

## 論 文

CaCO<sub>3</sub> 系脱硫剤による極低硫溶銑の製造と  
脱硫反応機構

原 義明\*・小沢三千晴\*<sup>2</sup>・垣生 泰弘\*<sup>3</sup>  
山田 純夫\*<sup>4</sup>・数土 文夫\*<sup>5</sup>

Production of Ultra-low Sulfur Hot Metal by Desulfurizing with  
CaCO<sub>3</sub> Base Flux and the Reaction Mechanism

Yoshiaki HARA, Michiharu OZAWA, Yasuhiro HABU,  
Sumio YAMADA and Fumio SUDO

## Synopsis :

Hot metal desulfurization by injecting CaCO<sub>3</sub> base flux into a torpedo car has been studied.

The desulfurization efficiency for CaCO<sub>3</sub> base flux has been found to be higher than that for CaO base flux. This is attributed to the increase of the reaction interface area due to the thermal decomposition of the injected CaCO<sub>3</sub> particles. The rate determining step of the desulfurization reaction in this process is liquid-phase mass transfer when the sulfur content is less than 0.013%, and mass transfer in solid particles when the sulfur content is more than 0.013%.

It has also been revealed that the endothermic effect of the thermal decomposition of CaCO<sub>3</sub> is compensated by the exothermic effect of the desiliconization reaction by CO<sub>2</sub> gas, a product of CaCO<sub>3</sub> decomposition, and therefore does not result in larger temperature decrease of the hot metal compared with CaO base flux.

## 1. 結 言

近年、極低硫鋼や極低りん鋼などの清浄鋼の需要が高まり、これに呼応して溶銑予備処理の導入や二次精錬設備の充実が積極的に行われ、製鋼プロセスは大きく変革している<sup>1)2)</sup>。

鋼中硫黄含有量 [S] が 10 ppm 以下の極低硫鋼は、一般に取鍋内溶鋼中に CaO 系フラックスあるいはカルシウムシリサイドを吹き込むことにより溶製される<sup>3)</sup>。この溶鋼脱硫法は、吹き込みフラックスの顕熱と激しいガス攪拌により温度低下量が大きくなることが欠点である。極低硫鋼では同時に低水素量にする必要が多いので、脱水素のための RH あるいは DH 脱ガス処理時の温度低下量をも補償しなければならない。このため転炉の出鋼温度を高くする必要があり、その結果、転炉耐火物原単位の増加や脱りん能低下をもたらす。

本研究の第 1 の目的は、溶銑段階で [S] を 10 ppm まで低減可能な高効率脱硫法を確立することである。こ

の場合、溶鋼脱硫時の負荷軽減により温度低下量を少なくできる。

本研究の第 2 の目的は、CaO 系フラックス<sup>4)</sup>よりさらに安価な脱硫剤を開発することである。

上記の目的を実現すべく、脱硫剤としては安価な原料である CaCO<sub>3</sub> を主体とする組成を、また、脱硫法としては効率の良いガスインジェクション法を以下の理由により選定した。すなわち、CaCO<sub>3</sub> は溶銑中に吹き込むと CaO と CO<sub>2</sub> に熱分解する。したがって、CaCO<sub>3</sub> を含むフラックスを吹き込んだ場合、CO<sub>2</sub> ガスと溶銑中 Si との反応で生ずる CO ガスが溶銑の攪拌を強化し脱硫反応を促進させることが期待される。また、熱分解で生じた CaO は微細であると予想されるので、溶銑との反応界面積が大きくなるため、脱硫反応に有利になると考えられる。

## 2. 実験方法

脱硫実験は溶銑量 260~340 t のトーピードカー内に

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 2 月 5 日受付 (Received Feb. 5, 1985)

\* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)ハイテク研究所 (High-Technology Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 川崎製鉄(株)研究企画部 工博 (Research Planning Dept., Kawasaki Steel Corp.)

\*<sup>4</sup> 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.)

\*<sup>5</sup> 川崎製鉄(株)東京本社 (Tokyo Head Office, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Composition of CaCO<sub>3</sub> and CaO base fluxes.

| Flux                   | (%)               |     |   |                  |
|------------------------|-------------------|-----|---|------------------|
|                        | CaCO <sub>3</sub> | CaO | C | CaF <sub>2</sub> |
| CaO base               | 35                | 57  | 5 | 3                |
| CaCO <sub>3</sub> base | 70                | 22  | 5 | 3                |

Table 2. Operating conditions of desulfurization.

