

討 7 溶鋼の脱りん脱硫処理フラックスの特性とその精錬限界

東北大学 選鉱製錬研究所

水渡英昭

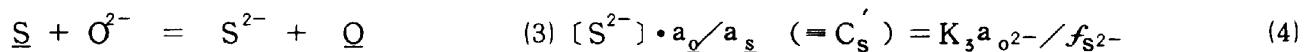
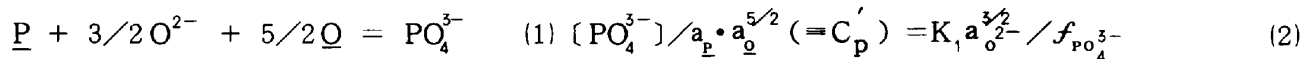
井上 亮

1 結 言

溶銑予備処理と複合吹錬を組み合わせた新しい製鋼プロセスの展開が注目されている中で種々の溶銑予備処理フラックスの研究開発が活発になされている。溶銑の脱りん脱硫処理と異なり溶鋼のそれらは仕上げ精錬であるためC, N, H, Oの挙動、溶鋼温度をも合わせて考えねばならない。さらに溶銑予備処理、転炉精錬における脱りん脱硫限界を考慮して、極低りん低硫鋼溶製のための取鍋処理の問題点を明らかにする必要があるが、本報では溶鋼の脱りん脱硫のみについて、それらのフラックスの特性と極低りん低硫鋼のためのフラックスによるりん、硫黄の精錬限界について理論的（平衡論的）に検討を行った。

2 脱りん脱硫反応

スラグ-メタル間の脱りん脱硫反応のイオン式は(1), (3)式で与えられる。



(2), (4)式における $a_{\underline{O}^{2-}}$, $f_{\underline{PO}_4^{3-}}$, $f_{\underline{S}^{2-}}$, K_1 , K_3 は実験から求めることができないが, C_p , C_s の値は測定可能である。P, Sのcapacityを $C_p = (\text{wt} \% \text{ P}) / a_{\underline{P}} \cdot a_{\underline{O}}^{5/2}$, $C_s = (\text{wt} \% \text{ S}) \cdot a_{\underline{Q}} / a_{\underline{S}}$ と定義すれば, P, Sの分配比 L_p , L_s との間に次式の関係が成立する。

$$L_p (= (\text{wt} \% \text{ P}) / [\text{P}]) = C_p \cdot f_{\underline{P}} \cdot a_{\underline{O}}^{5/2} \quad (5) \quad L_s (= (\text{wt} \% \text{ S}) / [\text{S}]) = C_s \cdot f_{\underline{S}} / a_{\underline{O}} \quad (6)$$

C_p , C_s は温度, スラグ組成の関数である。(2), (4)式で K_1 , K_3 , $f_{\underline{PO}_4^{3-}}$, $f_{\underline{S}^{2-}}$ がスラグ組成に依存しないならば, C_p , C_s は塩基度($a_{\underline{O}^{2-}}$)に対応することになる。 MgO 飽和スラグ-溶鉄間のりん分配のデータ¹⁾を用いて求めた $\log C_p$ とoptical basicity A_{Th} ^{2,3)}との関係式は次式で与えられる。

$$\log C_p = 17.55 A_{\text{Th}} + 29990/T - 23.737 \quad (7)$$

$$A_{\text{Th}} = X_A/r_A + X_B/r_B + \dots \quad X_i : \text{等価陽イオン分率}$$

$$r_i = 1.36 (x_i - 0.26)$$

$$x_i : \text{電気陰性度}$$

初期濃度 $[M_o]$ と最終濃度 $[M_f]$ との関係はフラックス原単位 W (kg/t) と分配比 L の関数として次式で与えられる。

$$[M_f] = [M_o] / (1 + LW \times 10^{-3}) \quad (8)$$

各酸化物による脱りん, 脱硫生成物を $3\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, MS として $4G^\circ$ から 1650°C における溶鉄中のP, Sの活量とOの活量との関係を求め, Fig. 1に示す。 $\text{Na}_2\text{O}(l)$ は $a_{\underline{O}}$ の広い範囲で一定 $a_{\underline{O}}$ 下で $a_{\underline{P}}$, $a_{\underline{S}}$ を同時に容易に下げることができるが, $\text{CaO}(s)$ は $a_{\underline{P}}$, $a_{\underline{S}}$ を同時に0.1以下にする $a_{\underline{O}}$ の範囲が存在しない。

