

技術報告

400t トーピードカーでのソーダ灰吹き込み
脱りん処理中の諸現象丸 川 雄 浄*・姉 崎 正 治*²・山 崎 勲*²Some Phenomena during Dephosphorization of Hot Metal by Soda Ash
in 400 t Torpedo Car

Katsukiyo MARUKAWA, Shoji ANEZAKI, and Isao YAMAZAKI

Synopsis :

The new refining process which includes the desiliconization, dephosphorization and desulfurization was started at Kashima Steel Works in 1982. In this paper some phenomena during dephosphorization of hot metal by injection of soda ash in 400 t torpedo car are discussed. Followings are main results.

(1) The phosphorus partition (P_2O_5)/[P] is larger than 1 000 when the temperature is lower than 1 250°C and the basicity (Na_2O)/(SiO_2) is larger than 3.

(2) The vaporization of Na injected increases rapidly when phosphorus content becomes lower than 0.040%. But this vaporization is suppressed by increasing of (SiO_2) content in slag and injection rate of soda ash and O_2 blowing onto hot metal.

(3) It is effective for increasing of dephosphorization reaction and repressing of temperature drop of hot metal to blow oxygen onto hot metal during dephosphorization by soda ash.

(4) The loss of phosphorus and sulfur into the gas phase is less than 5% respectively.

1. 緒 言

鹿島製鉄所において、昭和 57 年 5 月に、400 t トーピードカーでの溶銑の脱珪，脱りん，脱硫を行う新精錬プロセス (SARP ; Sumitomo Alkali Refining Process) の操業を開始した。また、同年 12 月には、高炉鋳床での脱珪設備も稼動し、ソーダ灰回収設備をあわせ、一連のプロセスの完成をみた。

本報告では、これら一連のプロセスのうち、ソーダ灰の吹き込みによる溶銑の脱りん処理について、操業結果と若干の考察をまとめた。

2. プロセスの概要

この新精錬プロセスの設備フローを Fig. 1 に示した。主な特徴は以下のとおりである。

(1) 溶銑処理は、400 t トーピードカーに約 300 t 受銑して行う。

(2) 脱珪処理は、溶銑の Si 濃度や、処理対象量によつて、高炉鋳床とトーピードカー内の 2 ヶ所で行うことができる。

(3) 脱りん，脱硫処理は、ソーダ灰の吹き込みによつて同時に行う。

(4) 脱珪処理後のスラグ除去の徹底と、脱りん処理

スラグからのソーダ灰回収のために、真空式スラグ吸引機 (Vacuum Slag Cleaner) を設置している。

(5) 脱珪および脱りん処理中には、浴面上に酸素ガスを吹きつけることが可能である。

3. 脱りん処理操業結果

脱りん処理としてのソーダ灰の吹き込みは、主に次の条件下で行つた。

吹き込みランス；内径 25 mmφ，水平 2 孔吹き出し

キャリアーガス； N_2 ガス，7~10 Nm³/min

吹き込み位置；浴面下 1.2~1.5m

吹き込み速度；ソーダ灰 100~300 kg/min

吹き込み量；ソーダ灰 3~22 kg/t

酸素の吹きつけ；浴面上 500 mm，10~50 Nm³/min

処理前溶銑条件；[C]4.3~4.6% [Si]0.03~0.14% [P]0.090~0.120%，[S]0.035~0.070%，温度 1300~1 400°C

まず、ソーダ灰吹き込み中の溶銑諸成分の挙動を Fig. 2, Fig. 3 に示した。図から Si や Ti, S は脱りん反応が起こる前に除去される。一方、V は酸素の吹きつけのない条件下では、[P] ≤ 0.020% になつてから反応が進行する。また Mn は、ソーダ灰脱りん処理中は変化し

昭和 58 年 4 月 11 日受付 (Received Apr. 11, 1983)

* 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 工博 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*² 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Oaza-Hikari Kashima-cho Kashima-gun 314)

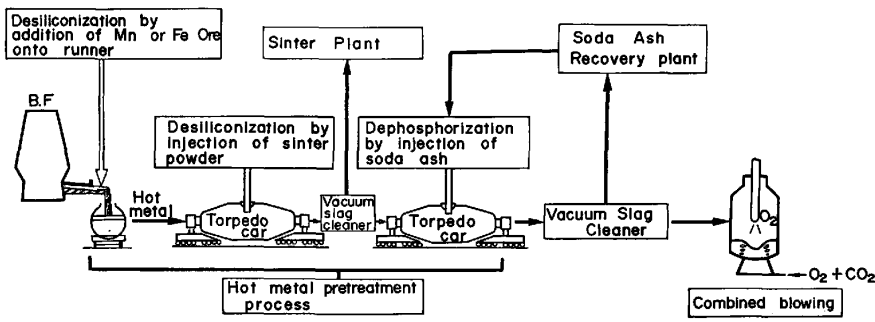


Fig. 1. New refining process of Kashima Steel Works.

