

マルチフェーズスラグによる溶銑脱磷モデルを用いた脱磷反応解析

北村 信也*・宮本 健一郎*²・柴田 浩幸*・丸岡 伸洋*・松尾 充高*³

Analysis of Dephosphorization Reaction Using a Simulation Model of Hot Metal Dephosphorization by Multiphase Slag
Shin-ya KITAMURA, Ken-ichiro MIYAMOTO, Hiroyuki SHIBATA, Nobuhiro MARUOKA and Michitaka MATSUI

Synopsis : In most cases, the slag used in hot metal dephosphorization is saturated with dicalcium silicate, and the partition ratio of phosphorus between dicalcium silicate and liquid slag is high. These results indicate the important role of solid dicalcium silicate in dephosphorization. In order to understand reaction kinetics and obtain an optimum treatment method, it is very important to know the influence of the solid phases in the slag. In this study, a new reaction model for hot metal dephosphorization is applied to the experimental results; this model considers the effects of dicalcium silicate and the dissolution rate of lime. By the calculation results, the influence of various factors on the reaction efficiency is discussed.

The calculated results are in almost good agreement with the experimental results obtained by various slag compositions and by various methods of flux and oxide additions to hot metal. By the calculation, in order to perform the dephosphorization reaction efficiently, we clarify the existence of the optimum basicity that considers the precipitation behavior of the solid phase in slag. Also, the optimum condition between the stirring energy and the supplying rate of flux and oxide was found.

Key words : hot metal treatment; slag; dephosphorization; reaction kinetics.

1. 緒言

溶銑脱磷スラグはCaO-SiO₂-FeO-P₂O₅系が基本であり、多くの製鉄所では2CaO·SiO₂ (C₂Sと略す) 飽和域で操業が行われている。このC₂Sと3CaO·P₂O₅ (C₃Pと略す) は広い組成範囲で固溶体を形成することが知られているが、これはスラグを構成する主要な固相と脱磷生成物とが固溶できる事を示している。また、伊藤ら¹⁾は、溶融スラグとC₂S-C₃P固溶体との間の平衡磷酸分配を測定しているが、液相組成に依存するものの高い分配比で磷酸が固溶体に濃縮されるという結果が得られている。これは、脱磷反応で溶鉄相からスラグ液相へ移動した磷酸は、液相に留まるよりも、固溶体を形成して固相に入る方が安定である事を示している。井上ら²⁾は、様々な方法で液相スラグから固溶体への磷酸の移動挙動について測定し、その移動速度が非常に速い事を示している。

脱磷反応を、メタル相の物質移動とスラグ液相の物質移動との混合律速とすると、脱磷速度は(1)式で表される。ここで、[%P]、(%P)_Lはメタル相、スラグ液相の磷濃度(質量%)、*t*は時間(s)、*A*は反応界面積(m²)、*V*は溶鉄体積(m³)、*k*は総括物質移動係数(m/s)、*κ*は磷のスラグ液相と

メタル相の間の平衡分配比である。

$$-d[\%P]/dt=(Ak/V)\times\{[\%P]-(\%P)_L/\kappa\} \dots\dots\dots (1)$$

これより、脱磷を液相スラグだけで進行させると、溶銑から磷がスラグ液相に移動するにつれてスラグ液相の磷濃度が増加し、次第に(1)式右辺の駆動力項が小さくなる事がわかる。これは脱磷の進行に伴い、次第に脱磷速度が低下する事を意味している。しかし、スラグにC₂S相が存在すると、スラグ液相から磷酸がC₂S相へ吸収され固溶体相を形成するため、スラグ液相の磷濃度は増加しない。その結果、(1)式右辺の駆動力項は維持され、脱磷速度の低下を抑制できる事になる。

佐々木ら³⁾は溶銑脱磷試験において、一般には脱磷時の脱珪量であるΔ[%Si]が大きいかほどスラグ塩基度が低下するため脱磷生石灰効率は低下するのに対して、スラグがC₂S飽和組成に入ると脱磷生石灰効率が急激に向上するという現象を見出した。これは、前記のようにC₂Sが晶出することで液相スラグ中の磷酸が固相に固溶し、液相中濃度が低減したためと解釈される。しかし、脱磷剤としてC₂Sを添加しても脱磷の進行は促進されないという結果もある⁴⁾。これより、脱磷反応の進行に応じたスラグ形成過程、

平成20年6月3日受付 平成20年7月31日受理 (Received on June 3, 2008; Accepted on July 31, 2008)

* 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-8577)

*² 新日本製鐵 (株) 室蘭技術研究部 (Muroran R&D Laboratories, Nippon Steel Corporation)

*³ 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 Corporation)

つまり、どのような組成変化経路でスラグ組成をC₂S飽和組成に入れるかという事が重要であると考えられる。

一方、溶銑脱磷は高い酸素ポテンシャルのスラグと低い酸素ポテンシャルの溶銑との間で起こる反応のため非平衡であり、速度論に基づく解析が行なわれている。その代表的なモデルが競合反応モデルである⁵⁾。しかし、このモデルではスラグは均一液相として取り扱われているため、上記のような固液共存スラグへの適用には限界があった。さらに、添加したフラックスが瞬時に均一溶解するという仮定がなされているが、現実には生石灰の滓化速度が反応効率に大きな影響を与えていると考えられる。