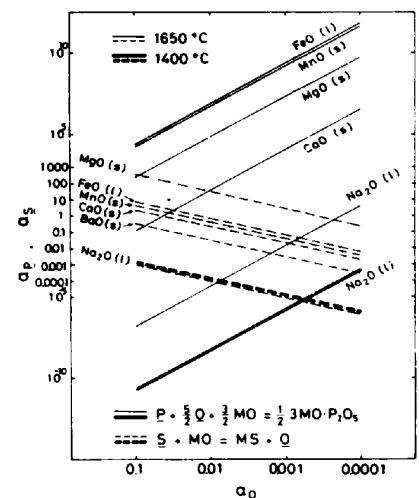


Fig.1 Limits of Dephosphorization and Desulfurization for Pure Oxides

3 脱りん脱硫フラックスの特性

3-1 ライム系フラックスとソーダ系フラックス

Na₂CO₃を溶鋼に用いると優れた脱りん脱硫作用を示すことが知られている。しかし溶鋼中のO濃度の上昇およびPとの反応によりC濃度が若干上昇することが認められている。溶鋼温度でのNa₂CO₃単体の使用は蒸発損失が大きいためNa₂O-SiO₂⁴⁾, Na₂O-CaO-SiO₂-Fe_tO⁵⁾, CaO-CaF₂-Na₂B₄O₇(Na₃AlF₆)⁶⁾系混合フラックスが考えられている。Fig. 2に炭素飽和溶鉄-Na₂O-SiO₂系, CaF₂-CaO系スラグ間のP分配比から求めたlog C_pの値を示す。CaF₂-CaO系スラグは温度依存性を考えれば優れた脱P能を示す。MgO飽和CaO-SiO₂-Fe_tO系スラグ-溶鉄間のP分配比に及ぼすNa₂O, BaO, CaF₂, P₂O₅添加の影響を調べた実験^{7,8)}からlog r_{P₂O₅}は次式で表わされる。

$$\log r_{P_2O_5} = -0.985 \sum A_i N_i - 22270/T + 8.818 \quad (9)$$

$$\text{ここで } \sum A_i N_i = 23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{Fe_tO} + 33N_{Na_2O} + 41N_{BaO} + 21N_{CaF_2} - 26N_{P_2O_5}$$

(9)式とC_pの定義および上記スラグ組成で (wt% P) ≈ C · N_{P₂O₅}^{1/2} (C:定数)の関係が成立するならば、

$$\log C_p = 0.493 \sum A_i N_i + 29560/T - 18.944 + \log C \quad (10)$$

(7)式から求めたNa₂O (BaO, CaO, MgO, Fe_tO) - SiO₂系スラグの1250°Cのlog C_pの値をFig. 2に曲線で与える。さらに(10)式から求めた仮想的なNa₂O, CaO等の値も同時に■印で示す。CaOとNa₂O単体のlog C_pの差は約3~4と極めて大きい。SiO₂が増えるにつれてNa₂OとCaOのlog C_p間の差は小さくなっている。

3-2 ハロゲン化物の精錬作用

近年種々のハロゲン化物を用いたフラックスが溶鉄処理フラックスとして報告されているがそれらを溶鋼温度で用いると蒸発損失が大きいためフラックスの反応効率が著しく低下する。CaO-Fe_tOを含むスラグにCaF₂を添加するとr_{P₂O₅}をモル分率基準でCaOと同等に低下させることおよびa_{r_{FeO}}を上げることがわかった。⁷⁾ CaF₂の最大の利点はr_{FeO}を高めるために溶鋼処理で脱P脱Sする場合のスラグへの脱酸剤添加量が減少できる点である。Fig. 3にMF₂-MO系スラグのlog C_pの値を与える。(10)式から求めたBaO, CaO, MgOのlog C_pの値も示す。酸化物の種類によるlog C_pの変化は大きくBaO > CaO > MgOの順であるが、弗化物中に少量の酸化物が入ることにより高いC_pの値をもっている。

3-3 Na₂O, CaO 以外の酸化物の精錬作用

BaOはFig. 1~3に示すとおり脱P, 脱S力はCaOより大きい。SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃の酸化物とNa₂CO₃との混合フラックスの利点はNa損失を防ぎ, CO₂分解を促すために溶鋼O濃度を必要以上に上げないことである。SiO₂, Al₂O₃添加はC_p, C_sを減少さ

