

© 1987 ISIJ

専用炉における溶銑の脱りん・脱硫連続処理技術 技術報告

塩飽 潔*・川崎 正蔵*・神森 章光*
青木 松秀*・羽鹿 公則*

Sequential Dephosphorization and Desulphurization of Hot Metal by Newly Developed Pretreatment Furnace

Kiyoshi SHIWAKU, Syozo KAWASAKI, Akimitsu KAMIMORI,
Matsuhide AOKI and Kiminori HAJIKA

Synopsis :

A new technology for hot metal pretreatment with the modified BOF has been developed at Kobe Works. This technology has been successfully applied to mass production of high-grade steel since November 1983. The furnace for hot metal pretreatment has an 80 t capacity and is equipped with two lances for flux injection and oxygen top blowing. Hot metal is desiliconized and dephosphorized with oxygen and lime-iron oxide based flux in the first stage of refining, and desulphurization with soda ash injection is followed without deslagging.

This paper describes the pretreatment technology and results of the operation. Features of this process are as follows :

- (1) Excellent reaction efficiency and reaction rate because of the suitable furnace shape for refining.
- (2) Sequential and rapid dephosphorization and desulphurization treatment within about fifteen minutes.
- (3) Low treatment cost by using cheap submaterials, such as lumpy burnt lime, BOF slag.
- (4) Increase of the manganese content in the hot metal and dephosphorization reaction efficiency by the addition of manganese ore.
- (5) Treatment of hot metal with high silicon content ($\text{Si} \approx 0.40\%$) in reasonably short time and with low cost.

Key words : hot metal treatment; modified BOF; oxygen top blowing; lumpy burnt lime; BOF slag; manganese ore; lime-iron oxide based flux; soda ash; sequential and rapid treatment; hot metal with high silicon content.

1. 緒 言

近年の鋼材に対する品質要求の高度化に応えるため、取鍋精錬の適用比率の増大、連鉄化の拡大などが進行し、その結果、転炉の出鋼温度が上昇し、転炉での脱りん能が低下してきた。いっぽう低りん低硫鋼の需要も拡大しており、転炉にかかる負荷はますます増大する傾向についた。このような背景のもとで、製鋼工程における脱りん機能の強化を図るため溶銑の脱りん処理技術の開発と実用化が進められ、低りん鋼の安定生産と転炉の負荷の軽減が可能となつた。

神戸製鉄所においては、高炉鉄床での脱けいと溶銑処理専用炉（以下、H炉：Hot metal pretreatment furnaceと略す。）による脱りん脱硫処理法を開発し、低りん低

硫鋼の安定生産と、製鋼工程のコストダウンに大きな効果をあげている。H炉においては、高シリコン溶銑（ $\text{Si} \approx 0.40\%$ ）を短時間で連続脱けい、脱りん、脱硫処理する技術が確立されており、H炉処理前シリコンレベルに対して柔軟な溶銑処理操業が可能となっている。また、フラックスインジェクション用耐火物ランスについても、種々の改善により無補修で長寿命を得ており、H炉生産性の向上に寄与している。

本報では、以上のH炉での反応機構ならびに操業改善について報告する。

2. 溶銑処理プロセスの概要

神戸製鉄所における溶銑処理プロセスの概要をFig. 1に示す。溶銑処理プロセスは、高炉鉄床での脱けい処

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 8 月 11 日受付 (Received Aug. 11, 1986)

* (株)神戸製鉄所神戸製鉄所 (Kobe Works, Kobe Steel, Ltd., 2 Nadahamahigashi-cho Nada-ku Kobe 657)

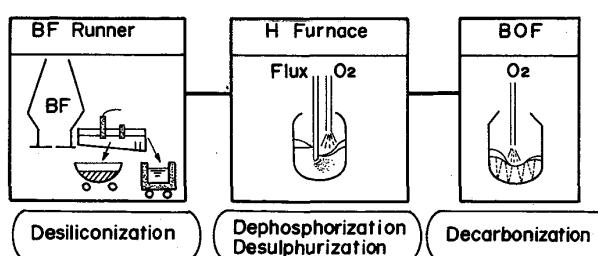


Fig. 1. Schematic flow of the hot metal pretreatment at Kobe Works.

Table 1. Main H furnace specifications.

Equipment		Specifications
Furnace	Capacity	80 t/heat
	Height	8 000 mm
	Diameter	5 300 mm
	Inner volume	54 m ³
	Lip diameter	2 424 mm
Injection	Refractory	MgO-C
	Carrier gas	N ₂
	Rate	Max. 400 kg/min
	Immersion lance	High Al ₂ O ₃ , Ø 300 mm

理、H炉での脱りん脱硫処理および転炉での脱炭昇温処理とで構成されている¹⁾。脱けい処理は酸化鉄を主成分とするフラックスを高炉鉄床桶内の溶銑にインジェクションし、生成した脱けいスラグはスキンマーによって排滓する方式をとつている。脱けいされた溶銑をH炉に装入し、石灰系フラックスインジェクション-酸素上吹き法で脱りん処理したのち、連続してソーダ系フラックスインジェクションにより脱硫処理をしている。H炉の主要諸元をTable 1に示す。

