

討5 溶銑予備精錬技術における基本的問題の考察

東北大学送銑製鋼研究所 ○工博 大谷正康 徳田昌則 井上博文

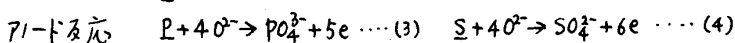
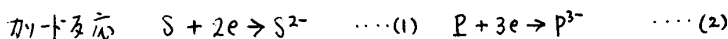
1. はじめに

P(S)とCを同時に除去できるというLD転炉製鋼法は、固分式反応装置の長所を發揮し、高い技術水準を達成したが、歩留りや高い生産性の一層の向上、高級鋼の溶製などの技術的要求の高度化はその限界を呈せしめるに至り、各種の予備処理や取鋼精錬技術の誕生を促した。純酸素底吹法の発展を契機として目覚ましい展開を見せている複合吹錬技術の導入は、この転炉法の限界の大きな修正を約束しているが、その課題は、究極的には反応生成物を連続的に系外へ流出させ得るという事情のゆえに大きな威力を發揮しうる脱炭機能に於いて固分式反応装置としての基本的制約と脱炭機能をどう調和せしめるかに答えることであるといえよう。したがってこれらの二つの機能を分離させて別々の空間で反応を行なわせるという方向は、質的に異なるプロセスへの道を進むことになる。その意味でスラグ-メタル反応を主体とする予備精錬技術は部分的には現行の転炉法の補完技術として寄与し、本質的には転炉を脱炭専用炉としてその中に組み込む一連の製鋼プロセスの主要な環を形成するものとして位置づけることができる。そのようなプロセスでは単一の精錬機能が追求される結果、プロセスを設計する上で、従来以上に基礎的データの活用が重視されることになる。ここでは、スラグ-メタル反応を用いてPとSを除去するプロセスに用いる精錬材の評価に関連して基礎的問題の総括を試みる。

2. スラグ-メタル反応における分配比を支配する要因

スラグはイオン性融体であるので、PとSについて例示すれば、外国、才2図のように目的の成分をイオン化する必要がある。イオン反応には相対的に還元側で進行するカルト反応と酸化側で進行するアード反応がある。

脱炭と脱炭素について示せば、つぎのようになる。

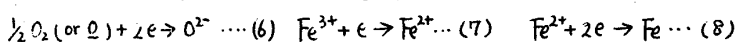


スラグ中のSは通常の溶銑製鋼作業の条件では S^{2-} として存在することが知られている。¹⁾ Pに関しては(3)の反応が主体となるので、これについて分配比を支配する要因を考察する。

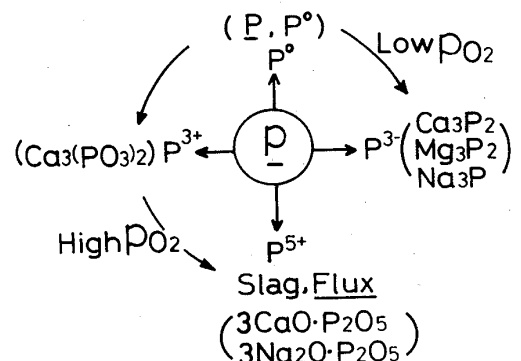
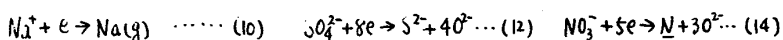
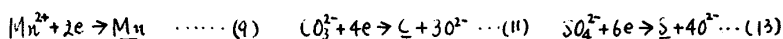
反応(3)にもとづく分配比 L_p は次式で与えられる。

$$L_p = (\% \text{PO}_4^{3-}) / (\% \text{P}) = K_3 a_{\text{O}^{2-}} f_p f_{\text{PO}_4^{3-}} a_e^{-5} \quad \dots (5)$$

