

フッ素を用いないトーピードカー型脱りん技術

Torpedo Car Type Dephosphorization Method without Using Fluorine

根岸 秀光 NEGISHI Hidemitsu JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 主査研究員
日野 雄太 HINO Yuta JFE スチール スチール研究所 スラグ・耐火物研究部 グループリーダー・博士（工学）
横井 湧士 YOKOI Yuji JFE スチール 東日本製鉄所（千葉地区） 製鋼部 製鋼技術室

要旨

JFE スチール東日本製鉄所（千葉地区）のステンレス製造プロセスでは、熱力学的な困難さゆえ、トーピードカー型予備処理でフッ素源（蛍石、 CaF_2 ）を併用しながら極低りん濃度域（ $[\text{mass}\% \text{P}] \leq 0.005$ ）までの脱りんを実施していた。本稿では持続的なスラグリサイクルフロー構築を目的としたスラグのフッ素レス化を達成するため、トップスラグ組成改善により脱りん速度を改善した結果、 CaF_2 を用いずに極低りん濃度域までの脱りんが可能となった。以下詳細について報告する。

Abstract:

Due to thermodynamic difficulties in the stainless steel manufacturing process at the Chiba Works, torpedo car pretreatment is used in combination with a fluorine source (fluorite, CaF_2) to produce stainless steel in an extremely low phosphorus concentration range ($[\text{mass}\% \text{P}] \leq 0.005$). In this paper, in order to achieve a fluorine-free slag with the aim of establishing a sustainable slag recycle flow, we improved the dephosphorization rate by improving the top slag composition. Dephosphorization became possible in an extremely low phosphorus concentration range without using CaF_2 .

1. はじめに

JFE スチール東日本製鉄所（千葉地区）第 4 製鋼工場では主にステンレス鋼を製造しており、その製造プロセスは図 1 に示すようにトーピード脱りん、クロム原料溶融還元、転炉脱炭、真空脱炭からなる。クロム含有溶銑の脱りんは熱力学的に困難なため、溶融還元炉に入る以前の溶銑予備処理段階で徹底して脱りんを行う必要がある。

脱りん反応速度は、りん濃度低下に伴い、酸素供給律速である 0 次反応から物質移動律速である 1 次反応に遷移する。0 次反応から 1 次反応への遷移点（臨界りん濃度）はその時点の平衡りん濃度とりの物質移動係数に依存する¹⁾。

トーピードカー型脱りんはその容器形状に起因して転炉や鍋と比べて攪拌特性が劣り²⁾、また、フリーボードが少ない

ため酸素供給速度も転炉より劣り、さらにフラックスの主成分である Fe_2O_3 分解の吸熱反応で溶銑温度が低下するため、りんを極低濃度域まで低下させるのに必要な酸素源を供給しようとする浴温低下に伴いスラグが固化する（図 2）。これらはすべて脱りん速度を悪化させる要因となる。

そこで、トーピードカー型脱りんでは、 CaO-SiO_2 系スラグの融点を低下させると同時にスラグの平衡りん分配比 $L_p(-)$ を高める効果のある蛍石（ CaF_2 ）をフラックスに配合することで、 $[\text{P}] \leq 0.005 \text{ mass}\%$ の極低りん濃度域までの脱りんを行っていた。その結果、発生する予備処理スラグはフッ素を含有することになり、フッ素溶出に関わる環境基準により、ごく限られた用途にしか再利用できなかった。そのため、持続的なスラグリサイクルフローを構築するには、 CaF_2 を用いずに極低りん濃度域まで脱りん可能な技術の開発が急務となった。