3. H炉における冶金反応

H炉における脱りん脱硫処理は、溶銑に石灰系フラックスをインジェクションし、同時に酸素上吹きをおこなつて脱りん反応を促進させ、引き続いて酸素上吹きを中止し、脱りんスラグを排滓することなく連続して、ソーダ系フラックスのインジェクションにより脱硫反応を促進させている。この方法は、脱りん、脱硫を連続して処理するもので、OLIPS法(Oxygen Lime Injection dephosphorization and desulphurization)と称している。

以下に、H炉における冶金反応挙動について述べる。

3.1 脱けい反応

Fig. 2に溶銑処理中のシリコン濃度と脱けい反応速度の関係を示す。脱けい反応速度は、 $\text{Si} \geq 0.10\%$ ではシリコン濃度に依存せず酸素供給速度により決定されるが、 $\text{Si} < 0.10\%$ ではシリコン濃度に比例して減少する

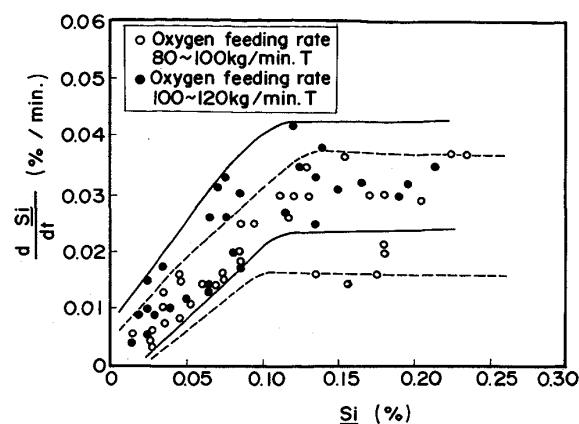
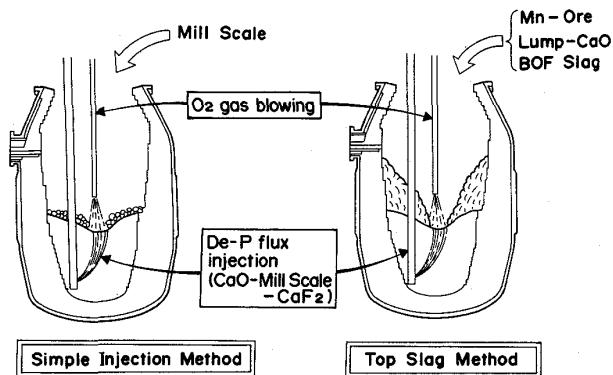


Fig. 2. Relationship between Si content and de-silicization rate during hot metal pretreatment.



	Simple injection method	Top slag method
Dephosphorization period	<ul style="list-style-type: none"> O₂ gas top blowing De-P flux (CaO-Mill Scale-CaF₂) injection 	<ul style="list-style-type: none"> O₂ gas top blowing De-P flux (CaO-Mill Scale-CaF₂) injection Lump-CaO, BOF Slag top charge
Desulphurization period	<ul style="list-style-type: none"> Soda ash injection 	<ul style="list-style-type: none"> Soda ash injection

Fig. 3. Types of dephosphorization treatment.

傾向が認められる。したがつて、脱けい反応は、 $\text{Si} \geq 0.10\%$ ではほぼ酸素供給律速であり、また、 $\text{Si} < 0.10\%$ ではほぼ溶銑中のシリコンの移動律速であると考えられる。

処理時間を短縮するとともに処理中脱炭量を抑えるためには、 $\text{Si} \geq 0.10\%$ での酸素供給速度を高め、 $\text{Si} < 0.10\%$ での酸素供給速度を低くする方法が有効であることを認めている。

3.2 脱りん反応

脱りん処理方法としては、CaO源をすべてインジェクションするインジェクション法とCaO源を上部添加するトップスラグ法とがある。両者の処理概要をFig. 3に比較して示す。両法とも脱りん処理期には酸素ガス

上吹きを実施している。

3・2・1 インジェクション法による脱りん反応機構

フラックスインジェクション-酸素上吹き法における溶銑脱りん反応に関しては、反応経路として

- 1) 吹き込まれたフラックスが、溶銑中を浮上する過程での反応（トランジトリー反応）
 - 2) 酸素ジェット火点での、溶銑とフラックス、酸素との反応
 - 3) トップスラグと溶銑との反応（トップスラグ反応）
- が考えられる²⁾。

