

Al₂O₃含有焼結脱りん剤による溶銑脱りん挙動

石川 稔*・松尾 亨*・川口 尊三*

Hot Metal Dephosphorization Behavior by Sintered Dephosphorization Agent Containing Al₂O₃

Minoru ISHIKAWA, Tohru MATSUO and Takazo KAWAGUCHI

Synopsis : In order to enhance the slag formation and the hot metal dephosphorization, a behavior of reaction using a sintered agent containing Al₂O₃ has been investigated. A new reaction model based on the coupled reaction model considering not only the rate of mass transfer and chemical reaction but also the rate of slag formation has been developed. The rate of dephosphorization was improved and phosphorous content in the hot metal was lowered in shorter treatment time by the sintered dephosphorization agent containing Al₂O₃ due to the enhanced slag formation. The reaction model described the behavior of dephosphorization reaction well in both cases using sintered and non-sintered dephosphorization agents.

Key words : hot metal treatment; dephosphorization; coupled reaction model; mass transfer; agitation energy; sintered agent.

1. 緒言

製鋼プロセスにおけるコスト削減、品質向上、廃棄物発生量低減等のため、溶銑脱りん処理が広く行われている。溶銑脱りんにおいては、添加したCaOの滓化と反応を促進することが高い脱りん率を得るために重要である。これまでに脱りん剤にAl₂O₃を含有させることにより滓化を速め、脱りんを促進する方法が報告されている¹⁾²⁾。

本研究では脱りん剤の滓化を速め溶銑脱P処理をさらに効率化することを目的として、Al₂O₃を含有した低融点の焼結脱りん剤による溶銑脱りん挙動を調査した。また従来より報告されている競合反応モデル³⁾⁴⁾において考慮されているスラグ、メタル中物質移動、反応速度に加え、脱りん剤の滓化速度を新たに考慮した脱りん反応モデルを構築し、溶銑脱りんにおける反応を解析した。

2. Al₂O₃含有焼結脱りん剤

2.1 焼結脱りん剤組成選択の考え方

転炉型溶銑脱りんに使用する脱りん剤として適当な組成となるように、極力CaO含有量の多くかつ低融点の複酸化物を形成できる組成を検討した。Fig. 1にCaO-SiO₂-Fe₂O₃系状態図⁵⁾のFe₂O₃近傍の拡大図を示す。CaO·Fe₂O₃とCaO·2Fe₂O₃のほぼ中間の組成に融点が1478Kの低融点領域が存在する。さらにFig. 2に示すCaO·Fe₂O₃とCaO·Al₂O₃の擬二元系状態図⁶⁾においてCaO·Fe₂O₃:CaO·Al₂O₃が4:1のモル分率の組成でやはり融点が約1473Kの低融点領域が存在する。

Table 1に示すようにCaO-Fe₂O₃二元系における低融点組

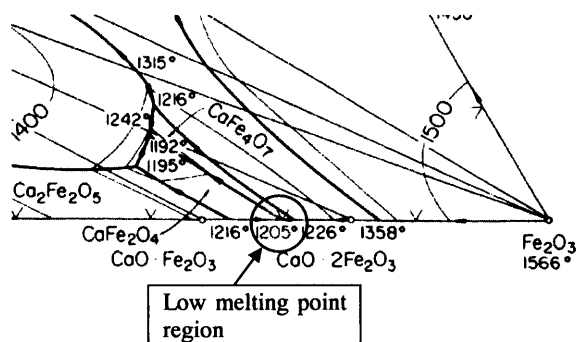


Fig. 1. A part of system CaO-SiO₂-Fe₂O₃ phase diagram.³⁾

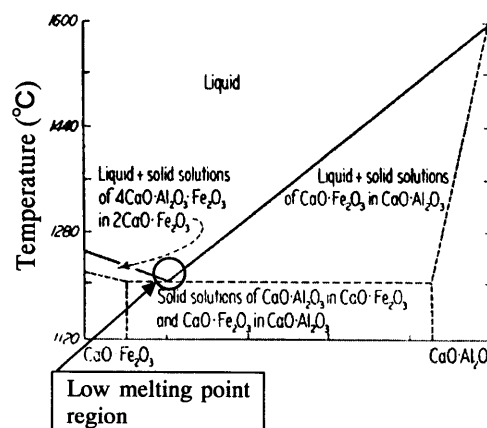


Fig. 2. System CaO·Fe₂O₃-CaO·Al₂O₃ phase diagram.⁴⁾

平成17年1月17日受付 平成17年3月23日受理 (Received on Jan. 17, 2005; Accepted on Mar. 23, 2005)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Sunayama Hasaki-Machi Kashima-Gun Ibaraki 314-0255)

Table 1. Melting temperature of complex oxide system.

	Mole fraction of Complex oxide	Composition (mass%)			Melting temp. (K)
		CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
CaO-Fe ₂ O ₃ system	CaO·Fe ₂ O ₃ :CaO·2Fe ₂ O ₃ =1:1	19	81	—	1478
CaO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ system	CaO·Fe ₂ O ₃ :CaO·Al ₂ O ₃ =4:1	27	63	10	1473

成物のCaO含有量は19 mass%と低いのにに対し、CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃三元系における低融点組成物は27 mass%と高くなる。転炉型脱りんでは脱りに必要な酸素源として気体酸素の比率を高くすることができるため、酸化鉄の比率を極力低下させ、CaOを高めることが脱りん剤の原単位を下げ、熱ロスを減少させるために有利となる。従って、低融点でCaO含有量を高めることができるCaO-Fe₂O₃-Al₂O₃三元系がより転炉型溶銑脱りに使用する脱りん剤として適した組成と考えられる。

この観点から、高温顕微鏡による軟化点測定を実施し、適正な脱りん剤の組成を検討した。検討対象の成分系をTable 2に示す。主成分のCaO、Fe₂O₃、Al₂O₃に加え実際の焼結脱りん剤製造時に混入が考えられるSiO₂を少量含んだ成分系を選択した。これらの混合物から0.003 m角の立方体形状のブリケットを製作し、加熱昇温中のブリケットの形状変化を高温顕微鏡で観察し、軟化点を測定した。軟化点付近の昇温速度は3K/minとし、ブリケットの高さが初期値の1/2になった時の温度を軟化点と定義した。