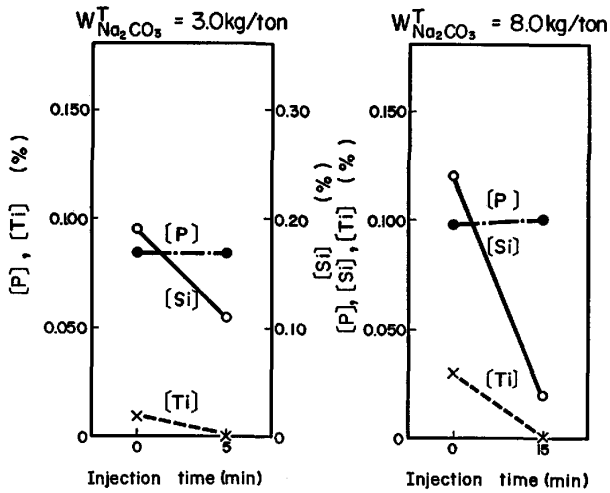


Fig. 2. Behaviors of [P], [Si] and [Ti] at initial stage where $W^T_{Na_2CO_3}$ is less than 8.0 kg/t.

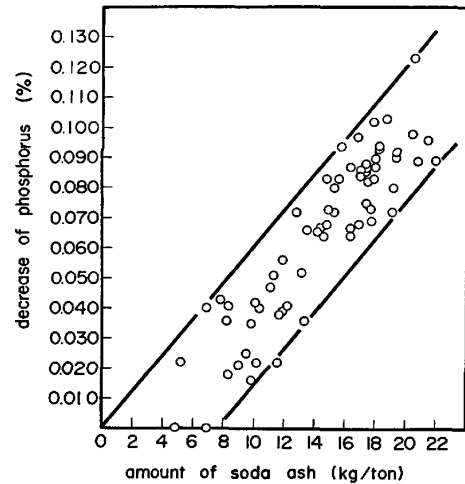


Fig. 4. Relationship between amount of soda ash injected and amount of dephosphorization in hot metal.

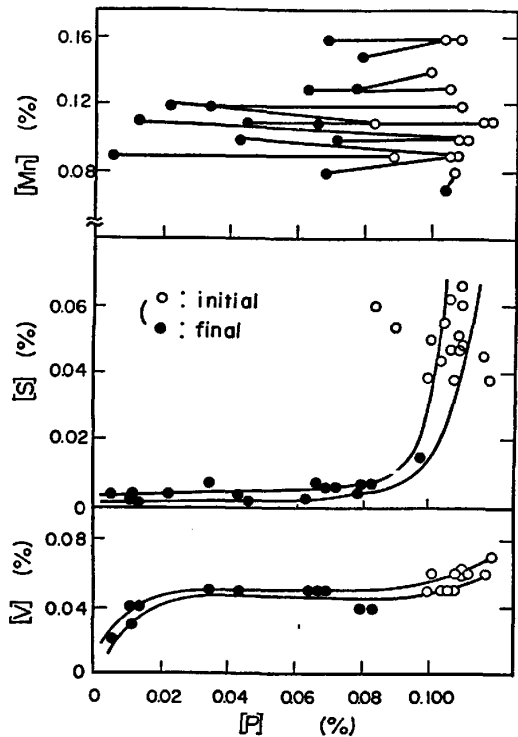


Fig. 3. Changes of [Mn], [S] and [V] during dephosphorization by soda ash.