そこで、本研究では、競合反応モデルを基本にして構築した、固相晶出と固体酸化物の溶解を考慮した溶銑脱磷反応モデルと実験結果とを対比し、最適な脱磷条件について検討した。

2. 脱磷反応モデル^{6,7)}

2.1 固液共存スラグの取り扱い

本モデルは、スラグ固相/スラグ液相/メタル相の3相を考慮し、スラグ液相とメタル相間の反応に加えて、スラグ組成変化に伴う固相の晶出・消滅と、添加した酸化物の溶解をも考慮したものである。詳細は既に報告している^{6,7)}、ここでは概要のみを説明する。

スラグは、反応速度を計算する場合にはCaO-SiO₂-FeO-MnO-P₂O₅系としたが、各組成での平衡相を計算する場合にはCaO-SiO₂-FeO系に単純化し、1673Kにおける各固相飽和領域を示す境界線を数式化した⁶⁾。固液共存領域では「天秤の法則」により相分率を計算した。磷酸はC₂S飽和固液共存域では、伊藤ら¹⁾の結果に基づき液相中のFeO濃度の関数として固液間で分配されるとし、C₂S以外の固相が晶出する場合には、磷酸はすべて液相に排出されるとした。尚、P₂O₅はC₂SにC₃Pとして固溶することが知られているが、この場合、1 molのP₂O₅が固溶体に入ると1.5 molのSiO₂が液相に排出される事になる。本モデルでは各固相飽和領域をCaO-SiO₂-FeO系で考えているため、P₂O₅がC₃Pとして固溶し液相のSiO₂が増えると、固溶体がC₂S不飽和の液相と共存するという矛盾を生じる。そのため、ここではP₂O₅が固溶しても固溶体がC₂S飽和液相と共存できるように、P₂O₅として入ると仮定した。

脱磷反応によりメタル相からスラグ液相に磷が移行した後、スラグの組成変化によりC₂Sが新たに晶出した場合には、新たに晶出したC₂Sとスラグ液相との間で磷酸が平衡分配され、次ステップへ進む時にはC₂S相中の磷酸濃度は均一化されるとした。一方、C₂Sが消失した場合には既晶出C₂S中の平均磷酸濃度により消失量相当の磷酸がスラグ液相に移行するとした。尚、既晶出C₂Sへ液相から磷酸が拡散で入る事は考慮せず、上記のような組成変化に伴う晶

出時の分配のみを考慮した。

2.2 スラグ液相/メタル間反応

スラグ液相/メタル間については競合反応モデルを用いて記述した。このモデルでは、界面平衡を仮定して二重境界膜説で反応を記述している。例えばM元素の酸化反応を(2)式で表した場合、その反応速度は(3)式となり、また界面平衡は(4)式となる。

$$[M]+n[O]=(MO_n) \dots\dots\dots (2)$$

$$J_M=(k_m \cdot \rho_m / (100M_M))\{[\%M]^b - [\%M]^*\} \\ = (k_s \cdot \rho_s / (100M_{MO_n}))\{(\%MO_n)_L^* - (\%MO_n)_L^b\} \dots\dots\dots (3)$$

$$E_M=(\%MO_n)_L^* / \{[\%M]^* \cdot a_0^{*n}\} \\ = 100 \cdot C \cdot N_{MO_n} \cdot f_M \cdot K_M / (\rho_s \cdot \gamma_{MO_n}) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、J_MはM元素のモル流束(mol/(m²·s))、k_m、k_sはメタル側、スラグ側の物質移動係数(m/s)、ρ_m、ρ_sはメタル、スラグの密度(kg/m³)、M_M、M_{MO_n}はMの原子量、MO_nの分子量、a₀は酸素活量、Cは液相スラグ中の全モル数、fはMの活量係数、K_Mは(4)式の平衡定数、γ_{MO_n}はMO_nの活量係数であり、上添えのbはバルク濃度、*は界面濃度を示す。また、下添えのLはスラグ液相を示すが、ここではスラグ側の濃度はスラグ全体平均濃度ではなく液相中濃度を用いている。

反応の進行に伴い液相組成は大きく変化するためE_Mは一定ではない。Mn、FeについてはMnO、FeOの活量係数をスラグ組成と温度の関数で整理した水渡、井上らの実験式を用いた^{8,9)}。尚、これらは限られた条件で得られた実験式であり、すべての組成域には適用できないため、活量係数の計算値が1以上になった場合は1.0、0.1以下になった場合は0.1として発散を防いだ。さらに、FeOの活量は塩基度が1近傍で最も大きくなる挙動を表すため、塩基度が1以下の場合には組成依存性を反転させた式を用いた⁷⁾。一方、脱磷反応については水渡、井上らによるHealy型の脱磷平衡式¹⁰⁾を用いたが、3節で示すスラグ塩基度を変化させた実験結果との対比から、新たに磷酸の活量係数に対する成分の影響¹⁰⁾を考慮し(5)式のように書き換えて用いた。

$$\log(\%P)_L / \{[\%P](T.Fe)_L^{2.5}\} \\ = 11570/T - 10.52 + 0.0720 \times 0.8(\%CaO)_L \\ + 8/23(\%FeO)_L - 26/23(\%P_2O_5)_L \dots\dots\dots (5)$$

メタル側物質移動係数(k_m)は(6)式のように攪拌用アルゴンガス流量(q_{Ar}; Nm³/s)の1/2乗に比例させた。ここで、上添えの0は後記のTable 2に示す基準条件を示す。

$$k_m = k_m^0 (q_{Ar} / q_{Ar}^0)^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

