

溶銑への Al 添加による石灰吹き込み脱硫反応の促進

論文

庄司 武志*・満尾 利晴*²・八太 好弘*尾野 均*・森 久*³・甲斐 幹*⁴

Improvement of Desulfurization by Aluminum Addition into Hot Metal in Powdered Lime Injection Process

Takeshi SHOJI, Toshiharu MITSUO, Yoshihiro HATTA,
Hitoshi ONO, Hisashi MORI, and Tsuyoshi KAI

Synopsis :

Improvement was obtained for the reaction efficiency of hot metal desulfurization by lime powder injection with N₂ gas by prior addition of aluminum. That is, the desulfurization rate was markedly faster for Fe-C_{sat}-Si-Al-S melt than for Fe-C_{sat}-Si-S melt. Reaction layers on a lime lump immersed in the melts were examined by use of electron probe microanalysis and X-ray diffraction. The improvement of reaction efficiency of lime by aluminum addition was interpreted by the following results of the investigation.

In Fe-C_{sat}-Si-S melt, solid 2CaO · SiO₂ and 3CaO · SiO₂ layer were formed on the lime surface, which retarded sulfur transfer to its interior. On the contrary, for Fe-C_{sat}-Si-Al-S melt, molten CaO-Al₂O₃-FeO layer was formed on the lime surface, which enhanced sulfur transfer, and moreover the layer dissolved sulfur up to approximately 50%.

Aluminum concentration to get the improvement of reaction efficiency of lime for plant scale operation in 250^t torpedo ladle was determined to be 0.005 + ΔAl%, where ΔAl is the amount of aluminum loss during the desulfurization.

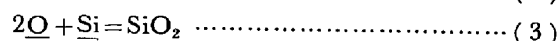
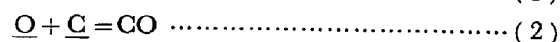
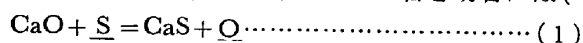
1. 緒 言

近年、省エネルギー方策の一環として、分塊圧延後の鋼片を再加熱することなく熱間圧延するいわゆる直送圧延の普及にともない、鋼片の無欠陥化が不可欠となり種々の対策が講じられているが、とりわけ低硫化が有効な手段であることから、大量の溶銑を安価に脱硫する方法の開発が重要な課題となつた。

従来より溶銑の脱硫剤として使用されてきた高価なカルシウムカーバイド (CaC₂) にかえて安価な生石灰 (CaO) を使用する場合、熱力学的な脱硫限界は 0.001% 以下であるが反応速度が遅いため¹⁾²⁾、脱硫剤の吹き込み時間の延長による処理能力の低下、耐火物寿命の低下など種々の問題を招くので、CaO を脱硫剤として採用するためには反応速度の向上が必要である。

ところで、CaO による脱硫反応の律速段階については種々の研究が行われているが、著者らは石灰表面での反

応生成物層の生成挙動が脱硫速度を決定すると考え、溶銑中にあらかじめ Al を添加したのち CaO 粉末をインジェクションする方法を研究した。すなわち Fe-C_{sat}-S 系溶銑の CaO による脱硫反応は一般に(1)および(2)式で表されるが、溶銑中に Si を含む場合には(3)



式の反応がおこる。溶銑中の $\underline{\text{Si}}$ は $\underline{\text{S}}$ の活量を増大させるので従来から脱硫に有効であると考えられてきたが、川合ら³⁾は $\underline{\text{Si}}$ の存在が逆に脱硫速度を低下させると報告しており、このことは CaO の表面に脱硫反応を阻害するカルシウムシリケート層が生成するためと考えられる。さらに、CaO に Al を添加して吹き込むことにより、溶銑の脱硫が向上するとの報告⁴⁾もある。そこで溶銑に Al を添加することにより、CaO と $\underline{\text{S}}$ との反応によつて遊離する $\underline{\text{O}}$ を $\underline{\text{Si}}$ と反応させずに、より脱酸力の強

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 12 月 26 日受付 (Received Dec. 26, 1980)

* 新日本製鉄(株)堺製鉄所 (Sakai Works, Nippon Steel Corp., 1 Chikkoyawata-cho Sakai 590)

*² 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)堺製鉄所 理博 (Sakai Works, Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)堺製鉄所(現: 日新製鋼(株)) (Sakai Works, Nippon Steel Corp., Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

い Al と反応させて低融点のカルシウムアルミネート層を生成させようと考えた。以下に Al 添加による脱硫反応促進機構と実作業への適用結果について述べる。

2. 溶鉄への Al 添加による CaO の脱硫反応促進機構

2.1 実験方法

2.1.1 脱硫剤吹き込み実験

MgO で内径 300 mmφ にスタンプした 300 kg 高周波誘導溶解炉を用いて銑鉄 200 kg (浴深 430 mm) を溶解し, Fe-C_{sat}-S 系 (S=0.040%), Fe-C_{sat}-Si-S 系 (Si=0.60%, Mn=0.60%, S=0.040%), Fe-C_{sat}-Si-Al-S 系 (Si=0.60%, Mn=0.60%, S=0.040%, Al=0.1% 添加) に成分調整した。脱硫剤は 20~60 メッシュに粒度調整したのち内径 8 mmφ の黒鉛製ランスを用いて, 浴深 100 mm の位置に N₂ ガスで吹き込んだ。脱硫剤の吹き込みは初期 3 min で完了した。実験中, 溶鉄温度を 1400°C に保持し, 浴面には混銑車上吹き脱硫法の実作業状態をシミュレートする意味で混銑車スラグ (CaO 39.1%, SiO₂ 37.3%, Al₂O₃ 9.7%, FeO 3.8%, MnO 2.2%, S 1.66%) を 1.5 kg 浮かせて実験した。

