

RH 真空槽の上吹きランスから吹きつけた CaO 粉による 溶鋼の脱硫

桐原 理*・上原 博英*²・中戸 参*³・加藤 嘉英*⁴

Desulfurization of Steel Melt by Pulverized CaO Blasted through Top Lance of Vacuum Vessel in RH Degasser

Tadasu KIRIHARA, Hirohide UEHARA, Hakaru NAKATO and Yoshiei KATO

Synopsis : Experimental study of desulfurization reaction by pulverized CaO impinging upon steel melt in a vacuum vessel of a RH degasser was carried out to disclose the effects of powder and operation factors.

Experiments were carried out by NO. 2 RH degasser at Mizushima works of Kawasaki Steel Corporation. Powder was blasted on steel melt in the vacuum vessel through KTB (Kawasaki Top oxygen Blowing) with a single hole. The powder was penetrated into steel melt and transferred to a ladle except powder directly drawn by suction through an exhauster. Powder size, powder feed rate and slag composition in a ladle were changed for the experiments. Initial sulfur content was 25–35 mass ppm.

Sulfur content after the pulverized CaO blasting treatment reached below 10 mass ppm. Desulfurization ratio increased as the CaO unit consumption increased while the (MnO)+(T.Fe) and the oxygen activity in molten steel decreased. Because too small powder size caused the decrease in yield and too large size decreased the desulfurization rate, an optimal powder size existed for desulfurization efficiency.

Key words : secondary steelmaking; RH degassing; top lance; powder blasting; desulfurization; fluid flow; ladle.

1. 緒言

ランスを用いて粉体を熔融金属に吹きつけ精錬反応を促進する技術は、浸漬羽口からの粉体インジェクションとともに広く知られている。例えば、転炉ランスから CaO を吹きつけて製鋼の脱リン反応を促進する LD-AC 法¹⁾や STB-P 法²⁾、銅製錬分野における自溶炉や三菱連続製鋼炉における原料粉やフラックスの溶融マットへの吹きつけ法^{3,4)}などである。さらに、鋼の高純度化の要求につれて発展した製鋼の二次精錬分野においては、VOD の上吹きランスから酸化物粉体を吹きつけてステンレス鋼の脱窒素を図る例がある⁵⁾。これらの方法は単一の反応容器に粉体を吹きつける方法なので、熔融金属に侵入した粉体は熔融金属内で反応した後浮力の働きで吹きつけられた場所近傍の熔融金属上にスラグとなって浮上する。

一方、著者らは⁶⁾、RH 真空槽内に吹きつけた粉体の取鍋内溶鋼中での挙動を解析し、粉体が取鍋内のスラグに浮上する時間が操作要因によって異なり反応速度が単一容器の場合に比べて促進される可能性や、取鍋中のスラグと溶鋼間を遮断する可能性を指摘した。また、粉体の侵入挙動

を解析して粉体歩留を推定した。

そこで、真空槽のランスから CaO 粉を溶鋼に吹きつけた場合の脱硫挙動を調べ、粉体特性や操作条件の影響を明らかにした。二次精錬によって溶鋼の脱硫を行うニーズは、例えば極低硫化が必要な厚板材などで存在する。

2. 実験方法

川崎製鉄(株)水島製鉄所 NO. 2 RH で行った粉体吹きつけ法の装置模式図を Fig. 1 に示す。エアレーション方式のディスペンサーから切り出した粉体を RH 真空槽上部に設置した KTB (Kawasaki Top Oxygen Blowing) ランスに搬送し、真空槽内溶鋼面に吹きつける。搬送ガスはアルゴン、ランスは単孔型とした。

実験に用いた溶鋼量は 300 t、溶鋼組成は C/0.2, Si/0.3, Mn/1.2, P/≤0.02, S/≤0.003 (mass%) である。実験条件を Table 1 に示す。CaO 粉径は 150 μm アンダーで平均径 50 μm を基準に 1000 μm アンダーで平均径 500 μm, 50 μm アンダーで平均径 20 μm と変化させた。フラックス原単位は 4~6 kg/t·steel を基準に 2~11 kg/t·steel に変化させた。吹き

平成 15 年 3 月 31 日受付 平成 15 年 6 月 18 日受理 (Received on Mar. 31, 2003; Accepted on June 18, 2003)

* 川崎製鉄(株)技術研究所(現:川鉄鉱業(株)技術研究所)(Technical Research Labs., Kawasaki Steel Corp., now Research & Development Lab., Kawatetsu Mining Co., Ltd.)

