

© 1985 ISIJ

高炉鉄床における投射法を用いた 連続溶銑処理

論文

山田 健三*・岩崎 克博*・伊藤 春男**
中谷 源治**・大槻 満**

Continuous Hot Metal Pretreatment by Top Injection Method at Blast Furnace Runner

Kenzo YAMADA, Katsuhiko IWASAKI, Haruo ITO,
Genji NAKATANI and Mitsuru OHTSUKI

Synopsis :

A new continuous hot metal pretreatment by top injection method which is carried out at the blast furnace runner is examined. Emphasis is placed on the method of charging the reagents for desiliconization and dephosphorization. It is found that not only desiliconization but also dephosphorization can be accomplished at the charge point by employing the top injection method. The reactions are analyzed in terms of the kinetics and thermodynamic equilibria.

1. 緒 言

日本の鉄鋼業において溶銑脱珪および溶銑脱りんにより構成される溶銑処理技術は、低りん鋼の安定製造と従来の製鋼プロセスの合理化を推進する上でのキーテクノロジーと考えられており、すでにいくつかの製鉄所で溶銑処理プロセスが設備化されている。

溶銑処理プロセスの中で溶銑鍋やトーピードを用いて行うバッチ式溶銑処理方法に比べて高炉鉄床において連続的に溶銑処理する方法は、設備投資額を比較的小さく押さえられる¹⁾とともに処理時間の短縮に効果的である²⁾ことは知られている。樋型反応槽を用いた連続的処理に関するパイロットプラント規模の研究³⁾はすでに行われているものの、これまでに連続的溶銑処理プロセスは経済的に成立するほどには十分成熟していなかつたといえる。

本報においては、脱珪剤および脱りん剤の添加方法をくふうし⁴⁾、高炉鉄床において連続溶銑処理を実現するための研究を行つたので報告する。筆者らが考案し発展させた TIM (Top Injection Method の略) は、高炉鉄床等における連続溶銑処理プロセスが冶金反応上成立するための必須の技術と考えられる。

2. 基礎的検討

2.1 バッチ処理法と連続処理法の理論的比較

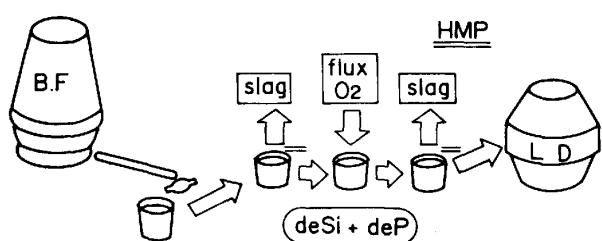
バッチ式溶銑処理法と連続溶銑処理法のプロセスフローを Fig. 1a および b に示す。前者は従来のバッチ式溶銑脱りん処理を主プロセスとする方法(以下 Hot Metal Pretreatment を略して、HMP と表す)であり、後者は高炉鉄床において連続的に溶銑脱珪および溶銑脱りん処理を行う方法(以下 BF-HMP と略す)である。BF-HMP は従来の高炉-転炉法以上の物流抵抗やそれに伴う熱損失がない点で HMP より有利である。HMPにおいては処理前溶銑の成分・温度・量を正確に把握できるので処理が安定しており、反応効率は十分であるが、処理ステーションや除滓場への溶銑鍋やトーピードの移動時間および処理自体の時間が従来の高炉-転炉法に加えて必要となる。その結果製鉄-製鋼工場間での溶銑の輸送容器内滞在時間の増加が不可避となり、溶銑温度降下量が増大することとなる。また物流抵抗については、HMP の場合脱珪処理や脱りん処理におけるフリーボードを確保するため溶銑鍋やトーピードの最大溶銑装入量を従来より 10~30% 減らざるをえない。生産量を確保するためには溶銑鍋やトーピード台数を増やすこ

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 4 月 18 日受付 (Received Apr. 18, 1985)

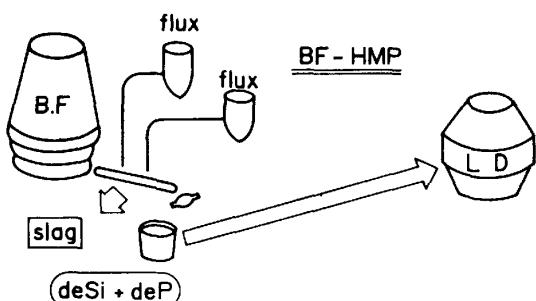
* 日本钢管(株)中央研究所福山研究所 (Fukuyama Research Laboratories, Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

** 日本钢管(株)福山製鉄所 (Fukuyama Works, Nippon Kokan K. K.)

** 日本钢管(株)技術開発本部 (Engineering Research and Development Division, Nippon Kokan K. K.)



(A) Batch hot metal pretreatment



(B) Continuous hot metal pretreatment

Fig. 1. Comparison between a batch and a continuous hot metal pretreatment.