2.1.2 脱硫剤浸漬実験

15 kg 高周波誘導溶解炉にセットした黒鉛るつぼ (70 mmφ × 90 mmh) 内で銑鉄 (C4.3%, Si 0.40%, Mn 0.60%, S 0.003% および 0.040%, Al 添加の有無) 2 kg を溶解し, 1400°C で実験した。試料は Fig. 1 に示す黒鉛製ホルダーに入れてホルダーごと溶鉄中に 1~60 min 浸漬して反応させた。浸漬後の試料は 1/2 断面を #700 研磨紙で研磨したのち, ダイヤモンドペースト研磨を行い EPMA 用試料とした。また反応層を削り取って X線回折用に供した。

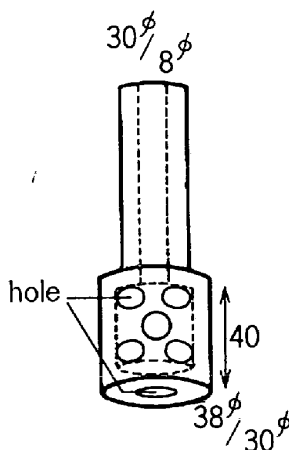


Fig. 1. Sample holder made of carbon.

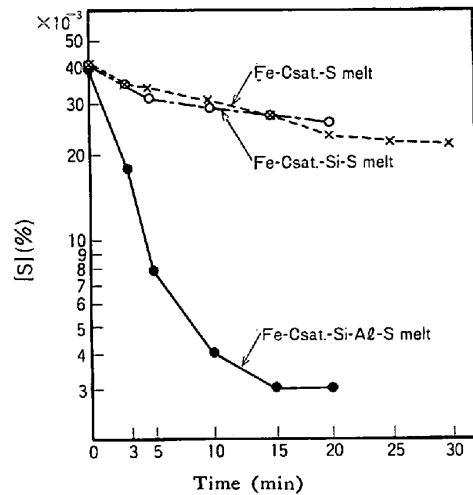


Fig. 2. Increase of desulfurization rate for powdered lime injection by prior addition of Al to hot metal.

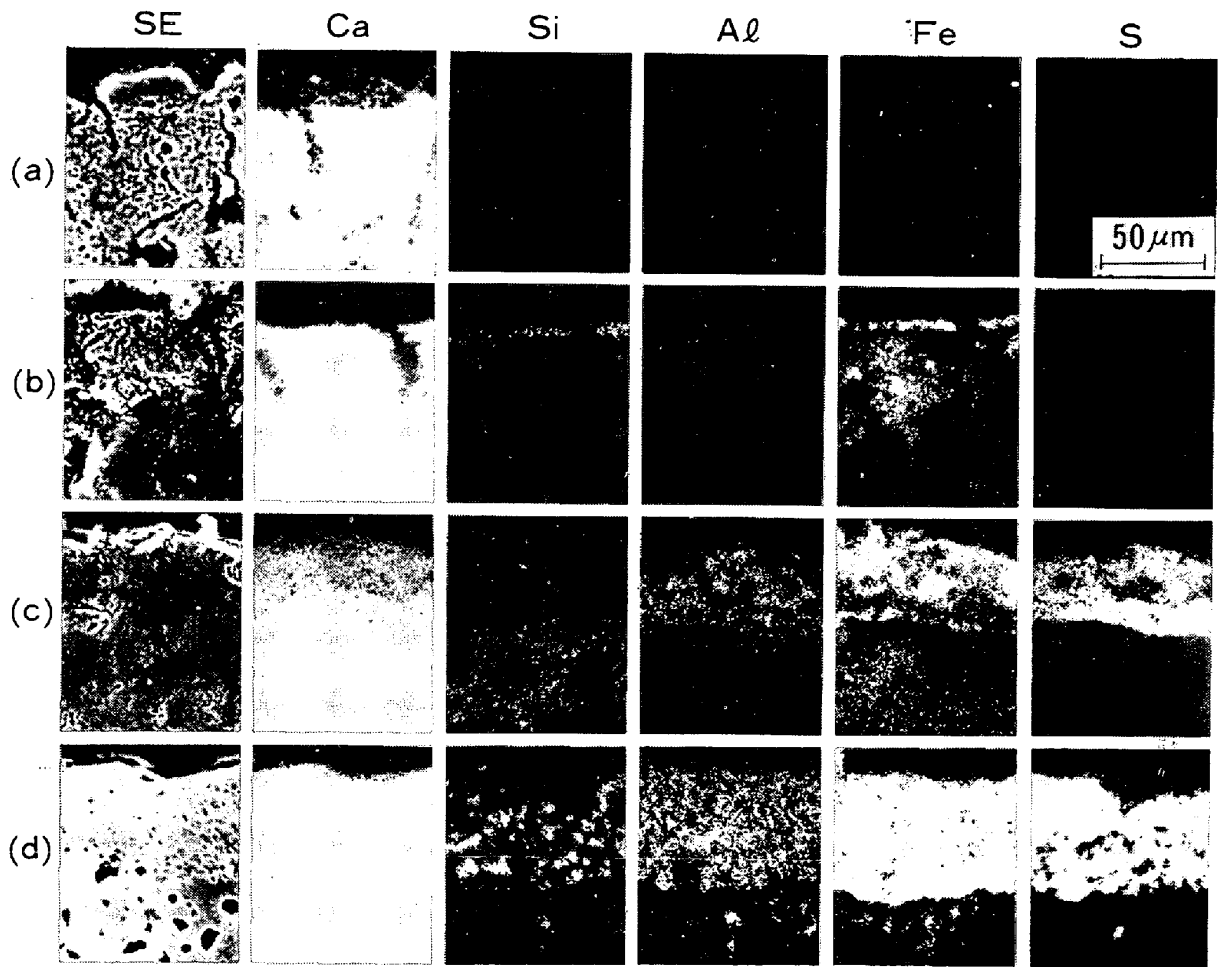
2.2 実験結果

2.2.1 CaO 吹き込み実験

ロータリーキルンで焼成し, 20~60 メッシュに粒度調整した CaO を 12 kg/t の割合で吹き込んだ結果を Fig. 2 に示す。Fe-C_{sat}-Si-S 系の溶鉄を脱硫する場合に比較して, Fe-C_{sat}-Si-Al-S 系溶鉄の場合には脱硫速度が大幅に向上した。CaO で脱硫する場合の溶鉄 Si の影響については Fe-C_{sat}-S 系と Fe-C_{sat}-Si-S 系で差が認められなかった。

