



生石灰系フラックスによる含クロム溶銑脱燐試験

北村 信也*・青木 裕幸*²・大河平 和男*³

Dephosphorization Test of Cr-containing Molten Iron by CaO-based Flux

Shin-ya KITAMURA, Hiroyuki AOKI and Kazuo OKOHIRA

Synopsis : Dephosphorization tests of Cr-containing molten iron by CaO-based flux have been carried out by a induction furnace. The following results were obtained :

- 1) When the carbon content in metal was enough high, Cr-containing molten iron was able to be dephosphorized by CaO-CaF₂-FeO flux. In this case, oxygen partial pressure at slag and metal interface was calculated as about 10^{-12} Pa.
- 2) The higher ratio of CaF₂/(CaO + CaF₂) and of CaO/O in flux were effective for the dephosphorization without the oxidization of Cr.

Based on these results, 200ton scale industrial tests have been carried out by the hot metal pretreatment station at Yawata Works. By the combination of the flux injection method and the oxygen top blowing method, it was clarified that the dephosphorization without Cr oxidation and the suppression of temperature drop were able to be achieved simultaneously.

Key words : dephosphorization ; stainless steel ; activity coefficient ; mass transfer rate ; hot metal pretreatment ; oxygen gas.

1. 緒言

一般に高クロム溶鉄の酸化脱燐は、クロムの優先酸化を抑制するためにBaOに代表されるような強塩基性フラックスを用いる必要があるが、溶鉄の炭素濃度が高くなるとクロムの活量が低下し燐の活量が増大するため、生石灰系フラックスであっても脱燐が可能となることはすでに知られている^{1)~3)}。一方、経済的なフェロクロム合金の溶製法として上底吹き転炉でのクロム鉱石の溶融還元技術が開発されたが⁴⁾、熱源として炭材を用いるために生成溶鉄中の燐の混入量が多く、ステンレス鋼精錬へ適用する場合に大きな問題となっている。しかし、この溶融還元による生成溶鉄は、炭素飽和に近い含クロム溶鉄であり生石灰系フラックスによる脱燐が適用できるため、最適脱燐条件に関する詳細な研究が報告されている²⁾³⁾。特に、中島ら²⁾は酸素ガスを生石灰と萤石を混合したフラックスとともに浴中へインジェクションすることにより、クロムの酸化を抑制した効率的な脱燐ができるとしている。しかし、この場合の反応界面酸素分圧として約 10^{-8} Paという値が報告されているが、これは、大沼ら⁵⁾が最適値としている 10^{-10} Paと比較するとはるかに大きく、クロムの酸化を抑制した脱燐を行なうための必要条件は必ずしも明確ではない。

一方、クロム含有溶鉄は、クロムを含まない溶鉄よりも融点が上昇するため、この技術を実用化するには処理中の

温度低下を抑制する必要がある。ところが、温度補償のために必要な酸素供給速度と、クロム酸化を抑制するために低い界面酸素分圧を維持することとは、一般には両立しない。

そこで、本研究では、小型溶解炉での生石灰系フラックスによる含クロム溶鉄脱燐試験と、その結果の競合反応モデル⁶⁾での解析により、酸素分圧やスラグ塩基度を、一般鋼の溶鉄脱燐と比較するとともに、クロムの酸化を抑制した最適脱燐条件を明らかにした。また、200ton規模の実機試験により、酸素ガス上吹きとフラックスインジェクションとを組み合わせることで、クロムの酸化を抑制した効率的脱燐と温度補償とを両立させることができることを明らかにした。

2. 実験方法

小型溶解実験は高周波炉を用いて行なった。約70kgの含クロム溶鉄を1770Kに保持し、Table 1に示す組成に試薬を混合した、CaO-CaF₂-SiO₂-FeO系フラックスを、炉上から120s間隔で10回に分割して投入した。実験中はArガス(1.5×10^{-4} Nm³/s)を炉底より吹き込み、浴を攪拌とともに420s間隔で試料を採取した。実験時間は1320sとした。また、溶鉄はクロムが約18%で硅素を含まない組成とし、炭素を2から6%まで変化させた。

平成5年2月19日受付 平成5年7月2日受理 (Received on Feb. 19, 1993; Accepted on July 2, 1993)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

* 2 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鉄(株)八幡技術研究部(故)

Table 1. Composition range of dephosphorization flux.