となり、溶銑輸送容器への熱損失を増大させることとなる。

BF-HMP を実施する上で HMP より不利となることが予想されるのは以下の点についてである。

(1) BF-HMP では、HMP と比べて溶銑温度が約 100°C 高いので、脱りん反応平衡上不利である。

(2) 溶銑流量、溶銑温度および溶銑成分、特に Si が出銑中つまり処理中変化するため同一反応効率を定常的に得るために連続的にそれらの要因の変化を把握しつつ反応の制御を行わねばならない。

2.2 高炉鋳床処理に関する予備テスト

十分に脱珪および脱りん反応を進行させるための溶銑桶長さを推定するため簡便なフラックス添加法により予備試験を行った。筆者らが用いたのはホッパー等を用いて自然落下によりフラックスを溶銑流へ添加する方法で

Soft Feed Method (以下 SFM と略す) と呼ぶこととした。SFM を用いた場合、ソーダ灰のように非常に反応性の高いフラックスを用いた場合でも、反応効率は予想を下回る不十分な結果しか得られなかつた。脱珪するために単にミルスケールを添加した場合には、添加位置より 5~6 m 下流でも反応が進行しないどころか溶銑からミルスケールへの熱移動も不十分なためミルスケールの色が室温での状態と変わらない黒色のままであつた。

実規模での予備試験結果により、溶銑桶での反応を効果的なものとするためには、フラックスと溶銑の混合攪拌を強め、反応を促進することが必要であることがわかつた。このときすでにフラックスインジェクション法が反応速度の増大と反応効率の向上に効果的であることが知られていたので、筆者らはこれを連続溶銑処理に適用することを考えた。溶銑桶での浴深さが浅く、ランスの損耗を極力押さえるためランスを溶銑浴面上に設置してフラックスインジェクションを行うこととし、この方法を Top Injection Method (以下 TIM と略す) と呼ぶこととした。SFM と TIM の概念図を Fig. 2 に示すが、TIM の特徴は微粉のフラックスが溶銑流中へ侵入していくところにあり、反応界面積の増大とフラックスの持つ運動エネルギーにより浴の攪拌が強化されることにより反応が促進されることが期待された。

2.3 コールドモデル試験

定性的に TIM の攪拌効果を調査するためコールドモデル試験を行つた。

比重 3.3 のよう化メチレンと水を溶銑とスラグになぞらえて用いた。Fig. 3 にコールドモデル試験装置を示す。よう化メチレンを 20°C, 10 l/min 一定で桶の中に供給し、実際の脱珪・脱りん処理時のスラグ・メタル流量比と水-よう化メチレン流量比が同一レベルとなるように 0.1~1 l/min で冷水 (0°C) を桶上方から添加していろいろな攪拌操作を行つた場合のよう化メチレン温度降下量を測定した。その下流で温水 (80°C) を添加

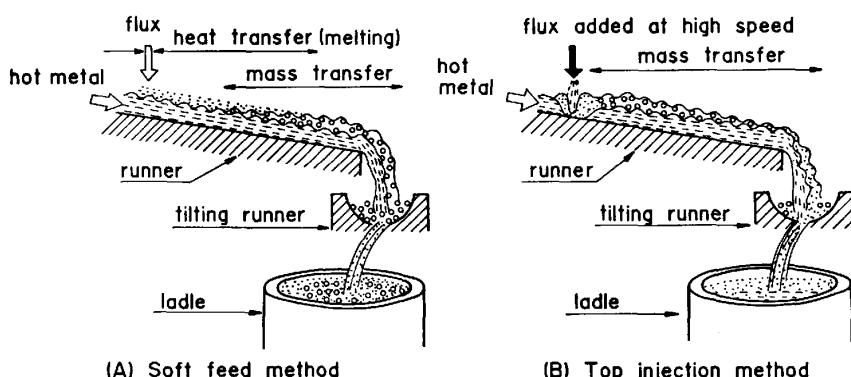


Fig. 2. Schematic drawing of SFM and TIM.

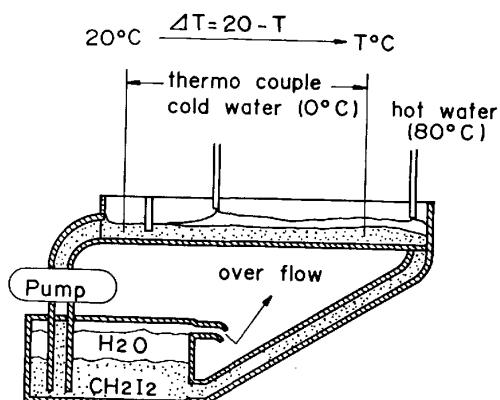


Fig. 3. Experimental apparatus of cold model simulation.