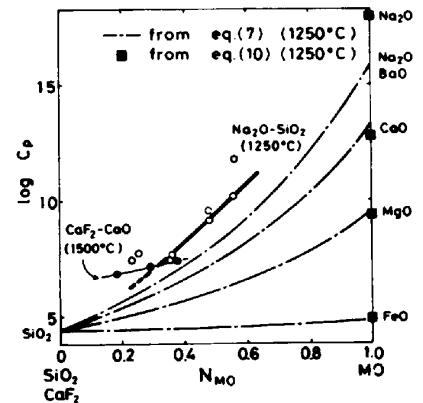


Fig. 2 Log C_p in MO (M=Na, Ba, Ca, Mg, Fe) - SiO₂ System

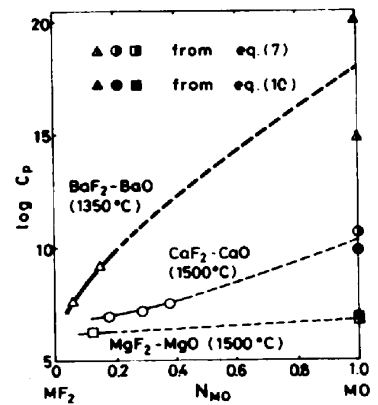


Fig. 3 Log C_p in MF₂ - MO (M=Ba, Ca, Mg) system

せるが液体領域を拡大させたり、CaO等の塩基性酸化物の溶解度を増加させる作用がある。耐火物、残留スラグ、脱酸生成物との関係でこれらSiO₂、Al₂O₃等の役割は重要である。

4 溶鋼の脱りん脱硫フラックスの精錬限界

4-1 同時脱りん脱硫フラックスの精錬限界

Fig. 4, 5に従来の研究者の結果から求めた各種フラックスのlog C_p, log C_sの値を示す。フラックス原単位30kg/t, 10kg/t, 初期濃度 [Mo] = 100, 30 ppmをパラメータとして(8)式を用いて (%M)/a_M と最終濃度 [M_f] ppm の関係を Fig. 6 に示す。さらに(5), (6)式を用いてlog C_p, log C_s の関数として (%M) / a_M と a_O との関係も同時に示す。Fig. 4, 5 に与えたある温度, フラックス組成での log C_p, log C_s の値を Fig. 6 に適用することにより最終 P, S の値を得るための a_O の値を知ることができる。

Fig. 4, 5 においてlog C_p, log C_s がいずれも高いCaF₂-CaO系フラックスを用いて, フラックス原単位30kg/t, [So] = 30ppm, [Po] = 100ppmの場合, 一段プロセスで [S_f] = 1 ~ 5 ppm, [P_f] = 10 ~ 50ppmの溶鋼ができるかを検討した例を Fig. 6 に示す。Fig. 4, 5からCaF₂-CaO系フラックスのlog C_p ≈ 7, log C_s ≈ -1とすると, Fig. 6から同一a_Oではこの[S_f], [P_f]が得られない。同じフラックス原単位, [So], [Po]の条件下でのa_Oと[P_f], [S_f]との関係を Fig. 7 に示す。[P_f], [S_f]ともに同時に10ppm以下とするためにはa_O = 0.01の時log C_s = 0, log C_p = 7.5以上であり, またa_O = 10⁻³の時, log C_s = -1, log C_p = 10である必要があるがFig. 4, 5からそのようなフラックスは存在せず, 一段プロセスの可能性はない。

しかし, Fig. 7からlog C_p = 7, log C_s = -1のフラックスにおいてa_O = 0.01では[P_f] = 25ppm, [S_f] = 23ppm, a_O = 0.001では[P_f] = 99ppm, [S_f] = 8ppmとすることは可能である。

4-2 極低りん低硫鋼の溶製

4-2-1 二段精錬プロセス

Fig. 6, 7から二段プロセスによる極低りん低硫鋼の溶製について検討した結果を Fig. 8 に示す。溶鋼中のa_O = 0.05 (≈ 50ppm(O))であれば [P] = 100ppmを [P_f] = 50ppmにするにはlog C_p = 5程度のフラックスで十分なことがわかる。脱り

