

討6 ソーダ灰を利用した新製鋼法（その物質および熱収支解析）

日本鋼管（株）技術研究所 福山研究所 ○山田健三， 工博 宮下芳雄
福山製鉄所 栗山伸二，中島龍一，半明正之，田口喜代美

1. 序

近年、鋼品位の安定と高級化の要請に応じて、各種溶銑予備処理法ならびに取鍋精錬法が研究開発されつつある。中でも、ソーダ灰を利用した溶銑予備処理を基本とする新製鋼法¹⁻³が注目されている。予備脱Siと予備脱P・Sにより、スラグレス転炉精錬が生まれ、前記要請への対処が容易となるばかりでなく、従来の転炉製鋼法でのスラグ処理の問題も解消するのでその新プロセスの開発が期待されている。

新プロセスの冶金反応で脱Si、ソーダ灰による脱P・S、スラグレス脱Cについては、既に報告があるが¹⁻⁴その熱エネルギー収支および物質収支についてはほとんど報告は見られない。新プロセスにおいてはソーダ灰の分解にともなう相当な吸熱と予備処理工程が新たに加わるために生じる鉄及び熱エネルギー損失等が考えられる。スラグレス転炉により大巾に減少するスラグ顕熱でそれらをどの程度回復できるかが、新プロセスが現在の転炉法に代り得るために必須の要件と考えられる。そこで今回、当社福山製鉄所において新プロセスの予備試験を工業規模で行い、その結果に基づいて理論解析を行い新プロセスの熱エネルギー収支、物質収支を検討したものでその内容を報告する。もちろん、新プロセスの工業化の可否は、他にも耐アルカリ性の精錬用耐火物並びにソーダダスト、スラグからの安価なソーダ灰回収技術等にもかかっている事は論を待たない。

2. 新プロセス予備試験

ソーダ灰を利用した新プロセスの究極的な最適プロセス要素ならびにそのフローは今後の発展に依る所であるが、連続方式、回分方式のいずれにしても予備脱Si工程と脱P・S工程とより成る事は異論のない所であろう。予備脱Si工程は脱P・S工程のソーダ灰原単位を下げるために必須である。今回の予備試験の処理フローはFig.1に示す様に、高炉での出銑時脱Si（以下高炉脱Siと称す）→輸送鍋によるソーダ灰脱P・S→スラグレス転炉脱Cであった。

2-1 高炉脱Si

高炉においては、ミルスケールが出銑樋に添加され、樋内及び鍋内へ落下中に脱Si処理が行なわれた。ミルスケールは10~30 kg/T、滓調整用として焼石灰がU~2 kg/T使用され、脱Si量は0.1~0.3%、脱Mn量は0.1~0.3%、脱Ti量は0.03~0.08%であったが、脱C量は分析誤差の範囲で認められなかった。Fig.2にミルスケール中の酸素量に対する脱Si量を示したが、脱Siの酸素利用効率は約60%であった。処理中スラグフォーミングが認められ受銑量が低下し、平均約140トン/鍋（200トン鍋）であった。

2-2 脱P・S

高炉鍋は脱Si処理後製鋼工場へ輸送され、除滓、秤量された。ソーダ灰10~20 kg/Tが、溶銑の熱レベルに応じてU~40 kg/T

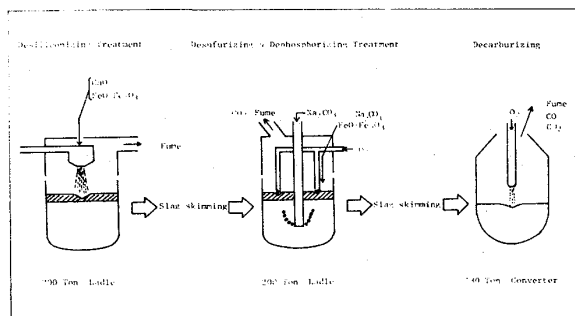


Fig.1 Flow of a new steelmaking process

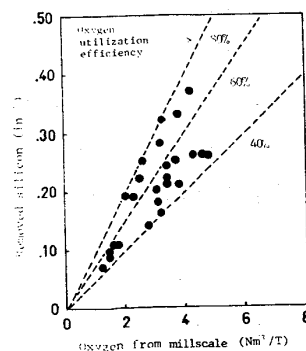


Fig.2. Removed silicon as a function of oxygen.

