

# 固相晶出を利用した溶銑脱磷プロセスの検討

北村信也

## Hot Metal Dephosphorization Process using Solid Phase Precipitation

By Shinya KITAMURA

The importance of dicalcium silicate in slag has been highlighted for improvement in the reaction efficiency in the hot metal dephosphorization process. A new kinetic simulation model of hot metal dephosphorization was developed. This model considers the phosphorus partition between the liquid slag and the precipitated dicalcium silicate ( $C_2S$ ) solid phase. The mass transfer between the liquid slag and the precipitated solid phase is also taken into account in addition to that between molten metal and liquid slag. The effect of the flux addition method on dephosphorization was calculated. The dephosphorization rate was considerably higher in the case of continuous addition because of the low  $PO_{2.5}$  content in the liquid slag due to the sweep out effect of  $C_2S$ . Although experiments to verify this model are necessary, this result has proved the possibility of increasing the dephosphorization rate by the precipitation of  $C_2S$ .

(Received December 11, 2005)

**Keywords:** hot metal dephosphorization, reaction kinetics, dicalcium-silicate, tricalcium-phosphate

### 1. 緒言

製鋼精錬工程では、これまでコスト低減、高純度化を目的としたプロセス開発が行われ、溶銑予備処理による多段分割精錬という我が国独自のプロセスが発展してきた。このプロセスは、それぞれの反応を最も効率的な条件で実施しようというものであり、コスト低減や高純度化だけでなく、プロセスの中にスラグリサイクルやダストリサイクルも取り込む事が可能なことから、環境問題へも対応できる優れた技術である。しかし、今後必要となってくる劣質原燃料への対応力を増すには、溶銑脱磷反応効率の更なる改善が求められる。

### 2. 従来知見

溶銑脱磷スラグは  $CaO-SiO_2-FeO-P_2O_5$  系が基本であり、多くの作業所では  $2CaO \cdot SiO_2$  ( $C_2S$  と略す) 飽和域で操業が行われている。この  $C_2S$  と脱磷生成物である  $3CaO \cdot P_2O_5$  ( $C_3P$  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おり、さらに、熔融スラグと  $C_2S$  中の平衡磷分配を測定した例によれば高い分配比で  $C_2S$  に  $P_2O_5$  が濃縮されると報告されている<sup>1)</sup>。一方、Fig. 1 は著者らによる溶銑脱磷試験結果であるが、一般には脱磷時の脱珪量である  $\Delta[\%Si]$  が大きい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。ところが、スラグが  $C_2S$  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<sup>2)</sup>。これは、 $C_2S$  が晶出することで液相スラグ中の  $P_2O_5$  が固相に固

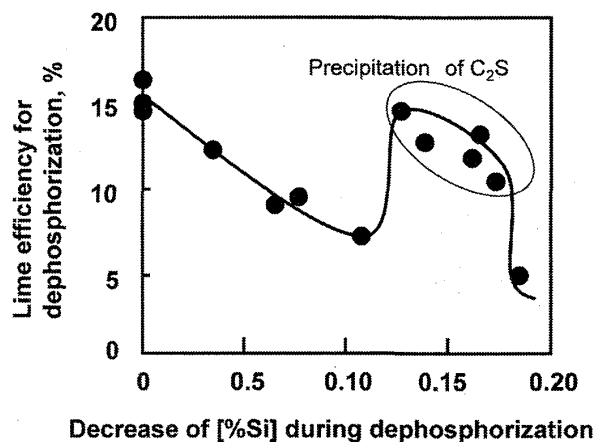


Fig. 0 Effect of desiliconization on the lime efficiency for dephosphorization after reference [1].

\* 東北大学多元物質科学研究所

溶し、液相中濃度が低減したためと解釈できる。しかし、この組成域のスラグを用いても脱磷効率が向上しない結果も多く、脱磷反応の進行に応じたスラグ形成過程の解明、つまり、どのようなパスでスラグ組成を変化させて  $C_2S$  飽和組成に入れるかという速度論的解明が必要と考えられる。

### 3. 脱磷反応モデル

脱磷反応をスラグ/メタルの 2 相でなく、スラグ固相( $C_2S$ )/熔融スラグ相/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検討した。

熔融スラグ相/メタル間については、これまでと同様に界面平衡を仮定して二重境膜説で (1) 式とした。また、熔融スラグ相/スラグ固相間については、スラグ液相/メタル間のアナロジーとして (2) 式とした。

$$N_l = A^{SM} \times \{k_s \cdot k_m / (k_s \cdot L_p + k_m)\} \times (L_p \cdot (\rho_m / (100 \cdot M_p)) \cdot [\%P] - (\rho_s^{Liq} / (100 \cdot M_{PO_{2.5}})) \cdot (\%PO_{2.5})) \quad \dots (1)$$

$$N_3 = a^{SD} \times \{k_s \cdot k_d / (k_d \cdot L_p^d + k_s)\} \times (L_p^d \cdot (\rho_s^{Liq} / (100 \cdot M_{PO_{2.5}})) \cdot (\%PO_{2.5}) - (\rho_s^d / (100 \cdot M_{PO_{2.5}})) \cdot (\%PO_{2.5}^d)) \quad \dots (2)$$