* 2 川崎製鉄(株)水島製鉄所(現:JFE スチール(株)西日本製鉄所)(Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., now West Japan Works, JFE Steel Corp.)

* 3 川崎製鉄(株)技術研究所(現:川鉄テクノリサーチ(株)プロセス・製品技術事業部)(Technical Research Labs., Kawasaki Steel Corp., now Process & Product Technology Business Division, Kawasaki Steel Techno-research Corp.)

* 4 川鉄製鉄(株)技術研究所(現:川鉄テクノリサーチ(株)知的財産・技術情報事業部)(Technical Research Labs., Kawasaki Steel Corp., now Patent & Technical Information Business Division, Kawasaki Steel Techno-research Corp., JFE Bldg. 1-1-2 Marunouchi Chiyoda-ku Tokyo 100-0005)

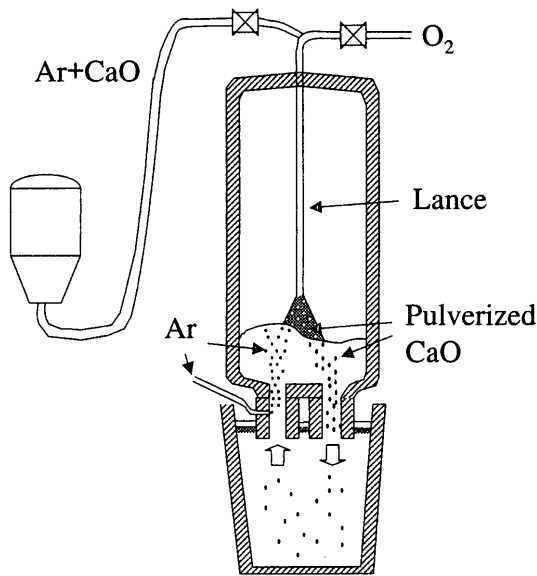


Fig. 1. Schematic view of RH degasser with pulverized CaO blasting onto steel melt of vacuum vessel for desulfurization.

Table 1. Experimental condition.

	Standard	Variables
mean diameter of CaO (μm)	50	20, 500
CaO consumption (kg/t steel)	4.0 - 6.0	2.0 - 11.0
CaO blasting rate (kg/min)	100 - 125	30 - 200
gas flow rate (Nm^3/min)	4.5	3 - 6
(mass %T.Fe)+(mass %MnO)	<1.0	0.5 - 10.9
initial S (mass ppm)	25 - 35	25 - 35

つけ速度は30~200 kg/minまで変化させたが、基準は100~125 kg/minである。取鍋スラグ中の(T.Fe)+(MnO)は1 mass%以下を基準として0.5~10.9 mass%まで変化させた。

RH処理開始後3~5分でランスを所定位置に下降し、粉体吹きつけを開始した。処理中5分ごとにメタルサンプリング、処理前後に取鍋スラグサンプリングを行った。

3. 実験結果と考察

3.1 脱硫速度に及ぼすフラックス因子の影響

溶鋼中硫黄濃度の推移例を、フラックス原単位に対して Fig. 2に示す。フラックス平均径、ブラスティング速度、搬送ガス流量はTable 1の基準条件であり、取鍋中低級酸化物の(T.Fe)+(MnO)はTable 1の基準条件内の0.8 mass%以下である。図から、フラックス原単位に対してほぼ直線的に脱硫が進行し、硫黄濃度が10 mass ppm以下まで低下することがわかる。

脱硫率とCaO粉平均径の関係をFig. 3に示す。粉体径以外はTable 1の標準条件とした。CaO粒径が50 μm の時の脱硫率が最も大きい。これは、著者らの粉体挙動のシミュ

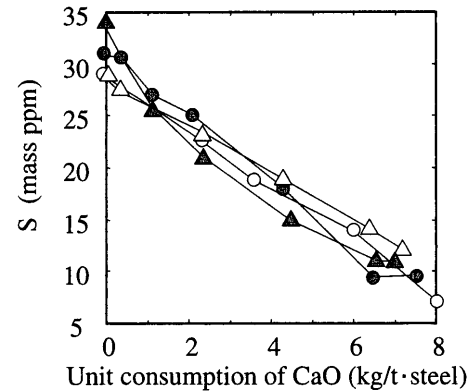


Fig. 2. Relationship between sulfur content and unit consumption of CaO.

