



入門講座

鉄鋼精錬プロセス工学概論 7

Introduction of Refining Process Engineering 7

北村信也

Shin-ya Kitamura

東北大学 多元物質科学研究所
教授

前号 (Vol.15 No.10 P.605) からの続き

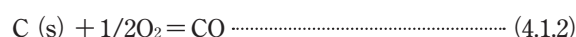
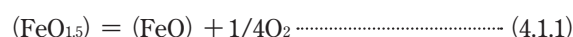
4 プロセス解析

すでに1章で各種精錬反応速度の基本的な考え方を述べたが、実際の精錬操業では、物質移動や化学反応速度は様々な操業要因が複雑に絡んで決定されており、それらの中から、目的とする反応に影響の大きい因子を抽出し、それと反応速度との関係を求めなければならない。この章では、各精錬プロセスの解析方法について、いくつかの例を紹介する。

4.1 溶銑脱磷プロセス

溶銑脱磷プロセスは著しい非平衡系で進行するプロセスである。図114¹²⁰⁾は(4.1.1)式で示した反応の平衡から計算したスラグの酸素分圧 (P_{O_2} ; 酸素ポテンシャル) と、実験的に求めた界面の酸素ポテンシャルの関係を示したものであるが、1桁程度の差が見られる。また、溶銑の酸素ポテンシャルを

(4.1.2) 式で示した反応の平衡から計算すると P_{O_2} は 2.413×10^{-17} となる¹²⁰⁾ ため、これに比べると界面の酸素ポテンシャルは2桁程度の差がある。



つまり、溶銑脱磷は、酸素ポテンシャルが低い高炭素溶銑と、酸素ポテンシャルが高い (FeO) 含有スラグが接触している系であることになる。系が平衡であれば、どの反応から求められる値も一致しなければならないため、大きな差があることはプロセスが著しい非平衡系であることを示している。このような系を解析するには2.3節のスラグ・メタル反応で述べた競合反応モデルを用いる必要があるが、煩雑であるとともに解析結果を操業へ反映することが直接的でないため、より簡便なプロセス解析がなされている。

反応特性を表わす指標としては以下のような指標が用いられている。

4.1.1 磷分配

磷分配は様々な形式があり、脱磷反応を(4.1.3)式、(4.1.4)式のいずれで表わすか、及び、界面酸素ポテンシャル (O_2^* は界面酸素濃度を示す) の代替としてスラグの (T・Fe) を考慮するか否かにより、(4.1.5) ~ (4.1.8) 式までの形をとる。

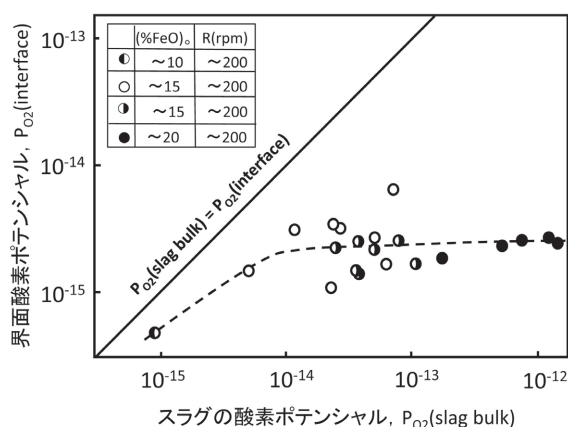
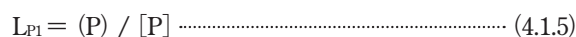
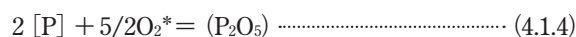
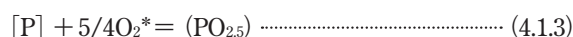