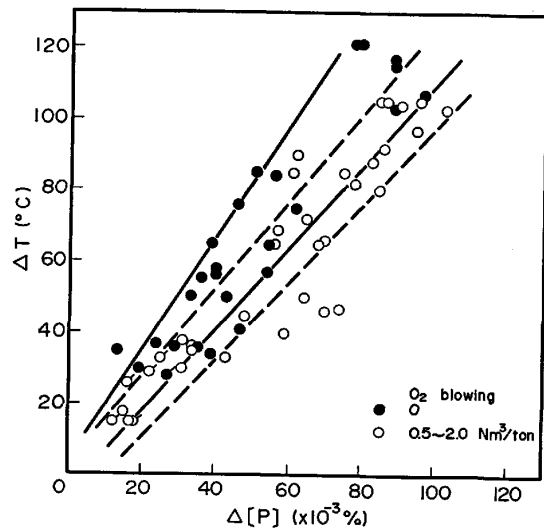


Fig. 5. Relationship between decrease of phosphorus and temperature during dephosphorization reaction.

ない。なお、図中の $W^T_{Na_2CO_3}$ は添加したソーダ灰原単位である。

このような諸反応を含んでの、ソーダ灰原単位と脱りん量との関係を Fig. 4 にまとめた。図中の一定脱りん

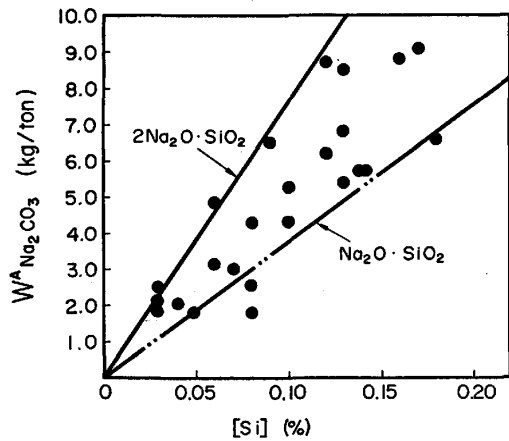


Fig. 6. Relationship between [Si] content before dephosphorization treatment and amount of soda ash required for reaction with Si.

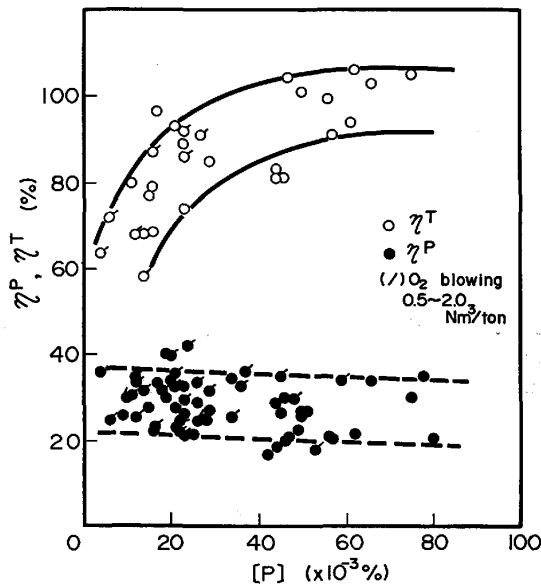


Fig. 7. Change of η^T and η^P of soda ash during dephosphorization treatment.

量に対するソーダ灰原単位のばらつきは、主に、脱りん処理前の Si 濃度によるものである。

次に、処理中の温度低下は、Fig. 5 に示すように、脱りん量に比例して大きくなる。しかし、酸素吹きつけによつてその低下は抑制される。

4. 結果の考察

4.1 脱りん処理の初期段階で消費されるソーダ灰量

Fig. 2 および Fig. 3 で示したように、ソーダ灰吹き込み開始後の初期段階で、ソーダ灰は Si や Ti, S との反応に消費される。この量 $W^A_{Na_2CO_3}$ は、脱りん前の [Si] 濃度との関係で表すと Fig. 6 のようになる。図中の実線は Si とソーダ灰との反応を次の2つの場合に想定したおのおのの必要ソーダ灰量を示している。

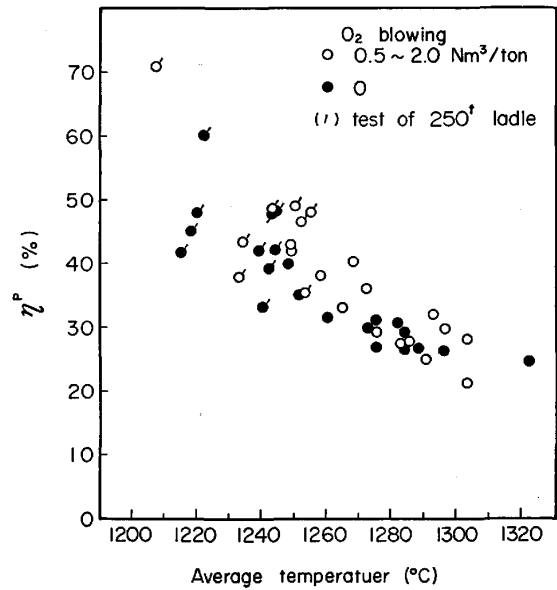


Fig. 8. Effect of temperature on efficiency of soda ash for dephosphorization reaction.

