

CaO-CaF₂系フラックス吹込みによる
取鍋内溶鋼の脱硫原 義明*・北岡 英就*・桜谷 敏和*
野崎 努*²・西川 廣*³Effect of CaO-CaF₂ Powder Injection on Steel Desulfurization in LadleYoshiaki HARA, Hidenari KITAOKA, Toshikazu SAKURAYA,
Tsutomu NOZAKI and Hiroshi NISHIKAWA

Synopsis:

A study was made on the desulfurization rate of steel by CaO-CaF₂ powder injected into a 150 t ladle.

EPMA analysis of suspending particles taken from an Al-Si killed steel melt during powder injection was made, and two types of particles contributing to desulfurization were found. The one formed by coalescence of injected powder with deoxidized Al₂O₃ particles showed a high sulfur partition ratio of 1 000 to 6 000. The other type of suspending particles formed by coalescence of injected powder with entrained top slag and Al₂O₃ showed a lower sulfur partition ratio. Observed sulfur partition ratios of both types of particles agree with those estimated from thermodynamic calculation, which indicates that the reaction between suspending particles and sulfur in a steel melt is in equilibrium.

A model was proposed, which took account of resulfurization from top slag. Calculation based on the model shows that the contribution of transitory reaction to overall amount of desulfurization is approximately 46% under this experimental condition.

Key words: steel desulfurization; ladle; injection; transitory reaction; permanent reaction; resulfurization; sulfur partition ratio.

1. 緒 言

耐 HIC 鋼に代表される極低硫鋼溶製の条件は厳しく、溶鋼の S 濃度を 5 ppm 以下にする必要がある。このため溶銑脱硫とともに、取鍋での粉体吹込み¹⁾、取鍋でのガス上吹き²⁾、RH での粉体吹込み³⁾等による溶鋼脱硫処理が行われている。

これらのうち、粉体吹込みによる溶鋼脱硫は吹き込まれた粉体の溶鋼内浮上中での反応 (Transitory 反応) を期待するものであり、従来から多くの調査、研究成果が報告されている。その反応機構については SCHENCK ら⁴⁾や LEHNER⁵⁾が理論的に取り扱っており、また、実機での脱硫に及ぼす粉体吹込みの効果、すなわち Transitory 反応の寄与についても報告されている^{6)~10)}。しかしながら、報告されている Transitory 反応の寄与は研究者や用いる反応容器により異なり一致した見解は得ら

れていない。

例えば、USUI ら⁷⁾は粉体吹込み法とガス上吹き法との比較により、脱硫はトップスラグとの反応 (Permanent 反応) の寄与が大きいとしている。また、向井ら⁸⁾も粉体吹込み時の脱硫速度がトップスラグの組成に大きく影響され、吹込み速度に依存しないことから、Permanent 反応の寄与が大きいとしている。

逆に、田中ら⁹⁾は粉体吹込み実験とガス吹込み実験のモデル計算により Transitory 反応の寄与が大きいとしている。また、田中ら¹⁰⁾は総合反応解析モデルを用いて、Transitory 反応の寄与が 70% であると報告している。

本研究では、CaO-CaF₂系フラックスを用いた取鍋粉体吹込みにおいて、吹き込まれた粉体とトップスラグを区別するためトップスラグにトレーサーを添加し、吹込み精錬時の溶鋼内スラグ粒子を採取、調査して、脱硫反応機構を解明した。さらに、トップスラグでの復硫を

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 3 月 26 日受付 (Received Mar. 26, 1987)

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

*² 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 理博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*³ 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.)

考慮した脱硫反応モデルに基づき粉体吹込み脱硫における Transitory 反応の寄与率を求め、他研究との比較を行った。

2. 実験方法

150 t 転炉で溶製した Al-Si キルド鋼を対象に取鍋での粉体吹込み実験を行った。溶鋼成分は 0.10~0.13% C, 0.12~0.17% Si, 0.80~0.87% Mn, 0.007~0.009% P, 0.003~0.006% S である。使用した粉体は 70% CaO-30% CaF₂ から成る混合フラックスである。取鍋耐火物はスラグラインに MgO-C れんが、その他の部分にジルコンれんがを使用している。

脱硫反応に及ぼす Transitory 反応の寄与を明らかにするため、Table 1 に示す条件で粉体吹込み (PI) とガス吹込み (GI) 実験を行い脱硫挙動を比較した。ガス吹込み実験は、粉体吹込み実験と同量のフラックスをあらかじめ溶面上に添加した後行った。

Table 1. Operational condition of powder and gas injection.

	Operating condition		
	Amount of flux (kg)	Treatment time (min)	Ar blowing rate (Nm ³ /min)
Gas injection	700*	8	2.3
Powder injection	720**	8	2.3

* Lumpy (Top addition)
** Powder (Injection) } CaO-30%CaF₂

Table 2. Comparison of top slag composition between powder and gas injection. (%)

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	MnO	FeO
Powder injection	Initial	7.60	17.6	53.9	9.20	0.96	1.33
	Final	6.60	23.2	45.2	17.40	0.39	0.20
Gas injection	Initial	6.50	15.5	58.5	13.35	0.72	1.37
	Final	6.81	23.5	49.8	12.94	0.10	0.29

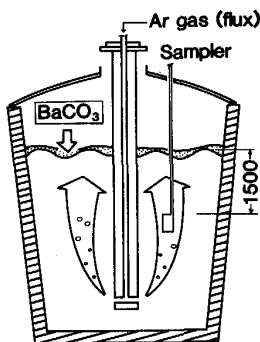


Fig. 1. Procedure of metal sampling during powder injection.

