ライム系およびソーダ灰系フラックスによる 溶銑予備処理

岡野 忍* 小沢三千晴** 野崎 努**

1. はじめに

鋼材の靱性に対する要求は年々きびしくなっており、P, S 等を極微量まで安価に低減させる製鋼プロセスの開発が急務となっている。そのため溶銑で Si, P, S を除去し、転炉では主に脱 C のみを行なう新プロセスが脚光を浴びている。この一翼をになう溶銑予備処理に関しては種々の方法が報告されている^{(1)~(6)}。すなわち表 1 に示すようなフラックス組成、反応容器および攪拌方法の組み合わせによる方法である。

今回、反応容器としてトビード(溶銑量 150~200 t)を選び酸素ガス含有の搬送ガスとともに鉄鉱石-ライム系フラックスをインジェクションする脱 Si 処理、同じくライム系およびソーダ灰系フラックスをインジェクションする脱 P, 脱 S 処理を行なった。これらの結果を既報の準工業的規模で行なった溶銑予備処理法と対比して述べる。

表 1 溶銑予備処理方法の種類

固定剤	酸化剤	反応容器	攪拌方法
焼石灰 ソーダ灰	ミルスケール 鉄鉱石 O ₂ ガス	トビードカー 連続炉 取鍋 転炉	インジェクション インペラー ガス

2. 脱 Si 処理

脱 Si 処理に際し脱 C, 脱 Mn 反応を抑制し脱 Si 反応の効率を上げることが必要である。インジェクションした酸素源のうち脱 Si 反応に寄与した割合を脱 Si 酸素効率とし、これと溶銑 Si および酸素ガス量の関係を図 1 に示す。[%Si]>0.25 では 60~70% とほぼ一定の脱

Si 酸素効率となっているが、[%Si]が低くなるにしたがい脱 Si 酸素効率は低下する。すなわち [%Si]>0.25 では酸素源の供給律速、それ以下では Si の拡散律速と考えられる。また搬送ガス中に酸素ガスを富化することによって脱 Si 酸素効率は 5% 上昇する。この値は富化した酸素ガスが 100% 脱 Si 反応に寄与したとして計算した値に一致する。

図 1 脱 Si 酸素効率におよぼす溶銑 Si の影響

[%Si]<0.25 での脱 Si 反応を 1 次反応と仮定し、式 (1) にしたがって、反応速度定数 k を求めた。結果を図 2 に示す。

$$d[\%Si]/dO_2 = -k[\%Si] \quad (1)$$

ここで O₂ はインジェクションした全酸素量(m³/t)† である。 $k=A \exp(-E/RT)$ の E は 1623 K 以上の高温では溶銑中 Si の活性化エネルギー 42 kJ/mol⁽⁷⁾ に一致する。一方 1623 K 以下では E は 167~209 kJ/mol に増加しており、この値は Fe₂O₃ が FeO に還元される際の活性化エネルギー 155 kJ/mol⁽⁸⁾ に近く、低温側では鉄鉱石の還元律速の可能性がある。

脱 Si 処理時に発生するスロッピングは作業上大きな問題である。図 3 にスロッピング発生有無と溶銑温度、

† 気体の体積はすべて基準状態における値を示す。

* 川崎製鉄株式会社技術研究所主査
** 川崎製鉄株式会社技術研究所主任研究員
Pretreatment of Hot Metal by Lime, Soda Ash Based Flux; Shinobu Okano, Michiharu Ozawa, Tsutomu Nozaki (Research Lab, Kawasaki Steel Corporation, Chiba)
1982 年 5 月 27 日受理

スラグ中 T.Fe および塩基度との関係を示す。スロッピングは温度 1623 K 以下、T.Fe $\geq$ 8%，塩基度 1.5 以下の領域で発生している。すなわち低温では鉄鉱石の分解が不十分なためにスラグ中の FeO 量が増し、その FeO がスラグ-金属界面で C と反応し、生成した CO ガスがスロッピングを誘発すると推論される。

インジェクション法による溶銑脱 Si に際し、スロッピングの防止をはかって脱 Si の反応効率を上昇させるには搬送ガス中に酸素ガスを富化し、処理温度を 1623 K 以上で操作するのが望ましい。この条件はスラグ中の

図2 脱 Si 反応速度定数と温度の関係。

図3 スロッピング発生有無とスラグ中 T.Fe, CaO/SiO₂ および温度との関係。

T.Fe の減少、脱 C、脱 Mn 量ならびに温度低下抑制にも有効に作用する。

3. 脱 P、脱 S 処理

(1) 処理中の成分挙動

脱 Si 処理後除滓し、フラックスをインジェクションし脱 P、脱 S 処理を行なった。ソーダ灰系フラックス使用時の各成分の挙動を図 4 に示す。Si, Ti, N および S は処理開始とともに減少するが、脱 P は Si が低下してから急速に進行する。また、その時の脱 P 量は吹き込んだソーダ灰の量に比例する。Mn は処理中ほとんど変化せず、V および C は処理末期でいくぶん減少する。