し、低下したようふ化メチレン温度を20°Cまで昇温して循環使用した。ようふ化メチレン-水間の熱移動速度の大小により攪拌操作の良否を判定することとした。測定は定常状態が得られたところで行つた。Photo. 1に攪拌操作および冷水添加の状況を示す。

試験結果をFig. 4に示すが、TIMが最も良く、SFMにインペラ攪拌を加えたものがこれにつき、SFMに他の攪拌操作を適用した例ではようふ化メチレン-水間の熱移動に効果が薄かつた。インペラ攪拌操作は実際に

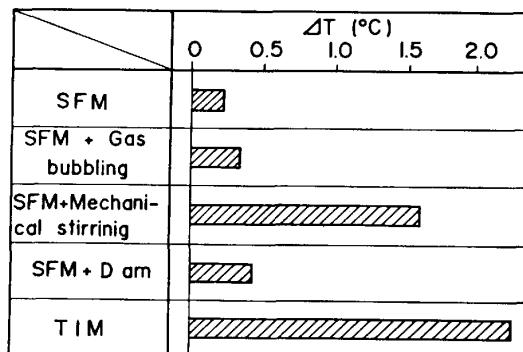


Fig. 4. Typical result of cold model test.

溶銑槽で行なうことが極めて難しいので、TIMが連続処理におけるフラックス添加法として、現実的な最良の方法と考えられた。

3. 試験設備と試験方法

3.1 試験設備

脱珪および脱りん試験設備をFig. 5に示す。フラックスの添加は(a), (b), (c)の3カ所で行つた。実際の試験ではこのうちの1点または2点を選んでフラックスを添加した。フラックスが溶銑中に十分侵入する運動エネルギーを得るとともにスラグ・メタルによるランス

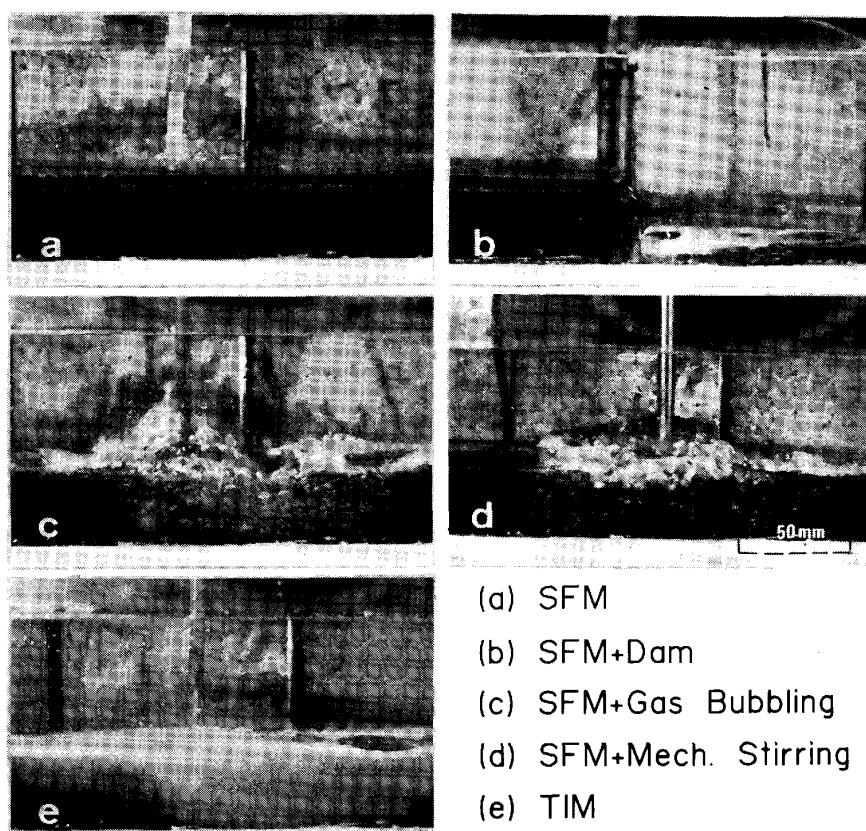


Photo. 1. Cold model simulations on several SFMs and TIM.

