

環流式脱ガス炉における溶鋼脱硫挙動

松野 英寿*・菊地 良輝*・山田 健三*²

Desulfurization Behavior of Molten Steel in Circulating Type Degasser

Hidetoshi MATSUNO, Yoshiteru KIKUCHI and Kenzo YAMADA

Synopsis : Experimental and theoretical studies were carried out to understand the behavior of sulfur content in circulating type degasser.

A sulfur content in molten steel decreases with time after flux addition or powder injection, and the final content is determined by amount of flux, composition of flux and amount of stirring gas. A kinetic model for desulfurization was developed to estimate the desulfurization rate and to predict the sulfur content. This model clarified the volumetric coefficient for desulfurization effects on the stirring energy. The approach takes into consideration the transient contribution due to the particles dispersed in the bulk metal in case of flux injection in molten steel at vacuum vessel.

Key words: secondary steelmaking; RH degasser; desulfurization; ladle metallurgy; powder injection.

1. 緒言

鉄鋼材料の高特性化に伴い、高純度化が要求されているが、処理プロセスの増加で対応するとコスト増を招くため、二次精錬プロセスの集約化が望まれる。RH脱ガス装置(以下RHと略す)は脱ガス、成分調整、昇熱等の機能を有しているが、さらにスラグ精錬の機能付加が望まれる。RHでの脱硫手法としては、溶鋼中に浸漬したランスから脱硫剤を吹込む方法¹⁾、真空槽の下部槽から粉体を吹込む方法²⁾、真空槽内のランスから粉体を吹付ける方法³⁾、真空槽内にフラックスを添加する方法⁴⁾等が行われているが脱硫反応機構および反応容量係数の評価についての報告はあまり多くはない。

本研究では小型RHを用いて、溶鋼環流タイプにおける脱硫法での脱硫反応機構の解明、容量係数の定量化を検討した。

2. 実験装置および方法

小型RH実験装置の概要をFig. 1に示す。高周波誘導炉で溶解、成分調整した溶鋼を炉体ごと上昇し、あらかじめ固定してある真空槽と一体となった浸漬管を溶鋼に浸漬し、浸漬管から環流用Arガスを吹込み、減圧して溶鋼を環流させた。その後真空槽内にフラックスを添加し、適時高周波炉内の溶鋼からサンプリングを行い、脱硫挙動を調べた。なお、空気による溶鋼の酸化を防止するため、溶鋼環流後、ただちにCaO-Al₂O₃系フラックスを高周波炉内に

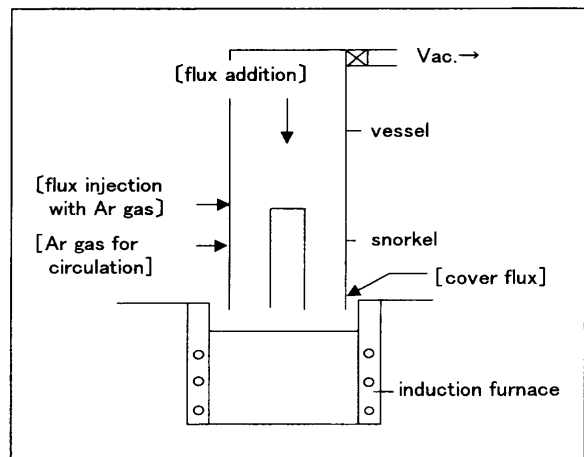


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

10 [kg/T]の量添加した。実験時の真空槽内の圧力変化は、減圧開始後1分で 50×10^3 [Pa]、2分で 10×10^3 [Pa]前後となった。

また、真空槽内での反応を促進するため、真空槽内にArをキャリアガスとして、粉体フラックスをインジェクションする試験も一部実施した。なお、実験中は溶鋼温度を保持するため、高周波を印加して溶鋼を加熱した。

槽内フラックス上置き添加の実験条件をTable 1および槽内フラックスインジェクションの場合のインジェクション条件をTable 2にそれぞれ示す。

平成11年1月11日受付 平成11年3月25日受理 (Received on Jan. 11, 1999; Accepted on Mar. 25, 1999)

* NKK総合材料技術研究所(福山)(Materials & Processing Research Center, NKK Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

* 2 NKK総合材料技術研究所(京浜)(Materials & Processing Research Center, NKK Corp.)

