

CaO-Al₂O₃系フラックスによる溶銑脱硫効率に及ぼす フラックス組成の影響

務川 進*

Effect of Flux Composition on the Rate of Desulfurization of Hot Metal by CaO-Al₂O₃ Flux

Susumu MUKAWA

Synopsis : Study was made on the desulfurization of hot metal by CaO and Al₂O₃ powder mixture fluxes. The optimum Al₂O₃ content to gain maximum rate of desulfurization was observed. These phenomena could be qualitatively considered by equilibrium between solid slag and hot metal. Difference in the desulfurization rate among different Al₂O₃ content could not explained by a simple diffusion model in solid phase. There was a difference in pore distribution of CaO immersed into different hot metal composition. Thick reacted region was formed and large pore was found in it when aluminum content of hot metal was high and it suggest that desulfurization was promoted by increment of specific reaction surface area with hot metal. In contrast, when silicon content of hot metal was high, a silicon rich film was observed at the surface of CaO, and this was identified as gehlenite. Formation of gehlenite film may reduce the rate of desulfurization and this was consistent with previous study.

Key words : hot metal treatment; desulfurization; lime; alumina.

1. 緒言

溶銑予備処理技術において、溶銑の脱りん処理に関してはスラグ-溶鉄間の脱りん平衡¹⁾、あるいは反応速度²⁻⁵⁾に関する検討が広く行われている。これに対し、石灰系フラックスによる溶銑の脱硫反応に関し、萬谷⁶⁾らはCaO-Al₂O₃-Fe_xO_y系フラックスによる溶銑の脱りん、および脱硫速度をCaO-CaF₂-Fe₂O₃系等通常操業で用いられるスラグとの比較を行っている。彼らの条件ではFe_xO_yの存在により1350°Cの溶銑処理温度でスラグはほぼすべて液相の条件である。一方、実操業で安価であるため、CaOとAl₂O₃の混合フラックスが多量に使用される。CaO-Al₂O₃二元系状態図¹¹⁾によると1350°Cにおいて液相は存在せず、固体状態でのフラックスと溶銑間の脱硫反応が問題となるが、その反応機構、あるいは効率化に関する研究^{7,8)}は比較的少ないように思われる。そこで、本報では固体CaO-Al₂O₃系スラグと溶銑間の脱硫反応速度について検討した。

した後、硫黄を0.05 mass%を目標に添加し、1~2 min 間保持した。次に、Table 1に示す脱硫剤を上方から添加して脱硫処理を開始した。処理時間は40 minとし、その間、10 minごとに石英管にて溶銑試料を採取し、分析に供した。脱硫処理後、溶銑、およびスラグをるつぽごと炉外に取り出し、アルゴンガス雰囲気中で冷却し、スラグを回収して化学組成を分析した。溶解から実験終了に至るまで、炉内にはアルゴンガスを供給し続けた。

実験に用いた脱硫剤は100メッシュ以下のCaO、Al₂O₃、及びCaF₂の粉末試薬を目標の組成に混合したものである。ここでは4種類の実験を行った。Table 1に示したNo. 1および2はCaOとAl₂O₃を混合した脱硫剤による実験である。No. 2の実験はCaO、Al₂O₃、および金属アルミニウム粉末を混合した脱硫剤を用いた実験である。No. 3は溶銑にアルミニウムを添加した後にCaO、Al₂O₃を混合した脱硫剤を添加した実験である。更に、No. 4はCaO、Al₂O₃、および

Table 1 Experimental condition.