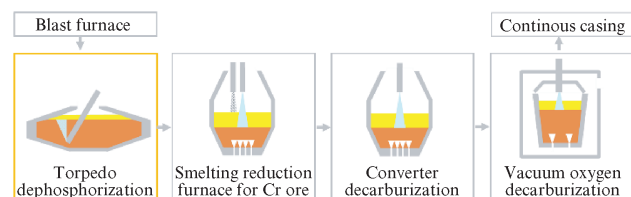


図 1 ステンレス鋼製造プロセスフロー概要

Fig. 1 Schematic illustration of stainless steelmaking process

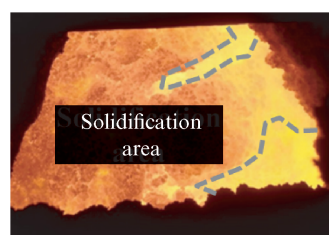


図 2 脱りん処理後のスラグ固化の様子

Fig. 2 Solidification of slag after dephosphorization treatment

2024 年 9 月 30 日受付

2. 事前検討

脱りん速度や最終到達りん濃度に影響を及ぼすスラグのりん分配比 L_P (－) は、フォスフェイトキャパシティー $C_{PO_4^{3-}}$ (－), りんの活量係数 f_P (－), 酸素分圧 P_{O_2} (atm), 温度 T (K), 酸化鉄活量 a_{FeO} (－), $1/2P_2=[P]$ 反応の標準 Gibbs エネルギー変化³⁾ を用いて式 (1), 式 (2)⁴⁾ で表される。

$$\log L_P = \log C_{PO_4^{3-}} + \log f_P + (5/4) \log P_{O_2} \dots\dots\dots (1)$$

$$-6380/T - 1.49$$

$$\log a_{FeO} = (1/2) \log P_{O_2} - (2.19 - 1.18 \times 10^4 / T) \dots\dots\dots (2)$$

トービードカー型脱りんにおいては, T は脱りん進行に伴い不可避免的に低下し, その量は処理前 $[P]$ (mass%) の影響を受けるため, 任意に調整できるのは $C_{PO_4^{3-}}$ と P_{O_2} である。脱りんフラックスはインジェクション形式で供給されて浮上しトップスラグを形成するため, $C_{PO_4^{3-}}$ と P_{O_2} はフラックス浮上中およびトップスラグの双方について考慮する必要がある。

2.1 トービードカー型脱りんの P_{O_2} 測定

フラックスインジェクション中の P_{O_2} 分布については竹内らの 100 t 規模の溶銑装入鍋での測定結果⁵⁾ があるものの, 条件の異なるトービードカー型脱りん操業の分布も同様と見なしてよいか明らかではなかった。そこで著者らは, 実操業中のトービードカー内の P_{O_2} 分布を調査するため, 図 3 に示す装置構成で脱りんフラックス吹込み口近傍, 浮上中, トップスラグの P_{O_2} を測定した。この測定結果を, フラックス吹込み口からの高さ h (m) で整理したものを図 4 に示す。なお, $h=0$ は吹込み口近傍であり, $h=1.2$ は溶銑とスラグの境界位置に相当する。プローブ測定値 a_o (ppm) から P_{O_2} (atm) への変換は, 以下の式 (3) を用いた。

$$P_{O_2} = \left(\frac{\frac{a_o}{10000} \cdot \exp(-111300 - 6.41T)}{RT} \right)^2 \dots\dots\dots (3)$$

インジェクション中の P_{O_2} は, 吹込み口近傍では 10^{-11} atm 程度であるが, フラックス浮上に伴って $10^{-14} \sim 10^{-16}$ atm 程度まで低下する。この分布自体は, 竹内らの報告⁵⁾ とほぼ同様と考えられる。拝田ら⁶⁾ が, インジェクションではフラックス吹込み口の P_{O_2} が高いため脱りんが進行すると報告している一方で, 金子⁷⁾ はフラックス浮上中に復りんが起きていることを報告している。今回測定した P_{O_2} 分布から, P_{O_2} の高い吹込み口で迅速に脱りん・捕集されたりんは, フラックスが浮上するにつれ P_{O_2} が低下し溶銑-フラックス界面の平