Table 1. Experimental conditions for flux addition.

Furnace	500kg IF
Refractory	MgO, I.D.400mm φ
Metal	<0.01%[C]-0.04/0.10%[Al] steel, 450kg
Flux	CaO-CaF ₂ , 5~10kg/T, top additon or injection CaO-Al ₂ O ₃ -MgO, 10kg/T for covering slag
Temperature	1873~1922 K
Vessel diameter	I.D.320mm φ
pressure	<8x10 ³ Pa

Table 2. Conditions for powder injection.

Carrier gas	Ar:20Nl/min	
Flux	composition	57%CaO-43%CaF ₂
	size	100 μm under, ave.20 μm
	feeding rate	300g/min (x8min, 5kg/T)
Nozzle	I.D.3mm φ	
Injection depth	20cm (side injection)	

3. 実験結果

3.1 環流量

本実験での溶鋼の環流量を評価するために、環流中にトレーサーを添加してトレーサー濃度の経時変化を測定した。トレーサーの濃度を高周波誘導炉内と真空槽内に分けて考え、両サイトとも完全混合と仮定してマスバランスをとると以下の(1), (2)式が成り立つ。

$$W_v \cdot d[C]_v / dt = Q([C]_v - [C]_v) \dots \dots \dots (1)$$

$$W_v \cdot d[C]_v / dt = Q([C]_v - [C]_v) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 W ：溶鋼量[kg], C ：濃度[mass%], Q ：環流量[kg/s], 添え字 v, v ：高周波炉内および真空槽内。

(1), (2)式よりトレーサーの濃度の経時変化が環流量のパラメータで導出でき、Fig. 2に示すように高周波炉内に細かく切断した銅を素早く添加した場合の高周波炉内の銅濃度の挙動変化から環流量が推定できる。

一方、RH脱ガスの環流量は桑原ら⁵⁾によると(3)式で表わすことができる。

$$Q = K \cdot G^{1/3} \cdot D^{4/3} \cdot \{\ln(P_1/P_2)\}^{1/3} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 K ：定数, G ：環流用ガス量[l/min], D ：浸漬管径[m], P_1 ：ガス吹込み点圧力[Pa], P_2 ：真空槽内圧力[Pa]。

(3)式の定数 K を除く右辺と(1), (2)式から求めた実測の環流量を対比させたのが、Fig. 3であり、両者はバラツキがあるものの、一定と仮定して定数 K は4とした。以下この K の値で環流量を計算してデータを整理した。

3.2 脱硫挙動

初期硫黄濃度が30ppm前後からの硫黄濃度の経時変化例をFig. 4に示す。フラックス上置き添加の場合は環流量を溶鋼量で割った値(サイクルタイム)の影響があり、約10分で20ppm以下まで硫黄濃度が減少した。インジェクションの場合は、反応速度が大きく、5分程度で硫黄濃度

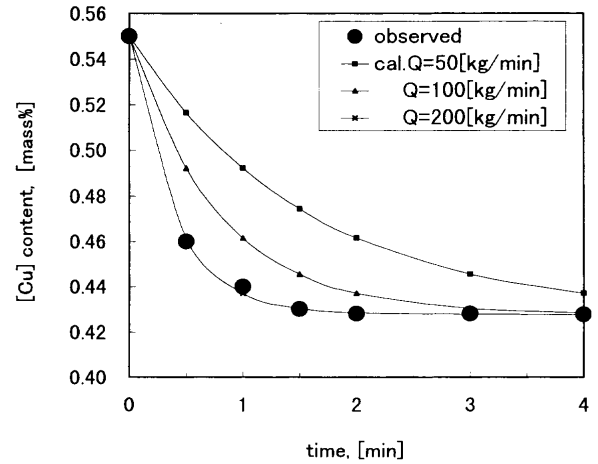


Fig. 2. Comparison of observed [Cu] content and calculated [Cu] content.