溶鋼内に吹き込んだ粉体とトップスラグを区別するためにトップスラグに BaCO₃ 500 kg を添加した上で粉体を吹き込む実験も行った。吹込み条件は Table 1 の Powder injection と同じである。粉体吹込み中に Fig. 1 に示すように大型サンプラーにより浴深 1.5 m のところから溶鋼サンプルを採取し、溶鋼中に懸濁するスラグ粒子の形態や組成を光学顕微鏡、EPMA を用いて調査した。

なお、上記すべての実験において、転炉出鋼時に、スラグ塩基度調整のため CaO 10.0 kg/t, CaF₂ 2.0 kg/t を、また、脱酸のために Al 2.7 kg/t を添加した。その結果、粉体吹込み前のトップスラグ量は 13~26 kg/t, スラグ組成は Table 2 に示すものとなつた。また、粉体吹込み時に 1~2 min 間隔で溶鋼およびトップスラグを採取し、溶鋼、スラグ組成の経時変化を求めた。

3. 結果

3.1 ガス吹込みと粉体吹込みの脱硫挙動の比較

粉体吹込みを行ったヒートとフラックスをあらかじめ溶面上に添加してガス吹込みを行ったヒートの脱硫挙動を Fig. 2 に示す。実験は Table 1 に示した吹込み条件および溶鋼温度 1640°C, 吹込み深さ 2.0 m で行った。脱硫はガス吹込みの場合に比較し粉体吹込みによつて改善される。本実験のトップスラグ組成を Table 2 に示したが、両者はほぼ同一組成である。したがって、Fig. 2 におけるガス吹込みと粉体吹込みの脱硫率の差が脱硫に及ぼす粉体吹込みの見かけ上の効果に相当すると考えられる。

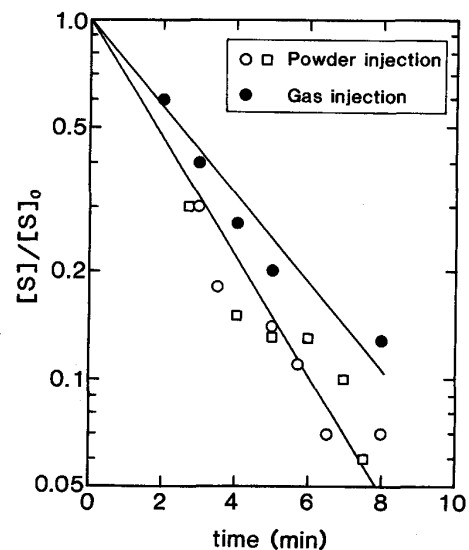


Fig. 2. Change in sulfur content of steel melt during 70% CaO-30% CaF₂ powder injection and gas injection.

Transitory 反応と Permanent 反応を考慮し、粉体吹込みによる脱硫速度式を次式で表す。

$$-\frac{d[S]}{dt} = K_1[S] + K_2[S] = (K_1 + K_2)[S] \dots (1)$$

ここで、 t : 時間, K_1, K_2 : Transitory 反応, Permanent 反応の見かけの速度定数である。ガス吹込み (GI) の場合の脱硫反応がトップスラグと溶鋼間の Permanent 反応のみで進行すると仮定すれば、 $K_1=0$ となり、Fig. 2 に示したガス吹込み時の $[S]$ の低下を表す直線の傾きから $K_2=0.28 \text{ min}^{-1}$ と求まる。一方、粉体吹込み (PI) の場合の脱硫反応は Permanent 反応の他に粉体と溶鋼間の Transitory 反応が加味され、Fig. 2 に示した粉体吹込み時の $[S]$ 低下を表す直線の傾きから $K_1+K_2=0.38 \text{ min}^{-1}$ と求まる。粉体吹込みの場合の K_2 をガス吹込みの場合と同一と仮定すると、 $K_1=0.10 \text{ min}^{-1}$ となる。したがって、粉体吹込み時の脱硫量における Transitory 反応の寄与率は見かけ上、

$$\frac{K_1}{K_1 + K_2} \times 100 = 26(\%)$$

であるといえる。

ところで、粉体吹込みの場合、吹込み終了から RH 前までの間に 2~4 ppm の復硫が認められた。このことはトップスラグの脱硫能が低く粉体吹込み中にもトップスラグからの復硫が起り得ることを示唆しており、この意味で上で求めた Transitory 反応の寄与率は見かけ上のものであると考える必要がある。トップスラグからの復硫を考慮した真の Transitory 反応の寄与については 4.2 節で考察する。

3.2 溶鋼内スラグ粒子の起源

トップスラグに BaCO₃ を添加して粉体吹込みを行い、溶鋼内スラグ粒子を採取した。脱硫に大きく寄与すると考えられる球状スラグ粒子の代表例を Photo. 1 に示す。主成分は CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系でトレーサー成分の BaO を含有する粒子 (a) と含有しない粒子 (b) とに分類でき、その発見数は Table 3 に示すように粒子 (a) 22 個に対し粒子 (b) 8 個である。各スラグ粒子とトップスラグの平均組成を Table 3 に示す。