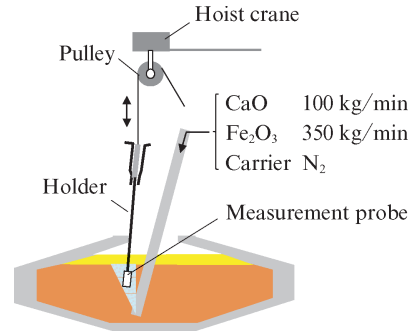


図 3 トービードカー内 P_{O_2} 測定概要
Fig. 3 Schematic illustration of P_{O_2} measurement in torpedo car

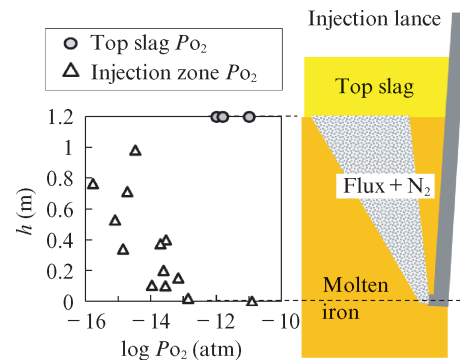


図 4 トービードカー内 P_{O_2} 分布
Fig. 4 P_{O_2} distribution map in torpedo car

衡りん濃度が高くなるため, 一部復りんを伴いながらトップスラグに浮上するものと推定した。溶銑中 P_{O_2} は $10^{-15} \sim 10^{-16}$ atm 程度となる C-O 平衡に向かって変化するため, インジェクション中の復りんを完全に抑止することは困難と考えた。

2.2 トップスラグ組成の影響

フラックス浮上後のトップスラグは, 図 4 の P_{O_2} 測定からフラックス吹込み口と同等の P_{O_2} であり, 脱りん反応サイトとして有力である。 P_{O_2} は $C_{PO_4^{3-}}$ とともにスラグ組成の影響を受け, L_P を変化させる。そこで, 著者らはトービードカー内のスラグと溶銑の連続サンプリングを行い, トップスラグ組成がりん濃度推移へ及ぼす影響を調査した。図 5 にトップスラグ組成変化を, 図 6 にその時の脱りん率の変化を示す。なお, 図 5 の液相線は 1573 K での変化であり, 図 6 中の脱りん率は初期りん濃度 $[\%P]_0$ (mass%) に対する処理中の脱りん量 ΔP ($=[\%P]_0 - [\%P]$, (mass%)) の比, 吹錬進行度 (%) は, 全供給酸素 $V_{O_2}^{total}$ (Nm^3/t) に対する処理中供給酸素量 V_{O_2} (Nm^3/t) の比で定義される。

図 6 の吹錬進行度 25% までの間, 図 5 に示すようにトップスラグ組成が $CaO \cdot SiO$ (以下 CS) + 液相 (以下 L) の 2 相共存域内で推移しており, その際は復りんが確認された。一方, 図 6 の吹錬進行度 25~31% の間は, 図 5 に示すよう

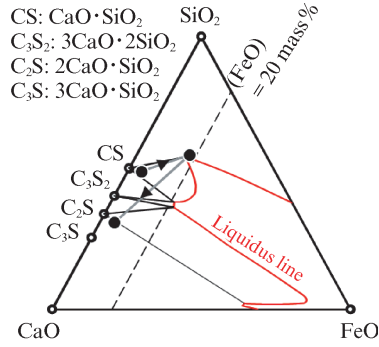


図5 トップスラグ組成の変化

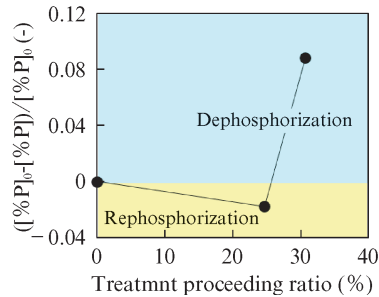
Fig. 5 Changes in (CaO), (SiO₂) and (FeO) in top slag

