

© 1991 ISIJ

論 文

CaO-SiO₂-MgO-Fe₂O 系スラグと溶鋼間のりんおよび酸素分配測定と上下吹き転炉の終点りん濃度の推定碓井 務*・山田 健三*²・河井 良彦*
井上 茂*・石川 博明*³・丹村 洋一*⁴Experiment of Phosphorus and Oxygen Distribution between CaO-SiO₂-MgO-Fe₂O Slag and Liquid Steel and Estimation of Phosphorus Content at End Point of Top and Bottom Blowing ConverterTsutomu USUI, Kenzō YAMADA, Yoshihiko KAWAI,
Shigeru INOUE, Hiroaki ISHIKAWA and Yōichi NIMURA

Synopsis :

The phosphorus and oxygen distribution between CaO-SiO₂-Fe₂O slag and molten steel has been obtained in the temperature range from 1 600 to 1 700°C. They can be expressed by the following equations.

$$\log\left[\frac{(\%P_2O_5)}{[(\%P)^2(\%Fe_2O)^5]}\right] = 11.20 \log\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%Fe_2O)\} + 29\,600/T - 36.25 \quad (i)$$

$$\log(\gamma_{Fe_2O}) = 0.0257(\%SiO_2) - 0.300 \quad (ii)$$

It has become clear that phosphorus and oxygen distribution between slag and molten steel at end point of 250t top and bottom blowing converter has attained equilibrium by investigating the data at end point on the basis of equations (i) and (ii). Solving the phosphorus distribution equilibrium and the mass balance equations has made it possible to estimate phosphorus content at end point with high accuracy.

Key words : steelmaking; phosphorus and oxygen distribution; slag; top and bottom blowing converter; estimating phosphorus content.

1. 緒 言

近年、上吹き転炉の鋼浴攪拌力不足を改善するために、不活性ガス、酸素ガスの底吹き攪拌を併用した上下吹き転炉が開発実用化されてきた¹⁾。上下吹き転炉は、鋼浴の攪拌力が従来の上吹き転炉に比較して大きいため、反応効率に優れ、溶鋼中炭素濃度 [%C]、溶鋼中酸素濃度 [%O]、スラグ中酸化鉄濃度 (%T. Fe) が低下し、かつ脱りん特性も良好であり、同時に吹錬終点における溶鋼成分のばらつきも小さいという特徴を有している。一方、転炉の生産性の向上や副原料および耐火物原単位の低減、歩留りの向上等を目的とした迅速出鋼比率の拡大が指向されてきており、その Key-technology である転炉終点成分推定技術と脱りん制御技術が、ここ数年数多く

検討されている^{2)~6)}。終点成分のうち特に重要な終点りん濃度を推定するには、転炉終点での CaO-SiO₂-Fe₂O 系スラグと溶鋼間のりん、および酸素分配を解析することが必要である。

CaO-SiO₂-Fe₂O 系スラグと溶鋼間のりん、酸素分配に関する研究はいままで数多く行われており^{7)~14)}、水渡ら¹¹⁾は、スラグ組成を大幅に変化させ、それぞれのスラグ成分の脱りんへの寄与度を詳細に比較検討しているが、実転炉内のスラグに近い組成での研究は比較的少ない¹⁵⁾¹⁶⁾。そこで本研究では、転炉内の実操業スラグ組成に近いスラグと溶鋼間のりん、酸素分配実験を行い、分配値のスラグ組成依存性と温度依存性を求めた。次にこのようにして求めたりん、酸素分配値を用いて、上下吹き転炉でのスラグと溶鋼間のりんおよび酸素分配につ

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 10 月 1 日受付 (Received Oct. 1, 1990)

* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

*² NKK 技術開発本部 工博 (Engineering, Research & Development Division, NKK Corporation)

*³ NKK 京浜製鉄所 (Keihin Works, NKK Corporation)

*⁴ NKK 福山製鉄所 (現: ナショナルスチールコーポレーション) (Fukuyama Works, NKK Corporation, Now National Steel Corp.)

いて解析し、終り濃度の推定モデルと脱りん制御技術を開発した。

2. 実験方法

Fig. 1 に、本研究で用いた実験装置を示す。通常 50 kg の鋼を溶解するのに用いている高周波溶解炉内に、同図中に示すように 2 重のつばを設置する。2 重のつばの外るつばは、スリット入りの黒鉛スリーブであり、黒鉛スリーブと内るつばの間には MgO パウダーを充填した。内るつばとしては外形 110 mmφ、内径 98 mmφ、高さ 160 mm の電融 MgO るつばを用いアルゴン雰囲気下で約 5 kg の溶鋼を誘導加熱で溶解した。りん分配平衡を得るための反応時間を調べるために復りん実験も実施した。溶鋼成分は、脱りん反応後の溶鋼成分が転炉終点溶鋼成分にほぼ等しくなるように $[\%C] = 0.03 \sim 0.05$, $[\%Si] = tr.$, $[\%Mn] = 0.4 \sim 0.5$, $[\%P] = 0.09 \sim 0.11$, $[\%S] = 0.03 \sim 0.04$ の範囲にあらかじめ調整した。また、溶解酸素は $[\%O] = 0.07$ 前後に調整した。溶鋼成分調整後、CaO, SiO₂, Fe₂O₃ の各試薬を所定の割合に配合したフラックス 500 g (100 g/kg・steel) を溶鋼へ添加した。実操業のスラグ組成に近付けるために Al₂O₃ と TiO₂ も少量添加した。フラックス添加後、所定時間ごとに石英管で溶鋼試料を採取し、また最終溶鋼試料採取後、スラグを採取した。復りん実験の場合には CaO-SiO₂-Fe₂O₃ フラックスへりん酸三カルシウム (Ca₃P₂O₈) 試薬を所定量添加した。溶鋼中の溶解酸素は酸素濃淡電池で測定した。実験はおもに 1600°C で実施したが、分配値の温度依存性を求めるために、1650°C, 1700°C での実験も行った。実験温度は ±5°C 以内に制御した。また実操業の転炉スラグの添加実験も一部実施した。