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Heat size             | 260~340 t                                   |
| Injection rate        | 90~150 kg/min                               |
| Carrier gas           | N <sub>2</sub> 0.5~0.7 Nm <sup>3</sup> /min |
| Lance immersion depth | 1.6~2.0 m                                   |
| Flux size             | -200 mesh                                   |

90~150 kg/min の脱硫剤を 0.5~0.7 Nm<sup>3</sup>/min の N<sub>2</sub> ガスで吹き込むガスインジェクション法で行った。

まず、予備実験とし CaCO<sub>3</sub> 92% を含むフラックスを用いた結果、CaO 系フラックスを吹き込む場合に比べて高い脱硫効率を得られた。しかしながら、このフラックスはスプラッシュや火炎の発生が大きいため、吹込速度を下げざるを得ず、処理時間が長くなるという問題が生じた。

そこで、CaCO<sub>3</sub> 含有量を 70% に低下させた CaCO<sub>3</sub> 系フラックスを用いた。比較のために、CaO 系フラックスも使用した。これらのフラックス組成を Table 1 に、操業条件を Table 2 に示す。

脱硫フラックスの吹き込み中にメタル試料を 30 s 間隔で採取し、[S] と [Si] の経時変化を調べた。脱硫処理開始前と終了後にスラグ採取と测温を行った。スラグは EPMA 分析に供した。また、排ガスを採取し分析に供した。

### 3. 結 果

#### 3.1 吹き込み中の溶銑成分の挙動

CaO 系および CaCO<sub>3</sub> 系フラックス使用時の溶銑成分挙動の代表例をそれぞれ、Fig. 1, 2 に示す。いずれの場合も [S] はフラックス吹き込み量が 2 kg/t 以下と少ない区間ではゆるやかに、次いで、2 kg/t 前後から直線的に減少する。さらに、[S] < 0.010% の領域では再びゆるやかに減少する。フラックス量 7 kg/t を吹き込んだ時点で両フラックスを比較すると、CaO 系フラックスでは [S] = 0.009%, CaCO<sub>3</sub> 系フラックスでは [S] = 0.003% まで減少し、CaCO<sub>3</sub> 系フラックスの反応効率が高いことがわかる。また、CaCO<sub>3</sub> 系フラックスでは、8.3 kg/t のフラックス吹き込み量で [S] = 0.001% が得られている。

フラックス中の Ca 原単位と脱硫率の関係を整理して

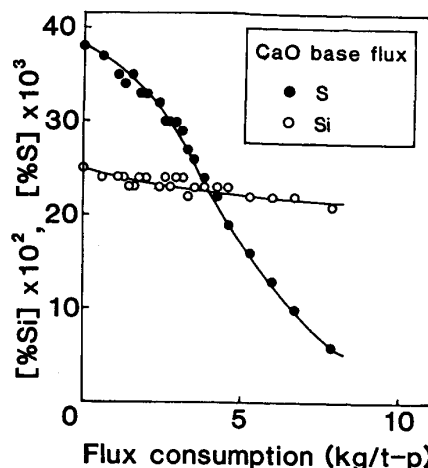


Fig. 1. Change in S and Si contents of hot metal for CaO base flux.

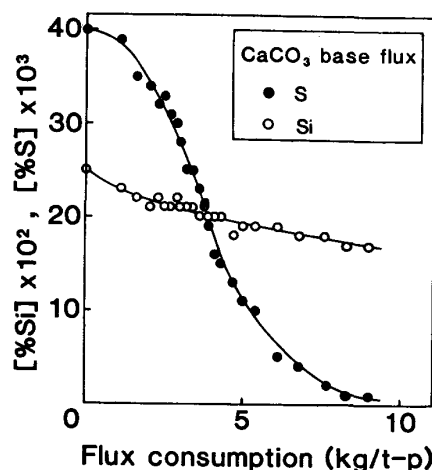


Fig. 2. Change in S and Si contents of hot metal for CaCO<sub>3</sub> base flux.

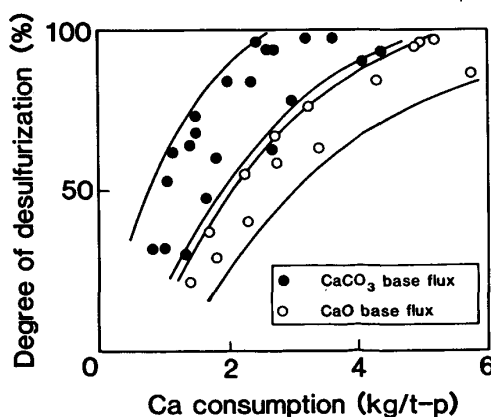


Fig. 3. Relation between Ca consumption and degree of desulfurization.