粒子 (a) は BaO を 3.1% 含み、Al₂O₃ 含有率が 41.4% と高いことから、吹き込まれた粉体が巻き込まれたトップスラグおよび脱酸生成物である Al₂O₃ と凝集、合体したものと考えられる。これに対し、粒子 (b) は BaO を含まず吹き込まれた粉体と Al₂O₃ とが凝集、合体して生成したと考えられる例で、Al₂O₃ 含有率は 24.5% と低い。一方、粒内の S 含有率は粒子 (a) の 0.38% に対し、粒子 (b) では 2.40% と著しく高く、か

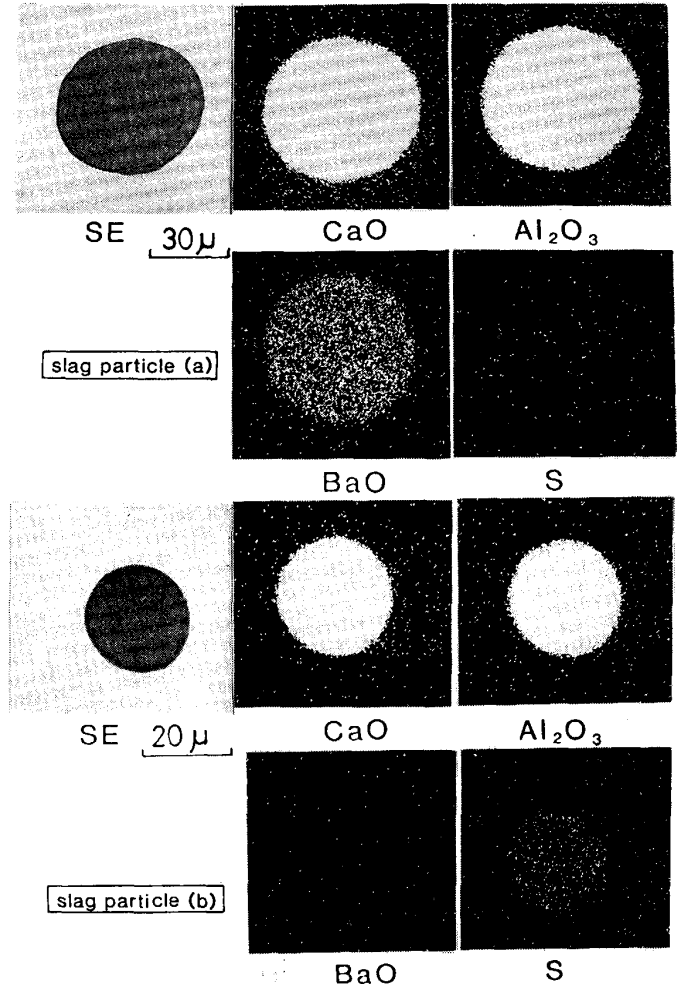


Photo. 1. Typical examples of EPMA analysis of two types of suspending particles in steel melt.

Table 3. Mean composition of top slag and two types of suspending particles in steel melt.

	n	Chemical composition (%)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	BaO	MgO	MnO	S
Top slag	—	1.8	26.4	48.1	11.1	10.3	1.8	0.4	0.22
Slag particle (a)	22	1.2	41.4	48.0	2.7	3.1	1.7	0.1	0.38
Slag particle (b)	8	1.8	24.5	55.6	15.6	0	1.4	0.1	2.40

つ、粒内に一様に分布し溶鋼内では液体状態であつたと推察される。

処理中のスラグ粒子内 S 濃度の変化を BaO の有無で層別して Fig. 3 に示す。BaO を含む粒子の S 濃度は 1% 以下であるのに対し、BaO を含まない粒子の S 濃度は常にそれより高く、特に処理前半では 2~6% と非常に高濃度となっている。

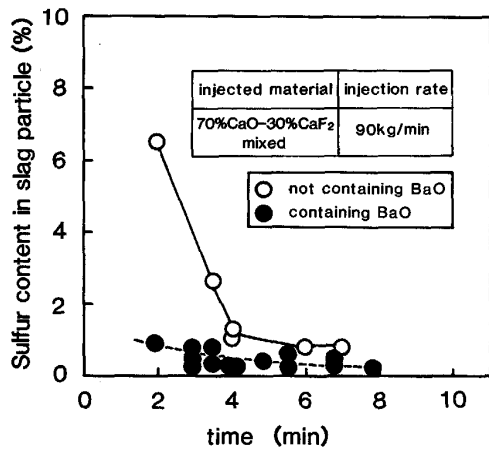


Fig. 3. Change in sulfur content of two types of suspending particles in steel melt during powder injection.

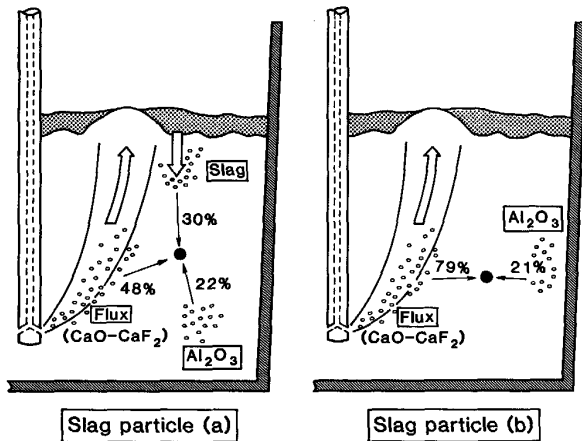


Fig. 4. Source of two types of suspending particles in steel melt.