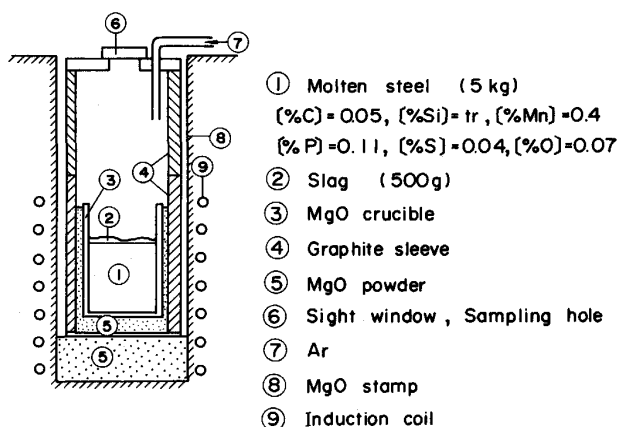


Fig. 1. Schematic diagram of induction furnace.

鋼中の C, S は赤外線吸収法で、Si, Mn, P は誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分析法で分析した。スラグの T. Fe は塩化第 1 すず還元-重クロム酸カリウム滴定法で、Met. Fe, FeO, Fe₂O₃ は臭素メタノール EDTA 滴定法で分析した。その他のスラグ成分は、ガラスビード蛍光 X 線法で分析した。

3. 実験結果

Fig. 2 に脱りん挙動の例を示す。図中の番号は後述する Table 1 に示したテスト No. である。フラックス添加後 25 min から 30 min の間で溶鋼りん濃度はほぼ一定値を示す。同じ図中に復りん実験での溶鋼中のりん濃度変化を示すが (図中●印)、同様にほぼ 30 min 経過後一定値に達している。このように本実験条件下の脱りん反応、復りん反応では 30 min の反応時間で、ほぼみかけのりん分配平衡値が得られているので脱りん反応時間はすべて 30 min とした。本実験で用いた Fe-C-Mn 系 (脱りん反応後で $[\%C] = 0.02 \sim 0.05$, $[\%Mn] = 0.02 \sim 0.3$) 溶鋼では、Fig. 3 に示すように化学分析法で求めた全酸素値 (Total [O]) が、酸素濃淡電池で測定した酸素活量 (a_O) より高くなる傾向が認められた。反応後の Fe-C-Mn 系の溶鋼から採取した急冷試料を光学顕微鏡で調べた。その結果、FeO-MnO 系の介在物が認められた。この介在物の存在が a_O が Total [O] より低くなる理由であると考えられる。それに対して Fe-C 系では a_O は Total [O] にほぼ一致した。以上の結果より、P₂O₅ の活量およびスラグの酸化鉄の活量の計算に用いる酸素活量として、酸素濃淡電池で測定した酸素活量を用いることにした。スラグの採取に際しては、スラグの急冷や酸化防止を完全に行うことができなかったの

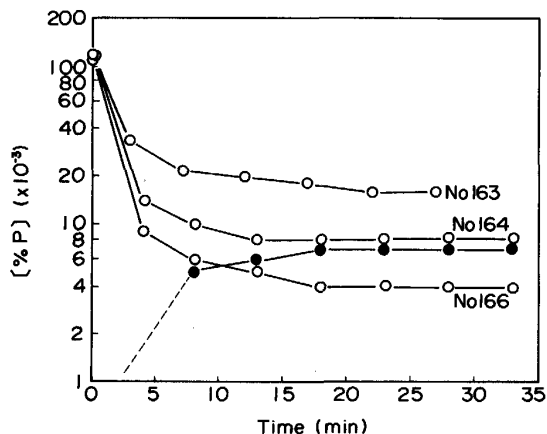
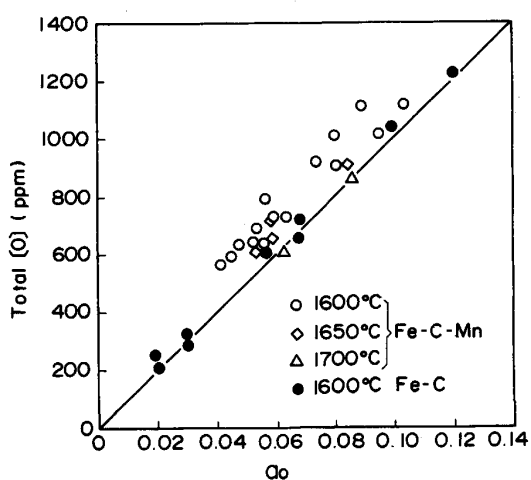


Fig. 2. Change in [%P] with time after flux addition.

Table 1. Metal and slag composition after dephosphorization equilibrium.

