

討6 石灰系フラックスによるステンレス粗溶湯の酸化脱りん条件の検討

川崎製鉄 鉄鋼研究所 ○大沼啓明、住田則夫、桜谷敏和、
難波明彦、理博 野崎 努
千葉製鉄所 民田彰輝、野村 寛、馬田 一

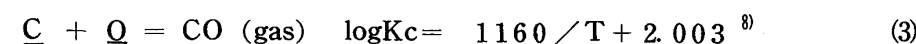
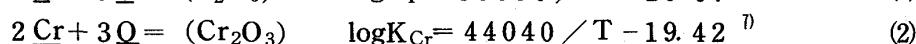
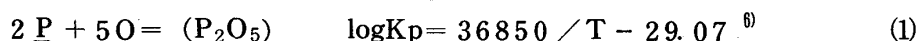
1. 緒言

ステンレス鋼のようにCrを高濃度で含有する溶湯ではCrがPの活量を著しく低下させるために、精錬過程で効率よく脱りんするには、従来より特別な方法が必要とされて来た。その一つはCa合金やCaC₂をフラックスとして用い、溶湯中のPをCa₃P₂の形でスラグ中に除去する還元脱りん法^{1) 2)}であるが、この方法では脱りん後のスラグ処理の問題、および、Caの蒸発によりその利用効率が低いこと等が解決すべき問題として残されている。もう一つの方法は、BaOやLi₂CO₃等の高塩基性フラックスを用い、溶湯中のPを酸化してスラグ中に除去する酸化脱りん法^{3) 4)}であるが、この方法ではフラックスが高価である問題があった。しかし最近BaOよりも低塩基性のCaO系フラックスによっても酸化脱りんが可能との報告⁵⁾もあり、低フラックスコストによる酸化脱りん法の可能性が出てきた。

本研究は、このようなCaO系フラックスを用いる酸化脱りん法において、Crの酸化を防止しつつPの酸化を促進する最適条件を熱力学的計算と小型炉実験より明らかにし、その結果にもとづき50 t規模の脱りん実験を行った結果を示す。

2. 熱力学的検討

Crを含む溶湯とスラグ、ガス間に、(1), (2), (3)式の平衡が成り立っているものとすれば、溶鉄中の酸素活量 a_0 は、C-O平衡より(4)式で決定され、スラグ中のP₂O₅の濃度 $N_{P_2O_5}$ は、この a_0 を用いて、(5)式で示される値となる。



$$\log a_0 = \log P_{CO} - \log a_c - \log K_C \quad (4)$$

$$\log N_{P_2O_5} = \log K_P - \log \gamma_{P_2O_5} + 2 \log a_P + 5 \log a_0 \quad (5)$$

$$\log a_0 = (\log \gamma_{Cr_2O_3} + \log N_{Cr_2O_3} - \log K_{Cr} - 2 \log a_{Cr}) / 3 \quad (6)$$

ここで上記の平衡到達時には(4)式の a_0 は(3)式のCr-Cr₂O₃平衡の酸素活量に等しい。(1), (2), (3)式の反応がすべて平衡状態にあるとして先づ(6)式によって a_0 を求める。この際スラグ中のCr₂O₃の活量係数 $\gamma_{Cr_2O_3}$ は後述する理論的光学塩基度 A を用いて推定した。このようにして(6)式で求めた a_0 を(5)式左辺に代入することによって、(5)式の脱りん平衡計算を行った。(5)式の計算においてもスラグ中のP₂O₅の活量係数 $\gamma_{P_2O_5}$ を理論的光学塩基度 A を用いて推定した。

なお、溶鉄中 a_{Cr} , a_P の計算には、萬谷ら^{9) 10)}および鉄鋼便覧¹¹⁾記載の相互作用助係数の値を用いた。

(1) $\gamma_{P_2O_5}$ の推定：スラグ中のP₂O₅の活量係数 $\gamma_{P_2O_5}$ のスラグ組成依存性はTurkdoganら¹²⁾、水渡ら^{13) 14)}によって測定されているが、Cr₂O₃共存系については知られていない。そこで任意組成のスラグにおける $\gamma_{P_2O_5}$ を推定可能な、理論的光学塩基度 A による盛の回帰式¹⁵⁾を基本とし、これに水渡らによる $\gamma_{P_2O_5}$ の温度依存性を取り込んだ(7)式により、 $\gamma_{P_2O_5}$ を推定した。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -38.09A - 22990 / T + 21.67 \quad (7)$$