さらに、溶鉄相から熔融スラグ相に磷が移行した後、スラグの組成変化により  $C_2S$  が新たに晶出した場合には、 $C_2S$  と熔融スラグ相との間で磷酸が平衡分配され、消失した場合には既晶出  $C_2S$  中の平均磷酸濃度により消失量相当の磷酸が液相に移行するとした。ここで、 $C_2S$  へは  $C_3P$  ではなく  $P_2O_5$  として固溶するとした。

計算を実施するにあたっては、各パラメータを決定する必要があるが正確には規定できない値も多い。ここでは、詳細は今後の研究に委ねることとして以下の値を用いた。まず、熔融スラグ/メタル反応界面積 ( $A^{SM}$ ) は、これまで多くの実験によりデータが蓄積されている実験装置<sup>3)</sup>を念頭にして、その幾何学的断面積である  $0.05m^2$  とし、スラグ固相/熔融スラグ反応界面積 ( $a^{SD}$ ) は  $C_2S$  を直径  $50 \mu m$  球と仮定し晶出率から計算した。メタル内物質移動係数 ( $k_m$ ) は文献値<sup>3)</sup>より  $0.05 m/s$ 、同様に熔融スラグ内物質移動係数 ( $k_s$ ) は  $k_m / 10$  とした<sup>3)</sup>。スラグ固相内物質移動係数 ( $k_d$ ) はデータが無いが、熔融スラグと固体酸化物中の  $Ca$  の拡散係数の比を参考に  $k_m / 10^6$  とした。

一方、各スラグ組成、温度における  $C_2S$  の晶出率 ( $\alpha$ ) が必要であるが、 $CaO-SiO_2-FeO$  系状態図から読み取った値を (3) 式のような線形関数として与えた。ここで、 $(1 - \alpha)$  は液相とした。溶鉄と熔融スラグ間の平衡分配比 ( $L_p$ ) は  $C/S=1.5$  の時のフォスフェイトキャパシティーを  $10^{21.9}$  とし<sup>4)</sup>計算し、熔融スラグと  $2CaO \cdot SiO_2$  との平衡分配比 ( $L_p^d$ ) は伊藤らの結果に基づき<sup>1)</sup>、(4) 式で与えた。ここで ( $\%FeO$ ) は熔融スラグ相中の  $FeO$  質量パーセントである。

$$\alpha = -0.47247 + 0.797918 \times (CaO/SiO_2) - 0.01692 \times (\%FeO) \quad \dots (3)$$

$$\log(L_p^d) = 0.0277 \times (\%FeO) - 0.2811 \quad \dots (4)$$

スラグ中の  $FeO$  濃度は、本来は競合反応モデルでメタル中の酸素の物質移動と  $CO$  ガス発生速度とのバランスで計算すべきであるが、簡単のため  $FeO$  連続添加中は添加量の 20% がスラグになり、 $FeO$  添加を停止した後は  $FeO$  連続添加量の 25% 相当分がスラグから還元され低下するとした。ここは、今後より正確なモデルへ改善すべき点である。また、熔融スラグと溶鉄の界面酸素活量は、 $C-CO$  平衡で計算される溶鉄バルクの値と、 $Fe-FeO$  平衡で計算されるスラグバルクの値との対数平均値とした。この点も今後の改善課題である。

### 4. 計算結果

計算は底吹き攪拌された高周波誘導炉を用いた実験を想定した。メタルは  $1623K$  の  $[Si]$  を含まない炭素飽和溶鉄とし、ケース 1 では  $CaO/SiO_2$  が 1.6 の  $CaO-SiO_2$  系スラグと  $FeO$  を 1 分間隔で連続的に 40 分間添加し脱磷を進行させた。ケース 2 は予め  $CaO/SiO_2$  が 1.6 の  $CaO-SiO_2$  系スラグを添加した後、 $FeO$  だけを連続的に 40 分間添加し脱磷を進行させた。いずれもスラグは  $20.6kg/t$ 、酸素供給速度は  $0.2Nm^3/min/t$  で同一とし、また、40 分間以降は  $FeO$  添加を停止し攪拌だけを続けて復磷させた。