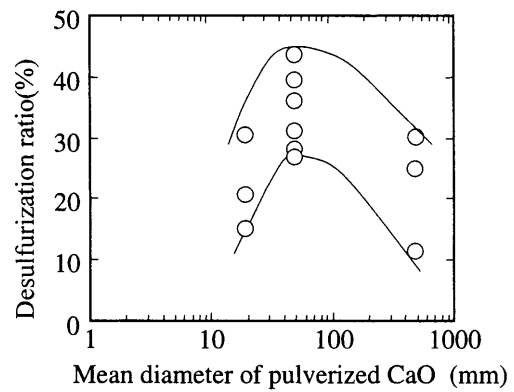


Fig. 3. Relationship between desulfurization ratio and average size of pulverized CaO.

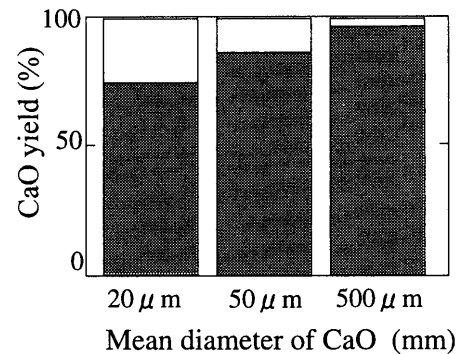


Fig. 4. CaO yield calculated from CaO suction amount through an exhauster.

レーション結果から推察されるように⁶⁾、取鍋内のCaO粒径が大きい場合は溶鋼中での浮上速度が大きくなるため滞留時間が短くなることと、粒径が大きいことで反応界面積が小さくなるため、逆に粒子径が小さすぎる場合は粒子の溶鋼への侵入割合が小さくなるのでフラックス歩留が小さくなることによると考えられる。Fig. 4にRHの排気系に吸われた粉体量を計量して求めたCaO歩留と粉体の平均粒径の関係を示す。図から、フラックス径を小さくするほど歩留は低くなる。

Fig. 1から、基準条件において脱硫速度はCaO原単位に

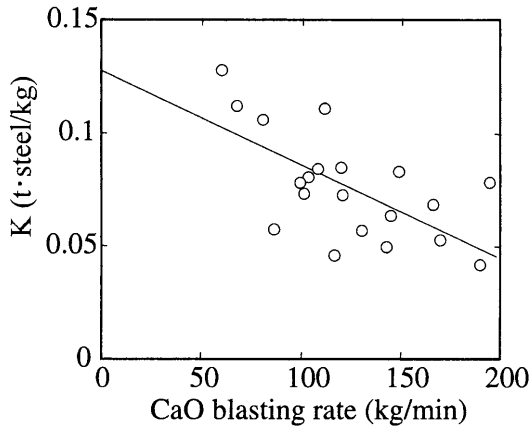


Fig. 5. Relationship between rate constant for desulfurization and CaO blasting rate.

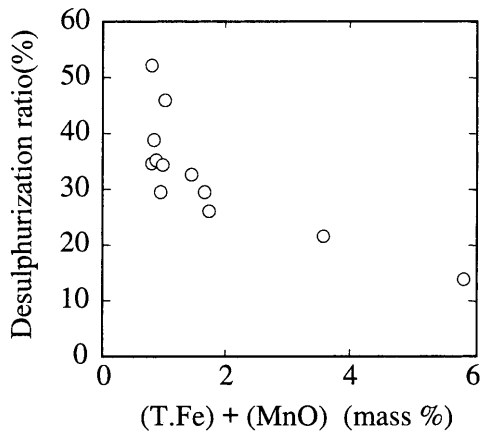


Fig. 6. Relationship between desulfurization ratio and (T.Fe)+(MnO).

依存することがわかった。そこで、脱硫速度に及ぼす粉体吹きつけ速度の影響を Fig. 5 に示す。実験条件は吹きつけ速度以外は Table 1 の基準条件とした。脱硫速度定数, K (t/kg) は次式から算出した。

$$-dS/dw = KS \dots \dots \dots (1)$$

$$K = \ln(S_0/S_f)/w \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 S_0 、 S_f はそれぞれ処理前、処理後の硫黄濃度 (mass ppm)、 w は CaO 原単位 (kg/t·steel) である。図から、CaO 原単位が同じでも粉体速度の小さい方が脱硫率は増加することがわかる。粉体速度を大きくするとランス内で粉体が十分加速されずにフラックス速度が低下することや粉体が真空槽内で凝集して見かけ上粒径が大きくなり滞留時間が小さくなること、硫黄濃度の低い範囲であるので溶鋼側硫黄の物質移動律速となっていること等が考えられる。

