

# 石灰系スラグによる高炭素溶鉄の脱りん速度

佐藤 崇\*・中島 邦彦\*<sup>2</sup>・森 克巳\*<sup>2</sup>

Dephosphorization Rate of High Carbon Iron Melts by CaO-based Slags

Takashi SATO, Kunihiko NAKASHIMA and Katsumi MORI

**Synopsis :** The oxidation rates of phosphorus in high carbon iron melts were examined at 1 400°C by using CaO-based slags such as LD slag and Calcium Ferrite (CF) type slag. The results were analyzed with the coupled reaction model.

Although, little phosphorus was initially oxidized by the addition of LD slag alone, the degree of dephosphorization was considerably improved by adding further FeO to LD slag. This improvement can be explained by the increase in oxygen activity at the slag-metal interface and mass transfer coefficient.

The degree of dephosphorization by CF type slags was higher than that by LD slag. Among them, the degree of the dephosphorization by a mixture of CaO or CaCO<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was higher than that by CF sintered.

The phosphorus distribution ratio and the CaO efficiency for dephosphorization by CF type slags were compared with those by slags containing CaF<sub>2</sub> or CaCl<sub>2</sub>. As a result (or As a conclusion) it was expected for CF type slags to be the effective flux for the dephosphorization in practical operation.

**Key words:** LD slag; calcium ferrite; FeO; dephosphorization; distribution ratio; CaO efficiency.

## 1. 緒言

近年、製鋼工程において、スラグ発生量の削減、反応効率の向上を目的として、溶銑予備処理が実施されている。そのなかでも、脱りん処理は主要なプロセスであり、これまで数多くの研究がなされてきた。

また、一方で従来の研究<sup>1)</sup>において、環境保護の観点から転炉処理で多量に発生するスラグを溶銑予備処理で再利用することを試みた結果、スラグ-溶銑界面でも酸素活量を高めることで脱珪を促進し、脱りん効果も期待できることが明らかとなった。

一般に脱りん剤には、ソーダ系、および石灰系フラックスが用いられているが、現在では安価で取り扱いの容易な石灰系フラックスにCaF<sub>2</sub>やCaCl<sub>2</sub>等の滓化促進剤を混合したものが主流となっている<sup>2)</sup>。しかし、今後ハロゲン化物の排出規制が予想されるため、これらを含まないフラックスの開発が期待される。

そこで本研究において、滓化性と反応効率の向上を目的に、従来の研究<sup>1)</sup>で脱りん効果が期待された転炉スラグ、およびカルシウムフェライトを用いて実験を行い、脱りん効果を比較検討し、競合反応モデルによる速度解析を行い、反応機構の検討を行った。

## 2. 実験方法

約120gのメタル試料をアルミナ製タンマン管(内径34mm)に入れ、電気抵抗炉内に設置し、アルゴン雰囲気中で加熱溶解した。まず、初期メタル分析試料を採取した。次にスラグ試料をメタル浴上に添加し、そのときを反応開始時間として以後、所定の時間間隔で採取したメタル試料の分析により溶鉄中の各元素の経時変化を求めた。また実験終了後に、るつぼごと急冷してスラグ試料を採取した。実験中、温度は1400°Cに保持した。

メタル試料は電解鉄、黒鉛、フェロシリコン、りん鉄、および硫化鉄を所定量配合し予備溶製したものであり、基本組成はFe-4.5mass%C-0.3mass%Si-0.1mass%P-0.07mass%Sである。用いた転炉スラグの組成をTable1に示す。スラグAは、普通銑を用いた場合の転炉スラグであり、スラグBは脱りん銑の場合である。スラグC、Dは脱

Table 1. Composition of initial LD slag (mass%).

| Slag | FeO  | CaO  | SiO <sub>2</sub> | MgO | MnO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S     |
|------|------|------|------------------|-----|------|-------------------------------|-------|
| A    | 23.9 | 41.9 | 14.3             | 8.5 | 4.03 | 3.24                          | 0.015 |
| B    | 22.1 | 42.7 | 13.4             | 9.9 | 4.17 | 1.96                          | 0.07  |
| C    | 37.7 | 34.2 | 10.7             | 7.8 | 3.24 | 1.57                          | 0.056 |
| D    | 61.1 | 21.4 | 6.7              | 4.9 | 2.08 | 0.98                          | 0.035 |

平成13年5月28日受付 平成13年7月3日受理 (Received on May 28, 2001; Accepted on July 3, 2001)

\* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

\*<sup>2</sup> 九州大学大学院工学研究院 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

Table 2. Experimental conditions, initial and final compositions of metals.