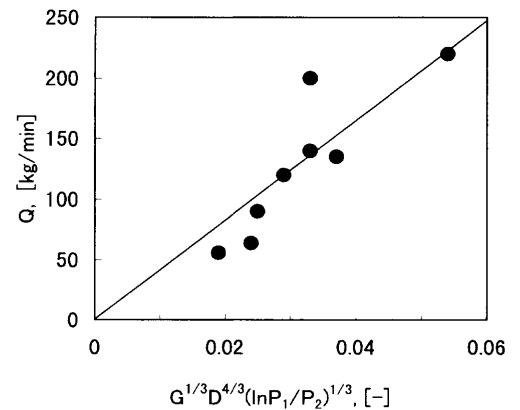


Fig. 3. Comparison of Q and $G^{1/3} D^{4/3} (\ln P_1 / P_2)^{1/3}$.

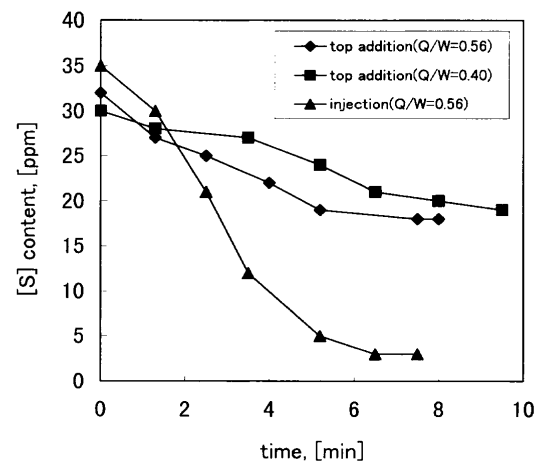


Fig. 4. Examples of [S] content behavior.

が5ppm以下まで低下した。

また、溶鋼の酸化防止用フラックスのみを添加し、真空槽に脱硫用フラックスを添加しない比較の実験結果をFig. 5に示す。この場合、硫黄濃度は変化せず、酸化防止用フラックスは本実験では脱硫に寄与しないことが確認できる。

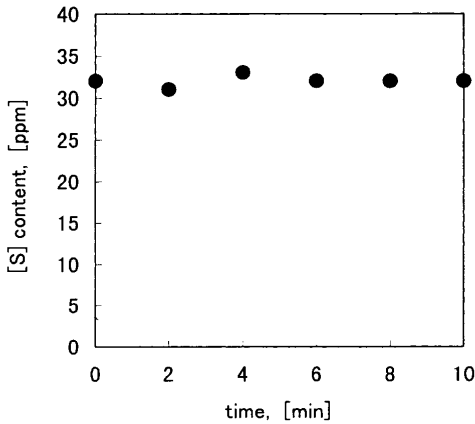


Fig. 5. Behavior of [S] content with no flux addition.

4. 考察

4・1 脱硫反応モデル I

硫黄濃度の経時変化は、Fig. 6に示すように見かけ上硫黄濃度に関する一次式で整理できる。実験終了後すべての水準において真空槽内にスラグが残留していたのを確認したので、脱硫反応が真空槽内のみで進行すると仮定し、高周波炉内および真空槽内は完全混合とし脱硫反応速度式(4)、(5)式を考えた⁶⁾。また高周波炉内の溶鋼量に比べて真空槽内溶鋼量が充分小さいと(4)、(5)式から近似式として(6)、(7)式が得られる⁷⁾。

$$w \frac{d[S]_w}{dt} = Q([S]_w - [S]_e) - ak[S]_w - [S]_e \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$W \frac{d[S]_w}{dt} = Q([S]_w - [S]_w) \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\frac{d[S]_w}{dt} = -K_s([S]_w - [S]_e) \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$K_s = \frac{Q}{W} \frac{ak}{ak+Q} \quad \dots\dots\dots(7)$$

ここで、 W ：高周波炉内溶鋼量[kg]、 w ：真空槽内溶鋼量[kg]、 $[S]$ ：硫黄濃度[mass%]、 Q ：環流量[kg/s]、 ak ：容量係数[m³/s]、 K_s ：反応速度定数[s⁻¹]、添え字 w, e ：高周波炉内、真空槽内および平衡。

(7)式から求まる環流量 Q と容量係数 ak と反応速度定数 K_s の関係を実績値とともにFig. 7に示す。反応速度定数は環流が律速する領域、反応が律速する領域および二つがともに律速する混合領域の三つに大別できる。真空槽内への上置きフラックス添加は、反応が律速する領域であるため環流量を上げて、反応速度定数は大きくならない。しかし、粉体をインジェクションする場合は反応容量係数が増大し、反応と環流がともに律速する混合領域へ移行したと考えられ、反応速度定数も数倍増加した。

