

特別講演

□学術功績賞受賞記念

スラグによる溶鉄中不純物の除去反応の動力学

Kinetics of Removal Reaction of Impurity in Iron Melts by Slags

森 克巳

Katsumi Mori

九州大学 大学院 工学研究院材料工学部門 教授

1 はじめに

鉄鋼精錬プロセスにおける鋼中不純物の多くはスラグとの反応を介して除去されるが、精錬時間が十分に長い場合、精錬終了時にはスラグーメタル間にはほぼ平衡状態に近く、反応挙動の推定には熱力学的平衡に関するデータで十分であったが、近年プロセスの高速化、高効率化に対する要求が強まるにつれて、平衡データのみならず、反応の速度論からの現象の解明も不可欠である。

一般に、溶鉄は複数の不純物を含み、それらの除去反応は単独ではなく、複数の反応が同時に進行し、相互に影響しあうので、その挙動は物理化学的反応条件とともに、共存する不純物の種類にも大きく依存する。その結果、反応系の進行は複雑で、速度論的挙動に及ぼす各種因子の影響の推定には反応モデルに基づくシミュレーションが有効な手段と考えられる。そのようなモデルの一つが競合反応モデルで、各所でスラグーメタル反応の速度実験結果の解析に利用されている。

とくに、製鋼プロセスでは脱りん、脱硫に強い関心が寄せられている。最近では製鋼スラグの発生量の低減化を目指し、脱けいから脱りんまでの溶鉄予備処理、転炉吹錬を含めたプロセス全体の効率化が再度注目されている。そこで、本稿では製鋼プロセスにおける脱りん、脱硫反応を例に競合反応モデルの適用結果および他の分野への応用例について述べる。

2 競合反応モデル¹⁾

酸化精錬では溶鉄中の不純物Mの酸化反応は(1)式で表される。高温でのスラグーメタル間の元素Mの交換反応の進行は比較的速く、界面ではほぼ平衡を保ちながら進行すると考えられる。

$$\underline{M} + y\underline{O} = \underline{MO}_y : K_M = a_{\underline{MO}_y} / a_M / a_{\underline{O}}^y \cdots \cdots (1)$$

その場合、総括反応は物質移動過程で律速され、M(=P、Si、Mn、S)の除去速度は(2)式の濃度(mass%)の時間変化として表される。

$$-d[\%M]/dt = A \cdot k_M \{L_M[M] - (M)\} / W_m \cdots \cdots (2)$$

$$1/k_M = L_M / k_m \rho_m + 1/k_s \rho_s : (L_M = B_M a_{\underline{O}}^y) \cdots \cdots (3)$$

$$-d[\%O]/dt = A \cdot k_m \rho_m \{a_{\underline{O}}^i / f_{\underline{O}} - [O]\} / W_m \cdots \cdots (4)$$

$$-d(\%FeO)/dt = A \cdot k_s \rho_s \{(\underline{FeO}) - L_{Fe} a_{\underline{O}}^i\} / W_s \cdots \cdots (5)$$

ここで、a：溶鉄、スラグ中の成分の活量、f：活量係数、K：平衡定数、A：界面積、k：物質移動係数、ρ：密度、W：質量、L_M：成分Mの分配値、B_M：見かけの平衡定数である。添字m、s、iは溶鉄、スラグ、界面を意味する。

同一界面で複数の元素に関する反応が同時に進行する場合、各反応に関与する酸素の活量は界面では共通となり、次式の酸素収支の関係で決まる。

$$\begin{aligned} & -\frac{W_s d(\underline{Fe})}{M_{Fe} dt} - \frac{W_m d[O]}{M_o dt} - \frac{W_m d[S]}{M_s dt} \\ & = -\frac{2.5 W_m d[P]}{M_P dt} - \frac{2 W_m d[Si]}{M_{Si} dt} \cdots \cdots (6) \end{aligned}$$

(6)式に各元素の移動速度式を代入し、速度パラメータや平衡定数値を与えれば、任意の溶鉄、スラグ組成に対して酸素活量が一義的に定まり、各元素の濃度の経時変化を計算できる。

