

多機能ランスを用いた溶鋼脱硫試験

平岡 照祥*・大貫 一雄*²・藤井 博務*³・福田 和久*³・星島 洋介*⁴

Desulfurization with RH Multi Function Burner Lance

Teruyoshi HIRAOKA, Kazuo OHNUKI, Hiromu FUJII, Kazuhisa FUKUDA and Yousuke HOSHIJIMA

Synopsis : It was expected that the desulfurization is improved by flux injection into the burner flame of RH multi function burner lance, because of melting of flux by burner. The desulfurization of 100 ton RH was experimented by RH multi function burner lance with flux.

Sulfurization constant K_s is related to top slag (T.Fe+MnO) as follows

$$K_s = 0.04 \times \{(T.Fe+MnO) - 2\} \quad (T.Fe+MnO) \geq 2$$

$$K_s = 0 \quad 0 \leq (T.Fe+MnO) \leq 2$$

Desulfurization constant K_{ds} with flux by burner carrier is larger than that by argon gas carrier.

In case of burner condition, the concentration of sulfur of flux in molten steel is high and it is supposed the evidence of flux melted.

Key words : secondary steelmaking; desulfurization; sulfurization; burner; CaO-CaF₂ flux.

1. 緒言

溶鋼の2次精錬を行うRH法¹⁾での脱硫精錬方法としては、脱硫用フラックスを取鍋溶鋼内の浸漬管下部から吹込む方式²⁾、真空槽下部のノズルから溶鋼中に吹込む方式³⁾、真空槽頂部からランスを挿入して溶鋼表面に吹付ける方式⁴⁾、などが報告されている。これらいずれの方式においても、溶鋼中へ供給された脱硫用フラックスの溶解熱による抜熱が起こり、溶鋼温度は低下する。例えば、フラックス原単位が5 kg/tonの場合、溶鋼温度は約10°C低下する。

筆者らは、真空槽内へ十分な発熱量を持つ燃料と酸素ガスとの混合ガスを多機能ランスから吹込み、処理槽内に安定した燃焼火炎を作ることにより、溶鋼の温度補償や耐火物表面への地金付きの解消が可能となることを明らかにした⁵⁾。

この多機能ランスから吹込まれる混合ガス中へ脱硫用フラックスを吹込めば、フラックス自体が加熱溶融され、脱硫効果が向上し、耐火物溶損をもたらす蛍石配合割合を低下することも可能であると思われる。そこで、このランスの一部を改造し、燃焼用混合ガス中へ脱硫用フラックスを混合して吹き出したときの脱硫効果について検討を行った。

2. 実験方法

実験は、多機能ランスを持つ100 ton規模のRH装置により、脱炭処理および脱酸処理後、多機能ランスにて溶鋼の加熱処理を行いながら酸素ガスをキャリアーとして脱硫用フラックスを真空槽内へ吹き出させ、溶鋼中の[S]濃度の経時変化を求める方法で行われた。また、溶鋼中の脱硫用フラックスの状況を観察する目的で採取された溶鋼をできるだけ早く凝固させるため、特製の肉厚サンプラーによってサンプルを採取し、急冷凝固させた。

さらに比較のために、脱硫用フラックスを、アルゴンガスをキャリアーとしてランスから吹込む処理方法、ならびに多機能ランスは使用せずに真空槽上方の合金添加口から塊状のまま投入する処理方法でも試験を実施した。

Fig. 1は実験装置の概略を、また、Table 1はバーナー加熱中の槽内圧力、酸素および燃料ガス流量、ランス位置などの実験条件をそれぞれ示す。

3. 実験結果および考察

3.1 脱硫に及ぼす取鍋スラグの影響

ランスから吹き出させる燃料用混合ガスの酸素ガスをキャリアーガスとして脱硫用フラックスを吹き出したときの脱硫処理中の溶鋼中[S]濃度の経時変化の一例をFig. 2に

平成13年12月27日受付 平成14年10月30日受理 (Received on Dec. 27, 2001; Accepted on Oct. 30, 2002)

* 黒崎播磨(株) (Krosaki Harima Corp.)

*² 新日本製鐵(株) 広畑技術研究部 (Hirohata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-1188)

*³ 新日本製鐵(株) 広畑製鐵所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp.)

*⁴ 広鋳技建(株) (Hiroko-Giken Corp.)