また、スラグ側物質移動係数(k_s)には、3節で示す実験結果との対比から、酸化鉄添加終了後の復磷速度が大きく

ならないように、反応によって生成するCOガス流量(q_{CO} ; Nm³/s)やスラグ量(W_s ; kg)の影響も考慮した(7)式で表した。

$$k_s = k_s^0 \times ((q_{Ar} + 3 \times q_{CO}) / q_{Ar}) \times (W_s^0 / W_s) \dots \dots \dots (7)$$

また、スラグ相における固相率の影響はスラグ側物質移動係数(k_s)に反映させた。これは、スラグ液相における境界層内拡散速度自体は固相率の影響は受けないが、スラグ全体の流動性が変化するため境界層厚みが増加するという考え方に基づく。しかし、これを定量的に扱う式は無いため、ここでは(8)式を仮定し、 n は3節で示す実験結果との対比から決定した。ここで、 f_{solid} はスラグ中固相率である。

$$\log(k_s/k_s^0) = -f_{solid}^n \dots \dots \dots (8)$$

反応界面積(A)はメタル相とスラグ液相の接触界面であるから、スラグ相における液相率の2/3乗に比例して変化させた⁶⁾。

競合反応モデルにおいて脱炭反応は(9)式のように、メタル側の物質移動とCOガス発生速度で記述される。ここで、 P_{CO}^* は界面でのCO分圧であり G_{CO} はCOガス発生速度定数(mol/(m²·s))である。

$$J_C = (k_m \cdot \rho_m / (100 M_C)) \{ [\%C]^b - [\%C]^* \} = G_{CO} (P_{CO}^* - 1) \dots \dots (9)$$

通常 G_{CO} は実験値に対する合わせこみで求める定数として取り扱うが、酸化鉄のCOガス還元では還元速度は塩基度の低下で遅くなる事が知られている。そこで、長坂ら¹¹⁾が測定した、COガスによるスラグ中(FeO)の還元速度を参考として、塩基度が変化した場合の相対的な還元速度差を表す式を導出した^{6,7)}、さらに、3節で示す実験結果との対比から、反応によって生成するCOガス流量の影響やスラグ量も考慮した(10)式で表した。

$$G_{CO} = G_{CO}^0 \times ((q_{Ar} + 3 \times q_{CO}) / q_{Ar}) \times (W_s^0 / W_s)^{-1} \dots \dots \dots (10)$$

2.3 固体酸化物の溶解

試薬用生石灰粉末の焼成体をスラグ中で回転運動させ溶解速度を測定した松島ら¹²⁾の実験式より、溶解がスラグ中の物質移動律速で進むとした場合の物質移動係数(k' : m/s)として(11)式が得られ、生石灰の滓化溶解による重量減少速度は(12)式で表される。

$$k' = 0.35 \times \rho_s^{0.36} \times \eta^{-0.36} \times D^{0.67} \times d^{-0.31} \times U^{0.67} \dots \dots \dots (11)$$

ここで、 η は粘度(Pa·s)、 D はスラグ中CaOの拡散係数(m²/s)、 d は代表長さ(m)、 U は相対速度(m/s)である。

$$-dW_{CaO}/dt = n_{CaO} \times A_{CaO} \times \{ (k' \cdot \rho) / (100 \cdot \rho_s) \} \times \Delta(\%CaO) \times \rho' \times \xi \dots \dots \dots (12)$$

ここで、 W_{CaO} は生石灰重量(kg)、 n_{CaO} は生石灰重量から

球を仮定して計算した生石灰粒子数、 A_{CaO} は球を仮定して計算した個々の生石灰粒の表面積(m²)、 ρ' は生石灰密度(kg/m³)、 $\Delta(\%CaO)$ は溶融スラグ中の(CaO)濃度と飽和濃度との差である。また、生石灰には多孔質であるため表面積の補正係数として新たに ξ を乗じた。本モデルでは、これらの式で生石灰の溶融スラグへの溶解速度を計算したが、粘度は固相率の3/4乗に比例させた⁶⁾。

ところで、飽和濃度は生石灰表面にC₂Sが生成する事からC₂S飽和濃度とすべきであるが、実操業ではC₂S飽和領域までスラグ塩基度が変化する事が知られている。この理由は明らかではないが、生石灰表面に生成したC₂Sが物理的に剥離するためと考えられる。生石灰溶解の駆動力をC₂S飽和濃度との差で考えるとスラグはC₂S飽和領域内には絶対に入れない事になるため、駆動力はCaO飽和濃度との差で考え、C₂S飽和領域では物理的に剥離したC₂Sが増えるため k' が1/10に低下すると置いた。(11)式を計算する際には固体酸化物とスラグ液相との相対速度が重要になるが、この値を決定する事は困難である。ここでは、スクラップ溶解において溶鉄と固体スクラップとの相対速度とされている0.5 m/sという値を用いた¹³⁾。尚、フラックスを一括して添加しない場合、実際には添加されてからの時期により種々のサイズのフラックスが存在する事になるが、計算負荷を軽くするため、各添加時期のフラックスを体積平均して同一サイズとした。