図114 スラグの平衡酸素ポテンシャルと界面酸素ポテンシャルの関係 (文献¹²⁰⁾による。(FeO)₀は初期FeO濃度、Rは偏芯攪拌棒の回転速度)

$$L_{P2} = (P) / [P]^2 \dots\dots\dots (4.1.6)$$

$$L_{P3} = (P) / \{ [P] \cdot (T \cdot Fe)^{2.5} \} \dots\dots\dots (4.1.7)$$

$$L_{P4} = (P) / \{ [P]^2 \cdot (T \cdot Fe)^5 \} \dots\dots\dots (4.1.8)$$

スラグ中の磷は、濃度が2%以下では (PO_{2.5}) であり、それより多い場合には (P₂O₅) であることが示されている¹²¹⁾。通常の溶銑脱磷スラグには磷が1~5%程度含まれるため、いずれの式で整理すべきか断定できない。

ところで、前記のように溶銑脱磷は非平衡系であるため、その反応をスラグ・メタル間の磷分配で解析することは、学術的にはあまり意味がないことを認識する必要がある。例えば、酸素活量を変えた場合の平衡磷分配比 ($L_P = (P) / [P]$) を計算すると図115のようになる¹²²⁾。酸素活量が (FeO) と平衡する場合は10⁻²、溶銑中炭素と平衡する場合は10⁻⁴と計算されるため、スラグ・メタル界面での酸素活量が、この2つの値の間のどこにあるかで平衡磷分配は大きく異なる。図114で示したように界面酸素ポテンシャルはスラグ組成だけでは決まらないため、それを (T・Fe) で代表させることには限界がある。特に、平衡分配比と操業結果を比較することは、あまり意味がない。

実際には図116のように磷分配 $L_{P1} (\%P) / [\%P]$ は処理後の磷濃度で大きく変わる¹²³⁾。反応が平衡に到達していない場合、磷分配は単なるマスバランスで決まる。つまり、処理前の珪素と磷の濃度 (mass%) を [Si]₀、[P]₀、処理後の珪素濃度はゼロ、磷濃度を [P]_f とし、処理後スラグの (SiO₂) 濃度 (mass%) を (%SiO₂)_f とすると、磷分配は (4.1.9) 式で表わされる。ここで、右辺分子は処理後スラグ中の磷濃度 ((%P)) を表わすものでスラグ質量は珪素のマスバランスで計算している。これから自明のように、磷分配は処理後の磷濃度と反比例する関係となる。

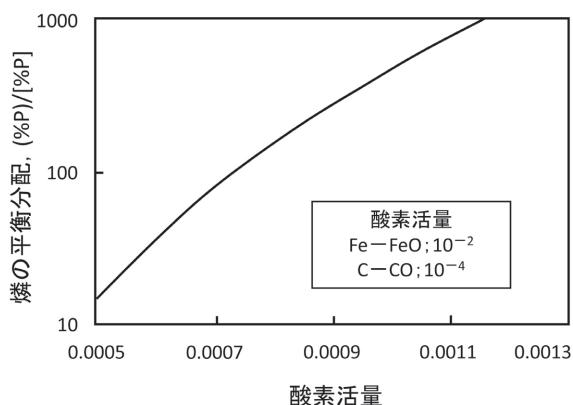


図115 酸素活量を変えた場合の平衡磷分配の計算結果(文献¹²²⁾による)

$$\begin{aligned} L_{P1} &= (\%P) / [\%P] \\ &= [100 \times ([P]_0 - [P]_f) / \{ [Si]_0 \times (M_{SiO_2}/M_{Si}) \times 100 \\ &\quad / (\%SiO_2)_f \}] / [\%P]_f \\ &\doteq [100 \times [P]_0 / \{ [Si]_0 \times (M_{SiO_2}/M_{Si}) \times 100 / (\%SiO_2)_f \}] \\ &\quad / [\%P]_f \dots\dots\dots (4.1.9) \end{aligned}$$

ここで、Mは原子量または分子量を表す。

図116中に示した計算線はスラグ質量 (SV) を変えた場合のもので実操業結果と良く対応している¹²⁴⁾。従って、磷分配は、少なくとも処理前後の磷、珪素を同一レベルにそろえた上で、操業指針として解析するべきである。