No.	Metal (%)				Slag (%)												Temp (°C)
	P	S	Mn	O	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	TiO ₂	P	S		
199	0.091	0.034	0.04	0.0493	9.11	1.96	10.83	32.10	34.79	3.71	3.61	13.61	0.49	0.223	0.011	1600	
200	0.050	0.028	0.02	0.0800	14.99	3.99	18.03	29.57	30.79	1.92	3.38	13.06	0.42	0.580	0.021		
201	0.045	0.035	0.02	0.1030	19.84	5.39	24.75	26.42	28.19	1.95	4.94	11.74	0.34	0.647	0.020		
163	0.016	0.037	0.28	0.0570	7.44	3.30	10.40	47.70	27.53	1.84	6.24	1.09	1.19	0.870	0.015		
164	0.008	0.034	0.14	0.0744	6.54	7.91	13.85	47.28	25.87	1.52	6.35	0.88	0.28	0.851	0.021		
165	0.005	0.027	0.19	0.0480	6.84	9.23	15.08	53.31	19.40	1.67	4.41	0.91	0.91	1.050	0.085		
166	0.004	0.026	0.18	0.0463	9.22	9.23	17.56	53.89	15.44	1.50	6.86	0.79	0.28	0.933	0.092		
167	0.004	0.029	0.22	0.0422	5.35	11.61	15.83	56.82	12.93	2.28	6.43	0.94	0.71	0.959	0.059		
168	0.009	0.034	0.07	0.0895	15.91	2.64	18.29	46.35	24.94	0.27	5.28	0.88	0.67	1.030	0.031		
169	0.004	0.026	0.12	0.0598	12.20	7.91	19.32	51.39	20.20	0.28	4.43	0.88	0.37	0.698	0.090		
170	0.004	0.023	0.21	0.0556	8.63	12.86	20.23	49.65	15.16	1.52	6.54	1.25	1.31	0.834	0.104		
172	0.006	0.027	0.03	0.0960	20.58	3.89	24.10	44.34	23.55	0.54	3.06	1.40	0.49	0.926	0.032		
173	0.004	0.018	0.08	0.0816	15.74	11.31	25.94	44.28	17.88	1.32	4.64	1.19	1.37	0.854	0.064		
174	0.004	-	0.09	0.0637	12.94	12.60	24.30	48.46	17.66	0.54	3.69	1.28	0.62	0.953	0.022		
175	0.003	0.019	0.10	0.0581	15.71	13.55	27.97	46.63	12.69	0.75	4.96	2.68	0.62	0.882	0.132		
232	0.010	0.025	0.11	0.0834	13.43	3.57	18.33	48.64	23.55	1.15	5.13	1.58	0.32	0.914	0.052	1650	
233	0.009	0.019	0.20	0.0580	15.04	2.27	17.13	52.45	16.63	1.15	7.62	1.46	0.18	0.942	0.102		
234	0.008	0.019	0.18	0.0536	14.74	3.73	18.15	51.14	17.05	1.70	6.09	1.95	0.72	0.955	0.088		
235	0.007	0.017	0.17	0.0587	15.47	2.76	17.87	52.06	15.10	2.31	7.11	1.70	0.30	0.903	0.094		
245	0.010	0.022	0.16	0.0655	11.24	8.69	19.21	51.48	17.15	2.16	4.51	1.40	0.36	0.861	0.118		
254	0.017	0.028	0.21	0.0866	18.90	3.52	22.12	43.18	18.64	0.94	8.58	4.36	0.43	0.848	0.151	1700	

Fig. 3. Comparison between a_O and Total [O].

で、スラグの酸化鉄濃度としては、(%T. Fe) から求めた (%Fe₂O₃) を用いた。

Table 1 に脱りん実験後の溶鋼およびスラグ成分を一括して示す。前述したように、みかけの脱りん平衡を得るための反応時間は 30 min 程度で十分であったが、るつばからの MgO の溶鋼時間としては短く、実験後のスラグは MgO 不飽和で、(%MgO) は低い値を示した。Table 2 と Fig. 4 に実験後のスラグ組成範囲を従来の研究と比較して示したが、BALAJIVA⁷⁾、BARDENHEUER¹⁵⁾らの実験後のスラグ組成は本実験後のスラグ組成に近いが、彼らはスラグ中の P₂O₅ 濃度が高い領域で実験を行っている。

Table 2. Experimental condition.

	Symbol	Temp. (°C)	Slag composition (%)
Present work	○ ◇ △	1600 1650 1750	CaO=26~57, MgO=1~14, MnO=1~9, FetO=10~28, Al ₂ O ₃ =0.3~3.8, SiO ₂ =12~35, P ₂ O ₅ =0.5~2.4
T. Winkler and J. Chipman ⁹⁾	—	1530 ~ 1738	CaO=0~48, MgO=2~30, MnO=0~39, FeO=1~77, Fe ₂ O ₃ =0~8, SiO ₂ =1~40, P ₂ O ₅ =0~19, CaF ₂ =4~18
K. Balajiva et al. ⁷⁾	—	1585	CaO=30~61, MgO=2~20, MnO=1~12, FeO=5~32, Fe ₂ O ₃ =1~9, Al ₂ O ₃ =2~8, SiO ₂ =9~21, P ₂ O ₅ =2~13
" ⁸⁾	—	1550 1635	CaO=31~54, MgO=3~7, MnO=1~11, FeO=11~25, Fe ₂ O ₃ =4~9, Al ₂ O ₃ =1~3, SiO ₂ =11~18, P ₂ O ₅ =5~10
Von. F. Bardenheuer et al. ¹⁵⁾	—	1570 1620 1680	CaO+SiO ₂ +FetO=80, MnO=10, P ₂ O ₅ =3.8, MgO=3, Al ₂ O ₃ =2, Cr ₂ O ₃ =1, S=0.2
H. Suito et al. ¹¹⁾	—	1550 1600 1650	CaO=0~42, MgO=6~29, FeO=11~83, Fe ₂ O ₃ =1~14, SiO ₂ =0~34, P ₂ O ₅ =0.1~1.0