(2) $\gamma_{Cr_2O_3}$ の推定：スラグ中のCr₂O₃の活量係数 $\gamma_{Cr_2O_3}$ のスラグ組成依存性を調査した例は少ない。ここでは $\gamma_{Cr_2O_3}$ もスラグの理論的光学塩基度 A に依存するものと仮定し、Mohantyら¹⁶⁾によるCaO-CaF₂-Cr₂O₃系および、CaO-Al₂O₃-Cr₂O₃系スラグにおける測定値より A を計算し、Fig. 1に

示す関係を得た。この関係より $r_{Cr_2O_3}$ は温度依存性がないものと仮定し、図中に示す式にて $r_{Cr_2O_3}$ を回帰し、平衡計算に用いた。

(3)平衡計算結果：計算条件をTable1に示す。

1600℃、初期組成18%Cr-0.05%Pの溶鉄に純粋な $K_2O, Na_2O, BaO, Li_2O, CaO$ をそれぞれ40kg/t添加した場合の脱りん率と溶鉄中酸素活量 a_o の関係をFig.2に示す。塩基度の高い K_2O, Na_2O, BaO では広い a_o 範囲にわたって高い脱りん率が得られるが、塩基度の低い Li_2O, CaO では脱りに最適な a_o が存在しその範囲も狭い。

Fig. 3に、1400℃、1500℃、1600℃、1700℃のそれぞれの温度において、初期組成18%Cr-0.05%Pの溶鉄に純粋な CaO を40kg/t添加した場合の脱りん率と溶鉄中酸素活量 a_o の関係を示す。処理温度が高いほど脱りん率が最大となる a_o が高位に移行する結果を得た。

このようにある a_o において脱りん率が最大となる理由は、定性的には、極端に低い a_o 条件ではPを酸化すべき酸素の不足により脱りんが起らず、また、極端に高い a_o 条件では、Crの酸化によって生成するスラグ中 Cr_2O_3 濃度が増大しスラグの塩基度が低下することにより脱りんが起り難いためと考えられる。また脱りん率が最大となる a_o が高温ほど高位に移行する理由は、Crの酸化が高温ほど防止できるため脱りんのための a_o は大きくなるものと考えられる。

以上の結果から、 CaO 系フラックスにおいても溶湯中酸素活量を最適値に制御すれば酸化脱りんが可能と予想され、これを確認する目的で、以下の、小型炉による実験をおこなった。

3. 小型炉による脱りん実験

Fig. 4に示す高周波溶解炉で一定温度に溶解、保持した18%Cr溶鉄20kgに脱りんフラックスを添加、攪拌しつつ、サンプリング、酸素プローブによる a_o 測定を行った。なお、溶鉄とフラックスの攪拌は、 $MgO-C$ 製のインペラにて行い添加したフラックスが十分、溶鉄中に巻き込まれる条件下で実験を行った。

実験条件をTable 2に示す。実験温度は1550℃と1600℃の2水準、組成50% $CaO-45\%CaF_2-5\%Cr_2O_3$ のフラックスを800g(40kg/t)添加した。 CaO, CaF_2, Cr_2O_3 とも、純度99.99%以上の試薬を100メッシュ以

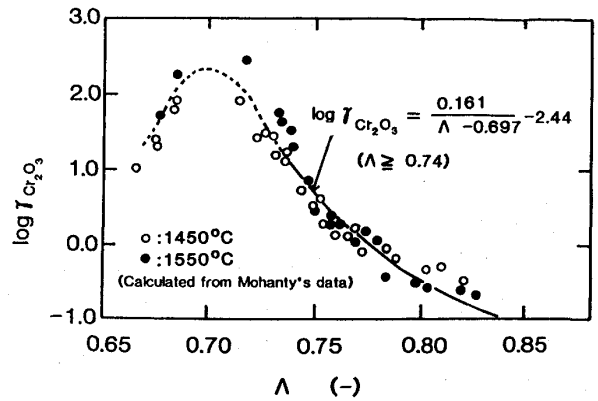


Fig.1 Relationship between Λ and $\log r_{Cr_2O_3}$.

Table 1 Condition used for the calculation of dephosphorization equilibrium.

