



# 融 体 精 錬 反 応 部 会 中 間 報 告

森 一 美\*

## Interim Report of the Steel Refining Reaction Committee

Kazumi MORI

### 1. 部会設立の背景

当融体精錬反応部会は昭和 55 年度に設立され、製鋼におけるスラグ-溶鉄間反応の基礎ならびに実際の問題をとりあげ研究している部会である。製鋼の技術開発の事情や製鋼反応の基礎研究の流れなどからみて時宜に適した部会設立であつたと考えられる。

製鋼の分野では 70 年代の終わり頃から新技術の開発研究の動きが急に激しくなつた。排出スラグの問題や鋼の材質に対する厳しい要求の高まりから、溶銑予備処理における脱硫・脱りんや転炉の複合吹錬、さらには各種取鍋精錬の新技術が登場し、プロセス開発の研究が行われた。この場合プロセスを構成する基礎反応系、特にスラグ-溶鋼間反応系でおこる現象の正しい把握が重要である。会社関係において実際の反応系を対象としたスラグ-溶鋼間反応の平衡や速度の研究が行われるようになったが、さらに基礎にまで掘り下げた研究が必要とされるようになった。

大学関係でも、基礎系としてのスラグの熱力学的性質やスラグ-溶鉄間反応の平衡論的・速度論的研究がたゆみなくなされ貴重な成果があげられてきているが、さらに実際面からの刺激を受け、また実際と関連させた形で研究テーマを整理、拡大してゆこうという気運にあつた。

基礎研究と実際をつなぐものとして冶金化学工学的あるいは冶金プロセス工学的研究がある。インジェクション冶金操作や溶鋼の攪拌などに関し技術開発のためのプロセス解析とかモデル実験が行われているが、実際指向の研究のほか基礎的に深く掘り下げる研究が必要である。この種の研究は産学の共同研究の場において成果が期待できるものである。

鉄鋼基礎共同研究会の従来の部会で製鋼に関連したものととして、「非金属介在物」「溶鋼溶滓」「凝固」「特殊精錬」「介在物の形態制御」(現在活動中)の各部会があつたが、溶銑処理や取鍋精錬を含めた製鋼プロセスにおける製鋼反応そのものを研究する部会はいままでになく、

この種の部会設置の必要性が関係者の間で痛感されていた。

設立準備会における検討の中で、溶鋼の脱りんの問題、転炉や取鍋精錬における反応の平衡や攪拌の役割など種々の問題が提起され、結局本部会は、1) スラグ-溶鉄間反応の平衡論的(スラグの熱力学的研究を含む)及び速度論的研究、2) 溶銑予備処理、転炉、取鍋精錬におけるスラグ-溶鋼間反応の反応特性、3) 浴内の攪拌やインジェクション操作と反応の関係や特殊フラックスの反応性を基礎と実際の立場から研究することにした。このうち脱りんは最も重要な反応であり、本部会でも中心的な反応として取りあげることを確認した。

委員は、大学・中立機関・会社関係の 26 名で、現在まで部会を 11 回開催し、活発な発表、討論を行つてきた。以下いくつかの項目にわけ、研究の現状、今後の動向などについて述べる。

### 2. スラグ-溶鉄間反応の平衡論的研究

スラグ-溶鉄間反応の平衡論的研究は本部会の重点テーマの一つで、主として脱りん反応をとりあげている。脱りん平衡については、古くから研究が行われてきたが、その温度依存性、スラグ組成依存性が大きいことが研究を複雑、困難なものにしており、さらに多くの研究を積み重ねなければならない。この事情のほか、実際技術の進歩、変化に対応して広い範囲の塩基度、酸素ポテンシャルのスラグや特殊成分のスラグについての熱力学的数値、さらには 1300°C 程度の溶銑処理温度までの平衡値が要望されている。本部会ではこのような広範囲の条件下の反応系を対象として検討を行つている。