| Run No.             | Slag type   | Initial metal (mass%) |       |       | Final metal (mass%) |       |       |
|---------------------|---|-----------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                     |   | [%Si]                 | [%P]  | [%C]  | [%Si]               | [%P]  | [%C]  |
| A-1                 | NLD   | 0.3                   | 0.103 | 4.446 | 0.04                | 0.118 | 4.351 |
| B-1                 | LD  | 0.283                 | 0.1   | 4.328 | 0.014               | 0.099 | 4.092 |
| B-2                 | LD  | 0.169                 | 0.1   | 4.484 | trace               | 0.05  | 3.971 |
| B-3                 | LD  | 0.081                 | 0.102 | 4.443 | trace               | 0.044 | 4.011 |
| B-4                 | LD  | -                     | 0.098 | 4.485 | -                   | 0.046 | 4.004 |
| C-1                 | LD + 20%FeO   | 0.252                 | 0.096 | 3.993 | 0.006               | 0.039 | 3.305 |
| D-1                 | LD + 50%FeO   | 0.255                 | 0.157 | 4.352 | 0.001               | 0.064 | 2.962 |
| CF-1                | CaO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | -                     | 0.102 | 4.51  | -                   | 0.047 | 3.73  |
| CF-12               | CaCO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mix  | -                     | 0.105 | 4.51  | -                   | 0.037 | 3.61  |
| CF-13               | CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mix                 | -                     | 0.103 | 4.44  | -                   | 0.042 | 3.55  |
| CF-2                | CaO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 0.298                 | 0.112 | 4.49  | 0.021               | 0.054 | 3.98  |
| C <sub>2</sub> F-1  | 2CaO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | -                     | 0.105 | 4.56  | -                   | 0.041 | 3.77  |
| C <sub>2</sub> F-12 | 2CaCO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mix | -                     | 0.119 | 4.51  | -                   | 0.038 | 3.62  |
| C <sub>2</sub> F-2  | 2CaO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 0.301                 | 0.120 | 4.44  | 0.048               | 0.057 | 3.81  |
| C <sub>2</sub> F-3  | 2CaO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 0.212                 | 0.105 | 4.48  | 0.023               | 0.04  | 3.874 |
| C <sub>2</sub> F-4  | 2CaO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 0.098                 | 0.107 | 4.45  | 0.015               | 0.042 | 3.787 |
| C <sub>3</sub> F-1  | 3CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mix                | -                     | 0.108 | 4.487 | -                   | 0.032 | 3.788 |

りん銑のスラグBに試薬の酸化第一鉄(FeO)を20%, および50%混合したものである。Table 2に実験に用いたスラグの種類, 初期および最終のメタル組成を示す。カルシウムフェライトは試薬の炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)と酸化第二鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)をカルシウムフェライト(CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の組成に配合し, 約2gのペレットを作成して1175°Cにて焼結したもの, 単に粉末を混合し, ペレットに成型したもの, および生石灰(CaO)と酸化第二鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を混合し, ペレットにしたものを実験に用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 転炉スラグによる脱りん

Fig. 1にスラグAを用いた場合の溶鉄組成の経時変化を示す。なお, Fig. 1-5, 7, 8, 11, 12に示している実線は, 後述する速度解析により得られたものである。スラグ添加後, 脱炭と同時にSiの酸化が進行する。脱りんについては, スラグ中のP濃度がかかなり高いので, スラグA単独では, 復りんが生じるのみであった。また, MnOの還元反応も同時に進行しており, MnOは酸化剤として働くことがわかる。スラグ中のFeO, MnO濃度が減少し, 界面の酸素ポテンシャルが低下する反応後期において若干の脱硫がみられた。

Fig. 2にスラグの酸化力の影響を調べるため, スラグBにFeOを添加し, FeO濃度を変えたスラグによる脱珪, 脱りん, 脱炭挙動を示した。Fig. 1の結果と比較してFeO濃度がほぼ同程度のスラグA, Bでは脱珪に関してはほとんど差が現れなかったが, 脱りんに関してはスラグ中のP濃度が低い分, スラグBでは復りんの進行が抑制され, さ

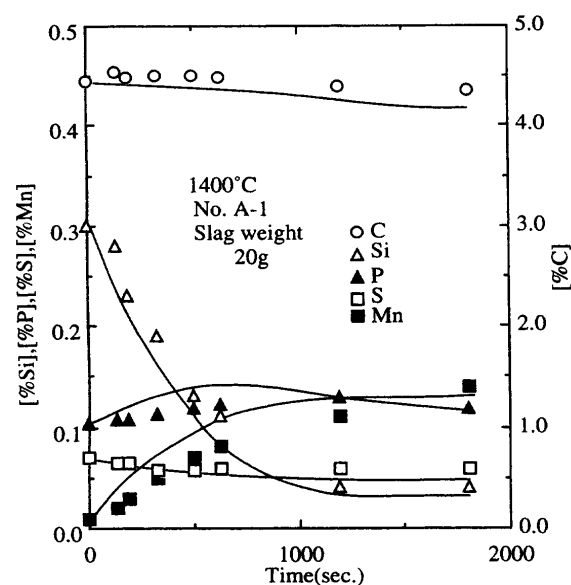


Fig. 1. Changes with time in the composition of metal reacted with LD slag.

