

脱硫剤分散強化による高効率機械攪拌式溶銑脱硫技術

High Efficiency Hot Metal Desulfurization by Enhancing Flux Dispersion in Mechanical Stirring

中井 由枝 NAKAI Yoshie JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 主任研究員 (課長)
松井 章敏 MATSUI Akitoshi JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 主任研究員 (課長)
菊池 直樹 KIKUCHI Naoki JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 製鋼研究部長・博士 (環境)

要旨

機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫反応効率向上には、脱硫剤の反応界面積の増加が重要である。脱硫反応効率に及ぼす脱硫剤添加方法の影響を 1/12 水モデル、70 kg 小型溶解炉により調査した。その結果、粉状脱硫剤をキャリアガスと共に溶銑表面に吹付ける投射添加が最も脱硫反応効率向上に効果があることがわかり、溶銑中での脱硫剤凝集モデルによりその効果を定量化した。また処理容器である溶銑鍋の鍋底部を傾斜させることにより、偏心渦が生成し、脱硫剤の溶銑中への分散が促進されることがわかった。さらに熱間スラグ再利用技術により、脱硫剤の凝集体である脱硫スラグが、熱崩壊し、未反応石灰を含む新界面創出により、脱硫剤の反応効率が向上した。これらの技術の適用により、従来の脱硫剤上添加法に対して、脱硫剤反応効率が 2.1 倍に向上し、脱硫スラグ量が約 30% 低減した。

Abstract:

Effect of the flux addition method on hot metal desulfurization in a mechanical stirring process was investigated in a 1/12-scale water model and 70 kg-scale hot model experiments. Powder blasting, in which the desulfurization flux is blasted with a carrier gas onto the molten hot metal surface, was the most effective method for improving desulfurization efficiency. The effect of the powder blasting method was quantitatively estimated by a flux aggregation model based on granulation theory. Flux dispersion was also enhanced by generating an inclined vortex with a bottom inclination in the hot metal transfer ladle. The efficiency of the desulfurization flux was further improved by adopting slag hot recycling through thermal collapse and creating a new interface including unreacted CaO in the slag which consisted of aggregated flux. Desulfurization flux efficiency improved to 2.1 times and the amount of desulfurization slag was reduced by 30% with those techniques compared with the conventional process.

1. はじめに

近年、厚板、ラインパイプ材に代表される鋼材品質要求の厳格化に伴い、鋼材の低硫化の要求が高まっている。製鋼プロセスにおいて、溶銑段階で脱硫を行うことが合理的であるため、溶銑脱硫量が増加している。溶銑脱硫量増加と、脱硫スラグ発生量低減を両立するためには、脱硫剤の反応効率向上が必要不可欠となる。石灰系脱硫剤は溶銑との濡れ性が悪く、溶銑中に巻込まれる際に、溶銑を巻き込みながら凝集する。そのため脱硫スラグ量増加は、溶銑の鉄歩留まり低下にも繋がる。このような背景から、溶銑脱硫剤の抜本的な反応効率向上による脱硫剤使用量削減、溶銑脱硫スラグ低減技術の開発が強く望まれていた。

JFE スチールでは、溶銑脱硫工程において、攪拌力が大きく、短時間で低硫濃度域までの処理が可能である機械攪

拌式溶銑脱硫プロセスを採用している。機械攪拌式溶銑脱硫法では、脱硫剤が溶銑中へ巻込まれる際に凝集するため、脱硫スラグ内部に未反応の脱硫剤が残存するという課題があった¹⁾。今回、脱硫剤投射法、鍋底傾斜技術とスラグリサイクル法の開発により、脱硫効率の大幅な向上と、脱硫スラグの含有する熱量、鉄分の有効利用が可能なる溶銑脱硫技術を実用化した。

2. 脱硫剤分散強化技術

2.1 脱硫剤凝集による反応効率低下

機械攪拌式溶銑脱硫処理は、耐火物製のインペラー (攪拌羽根) を溶銑に浸漬・挿入し、回転することで溶銑を攪拌し、添加される脱硫剤を溶銑中へ巻込ませ、溶銑と脱硫剤との反応を進行させるものである。従来の脱硫剤添加方法では、脱硫剤は溶銑上方から攪拌中に自然落下により添加される。この時、直径 1 mm 以下の粉体状脱硫剤は、攪拌・

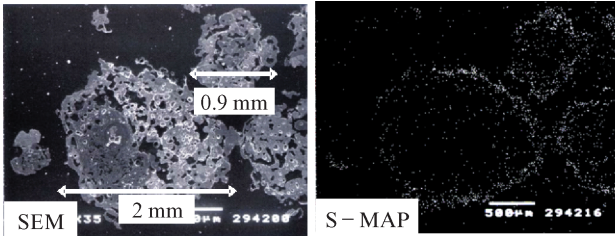


図1 脱硫処理後スラグの Scanning Electron Microscopy (SEM) 画像と硫黄のマッピング画像

Fig. 1 Scanning Electron Microscopy (SEM) image and sulfur mappings in desulfurization slag after treatment.