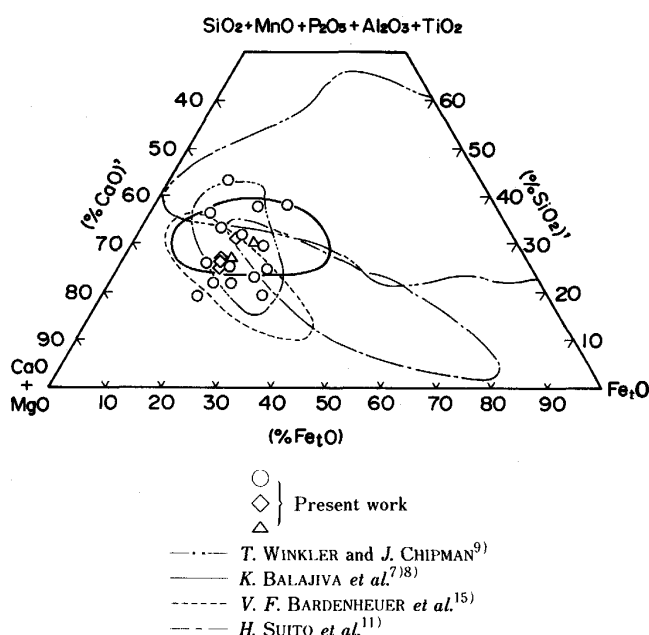
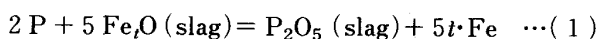


Fig. 4. Comparison of slag composition between the present work and the previous studies.

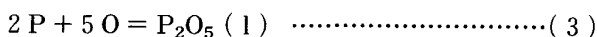
4. 考 察

4.1 スラグと溶鋼間のりん分配

本実験条件下においては、溶鋼中の酸素とりんの活量係数は1と近似できるので、BALAJIVA らにより提示された(1)式⁸⁾の脱りん反応の平衡分配値 kp ((2)式)は、TURKDOGAN ら¹⁰⁾が求めた(3)式の脱りん反応の平衡定数 K_1 ((4), (5)式)と TAYLOR ら¹⁷⁾が求めた(6)式の反応の平衡定数 K_2 ((7), (8)式)を用いることにより、(9)式のように与えられる¹¹⁾。



$$kp = \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2(\%FeO)^5} \quad \cdots (2)$$



$$K_1 = \frac{\gamma_{P_2O_5} N_{P_2O_5}}{[\%P]^2[\%O]^5} \quad \cdots (4)$$

$$\log K_1 = 36850/T - 29.07 \quad \cdots (5)$$



$$K_2 = a_{FeO}/[\%O] = 1/[\%O]_{sat.} \quad \cdots (7)$$

$$-\log [\%O]_{sat.} = 6320/T - 2.734 \quad \cdots (8)$$

$$\log kp = \log \left(\frac{\gamma_{FeO}^5}{\gamma_{P_2O_5}} \right) - 4 \log \left(\frac{[\%i]}{M_i} \right) + \frac{5253}{T} - 22.53 \quad \cdots (9)$$

(9)式で $[\%i]$ と M_i は、スラグ中の i 成分の重量 % と分子量である。本実験下でのスラグ組成範囲では、 $\Sigma([\%i]/M_i) = 1.6$ と近似できる。 $\log(\gamma_{FeO}^5/\gamma_{P_2O_5})$ は、

水渡¹¹⁾ らによれば(10)式で表される。

$$\log \left(\frac{\gamma_{FeO}^5}{\gamma_{P_2O_5}} \right) = a \log \{ (\%CaO) + \alpha_{MgO} (\%MgO) + \alpha_{FeO} (\%FeO) \} + b \quad \cdots (10)$$

(10)式において a , b は定数, α_{MgO} , α_{FeO} はおのこの MgO , FeO の CaO 当量係数であり、いずれも実験より求められる。 α_{MgO} , α_{FeO} として水渡¹¹⁾ の結果 ($\alpha_{MgO} = 0.3$, $\alpha_{FeO} = -0.05$) を用い、本実験結果より 1600°C における(10)式中の a , b を求めると最終的に(11)式が得られる。

$$\log \left(\frac{\gamma_{FeO}^5}{\gamma_{P_2O_5}} \right) = 11.20 \log \{ (\%CaO) + 0.3 (\%MgO) - 0.05 (\%FeO) \} + 0.11 \quad \cdots (11)$$

Fig. 5 に(11)式と FeO , Fe_2O_3 を FeO に換算して求めた水渡¹¹⁾ の $\log(\gamma_{FeO}^5/\gamma_{P_2O_5})$ のスラグ組成依存性を比較して示す。本実験で得られた $\log(\gamma_{FeO}^5/\gamma_{P_2O_5})$ の値は、水渡¹¹⁾ の結果に比較して低塩基度スラグ組成でやや小さく、高塩基度スラグ組成でやや大きいため、その直線の勾配は少し大きい結果となっている。

(9), (11)式および 1650°C , 1700°C の実験結果から CaO - SiO_2 - FeO 系スラグと溶鋼間の平衡りん分配値のスラグ組成および温度依存性は、最終的に Fig. 6 に示すように(12)式で表される。

$$\log kp = 11.20 \log \{ (\%CaO) + 0.3 (\%MgO) - 0.05 (\%FeO) \} + 29600/T - 36.25 \quad \cdots (12)$$