3. 実験結果と計算結果の比較

3.1 実験方法

実験は高周波溶解炉を用いて行った。約70kgの溶鉄を溶解し、炉底に設けた多孔質耐火物からアルゴンガスを20NL/minの流量で吹込み、浴を攪拌した。脱磷剤は生石灰粉末と試薬のFeO、SiO₂を用い、それらを所定の組成比に混合したものを紙に包み、炉上方より添加した。以後、生石灰とSiO₂をフラックス、FeOを酸化剤と称する事にする。メタル試料は汲み上げ式サンプラーで採取し断面を研磨し炭素以外は蛍光X線分光分析に供し、炭素は燃焼法で分析した。スラグ試料は鉄棒で掬い上げ、粉碎後、ガラスビードを作成し蛍光X線分析に供するとともに、分離できない微細な粒鉄濃度は溶解分析法で測定した。スラグ中のFeOは蛍光X線分析で測定されたT.Feから溶解分析で測定されたFe濃度を差し引き、それをFeOに換算した。実験中、約4分間隔で消耗型熱電対により溶鉄温度を測定し、高周波出力を制御し1673±20Kに制御した。

Run-1は、Siを含まない溶鉄に生石灰、SiO₂の混合フラックスと酸化剤であるFeOを1分間隔で40回添加し、その後、20分間はフラックスも酸化剤も添加せず攪拌のみを施した。実験中の塩基度(CaO/SiO₂)は約1.35であった。Run-2は、Siを含まない溶鉄に対して、まず生石灰とSiO₂

Table 1. Experimental conditions.

| Run | Hot metal composition before experiment, mass% | | | Unit consumption of flux and FeO, kg/t | | | Diameter of lime, mm | Method of Addition** | | | |
|-----|--|------|-------|--|------------------|-------|----------------------|----------------------|-------|-------------------|-------|
| | C | Si | P | Lime | SiO ₂ | FeO | | Desiliconization | | Dephosphorization | |
| | | | | | | | | Flux | FeO | Flux | FeO |
| 1 | 4.38 | 0.01 | 0.116 | 12.71 | 7.57 | 50.71 | <0.75 | — | — | C(40) | C(40) |
| 2 | 4.38 | 0.01 | 0.112 | 7.57 | 12.71 | 50.71 | <0.75 | — | — | B | C(40) |
| 3 | 4.36 | 0.32 | 0.117 | 12.71 | 0 | 69.43 | <0.75 | — | C(14) | B | C(40) |
| 4 | 4.46 | 0.37 | 0.128 | 12.71 | 0 | 69.43 | 1-3 | — | C(7) | C(20) | C(20) |
| 5 | 4.45 | 0.37 | 0.107 | 12.71 | 0 | 69.43 | 16.1* | — | C(7) | C(20) | C(20) |

* ; avrage diameter

** ; B means that all flux is added before FeO addition. C(n) means that flux or FeO is added continuously for n times at intervals of 1 min.

の混合フラックスを全量添加し、その後、酸化剤であるFeOのみを1分間隔で40回添加した。実験中の塩基度は約0.7であった。Run-3はSiを0.32%含む溶銑に、初期はFeOのみを1分間隔で7回添加し脱珪を施し、それ以降は生石灰とFeOを1分間隔で40回添加した。実験後の塩基度は約2.6であった。

一方、Run-4, 5は生石灰粒径の影響を調べたもので、Run-3と同様の実験であるが、滓化の影響を明確にするために1回当たりの添加量を増やし実験時間を短くした。具体的には、Siを0.37%含む溶銑に、初期はFeOのみを1分間隔で7回添加し脱珪を施し、それ以降は生石灰とFeOを1分間隔で20回添加した。Run-4では直径が1から3mmに粒度をそろえた生石灰粉を、Run-5では平均直径が16mmの塊状生石灰を用いた。

実験条件をTable 1に整理して示す。

3・2 実験結果と計算結果の比較

計算で用いた各パラメータの基準条件をTable 2に示す。これらの値は主に同じ規模の実験装置ですでに得られている値¹⁴⁾を参考に決定した。

Run-1から3の実験結果と計算結果をFig. 1~3に示すが、Run-1,2に対しては、[P]、(FeO)、塩基度の変化と計算結果とは良い一致が認められた。尚、物質収支で計算されるスラグの塩基度と、分析結果とは一致しないため、計算においてはスラグ塩基度が分析値に近くなるようにフラックスの生石灰とSiO₂の配合組成を合わせた。一方、Run-3に対しては、[P]、(FeO)の変化と計算結果とは良い一致が認められたが、塩基度の変化は計算結果の方が低く出た。Run-3では、物質収支で計算されるスラグの塩基度と分析結果との乖離が特に大きく、計算で塩基度を合わせ込む事はできなかった。これらの結果より、完全ではないものの、本モデルは添加方法やスラグ組成が大きく変化した実験条件であっても適用が可能である事が示されたものと思われる。

また、上記の計算では反応によって生成するCOガス流量の影響やスラグ量を(7)、(10)式で考慮した。

Fig. 4には、Run-1で、(7)、(10)式を考慮しない場合(Case 1)、(7)、(10)式の右辺第一項のみを考慮した場合

Table 2. Parameters for the calculation.

