



第108回講演大会討論会報告

© 1985 ISIJ

融体精錬の基礎と応用

森田 善一郎*・丸川 雄淨*²

Report on the Symposium "Science and Technology on Molten Iron and Slag Related to Steelmaking Processes" Held during the 108th ISIJ Meeting

Zen-ichiro MORITA and Katsukiyo MARUKAWA

1. はじめに

昭和59年10月10日広島で開催された本会講演大会における本討論会の概要については、すでに「鉄と鋼」誌第71巻第2号(1985年第2号)の討論会報告において紹介した。しかし本討論会が計11件の討論講演を中心に当日午前午後丸一日かけて行うという極めて大規模なものであつたため、上記討論会報告では、限られた紙面の中で個々の討論内容を詳しく紹介することは事実上不可能であり、やむを得ずそこでは主として本討論会企画の趣旨と当日の実施状況を紹介するに留めた。これに対し最近多くの会員から、本討論会の討論内容は極めて貴重で記録として残すべきとの要望があり、さらにそれに基づく本誌編集委員会からの依頼もあつたので、ここに改めて本討論会における個々の討論内容、コメンター、アドバイザーの発言内容を中心に、紙面の許す範囲において紹介することにした。

2. 座長挨拶概要(森田善一郎)

近年鋼の材質の向上ならびに製造コストの低下の必要性から、鉄鋼界では製鋼分野への技術的要求はますます厳しくなつてきている。これらのニーズに対して、製鋼分野では、とくに化学反応を伴う精錬プロセスでの不純物成分と介在物の可及的低減が、凝固プロセスでの偏析の防止とともに現在最も重要な課題となつてきている。これらの問題は古くて新しい課題であり、これまでにも多くの研究が基礎ならびに応用的立場からなされてきている。その結果、溶銑予備処理、転炉の複合吹鍊、取鍋精錬などの精錬技術の著しい進歩により製鋼プロセスは急速に変貌を遂げつつある。

ところで製鋼プロセスには溶銑、溶鋼、溶融スラグ等のいわゆる融体が関与しており、従つて今後の製鋼技術

のいつそうの発展と飛躍を期するためには、我々製鋼にかかわる技術者および研究者が、これら融体の性状や反応に関する基礎的な情報を正しく把握し、かつそれらを実際操業プロセスにおける現象解析や操業へ応用しうることが必要である。この目的のため、昭和55年、鉄鋼基礎共同研究会の中に、名大森一美教授を部会長とする「融体精錬反応部会」が設立され、大学、中立機関、企業の各研究者の協力のもとに活発な活動が展開され、多くの成果が挙げられてきている。

ここで我々製鋼に関係する者にとって最も大切なことは、これらの新しい情報を総合的・有機的に理解することにより、新しい問題点を掘りおこし追及していくといった姿勢の確立であろう。もとと具体的にいえば、大学における例えは熱力学、速度論、プロセス工学といった基礎分野の研究成果が、実際操業のどのような分野にどこまで適用できるのかどうか、あるいは企業側の実際操業にもとづく情報に対して基礎的立場からいかにアプローチすべきであるか、また基礎理論の応用に際しての問題点は何かといったような事柄について、大学側・企業側の研究者あるいは技術者がフランクに討論し、意見交換する場が必要であると思われる。

日本鉄鋼協会では、今回の討論会を、このような目的にかなうようなものとすべく実施することを計画した。「融体精錬の基礎と応用」というテーマではその内容がきわめて広く、このような討論会ですべての問題を討議しつくすことが不可能であることを十分承知の上、今春一般からの講演をつのつたところ、実質的にはほとんど自発的な応募により、大学側ならびに企業側の第一線で活躍されておられる多くの方々から申込みをいただいた。その結果プログラムに記載の11件の討論講演を中心に、午前午後丸一日かけて討論会を実施するはこびとなつた。

本討論会の講演概要是「鉄と鋼」第70年第10号(昭和59年8月号)に掲載
昭和60年3月4日受付(Received Mar. 4, 1985)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

*2 住友金属工業(株)鹿島製鉄所技術開発部 工博 (Technical Development Department, Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Oaza-Hikari Kashima-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314)

また今回の討論会の進行については座長間で協議し、一つの試みとして、11人すべての講演者つまりパネラーの方々に、事前に他のパネラーの発表内容を十分検討していただいた上で、その評価および核心に対する質問をしていただくななど本討論会の主役を演じていただくことにした。このため、パネラーの方々には事前に2度ご参集いただき、討論の進め方について協議するとともに、発表の内容、討論の内容についても準備いただいた。

本討論会の進め方については、11件の講演を午前と午後の部に分け、午前の部では主として融体精錬に関する熱力学と物性の分野の大学側の5件の講演（討8～12）とパネラー間の討論を続けて行い、その後で以上5件の講演に対する会場からの質疑討論をまとめて行う。また午後の部では、主として反応速度、冶金化学工学ないしはプロセス工学の範疇に入る大学側1件企業側5件計6件の講演（討13～18）とパネラー間の討論を続けて行い、その後で会場からの討論をまとめて行う。

今回の討論会では、以上の11件の講演および討論終了後、今回の主題の分野で学識経験の深い5人の方々、すなわち東大工学部佐野信雄教授、東北大連研徳田昌則教授、名大工学部浅井滋生助教授、川崎製鉄（株）技術研究所江見俊彦博士、日本鋼管（株）中央研究所川上公成博士に11件の講演の討論全般にわたりコメントをお願いし、その後で現在この分野の研究に最もご関係の深い、融体精錬反応部会長、名大工学部森一美教授ならびに企業側から、新日鉄（株）第三技術研究所梶岡博幸博士に今回の討論会を総括いただくことにした。

3. パネラー間の討論

3.1 (討8) 製鋼スラグ-溶鉄間のりん、硫黄、マンガン、酸素の分配平衡

(東北大学選鉱製錬研究所 水渡英昭)

3.1.1 東工大 後藤の質問および回答

(質問) 講演者（水渡）らのスラグ/メタル間の種々の不純物元素の分配の研究業績は非常に大きいと思う。以下の質問をしたい。

従来の研究と比較して理論上どんな新しい展開が得られたのか。

(回答)

従来のオリジナルな BARAJIVA ら、 HEALY、 TURK-DORGAN らの各式に我々の実験値および従来の他者らの実験値を代入した結果の一例を Fig. 1 に示す。

3.1.2 新日鉄 沢田の質問および回答

(質問) $A = Z_A r_A / 2\gamma_A + Z_B r_B / 2\gamma_B + \dots$

$$\gamma = 1.36 (\times -0.26)$$

上記2式で示す Optical basicity A は S^{6+} , P^{5+} , Si^{4+} 等を含むスラグ系にも適用でき非常に有用と思われるが、その汎用性について以下の観点から質問する。