	Flux Composition; wt%				Amount of Flux g/kg	O_2 NL/kg	Oxygen; g/kg
	CaO	CaF ₂	SiO ₂	FeO			
Fundamental Test	23~41	22~54	2~5	21~45	30	0	1.4~3.0
Industrial Test	44~62	16~22	0	16~40	26.7~69.8	2.1~4.0	1.0~5.9

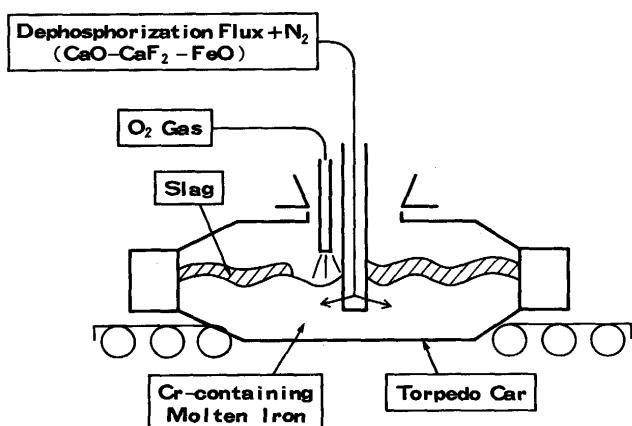


Fig. 1. Hot metal pretreatment equipment at Yawata Works.

実機試験はFig. 1に示す八幡製鉄所の溶銑予備処理設備を用いて実施した。反応容器としてはトピードカーを用い、クロムを5~17%含有し、炭素が約6%で硅素を含まない約200tonの溶銑に対して、Table 1に示す組成に混合したCaO-CaF₂-FeO系フラックスをキャリアーガス(窒素)とともにインジェクションすると同時に、上吹きランスから酸素ガスを吹き付けた。

ここで、Table 1におけるOは酸化鉄中の酸素重量を示し、O'は酸化鉄中の酸素重量と重量換算した酸素ガス量の和を示す。

3. 実験結果

3.1 小型試験結果

実験結果の例をFig. 2に示す。図中の曲線は、後述する競合反応モデルによる計算結果である。本実験条件のように炭素濃度が高い場合には、生石灰系フラックスを用いても含クロム溶鉄の脱磷が可能であることがわかる。以下の解析では、脱磷速度を1次反応として計算した場合の見かけの脱磷反応速度(K_p ; 1/min)と、実験前後の溶鉄中クロム濃度変化(ΔCr ; %)とで実験結果を評価することとした。ここで、 ΔCr は実験後スラグ中のクロム濃度と物質収支に基づく計算スラグ量から推定した。Fig. 3は、溶鉄中の炭素濃度と K_p 、 ΔCr の関係を示すが、炭素濃度が飽和値よりも低下するにつれて、急速に ΔCr が増加し K_p が低下することがわかる。一方、Fig. 4はフラックス中のCaO量と酸素量の重量比率(CaO/O)⁸⁾と K_p 、 ΔCr の関係を示すが、CaO/Oが増加

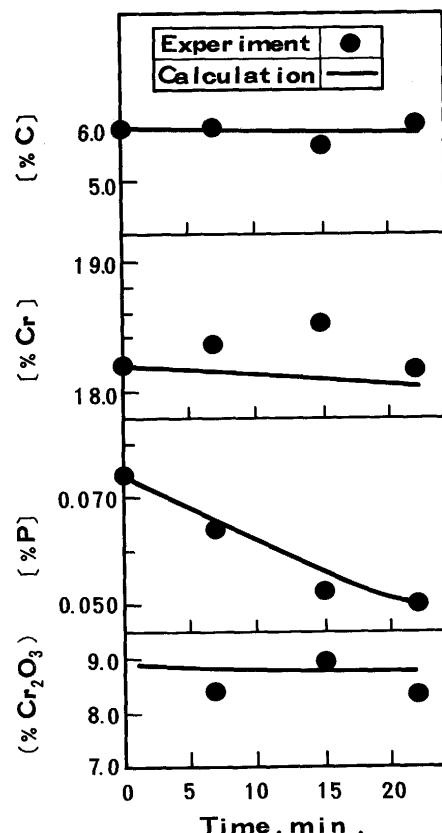


Fig. 2. Typical experimental result and the calculation curves by coupled reaction model.