| | | | |
|------------------------------|---|-------------------------|------------------------|
| W | Volume of bath | m ³ | 0.01 |
| A ⁰ | Geometrical Surface area of bath | m ² | 0.05 |
| q _{Ar} ⁰ | Ar gas flow rate for stirring | Nm ³ /s | 3.3 × 10 ⁻⁴ |
| k _m ⁰ | Mass transfer coefficient in metal | m/s | 5.6 × 10 ⁻⁴ |
| k _s ⁰ | Mass transfer coefficient in slag | m/s | 3.3 × 10 ⁻⁵ |
| G _{CO} ⁰ | Rate constant of CO gas generation | mol/(m ² ·s) | 4.0 × 10 ⁻³ |
| D | Diffusion coefficient in slag | m ² /s | 1 × 10 ⁻⁹ |
| U | Relative velocity between slag and flux | m/s | 0.5 |
| η ⁰ | Viscosity of slag | Pa/s | 0.17 |

(Case 2)も示すが、Fig. 1で示した計算結果(Case 3)と比較すると、フラックスと酸化剤の添加を終了した後の復燐挙動を良く表すには、酸化剤添加終了に伴うCOガス発生量の減少を考慮する必要がある事がわかる。さらに、Case 2とCase 3を比較すると、初期の脱燐速度を表現するには、スラグ量が少ない場合には同一ガス流量でも攪拌が大きい事を考慮する必要がある事がわかる。一方、Fig. 5は(8)式のnの影響を示したのだが、Fig. 1で示したnを5とした場合(Case 3)に対して、nを1とした場合(Case 3')では後半での脱燐挙動に差が出ている。nが大きいと、ある程度の固相率までスラグ側物質移動係数は大きく変化しないのに対して、nが小さいと固相率により影響を大きく受けるためこのような差が現れたものである。ここでは実験値との比較からnを5とした。

Fig. 6, 7には、Run-4, 5の実験結果と計算結果を示す。計算においては(12)式のξを変化させた。ξが1の場合には、粒径の小さい生石灰を用いたRun-4であっても後半の塩基度は計算値と実験値との差が大きくなった。塊状の生石灰を用いたRun-5で見るとξが10または50にする事で実験値に近い塩基度の変化となったが、脱燐の挙動は、むしろξが1の方が実験値に近く、脱燐挙動と生石灰の溶解挙動との関係については、充分には実験値と計算値を一致させられなかった。

4. 脱燐反応に対する諸因子の影響

上記の結果によりパラメータを決定したモデルを用い

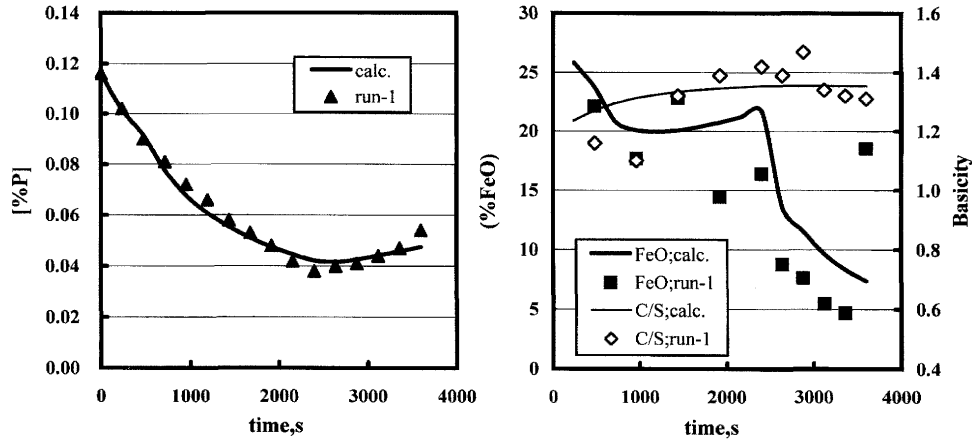


Fig. 1. Comparison of the calculation result with the experimental result for run-1.

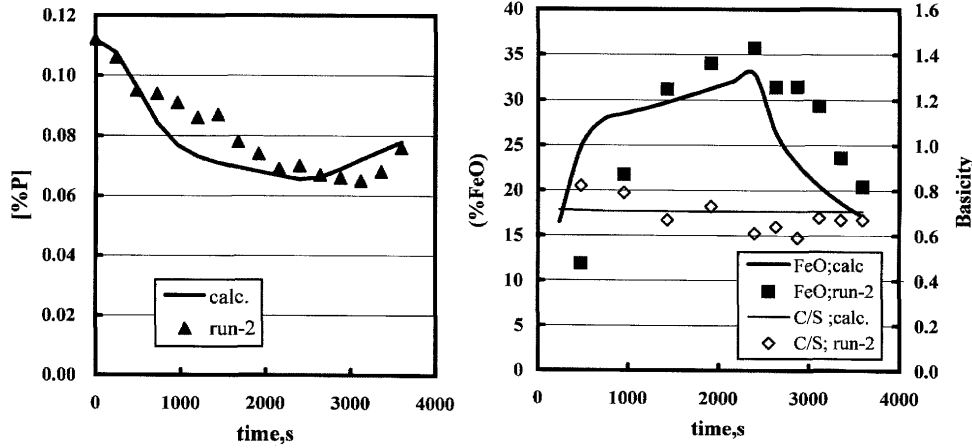


Fig. 2. Comparison of the calculation result with the experimental result for run-2.