測定結果をFig. 3に示す。CaO-Fe₂O₃-10%Al₂O₃三元系においてはCaO含有量を33 mass%まで高めても軟化点の急激な上昇はなく、滓化性の面から脱りん剤として好適と考えられたため、CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃三元系の組成において、焼結脱りん剤を試作し、2t規模の試験転炉においてその効果を調査した。

2・2 Al₂O₃含有焼結脱りん剤の製造方法

Table 3にAl₂O₃含有焼結脱りん剤の原料配合例を、Fig. 4に製造フローを示す。原料をミキサーで混合、造粒した後、バッチ式の焼結機で焼結し、粒径範囲0.005~0.025 mの焼結剤を脱りん剤として用いた。

3. 実験方法

2t規模の試験転炉に溶銑を装入し、脱りん剤を添加した後、Table 4に示す上底吹き条件で吹錬を実施した。使用した脱りん剤をTable 5に示す。主に使用した脱P剤はAl₂O₃を含有した焼結脱りん剤である。比較のため、Al₂O₃を含有しない未焼結の塊状生石灰および鉄鉱石を添加した場合、それらに加えてAl₂O₃源としてカルシウムアルミネートを追加添加した場合の挙動も調査した。実験中の溶銑は浸漬型サンプラーで、溶融スラグは紙管に巻き付けた金網に付着させて採取した。

Table 2. Chemical composition of samples used for the softening temperature measurement.

Sample No.	Chemical composition (mass%)			
	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	26	61.7	10	2.3
2	33	54.7	10	2.3
3	34	53.7	10	2.3
4	36	51.7	10	2.3

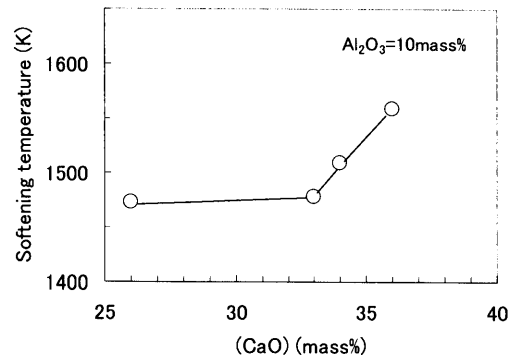
Fig. 3. Relationship between CaO content in CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃ system and softening temperature.

Table 3. Raw materials used for production of sintered dephosphorization agent.

Raw materials and their size	Mixing ratio (mass%)	Composition (mass%)					
		T.Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	LOI	
Limestone	·0.003m	42.5%	0	55.4	0	0	44
Burnt lime	·0.003m	2%	0	99.8	0	0	0
Carajas	·0.010m	20.1%	68	0	0.8	0.8	1
MBR	·0.00025m	20.1%	69	0	0.5	0.5	0.5
Bauxite		15.3%	11	0.3	6	47.6	26
Coke for sinter	6% (Out count)		1	0	7	3.5	88
Aimed product composition			37.6	32.9	2.2	10.6	·

4. 実験結果

4・1 脱りん挙動に及ぼす脱りん剤種類の影響

Fig. 5に脱りん剤の種類による脱りん挙動、スラグ塩基度およびスラグ中FeO濃度推移の変化を示す。Al₂O₃含有焼結脱りん剤使用時は、同一の上底吹き条件において、Al₂O₃を含有しない非焼成脱りん剤（生石灰+鉄鉱石）使用時およびAl₂O₃を含有する非焼成脱りん剤（生石灰+鉄鉱石+カルシウムアルミネート）使用時よりも脱りん速度、到達[P]共に良好であった。底吹き攪拌動力を低減しても非焼成脱りん剤使用時を上回る脱りん速度が得られた。

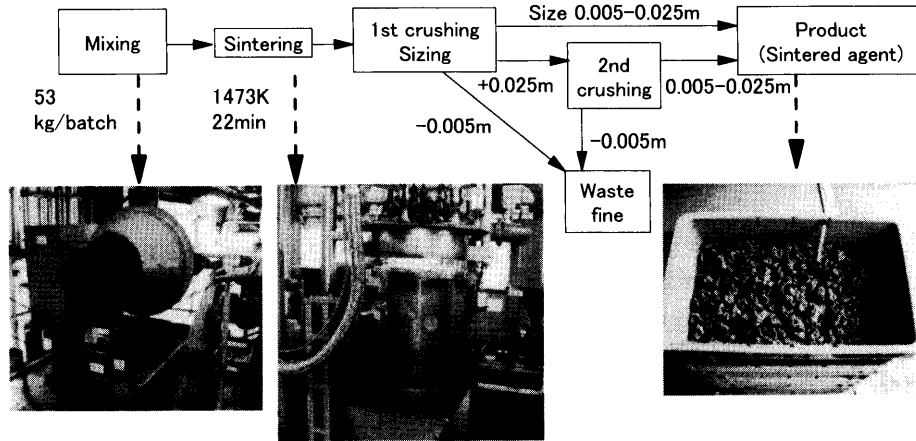


Fig. 4. Production flow of sintered dephosphorization agent containing Al₂O₃.

Table 4. Experimental condition.

Hot metal	Amount (t)	2.0
	Initial composition (mass %)	[Si] 0.17~0.31, [P] 0.074~0.110
	Initial/ Final temperature (K)	1593-1592/ 1593~1625
	Inner diameter of vessel (m)	0.98
	Top O ₂ (Nm ³ /min.)	0.9~3.4
	Bottom Ar (Nm ³ /min.) (Agitation energy J/s·t)	0.2~1.4 (277~1940)

Table 5. Dephosphorization agent used in experiments.