Table 3 のトップスラグおよびスラグ粒子 (a), (b) の平均組成から粒子 (a), (b) の起源別混入割合を求め Fig. 4 に示す. トレーサー成分の BaO を含有する粒子 (a) について, トップスラグ, 脱酸生成物, 吹き込みフラックスからの混入割合をそれぞれ x, y, z とし, BaO, CaO のバランスを立てると次のようになる.

$$\begin{aligned} 10.3x &= 3.1 \\ 48.1x + 70z &= 48.0 \\ x + y + z &= 1 \end{aligned}$$

これから $x=0.3, y=0.22, z=0.48$ となり, スラグ粒子 (a) の起源は巻き込まれたトップスラグから約 30%, 脱酸生成物から約 22%, 吹き込まれた粉体から約 48% の混入割合となる.

一方, BaO を含有しない粒子 (b) について, 粒子 (a) と同様, BaO, CaO のバランスから, $x=0, y=0.21, z=0.79$ となる. これから, スラグ粒子 (b) の起源は吹き

込まれた粉体から約 79%, 脱酸生成物から約 21% となる. なお, スラグ粒子 (a), (b) とも BaO, CaO のかわりに BaO, Al₂O₃ のバランスをとつてもほぼ同様の割合が得られた.

このように, 吹き込まれた粉体は吹き込み前の組成 (CaO-CaF₂) を維持せず溶鋼中で脱酸生成物である Al₂O₃ と凝集, 合体し, あるいは, Al₂O₃ および巻き込まれたトップスラグと凝集, 合体し液滴状態で浮上しつつ溶鋼中 S と反応することが明らかとなった. 溶鋼内スラグ粒子のうちトップスラグを含まないものは高い S 濃度を示し, 脱硫に対して大きく寄与していることが示唆される.

4. 考 察

4.1 溶鋼内スラグ粒子とトップスラグの脱硫能

一般に, スラグの脱硫能はスラグと溶鋼の S 濃度比である S 分配比 L_s で表される. S 分配比は RICHARDSON ら¹¹⁾ の定義したスラグの Sulfide capacity C_s ($\equiv (\%S) P_{O_2}^{1/2} / P_{S_2}^{1/2}$) を用いて計算することが可能である.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} S_2 = S \log K_s &= \log a_s / P_{S_2}^{1/2} \\ &= 7063 / T - 1.153 \dots\dots\dots (2)^{12)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} O_2 = O \log K_o &= \log a_o / P_{O_2}^{1/2} \\ &= 6125 / T + 0.177 \dots\dots\dots (3)^{13)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log L_s &= \log C_s + \log K_o - \log K_s - \log a_o \\ &+ \log f_s \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ここで, a_o : 酸素活量, a_s : 硫黄活量, f_s : S の活量係数, P_{S_2}, P_{O_2} : S₂ ガス, O₂ ガスの分圧, T: 絶対温度である. 溶鋼成分から $f_s=1$ とし, (2), (3) 式を (4) 式に代入すると,

$$\log L_s = -938 / T + 1.33 + \log C_s - \log a_o \dots\dots\dots (5)$$

Al キルド鋼の場合, 溶鋼内スラグ粒子近傍の a_o は (6) 式の平衡で決まると考える.

$$\begin{aligned} 2Al + 3O &= Al_2O_3 \dots\dots\dots (6) \\ \log K_{Al} &= \log \{ a_{Al_2O_3} / (a_{Al}^2 \cdot a_o^3) \} \\ &= 64000 / T - 20.57 \dots\dots\dots (7)^{14)} \end{aligned}$$

ここで, $a_{Al_2O_3}, a_{Al}$: Al₂O₃, Al の活量である. 溶鋼成分から $\log f_{Al}=0.02$ とおくと, (7) 式から, (5) 式は次のように書きかえられる.

$$\begin{aligned} \log L_s &= 20395 / T - 5.52 + \log C_s \\ &- \frac{1}{3} \log a_{Al_2O_3} + \frac{2}{3} \log [\%Al] \dots\dots (8) \end{aligned}$$

トップスラグ近傍の a_o はスラグ中に 0.3~0.5% 含ま

れる FeO の影響により、次式で決まると考える。

$$(\text{FeO}) = \text{Fe} + \text{O} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\log K_{\text{Fe}} = \log (a_{\text{O}} / a_{\text{FeO}}) = -6150 / T + 2.604 \quad \dots\dots\dots (10)^{14)}$$

ここで、低 FeO 濃度、高塩基度のスラグについて実験的に確かめられているように、FeO の活量 a_{FeO} はスラグ中 FeO のモル分率 N_{FeO} に等しい¹⁵⁾ とし、(10)式を(5)式に代入すると次式が得られる。

$$\log L_s = 5212 / T - 1.27 + \log C_s - \log N_{\text{FeO}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