のミルスケールとともに鍋上に添加された。鍋蓋に取付けられた攪拌用浸漬ランスから約 $0.05 \text{ Nm}^3/\text{min} / \text{T}$ の N_2 ガスが、脱 P 用上吹酸素ランスから約 $0.13 \text{ Nm}^3/\text{min} / \text{T}$ の O_2 ガスとともに鍋内に吹込まれた。処理は平均約 1360°C で開始され、ほぼ 60 分間バブリングが続けられ平均約 1330°C で終了した。脱 P 反応は他の報告に見られる様に良く進行し、ソーダ灰約 $16 \text{ kg}/\text{T}$ で終了時 $[\text{P}] \leq 0.02\%$ が、又同時に $[\text{S}] \leq 0.01\%$ が得られた。Fig. 3 に精錬後スラグの $\text{T.}(\text{Na}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ に対する $(\text{P}_2\text{O}_5)/[\text{P}]$ をプロットしたが、ソーダ系スラグが石灰系に較べてより高い脱 P 能を有している事が確認された。

2-3 スラグレス脱炭

ソーダ灰により脱 P・S された溶銑は除滓・秤量後、転炉へ銑配 100% で装入され脱炭吹錬された。溶銑が素鋼レベルまで脱 P・S されているので焼石灰等は使用されなかった。冷剤としては鉄鉱石が使用された。溶銑とともにソーダスラグが $1 \sim 2 \text{ kg}/\text{T}$ 炉内に持ち込まれ、前チャージの炉内に残存する通常転炉滓の溶出とともに約 $10 \text{ kg}/\text{T}$ のスラグ生成が認められた。

ランス高さを通常の約 2 倍とするソフトブロー操業が行われたので、当初懸念されたランス地金付等は全く認められなかった。殆んどスラグレスなので脱 C 反応は $[\text{C}] \cong 0.02\%$ の低炭域まで鉄酸化が特に増加する現象も認められず、一定の脱炭効率で推移するが、吹錬全期に亘ってフェーム生成が通常吹錬の約 2 倍に増加する事が排ガス中ダスト量調査により認められた。

3. 熱エネルギー収支・物質収支モデル

熱エネルギー収支の前提として物質収支が考えられ、 Fe , O_2 及びスラグの収支が求められた。まず鉄収支で純理論的に求められないフューミングによる鉄ロス、各工程において排ガス中のダストの成分・量の実測により求められた。スロッピング・スピittingによる鉄ロスは殆んど認められなかった。スラグ中へ移行する鉄はスラグ成分分析とその重量測定から求められ、数チャージの試験についてはスラグ全量破碎・磁選により巻込地金重量が測定された。 O_2 については気酸、投入酸化鉄および前工程スラグの酸化鉄からの入力に対して各元素の酸化に消費される酸素を出力とするが、 CO/CO_2 の体積比をパラメータとして入出力のバランスが求められた。スラグの収支については、前工程のスラグで新しい処理へ流入する量が問題になるが、高炉スラグは脱 Si スラグに約 $8 \text{ kg}/\text{T}$ 、脱 Si スラグはソーダスラグへ、約 $5 \text{ kg}/\text{T}$ 、ソーダスラグは転炉に $1 \sim 2 \text{ kg}/\text{T}$ 混入すると仮定された。処理後のスラグ量について高炉脱 Si では Si、Mn 収支平均により求められ、ソーダ脱 P・S ではいずれのバランス式も精度が悪いので実測値が使用された。

以上の物質収支モデルを基礎に、 298°K 基準の鉄、スラグ、ダスト、ガス等の各種成分に対して任意の温度にいたるエンタルピー変化量、成分溶解、分解熱、スラグ、ガス、ダスト等の生成反応熱及びソーダ灰、ミルスケール、鉄鉱石等の分解反応熱が純理論的に求められ、熱エネルギーの入、出力をバランスさせる様な特定の溶銑温度と散逸熱の組み合わせが求められるモデルが作成された。溶銑温度が実測された場合、散逸熱が求められ、散逸熱が理論的ないしは経験的に予測される場合は溶銑温度が求められるシステムである。

反応の中で Na_2CO_3 の分解反応が問題になるが、ソーダスラグ中の Na_2O の分析値とスラグ重量の実測値からそのスラグ中への歩留が求められ、その割合のソーダ灰が次式の反応により分解すると考えられた。スラグへ歩留らないソーダ灰はダストとなり顕熱を獲得して系外へ排出されると考えられた。

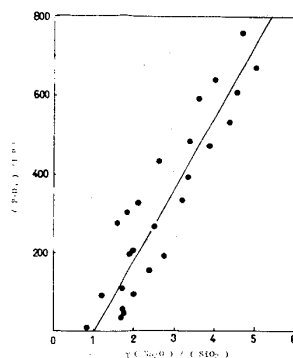
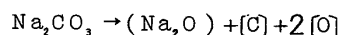


Fig. 3 The phosphorous distribution ratio as a function of slag basicity.

