

# 溶銑脱りん反応における界面酸素ポテンシャル評価と初期スラグ条件の影響

宮本 健一郎\*・内藤 憲一郎\*<sup>2</sup>・北川 逸朗\*<sup>2</sup>・松尾 充高\*<sup>2</sup>

Estimation of Oxygen Potential at Slag/Metal Interface and Effect of Initial Slag Condition on Hot Metal Dephosphorization

Ken-ichiro MIYAMOTO, Ken-ichiro NAITO, Itsuro KITAGAWA and Michitaka MATSUO

**Synopsis :** Hot metal dephosphorization experiments at the small size scale furnace were performed for the purpose of estimating the interfacial oxygen potential of dephosphorization reaction between slag and metal, and investigating the influence of initial slag condition on dephosphorization behavior and the formation of solid phase.

The results are summarized as follows;

(1) Interfacial oxygen potential was estimated from phosphorous distribution ratio and slag composition at the turning point from dephosphorization to re-phosphorization. It exists between oxygen potential of slag bulk and oxygen potential of metal bulk at every slag composition. Furthermore, as slag basicity becomes low, interfacial oxygen potential increases and tends to approach the oxygen potential of slag bulk.

(2) In the case of initial lump-sum addition of iron oxide to slag, it was possible to increase the reaction rate of dephosphorization and decrease the final [%P] value. By means of enhancing (FeO) content in slag composition, slag can be controlled to have low melting point and dephosphorization between liquid phase of slag and metal proceeds efficiently. This slag control at the early stage of dephosphorization makes it possible to crystallize  $C_2S$  phase from liquid phase efficiently and concentrate phosphorous in  $C_2S$  phase at the late stage. On the other hand, in the case of divided addition of iron oxide, the stagnation of dephosphorization was observed. In this case,  $C_2S$  phase was crystallized at the early stage while dephosphorization between liquid phase and metal didn't proceed sufficiently. Therefore, crystallization of  $C_2S$  phase at the early stage retard the transport of phosphorous to  $C_2S$  phase at the late stage.

**Key words :** hot metal treatment; dephosphorization; slag; oxygen potential; solid phase; dicalcium silicate.

## 1. 緒言

環境問題からスラグ等の製鋼副産物の低減と土壌環境規制の施行による発生副産物の成分規制（含有フッ素濃度規制）への対応が求められており、特に溶銑予備処理工程においてスラグ発生量低減のための脱りん反応効率向上とフッ素レス化（蛍石レス化）が重要課題となっている。

新日本製鐵（株）では、従来各製鉄所の条件に応じた脱りんプロセスを採用した大量溶銑予備処理体制を確立したりが、近年、上記環境問題や原料事情の変化に対応するとともに、生産性、エネルギー、資源面においてより効率の高いプロセスを確立すべく一次精錬プロセスの再構築を図ってきた。具体的には転炉の優位性を活かした転炉型溶銑脱りん技術の開発・導入を進めることによりフッ素レス精錬、スラグ発生量低減などの環境課題への対応に加え、生産性向上、熱裕度改善、反応効率向上及び操業安定化を各製鉄所において実現している<sup>2,3)</sup>。

転炉型溶銑脱りん法の特徴は、高塩基度かつ低酸素ポテ

ンシャル操業であるトービードカー型溶銑予備処理法や溶銑鍋方式と比較して『低塩基度、高酸素ポテンシャル操業』を行うことによって高い脱りん石灰効率が得られること<sup>4)</sup>に加え、酸素源として気体酸素を使用することによる熱裕度改善や高速脱りん処理を可能とすることにある。しかしながら、溶銑脱りんにおける酸素ポテンシャルの検討は竹内ら<sup>5)</sup>によるインジェクション脱りんプロセスにおける溶銑内酸素ポテンシャル分布の測定があるものの、転炉型脱りんを想定したスラグ組成やスラグ/メタル界面における界面酸素ポテンシャルの検討例は少ない。したがって、溶銑脱りん処理における界面酸素ポテンシャルの制御要因を明らかにすることは転炉型脱りん方式の反応効率化を図るうえで大きな意味を持つと考えられる。

さらに、転炉型脱りん法のもう一つの特徴として、吹酸パターンの変更により酸素供給速度等を制御することでFeO生成挙動すなわちスラグの滓化性が制御可能なことが挙げられる。しかしながら、スラグ滓化が脱りん反応を促進するうえで重要な因子であることは明らかであるもの

平成20年6月23日受付 平成20年8月18日受理 (Received on June 23, 2008; Accepted on Aug. 18, 2008)

\* 新日本製鐵（株）室蘭技術研究部 (Muroran R&D Lab., Nippon Steel Corp., 12 Nakamachi Muroran 050-8550)

\*<sup>2</sup> 新日本製鐵（株）環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)

の、これまでにスラグの初期滓化条件が脱りん挙動やフッ素レス溶銑脱りん反応を効率化するうえで重要な現象と考えられるスラグのマルチフェーズ化に及ぼす影響について十分な説明はなされていない。

本研究では、第一段階として溶銑脱りん反応における界面酸素ポテンシャルの定量評価を目的に、実機操作相当組成のスラグ (CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系) を用いて溶銑の脱りん及び復りん実験を行い、脱りんから復りんへと転じる時点でのメタル、スラグ組成から界面酸素ポテンシャルを推定する手法を用いて、界面酸素ポテンシャルに及ぼすスラグ組成の影響を検討した。さらに第二段階としてスラグの初期滓化条件と脱りん挙動の解明を目的に、酸素源の供給方法が脱りん挙動及び末期に形成されるスラグ鉱物相に及ぼす影響について調査を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験I；界面酸素ポテンシャル評価実験