	Sintered Agent	Mixed agent		
		Burnt lime	Iron ore	Calcium aluminate
CaO(mass%)	32~33	97	-	35
T.Fe(mass%)	38.5~40.5	-	67	1.4
Al ₂ O ₃ (mass%)	8.8~10.3	-	-	53
Amount(kg/t)	24~31.7	11	18	0~5.8
Melting point (K)	≒1473	-	-	-

Al₂O₃含有焼結脱りん剤使用時は吹錬初期から直線的に脱りんが進行し、スラグ塩基度も早期に高い値に到達した。スラグ中FeO濃度については、Al₂O₃含有焼結脱りん剤を使用した場合は低い値で推移した。

Al₂O₃を含有する非焼成脱りん剤（生石灰+鉄鉱石+カルシウムアルミネート）使用時は初期の脱りん速度がAl₂O₃を含有しない非焼成脱りん剤（生石灰+鉄鉱石）使用時よりわずかに改善されたが、それ以降の脱りん速度はほぼ同等であり、Al₂O₃含有量としては焼結脱りん剤とほぼ同等であるにもかかわらず、焼結脱りん剤使用時の脱りん速度、到達[P]には及ばない結果となった。

このことより、Al₂O₃含有焼結脱りん剤を使用した場合はAl₂O₃含有による脱りん剤の溶解促進効果よりもむしろ、事前焼成による脱りん剤の均一化の効果により低融点の複酸化物が形成された結果、滓化が促進され良好な脱りん挙動を示したものと考えられる。

4.2 脱りん挙動に及ぼす上底吹き条件の影響

焼結脱りん剤を用い、上吹き酸素流量、底吹き攪拌動力⁷⁾を変化させたときの溶銹 [P] の挙動、スラグ塩基度および

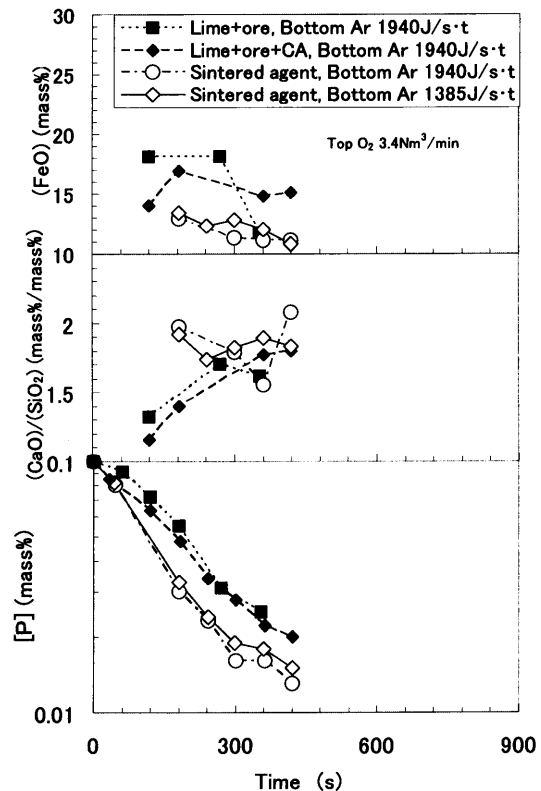


Fig. 5. Variations of [P] with time by dephosphorization agent.

スラグ中FeO濃度の挙動をFig. 6に示す。酸素流量、底吹きガス流量上昇により脱りん速度は大きく増加した。上吹き酸素流量を3.4Nm³/min、底吹き攪拌動力を1385J/s·t以上とすることにより、処理時間約7分の短時間処理で溶銹 [P] は0.1 mass%から0.015 mass%以下まで低下した。一方、上吹き酸素流量を0.9 Nm³/min、底吹き攪拌動力を277~443 J/s·tとともに減少させた場合は、焼結脱りん剤を用いても脱りん速度が大きく低下し、溶銹 [P] を0.020 mass%以下まで脱りんするのに15分を要した。上吹き酸素流量、底吹き攪拌動力が大きい場合はスラグ塩基度の上昇が速く、スラグ中FeO濃度が低く推移したことから、

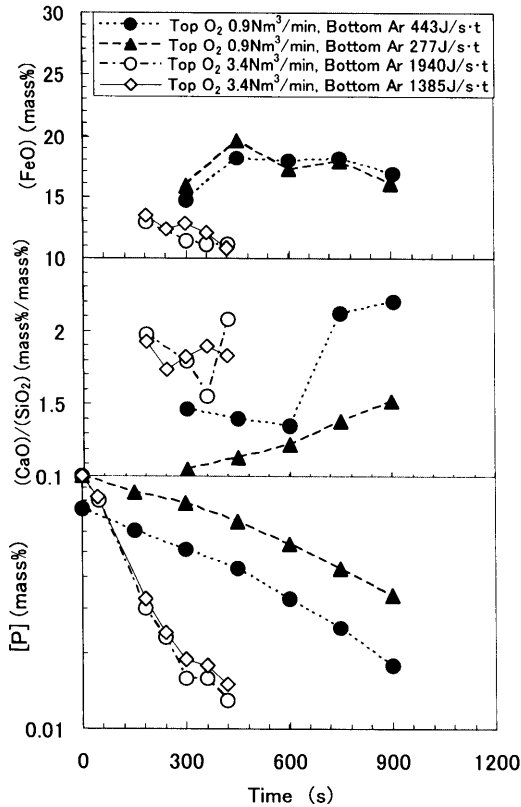


Fig. 6. Variations of [P] with time in various blowing conditions.

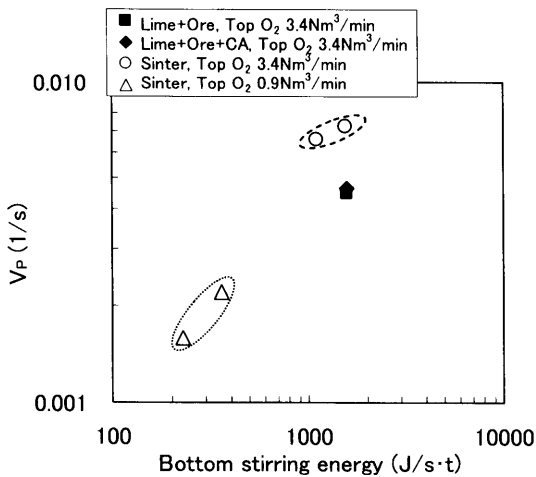


Fig. 7. Relationship between bottom stirring energy and V_p .

