UDC 669.187.4:669.046.546:669.14.018.29

アーク炉酸化期における低合金鋼の脱硫*

杉浦 三朗**, 三輪 守**, 森 広 司***

Desulphurization of Low Alloy Steel during the Oxidizing Period in Electric Arc Furnace

Saburo Sugiura, Mamoru Miwa and Hiroshi Mori

Synopsis

For the purpose of doing without the reduction period on arc furnace refining process, experiment was made about desulphurization of low alloy steel during the oxidizing period.

The results obtained are as follows:

(1) It is necessary for desulphurization during the oxidizing period to increase the slag basicity, which can be obtainable by removing the slag produced during the melting period.

(2) It can be considered that desulphurization does not reach equilibrium state even at the end of oxidizing period, because sulphur distribution between slag and metal is proportional to the specific area of metal.

(3) The rate-controlling step of desulphurization early in the oxidizing period seems to be either diffusion of sulphur in the slag or chemical reaction at slag-metal interface, because the rate of desulphurization, which is proportional to sulphur concentration in the metal, is being influenced by slag composition.

1. 緒 言

最近のアーク炉製鋼法は、炉外精錬の発達により従来法からの脱皮をせまられている。すなわち、溶解、酸化、還元すべての精錬を同一の炉で行なえるというのが、かつてのアーク炉の特徴であったが、最近では、アーク炉を単なる溶解炉として扱い、酸化精錬の一部あるいは全部と還元精錬

を炉外精錬炉で処理する傾向にある。たとえば低合金鋼の溶製では、真空脱ガス炉との併用によって、従来アーク炉で行なってきた還元精錬を省略した、いわゆるシングルスラグ法に移行しつつある。しかし、この方法は、アーク炉の生産性が向上するというメリットを有する半面、真空脱ガス炉ではVADのような一部の炉を除き、スラグ精錬による脱硫が困難なため、低硫鋼を得ようとする場合は、アーク炉での酸化精錬時に脱硫できる技術が必要となる。

一般に、溶鋼の脱硫は還元性スラグによる精錬が主体であるが、酸化性スラグでも脱硫は可能であり¹⁾、代表的な酸化精錬炉である転炉での報告

昭和52年8月15日 受付

*日本鉄鋼協会第93回講演大会に一部発表

**大同特殊鋼㈱研究開発本部中央研究所

***大同特殊鋼㈱茨川工場

も数多い^{2,3)}ことから、アーク炉の酸化期でもスラグコントロールなどに留意すれば脱硫は可能と考えられる。

以上より、アーク炉の酸化期における脱硫に及ぼす造滓条件の影響および、脱硫速度について若干の調査を行なった。

2. 試験方法

(1) 小型炉による基礎試験

当研究所の2トンアーク炉を使用して、気化脱硫の可能性および、フラックス量、スラグ組成、酸素吹精前の除滓の実施と脱硫の関係を調査した。

溶製作業の概略を Fig. 1 に示した。溶製鋼種は JIS—SCM 3 相当で、フラックスは CaO 、 Al_2O_3 を主体とし、酸素吹精前に添加した。フラックス量は 20kg/装入 t から 60kg/装入 t まで変化させ、溶鋼を 1,650℃ に昇温後、酸素吹精を行った。酸素吹精前の主成分 (C, Si, Mn) および脱炭量は同一になるようにしたが、溶鋼 [S] 濃度は 0.020% から 0.060% まで変化させた。溶鋼の分析は、スクラップが溶けて 1,650℃ になった時と、酸素吹精後の溶鋼が 1,700℃ に達した時に行ない、この間の成分変化を解析した。なお、脱硫速度の試験においては、フラックス成分を変えて、フラックス添加後 2～3 min 間隔で溶鋼の分析を行なった。こ

Fig. 1. Experimental heat process for desulphurization during oxidizing period.

の際、フラックス添加時の溶鋼温度は 1,650℃ とした。

(2) 量産炉による確性試験

小型炉での基礎試験結果をもとに量産炉で確性試験を実施した。溶製鋼種は機械構造用鋼で、溶製方法およびフラックス成分は小型炉の場合と同様であるが、フラックス量は 5～15kg/装入 t とした。試験は主として、30トン炉で実施したが、炉容の影響を知るため、4トン、15トン、70トンの各炉でも行なった。なお、比較のためにフラックスを添加しない溶製も行なった。