さて、CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系の Sulfide capacity に関して、KOR¹⁶⁾による 1500°C での測定があるが、これは本実験の条件である 1600°C 近傍で用いることができず、また、他成分の影響も考慮できない。SOMMERVILLE¹⁷⁾は Sulfide capacity の測定値をスラグの光学塩基度 Λ で整理できることを示しており、本研究ではその結果を利用する。

$$\log C_s = (22690 - 54640 \cdot \Lambda) / T + 43.6 \Lambda - 25.2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\Lambda = \sum_i X_i A_i$$

ここで、 X_i : i 成分(酸化物)の酸素イオン分率、 A_i : i 成分の光学塩基度である。従来の光学塩基度の定義式では CaF₂ 等のふつ化物は包含されていないが、本研究では他の研究者にならい Λ_{CaF_2} は Λ_{CaO} の 0.7 倍とした¹⁸⁾。

溶鋼内スラグ粒子の場合(8)式により、また、トップスラグの場合(11)式により、それぞれの脱硫能 L_s^{calc} を計算した。ただし、(8)式中の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ として CaO-Al₂O₃ 系における 1600°C での値²⁰⁾ を用いたため、 a_{O} の見積り精度は高くないと考えられる。S 分配比の実測値 L_s^{obs} と L_s^{calc} の比較を Fig. 5 に示す。スラグ粒子(a)、(b)および処理終了時のトップスラグとも L_s^{obs} と L_s^{calc} はほぼ一致しており、いずれのスラグにおいても脱硫は平衡に達していると考えられる。

Fig. 5 からわかるように、BaO を含むスラグ粒子およびトップスラグの S 分配比 100~1000 に比較し、BaO を含まないスラグ粒子の S 分配比は 1000~6000 とほぼ 1桁高い。この相違は、Table 4 に示したスラグ粒子(a)、(b)およびトップスラグの Sulfide capacity、スラグ近傍の酸素活量の比較から説明できる。すなわち、BaO を含まないスラグ粒子の脱硫能が高いのは、吹き込まれた CaO-CaF₂ 粒子が Al₂O₃ と凝集、合体して低融点化し、CaO 濃度が高い高 Sulfide capacity を有する粒子となつたためと、スラグ粒子近傍の a_{O} が低いためである。これに対して、BaO を含む粒子はトップスラ

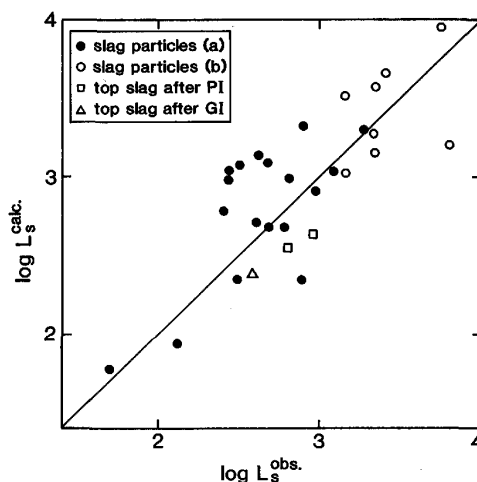


Fig. 5. Comparison of sulfur partition ratio between observed and thermodynamically calculated values.

Table 4. Comparison of C_s and a_{O} between top slag, slag particle (a), and slag particle (b).

	Top slag	Slag particle (a)	Slag particle (b)
$\log C_s$	-1.5	-2.0	-1.4
$\log a_{\text{O}}$	-3.2	-3.9	-4.0
$\log L_s^{\text{calc}}$	2.5	2.7	3.4

グとの凝集、合体により CaO 濃度が低下し Al₂O₃ 濃度が増したため、Sulfide capacity が低く、かつ a_{O} が高くなつたことにより脱硫能が低下したと考えられる。トップスラグの場合、Sulfide capacity はスラグ粒子(b)と同程度に高いが、FeO 濃度の影響によりスラグ近傍の a_{O} が高いため脱硫能が低いと考えられる。

4.2 脱硫反応に及ぼす Transitory 反応の寄与

3.2 で求めたように Transitory 反応の見かけ上の寄与率は 26% であるが、溶鋼内スラグ粒子が 1000~6000 もの高 S 分配比を示すことから 26% という値が Transitory 反応の真の寄与率とは考えにくい。OHGUCHI⁶⁾は粉体吹込み時の脱硫反応を Transitory 反応と Permanent 反応に分離したモデルを立て、Transitory 反応の効率が低い場合にはトップスラグで復硫が起こり得ることを示した。本実験においてもトップスラグの脱硫能がスラグ粒子(b)より低いこと、および、吹込み処理終了から RH 前までの間に 2~4 ppm の復硫が認められる事実から、溶鋼内を浮上しつつ高効率に S と反応したスラグ粒子がトップスラグに吸収された後、復硫を起こすと考えられる。

粉体吹込みによる脱硫速度は Transitory 反応と Permanent 反応の和として次式で表される⁶⁾。

$$-W_m \frac{d[\%S]}{dt} = Rate_T + Rate_P \dots (14)$$

ここで, W_m : 溶鋼重量, $Rate_T, Rate_P$: Transitory 反応, Permanent 反応の速度である. 溶鋼内を浮上中のスラグ粒子に吸収される単位時間当たりの S 量から,

$$Rate_T = \eta_1 \eta_2 \dot{W}_f (\%S)^* = \eta_1 \eta_2 \dot{W}_f L_s^T [\%S] \dots (15)$$

ここで, η_1 : 粉体の反応効率, η_2 : 平衡到達度, \dot{W}_f : 粉体吹込み速度, $(\%S)^*$: トップスラグに吸収される直前のスラグ粒子の S 濃度, L_s^T : 溶鋼内スラグ粒子の平衡 S 分配比である. η_1 は吹き込まれた粉体のうち Transitory 反応を行うものの割合であり, 粉体の溶鋼内への侵入割合や溶鋼内に侵入した粒子のうち高脱硫能を保持するものの割合等に関係する. また, 本実験では Fig. 5 に示したように $\eta_2=1$ とみなすことができる.