混合される過程で凝集し、最終的には直径数 mm～数 10 mm の球状となっていた。凝集した脱硫スラグの観察写真を図1に示す²⁾。凝集した脱硫剤の外周部に硫黄が分布しており、内部の脱硫剤は反応に寄与していないことがわかる。脱硫剤の反応効率が低位であるのは、この凝集現象が要因である。

2.2 脱硫剤投射技術

このような脱硫剤添加時のフラックス凝集を抑制し、脱硫効率を向上させる方法として、脱硫剤の添加方法に着目し、脱硫剤添加方法が脱硫挙動に及ぼす影響を調査するために、一括添加（従来法）、連続添加、搬送ガスによる投射添加の3種類の添加方法について、水モデル実験および小型溶解炉実験により検討を行った³⁾。

水モデル実験における、模擬脱硫剤（プラスチック粒子）添加後の水中への粒子分散状態の観察結果を写真1に示す。一括添加では、粒子の凝集径が大きく、凝集肥大化した粒子が浴中を回転している現象が観察された。一方、投射添加では分散している粒子の径は小さく、浴内は白濁していた。これらの観察結果から、フラックスの凝集は浴表面からインペラー中心に向かって巻き込まれる際に起こると考えられ、本水モデルの投射条件では浴中に粒子が直接侵入するため、一括添加と比較して巻き込まれる際の凝集が少なく、

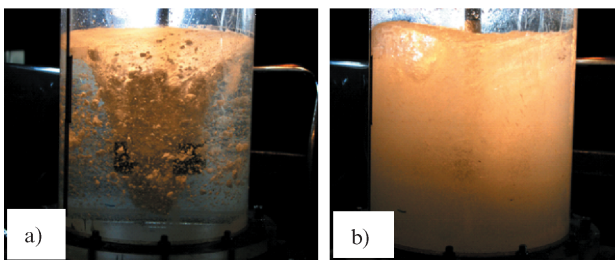


写真1 水モデル実験におけるフラックス添加後の粒子分散状態
a) 一括添加, b) 投射添加

Photo 1 Particle dispersion behaviors after flux addition in water model experiment :
a) batch addition and b) powder blasting.

浴中での分散径が小径化されることがわかった。

つぎに、脱硫剤の添加方法が脱硫挙動に及ぼす影響を調査するために、一括添加（従来法）、連続添加、投射添加の3種類の添加方法について、70 kg 規模の高周波誘導溶解炉を用いた溶銑脱硫実験（小型溶解炉実験）により検討を行った³⁾。

図2に小型溶解炉実験によって得られた脱硫挙動を示す。投射添加の場合、脱硫剤添加中の脱硫速度が増加しており、(1)式で示される脱硫反応速度(10分)は、C: 投射添加, B: 連続添加, A: 一括添加で、それぞれ、0.130, 0.074, 0.057 (1/min.) であり、投射添加は、連続添加の約1.8倍、一括添加の約2.3倍の脱硫速度が得られていた。

$$-\frac{d[S]}{dt} = K_s \cdot [S] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 K_s : 見かけの脱硫反応速度定数 (1/min.), $[S]$: 溶銑中 S 濃度 (mass%), t : 時間 (min.) である。

図2に示した計算値は、溶液中での固体粒子の凝集と、凝集粒の表面で脱硫反応が進行するというモデル^{1,3)}から算出されたものであり、以下に説明する。

脱硫反応の反応界面積に寄与する脱硫剤の粒子径は、添加された脱硫剤の溶銑中への分散、凝集挙動によって決まる。液体中の粉体分散と凝集現象に関しては、粉体粒子間のポテンシャルエネルギーと距離の関数で表され、凝集による単分散粒子の変化は、2分子反応の式で表されるとされている⁴⁾。すなわち、時間 t 後の単位体積中の粒子数を γ とし、凝集速度定数を k_a とすると、凝集による単分散粒子の変化は、(2)式で示すような2分子反応の式で表される。