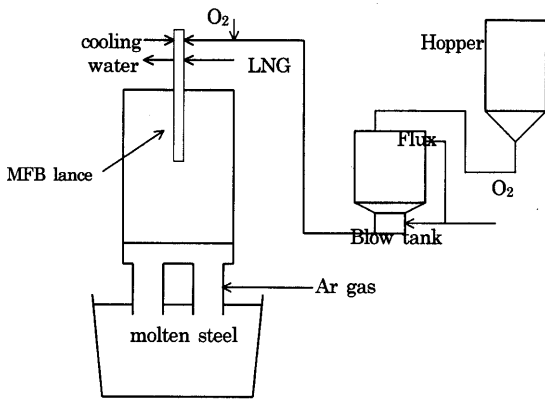


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions of 100 t-RH.

| | |
|------------------|---|
| molten steel | 100 ton Al killed steel |
| | temperature 1580~1620°C |
| Top slag | (30~50mass%)CaO (5~15mass%)SiO ₂ (4~10mass%)MgO (20~50mass%)Al ₂ O ₃ (1~11mass%)(T.Fe+MnO) |
| pressure | 666~2000 Pa |
| LNG flow rate | 100~228 Nm ³ /hr |
| oxygen flow rate | 230~524 Nm ³ /hr |
| lance height | 2.0~6.0 m |
| flux flow rate | 25~80 kg/min |
| flux | 60mass%CaO-CaF ₂ 80mass%CaO-CaF ₂ as mixture |
| flux consumption | 2 kg/t-steel (200kg/ch) |
| flux flow time | 2.5~8.0 min |

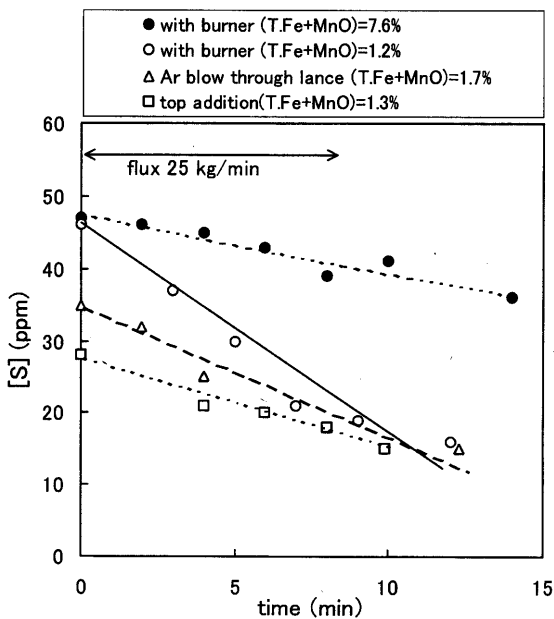


Fig. 2. Change of sulfur content in molten steel.

2つを想定して、特に後者では復硫反応が生じるものと仮定して試験結果を整理した。具体的には式(1)に示す総括反応速度式を考えた。

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_p \cdot \left(\frac{A_p}{V}\right) \cdot \{[S] - [S]_{ep}\} - k'_s \cdot \left(\frac{A_s}{V}\right) \cdot \{[S] - [S]_{es}\} \quad (1)$$

ここに、[S]は溶鋼中[S]濃度、[S]_{ep}は脱硫用フラックスによる脱硫の到達平衡濃度、[S]_{es}は取鍋スラグ組成での到達平衡濃度、Vは溶鋼容積、k_pは脱硫用フラックスと溶鋼との間の反応速度係数、A_pは脱硫用フラックスと溶鋼との反応界面積、k'_sはスラグと溶鋼との間の反応速度係数、A_sはスラグと溶鋼との反応界面積である。計算に際しては、[S]_{es}は各実験時のRH処理前溶鋼[S]に等しい、すなわち、処理前の取鍋スラグ-溶鋼間の平衡が成立していると仮定した。例えば、脱硫用フラックス添加がない場合には、(1)式の右辺第1項がなく、かつ、右辺第2項の濃度駆動力項がゼロとなるために、溶鋼[S]の時間的な変化は生じない。

なお、(1)式の右辺第2項は取鍋スラグと溶鋼間との反応速度を意味しているが、スラグ溶鋼界面に二重境膜を仮定した次式から導かれる。

$$\left(\frac{d[S]}{dt}\right)_s = - \left(\frac{1}{\left\{ \frac{1}{k_m} + \frac{1}{(k'_s \cdot L_s)} \right\}} \right) \cdot \left(\frac{A_s}{V}\right) \cdot \left\{ [S] - \frac{(S)}{L_s} \right\} = -k'_s \cdot \left(\frac{A_s}{V}\right) \cdot \{[S] - [S]_{es}\} \quad (2)$$