	Influence of [Cr] on Activity Coefficient of [P] in Metal Phase	Influence of [Cr ₂ O ₃] on Activity Coefficient of [P ₂ O ₅] in Slag Phase
Case 1	O : Considered	O : Considered
Case 2	X : Neglected	O : Considered
Case 3	O : Considered	X : Neglected

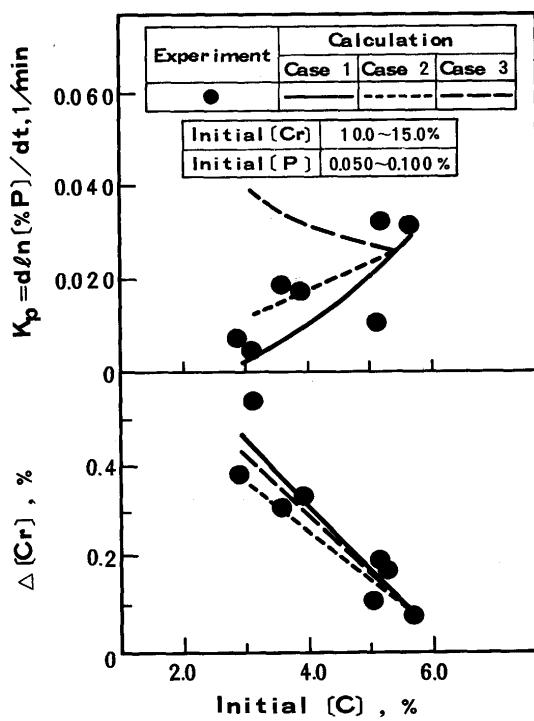


Fig. 3. Influence of [C] content on K_p and ΔCr for fundamental tests.

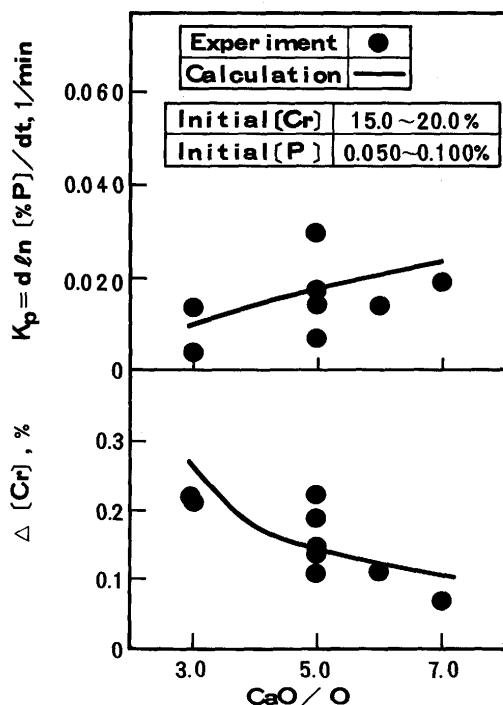


Fig. 4. Influence of CaO/O in flux on K_p and ΔCr for fundamental tests.

	Activity Coefficient of (Cr_2O_3)	Mass Transfer Coefficient of Slag Phase: $k_s (\text{cm/s})$	Efficiency of $\text{CaO}:\%$
Case A	0.2	0.0067	100
Case B	1.0	0.0134	100
Case C	0.2	0.0067	75

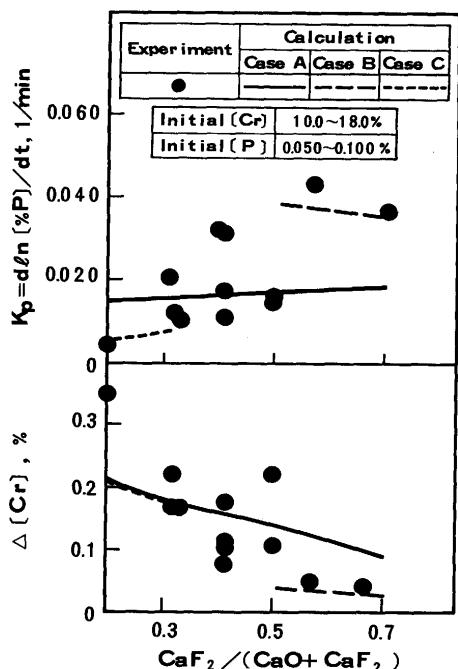


Fig. 5. Influence of $\text{CaF}_2 / (\text{CaO} + \text{CaF}_2)$ in flux on K_p and ΔCr for fundamental tests.