脱りん剤の滓化の速度が上昇したこと、スラグおよびメタル中の物質移動が促進されたことによりスラグとメタルの反応が促進された結果、脱りん反応が促進されたと考えられる。

Fig. 7に底吹き攪拌動力と(1)式で定義される脱りん反応の容量係数 V_p の関係を示す。同一の上底吹き条件でも焼結脱りん剤を用いた場合は容量係数が大きくなっていることが確認できた。また焼結脱りん剤を用いた場合でも上吹き送酸量および底吹き攪拌動力をともに低下させた場合は容量係数が小さくなった。

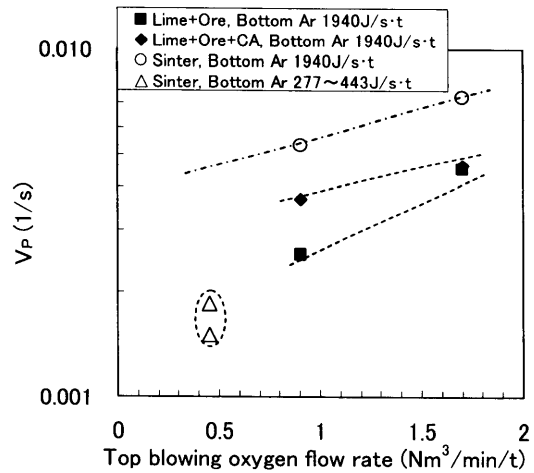


Fig. 8. Relationship between top blowing flow rate and V_p .

$$V_p = \frac{1}{t} \ln \frac{[\%P]_i}{[\%P]_f} \dots \dots \dots (1)$$

$[\%P]_i, [\%P]_f$: 初期および末期溶銑中りん濃度 (mass%)
 t : 時間 (s)

Fig. 8には上吹き送酸量による脱りん反応の容量係数の変化を示す。上吹き送酸量の増加により容量係数が増加することが確認できた。焼結脱りん剤を用い、底吹き攪拌動力を低下させた場合は、底吹き攪拌動力が大きい場合のデータを上吹き送酸量が低い側に外挿した値より容量係数が小さくなっているため、底吹き攪拌動力、上吹き送酸量の双方が容量係数に影響していると考えられる。

5. 脱りん反応モデル

脱りん剤の滓化速度を考慮し、スラグ、メタル中物質移動、反応速度を考慮した競合反応モデルを基礎とする脱りん反応モデルを構築し、溶銑脱りんにおける反応を解析した。

5.1 脱りん剤中CaOの滓化速度

溶融スラグ中への生石灰の溶解速度に関する従来の報告では、溶解速度は液相スラグ側境界層内の物質移動律速であるとされている^{8,9)}。このことから、CaOの溶解はあるスラグ系におけるCaOの溶解度と実際のスラグ中CaO濃度の差が駆動力になり、滓化が進行すると考えられる。また、CaOの溶解が進行して、スラグの粘性が変化することによる、スラグ側の物質移動係数の変化も滓化速度に影響すると考えられる。

しかし実際の精錬反応において、スラグのCaOの溶解度、CaOの溶解が進行することによるスラグ側の物質移動係数の変化を求めることは困難であるので、ここでは単純化のため、溶融スラグ中への生石灰中および焼成脱りん剤中のCaOの溶解は添加したCaO量と実際にスラグ中に溶

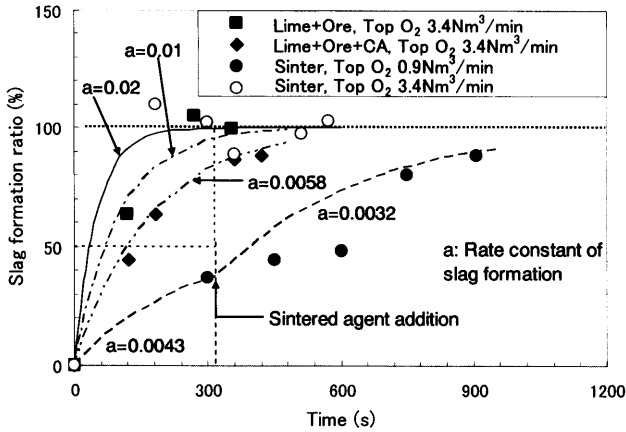


Fig. 9. Variations of slag formation ratio with time in various blowing conditions.

解したCaO量の差に比例した速度で進行すると仮定して、添加した脱りん剤中CaOの滓化量を(2)式で表すこととする。

$$W_{CaO} = W_0 + (W_T - W_0) \{1 - \exp(-at)\} \quad (2)$$

- W_{CaO} : 時刻 t におけるCaOの滓化量 (kg),
- W_0 : $t=0$ におけるスラグ中CaO量 (kg),
- W_T : 添加CaO量 (kg),
- a : 滓化速度定数 (s^{-1})

Fig. 9には各条件における滓化率(添加CaO量に対するスラグ中のCaO量の比率)の時間推移を示す。スラグ中のCaO量はスラグのCaO分析値とマスバランスによるスラグ量から算出した。焼結脱りん剤の使用により、同一の送酸速度において未焼結剤を使用した場合に比較して滓化が速く進行し、滓化速度定数が2倍に向上した。未焼結剤使用時には Al_2O_3 源としてカルシウムアルミネートを添加した場合の挙動も調査したが、滓化速度は Al_2O_3 含有焼結剤使用時よりも大きく劣る結果となった。

また、同じ Al_2O_3 含有焼結剤を使用しても、上吹き酸素流量、底吹き流量が小さい場合はそれらが大きい場合より滓化速度が小さくなることから、脱りん剤の種類だけでなく上底吹き条件も滓化速度に影響を与えることがわかった。

焼結脱りん剤を使用した場合はCaO単体で添加した場合と異なり、低融点の複酸化物が溶解し、低粘性の液相が生成するため、スラグ側境界層のスラグ粘性が低下し物質移動が促進された結果、滓化速度が向上したと考えられる。また上吹き酸素、底吹きの変化による滓化速度の変化を考察するため、スラグの攪拌動力を検討した。底吹きによるスラグの攪拌動力は平田らの報告¹⁰⁾により計算した。上吹きによるスラグの攪拌動力については報告がないので、甲斐ら¹¹⁾の上吹きによるメタルの攪拌動力計算式に準じて計算した。その結果、上吹き酸素流量、底吹き流量が共に大きい場合はスラグ1kgあたりの攪拌動力が約3.8Wであっ

たのに対し、上吹き酸素流量、底吹き流量が共に小さい場合は約1.6Wであった。上吹き酸素流量、底吹き流量が共に大きい場合は共に小さい場合に比較してスラグの攪拌動力が大きかったことから、スラグ側境界層の厚みが減少したため滓化速度が向上したと考えられる。