Flux	Species	$K_2O, Na_2O, Li_2O, CaO, BaO$
	Weight	40kg/t
Temperature	1400℃, 1500℃, 1600℃, 1700℃	
$\log a_o$	-4.0 ~ -2.0	
Cr content	18.0%	

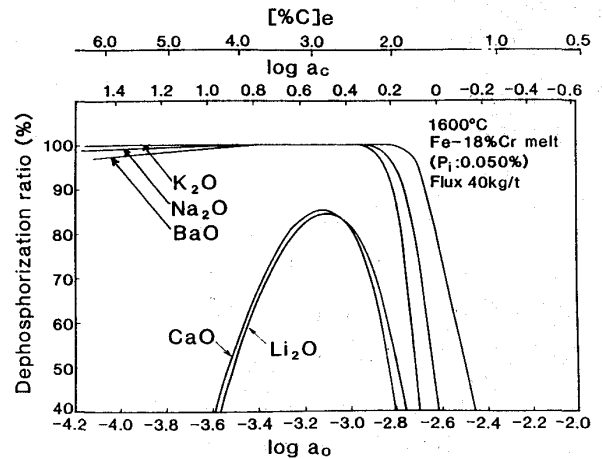


Fig.2 Relationship between dephosphorization ratio and $\log a_o$ (calculated).

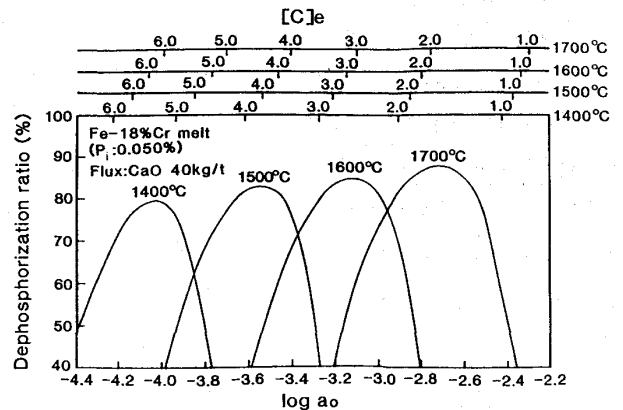


Fig.3 Temperature dependence of dephosphorization ratio on $\log a_o$ (calculated).

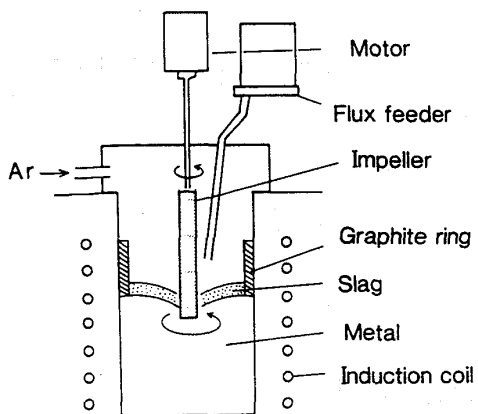


Fig. 4 Schematic representation of experimental apparatus.

下に粉碎混合して用いた。また溶鉄中のC濃度を1.3~3.5%として $\log a_0$ を -2.5 ~ -3.4 に制御した。

実験中のスラグ、メタルの成分推移をFig. 5に示す。フラックス添加開始と共に、溶鉄中のPとSが低下し始め、これに伴いスラグ中の P_2O_5 , Sが濃化し、ほぼ30 minで一定値に落ち着いた。

このようにして行った実験における、処理終了時の溶鉄中酸素活量 a_0 の実測値と脱りん率の関係を図6に示す。図から1550℃では $\log a_0 = -3.3$ において、また1600℃では $\log a_0 = -3.1$ において脱りん率が最大となり、脱りん率が最大となる a_0 が存在すること、ならびにその値が高温ほど高位に移行するとの平衡計算による知見を裏付ける結果が得られた。またFig. 7に示すように、脱りん率の値そのものも本実験条件での平衡計算の結果とほぼ一致し、平衡計算の妥当性が検証された。