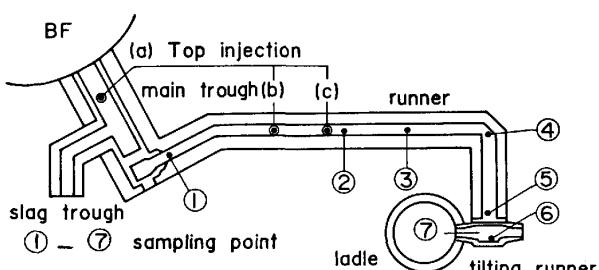


Fig. 5. Layout of BF cast house runner and the injection and sampling points.

先端の損耗がほとんどないようにフラックス吹き込みランスは溶銑浴面上約200mmに設置した。(b)点での浴深さを300mm以上に保つためFig. 5のフラックス吹き込み位置(c)より6m下流に堰を設けた。

3.2 試験方法

(a)点または(b)点での単一吹き込みにおいて、脱珪の場合ほとんどミルスケールを用い、脱りんの場合、ミルスケールと焼石灰と萤石の混合物を用いた。

脱珪処理を(a)点または溶銑桶の上流側(b)点で行い、溶銑Siが0.10~0.15%となるようにし、下流側(c)点で脱りんする二段吹き込みも行つた。

サンプル採取は溶銑桶内の数カ所と溶銑鍋内で行つた。溶銑の酸素活量の測定は、溶銑温度測定と同時に酸素プローブで行つた。

4. 試験結果

4.1 脱 珪

4.1.1 SFMとTIMの比較

脱珪処理におけるSFMとTIMの特性を比較してFig. 6に示す。ここではミルスケール55~70%，焼石

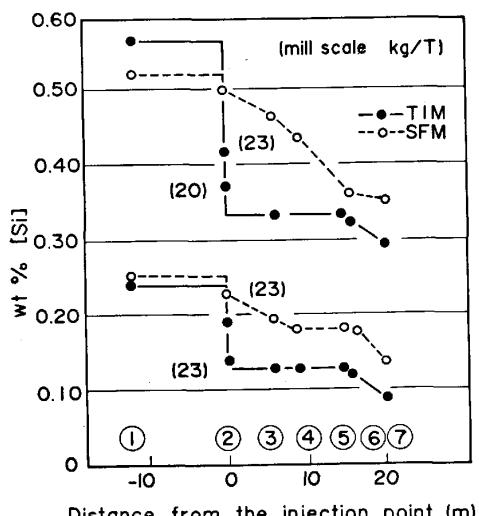


Fig. 6. Change of silicon content in the hot metal.

灰20~30%，萤石10~15%の混合物を用いて処理を行つた。その結果TIMによる反応がSFMのそれに勝ることが明らかとなつた。TIMによる脱珪反応がフラックス吹き込み位置近傍でほとんど進行しているのに対し、SFMの場合流れに沿つて順次反応が進行している。低りん銑が必要でなく、ただ低Si銑が得られればよいという場合には、SFMでも溶銑桶から傾注桶、溶銑鍋への落下流におけるスラグメタル間の強攪拌を利用して脱珪反応を進行させることができる。しかし脱珪処理後に脱りん処理を行おうという場合、両者の差は決定的である。SFMを用いた場合には、脱珪に必要な溶銑桶長さが非常に長くなり、脱りんを行うための場所が確保できなくなつてしまふ。SFMを用いた場合、反応が溶銑鍋内まで持ちきたされ、TIMに比べてかなり激しい脱炭反応が起り、スラグフォーミングが、観察された。そのため、Fig. 7に示すように両者の間には、受銑量に差が生じた。これは、受銑する際にオーバーフローしないようスラグおよびメタル浴面を制御している結果である。SFMで処理した場合、常に泡立ったスラグが溶銑浴面上に存在するため、受銑量が減少した。Fig. 7によれば、0.15%以下まで脱珪した場合、TIMでは180t溶銑鍋に140t以上受銑できたのに対し、SFMでは120tまでしか受銑できていない。受銑量の減少は、溶銑鍋数の増加につながり、熱損失量の増大にもなるので操業上好ましくない。

SFMとTIMの脱珪酸素効率を比較してFig. 8に示す。脱珪酸素効率は、脱珪剤中の約200g/kgの酸素の溶銑Siの酸化に使用された割合を示すもので、この点でもTIMがSFMより優れている。

4.1.2 TIMにおけるフラックス原単位と脱珪量

脱珪量は、脱珪剤原単位と添加方法に依存している。

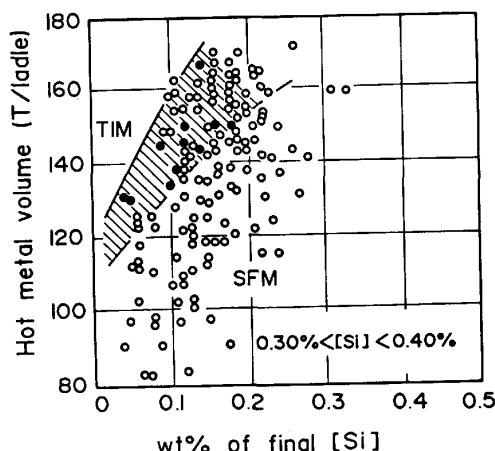


Fig. 7. Relation between final silicon content and hot metal volume.