ここに、(d[S]/dt)_sは取鍋スラグと溶鋼間との反応速度、k_mは溶鋼側物質移動係数、k_sはスラグ側物質移動係数、L_sは硫黄分配係数{=(S)/[S]}、(S)はスラグ中硫黄濃度である。ここで、スラグ組成から求められる硫黄分配係数として脱硫処理前の溶鋼[S]とスラグ(S)から求められる値を用いれば、

$$\frac{(S)}{L_s} = [S]_{es} \quad (3)$$

の関係が得られる。

さらに、取鍋スラグと溶鋼との間の反応速度係数k'_sは(4)式の関係があり、スラグ組成に依存してL_sが変化するために、k'_sもスラグ組成の影響を受けることが読みとれる。

$$\left\{ \frac{1}{k_m} + \frac{1}{(k'_s \cdot L_s)} \right\} = \frac{1}{k'_s} \quad (4)$$

一方、脱硫反応界面積A_pを定量的に評価するには、溶鋼中に存在する脱硫フラックスの粒度ならびに個数を与える必要があり、困難である。そこで、速度係数と反応界面積との積の形、いわゆる容量係数の形式で反応速度を評価

示す。

従来知見⁶⁾と同様に、処理前の取鍋スラグの酸化度が高くなると脱硫は低くなる。そこで、処理中の[S]の反応サイトは脱硫用フラックス-溶鋼間と取鍋スラグ-溶鋼間の

した。すなわち、 k_p および k'_s を以下の(5)、(6)式によって脱硫用フラックスと溶鋼間の反応定数 K_{ds} および取鍋スラグと溶鋼間の反応定数 K_s として定義し、これらの値を以後の実績評価に用いた。

$$K_{ds} = k_p \cdot (A_p/V) \dots \dots \dots (5)$$

$$K_s = k'_s \cdot (A_s/V) \dots \dots \dots (6)$$

脱硫用フラックスの供給方法の違いは K_{ds} の値には影響を与えるであろうが、 K_s の値にはほとんど影響しないはずである。

実験結果から上記の K_{ds} および K_s を求める手順は以下のようである。

まず、スラグ酸化度が低く、(T.Fe+MnO)が2 mass%未満の場合には、(S)/[S]の値は100以上となっているので⁸⁾、復硫反応を無視できるものと仮定し、組成は60mass%CaO-40mass%CaF₂で、大きさは5~20 mmの塊状の脱硫用フラックスを真空槽上部から真空槽内溶鋼中へ投入し、そのときの[S]の経時変化から脱硫用フラックスと溶鋼間の反応定数 $K_{ds}=0.04$ (1/min)を求めた。なお、フィッティングにおいて脱硫用フラックスによる脱硫の到達平衡濃度 $[S]_{ep}$ は文献から5 ppmを代入した³⁾。

次に、スラグ酸化度の高い、(T.Fe+MnO)が2 mass%以上の条件で、同様に塊状の脱硫用フラックスを真空槽上部から真空槽内溶鋼へ添加する試験を行った。このときの[S]の経時変化の評価において、前述の上添加時の脱硫用フラックスと溶鋼間の反応定数 K_{ds} は一定と考えて、逆に実績に合致するように取鍋スラグと溶鋼間の反応定数 K_s をフィッティングにより求めた。このようにして求められた K_s とスラグ中(T.Fe+MnO)との関係を示すFig. 3から明らかのように、 K_s の値はスラグの酸化度とともにほぼ直線的に増加する。これを定式化すると次式が得られた。

$$K_s = 0.04 \times \{(T.Fe+MnO) - 2\} \quad (T.Fe+MnO) \geq 2$$

$$= 0 \quad 0 \leq (T.Fe+MnO) \leq 2$$

ランスから脱硫用フラックスを熔融状態で添加した実験では、スラグ酸化度指標である(T.Fe+MnO)の値から、Fig. 3を用いて K_s を求め、この値を(1)式中の $K_s = k'_s(A_s/V)$ に代入し、計算による脱硫経時変化と実績の脱硫経時変化とがほぼ一致する脱硫用フラックスと溶鋼間の反応定数 K_{ds} を求めた。

以上の取り扱いにおいては、脱硫処理前のスラグ組成から K_s を求め、処理途中のスラグ組成と量の変化は考慮しない簡易的な取り扱いを行った。今後の課題として、処理途中のスラグ組成と量の変化を加味したモデル化が必要である。