図 5 にライム系フラックスで処理した例を示す。処理初期の段階での脱 S 反応が遅いこと以外はソーダ灰系フラックスと同様な挙動を示す。

脱 P 反応が急速に進みはじめる時の Si 量は処理開始時の Si 量にかかわらず、ソーダ灰系で 0.04%，ライム系で 0.06% とほぼ一定である。脱 P が進みはじめるまでに消費されるソーダ灰およびライム量は処理開始時の Si 量に比例し、塩基度 1.5 のスラグが生成する。塩基度 1.5 の組成はライム系、ソーダ灰系でのスラグ-金属間の P 分配が大きくなり始める時のスラグ組成と一致する。

(2) 脱 P 能とフラックス組成

ソーダ灰の脱 P 能と酸素量の関係を図 6 に示す。こ

図4 脱 P・脱 S 処理中の成分変化(ソーダ灰系フラックス)。

図5 脱P・脱S処理中の成分変化(ライム系フラックス)。

図6 ソーダ灰の脱P能におよぼす酸素量の影響。

で Total O_2 とはフラックス中の酸化鉄および搬送ガス中の酸素の和である。溶鉄Pが0.04%以上では酸素の影響はそれほど顕著ではないが、 $P \leq 0.04\%$ では酸素を $0.15 \text{ m}^3/\text{kg-Na}_2\text{CO}_3$ 以上使用することによって脱P能が大幅に向上する。C飽和溶鉄では式(2)で示す脱P反応によってCが生成し式(3)の反応によりNaが蒸発する⁽⁹⁾。

本実験では溶鉄Pが0.04%以下となる時期は温度が1573 K以下であり、溶鉄Cが飽和に近づきNaの蒸発が促進されると考えられる。物質バランスからスラグ量

を計算し、添加したNaに対するスラグ中のNaの割合を求めた。この値は酸素量が $0.1 \text{ m}^3/\text{kg-Na}_2\text{CO}_3$ 以下と $0.15 \text{ m}^3/\text{kg-Na}_2\text{CO}_3$ 以上ではそれぞれ70~85%, 85~100%となった。すなわち酸素を増すことによって式(3)の反応が抑制され脱P能が向上すると考えられる。また式(3)の反応は大きな吸熱を伴うため、酸素源として鉄鉱石を用いた場合においても酸素量を増した方が溶鉄の温度低下は少ない。

ライム系フラックスでは何らかの溶剤を添加し、ライムの融点を下げる必要がある。ライムと鉄鉱石が1:1のものに CaF_2 を添加した場合の脱P能を図7に示す。フラックス中の CaF_2 が5%を越えと脱P能が良くなり、10%以上ではソーダ灰と同等の脱P能が得られることがわかる。

図7 ソーダ灰系フラックス処理時の脱S。

(3) 脱Sとフラックス組成

ソーダ灰系フラックス処理中の脱S挙動を図7に示す。脱S反応はフラックス添加量に対して1次反応である。脱S効率は鉄鉱石20%添加のフラックスが最も良く、鉄鉱石35%では低下する。鉄鉱石量を増すと式(3)の反応が抑制され脱S能が向上するが、さらに鉄鉱石が増すと反応界面での酸化ポテンシャルが高くなり⁽¹⁰⁾脱S反応が阻害されるためと思われる。

ライム系フラックスを用いた場合の脱S挙動を図8に示す。図の横軸は脱Si反応時に消費されるライムを補正したものであり、この値が正になると脱P反応が活発になる。図から脱S反応は脱P反応よりも遅れて始まること、脱S反応は1次反応であることがわかる。またライム系フラックスで脱Sを有利に行なわせるには CaF_2 が15%以上必要であることが見いだされた。

ライム系フラックスでの脱P・脱S処理に際して、脱Si処理時に生成したスラグを除滓しない実験を行なった。脱P挙動は脱Siスラグ除滓の有無にかかわらずま

図8 ライム系フラックス処理時の脱S.

まったく同じであった。これに対し脱S率は除滓しないヒートが33%，除滓ヒートが76%であった。このことはライム系フラックス処理の場合には脱Pの大部分がフラックスの浮上過程で生じ，脱Sはトップスラグとメタル間で進行することを示唆している。

(4) 処理時の脱C

転炉吹煉時の熱を補償するため溶銑予備処理時の脱Cは少ないことが望ましい。本実験および準工業的規模で行なった各種溶銑予備処理法における脱C量と脱Si外酸素量の関係を図9に示す。ここで脱Si外酸素量とは添加しないしは吹き込んだ固体および気体酸素の和から脱Si反応に消費された酸素を引き去ったものである。フラックス種類，反応容器ならびに攪拌方法がそれぞれ異なるにもかかわらず，脱C量は脱Si外酸素量に比例しているとみなせる。本実験のものについてみると同一脱Si外酸素量ではライム系フラックスよりソーダ灰系フラックスの方が脱C量がいくぶん多い。これはソーダ灰系では式(3)の反応による脱Cがあるためであろう。