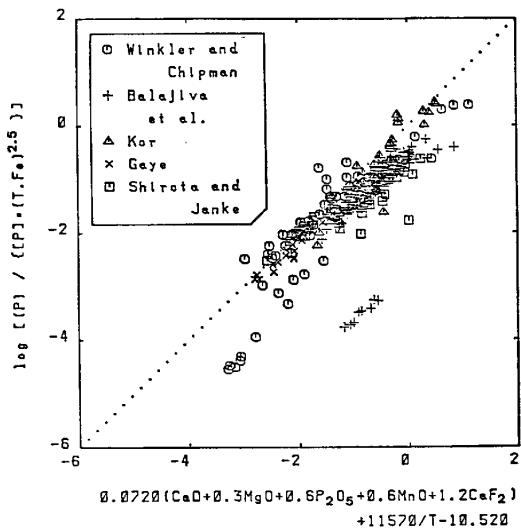


Fig. 1. Comparison of previous workers' data with calculated data from the authors' modified Healy's equation.

(1) カチオン同士の相互作用を考慮しなくて良いか。

(2) F^- , Cl^- をどのように扱うか。

(3) 適用できない塩基度の範囲があるか。

((1) および (2)に対する回答)

陽イオン間の相互作用も当然考えなければならないが、理論的な Optical basicity A_{th} は陽イオン- O^{2-} 間の相互作用を考えている。 F^- , Cl^- と O^{2-} 間の相互作用は考えていない。今後これらの A_{th} を修正するのではなくて、実験的な Optical basicity を求めて検討すべきである。

((3)に対する回答)

適用範囲について、下記の四つの式と Fig. 2, Fig. 3 で説明する。

$$P + 5/2 O + 3/2 O^{2-} + PO_4^{3-}$$

$$C_{PO_4^{3-}} = \% PO_4^{3-} / a_P \cdot a_O^{5/2} = K(a_O^{-3/2} / \gamma_{PO_4^{3-}})$$

$$S + O^{2-} = S^{2-} + O$$

$$C_S = (\% S^{2-}) \cdot a_O / a_S = K(a_O^{2-} / \gamma_{S^{2-}})$$

上記四つの式で定義した $C_{PO_4^{3-}}$, C_S と A_{th} との関係について Fig. 2, Fig. 3 に示す。Fig. 2 は MgO_{sat} スラグの結果であり、Fig. 3 はソーダ系スラグの結果である。我々の研究したスラグ組成範囲ではよい相関が得られている。今後、種々のスラグ系について検討すべきである。

3.2 (討9) 正則溶液モデルによるスラグ成分の活量の算出 (東北大学工学部 日野光元)

3.2.1 東北大 水渡の質問および回答

(質問) 新しいパラメータによる CaO - SiO_2 - MgO - Fe_2O 系における $[O]_{obs}$ と $[O]_{cal}$ の関係はどうか。

(回答)

Fe_2O - SiO_2 - CaO 系の場合、正則溶液モデルは FeO

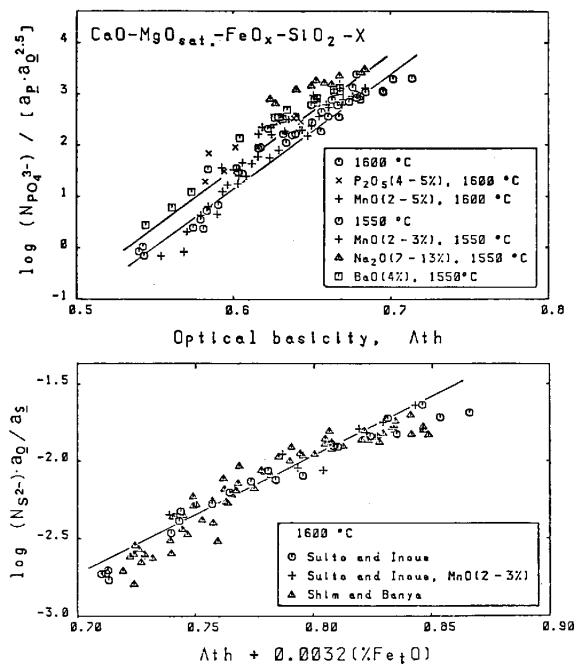


Fig. 2. Logarithms of C_p , C_s plotted against optical basicity, A_{th} in MgO saturated steel-making slags.

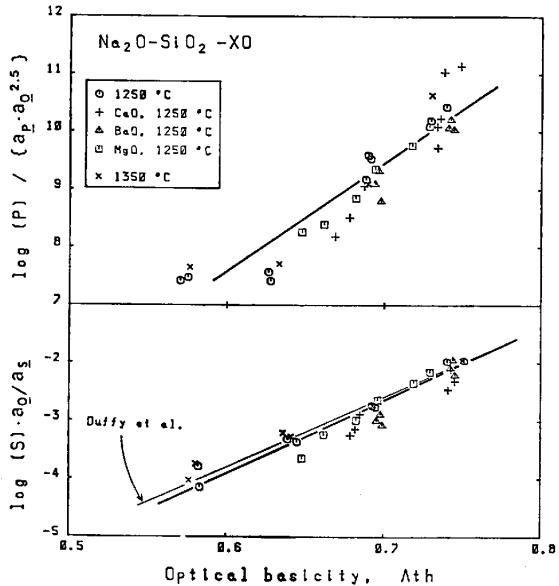


Fig. 3. Logarithms of C_p , C_s plotted against optical basicity, A_{th} in soda-based hot metal pre-treatment slags.

と SiO_2 の飽和組成付近では成立しない。その理由は純粋なウスタイトは半導体的な性質を有し、また高 SiO_2 濃度の範囲ではスラグが共有結合的性質を有する溶液となり、完全にイオン解離していないことが原因であると考えられる。しかし実際の製鋼スラグでは、 FeO や SiO_2 の濃度が極端に高い範囲はあまり問題にならないことを考えると、本モデルの適用は十分な意味があると考えられる。

$\alpha_{\text{Fe}^{2+}-\text{Ca}^{2+}}$ と $\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Si}^{4+}}$ の値を再計算した理由は以

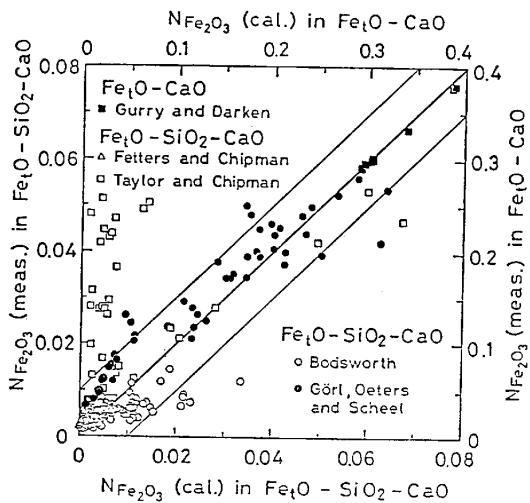


Fig. 4. Relation between calculated and measured $N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ contents in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$ slags in equilibrium with $P_{\text{CO}_2}=1 \text{ atm}$, and that in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ slags in equilibrium with iron.