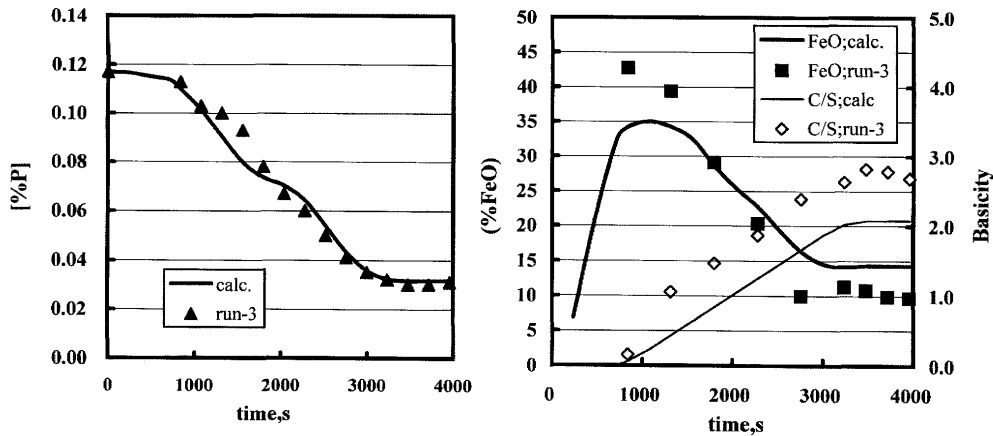


Fig. 3. Comparison of the calculation result with the experimental result for run-3.

て、脱磷反応に対する各種要因の影響を計算した。計算条件を Table 3 に示すが、溶銑[Si]はゼロとし、CaO-SiO₂の混合フラックスと酸化剤であるFeOを1分間隔で添加する事を想定した。また、生石灰の溶解挙動は考慮しなかった。Case (a)ではフラックス及び酸化剤添加速度を一定としCaO/SiO₂を変化させたもので、Case(b)ではCaO/SiO₂は一

定でフラックス及び酸化剤添加速度を変化させた。Case (c)では攪拌条件は(a)と同一で酸化剤であるFeO添加速度のみを2倍とし、Case (d)ではFeO添加速度は(a)と同一で攪拌用ガス流量を2倍とした。

Fig. 8 に Case (a) で得られた、脱磷速度(De-P)と復磷速度(Re-P)に対する塩基度の影響を示すが、塩基度が1.2以上

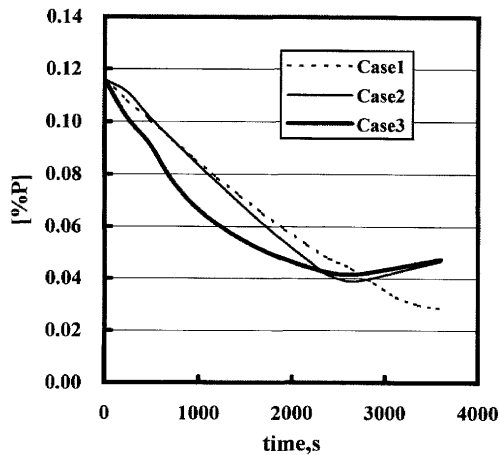


Fig. 4. Influence of the stirring by CO gas and slag volume on the calculation result for run-1.

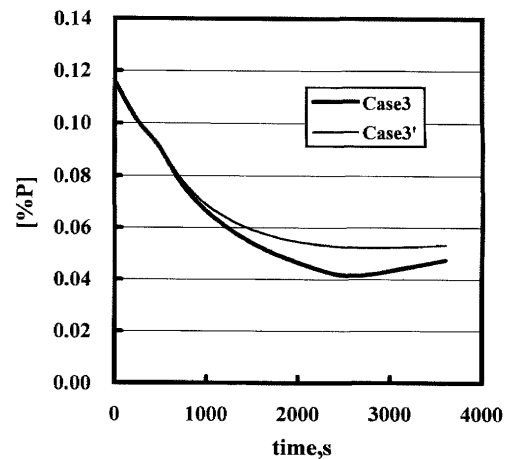


Fig. 5. Influence of the mass transfer coefficient of slag and solid fraction on the calculation result for run-1.

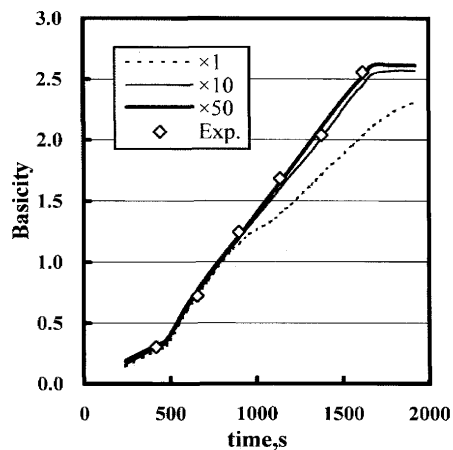
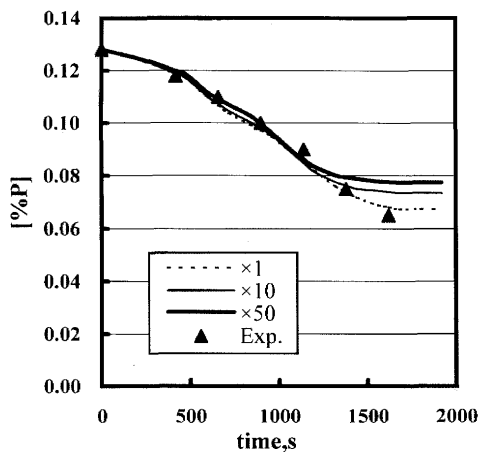


Fig. 6. Influence of the surface area of lime on the calculation result for run-4.

