

トピード・転炉型溶銑脱りん能力向上

Improvement of Hot Metal Dephosphorization in Torpedo Car and Converter

菊池 直樹 KIKUCHI Naoki JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部長・博士（環境）
内田 祐一 UCHIDA Yu-ichi 元JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 主任研究員（副部長）・博士（工学）
三木 祐司 MIKI Yuji JFE スチール スチール研究所 主席研究員・博士（工学）

要旨

JFE スチールではトピード型（溶銑鍋型）、転炉型による溶銑脱りん処理を実施し、スラグ発生量低減、鋼材の品質向上を図っている。トピード型については、脱りん酸素源の酸化鉄の反応調査に基づき脱りん反応モデルを構築し、処理前半の高りん濃度域ではスラグの低塩基度化および傾転流滓、処理後半の低りん濃度域ではダブルランスを用いた酸素分散供給を行い、脱りん能力が1.25倍に増加した。転炉型については、溶銑温度の向上および吹錬初期のFeO生成促進によるスラグ滓化等の対策により環境負荷の高いCaF₂を使用しない操業を実現した。さらに、吹錬途中で中間排滓を行う新プロセス（Double-slag Refining Process, DRP[®]）を開発し、石灰およびスラグ発生量の削減を図った。

Abstract:

In JFE Steel, hot metal dephosphorization treatment has been performed in torpedo car and converter to reduce slag generation and improve the quality of steel products. For the torpedo car treatment, a dephosphorization model was constructed based on the investigation of the reaction of iron oxide, which is the main component of the dephosphorization agent, in hot metal. In early stage of dephosphorization (i. e. higher phosphorus content region), the dephosphorization rate increased to 1.25 times by applying a method of lowering the slag basicity and tilting the torpedo car. In the later stage of dephosphorization (i. e. lower phosphorus content region), dephosphorization efficiency increased by 30 % higher oxygen supply rate conditions by applying a double lance injection method. In the converter, dephosphorization operation without using CaF₂ was achieved by increasing the hot metal temperature and promoting FeO generation in the early stage of blowing for slag fluxing. A new hot metal dephosphorization process with the converter was developed and is contributing to reduction of lime consumption and slag generation.

1. はじめに

JFE スチールでは東、西日本製鉄所においてトピード型、鍋型、転炉型による溶銑脱りん処理を行っている。近年の鋼材製品の高純度化、製鋼スラグ発生量削減に対応するため、溶銑予備脱りん処理能力向上が必要である。また、反応効率向上のために蛍石、ソーダ灰が使用されてきたが、製鋼スラグ利材化に際しての環境基準に適合するため、これらの媒溶剤に頼らない溶銑脱りん技術の開発が急務である。溶銑脱りん反応において、蛍石、ソーダ灰の効果を補うためには、①CaOの溶融促進、②酸素ポテンシャル増大、③スラグのCa²⁺の活量増大、等が重要である^{1,2)}。このうち①CaOの溶融促進、②酸素ポテンシャル増大、の効果を補うためには脱りん精錬スラグの低塩基度化や、スラグ中の酸化鉄濃度を高めることが有効である。本報では、トピード型・転炉型溶銑脱りんにおいて蛍石、ソーダ灰を用いない

プロセスを前提とした、溶銑脱りん能力向上技術を開発した。

2. トピード型溶銑脱りん処理の能力向上

2.1 溶銑予備処理プロセス再構築

東日本製鉄所千葉地区、西日本製鉄所倉敷地区においては、トピードカー方式の溶銑脱りん処理を行っている。高炉から出銑された溶銑はドラッガー方式による除滓をあらかじめ行い、トピードカーへ専用ランスを用いて脱りん剤をインジェクションすることで、脱珪、脱りんを行う。その後、再度除滓を行い、脱硫剤インジェクションによる溶銑脱硫処理を実施していた。2000年に溶銑脱硫処理の高速化、低硫銑化を目的に機械攪拌式溶銑脱硫を両地区に導入した³⁻⁵⁾。