本実験で得られたりん分配平衡式を、BALAJIVA⁸⁾ のりん分配平衡式(13)式および

$$\log kp = 10.78 \log (\%CaO)' + 30000/T - 36.25 \quad \cdots (13)$$

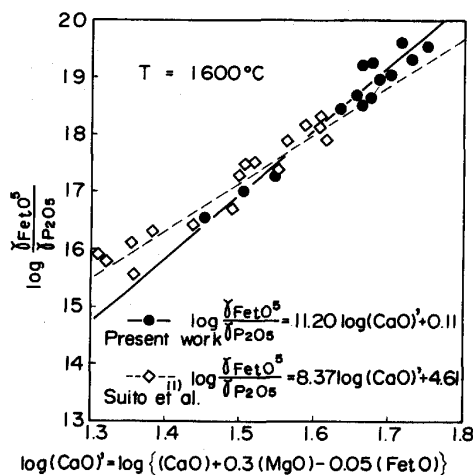


Fig. 5. Relation between $\log \left(\frac{\gamma_{FeO}^5}{\gamma_{P_2O_5}} \right)$ and $\log (CaO)'$.

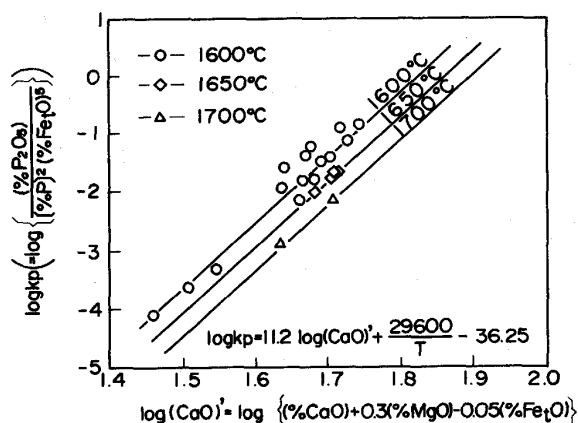


Fig. 6. Effect of slag composition and temperature on dephosphorization equilibrium.

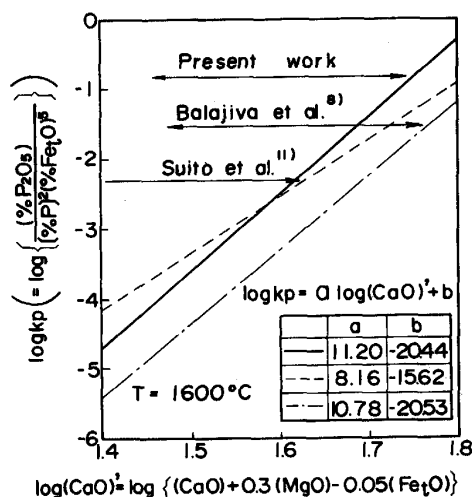


Fig. 7. Relationship between $\log kp$ and $\log (CaO)'$.

FeO, Fe₂O₃ を Fe₂O に換算して求めた水渡ら¹¹⁾ のりん分配平衡式 (14) 式と比較して, Fig. 7 に示す. なお, 温度は 1600°C である.

$$\log kp = 8.16 \log \{ (\%CaO) + 0.3 (\%MgO) - 0.05 (\%FeO) \} + 21450/T - 27.07 \quad (14)$$

本実験の kp は, 水渡ら¹¹⁾ の結果に近い. BALAJIVA の kp のスラグ組成依存性を示す勾配は本実験結果に近いが, kp の値は本実験結果より小さい. BALAJIVA の kp の値が小さい理由として, BALAJIVA の実験がアーク炉で行われたため, スラグ温度がメタル温度より高くなりやすいために生じた誤差によるものではないかと考えられる.

4.2 スラグと溶鋼間の酸素分配

本実験の 1600°C での a_{FeO} は, TURKDOGAN ら¹⁰⁾ の a_{FeO} に比べて低い値となっている. 水渡ら¹⁸⁾ は, $\log \gamma_{FeO}$ が SiO₂ のモル分率 N_{SiO_2} のみに依存することを

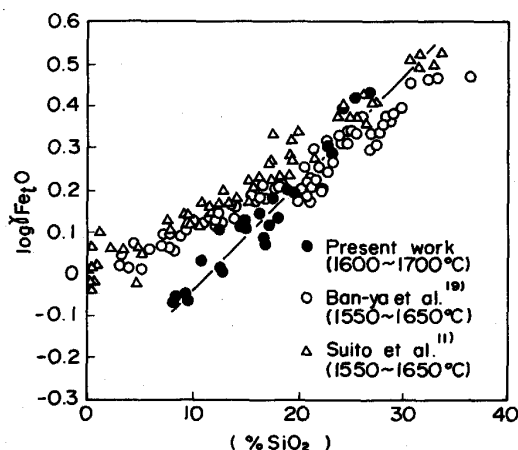


Fig. 8. Relationship between $\log \gamma_{FeO}$ and $(\%SiO_2)$ in CaO-MgO-SiO₂-FeO slag.