Fig. 3 に示す。ただし、脱硫率および Ca 原単位はそれぞれ、(1)、(2)式で定義する。

$$\text{脱硫率}(\%) = \frac{[\%S]_0 - [\%S]_f}{[\%S]_0} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{Ca 原単位 (kg/t)} = \left\{ \frac{40}{100} \cdot \frac{(\% \text{CaCO}_3)}{100} + \frac{40}{56} \cdot \frac{(\% \text{CaO})}{100} \right\} \cdot W_{flux} \dots \dots \dots (2)$$

[%S]<sub>0</sub> : 処理前溶鉄中 S 濃度 (wt%)  
 [%S]<sub>f</sub> : 処理後溶鉄中 S 濃度 (wt%)  
 (%CaCO<sub>3</sub>) : フラックス中 CaCO<sub>3</sub> 含有率 (%)  
 (%CaO) : フラックス中 CaO 含有率 (%)  
 W<sub>flux</sub> : フラックス原単位 (kg/t)

脱硫率 90% を確保するのに必要な Ca 原単位は, CaO 系フラックスで 4.5 kg/t (フラックス原単位 8.2 kg/t), CaCO<sub>3</sub> 系フラックスでは 3.0 kg/t (フラックス原単位 7.0 kg/t) であり, Ca 原単位で比較すると脱硫に対する CaCO<sub>3</sub> 系フラックスの優位性がより明確になる.

CaO 系および CaCO<sub>3</sub> 系フラックスとも, 脱硫処理時に脱珪が生ずる. しかし, Fig. 4 に示すように, フラックス 10 kg/t を吹き込んだ時の脱珪量は CaCO<sub>3</sub> 系フラックスで 0.08%, CaO 系フラックスで 0.05% であり, 予想どおり CaCO<sub>3</sub> 系フラックス処理の方が大きい.

3.2 溶鉄温度低下量

CaCO<sub>3</sub> 系フラックスでは, CaCO<sub>3</sub> の分解吸熱のため従来の CaO 系フラックスより処理中の溶鉄温度低下量が大きくなると考えられた. しかし, Fig. 5 に示すよ

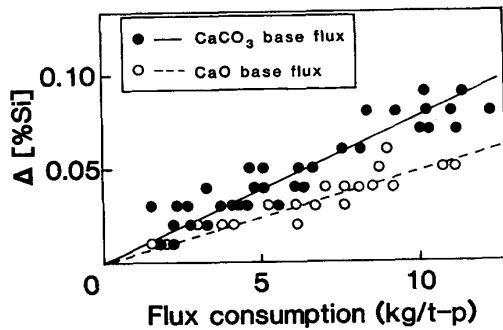


Fig. 4. Relation between flux consumption and amount of desiliconization.

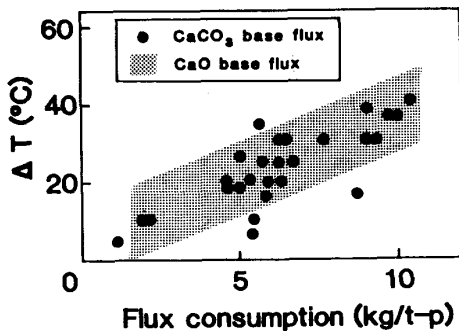


Fig. 5. Temperature decrease during treatment.

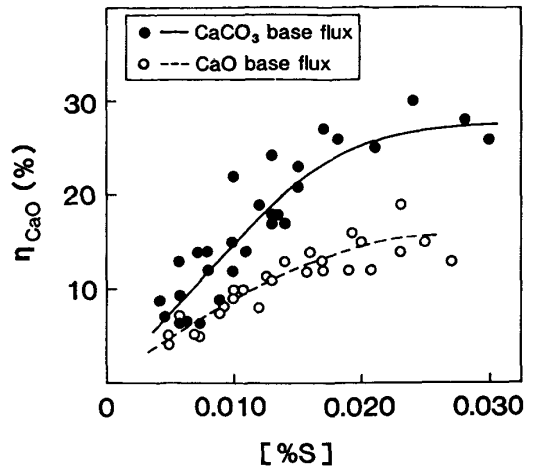


Fig. 6. Influence of S content on desulfurization efficiency.