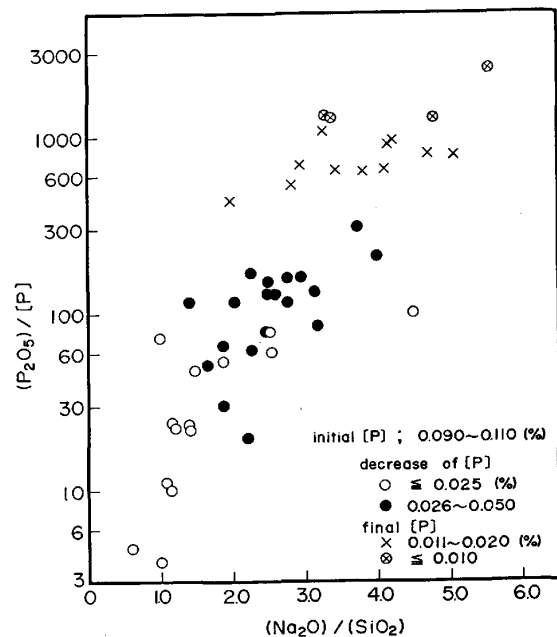
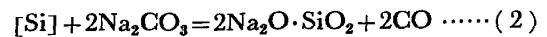
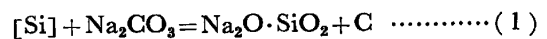


Fig. 9. Relationship between $(Na_2O)/(SiO_2)$ and $(P_2O_5)/[P]$ during dephosphorization reaction.



脱りん反応が起こるまでの Si とソーダ灰との反応は、(1)式ないしは(2)式反応で進むものと推定される。

4.2 ソーダ灰の物質バランス

まず、吹き込みソーダ灰中の Na 分の、スラグ中への歩留り (η^T) を、P バランスで計算し Fig. 7 に示した。同図には次式¹⁾の反応によつて P_2O_5 と結合したソーダ灰の、吹き込み量に対する割合 (η^P) をも示した。

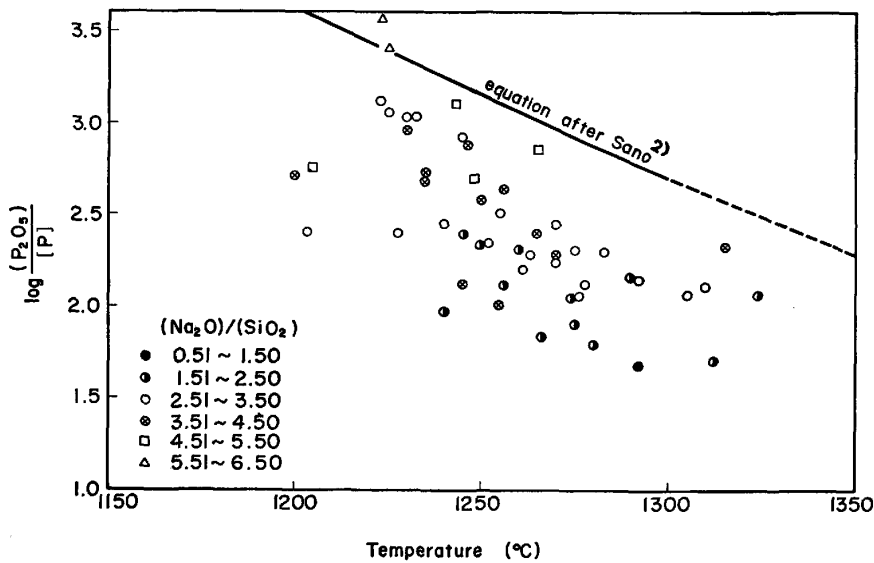
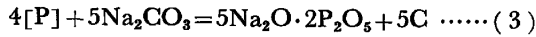


Fig. 10. Relationship between temperature and phosphorus partition after treatment.