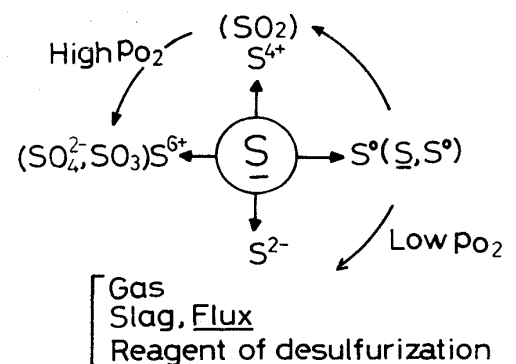
ここに K_3 は反応(3)の平衡定数、 $a_{\text{O}^{2-}}$ 、 a_e はそれぞれ酸素イオンおよび電子の化学ポテンシャル、 $f_{\text{PO}_4^{3-}}$ はスラグ中の燐酸イオンの活量係数である。(5)式より L_p を増大するためには K_3 、 $a_{\text{O}^{2-}}$ (塩基度に対応)および f_p を大きくまたは $f_{\text{PO}_4^{3-}}$ や a_e を小さくする必要がある。 a_e を小さくするにはスラグ-メタル界面の電位(混成電位)を高く(酸化性にする)ればよい。²⁾ さらにはスラグ-メタル界面において電位を高く電子を受け入れやすくするため、つぎのようなカルト反応と迅速に進行させる。



あるいは反応(2)やつぎのカルト反応は有望である。



才1図 脱炭の原理

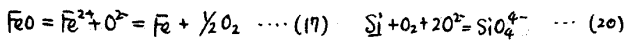
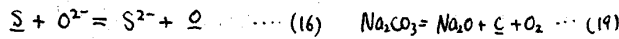
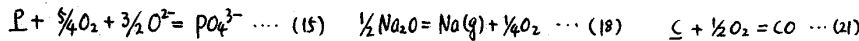


才2図 脱炭素の原理

また、つぎのアルド反応は(3)と競合しうることにより脱炭素反応の進行を阻害する。



スラグとメタルの界面ではこれらのアルド反応とカーボ反応が種々の組合せで進行しているが、混成電位を高く維持できる反応とその条件の確保が(3)の速度と(5)の分面比の増大のための基本的な要件となる。そこで混成電位の概念を具体的に表現する便法として(6)式を用いスラグ-メタル界面の酸素分圧を導入する。すなわち(6)式を用い上式のeの項を消去すれば脱炭素脱炭素などの反応式は以下の如くに表現される。



(18)式以下の反応では(17)式にならしてイオンの表示を省略している。

(15)式にもとづいて分面比を求めると(22)式となる。

$$L_p = (\%PO_4^{3-})/[P] = K_{15} \cdot a_{O^{2-}}^{3/2} \cdot f_P \cdot f_{PO_4^{3-}}^{-1} \cdot P_2^{1/4} \dots (22)$$

$$C_p = K_{15} a_{O^{2-}}^{3/2} \cdot f_{PO_4^{3-}} = (\%PO_4^{3-}) \cdot a_P^{-1} \cdot P_2^{1/4} \dots (23)$$

ここでスラグの C_p と(23)式で定義³⁾する。 C_p はスラグに固有な $a_{O^{2-}}$ と $f_{PO_4^{3-}}$ を含むので $f_{PO_4^{3-}}$ が一定とみなせる範囲では物性値とみなせる量で(23)式の右辺の形で実測される。 C_p を用いれば(22)式はつぎの如くあらわされる。

$$\log L_p = \log C_p \dots \text{温度とスラグ組成に依存する項} \\ + \log f_P \dots \text{温度とメタル組成に依存する項} \\ + \frac{1}{4} \log (P_2) \dots \text{スラグ-メタル反応系の特性に依存する項} \dots (24)$$

(P_2)はスラグ-メタル界面で併発して進行する他の、たとえば(16)~(21)などの反応に依存するもので外部より制御されるパラメータである点が注目される。

3. キャパシティ

スラグの脱炭素能力を表わす物性値としての phosphate capacity C_{PG} と(15)式と次式を用いて(27)式で定義する。

$$\frac{1}{2}P_2 = P(\%) \quad K_P = a_P \cdot P_2^{1/2} \dots (25) \quad C_{PG} = K_{26} \cdot a_{O^{2-}}^{3/2} \cdot f_{PO_4^{3-}}^{-1} = C_p \cdot K_P \dots (27)$$

$$\frac{1}{2}P_2 + \frac{1}{4}O_2 + \frac{3}{2}O^{2-} = PO_4^{3-} \dots (26) \quad 2P + 5O = P_2O_5(l) \dots (28)$$