#### (1) スラグの熱力学

固体鉄と平衡する溶融  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  系スラグの  $\text{Fe}_t\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  の活量を、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  混合ガスとの間の平衡から求め、正規溶液モデルを用いて表した。また  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$  系、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$  系スラグについても同様な研究を行つた。今後さらに複雑な系に研究が進められることを期待する。

昭和 58 年 3 月 8 日受付 (Received Mar. 8, 1983)

\* 鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会長  
名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系の  $\text{Na}_2\text{O}$  の活量を固体電解質  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用いた起電力法により, また  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  系融体中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  の活量を蒸気輸送により測定するとともに, それらの結果に基づいた  $\text{Na}_2\text{O}$  系スラグと  $\text{CaO}$  系スラグの脱りん分配比の比較, 検討を行った。また, 質量分析法による  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  系の活量の測定についての報告が行われた。

#### (2) スラグ-溶鉄間の平衡

溶鉄処理を対象とした脱りん平衡の測定は溶鉄中の C の存在により困難であつたが, 新しくスラグ中に固体純鉄薄板試料を浸漬し, りんの分配平衡値を求め, これから炭素飽和溶鉄-スラグ間のりんの分配平衡値を算出するという手法を用い,  $\text{CaO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2$  系スラグについての平衡を求めた。さらに  $\text{CaF}_2$  を含むスラグについても研究し,  $\text{CaF}_2$  が  $\text{FeO}$  の活量係数を増大させること,  $\text{CaO}$  が  $\text{CaF}_2$  に比べスラグの塩基度を高める効果があるかに大きいことを明らかにした。また  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_t\text{O}$  系スラグについてもりん分配平衡値を求めた。

1600°C を中心とした平衡の研究として,  $\text{MgO}$  飽和  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}_x-\text{SiO}_2$  系スラグと溶鉄の間のりんの分配平衡の測定が行われた。その結果を従来出されている種々の手法に基づいて整理し, 各手法の比較検討を行った。

また,  $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグによる溶鉄の脱りんを 1600°C で行い, 脱りん平衡について,  $\text{FeO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の活量係数に対する  $\text{CaF}_2$  の影響を考慮することにより従来の関係式が適用できることを推定し, さらに  $\text{CaF}_2$  がスラグの phosphate capacity を増加させることを示した。

脱硫平衡についての測定結果も報告されている。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系スラグと炭素飽和溶鉄間の S の分配比が 1250, 1350°C で測定された。また  $\text{MgO}$  飽和の  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$  及び  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$  系スラグと溶鉄の間の S の分配平衡を 1550~1650°C で測定した。

以上は大学における基礎研究であるが, 会社で実際操業への直接の適用をねらい, 1600°C において Ar ガス攪拌低炭素鋼浴に  $\text{SiO}_2$  6% 以下の高塩基度の  $\text{CaO}$  系スラグを反応させて P の分配平衡を測定した結果が報告された。P の分配平衡値は同じ組成のスラグでは従来の測定値と一致するが, 実用的に重要な塩基度 3.5 以上では既存の平衡式はいずれもそのまま適用はできないことが示された。また転炉滓をベースに  $\text{MgO}$  を変化したスラグを用いた 1600~1730°C における平衡実験から脱りん平衡式が求められ,  $\text{MgO}$  の変化はスラグ中の固相率をあげ, 脱りんにはほとんど寄与しないことが推定された。

なお, スラグ-溶鉄間分配平衡の基礎的な数値と実際反応系における分配比の関連づけを行うことは今後の重

要な課題である。

### 3. スラグ-溶鉄間反応の速度論的・プロセス工学的研究

スラグ-溶鉄間反応の速度論的研究においては, 反応機構特にスラグ-溶鉄界面における酸素ポテンシャルの影響, あるいは高温モデル実験による物質移動機構などについて検討が加えられている。例えば, 脱りん反応速度について, スラグ-溶鉄界面における酸素ポテンシャルや溶鉄, スラグ中の P の濃度分布の測定が試みられ, 反応がスラグ中の P の移動によつて律速されることが示された。また, スラグ-溶鉄間の酸素の移行速度の測定と反応モデルによる解析, 物質移動係数に対する機械的攪拌, ガス吹き込み攪拌の影響が調べられている。