3. 試験結果と考察

(1) 酸化期における S の物質収支

Table 1 は 2 トン炉の酸化期において、S の物質収支を調査した結果である。インプット S 量のほとんどは溶鋼分であるが、酸化末期では脱硫により、その一部がスラグ側へ移行している。ただ、Table 1 から分るように、アウトプット S 量のうち、溶鋼にもスラグにも含まれない、不明分が 0.5% である。この原因としては測定誤差のほかには気化脱硫が考えられるが、たとえ気化脱硫であるとしても、その量はきわめて少ないことが予想できる。転炉操業では、10～20% の気化脱硫量が認められるという報告^{2,3)}があるのに対し今回の調査ではアーク炉での気化脱硫がほとんどないという結果になったが、転炉でも低炭素領域で、スラグの酸化度が高くなるほど気化脱硫量が増加する²⁾点を考えると、今回のような炭素濃度の比較的高いデータのみで、アーク炉と転炉の気化脱硫特性を論ずるのは早計であろう。

(2) フラックス添加量および溶解期に発生するスラグが酸化期脱硫に及ぼす影響

Fig. 2 は 2 トン炉の試験結果で、フラックス添加前と酸素吹精後の溶鋼 [S] 濃度の関係を示したものであるが、フラックス添加量あるいは溶解期

Table 1. Mass balance of sulfur during oxidizing period.

Input S			Output S			
Metal	Flux	Total	Metal	Slag	Loss	Total
97.9	2.1	100	73.0	26.5	0.5	100

(Mean value of 4 heats)

Fig. 2. Change of sulphur in metal during oxidizing period.

Fig. 3. Effect of flux weight and slag removal at meltdown on desulphurization ratio.

に発生したスラグの除滓の有無により程度の差はあれ、全般的には良好な脱硫実績を得ている。次に、この結果から、フラックス量および溶解期に発生するスラグの除滓の有無が脱硫にどのような影響を及ぼしているかをみたのが Fig. 3 である。フラックスの増量により脱硫率が向上しているのと、そしてこの傾向は溶解期スラグを除滓しない場合に著しいことがわかる。また、溶解期スラグ除滓の影響はフラックス量の少ない側で大きく、同一フラックス量であっても、溶解期スラグを除滓した場合は、しない場合に比べて高い脱硫率を示している。しかし、フラックス量の増加に伴い、この差は縮まり、約 60kg/装入 t のフラックス量では、除滓の有無に関係なく、ほぼ同一の脱硫率となっている。このような結果が得られる原因としてはスラグ組成の変化が考えられる。Table 2 は、酸化末期 (Fig. 1 の No. 2 に相当) におけるスラグ組成、スラグ—溶鋼間 S 分配比と得られた脱硫率の平均値を示したものであるが、フラックス添加量の増加につれ、当然のことながら、スラグ中の (CaO), (Al_2O_3) 濃度が高くなり、逆に (MgO), (SiO_2) 濃度は、フラックス添加による希釈効果のため、低くなっている。この結果、スラグ塩基度は上昇し、スラグ溶鋼間 S 分配比および脱硫率が向上している。ところで、さきの Fig. 3 で、脱硫に及ぼす溶解期スラグ除滓の影響はフラックス添加量が多くなると小さくなることを述べたが、これは結局、溶解期スラグに含まれ

Table 2. Change of slag composition by flux addition.

Flux ($\frac{\text{kg}}{\text{ch.t}}$)	Slag (M.D.)	(%CaO)	(%MgO)	(% Al_2O_3)	(% SiO_2)	(%FeO)	$\frac{(\text{CaO}+\text{MgO})}{(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)}$	$\frac{(\%S)}{[\%S]}$	Desulp. ratio(%)
10	remain	25.9	14.9	6.7	26.8	14.1	1.2	1.2	0
30	"	36.9	14.1	10.4	16.2	14.0	1.9	1.7	12
40	"	42.4	10.8	12.0	14.2	12.5	2.0	3.8	24
60	"	49.3	8.5	15.0	3.5	15.0	3.1	5.2	40
20	off	41.4	12.8	9.2	8.4	16.9	2.9	5.9	30
30	"	41.1	9.5	10.5	6.8	15.4	3.0	6.0	35
40	"	45.6	7.7	10.7	4.8	19.5	3.5	7.7	37
60	"	49.1	5.0	10.8	2.8	15.6	4.0	8.3	42

る (SiO_2) の希釈に関係していると考えられる。すなわち、フラックスの添加による溶解期スラグ中 (SiO_2) の希釈は、フラックス添加量がある程度多くなると効果が小さくなるのが原因であろう。

つぎにスラグ中 (FeO) の影響について考察する。

溶鋼の脱硫は一般に次式で表わされるため、脱

$$\text{S} + (\text{CaO}) = (\text{CaS}) + \text{O} \cdots (1)$$

$$K = \frac{a_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{O}}}{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{S}}}$$

$$\frac{(\% \text{S})}{[\% \text{S}]} = K \cdot \frac{32 \cdot f_{\text{CaO}} \cdot (\% \text{CaO}) \cdot f_{\text{S}}}{72 \cdot f_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{O}}}$$