インジェクション法による処理の場合、脱りん率はインジェクション深さの増加とともに減少する傾向が認められており（Fig. 4 溶銑中Cの移動促進により火点に

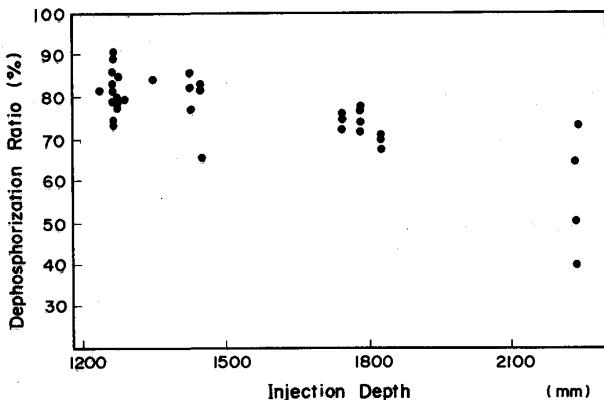
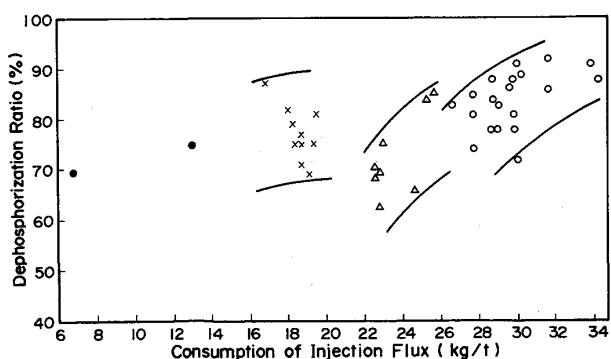


Fig. 4. Relationship between injection depth and dephosphorization ratio ('Simple injection method').



○: De-P Flux injection
△: De-P Flux injection + Mn-Ore(4.5~6.7 kg/t)
×: De-P Flux injection + Lump-CaO(2.2~4.5 kg/t) + BOF-Slag(4.5 kg/t) + Mn-Ore(4.5~6.7 kg/t)
●: Scale Injection + Lump-CaO(14~17 kg/t) + BOF-Slag(4.5 kg/t) + Mn-Ore(6 kg/t)

1 295°C ≤ temperature after treatment ≤ 1 315°C

0.20% ≤ initial Si ≤ 0.25%

Fig. 5. Relationship between consumption of injection flux and dephosphorization ratio.

おける酸素ポテンシャルが低下するためと考えられる）、さらに、浮上中のフラックスには酸化りんが認められていないことから、浮上過程での反応は少ないと考えられる。また、トップスラグは固体で固まつた性状であるためトップスラグ反応の寄与も少ないと考えられ、酸素ポテンシャルが高く反応界面積の大きい火点において脱りん反応が主に進行していると考えられる²⁾。

3・2・2 トップスラグ法による脱りん反応機構

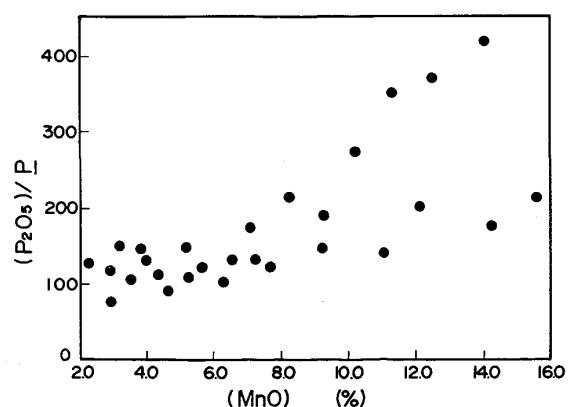
脱りん剤の添加方法を変化させた場合のインジェクションフラックス原単位と脱りん率の関係をFig. 5に示す。

マンガン鉱石を添加すると、トップスラグ中の(MnO)の濃度が増大し、トップスラグの滓化流動性が改善されるとともに、(MnO)自体が脱りん反応を促進させる効果があるため³⁾、脱りん効率が向上することが認められている⁴⁾。スラグ中の(MnO)濃度とりん分配比(P_2O_5/P)との関係をFig. 6に示す。(MnO)濃度の増大とともにうりん分配比の向上が認められており、マンガン鉱石添加による脱りん効率向上効果を裏づけている。

また、マンガン鉱石の滓化促進効果を利用して、マンガン鉱石と同時に塊状生石灰を上部添加し、脱りんフラックスの一部を代替するトップスラグ脱りん処理も可能となつた。

さらに、脱りん能を有さない酸化鉄のみのインジェクションで脱けい反応を促進させ、上部添加の塊状生石灰とマンガン鉱石のみで脱りんを行うトップスラグ脱りん処理も可能となつている。

このように、トップスラグ脱りん処理で良好な脱りん反応が進行するのは、マンガン鉱石の添加により塊状生石灰の滓化、スラグの流動性が改善され、トップスラグ



1 280°C < Temperature after treatment < 1 320°C

5% < (T. Fe) < 7% (CaO)/(SiO₂) ≤ 2

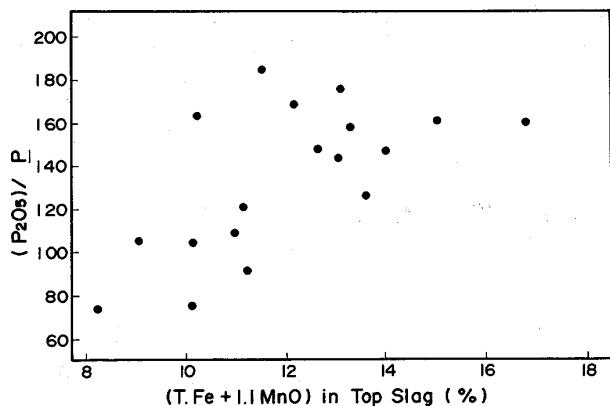
Fig. 6. Relationship between (MnO) in top slag and $(P_2O_5)/P$.