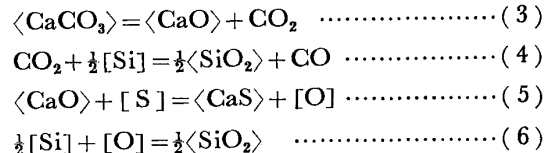
うに, 温度低下量は CaCO<sub>3</sub> 系と CaO 系フラックス処理とでほとんど差のないことがわかった.

この理由については 4.1 において検討する.

4. 考 察

4.1 溶鉄温度低下量

CaCO<sub>3</sub> 系フラックスで溶鉄脱硫する場合の脱硫, 脱珪反応は (3)~(6) 式で表せるとする.



(7) 式で定義した CaO の脱硫効率 η<sub>CaO</sub> は, Fig. 6 に示すように, [S]=0.015% において CaCO<sub>3</sub> 系フラックスで 20%, CaO 系フラックスで 12% である.

$$\eta_{\text{CaO}} (\%) = 1000 \cdot \frac{56}{32} \cdot \frac{\Delta[\% \text{S}]}{\Delta W_{\text{CaO}}} \dots \dots \dots (7)$$

Δ[%S] : S の濃度低下量 (wt%)

ΔW<sub>CaO</sub> : Δ[%S] 低下する間に吹き込んだ CaO 原単位 (kg/t)

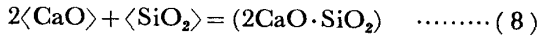
すなわち, 両フラックス処理において, 配合した CaO および CaCO<sub>3</sub> の分解で生成した CaO のうち, それぞれ, 20%, 12% が (5) 式の反応に寄与し酸素を生成する. こうして生じた O と, (3) 式によつて生成した CO<sub>2</sub> のすべてが (4), (6) 式に従つて Si と反応すると仮定すると, フラックス原単位 10 kg/t を吹き込んだ時の脱珪量は, CaCO<sub>3</sub> 系フラックスで 0.12%, CaO 系フラックスで 0.07% と計算される. 実測した脱珪量は Fig. 4 に示すように, フラックス 10 kg/t 当たり CaCO<sub>3</sub> 系フラックスで 0.08%, CaO 系フラックスで 0.05% であるので, 理論脱珪量に対する実測脱珪量

Table 3. Heat balance for 1 kg/t of flux<sup>5)6)</sup>.

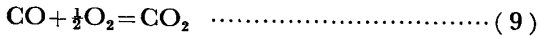
| Reaction  | Heat of reaction<br>(kcal/mol) | CaCO <sub>3</sub> base flux |                           | CaO base flux |                           |
|---|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
|   |                                | mol                         | Calorific value<br>(kcal) | mol           | Calorific value<br>(kcal) |
| Sensible heat of flux                               | 20°C→1350°C                    |                             | -300                      |               | -300                      |
| <CaCO <sub>3</sub> >=<CaO>+CO <sub>2</sub>          | -42.8                          | 7.0                         | -300                      | 3.5           | -150                      |
| CO <sub>2</sub> +1/2[Si]=1/2<SiO <sub>2</sub> >+CO  | 46.0                           | 4.6                         | 212                       | 2.3           | 106                       |
| CO <sub>2</sub> +[C]=2CO                            | -35.9                          | 1.8                         | -65                       | 1.2           | -43                       |
| <CaO>+[S]=<CaS>+[O]                                 | -73.9                          | 2.1                         | -155                      | 1.6           | -118                      |
| [Si]+2[O]=<SiO <sub>2</sub> >                       | 185.0                          | 0.7                         | 130                       | 0.5           | 93                        |
| [C]+[O]=CO  | 31.8                           | 0.7                         | 22                        | 0.5           | 16                        |
| 2<CaO>+<SiO <sub>2</sub> >=(2CaO·SiO <sub>2</sub> ) | 19.4                           | 3.0                         | 58                        | 1.7           | 33                        |
| CO + 1/2 O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub>           | 67.7                           | 0.45                        | 30.5                      | 0.36          | 24.4                      |
| Summation   |                                |                             | -367                      |               | -339                      |

の割合は 60~70% と推定できる。CO<sub>2</sub> と O の残り 30~40% は、C と反応し CO ガスを発生すると考えられる。

処理後スラグの EPMA 結果から、スラグ母相は CaO/SiO<sub>2</sub> が 2 に近い組成となっている。それゆえ、(4)、(6)式で生ずる SiO<sub>2</sub> は(8)式に従ってスラグ化すると考える。