スラグ中への Na 分の歩留りは、 $[P] \leq 0.040\%$ で急激に低下し、 $[P]$ が $0.010 \sim 0.020\%$ では約 30% 前後のソーダ灰が、スラグ系の外へ逃げていることになる。これは後述する Na 分の蒸発反応によるものと考えられる。一方、脱りん反応に有効に使われる割合は 20~40% であり、残りが、Si や Ti, S, V 等と結合していることになる。P との結合割合は温度依存性が大きく、250 t の取鍋でのテスト結果も含めると Fig. 8 のように、平均温度が 1220°C 前後では 50~60% にもなる。また、酸素吹きつけによつて若干 η^P が高目になることがわかった。これは後述する酸素ポテンシャルの増加による脱りんの進行と、Na 分の歩留り向上によるものと考えられる。

4.3 りんの分配比について

Fig. 9 に塩基度 $(Na_2O)/(SiO_2)$ と分配比 $(P_2O_5)/[P]$ との関係を示した。ソーダ灰の吹き込み量が増加すると $(Na_2O)/(SiO_2)$ が高くなり、脱りんが進行する。そして $(Na_2O)/(SiO_2) > 3$ では $(P_2O_5)/[P] > 1000$ になる。また、この分配比と処理後の温度との関係を Fig. 10 に示した。図中の実線は、佐野ら²⁾の実験式を変形して得た次式である。

$$\log(P_2O_5)/[P] = 21\,500/T - 10.97 \dots\dots (4)$$

塩基度が同じレベルの場合、分配比の温度依存性は、おおむね(4)式と同一傾向になった。

4.4 酸素吹きつけと脱りん反応

脱りん処理中に酸素吹きつけを併用しても、Fig. 11 に示すように、浴中の炭素の変化量には差がみられなかった。一方、スラグ中の全炭素濃度 (T.C) は Fig. 12 のように、酸素吹きつけの無い場合 0.3~1.1% のもの

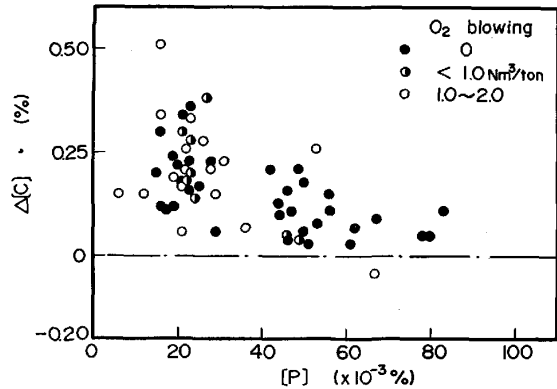


Fig. 11. Amount of decarburization during dephosphorization treatment.

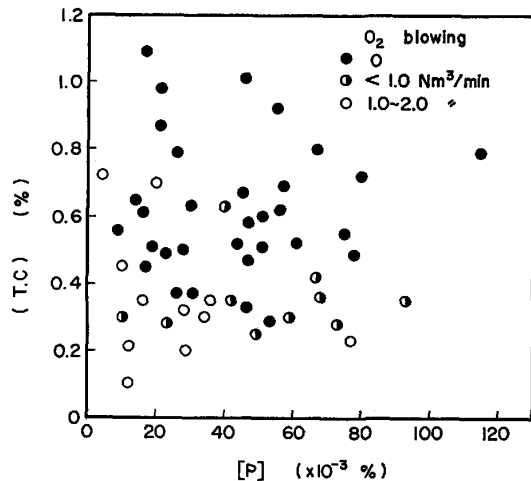


Fig. 12. Content of total carbon (T.C) in slag during dephosphorization treatment.