3.2 バーナー火炎中に脱硫剤を供給した場合の特徴

前述のFig. 2には、脱硫用フラックスを、酸素をキャリアーガスとしてLNGとともに多機能ランスを通して吹込むバーナー条件で吹付けた場合、アルゴンガスキャリアーで吹付けた場合、ならびに塊状脱硫用フラックスを上方添加した場合の溶鋼中[S]の経時変化を併記した。同一の脱硫用フラックス原単位で、かつ、ほぼ同一のスラグ酸化度で処理しているので、[S]の変化代が脱硫能に相当することになる。したがって、バーナー条件が最も脱硫能が高く、ついでアルゴンガスキャリアーの場合、最も脱硫能が低いのが上方添加の条件であると読みとれる。

次に、RH真空槽内静止溶鋼面を基準にしたランス下端までの距離H(ランス高さ)が6mの場合で、ランスを通じLNGと酸素との混合ガスを吹込み、真空槽内に火炎のある状態、すなわちバーナー条件の下で脱硫用フラックスを供給した場合と、アルゴンガスキャリアーのみで脱硫用フラックスを供給した場合との脱硫定数を比較した。フラックス組成が40 mass% CaF₂、20 mass% CaF₂の試験結果をそれぞれFig. 4, 5に示した。

いずれの組成でもバーナー条件で脱硫用フラックスを供給した場合の方が脱硫定数は大きく、すなわち脱硫反応が促進されている。また、バーナー条件の場合にはCaF₂成分が低下しても K_{ds} が低下することはなく、その平均値はむしろやや向上している。これは、CaF₂成分低下で脱硫に寄与するCaO分が増加したためと考えられる。一方、Arガスをキャリアーとした場合には、CaF₂が低下すると、 K_{ds} の値も低下している。これは、フラックスの融点が増して脱硫に寄与するフラックス成分が見かけ上低下したためと推測される。すなわち、バーナー条件の場合には耐火物の損傷をもたらす蛍石を大幅に減少させることが可能となる。

さらに、フラックスが塊のまま投入された場合、その顕熱上昇および溶融のため、溶鋼温度は約10°C低下するが、バーナー条件の場合には、溶鋼に供給されるフラック

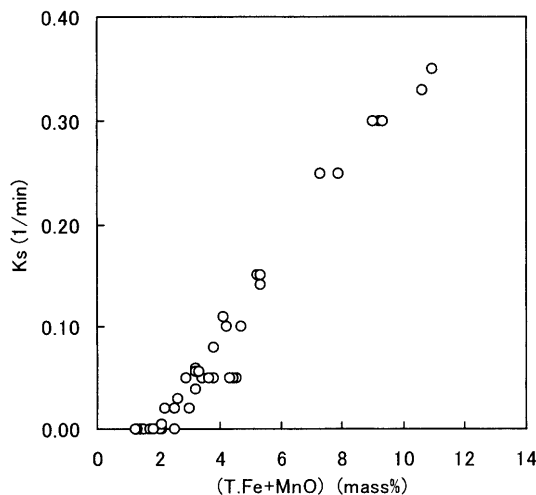


Fig. 3. Relation between K_s (sulfurization rate) and (T.Fe+MnO).

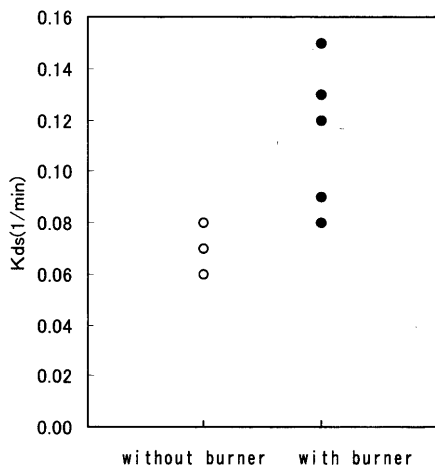


Fig. 4. Effect of burning on K_{ds} (desulfurization rate), in case of 60mass%CaO-CaF₂.

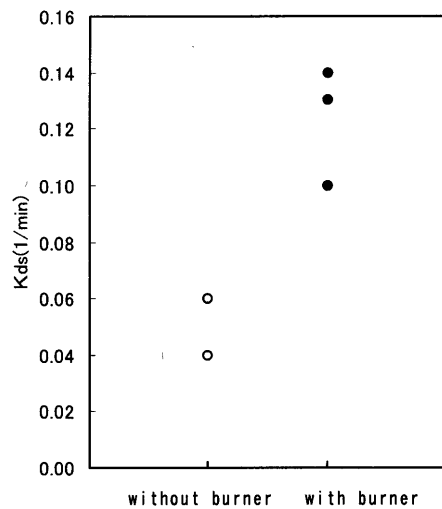


Fig. 5. Effect of burning on K_{ds} (desulfurization rate), in case of 80mass%CaO-CaF₂.

