

討6 転炉吹錬末期における脱炭反応機構の解明

住友金属 和歌山製鉄所 池田隆果 ○丸川雄博

1. 緒言

転炉精錬における主反応が脱炭反応であることは、言うまでもないことである。転炉の終点制御とか成品の品質安定向上のためには脱炭反応機構を明確にする必要がある。とくに重要なのは吹錬末期になって、脱炭速度が溶鋼炭素濃度の低下とともにさがってくる吹錬領域の脱炭反応である。この時期の脱炭反応機構の解析はすでにかなりなされてきているが^{1),2),3)}ほとんどの報告が定性的にしかりあつかっておらず、この末期の脱炭反応の変動の定量的な解明はあまりなされていない。

2. 脱炭反応の変動とスラグT.Feの関係について

試験対象は70t転炉の低炭キルド鋼を用い吹錬約2分前に吹止めをする二段吹錬を行なった。試験チャージ数は46チャージで、このうち18チャージについては二次吹錬の前後で溶鋼とスラグのサンプリングを行なったが28チャージについては二次吹錬前は溶鋼のC%しか調査していない。

2-1 中間吹錬における脱炭速度の変動調査

脱炭反応は、鋼中炭素濃度が低下してくると不活発になり、脱炭速度が低下する。このことはすでに実験室的¹⁾にも実炉^{2),3)}においても確かめられ、公知の事実になっている。しかし、実炉における終点制御の困難なことや、各成分の変動をみると、同一炭素濃度に対する脱炭速度はかなり変動しているものと推定できる。まず、この点についてどの程度の変動があるか調べ図1に示した。同図中の縦軸の平均脱炭効率率は次式によって計算した値である。

$$\text{平均脱炭効率率}(\%)/(m^3/t) = \frac{\text{中間吹錬前}C(\%) - \text{終点}C(\%)}{\text{中間吹錬中の}O_2(m^3)/\text{装入量}(t) \times 0.92} \quad (1)$$

図1より、やはりかなり同一炭素濃度に対して脱炭速度が変動していることがわかる。

2-2 吹錬末期の脱炭反応のばらつき要因調査

図1の斜めの直線は、平均脱炭速度のばらつきの中心と考えられる任意に引いた直線である。この直線を基準として脱炭速度のずれと次に示す計算式により定量化する。そして、算出した値を用いて脱炭反応の変動におよぼす要因を調査した。

$$dc/dt = K_1 C + K_2 \quad (2)$$

(2)式を積分すると

$$\text{計算}O_2(\text{理論必要}O_2)(m^3/t) = 6.6 \log \frac{0.35 C_M - 0.015}{0.35 C_E - 0.015} \quad (3)$$

C_M : 中間吹錬前のC%、 C_E : 終点C%、

K_1, K_2 は図1の直線から求め、 $K_1 = 0.35, K_2 = -0.015$

(3)式により、中間吹錬期の平均的な必要酸素量が計算できる。したがって、図1の脱炭効率のばらつきは、実際に吹込まれた酸素量と(3)式で計算された O_2 量との差をとれば数値として表現できる。

この差 ΔO_2 (実績 O_2 -計算 O_2)との相関を種々として調べてみた。その結果、図2に示すように、脱炭効率のばらつきは、終点のスラグT.Fe%と、非常に強い相関関係にあることがわかった。