100 kg 規模の高周波誘導溶解炉 (内径270 mmφ, MgO スタンプ材を内張り) 内にて、[P]を約0.12 mass% 含む炭素飽和鉄70 kgを溶解後、1350±10°Cに保持し、<1 mmの粉状試薬を配合して作製したCaO-SiO<sub>2</sub>系フラックスを1.4 kg (20.3 kg/t) 添加した。フラックスの組成はCaO/SiO<sub>2</sub>=0.6~2.5の範囲とした。上部空間をAr雰囲気にした状態で炉底に設置したポーラスプラグから20 NL/minのAr攪拌を実施しつつ、酸素源として8 Nm<sup>3</sup>/t相当の酸化鉄51.4 kg/t (FeO試薬) を40分割し袋詰めにして1分おきに上方より添加し脱りん処理を行い、40分時点で酸化鉄の供給を停止した後に20分間Ar攪拌のみを継続し復りんさせた。なお、一部の実験ではCaO-SiO<sub>2</sub>系フラックスを40分割し酸化鉄と混合して分割添加を行った。サンプル採取については、メタル試料は汲み上げ式サンプラーで4分おきに採取し炭素以外は蛍光X線分析を行い、炭素については燃焼法にて分析した。スラグ試料については、脱りん期は8分毎、復りん期では4分毎に鉄棒で掬い上げて採取し破碎して粒鉄を分離した後、蛍光X線分析を行った。

### 2.2 実験II；初期滓化変更実験

本実験は16 kg 規模の高周波誘導溶解炉 (内径130 mmφ, MG-12 坩堝使用) を用いて実施した。初期[P]濃度約0.1 mass%, [Si]濃度約0.3 mass%とした炭素飽和鉄12 kgを1400°Cにて溶解し、酸化鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試薬) と粉状 (<1 mm) のCaOを供給して30分間の脱珪、脱りん実験を実施した。なお本実験ではガス攪拌は行わず、高周波誘導のみの攪拌とし、酸素供給条件としては脱珪分以外の酸素原単位として8 Nm<sup>3</sup>/t相当量の酸化鉄(50 kg/t)を、CaOは脱珪が完全に終了した状況で設定CaO/SiO<sub>2</sub>=2.0となるように所定量(12.9 kg/t)を添加した。CaOの供給は事前に一括して添加することで統一したが、初期条件の変更にあたっては酸化

Table 1. Initial composition of hot metal (mass%).

	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]
Experiment I	4.3~4.5	≤0.01	0.15	0.11~0.13	0.03
Experiment II	4.4~4.5	0.3	≤0.01	0.10~0.11	≤0.001

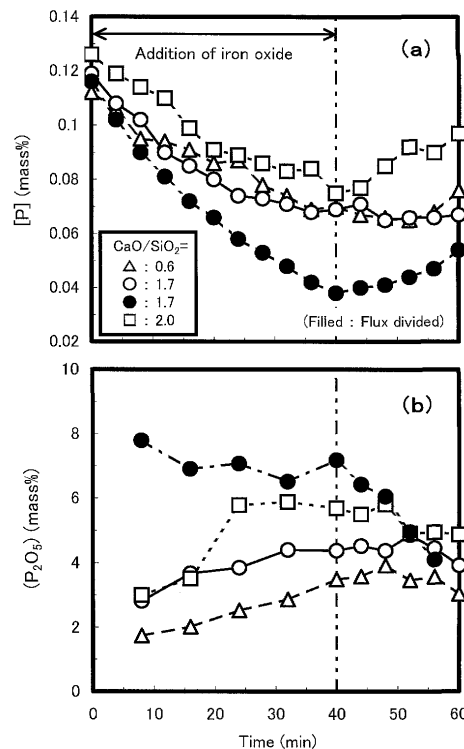


Fig. 1. Behavior of [P] content in hot metal (a) and (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) content in slag (b) at experiment-I.

鉄の供給方法を変更することで制御した。初期の(T.Fe)濃度を高めるための方策としては、初期に一括で酸化鉄を添加し (Pattern-A)、初期低(T.Fe)条件としては酸化鉄の供給を5分毎に分割添加することで処理中のスラグ中(T.Fe)を抑制した (Pattern-B)。実験中の温度は1400±20°Cの範囲に制御した。サンプル採取及び分析は実験Iと同様の手法で行ったが、本実験においてはメタル、スラグとも10分毎に採取した。また、実験後のスラグ試料の一部については空冷後に樹脂埋め込みを行い、切断・研磨を施した後に炭素蒸着を行いSEM-EDSによる断面観察を実施した。

各々の実験に供した初期溶銑組成を Table 1 に示す。

## 3. 実験結果

### 3.1 実験I；界面酸素ポテンシャル評価実験

Fig. 1に代表的な実験のメタル中[P]濃度の経時変化((a)及びスラグ中(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)濃度の経時変化((b))の例を示す。いずれの実験水準でも酸化鉄供給時は脱りんが進行するが、停止後においては脱りんから復りんへと転じる状況がメタル成分挙動およびスラグ成分挙動ともに明確に認められる。また脱りん挙動に関して、フラックスを初期一括添加した場合に比べて、酸化鉄と混合して分割添加することで同一

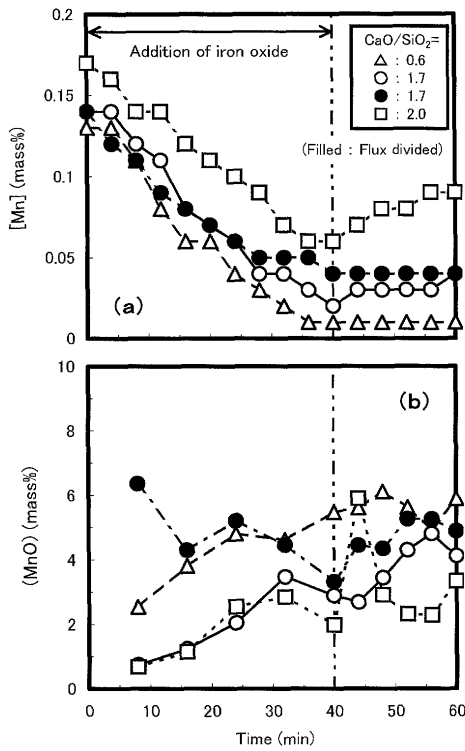


Fig. 2. Behavior of [Mn] content in hot metal (a) and (MnO) content in slag (b) at experiment-I.

の塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.7$ )においても脱りん処理終了時の到達 [P] 値は低位化していることがわかる。この場合のスラグ中 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 濃度は脱りん処理の初期段階から高い値で推移しており、フラックスを事前添加した水準ではいずれも脱りんの反応の進行とともに ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 濃度が上昇する挙動を示すのに対して特徴的な挙動である。

Fig. 2にメタル中 [Mn] 濃度の経時変化 ((a)) 及びスラグ中 (MnO) 濃度の経時変化 ((b)) の代表例を示す。[P] の場合と同様、いずれも酸化鉄供給時には脱 Mn が進行するが、スラグ組成が低塩基度側の場合では低 [Mn] 値まで脱 Mn が進行し酸化鉄供給停止後もそのままほぼ一定値で推移するのに対し、高塩基度側では Mn の低下もさほど進行せず酸化鉄供給停止後の復 Mn も大きいという傾向が認められた。

また、Fig. 3にメタル中 [C] 濃度の経時変化を示す。いずれも酸化鉄供給時及び停止後も [C] 濃度は低下し脱炭が進行していることが認められる。スラグ組成の影響としては、低塩基度側ほど脱炭幅が小さく高塩基度側となるほど脱炭幅が大きくなる傾向が認められた。また、いずれの水準でも酸化鉄供給停止後は酸化鉄供給時に比べて脱炭速度の低下が認められた。

Fig. 4に ( $\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2$ ) の経時変化 ((a)) 及びスラグ中 (T.Fe) 濃度の経時変化 ((b)) を示す。( $\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2$ ) についてはいずれの水準でも脱りん処理・復りん処理の間ともに概ね設定値近傍にて推移しているが、( $\% \text{T.Fe}$ ) 挙動については設定塩基度やフラックスの添加により差異が認められた。フラックスを事前添加した場合には、脱りん処理

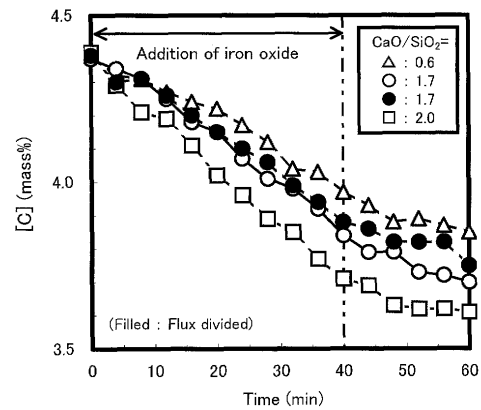


Fig. 3. Behavior of [C] content in hot metal at experiment-I.

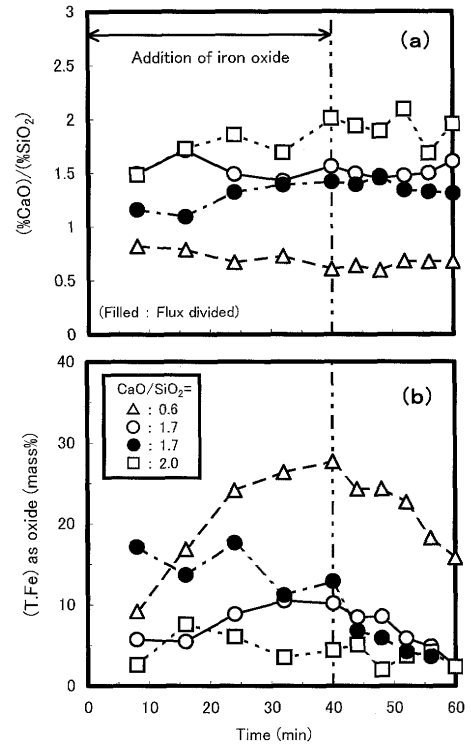


Fig. 4. Behavior of ( $\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2$ ) ratio (a) and (T.Fe) content (b) in slag at experiment-I.

(酸化鉄供給) の進行に伴い ( $\% \text{T.Fe}$ ) 値は上昇し、かつ低塩基度組成であるほど脱りん処理中の ( $\% \text{T.Fe}$ ) は高位に推移し復りん処理時 (酸化鉄供給停止) の低下幅も大きい。高塩基度組成となるほど酸化鉄の供給を継続しても ( $\% \text{T.Fe}$ ) はほとんど高位化せず復りん時の低下幅も小さいという傾向が認められた。また、フラックスを分割添加した場合には、脱りん処理期間中は初期段階から ( $\% \text{T.Fe}$ ) は高位に継続推移したが酸化鉄供給停止とともに急激な低下を示した。また、実験中には炉壁からの MgO 溶出が起るためスラグ中の (MgO) 濃度の実験進行に伴う上昇が認められたが、全ての水準において実験終了時の (MgO) 濃度は 3% 以下であった。

スラグの観察状況としては、低塩基度側であるほど溶融

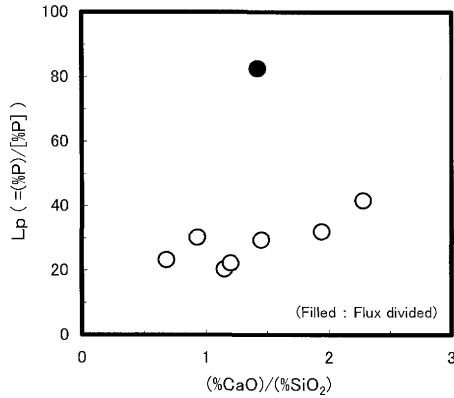


Fig. 5. Relationship between  $(\%CaO)/(\%SiO_2)$  ratio and  $(\%P)/[\%P]$  at suspected equilibrium point.