図6 脱りん率変化

Fig. 6 Changes in dephosphorization ratio

にトップスラグ組成は同領域から $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (以下 C_2S) + $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (以下 C_3S_2) + L 領域へ向けて変化しており、その際は脱りんが進行している。上述のとおり復りんの発生により脱りん効率が悪化しているため、これを回避できれば CaF_2 を用いずとも極低域までの脱りんが進行する可能性があると考えた。

そこで著者らは次に、復りんを回避する手段を検討した。溶銑中りん濃度変化は1次反応を仮定すると、みかけの反応速度定数 K_p (1/s) と最終到達りん濃度 $[\%P]_f$ (mass%), 時間 t (s) を用いて式 (4) のように表される。

$$d[\%P]/dt = -K_p([\%P] - [\%P]_f) \quad (4)$$

$[\%P]_f$ はりに関するマスバランスから、スラグ液相率 R_L (—), スラグ量 W_s (kg/t), 処理前のスラグ中りん濃度 $(\%P)_0$ (mass %), 処理前の溶銑中りん濃度 $[\%P]_0$ (mass%) を用いて式 (5) のように表される。

$$[\%P]_f = \frac{(\%P)_0}{R_L L_p + 1000/W_s} + \frac{[\%P]_0}{1 + R_L W_s L_p / 1000} \quad (5)$$

式 (1) に基づく L_p で計算される $[\%P]_f$ は真の平衡りん濃度 $[\%P]_e^r$ (mass%) と等しい ($[\%P]_f = [\%P]_e^r$) ことから、式 (4) より復りんが発生する場合は $[\%P] < [\%P]_e^r$ となっているため、これを回避するためにはスラグの

$C_{\text{PO}_4^{3-}}$ および a_{FeO} を精査する必要がある。

処理中に塩基度 B ($(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$, (—)) が最も低下する脱珪終了時点の温度はおおむね 1573 K 前後であるため、 $[\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}]$ 3 元系状態図の 1573 K 液相線上組成における $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ ^{8,9)} 及び a_{FeO} ^{4,8,10,11)} 報告値を調査したところ、以下のことが分かった¹⁾。

・ $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ は、1573 K 液相線上的 CaO 濃度 $(\% \text{CaO})_L$ (mass%) と SiO_2 濃度 $(\% \text{SiO}_2)_L$ (mass%) から求められる液相塩基度 B_L ($(\% \text{CaO})_L/(\% \text{SiO}_2)_L$ (—)) あるいは 1573 K 液相線上的 FeO 濃度 $(\% \text{FeO})_L$ (mass%) を用いた式 (6)-(9) で近似できる。

$$\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 23.0 B_L^{0.134} \quad (0.47 < B_L \leq 1.04) \quad (6)$$

$$\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = -18.7 B_L + 42.5 \quad (1.04 < B_L \leq 1.1) \quad (7)$$

$$\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 22.2 B_L^{-0.068} \quad (1.1 < B_L \leq 1.6) \quad (8)$$

$$\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 23.4 (\% \text{FeO})_L^{-0.02} \quad (B_L > 1.6) \quad (9)$$

・ a_{FeO} は、固相 (CS , C_3S_2 , C_2S) + L の 2 相共存状態であれば、正則溶液モデル¹²⁾ による計算値とよく一致する。一方、 $\text{SiO}_2 + \text{CS} + \text{L}$ ($a_{\text{FeO}} = 0.121^{4)}$, $\text{CS} + \text{C}_3\text{S} + \text{L}$ ($a_{\text{FeO}} = 0.434^{11)}$ あるいは $\text{C}_3\text{S}_2 + \text{C}_2\text{S} + \text{L}$ ($a_{\text{FeO}} = 0.494^{11)}$) の 3 相共存域での報告値は正則溶液モデルと乖離する。