に20%, 50% FeOを添加した場合(スラグC, D), 脱珪反応が促進されると同時に脱りん反応が進行している。これは, 界面での酸素ポテンシャルが反応初期から高く保たれているためと考えられ, 酸素の供給が十分にあれば, 転炉スラグによる脱りんも可能であることがわかる。

脱珪処理後の残留Siの影響を明確にするため, Fig. 3に初期Si濃度を変えた場合を示す。初期Si濃度が低下するにつれて, 脱珪反応が停滞する時期が早くなり, 脱炭量もわずかに増加する。さらに, 脱りん速度が増大することがわかる。初期Si濃度を0%にしたとき, さらに脱りんが促進されることを期待したが, 0.1%の場合とほとんど変わ

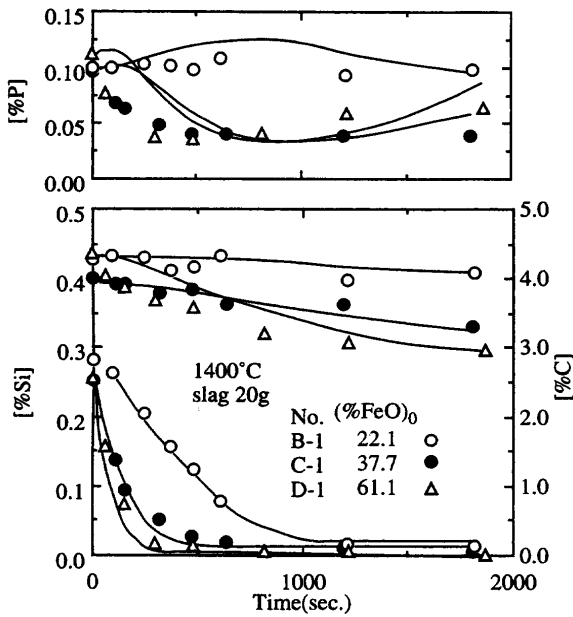


Fig. 2. Changes with time in the composition of metal reacted with LD slags for various  $(\%FeO)_0$ .

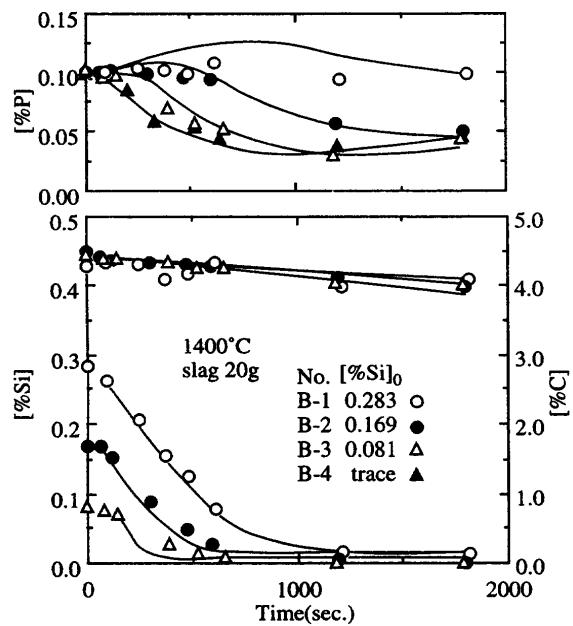


Fig. 3. Changes with time in the composition of metal reacted with LD slags for various  $[\%Si]_0$ .

らなかった。

転炉スラグを用いた場合の脱りん条件を明らかにするため、Fig. 4に反応時の溶鉄中のPとSi濃度の関係を示す。また比較のため、後述するカルシウムフェライトを用いた場合(No. CF-2, C<sub>2</sub>F-2)も示している。これまでの結果より、酸素の供給速度が脱りに大きく影響を及ぼしていることが明らかであるので、後述する競合反応モデルによる速度解析によって得られた、界面での酸素活量 (Henry基準)の経時変化も同時に示している。図より、初期Si濃度が低下するにつれて、より高Si濃度で脱りんが始まっている。また、脱りん開始時の界面酸素活量の値はどれも

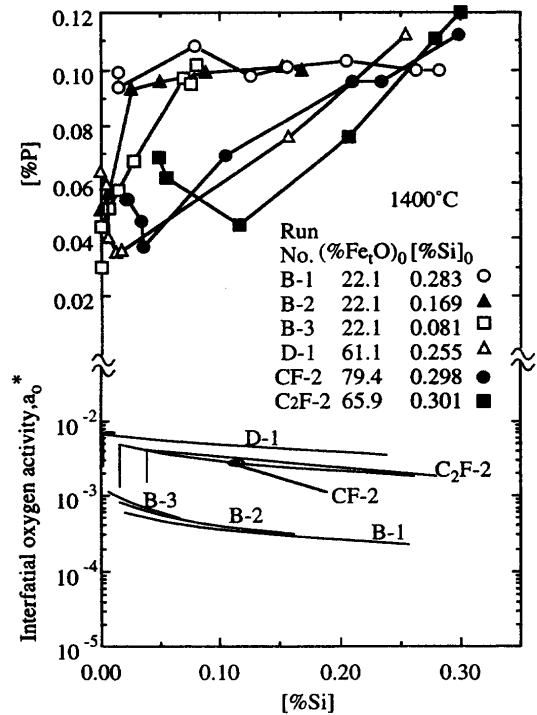


Fig. 4. Relationship between  $[\%Si]$  and  $[\%P]$ ,  $a_0^*$  during the reaction.