2.2 溶銑脱りん能力向上

トピード型溶銑脱りん反応能力向上、蛍石、ソーダ灰を用いない低りん銑化を実現するため、主要な脱りん剤である

2016年2月24日受付

酸化鉄の分解反応（酸素供給）に基づく脱りん反応モデルを構築した⁶⁾。酸化鉄の分解反応速度に及ぼす溶銑温度の影響を小型溶解炉実験で調査し、トビード型脱りん処理中の連続サンプリングによって、トビードカー内における酸化鉄の反応バランスを図1のように求めた。各反応サイトにおける酸化鉄からの酸素供給速度を用いて、競合反応モデル⁷⁾に基づく脱りん反応モデルとした。酸化鉄の反応、すなわち酸化鉄分解反応による溶銑への酸素供給速度は、溶銑温度が高く、酸化鉄インジェクション速度が小さいほど増加することが分かった。

そこで、処理前半は溶銑温度が高く、りん濃度が高いため、酸化鉄供給速度を増加する。今回、螢石、ソーダ灰を用いない脱りん処理を実現するため、脱りん処理中の塩基度を低下させ、脱りん剤の溶融促進を図った。その際、酸素供給速度増加によって懸念されるトビードカーからのスラグ放出に対応するため、トビードカーの傾転流滓を適用した。一方、処理後半は溶銑温度が低く、りん濃度も低くなるため、酸化鉄供給速度の低下と反応界面積増加を目的にランスを2本挿入する酸素分散供給を実施した。

処理前半については図2に示すようにトビードカーを5°傾転させた状態で処理中の設定塩基度を従来の2.0から1.6に低下させ、酸化鉄供給速度を増加した。同時に流滓ピットにおける散水冷却、大型ショベル導入により流滓ピット清掃時間を30%短縮した。その結果、溶銑 [Si] 濃度に依

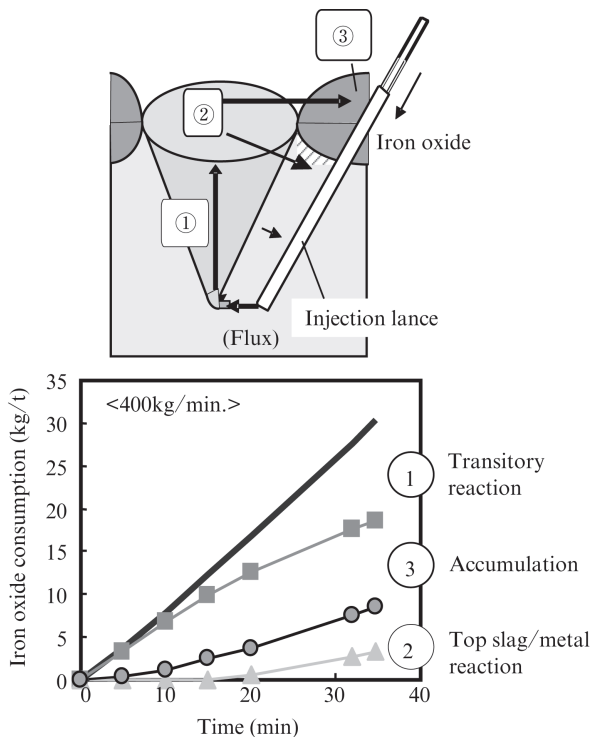


図1 トビードカーにおける酸化鉄の反応、蓄積割合 (脱りん剤吹込み速度 400 kg/min)

Fig. 1 Proportion of iron oxide for reaction and accumulation in torpedo car (flux feeding rate: 400 kg/min)