川合ら⁴⁾の脱炭素実験の結果にもとづいて(23)および(27)式により C_{PG} を算出すると第3図の下部の直線群で示した値が得られ製鋼スラグ組成で C_{PG} は 10^{16} ~ 10^{17} のオーダーであると推定される。⁵⁾ 最近高田ら⁶⁾はCaO-MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃スラグと溶鋼のPの分面比を種々の組成に対する(28)式の反応に基づいてTurekdoganらの用いた方法⁷⁾を採用して、場合の異なる P_2O_5 の活量係数を温度とスラグ組成の関数としてつぎのように与えている。この式とTurekdoganらの数

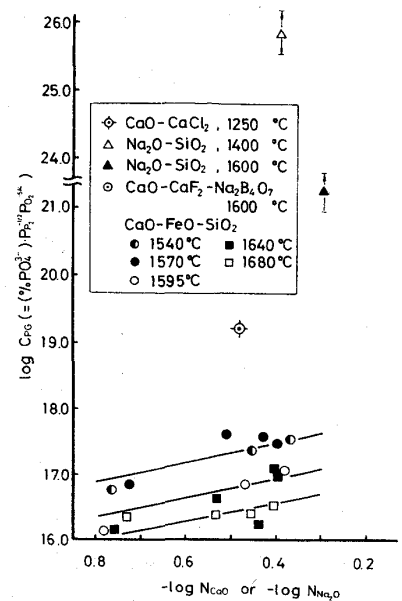
$$\log \gamma_{P_2O_5} = -26,300/T + 11.2 - 1.01(23 N_{CaO} + 17 N_{MgO} + 8 N_{FeO}) \dots (29)$$

値に高田らのデータと対比などから若干の修正を施すと(27)に対応する C_{PG} がつぎの如く求められる。

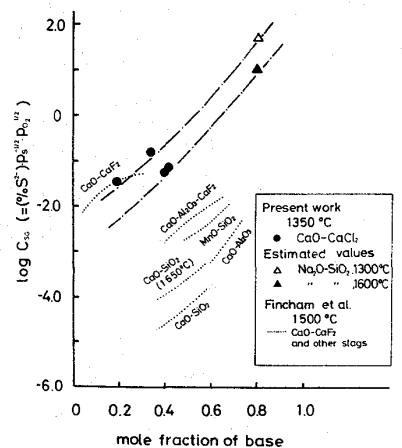
$$\log C_{PG} = +53,300/T - 17.4 + 11.6 N_{CaO} + 8.6 N_{MgO} + 4.0 N_{FeO} \dots (30)$$

ここで N_i はi成分のモル分率である。(30)式においても製鋼スラグの $\log C_{PG}$ は1650℃で16~17となることが推定される。

一方、溶銑の条件では脱炭素反応は本来非平衡の状態にあるためこのような数値の推定は困難であるが、国中にはCaO-CaCl₂系フラックスにおける測定値として19が示されている。このほかに酸素分圧の規定については問題があるが、1350℃で25~26の数値も得られている。(30)式より1400℃の仮想的状態での値は20~21となるので塩素イオンの寄与などを考慮すればCaO-CaCl₂系フラックスの1400℃における $\log C_{PG}$ は21~23程度になる。

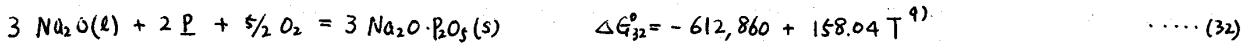
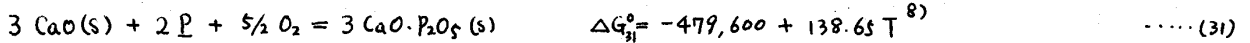


第3図 種々の精錬材の脱炭素能力の比較



第4図 種々の精錬材の脱炭素能力の比較

ソーダ系の場合、酸素分圧の評価自身にも問題がある。つきのような推定方法を試みる。CaO系とNa₂O系の焼成反応が(31), (32)式で与えられるとすれば、各々の焼成反応生成物の標準自由エネルギー変化が求められる。



CaO系とNa₂O系スラグの焼成能力は、phosphate capacityの定義式である(27)式においてK₂₆とQ₂₆は共通でf_{PO₄³⁻}の差のみで決定されるとみなせば、スラグのイオン論的取扱によりつきのような割系の成立することが期待される。