他方、炭素を含む系では脱炭反応も同時に進行するが、後述の実験結果^{2,3)}に見られるように、脱炭反応は進行が遅く、界面化学反応律速と考えられるので、炭素濃度の経時変化は(8)式で与えられる。

$$\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}(g) : K_{CO} = P_{CO} / a_C a_{\underline{O}} \cdots \cdots (7)$$

$$-d[\%C]/dt = A k_r \{a_C^i a_{\underline{O}}^i - P_{CO} / K_{CO}\} / W_m \cdots \cdots (8)$$

炭素が関与する反応では(6)式の右辺に(8)式を加える必要がある。以下に2、3の特徴的な反応の解析結果を溶鉄

と溶鉄との反応に分けて示す。なお、すべての実験は抵抗炉で溶解した溶鉄面上にスラグを上置きする方法で行われた。

3 炭素が存在しない系

図1はFeO-CaO-SiO₂スラグ(CaO/SiO₂=2.45%Fe₂O₃)とFe-P-Si融体との反応の進行をりんとけい素の濃度変化の関係で示したものである⁴⁾。P、Siのように酸素との親和力が大きく異なる元素が共存する場合、酸素との親和力が大きいSiがまず酸化され、十分低濃度まで酸化された後、Pの酸化が始まる。実験で得られたks/kmの値は曲線IVの条件とほぼ同じであった。

反応時の各成分の挙動はスラグ、溶鉄の攪拌条件に強く依存するので、モデルに基づきその影響の推定を試みた結果が図中の曲線である。スラグ浴のみを十分に攪拌すると(ks/kmが増大)、界面への酸素の供給速度が増し、界面酸素活量が増大する。その結果、界面で平衡するSi濃度が低下するため、ksが大きくなるにつれて、曲線II、IIIで示される

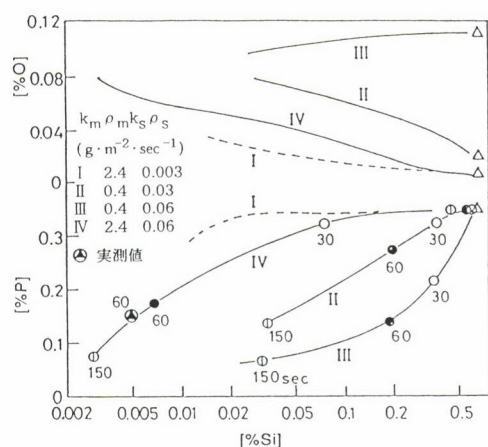


図1 FeO-CaO-SiO₂スラグによる溶鉄中のP、Sの同時酸化挙動におよぼすks/km比の影響(1600°C)

ように比較的高Si濃度から脱りんが同時に進行し得る。逆に溶鉄の攪拌を強めると、界面へのSiの供給速度が大きくなり、曲線IのようにSiの優先酸化がより顕著になる。

一方、CaF₂含有スラグによるFe-P-S融体の同時脱りん、脱硫挙動を図2に示す⁵⁾。図中の曲線は上記モデルによるシミュレーション結果である。脱りんは酸化反応、脱硫は還元反応であるため、酸素ポテンシャルの影響は逆であるが、使用したスラグの脱りん能(phosphate capacity)、脱硫能(sulfide capacity)が大きく、脱りん、脱硫がともに進行し得る条件下では脱硫反応で生成する酸素がりの酸化に利用できるため、硫黄の共存で脱りん反応がより進行し、その結果、酸素がより多く消費されるため相乗効果により脱硫もより多く進行する。さらに、条件によっては脱酸も可能であることを図は暗示している。環境問題からCaF₂の使用が制限される場合、その代用としてはアルカリ金属酸化物が考えられる。

上述のように炭素を含まない系では他の不純物の酸化反応、たとえば、スラグによる鋼中Alの再酸化⁶⁾、スラグ中のCr₂O₃のSiによる還元⁷⁾などに関しても熱力学的に酸素との親和力の大きさに応じた反応の進行であり、競合反応モデルに基づき反応速度論的挙動をある程度予測することが可能である。

4 炭素が共存する系

炭素を含む溶鉄とスラグの反応では若干挙動が異なる。図3は温度が異なるが、類似のスラグを用い、溶鉄と溶鉄の脱硫反応時の各元素の時間変化である²⁾。溶鉄の場合には脱硫の進行につれて、溶鉄中の酸素濃度が増加し、それと平衡する濃度までFeがスラグ中に移行する。