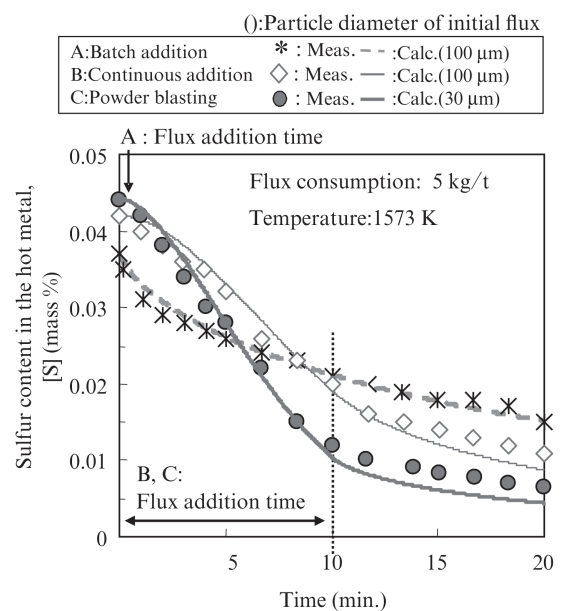


図2 脱硫挙動の実測値と計算値との比較

Fig. 2 Comparison between observed and calculated desulfurization behaviors

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_a \cdot (\gamma - \gamma_e)^2 \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 γ : 溶液の単位体積中の粒子個数 (-), γ_e : 平衡状態における粒子個数 (-), k_a : 凝集速度定数 (m^3/s), t : 時間 (s) である。

また、湿式球形造粒における造粒速度式から粒子個数は、(3) 式で表される。

$$\gamma = \frac{\sum n}{\sum (\pi/6) \cdot D^3 \rho_f (1-\varepsilon)^n} \times W_f \times \frac{1}{V_m} \dots (3)$$

ここで、 n : 粒径 D の粒子個数 (-), W_f : 粒子の総重量 (kg), V_m : 懸濁液の体積 (m^3), ε : 造粒粒子の空隙率 (-), ρ_f : 粒子密度 (kg/m^3) である。

さらに、脱硫剤を連続添加した場合では、先に添加した脱硫剤の凝集体と、新たに添加した脱硫剤が反応に寄与すると考えることができる。また、平衡粒子径 D_e は、保形力(造粒体の圧浸強度)と破壊力(攪拌による遠心力)のバランスにより決まり、(4) 式が成り立つ^{5,6)}。最終的に、時間 t における凝集体の粒径 $D_{(t)}$ は、(5) 式で示される。

$$K \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\tau}{D_f} D_e^2 = \frac{4}{3} \rho_f (1-\varepsilon) \pi \cdot \left(\frac{D_e}{2} \right)^3 \cdot r \omega^2 \dots \dots \dots (4)$$

$$D_{(t)} = \left\{ \frac{W_{f(t)}}{(\pi/6) \cdot \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \cdot \frac{1}{\gamma_e + \frac{1}{k_a \cdot t + \frac{1}{(\gamma_{f(t-1)} - \gamma_e)}} + \gamma_{fnew(t)}} \right\}^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 D_f : 添加粒子の初期粒子径 (m), D_e : 添加粒子の平衡粒子径 (m), K : 造粒条件によって決まる定数 (-), $W_{f(t)}$: 時間 t までに添加された脱硫剤量 (kg), τ : 表面張力 (N/m), r : 回転半径 (m), ω : 角速度 (rad/s), $\gamma_{fnew(t)}$: 時間 t において新たに添加されたフラックス粒子の個数 (-), $\gamma_{f(t)}$: 時間 t における初期粒子個数 (-), γ_e : 平衡状態における粒子個数 (-) である。

これらの式を用いて、実験時の平均粒子径の経時変化を算出した結果を実験後のスラグ平均粒子径の実測値とともに、**図3**に示す。実験後の脱硫スラグの平均粒子径は、一括添加の 0.76 mm に対し、連続添加、投射添加の場合は、0.39, 0.38 mm と小径化していた。一括添加の場合には、時間経過に伴い粒径が増加していくのに対して、連続添加や、投射添加の場合には、脱硫剤添加中と添加後での粒径の増加度合いが異なり、屈曲点が生じており、脱硫剤添加中の粒径増加は少なく、添加後に凝集が進行して粒径が増加していると考えられる。また、脱硫剤添加時間を短くした場合には、脱硫剤添加後の処理時間が長いため、処理後の凝集径が大きくなっているものと推定できる。