No	aimed [%Al]	Flux composition (mass%)			
		CaO	Al ₂ O ₃	Al	CaF ₂
1	0	100~40	0~60	0	0
2	0	69.8~45.9	26.6~47.6	3.6~6.5	0
3	0.05	100~40	0~60	0	0
4	0	57.6~47.8	27.2~19.6	0	15.2~32.6

2. 実験方法

2.1 生石灰-アルミナ系溶銑脱硫実験

電解鉄0.5kgを抵抗加熱炉内で内径0.04mの黒鉛るつぽ内に溶解し、炭素飽和溶鉄を得た。1350°C一定温度に達

平成15年9月30日受付 平成15年12月15日受理 (Received on Sep. 30, 2003; Accepted on Dec. 15, 2003)

* 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R&D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaimachi Tokai 476-8686)

CaF₂を混合した脱硫剤による実験である。CaO-Al₂O₃-CaF₂三元状態図¹³⁾によると、CaF₂を33%と最も多く混合した条件では1350°Cの本実験温度では全て液相となる組成である。

全ての実験において、CaOの添加量を溶銑0.5kgに対して0.018kg一定とした。したがって、Al₂O₃、またはCaF₂を混合した実験では脱硫剤の総量が0.018kgより多い条件になっている。

2.2 生石灰浸漬実験

生石灰と溶銑の界面に生成する反応層を観察する目的で、生石灰の浸漬実験を行った。電解鉄0.3kgを2・1と同様、黒鉛のつぼ内で溶解し、1350°Cに保持し、炭素飽和溶銑を得た。球形に切削成形した生石灰を溶銑中に浸漬し、溶銑と反応させた。なお、原料の生石灰はあらかじめ1000°Cで石灰石を焼成して作製したものである。溶銑の初期硫黄濃度は0.2mass%としたが、珪素、アルミニウム濃度が異なる実験を行った。1h溶銑と反応させた後、取り出し、アルゴン雰囲気室温まで冷却した。冷却後の生石灰球はほぼ中心の断面までエメリー研磨し溶銑との接触面付近の組織を観察するとともに、電子線マイクロアナライザーにて反応層の分析を行った。

3. 実験結果

3.1 脱硫実験結果

CaOとAl₂O₃の混合脱硫剤による実験における硫黄濃度の経時変化の例をFig. 1に示す。CaOのみの場合には脱硫反応はほとんど生じなかった。これに対し、Al₂O₃混合比が38, 48 mass%の場合には脱硫反応速度の増加が見られた。更に、Al₂O₃混合比を58 mass%まで増すとかえって脱硫速度は低下した。Fig. 2にはCaO, Al₂O₃およびCaF₂の混合脱硫剤を用いた実験における硫黄濃度の経時変化を示す。CaF₂を33 mass%まで増したときにはFig. 1に示したCaOとAl₂O₃系でもっとも脱硫速度の大きいAl₂O₃ 38 mass%の場合より更に大きな脱硫速度が得られた。Fig. 3には40 min後のAl₂O₃濃度と溶銑の硫黄、およびアルミニウム濃度の関係を示す。硫黄濃度はスラグ中Al₂O₃濃度が38 mass%付近で最低値を示す。また、スラグのAl₂O₃濃度の増加とともに溶銑中のアルミニウム濃度が増加する傾向が見られ、溶銑、あるいはスラグにアルミニウムを添加していない実験(●印)でも最大0.033 mass%に達した。

3.2 生石灰浸漬実験結果

Fig. 4に生石灰の表面付近の走査電子顕微鏡像を示す。表面付近には、未反応の生石灰内部と異なる組織をもった反応層が観察される。Fig. 5に反応層の特性X線像を示す。Fig. 5(a)に示すアルミニウムのみを含む溶銑の場合、表層から20 μmの深さまではCaO-Al₂O₃と硫黄の混合層、20 μmから30 μmの深さまではCaOとCaSの混合層が存

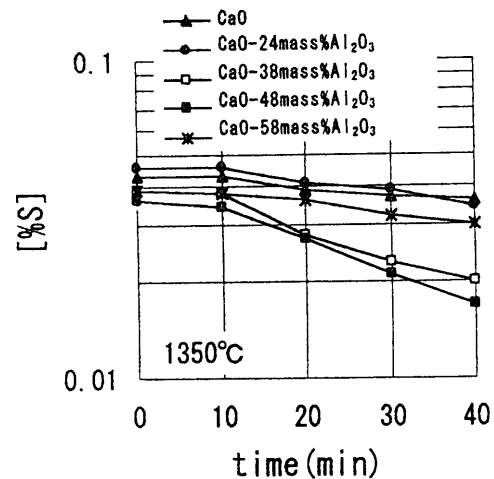


Fig. 1. Change of sulfur content with time.