報告している. Fig. 8 に転炉スラグを添加して得られた結果も含めて, 本実験での $(CaO/SiO_2) > 1$ のスラグ組成の $\log \gamma_{FeO}$ と $(\%SiO_2)$ との関係を示すが, 同様に良好な直線関係が認められ, (15) 式が得られた.

$$\log \gamma_{FeO} = 0.0257 (\%SiO_2) - 0.300 \quad (15)$$

Fig. 8 に萬谷ら¹⁹⁾, および水渡ら¹¹⁾ の実験データから求めた $\log \gamma_{FeO}$ と $(\%SiO_2)$ との関係を示したが, $(\%SiO_2) > 20$ のスラグ組成範囲では, 本実験結果は両者の結果に一致したが, $(\%SiO_2) < 20$ のスラグ組成では, 本実験の γ_{FeO} が小さい値を示した. 低 $(\%SiO_2)$ スラグ組成でこのように γ_{FeO} に差がみられる理由として, スラグ組成の違いが考えられる. すなわち, $(\%SiO_2) < 20$ においては萬谷ら¹⁹⁾ と水渡ら¹¹⁾ の実験ではスラグが MgO 飽和になっているため, $(\%FeO)$ が高くなり, $(\%CaO)$ が低くなっている. なお, 1600~1700°C の温度範囲では (15) 式での γ_{FeO} の温度依存性は認められなかった. 萬谷ら¹⁹⁾ も 1550~1650°C において a_{FeO} の温度依存性は認められなかったと報告している.

4.3 上下吹き転炉終点でのりん分配

上下吹き転炉終点での脱りん能を検討するために, 脱りん平衡到達度を (16)(17) 式で定義する.

$$\lambda = \frac{\log Lp_{obs.}}{\log Lp_{eq.}} \quad (16)$$

$$Lp = \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} \quad (17)$$

(16) 式において, $Lp_{obs.}$ は上下吹き転炉終点での溶鋼の $[\%P]$ と, スラグの $(\%P_2O_5)$ から求まる. $Lp_{eq.}$ は転炉終点スラグ成分と溶鋼温度から (12) 式を用いて計算できる. Fig. 9 に 250 t 上下吹き転炉の λ 値におよぼす底吹きガス流量の影響を示す. 上下吹き転炉の λ 値は,

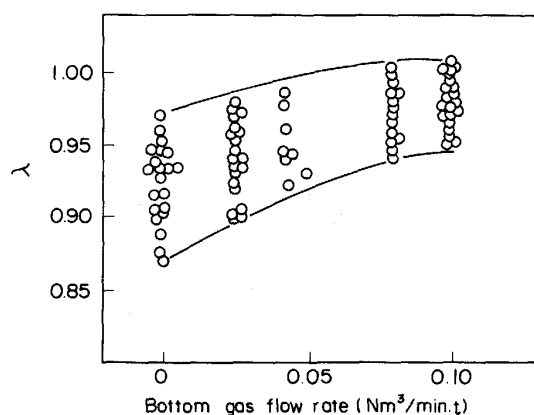


Fig. 9. Effect of bottom gas flow rate on the degree of phosphorus distribution equilibrium, λ .

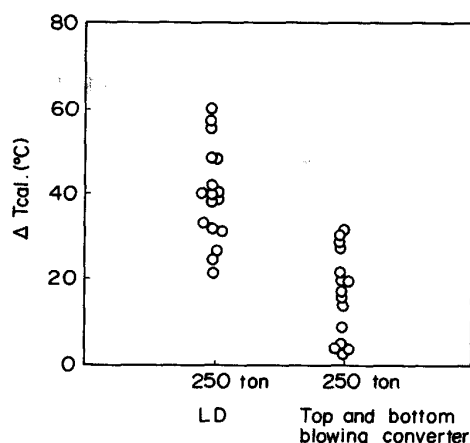


Fig. 10. Comparison of $\Delta T_{cal.}$ between LD and top and bottom blowing converters.

0.87~0.97 の間に大きくばらついているが、底吹きガス流量を増加させてゆくに連れて、 λ 値は増大しかつばらつきも小さくなる。0.1 Nm³/min/t の底吹きガス流量では、 λ 値は 0.95~1.00 となりほぼ平衡に達するところまで脱りん能が向上している。通常、上吹き転炉のスラグの温度はメタルの温度より高いことが知られている²⁰⁾。仮に、スラグ-メタル反応が平衡に近く、かつ脱りん反応を支配する温度がスラグ温度に近いとして、スラグ温度とメタル温度の差を(18)式のように定義する。

$$\Delta T_{cal.} = T_S - T_M \dots \dots \dots (18)$$

(18)式において、 T_S はスラグ温度、 T_M はメタル温度である。上吹き転炉の λ 値をもちいて(12)式から $\Delta T_{cal.}$ を計算すると、Fig. 10 に示すようにスラグの温度はメタルの温度より、約 20~60°C 高いことになる。上下吹き転炉の場合同様に計算すると、メタルとスラグの温度差は約 0~30°C となり、いずれも筆者らの実測

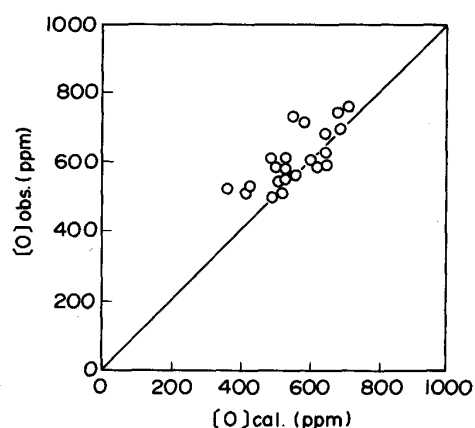


Fig. 11. Comparison between $[O]_{cal.}$ and $[O]_{obs.}$ at end point of top and bottom blowing converter.

