がやや異なるが、これから C_{PO₄³⁻ を推定すると約 10²⁵ となる。この値を用いて、平衡}}

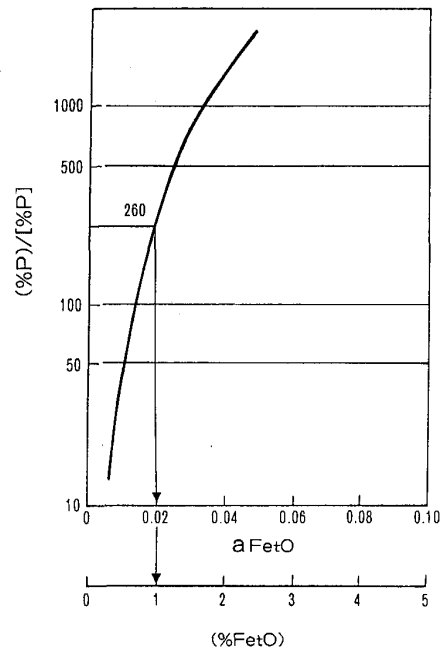


Fig. 6. Relation between (%Fe_lO) and (%P)/[P].

(P)/[P] と a_{FeO} の関係を求めると、(5)式のようになる。

なお、計算の際には e_p^C = 0.0723⁸⁾ を用いた。

$$\log (P) / [P] = 5/2 \log a_{FeO} + 6.64 (at 1300^\circ C) \dots\dots\dots(5)$$

この関係を図示したのが、Fig. 6 である。高塩基度スラグを用いた Fig. 2 のデータで、脱りんと復りんの境界における (P)/[P] は 260 で最大となっていたが、この (P)/[P] を維持するための a_{FeO} を図から求めると、0.02 が得られる。ここで、岩瀬⁹⁾らが実機スラグで測定した γ_{FeO} ≒ 2 を用いて、N_{FeO} になおすと 0.01 となり、実験で得られた脱りんと復りんの境界の (Fe_lO) 濃度である約 1% に近い値となった。つぎに、Fig. 3 に示した低塩基度スラグに対しても同様に、伊藤ら¹⁰⁾の 1300°C における測定値より C_{PO₄³⁻ を約 10²⁴ と推定して復りん開始点の a_{FeO} を求め、γ_{FeO} ≒ 2 を仮定すると、N_{FeO} は 0.026 となり、やはり実績の復りんが起こる (Fe_lO) である 2~3% に近い値が得られた。ただし、本実験は 1350°C であるし、前述したようにスラグ組成も同一ではないため、厳密な議論はできないが、マクロにはよい対応関係が得られたことから、今回実験的に得られた脱りんと復りんと境界の (Fe_lO) を復りん防止条件の目安とみなすことができる。なお、本実験で注目すべきことは、高塩基度スラグと低塩基度スラグのいずれも溶融状態が悪かったことである。使用したスラグは Table 1 に示したように粉状あるいは粒状で}

あったが、反応の進行とともにスラグが塊状に肥大した。このような一見固液共存状態であっても復りん反応は容易に進行する。すなわち、融点が高いスラグを作っても復りん反応が進行する可能性が十分考えられ、これを防止するには、基本的に反応サイトの (Fe_2O_3) を前述した必要濃度以上に保持することが重要である。