下のとおりである。再計算で算出した相互作用エネルギーを用いて正則溶液モデルで求めた $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 系スラグ中の $N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ の計算値に比べ、著者の一人が先の報告で使用した TAYLOR and CHIPMAN の測定値のみが、諸家の測定値の中で異常に Fe_tO 中の Fe_2O_3 量が多くなっている。この様子を Fig. 4 に示す。これより TAYLOR らの測定で、スラグが溶鉄と十分に平衡に達していたか疑問があり、GURRY ら、FETTERS ら、BODSWORTH と GÖRL らの測定値のみを用いて α_{ij} を再計算した。

3.2.2 住金 増田の質問および回答

(質問) 転炉スラグをはじめとする製鋼スラグは通常多元系スラグたとえば $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaF}_2$ のこの正則溶液モデルの適用例を示せ。また、 CaF_2 の影響はどうか。

(回答)

本論文で使用した LUMSDEN によるスラグの正則溶液モデルとは、スラグ成分の共通陰イオン種であり、イオン半径が各陽イオン種に比べてはるかに大きい酸素イオンがスラグの Matrix を作り、その間隙に陽イオンが無秩序に分布しているとするモデルである。

従つて、スラグ系に CaF_2 などの酸化物以外の成分が存在する場合、本系モデルは適用できない。転炉スラグとして $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{MnO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaF}_2$ 系を考慮した場合、 CaF_2 を含有しているので、厳密には本系へ正則溶液モデルは適用できない。しかし CaF_2 を単に融剤として考えるか、または含有量が極めて低濃度の場合、本系への本モデルの適用は可能である。その場合、必要な相互作用エネルギーは $\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Si}^{4+}}$, $\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}}$, $\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Mn}^{2+}}$, $\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Fe}^{2+}}$, $\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Fe}^{3+}}$, $\alpha_{\text{Si}^{4+}-\text{Mg}^{2+}}$, $\alpha_{\text{Si}^{4+}-\text{Mn}^{2+}}$, $\alpha_{\text{Si}^{4+}-\text{Fe}^{2+}}$, $\alpha_{\text{Si}^{4+}-\text{Fe}^{3+}}$, $\alpha_{\text{Mg}^{2+}-\text{Mn}^{2+}}$,

$\alpha_{Mg^{2+}-Fe^{2+}}$, $\alpha_{Mg^{2+}-Fe^{3+}}$, $\alpha_{Mn^{2+}-Fe^{2+}}$, $\alpha_{Mn^{2+}-Fe^{3+}}$, $\alpha_{Fe^{2+}-Fe^{3+}}$ の合計 15 個である。このうち $\alpha_{Ca^{2+}-Mn^{2+}}$ と $\alpha_{Mg^{2+}-Mn^{2+}}$ を除いて、他の α_{ij} 値は著者らにより既に求められており、上記二つの α_{ij} 値についても、現在実験中で近く発表予定である。

著者が本モデルの適用が可能であることを確認した系は以下のとおりである。

- 2 元系 : Fe_tO-SiO_2 , $Fe_tO-P_2O_5$, Fe_tO-TiO_2 , Na_2O-SiO_2 , $CaO-SiO_2$, $MnO-SiO_2$
- 3 元系 : Fe_tO-SiO_2-CaO , Fe_tO-SiO_2-MnO , $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$, Fe_tO-SiO_2-MgO , $Fe_tO-P_2O_5-CaO$, $Fe_tO-P_2O_5-MgO$
- 4 元系 : $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$

3.2.3 京大 岩瀬・一瀬のコメント

実験方法において、 H_2/H_2O ガス平衡法は十分確立された精度の高い実験方法であるが、 $CaCl_2$, CaF_2 等、 H_2O (g) と反応しやすい成分を含む系に適用は困難と考える。また、 Fe_xO の活量が低い領域では、 H_2/H_2O 比が大きくなり過ぎ、実験上の困難が予想される。そこで我々が現在使用しているジルコニア超電力法について紹介する。

この方法は、不活性ガス中でスラグを溶解するので、 CaF_2 等水蒸気と反応しやすい系にも十分適用でき、また、 α_{FeO} の低い系にも電子電導を補正することにより高い精度が期待できるものである。

3.3 (討 10) 溶融フラックスの炭酸ガス溶解度

(東京大学生産技術研究所 前田正史)

3.3.1 東工大 後藤の質問および回答

(質問) 超塩基性フラックスの基本的性質を測定したこと非常に高い価値がある。この超塩基性フラックスの配合設計の例を二、三具体的に示せ。

(回答)

現在の段階では単純な二元系しか測定していないので解答は難しいが、アルカリ金属酸化物は非常に高い精錬

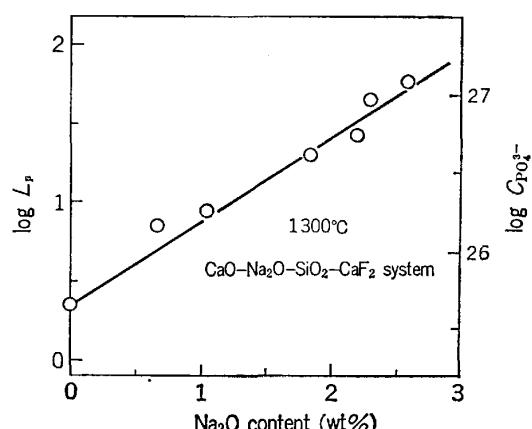


Fig. 5. Effect of Na_2O in $CaO-Na_2O-SiO_2-CaF_2$ system slag for dephosphorization.