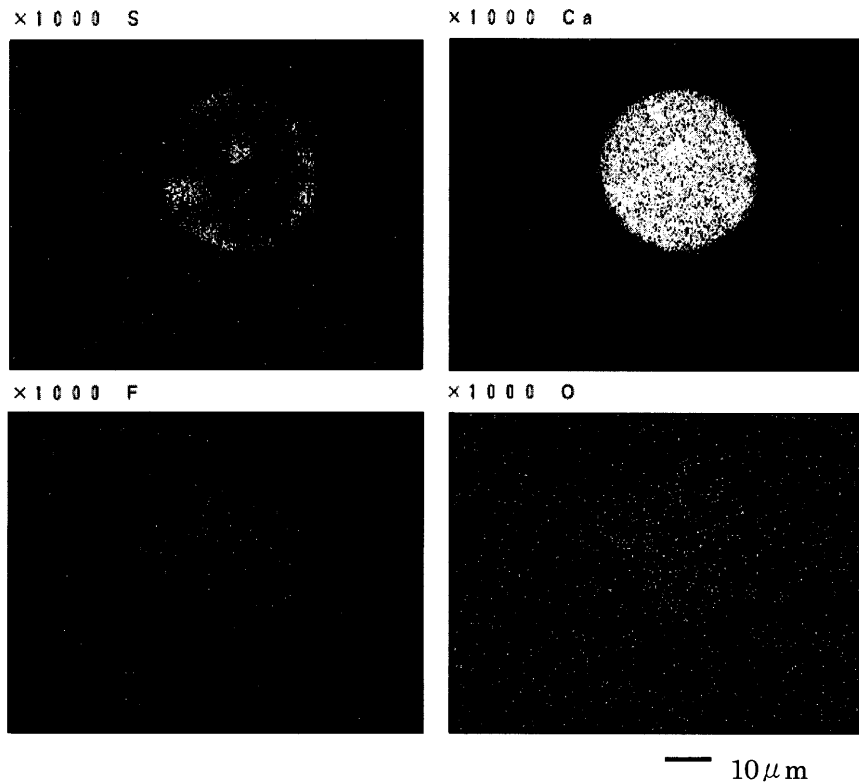


Fig. 6. EPMA mapping image of flux in molten steel with burner operation.

スは火炎によって溶鋼温度異常に加熱されているために、フラックス添加に伴う溶鋼温度の変化は認められなかった。

3.3 バーナー火炎中に脱硫用フラックスを供給した場合の溶鋼中脱硫用フラックスの形態

前節のバーナー効果を検証するために、20% CaF₂の脱硫用フラックス組成を用い、バーナー条件で脱硫用フラックスを供給した場合、および、アルゴンガスキャリアーで供給した場合の、脱硫処理中の溶鋼を採取し、断面研磨して、溶鋼中を浮遊していたと思われる脱硫用フラックスを

探し、その組成をEPMAにて比較調査した。Fig. 6, 7は、それぞれの場合に、溶鋼中に存在していた脱硫用フラックスのEPMA評価写真を示す。

写真の脱硫用フラックス中のS濃度分布から明らかなように、バーナー条件の場合には、脱硫用フラックスの中心までSが拡散し、濃化している。一方、アルゴンガスキャリアーで脱硫用フラックスを吹付けた場合には、脱硫用フラックス表面のみにSが分布している。また、反応物組成分析結果から、高S部のS含有量は、前者の場合が26.1 mass%であるのに対し、後者の場合のそれは2.9 mass%と、