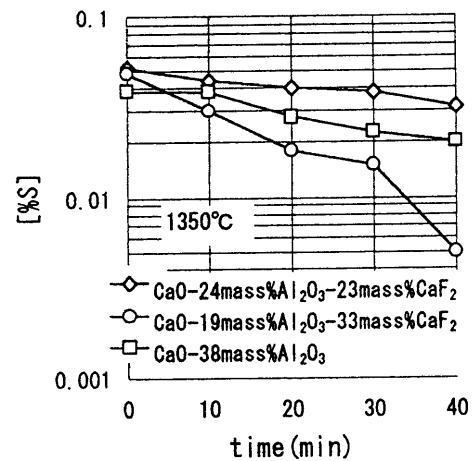


Fig. 2. Change of sulfur content with time.

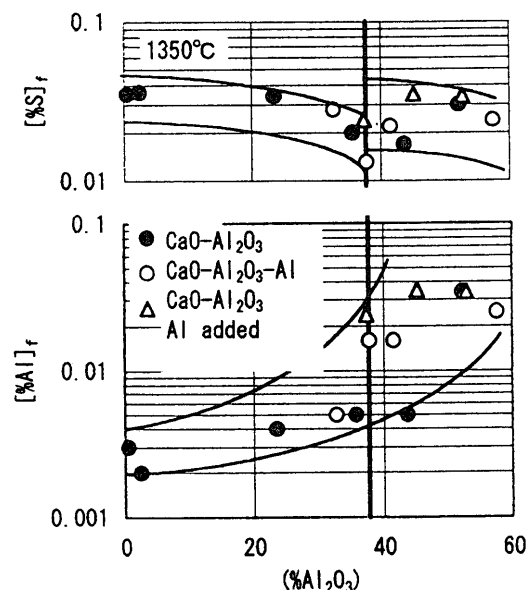
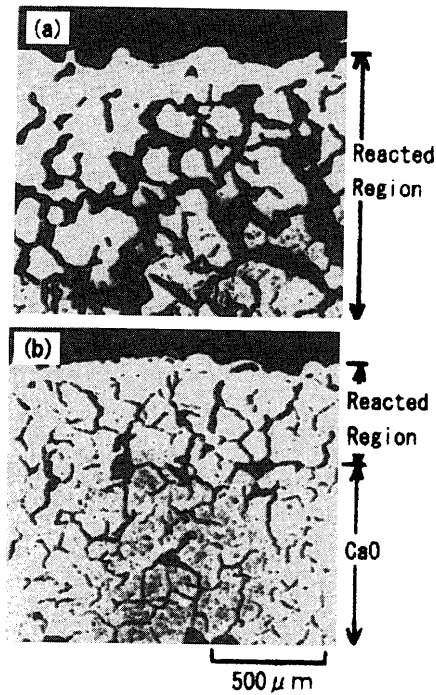


Fig. 3. Relationship between (%Al₂O₃) and [%S], [%Al] after 40 min desulfurization treatment.



(a) [%Al]=0.07mass%
 (b) [%Al]=0.07mass%, [%Si]=0.60mass%

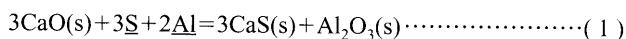
Fig. 4. SEM image of cross section of CaO after immersion.