能を持つことが予想され、事実マンガン、クロムを含む合金の脱りんに K_2O 系が使用された例がある。発表者らが春 ('84) の講演大会で発表した $CaO-Na_2O-SiO_2-CaF_2$ 系などは、少量の Na_2O の添加で高い脱りん力を示し、一つの配合例といえるだろう。(Fig. 5)

3.3.2 住金 増田の質問および回答

(質問) 本講演の中ではサルファイドまたはフォスフェイトキャパシティとカーボネイトキャパシティの相関関係を検討しているが、他の塩基度指標、たとえば $a_{O^{2-}}$ とか Optical basicity (GASKELL) 等との対比を示せ。

(回答)

$a_{O^{2-}}$ の測定が原理的に不可能なことは御存知のとおりである。発表者の考えでは、GASKELL ら (オリジナルは彼ではない) の使っている理論光学的塩基度は、例えば CaO/SiO_2 等の尺度に係数を付したものにすぎず実測を伴っていない以上、経験則とそれほど変わらないであろう。 $C_{CO_3^{2-}}$ はあくまで実測値で各フラックスのマクロ的な性格を示しているものであり、趣きを異にしている。ただしこの理論光学的塩基度と $C_{CO_3^{2-}}$ との相関は比較的良いといえるであろう。

3.4 (討 11) スラグとメタル中の酸素分圧と成分の化学ポテンシャルおよび非平衡度

(東京工業大学工学部 後藤和弘)

3.4.1 東北大 日野の質問および回答

(質問) Fig. 6 に我々の得た FeO の活量に関するデータを示すが、本講演での値と差が見られるがどう考えるか。

(回答)

我々の解析の Fe に関する部分は、御指摘のような誤差があることはありうるが、その他の Mn, P, O などすべてが、「吹鍊時間の増加にしたがつて平衡状態に近

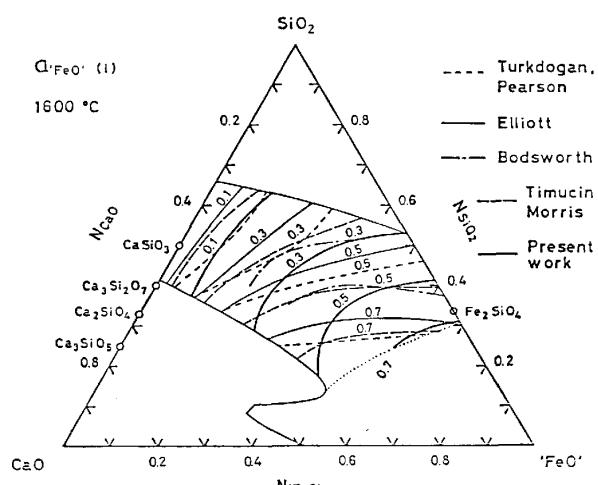


Fig. 6. Comparison of $\alpha_{FeO}(l)$ in $CaO-SiO_2-FeO$ slags in equilibrium with liquid iron at 1600°C.

づく」という結論を得ているので、全般的には我々の解析で良いと考える。

3.4.2 日本钢管 菊地の質問および回答

(質問) 本手法を予備処理に適用する場合、今後必要な情報は何か。O₂ メーターの情報のみで整理可能か。

(回答)

正面からの答は出ないが、各種製錬工程にもつと種々のセンサーを駆使して工程管理をするところが望ましく、また、反応のマイクロメカニズムがどうなっているかを明らかにすることが重要である。

3.5 (討 12) 溶融スラグの泡立現象

(大阪大学工学部 原 茂太)

3.5.1 東大 前田の質問および回答

(質問) 非等温系における泡の安定性について何か考えがあるか。

(回答)

我々の実験は等温系に限られているので、非等温系における情報はもつてないが、本報告で述べたように、泡の表面において表面張力の局所的大小が存在すれば表面張力の小さい場所は拡張し、表面張力の大きな場所は収縮することから泡膜の減少に寄与し、泡の破壊に対して種々の効果が現出することをしめた。このような表面張力の局所的大小は表面活性成分の濃度の局所的変化によって生ずるだけでなく、スラグの表面張力は温度によって変化するので、温度の局所的相違によつても出現すると考えられる。ただ、この効果のスラグの泡立ちに対する寄与を量的に評価することは現在のところ困難である。このような効果とは別に低温部分で固相が析出したり、逆に、たとえば Na₂O などのように蒸気圧の高い表面活性成分の蒸発速度が温度の局所的相違によつて場所によつて異なると表面張力差による流動が発生することから泡の安定性に寄与することも考えられる。以上述べてきたように、スラグ気泡は熱力学的に不安定系であつて、泡膜を構成する液体の流下によつて膜厚を減じ、泡の破壊に至る。そこで、温度、濃度などの局所的変動で生ずる泡膜内の流動が泡膜の安定、不安定に対して重要だと考えている。

3.5.2 川鉄 竹内の質問および回答

(質問) スラグ成分が CaO/SiO₂=0.5~1.5, T.Fe<5% で、温度が 1350°C~1400°C における溶銑での脱珪處理時のフォーミングについてどう考えるか。

(回答)

我々の測定は一定流量のガスを流したときスラグがどれだけ泡立つか、また泡立った気泡の寿命はスラグ組成でどのように変化するかを調べてきた。さて、実操業に対しこのような知識を適用する場合、特に問題となるのは起泡ガスの生成速度である。この点に関して、荒い近似を使って考えて見る。

今 MnO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ (Al₂O₃=9 wt

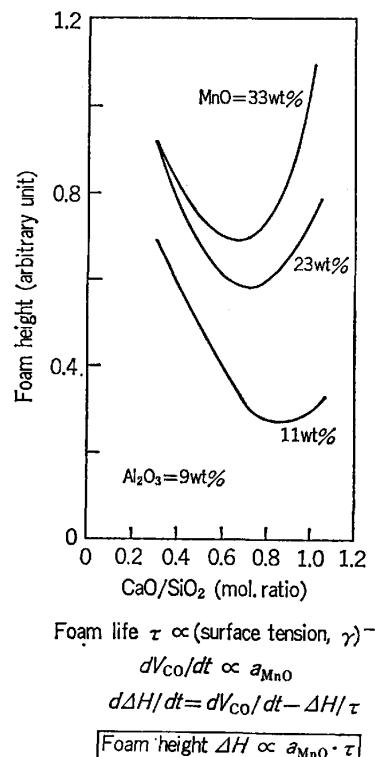


Fig. 7. Relation between foam height and CaO/SiO₂ in slag.