4.2 復りん反応におよぼす気相中酸素の影響

大気を遮断した Ar 雰囲気下の実験では、大気条件に比べて脱りんが進みにくく復りんが促進された。スラグ組成に及ぼす大気の影響を調べる目的でスラグ採取を試みたが、前述のように Ar 雰囲気での採取が十分できなかったために Ar 雰囲気における復りん防止に必要な (Fe_2O_3) が大気条件と一致するかどうかの検討ができなかった。しかし、Fig. 3 に示したように Ar 雰囲気のほうが (Fe_2O_3) が低かった。大気中の酸素による反応界面の酸素ポテンシャル増大の機構としては、1)スラグの酸化による $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ の増加¹¹⁾、2)大気中の酸素ガスと溶銑との反応による (Fe_2O_3) の生成、の2通りの可能性が考えられる。まず、 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ の増加については、Fig. 7 に示すように大気と Ar 雰囲気の明確な差が認められなかった。大気中の酸素ガスによる (Fe_2O_3) の生成に関しては、大気条件のほうが (Fe_2O_3) が高い傾向が見られたこと、さらに処理中の脱炭量を同一炉での実験である Fig. 3 のデータと比較すると大気中の方が Ar 雰囲気より多かったことから可能性として十分考えられる。すなわち、Ar 雰囲気では (Fe_2O_3) が低位に推移したのは、大気条件に比べて (Fe_2O_3) が脱炭により多く消費された結果ではなく、大気下のように (Fe_2O_3) が生成しなかったためである。酸

素ガスの直接溶解の可能性に関しては、本実験の結果からは判断できず、溶銑中のフリー酸素測定などで確認する必要がある。なお、大気と Ar 雰囲気では $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ に差が認められなかったのは、本実験では Ar ガスによる強攪拌を行っているため、大気雰囲気ではスラグ中 Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化の影響より大気中の酸素ガスと溶銑の反応による (Fe_2O_3) の生成が支配的となり、 Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化反応の影響が明確に現れなかったためと考えられ、静止浴での佐野らの実験¹¹⁾と異なる結果が得られたのはこの理由によると推定される。

4.3 トップスラグの (Fe_2O_3) 増加による脱りんの促進

Fig. 4 に示したように、インジェクション脱りん処理において、鉄鉱石をトップスラグに分割供給した方が脱りんが促進された。これは、トップスラグの (Fe_2O_3) の違いにより解釈できる。すなわち、トップスラグへの鉄鉱石投入がない場合は処理後の (Fe_2O_3) が 0.52% と極めて低い濃度であり、前述の脱りんと復りんの境界条件との比較では、復りんが起る条件であるのに対して、トップスラグに酸化鉄を添加した場合は 2.70% で脱りんする条件になっている。これが、全体の脱りんの差に反映されたものと考えられる。インジェクション処理を行った場合は、フラックス粒子中の (Fe_2O_3) は浴内を浮上する過程で消費され、トップスラグを形成したあとも強攪拌を受けるためにさらにその消費量が増える。したがって、トップスラグへの酸素源の供給がなければトップスラグは容易に復りんする条件となる。このような理由から、インジェクション処理においては、トップスラグの (Fe_2O_3) を常に復りん防止条件に制御することが、脱りんの促進を図るうえで、極めて重要なポイントになる。Fig. 8 は、この知見を受けて実施した実機での鉄鉱石上方投入実験の結果である。従来の全量吹込みではトップスラグの (Fe_2O_3) が 1% より低い場合が多く発生していたのに対して、鉄鉱石上方投入ではそれが大幅に増加し、酸素源上方添加比率を 20% 以上確保すれば復りん防止の目安である (Fe_2O_3) 1% 以上が確実に実現できる。これらの研究によって得られた結果を受け、350 t 取鍋によるインジェクションと酸化鉄および酸素ガスの上方添加の組合せにより、転炉並の高速脱りんを可能にしている⁷⁾。なお、実操業上の最適 (Fe_2O_3) は、1% 以上必要であることを前提に、脱りん促進効果と鉄歩留りの二つの観点から決定されるべきものである。