在している。一方、アルミニウムおよび珪素両者を含む溶銑の場合を Fig. 5(b) に示す。生石灰最表面には珪素濃度が高い膜状の部位が観察され、その内側に反応層が観察されるが (a) に比較してアルミニウム濃度は低く、硫黄、珪素も検出されない。Fig. 5(b) の視野内の数箇所を定量分析した結果を CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元状態図¹³⁾ 上にプロットして Fig. 6 に示す。最表面付近の高珪素濃度の部位 (A) はほぼ gehlenite (2CaO·SiO₂·Al₂O₃) の化学量論組成に一致する。

4. 考察

4.1 固体 CaO-Al₂O₃ スラグ-溶銑間の平衡

CaO-Al₂O₃ 二元系状態図¹¹⁾ によると 1350°C では本二元系は液相となる領域はなく、その組成に応じて CaO, 3CaO·Al₂O₃, 12CaO·7Al₂O₃, CaO·Al₂O₃ など (以下 C₃A, C₁₂A₇, CA などと略す) の CaO と Al₂O₃ の複合酸化物のいずれか二相の共存領域となる。この時、これらの相境界の間で CaO, Al₂O₃ の活量は一定値をとることになる。したがって、本実験条件での脱硫平衡は (1) 式の固体反応によって決定されると考えられる。

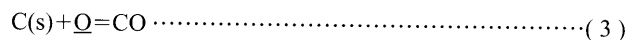


$$[\%S]_{\text{eq}} = (a_{\text{CaS}}^3 a_{\text{Al}_2\text{O}_3} / a_{\text{CaO}}^3 f_{\text{S}}^3 a_{\text{Al}})^{1/3} \dots\dots\dots (2)$$

藤沢ら¹⁰⁾ は CaO-Al₂O₃ 溶融スラグへの CaS の溶解度の

測定を行い、その値は高々 4 at% (CaO と Al₂O₃ モル比 1:1 の時約 4.3 mass%) とわずかであり、かつ CaO/Al₂O₃ 比にあまり依存しないことを示したが、この結果は 1600°C における溶融 CaO-Al₂O₃ スラグ中への CaS 溶解度であり、1350°C の低温での CaS 溶解度は更にわずかであると考えられる。そこで 1350°C の本実験では脱硫反応がわずかに進行した時点で CaS が飽和するため a_{CaS} は 1 と考えることができる。

$a_{\text{CaO}}, a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の活量を山田らの酸化物系の熱力学モデル¹²⁾ から求め平衡後の硫黄、アルミニウム濃度を計算した結果を Fig. 7 に示す。ただし、本実験は黒鉛のつぼを用いているので次式の炭素の活量は 1 であり、 P_{CO} は 1×10^5 Pa とした。



CaO 単相から C₃A の化学等量の点までは平衡硫黄、アルミニウム濃度は一定値である。更に Al₂O₃ 濃度を増加させると C₃A と CA の共存領域となり、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の増加および a_{CaO} の低下にともなってスラグと平衡する溶銑の平衡アルミニウム濃度、硫黄濃度が階段状に上昇することになる。しかし、Fig. 3 におけるもっとも低い硫黄濃度でも 0.012 mass% であり、40 min の実験時間では平衡に到達していないものと考えられる。また CaO-C₃A 共存領域でも Fig. 3 の結果では Al₂O₃ 混合比とともに硫黄、アルミニウム濃度は変化している。そこで、反応速度的な検討を次節で行う。

4.2 固体 CaO-Al₂O₃ スラグ-溶銑間の反応速度

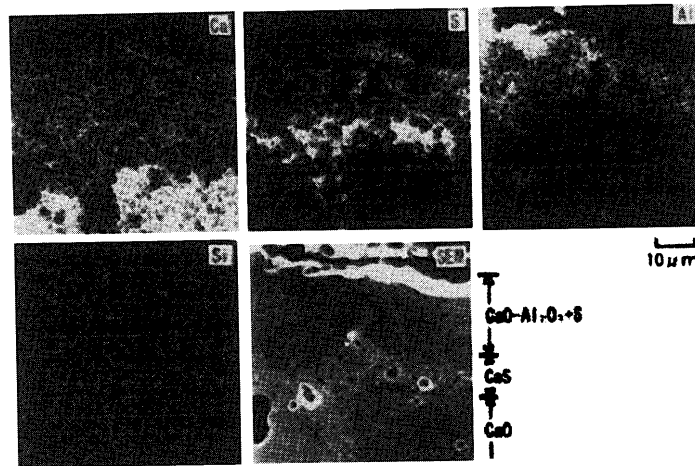
スラグ側の物質移動機構として固相内拡散が考えられる。川合ら¹⁵⁾ は緻密な石灰るつぼによる溶銑の脱硫反応を反応層の成長を伴う拡散現象として解析している。この場合、溶銑からスラグへの硫黄の移動速度 n_s (mol/s) は (4) 式で表される。