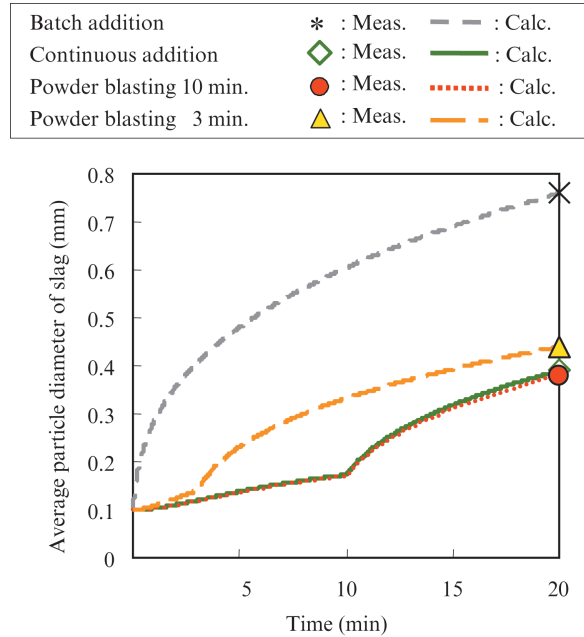


図3 スラグの平均粒径の経時変化
Fig. 3 Changes of average particle diameter of slag

さらに、脱硫反応は、溶鉄側境膜内物質移動律速であると仮定して、(6) 式の脱硫反応速度式で評価を行った。反応界面積 A は、(7) 式で表され、凝集モデルにて算出した粒子径 $D_{(t)}$ ((5) 式) を代入することにより、溶銑中 S 濃度の挙動を推定できる³⁾。

$$-\frac{d[S]}{dt} = K_s \cdot [S] = \frac{A k_m \cdot \rho_m}{W_m} \cdot [S] \dots \dots \dots (6)$$

$$A = 3 \times W_f \cdot \frac{1}{\rho_f \cdot (D_{(t)}/2)} \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 A : 反応界面積 (m^2), k_m : 物質移動係数 (m/s), W_m : 溶銑重量 (70 kg), ρ_m : 溶銑密度 ($7000 kg/m^3$), である。

図2, 3から一括添加の場合には、添加した脱硫剤が時間と共に凝集し、スラグ粒径が大きくなるため、時間と共に反応界面積が減少し、脱硫速度が時間と共に低下する。一方、連続添加、投射添加では、添加速度低下の効果によって凝集が抑制され、脱硫速度が増加する。さらに、投射添加においては、初期の脱硫剤粒径を $30 \mu m$ とした場合のモデル計算結果と実績脱硫挙動がよく一致しており、添加速度低下による凝集抑制に加え、微細な脱硫剤が脱硫反応に直接寄与するものと考えられる。

実験で得られた、脱硫剤の添加方法の違いによる脱硫剤分散・凝集挙動、および、実験後スラグの模式図と、実験後のスラグの Electron Probe X-ray Microanalysis (EPMA) 観察 (S マッピング像) 結果を**図4**に示す³⁾。脱硫剤投射では、スラグ中に微細な S 濃縮部 (S 濃度の高い部分) が比較的多く存在しており、小径のまま脱硫剤が反応に寄与したことを示唆している。脱硫剤投射による脱硫剤の反応効

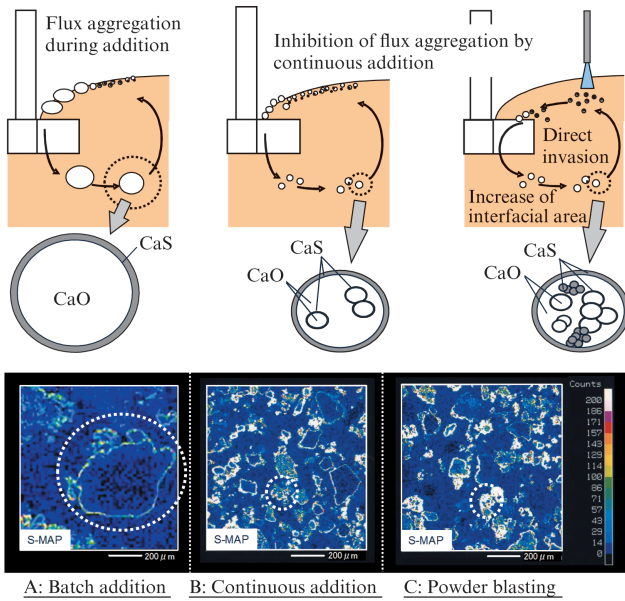


図4 脱硫剤の分散と凝集の模式図と処理後の脱硫処理後スラグの硫黄マッピング画像

Fig. 4 Schematic diagrams of dispersion and aggregation mechanisms and Sulfur maps of desulfurization slag after treatment