2.2.2 CaO 塊浸漬実験

CaO はロータリーキルンにより 1250°C で焼成したもの, および炭酸カルシウム試薬(特級)を焼成したのち 10 mmφ × 10 mmh にプレス成型 (成型圧力 2 t) し, 高周波誘導炉 (発熱体……黒鉛) により 1840°C で 3 h 焼成したものをを用いた。浸漬後の CaO 試料の断面の EPMA による K_α 線像を Photo. 1 に示す。溶鉄中に S を 0.003% しか含まない Fe-C_{sat}-Si 系では反応層の生成が認められなかった。一方 S を 0.040% 含む系では反応層の生成が認められ, Al 含有の有無によつて反応層内の元素分布およびその濃度が異なり, また Fig. 3 に示すように反応層の成長速度も Al の添加によつて数倍に増大することがわかる。Fig. 4 に反応層の EPMA による定量分析の結果を示す。Fe-C_{sat}-Si-S 系では Si が 12%, S が 5% 以下であるのに対して, Fe-C_{sat}-Si-Al-S 系では Si が 2% 以下になり, その代わりに Al が 10~15%, Fe が 10~15% になるとともに S の濃度が 10~40% にも達することが確認された。また Photo. 1(c) に示すように, ロータリーキルン焼成石灰を浸漬した場合は Fe の浸透は気孔やクラックなど空隙部を通じて深く入っているが, Photo. 1(d) に示す



(a) Fe-C_{sat}-Si melt (b) Fe-C_{sat}-Si-S melt (c)(d) Fe-C_{sat}-Si-Al-S melt
 (a)(b)(c) lime burned by rotary kiln (d) reagent lime pressed and burned

Photo. 1. Electron scanning images of reaction layers on lump limes immersed into hot metal for 5 minutes.

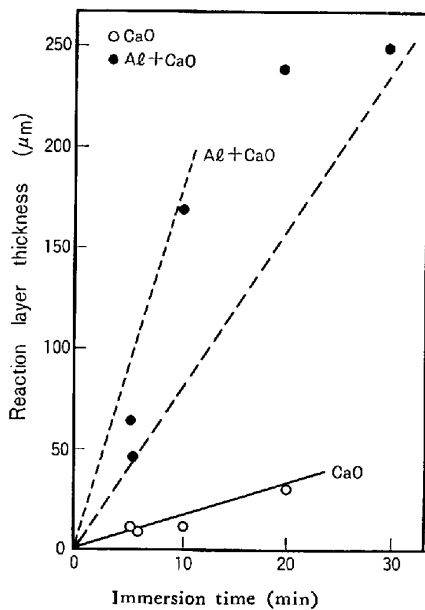


Fig. 3. Growth rate of reaction layer on the surface of immersed lump lime.

Table 1. Determination of compounds in the reaction layer of lump lime.

Melt	Immersion time	Method	Identified compounds
Fe-C _{sat} -Si-S	60(min)	EPMA	2CaO·SiO ₂ , 3CaO·SiO ₂
Fe-C _{sat} -Si-Al-S	60	X-ray diffraction	CaS, CaO, 2CaO·SiO ₂ , 12CaO·7Al ₂ O ₃ , 2CaO·Fe ₂ O ₃ , 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ , 2CaO·SiO ₂ ·Al ₂ O ₃

プレス成型後焼成した石灰の場合には、反応層の境界は明瞭で Fe のみ先行して浸透する現象はみられなかつた。また、Table 1 に反応生成物の同定結果を示すが、Al 無添加の場合の生成物は Calcium silicate であるのに対して、Al 添加の場合には CaS, 12CaO·7Al₂O₃, 2CaO·Fe₂O₃, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, 2CaO·SiO₂ などが認められた。

2.2.3 Calcium aluminate, calcium silicate による脱硫実験

Calcium aluminate として 3CaO·Al₂O₃ を、また溶銑に Al を添加しない場合の反応生成物である 2CaO·

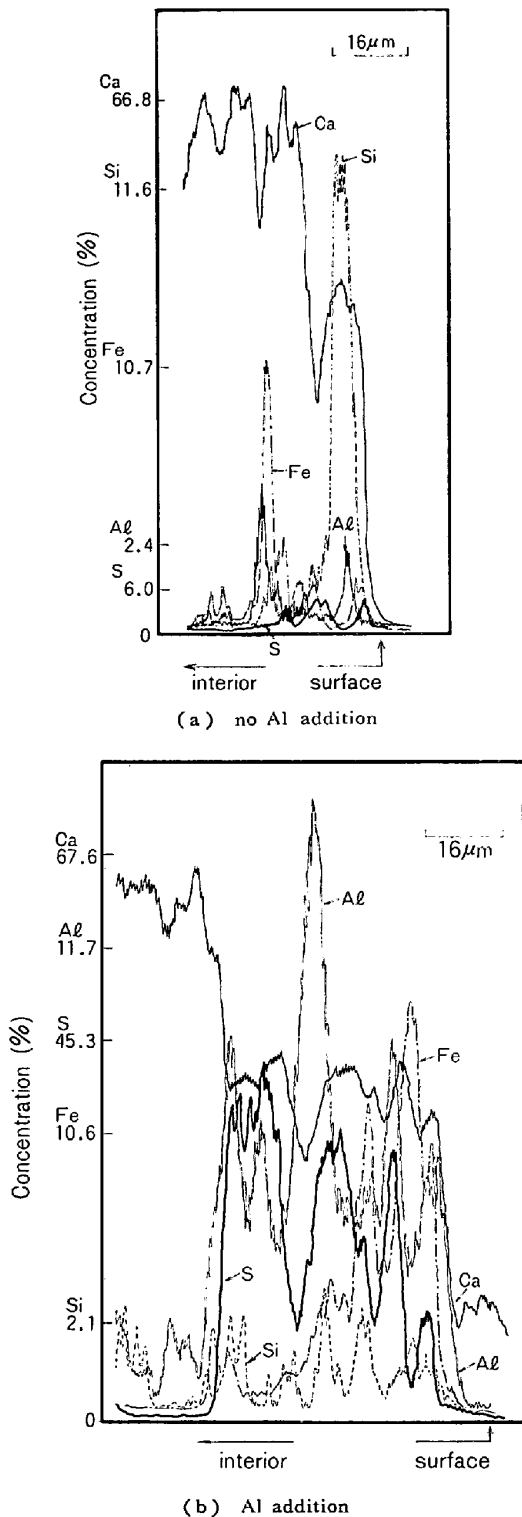


Fig. 4. Electron probe microanalysis on the cross section of lump limes immersed into hot metal for 5 minutes.