磷分配は図117のようにスラグ組成や温度との関係が報告されている¹²⁴⁾が、これを平衡との関係を議論することは意味がなく、むしろ、磷分配を高くできれば、同一スラグ量で処理後の磷が下げられる、あるいは、処理後の磷が同じでスラグ量が低下できることを示す操業指標と考えるべきである。

4.1.2 脱磷速度

$$K_P = (\ln [P]_f / [P]_0) / t \dots\dots\dots (4.1.10)$$

ここで、[P]₀、[P]_fは処理前後のメタル中磷濃度 (mass%) でtは処理時間 (min) である。

脱磷速度は (2.3.12) 式と同様に物質移動律速を仮定した時の容量係数に相当する値であり1/minの単位で示されることが多い。この指標は処理時間を定めるために重要であり、対応する操業特性値は酸素や精錬剤の供給速度である。

図118は酸素供給速度との関係で示したものである¹²⁵⁾。ここで横軸は、酸化鉄及び酸素ガスとして供給された酸素の合計を気体に換算して表示している。これより、処理前の磷濃度には依存しないが、処理前の珪素の濃度には大きな影響を

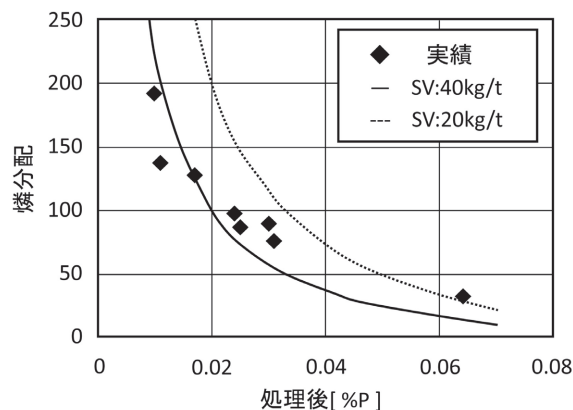


図116 磷分配と処理後の磷濃度の関係(文献^{123,124)}による)

受けることがわかる。図119はこれを端的に示した結果であるが¹²⁶⁾、これは酸素の一部が脱珪に消費されるためである。また、転炉で処理をした場合、底吹き攪拌ガス流量の影響は受けないが、鉄鉱石として添加した酸素は酸素ガスの1.73倍の効果を持つという報告がある¹²⁷⁾。

4.1.3 脱磷酸素効率、脱磷生石灰効率

$$\eta_{O_2} = ([P]_0 - [P]_f) \times 9.02 / W_{O_2} \quad (4.1.11)$$

$$\eta_{CaO} = ([P]_0 - [P]_f) \times 27.1 / W_{CaO} \quad (4.1.12)$$

ここで、 W_{O_2} 、 W_{CaO} は全酸素原単位（酸化鉄及び酸素ガスとして供給された酸素の合計を気体に換算して表示）（ Nm^3/t ）、生石灰原単位（ kg/t ）である。

脱磷酸素効率は供給された酸素のうち P_2O_5 として脱磷反応に寄与した割合を示すもので、転炉精錬での脱炭酸素効率に相当する。脱磷以外に消費される酸素は、主に脱炭と（FeO）の生成であるが酸素収支を見ると脱炭に消費される比率が大きい。従って、対応する操業特性値は酸素の供給速度や攪拌力であり、2.1.2節で示したISCOやBOCのような指標になるべきである。

一方、脱磷生石灰効率は脱磷生成物を $3CaO \cdot P_2O_5$ と仮定して、供給された生石灰のうち脱磷反応に寄与した割合を示すものである。スラグ中での燐酸がすべて $3CaO \cdot P_2O_5$ という化合物であるという仮定は、本来は成り立たないが、操業コストに重要な生石灰原単位と直結する指標である。対応する操業特性値はスラグ塩基度や（FeO）のようなスラグ組成になるべきである。