制していることになる。また、Fig. 5 はフランクス中の CaF_2 の量を、 CaO と CaF_2 の合計量で割った値 ($\text{CaF}_2 / (\text{CaO} + \text{CaF}_2)$: CaF_2 配合比) と K_p 、 ΔCr の関係を示すが、 CaF_2 配合比が増加するにつれて ΔCr が低下し K_p が増大することがわかる。これらの図中の曲線は、いずれも後述する計算結果である。

3・2 実機試験結果

処理前後の燐とクロムの濃度変化を Fig. 6 に示すが、いずれの条件でもクロムの酸化が非常に少ない状態で脱燐が進行していることがわかる。Fig. 7 は処理中の温度低下量、処理前後のクロム濃度変化 ($\Delta\text{Cr}'$) と酸素ガス比 (O/O') との関係を示すが、酸素ガス比の増加に伴い温度低下は抑制されるが、クロム酸化は増加していないことがわかる。尚、この温度低下抑制挙動は、通常の溶銑脱燐時の傾向⁶⁾と一致し

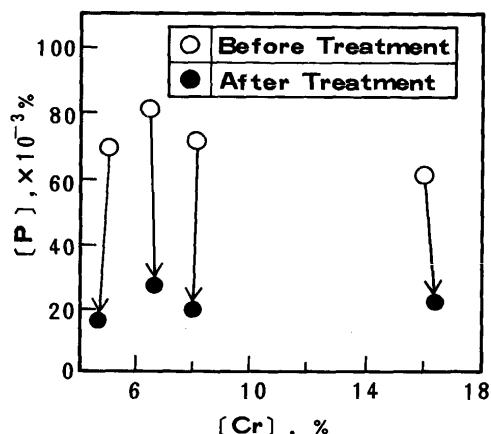


Fig. 6. Change of $[\text{P}]$ and $[\text{Cr}]$ content before and after treatment for industrial tests.

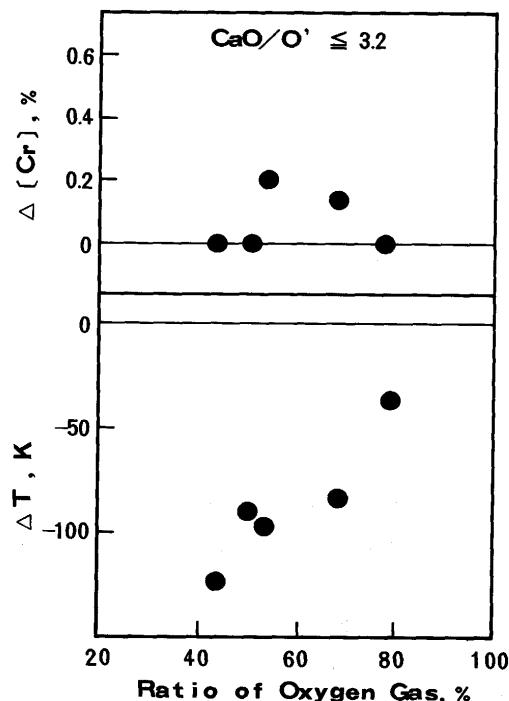


Fig. 7. Influence of oxygen gas ratio on $\Delta\text{Cr}'$ and ΔT during treatment for industrial tests.