%) を使用して溶銑が脱珪されているとする。この場合、CO ガスの発生速度は酸化鉄系融体の溶融還元の場合¹⁾と同様に MnO の活量に比例するとし、MnO の活量は ABRAHAM, DAVIES, and RICHARDSON のデータ²⁾と SCHENCK and NEUMANN のデータ³⁾から推算する。一方我々の測定では泡の寿命は FeO-CaO-SiO₂ 系について表面張力の -7 乗に比例して大略変化することが見出されている。この関係は MnO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグでも保持されていると仮定する。立川、島田らによれば⁴⁾スラグの泡立現象は泡の生成速度と崩壊速度の差で近似できると思われる。したがつて、定常状態でのスラグの泡立ち高さは MnO の活量と泡の寿命の積の関数として大略近似できると考えられる。この仮定のもとで計算されたスラグの泡立ち高さとスラグの塩基度(モル比)との関係を Fig. 7 に示す。酸性側では泡の寿命が増加することから、また塩基性側ではガス発生が増加することから泡立ち高さが増加し、その中間領域において比較的泡立ちの低い領域があることがうかがえる。

1) 須賀田正泰, 杉山喬, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1363

2) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES and F. D. RICHARDSON: JISI, 196 (1960), p. 82

3) H. SCHENCK and F. NEUMANN: Arch Eisenhüttenwes., 31 (1960), p. 83

4) 立川正彬, 島田道彦, 石橋政衛, 白石惟光: 鉄と鋼, 60 (1974), A19

Table 1. Composition of slag at the end point of refining in the ultra low carbon steel.

Slag composition (wt%)							a_{FeO}	[%O] _{eq.}	[%O] _{obs.}
CaO	SiO ₂	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T.Fe			
24.2	12.7	2.34	22.1	1.46	1.21	29.3	0.64	0.207	0.049
22.4	11.9	2.19	21.1	0.82	1.29	33.7	0.70	0.202	0.051
19.4	10.4	1.93	19.3	0.89	0.99	38.3	0.77	0.256	0.062

力が主要因の一つであると考え、主に攪拌力という面から整理した。御指摘のように例えばマランゴニ効果等を考慮する必要があると思うが、このようなモデル実験は難しく今後の検討項目と考える。

3.8.2 名大 佐野のコメント

DAVIES の理論によると、物質移動係数 k は

$$k^2 \propto D\bar{u}^3 \rho / \sigma$$

ここで、 \bar{u} は変動速度の二乗平均、 D は拡散係数、 ρ は密度、 σ は表面張力である。

本文中の Fig. 8 で $D\bar{u}$ が 3 cm/s 以上でおおよそ k は $D\bar{u}$ の 1.5 乗に比例していると考えられ、DAVIES の理論に一致する。

3.9 (討 16) 上底吹転炉における混合ガス吹鍊法の開発 (川崎製鉄鉄鋼研究所 竹内秀次)

3.9.1 東北大 水渡の質問および回答

(質問) スラグの過酸化度について、 a_{FeO} から求めた [O] と実測 [O] との比較はどうか。

(回答)

Table 1 は、極低炭素鋼溶製時のスラグ組成である。モル分率に換算後 E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON (JISI, 173 (1953), p. 217) の等 a_{FeO} 線図から、各スラグの a_{FeO} を推算した。更に、この a_{FeO} と熱力学データから平衡 [%O] を求め、実績 [%O] と共に同表に示す。スラグ中 FeO と平衡する [%O] は実績値の 4~5 倍であり、スラグはバルクのメタルより過酸化状態であると推定される。

3.9.2 名大 佐野の質問および回答

(質問) 以前に脱窒反応の容量係数から分散気泡の大きさを求めていたが、今回の脱炭反応についても容量係数から気泡の大きさを求められるか。

(回答)

添付図 (本文の Fig. 3) に示すように、容量係数 K_c と底吹き Ar 流量 Q_{Ar} との関係式で、一例として $Q_{Ar} = 2 \text{Nm}^3/\text{min}$ の場合について試算をした。[C] の物質移動係数 k_c は 0.03 cm/s と仮定した。また、気体体積 V_g はガスホールドアップ ϕ と底吹きガスの空塔速度 V_s との関係¹⁾から求めた。気泡半径 r は 7.1 cm と求められたが、いくつかの仮定を用いてるので絶対値の信頼性は低い。参考として、同様手法で試算した Q_{Ar}

BOP の CO ガス気泡半径は、8 cm であつた²⁾。

1) 佐野正道、森一美: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1714

2) K. NAKANISHI, T. NOZAKI: Kawasaki Steel Technical Report No. 1 (1980) Sept., p. 1

3.10 (討 17) 攪拌操作を伴う反応の最適化とスケールアップ特性 (日本钢管中央研究所 菊地良輝)

3.10.1 東大 前田の質問および回答

(質問) 3CaO·SiO₂ の飽和組成を保つには、具体的にはどうするのか。

(回答)

溶銑脱りんの場合には、処理前溶銑中 [Si] および脱りん剤原料中の CaO, CaF₂, SiO₂ 含有量から、CaO, 3CaO·SiO₂ 析出域近傍の融体最適組成に的中するよう、添加量を計算している。

一方、溶鋼脱硫の場合には、一般に転炉出鋼後、真空スラグ吸引装置で除滓し、CaO, Al₂O₃, SiO₂ 源を添加し脱硫処理するが、処理中に、スラグ中 (CaO), (SiO₂) の減少、(Al₂O₃) の増加というスラグ成分変動がある。そこで、超低硫化処理のように、スラグ組成のファインコントロールを要する場合には、処理前の添加量計算のほか、スラグ成分変動に見合う CaO, SiO₂ 源の添加量も計算し、工程の途中で、追加投入する方法をとっている。

3.10.2 名大 佐野の質問および回答

(質問) 本文中の Fig. 6 で $A[P]/t$ はフラックスの吹込速度に比例して大きくなっているが反応機構をどのように考えるか。また、フラックスの吹込速度が増加すると、フラックスの浴内滞留時間は短くなると考えられる。したがつて、単位フラックス質量あたりの浮上途中の脱りん量は減少すると考えられるが、どうか。

(回答)

溶銑脱りんの反応機構は、メタル中 P, スラグ中 PO₄³⁻, FeO の移動を律速段階とした場合の脱りん速度基礎式とそれに基づいて、小型炉、実炉の脱りんデータを整理した結果、スラグ中 FeO の移動律速との結果を得ている。

パウダーインジェクション時のパウダーの浴内滞留時間と反応時間とを比較した場合、吹き込みパウダーの常

用範囲(1 mm以下)では、滞留時間>反応時間であり、浮上途中の脱りん量は変化しないと考えられる。

3.10.3 神戸製鋼 小川の質問および回答

(質問) 本文中のFig. 5の1~3 kgバブリング実験における $\dot{\epsilon}$ の算出方法を教えていただきたい。

(回答)