SiO₂ を選び浸漬実験を行つた。実験に際して塊状の 2CaO·SiO₂ を製作するために P₂O₅ (試薬) 2.5% を添加し、レーザーにより溶解した。また 3CaO·Al₂O₃ は CaO と Al₂O₃ の試薬を混合し、1800°C 以上で溶解した。浸漬実験の結果を Photo. 2 に示す。3CaO·Al₂O₃

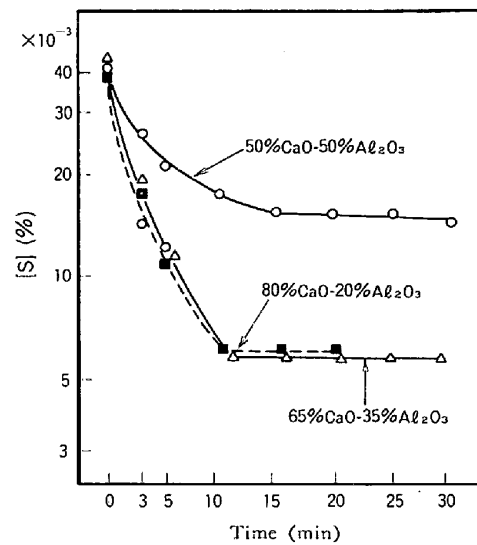


Fig. 5. Change of sulfur content by injection of pre-melted CaO-Al₂O₃ powders with several of CaO/Al₂O₃.

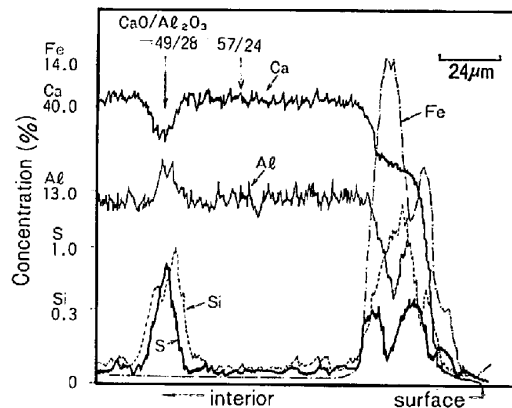


Fig. 6. Electron probe microanalysis on the cross section of lump 65%CaO-35%Al₂O₃ immersed into hot metal for 5 minutes.

では Fe, Si, S の浸透層が厚く、脱硫反応の進行が認められるのに対して、2CaO·SiO₂ では Fe と若干の Al 以外の浸透は認められなかつた。

ついで calcium aluminate 組成の影響を調査した。すなわち CaO/Al₂O₃ 比を 80/20 (CaO+3CaO·Al₂O₃) 65/35 (3CaO·Al₂O₃), 50/50 (12CaO·7Al₂O₃) に変化させ、それぞれ 12 kg/t, 10 kg/t, 12kg/t の吹き込みを行つた。その結果を Fig. 5 に示す。いずれの組成比のものも脱硫能があることを示したが、CaO/Al₂O₃ 比が 80/20 および 65/35 の場合に Al 添加 CaO 吹き込み脱硫の場合とほぼ同程度の脱硫速度を示すのに対して、50/50 の場合は前者に比してやや劣る結果が得られた。

つぎに、未溶解石灰を含む 80%CaO·20%Al₂O₃ 塊の浸漬実験の結果を Photo. 3 に示すが、まず Fe の移動がマトリックスである calcium aluminate 領域で行わ

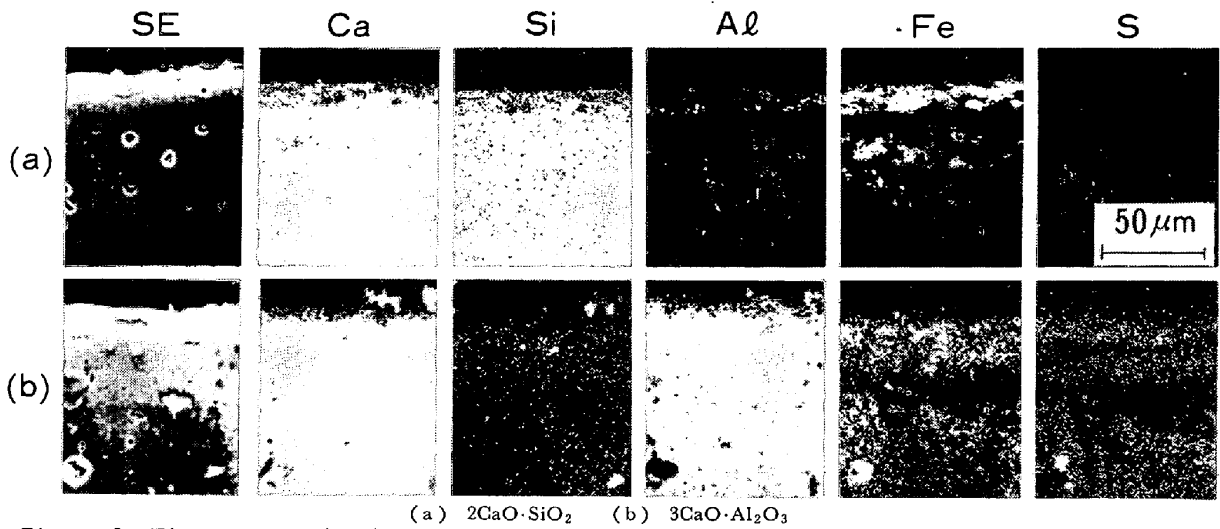


Photo. 2. Electron scanning images of lump $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ immersed into hot metal for 5 minutes.