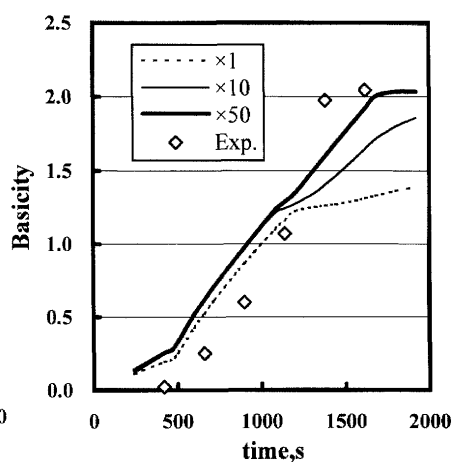
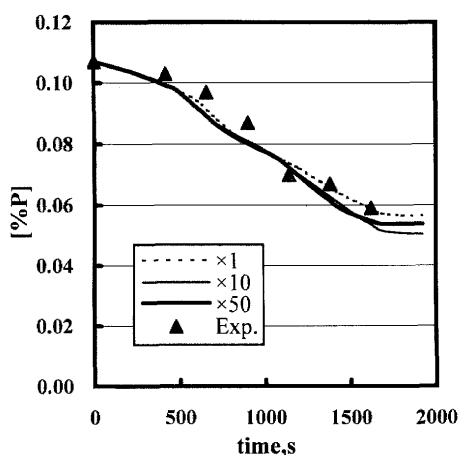


Fig. 7. Influence of the surface area of lime on the calculation result for run-5.

になり C_2S が晶出し始めると急激に脱磷速度が増加している。この結果は佐々木らの実験結果³⁾とも対応している。しかし、塩基度を高くしすぎると固相率が大きくなり逆に脱磷速度は低下している。また、フラックス添加後の復磷速度に対しても最も復磷が生じにくい塩基度があり、それ

は脱磷に対する最適値よりもやや高塩基度である。これは、固相率が高い事で反応速度全体が低下するためである。Fig. 9は、平均固相率(f_s)の変化とともに、脱磷から復磷に転じる時点での界面酸素活量(a_{or})を示すが、宮本らによる実験結果¹⁵⁾と同様に、塩基度の上昇に伴い界面酸素活量

Table 3. Calculation conditions.

| Case | Unit consumption of flux and FeO, kg/t | | CaO/SiO ₂ of flux | Stirring Condition | | Rate of addition, kg/min/t | | Method of Addition** | |
|------|--|--------|------------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------|----------------------|----------|
| | Flux | FeO | | Ar flow rate, Nl/min/t | k _m ⁰ , m/s | Flux | FeO | Flux | FeO |
| | | | | | | | | | |
| a | 20.28 | 50.71 | 0.8-2.1 | 25 | 0.0559 | 0.508 | 1.268 | C(40) | C(40) |
| b | 20.28 | 50.71 | 1.56 | 25 | 0.0559 | 2.028-0.338 | 5.071-0.845 | C(10-60) | C(10-60) |
| c | 20.28 | 101.43 | 1.56 | 25 | 0.0559 | 2.028-0.338 | 5.071-0.845 | C(10-60) | C(10-60) |
| d | 20.28 | 50.71 | 1.56 | 50 | 0.079 | 2.028-0.338 | 5.071-0.845 | C(10-60) | C(10-60) |

** ; C(n) means that flux or FeO is added continuously for n times at intervals of 1 min.

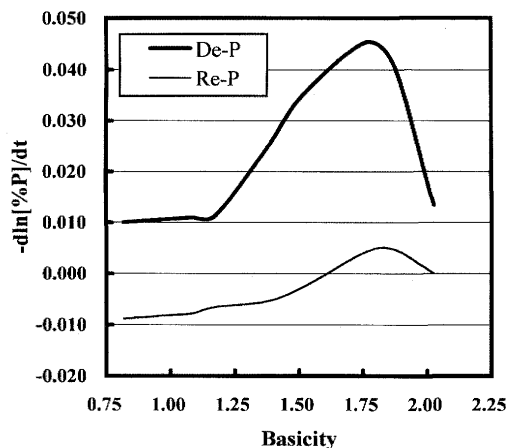


Fig. 8. Change in dephosphorization rate, and phosphorus recovery rate with slag basicity.

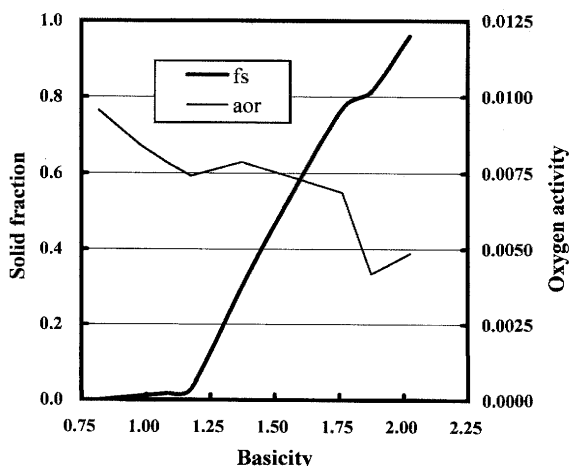


Fig. 9. Change in solid fraction of slag (fs), and oxygen activity at interface (aor) with slag basicity.