攪拌動力 $\dot{\epsilon}$ は、小型炉データ、実炉データともすべて SUNDBERG の式を用い、式中 T_f は処理中の溶湯平均温度として算出した。SUNDBERG の式を用いて小型炉の $\dot{\epsilon}$ を算出する場合、羽口近傍におけるガス温度上昇に伴う膨脹仕事が、浴内上昇中の静圧変化に伴う膨脹の仕事に対し、相対的に大きく、数倍から数10倍となる。実炉の $\dot{\epsilon}$ の場合には、前者の仕事は、後者の仕事に対し、同等かやや小さい値となる。

ガスによる攪拌動力の表示法については、SUNDBERG のほか、中西ら¹⁾、森ら²⁾の式があるので、それらの式を用いて、溶銑脱りんデータの $\dot{\epsilon}^{1/3}L^{4/3}$ と γkL との関係を求め図(割愛)に示す。これらの式による小型炉の $\dot{\epsilon}$ は、SUNDBERG の式による $\dot{\epsilon}$ に比べ、若干小さくなるが、傾きは、ほとんど変わらず、マクロ的には、どの式を用いても、攪拌と反応速度の整理は可能である。精度向上には、攪拌動力のいつそう精密な表示法の検討も重要である。

1) K. NAKANISHI, T. FUJI and J. SZEKELY: Iron-making Steelmaking, 2 (1975), p. 193

2) 森一美、佐野正道: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 672

3.11 (討 18) 粉体上吹複合吹鍊法の脱りん反応機構とスケールアップに対する要因解析

(住友金属工業中央技術研究所 増田誠一)

3.11.1 東北大 水渡の質問および回答

(質問) 脱りん反応におよぼす底吹ガス流量の影響について、特に、T. Fe濃度一定下での到達[P]濃度と底吹きガス流量の関係はどうか。

(回答)

(1) スラグ中(T. Fe)は底吹きガス流量により、その挙動が大きく変化するから(T. Fe)一定で、[P]_fと底吹きガス流量の関係を求ることは、大変困難である。そこで、この質問の意味を底吹きガス流量と脱りん平衡の到達度の関係と解釈し、それを HEALY の脱りん平衡式で整理し Fig. 8 に示した。Fig. 8 では底吹き Ar 流量が少ない時と多い時に平衡により近くなっている。これは底吹きガス流量が少ない時には、スラグ中(T. Fe)が高く、スラグの流動性が良好であることと、底吹きガス流量が多い時にはスラグ中(T. Fe)が低く(5%以下)、メタル中のりん濃度が高い状態で強攪拌のために、それぞれ平衡により近くなっていることによるものである。

3.11.2 阪大 原の質問および回答

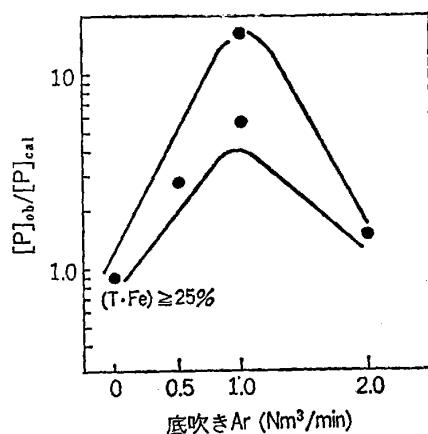


Fig. 8. Effect of Bottom gas volume on the dephosphorization in STB-P.

(質問) 低りん鋼の安定した溶製を行うために、スラグ中の T. Fe のみで整理するだけでなく生成されるスラグ性状、組成とくに FeO_n/P_2O_5 に着目してプロセスを考えるべきではないか。また、低りん鋼の溶製に使用したスラグを、溶銑中にインジェクションして予備脱りんをするようなプロセスは考えられないか。

(回答)

FeO_n/P_2O_5 に着目してプロセスを評価することは確かにそれ自体ではよい方法と思われる。しかし、溶銑脱りん等との組み合わせについては経済的な面からの選択や評価が、企業ではもつとも重要で、単に反応だけではプロセス選択はできない。一炉で脱炭、脱りん、昇温、一部の脱硫ができる転炉プロセスも、 FeO_n/P_2O_5 は大きいものになるが、経済的にはすぐがたいプロセスである。

また、スラグの再利用については、各社が自社の事情に応じて行なうもので、指摘のプロセスも十分可能である。例として当社、中研の松尾亭が数年前に「鉄と鋼」誌に、高炉-溶銑処理-転炉のプロセスの組み合わせにより転炉スラグを系外に出さないプロセスを提案している。

4. コメント

4.1 東北大学選鉱製錬研究所 德田昌則

4.1.1 全体的印象

1960年代末から1970年代始めにかけて、真空脱ガスや非金属介在物の除去に関する技術の発展に対応して、気泡や液滴のミクロな挙動に関する研究がかなり進められた。ところが、70年代前半から攪拌脱酸やQ-BOPに代表される攪拌技術の圧倒的な発展に押し流されて、上述のミクロ機構の研究は影が薄くなってしまったよう感じている。

今討論会での報告は攪拌に関する解析が高水準に発展してきた事を示すと共に、さらに次なる発展段階へ進むためには、界面積の評価、界面現象+乱流現象の解明に

本腰を入れて取り組むべきことを示しており、その基礎となる気泡や液滴の挙動あるいはジェットや乱流の内部構造に関するミクロ機構の研究が再び精力的に行われる時期になつたと思われる。

4.1.2 反応速度-生産速度-最大の追求

反応速度の増大には反応界面積の拡大が最も有効であり、吹込技術は反応界面積を三次元的に拡大する効果をもつている。

一方、吹込技術の現状は供給律速の領域にあり、反応界面積の分布も空間的にはごく限られている。いわば、反応界面積供給律速とも言える。

このような律速状態がどこまでつづくのか、つまり、供給速度を際限なく増大してゆくとどういう状態になるか、あるいは供給速度の増大を制約する条件は何かを考究すれば、その制約条件を取り外す方向に新しい技術の展開を見ることができるよう思われる。

たとえば、工業的には、酸化剤の供給速度を律速する第1の条件は設備容量のような条件であろう。しかし、供給速度増の一つの極限状態として、 $t=0$ に所要全量を供給してしまう上置き法を考えることができる。この場合は、別の設備容量の制約条件としてFoamingが問題となる。しかし、このFoaming状態は、気-液-固反応界面が三次元的に最も拡大した、最大反応速度を与える状態とみなすこともできるのではないか。したがつて、この状態の生成要因を解明し、これを制御・利用する方向に有力な研究対象が存在するよう思う。