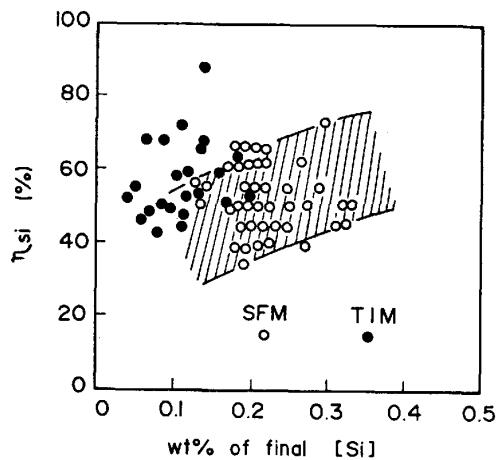


Fig. 8. Relation between final silicon content and oxygen efficiency for desiliconization.

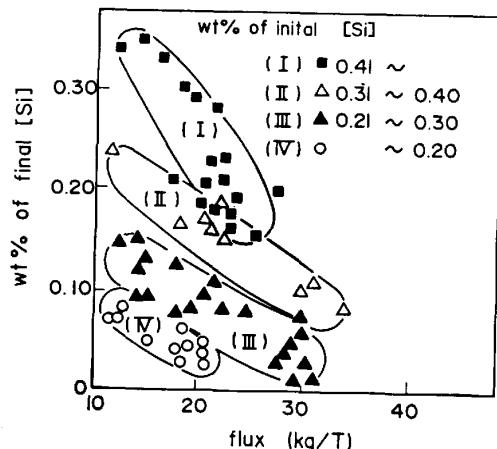


Fig. 9. Relation between silicon content and flux consumption.

Fig. 9 に TIM による脱珪処理後の Si 濃度を示す。出銑 Si が 0.30% 以下であれば、ほとんどの場合、処理後 Si が 0.10% 以下となることがわかつた。

4.1.3 高炉主樋での脱珪

TIM を用いればフラックス添加位置近傍で反応がほとんど完了してしまうので、溶銑樋よりも浴が深くスラグスキンマーを備えている主樋で脱珪処理を行う方が、連続して脱りん処理を行う場合の脱りん反応効率と排滓性を改善できると考えられる。問題は、溶銑樋に比べてスラグ厚みが大きいことと高炉スラグの酸化による復硫がどの程度となるかであった。主樋でミルスケールを吹き込んだ結果、脱珪反応の進行は溶銑樋における場合と変わらないことが確認できた。またスキンマーによつて除滓が完全に行えるので、脱珪スラグの溶銑鍋への混入も無視できるほど少なく、受銑量を脱珪処理しない場合と同一レベルとすることができた。復流は 0.005~0.010% 程度認められた。

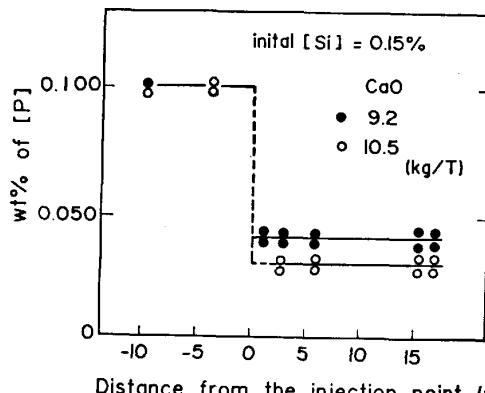


Fig. 10. Change of phosphorus content in the hot metal.

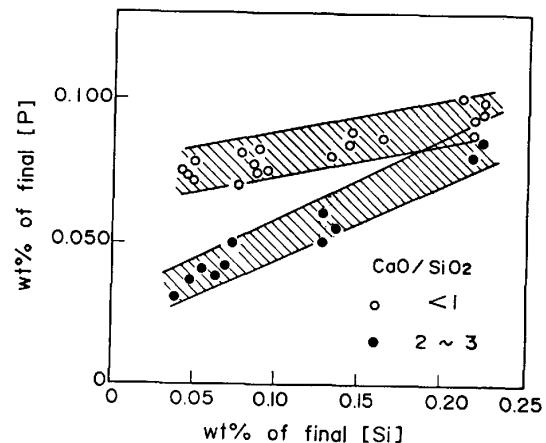


Fig. 11. Effect of slag basicity and the final silicon content on the final phosphorus content in the hot metal.