さらに、雰囲気が大気であるので浴面上では(9)式の反応が生ずる。



前述の脱珪反応と排ガス分析から(3)~(9)式の反応割合を推定し、熱収支を計算した結果を Table 3 に示す。Table 3 から、CaCO<sub>3</sub> 系と CaO 系フラックス処理で、フラックス 1 kg/t 当たり 28 kcal の発熱量の差がある。この差をフラックス 10 kg/t 当たりの温度差に換算すると 1.3°C となり、実験誤差範囲内にある。これは、温度低下量に関し CaCO<sub>3</sub> 系と CaO 系フラックスで差がないという実験結果とよく一致する。

4.2 脱硫反応の律速段階

粉体がガスとともに溶湯中に吹き込まれる場合、粉体とガスは気液混相領域 (plume zone) を溶湯とともに上昇し湯面に達する。そこで大部分の粉体は湯面上のスラグに吸収され、ガスは容器外に放出される。溶湯流と粉体の一部は外周に向い、器壁近傍で下方に転じバルクに戻る。

バルク溶湯からスラグへの不純物元素 X の移動は、次の素過程を含んで進行する。

- I) バルクから plume zone への X の移動
- II) plume zone における溶湯から溶湯・粒子界面への X の移動
- III) 界面から粒子内部への X の移動

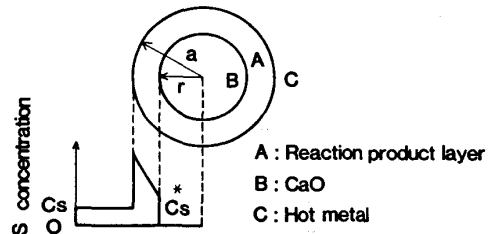


Fig. 7. Unreacted core model.

脱硫反応が液側境界膜拡散律速、すなわち、上記過程 II) が律速であると仮定すると、(10)式が成立する。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{Ak}{V} ([\%S] - [\%S]_e) \quad \dots\dots (10)$$

- A : 反応界面積
- k : 液側物質移動係数
- V : 溶銑体積
- [%S]<sub>e</sub> : 平衡 [S] 濃度

[%S]<sub>e</sub>=0 とし、(10)式を積分すると(11)式を得る。

$$[\%S] = [\%S]_0 \exp(-\alpha W) \quad \dots\dots\dots (11)$$

- [%S]<sub>0</sub> : 処理前 [S] 濃度
- W : 吹き込んだ CaO 原単位 (kg/t)
- α : 速度定数 (kg/t)<sup>-1</sup>

ここで、CaO の吹込速度を v' (kg/t·min) とすると、α は α=Ak/Vv' で与えられる。

一方、脱硫フラックス粒内の S の拡散によつて脱硫反応が律速される、すなわち、上記過程 III) が律速であると仮定し、Fig. 7 に示す未反応核モデルを考えると、(12)式が成立する。

$$\frac{dn_S}{dt} = -A \frac{D_S}{\delta} L_S C_S \quad \dots\dots\dots (12)$$

- n<sub>S</sub> : 脱硫量 (g)
- D<sub>S</sub> : 固体粒内の S の拡散係数 (cm<sup>2</sup>/min)
- δ : 反応層厚み (cm)

$L_S$  : S 平衡分配比 (-)

$C_S$  : 液側 [S] 濃度 (g/cm<sup>3</sup>)

ここで、反応層 (CaS) 中の S 濃度  $C_S^*$  を基準にした反応層溶銑側表面過剰 S 濃度  $C_S^*$  と  $C_S$  との比、 $C_S^*/C_S$  で定義される S 平衡分配比を仮定し、これを  $L_S$  とした。吹き込まれた脱硫フラックスが球形であると仮定すると、(12)式は(13)式となる。

$$\frac{dn_S}{dt} = -4\pi r^2 D_S L_S \frac{dC_S}{dr} \dots\dots\dots (13)$$

$r$  : 粒の中心から反応界面までの距離 (cm)

一方、 $r$  の時間変化は(14)式で与えられる。

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{dn_S}{dt} \cdot \frac{1}{4\pi r^2 C_S^*} \dots\dots\dots (14)$$

$C_S^*$  : 反応層中の S 濃度 (g/cm<sup>3</sup>)

(13)、(14)式から、 $dn_S/dt$  を消去し、 $t=0 \sim t$  ( $r=a \sim r$ ) の範囲で積分し、 $(a-r) \ll a$  ( $a$  : 粒径) なる近似を用いると、CaO 粒が溶銑内を通過する時間  $\tau$  (min) で粒 1 個が持ち去る S 量  $\Delta S$  (g) は、(15)式で表される。

$$\Delta S = 4\pi a^2 (2L_S C_S C_S^* D_S \tau)^{1/2} \dots\dots\dots (15)$$

インジェクション法の場合、脱硫速度は(16)式で表される。

$$-\frac{dC_S}{dt} = \frac{n\Delta S}{W_{HM}/\rho_{Fe}} = \frac{3v\Delta S\rho_{Fe}}{4\pi a^3 \rho_{CaO} W_{HM}} \dots\dots (16)$$