4.1.3 精錬効率-高純化-最大の追求

一方、高純度化の面からみると、向流法の原理を追求する必要があると信ずるが、最終的には、メタル相側拡散律速の壁をどう突破するかが問題になろう。

たとえば、報告中にあるように、極低炭素領域での脱炭プロセスでは、Ar気泡中の P_{CO} は非常に小さい。さらに低炭素領域まで、一定の大きさの脱炭速度を維持するためには、Ar気泡を細かくして界面積や滞留時間を増大することがそれなりに有効であろうが、メタルが連続相で気泡が分散相という状態では限界があろう。

ガス-メタル、スラグ-メタル反応を問わず、メタルの高純化を計るには極低濃度領域でのメタル相側拡散律速の壁を突破する必要があり、メタルの微粒子やメタル液滴を最大限に利用するプロセスの追求が必要になるのではないか。

4.2 名古屋大学工学部 浅井滋生

4.2.1 流動解析

吹込精錬プロセスにおける流体運動の定量化の試みがなされている。それらは、装置内流動の簡単なモデル化を行つて常微分方程式で表す集中系モデルと偏微分方程式で書かれた運動方程式を直接数値計算する分布系モデルに大別できる。

前者の利点は計算が簡単な点にありモデル実験による

検証を経て、洗練されたモデル化が期待されている。

一方、後者は装置内の詳細な情報が得られるものの計算はかなり複雑なものとなる。近年、計算機の記憶容量の増加は3次元計算を可能とするに至つてゐる。今後、水モデル実験にかわり3次元数値シミュレーターが活用されよう。この場合、層流に関しては高い精度が期待できるものの、乱流に関してはモデル化も十分でないことから、直ちに乱流情報まで望むことは難しいであろう。したがつて、今後、水モデル実験等による流速分布の検証のみならず、乱流情報(スペクトル分布等)の精度についても明らかにされることを望む。

4.2.2 相間の物質移動

気-液間、すなわち気泡を介しての物質移動の促進には気泡の微細化が肝要と考えられる。そのための手段としては、ノズルの改良に始まり、機械的方法(mmサイズの気泡)、化学的方法(μmサイズの気泡)が考えられる。

液-液系(スラグ-メタル間反応)においては、スラグ滴のメタル相への巻込み現象に注目したい。現在までのところ、装置条件、操作条件からスラグ滴がメタル相に巻き込みを開始する「臨界ガス流量」を理論的に推算することはできない。なお、巻き込みが開始されるスラグ滴流速「臨界流速」として、次式を提案したい。

$$V \geq \{48g(\rho_m - \rho_s)\delta/\rho_s^2\}^{1/4}$$

今後、上式の検証を行うとともに流動解析と結びつけ、臨界ガス流量の推算が可能になることを望む。

固-液系については、超微粒子からの物質移動現象が乱流機構に結びつくことが明らかにされている。今後、脱酸機構解明との関連において、この分野の研究を期待したい。

4.3 川崎製鉄技術研究所(現:ハイテク研) 江見俊彦

融体精錬は不純物元素をいかに早く所望の濃度に安定して安価に減らすかを主目的としている。最近種々のフラックスとその吹込技術が開発され、この目的は高い水準で達成されつつある。フラックス吹き込み時の精錬過程とそれに有利に影響する因子(括弧内)を示すと、

(1) 反応器内の融体母相から反応域(plume, meniscus)への不純物元素の物質移動(巨視的流動の強化)

(2) 反応域におけるメタルからスラグへの不純物元素の物質移動(局所的乱流攪拌強化、懸濁細粒化)

(3) メタルからスラグへの不純物元素の移行反応(スラグ組成調節による移行反応平衡値改善)

(4) スラグ・メタル界面からスラグ内への不純物元素の物質移動(スラグ流動化、界面流動、懸濁細粒化)

討論会では1~4についてそれぞれ優れた報告があつた。あえて付言すれば次のとおりである。まず3については種々のフラックスから生成する多成分系スラグとメタル間の不純物元素移行反応平衡値を、平衡実験に基づいて、いかに少数のパラメータを用い精度良く簡便に推

算できるようにするかが急務である。次いで微視的構造を考慮した、形式的でないモデルによつてパラメータの物理的意味を検討してゆくべきであろう。また、1と2については水モデル実験データから実機へのスケールアップを簡単に行うための集中系としての取扱いの見通しはついた。さらに立ち入つて、局所流動も含めた分布系としての三次元流れを計算できる手法（たとえば Phoenix）も実用の域に達した。今後は固・気比や吹込位置などの吹き込みモードとかスラグ性状などがスラグの懸濁・分散、浴内滞留度を介して不純物元素の総括物質移動に及ぼす影響を陽に評価できる取扱いを工夫すべき段階に入つている。

実際の反応操作においては、熱力学的に背反する条件で進行する反応（脱りんと脱硫、脱りんと脱酸など）を同時に行わせるため、kinetics と equilibrium をもつとうまく使い分ける技術が進むはずである。また、除くべき不純物元素ごとに細分分散してきた反応容器あるいはユニットプロセスを再集約し、原料柔軟性を持つシステムを構築展開する動きが強まるであろう（合金鋼の溶融還元精錬など）。日本は今後付加価値の高い高級鋼生産比率を上げると同時に普通鋼の品質を主とする非価格競争力も強化する必要があり、融体精錬技術はその基盤をなす技術の一つである。よりいつそうの進歩を促したい。

4.4 日本钢管中央研究所 川上公成

融体精錬反応に関して、このような多数の科学者と技術者が熱心な努力を傾けているのは我が国の製鋼技術の基盤として大変心強いことである。準備したコメントはほとんど講じつくされたので、ここでは 10 年後の製鋼技術の課題について最近調査したものを説明し、今後の融体精錬の研究に加えるべき研究テーマについて述べたい。

この 10 年間、高炉・転炉法は科学においてもまた技術においても大きな発展を遂げたが、粗鋼生産量の推移を見れば転炉特殊鋼は 3 百万 t 増加したものの転炉普通鋼は 30 百万 t 減少した。一方電気炉法は著しい発展を遂げ粗鋼構成比で 28% に達し、転炉鋼のシャーを 10 ポイント振り替えるにいたつている。この原因の一つは製鋼用主原料であるくず鉄の需給動向にある。転炉鋼のくず鉄使用量は年間 5 百万 t に低下し、原単位は 70 kg/t 粗鋼と世界で最も低い値となつてゐる。電気炉は 28 百万 t のくず鉄をリサイクリング使用しておりその内訳は、1983 年では転炉メーカー放出くず 3 百万 t、リターンくず 4 百万 t、加工くず 9 百万 t、輸入くず 5 百万 t プラス老廃くずとなつてゐる。今後、リターンくず、加工くずなどのバージンくずは約 20 百 t の発生量であるが老廃くずが 24 百 t へと毎年数 10 万 t 増加していく傾向にある。