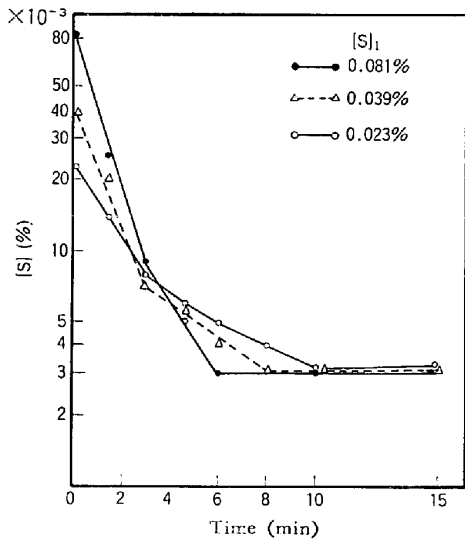


Fig. 7. Influence of initial sulfur concentration on desulfurization rate of hot metal containing Al by CaO.

れ、その後 CaO の粒子が消失し、高濃度の S が検出される現象が認められた。

また $65\% \text{CaO}\cdot 35\% \text{Al}_2\text{O}_3$ の浸漬実験結果を詳細に観察すると Fig. 6 に示すように $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 57/24 の部分に S が濃化せず、49/28 部に濃化するという現象が認められた。

2.2.4 脱硫速度におよぼす実験条件の影響

(1) 初期硫黄濃度の影響

初期硫黄濃度 $[\text{S}]_I$ を変えて (他の実験条件は 2.1.1 に同じ) 吹き込み実験を行い Fig. 7 に示す結果を得た。 $[\text{S}]_I$ の変化により反応速度定数 K の値が異なることがわかった。

(2) 溶鉄温度の影響

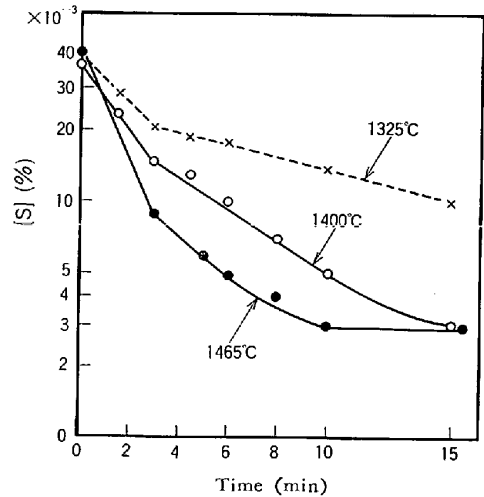


Fig. 8. Influence of hot metal temperature on desulfurization rate.

溶鉄温度を変えて吹き込み実験を行い、反応速度におよぼす溶鉄温度の影響を調査した。その結果を Fig. 8 に示すが、溶鉄温度が高いほど脱硫速度が大きかった。さらに CaO の 1250°C 溶鉄への浸漬実験 (他の実験条件は 2.1.2 に同じ) の結果を Photo. 4 に示すが脱硫反応は極めてわずかしら起こらなかった。