3・2 脱硫率に及ぼすスラグおよび溶鋼成分の影響

脱硫率と取鍋中 (T.Fe)+(MnO)(mass%) の関係を Fig. 6 に示す。スラグ組成以外は Table 1 の標準条件である。図から溶鋼中へ容易に酸素を供給する氧化物である鉄とマンガ

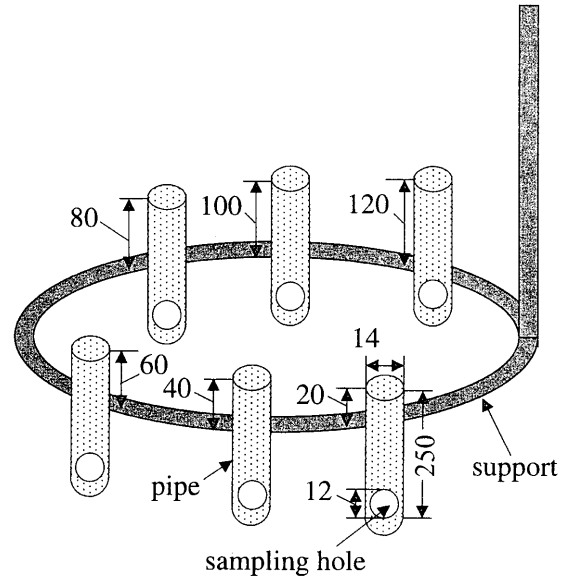


Fig. 7. Schematic view of slag sampler.

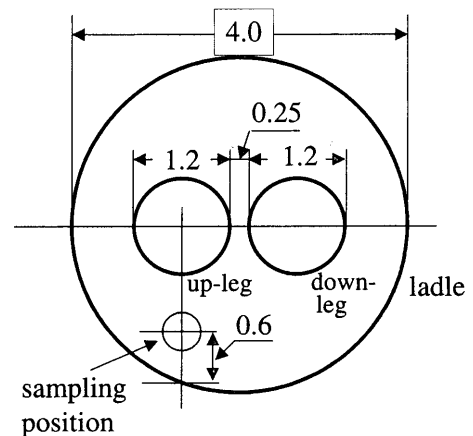


Fig. 8. Plan view of slag sampling position.

ンの氧化物濃度が高いほど脱硫率は低下することがわかる。したがって、脱硫処理前にアルミニウム等の酸化剤でスラグの改質を効率よく行ってスラグ中の (T.Fe) および (MnO) を下げる必要がある。すなわち、RH 処理時に粉体を吹きつける方法は粉体の浮上につれてスラグと溶鋼を遮断することが可能であるものの、完全遮断までには時間がかかるため効率よく脱硫を進行させるためにはスラグ改質が望ましい。

そこで、Fig. 7 に模式的に示したサンプラーを用いて脱硫処理中にスラグを採取することによって、スラグ厚み方向の組成変化を調べた。図中のスラグサンプラーは直径 14 mm、高さ 250 mm の底板付鉄管の一定位置に直径 12 mm の穴をあけて 0.1 mm 厚の銅板で蓋をした構造である。合計 6 本の鉄管を図のように直径 400 mm のループ状のサポートで固定し、鉄管の穴の位置が高さ方向にそれぞれ 20 mm ずつ変化するようにした。スラグサンプルの採取位置は、Fig. 8 に示すように上昇管中心部を通り、上昇管と

下降管中心を結ぶ線と直交する線上で、取鍋側壁から600mm離れた位置にサンプラー中心がくる地点とした。RHでの粉体吹きつけ処理開始後5分で、CaO粉を2kg/t・steel吹きつけた条件である。実験条件はTable 1の標準条件である。最深部にサンプリング孔のある鉄管はメタルを採取し、以下3本はスラグを採取し、サンプリング位置の浅い残り2本は採取できなかった。最深部のサンプラーの位置をスラグ-メタル界面と仮定して、(CaO)(mass%)および(CaO)/(Al₂O₃)のスラグ高さ方向分布をFig. 9に示す。図から、スラグ厚み方向にCaO濃度分布があることがわかる。CaO濃度が100%近くになっているわけではないので浮上したCaOがスラグとメタルの接触を完全に妨げてはいないものの、CaOがスラグ-メタル界面近傍に多いことが認められる。