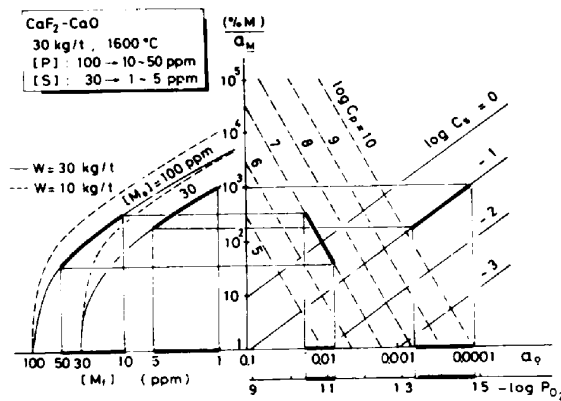


Fig. 6 Initial Content - Distribution Ratio - Oxygen Potential Diagram

- 1 CaO-CaF₂ (1500°C)⁸
- 1' CaO-CaF₂ (1365°C)¹⁰
- 1'' CaO-CaF₂ (1500°C)¹³
- 2 Na₂O-SiO₂ (1250°C)⁸
- 2' Na₂O-SiO₂ (1250°C)¹¹
- 3 CaO-Al₂O₃ (1650°C)⁸
- 3' CaO-Al₂O₃ (1650°C)¹⁴
- 4 0.6CaO-0.2SiO₂-0.2Al₂O₃ (1650°C)⁸
- 4' 0.6CaO-0.2SiO₂-0.2Al₂O₃ (1650°C)¹⁵
- 5 CaO-Al₂O₃-CaF₂ (1500°C)⁸
- 5' 0.4CaO-0.05Al₂O₃-0.55CaF₂ (1500°C)¹³
- 5'' CaO-Al₂O₃-CaF₂-MgO (1600°C)¹⁶
- 6 0.51Na₂O-0.07CaO-0.42SiO₂ (1250°C)⁸
- 6' 0.48Na₂O-0.08CaO-0.44SiO₂ (1250°C)¹¹
- 7 0.66CaO-0.24CaF₂-0.10Na₂AlF₆ (1600°C)¹²
- 8 0.52CaO-0.29CaF₂-0.09Na₂B₄O₇ (1600°C)⁶
- 8' 0.67CaO-0.24CaF₂-0.09Na₂B₄O₇ (1600°C)¹²
- 9 0.32Na₂O-0.36SiO₂-0.32MgO (1600°C)⁴
- 10 Na₂O-CaO-SiO₂-Fe₂O₃ (1550°C)⁵

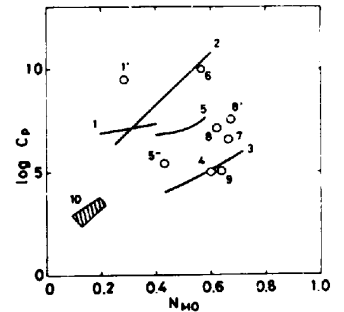


Fig. 4 Phosphate Capacities for Ladle Refining Fluxes

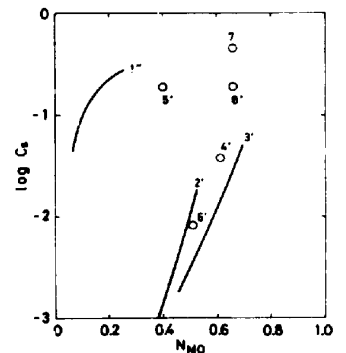


Fig. 5 Sulfide Capacities for Ladle Refining Fluxes

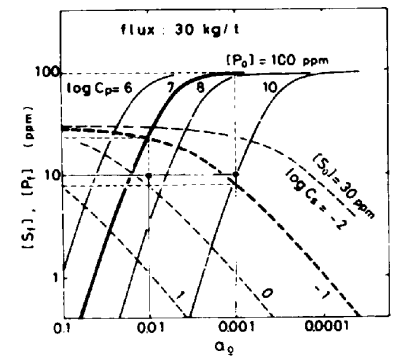


Fig. 7 Final P, S Contents at Constant a_O

ん後排滓し、脱酸して $a_{O_2} = 6 \times 10^{-4}$ ($P_{O_2} = 5 \times 10^{-14}$ atm)以下にし $\log C_S = -1$ のフラックスを用いれば $[S_0] = 30$ ppmは $[S_f] \leq 5$ ppm となり、このような二段プロセスによれば極低りん低硫鋼の溶製が可能となる。