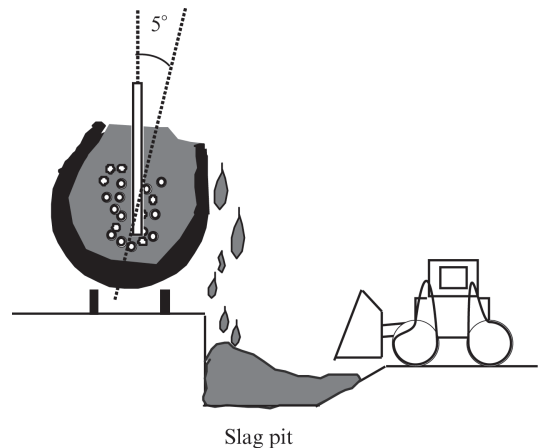


図2 傾転流滓によるスラグ排出法の模式図

Fig. 2 Image of deslagging method by torpedo car tilting

ず酸化鉄供給速度を1.25倍にすることが可能となった。脱りん能は実塩基度1.5を確保することで問題なく脱りん可能であることを確認した。

処理後半については酸素分散供給技術を適用した。

図3に示すようにトビードカー内に2本のインジェクションランスを挿入し、一箇所からの酸化鉄供給速度を低下させると共に、溶銑と脱りん剤の反応界面積を増加した。

その結果図4に示すように高い酸化鉄供給速度条件において、脱りん酸素効率が30%向上した。また得られた脱りん挙動は先に示した脱りん反応モデルによる計算により再現された⁸⁾。

螢石、ソーダ灰を用いないトビード脱りん処理法の開発により、成り行きでは溶銑脱りん処理比率が従来より8%低減することが予想されたが、本開発によって脱りん能力を従来よりさらに3%向上できた。また溶銑脱りに使用する石灰原単位が約30%低減すると共に、溶銑予備処理スラグの有効な利材化を実現した。

3. 転炉型溶銑脱りん処理の能力向上

3.1 溶銑熱余裕拡大

転炉型溶銑脱りん処理の実施に際しては、吹錬終了時点

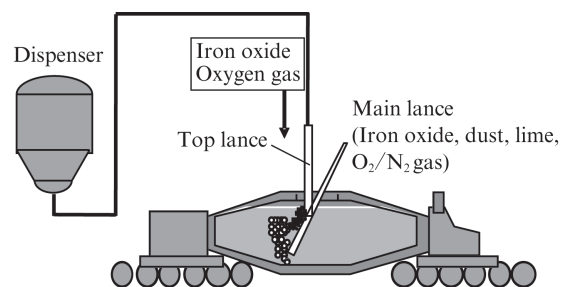


図3 トビードカーにおける2本ランス吹込み法の模式図

Fig. 3 Image of duplex lance injection method in torpedo car

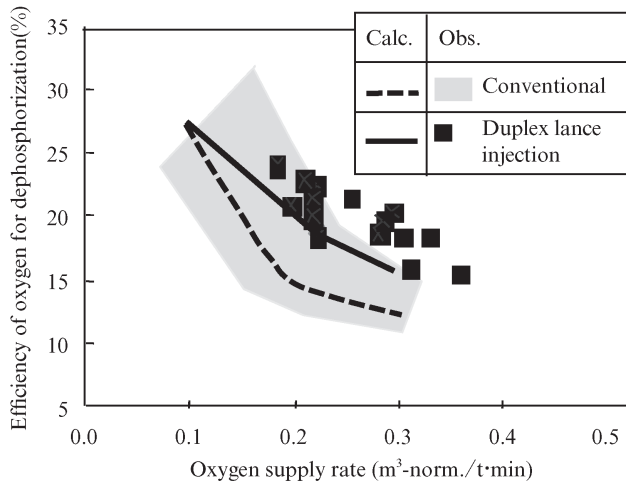


図4 2本ランス吹込み法の効果と反応モデルでの検証

Fig. 4 Verification of effect of duplex lance injection method in torpedo car by dephosphorization model

の溶銑が、後工程の転炉脱炭吹錬に必要な熱余裕度を確保していることが求められる。脱炭吹錬時の熱余裕度が不足すると、炭材などの熱源投入が必要となり、転炉作業時間の増加や副原料使用量の増大を招くことになる。特に、スクラップ使用量を増加させたい局面では、熱余裕度を確保するために転炉型溶銑脱りん処理を実施しないことがあった。