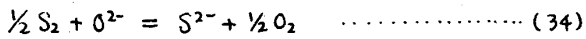
$$\log \text{CpG}(\text{CaO系}) / \text{CpG}(\text{Na}_2\text{O系}) = -\frac{1}{2} \log f_{\text{PO}_4^{3-}}(\text{CaO系}) / f_{\text{PO}_4^{3-}}(\text{Na}_2\text{O系}) = \{ \Delta G^\circ(3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) - \Delta G^\circ(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \} / 4.575 T \quad \dots\dots (33)$$

このおりに求めたギバントの比はつきようになる。

$$\log \text{CpG}(\text{CaO系}) / \text{CpG}(\text{Na}_2\text{O系}) = -7.1(1300^\circ\text{C}), -6.6(1400^\circ\text{C}), -6.1(1500^\circ\text{C}), -5.4(1650^\circ\text{C})$$

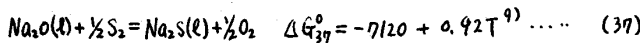
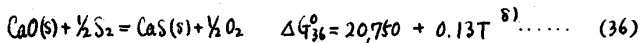
すなわち、Na₂O系のlog CpGは同一塩基度でCaO系のそれよりもかなり大きく1400°Cで26~27、1650°Cで21~22程度になると推定される。第3図に示した竹之内ら¹⁰⁾のデータ計算したCaO-CaF₂-Na₂B₄O₇系のlog CpGが1600°Cでもかなり大きな値を示すのは、Na₂O成分の寄与がかなりあるためと思われる。

Sに関してはFinchamら¹⁾によりSulfide capacityがつきのように定義され、実測されている。



$$\text{CSG} = K_{34} \cdot a_{\text{O}^{2-}} \cdot f_{\text{S}^{2-}} = (\% \text{S}^{2-}) \cdot P_{\text{S}_2}^{-1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad \dots\dots (35)$$

CSGのCaO系スラグにおける実測値を第4図^{5,11)}に示した。酸性化物系スラグに対してハロゲン化物の入った系ではさらに高いCSGが得られている。またソーダ系スラグのCSGについてもCpGの場合と同様に考えてつき反応の標準自由エネルギー変化を利用して推定した。



$$\log \text{CSG}(\text{CaO}) / \text{CSG}(\text{Na}_2\text{O}) = (\Delta G_{37}^\circ - \Delta G_{36}^\circ) / 4.575 T \quad \dots\dots (38)$$

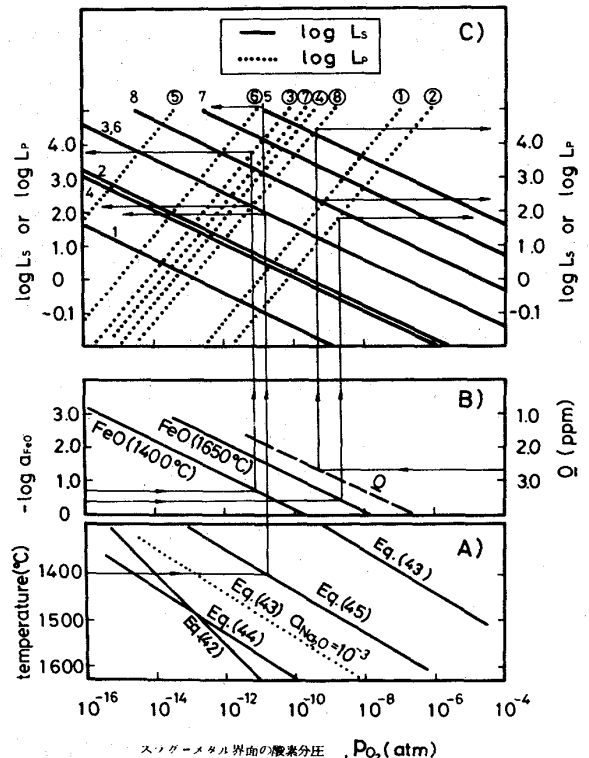
CSGの比はつきようになる。

$$\log \frac{\text{CSG}(\text{CaO系})}{\text{CSG}(\text{Na}_2\text{O系})} = \begin{array}{cccc} 1300^\circ\text{C} & 1400^\circ\text{C} & 1500^\circ\text{C} & 1650^\circ\text{C} \\ -3.7 & -3.5 & -3.3 & -3.0 \end{array}$$