3. 実操業への適用試験

3.1 実験方法

混鉄車上吹き脱硫装置を用い、Table 2 に示す操業諸元によつて実操業試験を行つた。Al は CaO 吹き込みに先行して溶鉄中に添加し溶解した。

3.2 実験結果

3.2.1 CaO 吹き込み実験

Al 添加の有無による脱硫率の比較を Fig. 9 に示

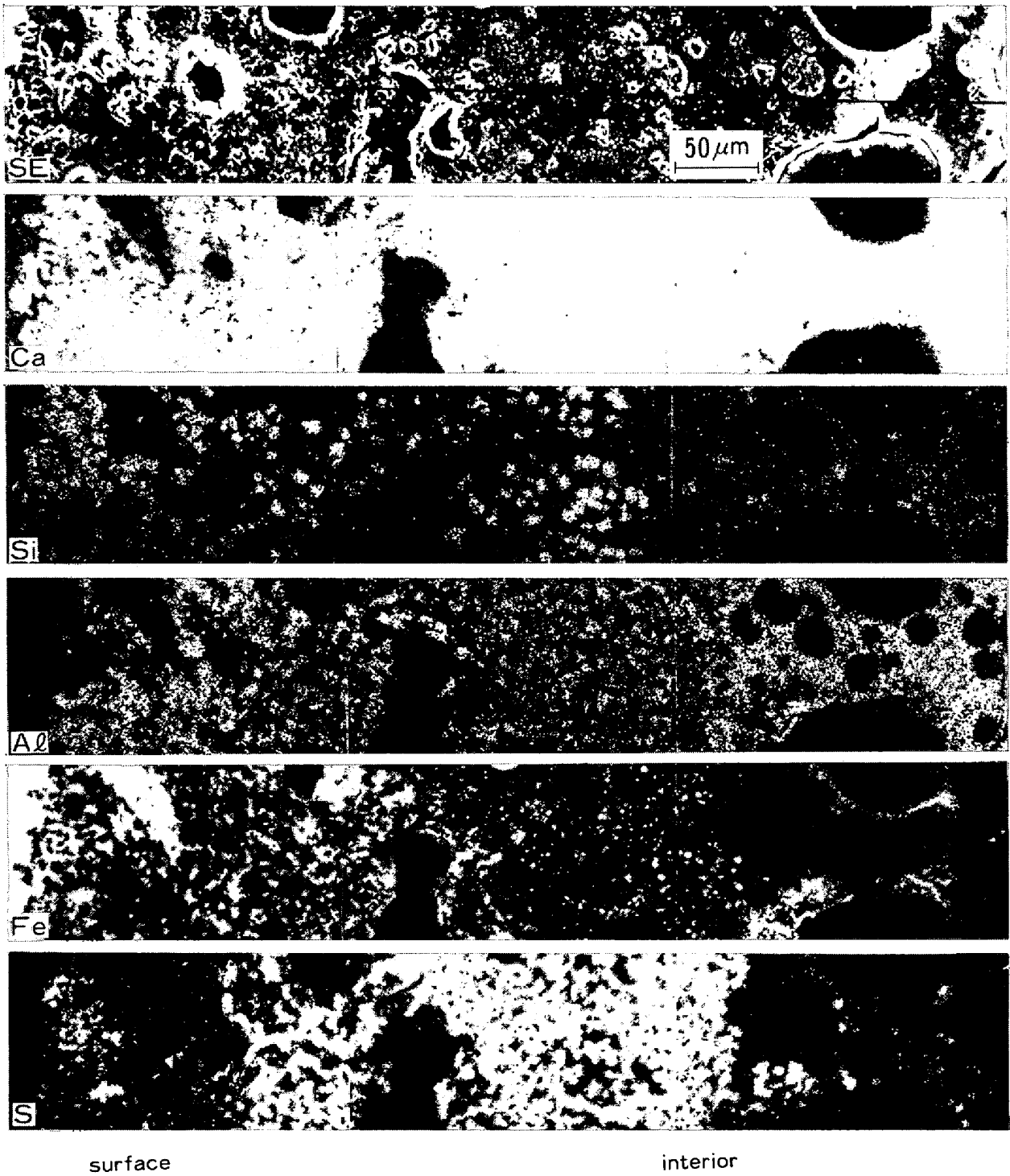


Photo. 3. Electron scanning images of lump 80%CaO-20%Al₂O₃ immersed into hot metal for 10 minutes.

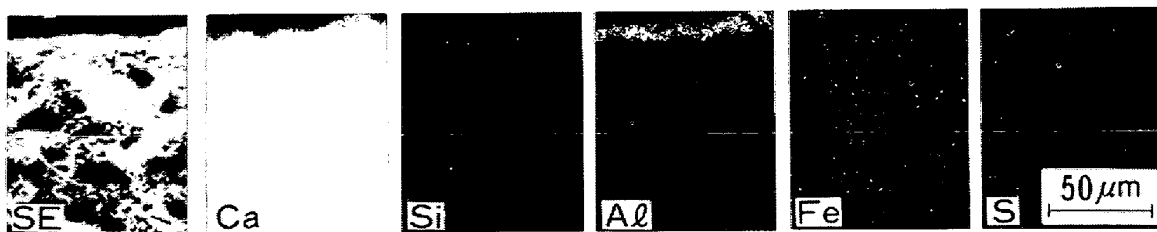


Photo. 4. Electron scanning images of lump lime immersed into hot metal at 1 250°C for 5 minutes.

Table 2. Operational variables of hot metal desulfurization by powdered lime injection into 250t torpedo ladle.

Al	Hot metal	Initial [S]	N ₂ flow rate	Immersion depth of lance	Lime injection rate	Lime consumption
No addition	220 t/ch	0.03~0.04 %	300~500 Nm ³ /h	1.5~1.8 m	50~60 kg/min	3~7kg/t
Addition						2~6

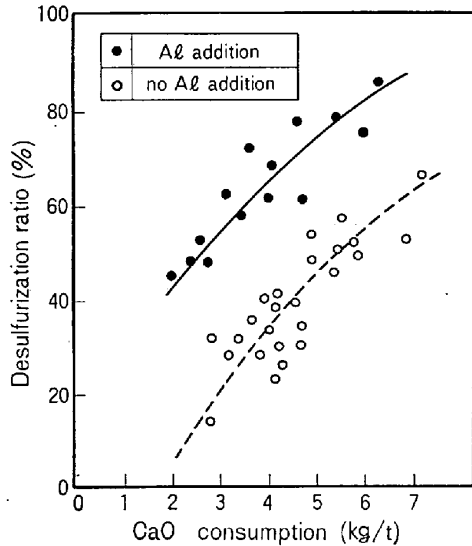
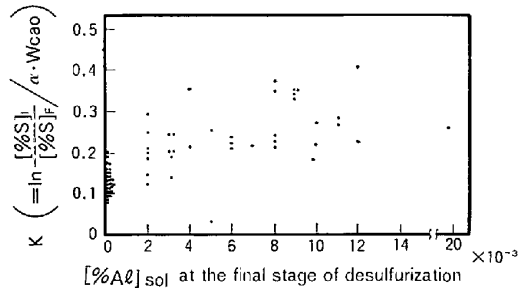


Fig. 9. Effect of Al addition into hot metal on desulfurization ratio by powdered lime injection into 250 t torpedo ladle.



[S]_I and [S]_F: sulfur concentration before and after desulfurization respectively
 α: purity of lime(-), W_{CaO}: consumption of lime(kg/t)

Fig. 10. Relationship between K-value and sol[Al] after desulfurization.

す。Al 添加により脱硫速度は増大し、Al を添加しない場合に比べて脱硫率も約 30% 向上した。そして脱硫後の到達 [S] も CaO 原単位 3~5 kg/t で 0.010% 以下、12 kg/t で 0.002% がえられた。

3.2.2 Alの必要添加量の検討

実操業条件下でのデータを解析して、脱硫終了後の銑中 sol·Al と見かけの反応速度定数 K 値との関係を求め、Fig. 10 に示した。K 値とは脱硫反応を一次反応とした場合の反応速度を比較する数値であり次式で定義される。

$$K = \ln \frac{[S]_I}{[S]_F} / \alpha \cdot W_{CaO} \dots \dots \dots (4)$$

ここで [S]_I, [S]_F: 脱硫処理前後の [S] (%)

α: CaO の純度 (-)

W_{CaO}: CaO の原単位 (kg/t)