するにつれて ΔCr が低下し K_p が増大することがわかる。また、クロムの酸化を抑制するには、 CaO/O を 7 程度とする必要があり、これは、クロムを含まない溶銑の脱燐処理時の CaO/O が 1~2⁹⁾ であるのに比べると、酸化力を大きく抑

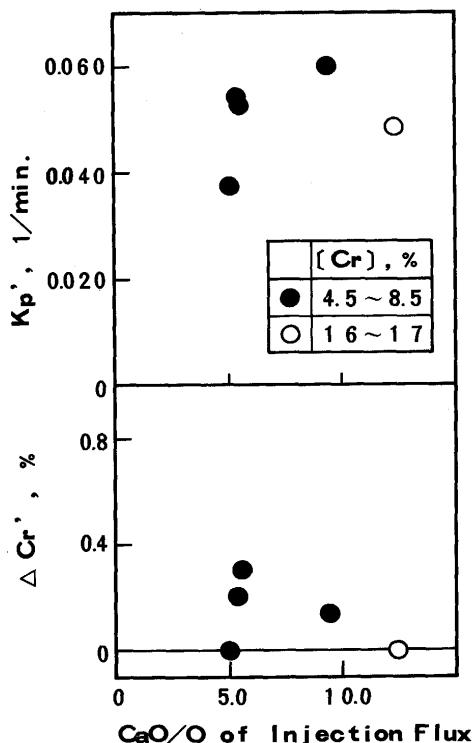


Fig. 8. Influence of CaO/O of flux on K_p' and $\Delta Cr'$ during treatment for industrial tests.

ていた。これらの試験条件では、全酸素量に基づいたCaO/Oは3.2以下であり、小型試験によればクロム酸化が大きい条件にある。それにもかかわらず、クロム酸化が少なかつたのは、上吹き酸素による反応と、フラックスとともに吹き込まれる酸化鉄による反応とを分離して考えることができる事を示すものと思われる。尚、実機試験の場合には、スラグ量の推定誤差が極めて大きいため、クロムの酸化量としては、溶鉄中クロム濃度の差で評価した値($\Delta Cr'$)を用いた($\Delta Cr'$ が0以下の場合は0とした)。一方、Fig. 8は $\Delta Cr'$ 、処理前後の焼濃度変化と処理時間から1次反応を仮定して計算した見かけの脱焼速度(K_p')と、フラックスとともにインジェクションされた酸化鉄中の酸素量に基づいたCaO/Oとの関係を示したものであるが、溶鉄のクロム濃度が同程度の範囲では、小型試験結果と同様にCaO/Oが増加するにつれて $\Delta Cr'$ が低下し K_p' が増大することがわかる。これは、脱焼反応を支配するのはフラックスとともに吹き込まれた酸化鉄中の酸素であり、上吹き酸素の寄与は小さいことを示すものと考えられる。また、 CaF_2 配合比は0.3以下であったが粉状フラックスを吹き込んでいるためか良好な脱焼挙動が得られており、トピードカー耐火物への悪影響も見られなかった。

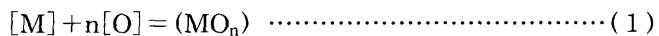
4. 考察

4・1 競合反応モデルによる界面酸素分圧の評価

今回用いた競合反応モデルは、Ohguchiら⁷⁾が提唱してい

る、Si, Fe, P, Cの各酸化反応を考慮したモデルに、クロムの酸化反応を加えたものである。

本モデルにおいては(1)式で表わされるM元素の酸化反応速度を、スラグ相、メタル相での物質移動律速という仮定により、(2)式のように、また、脱炭反応速度を(3)式で表している。



$$\begin{aligned} J_M &= \{k_m \cdot \rho_m / (100 \cdot N_M)\} \cdot \{[\%M]^b - [\%M]^*\} \\ &= \{k_s \cdot \rho_s / (100 \cdot N_{MO_n})\} \cdot \{(\%MO_n)^* - (\%MO_n)^b\} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\begin{aligned} J_C &= \{k_m \cdot \rho_m / (100 \cdot N_M)\} \cdot \{[\%C]^b - [\%C]^*\} \\ &= G_{CO} \cdot (P_{CO}^*/1-1) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで、Jは物質移動流速密度(mol/(cm²·s)), kは物質移動係数(cm/s), ρ は密度(g/cm³), Nは分子量(g/mol), G_{CO} はCO発生速度定数(mol/(cm²·s)), P_{CO}^* は反応界面におけるCO過飽和圧力(Pa)を示し、下添え字のmはメタル相を、sはスラグ相を、M, MO_nは、各々、メタル成分、スラグ成分を示し、上添え字のbはバルクを、*は反応界面を示す。