第4図にはこのようにして求めたNa₂O-SiO₂系についての推定値を示した。第3図、第4図に示したようにソーダ系スラグのCSGおよびCpGはCaO系スラグのCSGおよびCpGに比し著しく高い値が得られているが、溶媒中のO₂、f_{S²⁻}およびf_{PO₄³⁻}を考慮すれば両者の差は小さくなるものと考えられる。

4. スラグ-メタル界面の酸素分圧

(24)式で与えたように分配比はスラグ-メタル界面の酸素分圧(P_{O₂})に大きく依存し、そのP_{O₂}は対象とする反応系の特性に大きく左右されるが、反応量や反応速度の大きな反応(P_{O₂})には追従するものとみなされる。したがって転炉内における酸化精錬や酸化鉄を大量に用いる溶銑予備処理の条件では反応(17)の平衡酸素分圧の近傍において転炉精錬末期ではそれより高く、初期や溶銑処理の条件ではそれよりも低い値をとるものと考えられる。



第5図 種々の精錬材のLpおよびLsとスラグ-メタル界面の酸素分圧との関係

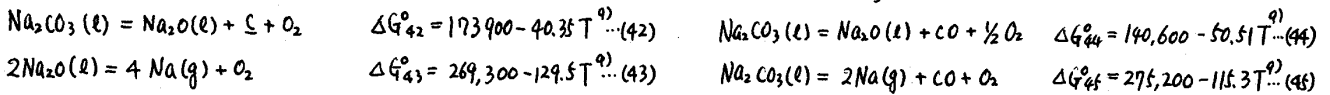
- 1: 高炉スラグ(c/s=1)-PI 1400°C
 - 2: 製鋼スラグ(s/s=4)-SI 1650°C
 - 3: CaO-CaCl₂系 -PI 1400°C
 - 4: 製鋼スラグ(s/s=4)-PI 1400°C
 - 5: ソーダ系(N/s>4)-PI 1400°C
 - 6: " (N/s=2)-PI 1400°C
 - 7: " (N/s>4)-SI 1650°C
 - 8: ポート-ライム系-SI 1650°C
- PI: 溶銑 SI: 溶鋼 c/s = CaO/SiO₂
N/s = Na₂O/SiO₂ CaO-CaCl₂系(33.3%CaO) ポート-ライム系(CaO-CaF₂-Na₂B₄O₇)

そこで、スラグ-メタル界面の(P_{O_2})としては、第1近似としてスラグ中の酸化鉄含量に对应する値として(39)式を用いることができる。

$$(P_{O_2})^{1/2} = K_{FeO} \cdot a_{FeO} \dots (39) \quad \frac{1}{2} O_2 = O(\%) \dots (40) \quad (P_{O_2})^{1/2} = [\%O] / K_O \dots (41)$$

ただし、 K_{FeO} は反応(17)の平衡定数である。 FeO を含まないスラグで未脱酸鋼を処理する場合の(P_{O_2})は、溶鋼中の O に支配される。第5図(b)に溶銑処理と製鋼条件における(39)の関係と(41)の関係を示した。

γ-Fe系スラグとメタル界面の酸素分圧(P_{O_2})を推定するために以下の反応を考える。



いずれも反応機構を表現しているわけではないが、(42)は溶銑処理、(44)、(45)は溶銑処理における初期段階の、また(43)は全期間を通じてスラグ-メタル界面の(P_{O_2})を支配する反応とみれば、各々の反応で規定される(P_{O_2})は以下のように与えられる。

$$\log(P_{O_2})_{42} = \Delta G_{42}^{\circ} / 4.575T - \log a_C + \log a_{Na_2CO_3} / a_{Na_2O} \dots (46) \quad \log(P_{O_2})_{44} = \Delta G_{44}^{\circ} / 4.575T - 2 \log P_{CO} + 2 \log a_{Na_2CO_3} / a_{Na_2O} \dots (48)$$

$$\log(P_{O_2})_{43} = \Delta G_{43}^{\circ} / 4.575T - 4 \log P_{Na} + 2 \log a_{Na_2O} \dots (47) \quad \log(P_{O_2})_{45} = \Delta G_{45}^{\circ} / 4.575T - 2 \log P_{Na} - \log P_{CO} + \log a_{Na_2CO_3} \dots (49)$$