4・2 脱硫モデル II

本実験では通常のRHより真空槽内の溶鋼量が多いた

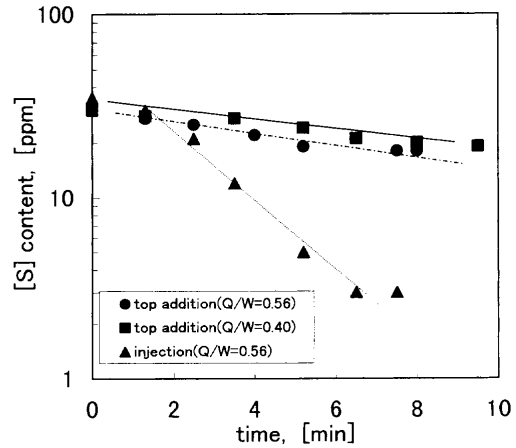


Fig. 6. Examples of desulfurization rate.

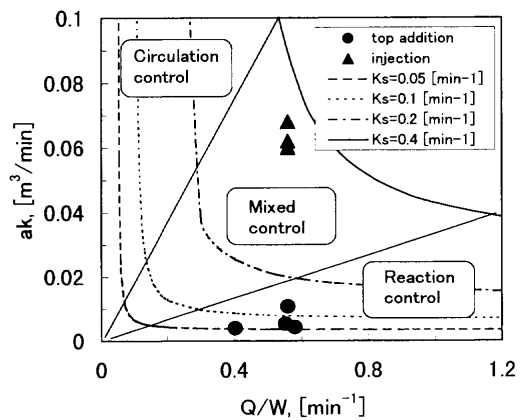


Fig. 7. Relation between ak , Q/W and K_s .

め、(6)、(7)式の近似式を用いないモデルも検討した。以下の変形を伴い(4)、(5)式を解くと高周波炉内および真空槽内の溶鋼の硫黄濃度変化は(10)、(11)式で示される⁶⁾。 $\vartheta = (Q/W)t$ 、 $\eta = ak/Q$ 、 $\xi = w/W$ とおき、 X, Y を(8)、(9)式で定義する。

$$X = \frac{[S] - [S]_e}{[S]_0 - [S]_e} \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$Y = \frac{[S]_w - [S]_e}{[S]_0 - [S]_e} \quad \dots\dots\dots(9)$$

$\xi\lambda^2 + \lambda(\eta + \xi + 1) + \eta = 0$ の λ の解を α, β とすると X, Y は(10)、(11)式となる。

$$X = \frac{\beta}{\alpha - \beta} \exp(\alpha\vartheta) + \frac{\alpha}{\alpha - \beta} \exp(\beta\vartheta) \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$Y = -\frac{(1 + \alpha)\beta}{\alpha - \beta} \exp(\alpha\vartheta) + \frac{(1 + \beta)\alpha}{\alpha - \beta} \exp(\beta\vartheta) \quad \dots\dots\dots(11)$$

ここで、 $[S]_0$ ：初期濃度[mass%]。
容量係数と溶鋼量の比 $ak/W = 0.187$ 一定のケースをモデルIで計算した場合と、真空槽内と高周波炉内の溶鋼量比 w/W の値をパラメータにモデルIIで計算した場合をFig. 8

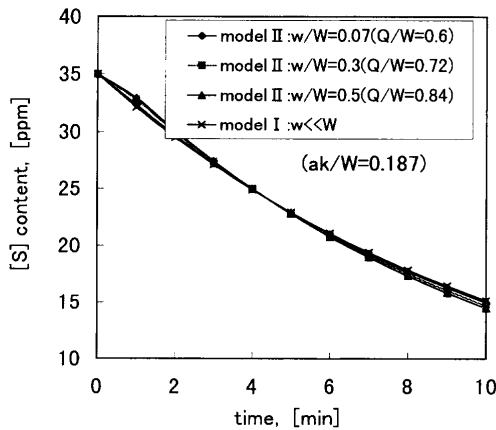


Fig. 8. Comparison of model I and model II.