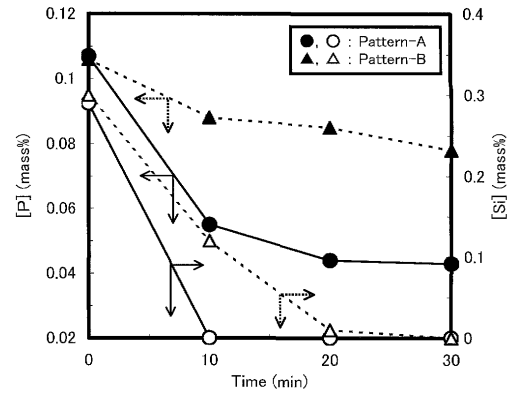


Fig. 6. Behavior of  $[P]$  and  $[Si]$  content in hot metal at experiment-II.

状態に近い状態であり酸化鉄供給時にはスラグ表面からのCOガスの発生すなわちフォーミングも激しいことが観察されたが、高塩基度側となるほどフォーミングは沈静化しさらには固化状態に近い状況となることが観察された。

各水準の $(\%CaO)/(\%SiO_2)$ の平均組成と脱りんから復りんへ転じる時点でのメタル、スラグ組成から求めたりん分配比 $(L_p=(\%P)/[\%P])$ の関係をFig. 5に示す。フラックス添加を事前一括とした場合には、高塩基度化に伴いりん分配比が上昇する傾向が認められるが、フラックスを分割添加した場合には同一塩基度においても大幅な分配比の向上が認められている。

### 3・2 実験II；初期滓化変更実験

Fig. 6に処理パターン別のメタル中 $[P]$ および $[Si]$ 濃度の経時変化を示す。酸化鉄を初期に一括して脱りん、脱珪を行った水準(Pattern-A)では初期段階での脱りん、脱珪速度がともに速く10分時点で既に脱珪は終了しており、 $[P]$ に関しても20分で既に最終到達値に近い値にまで低下している。これに対し、酸化鉄を5分おきに分割添加した場合(Pattern-B)では、脱珪終了までに20分近くを要しており実験期間全般を通じて脱りん速度は遅いという結果になっている。

スラグ組成の変化における $(\%CaO)/(\%SiO_2)$ と $(\%T.Fe)$ の相関推移をFig. 7(a)に、 $(\%T.Fe)$ と $(\%P_2O_5)$ の推移をFig. 7(b)に示す。初期に酸化鉄を添加した水準(Pattern-A)では、Fig. 6からも明らかなように10分時点で既に脱珪も終了しており、それ以降の $(\%CaO)/(\%SiO_2)$ はほとんど変動せずに $(\%T.Fe)$ が低下する。したがって、見掛け上 $(\%T.Fe)$ の低下に伴って $(\%P_2O_5)$ が上昇するという挙動を示している。これに対し、酸化鉄分割の場合(Pattern-B)では、10分時点では脱珪が終了していないことに起因して、初期の $(\%CaO)/(\%SiO_2)$ は3程度と高く、その後の酸化鉄供給(脱珪進行)に伴って低塩基度化かつ高 $(\%T.Fe)$ 化していくことが認められる。すなわち、 $(\%P_2O_5)$ の上昇も $(\%T.Fe)$ の高位化に伴って進行しており、Pattern-Aとは逆の傾向を示している。なお、本実験においても実験Iと同様に実験進行

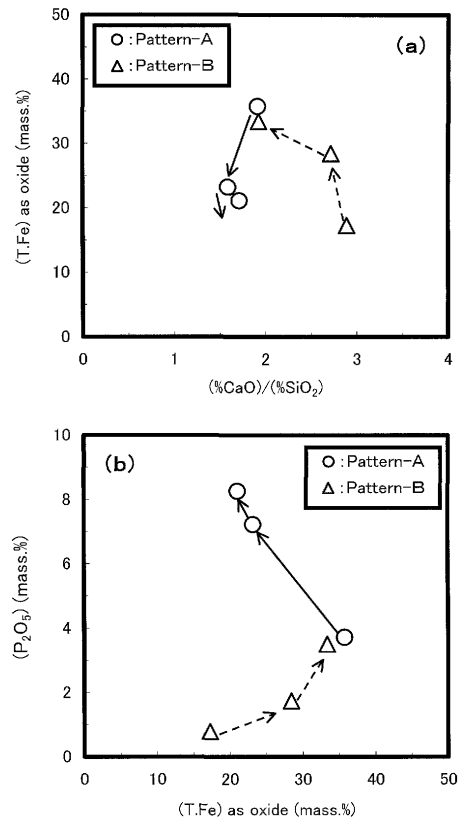
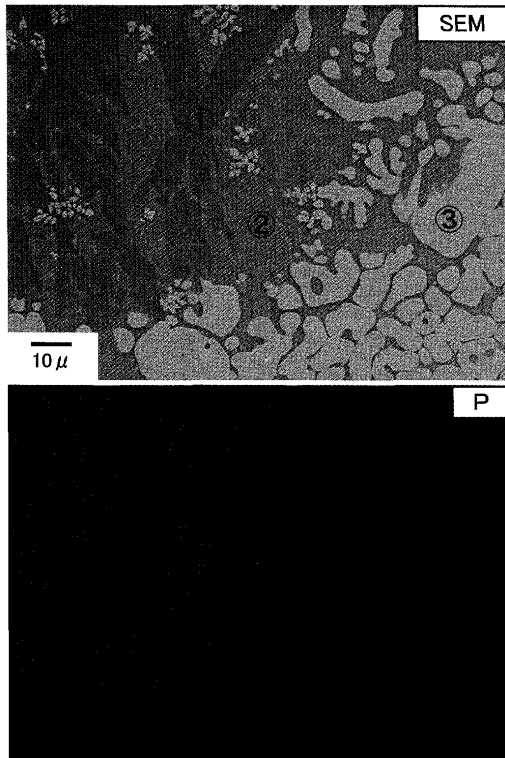