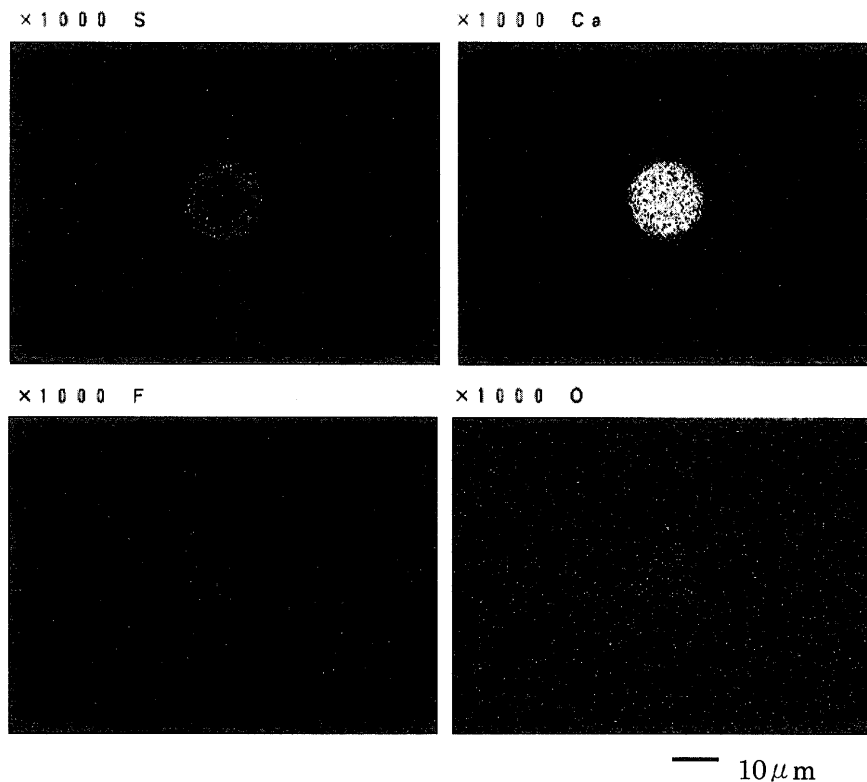


Fig. 7. EPMA mapping image of flux in molten steel without burner operation.

バーナー条件の場合には約1桁大きくなっている。

Sの濃化は、脱硫用フラックス内のSの拡散が速やかに進んだ結果と解釈される。この理由としては、バーナー条件の場合、脱硫用フラックスは、バーナー火炎中において溶解され、溶鋼に達するときには高温の固液共存状態になっているために、脱硫用フラックス粒滴内のSの拡散係数が大きく、溶鋼内での溶鋼から脱硫用フラックス粒滴内へのSの移動が促進された結果、その粒滴内部までSの濃化が進み、脱硫定数も大きくなったものと考えられる。

上記の推定を検証するために、取鍋溶鋼のない非処理中に、バーナーを燃焼させながら脱硫用フラックスを吹込み、浸漬管下部で回収し観察した。

このときの条件を、Table 2に示す。回収物の外観ならびにEPMA評価結果を、Fig. 8, 9に、試験前の脱硫用フラックスの外観ならびにEPMA評価結果を、Fig. 10, 11にそれぞれ示す。

バーナー燃焼火炎中を通過した脱硫用フラックスは球状化し、かつ、断面内のFとCaの両元素の分布は均一である。一方、試験前の脱硫用フラックスは、CaO粉とCaF₂粉との混合物で、不規則な形状であり、断面内のFとCaの元素分布には濃淡がある。したがって、これら両者の比較から、バーナー条件下で吹込まれた脱硫用フラックスは、固液共存状態であったと想定できる。

なお、CaO-CaF₂系脱硫用フラックスの状態図から溶融温度を推定すると、20 mass% CaF₂と40 mass% CaF₂とでは、それぞれ、2200°Cと1800°Cを超えた値である。従来の添

Table 2. Experimental conditions of 100t-RH at stand-by.

| | |
|------------------|---|
| pressure | 101300 Pa |
| LNG flow rate | 228 Nm ³ /hr |
| oxygen flow rate | 524 Nm ³ /hr |
| lance height | 6.0 m |
| flux flow rate | 50 kg/min |
| flux | 60mass%CaO-CaF ₂ , 80mass%CaO-CaF ₂ |

加方法においては、溶融温度が溶鋼温度に近い後者の脱硫用フラックスが使用されている。

本研究で行われた方法では、多機能ランスからLNG-酸素混合ガスを吹込むことによって、2000°Cを越すと想定される火炎が形成されるため、溶融温度が2000°C程度の20 mass% CaF₂の脱硫用フラックスでも固液共存状態で溶鋼に到達し、十分な脱硫が行われたと考えられる。

次に、脱硫用フラックス組成から考えられるSの溶解度の観点から、溶融の有無を推測した。Fig. 6, 7のEPMAの定量分析値によれば、20 mass% CaF₂の脱硫用フラックスでも、溶融添加の場合には、Sが26 mass%まで濃化している部分が存在する。