一方、溶鉄の場合には硫黄との置換反応で生成する酸素がCO気泡として連続的に除かれるので、界面での酸素活量

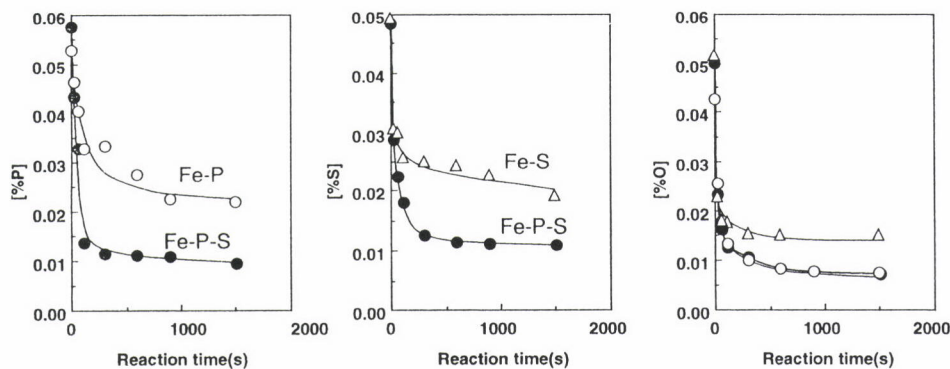
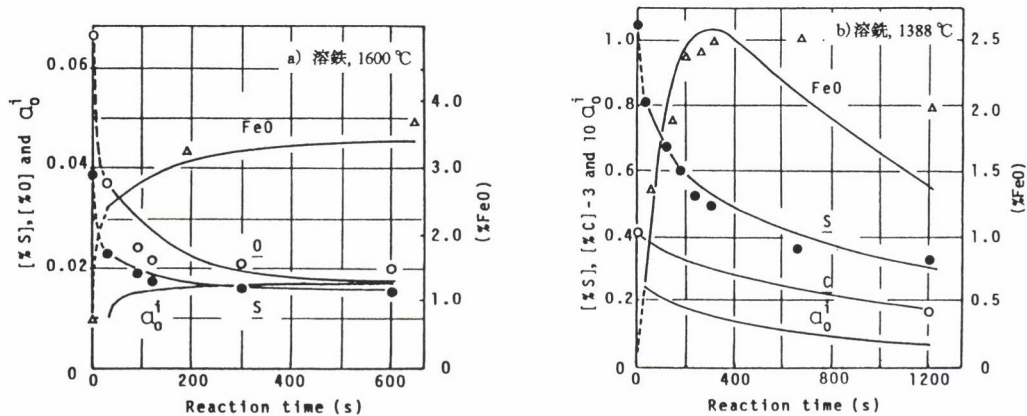


図2 CaF₂基スラグによる溶鉄の同時脱りん、脱硫、脱酸 (スラグ: 64.2CaF₂-26.3CaO-7.1MgO, 1600°C)

図3 CaF₂基スラグによる溶鉄、溶銑の脱硫

は反応時間とともに低下し、脱硫量が増大する。この場合、溶銑と平衡するスラグ中のFe濃度は1%以下であるにも関わらず、反応初期に溶銑中の炭素との平衡濃度以上にFeがスラグに移行している。このようなFeの過酸化現象はCO気泡の生成速度(脱炭速度)が遅く、界面での酸素の除去に遅れが生じる結果と推定される。したがって、実験後期には脱硫速度が低下するにつれて界面酸素活量が低下し、FeOが還元されることが分かる。

溶銑と転炉スラグ(22%FeO-43%CaO-13%SiO₂-10%MgO-2%P₂O₅)間の1400℃での反応挙動を調べた結果を図4に示す³⁾。溶銑組成はFe-4%C-0.3%Si-0.1%P-0.07%Sを基本にSi濃度を変えたものである。0.3%Siでは供給される酸素はほぼ脱炭、脱けいに消費され、初期スラグ中にもりんが含まれているため、はじめ復りんが進行する。しかし、初期Si濃度が低下すると、Siの酸化に消費される酸素量が低下する結果、界面の酸素濃度が増大し、反応初期から脱りんが同時に進行する。