0.0006付近であることがわかる。

さらに、FeOを添加した実験(No. D-1)やカルシウムフェライトを用いた実験(No. CF-2, C<sub>2</sub>F-2)では、反応開始時から脱りんが進んでいる。これは反応初期から界面の酸素活量が十分に高く保たれているためであり、脱りんには界面の酸素活量を高く保つことが重要であることがわかる。

### 3.2 カルシウムフェライトによる脱りん

脱りん剤としてカルシウムフェライトを用いた場合の結果として、Fig. 5にCaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以後、CFと略す)、2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以後、C<sub>2</sub>Fと略す)、CaOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を3:1の比で混合したもの (以後C<sub>3</sub>Fと略す)、および転炉スラグBを用いた場合の脱炭、脱りん挙動を示す。メタル組成はFe-4.5mass%C-0.1mass%P-0.07mass%Sである。図より、脱りん剤の添加量が少ないにもかかわらず、CF, C<sub>2</sub>F, C<sub>3</sub>Fを用いた方が転炉スラグより、脱りに効果的であることがわかる。また、CFとC<sub>2</sub>F, C<sub>3</sub>Fとを比較すると、CaO濃度の高いC<sub>2</sub>F, C<sub>3</sub>Fの方が脱りん率が向上し、脱炭反応は抑制されている。脱炭反応がFeOの供給速度に支配され、またCaOが多いほど、スラグ中に固着されるP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が増大するため、C<sub>2</sub>F, C<sub>3</sub>Fで脱炭反応、復りんが抑制されたと考えられる。また、CFよりもC<sub>2</sub>F, C<sub>3</sub>Fの方が脱りん速度が遅くなっている。これはC<sub>2</sub>F, C<sub>3</sub>Fの融点が高く、滓化性が悪かったためと考えられる。

また図からわかるように、反応後期において実測値と後述する速度解析値にずれが生じている。その原因については断言できないが、速度解析ではスラグは均一融体で、スラグの飛散などが無いと想定しているが、3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の

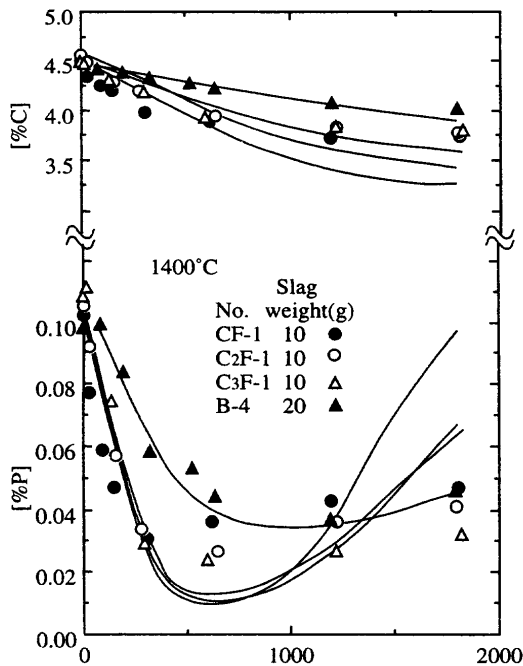


Fig. 5. Changes in the composition of metal reacted with CF and LD slags.

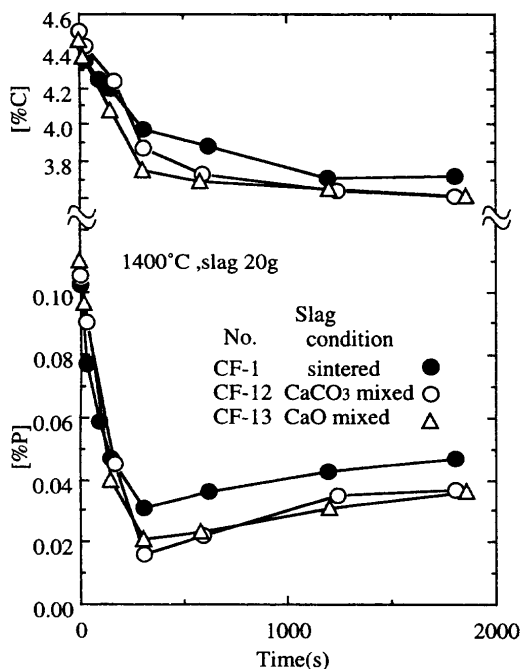


Fig. 6. Changes in the composition of metal reacted with CF and CF mixed slags.