-メタル間の反応が促進されること、反応初期から高塩基度のトップスラグが形成されること、H炉の反応容器としての形状が混銑車での処理に比べてスラグ-メタル間の反応促進に適していること⁵⁾によるものと考えられる。

CaO の原単位を増加させずにトップスラグの脱りん能を向上させる方法として、スラグ中の (T.Fe) , (MnO) 濃度を高めることが有効である。スラグ中 $(\text{T.Fe} + 1.1\text{MnO})$ とりん分配比の関係を Fig. 7 に示す（ここで係数 1.1 は実験データの重回帰分析により求めている）。

転炉滓を塊状生石灰のかわりに利用すると、H炉では転炉より処理温度が低いため転炉滓がさらに脱りん剤として作用するとともに、 (T.Fe) を約 2% 上昇させる効果がえられる。

また、 (MnO) を高める方法としては、マンガン鉱石の添加が有効であり、さらに処理後マンガンレベルも高



1290°C < Temperature after treatment < 1310°C
 $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) \approx 2$

Fig. 7. Relationship between $(\text{T.Fe} + 1.1\text{MnO})$ in top slag and $(\text{P}_2\text{O}_5)/\text{P}$.

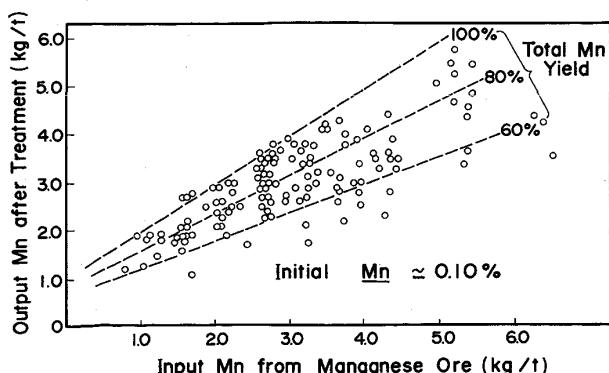
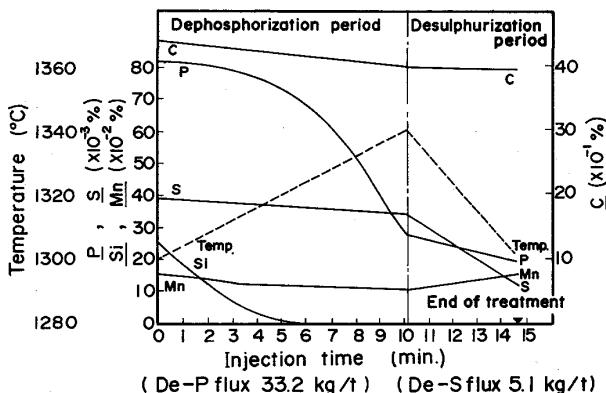


Fig. 8. Relationship between input Mn from manganese ore and output Mn after pretreatment.

くなり高価な FeMn 合金の低減が可能となる。マンガン鉱石添加時の歩留りを Fig. 8 に示す。平均 80% のマンガン歩留りが得られている。

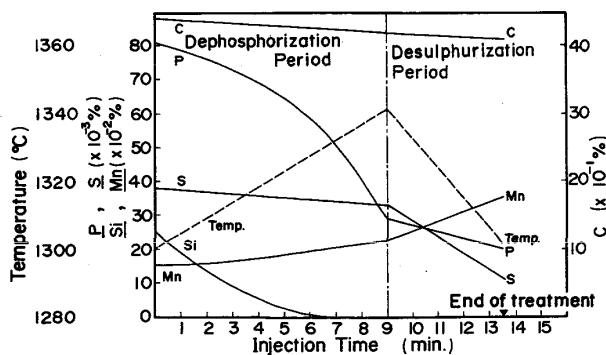
インジェクション法で脱りん処理した場合の成分経時変化を Fig. 9 に示す。脱りん反応はシリコン濃度が低下してから急速に進行し、脱硫処理期にもソーダ系フラックス吹込みによりさらに進行する。マンガン濃度は脱りん期に低下するが、脱硫期に還元されてほぼ処理前のマンガンレベルとなる。溶銑温度は脱りん期に 1340°C まで昇温し、脱硫期に 1300°C まで低下する。

トップスラグ脱りん処理した場合の成分経時変化を Fig. 10 に示す。この場合、インジェクション法で処理



De-P flux ; Dephosphorization flux ($\text{CaO}-\text{Mill Scale}-\text{CaF}_2$)
 De-S flux ; Desulphurization flux (Na_2CO_3)

Fig. 9. Changes in hot metal compositions and temperature during hot metal pretreatment by the 'Simple injection method'.



De-P flux 18.3 kg/t Lump-CaO 4.8 kg/t
 BOF slag 4.5 kg/t Manganese-Ore 6.5 kg/t
 De-S flux 5.1 kg/t
 De-P flux ; Dephosphorization flux ($\text{CaO}-\text{Mill Scale}-\text{CaF}_2$)
 De-S flux ; Desulphurization flux (Na_2CO_3)

Fig. 10. Changes in hot metal compositions and temperature during hot metal pretreatment by the 'Top slag method'.