値にかなり近い温度差である。したがって、上下吹き転炉における脱りん能の向上は底吹きガス攪拌によりメタル-スラグの混合が改善されることの外に、上述の考察からメタル-スラグの温度差が解消され、脱りん反応がメタル温度に近い温度で進行するためと考えられる。

4.4 上下吹き転炉終点での酸素分配

岸本ら²¹⁾ は、上下吹き転炉では底吹き攪拌により、低炭素濃度域ではスラグ中 FeO の生成が抑制され、スラグの酸化鉄濃度が低くなり、メタルの酸素ポテンシャルよりもスラグの酸素ポテンシャルが低くなる可能性があることを報告している。Fig. 11 に 250 t 上下吹き転炉の実測の終点溶解酸素濃度 $[O]_{obs.}$ と、(15)式を用いてスラグ組成と溶鋼温度から計算したスラグと平衡するメタルの溶解酸素濃度 $[O]_{cal.}$ と比較した結果を示す。両者はほぼ一致しており、低炭域でのメタルの溶解酸素はスラグの酸素ポテンシャルでほぼ支配されていることがわかる。なお、詳細に Fig. 11 をみると $[O]_{obs.}$ と $[O]_{cal.}$ のばらつきを考慮してもスラグと平衡するメタルの溶解酸素 $[O]_{cal.}$ が $[O]_{obs.}$ よりもやや低い傾向があり、岸本ら²¹⁾ の報告に一致しているが今後スラグの酸素ポテンシャルの高精度の測定が必要である。

5. 上下吹き転炉での終点りん濃度の推定

上下吹き転炉では 4.3 で述べたように脱りん反応の λ 値が高く、かつ λ 値のばらつきも小さいので、終点 [%P] は(12)式のりん分配平衡式に λ 値を含んだ(19)、(20)、(21)式のりんバランス式、(22)式のスラグバランス式、(23)、(24)、(25)式のスラグ組成濃度式、(26)式の実操業の Mn 分配回帰式と(27)、(28)式の Mn バランス式を解くことにより、求めることができる。

(りん分配平衡式)

$$\log kp = \lambda [11.20 \log \{(\%CaO) + 0.3 (\%MgO) - 0.05 (\%Fe_2O_3)\} + 29600/T - 36.25] \quad (19)$$

ここで上下吹き転炉の底吹きガス流量が、0.1 Nm³/min/t の場合、実操業結果から λ 値として 0.975 を用いる。

(りんバランス式)

$$\begin{aligned} \text{インプットりん} = & (W_{pig} \times [\%P]_{pig} + W_{SCR} \times [\%P]_{SCR} \\ & + W'_{slag} \times (\%P_2O_5)' \times 2 M_P / M_{P_2O_5}) \\ & / 100 \quad (20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{アウトプットりん} = & (W_{steel} \times [\%P] + W_{slag} \\ & \times (\%P_2O_5) \times 2 M_P / M_{P_2O_5}) / 100 \quad (21) \end{aligned}$$

ここで W_{pig} は溶銑重量, $[\%P]_{pig}$ は溶銑りん濃度, W_{SCR} はスクラップ重量, $[\%P]_{SCR}$ はスクラップ中りん濃度, W'_{slag} は炉内残留スラグ量, $(\%P_2O_5)'$ は炉内残留スラグ中 P_2O_5 濃度, M_P はりんの分子量, $M_{P_2O_5}$ は P_2O_5 の分子量, W_{steel} は溶鋼重量, $[\%P]$ は溶鋼りん濃度, W_{slag} はスラグ重量, $(\%P_2O_5)$ はスラグ中 P_2O_5 濃度である。

(スラグバランス式)

$$100 = (\%Fe_2O_3) + (\%CaO) + (\%SiO_2) + (\%MgO) + (\%MnO) + (\%P_2O_5) + (\%Al_2O_3) + (\%TiO_2) \quad (22)$$

(スラグ組成濃度式)

$$(\%CaO) = \beta \times W_{CaO} / W_{slag} \quad (23)$$

$$(\%SiO_2) = W_{SiO_2} / W_{slag} \quad (24)$$

$$(\%MgO) = W_{MgO} / W_{slag} \quad (25)$$

ここで W_{CaO} , W_{SiO_2} , W_{MgO} は各成分の投入重量, β は石灰の滓化率であり, 前月の平均実績値を β として用いている。

(実操業 Mn 分配回帰式)

$$\log \{(\%MnO) / [\%Mn]\} = A (\%Fe_2O_3) + B \{(\%CaO) / (\%SiO_2)\} + C / T \quad (26)$$

ここで A , B , C は重回帰から求めた係数である。

(Mn バランス式)

$$\begin{aligned} \text{インプット Mn} = & (W_{pig} \times [\%Mn]_{pig} + W_{SCR} \\ & \times [\%Mn]_{SCR} + W_{MOR} \times (\%MnO)_{MOR} \\ & \times M_{Mn} / M_{MnO}) / 100 \quad (27) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{アウトプット Mn} = & (W_{steel} \times [\%Mn] + W_{slag} \\ & \times (\%MnO) \times M_{Mn} / M_{MnO}) / 100 \quad (28) \end{aligned}$$

ここで $[\%Mn]_{pig}$ は溶銑 Mn 濃度, $[\%Mn]_{SCR}$ はスクラップ Mn 濃度, W_{MOR} は Mn 鉱石重量, $(\%MnO)_{MOR}$ は Mn 鉱石中 MnO 濃度, M_{Mn} は Mn の分子量, M_{MnO}

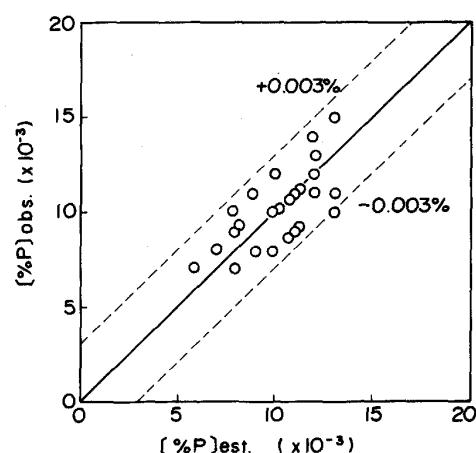


Fig. 12. Comparison between $[\%P]_{est.}$ and $[\%P]_{obs.}$ at end point of top and bottom blowing converter.