硫反応を促進するには溶鋼中 $[\text{O}]$ 濃度を下げると同時に、スラグ中の (FeO) も少なくすること、そして a_{CaO} の高いスラグ、言い換えると高塩基度スラグを形成することが必要であると言われる。今回の試験では Table 2 に示すように、溶鋼—スラグ間 S 分配比はスラグ塩基度と密接な相関が認められ、スラグ中 (FeO) 濃度には無関係な結果が得られたが、これは Chipman ら⁴⁾の結果とよく一致している。すなわち、Chipman らは (FeO) 濃度および塩基度の異なる種々のスラグのもとで得られた脱硫試験結果を整理して Fig. 4 の関係があることを報告しているが、この図によれば (FeO) 濃度が約 2 mol% 以下のスラグでは、溶鋼—スラグ間 S 分配比に強く影響を及ぼすのは (FeO) 濃度であり、従って塩基度の高いスラグを作ることよりも、(FeO) 濃度のより低いスラグを作ることの方が脱硫には有効である。これに対し、(FeO) 濃度が高い場合には、溶鋼—スラグ間 S 分配比に及ぼす (FeO) の影響は非常に小さく、むしろ塩基度を高めることが重要となる。本報では酸化期の脱硫を扱っているため、Table 2 に示したようにスラグ中の (FeO) はかなり高いことから、スラグ塩基度の影響が強く表われたものと考えられる。

(3) 炉容の影響

30 トン炉による試験結果を Fig. 5 に示した。図には酸化期にフラックスを添加しない場合の結果も示してあるが、これから分るようにフラックスを添加しないと全く脱硫しないのに対し、フラックスの添加により約 20% の脱硫率が得られる。

Fig. 6 は酸化末期におけるスラグ塩基度と溶鋼—スラグ間 S 分配比の関係を炉容別で比較したも

Fig. 4. Effect of (FeO) in slag and slag basicity on sulphur distribution.⁴⁾

Fig. 5. Effect of flux addition on desulphurization during oxidizing period (30t A.F.).

Fig. 6. Relation between slag basicity and sulphur distribution.

のであるが、いずれの炉もスラグ塩基度の上昇に伴って溶鋼—スラグ間 S 分配比も増加している

ものの、炉容によってその程度に差が認められる。すなわち、同一塩基度レベルでは2トン炉や4トン炉のような小型炉ではS分配比が高目であるのに対し、70トン炉では低いS分配比となっている。そこで、スラグ塩基度が2から3までのデータについて、炉容の代表値として溶鋼比表面積(溶鋼単位体積当りのスラグ-溶鋼界面積)を選んで、S分配比との関係を調べたのが Fig. 7 であるが、溶鋼比表面積とS分配比は良好な直線関係を示しているのがわかる。ところで、もし酸化期の脱硫反応が平衡に達しているとするならば、同一のスラグ組成である限りS分配比は炉容に関係なく一定値になるはずであるが、実際は Fig. 7 のごとく溶鋼比表面積に依存している。このことは、脱硫反応を平衡論のみで取り扱うのは不十分で、速度論的な検討が必要なことを示唆している。

(4) 脱硫速度と律速段階

Fig. 7. Effect of specific area (A/V) on sulphur distribution.

Fig. 8. Effect of slag composition on desulphurization rate.

前項で速度論的な検討の必要なことが明らかになったため、2トン炉で脱硫速度の測定試験を行った。試験はスラグ組成を変えて各2チャージ実施し、それぞれフラックス添加後からの溶鋼[S]濃度の経時変化を調査した。その結果を Fig. 8 に示すが、いずれの場合も脱硫速度は溶鋼[S]濃度の一次に比例していることがわかる。また、速度定数 k' はスラグ組成により異なり、塩基度の高いスラグの方が大きな値を示している。一般に脱硫反応の律速段階として次の3つが考えられるが、いま(i)の過程が律速段階であるとする、(2)式が成り立つ。

- (i) 溶鋼中[S]の反応界面への拡散
- (ii) スラグ中(S)の反応界面からの拡散
- (iii) 界面における反応

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} k_m \{[\%S] - [\%S]_e\} \quad \dots\dots\dots(2)$$

A : スラグ-溶鋼界面積 [m²]
V : 溶鋼体積 [m³]
 k_m : 物質移動係数 [m/min]
 $[\%S]_e$: スラグ-溶鋼界面での溶鋼側の平衡[S]濃度
t : 時間 [min]