$$n_s = AC_{\text{SO}}D_s/\delta \dots\dots\dots (4)$$

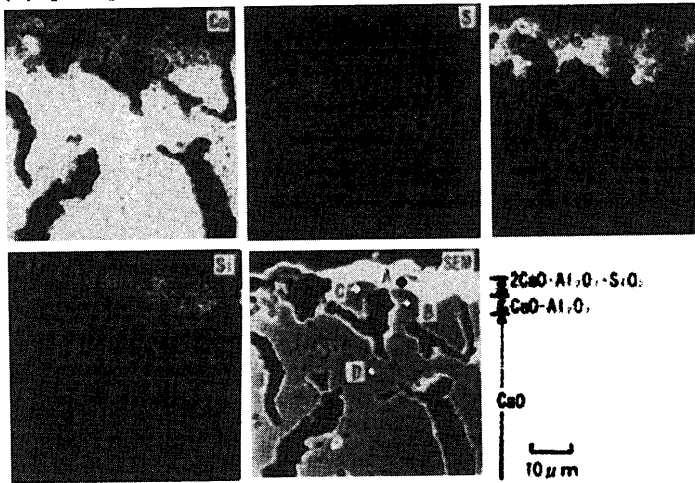
ここで、 A は反応界面積 (m²)、 C_{SO} は反応層内の硫黄濃度 (mol/cm³)、 D_s は拡散係数 (m²/s)、 δ は反応層の厚み (m) である。 C_{SO} 、およびスラグ側のモル密度が一定と見なせる場合には溶銑の硫黄濃度低下量 $\Delta[\%S]$ と時間 t の間には (5) 式が成り立つことになる。 k は拡散係数、反応の比表面積などで決まる定数である。

$$\Delta[\%S] = kt^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

硫黄単独の拡散のみを考えれば、反応は時間 t の 1/2 乗則に従って進行することになるが Fig. 8 から明らかなように本実験結果は (5) 式の関係には従わない。CaO-Al₂O₃ 系脱硫剤での実験、即ち金属アルミニウムを溶銑、または脱硫剤に添加していない場合にも溶銑中のアルミニウム濃度の上昇が見られた。したがって、この時にはスラグ-溶銑



(a) [%Al]=0.07mass%



(b) [%Al]=0.07mass%, [%Si]=0.60mass%

Fig. 5. Characteristic X-ray images of cross section of CaO after immersion.

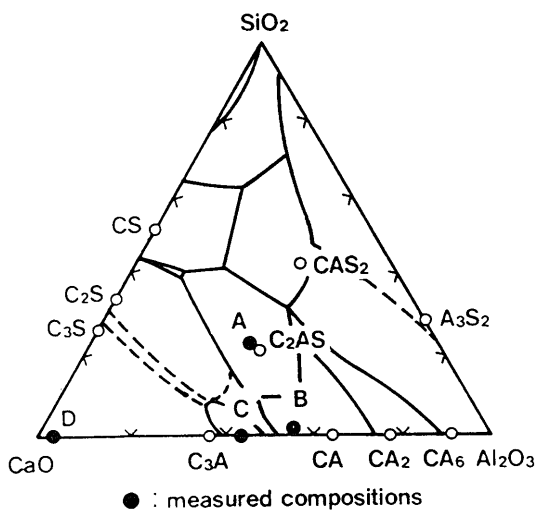


Fig. 6. Results of quantitative analysis. Solid circles indicate measured compositions.