転炉型溶銑脱りん処理を行っている東日本製鉄所京浜地区および西日本製鉄所福山地区においては、高炉鍋で溶銑を受銑し、製鋼工場へ搬送している。高炉鍋はトビードカーと比較すると、搬送容器としては開口部が大きいので熱ロスが大きい。そこで、高炉鍋の熱ロスを抑制して熱余裕を拡大するために、高炉鍋の容量増大、および高炉鍋への空鍋時のスクラップ入れ置き量の増大を行った。

高炉鍋の容量増大は、鍋容量あたりの開口部面積の低減を目的としたもので、従来の205t容量から298t容量に大型化した。また、従来行っていた小容量の高炉鍋から溶銑装入鍋への移し変え無しに、高炉鍋から転炉に直接溶銑を装入できるようになった（ダイレクト装入）。図5に高炉鍋の受銑量と、高炉出銑～製鋼工場到着の間の溶銑温度降下の関係を示す。溶銑鍋大型化とダイレクト装入の実施により、溶銑脱りんの処理前温度を53℃上昇させることが出来た。

スクラップ入れ置き量の増大については、スクラップ装入用のバケットの改造および容量増大を行った。スクラップに耐火物からの放熱を着熱させて有効利用することにより、溶銑温度換算の放熱量低減効果は10℃と見積もられた。

以上により、作業環境に影響を受けずに溶銑脱りんを行うことができ、溶銑脱りん能力の向上が図られた。

3.2 スラグ滓化促進によるCaF₂レス化

これまで、溶銑脱りん処理においてスラグの滓化を図るた

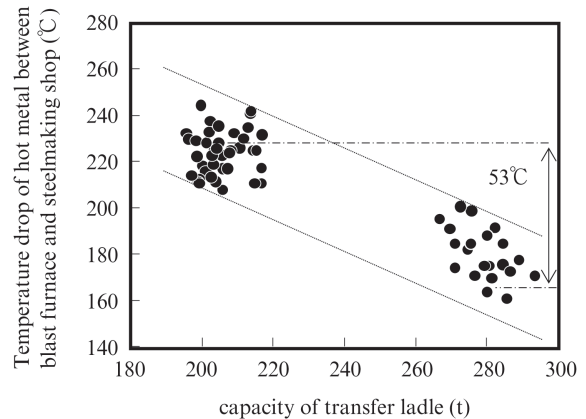


図5 高炉鍋受銑量と溶銑温度降下の関係

Fig. 5 Relationship between capacity of transfer ladle and heat loss of hot metal

めにCaF₂（蛍石）を添加していたが、フッ素溶出に関わる環境基準の導入に伴い、CaF₂を使用せずに溶銑脱りんを行う技術が必要となった。

脱りん処理におけるCaF₂の役割には幾つかあるが、最も大きい作用は脱りんスラグの溶融形成（滓化）の促進である。溶銑脱りん工程は転炉脱炭工程よりも低温で行われるため、その作用は特に重要であった。

CaF₂を使用せずに吹錬早期からのスラグ滓化を図るためには、溶銑温度の上昇と、スラグ中Fe₂O濃度の上昇が有効である。一例として、松井ら⁸⁾の報告した酸化鉄生成速度式を用い、吹錬前半を想定して種々の温度およびスラグ塩基度におけるFe₂O濃度を算出し、スラグの液相率を熱力学計算ソフト（FactSage）により見積もった。図6にその結果を示す。図中の各プロット近傍の数字はFe₂O濃度を示し、送酸速度および底吹き攪拌力が一定の条件で算出している。図から、低温域ではスラグ中Fe₂O濃度が高くて固体状スラグであることが分かる。液相率が高く滓化性の良いスラグ