Fig. 7. Influence of iron oxide addition pattern on slag composition at experiment-II

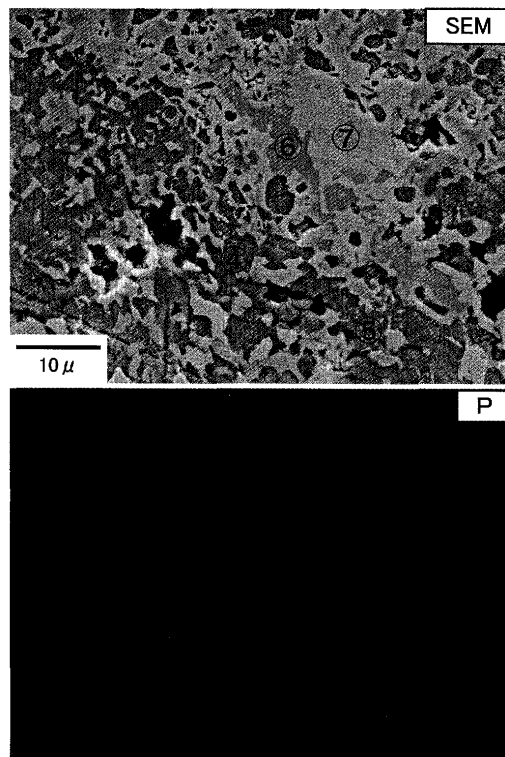
に伴うつぼからのMgO溶出に起因してスラグ中(MgO)濃度の上昇が見られたが、両Patternとも実験後の $(\%MgO)$ は2%以下であった。

Fig. 8にPattern-A, Fig. 9にPattern-Bによる実験終了後のスラグのSEM-EDSによるマイクロ組織調査結果を示すが、酸化鉄を事前一括添加した水準(Pattern-A)では、 $CaO-SiO_2-P_2O_5$ 系の $(\%CaO)/(\%SiO_2)=3.5\sim 4.0$ かつ $(\%P_2O_5)$ が25~30 mass%まで濃化した $2CaO \cdot SiO_2-3CaO \cdot P_2O_5$ (以下 $C_2S-C_3P$ と称す)相が観察された(図中①領域)。この相は広範囲に渡って見られ、さらには $CaO-SiO_2-FeO$ 系の液相と見積もられる領域(②)や $FeO$ 主体相(③)が観察さ



①C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P(Solid), ②CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO(Liquid), ③FeO(Liquid)

Fig. 8. SEM image and P mapping image of final slag of pattern-A at experiment-II.



④C<sub>2</sub>S(Solid), ⑤C<sub>2</sub>S(Solid), ⑥CaO-FeO(Solid), ⑦FeO(Liquid)

Fig. 9. SEM image and P mapping image of final slag of pattern-B at experiment-II.

れた。

これに対して酸化鉄を分割添加した水準(Pattern-B)のスラグでは、Pattern-A スラグの①領域相当組成の相も部分的には観察されたもののその検出頻度は低く、さらにP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有値が低いC<sub>2</sub>S相(④, ⑤)やCaO-FeO系固相(⑥)やFeO主体相(⑦)なども観察された。なお、FeO主体相は実験水準の違いによらず検出されたが、本実験ではスラグ冷却を空冷(徐冷)にて行ったため、冷却中に晶出したものと推定される。

#### 4. 考察

##### 4.1 界面酸素ポテンシャルの評価と支配要因

実験Iでの結果を基に、以下の手法にて界面酸素ポテンシャルの算出を行った。潘ら<sup>6)</sup>によれば、酸化鉄含有スラグ-高炭素濃度溶鉄間の脱りん反応速度は(1)式で与えられ、脱りんから復りんへ転じる時点では、(1)式の左辺がゼロになるため(2)式が成立することが報告されている。従って、界面平衡を仮定すれば界面酸素ポテンシャルは実測されるりん分配((%P)<sub>i</sub>/[%P]<sub>i</sub>)により(3)式で表すことができる。

$$-d[\%P]/dt = (A \cdot k_m / W_m) \cdot \{[\%P] - [\%P]_i\} \\ = (A \cdot k_s / W_s) \cdot \{[\%P]_i - [\%P]\} \dots \dots \dots (1)$$

$$[\%P] = [\%P]_i = [\%P]_s, \quad (\%P) = (\%P)_i = (\%P)_s \dots \dots \dots (2)$$

$$P_{O_2} = (95 K / 31)^{4/5} \cdot (C_{PO_4^{3-}})^{-4/5} \cdot \{([\%P]_i / (\%P)_i) / f_p\}^{4/5} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、[%P]、(%P)はそれぞれメタル中及びスラグ中のりん濃度であり、Aは反応界面積、k<sub>m,s</sub>は物質移動係数、W<sub>m,s</sub>は体積、Kは1/2 P<sub>2</sub>=Pの平衡定数、C<sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub>はガス/スラグ間のフォスフェイトキャパシティー、f<sub>p</sub>は溶銑中りんの活量係数である。また、添字の*i*は脱りんから復りんへ転じる時点。*m*はメタル側を、*s*はスラグ側を、*i*は界面をそれぞれ示す。