5.2 反応速度式

溶鉄中 [P], [Si], [Mn] の酸化速度はスラグおよびメタル中の物質移動によって律速され¹²⁾, (3)~(5)式で示される。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{Ak_p}{W_m} \{(\%P)^* - (\%P)\} \quad (3)$$

$$-\frac{d[\%Si]}{dt} = \frac{Ak_{Si}}{W_m} \{(\%Si)^* - (\%Si)\} \quad (4)$$

$$-\frac{d[\%Mn]}{dt} = \frac{Ak_{Mn}}{W_m} \{(\%Mn)^* - (\%Mn)\} \quad (5)$$

ここで、 $(\%P)$, $(\%Si)^*$, $(\%Mn)^*$ はスラグ/メタル界面における平衡スラグ中濃度であり、スラグ/メタル界面における各成分の分配比 L_P^* , L_{Si}^* , L_{Mn}^* を用いて(6)~(8)式で示される。

$$(\%P)^* = ([\%P]^* L_P^*) \quad (6)$$

$$(\%Si)^* = ([\%Si]^* L_{Si}^*) \quad (7)$$

$$(\%Mn)^* = ([\%Mn]^* L_{Mn}^*) \quad (8)$$

$$L_P^* = \frac{(\%P)^{*/2}}{[\%P]^*} = \frac{K_P f_P (2M_P \sum N_{MOx})^{1/2}}{\gamma_{P_2O_5(l)}^{1/2}} a_O^{*2.5} \quad (9)$$

$$L_{Si}^* = \frac{(\%Si)}{[\%Si]} = \frac{K_{Si} f_{Si} M_{Si} \sum N_{MOx}}{\gamma_{SiO_2(l)}} a_O^{*2} \quad (10)$$

$$L_{Mn}^* = \frac{(\%Mn)}{[\%Mn]} = \frac{K_{Mn} f_{Mn} M_{Mn} \sum N_{MOx}}{\gamma_{MnO(l)}} a_O^* \quad (11)$$

また、 k_{Si} , k_{Mn} , k_p は総括物質移動係数であり L_P^* , L_{Si}^* , L_{Mn}^* を用いて(12)~(14)式で示される。

$$\frac{1}{k_{Si}} = \frac{L_{Si}^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (12)$$

$$\frac{1}{k_{Mn}} = \frac{L_{Mn}^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (13)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{L_p^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (14)$$

溶鉄中 [C] の酸化速度は化学反応によって律速され¹²⁾, (15)式で示される。

$$-\frac{d[\%C]}{dt} = \frac{Ak_C}{W_m} \{f_C [\%C] a_O^* - P_{CO}^* / K_C\} \quad (15)$$

溶銑中 [O] の濃度変化速度はメタル中の物質移動によって律速され¹⁰⁾, (16) 式で示される。

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{Ak_m \rho_m}{W_m} \{[\%O] - a_O^* / f_O\} \quad \dots\dots\dots (16)$$

スラグ中(FeO), (Fe₂O₃), (MnO) の還元速度はスラグ中の物質移動によって律速され¹⁰⁾, (17)~(19) 式で示される。

$$-\frac{d\%(\text{FeO})}{dt} = \frac{Ak_s \rho_s}{W_s} \{(\% \text{FeO}) - L_O^* a_O^*\} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$-\frac{d\%(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{dt} = \frac{Ak_s \rho_s}{W_s} \{(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) - (L_O^*)_2 a_O^*\} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$-\frac{d\%(\text{MnO})}{dt} = \frac{Ak_s \rho_s}{W_s} \left\{ (\% \text{MnO}) - \frac{70.9}{54.9} \cdot L_{\text{Mn}}^* [\% \text{Mn}]^* \right\} \quad \dots\dots\dots (19)$$

$k_{\text{Si}}, k_{\text{Mn}}, k_{\text{P}}$: 総括物質移動係数 (kg/m²·s)

k_m, k_s : メタルおよびスラグ中の物質移動係数 (m/s)

k_C : 脱炭速度定数 (kg/m²·s)

ρ_m, ρ_s : メタルおよびスラグの密度 (kg/m³)

A : スラグ/メタル界面積 (m²)

W_m, W_s : 溶銑およびスラグ重量 (kg)

$K_{\text{Si}}, K_{\text{Mn}}, K_{\text{P}}$: 各反応の平衡定数

$f_{\text{Si}}, f_{\text{Mn}}, f_{\text{P}}, f_{\text{C}}, f_{\text{O}}$: 各元素の Henry 基準活量係数

$M_{\text{Si}}, M_{\text{Mn}}, M_{\text{P}}$: 各元素の原子量

$\sum N_{\text{MOx}}$: スラグ中構成成分の全モル数 (mol/100g-slag)

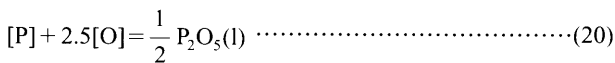
$\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})}, \gamma_{\text{SiO}_2(\text{l})}, \gamma_{\text{MnO}(\text{l})}$: 各成分の活量係数

a_O^* : スラグ/メタル界面における酸素活量

$L_O^*, (L_O^*)_2$: スラグ中 FeO, Fe₂O₃ とメタルの酸素分配係数

5・3 脱りん反応平衡およびスラグ中 P₂O₅ 活量係数の検討

溶銑脱りんにおけるりんの反応は (20) 式で示される¹¹⁾。その反応速度はスラグおよびメタル中の物質移動によって律速され、前述の (3) 式で示される。



$$\Delta G^\circ = -352710 + 278.236T \quad (\text{J})$$

前述のように、(3) 式における (%P)* はスラグ/メタル界面における平衡スラグ中 P 濃度であり、スラグ/メタル界面におけるりん配比 L_{P}^* を用いて (6) 式で示される。

(6) 式における K_{P}^* は (20) 式の平衡定数であり (21) 式で示される。

$$K_{\text{P}} = \frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})}^{1/2}}{a_{\text{P}} a_{\text{O}}^{2.5}}$$

$$= \frac{\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})}^{1/2}}{f_{\text{P}} [\% \text{P}]^* a_{\text{O}}^{2.5}} \cdot \frac{(\% \text{P})^{*1/2}}{(2M_{\text{P}} \sum N_{\text{MOx}})^{1/2}}$$

$$= \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{42422}{T} - 33.46\right) \quad \dots\dots\dots (21)$$