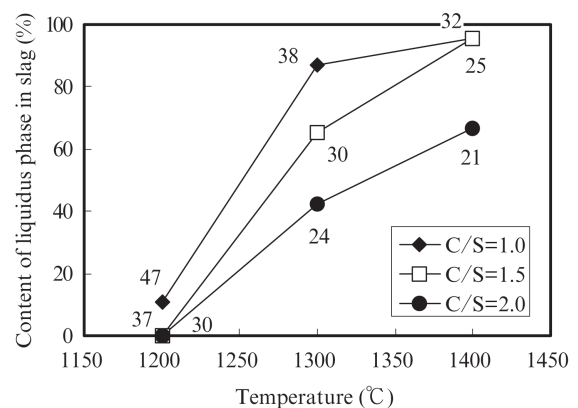


図6 温度とスラグ液相率の関係（計算）

Fig. 6 Dependence of content of liquidus phase in slag on temperature (calculation)

を得るには、同一塩基度では温度の高いほど、また同一温度では塩基度が低く FeO 濃度の高いほど有利なことが分かる。

溶銑温度については、前節に示した溶銑脱りん処理前温度の上昇による効果を享受した。図 7 に、溶銑脱りん処理前温度と脱りん率の関係を示す。脱りん率は、処理前溶銑 [P] 濃度に対して脱りん量（処理前溶銑 [P] 濃度—処理後溶銑 [P] 濃度）を百分率で表したものである。CaF₂ を使用した操業では、脱りん率に及ぼす処理前温度の影響は小さかった。一方で CaF₂ を使用しない操業では、1250–1350℃ の範囲において、処理前温度が高いほど、脱りん率が高位となる傾向が顕著である。図から、前述の処理前温度の上昇が脱りん率の向上に寄与したことが分かる。処理前温度を 63℃ 上昇させたことにより、約 6% の脱りん率の向上が得られた。

スラグ FeO 濃度の上昇を図るにあたり、吹錬中のスラグ FeO 濃度を計算によって求め、各種の吹錬条件との関係を明らかにして操業改善を図ることとした。詳細は別報⁹⁾に譲るが、吹錬情報からリアルタイムでスラグ FeO 濃度を算出するモデルを作成した。このモデルは、吹錬中の酸素源（気体および固体）の投入量と、溶銑成分の酸化反応（C, Si, Mn, P）および炉内の CO 二次燃焼から、酸素の重量バランスを計算し、スラグ中 FeO 濃度を時々刻々算出するものである。

本モデルにより得られた吹錬中の計算スラグ FeO 濃度の推移の例を図 8 に示す。この例では、吹錬前半のスラグ FeO 濃度の高い吹錬で、脱りん処理後の溶銑 [P] 濃度が低位になることが分かる。

スラグ FeO 濃度を変化させるには、上吹き送酸量、ランス高さ、ランスノズル配置、底吹きガス流量、副原料投入

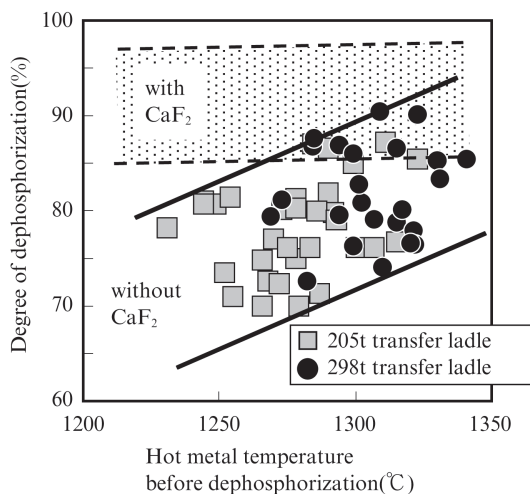


図 7 溶銑脱りん処理前温度と脱りん率の関係

Fig. 7 Relationship between hot metal temperature before dephosphorization and degree of dephosphorization