4.2 脱りん処理

4.2.1 脱りん反応挙動

出銑 Si が十分低かつたときに、单一吹き込みで脱珪・脱りん同時処理を行つた結果を Fig. 10 に示す。脱珪・脱りん剤としてはミルスケール 55~70% 烧石灰 20~30% 萤石 10~15% の組成のものを用いた。Fig. 6 における脱珪反応挙動と同様に、TIM による処理では反応がフラックス吹込位置近傍で非常に速く進行し、ほとんど終了てしまつているように観察された。このように反応がフラックス吹込領域で劇的に進む理由については現在調査中であるが、粉体フラックスが浴中へ完全に侵入することによる反応界面積の増大と粉体による浴の攪拌効果によると考えられる。粉体の浴中への侵入は、樋底の耐火物に軽度の損耗が認められることからほぼ溶銑樋底部まで達していると推定された。

4.2.2 溶銑 Si の影響

脱りん処理において溶銑中の Si は P の酸化を抑制するとともに SiO₂ となつてスラグの塩基度を低下させ

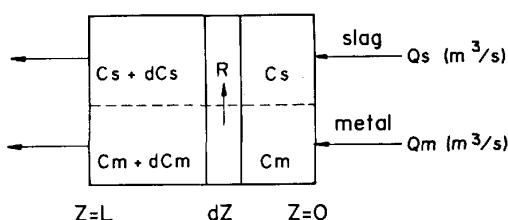


Fig. 12. Co-current flow model.

る。Fig. 11 に示すようにスラグ塩基度により層別すると処理後 P 濃度は処理後 Si 濃度の関数となつていて、このことから処理後 P 濃度が溶銑 Si の強い影響を受けることが明らかである。

5. 考察

5.1 インジェクションの反応速度論的解析

溶銑に精錬剤を吹き込んだ時の反応挙動について、ミクロ的に解析することは複雑であるが、筆者らは Fig. 12 に示すような並流反応モデルを用いて SFM と TIM の反応速度の差を定量的に把握する目的で反応解析を行うこととした。

本モデルでは(1)式に示す物質収支が成立する。

$$\begin{aligned} \left| \frac{\text{系内の蓄積量}}{\text{時間的変化}} \right| &= \left| \frac{\text{系に流入する速度}}{} \right| - \left| \frac{\text{系から流出する速度}}{} \right| \\ &+ \left| \frac{\text{系内における生成・消滅速度}}{} \right| \quad \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

本モデルの定常状態では、左辺および右辺第 3 項は 0 なのでメタルおよびスラグについて以下の物質収支式が得られる。

$$C_m Q_m = (C_m + dC_m) Q_m + R V_m dZ / L \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$-Q_m dC_m / dZ = R V_m / L \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$C_s Q_s + R V_m dZ / L = (C_s + dC_s) Q_s \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$Q_s dC_s / dZ = R V_m / L \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$R = A k_i (C_m - C_s / L_i) / V_m \quad \dots \dots \dots (6)$$

R : メタルからスラグへの不純物移動速度

V_m : Fig. 12 に示す間隔 dZ の仮想的反応セルの容積

Q_m : 溶銑流量

Q_s : スラグ流量

C : 成分 i 濃度 (添字 in, out は反応槽セルへの流入、流出を示す)

L : 反応槽長さ

L_i : 成分 i の平衡分配係数 (i) / [i]

A : 見かけの反応界面積

k_i : i 成分の総括物質移動係数

間隔 dZ の仮想的な反応セルにおける成分変化は、解析的には、境界条件が $z=0$ で $C_m=C_{in}$, $C_s=0$ で(7)式のように表される。

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = \frac{1 + \beta \{-M_i(1 + 1/\beta)\}}{1 + \beta} \quad \dots \dots \dots (7)$$

ここで $\beta = L_i (Q_s / Q_m)$, $M_i = k_i (A / Q_m)$ である。

ミルスケールによる脱珪反応については計算に必要な熱力学的数値^{5,6)}が完備されているがミルスケールと焼石灰と萤石の混合物を用いる場合には熱力学的数値が不備である。

物質収支計算上の仮想的反応セルの幅 dZ は 5 cm として、溶銑がこの仮想的セルを通過する際の C, Si, Mn 不備である。

Table 1. Parameters on the simulation.