これらの式を解くために、界面平衡の仮定に基づき(4)式で表される平衡分配比を導入し、各元素の物質移動流速密度(J)を界面酸素活量(a_o^*)のみの関数として表示し、さらにそれらを、(5)式に示す電気的中性の式に代入して a_o^* をもとめることで、メタル相、スラグ相の各成分の濃度変化を計算するものである。

$$\begin{aligned} E_M &= (\%MO_n)^* / ([\%M]^* \cdot a_o^*) \\ &= (100 \cdot C_t \cdot N_{MO_n} \cdot f_M \cdot K_M) / (\rho_s \cdot \gamma_{MO_n}) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$4J_{Si} + 2J_{Fe} + 5J_P + 3J_{Cr} + 2J_C - 2J_O = 0 \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 C_t はスラグ中単位体積当たりの全モル数(mol/cm³), f, γ は、各々、メタル相、スラグ相での活量係数、Kは平衡定数を示す。

また、メタル側物質移動係数とスラグ側物質移動係数、及び、(3)式における G_{CO} は、同一試験条件での溶銑脱珪、脱焼試験結果よりすでに得られている値¹⁰⁾を用いた。一方、各反応の平衡分配比を求める場合、平衡定数¹¹⁾、メタル側成分の活量係数¹¹⁾については、信頼できる値があるものの、 Cr_2O_3 と CaF_2 を含んだ多成分系スラグ中の各成分の活量については明確ではない。そこで、以下の検討に基づき、スラグ側成分の活量係数を決定した。

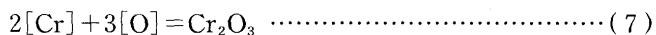
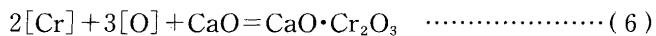
1) FeOの活量係数: CaO-CaF₂-FeO系に対する岩瀬らの測定結果¹²⁾よりFeOの活量係数は1.5とし、スラグ成分や温度の変化に依らずに一定値を用いることとした。

2) Cr_2O_3 の活量係数: CaO-CaO-Cr₂O₃飽和スラグ中の Cr_2O_3 の活量は、佐野ら¹³⁾により得られている(6)式の標準生成自由エネルギーと、(7)式の標準生成自由エネルギー

Table 2. Parameters used by the present calculation.

k_m cm/s	k_s cm/s	G_{CO} mol/cm ² /s	E_{Si}	E_{Fe}	E_c	E_p	E_{Cr}
0.067	0.0067	6.6×10^{-6}	7×10^{12}	540	16520	1.5×10^{13}	4×10^6

により、(8)式で計算される。



$$\log(a_{Cr_2O_3}) = -12540/T + 5.08 \quad \dots \dots \dots (8)$$

ここで、Tは温度(K)を示す。

この式による活量と平均的濃度から、 Cr_2O_3 の活量係数は0.2とし、スラグ成分、温度に依らず一定値を用いることとした。

3) P_2O_5 の活量係数: CaF_2 含有 CaO 系フラックス系での P_2O_5 の活量係数に対するスラグ組成、温度の影響については水渡らの式¹⁴⁾が提出されているが、それを、本モデルに組み込んだ場合には、計算値と実験値の良い一致は得られなかった。そこで、Fig. 2に示した代表的な実験結果に、計算による脱焼曲線が一致するように、水渡らの式の定数項を任意に変化させた結果、(9)の式を得た。また、(9)式における Cr_2O_3 の係数は、イオン-酸素間引力¹⁵⁾と水渡の式における各種酸化物に対する係数との関係から推定した。

$$\begin{aligned} \log(\gamma_{P_2O_5}) = & -1.02(23X_{CaO} + 20X_{CaF_2} \\ & + 17X_{MgO} + 8X_{FeO} - 26X_{P_2O_5} + 5X_{Cr_2O_3}) \\ & - 22900/T + 16.341 \quad \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

ここで、Xはモル分率を示す。

これらの検討により得られた各パラメータの代表値をTable 2に示す。

計算結果をFig. 2中に示すが、 P_2O_5 の活量係数を(9)式で規定することで実験値との良い一致が得られた。この時の界面の酸素活量は 2.6×10^{-5} 程度(酸素分圧にすると約 4×10^{-12} Pa)で、焼の平衡分配比(E_p)は約 10^{13} となる。これは、Ohguchiら⁷⁾が同一モデルで計算した、 CaO/SiO_2 が3程度のフラックスによる溶銑脱焼処理時の酸素の活量が 10^{-3} 程度(酸素分圧にすると約 10^{-9} Pa)で、焼の平衡分配比が約 10^9 であるのとは明確に差があり、通常の溶銑脱焼処理よりも FeO 含有量を低下させることで界面酸素分圧を抑制し、より CaO/SiO_2 を高めた高塩基性フラックスを用いることにより、クロム酸化を抑制した脱焼を行なっていることがわかる。