第5図(a)に各分圧および含量のパラメータをすべて1にとした場合の(P_{O_2})を示した。1400℃では(42)または(44)で規定される(P_{O_2})はかなり低いが、(43)または(45)のように $Na(g)$ の発生する場合には高い界面酸素分圧を与えることが推定される。

5. 同時脱炭脱硫の条件

3節で推定した各種スラグ系の C_{SG} および C_{PG} を用いて溶銑および溶鋼組成における L_S および L_P と P_{O_2} の関係を求めると第5図(c)が得られる。分配比10以上を目安として考えれば高炉スラグを用いた溶銑処理(通線1と①)の場合、脱炭には(P_{O_2}) $< 10^{-15}$ 、脱炭には(P_{O_2}) $> 10^{-10}$ が必要であり、同時脱炭脱炭硫反応の概略は、製鋼スラグの場合(4と④)は1400℃で十分な流動性が確保できれば(P_{O_2}) $\sim 10^{-12}$ 付近でこの反応を実現することは可能といえる。 $CaO-CaO_2$ 75:25の場合は(3と③)、国中の通線を示すように a_{FeO} が0.2程度($f_{FeO} \sim 5$, $FeO \sim 4\%$)で脱炭とともに十分に高い脱炭率を達成する。 FeO が1%程度に低下すると復炭のおそれが生じるので、定常的に(P_{O_2}) $> 10^{-13}$ に維持することが必要である。γ-Fe系の場合は $Na_2O/SiO_2 > 4$ (5と⑤)が維持されるべきで、極めて高い C_{SG} を有するとみられるので、容易に同時脱炭脱炭硫を実現する。この場合の(P_{O_2})はかなり高く、スラグ中の Na_2CO_3 含有量が極く少量であることから、少なくとも初期を除いては第5図(a)の(43)および(45)ではさまれる(43)に近い領域にあると思われる。そのため P_{O_2} はかなり高くその結果高温領域(7)では復炭の可能性もある。また Na_2O/SiO_2 比が低下(⑥)すると、脱炭能が大巾に減少する⁽¹²⁾と同時に a_{Na_2O} も急激に低下する。第5図(a)の点線を示すこと、(P_{O_2})が低下して復炭の可能性も出てくる。したがって Na_2O/SiO_2 が小さい場合は P_{O_2} の低下を防ぐための酸化剤の添加などの手段を講ずる必要がある。硼砂を加えた75:25(8と⑧)は高温においても十分に高い脱炭能を有しており、 CaO 系と Na_2O 系の両方の特徴を発揮する点で興味のある系といえる。

6. 結 言

予備精錬プロセスに用いる精錬材の備えるべき特性と反応条件について平衡論的立場から整理を試みた。実際のプロセス解析にはこれに加えて速度論的データとくに攪拌操作の解析と関連した流体力学的取り扱いが必要であるが、その場合でもここに示した分配比とそれを支配する要因との関係は基本的に重要であり、今後の発展のためにこれらのデータの充実に望まれる。

文 献

- 1) Fincham: Proc. R. Soc., A223(1954), 40.
- 2) 徳田: 金属学会報 15(1976), 379.
- 3) Wagner: Met. Trans. 6B(1975), 405.
- 4) 川合: 鉄と鋼 63(1977), 391.
- 5) 井上: 学振 19年-10162(1979, 2, 9).
- 6) 高田: 東北大学修士論文(1980), 水産: 和信.
- 7) Tunkogan: JISI, 125(1953), 398.
- 8) Elliott & Glaiser: Thermochemistry for steelmaking. (1963).
- 9) 井上: 鉄と鋼 65(1979), 1838, 1838.
- 10) 竹之内: 鉄と鋼 64(1978), 1133.
- 11) Richardson: Physical Chemistry of melts in Metallurgy Academic Press (1974).
- 12) 丸川: 鉄と鋼 66(1980), No. 4, 95-7.