4.4 予備処理スラグの酸素ポテンシャルの評価法

従来、スラグの酸素ポテンシャルの指標としては、簡易的に T. Fe が良く用いられている。しかし、本実験

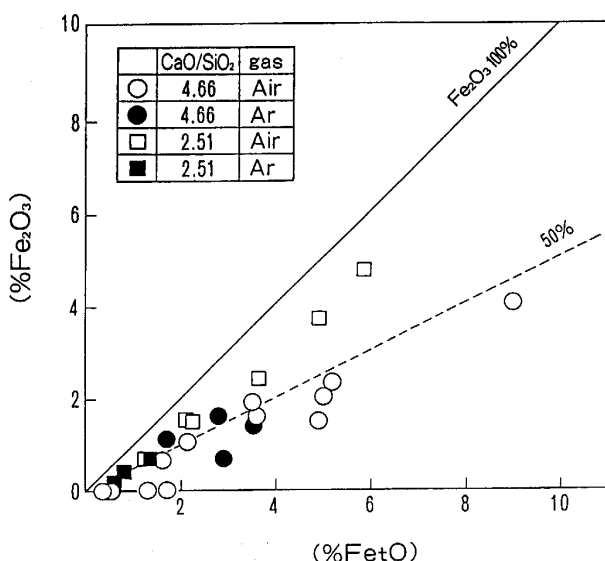


Fig. 7. Relation between ($\%\text{Fe}_2\text{O}$) and ($\%\text{Fe}_2\text{O}_3$).

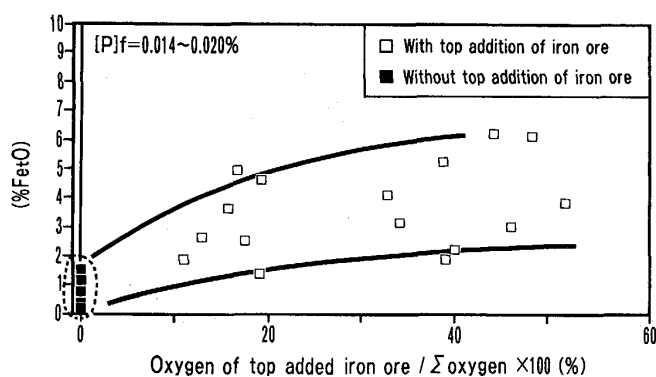
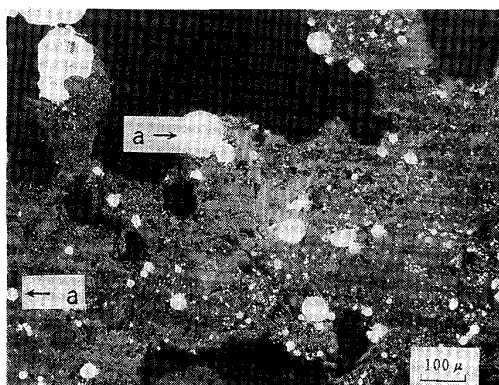


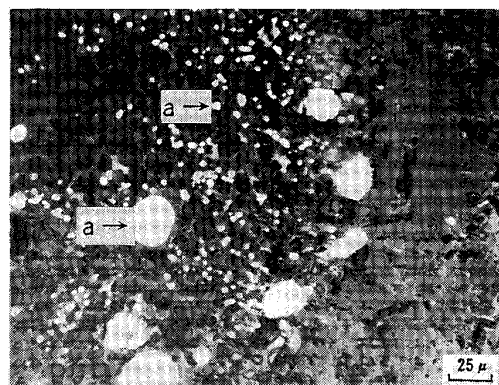
Fig. 8. Influence of iron ore by top addition on (%FeO) of top slag.