した場合より脱りん反応速度が改善されており、また、処理中脱炭量も 0.45% から 0.33% に低減している。これは、トップスラグ脱りん処理では反応初期から浴表面に高塩基度のトップスラグが形成されるため、脱りん反応の改善、上吹き酸素による脱炭反応の抑制効果があつたためと考えられる。また、上部添加したマンガン鉱石の還元反応が処理全般を通じて進行している状況も認められている。

3・3 脱りん反応速度

脱りん反応を P の物質移動律速と仮定すれば、次式が成立する。

$$dP/dt = -KP$$

K : みかけの脱りん反応速度定数

処理中のシリコン濃度と脱りん反応速度定数との関係を Fig. 11 に示す。脱りん反応速度は、 $\text{Si} \geq 0.15\%$ では停滞し、 $\text{Si} < 0.15\%$ で直線的に増大しており、シリコン濃度が 0% に近づくと脱りん反応速度定数は 0.15 ~ 0.25 (min^{-1}) に達している。また、トップスラグ脱

りん処理では、フラックスインジェクションのみによる処理の場合より脱りん反応が改善されており、 $\text{Si} \geq 0.15\%$ でも脱りん反応が進行するようになる。

3・4 高シリコン溶銑の脱りん処理技術

H炉における脱けい反応および脱りん反応の特徴を Table 2 にまとめて示す。

高シリコン溶銑の脱りん処理を実施する場合には、脱りん反応速度が増大する $\text{Si} < 0.15\%$ の領域まで急速に脱けい処理するとともに、トップスラグ脱りん処理を強化してスラグ-メタル間反応を促進させる必要がある。そのためには、上吹き酸素およびインジェクション固酸供給速度を $\text{Si} < 0.15\%$ の領域に達するまで増大させるとともに、マンガン鉱石、転炉滓および塊状生石灰上部添加量を増大させトップスラグの淳化と脱りん能の向上を図る方法が有効であることを認めている。高シリコン溶銑のトップスラグ脱りん処理の概要を Fig. 12 に示す。また、 $\text{Si} = 0.40\%$ の溶銑を処理した場合の成分経時変化例を Fig. 13 に示す。

3・5 脱硫反応

脱硫処理は、脱りん処理終了後、酸素上吹きを中止し、ソーダ系フラックスをインジェクションすることにより

Table 2. Feature of De-Si, De-P reaction in H furnace.

Desiliconization reaction	Dephosphorization reaction
$\text{Si} \leq 0.10\%$ ○ Controlled by the silicon transportation rate in hot metal (first order reaction)	$\text{Si} \leq 0.15\%$ ○ Rapidly proceeds
$\text{Si} > 0.10\%$ ○ Controlled by the oxygen feeding rate	$\text{Si} > 0.15\%$ ○ Barely proceeds ○ Improved by top slag dephosphorization method

Si; Silicon content in hot metal

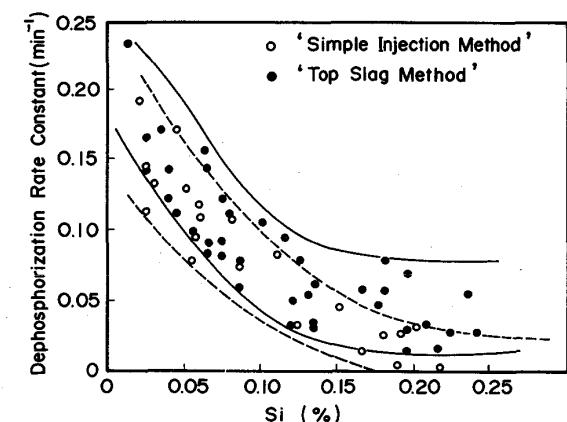


Fig. 11. Relationship between Si content and de-phosphorization rate constant.

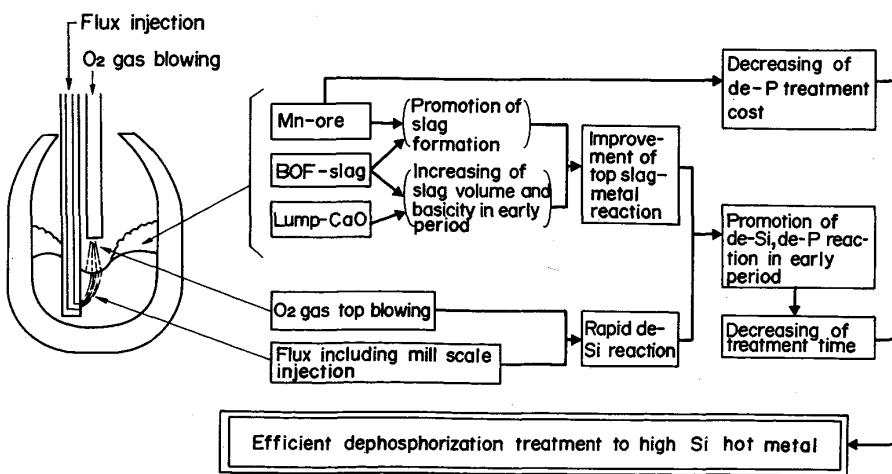


Fig. 12. Out line of 'Top slag method'.