Hawkinsらの、CaO-CaF₂系で測定したCaSの溶解度の知見⁷⁾では、Sの飽和溶解度は、S分圧に依存し、1550°Cでは10~40mass%CaO-90~60mass%CaF₂の比率の場合に溶融スラグで、Sの飽和溶解度は高々9 mol%程度に留まること示されている。したがって、20 mass% CaF₂の脱硫用フラックスを単に添加した場合には、1550°Cでは固体のままであり、Sの溶解度は上記の9 mol%を大きく下回るはず

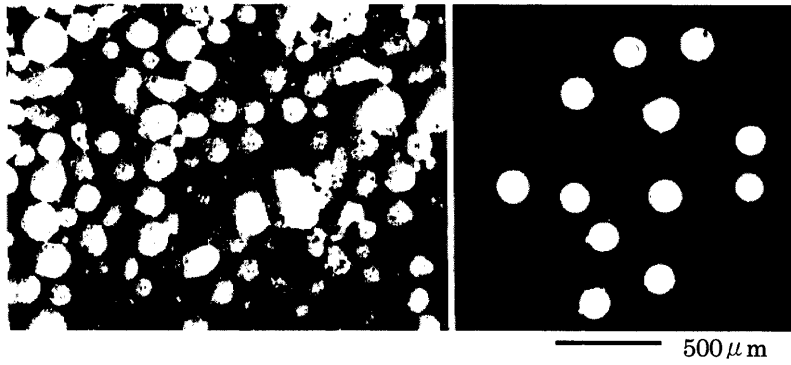


Fig. 8. External appearance of flux at off-line burning test.

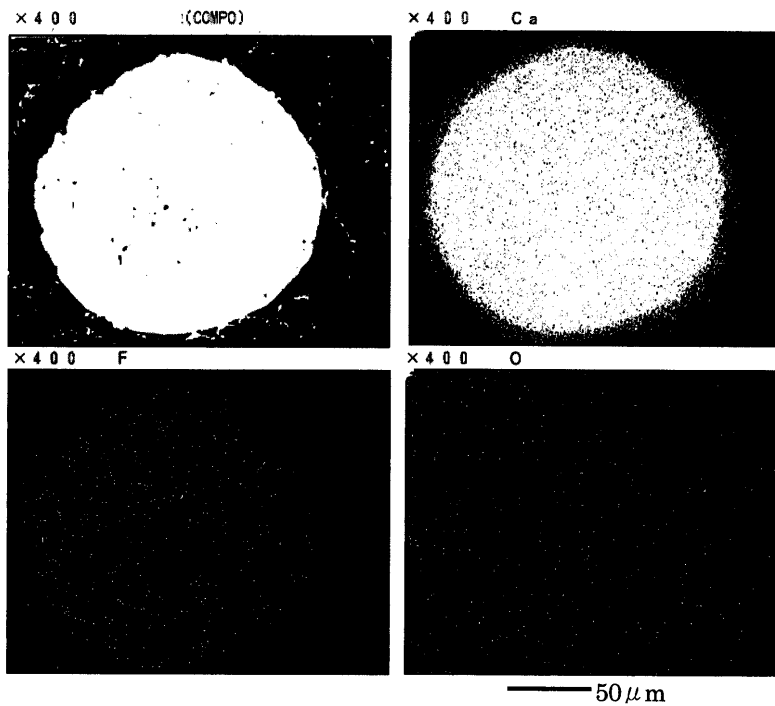


Fig. 9. EPMA mapping image of flux at off-line burning test.

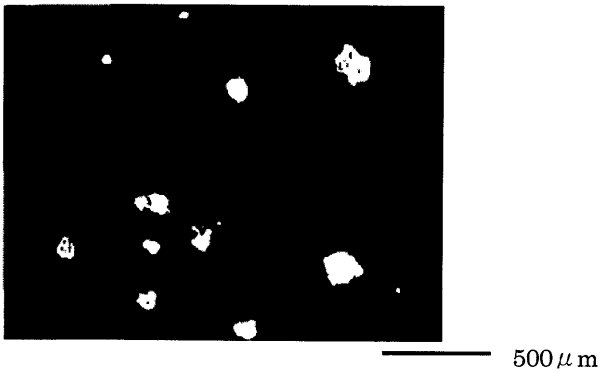


Fig. 10. External appearance of flux before off-line burning test.