反応初期では $[\%S] \gg [\%S]_e$ とみなせるので

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} k_m [\%S] \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{積分して} \quad \ln \frac{[\%S]}{[\%S]_0} = -\frac{A}{V} k_m \cdot t \quad \dots\dots\dots(4)$$

この式の特徴は、スラグ組成が脱硫速度には無関係なことであるが、実際は Fig. 8 に示したようにスラグ組成によって脱硫速度が変化することから(i)の過程を律速段階とは考えにくい。

次に律速段階として(ii)の過程を考えると、(5)式が成立する。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} k_s \{([\%S]_e - [\%S])\} \quad \dots\dots\dots(5)$$

k_s : 物質移動係数 [m/min]
 $[\%S]_e$: スラグ-溶鋼界面でのスラグ側の平衡(S)濃度

反応初期では $(\%S) \approx 0$ とみなせるので

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} k_s (\%S)_e \quad \dots\dots\dots(6)$$

スラグ-溶鋼界面では次式の間接関係があることから、

$$L = \frac{(\%S)_e}{(\%S)} \dots\dots\dots(7)$$

L: 平衡分配係数 [-]

$$-\frac{d(\%S)}{dt} = \frac{A}{V} k_s L (\%S) \dots\dots\dots(8)$$

$$\text{積分して } \ln \frac{(\%S)}{(\%S)_0} = -\frac{A}{V} k_s L t \dots\dots\dots(9)$$

(9)式にはスラグ組成の影響が入っており、また物質移動が境膜説に従うとすれば、物質移動係数 k_s は(10)式で表わされ、これに $D_s = 5 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{min}^{(5)}$ 、 $L = 10^4$ を代入するとスラグ側の境膜厚さは $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{m}$ となる。

$$k_s = \frac{D_s}{\delta} \dots\dots\dots(10)$$

D_s : スラグ中の(S)の拡散係数 [m^2/min]

δ : 境膜厚さ [m]

この値は Darken⁽⁹⁾の求めた値とはほぼ一致していることから、脱硫反応の律速段階として(ii)の過程は十分考えられる。一方、(iii)の過程に対しては

$$-\frac{d(\%S)}{dt} = \frac{A}{V} \{k_1 (\%S)^a - k_2 (\%S)^b\} \dots\dots\dots(11)$$

k_1, k_2 : 反応速度定数 [m/min]

a, b : 反応次数 [-]

反応初期では $(\%S) \approx 0$ だから

$$-\frac{d(\%S)}{dt} = \frac{A}{V} k_1 (\%S)^a \dots\dots\dots(12)$$

$a=1$ とすれば、積分すると(13)式が得られる。

$$\ln \frac{(\%S)}{(\%S)_0} = -\frac{A}{V} k_1 t \dots\dots\dots(13)$$

この場合、 k_1 はスラグ組成によって変化しうるので、律速段階として(iii)の過程は無視できない。

4. 結 言

低合金鋼のアーケ炉溶製において、還元期の省略を目的に酸化期脱硫の検討を行なった結果、次のことが明らかになった。

- (1) 酸化期における脱硫にはスラグ塩基度(= $(\% \text{CaO} + \% \text{MgO}) / (\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3)$)を高めることが最も重要であり、このためには溶解期で生成する(SiO_2)の多いスラグを取り除くことが有効である。
- (2) 酸化末期におけるスラグ—溶鋼間S分配比は溶鋼比表面積(溶鋼単位体積当りのスラグ—溶鋼界面積)と直線関係が認められ、このことから脱硫反応は平衡には達していないと考えられる。
- (3) 反応初期の脱硫反応速度は溶鋼[S]濃度の一次式で表わされ、かつスラグ組成により変化する。このことから、律速段階として溶鋼中[S]の拡散は考えにくく、スラグ中(S)の拡散あるいは界面反応が律速と考えられる。

本研究を遂行するに当たり、ご協力、ご指導いただいた知多工場、築地工場の関係者に深く感謝します。

(文 献)

- 1) 川合: 電気製鋼 39 (1968) 2, 115~128
- 2) 加藤ら: 製鉄研究 266 (1969), 8781~8834
- 3) 真鍋: 学振19委9773 (1974) 反応378
- 4) R.G.Ward: "An Introduction to The Physical Chemistry of Iron & Steelmaking" Edward Arnold (1962), 102
- 5) J.F. Elliott et al.: "Thermochemistry for Steelmaking vol.II" Addison-Wesley (1963), 707
- 6) L.S. Darken: "The Physical Chemistry of Steelmaking" Chapman & Hall (1958), 101