Permanent 反応による脱硫速度は次のように表すことができる.

$$Rate_P = A_P \rho k_P \left([\%S] - \frac{(\%S)}{L_s^P} \right) \dots (16)$$

ここで, A_P : 反応界面積, ρ : 溶鋼密度, k_P : 総括物質移動係数, L_s^P : トップスラグの平衡 S 分配比である. S に関する物質バランス(17)式より(16)式は(18), (19)式のように表される.

$$(\%S)_0 W_{s,0} + [\%S]_0 W_m = (\%S)_e W_s + [\%S]_e W_m \dots (17)$$

$$Rate_P = A_P \rho k_P \cdot \frac{L_s^P W_s + W_m}{L_s^P W_s} ([\%S] - [\%S]_e) \dots (18)$$

$$[\%S]_e = \frac{(\%S)_0 W_{s,0} + [\%S]_0 W_m}{L_s^P W_s + W_m} \dots (19)$$

ここで, $(\%S)_0$: 処理前スラグ中の S 濃度, $W_{s,0}, W_s$: 処理前および時間 t でのスラグ重量, $(\%S)_e, [\%S]_e$: 時間 t のスラグ量で平衡する $(\%S)$ および $[\%S]$ である. (14)~(19)式より, 粉体吹込みによる脱硫速度は次式で表される.

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = K_T [\%S] + K_P ([\%S] - [\%S]_e) \dots (20)$$

$$K_T = \eta_1 \eta_2 \dot{W}_f L_s^T / W_m \dots (21)$$

$$K_P = \frac{A_P \rho k_P}{W_m} \cdot \frac{L_s^P W_s + W_m}{L_s^P W_s} \dots (22)$$

ここで, K_T, K_P はそれぞれ Transitory 反応, Permanent 反応の速度定数である.

Fig. 2 に示した粉体吹込みとガス吹込み時の $[S]$ 挙動の違いから, (19), (20)式を用いて Transitory 反応

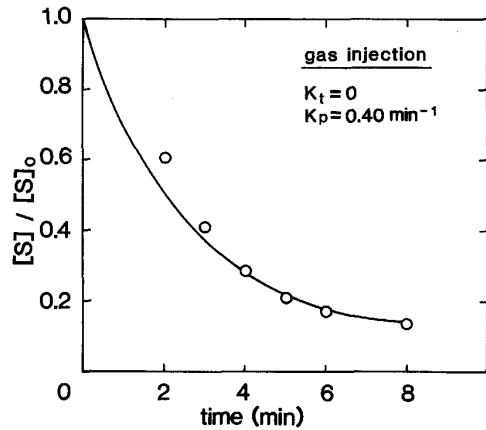


Fig. 6. Comparison of change in sulfur content of steel melt during gas injection between observed and calculated values.

の寄与率を求める. ここでいう Transitory 反応とは 3.3 節で示した溶鋼内スラグ粒子 (a) および (b) と溶鋼との間の反応を意味し, これに対して, Permanent 反応は溶鋼内に巻き込まれたスラグを含むトップスラグと溶鋼との間の反応を意味する.

ガス吹込みによる脱硫の場合 Transitory 反応は起こらないとすると, (20)式は(23)式に書きかえられる.

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = K_P ([\%S] - [\%S]_e) \dots (23)$$

Fig. 2 に示すガス吹込みの実験結果と(23)式を数値計算により解いて得られる $[S]$ 挙動とが一致するように K_P を求めると, Fig. 6 に示すように $K_P=0.40 \text{ min}^{-1}$ となる. ただし $W_{s,0} = W_s = 2400 \text{ kg}$, $(\%S)_0 = 0.05$, $[\%S]_0 = 0.0046$, $W_m = 150 \times 10^3 \text{ kg}$ であり, L_s^P は(11)式から得られる値 383 を用いた. 次に, 粉体吹込みの場合, Permanent 反応の速度定数がガス吹込みの場合と同等とすると $K_P=0.40 \text{ min}^{-1}$ となり, (20)式は(24)式に書きかえられる.

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = K_T [\%S] + 0.40 ([\%S] - [\%S]_e) \dots (24)$$

Fig. 2 に示す 2 ヒートの粉体吹込み実験結果と(24)式を数値計算により解いて得られる $[S]$ 挙動とが一致するように K_T を求めると, Fig. 7 に示すように, それぞれ, $K_T=0.18, 0.20 \text{ min}^{-1}$ となる.