処理前の珪素濃度が類似していればスラグ塩基度は生石

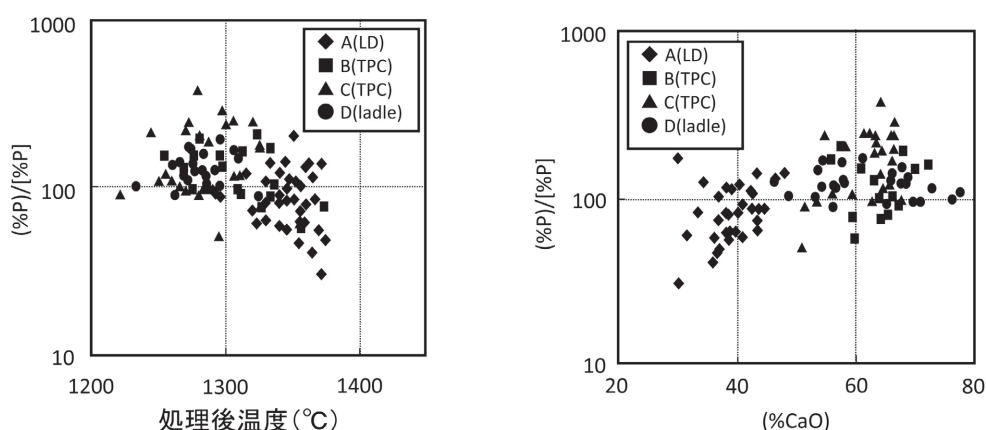


図117 磷分配に対するスラグ組成や温度の影響(文献¹²⁴⁾による。A～Dは作業所、括弧内は反応容器でLDは転炉、TPCはトビードカー、ladleは溶銑鍋を表す)

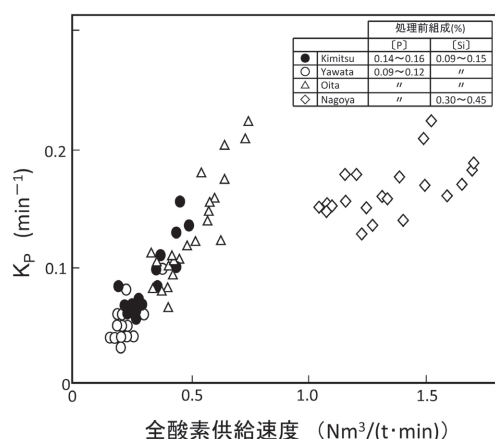


図118 脱磷速度と全酸素供給速度との関係(文献¹²⁵⁾による)

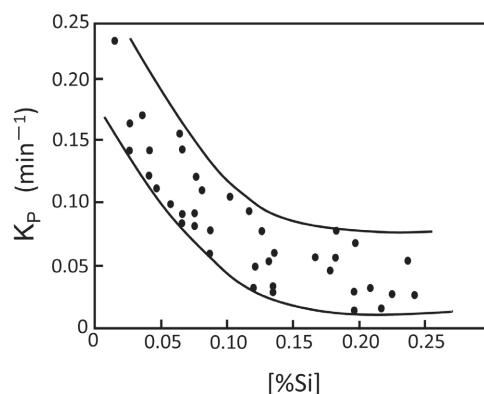


図119 処理前珪素濃度と脱磷速度の関係(文献¹²⁶⁾による)

灰原単位 (CaO ; kg/t) で支配され、(FeO) 濃度は全酸素原単位 (酸化鉄及び酸素ガスとして供給された酸素の合計を理想気体を仮定して酸素質量に換算した値) (O ; kg/t) で支配されると考えると、操業特性値としてCaO/Oという無次元数が得られる¹²⁸⁾。

図120は脱磷酸素効率、脱磷生石灰効率とCaO/Oの関係を整理したものだが¹²⁵⁾、CaO/Oが大きくなるほど脱磷酸素効率が増加し、脱磷生石灰効率が低下する傾向があるが、処理前の磷や珪素の濃度に大きな影響を受けている。これに対して、(4.1.13) 式、(4.1.14) 式に示すよう珪素濃度が0.1%までを脱珪期とみなし、脱珪に消費された酸素や生石灰を、CaO・SiO₂の生成に消費されたと仮定して補正したパラメータや、さらに、(4.1.15) 式、(4.1.16) 式に示すように、処理前後のメタル中磷濃度の平均値で [P]_{av} で補正したパラメータが提案されている。