計算結果を Fig. 2 に示すがケース 1 の方が脱磷が促進されている。Fig. 3 には実験中の  $C_2S$  の晶出重量の変化を、Fig. 4 には溶融スラグ相中の  $P_2O_5$  濃度の推移を示しているが、ケース 1 の場合はフラックス添加に伴い固相晶出量が増加し、また晶出する固相に  $P_2O_5$  が固溶するため脱磷の進行に伴い溶融スラグ相中の ( $P_2O_5$ ) 濃度は徐々に低下して行く事がわかる。一方ケース 2 では、初期に固相が晶出し ( $FeO$ ) 増加に伴い消失して行く事、及び、脱磷に伴い溶融スラグ相中 ( $P_2O_5$ ) 濃度が増加して行く事がわかる。これは  $C_2S$  固相に固相内拡散で  $P_2O_5$  が移動する速度が極めて遅いため、初期に晶出した  $C_2S$  固相には  $P_2O_5$  は濃化されないためである。この計算の場合、ケース 2 は初期スラグ量が多いため初期の  $FeO$  濃度が低く、ケース 1 はフラックスと酸化鉄を同時に添加するため  $FeO$  濃度は実験中、ほぼ一定値で推移する。従って、Fig. 2 の脱磷挙動には固相晶出挙動の差と酸素ポテンシャルの差の 2 つの要因が含まれている。そこで、酸素ポテンシャルを一定とした場合の計算を実施した。

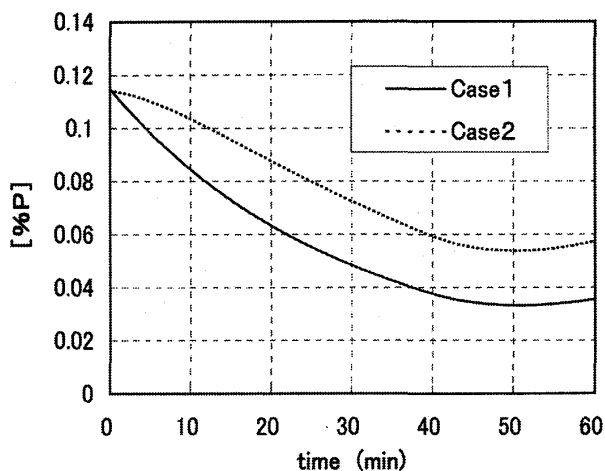


Fig. 2 Effect of flux addition method on dephosphorization behavior.

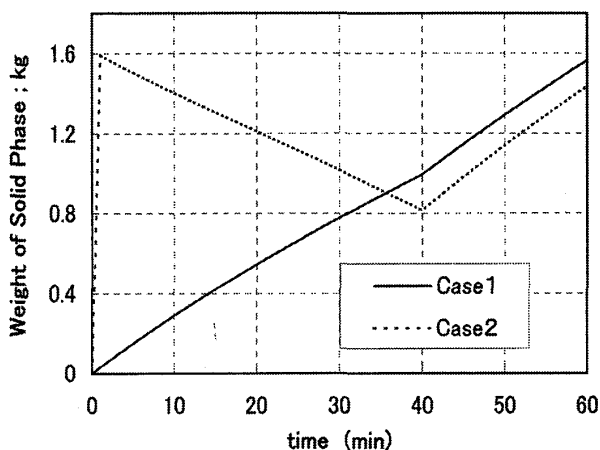


Fig. 3 Comparison of the weight of the precipitated  $C_2S$  with the flux addition method.

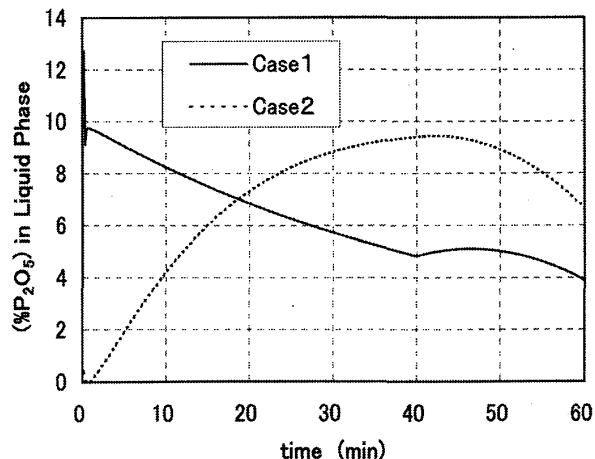


Fig. 4 Comparison of phosphorous content in the liquid slag phase with the flux addition method.