1573 K, $(\text{mass}\% \text{FeO}) = 20$ でスラグ塩基度 B を変化させた際の固相と平衡する液相組成における B_L , $(\% \text{FeO})_L$, R_L を $[\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}]$ 状態図から読み取り、これらの値を用いて式 (1), (2), (5)-(9) および上述の a_{FeO} に関する知見から $[\%P]_e^r$ を計算し、スラグ塩基度 B で整理した結果を図 7 に示す。なお、 W_s はトービードカーの溶銑が充填されていない部分の空間容積から決定し、代表的成分として $(\%P)_0 = 0.2$, $[\%P]_0 = 0.13$ とした。

図 7 (e) より、スラグ組成が $\text{CS} + \text{L}$ 域 ($0.52 < \text{Slag } B < 0.96$) ではスラグ塩基度 B が下がるにつれて $[\%P]_e^r$ が上昇し、その上昇は $B \leq 0.8$ で特に顕著になる。本計算結果により、図 5 および図 6 で、 B が 0.88 から 0.45 に低下した際の反応駆動力が復りん側になることを説明できる。

$\text{CS} + \text{C}_3\text{S} + \text{L}$ ($1.00 \leq B \leq 1.04$) と $\text{C}_3\text{S}_2 + \text{C}_2\text{S} + \text{L}$ ($1.13 \leq B \leq 1.18$) の 3 相共存域では L_p が高くなるが、操業の計算塩基度とスラグの実績塩基度のばらつきを考慮すると、狙って制御できる塩基度範囲ではない。 $\text{C}_2\text{S} + \text{L}$ 域は、 $B = 1.4$ を境に B が高い側では $[\%P]_e^r$ が低下すると予想される。 L_p は 1573 K, $B = 1.6$ で $10^{2.28}$ と計算され、これをベースとすると、処理終了温度 1573 K から 1473 K へ、 $[\%C]$ が 4.4 mass% から 3.8 mass% へ、スラグ中鉄分濃度 (TFe) が 15 mass% から 23 mass% へと変化した時の小川らの式¹³⁾ で計算される L_p 変化倍率から、脱りん処理後 $[\%P] \leq 0.005$ mass% は可能と判断した。

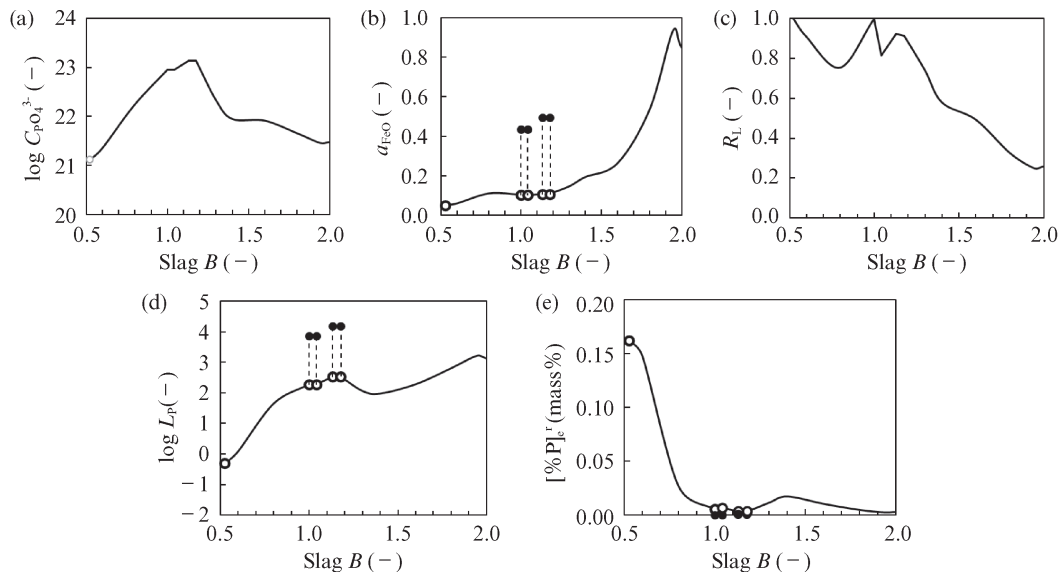


図7 スラグ塩基度 B と (a) $C_{PO_4^{3-}}$, (b) a_{FeO} , (c) 液相率 R_L (d) L_P , (e) $[\%P]_e^r$ の関係