図5は上図の反応時の溶鉄組成変化をCとSi濃度の関係で示したもので、図中の実線はPco=1atmの下で、スラグと平衡する場合のC、Siの平衡濃度関係を表す。平衡線より上方ではSiO₂が、下方ではCOガスが安定であることを示している。本実験の初期条件は脱炭が優先する領域であるにもかかわらず、CとSiとが同時に酸化されている。これは前述のように界面での炭素の酸化反応速度が遅く、過剰の酸素がSiの酸化に利用されるためである。

このような反応初期の平衡濃度以上にFeがスラグに移行することやSiの優先酸化が起こる原因が上記の脱炭反応(CO気泡の生成)が化学反応支配であるためと考えられる。

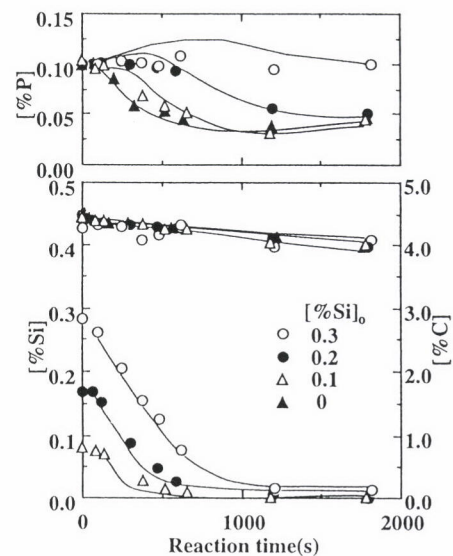


図4 転炉スラグと溶銑との反応挙動に及ぼす初期Si濃度の影響(1400℃)

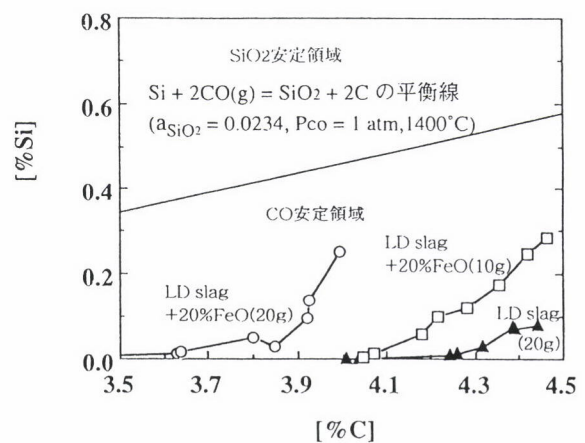


図5 FeO含有スラグによるC、Siの同時酸化挙動

5 硫化物フラックスによる溶銑の脱銅³⁾

硫化物フラックスの場合、上述の酸化反応での酸素を硫

黄に置き換えることで、基本的には競合反応モデルが適用できる。Na₂S-FeS系フラックスによる溶銑の脱銅の場合、

その反応は次式で表される。



速度式はCu、Fe、Sの移動に関してはフラックス、溶鉄中の物質移動律速を、Naの蒸発速度には気相中のNa蒸気の移動律速を仮定すると、次式が成り立つ。

$$-d[\text{Cu}]/dt = \text{Ak}_{\text{Cu}} \{L_{\text{Cu}}[\text{Cu}] - (\text{Cu})\} / W_m \quad \dots\dots (12)$$

$$-d(\text{Fe})/dt = \text{Ak}_s \rho_s \{(\text{FeS}) - L_{\text{Fe}} a_s^i\} / W_s \quad \dots\dots (13)$$

$$-d[\text{S}]/dt = \text{Ak}_m \rho_m \{[\text{S}] - a_s^i\} / W_m \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$-dn_{\text{Na}}/dt = \text{Ak}_g P_{\text{Na}}^i / RT \\ = \text{Ak}_g K_{\text{Na}} \gamma_{\text{Na}_2\text{S}} X_{\text{Na}_2\text{S}} / (RT(a_s^i)^{0.5}) \quad \dots\dots\dots (15)$$

Sについての物質収支は(16)式で与えられる。

$$-\frac{W_m d[\text{Cu}]}{2M_{\text{Cu}} dt} + \frac{W_m d[\text{S}]}{M_s dt} = -\frac{W_s d(\text{Fe})}{M_{\text{Fe}} dt} - \frac{dn_{\text{Na}}}{2dt} \quad \dots\dots (16)$$