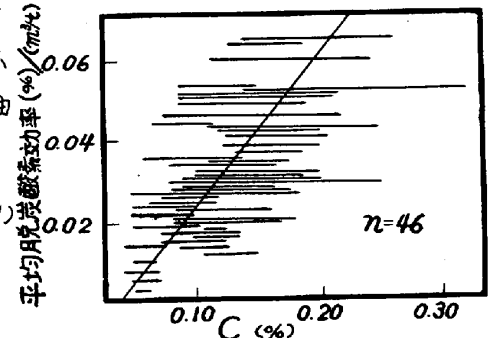


図1. 中間吹錬における平均脱炭効率率

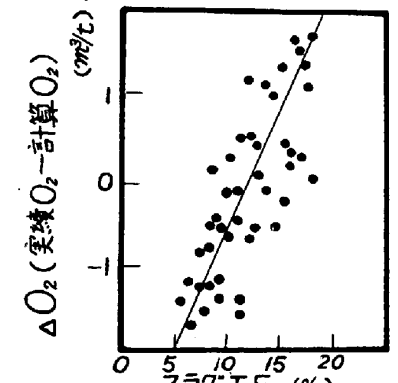


図2. 中間吹錬における酸素効率のばらつきと終点T.Fe%の関係

2-3 スラグ中の酸素量の多少と脱炭効率の関係

吹込酸素がスラグの方へ移行するか、脱炭に消費されるかの分配の問題をもう少し定量的にみるために、簡単な計算を行なってみる。

図2のスラグT.Fe%と、 ΔO_2 の関係において、スラグT.Fe%の平均を13%と任意に定め、チャージのばらつきで13%を基準にして、各チャージがスラグT.Feの変動に比例してどのくらい酸素がスラグで増減しているかを、次の式で計算し、それを|図|2の ΔO_2 と対応させてみた。

$$\Delta O_2 \text{ S slag} = K \times W \text{ slag} \times (13\% - T.Fe\%) / W.E.P. \quad (4)$$

$\Delta O_2 \text{ slag}$: T.Fe 13%を基準にしたスラグに消費される O_2 (m³/t)

K: 定数, Wslag: スラグ重量(t), W.E.P.: 終点溶鋼重量(t)

結果を図3に示す。

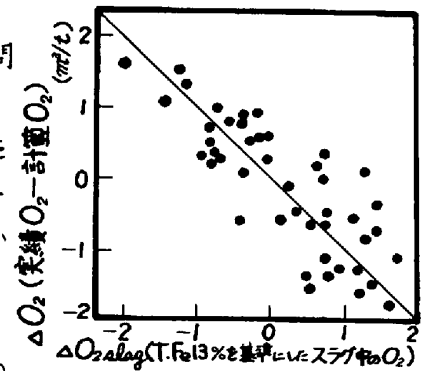


図3. 脱炭速度の変動とスラグT.Feの変動との酸素バランスによる対応

図3の関係が反比例をしていることは脱炭により多くの酸素が消費される場合、すなわち脱炭酸素効率の高い場合に溶鉄の酸化が少なく、スラグT.Fe%が少ないということである。しかも縦軸と横軸の0を通る45°の線に大体において回帰していることは、非常に興味深いことであって、これはスラグへ移行する酸素と脱炭に消費される酸素の変動が、まったく1対1の関係でバランスしていることを示すものである。

3. 脱炭反応の変動とスラグ淨化の関係について

160^t転炉の吹錬中においてつるべ式によりメタルとスラグをサンプリングする試験を8チャージ行なった。途中サンプリングは1チャージに2~4回行なった。また、70^t転炉において生石灰の非常に少ない(通常の1/4~1/5で平均17kg/t)精錬を行ない廃ガス測定を行なって吹錬末期の脱炭酸素効率の変化を調査した。試験チャージ数は生石灰の多いもの少ないもの各3チャージ測定した。

3-1 途中サンプリングによるスラグ中の酸素量の推移

図4に吹錬中におけるT.Fe%の推移を示した。ばらつきは大きいだが、C%が0.3~0.4以下になって急激にT.Fe%が上昇していることがわかる。同じような試験および結果は他社⁽⁴⁾においても報告されている。