以下に、本研究の溶鋼脱硫に及ぼすスラグ組成の影響を明らかにするために光学的塩基度, Λ , を用いて検討する。 Λ は次式で与えられる⁷⁾。

$$\Lambda = \sum A_i \cdot X_i \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$X_i = n_i \cdot N_i / \left(\sum (N_i \cdot N_i) \right) \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 A_i は*i*成分の理論光学塩基度、 n_i は*i*成分における陰イオンの数、 N_i は*i*成分のモル分率(-)である。

一方、サルファイドキャパシティ、 C_s , および平衡硫黄分配比、 $L_{S,eq}$, は Λ を用いると以下のように表される⁸⁾。

$$\log C_s = (22690 - 54640\Lambda) / T + 43.6\Lambda - 25.2 \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$\log L_{S,eq} = -770/T + 1.30 + \log C_s - \log a_0 \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 T は溶鋼(スラグ)温度(K)、 a_0 は鋼中酸素活量である。 a_0 がスラグ中のFeOと平衡しているとすれば、(7)式が成り立つ⁹⁾。

$$\log(a_0/N_{FeO}) = -6150/T + 2.604 \quad \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 N_{FeO} はスラグ中のFeOのモル分率(-)である。(5)~(7)式から L_s は以下ようになる。

$$\log L_{S,eq} = (28070 - 54640\Lambda) / T + 43.6\Lambda - 21.3 - \log N_{FeO} \quad \dots \dots \dots (8)$$

実測硫黄分配比、 $L_{S,obs}$ (=(mass% S)/[mass% S])、と光学的塩基度を用いてスラグ濃度から計算される平衡硫黄分配比、 $L_{S,eq}$, の関係をFig.10に示す。 $L_{S,obs}$, $L_{S,eq}$ ともに脱硫処理後の値である。図から、両者間には正相関が見られる。したがって、今回のようなCaO粉ブラस्टィングによる脱硫促進時においても、通常の脱硫処理と同様、サルファイドキャパシティを上げるようにスラグ組成を調整し、FeO濃度をスラグ改質によって抑制し、酸素活量を低下することが肝要である。また、実測硫黄分配比は平衡硫黄分

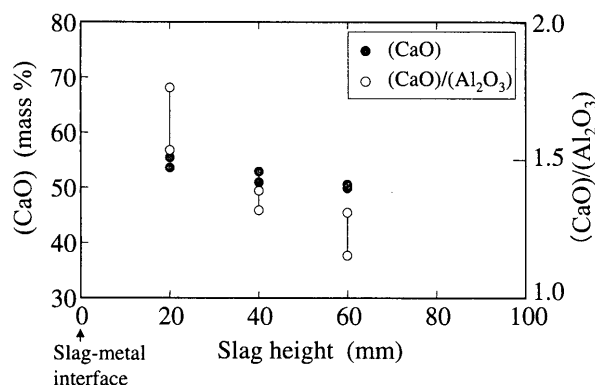


Fig. 9. Vertical distribution of (CaO) and (CaO)/(Al₂O₃) in slag.

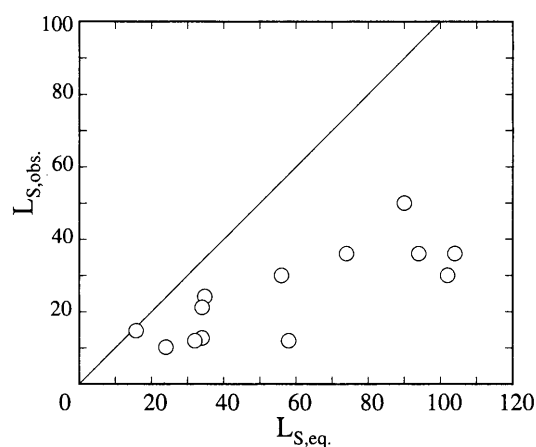


Fig. 10. Relationship between $L_{S,obs.}$ and $L_{S,eq.}$.