図10に脱P率と脱炭量の関係を示す。脱C量が増す

反応容器	フラックスおよび酸化剤種類	攪拌方法	文献
● 75t/hの連続炉	ライム-鉄銑石-酸素ガス	上吹き	11
● 230tのQ-BOP	ライム-螢石-鉄銑石-酸素ガス	インジェクション	3
● 15t 炉	ライム-螢石-炭酸ソーダ-ニルスゲール-酸素ガス	インジェクションと上吹き	6
● 75t 取鍋	ライム-塩化カルシウム-鉄銑石	インペラー	5
○ 170t トビード	炭酸ソーダ-鉄銑石-酸素ガス	インジェクション	本報告
● 170t トビード	ライム-螢石-鉄銑石-酸素ガス	インジェクション	本報告

図9 各溶銑予備処理時の脱Si外酸素量と脱Cの関係。

図10 各溶銑予備処理時の脱Cと脱P率の関係。

につれて脱P率は向上するが，ソーダ灰系フラックスでは0.3%，ライム系フラックスでは0.5%程度の脱炭量で脱P率は90%に達している。

(5) スラグ-メタル間のP分配

スラグ-メタル間のP,S分配をQ-BOPを用いた溶銑予備処理(ライム系フラックス使用)⁽¹²⁾と比較して図11, 図12に示す。S分配はQ-BOPよりトビード処理が良く，さらにソーダ灰処理で効率の良い脱Sが行なわれることがわかる。P分配については大量の酸素ガスを使用したQ-BOPにおいてソーダ灰と同レベルの結果が得られている。Q-BOPでの溶銑予備処理では吹き込むライムに対し酸素量の割合が極めて多く，浴内の酸素ポテンシャルが高く保たれるのでP分配が大きくなる。すなわちトビードにおけるライム系フラックスインジェクション

図11 スラグ-メタル間のP分配。

図 12 スラグ-メタル間の S 分配.

ン法でも吹き込む酸素量を増すことによりソーダ灰と同等の P 分配を得ることができるであろう。

4. お わ り に

溶銑の脱 P 処理に際しては事前に脱 Si 処理をすることが必要である。しかしながら最近高炉での低 Si 銑製錬の技術が発達しつつあり将来は脱 Si 処理が不要となる可能性がある。ライム系フラックスとソーダ灰系フラッ

クスは脱 P に関してはほぼ同程度の能力を持っている。脱 S に関しては後者のフラックスが優れているが、ライム系フラックスでも適正な組成を選択することにより実用上問題がない程度までの脱 S は可能であろう。

文 献

- (1) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **65** (1979), S210.
- (2) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, **67** (1981), 323.
- (3) 馬田 一, 森下 仁, 数士文夫, 今井卓雄, 三枝誠, 中西恭二: 鉄と鋼, **66** (1980), S730.
- (4) 山田健三, 宮下芳雄, 栗山伸二, 中島龍一, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, **66** (1980), A141.
- (5) 山広実留, 高島 靖, 松永 久, 有馬良士, 梅沢一誠, 殿村重彰: 鉄と鋼, **67** (1981), S181.
- (6) 喜多村 実, 成田貴一, 松本 洋, 大西稔泰, 高木 彌, 勝田順一郎: 神鋼技報, **32** (1982), 69.
- (7) O.A.Esin: Doklady Akad. Nauk SSSR, **145** (1962), 360.
- (8) J.O.Edström: Jernkontorets Ann., **141** (1957), 809.
- (9) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **65** (1979), 1838.
- (10) 森谷尚玄, 中島義夫: 第 8 回融体精錬反応部会, (1982), SRR 57/1-5.
- (11) 中川龍一, 吉松史朗, 上田卓弥, 三井達郎, 福沢章, 佐藤 彰, 尾崎 太: 鉄と鋼, **59** (1973), 414.
- (12) 坪田 治, 竹内秀次, 野崎 努, 江見俊彦: 第 8 回日ソシンポジウム, (1981).

日本金属学会会報 第 21 巻 第 8 号予告

〔学会賞講演〕

炭素鋼の熱影響部における黒鉛化現象……岡田 實

〔かいせつ〕

V₂H と V₂D の相変態……浅野 肇 平林 真

〔解説〕

1980 年代の熱処理技術……大和久重雄
鋼の結晶粒成長について

……邦武立郎 大谷泰夫 渡辺征一
高速増殖炉の構造材料とその特性……江端 誠

〔最近の研究〕

ランタン・カルコゲナイドにおける超伝導と格子不安定性……池田弘毅

シリコンにおける V 族不純物の拡散……吉田正幸

〔研究資料〕

鉄鉱石の溶融還元……相馬胤和

〔技術資料〕

最近のろう接技術……大沢 直

〔トピックス〕

軽量永久鋳型としてのシラスバルーン/アルミニウム複合材……長田純夫 今川耕治

〔談話室〕

Dual Phase 鋼板の発想の頃……古川 敬
呵爾耶識現代版から考えられる日本式教育研究法……佐野幸吉

〔随想〕

実験精度について思うこと……幸塚善作

〔研究所紹介〕

マックス・プランク粉末冶金研究所……渡辺竜三