ここで、C<sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub>については、バルクスラグの組成からスラグ/メタル間のフォスフェイトキャパシティー；C<sub>p</sub>を水渡りによる(4)式にて算出し、(5)式による変換を行った値を用いた。

$$\log C_p = 0.0938 \cdot \{(\%CaO) + 0.50(\%MgO) + 0.30(\%Fe_2O_3)\} \\ \dots \dots \dots (4)$$

$$\log C_{PO_4^{3-}} = \log C_p + 21680/T + 1.87 \dots \dots \dots (5)$$

ここで、Tは溶銑温度(K)である。

Fig. 5のりん分配比の結果と(3)式を考慮することにより得られた(%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>)と界面酸素ポテンシャルの関係をFig.10に示す。なお、図中にはスラグバルク側(Fe-FeO平衡)及びメタル側(C-CO平衡)での酸素ポテ

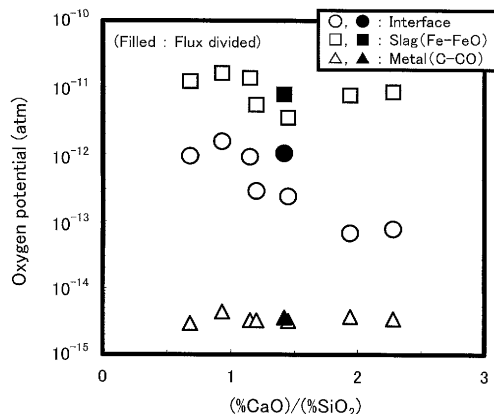


Fig. 10. Relationship between (%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>) ratio and oxygen potential.

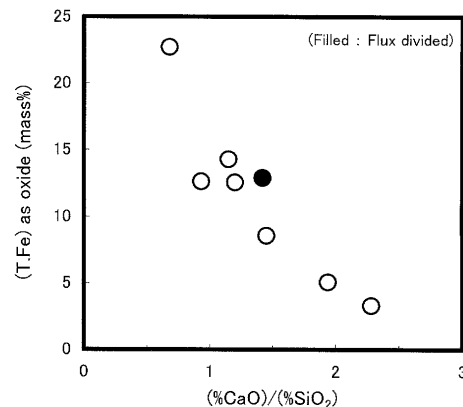


Fig. 11. Relationship between (%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>) ratio and (T.Fe) content at suspected equilibrium point.

ンシャルも示しているが、それぞれの値の算出については、下記の(6)~(12)式より計算した。ここで、 $P_{CO}=1$  (atm)とし、FeO活量( $a_{FeO}$ )については界面平衡想定時のスラグ組成から計算熱力学手法(SOLGASMIX)<sup>8,9)</sup>により計算した値を用いた。

$$Fe_2O = 2Fe + O_2 \quad \Delta G^\circ = 117700 - 49.83 \cdot T \text{ (J)} \quad (6)$$

$$K_6 = (a_{Fe}^2 \cdot a_{O_2} / a_{Fe_2O}) \quad (7)$$

$$C + O_2 = CO(g) \quad \Delta G^\circ = -22200 - 38.34 \cdot T \text{ (J)} \quad (8)$$

$$K_8 = (P_{CO} / a_C \cdot a_{O_2}) \quad (9)$$

$$1/2 O_2(g) = O \quad \Delta G^\circ = -117100 - 3.39 \cdot T \text{ (J)} \quad (10)$$

$$K_{10} = P_{O_2}^{1/2} / a_O \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (12)$$

Fe-FeO平衡で決まるスラグバルク側の酸素ポテンシャルは塩基度の低下に伴って僅かに上昇傾向を示すものの、C-CO平衡で決まるメタルバルク側の酸素ポテンシャルは高塩基度側であるほど低[C]域まで脱炭が進行してはいるものの(Fig. 3)、マクロ的には塩基度の影響をほとんど受けずほぼ一定値を示すことがわかる。これに対し、界面酸素ポテンシャルはいずれの塩基度においてもスラグバルクとメタルバルクの酸素ポテンシャルの中間に位置するが、低塩基度組成となるほど高位化傾向にあり(%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>)<1.5ではスラグ側に接近する結果となっている。さらにフラックスの分割添加を行うことで、同一の塩基度組成にても事前添加の場合と比べて高い界面酸素ポテンシャルが得られている。

Fig.11に界面平衡想定時の(%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>)と(%T.Fe)の関係を示す。塩基度の上昇に伴い(%T.Fe)が低下する傾向が認められ、実機の脱りんプロセスにおいても同様な傾向があることが知られている<sup>4)</sup>。これは塩基度の上昇に伴うスラグ液相率の低下によりFeOが液相に濃化し溶銑中Cに

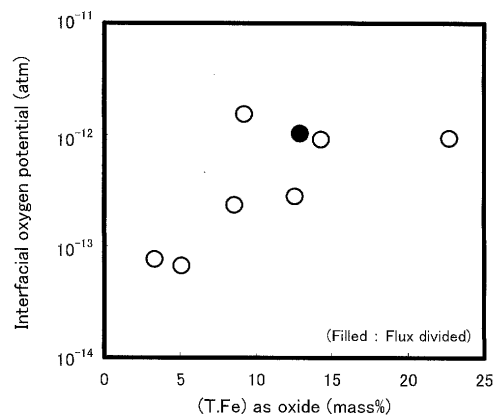


Fig. 12. Relationship between (T.Fe) content in bulk slag and oxygen potential.