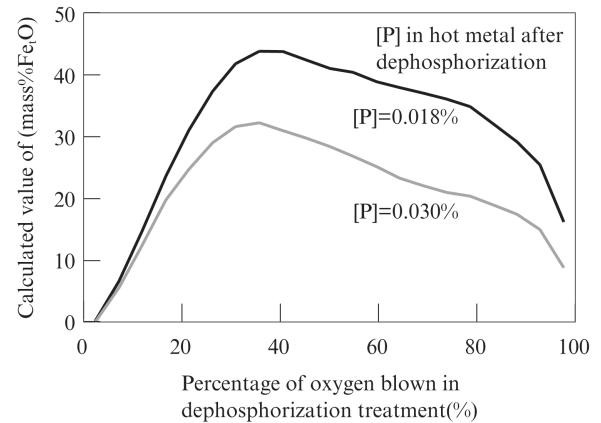


図 8 溶銑脱りん吹錬中の計算スラグ FeO 濃度の推移

Fig. 8 Change over time in calculated FeO content in slag during dephosphorization blowing

時期などを変化させることになる。本モデルの活用により、これらの条件を変化させたときの影響を定量的に把握することができるようになり、適正な条件を絞り込んで吹錬改善に反映させた。また、脱りん吹錬では処理前の溶銑条件（温度、成分）が変動するが、本モデルに統計的手法を適用することにより、種々の条件に適正な吹錬パターンを吹錬前に出力させるシステムも構築した¹⁰⁾。

以上による改善の効果を図 9 に示す。CaF₂ を使用しないままの操業で溶銑脱りん後 [P] 濃度は上昇したが、種々の対策により、同一の温度域では CaF₂ 使用時と同等の脱りん後 [P] 濃度を得ることができるようになった。

3.3 新転炉型溶銑脱りんプロセス (DRP[®])

溶銑脱りん工程におけるさらなる熱余裕拡大を目的に、新たな転炉型溶銑脱りんプロセスを開発した。

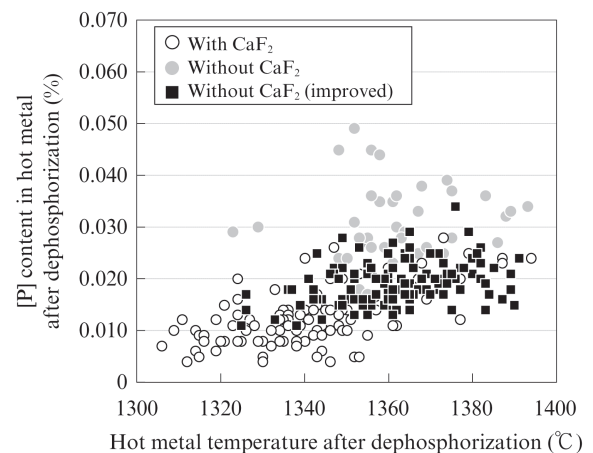


図 9 溶銑脱りん処理後温度と処理後 [P] 濃度の関係

Fig. 9 Relationship between hot metal temperature and [P] content in hot metal after dephosphorization

スクラップ使用量の増大を求められる操業環境において、スクラップを溶解するための熱源として、溶銑中の珪素の酸化熱を用いるのが合理的である。しかしながら、従来の転炉型脱りんプロセス（New Refining Process, NRP）では、溶銑 [Si] 濃度の増大に伴いスラグ量が増大して脱りん効率が低下することから、事前に脱珪処理を実施していた。このため、[Si] 濃度の高い溶銑の場合は、溶銑脱りんを実施せずに直接脱炭吹錬を行う普通吹錬を実施していたが、スラグの増大や、低りん化、高炭素濃度吹き止め等のメリットが得られないことが問題であった。

上記の課題を解決するため、事前に脱珪処理を行わずに溶銑を転炉へ装入し、脱珪吹錬後に吹錬を中断して炉内の高 SiO₂ 含有スラグを炉外に排出（中間排滓）した後に、脱りん吹錬を再開する、新転炉型溶銑脱りんプロセス（Double-slag Refining Process, DRP[®]）を開発した。図 10 に DRP の概要を示す。