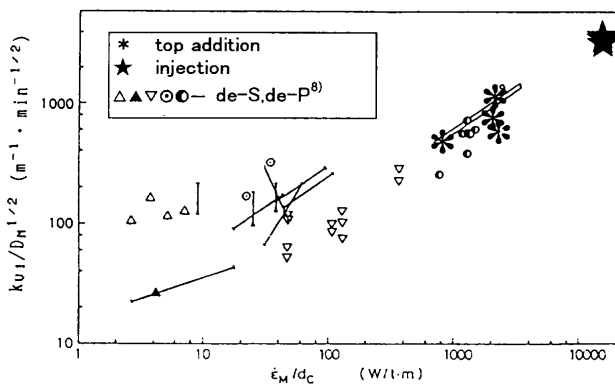


Fig. 9. Relation between $k_{v1}/D_M^{1/2}$ and ϵ_M/d_c

に示す。w/Wが変わってもモデルIとほとんど同一挙動となり、モデルIで脱硫挙動を説明できることがわかった。

4.3 脱硫速度と攪拌力の関係

佐野はスラグ-メタル間の容量係数と物質移動の関係において容量係数 k_{v1} と拡散係数 D_M により計算される ($k_{v1}/D_M^{1/2}$) の値と攪拌動力 ϵ と代表長さ d_c との比 (ϵ/d_c) がスケールに依らず一定の相関があることを提示している⁸⁾。本実験結果を佐野が示したグラフに整理し Fig. 9 に示す。 (ϵ/d_c) が大きくなるとともに ($k_{v1}/D_M^{1/2}$) も大きくなり、バラツキは大きいものの、上置き添加の場合は従来のデータのほぼ延長線上にあるが、インジェクションの場合は延長線より上に位置し、トランジトリー反応分と推定された。

4.4 インジェクションの場合の予測

粉体吹込み時にフラックスが溶鋼中を上昇する間の反応量を評価するため、粒子が浮上する間に反応するモデルが (12), (13) 式で提唱されており⁹⁾、この式を用いて本実験を整理した。

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{W_p L_S E}{W_m} [S] \dots\dots\dots (12)$$

$$E = 1 - \exp\left(-\frac{A_p \rho_m k_i \tau_e}{L_S W_p}\right) \dots\dots\dots (13)$$

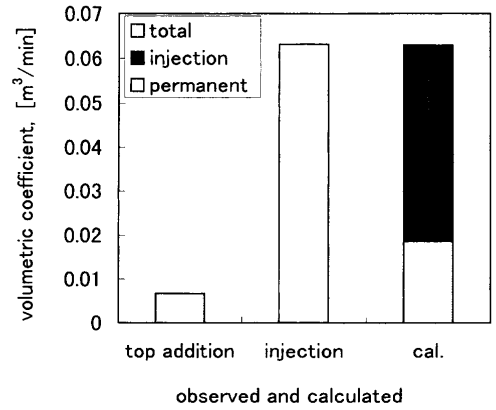


Fig. 10. Estimation of volumetric coefficient.

ここで、 W_p : 粉体吹込み速度 [kg/s], L_S : 粉体とメタルの S 分配 [-], W_m : 溶鋼重量 [kg], A_p : 粉体表面積 [m²], ρ_m : 溶鋼密度 [kg/m³], k_i : トランジトリー総括物質移動係数 [m/s], τ_e : 粉体の浮上時間 [s], w_p : 1 個の粉体粒子重さ [kg]。

また、粉体の浮上時間 τ_e は以下の (14)~(18) 式から求めた¹⁰⁻¹⁴⁾。

$$\tau_e = \frac{h}{v_b + U_p} \dots\dots\dots (14)$$

$$U_p = 4.78 \frac{Q^{1/3} h^{1/4}}{(d_c/2)^{1/4}} \dots\dots\dots (15)$$

$$v_b = \frac{Re v}{d_b} \dots\dots\dots (16)$$

$$Re = \left(\frac{4Q}{\pi d_c^2}\right) / \nu \dots\dots\dots (17)$$

$$d_b = \left[\left(\frac{6\sigma d_0}{\rho_m g}\right)^2 + 0.0242 \left\{ \left(\frac{3}{50} Q\right)^2 d_0 \right\}^{0.867} \right]^{1/6} \dots\dots\dots (18)$$