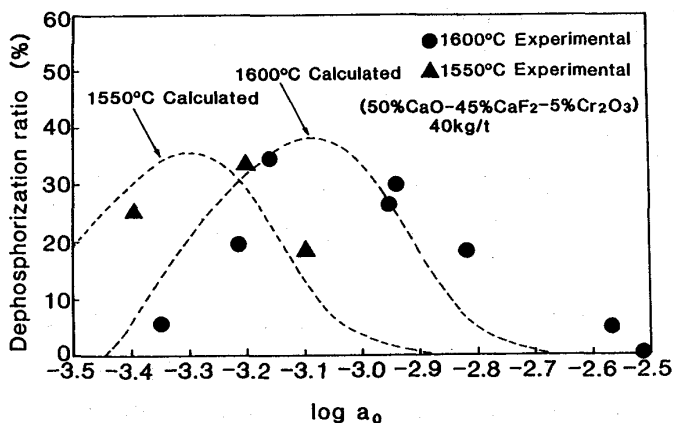


Fig.6 Relationship between dephosphorization ratio and $\log a_0$ (experimental \blacktriangle, \bullet and calculated----).

Table 2 Experimental condition.

Metal	Temperature	1550°C, 1600°C
	Composition	C/1.3~3.5%, Si/<0.02%, Mn/<0.02%, P/0.05%, S/0.02%, Cr/18.0%, $\log a_0 = -2.5 \sim -3.5$
	Weight	20kg
Flux	Chemistry	50%CaO-45%CaF ₂ -5%Cr ₂ O ₃
	Weight	800g(40kg/t)
Impeller rotation rate		500rpm
Time of treatment		30~35min

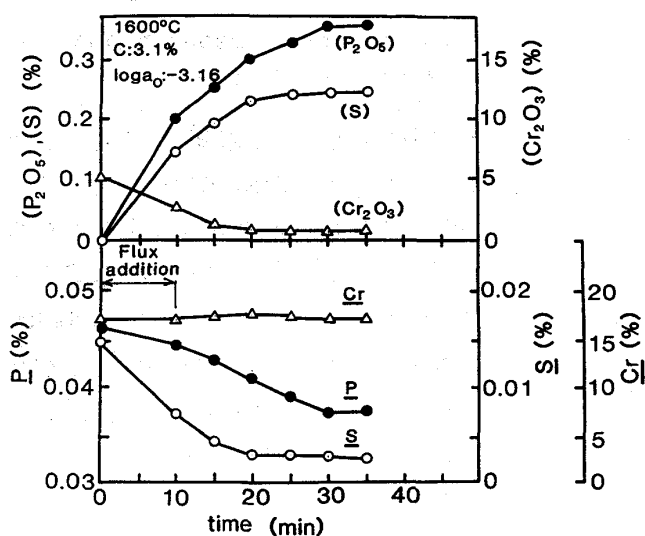


Fig.5 Slag and metal composition changes during dephosphorization (20kg induction furnace).

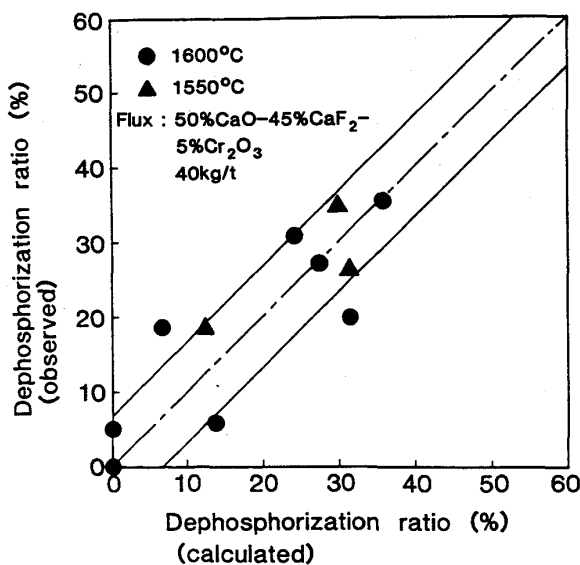


Fig.7 Comparison of observed dephosphorization ratio with the calculated one.