元の変化が従来の転炉法と比較された。Table 1 にモデル計算に使用された要素プロセス、材料原単位、溶銑成分変化等が示された。Table 1 の条件を用い、各プロセスでの熱エネルギーの利得及び損失が計算され Table 2 に、(A) スラグ・ダスト、排ガス等の顕熱、(B) Fe、Si、Mn、P、Ti 等の酸化熱、(C) $C \rightarrow CO/CO_2$ の反応熱、(D) Na_2CO_3 の分解熱及び (E) 一貫プロセスとしての散逸熱等が求められ、従来転炉法との差で示された。これから各工程での鉄鉱石ないしミルスケールの使用に供給し得る熱エネルギーが理解される。(表中、従来法より利得側を(+)、損失側を(-)とし、それぞれ溶銑トン当りの熱量数の前に付した)

新プロセスと従来法の比較において熱エネルギーの利得、損失を、各項目毎に一貫して考えると、新プロセスではスラグ等への顕熱(A)の減少と脱P・S処理中のCOの2次燃焼熱(B)の増加による利得が Na_2CO_3 の分解熱(D)と工程増による散逸熱(E)の増加を補ってなお約20Mcal/tの余剰を有している事が知られる。脱P・S時に0.38%のCが酸化されるので転炉ガス中のCO量は約3.5Nm³/t減少するが、CO₂の燃焼熱のほぼ80%は銑浴の昇温及びミルスケールの分解等に有効に消費されると推定されるので、転炉ガス中のCO量低減はトータルエネルギーの損失とはならないと考えられる。

Table 1 と Table 2 の各工程を対比すれば熱エネルギーの利得、損失が溶銑量の増加、減少に対応していることが理解される。(1) 脱Si工程では20kg/Tのミルスケールが使用され溶銑量が0.9%増加する。これは主に(Si)、(Mn)の燃焼熱に依るものである。(2) 脱P・S工程では17kg/Tのミルスケールが使用され溶銑量が0.2%増加する。これは主に[P]、[C]の燃焼熱に依るものである。(3) 転炉工程においてスラグレス吹錬、通常吹錬共にCO/CO₂の体積比を11とするモデルではTable 2 に示される様にスラグレス吹錬の鉄石使用量が13kg/T低くなるが、試験操業の結果では両者同一レベルの鉄石使用量実績が得られている。これはソフトブローしたスラグレス吹錬において、COガスの炉内2次燃焼比率が上昇したためと考えられる。従って吹錬によってはスラグレス吹錬での鉄石使用量が通常レベルより13kg/Tから同一レベルの間の任意の値を取り得ると考えられる。モデル計算の場合がスラグレス吹錬での熱的余裕の最も少ない場合と考えられるが、その場合でも散逸熱を約8Mcal/T、としてTable 1 に示す様に50kg/T程度の鉄石使用が可能と考えられる。これを銑配90%に低下しても、本モデルの計算ではなお20kg/Tの鉄石使用の余裕が認められる。実操業の様にソフトブロー化すれば更にこの熱的余裕が広がり、スラグレス吹錬は実操業上特に支障ないと考えられる。

5. 結言

高炉での脱Si工程、高炉鍋でのソーダ灰を使用する脱P・S工程、スラグレス脱C工程からなる新プロセスの試験操業を140トンの工業規模で行った。その試験結果を基礎に熱エネルギー及び物質収支モデルを作成し、新プロセスと従来法の比較を行った結果次の事が明らかにされた。

- (1) 新プロセスは一貫プロセスとして従来の転炉製鋼法より約20Mcal/T以上の熱エネルギーの利得があり、同一溶銑を使用して最終溶鋼量が2%以上増加することが期待される。
- (2) スラグレス転炉吹錬工程は十分な熱的余裕を有し、実操業プロセスとして支障ないと考えられる。

文献

1. 山本、梶岡：鉄と鋼、65(1979)、S210
2. 平原、丸川：姉崎、城田：鉄と鋼、64(1978)、S639
3. 森谷、藤井：鉄と鋼、63(1978)、S622
4. 水渡、石坂、井上、高橋：鉄と鋼、65(1979)、P1848
5. R.D.Pehlke: "BOF STEELMAKING" Vol4 (1977) (AIME)