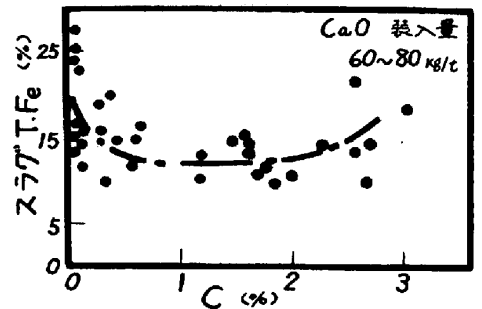


図4. 吹錬中のスラグT.Fe%の推移

図5に同じ試験データを用いてPバランスの計算を行なって吹錬中のスラグ重量の増加状況を調べた。これよりスラグ重量はC%がかなり高いところから徐々に増加し、0.6%ぐらいからその上昇はかなり大きくなることわかる。

これら図4と図5の結果より吹錬中のスラグの酸素重量の推移が計算でき、スラグ中の酸素量はだいたい0.6%~0.7%以下で急激に増加することがわかる。

3-2 スラグ中の酸素増加量をもとにした脱炭酸素効率の計算

図4と図5より計算し出た酸素上昇カーブをC%との対応で式にあらわすと次式に示す実験式が得られる。

$$O_{\text{slag}} = 0.62 + 1.40 e^{-5.0C} \quad (5)$$

$$0.05\% \leq C < 0.80\%$$

この(5)式よりC_i%からC_{i+1}-0.01%までの0.01%の脱炭の間にスラグ中の増加する酸素量(ΔO_i)を計算することができる。

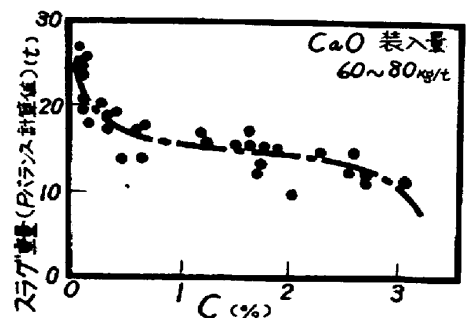


図5. 吹錬中のスラグ重量の推移

$$\begin{aligned} \Delta O_i (t) &= O_{ci} - 0.01 - O_{ci} \\ &= 1.4e^{-5.00i} - 0.01 - 1.4e^{-5.00i} \\ &= 0.07e^{-5.00i} \quad (6) \\ \Delta O_i (m^3) &= 0.30e^{-5.00i} \quad (7) \end{aligned}$$

この(7)式を図示すると図6の中の実線のようなになる。同時にC%の変化によらず三点破線で示した値 $0.093 m^3 / 0.01\% C \cdot t$ は溶鋼のC 0.01%を脱炭するに必要な値である。

また同図6の点線で示される値は0.01%のCが脱炭する間に1tの溶鋼へ溶け込んで増加する酸素量で次式によって計算されたものである。

$$\begin{aligned} 0\% &= 0.0025 / C\% \quad (8), \quad 0 (g/t) = 25 / C\% \quad (9) \\ \Delta O_i (g/t) &= 25 / C_i - 0.01 - 25 C_i \quad (10) \\ \Delta O_i (m^3/t) &= 1.75 \times 10^4 / C_i (C_i - 0.01) \quad (11) \end{aligned}$$

以上吹錬の進行にしたがってC 0.01%を脱炭するに要する酸素量 (m^3/t) は0.01% CをCOにするに必要な酸素量および溶鋼中へ溶解する酸素量およびスラグ中へ含有される酸素量の合計になる。(気相へ上げる O_2 および $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ の反応に費される O_2 量が若干あるがここでは考慮に入れない)

すなわち、通常の平均の0.01% Cを脱炭する際に必要な酸素はそのときの溶鋼のC%の関数としてあらわされ次のようになる。

$$\begin{aligned} O_i (m^3 / 0.01\% C \cdot t) &= 0.093 + 0.30e^{-5.00i} \\ &\quad + 1.75 \times 10^4 / C_i (C_i - 0.01) \quad (12) \end{aligned}$$