が低下する傾向が得られた。これは、塩基度によりFeOの活量、COガス発生速度定数が増えるためである。この結果より、溶銑脱磷を効率的に進めるには固相の析出を考慮した適正な塩基度に設定する必要がある事がわかる。しかし、最適条件は(FeO)の濃度や温度でも変化するため、操業条件を考慮した設定が必要である。

Fig.10はCase (b), (c), (d)で得られた、フラックス及び酸化剤添加終了時点までの脱磷率に対するフラックス添加速度の影響を示すが、脱磷率には最適値が存在する事がわかる。フラックス添加速度が小さい場合に脱磷率が低下す

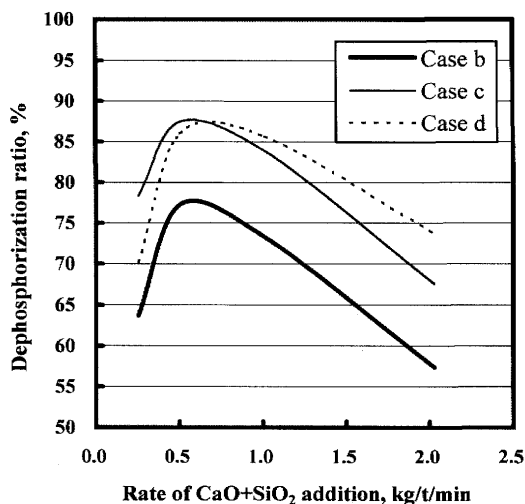


Fig. 10. Influence of flux addition rate, oxygen supplying rate and stirring energy on dephosphorization ratio.

るのは、同時に酸化剤添加速度も小さくなるため酸素ポテンシャルが低くなるためである。逆にフラックス添加速度が大きい場合にも脱磷率が低下するのは、酸素ポテンシャルは増加するものの、攪拌条件が変わらないため物質移動が追従できないためである。Case (b)と(c)を比較するとFeO添加速度を上げる事で全体的に脱磷率は向上するが、最適な脱磷率を示す添加速度が、やや低い側に移っている。これは、フラックス添加速度が小さい場合にも酸化剤添加速度が大きいため酸素ポテンシャルが低下しないためである。一方、Case (b)と(d)を比較すると、攪拌力を上げる事でフラックス添加速度が大きい場合には脱磷率は向上するが、フラックス添加速度が小さい場合には物質移動は促進されるが酸素ポテンシャルがさらに低くなるため効果が小さくなる事がわかる。以上のように、脱磷を効果的に進めるには、酸化剤やフラックスの添加速度と攪拌力との適正な組み合わせ条件が必要である。

5. 結言

脱磷反応をスラグ/メタルの2相でなく、スラグ固相/スラグ液相/メタルの3相間の物質移動として取り扱い、さらに、反応中のスラグ組成変化に伴う固相の晶出・消滅をも考慮した脱磷反応モデルを用い、実験結果との比較と

脱磷反応に及ぼす諸条件の影響について検討した。その結果、以下の結論を得た。

(1) 本モデルはフラックスや酸化剤添加方法やスラグ組成が大きく変化した実験条件であっても、ほぼ適用が可能であり、実験結果と計算結果は、ある程度一致した。

(2) モデル計算の結果では、溶銑脱磷を効率的に進めるには固相の析出を考慮した適正な塩基度に設定する必要がある事、及び、酸化剤やフラックスの添加速度と攪拌力との適正な組み合わせ条件が必要である事が示唆された。

しかし、本モデルで用いたパラメータの中には、定量的な化学的根拠がなく単に実験結果への合わせこみだけで決定した値も多く、より汎用性なものにするには、これらのパラメータを記述できる実験式又は理論式の導出が必要である。

文 献

- 1) K.Ito, M.Yanagisawa and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 342.
- 2) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 174.
- 3) N.Sasaki, K.Naito, Y.Demoto and S.Kitamura: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 300.
- 4) I.Hoshikawa, T.Mimura and S.Kimura, Proceedings of Asia Steel International Conference 2006, ISIJ, Kikyushu, 454.
- 5) S.Ohguchi, D.G.C.Robertson, B.Deo, P.Grieverson and J.H.E.Jeffes: *Ironmaking Steelmaking*, **11** (1984), 202.
- 6) S.Kitamura, H.Shibata and N.Maruoka: *Steel Res.*, **79** (2008), 586.
- 7) 北村信也：日本学術振興会製鋼第19委員会反応プロセス研究会提出資料，19委-12280，反応プロセス-V-5，平成19年6月7日。
- 8) H.Suito and R.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 186.
- 9) R.Inoue and H.Suito: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 831.
- 10) H.Suito and R.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 366.
- 11) T.Nagasaka and S.Banya: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1753.
- 12) M.Matsushima, S.Yadomaru, K.Mori and Y.Kawai: *Transactions ISIJ*, **17** (1977), 442.
- 13) K.Isobe, H.Maciede, K.Ozawa, K.Umezawa and C.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 2033.
- 14) S.Kitamura, T.Kitamura, K.Shibata, Y.Mizukami, S.Mukawa and J.Nakagawa: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 1322.
- 15) K.Miyamoto, N.Sasaki, M.Matsuo and N.Sano: *CAMP ISIJ*, **17** (2004), 642.