ここで、 h : インジェクション深さ [m], v_b : 気泡上昇速度 [m/s], U_p : プラム平均速度 [m/s], Q : ガス流速 [Nl/min], d_c : 容器径 [m], Re : レイノルズ数, d_b : 気泡径 [m], ν : 動粘性係数 [m²/s], σ : 表面張力 [dyn/cm], d_0 : ノズル径 [cm], g : 重力加速度 [cm/s²]

フラックスと溶鋼との硫黄分配 L_S は、今回の実験条件から Korらの実測値¹⁵⁾ と宮下らの温度補正式¹⁶⁾ から求めた。

(12), (13) 式の中でトランジトリー総括物質移動係数 k_i 以外の τ_e, L_S は上記より求めることができるので、 k_i は従来からいわれている攪拌動力 ϵ の n 乗に比例するとして実験結果に合うように n を求めた。計算は、パーマネント反応の影響も考慮し、パーマネント反応の物質移動係数も攪拌動力の n 乗に比例するとして求めた。インジェクション時の平均をとった結果を Fig.10 に示すが、 $n=0.88$ とすると実験値と計算値が一致し、インジェクションによるトランジ

トリーの寄与が約7割と推定できた。この n の値については、従来からさまざまな研究結果があるが¹⁷⁻²⁰⁾、1/6から1程度までと研究者により幅は大きく、今回はその中に含まれるが、比較的大きめの値となった。これは、今回のフラックスがCaO-CaF₂系の低融点組成のフラックスであり、粉体が熔融後、分散することをが多く、界面積増加の効果を k_f の増加としているためと推察されるが、詳細は今後の課題と思われる。

5. 結言

小型RH設備を用いた環流型の脱硫反応実験を行い以下の知見を得た。

(1) 真空槽内での反応サイトを考慮するモデルで脱硫挙動を定量的に説明できた。

(2) 真空槽内へのインジェクション法の場合、トランジトリーの寄与は全体の反応の約70%と見積もられ、総括物質移動係数は攪拌動力の0.88乗に比例した。

文 献

- 1) Y.Ohmada, S.Nagashima, H.Takahama, Y.Obana, T.Kudoh and K.Endoh: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), S981.
- 2) K.Higashi, I.Kobayashi, Y.Urabe, S.Onoyama and Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S1107.
- 3) Y.Okada, S.Fukagawa, K.Ieda, A.Ebihara, H.Ikemiya and K.Shinme: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1238.
- 4) S.Takaishi, T.Komai, Y.Mizukami and I.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S131.
- 5) T.Kuwabara, M.Mimura, K.Mori, K.Umezawa and T.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S176.
- 6) N.Sakata and M.Ohkubo: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), S46.
- 7) N.Sumida, T.Fujii, Y.Oguchi, H.Morishita, K.Yoshimura and F.Sudo: *Kawasaki Steel Giho*, **15** (1983), 152.
- 8) 佐野正道: 金属製錬プロセスにおける高温界面移動現象, 鉄鋼基礎共同研究会界面移動現象部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1991), 143.
- 9) S.Ohguchi and D.G.C.Robertson: *Ironmaking Steelmaking*, **11** (1984), 262.
- 10) Y.Sahai and R.I.L.Guthrie: *Metall. Trans. B*, **13B** (1982), 193.
- 11) D.Mazumdar: *Metall. Trans. B*, **20B** (1989), 967.
- 12) V.Seshadri, C.A.Silva, I.A.Silva and P.Kruger: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 21.
- 13) M.Hirasawa, K.Mori, M.Sano, Y.Shimatani and Y.Okazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1350.
- 14) M.Sano, K.Mori and T.Satoh: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 2308.
- 15) G.J.W.Kor and F.D.Richardson: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), 319.
- 16) Y.Miyashita, K.Yamada, T.Usui, M.Hammyo, H.Tanabe and M.Ikeda: The 19th Committee (Steelmaking), the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Rep. No. 10445, (1982).
- 17) M.Hirasawa, K.Mori, M.Sano, Y.Shimatani and Y.Okazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1350.
- 18) S.Mukawa, Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 207.
- 19) Y.Higuchi, Y.Tago, K.Takatani and S.Fukagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 333.
- 20) K.Kawakami, K.Takahashi, Y.Kikuchi, T.Usui, T.Ebisawa and H.Tanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), A33.