$$\eta_{O_2^{Si}} = ([P]_0 - [P]_t) \times 9.02 / (W_{O_2} - ([Si]_0 - 0.1) \times 8.0) \dots\dots\dots (4.1.13)$$

$$\eta_{CaO^{Si}} = ([P]_0 - [P]_t) \times 27.1 / (W_{CaO} - ([Si]_0 - 0.1) \times 20.0) \dots\dots\dots (4.1.14)$$

$$\eta_{O_2^{Si,P}} = (([P]_0 - [P]_t) / [P]_{av}) \times 9.02 / (W_{O_2} - ([Si]_0 - 0.1) \times 8.0) \dots\dots\dots (4.1.15)$$

$$\eta_{CaO^{Si,P}} = (([P]_0 - [P]_t) / [P]_{av}) \times 27.1 / (W_{CaO} - ([Si]_0 - 0.1) \times 20.0) \dots\dots\dots (4.1.16)$$

図121は (4.1.13) 式で計算した脱磷酸素効率と処理前のメタル中磷濃度との関係を¹²⁴⁾、図122は、定義は異なるが同様に脱珪相当分を補正した脱磷酸素効率と酸素ガス比 (酸化

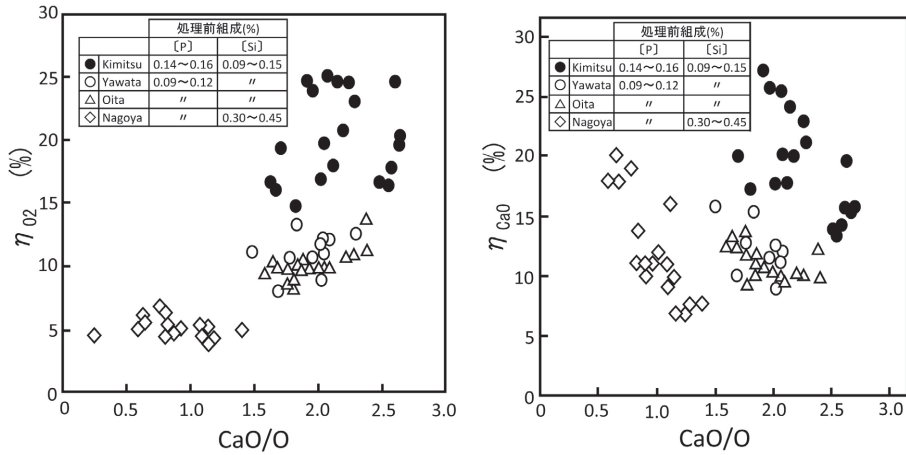


図120 脱磷酸素効率、脱磷生石灰効率とCaO/Oの関係(文献¹²⁵⁾による)

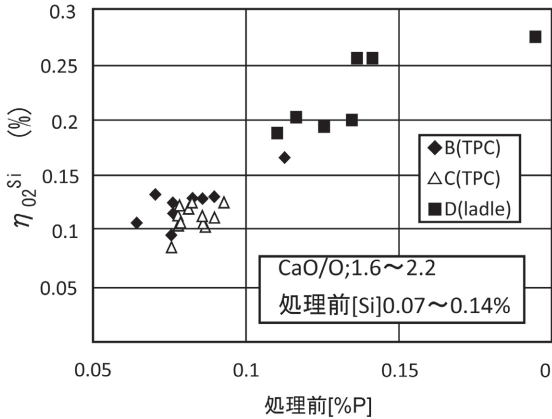


図121 脱磷酸素効率(珪素濃度補正) と処理前のメタル中磷濃度との関係(文献¹²⁴⁾による)