よる還元速度が増大するためであると考えられており、本実験においても低塩基度側であるほど溶銑の脱炭が抑制傾向にあることが確認されている。

さらに、界面平衡想定時の(%T.Fe)と界面酸素ポテンシャルの関係をFig.12に示す。バルクスラグ組成の高(T.Fe)化により界面酸素ポテンシャルの向上が認められる。このことはスラグ/メタル界面の酸素ポテンシャルにより支配される界面でのりんの酸化反応(脱りん反応)がバルクスラグからの酸素移動の影響を受けることを示しているものと考えられる。

Fig.13に今回の実験結果を等りん分配線図上に示す。図中の各りん分配線は(3)式より計算された結果を示している。スラグ組成の低塩基度化によりスラグのフォスフェイトキャパシティーは低下するものの、界面酸素ポテンシャルが向上するため、低塩基度条件においても脱りん能の確保が可能である。ただし、FeO成分の上昇がスラグのフォスフェイトキャパシティーを低下させる<sup>10)</sup>ことや、塩基性成分の希釈によってりん分配はむしろ低下する<sup>6)</sup>ことが知られており、今回の実験でも界面酸素ポテンシャルの向上に反比例してフォスフェイトキャパシティーが低下するため、スラグ組成を低塩基度化し界面酸素ポテンシャルを向

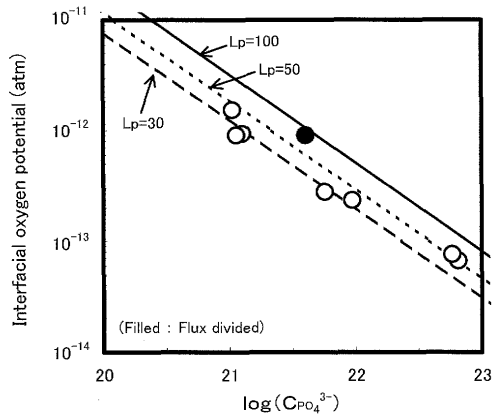


Fig. 13. Relationship between phosphate capacity ( $\log C_{\text{PO}_4^{3-}}$ ) and interfacial oxygen potential.

上させるだけではりん分配比の向上は達成されていない。

これに対して、フラックスを分割添加することによりフォスフェイトキャパシティーを大幅に低下させずに界面酸素ポテンシャルの上昇とりん分配の向上を同時に満たす結果が得られている。その理由としては、(1)脱りんの初期段階（高[P]領域）ではフラックスを事前に一括添加した場合と比べてCaO、SiO<sub>2</sub>成分が低く、相対的に高(T.Fe)組成となっておりスラグ内での酸素（FeO成分）移動がより促進されること、(2)スラグ量自体が少なく底吹き攪拌によるスラグ内の物質移動が促進されること、(3)高(T.Fe)組成であることからスラグが低融点組成となっていること、などが考えられる。

#### 4・2 鉱物相組成に及ぼす初期スラグ条件の影響

到達[P]が低位化した実験後のスラグにおいてりんが濃化したC<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P相が存在するという本実験結果は、初期[%Si]条件を変更した脱りん実験において脱りん効率が向上した場合にはスラグ鉱物相にC<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P相が検出されたという佐々木<sup>11)</sup>らの結果と定性的に一致する。ここでは、さらにスラグのSEM-EDS分析により得られた各相の組成の検討を行った。

Fig. 14に観察された各相のEDS定量分析結果について、(%FeO)と(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の関係((a))および(%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>)と(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の関係((b))をそれぞれ示す。なお、(%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>)と(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)濃度の関係においては、(%FeO)≧50%のFeO主体相等は除外してプロットした。また、今回の実験では酸素源としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用したため、実験後スラグの分析にて酸化鉄成分の大部分はFeOまで還元されていたため、Fe系酸化物としては全てFeOに換算した。観察された鉱物相はPattern-BにおいてCaO-FeO系固相も一部に見られたが、大別して①C<sub>2</sub>S系固相(C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>Pを含む)、②CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO三元系液相、③FeO主体相の3領域に分類される。これらの相は、低(%FeO)化かつ高(%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>)化により高(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)化の傾向が認められ、Pattern-A、Bとも一部の固相を除いて各相の定量分析値は

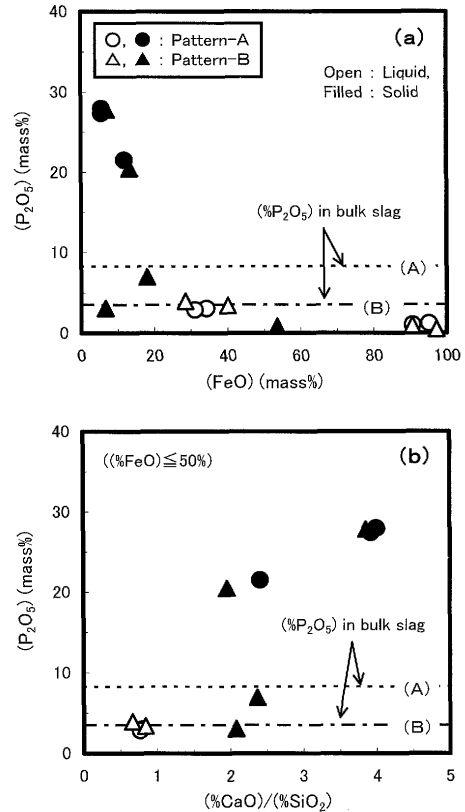


Fig. 14. Relationship between (%FeO) and (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (a), and (%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>) and (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (b) in each phase.