最近, 精錬反応速度に対する攪拌の影響が多くの注目を集めている。従来, 実機においては浴内の流動状態が不明であつたため, 浴に与えられる攪拌動力あるいは反応時間内に与えられる攪拌の全エネルギーと反応速度の関係が調べられている。攪拌の強さの表し方についてはもう少し検討を加える必要がある。

多くの場合, 精錬反応速度は攪拌を強くする程はやくなるという結果が得られている。しかし, スラグと溶鉄の接触操作には種々あり, 攪拌を強くするほど常に反応速度がはやくなるとは限らない。例えば, フラックス吹き込みにおいて, ガス流量に従つて攪拌動力を大きくした場合, フラックスの上昇速度が増加し, 浴内滞留時間が短くなり, 上昇時の反応量が低下することが考えられる。この問題は, 後述する浮上途中の反応 (Transitory reaction) の寄与とも関連しており, 装置の最適設計, その操作, 制御を行うために解明が是非必要である。

以上の観点より, ガス吹き込みによる浴内の循環流動の解析などプロセス工学的研究が行われている。これまでに, 気泡分散モデルによる流体の流れ及び気液間物質移動, 熔融金属中への不活性ガス吹き込みによる浴内循環流動について解析が行われ, 気泡分散領域の液体速度, 循環流量, 均一混合時間などが求められ, 吹き込みガス流量, 装置形状などの影響が明らかにされた。

なお, 反応速度に及ぼす攪拌の影響の基礎的解明, 浴内の攪拌, 流動と物質移動, あるいはフラックスインジェクションにおける反応モデルなどが今後の研究課題として残されている。

### 4. 溶鉄予備処理における反応特性

溶鉄の脱りん, 脱硫処理においてはスラグの塩基度, 処理温度と共にスラグ, 溶鉄の酸素ポテンシャルが大きな影響を及ぼす。しかし溶鉄処理中の酸素ポテンシャルの測定はこれまでにあまり例がない。そのため, 当部会においては酸素プローブによる酸素ポテンシャルの測定, その反応速度に対する影響が検討されている。

溶銑への酸化剤のインジェクション,あるいは酸素上吹き,酸化剤の投入により溶銑中の酸素ポテンシャルはC-O平衡より予想される値よりかなり高くなることが明らかにされた。すなわち,酸化剤インジェクションにおいて吹き込み口近傍に高い酸素ポテンシャル領域が存在すること,酸素上吹き,酸化剤投入においては金属中の酸素ポテンシャルは処理温度,スラグ性状の影響を受けることが示され,これらのことが脱りんの進行に大きな関係をもつことが推定された。

溶銑の脱りんを効率よく行うためには,溶銑中のSiレベルを低く抑える必要があり,溶銑脱珪プロセスについて検討が加えられた。高い脱珪酸素効率を得るためには浴を十分攪拌することが必要で,これを行うことにより0.1%以下まで優先脱珪することが可能であること及び酸化剤をインジェクションすることが効果的であることなどが明らかにされた。

石灰系フラックスによる溶銑の同時脱りん・脱硫が種々の観点より検討されている。脱りん・脱硫反応が起こる場所を分離することにより,両反応を同一装置内で進行させることが指摘された。すなわち,石灰系フラックスを酸化剤と共にインジェクションすれば,上述したように吹き込み口近傍に高い $P_{O_2}$ 領域が存在し,しかもスラグの塩基度が高いため,脱りん反応が進行し, $P_2O_5$ が固定される。さらに,攪拌を強化して溶銑浴表面上スラグの(%FeO)を低く保ち,塩基度を高くすることにより,浴表面上スラグによる脱硫が可能である。しかしこの場合浴表面上スラグからの復りんは起こらないのかという問題が出されている。一方, $N_2$ ガスによるフラックスインジェクションでは浮上途中で脱硫が起こり,浴表面に気体酸素を吹き付けることにより火点で脱りん,復硫,気化脱硫が進むという結果が出された。