上で求めた K_T, K_P の値を用いて粉体吹込みの場合の Transitory 反応による脱硫量と Permanent 反応による脱硫量を分離して計算し, Transitory 反応の寄与率とともに Fig. 8 に示す. Fig. 8 において, Permanent 反応による脱硫量を表す曲線 (A) が処理後半に下向きにな

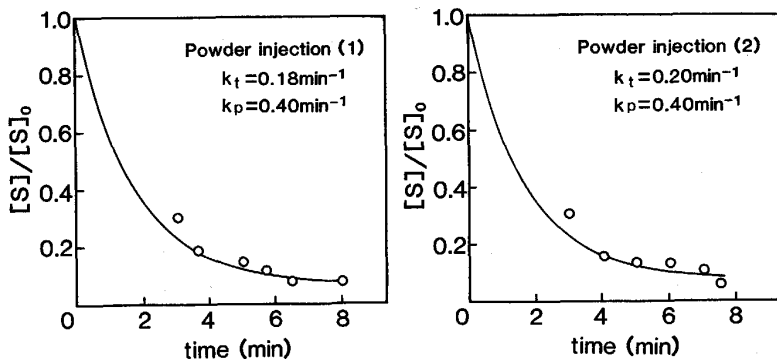


Fig. 7. Comparison of change in sulfur content of steel melt during powder injection between observed and calculated values.

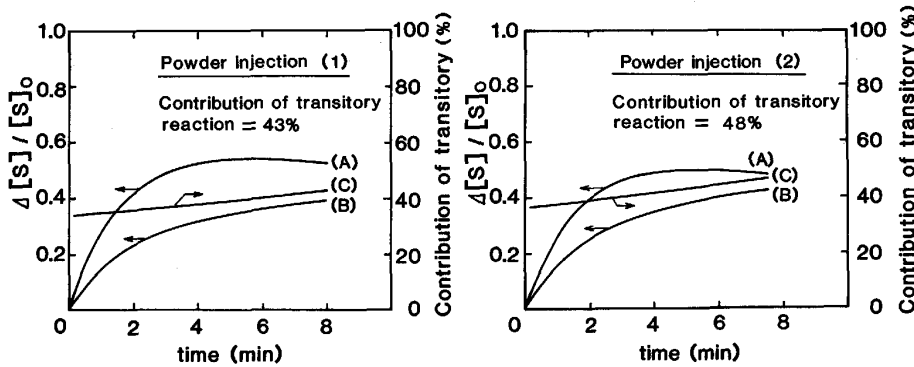


Fig. 8. Amount of desulfurization by permanent (A) and transitory (B) reactions, and contribution of transitory reaction to overall amount of desulfurization (C).

っている。これはトップスラグでの反応が処理後半には復硫反応となることを意味している。また、本実験の条件では Transitory 反応の真の寄与率は 43~48%，平均すると 46% であり、3-2 節で求めた見かけ上の寄与率より高いことが明らかとなった。

Transitory 反応の速度定数 K_T は (21) 式で表されるため、 η 、 \dot{W}_f 、 L_S^T を大きくすれば K_T は大きくなる。すなわち、吹き込まれた粉体が溶鋼内へ浸入する割合を大きくする、吹き込み速度を大きくする、吹き込まれた粉体の脱硫能を大きくすることである。しかし、ここで重要なことは、たとえ K_T を大きくしてもトップスラグの脱硫能が低ければ復硫してしまうことである。したがって、系全体の脱硫効率を大きくするには、 K_T を増すとともにトップスラグの FeO 濃度を低く抑えたり C_S を大きくすることにより、トップスラグでの復硫を抑えることが必要といえる。

4.3 他研究との比較

4.2 節で求めたように、本実験条件の下での Transitory 反応の寄与率は約 46% である。しかし、この寄与率は吹込む粉体の種類、トップスラグの性状、あるいは、溶鋼スラグ間の攪拌力等の条件によつて変わるものである。そこで、これらの点を考慮しつつ本研究結果を他研究と比較する。

Usui ら⁷⁾ は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグを上添加して

ガス吹込みを行つた場合と 65% CaO-15% CaF₂-20% Al₂O₃ 系フラックスを吹き込んだ場合の脱硫挙動を調査し、脱硫に及ぼす粉体吹込みの寄与が小さいと報告している。その理由として、溶鋼内へ吹き込まれた粉体は溶鋼中の Al₂O₃ 系介在物を吸着し、Al₂O₃ 濃度が 50% と高い酸化物組成に変成するため Sulfide capacity が低下し脱硫能が低下するためとしている。これは粉体の Al₂O₃ 濃度が 25% 増加するという本実験の結果と一致するが、本研究では吹き込まれた CaO-CaF₂ 系フラックスが Al₂O₃ を吸収した結果 Sulfide capacity の高い CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系スラグとなつた点が異なる。これにより、両研究で Transitory 反応の寄与に相違が生じたと考えられる。

向井ら⁸⁾ は脱硫速度はトップスラグの組成、特に Mannesmann slag index と (FeO+MnO) に依存し、粉体の吹き込み速度の影響が小さいことから、Transitory 反応の寄与は小さいと報告している。彼らの結果によれば、脱硫速度定数 k_{av} (m/min) に及ぼす吹き込み速度 \dot{m} (kg/t·min) の影響は $k_{av} = 0.21 + 0.162\dot{m}$ で表される。例えば、 $\dot{m} = 0.6 \text{ kg/t}\cdot\text{min}$ および $\dot{m} = 0$ を代入すると、それぞれ、 $k_{av} = 0.31, 0.21 \text{ m/min}$ となる。これから、見かけの Transitory 反応の寄与を求めると、 $(0.31 - 0.21) \times 100 / 0.31 = 32(\%)$ となり、確かにその寄与は小さい。しかし、この寄与率は本実験で得られた見かけの