Fig. 7 Relationship between (a) $C_{PO_4^{3-}}$, (b) a_{FeO} , (c) Liquidus ratio R_L (d) L_P , (e) $[\%P]_e^r$ and slag basicity B

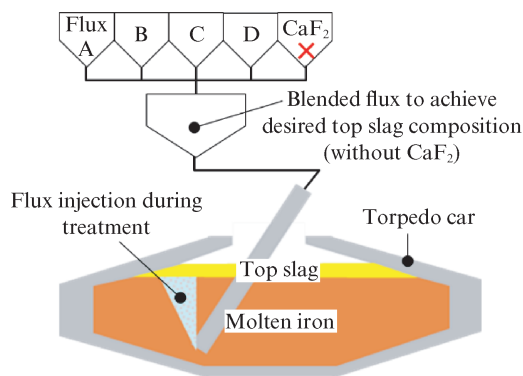


図8 CaF_2 を用いない極低濃度域への脱りん試験の概要

Fig. 8 Schematic illustration of de-P test to ultra-low P concentration without CaF_2

3. 実証試験と操業適用

2章の検討から、トーピード型脱りんでは CaF_2 を用いずに極低りん濃度域 ($[\%P] \leq 0.005 \text{ mass\%}$) まで脱りん可能かの実証試験を行った。図8に示す装置構成で、トーピードカー中の溶銑へ脱りん処理中 CaF_2 を配合しないフラックスを常に吹き込んだ。試験に当たっては以下を留意した。

- トップスラグ組成は、最も B が低下する脱珪終了タイミングで $CS+L$ 域にならないように、 $CS+C_3S+L$ 域が出現する B 以上に制御する。
- フラックス組成のばらつきを考慮し、処理中の CaO 供給総量 $T.CaO$ (kg/t)、 SiO_2 供給および発生総量 $T.SiO_2$ (kg/t) の比である計算 B ($=T.CaO/T.SiO_2$, (-)) は、処理中常に C_2S 共存域となるようにする。
- 前記2点を達成できるように、各フラックス銘柄の配合を計算して混合し、供給する。