ここで、 T は温度 (K), R は気体定数 (J/deg-mol), $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})}$ はスラグ中活量係数であり、正則溶液モデル¹³⁾ で求めた $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{R.S.})}$ と換算式 (22) 式¹³⁾ および (23) 式を用いて (24) 式で示される。(24) 式で求めた $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})}$ と (6) 式, (9) 式を用いて (3) 式の脱りん速度式を数値的に解析することにより、[P] の時間推移が計算可能となる。

$$R \ln a_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})} = 2RT \ln a_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{R.S.})} + 52720 - 230.706T \quad \dots\dots\dots (22)$$

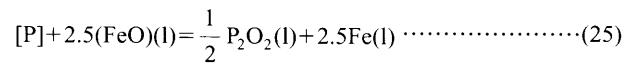
$$a_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})} = \exp\left(\frac{2RT \ln(X_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{R.S.})}) + 52720 - 230.706T}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})} = \frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})}}{X_{\text{P}_2\text{O}_5}} \quad \dots\dots\dots (24)$$

$X_{\text{P}_2\text{O}_5}$: P₂O₅ のモル分率

正則溶液モデルによる $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{R.S.})}$ の計算方法は Appendix に示すが、Al₂O₃ を含むスラグの主要構成成分の影響を考慮して計算した。

上記の平衡関係が実際の脱りん反応において成立しているかを確認するため、測定が容易なスラグ中 (FeO) を考慮した脱りん平衡をさらに検討した。(20) 式の脱りん反応にスラグ中 (FeO) の反応を加味すると、溶銑脱りんにおけるりんの反応は (25) 式で、この反応の平衡定数は (26) 式で示される。



$$\Delta G^\circ = -53810 + 151.116T \quad (\text{J})$$

$$K_{\text{P}} = \frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})}^{1/2}}{a_{\text{P}} a_{\text{FeO}(\text{l})}^{2.5}}$$

$$= \frac{(\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{l})} X_{\text{P}_2\text{O}_5})^{1/2}}{f_{\text{P}} [\% \text{P}]^* a_{\text{FeO}(\text{l})}^{2.5}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{6473}{T} - 18.177\right) \quad \dots\dots\dots (26)$$

ここで、 $a_{\text{FeO}(\text{l})}$ はスラグ中活量係数であり、正則溶液モデルで求めた $\gamma_{\text{FeO}(\text{R.S.})}$ と換算式 (27) 式¹³⁾ を用いて、(28) 式で求められる。正則溶液モデルによる $\gamma_{\text{FeO}(\text{R.S.})}$ の計算方法は Appendix に示すが、 $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{R.S.})}$ の場合と同様、Al₂O₃ を含むスラグの主要構成成分の影響を考慮して計算した。

$$RT \ln a_{\text{FeO}(\text{l})} = RT \ln a_{\text{FeO}(\text{R.S.})} - 8540 + 7.142T \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$a_{\text{FeO}(\text{l})} = \exp\left(\frac{RT \ln(X_{\text{FeO}} \cdot \gamma_{\text{FeO}(\text{R.S.})}) - 8540 + 7.142T}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (28)$$

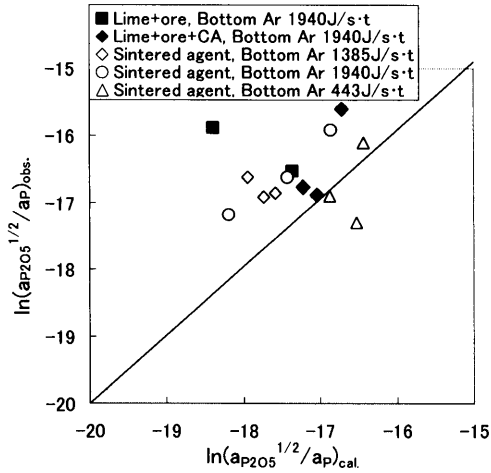


Fig. 10. Relationship between calculated and observed phosphorous distribution.

以上により、 $a_{FeO(l)}$ が算出できたので、(26) 式を変形して得られる (29) 式を用いて計算されるりん分配比と実績のりん分配比を比較することにより、(26) 式の妥当性を検証した。

$$\ln \frac{a_{P_2O_5(l)}^{1/2}}{a_p} = 2.5 \ln a_{FeO(l)} + \frac{6473}{T} - 18.177 \dots (29)$$

Fig.10には脱りん処理終了時における計算りん分配比と実績のりん分配比の関係を示す。両者はほぼ一致しているが、実績のりん分配比の方が計算値よりもわずかに高い結果となった。従ってスラグ中 (FeO) の反応を加味していない (8) 式の分配比についても修正が必要と考えられたので、修正係数 $C=3.0$ を考慮した (30) 式を用いて [P] の濃度推移を計算した。

$$I_p^* = \frac{(\%P)^{1/2}}{[P]^*} = C \frac{K_P f_P (2M_P \sum N_{MOx})^{1/2}}{\gamma_{P_2O_5(l)}^{1/2}} a_0^{*2.5} \dots (30)$$

C : 修正係数 (3.0)

5.4 スラグ/メタル界面での酸素バランス

以上を全て考慮することにより、(31) 式で示すスラグ/メタル界面での酸素バランス式により、界面酸素活量を求め、(3)~(5)式、(15)~(19)式を用いて各成分の時間推移が計算可能である。

$$\begin{aligned} & \frac{W_m}{M_C} \frac{d[\%C]}{dt} + \frac{2W_m}{M_{Si}} \frac{d[\%Si]}{dt} + \frac{W_m}{M_{Mn}} \frac{d[\%Mn]}{dt} + \frac{2.5W_m}{M_P} \frac{d[\%P]}{dt} \\ &= \frac{W_m}{M_O} \frac{d[\%O]}{dt} + \frac{W_s}{M_{FeO}} \frac{d(\%FeO)}{dt} \\ &+ \frac{3W_s}{M_{Fe_2O_3}} \frac{d(\%Fe_2O_3)}{dt} + \frac{W_s}{M_{MnO}} \frac{d(\%MnO)}{dt} \dots (31) \end{aligned}$$