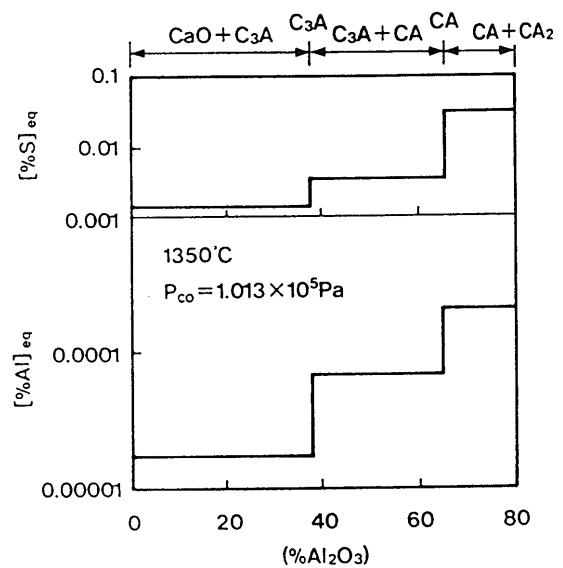


Fig. 7. Calculated relationship between (%Al₂O₃) and [%S], [%Al].

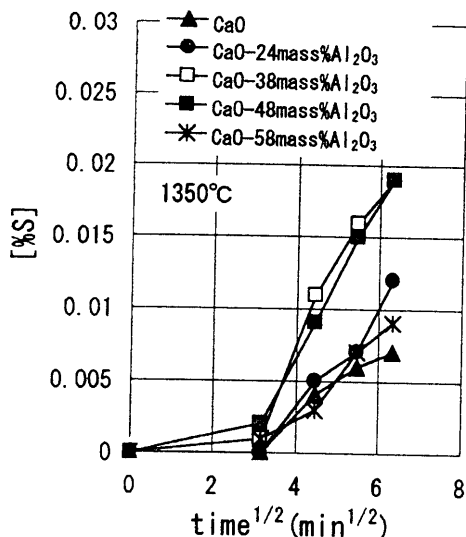


Fig. 8. Change in sulfur content with $t^{1/2}$.

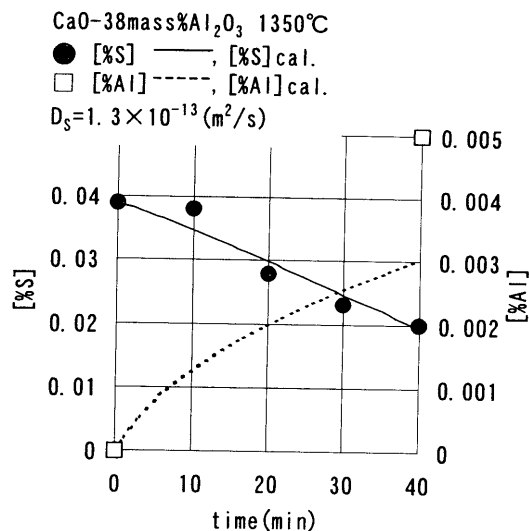


Fig. 10. Change in sulfur and aluminum content with time. Flux composition is CaO-38mass%Al₂O₃.

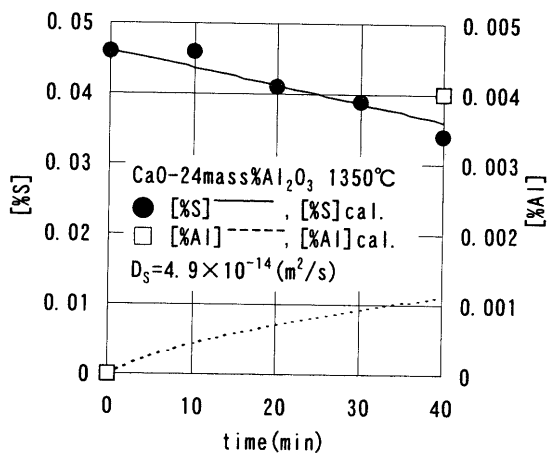


Fig. 9. Change in sulfur and aluminum content with time. Flux composition is CaO-24mass%Al₂O₃.