4・2 溶鉄組成、フラックス組成の影響

Fig. 3に示した、溶鉄中の炭素濃度の影響について計算値を実験値と比較すると、 ΔCr については極めて良い一致を示しており、 K_p についても、実験結果とほぼ対応した計算値が得られている。図中には、以下の各条件での計算値を示している。

Case 1: 前節で述べた各要因を考慮した場合。

Case 2: Case 1においてメタル側各成分の活量係数への影響を無視した場合。

Case 3: Case 1においてスラグ側各成分の活量係数への影響を無視した場合。

ここで、Case 2と1を比較すると、本実験結果で見られた炭素濃度低下による脱焼の悪化は、メタル側各成分の活量変化の影響のみでは説明できないことがわかる。また、Case 3と1を比較すると、スラグの酸化クロム濃度の増加による P_2O_5 の活量の増加を考慮しないと、炭素濃度が低下した場合には Cr_2O_3 の還元反応が起こりにくくなるため界面酸素分圧が増大し、脱焼が促進される結果になることがわかる。従って、Fig. 3に示した、炭素濃度の影響は、メタル成分の活量変化、酸化クロム濃度変化による P_2O_5 の活量変化、及び、界面酸素分圧の変化の3つの効果が影響を及ぼし合った結果であると考えられる。

一方、フラックス中の CaO/O による変化(Fig. 4)について計算値を実験値と比較すると、 ΔCr 、 K_p のいずれについても良い対応が得られている。計算によれば CaO/O が3から7に増加することで界面酸素分圧が約1/3に低下するとともに、スラグ中の酸化クロム濃度が低下するため相対的に CaO の濃度が増加し、 P_2O_5 の活量が約1/10に低下している。これが CaO/O を増加させた場合にクロムの酸化を抑制した脱焼が可能になる原因と考えられる。

これに対して、 CaF_2 の影響を表わしているFig. 5には、以下の3つの場合の計算結果を示している。

Case A: 前節で述べた各要因を考慮した場合。

Case B: Case Aにおいて Cr_2O_3 の活量係数を1.0とし、かつスラグ側物質移動係数を2倍にした場合。

Case C: Case Aにおいて添加された CaO の75%のみが有効とした場合。

これより、Case Aのみでは CaF_2 の影響を説明することはできないことがわかる。しかし、 CaF_2 配合比が0.6以上では、 Cr_2O_3 の活量が0.01から1まで増加することと、スラグの粘性が低下することとを考慮したCase Bの条件は、 CaF_2 配合比の大きい場合の実験結果に近づいている。また、 CaF_2 配合比が0.2程度では未済化の CaO が存在することを考慮したCase Cの条件は、 CaF_2 配合比の小さい場合の実験結果に近づいている。したがって、Fig. 5に示した CaF_2 の効果は、スラグの流動性の変化に基づく物質移動係数の増加と、 Cr_2O_3 の活量係数の増加によるものと推定される。

4・3 上吹き酸素の脱焼反応に対する影響

実機試験結果で述べたように、脱焼反応を支配するのはフラックスとともにインジェクションされた酸化鉄中の酸素であり、上吹き酸素の寄与は小さいと考えられる。Fig. 9は、前節の計算方法で、小型試験での温度依存性を推定したものであるが、2000K以上では脱炭反応が優先するため、クロムの酸化反応はほとんど起こらなくなることがわかる。