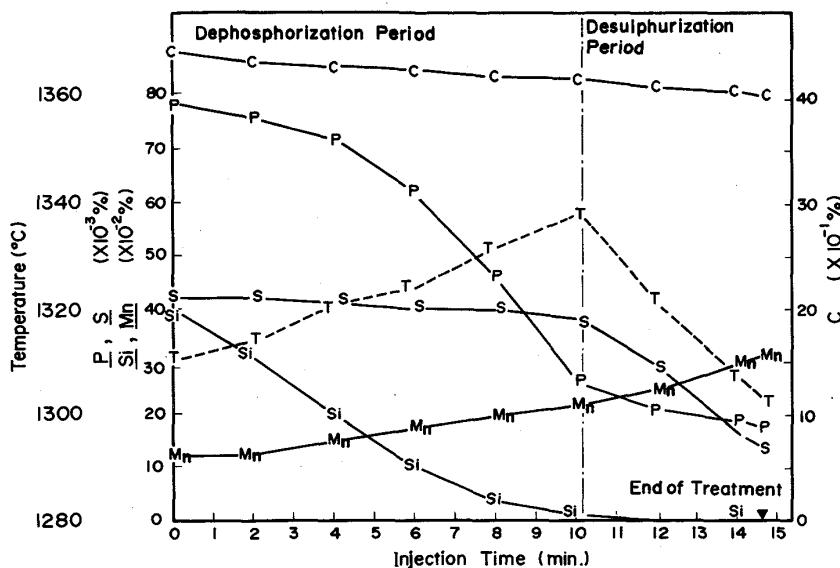


Fig. 13. Changes in hot metal composition during successive De-P, De-S treatments (initial Si = 0.4%).

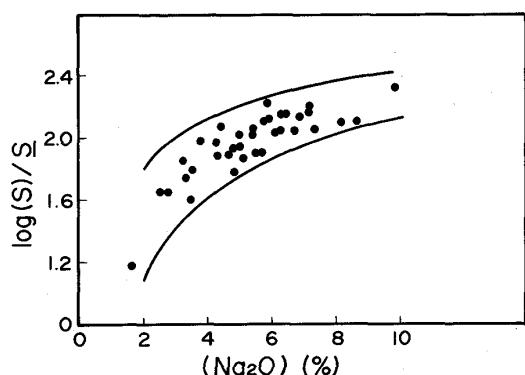


Fig. 14. Relationship between (Na_2O) content after pretreatment and sulphur partition.

実施している。

スラグ中 (Na_2O) 濃度と硫黄分配比の関係を Fig. 14 に示す。 (Na_2O) の増加とともに硫黄分配比も増大している。

また、ソーダ系フラックスを使用することにより、脱りん反応および (MnO) の還元反応も同時に進行している (Fig. 9, Fig. 10 参照)。

4. 軽脱けい操業

H炉でのトップスラグ脱りん反応が促進されるよう脱りん処理用副原料の見直しをおこない、インジェクションフラックスを塊状生石灰および転炉滓で一部代替することにより、脱りん能の向上と脱りん処理コストの低減を図った。フラックスインジェクションのみで処理した場合およびトップスラグ脱りん処理の場合の脱りん処理用副原料原単位を Fig. 15 に、脱りん処理時間を Fig.

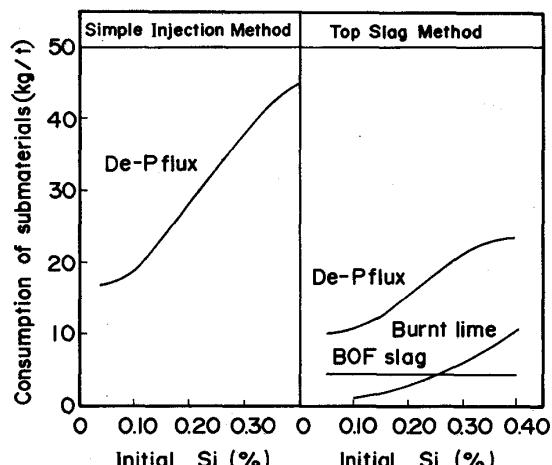


Fig. 15. Submaterial consumption for dephosphorization pretreatment in both cases of 'Simple injection method' and 'Top slag method'.

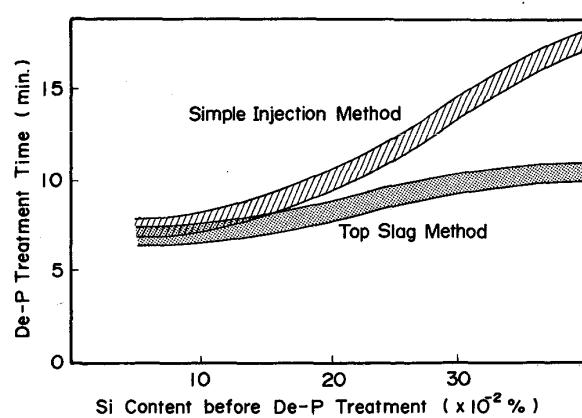


Fig. 16. Relationship between Si content before de-P treatment and de-P treatment time.