K 値は脱硫後 sol·Al 濃度が 0.005% 程度までは向上するが、それ以上 Al 濃度を高めても K 値は横ばいとなる。また脱硫処理中の sol·Al 損失量 (Δsol·Al) はほぼ一義的に CaO 原単位に比例して決まるという結果が得られたので、Al 添加の効果を発揮させるのに必要な最小 Al 添加量 W_{Al} は次式で示される。

$$W_{Al} = (0.005 + \Delta \text{sol} \cdot \text{Al}) \times 10 / \eta \quad (\text{kg/t}) \dots (5)$$

ここで η: Al 添加歩留り (-)

4. 考 察

4.1 Al 添加による CaO 吹き込みの脱硫反応促進機構

CaO による溶銑脱硫を説明したものには、U. PÜCKOFF⁵⁾ の研究があり、溶銑中に Si を含まない場合は反応生成物として CaS, Si が存在する場合には CaS と calcium silicate が生成するとしている。また川合ら³⁾は石灰るつぼによる含 Si 銑の脱硫実験でやはり calcium silicate が生成することを報告している。さらに FRUHAN⁶⁾ は Fe-Al 系の CaO による脱硫速度は Fe-Si 系にくらべて大きく、この場合の反応生成物は Al₂O₃ であるとしている。しかし著者らの研究においては、Al 添加の有無による反応の差異を模式的に Fig. 11 に示すように、溶銑に Al を添加しないで CaO のみを吹き込んだ場合には Si の脱硫反応により 2CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂ など calcium silicate が CaO の表層部に生成するのに対して、溶銑にあらかじめ Al を添加したのち CaO を吹き込む場合には CaO-Al₂O₃-FeO(Fe₂O₃) 系の反応

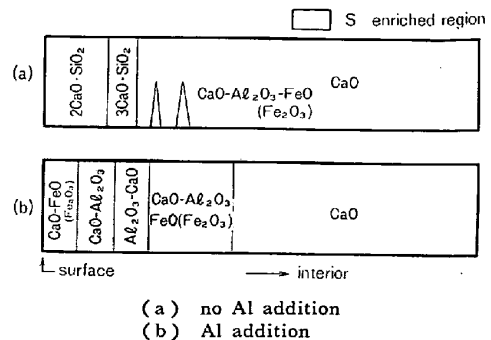


Fig. 11. Schematic diagram of reaction layer.

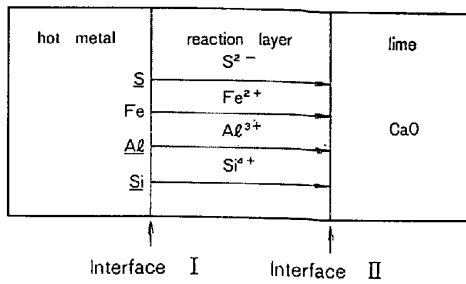


Fig. 12. Schematic model of desulfurization reactions.

層を形成する。そしてこの反応層中に S が高濃度に含まれる。また反応層の X 線回折の結果、CaS のほかに $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ などが検出され、EPMA による分析結果においても S、Al、少量の Si に加えて多量の Fe が検出された。

ところで、浸漬 CaO 中への溶銑中各元素の浸透は 2.2.2 でのべたように、溶銑中に S が存在することによってはじめて進行する。このことはカップリング現象⁷⁾を示しており、物質移動および反応モデルを Fig. 12 のごとく推定した。

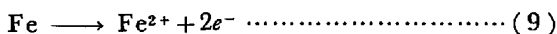
界面 I においては (6) 式で示すカソード反応が、また (6) 式に対置する反応として (7)~(9) 式のアノード反応が各イオンは CaO 内部へ移動する。

界面 I

カソード反応

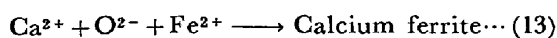
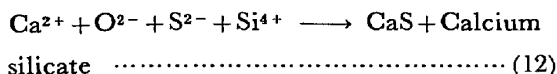
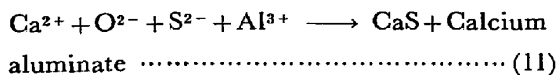


アノード反応



一方界面 II においては、まず (10) 式の反応が各イオンは (11)~(13) 式に示す反応を行うものと考えられる。

界面 II



ここで Al 添加の場合には、反応層の調査結果から推定して、(11) 式および (13) 式の反応が進み、Al を添加しない場合には (12) 式および (13) 式の反応が進む。

溶融酸化物の S 溶解能に関しては、E. T. TURKDO-

GAN⁸⁾ や F. D. RICHARDSON⁹⁾ の研究があり、calcium aluminate が calcium silicate より S の吸収速度やサルファイドキャパシティーの大きいことが報告されている。そこで著者らは、CaO による Fe-C_{sat}-Si-S 系および Fe-C_{sat}-Al-S 系の脱硫反応生成物を代表するものとして $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ および $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を選び浸漬実験を行った。

その結果、浸漬時間 5 min で $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ の場合は Fe と若干の Al 以外は浸透せず、脱硫反応もごくわずかであった。一方 $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の場合は、表層の一部が溶出し、反応層が厚く、Fe、S、Si の移動が認められた。さらに Photo. 3 に示した未溶解石灰を含む 80% CaO・20% Al₂O₃ 塊の浸漬実験で各元素の移動はまずマトリックスである calcium aluminate 領域で進行し、ついで CaO の粒子が消失して CaO-Al₂O₃-FeO(Fe₂O₃) 相部で高濃度の S が検出されている。これらのことから、CaO 脱硫においては、表層部に CaO-Al₂O₃-FeO(Fe₂O₃) の溶融スラグが生成し、S²⁻ イオンの通路となつて脱硫反応を有利にしていると考えられる。CaO-Al₂O₃ 系で $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 近傍が最低融点組成であるが、Calcium aluminate の吹き込み実験において、より融点の高い $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などにくらべて $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の脱硫速度がやや遅いことは、脱硫反応には S²⁻ の移動を容易にする液相の通路と活量の大きい CaO の存在が必要であることを示すものと考えられる。