5.5 モデル計算結果

Fig.11, Fig.12, Fig.13には実績の溶銑成分、温度、スラグ成分の推移と上記のモデルで計算した挙動を対比して示

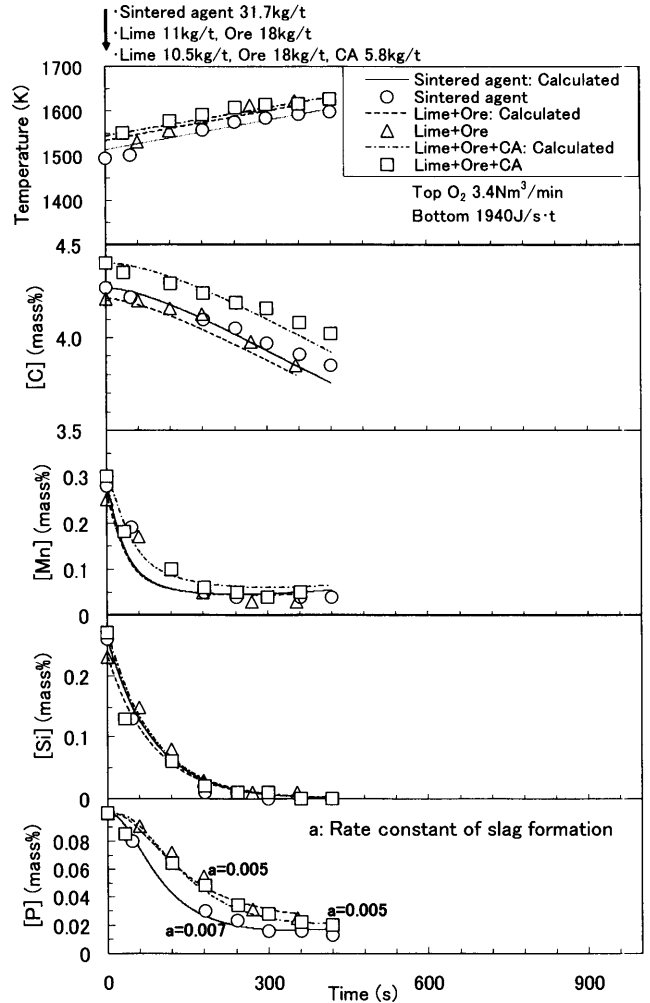


Fig. 11. Variation of actual and calculated metal compositions and temperature with time during blowing with high oxygen flow rate.

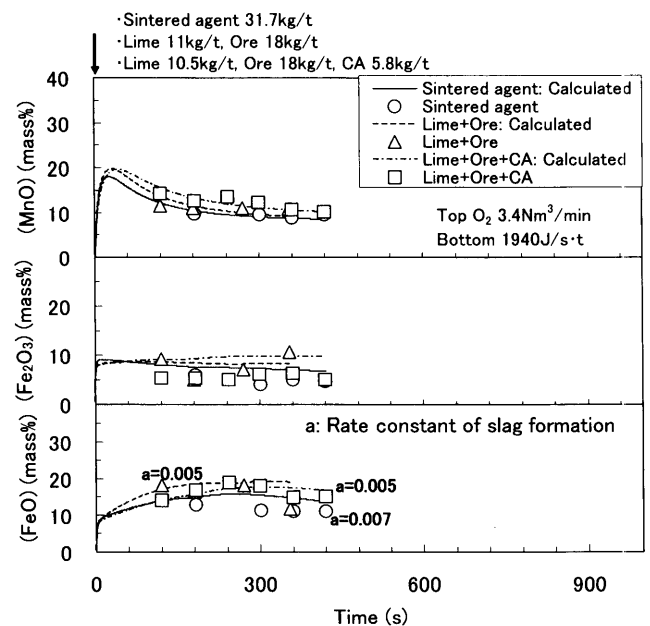


Fig. 12. Variation of actual and calculated slag compositions with time during blowing with high oxygen flow rate.

す。各ケースにおける滓化速度定数はフィッティングにより決定したが、Fig. 9で得られた値より小さな値を用いた場合に実績の [P] 挙動と計算 [P] 挙動が良く一致した。脱りん剤の滓化速度を考慮することにより、反応挙動を再現できることが分かった。[P] 挙動のフィッティングで得られた滓化速度定数が Fig. 9のマスバランスによるフィッティングで得られた滓化速度定数より小さかった理由は、滓化した脱りん剤の成分が実際に脱りん反応に關与するまでに時間のずれがあったためと考えられる。

Table 6にモデル計算で得られたパラメータを示す。同一の上底吹き条件で脱りん剤を変更した場合は $k_s \rho_s$ 、 $k_m \rho_m$ は変化せず同一であった。しかし焼結脱りん剤を用いた場合は滓化速度定数が大きくその結果脱りん速度は増加し、容量係数 V_p が増加した。従って、同一の上底吹き条件では

スラグおよびメタル中の物質移動速度は同等であるが、焼結脱りん剤を用いた場合は滓化速度が上昇し、早期に脱りんに好適なスラグが形成されたため脱りん速度が増加したものと考えられる。一方、焼結脱りん剤を用いた場合でも、上右記酸素流量および底吹き攪拌動力が低下した場合はスラグおよびメタル中の物質移動速度が低下すると共に、滓化速度も低下するため脱りん速度が低下したものと考えられる。

6. 結言

Al₂O₃を含有した低融点の焼結脱りん剤による溶銑脱りん挙動を調査した結果、脱りん剤の滓化が促進されることにより、脱りん速度向上および到達 [P] の低下が可能であることを確認した。また、競合反応モデルを基礎とし、脱りん剤の滓化速度を考慮した反応モデルを構築して、溶銑脱りんの挙動を良く再現できることを確認した。

文 献

- 1) S.Ban-Ya, M.Hino, R.Nagabayashi and O.Terayama: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 66.
- 2) M.Miyata, S.Fukagawa and T.Matsuo: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 115.
- 3) S.Ohguchi, D.G.C.Robertson, B.Deo, P.Grievson and J.E.Jeffes: *Ironmaking Steelmaking*, **1** (1984), 202.
- 4) S.Mukawa and Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 207.
- 5) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 1, The Am. Ceram. Soc., (1964), 228.
- 6) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 1, The Am. Ceram. Soc., (1964), 218.
- 7) K.Mori and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 207.
- 8) T.Fukuoka, H.Sunayama, M.Kawahara, T.Mitsuo and Y.Mizukami: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 866.
- 9) H.Sunayama, M.Kawahara, T.Kozuka, T.Mitsuo and Y.Mizukami: *Proceedings of 5th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts '97*, Iron & Steel Society, Warrendale, PA, (1997), 613.
- 10) T.Hirata, M.Ishikawa, M.Anesaki and K.Marukawa: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 645.
- 11) T.Kai, K.Okohira, M.Higuchi and M.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 228.
- 12) E.Shibata, H.Sato and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 639.
- 13) S.Ban-Ya: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 2.