16におのおの比較して示す。

トップスラグ脱りん処理の採用により、高シリコン溶銑を短時間に低成本で処理することが可能となつたため、製銑-製鋼トータルでのコストが最小となるように高炉铸床脱けい目標値の見直しをおこなつた。H炉処理前シリコン濃度と製銑-製鋼コストとの関係を、フラックスインジェクションのみによる処理の場合の一例をFig. 17に、トップスラグ脱りん処理の場合の一例をFig. 18におのおの示す。

高炉铸床脱けいコストは、H炉処理前シリコン濃度が低下するほど、脱けい剤原単位等が増加するため、指数関数的に増大する。従つて、この増加率は脱けい剤原単価に大きく依存している。

また、製鋼コストに関しては、フラックスインジェクションのみによる処理の場合、H炉処理前シリコン濃度が上昇するほど、高価なインジェクションフラックスの

原単位が増加するため、コストは増大する。それに対し、トップスラグ脱りん処理の場合、塊状生石灰等安価なCaO源の利用、マンガン鉱石の還元によるFeMn合金の代替等の効果により、製鋼コストが全体に大幅に低減している。また、処理前シリコン濃度が低くなりすぎると、マンガン鉱石を添加するのに必要な熱が不足するためトップスラグ脱りん処理が不可能となり、処理前シリコン濃度の低下とともに逆に製鋼コストは上昇するようになる。従つて、トップスラグ脱りん処理時には、製鋼コストが最小となる処理前シリコン濃度が存在するが、この値はH炉処理前溶銑温度によつても変動する。

この結果、精錬トータルコストは、Fig. 17, 18の例の場合、フラックスインジェクションのみによる処理では、 $0.15\% \leq Si \leq 0.20\%$ の範囲で最小となり、トップスラグ脱りん処理では、 $0.15\% \leq Si \leq 0.35\%$ の広範囲においてほぼ一定値で最小となつた。

最適H炉処理前シリコン濃度は、前述のように、脱りん処理方法、脱けい剤・脱りん剤原単価、H炉処理前溶銑温度等の操業条件によつて変化するため、これらの操業変化に応じて、最適高炉铸床脱けい目標値を選択する必要がある。

5. インジェクションランスの寿命向上

溶銑処理プロセスにおいて、各種耐火物の寿命・コストは、プロセスの生産性・精錬コストに大きく影響する。ここでは、H炉の生産性を大幅に改善した1例として、インジェクション用耐火物ランスの寿命向上技術について述べる。

5.1 耐火物構成と損傷部位

H炉ではノズルが1孔で高アルミナ質($Al_2O_3 73\%$, $SiO_2 24\%$)のインジェクションランスを使用している。使用前および使用後のランス形状をFig. 19に示す。ランスの損傷は、ノズル上方の溶損(スラグによる溶損および溶銑流による摩擦損傷により発生)、横き裂(芯金と耐火物との熱膨張差により発生)、縦き裂(急熱・急

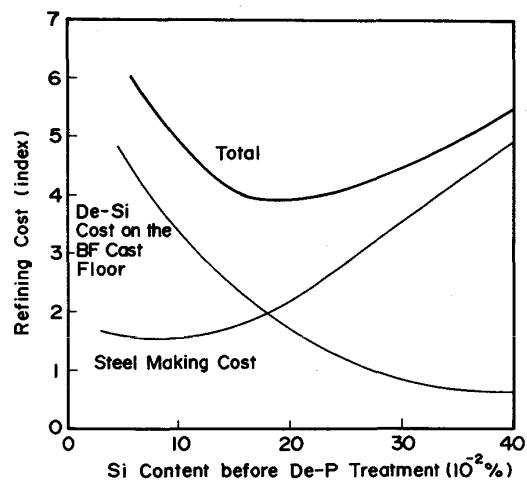


Fig. 17. Refining cost at 'Simple injection method'.

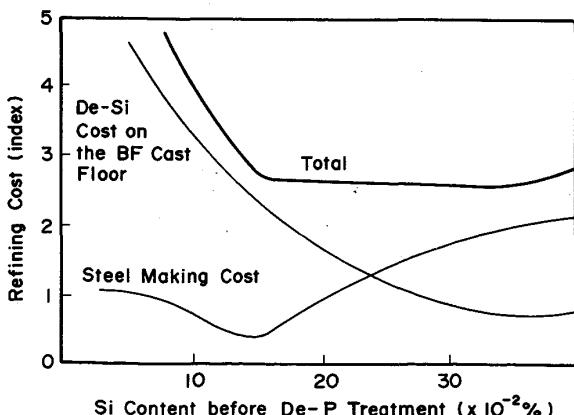


Fig. 18. Refining cost at 'Top slag method'.

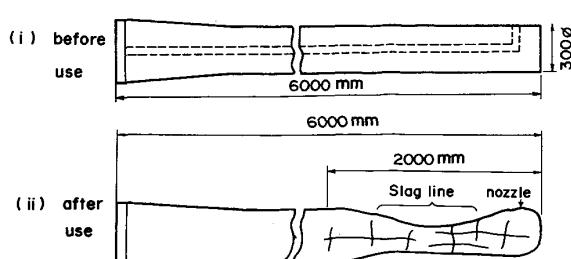


Fig. 19. Erosive condition of refractory lance for pretreatment of hot metal.