これを図式化したのが図7の実線である。

この(12)式を用いて次式により脱炭酸素効率を計算する。

$$\eta (\text{脱炭酸素効率}) \% = (0.093 / O_i) \times 100 \quad (13)$$

これを図式化すると図8の実線を示したカーブになる。この値は実操業の脱炭酸素効率のカーブによくあっている。すなわち、脱炭酸素効率が最高脱炭速度レベルからはずれ始めるのは0.60~0.80% Cくらいであり、50%になるのが0.20~0.30% Cである。また溶鋼のみを酸素が溶解するとして計算した結果を同図8の点線で示した。これでは脱炭効率が100%レベルからはずれ始めるのは0.20% Cくらいであってスラグのない場合は極低炭まで高脱炭効率が続くことがわかる。

3-3. スラグの滓化が初期に完了した場合の脱炭効率
図6から図8までの実線を示した曲線は、スラグが吹錬末期になって徐々に滓化し、スラグ重量が増加する場合であるが、初期に完全滓化している場合について計算してみる。ただしT.Fe%の上昇は図4の破線で示したカーブを同じく通るものとする。スラグ量としては、 FeO 、 Fe_2O_3 以外の成分 (CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 MnO 、 Al_2O_3 、 P_2O_5)が溶鋼重量の10%の場合および15%の場合の二例で計算した。

まず初めにスラグ中の酸素重量の上昇について計算すると、実績スラグの(5)式に対応する式が求まる。

$$\begin{aligned} \text{スラグ15\%の場合} \quad O_{slag} &= 0.92 + 1.12e^{-7.80i} \quad (14) \\ \text{スラグ10\%の場合} \quad O_{slag} &= 0.63 + 0.78e^{-7.80i} \quad (15) \end{aligned}$$

次にこれらの式を用いて0.01% Cを脱炭する間にスラグ中へ移行する酸素量が計算できる。

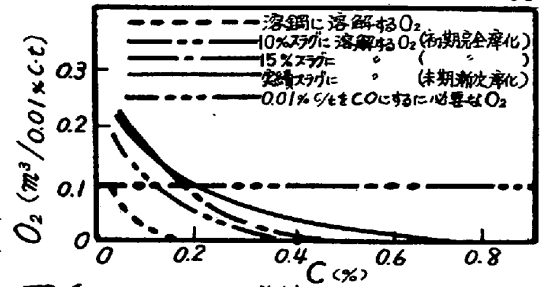


図6. 0.01% Cを脱炭するに必要な O_2 量の吹錬末期の変化

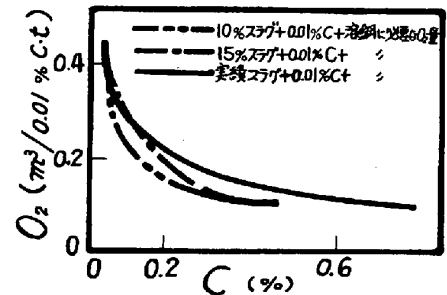


図7. 0.01% Cを脱炭するに必要な O_2 量およびスラグ量および滓化時期の影響

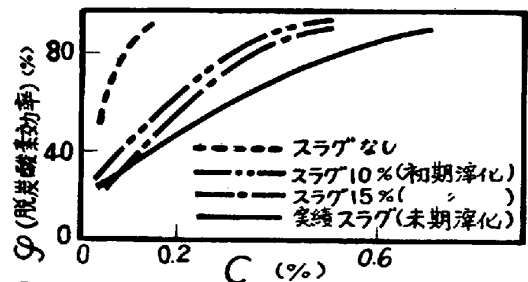


図8. 吹錬末期における計算脱炭酸素効率の変化

スラグ15%の場合 $\Delta O (m^3/t) = 0.37e^{-78C}$ (16)

スラグ10%の場合 $\Delta O (m^3/t) = 0.26e^{-78C}$ (17)