Fig. 5, 6 は、ケース 1 において固相晶出を考慮せずスラグを完全液相と仮定した場合の計算結果 (ケース 1') を比較したものである。この場合、酸素ポテンシャルは同一であり、ケース 1' は溶鉄からスラグへ移行した  $P_2O_5$  は液相スラグ中にのみ存在する事になる。これより、ケース 1' の場合には溶融スラグ中の ( $P_2O_5$ ) 濃度が高く、脱磷速度が著しく低下するとともに復磷も大きいことがわかる。つまり、脱磷の進行に対応させて  $C_2S$  を晶出させ、その晶出時に固相に磷を分配させることが脱磷速度を大きくするためには効果的であると言える。

本モデルは実験による検証が必要であるが、この計算により、脱磷の進行とともに  $C_2S$  を晶出させる事で溶融スラグ相中の ( $P_2O_5$ ) 濃度を低く維持すれば、脱磷反応速度を大きく改善できる事が示された。今後、多元系スラグで、 $C_2S$  中への  $P_2O_5$  又は  $C_3P$  の拡散速度の測定や、 $C_2S$  晶出時の  $P_2O_5$  の分配挙動の測定を実施しモデルの精度を向上させる。

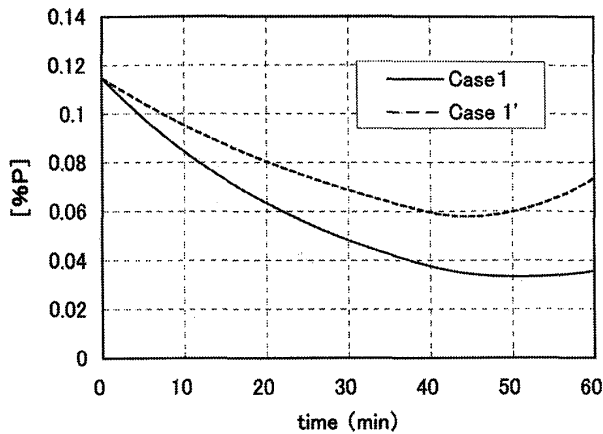


Fig.5 Influence of phosphorous partition by dicalcium-silicate precipitation on dephosphorization rate.

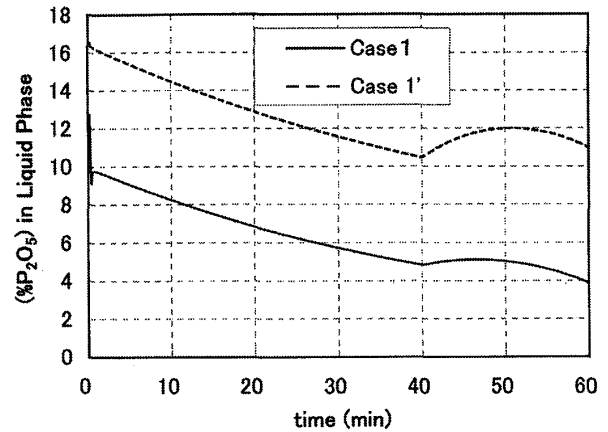


Fig.6 Influence of phosphorous partition by  $C_2S$  precipitation on phosphorous concentration in liquid slag.

## 5. 結言

脱燐反応をスラグ/メタルの2相でなく、スラグ固相( $C_2S$ )/熔融スラグ相/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燐反応モデルを検討した。その結果、脱燐の進行とともに  $C_2S$  を晶出させる事で熔融スラグ相中の( $P_2O_5$ )濃度を低く維持すれば、脱燐反応速度を大きく改善できる事が示された。

## 文献

- (1) 伊藤公久, 柳沢正和, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68(1982), p.150.
- (2) 佐々木直人, 内藤憲一郎, 出本庸司, 北村信也: 鉄と鋼, 88(2002), p.300.
- (3) S.Kitamura, T.Kitamura, K.Shibata, Y.Mizukami, S.Mukawa and J.Nakagawa: ISIJ International, 31(1991), p.1322
- (4) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69(1983), p.1747

## 記号の説明

- $N_l$  : 熔融スラグ/メタル間の P のモル流束(kmol/s)
- $N_s$  : 熔融スラグ/固相スラグ間の P のモル流束(kmol/s)
- $A^{SM}$  : 熔融スラグ/メタル反応界面積( $m^2$ )
- $a^{SD}$  : 固体スラグ/熔融スラグ反応界面積( $m^2$ )
- $k_m$  : メタル内物質移動係数(m/s)
- $k_s$  : 熔融スラグ内物質移動係数(m/s)
- $k_d$  : 固体スラグ内物質移動係数(m/s)
- $\rho_m$  : 溶鉄密度( $kg/m^3$ )
- $\rho_s^{Liq}$  : 熔融スラグ密度( $kg/m^3$ )
- $\rho_s^d$  : 固体スラグ密度( $kg/m^3$ )
- $M_P$  : P の原子量(kg/kmol)
- $M_{PO_{2.5}}$  :  $PO_{2.5}$  の原子量(kg/kmol)
- [%P] : 溶鉄内 P 質量濃度
- (% $PO_{2.5}$ ) : 熔融スラグ相内  $PO_{2.5}$  質量濃度
- (% $PO_{2.5}$ )<sub>d</sub> : 固体スラグ相内  $PO_{2.5}$  質量濃度