化合物の生成や slag-foaming による一部スラグのるつぼ壁への付着などにより、復りんが抑制されたためと考えられる。

Fig. 6にCaOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合形態の影響を示す。図より、焼結したCFよりもFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と生石灰(CaO)、または炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)を混合したものの方が脱炭、脱りんともに促進されている。しかし、反応初期の挙動にはあまり変化がみられない。

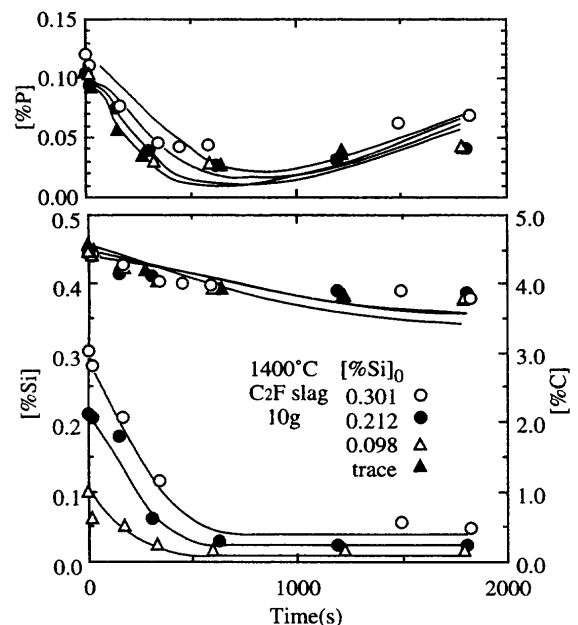


Fig. 7. Changes in the composition of metal reacted with C<sub>2</sub>F slag for various [%Si]<sub>0</sub>.

炭酸カルシウムの分解反応(CaCO<sub>3</sub>→CaO+CO<sub>2</sub>)によって熱が吸収されて、反応界面では温度が下がるためと考えられたが、生石灰を混合したものと炭酸カルシウムを混合したNo. CF-13の挙動とさほど差が現れていないため、フラックスの形態自体が影響していると考えられる。CFの場合と同様にC<sub>2</sub>Fにおいても焼結したものよりも単に試薬を混合したものの方が、脱炭、脱りんともに促進されていることが認められた。

Fig. 7に脱りん反応が促進されたC<sub>2</sub>Fにおいて、初期Si濃度の影響を示す。脱炭反応にはほとんど影響がみられなかった。Fig. 3に示した転炉スラグの場合と同様に、メタル中の初期Si濃度が低いほど脱りんが促進されていた。しかし、初期Si濃度を0.2%まで下げるとほとんど脱りん挙動に差がみられない。

Fig. 8に初期組成Fe-4.5mass%C-0.3mass%Si-0.1mass%P-0.07mass%SのメタルとCF, C<sub>2</sub>F, 転炉スラグCを用いた場合のSi, C, Pの経時変化を示す。脱炭反応にはさほど差が現れていない。脱珪はFeO濃度が高くなるにつれ、促進されている。また、脱りんは転炉スラグよりもCF, C<sub>2</sub>Fの方が反応が進み、その挙動はほぼ同じであった。よって、脱りんには酸素供給量、塩基度のバランスを考慮することが重要であることがわかる。

### 3.3 脱りん剤の効果

Fig. 9に各脱りん剤による分配値の比較を示す。分配値には速度解析において得られた反応中での最大値を、横軸は最大の分配値が得られた時点でのFeO濃度を示している。図より、転炉スラグにおいては、L<sub>p</sub>は10~15と低い値であるが、CFになると200近くの値をとり、脱りん剤として期待できるといえる。

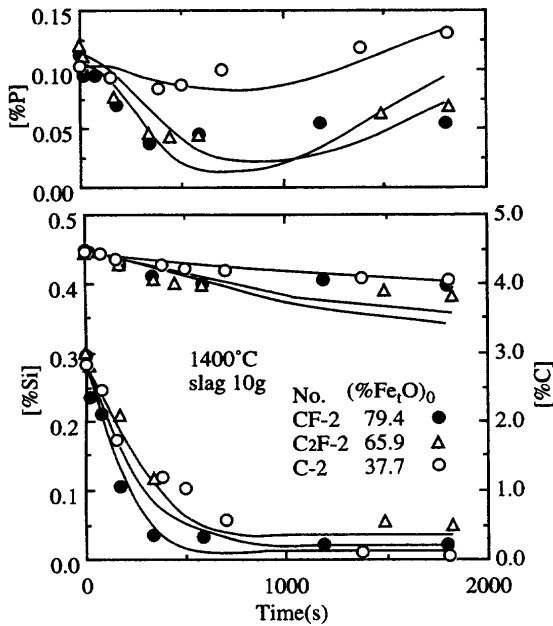


Fig. 8. Changes in the composition of metal for various slags.

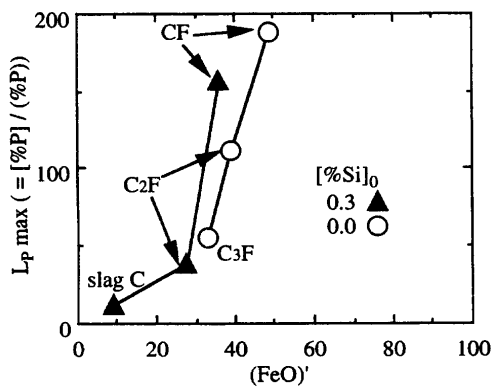


Fig. 9. Effect of (FeO) on the distribution ratio of phosphorus.