Appendix

1. 正則溶液モデル¹¹⁾による $\gamma_{\text{PO}_{2.5}(\text{R.S.})}$ の導出

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_{\text{PO}_{2.5}(\text{R.S.})} = & -31380X_{\text{FeO}}^2 + 14640X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + 83680X_{\text{SiO}_2}^2 \\
 & - 251040X_{\text{CaO}}^2 - 37660X_{\text{MgO}}^2 - 84940X_{\text{MnO}}^2 \\
 & - 261500X_{\text{AlO}_{1.5}}^2 + 1920X_{\text{FeO}}X_{\text{FeO}_{1.5}} \\
 & - 251040X_{\text{FeO}}X_{\text{CaO}} - 102510X_{\text{FeO}}X_{\text{MgO}}
 \end{aligned}$$

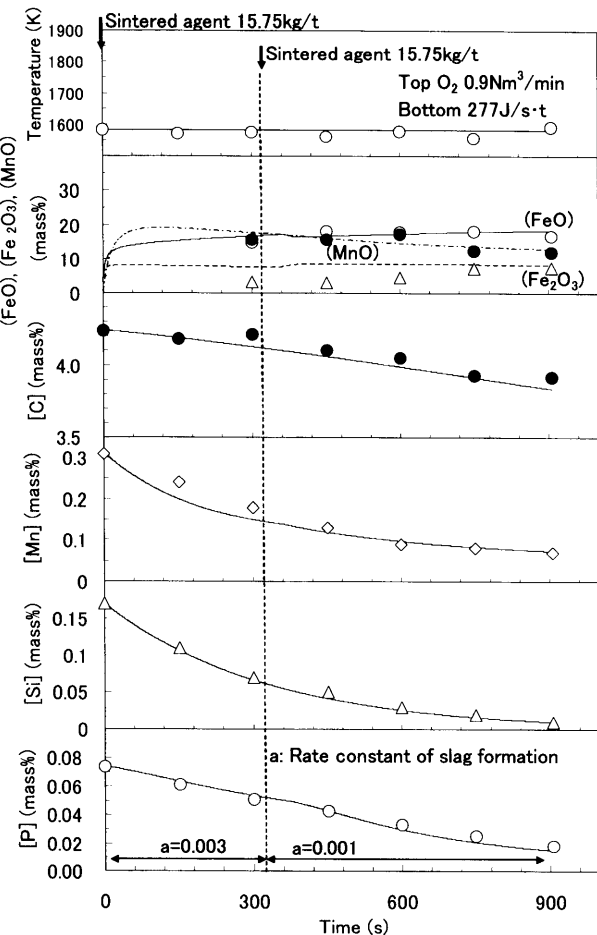


Fig. 13. Variation of actual and calculated compositions and temperature with time during blowing with low oxygen flow rate.

Table 6. Parameters determined in modeling calculations.

Agent	Top O ₂ Nm ³ /min.t	Bottom ε J/s.t	a s ⁻¹	k _s ρ _s kg/m ² s	k _m ρ _m kg/m ² s	V _p s ⁻¹
Sinter	1.7	1940	0.007	3.5	30	0.0073
Lime+Ore	1.7	1940	0.005	3.5	30	0.0045
Lime+Ore+CA	1.7	1940	0.005	3.5	30	0.0046
Sinter	0.45	443	0.0015-0.003	1.2	8	0.0018

$$\begin{aligned}
&+94140X_{\text{FeO}}X_{\text{SiO}_2} - 123430X_{\text{FeO}}X_{\text{MnO}} \\
&-252880X_{\text{FeO}}X_{\text{AlO}_{1.5}} - 140590X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{CaO}} \\
&-20090X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{MgO}} - 13820X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{MnO}} \\
&+65680X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{SiO}_2} - 85780X_{\text{AlO}_{1.5}}X_{\text{FeO}_{1.5}} \\
&-243930X_{\text{CaO}}X_{\text{MnO}} - 184520X_{\text{MgO}}X_{\text{MnO}} \\
&+74050X_{\text{SiO}_2}X_{\text{MnO}} - 262760X_{\text{MnO}}X_{\text{AlO}_{1.5}} \\
&-188280X_{\text{CaO}}X_{\text{MgO}} - 33470X_{\text{SiO}_2}X_{\text{CaO}} \\
&-357730X_{\text{CaO}}X_{\text{AlO}_{1.5}} + 112960X_{\text{SiO}_2}X_{\text{MgO}} \\
&-228030X_{\text{AlO}_{1.5}}X_{\text{MgO}} - 50210X_{\text{SiO}_2}X_{\text{AlO}_{1.5}} \\
&X_i : i \text{成分のモル分率}
\end{aligned}$$

2. 正則溶液モデル¹¹⁾による $\gamma_{\text{FeO(R.S.)}}$ の導出

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_{\text{FeO}_{2.5}(\text{R.S.})} = &-18660X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 - 41840X_{\text{SiO}_2}^2 - 3138X_{\text{CaO}}^2 \\
&-33470X_{\text{MgO}}^2 + 7110X_{\text{MnO}}^2 - 41000X_{\text{AlO}_{1.5}}^2 \\
&+45770X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{CaO}} + 17740X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{MgO}} \\
&+44970X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{MnO}} - 93140X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{SiO}_2} \\
&+101420X_{\text{AlO}_{1.5}}X_{\text{FeO}_{1.5}} + 67780X_{\text{CaO}}X_{\text{MnO}} \\
&-21340X_{\text{MgO}}X_{\text{MnO}} + 40580X_{\text{SiO}_2}X_{\text{MnO}} \\
&+49790X_{\text{MnO}}X_{\text{AlO}_{1.5}} + 102510X_{\text{CaO}}X_{\text{MgO}} \\
&+60670X_{\text{SiO}_2}X_{\text{CaO}} + 82430X_{\text{CaO}}X_{\text{AlO}_{1.5}} \\
&+58570X_{\text{SiO}_2}X_{\text{MgO}} + 63600X_{\text{AlO}_{1.5}}X_{\text{MgO}} \\
&+44770X_{\text{SiO}_2}X_{\text{AlO}_{1.5}}
\end{aligned}$$