界面ではアルミナの還元反応が同時に進行していると考えられる。そこで、スラグ側の CaS, Al₂O₃ の両者が固相拡散によって移動すると考えてモデル解析を試みた。ただし、溶銑側の硫黄、酸素、アルミニウムの物質移動係数は 4・3 で得られた 0.0047 cm/s の値を用いた。拡散機構は不明であるので、ここでは拡散種として CaS, Al₂O₃, CaO を考え、拡散係数を共通とした。Al₂O₃ 混合比が 24 mass%, および 38 mass% の実験結果をモデル計算で再現した結果を Fig. 9 及び 10 に示す。しかし、これらの計算では各々の実験結果を再現するためのスラグ中の拡散係数 D_s の値は 38 mass% Al₂O₃ の方が D_s が 2.7 倍も大きい。またアルミニウムの挙動は良く再現し得ていない。したがって単純な固相拡散のみでは実験結果を説明し得ない。一方、Fig. 4(a) に示したようにアルミニウムを含む溶銑と生石灰の反応で生成した生石灰側の反応層には多くの気孔を含んでいる。この気孔生成の理由として、例えば CaO と Al₂O₃ の反応過程での結晶粒の崩壊が考えられる。MgO と Al₂O₃ を接触させ、固相反応にてその界面にスピネルを生成させる時、

Al₂O₃-スピネル界面は密着した界面を保つが、MgO-スピネル界面は密着した界面を生成せず容易に剥離を生じるとの報告がある¹⁶⁾。同様の現象は ZnO-Al₂O₃ 系でも報告されている¹⁷⁾ が、これは MgO あるいは ZnO とスピネルの結晶の整合性が低いことによると説明されている¹⁶⁾。CaO-Al₂O₃ 混合脱硫剤による脱硫実験の際には反応の過程で CaO と Al₂O₃ のスピネル化合物である CaAl₂O₄ を生成すると思われる。固相反応の進行に伴って CaO 粒子の崩壊による気孔率、あるいは気孔分布、更には粒径の変化が脱硫速度に影響を与えた可能性がある。固体生石灰による溶銑の脱硫反応において生石灰の気孔分布が脱硫反応速度に影響を与えることが河原ら¹⁸⁾、上田ら¹⁹⁾ によって報告されている。これは溶銑の浸透などにより反応界面積の増加に寄与しているものと考えられることができる。Fig. 9, 10 において実験結果を再現するのに大きく異なる拡散係数とする必要があったが、これは反応界面積が異なっている影響を含んでいると考えるのが妥当と思われる。これらのことから、到達硫黄濃度に最適な Al₂O₃ 混合比が見られたことは Al₂O₃ 添加による反応界面積の増加と平衡硫黄濃度低下による反応の駆動力増加の両者によるものと考えられる。

4.3 珪素の影響について

川合ら¹⁵⁾ は CaO りつばによる溶銑の脱硫速度に関し、溶銑側に珪素が 0.2 mass% 以上存在する場合にはりつば表面に 2CaO・SiO₂ の生成が認められ、珪素を含まない場合に比べて脱硫速度の著しい低下が見られることを示した。一方、庄司ら²⁰⁾、満尾ら²¹⁾ は生石灰による溶銑の脱硫速度に及ぼす溶銑側のアルミニウム濃度の影響について研究を行い、その中でトーピードカーにおける生石灰吹き込みによる脱硫処理において、0.005 mass% までは溶銑側のアルミニウム濃度高めることによって脱硫効率が增加するものの、それ以上では増加しないと報告している。しかし、

固体生石灰と溶銑間反応を考慮した(2)式によると平衡硫黄濃度はほぼ $[\%Al]^{2/3}$ に反比例して減少することになり、この結果と矛盾する。彼らの結果は高炉溶銑を対象としたものであり、珪素を0.4mass%程度あるいはそれ以上含んだ条件であったと思われる。珪素とアルミニウムを同時に含む尾野らの条件ではAl₂O₃のみならずSiO₂の生成も考慮する必要があるものと思われる。この場合、高融点化合物である gehlenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂)の生成も考慮する必要があると思われる。gehleniteが生石灰表面を覆うならば、川合らが固体石灰による脱硫反応における界面の抵抗と認めた2CaO·SiO₂と同様、硫黄、または酸素、あるいはAl₂O₃の移動を抑制する可能性が考えられ、アルミニウムを0.005mass%以上添加しても脱硫反応が大きくならなかった理由の一つとして考えられる。