	[Si]	[Mn]	[C]
$Q_m (\text{m}^3/\text{min})$	0.7~1.4	0.7~1.4	0.7~1.4
$Q_s (\text{m}^3/\text{min})$	0.001~0.02	0.001~0.02	0.001~0.02
C (%)	0.10~0.45	0.15~0.60	4.4~4.7
$\log L_i (-)$	$16186/T - 5.938$ $+ \log \frac{Q_{FeO} \cdot f_{Si}}{f_{SiO_2}}$	$6440/T - 2.95$ $+ \log \frac{Q_{FeO} \cdot f_{Mn}}{f_{MnO}}$	$-5154/T + 4.761$ $+ \log \frac{Q_{FeO} \cdot f_C}{f_{CO}}$

f, γ : interaction parameter in metal and slag^{5,6)}

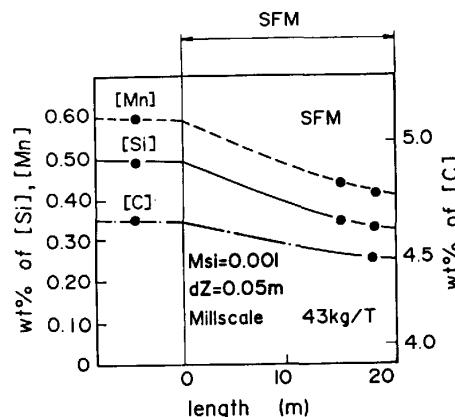


Fig. 13. Metal composition during desiliconization by SFM.

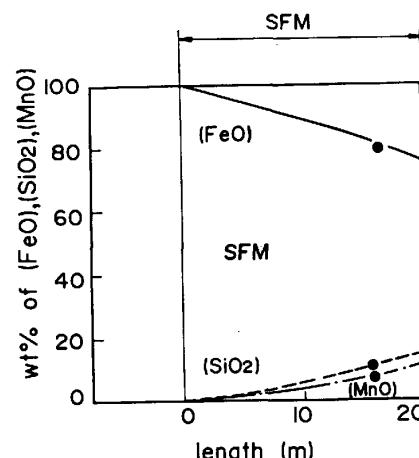


Fig. 14. Slag composition during desiliconization by SFM.

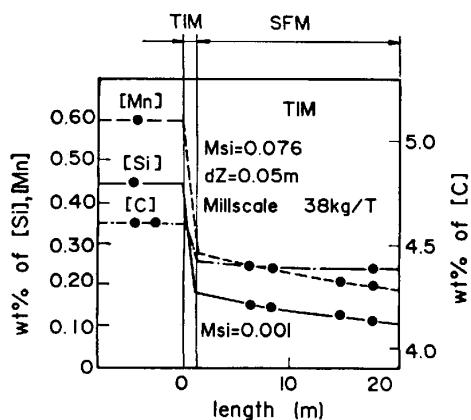


Fig. 15. Metal composition during desiliconization by TIM.

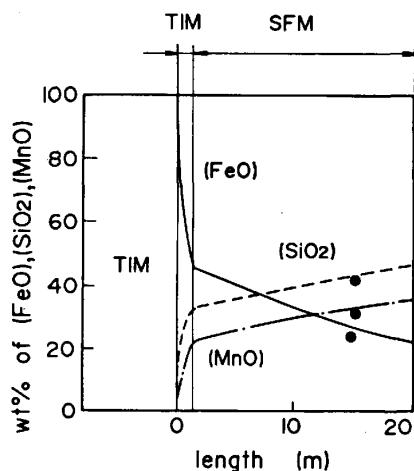


Fig. 16. Slag composition during desiliconization by TIM.

の変化を Table 1 で示す条件で(3), (5)式より求め、それに伴うスラグ組成変化も計算した。(3), (5)式中の平衡分配係数 L はスラグ組成に基づいて計算した。物質移動係数 k_i はセル内の混合攪拌状態を表すパラメータであり、溶銑槽内の SFM と TIM 有効反応領域のそれぞれで一定値であると仮定した。ここで Fig. 13 から Fig. 16 に示すように実験データに合うパラメーター $M_i (= Ak_i / Q_m)$ を求めた。

TIMにおいてはフラックス吹込位置から 0.6 m 以上下流では Fig. 6 および Fig. 10 にみられるように溶銑成分に変化がみられないで反応状態が TIM から SFM に移行したものと考えられた。

計算は SFM 領域におけるパラメーター M の計算を行つてから TIM 領域での値を推定した。Si の移動についてはパラメーター M が SFM 領域で 0.001 なのに対し、TIM 領域で 0.076 となつており、SFM に比べて TIM における物質移動係数と反応界面積の積が 76 倍大きくなっていることがわかつた。

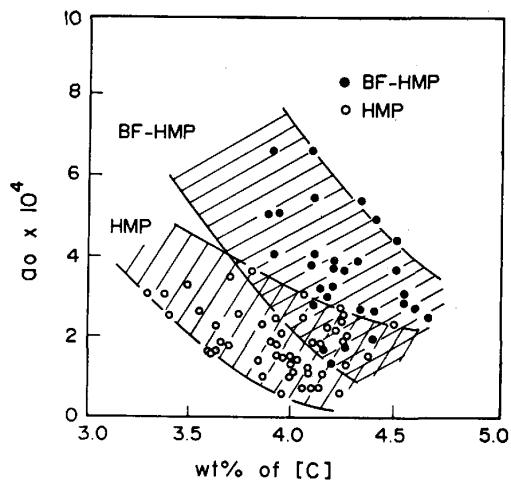


Fig. 17. Oxygen activities in the hot metal.