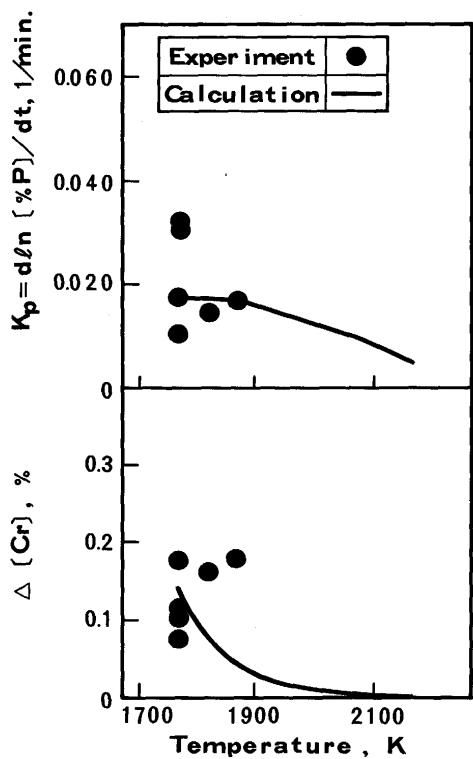


Fig. 9. Influence of temperature on ΔCr and K_p for the condition of fundamental tests calculated by coupled reaction model.

ここで、計算では、平衡定数、物質移動係数の温度依存性を既報の結果¹⁰⁾に基づいて考慮した。したがって、上吹き酸素により形成される高温の火点部は、脱炭反応が主体に起こるため、クロム酸化を抑制した温度補償作用を持つものと推定される。

5. 結言

小型溶解炉により生石灰系フランクスによる含クロム溶鉄脱焼試験を実施し、クロムの酸化を抑制した最適脱焼条件を明らかにした。その結果以下のことが明らかになった。

1) 炭素濃度が高い場合にはCaO-CaF₂-FeO系フランクスを用いることにより含クロム溶鉄の脱焼が可能であり、競合反応モデルによる解析の結果では、界面の酸素分圧は約10⁻¹²Paであった。

2) クロム酸化を抑制した効率的な脱焼を行なうためには、飽和炭素濃度に近い条件で、フランクス中のCaF₂/(CaO+CaF₂)、CaO/Oを高くすることが効率的である。

この結果に基づき、既存の溶鉄予備処理設備を用い200ton規模の実機試験を行なった。その結果、酸素ガス上吹きとフランクスインジェクションとを組み合わせることで、クロムの酸化を抑制した効率的脱焼と温度補償とを両立させることができたことを明らかにした。

文 献

- 1) 碓井 務, 井上 茂, 山田健三, 菊地良輝, 河井良彦, 森 肇: 鉄と鋼, 72(1986), A25
- 2) 中島義夫, 向 政登: 鉄と鋼, 78(1992), p.878
- 3) 松尾 亨, 真屋敬一, 亀川憲一: 鉄と鋼, 78(1992), p.231
- 4) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 斎藤 力, 石川英毅, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 74(1988), p.680
- 5) 大沼啓明, 住田則夫, 桜谷敏和, 難波明彦, 野崎 努, 民田彰輝, 野村 寛, 馬田 一: 鉄と鋼, 72(1986), A21
- 6) 北村信也, 水上義正, 金子敏行, 山本利樹, 追村良一, 相田英二, 小野山修平: 鉄と鋼, 76(1990), p.1801
- 7) S. Ohguchi, D. G. C. Robertson, B. Deo, P. Grieveson and J. H. E. Jeffes: Ironmaking Steelmaking, 11(1984), p.202
- 8) 金子敏行, 溝口庄三, 薩真寺忠則: 鉄と鋼, 68(1982), S18
- 9) S. Kitamura, T. Kitamura, E. Aida, R. Sakomura, T. Kaneko and T. Nuibe: ISIJ Int., 11(1991), p.1329
- 10) S. Kitamura, T. Kitamura, K. Shibata, Y. Mizukami, S. Mukawa and J. Nakagawa: ISIJ Int., 11(1991), p.1322
- 11) 製鋼反応の推奨平衡値 改訂増補(日本学術振興会製鋼第19委員会編), (1984)
- 12) 一瀬英爾, 岩瀬正則: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学(日本鉄鋼協会編), (1985), p.31
- 13) 溝口新市, 佐野信雄: 鉄と鋼, 74(1988), p.809
- 14) 水渡英昭, 井上 亮: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学(日本鉄鋼協会編), (1985), p.82
- 15) 萬谷志郎: 第122・123回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編), (1988), p.1
- 16) 岩瀬正則: 第122・123回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編), (1988), p.87