ラックスがバーナーの高温場で少なくとも固液共存状態となっていたことの傍証と考えられる。

4. 結言

減圧下のバーナー火炎中に精錬用フラックスを吹込めばフラックス自体が加熱されて、精錬効果が向上することが期待された。そこで、RH多機能バーナー設備の1部を改造し、バーナー火炎中に精錬用フラックスを吹き出させる実験を行い、以下の知見を得た。

(1) 脱硫定数 K_s は取鍋内スラグの酸化度 $(T.Fe+MnO)$ と直線関係にあり、次式で与えられる。

$$K_s = 0.04 \times \{(T.Fe+MnO) - 2\} \quad (T.Fe+MnO) \geq 2$$

$$= 0 \quad 0 \leq (T.Fe+MnO) \leq 2$$

である。しかしながら、実測された脱硫用フラックス中のS濃度は、26mass%まで濃化していた。すなわち、脱硫用フラックス中におけるSの高濃度化の現象は、脱硫用フ

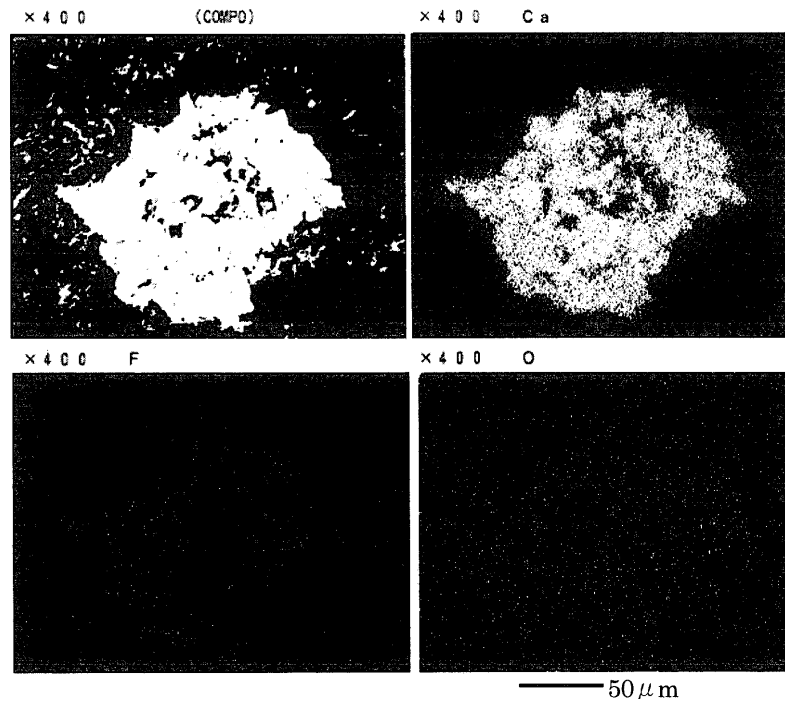


Fig. 11. EPMA mapping image of flux before off-line burning test.

(2) 脱硫用フラックスをアルゴンガスキャリアー条件で供給した場合とバーナー条件で供給した場合とを比較すると、後者の方が脱硫速度は大きい。

(3) バーナー条件で脱硫剤脱硫用フラックスを供給すると、溶鋼中に存在している脱硫剤中のS濃度は高くなる。

(4) バーナー条件で脱硫剤を供給し、そのまま回収して観察すると、外観は球状化し、断面内の元素分布は均一となった。

(5) バーナー条件下で脱硫剤を供給し脱硫反応させると脱硫剤中のS濃度が26 mass%まで濃化しており、溶解度の観点からも脱硫剤は固液共存状態であったものと推定される。

文 献

- 1) T.Kuwabara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 2157.
- 2) S.Furusaki, T.Inaba, H.Takamoto, M.Yoshii and S.Yagura: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S261.
- 3) K.Azuma, I.Kobayashi, N.Urabe, S.Onoyama and Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S1107.
- 4) Y.Okada, S.Fukagawa, K.Ieda, A.Ebihara, H.Ikemiyama and K.Shinme: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1238.
- 5) T.Hiraoka, K.Ohnuki, H.Fujii, K.Fukuda and Y.Hoshijima: *Steel Res.*, submitted.
- 6) T.Komai, Y.Mizukami, K.Iga, T.Kusu and S.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 238.
- 7) R.J.Hawkins, S.G.Meherali and M.W.Davies: *J. Iron Steel Inst.*, **209** (1971), 646.
- 8) E.Sakurai, Y.Furuno, J.Fukumi, A.Shioyama, T.Murai and H.Matsuno: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 272.