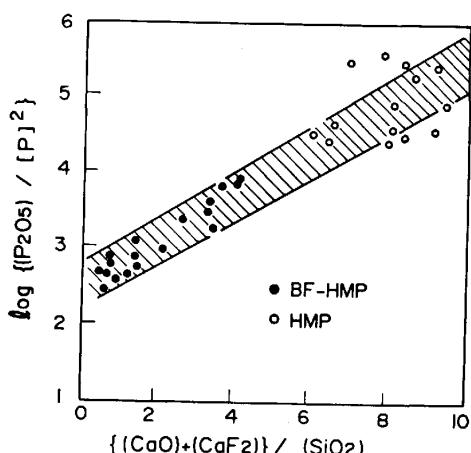


Fig. 18. Phosphorus partition ratio and the slag basicity.

5.2 脱りん反応の熱力学

高炉鉄床での脱りん処理後溶銑温度は 1400~1450°C 前後あり、従来の溶銑鍋やトーピードカーを利用したバッチ式溶銑脱りん法と比べて約 100°C 高い温度であり、他の熱力学的条件が同一であるならば、当然脱りんが不利となると考えられた。

スラグ・メタル間での脱りん反応が(8)式で表されるとすると平衡定数は(9)⁷式で示される。

$$2[P] + 5[O] = (P_2O_5) \quad \dots \dots \dots (8)^7$$

$$\log \frac{a_{P_2O_5}}{a_P^2 \cdot a_O^5} = \frac{36850}{T} - 29.07 \quad \dots \dots \dots (9)$$

りん分配比は(8)式を変形した(9)式で表される。

$$\log \frac{a_{P_2O_5}}{a_P^2} = 5 \log a_O + \frac{36850}{T} - 29.07 \quad \dots \dots \dots (10)$$

1300°C から 1400°C への温度上昇により(10)式中右辺第二項は約 1.4 減少し、脱りんの進行に不利となる。一方で Fig. 17 にみられるように溶銑中酸素活量

a_0 がデータの多い $C=4.2\%$ では、 1.5×10^{-4} から 3.5×10^{-4} まで増大し、(10)式中右辺第一項が約 1.5 大きくなっている。 a_0 の差は溶銑鍋での処理に比べて高炉铸床での脱りん処理におけるスラグ中 (Fe_tO) が 5~10% 高いことと対応している。このように溶銑鍋での処理からみて高炉铸床での脱りん処理は、温度上昇による不利を酸素活量の増大によりほぼ同一レベルまで脱りんを進行させているといえる。

Fig. 18 にスラグ塩基度に対しりん分配比をプロットしたが、高炉铸床と溶銑鍋での処理結果がそれぞれの外挿線上に存在することは上述の効果によるものと考えられる。

6. 結 言

高炉铸床において連続溶銑処理の試験を行った。Top Injection Method と呼ぶこととした新しいフラックス添加法が脱珪ばかりでなく脱りんに対しても反応を劇的に促進することが認められた。

速度論的解析により、SFM と比べて TIM では物質移動がおよそ二桁促進されていることがわかつた。

本研究における高炉铸床での脱珪脱りん処理においては、非常に狭い反応領域だけで期待されるレベルまで反応が進行していた。熱力学的検討により、高炉铸床での脱りんは高温の不利を有しているが、反応に関与する酸素ポテンシャルの増大でそれを相殺し得ることがわかつた。

文 献

- 1) J. L. HARRISON: JISI (1959) Apr., p. 328
- 2) P. LEROY and R. SIMON: Rev. Met. (1957) 10, p. 793
- 3) 山本里見, 石川英毅, 藤掛陽蔵, 吉井正孝, 坂口庄一, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1585
- 4) 木村悦治: 日本金属学会シンポジウム (1980 年 12 月 3 日)
- 5) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 830
- 6) 学振 19 委第 3 分科会: 製鋼反応推進平衡値 (1968) [日刊工業新聞社]
- 7) W. R. MADDOCK and E. T. TURKDOGAN: JISI, 168 (1949), p. 249