したがって、Al 添加の場合には CaO の表層部に S の溶解能が大きく、低融点の CaO-Al₂O₃-FeO(Fe₂O₃) が生成することにより実験温度で液相化した反応層中を S²⁻ イオンが容易に移動して反応層と接する活量の大きい CaO と反応するため脱硫反応が促進されるものと推察される。一方 Al を添加しない場合には、S の溶解能に乏しい高融点の Calcium silicate が生成して CaO の表層部を覆うため、S²⁻ イオンの移動が困難となり、反応が停滞するものと思われる。この考察は calcium aluminate 溶融粉末の溶銑への吹き込み結果が Al 添加、CaO 吹き込み法に近い値を得たこととよく対応している。

また物質移動の通路としては、各元素が粒界に偏在している場合があることおよび CaO 粉末を約 2000 kg/cm² の圧力でプレスして 1840°C で焼成した緻密な試料よりも、ロータリーキルンで焼成した CaO の方が Fe の先行浸透が認められることから、CaO の結晶粒内よりは物質移動が容易である粒界やクラック、気孔などを通じて優先的に行われるものと推察される。

4.2 脱硫反応の律速段階

Al を添加しない場合の CaO による脱硫の律速段階については諸説があり、F. OETERS ら¹⁰⁾ は溶銑中の S が 0.050% 以下の場合には S の液側境膜律速、0.050% 以上の場合には CaS 固相内の S の拡散律速とし、川合ら⁹⁾ の結果は F. OETERS らと異なり、脱硫反応生成物含有層を通して S の移動律速としている。溶銑に Al を添加することにより脱硫速度が大きく向上するが、Fig. 7 によれば反応速度定数が硫黄の初期濃度 $[S]_I$ によって変化することから、300 kg 高周波誘導溶解炉における CaO 吹き込み実験条件下における反応の律速段階は液側境膜律速とはいえず、反応生成物含有層を通しての移動律速と考えられる。溶銑中に S を含まない場合には反応層が生成されないのに対し、S を含む場合には S の溶解能の大きい熔融反応層が形成されることを前述したが、Fig. 7 において $[S]_I$ により反応速度定数が異なるのは $[S]_I$ が大きいほど S^{2-} の移動が容易な熔融反応層が形成されやすいためと考えられる。

4.3 必要 Al 濃度の検討

Fig. 10 に示したように、Al 添加の効果を発揮させるためには脱硫処理後の sol. [Al] 濃度を 0.005% 以上に確保しておく必要があるが、その理由について以下に考察する。

炭素飽和溶銑の脱酸平衡に関しては 2~3 の研究¹¹⁾¹²⁾ があるが、ばらつきが大きく、このため炭素を含まない溶銑の脱酸平衡について検討する。Si および Al に関して学振推奨値¹³⁾ として次の式が示されている。

$$\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Si} + 2\text{O} \quad \log K = -30720/T + 11.76$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al} + 3\text{O} \quad \log K = -64900/T + 20.63$$

ここで適用温度下限の 1550°C での Al=0.005%、と Si=0.50% の平衡酸素値を求めるとそれぞれ 3.5 ppm、38 ppm となり Al=0.005% で Si に優先脱酸することには対応しない。しかし現場操業における Si および Al 脱酸については、スラグや耐火物による再酸化があり、さらに溶銑内介在物中の SiO_2 、 Al_2O_3 の活量の變化¹⁴⁾ に伴う脱酸能から、Al=0.005% で Si=0.50% に優先して脱酸することになるものと考えられる。

5. 結 言

溶銑脱硫における CaO の反応速度を向上させるため、溶銑に Al を添加し、ついで CaO を吹き込むこと

により脱硫する方法について研究し以下の結論を得た。

(1) 溶銑中にあらかじめ Al を添加し、CaO の吹き込み中 Al 濃度を 0.005% 以上に保持することにより、脱硫速度を大幅に向上させることができる。

(2) Al 添加による脱硫反応促進機構は次のように説明される。すなわち、Al を添加しない場合には CaO の表層部に高融点でかつ S の溶解能に乏しい calcium silicate が生成して S^{2-} イオンの移動を妨げるのに対し、Al 添加の場合には CaO の表層部に CaO- Al_2O_3 -FeO(Fe_2O_3) 系の熔融スラグ層が生成し、 S^{2-} イオンがスラグ層を容易に移動し、活量の大きい内部の CaO と反応する。

(3) Al 添加法を実操業の混銑車上吹き脱硫法に適用した結果、脱硫速度は約 2 倍に向上し、脱硫率も約 30% 向上することがわかった。

本研究をまとめるにあたり、有益な討論をいただきました大阪大学荻野和己教授、東北大学徳田昌則教授に感謝いたします。

文 献

- 1) N. TSUCHIYA, H. OOI, A. EJIMA, K. SAMBONGI: Symposium on External Desulphurization of Hot Metal, McMaster Univ. May (1975)
- 2) 吉井周雄, 島中和俊: 鉄と鋼, 43 (1957) 8, p. 807
- 3) 川合保治, 森 克巳, 三宮好史: 鉄と鋼, 61 (1975) 1, p. 29
- 4) B. TRENTINI, L. WAHL, M. ALLARD: JISI, (1956) June, p. 124
- 5) U. PÜCKOFF: Symposium on External Desulphurization of Hot Metal, McMaster Univ. May (1975)
- 6) R. FRUEHAN: Met. Trans., 9B (1978), p. 287
- 7) 徳田昌則: 日本金属学会会報, 15 (1976) 6, p. 379
- 8) E. T. TURKDOGAN, M. PEARCE: Trans. AIME, 227 (1963), p. 940
- 9) F. RICHARDSON: Trans. AIME, 233 (1965), p. 1586, 243 (1969), p. 319
- 10) F. OETERS, P. STROHMENGER, and W. PLUSCHKELL: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 10, p. 727
- 11) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 44 (1958) 6, p. 643
- 12) 柳沢 平, 丸山益輝: 鋳物, 49 (1977) 7, p. 417
- 13) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968) [日刊工業新聞社]
- 14) A. PALMERS, J. DEFAYS, and L. PHILIPPE: C. R. M No. 55 (1979) Nov., p. 15