は MnO の分子量, $[\%Mn]$ は溶鋼中の Mn 濃度, $(\%MnO)$ はスラグ中の MnO 濃度である。(23), (24), (25)式の W_{CaO} , W_{SiO_2} , W_{MgO} は副原料投入量, 溶銑成分, 炉内残留スラグ成分から求めることができる。(22)式の $(\%Al_2O_3)$, $(\%TiO_2)$ はほぼ定数とみなせる。

(19)式から (28)式 (独立した式の数 8 個) において, 未知数は $[\%P]$, $[\%Mn]$, $(\%P_2O_5)$, $(\%CaO)$, $(\%SiO_2)$, $(\%MgO) / (\%MnO)$, W_{slag} であるので (19)式から (28)式を解くことによって $[\%P]$ を求めることができる。なお, $(\%Fe_2O_3)$ は質量分析器を用いた排ガス情報から求めた²²⁾。

このようにして求めた推定終点 $[\%P]_{est.}$ と実績の $[\%P]_{obs.}$ との比較を Fig. 12 に示す。これより終点 $[\%P]$ を $\pm 0.003\%$ 以内の誤差範囲でほぼ 100% 近くの中であることが分かる。さらに, この終点 $[\%P]$ 推定モデルを用いることにより, 脱りん制御も可能となり副原料を従来操業に比較して約 4 kg/t 削減することができた²³⁾。

6. 結 言

1) CaO-SiO₂-Fe₂O 系スラグと溶鋼間のりん分配平衡および酸化鉄の活量係数に関して次式を得た。

$$\log kp = 11.20 \log \{(\%CaO) + 0.3 (\%MgO) - 0.05 (\%Fe_2O_3)\} + 29600/T - 36.25$$

$$\log \gamma_{Fe_2O_3} = 0.0257 (\%SiO_2) - 0.300$$

2) 上下吹き転炉では底吹き攪拌によりスラグ-メタルの攪拌混合が促進され, 上吹き転炉でみられるスラグとメタルの温度差が解消するため, 脱りん反応が促進される。また上下吹き転炉では, スラグ-メタル間の酸素分配もほぼ平衡に近いと考えられる。

3) 上下吹き転炉では、スラグ-メタル間のりん分配が平衡に近いので、りん分配平衡式およびマスバランス式を用いて高い精度で終点りん濃度を推定できる。

文 献

- 1) 半明正之: 第 100・101 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1984), p. 200
- 2) 中西恭二, 岸本康夫, 藤井徹也, 北川伸和, 大宮 茂: 学振 19 委-No. 10901 (昭和 63 年 5 月)
- 3) 丸橋茂昭, 沖村利昭, 福井克則, 原 隆康: 学振 19 委-No. 10902 (昭和 63 年 5 月)
- 4) 尾上俊雄, 齊藤 忠, 坪根 巖, 山名 寿: 学振 19 委-No. 10903 (昭和 63 年 5 月)
- 5) 丸川雄浄, 城田良康, 石田博章, 興梠昌平, 青木伸秀, 布袋屋道則, 尾花友之: 学振 19 委-No. 10904 (昭和 63 年 5 月)
- 6) 千原園典, 金本通隆: 学振 19 委-No. 10905 (昭和 63 年 5 月)
- 7) K. BALAJIVA, A. G. QUARERLL and P. VAJRAUPTA: J. Iron Steel Inst., **153** (1946), p. 115
- 8) K. BALAJIVA and P. VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., **155** (1947), p. 563
- 9) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **167** (1946), p. 111
- 10) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **175** (1953), p. 398
- 11) H. SUIITO, R. INOUE and M. TAKADA: J. Iron Steel Inst. Jpn., **21** (1981), p. 350; 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2645
- 12) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **173** (1953), p. 217
- 13) R. NAGABAYASHI, M. HINO and S. BAN-YA: ISIJ Int., **29** (1989), p. 140
- 14) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1745
- 15) V. F. BARDENHEUER and P. G. OBERHAÜSER: Stahl Eisen, **89** (1969), p. 988
- 16) 河井良彦, 高橋謙治: 学振 19 委-No. 10012 (昭和 52 年 5 月)
- 17) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **154** (1943), p. 228
- 18) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 186
- 19) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1735
- 20) 石黒守幸, 宮下芳雄, 根本秀太郎: 鉄と鋼, **57** (1971), S267
- 21) 岸本康夫, 加藤嘉英, 桜谷敏和, 藤井徹也: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1300
- 22) 竹腰篤尚, 橋本紘吉, 畑中聡男, 川島一斗士, 滝 千尋, 粕谷昌紀: 鉄と鋼, **73** (1987), S1005
- 23) 内田繁孝, 福味純一, 粕谷昌紀, 橋本紘吉, 畑中聡男, 滝 千尋: 鉄と鋼, **73** (1987), S1006