寄与率 26% に近く、また、処理後トップスラグの S 分配比が 350 以下であり本実験での値 400~900 より低いためトップスラグで復硫が起きている可能性がある。したがって、トップスラグでの復硫を考慮した本報告と同様の解析を行うと、Transitory 反応と Permanent 反応の寄与の差は小さくなり本報告と同程度の割合になると考えられる。

OHGUCHI ら⁶⁾ は 3.4~3.8 kg の小型実験結果をモデル計算により解析し Transitory 反応と Permanent 反応の寄与はほぼ等しいこと、および、Transitory 反応の効率が高くなるとトップスラグで復硫が起これることを示した。本実験では、溶鋼内スラグ粒子は脱硫に関して平衡に達しており Transitory 反応の効率はかなり高いと考えられるが、この条件の下で確かにトップスラグでの復硫が認められ、彼らと一致した結果となっている。

以上のように、Transitory 反応の寄与率は研究者により異なっているが、それは吹き込んだ粉体やトップスラグの脱硫能から説明できることがわかる。また、他研究の詳細なデータが不明であるため、ここでは、本研究と同様の解析を行うことはできないが、トップスラグでの復硫を考慮することにより Transitory 反応の寄与率は見かけ上の値より高くなる場合があるといえる。

5. 結 言

CaO-CaF₂ 系フラックスを用いた取鍋粉体吹込みによる溶鋼脱硫実験を行い、以下の結果を得た。

(1) 吹き込まれた粉体は吹込み前の組成 (CaO-CaF₂) を維持せず溶鋼中で脱酸生成物である Al₂O₃ あるいは、巻き込まれたトップスラグと凝集、合体し液滴状態で浮上しつつ溶鋼中 S と反応する。溶鋼内粒子のうちトップスラグを含まないものの起源は、吹き込まれた粉体から 79%、Al₂O₃ から 21% であり、平均 2.4% という高い S 濃度を示す。

(2) Sulfide capacity を用いた S 分配比の計算値と実測値の比較から、溶鋼内スラグ粒子、処理終了時のトップスラグとも脱硫に関してほぼ平衡に達していることが明らかとなった。トップスラグを含まない溶鋼内スラグ

粒子が 1000~6000 と高い S 分配比を示すが、これは CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系の高 Sulfide capacity を有する粒子となっているからである。

(3) 粉体吹込みの場合の Transitory 反応の寄与率は、ガス吹込みとの比較から、見かけ上 26% と求まる。しかし、溶鋼内スラグ粒子が高脱硫能をもつことからトップスラグでの復硫が推察され、これを考慮した反応モデルにより Transitory 反応の真の寄与率は本実験条件のもとでは約 46% となる。

文 献

- 1) 西川 廣, 山田純夫, 数土文夫, 野村 寛, 大谷尚史, 北岡英就: 鉄と鋼, **69** (1983), S980
- 2) 小倉康嗣, 菊地良輝, 長谷川輝之, 松尾和彦, 田口喜代美, 半明正之: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1309
- 3) 古崎 宣, 稲葉東貫, 高本 久, 吉井正孝, 矢倉重範: 鉄と鋼, **72** (1986), S261
- 4) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and M. G. FROBERG: Arch. Eisenhüttenwes., **34** (1963), S659
- 5) T. LEHNER: Scaninject (1977), p. 11: 1
- 6) S. OHGUCHI and D. G. C. ROBERTSON: Ironmaking Steelmaking, **11** (1984), p. 262
- 7) T. USUI, K. YAMADA, Y. MIYASHITA, H. TANAKA, M. HANMYO and K. TAGUCHI: Scaninject II (1980), p. 12: 1
- 8) 向井達夫, 荻林成章, 辻野良二: 学振 19 委-No. 10446 (昭和 57 年 10 月)
- 9) 田中重典, 大野剛正, 溝口庄三, 堀口 浩: 鉄と鋼, **66** (1980), S262
- 10) 田中宏幸, 大河平和男, 沢田郁夫, 北村寿宏, 本宮 光: 鉄と鋼, **72** (1986), S951
- 11) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: J. Iron Steel Inst., **178** (1954), p. 4
- 12) A. EJIMA, K. SUZUKI, N. HARADA and K. SANBONGI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **17** (1977), p. 349
- 13) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., **8** (1974), p. 298
- 14) 製鋼反応の推奨平衡値 (学振製鋼第 19 委員会編) (1984)
- 15) M. OZAWA, T. NOZAKI, S. TAKEUCHI, Y. HARA, T. EMI and K. TAOKA: The 9th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Process, Moscow (1983), p. 244
- 16) G. J. W. KOR and F. D. RICHARDSON: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 319
- 17) I. D. SOMMERVILLE: Scaninject IV (1986), p. 8: 1
- 18) 中村 崇, 植田安昭, J. M. TOGURI: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 456
- 19) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for steelmaking, Vol. II (1963) [Addison-Wesley Publishing Comp. Inc.]