(16), (17)式を図示すると図6の一点鎖線、二点鎖線になる。これを用いて0.01% Cを脱炭する間の全必要酸素をスラグ量別に示すと図7のようになり、脱炭効率率は図8の一点鎖線、二点鎖線のようになり末期淨化の場合とくらべ最高レベルと低下しはじめの時期はかなり低炭側へずれることがわかる。

3-4 実炉におけるスラグ量多少による脱炭効率率の変動調査

調査対象として生石灰を通常チャージ(70~80kg/t) 1/4 ~ 1/5の平均17kg/tにして溶製し、廢ガス流量測定およびガス中のCO, CO₂の分析を行ない脱炭効率率を測定した。結果を図9に示した。通常チャージ(生石灰多量チャージ)における最高脱炭速度レベルからの落ちはじめのC%が、0.70~0.90%とばらついているのに対し、スラグ量の少ないチャージのそれは0.25~0.30% Cとずっと低炭側にずれている。

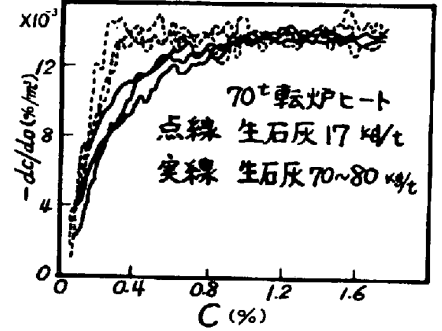


図9. 吹錬末期における脱炭酸素効率率におよぼすスラグ量の多少の影響

4. 考察とまとめ

この報告には二つの内容があり、一つは吹錬末期の脱炭反応のばらつきにスラグ中のTFe%すなわちスラグの酸化度が大きな影響をもっていることが示された。その結果は、スラグの酸化度が高くなり、スラグ中へ酸素が多く吸収されたチャージは脱炭反応に消費される酸素がそれだけ少なくなり脱炭酸素効率率が低下するということであつた。もう一つは、スラグの淨化が吹錬末期に生じた場合、その新しく淨化したスラグへ酸素が吸収されるためにそれだけ脱炭に消費される酸素が少なくなり脱炭酸素効率率が低下するというものであつた。

以上いずれにしてもスラグへの酸素の移行量によって脱炭反応が大きく変動すること、そしてオス吹錬期からオス吹錬期への移行についても大きく影響を受けることが共通している。ただ後者の試験結果においては、スラグの淨化量あるいは淨化時期の変動ということであるからこれは炉内の気層、スラグ層、メタル層すべてが平衡状態にあるとしても起りえる現象であるが、前の試験の結果はスラグ酸化度の変動ということと非平衡の状態の存在を考慮に入れなければならない。

このような二つの現象がどのようにして生じるかについての言及はここではさけるが、とにかく実操業転炉における脱炭反応あるいは脱炭酸素効率率の変動はCの反応面への供給律速というような溶鋼側における要因の変動が原因したものではなくスラグ側の変動が原因したものであり、スラグ層とメタル層との間の酸素バランスにより脱炭反応あるいは脱炭酸素効率率が変動するのであるということがわかつた。

5. 結 言

転炉吹錬末期の脱炭反応の変動とくに脱炭速度の低下しはじめの時期のばらつきには、スラグの酸化度、スラグの淨化量および淨化時期が大きな影響をおよぼしていることがわかつた。またC%の低下ともなつての脱炭速度の低下は酸素バランスでもって説明されることがわかつた。

文 献

- 1) 藤井：鉄と鋼 45 (1959), P. 1248
- 2) 藤井, 荒木：鉄と鋼 51 (1965), P. 2213
- 3) 藤井, 荒木, 丸川：鉄と鋼 54 (1968), P. 160
- 4) 川鉄, 千葉 第40回製鋼部会資料 (S43.7)