ほぼ同じ値となっている。したがって、両Patternでの脱りん挙動の差異は、C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P相の晶出量と固相中へのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の取り込み量に起因するものと推定される。

Pattern-Aにおいて液相と見積られる相(CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO相、FeO主体相)中の(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)はいずれもバルクスラグの(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)値よりも低い値となっている。これはC<sub>2</sub>S相が晶出する際に液相スラグ中のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>がC<sub>2</sub>S固相中に固溶し、液相中濃度が低減するという現象を裏付けているものと考えられる。脱りんの初期段階（高[P]領域）において(%T.Fe)を高めることでバルクスラグの低融点化と液相脱りんの促進が可能となることは本研究の実験Iの結果からも示されているが、Fig. 5に見られたようにPattern-Aでは実験の進行とともに(%T.Fe)が低下する挙動を示しており、CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO系状態図<sup>12)</sup>から想定されるとおり(FeO)濃度の低下によってC<sub>2</sub>S相の晶出量が増加していると考えられる。

伊藤<sup>13)</sup>らは溶融スラグとC<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P固溶体との間の平衡りん分配を測定し、液相中(%T.Fe)の上昇に伴って分配比が向上することを報告している。本実験では冷却中のFeO相晶出により液相スラグ中の(%T.Fe)値の測定はできなかったが、末期スラグ組成のSOLGASMIX<sup>8,9)</sup>による計算結果では液相中(FeO)濃度としては50%程度と推定され、固/液間のりん分配として10以上の濃化が可能な組成であると

考えられる。以上の考察より、実験の中期から末期にかけてバルクスラグの(FeO)濃度が低下することによりC<sub>2</sub>Sの晶出が促進されることで、りんが濃化したC<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P相の晶出量が増加し全体の脱りんも促進されたと考えられる。これに対して、Pattern-Bでは、(%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>)=2程度の組成の固相が存在してもこれらの固相中へのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の濃化が不十分な領域が存在している。これは、本水準の初期塩基度が高いため脱りんの進行が不十分なうちにC<sub>2</sub>S相が晶出してしまい、C<sub>2</sub>S相中へのりんの移動が不十分なこと、さらには末期の(%T.Fe)がPattern-Aに比べて高位となっていること(Fig. 5)からC<sub>2</sub>Sの晶出量が少なく、全体としての脱りんが停滞しているものと推定される。

## 5. 結言

溶銑脱りん反応に影響を及ぼす因子としてのスラグ/メタル間の界面酸素ポテンシャルの評価、さらには脱りん挙動とスラグ鉱物相形成に及ぼす初期スラグ条件の影響についての検討を目的に、小型規模炉による溶銑脱りん実験を行った。その結果、以下の点が明らかになった。

(1) 脱りんから復りんへ転じる時点での界面平衡想定時から推定される界面酸素ポテンシャルは、スラグバルク側の酸素ポテンシャルとメタルバルク側の酸素ポテンシャルの中間に位置し、低塩基度であるほど高位化傾向となりスラグ側に接近する。

(2) 界面酸素ポテンシャルはスラグの(T.Fe)濃度を高位に保つことによって向上し、バルクスラグ中からの酸素移動の影響を受けているものと推定される。

(3) スラグ組成の低塩基度化によりフォスフェイトキャパシティーは低下するが、初期のフラックス添加量を制御し脱りん処理中の(T.Fe)濃度を高位に維持することにより、界面酸素ポテンシャルの高位化と高りん分配の両立

が可能となる。

(4) 酸素源としての酸化鉄の供給方法を制御し、脱りん初期のスラグ条件を変更した実験を行い、初期のスラグ組成を高(%T.Fe)化することで、初期の高速脱りん及び到達[P]の低位化が可能なることが明らかとなった。

(5) 酸化鉄を事前に一括添加することで脱りん初期のスラグ組成を高(FeO)組成の低融点域に位置させ、その後C<sub>2</sub>Sを晶出させることでC<sub>2</sub>S相中にりんを濃化させることができる。これに対して酸化鉄を分割添加した場合では脱りんの進行が不十分なうちにC<sub>2</sub>S相が晶出し、早期の高融点のC<sub>2</sub>S生成によりその後のC<sub>2</sub>S相中へのりんの移動が阻害されてしまうと考えられる。

## 文 献

- 1) S.Kitamura, Y.Mizukami, T.Kaneko, T.Yamamoto, S.Sakomura, E.Aida and S.Onoyama: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1801.
- 2) K.Miyamoto, N.Sasaki, M.Matsuo and N.Sano: *CAMP-ISIJ*, **19** (2004), 642.
- 3) K.Naito, M.Wako, K.Miyamoto, Y.Ogawa, M.Matsuo, T.Inomoto and N.Sano: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 632.
- 4) 米澤公敏:「製鋼スラグ極少化に向けての開発動向と課題(製鋼スラグ極少化研究会最終報告書)」, 日本鉄鋼協会製鋼部会製鋼スラグ極少化研究会編, 日本鉄鋼協会, (1999), 50.
- 5) S.Takeuchi, M.Ozawa, T.Noizaki, T.Emi and F.Sudo: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1771.
- 6) W.Pan, M.Ohtani, M.Hirasawa, M.Sano and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1488.
- 7) H.Suito and R.Inoue: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 183.
- 8) J.Lehmann, H.Gaye, W.Yamada and T.Matsumiya: Proc. 6th Int. Iron and steel Cong., Vol. 1, Tokyo, (1990), 256.
- 9) W.Yamada and T.Matsumiya: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **342** (1991), 38.
- 10) K.Ito and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1747.
- 11) N.Sasaki, K.Naito, Y.Demoto and S.Kitamura: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 300.
- 12) E.F.Osborn and A.Muan: *SLAG ATLAS*, 2nd. ed. by VDEh, Dusseldorf, (1995), 126.
- 13) K.Ito, M.Yanagisawa and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 342.