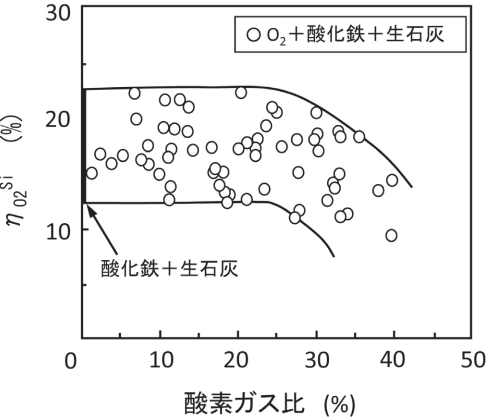


図122 脱磷酸素効率(珪素濃度補正) と酸素ガス比の関係(文献¹²⁹⁾による)

鉄及び酸素ガスとして供給された酸素の合計に対して酸素ガスとして供給された分の割合)との関係¹²⁹⁾を示す。また、(4.1.15)式、(4.1.16)式を用いて図120を再整理した結果を図123に示す¹³⁰⁾。

(Vol.16 No.1に続く)

参考文献

- 120) 潘偉, 大谷美智浩, 平沢政広, 佐野正道, 森一美: 鉄と鋼, 76 (1990), 1488.
- 121) A.Tagaya, H.Chiba, F.Tsukihashi and N.Sano: Metall. Trans.B, 22B (1991), 499.
- 122) S.Kitamura, Y.Yonezawa, Y.Ogawa and N.Sasaki: Proceedings of the 6th International Symposium on Molten Slags, Fluxes and Salts, KTH, Stockholm, (2000), CD-ROM
- 123) 渡辺吉夫, 菊池潤, 平田武行: 製鋼スラグ極少化に向けての開発動向と課題, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1999), 121.
- 124) 北村信也: 第44・45回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2001), 45.
- 125) 北村信也, 水上義正, 金子敏行, 山本利樹, 迫村良一, 相田英二, 小野山修平: 鉄と鋼, 76 (1990), 1801.
- 126) 塩飽潔, 川崎正蔵, 神森章光, 青木松秀, 羽鹿公則: 鉄と鋼, 74 (1988), 991.
- 127) 小川雄司, 矢野正孝, 北村信也, 平田浩: 鉄と鋼, 87 (2001), 21.
- 128) 金子敏行, 溝口庄三, 古川光興, 山田耕司, 足立生司, 大野剛正: 鉄と鋼, 67 (1981), s933.
- 129) 鈴木健史, 中戸参, 藤井徹也, 牧野光紀, 奥田治志, 高橋志: 鉄と鋼, 82 (1996), 569.
- 130) S.Kitamura, T.Kitamura, E.Aida, R.Sakomura, T.Kaneko and T.Nuibe: ISIJ Int., 31 (1991), 1329.

(2010年8月4日受付)

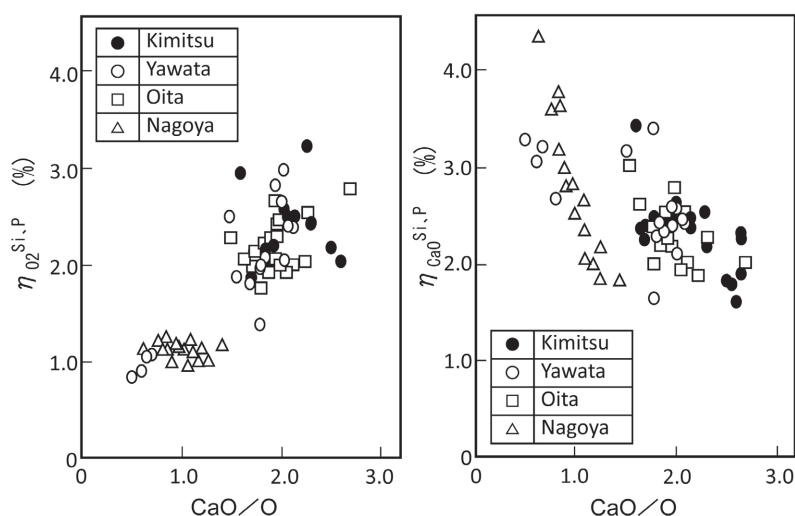


図123 珪素濃度、磷濃度を補正した脱磷酸素効率、脱磷生石灰効率とCaO/Oの関係(文献¹³⁰⁾による)