$n$  : 単位時間当たりの脱硫フラックス吹き込み個数 (min<sup>-1</sup>)

$W_{HM}$  : 溶銑量 (g)

$\rho_{Fe}$  : 溶銑密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_{CaO}$  : CaO 密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$v$  : CaO 吹込速度 (g/min)

ここで、 $n=3v/4\pi a^3 \rho_{CaO}$  である。(15)、(16)式より、 $C_S$  (g/cm<sup>3</sup>) を [%S] に変換すると(17)、(18)式を得る。

$$\frac{d[\%S]}{dt} = -\beta' [\%S]^{1/2} \dots\dots\dots (17)$$

$$\beta' = \frac{30v}{a\rho_{CaO}W_{HM}} (2L_S C_S^* D_S \rho_{Fe} \tau)^{1/2} \dots\dots\dots (18)$$

$t$  分後の CaO 原単位を  $W$  (kg/t) とすると(19)、(20)式を得る<sup>7)</sup>。

$$[\%S]^{1/2} = [\%S]_0^{1/2} - \beta W \dots\dots\dots (19)$$

$$\beta = \frac{3}{100a\rho_{CaO}} (2\rho_{Fe} D_S L_S \tau C_S^*)^{1/2} (\%^{1/2}(\text{kg/t})^{-1}) \dots\dots\dots (20)$$

脱硫フラックス吹き込み中に 30s 間隔で採取したメタル試料の分析結果を(11)、(19)式に適用し、各 [S] 濃度における  $\alpha$ 、 $\beta$  の値を求め、それぞれ、Fig. 8、9 に示す。 $\alpha$ 、 $\beta$  の値はともに CaO 系フラックスより

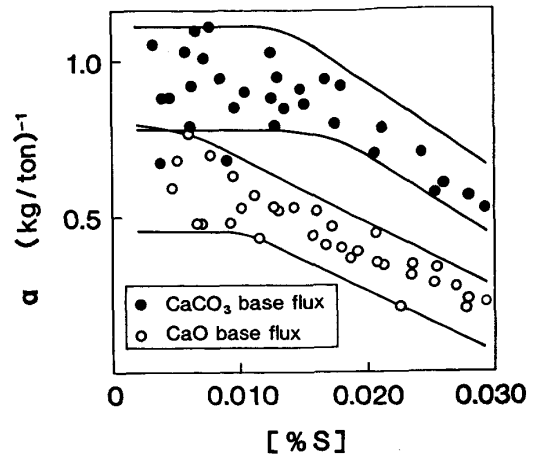


Fig. 8. Relation between S content and rate constant  $\alpha$ .

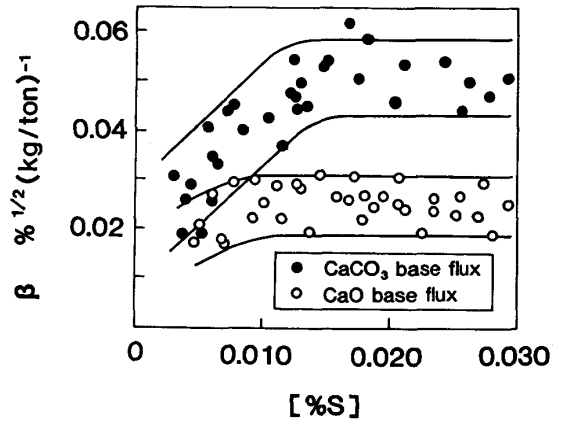


Fig. 9. Relation between S content and rate constant  $\beta$ .