の場合、強攪拌しているためと考えられるが、合成スラグも含めてすべてのスラグサンプルにおいて T. Fe 中の 50% 以上が M. Fe であった。そこで、T. Fe では酸素ポテンシャルを評価できないと判断して、M. Fe 分をヨースメタノールで溶解、ろ過して、溶液から M. Fe を、残渣から (FeO) を分析する方法を採用した。これにより、前述の平衡の議論が初めて可能となり、復りん防止条件も明確になった。Photo. 3 に Fig. 2 に示した実験に使用した実機高塩基度スラグの顕微鏡写真を示す。スラグ中には、大小さまざまな粒鉄が数多く存在している。Photo. 4 は、Photo. 3 の拡大写真であるが、数ミクロンの微小粒鉄が多量に観察される。これらは、通常、分析の前処理として行われる 100 メッシュ (メッシュ間隔: 150 ミクロン) 以下への微粉碎後の磁選でも分離不可能なサイズである。したがって、磁選法で磁石に付着しない部分をすべて酸化物として取り扱くと、Photo. 3 のようなスラグの場合、微小粒鉄を (FeO) として測定される危険性がある。このような問題は、従来の転炉吹錬のように系全体が平衡に近く、酸素ポテンシャルも高い場合は問題は少ないと思われるが、溶銑予備処理のようにメタルの酸素ポテンシャルが極めて低いためにスラグの酸素ポテンシャルの維持が困難なプロセスにおいては注意を要すると思われる。特に、インジェクションによる強攪拌条件で処理する場合は、粒鉄量が増えて上記問題を引き起こしやすい。ところで、これらの粒鉄の起源としては、溶銑の機械的混入およびスラグの還元生成鉄が考えられる。もし、機械的混入であれば、粒鉄が多量のスラグに囲まれてバルク溶銑よりも強い酸化を受け、[P]、[Mn] がバルク溶銑より低くなることが予想される。一方、スラグの還元であれば、Fe₂O-Rich 相は Table 3 に示したように (MnO) と共存し (P₂O₅) とは共存しないことより、[P] が極めて低くかつ高 [Mn] の組成になることが予想される。Fig.



a : Metal particle

Photo. 3. Microstructure of practical slag.



a : Metal particle

Photo. 4. Microstructure of practical slag.

9, Fig. 10 に実機の脱りん処理後スラグについて、25 ミクロン以上の比較的大きな粒鉄の [P] と [Mn] の濃度を EPMA で分析し、バルク溶銑の濃度と比較して示している。粒鉄中の濃度はいずれもバルク溶銑に比べて低い値となっている。したがって、これらは溶銑の機械的混入によって生成した粒鉄と考えられる。次に、数ミクロンの微小粒鉄については、サイズが小さすぎて分析が困難であるため、成分による検討ができないが、Photo. 5 に示すように、これらは Fe₂O-Rich 相の中に存在することが多いため、Fe₂O-Rich 相の還元で生成したものと推定される。ここで、還元剤が溶銑中の [C] であるか CO ガスであるかについては、採取したスラグには、採取場所によらず微小粒鉄が認められることから、CO ガスの寄与が大きいものと推定される。

5. 結 言

CaO-SiO₂-Fe₂O-CaF₂-P₂O₅ 系スラグの溶銑への復りん条件に関する基礎検討と、それをもとにした実機における脱りん促進実験を行い、以下の知見を得た。

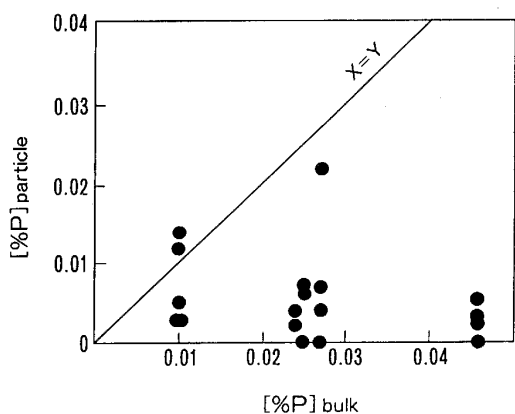


Fig. 9. Comparison of phosphorus content in the metal particle and that in bulk metal.