4. 実機実験結果

前述のように、石灰系フラックスによる酸化脱りん最適条件が、熱力学的計算および小型炉実験で確認されたので、この知見にもとづき、千葉1製鋼において50t規模の実機実験を行った。

Fig. 8 に実験工程の概略を示す。

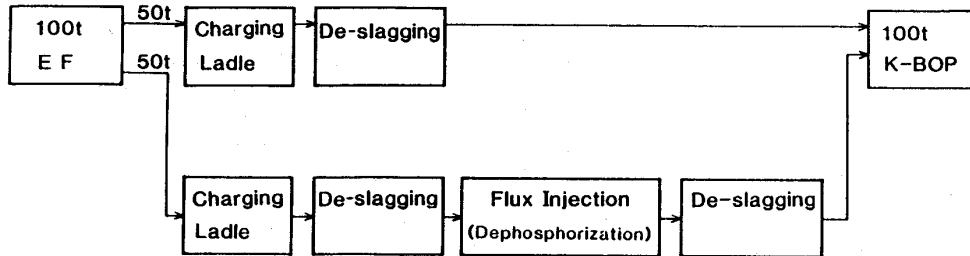


Fig.8 Process flow of dephosphorization experiment in steelmaking shop .

100 t電気炉で所定の温度、C濃度に溶製した13%Cr-0.032~0.044%P組成の粗溶湯100tのうち、50tを100t取鍋に受湯、除滓後、脱りんフラックスを38~40kg/tインジェクションして脱りん処理を行った。粗溶湯中のC濃度を2.8~3.8%として a_0 を制御すると共に、脱りん処理終了時の温度が1550℃および1600℃となるように温度を調整して電気炉から出湯した。脱りんの前後および処理中にスラグ、メタルサンプリング、溶湯中酸素活量測定を行った。脱りん終了後の溶湯は再び除滓後、炉内に残しておいた粗溶湯と共に100t上底吹転炉に装入し通常の脱炭精錬を行った。

Fig. 9 に本実験における脱りん処理終了時の脱りん率と溶湯の実測酸素活量 a_0 の関係を示す。 a_0 と脱りん率の関係は、前述の平衡計算および小型炉実験結果と同様となり、実機規模においても、 a_0 を最適値に制御することにより、最大27%の脱りん率が得られた。

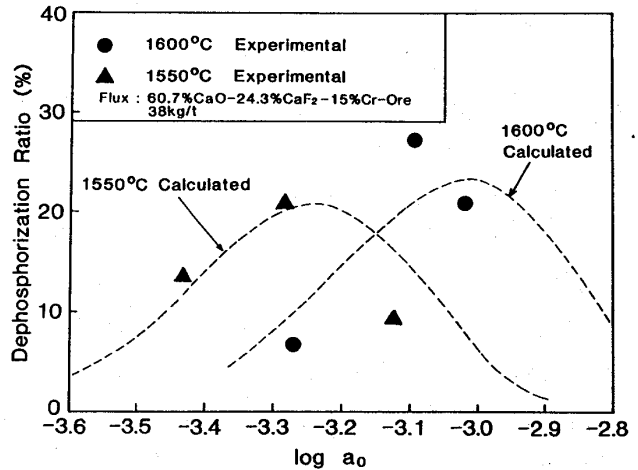


Fig.9 Relationship between dephosphorization ratio and $\log a_0$ (industrial scale experiment) .

5. 結言

石灰系フラックスによるステンレス粗溶湯の酸化脱りんの最適条件を熱力学的計算および小型炉実験にて確認した。その知見に基づき実機50t溶湯にて脱りん実験を行い本技術実用化の可能性を確かめた。

文献：1)片山ら；鉄と鋼，65(1979)，p.402, 2)北村ら；鉄と鋼，71(1985)，p.220, 3)阪根ら；鉄と鋼，70(1984)，S953, 4)山内ら；鉄と鋼，69(1983)，p.1795, 5)菊池ら；鉄と鋼，71(1985)，S2821, 6)E.T.Turkdogan et al.；JISI,175(1953)，p.398, 7)Y.Nakamura et al.；Proc.ICSTICS,Section3, p456, 8)学振19委；「製鋼反応の推奨平衡値」, 9)萬谷ら；鉄と鋼，69(1983)，p.921, 10)萬谷ら；鉄と鋼，69(1984)，p.65, 11)日本鉄鋼協会編；「鉄鋼便覧I 基礎編」, 12)E.T.Turkdogan et al.；JISI,176(1954)，p.59, 13)水渡ら；鉄と鋼，70(1984)2，p.186, 14)水渡ら；鉄と鋼，70(1984)3，p.366, 15)盛；日本金属学会報，23(1984)，p.354, 16)A.K.Mohanty et al.；Met. Trans., 6B(1975)，p.159