高炉・転炉法の特色である超高純度鋼は、特殊鋼や冷

延鋼板・表面処理鋼板などに発揮されてきているが、それらの合計は約 40 百万 t（熱延時）と 1 億 t の粗鋼総生産の 40% に過ぎない。約 30 百万 t は条鋼で占められており、くず鉄を用いた“簡便な”製鋼技術である普通鋼電気炉法で十分製鋼可能となつてゐる。

今後は、くず鉄のリサイクリングを真剣に検討する必要がありこのための研究テーマとしては、固体鉄源の溶解、燃焼・伝熱などのほか、炭素の鉄浴への溶解、Zn, As, Sn, Sb, Cu, Cr, Ni などの除去・分離技術、およびアーク安定方法、プラズマなど電気エネルギーの効率向上などが重要となつてくる。そして資源のリサイクリングと鋼のデマンドに合致した製品をうみ出すための研究と開発をつみ重ねて、より柔軟でポテンシャルティの高い製鋼技術の発展を目指さねばならない。

4.5 東京大学工学部 佐野信雄

私が製鋼の研究に従事してから早いもので約 25 年が経つた。もちろん諸先輩に比べれば短い経験ではあるが、その間にこの分野での研究のアプローチの変化について感じたことを申し上げたい。

一般にあるプロセスが開発されて成熟するには初期に当然のこととして基礎原理の開発が必要である。このためには物理化学的研究が先行する。すなわち熱力学的研究によってそのプロセスの可否が検討され、ミクロカイネティックスについても考慮される。プロセスがパイロットテストを経て操業を始めると、このプロセスを効率よく運転することに重点が移る。ここでは化学工学的アプローチが重要視される。これがプロセスの胚胎期から衰退期までのライフサイクルであるので、これは当然周期的現象である。1950 年代に開発された LD 転炉も 30 年をかけて成熟期に達していると思われる。

ところで石油危機を契機として世の中の価値観が変わってきた。それまで経済的に不利であつたプロセスが再検討されたり、新しい環境、ニーズに応じた新プロセスの開発が必要になつてきた。再び物理化学的研究の出番が来たわけである。先ほど述べた一つのプロセスから次のプロセスへという単純な世代交替とは異なり、多様化が起こつてゐる。このため最近では新プロセスの開発のための物理化学的研究とかなり進んだ段階にある別のプロセスの効率化のため、化学工学的研究を併行して行う必要性が出てきた。

このような意味で本日のシンポジウムで討論されたテーマは両者を包括しており、多岐にわたる考え方を持つた研究者、技術者すべてを十分満足させることができたのではないかと思う。今後とも両方のアプローチのバランスのとれた発展を期待したい。

5. 総 括

5.1 名古屋大学工学部 森 一美

基礎反応の平衡、精錬装置内の流動攪拌、それと反応

速度の関係、新しいプロセスと反応解析等幅広い問題発表と討論が行われたが、全般的にみて研究は確実に進んでいるとの印象を強くした。また解明、未解明の問題点がかなり明らかになり、今後研究を進める上で大いに参考になった。

スラグの熱力学、溶鉄-スラグ間平衡の研究は大変骨の折れる研究であるが、精錬技術を支えるもつとも基礎になる重要な研究で、今後も引き続き発展させてゆく必要がある。実際にある多元系のスラグについての予測のためモデル式、実験式が必要であるが、この際、精密な実験の結果が一番強いことに留意する必要があろう。

今回の討論会にはなかつたが、今後 microkinetics の研究を大いに推進する必要がある。たとえば、物質移動係数の物理化学的意味、反応界面の問題等の検討が必要である。

後半の会社からの発表(5件)はそれぞれ特徴をもつた興味ある研究で、質疑も会社側のほか大学側からもかなり出され、バランスのとれた討論が行われた。今後の問題は、攪拌とか気泡発生が、反応系の物理化学的状態スラグの性状、反応界面の性状にどのように影響するのか、またモデルとの比較で出てくるパラメータの意味の掘り下げ等。

基礎にしろ実際にしろ、われわれの共通の目標として真実の追求がある。理論計算と実験の比較で一致することはすばらしいことである。同時に理論計算と実験があわないことを明らかにすることも重要である。これにより未知の事実の存在がわかるからである。現象を深くみつめ、ねばり強く追求してゆくことが一番重要なことはないかと思う。

5・2 新日本製鉄第三技術研究所 梶岡博幸

内容の豊富な討論会であり、全体を理解するにはもう少し時間が欲しい。討論会に参加しての感想を述べたい。

製鋼プロセスの主流となつてゐる複合吹鍊法や溶銑処理法及び高純化のための二次精錬法が日本で発展しているのは、基礎、応用両面の研究開発に多くの人がたずさわり、今日のような討論ができるからであろう。また、今日のような討論が精錬技術の発展を支えているのであろう。

熱力学の分野では、スラグ精錬能の尺度と考えられる $a_{Fe_t}O$ や塩基度を多元系スラグまで拡大した一般式が提案されている。鋼の高純化やスラグの効果的使用方法が容易になりつつある。化学工学分野では、反応の効率化やスケールアップのために、攪拌エネルギーに修正を加えた新しい尺度ができつつある。この尺度ができると、プロセスの効率化がより容易にはかられるであろう。現場データの解析についても、前述の基礎分野の数値や概念を適用しつつ、計算機を利用して、複雑な系における元素の挙動をより正確に把握することが試みられている。十数年前とは様相が異なつており、優先脱りん、脱炭などの条件が明確にされつつある。

製鋼技術を一言で言えば、より良い鋼をより安いコストで製造することにある。本討論会で討議がなされているように、高純化、高効率化いずれについても、まだ解は見出されてなく、研究分野としてなすべきことが多い。明日の製鋼法を考える場合、高純化や高効率化のみならず、使用する原料や生産するもののフレキシビリティをも考慮する必要がある。本討論会において提案されている概念や手法について討議を重ねることが明日の製鋼法を確立するために重要であろう。融体精錬分野の進歩、発展を知るために、再度かかる討論会が企画されることを望む。

6. 閉会の挨拶(副座長 丸川雄淨)

内容については既報「鉄と鋼」、71(1985)2, p. 147~p. 148に掲載してあるので省略する。