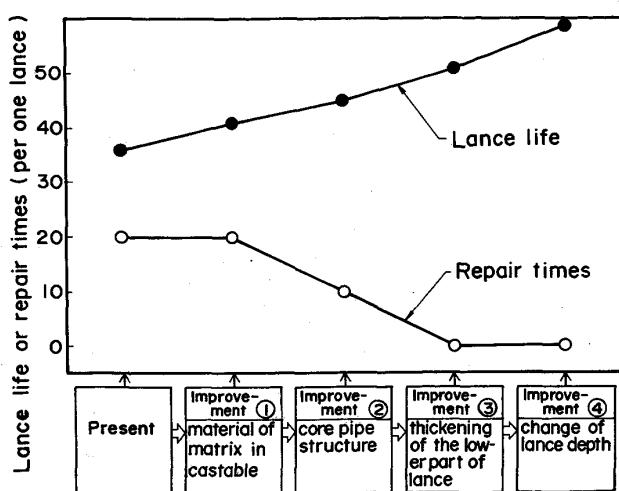


Fig. 20. Change of lance life and repair times after each improvement.

冷等の熱応力により発生)により進行している⁶⁾⁷⁾.

5・2 ランス寿命向上対策

耐火物の溶損とき裂を防止するため、以下の対策改善を実施した。

(1) 材質の改善

使用後耐火物の調査により、骨剤と微粉部との間にき裂発生の原因となる空隙が観察された。そこで両者の熱膨張率の差がなくなるように材質改善を実施した⁶⁾ところスラグラインより下部のき裂の発生が減少した。

(2) 芯金構造の変更

ランス芯金周囲に設けた補強リブ沿いに縫き裂が発生したため、芯金形状の改善により防止した⁶⁾。

(3) 耐火物下部の厚肉化

溶損が著しいノズル上方 2 m を厚肉化することにより寿命の向上を図った。

(4) 処理別浸漬深さの変更

ランス深さを脱りん期には浅く脱硫期には深く変更することにより、反応効率を維持しながら、ランスへの熱負荷の低減・スラグライン溶損部の分散化を図った⁶⁾。

インジェクションランスの寿命および補修回数の推移を Fig. 20 に示す。当初、炉上で補修を実施して寿命を維持していたが、以上の改善により、無補修で平均約 60 回の長寿命が得られるようになつた。

6. 結 言

神戸製鉄所における溶銑処理は、高炉鉄床における脱

けい処理と H 炉における脱りん脱硫処理とで構成される。1983 年 11 月の稼動開始以来種々の操業技術の改善開発に努め、現在ではその優れた反応特性を生かして低りん低硫鋼の製造や品質、操業の安定化に大きな効果をあげている。

H 炉による脱りん脱硫処理の特徴はつきのようにまとめられる。

(1) H 炉では、優れた反応効率・反応速度がえられ、連続脱りん脱硫処理を短時間でおこなうことが可能である。

(2) 塊状生石灰や転炉滓などの安価な CaO 源を脱りんフラックスの一部代替として使用することが可能である。

(3) マンガン鉱石の上部添加により脱りん・脱硫処理後マンガンレベルの上昇、脱りん効率の向上効果をえることができる。

(4) 脱りん処理時のシリコン濃度のばらつきに対し、処理時間、処理コストの面で柔軟に対応することができる。

(5) フラックスインジェクションランスは無補修で長寿命をえており、生産性が高い。

今後も上記の特徴を生かし、H 炉における反応効率・反応速度の向上により、精錬機能の到達限界のひきあげと処理コストの低減、生産性の向上に努めていく必要がある。さらにまた、予備処理溶銑の活用技術、溶銑-溶鋼処理プロセス全体を通じての耐火物も含めた精錬トータルコストの低減技術および極低りん・低硫鋼の溶製技術を向上させることにより、溶銑予備処理効果の拡大を図つていく所存である。

文 献

- 1) 大西稔泰、高木 弥、武林俊治、矢場田武、吉田康夫、勝田順一郎: R & D 神戸製鋼技報, 34 (1984) 4, p. 73
- 2) 成田貴一、牧野武久、松本 洋、彦坂明秀、大西稔泰、高木 弥: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1825
- 3) 水渡英昭、井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 186
- 4) 川崎正蔵、高木 弥、神森章光、青木松秀、小倉哲造、羽鹿公則: 鉄と鋼, 71 (1985), S 112
- 5) 尾上俊雄、伊東修三、小川兼広、彦坂明秀、松本 洋: R & D 神戸製鋼技報, 36 (1986) 1, p. 18
- 6) 塩飽 潔、川崎正蔵、高木 弥、神森章光、小倉哲造、羽鹿公則: 鉄と鋼, 72 (1986), S 212
- 7) 川崎正蔵、高木 弥、勝田順一郎、武林俊治、羽鹿公則: 耐火物, 36 (1984), p. 722