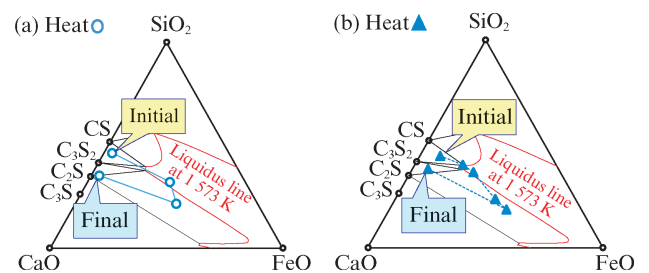


図9 スラグ組成変化 (a) Heat 1 (b) Heat 2

Fig. 9 Changes in (CaO), (SiO_2) and (FeO) in top slag, (a) Heat 1 (b) Heat 2

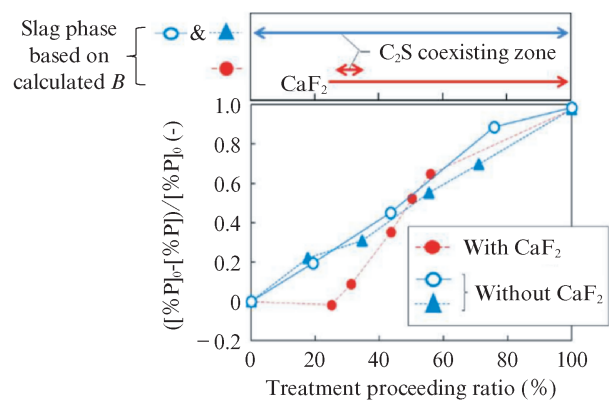


図10 CaF_2 レス脱りんの脱りん率推移¹⁴⁾

Fig. 10 Changes in de-P ratio during de-P treatment without CaF_2 ¹⁴⁾

試験のスラグ組成変化を図9に、その際の脱りん率推移を図10に示す。計算 B に基づけば全域 C_2S 共存域となるように制御した両 Heat は、脱珪終了タイミング (吹錬進行度でおおむね 20% 前後) では、 $CS+L$ 域に入ることなく、脱珪終了後は浴温低下を勘案すれば C_2S 共存域に制御できて

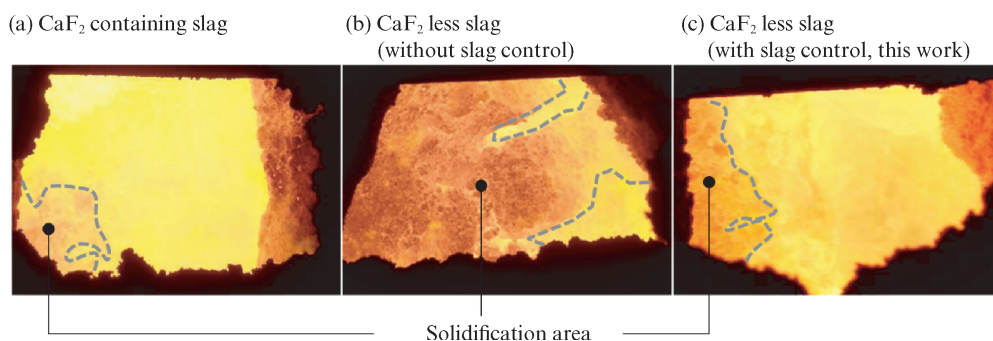


図 11 スラグ固化の様子 (a) CaF_2 入りスラグ (b) CaF_2 レススラグ (組成制御なし) (c) CaF_2 レススラグ (組成制御, 今回)

Fig. 11 Solidification of slag after dephosphorization treatment, (a) CaF_2 containing slag, (b) CaF_2 less slag (without slag control), and (c) CaF_2 less slag (with slag control)

いた。図 10 には比較として CaF_2 を用いた通常の脱りん処理における脱りん率推移を併せて示す。トップスラグ組成について上述の制御を行わず CaF_2 を用いた脱りんは、一度復りんしてから脱りに転じるのに対し、トップスラグ組成制御を行った両 Heat は復りんを生じず、処理全期間にわたって脱りんが進行し、最終的な脱りん率は CaF_2 を用いた処理と同等で、処理後 [% P] はともに 0.002 mass% であった。

図 11 にスラグ固化領域の変化を示す。今回のスラグ組成制御を行ったスラグの、脱りん処理の最終スラグ B は 1.6 程度であり、 CaF_2 入りスラグと比較すると固化領域は広いものの、スラグ制御を行わない CaF_2 レススラグの最終スラグ B の 2.0 以上と比較すると、固化領域が少なくなっていた。スラグ制御により固相率が改善したことも、極低りん濃度域到達の一因と考えられる。

以上の実証試験を踏まえ、引き続き数百 Heat にわたって大量に試験を実施したところ、トービード型溶銑予備処理で上述のスラグ制御を行ったステンレス向けのりん最厳格鋼種の合格率は、 CaF_2 を用いていた時の合格率と比較して遜色ないことが確認された。

4. おわりに

本稿では、ステンレス向けのトービード型溶銑予備処理のフッ素レス化に取り組み、以下の知見を得た。

- ・フラックスインジェクション中の溶銑中酸素分圧は、フラックス吹込み口では 10^{-11} atm オーダーと高いものの、浮上中に $10^{-15} \sim 10^{-16}$ atm へと低下する。
- ・トップスラグは、 $[\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}]$ 3 元系スラグとみなした際 CS+L 領域が出現する組成では復りん側の駆動力が大きくなるが、本領域を回避することによって復りんを生じさせずに常時脱りんが進行することで、フッ素源を用いずとも極低りん濃度域 ($[\text{P}]_f \leq 0.005$ mass%) までの脱りんが可能である。