が、酸素吹きつけによつて 0.1~0.7% まで低下した。本報のような酸素ガスの供給方法では、スラグ中の C 低下のみに寄与したといえる。また、スラグ中の (FeO)

Table 1. Comparison between injected soda ash and dust during dephosphorization.

size	injected soda ash				dust					
		74 μ> 74~149 μ 149 μ<	20~30% 30~60% 20~35%			6 μ> 6~20 μ 20~50 μ				35% 35% 30%
component (%)	Na ₂ CO ₃	C	P ₂ O ₅	S	Na ₂ CO ₃	C	P ₂ O ₅	S	T. Fe	FeO
	95~99	10~11	0.20~0.30	0.10~0.30	82~89	5.3~9.2	0.25~0.40	0.36~0.43	4.0~11.6	0.26~0.33

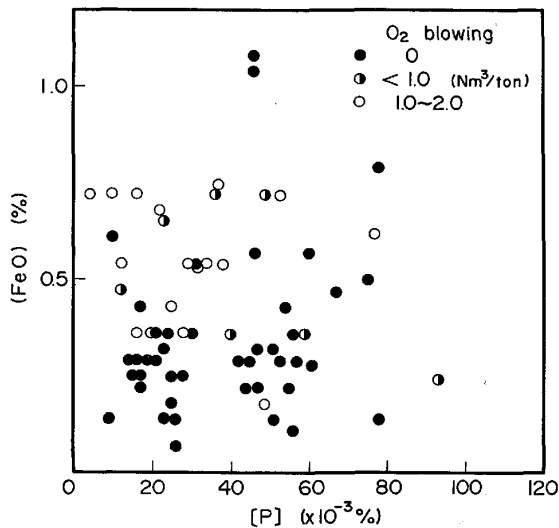
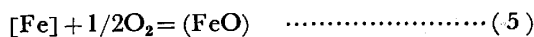


Fig. 13. Content of (FeO) in slag during dephosphorization treatment.

も, Fig. 13 で示すように, 酸素吹きつけにより増加している. そこで次式により酸素ポテンシャルの変化を計算した.



$$\Delta G^\circ = -56130 + 11.22T \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\therefore \log P_{O_2} = 2 \log a_{FeO} - 24538/T + 4.9 \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで γ_{FeO} には佐野²⁾が実スラグで測定した 0.43 を用いた. 計算の結果は以下のとおりであり, 酸素吹きつけによるスラグの P_{O_2} の増加が, Fig. 8 で示したソーダ灰の脱りん反応効率を増加させたものと考えられる.

酸素吹きつけ無し, (FeO=0.25%) $P_{O_2} = 4.5 \times 10^{-18}$

酸素吹きつけ有り, (FeO=0.55%) $P_{O_2} = 3.3 \times 10^{-17}$

4.5 脱りん反応と Na 分の蒸発現象

Fig. 7 において, 脱りんの進行とともに, Na 分の蒸発が活発になることを指摘した. そこで吹き込み前のソーダ灰と, 集塵ダクト内で採取したダストを比較検討した. その結果を Table 1 および Photo. 1, Photo. 2 に示した. ダストの組成は, 明らかにソーダ灰成分と酸化鉄を主成分としている. また Photo. 2 からダスト中

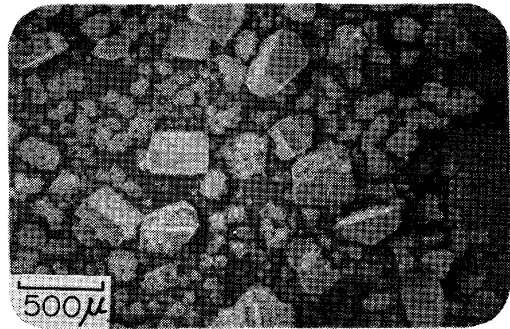


Photo. 1. Shape of injected soda ash.

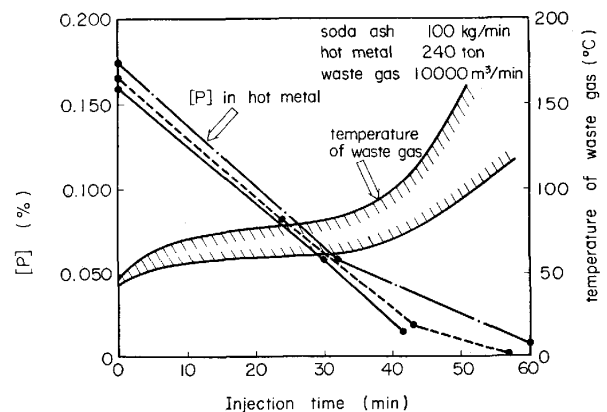
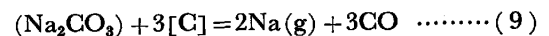
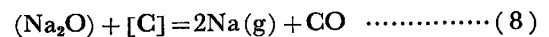
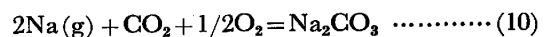


Fig. 14. Change of temperature of waste gas during dephosphorization treatment.