100%Na₂Sを用いた実験結果を図6に示す。純Na₂Sでもその分解で硫黄が供給され、脱銅が進行する。硫化物フラックス-溶鉄間の分配値が小さく、脱銅率は高々50%位であるが、フラックスの粘度が小さいので、反応の進行は著しく速いことが分かる。図中の実線が計算結果であり、硫化物フラックスによる反応も精度よくシミュレートできることが分かる。

6 おわりに

上述のように、本モデルはスラグによる精錬反応速度の総括的解析には大変有効であると考えられるが、問題点の一つは脱炭速度式である。すなわち、本モデルでは単に質量作用に基づき脱炭速度式を(8)式で表したが、計算結果では溶鉄中の酸素濃度の過飽和度がかかなり大きくなる。高炭素鉄中の酸素の高精度の分析が難しく、酸素濃度が平衡値より大きいことは定性的に確認できている程度である。スラグ中のFeOの炭素による還元速度実験ではCO気泡内の

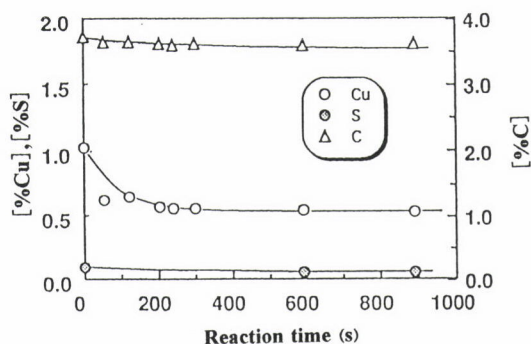


図6 純Na₂Sフラックスによる溶鉄の脱銅(1400℃)

CO₂の拡散が律速過程とする考え⁹⁾やCOガスの界面通過抵抗が大きいとする考え¹⁰⁾が報告されている。後者の機構では速度式は(8)式と形式的には同じである。

一方、スラグ中の各成分の物質移動係数や見かけの平衡定数(B値)は反応中の組成変化の影響を受けるが、計算を簡単にするためにそれらの効果は無視し、さらにメタル、スラグ各相内での成分の違いも無視した。特に、FeO含有スラグによる不純物の酸化反応ではFeO濃度の変化も大きく、考慮すべき点であるが、他方、そのような取り扱いに必要なデータが不十分であるのが現状である。とりわけ、転炉スラグの利用の際のように固液が共存する条件下ではその液体組成についてのデータが不可欠である。

上述の解析では溶鉄が関与した反応を例に示したが、原理的にはガスメタル反応¹¹⁾や非鉄金属精錬¹²⁾にも適用可能である。むしろ、計算では多くの仮定がなされており、シミュレーションの精度の向上にはより精密な反応機構の解明、固液共存状態のスラグを対象に、固相内の拡散をも考慮したモデルの開発が必要であろう。

参考文献

- 1) 柴田悦郎, 孫 海平, 森 克巳: 鉄と銅, 82 (1999), 575.
- 2) K. Mori, Y. Furuno and Y. Kawai: 6th Process Technology Conf. Proc., Washington D.C., AIME, (1986), 705.
- 3) 森 克巳, 中島邦彦, 佐藤 崇: 鉄鋼スラグ極少化に向けての開発動向と課題, 日本鉄鋼協会, (1999), 92.
- 4) 土居定雄, 近藤 明, 森 克巳, 川合保治: 鉄と銅, 72 (1986), 1560.
- 5) Y. Kawai, R. Nakao and K. Mori: Trans. ISIJ, 24 (1984), 509.
- 6) H. Sun and K. Mori: ISIJ International, 36 (1996), (Supplement), S34.
- 7) T. Nakasuga, K. Nakashima and K. Mori: private communication.
- 8) K. Mori, X. Chen and K. Nakashima: Intern. Symp. on Global Environment and Iron Steel Industry, Proc., Beijing, China Sci. & Techn. Press, (1998), 216.
- 9) 潘 偉, 佐野正道, 平沢政弘, 森 一美: 鉄と銅, 74 (1988), 61.
- 10) S. Kitamura, N. Sato, K. Okohira: Trans. ISIJ, 28 (1988), 364.
- 11) 柴田悦郎, 孫 海平, 森 克巳: 鉄と銅, 85 (1999) 27.
- 12) 柴田悦郎, 山本恵介, 中島邦彦, 森 克巳: 資源と素材, 115 (1999), 455.

(2000年5月31日受付)