以上のtransitory反応とpermanent反応(浴表面上スラグと金属間の反応)を有効に利用する方法とは別に,高塩基度の浴表面上スラグで,酸素ポテンシャルを適当に保ち,浴を十分に攪拌することにより同時脱りん,脱硫が可能であることが示された。

なお,石灰系フラックスの成分として $CaF_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ などを添加することにより,脱りん,脱硫が促進されることが明らかにされた。

ソーダ系フラックスによる溶銑処理においては,酸素上吹き, $Na_2CO_3$ 投入,あるいは $N_2$ ガスによる $Na_2CO_3$ インジェクションなどが行われている。このフラックスは溶銑Si,精錬温度が低い程すぐれた脱りん効果をもつ。溶銑Siは0.2%以下まで下げ,精錬は1350°C以下で行う必要がある。溶銑-スラグ間のP,Sの分配比をおのおの $Na_2O/SiO_2$ ,  $Na_2O/(1.03SiO_2 + 1.31P_2O_5)$ で表されるスラグ組成の特性値と精錬温度の関数として表すことが提案された。

今後は,石灰系,ソーダ系フラックスを用いた場合の

スラグ-溶鉄間のP,Sの分配比と温度,組成の関係を定量的に表示するように検討を進める。さらに,フラックスの使用法(スラグ-溶鉄の接触方式),攪拌方式,反応効率と原単位についても理論的考察を行う。

## 5. 転炉・取鍋精錬における反応特性

複合吹錬においては鋼浴の攪拌を強化し,スラグ-金属間反応を促進させ,スラグと金属の温度差を小さくすることにより,スラグ中のT.FeがLD転炉と比較して低い濃度でも脱りんが進行することが明らかにされた。また,酸素と共にCaO粉体を上吹きすることによりさらに脱りんが進む。また底吹き転炉においてはCaO粉体を酸素と共にインジェクションするが,脱りんに対するその効果は前章で述べた機構(transitory反応)により説明される。

溶銑処理と取鍋精錬(溶鋼処理)を組み合わせることにより超低りん・低硫鋼の溶製が可能になった。高温度でも脱りん能が高く,比較的安定な $CaO-Na_2O-SiO_2-Fe_2O_3$ スラグによる溶鋼脱りんを行うことにより[%P]を0.002程度まで下げることができる。また,転炉スラグの取鍋への流入を防ぎ,スラグへのAl添加,取鍋蓋の気密化によりスラグ中FeO, MnOを下げ,硫黄の分配比を大きくすることにより[%S]を0.001以下に下げることができる。

スラグ-溶鋼間の分配比と攪拌の関係を定量的に表すことなどの課題が今後に残されている。この場合,例えば脱硫反応については系の酸素ポテンシャルの変化を考慮した反応機構をもう少し明らかにしておく必要がある。

## 6. 特殊フラックスの反応性

最近,鋼中不純物を除去するための反応性の高いスラグの探求に関し多くの研究が行われるようになった。これは溶銑予備処理のためのソーダ系スラグの使用に大きな刺激を受けたものと思われ,本部会でもこの問題をとりあげている。

ハロゲン化合物を含む石灰系混合フラックスの反応性についての基礎試験が4%C-Fe溶融合金の脱りん・脱硫に関して行われた。ハロゲン化合物としては塩化物,ふつ化物及び両者の混合物である。フラックス量は金属量に対し0.04,添加剤はCaO量1に対し0.4で十分であった。試験の結果,高い脱りん能を得るためには $CaF_2-CaCl_2$ を含むCaO系スラグがもつとも実用性が高いことがわかった。

特殊フラックスを用いた高Cr鋼の脱りんに関し,酸化精錬と還元精錬の両者について研究が行われている。酸化精錬として,含Cr溶銑の $Li_2CO_3$ による脱りん試験を行い $Na_2CO_3$ に比べ等量において脱りん率は約2.1倍大きいことを示した。ただし,1480°C以上では