本稿で報告した技術は、東日本製鉄所 (千葉地区) のステンレス製造プロセスの溶銑予備処理に適用・工程化され、トービード型脱りん処理の完全フッ素レス化を実現した。

参考文献

- 1) 根岸秀光, 内田祐一, 川畑涼. 転炉予備処理プロセスにおける脱りんスラグの全量熱間リサイクル技術. 鉄と鋼. 2024, vol. 110, no. 13, p. 999-1009.
- 2) 拝田治, 江見俊彦, 馬田一, 数土文夫. トビード脱硫における攪拌強度の影響. 鉄と鋼. 1980, vol. 66, no. 4, S253.
- 3) Sigworth, G. K.; Elliott, J. F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. Metal Science. 1974, vol. 8, p. 298-310.
- 4) Enaka, T.; Uchida, Y.; Hasegawa, N.; Naito, M.; McLean, A.; Iawase, M. Chemical potentials of oxygen within 3-phase assemblages of the system $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{FeO}$. Scand. J. Metall. 2001, vol. 30, issue 3, p. 168-174.
- 5) 竹内秀次, 小沢三千晴, 野崎努, 江見俊彦, 大谷尚史. 石灰系フラックス吹き込みによる溶銑の同時脱りん脱硫処理に及ぼす酸素ポテンシャルの影響. 鉄と鋼. 1983, vol. 69, no. 15, p. 1771-1778.
- 6) 拝田治, 竹内秀次, 野崎努, 江見俊彦, 数土文夫. 底吹き転炉を用いる生石灰系フラックスによる溶銑脱磷の反応機構. 鉄と鋼. 1982, vol. 68, no. 13, p. 1744-1753.
- 7) 金子敏行. 生石灰-酸素インジェクションによる溶銑の脱磷反応機構. 鉄と鋼. 1983, vol. 69, no. 12, S953.
- 8) Im, J.; Morita, K.; Sano, N. Phosphorus Distribution Ratios between $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ Slags and Carbon-saturated Iron at 1573 K. ISIJ Int. 1996, vol. 36, issue 5, p. 517-521.
- 9) Ito, K.; Sano, N. Phosphorus Distribution between Basic Slags and Carbon-saturated Iron at Hot-metal Temperatures. ISIJ Int. 1985, vol. 25, issue 5, p. 355-362.
- 10) Kudo, M.; Jak, E.; Hayes, P.; Yamaguchi, K.; Takeda, Y. Lead solubility in FeOx-CaO-SiO_2 slags at iron saturation. Metall. Mater. Trans. B. 2000, vol. 31, no. 1, p. 15-24.
- 11) Takeuchi, K.; Enaka, T.; Konno, N.; Hosotani, Y.; Orimoto, T.; Iwase, M. Chemical potentials of oxygen for three-phase assemblages of $\text{CaSiO}_3(\text{s})+\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{s})+\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{FeO}\}$ melt and $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{s})+\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})+\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{FeO}\}$ melt. Steel Res. 1997, vol. 68, issue 12, p. 516-519.
- 12) Banya, S. Mathematical Expression of Slag-Metal Reactions in Steelmaking Process by Quadratic Formalism Based on the Regular Solution Model. ISIJ Int. 1993, vol. 33, issue 1, p. 2-11.
- 13) 小川雄司, 矢野正孝, 北村信也, 平田浩. 転炉を用いた脱りん脱炭連続処理プロセスの開発. 鉄と鋼. 2001, vol. 87, no. 1, p. 21-28.
- 14) 根岸秀光, 川畑涼, 日野雄太, 横井湧士. フッ素を用いないトービードカー型脱りん技術の開発. 材料とプロセス. 2023, vol. 36, no. 2, p. 487.