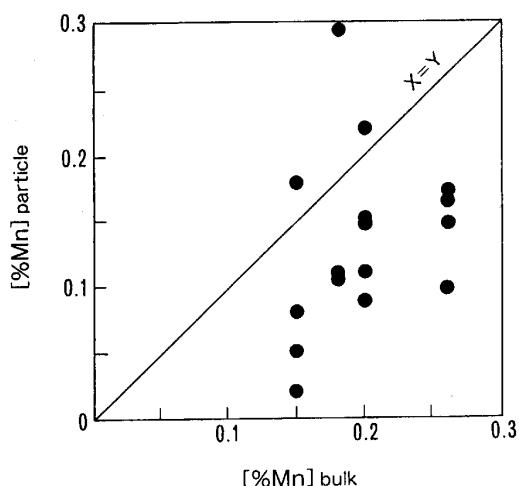
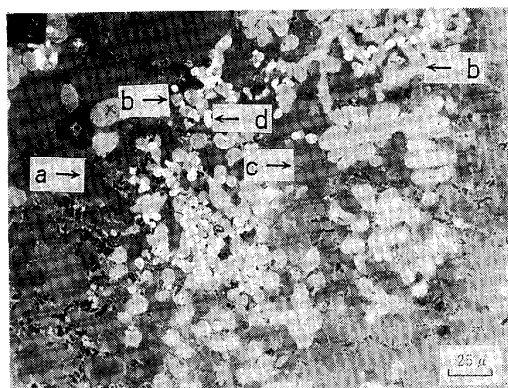


Fig. 10. Comparison of manganese content in the metal particle and that in bulk metal.



a : $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ b : $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-CaO}$
c : $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ d : Metal particle

Photo. 5. Small particle of iron in practical slag.

(1)スラグから溶銑への復りん挙動は、気相の酸素ポテンシャルにより大きく異なり、Ar 雰囲気中では大気中より復りん量が大きくなる。

(2)脱りんから復りに転ずる時点のスラグ中 (Fe_2O_3) 濃度は、 CaO/SiO_2 が 4.66 の高塩基度スラグでは約 1%、 CaO/SiO_2 が 2.51 の低塩基度スラグでは 2~3% である。

したがって、復りん反応を防止するためには (Fe_2O_3) をこれらの濃度以上に維持する必要がある。

(3)上記復りん防止条件は、フォスフェートキャパシティーを使った平衡計算からの推定値とほぼ一致する。

(4)復りん防止策の一つとして、インジェクションと同時にトップスラグへの酸化鉄供給を行ったところ、トップスラグからの復りんが抑制されて、同一酸素供給速度で全量吹き込んだ場合よりも脱りんが促進され、トップスラグの (Fe_2O_3) 制御の重要性を確認した。また、この効果は実機においても認められた。

(5)予備処理スラグの酸素ポテンシャルの評価法について検討し、(Fe_2O_3) をその簡易指標として使用する際には、磁選では分離不可能な数ミクロンの微小粒鉄を溶解除去する必要があることを示した。

(6)これら、スラグ中の粒鉄の起源は、20 ミクロン以上の比較的大きなサイズのものとは溶銑の機械的混入で、数ミクロンの微小なものはスラグ中の Fe_2O_3 -Rich 相の還元により生成したものと推定された。

文 献

- 1) 水藤政人, 大宮 茂, 日和佐章一, 北川伸和, 上田 新, 武 英雄: 川崎製鉄技報, **19** (1987) 4, p. 222
- 2) 山瀬 治, 池田正文, 福味純一, 滝 千尋, 山田健三, 岩崎克博: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 270
- 3) 塩飽 潔, 川崎正蔵, 神森章光, 青木松秀, 羽鹿公則: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 991
- 4) 北村信也, 水上義正, 金子敏行, 山本利樹, 迫村良一, 相田英二, 小野山修平: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1801
- 5) 吉田克磨, 山崎 勲, 戸崎泰之, 青木伸秀, 芳山純一郎, 荒井克彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1817
- 6) 竹村洋三, 吉田基樹, 調 和郎, 古崎 宣, 高橋正章: 鉄と鋼, **73** (1987), S277
- 7) S. TABUCHI, K. HONDA, T. KANEKO, K. SHIRABE, H. TAKAMOTO, M. HATTORI, Y. TAKEMURA, T. YAMAMOTO: Proc. the 6th IISC, Vol. 3 (1990), p. 57
- 8) 日本学術振興会製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値学振 19 委-No. 10588 (昭和 59 年)
- 9) 岩瀬正則, 一瀬英爾: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学 (鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会編) (1985), p. 31
- 10) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1747
- 11) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政広, 森 一美: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 878