には全体に球状のものが多く, 両者の比較から, いったん, 熔融状態にあつた Na 分が, 蒸発凝縮して球状を形成したと考えられる. 一般に Na 分の蒸発反応は次式で表される.



しかし, Na(g) は気相では不安定であるから直ちに (10)式反応¹⁾で Na_2CO_3 となり, 同時に蒸発した Fe 蒸気の酸化物と結合して, 上述したようなダストになつたものと考えられる.



$$\Delta G^\circ = -208690 + 95.08T \quad \dots\dots\dots (11)$$

(10)式反応は発熱反応であるから, 当然廃ガスの温度が上昇するはずであり, 2, 3 の測温結果でも, Fig. 14 のように脱りん末期でその現象が確認された. このような蒸発反応を抑制するには, (8)式, (9)式反応から次

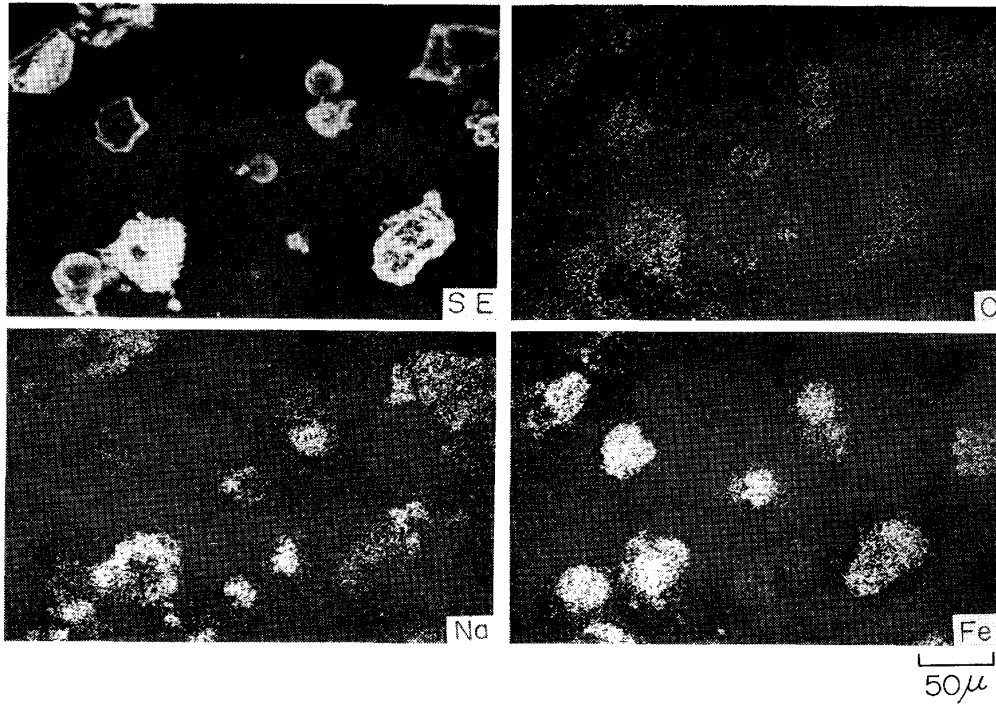


Photo. 2. Shape and result of EPMA of dust obtained in waste gas during dephosphorization by soda ash.

Table 2. Result of calculation about maximum amount of phosphorus and sulfur lost into gas phase during injection of soda ash into hot metal.

	phosphorus	sulfur
maximum decreases in hot metal*	0.123 → 0.010% $J[P]_{metal} = 0.113\%$	0.077 → 0.002% $J[S]_{metal} = 0.075\%$
maximum losses into gas phase	$W_{dust}^T = 0.015 \text{ kg/t}$ $J[P]_{dust} = 0.0015\%$	$W_{dust}^S = 0.038 \text{ kg/t}$ $J[S]_{dust} = 0.0038\%$
$J[i]_{dust} / J[i]_{metal} \times 100\%^{**}$	1.3%	5.0%

assumptions ; $W_{Na_2CO_3}^T = 22 \text{ kg/t}$, $\eta^T = 60\%$, (Na_2CO_3) in dust = 82%, (P_2O_5) and (S) in injected soda ash ; both 0.30%
 (P_2O_5) and (S) in dust ; 0.40% and 0.43%