4-2-2 粉体インジェクション下での脱りん脱硫

浮上過程の脱りん脱硫と top slag/metal間反応の復りん脱硫挙動を Fig. 9 に示す。CaF₂-CaO系フラックスを20kg/t インジェクションした時の P_{O_2} を 10^{-10} (atm)とすれば、 $[P]$ は100→4ppm、 $[S]$ は30→28ppmとなる。その後 Top SlagにCaF₂-CaO フラックスをさらに上部より添加してフラックス原単位を増加させても、脱硫と同時に復りんも起る。図より $[S_f] = 5$ ppmでの P_{O_2} における $[P_f]$ はフラックス原単位を増加しても $[P_0] = 100$ ppm付近まで復りんすることがわかる。極低りん低硫鋼の溶製は熱力学的には一段プロセスでは困難であることは既に述べたが、この復りん反応を防止することができれば粉体インジェクションの特色が生かせることになる。

4-2-3 最終P濃度におよぼす初期S濃度の影響

脱S反応で生じたQが脱P反応に使用されることは知られている。そこで I) (3)式によって \underline{S} 濃度が $[S_0]$ から 5 ppm まで減少しそこで生じたQが(1)式に消費される、II)メタル中のQが(1)式によって $\Delta [O_0]$ だけ減少するという2つの仮定を用いて $[P_0] = 100$ ppmの場合の $[S_0]$ と $[P_f]$ の関係を物質収支より求めた。

$$[P_f] = [P_0] - 0.387 \{ [S_0] - [S_f] \} - 0.774 \Delta [O_0]$$

その結果を Fig. 10 に示す。一定 $\Delta [O_0]$ では $[S_0]$ が高いほど $[P_f]$ は低くなることわかる。

5. 結 言

本報ではフラックスによる精錬限界を熱力学的平衡論からのみ論じたが、粉体インジェクションにおける冶金反応 (reaction site etc.) の研究およびスラグ/メタル界面の酸素ポテンシャル測定技術の発達につれ、 C_p , C_s , P_{O_2} , 温度, 状態図を結び付けることにより、初めて熱力学的精錬限界により近づいた効果的な操業が可能となる。

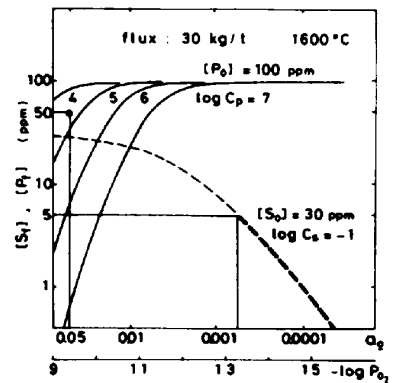


Fig. 8 Final P, S Content plotted against Qg (Two-stage Refining Process)

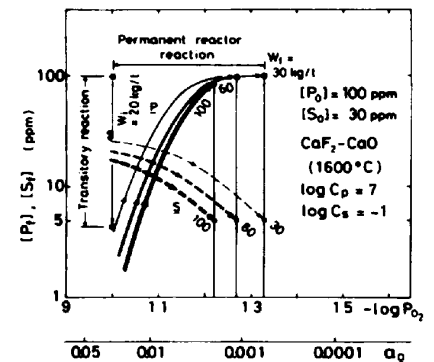


Fig. 9 Final P, S Contents plotted against Qg as a Function of Flux (Kg/t) (Powder Injection Process)

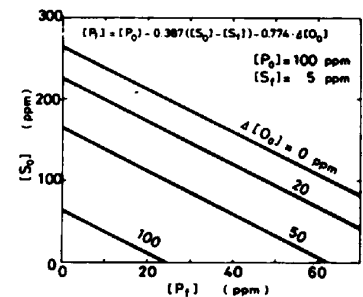


Fig. 10 Effect of Initial S Content on Final P Content

参考文献: 1) 水渡ら: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2645 2) J. A. Duffyら: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 74 (1978), p. 1410 3) D. R. Gaskell: 私信 (1981) 10月 4) 国定ら: 鉄と鋼, 66 (1980), S 223 5) W. R. Maddockら: JISI, 171 (1952), p. 128 6) 竹之内ら: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1133 7) 水渡ら: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1541 8) 水渡ら: 未発表 9) A. Bronsonら: Met. Trans., 10B (1979), p. 375 10) 橋本ら: 鉄と鋼, 68 (1982), S 959 11) 井上ら: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 417 12) 成田ら: 融体精錬反応部会資料 (SRR55/3-5) 13) G. J. W. Korら: Trans. AIME, 245 (1969), p. 319 14) C. J. B. Finchamら: JISI, 178 (1954), p. 4 15) K. P. Abrahamら: JISI, 196 (1960), p. 313 16) 森ら: 融体精錬反応部会資料 (SRR 56/2-2)