CaCO<sub>3</sub> 系フラックスの方が大きい。CaCO<sub>3</sub> 系フラックスの場合、[S] < 0.013% の領域で  $\alpha$  値がほぼ一定となり、[S] > 0.013% の領域で  $\beta$  値がほぼ一定となる。したがって、CaCO<sub>3</sub> 系フラックスによる脱硫処理中に [S] 濃度が低下する際、[S] = 0.013% を境に脱硫反応の律速段階は固体粒内拡散律速から液側境膜拡散律速へ変化すると推定される。

#### 4.3 脱硫反応に及ぼす CaCO<sub>3</sub> の効果

1350~1400°C の溶銑中に吹き込まれた CaCO<sub>3</sub> 粒の変化を調べるために、直径約 1mm の CaCO<sub>3</sub> 粒を 1400°C に加熱したるつぼ中に投入し、粒の形状変化を観察した。Photo. 1 に示すように、急速に 1400°C まで温度が上昇すると、CaCO<sub>3</sub> 粒はより微細な粒に分裂することが認められる。したがって、CaCO<sub>3</sub> 粒が溶銑中に吹き込まれると同様の分裂が生ずると考えられる。

実際に吹き込む CaCO<sub>3</sub> 系フラックスは、Photo. 1 a) に示したような粗粒ではなく、Photo. 2 に示すような微粒が互いに凝集した状態にある。CaCO<sub>3</sub> の熱分解は、

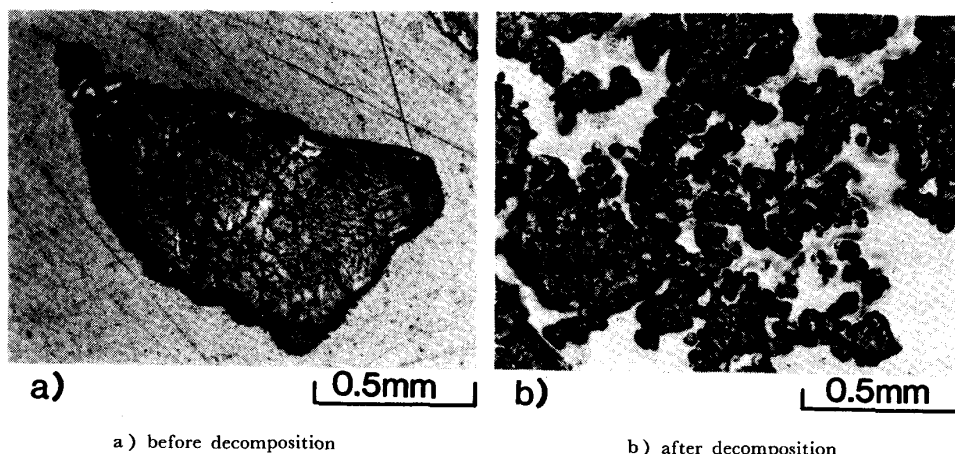


Photo. 1. Change in shape of a CaCO<sub>3</sub> particle thrown into a crucible kept at 1400°C.

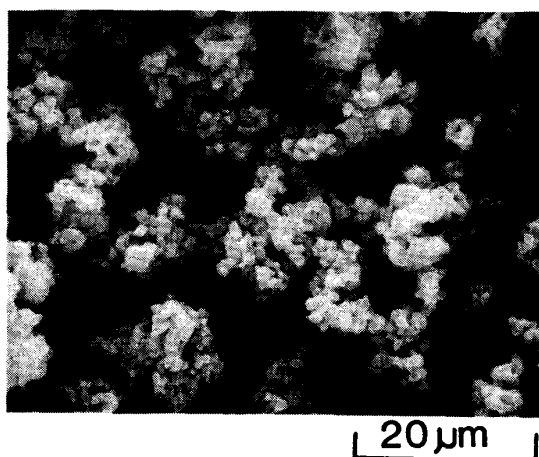


Photo. 2. Scanning electron micrograph of CaCO<sub>3</sub> base flux.

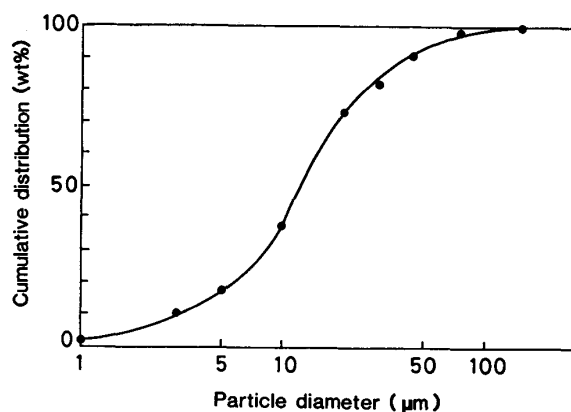


Fig. 10. Distribution of CaCO<sub>3</sub> particle size.