* initial contents of phosphorus and sulfur include the amount of each element coming from injected soda ash
 ** $J[i] \cdot J[P]$ or $J[S]$

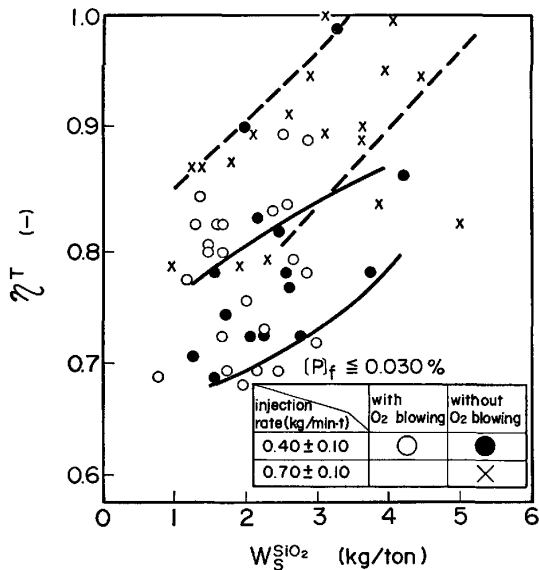


Fig. 15. Relationship between yield of soda ash and weight of SiO₂ in final slag.

の2つの方法が考えられる。

① スラグ中の (Na₂O) または (Na₂CO₃) の活量を下げる。例えば (SiO₂) や (Fe₂O₃), (TiO₂) の濃度を高める。

② [C] との接触を小さくする。これには、処理時間を短縮することと、溶鉄中あるいは、溶滓中の炭素濃度を下げる方法がある。後者に対しては (Na₂O) や (Na₂CO₃) と接触する C を燃焼させる。すなわち、酸素吹きつけなどによつてスラグ中の C を燃焼させる。

Fig. 15 はりんバランスで算出したスラグ中の SiO₂ の重量, $W_{SiO_2}^{SiO_2}$, ソーダ灰の吹き込み速度および酸素吹きつけとソーダ分の歩留り η^T との関係を示したものであり、これらの方法のいずれもが有効であることを示している。しかし、(SiO₂) 濃度を高めることは、塩基度を低下させ、スラグの脱りん能、すなわち分配比を低下させることになるから、必ずしも、一義的に良いとは判断で

きない。

次に、Table 1 と Fig. 7 とから、ダスト中への P, S の移動量を計算した。結果は Table 2 に示すように、おのおのの全反応量 $\Delta[P]_{\text{metal}}$, $\Delta[S]_{\text{metal}}$ に比べ、ダスト中への移動量 $\Delta[P]_{\text{dust}}$, $\Delta[S]_{\text{dust}}$ は 5% 以下のわずかであり、気化脱りん、気化脱硫の可能性は実操業規模では、無視できると結論し得る。

5. 結 言

400 t トーピードカーにおいて、溶銑中へソーダ灰を吹き込む脱りん処理の操業結果から次の点が明らかになった。

(1) 脱りん処理後の温度が、1250°C 以下で、かつ、塩基度が、 $(\text{Na}_2\text{O})/(\text{SiO}_2) > 3$ で、分配比は $(\text{P}_2\text{O}_5)/[\text{P}] > 1000$ が得られた。

(2) 吹き込まれた Na 分は $[\text{P}] \leq 0.040\%$ で蒸発反応が活発になる。しかしこの蒸発現象は (SiO_2) の

増加、吹き込み速度の増加、酸素吹きつけにより抑制される。

(3) 0.5~2.0 Nm³/t の酸素吹きつけにより、スラグ中の酸素ポテンシャルが増加し脱りん反応を促進させた。また、溶銑温度の低下抑制にも効果があつた。

(4) 気相中への P, S の逸散はおのおのの全反応量の 5% 以下であり、実操業規模における気化脱りん、気化脱硫の可能性は小さい。

本論文作成にあたって、東京大学佐野信雄教授、および東北大学水渡英昭助教授に、有益な御助言をいただいたことに感謝いたします。

文 献

- 1) 水渡英昭, 井上 亮: 学振 19 委-No. 10221 (昭和 54 年 9 月)
- 2) 佐野信雄, 月橋文孝, 松本文明: 鉄と鋼, 69 (1983) 4, S 175
- 3) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 69 (1983) 2, A25