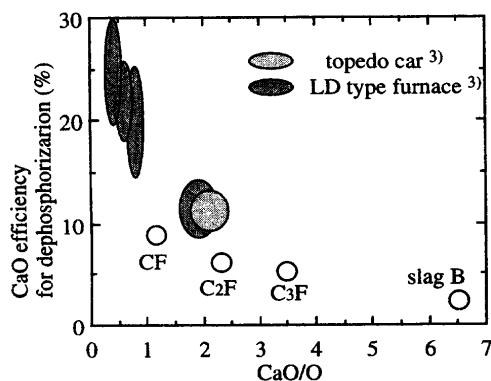


Fig. 10 Relationship CaO/O and CaO efficiency for dephosphorization of hot metal with 0.1% P.

Fig.10に脱りん剤の効率<sup>3)</sup>を比較するため、CaO/Oと脱りん生石灰効率の関係を示した。CaO/O、および脱りん生石灰効率は次の(1)、(2)式で表される。

$$\text{CaO/O} = \text{生石灰原単位 (kg/t) / 全酸素原単位 (kg/t)} \dots\dots (1)$$

脱りん生石灰効率

$$= 27.1 \times \Delta [\%P] / \text{生石灰原単位 (kg/t)} \dots\dots (2)$$

なお、比較のために実操業での値<sup>3)</sup>も示している。図からわかるように実操業での結果と同じようにCaO/Oが小さくなるにつれ、脱りん効率が大きくなっている。また、Fig. 9で示した分配比の傾向と同じく、FeO濃度が高いCFで最大値を示している。本研究で得られた値は実操業と比較して小さな値となっているが、トップスラグとメタルの反応であるため、インジェクション法等を用いることで実操業と同等の効率が得られると推測される。つまり、CFはハロゲン化物なしでも脱りん剤として有効と考えられる。

### 4. 反応速度の解析

#### 4.1 競合反応モデル

速度解析は従来の研究<sup>1)</sup>と同様に競合反応モデルによって行った。すなわち、Si、P、Mn、Sの反応速度は従来の研究結果<sup>1,4,7)</sup>を参考にして、スラグ、メタル相中の物質移動律速と仮定した。脱炭反応の律速過程について、潘ら<sup>8)</sup>はガス-スラグ界面での化学反応、気泡中のCO<sub>2</sub>の物質移動、およびガス-メタル界面での化学反応の混合律速とする機構を報告している。しかし、ガス-スラグ、ガス-メタル反応界面積の正確な評価が難しいので、本研究ではモデルの簡略化のため、従来<sup>1)</sup>と同様に脱炭反応はスラグ-メタル界面でのCO生成反応律速と仮定した。したがって、各成分の濃度変化式は、Cは(3)式で、Si、P、Mn、Sは(4)式で、Oは(7)式で、(FeO)は(8)式で表される。

$$-\frac{d[\%C]}{dt} = \frac{Ak_C}{W_m} \left\{ f_C [\%C] a_O^* - \frac{P_{CO}^*}{K_C} \right\} \dots\dots (3)$$

$$-\frac{d[\%M]}{dt} = \frac{Ak_M}{W_m} \{ [\%M] L_M^* - (\%M) \} \quad (M = \text{Si, P, Mn, S}) \dots\dots (4)$$

$$\frac{1}{k_M} = \frac{L_M^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \dots\dots (5)$$

$$L_M^* = B_M (a_O^*)^n \dots\dots (6)$$

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{Ak_m \rho_m}{W_m} \left\{ [\%O] - \frac{a_O^*}{f_O} \right\} \dots\dots (7)$$

$$-\frac{d(\%FeO)}{dt} = \frac{Ak_s \rho_s}{W_s} \{ (\%FeO) - L_O^* a_O^* \} \dots\dots (8)$$

Table 3. Parameters determined by the calculation.

| Run No.             | $k_s \rho_s$<br>(g/cm <sup>2</sup> ·s) | $B_{Si}$<br>x10 <sup>-9</sup> | $B_P$<br>x10 <sup>-8</sup> | $B_S$<br>x10 <sup>3</sup> | $B_{Mn}$<br>x10 <sup>-4</sup> |
|---------------------|--|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| A-1                 | 0.0010                                 | 0.60                          | 11.0                       | 2.0                       | 2.7                           |
| B-1                 | 0.0009                                 | 0.80                          | 9.0                        | 3.8                       | 1.2                           |
| B-2                 | 0.0010                                 | 0.70                          | 12.0                       | 4.0                       | 1.6                           |
| B-3                 | 0.0013                                 | 0.80                          | 8.0                        | 5.0                       | 1.6                           |
| B-4                 | 0.0015                                 | -                             | 6.0                        | 5.0                       | 1.6                           |
| C-1                 | 0.0028                                 | 0.06                          | 0.5                        | 10.0                      | 0.45                          |
| D-1                 | 0.0030                                 | 0.20                          | 0.1                        | 8.0                       | 0.50                          |
| CF-1                | 0.015                                  | -                             | 0.4                        | 3                         | -                             |
| CF-12               | 0.015                                  | -                             | 0.5                        | 3                         | -                             |
| CF-13               | 0.015                                  | -                             | 0.5                        | 30                        | -                             |
| CF-2                | 0.016                                  | 0.012                         | 0.7                        | 3                         | -                             |
| C <sub>2</sub> F-1  | 0.017                                  | -                             | 0.5                        | 30                        | -                             |
| C <sub>2</sub> F-12 | 0.017                                  | -                             | 0.7                        | 20                        | -                             |
| C <sub>2</sub> F-2  | 0.017                                  | 0.006                         | 0.6                        | 20                        | -                             |
| C <sub>2</sub> F-3  | 0.017                                  | 0.006                         | 0.6                        | 20                        | -                             |
| C <sub>2</sub> F-4  | 0.017                                  | 0.006                         | 0.6                        | 20                        | -                             |
| C <sub>3</sub> F-1  | 0.017                                  | -                             | 0.9                        | 20                        | -                             |