脱りん率は低下する。さらに実用化をねらい、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$  系スラグの反応性の試験が行われており、70 g/kg-M のフラックスで 18%Cr 溶銑中の P が 70% 除去される結果が得られている。

ステンレス粗溶鋼 (C 1~3%, Cr ≤ 20%) の脱りんを強塩基性 BaO と弱い酸化剤  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を含む BaO-BaCl<sub>2</sub>- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  フラックスにより行うことも試験されている。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  濃度はスラグ中の溶解限を越えない程度であり、BaO40% で脱りん率 60% が得られた。

高 Cr 鋼の脱りんを  $\text{CaC}_2$  添加により還元精錬で行う方法が注目され、数か所で研究されている。例えば、46%Cr, 1%C の高 Cr 鋼に 1600°C, 4% 程度の  $\text{CaC}_2$  添加量では 60% の脱りん率が得られた結果が報告され

た。問題は、 $\text{CaC}_2$  の利用効率が低いことで、その原単位を下げる方法の確立が実用化のために重要である。その対策として  $\text{CaC}_2$  に  $\text{CaF}_2$  を添加したフラックスについての試験が行われた。脱りんはメタル中の Ca 濃度、あるいはスラグ中の Ca 濃度の変化に対応した形で進行した。また脱りん率には温度の影響が大きく、1470~1480°C 程度が最適であり、インジェクションが必ずしも精錬反応に有利でないという結果が出されている。Ca はガスとして雰囲気へ失われ、また耐火物と反応することが Ca の利用率を低くするわけで Ca の挙動の解明が一段と進むことを期待したい。

本報告をまとめるにあたり、名古屋大学佐野正道助教授の多大の協力を得た。記して感謝の意を表す。

## 脱硫の関連文献

(鉄と鋼 昭和 53 年—昭和 58 年 10 月号まで)

無印は講演概要、(論)は論文を表す。

- Mg 吹き込みによる溶銑の脱硫速度(論) 中西, ほか 64 (1978) 9, p. 1323  
 ガス吹き込みを併用したインペラーによる溶銑の取鍋内脱硫について(論) 中西, ほか 64 (1978) 10, p. 1528  
 溶銑脱硫用スラグの気化脱硫による再生 中村, ほか 64 (1978) 11, S 668  
 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグによる溶銑の脱硫速度と界面現象(論) 竹内, ほか 64 (1978) 12, p. 1704  
 生石灰系脱硫剤の開発 (吹込式溶銑脱硫剤の開発—2) 山田, ほか 65 (1979) 4, S 153  
 トピード内溶銑の生石灰粉吹込脱硫機構 拜田, ほか 66 (1980) 4, S 252  
 トピード脱硫における攪拌強度の影響 拜田, ほか 66 (1980) 4, S 253  
 マグネシウム気泡による溶銑脱硫の機構 Guthrie, ほか 66 (1980) 4, S 254  
 溶銑の生石灰脱硫におよぼす諸要因の影響 (生石灰-Al による溶銑脱硫法—1) 満尾, ほか 66 (1980) 4, S 255  
 溶銑の脱硫反応機構 (生石灰-Al による溶銑脱硫法—2) 満尾, ほか 66 (1980) 4, S 256  
 生石灰-Al 脱硫法の混銑車への適用 (生石灰-Al による溶銑脱硫法—3) 久保田, ほか 66 (1980) 4, S 257  
 混銑車耐火物と溶銑温度降下の調査結果 (生石灰脱硫における混銑車耐火物—2) 清水, ほか 66 (1980) 11, S 735  
 Mg による溶銑の脱硫反応 草川, ほか 67 (1981) 4, S 180  
 炉外脱硫設備の建設と操業 高木, ほか 68 (1982) 4, S 300  
 溶銑への Al 添加による石灰吹き込み脱硫反応の促進 (論) 庄司, ほか 68 (1982) 6, p. 609  
 冶金用スラグからの気化脱硫(論) 盛, ほか 69 (1983) 6, p. 582