5. 結言

CaO-Al₂O₃系脱硫剤による溶銑の脱硫速度について検討を行い、以下の結果を得た。

(1) CaO-Al₂O₃混合脱硫剤で溶銑の脱硫処理を行った時、Al₂O₃混合比が3CaO·Al₂O₃の化学等量に等しい時、最大の脱硫速度が得られた。

(2) (1)の最適混合比が見られた理由は固体CaO-Al₂O₃スラグと溶銑間の脱硫反応平衡、およびAl₂O₃混合による反応速度の増加の影響と考えられる。Al₂O₃混合により脱硫反応速度が増加する機構については生石灰の気孔分布などの物理的性状変化による可能性が考えられる。

(3) 溶銑側にアルミニウムのみならず珪素が存在するとき、固体生石灰と溶銑間の反応界面に gehleniteの層が観察され、生石灰内部の硫黄、アルミニウム濃度は溶銑にアルミニウムを含み、珪素を含まない場合に比べて小さ

かった。珪素を含む溶銑とCaO-Al₂O₃系脱硫剤の反応では生石灰表面に界面抵抗となる gehleniteを生成して脱硫反応速度を低下させる可能性が考えられる。

文 献

- 1) S.Ban-ya and M.Hino: Chemical Properties of Molten Slags, ISIJ, Tokyo, (1991), 270.
- 2) S.Ohoguchi, D.G.C.Robertson, B.Deo, P.Grieverson and J.H.E.Jeffes: *Ironmaking Steelmaking*, **11** (1984), 202.
- 3) W.Pan, M.Ohya, M.Hirasawa, M.Sano and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1488.
- 4) S.Mukawa and Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 207.
- 5) K.Shiwaku, S.Kawasaki, A.Kamimori, M.Aoki and K.Hajika: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1567.
- 6) S.Ban-ya, M.Hino, R.Nagabayashi and O.Terayama: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 66.
- 7) K.Kimura, I.Kikuchi, S.Odaira, Y.Komatsu, J.Fukumi and G.Toyota: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 105.
- 8) M.Mikuni, K.Takahashi, Y.Ueshima, A.Aoyagi, H.Okuda and R.Nagai: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 929.
- 9) R.H.Natziger: *High Temp. Sci.*, **5** (1973), 414.
- 10) T.Fujisawa, S.Inoue, S.Takagi, Y.Wanibe and H.Sakao: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 839.
- 11) A.Muan and E.F.Osborn: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, Addison-Wiley, Boston, (1965), 43.
- 12) W.Yamada and T.Matsumiya: Proc. 4th Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes, ISIJ, Tokyo, (1992), 85.
- 13) R.S.Roth, T.Negas and L.P.Cook: Phase Diagrams for Ceramists vol. VII, American Ceramic Society, Westerville, OH, (1983), 211.
- 14) G.J.W.Kor and F.D.Richardson: *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 319.
- 15) Y.Kawai, K.Mori and Y.San-nomiya: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 29.
- 16) 山口悟郎: 固体の関与する無機反応, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, (1975), 111.
- 17) K.Nagata, K.Sato and K.S.Goto: *Metall. Trans. B*, **11B** (1980), 455.
- 18) M.Kawahara, T.Mitsuo, Y.Sassa and K.Katoh: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 462.
- 19) M.Ueda, Y.Fujita, K.Nakai, T.Toshimori and Z.Morita: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 58.
- 20) T.Shoji, T.Mitsuo, Y.Hatta, H.Ono, H.Mori and T.Kai: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 609.
- 21) T.Mitsuo, T.Shoji, Y.Hatta, H.Ono and H.Mori: *Materia Jpn.*, **22** (1983), 431.