ここで、 $A$ は反応界面積(cm<sup>2</sup>)、 $W$ は重量(g)、 $k$ は物質移動係数(cm/s)、 $\rho$ は密度(g/cm<sup>3</sup>)、 $K_C$ はCの酸化反応の平衡定数、 $f$ はHenry基準での活量係数、 $a_o^*$ はスラグ-メタル反応界面での酸素活量である。\*は界面での量を、添字の $m$ はメタル、 $s$ はスラグを意味する。 $k_c$ は脱炭反応の化学反応速度係数(g/cm<sup>2</sup>·s)、 $k_M$ は総括物質移動係数であり、メタルおよびスラグ中の物質移動係数 $k_m$ 、 $k_s$ と(5)式の関係で表される。 $L_M$ は成分Mのスラグ-メタル反応界面での平衡分配値であり、見かけの平衡定数に対応するパラメーター $B$ は(6)式で表される。

界面の酸素活量は、スラグ-メタル界面における酸素のマスバランスの関係より次式((9)式)を用いて求められる。

$$\begin{aligned} & \frac{2W_m}{M_{Si}} \frac{d[\%Si]}{dt} + \frac{2.5W_m}{M_P} \frac{d[\%P]}{dt} + \frac{W_m}{M_{Mn}} \frac{d[\%Mn]}{dt} \\ & + \frac{W_m}{M_C} \frac{d[\%C]}{dt} \\ & = \frac{M_m}{M_O} \frac{d[\%O]}{dt} + \frac{W_s}{M_{FeO}} \frac{d(\%FeO)}{dt} + \frac{W_m}{M_S} \frac{d[\%S]}{dt} \end{aligned} \dots\dots\dots(9)$$

なお、スラグは常に均一融体を形成すると仮定し、スラグ添加による質量および組成の変化を考慮している。さらに計算に際しては、パラメーター数を少なくするために、 $k_m \rho_m = 0.26 \sim 0.28$ 、 $k_c = 0.05 \sim 0.06$ とした。残りのパラメーターについては、メタル中の濃度変化について、実験結果と解析結果ができるだけ一致するように値を決定した。

4.2 パラメーターの検討

Table 3に速度解析により、得られたパラメーターの値を

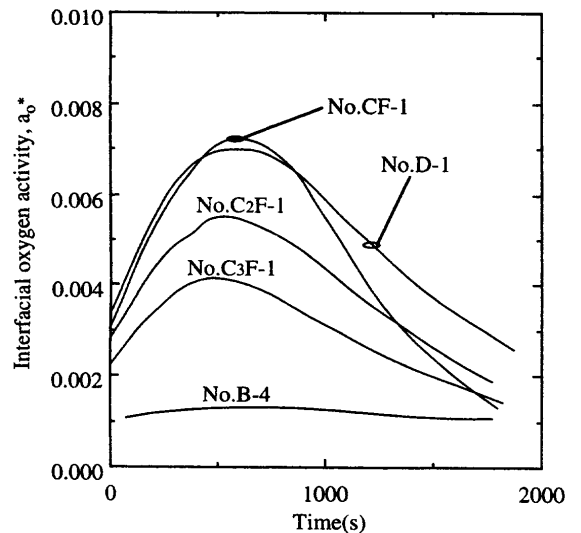


Fig. 11. Changes in the interfacial oxygen activity with time for various runs.

示している。 $k_s \rho_s$ は転炉スラグより、カルシウムフェライト(CF)系スラグの方が大きな値をとっている。また、転炉スラグの中ではFe<sub>2</sub>O量が多い方が大きな値となっており、これらのスラグの粘度の傾向とも一致している。

$B_{Si}$ 、 $B_P$ はCF系スラグの方が値が小さく、脱珪が促進されるほど値が小さくなっている。見かけの平衡定数を示すパラメーター $B$ の値は、種々の平衡熱力学データ<sup>9-11)</sup>から計算される値と比較すると、多少のばらつきがあるものの、ほぼ妥当な値であることが確認できた。