このような凝集した粒を分散させる効果をも有すると推定される。

ガスとともに吹き込まれた細かい粒はランス出口で形成される気泡内に捕捉されて溶銑内には浸入しないことが、多くの研究者により報告されている<sup>9)~10)</sup>。この気泡内への捕捉が起こる粒の臨界直径は、成田らにより提案された式<sup>10)</sup>によると、CaCO<sub>3</sub> 粒に対して 1.7 µm と計算される。CaCO<sub>3</sub> の粒度分布を示した Fig. 10 から、CaCO<sub>3</sub> 系フラックスにおいてこの臨界直径より小さい粒の重量割合は 5% にすぎないので、吹き込まれた CaCO<sub>3</sub> 粒の大部分は溶銑中に浸入すると考えられる。それゆえ、CaCO<sub>3</sub> 粒が溶銑中に浸入した後、上述した粒の分裂が起こるものと推定される。

このように、CaCO<sub>3</sub> は粒の微細化と凝集した粒の分散とによる反応界面積の増加に有効であると推定された。ここで強調すべきことは、微細な粒では気泡への捕捉現象により粒と溶銑とが完全には接触しないため、こ

の CaCO<sub>3</sub> の役割を微細な CaO 粉で置き換えることはできない、ということである。

4.2 節で述べたように、脱硫処理が進行し [S] 濃度が低下するにつれ、脱硫反応の律速段階は固体粒内拡散律速から液側境膜拡散律速へと変化するが、いずれの律速段階の場合でも、反応界面積の増加は脱硫反応効率の向上に寄与する。また、反応が進行し [S] < 0.013% となると、CaCO<sub>3</sub> の分解生成ガス CO<sub>2</sub> と [Si], [C] との反応で生ずる CO ガスによる plume zone における乱流攪拌効果も脱硫効率向上に寄与すると考えられる。

## 5. 結 言

CaCO<sub>3</sub> 系フラックスをトービードカー内に吹き込むことにより溶銑脱硫を行い、CaO 系フラックスの場合と比較した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) [S] が 0.015% 近傍における脱硫効率は CaCO<sub>3</sub> 系フラックスで 20%、CaO 系フラックスで 12% であり、CaCO<sub>3</sub> 系フラックスの方が高い。また、CaCO<sub>3</sub> 系フラックスの場合 8.3 kg/t を吹き込むことにより [S] = 0.001% が得られる。

(2) フラックス原単位 10 kg/t での脱珪量は,  $\text{CaCO}_3$  系フラックスで 0.08%,  $\text{CaO}$  系フラックスで 0.05% である.  $\text{CaCO}_3$  系フラックス処理時に脱珪量が大きいのは,  $\text{CaCO}_3$  の分解によつて生ずる  $\text{CO}_2$  ガスと  $[\text{Si}]$  とが反応するためである.

(3)  $\text{CaCO}_3$  系フラックスの使用は溶銑温度低下量の増加をもたらさない. これは,  $\text{CaCO}_3$  分解時の吸熱が,  $\text{CO}_2$  ガスと  $[\text{Si}]$  との反応時の発熱により補償されるからである.

(4)  $\text{CaCO}_3$  系フラックスによる脱硫反応は,  $[\text{S}] > 0.013\%$  で固体粒内拡散律速,  $[\text{S}] < 0.013\%$  で液側境界膜拡散律速であると推定される.

(5)  $\text{CaCO}_3$  系フラックスの脱硫効率が良いのは,  $\text{CaCO}_3$  の熱分解により微細な  $\text{CaO}$  粒を生成することと凝集した粒を分散させることにより, 反応界面積を増加させるためと考えられる.

本研究の成果を工程生産に適用することにより, 脱硫コストは従来の  $\text{CaO}$  系と比較し約 20% 低下させることができ, コストダウンに大きく寄与している.

## 文 献

- 1) 拜田 治, 竹内秀次, 野崎 努, 江見俊彦, 数土 文夫: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1744
- 2) 鉄と鋼, 69 (1983), No. 15, 特集号《溶銑処理の発展》
- 3) 有賀昭三, 中島啓之, 鶴岡重男, 和田 要, 下村 健介: 鉄と鋼, 65 (1979), S155
- 4) O. HAIDA, T. EMI, F. SUDO, S. YAMADA and H. BADA: Kawasaki Steel Technical Report, No. 5 (1982), p. 28
- 5) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (1967) [Pergamon Press.]
- 6) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980) [Academic Press., London]
- 7) O. HAIDA, T. EMI, S. YAMADA and F. SUDO: Scaninject II (1980) June, P 20: 1
- 8) T. A. ENGH, H. SANDBERG, A. HULTKVIST and L. G. NORBERG: Scand. J. Metall., 1 (1972), p. 103
- 9) 小沢泰久, 鈴木克紀, 森 一美: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 753
- 10) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 小川兼広: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 392