配比よりも低いことから、処理後の取鍋スラグには脱硫能が存在していることがわかる。

3.3 脱硫反応の効果的な進行

脱硫反応は反応界面積を極力増し、溶鋼中の酸素ポテンシャルを極力低下させた状態で効果的に進行する。したがって、Fig.11に示すように、RH真空槽の溶鋼へ粉体を吹きつける脱硫方法では、粉体の歩留に留意しながら粉体粒度を小さくし(反応界面積増)、粉体の浮上位置をコントロールして取鍋のスラグ-メタル界面にまんべんなく行き渡らせてスラグから溶鋼中への酸素の移行を遮断すること(鋼中酸素ポテンシャル増の抑制)が肝要である。

粉体粒径に関しては、Fig. 3に示すように粉体歩留を勘案しての最適値が存在した。反応界面積の観点から吹きつけ条件をさらにハードブローとすれば、スラグ-メタル間をまんべんなく遮断できるかどうかは不明であるが、より小さな粉体径でも溶鋼へとどまる割合(粉体歩留)が高くなるので、最適な粉体径はさらに小さくなり、脱硫効率が上昇する可能性がある。また、スラグ-メタルの遮断に関して、Fig. 9の実験結果で効果があることを確認したものの、Fig. 6で脱硫率が取鍋スラグ中の酸素ポテンシャルに大きく依存することは遮断効果が十分でないことを意味している。別報⁶⁾の数値解析では取鍋スラグ下にまんべん

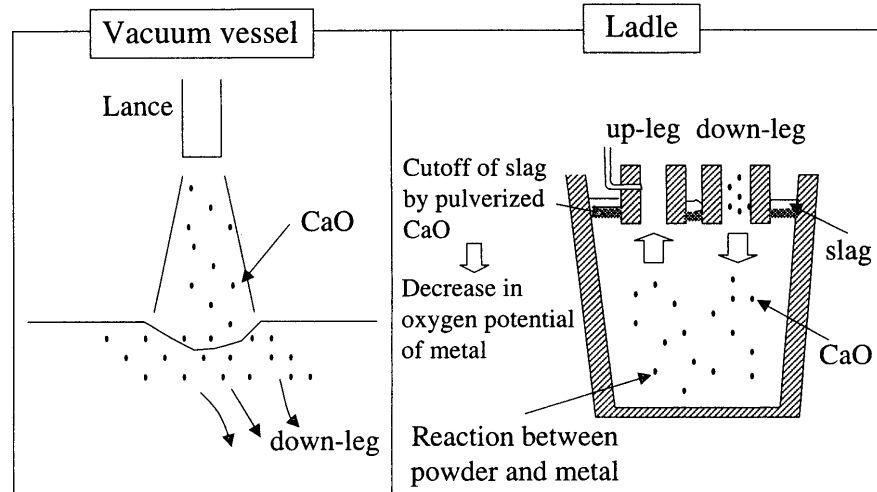


Fig. 11. Schematic view of CaO behavior in steel melt and its effect on reaction efficiency.

く浮上する粉体粒径の最適値は100~200 μm であった。取鍋スラグの改質をせずにスラグ-メタル遮断が図れる最適条件を見出せば、その経済的なメリットは大きい。

4. 結言

CaOまたはCaO系フラックスをRH真空槽の上吹きランスから吹きつけた場合の溶鋼中の脱硫反応挙動を調べ、粉体特性や操作条件の影響を明らかにした。得られた結果は以下の通りである。

(1) 初期硫黄濃度が25~35 mass ppmの条件で処理後10 mass ppm以下まで脱硫できた。

(2) 脱硫率は、フラックス原単位増、粉体吹きこみ速度減、取鍋中低級酸化物濃度減、鋼中酸素活量減となるほど上昇する。

(3) 脱硫率に対して最適な粉体径が存在する。それより小さい径だと歩留低下のため、大きい径だと反応界面積減少によるために脱硫率が低くなると推定される。

文 献

- 1) S.Ban-ya: Ferrous Process Metallurgy, The Japan Institute of Metals, Sendai, (2000), 111.
- 2) Y.Umeda, T.Aoki, T.Matsuo, S.Masuda, M.Tagu and H.Nakajima: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), S202.
- 3) M.Ishikawa: *Shigen-to-Sozai*, **114** (1998), 447.
- 4) E.Kimura: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), 523.
- 5) K.Shinme, T.Matsuo and M.Morishige: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 297.
- 6) T.Kirihara, K.Aizawa and Y.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 827.
- 7) J.A.Duffy: *Ironmaking Steelmaking*, **17** (1990), 410.
- 8) D.J.Sosinsky and I.D.Sommerville: *Metall. Trans.*, **17B** (1986), 331.
- 9) Y.Hara, H.Kitaoka, T.Sakuraya, T.Nozaki and H.Nishikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 823.