4.3 界面酸素活量

Fig.11に速度解析により得られたスラグ-メタル界面の酸素活量の経時変化を示す。図より、CF系スラグの方が酸化鉄濃度が高いので、転炉スラグに比べて界面酸素活量が大きくなるのがわかる。また、CF系スラグの中ではFe<sub>2</sub>O量が多いCFがいちばん大きな値をとっている。しかし、脱りん反応自体はCaO量が多いC<sub>3</sub>Fスラグが促進されていた。Fig. 4に示した転炉スラグでの速度解析結果を考慮すると、界面酸素活量が0.0006以上あれば脱りんが始まっており、CF系スラグではいずれも初期に界面酸素活量が0.002以上となり、同時に脱りん、脱炭が進行することがわかる。

4.4 律速段階の検討

脱りん反応の反応機構を考察するため、成分の移動過程におけるメタルおよびスラグ相内の移動抵抗から律速段階を検討した。成分Mの総括物質移動係数 $k_M$ は(5)式で書き表される。物質移動係数の逆数は抵抗に対応するので、(10)式より、全抵抗 $R_M$ はメタル側境膜内の移動抵抗 $R_m^M (=L_M^*/k_m \rho_m)$ とスラグ側境膜内の移動抵抗 $R_s^M (=1/k_s \rho_s)$ の和として与えられる。

$$R_M = \frac{1}{k_M} = \frac{L_M^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \dots\dots\dots(10)$$

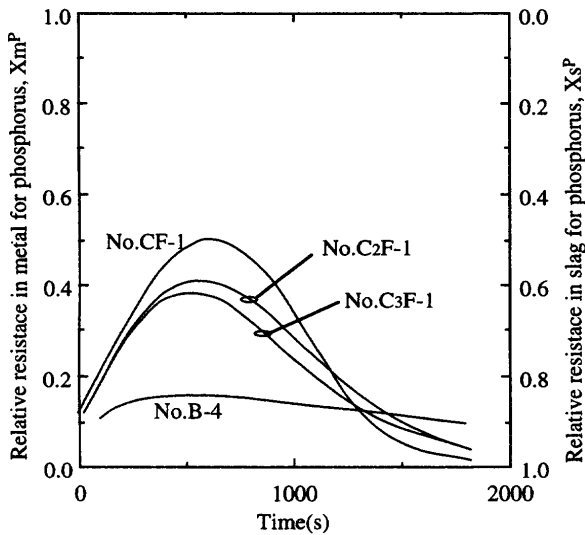


Fig. 12. Relative resistances for the transports of phosphorus in the metal and slag phases.

したがって、成分Mについて、メタル側境膜内およびスラグ側境膜内の物質移動抵抗の全移動抵抗に対する比率  $X_m^M, X_s^M$  は、次の(11), (12)式で表される。

$$X_m^M = \frac{R_m^M}{R_M} = \frac{L_M^*}{k_m \rho_m R_M} \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$X_s^M = \frac{R_s^M}{R_M} = \frac{1}{k_s \rho_s R_M} \quad \dots\dots\dots(12)$$

Fig.12にPの物質移動抵抗比の経時変化を示している。図の左側の縦軸はメタル側境膜内の物質移動抵抗、右側の縦軸はスラグ側境膜内の物質移動抵抗を表している。図より、転炉スラグではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が少ないため、スラグからの酸素の供給が律速になっていると考えられる。

CF系スラグにおいては脱りん反応が進む500秒付近まで、メタル中の抵抗比が約0.5程度までに大きくなっている。そのため、この系の脱りん反応はメタル中、およびスラグ中の物質の混合移動律速と考えられる。

## 5. 結言

転炉スラグ、カルシウムフェライト(CF)系スラグによる高炭素濃度溶鉄の脱りん反応速度を調べた結果、以下のことが知られた。

(1) 転炉スラグを用いた場合、普通銑スラグよりも溶銑予備脱りんスラグの方が脱りに効果的であった。

(2) 転炉スラグにFeOを混合することにより、界面の酸素活量が高く保たれて、脱りんを促進できることがわかった。

(3) CF系スラグでは、転炉スラグより脱りに効果的であり、焼結したものよりも、酸化第二鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)、および生石灰(CaO)との混合物が反応を促進させた。

(4) CF系スラグでは、転炉スラグに比べて復りんが抑制された。

(5) CFは脱りん石灰効率、脱りんの分配比の結果より、実操業での脱りん剤として期待できることがわかった。

## 文 献

- 1) E.Shibata, T.Sato and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 639.
- 2) T.Kaneko, T.Matsuzaki and S.Tabuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 722.
- 3) 北村信也: 製鋼スラグ極小化に向けての開発動向と課題, 日本鉄鋼協会, 東京, (1999), 43.
- 4) N.Shinozaki, K.Ishido, K.Mori and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 73.
- 5) S.Kitamura, N.Sato and K.Okohira: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 364.
- 6) Y.Kawai, R.Nakano and K.Mori: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 315.
- 7) K.Mori, Y.Fukami and Y.Kawai: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 315.
- 8) P.Wei, M.Sano, M.Hirasawa and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 552.
- 9) 製鋼反応の推奨平衡値, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 東京, (1984), 49, 131, 255.
- 10) S.Banya: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 2.
- 11) 水渡英昭, 井上 亮: 融体製錬反応の物理化学とプロセス工学, 日本鉄鋼協会, 東京, (1985), 59, 82.