DRP の大きな特徴は、[Si] 濃度の高い溶銑を用いて溶銑脱りん処理を可能としたことである。吹錬初期の脱珪反応が終了するタイミングで吹錬を中断し、上吹きランスを上昇して炉体を傾動して炉口から SiO₂ 含有量の高いスラグを排出する。その後、炉体を垂直に戻し、上吹きランスを下降して吹錬を再開し、脱りん吹錬を行う。吹錬が終了したら従来の脱りん法と同様に溶銑を出湯し、次工程の脱炭工程に搬送する。

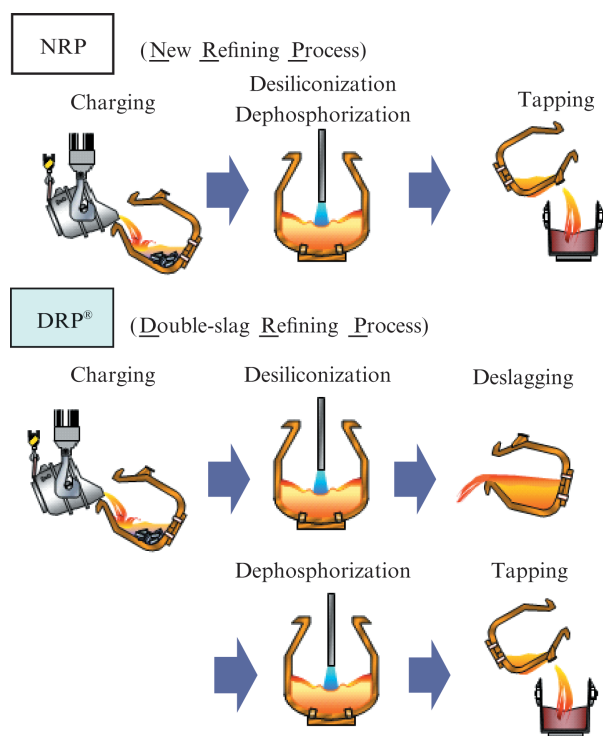


図 10 新転炉型溶銑脱りんプロセス（DRP[®]）の概要

Fig. 10 Schematic image of new hot metal dephosphorization process using converter (DRP[®])

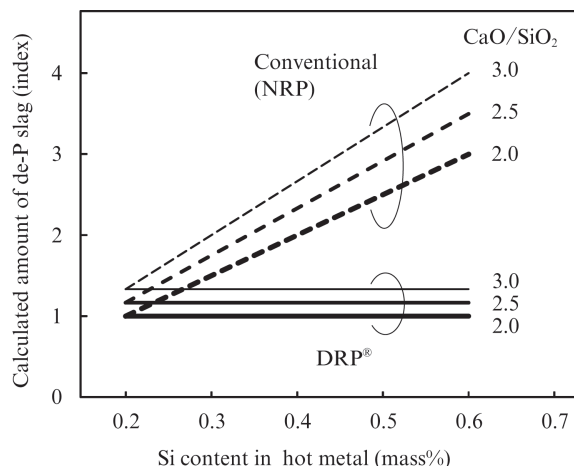


図 11 溶銑 [Si] 濃度と計算脱りんスラグ量（指標）の関係

Fig. 11 Relationship between Si content in hot metal and calculated amount of dephosphorization slag

このように、高 [Si] 溶銑の吹錬の途中で高 SiO₂ 含有スラグを中間排滓することで、その後の脱りん吹錬における SiO₂ 量を低位にできるため、溶銑中珪素の酸化熱を活用しつつ、脱りに必要な石灰量が增大しないという効果が両立可能となる。

図 11 に LD-NRP と DRP の処理前溶銑 [Si] 濃度と計算脱りんスラグ量（指標）の関係を示す。ここでは、溶銑 [Si] 濃度に応じて各スラグ塩基度における脱りんスラグ発生量を算出し、溶銑 [Si] 濃度が 0.2 mass% におけるスラグ量を基準とした指標で示している。一例として DRP については、脱珪処理後の中間排滓によって、炉内に残留するスラグ中の溶銑 Si 由来の SiO₂ 量が、溶銑 [Si] 濃度 0.2 mass% 相当であると仮定して計算を行った。LD-NRP では、溶銑 [Si] 濃度の増加に伴い脱りんスラグ量が単調に増加するが、DRP では溶銑 [Si] 濃度が高いときに顕著にスラグ量を低減可能となることが分かる。

DRP のその他の操業諸元の詳細は別報に詳しいが、NRP と同等の脱りん後溶銑 [P] 濃度において石灰使用量を大幅に削減できている。熱バランスの比較から、放熱は両プロセスで同等で、DRP では事前の脱珪処理を実施しないため入熱量が増大した。

DRP は中間排滓を行うため、サイクル時間が開発当初は NRP より大幅に長かった。クレーン運用や鍋回しの改善、中間排滓時間短縮などにより、サイクル時間を 51 分から 28 分にまで短縮することができている。

4. おわりに

本稿では、蛍石、ソーダ灰を用いないトピード型、転炉型による溶銑脱りん処理技術について紹介し、実機適用によるその有効性を示した。

- トピード型溶銑脱りんに関し、脱りん酸素源の酸化鉄の反応調査に基づく脱りん反応モデルを構築し、処理の改善を図った。
- トピード脱りん処理の処理前半の高りん濃度域ではスラグの低塩基度化および傾転流滓、処理後半の低りん濃度域ではダブルランスを用いた酸素分散供給を行い、脱りん能力が1.25倍に増加した。
- 転炉型溶銑脱りんに関し、溶銑温度の向上および吹錬初期のFeO生成促進によるスラグ滓化等の対策により環境負荷の高いCaF₂を使用しない操業を実現した。
- 転炉型溶銑脱りんの吹錬途中で中間排滓を行う新プロセス（DRP）を開発し、スラグ発生量の削減を図った。

これらの技術の適用により、効率的な操業や、使用する副原料の低減、発生スラグ量低減を実現し、納期短縮などのお客様満足度の向上や、地球環境保全への貢献を図っていく。

参考文献

- Ito, K.; Sano, N. Tetsu-to-Hagané. 1983, vol. 69, p. 1747.
- Kawai, Y.; Nakamura, H.; Kawakami, K.; Ishizaka, A.; Ebisawa, T. Tetsu-to-Hagané. 1983, vol. 69, p. 1755.
- Yamauchi, T.; Kitano, Y.; Kamiyama, T.; Ogura, S.; Kikuchi, N. CAMP-ISIJ. 2002, vol. 15, p. 875.
- Kikuchi, N.; Yamaguchi, K.; Kishimoto, Y.; Takeuchi, S. Tetsu-to-Hagané. 2002, vol. 88, p. 450.
- Nakai, Y.; Sumi, I.; Kikuchi, N.; Uchida, Y. ISIJ Int. 2015, vol. 55 no. 7, p. 1398.
- Hino, Y.; Kikuchi, N.; Nabeshima, S.; Takeuchi, S. ISIJ Int. 2005, vol. 45, p. 827.
- Kitamura, S.; Shibata, K.; Mizukami, Y.; Mukawa, S.; Nakagawa, J. ISIJ Int. 1991, vol. 31, p. 1329.
- Matsui, A.; Nabeshima, S.; Matsuno, H.; Kikuchi, N.; Kishimoto, Y. Tetsu-to-Hagané, 2009, vol. 95, p. 207.
- Ogasawara, Y.; Kikuchi, N.; Matsui, A.; Kishimoto, Y. Iron Steel Tech. 2012, vol. 9, p. 220.
- S, Tomiyama.; Y, Uchida.; H, Mizuno.; K, Akiu.; T, Maeda. J. Proc. Control. 2015, vol. 25, p. 35.



菊池 直樹



内田 祐一



三木 祐司