率向上メカニズムは、フラックス添加速度低下による凝集抑制と、微細脱硫剤の直接反応の促進によるものと推察される。

2.3 鍋底傾斜技術

これまでに処理容器への邪魔板設置やインペラー偏心により、回転攪拌中に傾斜渦が生成し、脱硫剤の溶銑中への分散が促進されることが確認されている^{7,8)}が、設備制約や設備の耐用性の問題から、十分な工業化が図られていなかった。本技術では、処理容器の底部に傾斜勾配をつけることで傾斜渦を生成させ、脱硫剤の巻き込み、分散強化を実現した。

最初に、水モデル実験によって、処理容器の底部に傾斜勾配をつけた場合に、邪魔板を設置した場合と同様に傾斜渦が生成し、水浴中への粒子巻き込み数が増加している様子が観察された。また、その際のトルク負荷は、邪魔板の場合よりも少ないことがわかった⁹⁾。

つぎに、前述の高周波誘導溶解炉を用いた溶銑脱硫実験によりその効果を検証した結果、底部傾斜の条件において、脱硫剤添加直後から120秒までの脱硫速度が通常容器の場合の3倍に増加していた。さらに、底部傾斜容器における処理後スラグの平均粒径は、通常容器の場合と比較して、細かくなっていた。処理後スラグのEPMA観察により、底部傾斜条件では、通常容器と比べて、S濃縮領域がより内部に存在することがわかった。これらの結果から、底部傾斜による脱硫剤の溶銑中への巻き込み・分散促進効果が示唆された⁹⁾。

小型溶解炉実験の鍋底傾斜時の流体—空気界面の垂直下

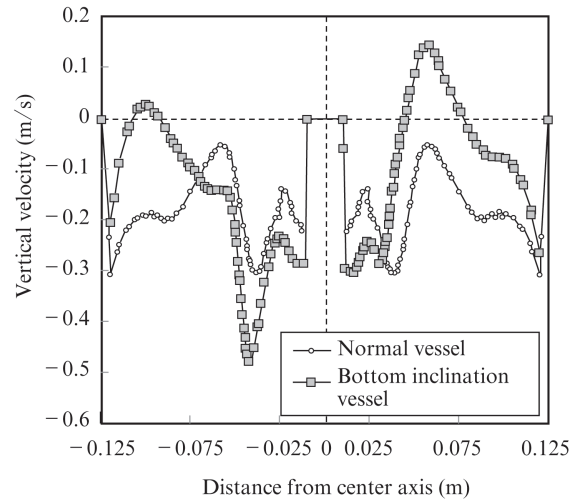


図5 溶銑—空気界面における鉛直方向の流速の数値計算結果(液相率=0.5)

Fig. 5 Calculation results of vertical velocity at hot metal-air interface (liquid fraction = 0.5)

向き流速を数値解析により計算した結果を図5に示す。底部傾斜によって、インペラー周囲に生成する回転渦が偏心、傾斜し、その傾斜渦近傍に強い下向き流速が生じる領域があることがわかる。計算で得られた下向き流速は、脱硫剤巻き込み流速に対して十分大きく、鍋底傾斜による脱硫効率向上は、脱硫剤の溶銑中への巻き込み能力向上に寄与するものと推察された⁹⁾。

これらの検討結果を踏まえ、実機操業(西日本製鉄所福山地区の350t規模溶銑脱硫処理設備)において、底部傾斜鍋を用いた実験を行った。処理に用いた溶銑鍋は、浴内径が3.5m、浴深5.15mであり、底部傾斜部分の最大高低差は0.16mである。

処理前の溶銑中S濃度と石灰効率の関係を図6に示す⁹⁾。石灰効率は、図6の枠内に示した式で定義した。底部傾斜鍋を用いることで石灰効率が1.25倍に向上しており、実機溶銑脱硫処理設備においても、底部傾斜による脱硫効率向上が確認された。

3. 脱硫スラグホットリサイクル

脱硫剤分散の促進によって脱硫剤の反応効率は向上するが、数mm～数10mm径に凝集した脱硫スラグ内部に未反応石灰は存在する。予め種々のリサイクル条件(冷却や粉碎等)を検討し、脱硫剤の凝集体である脱硫スラグが高温で熱崩壊し、未反応界面が創出されることを見出した。

脱硫スラグの再利用に当たっては、前工程からの流入スラグ(高炉スラグ等)に含まれるSiO₂の影響を小型溶解炉実験において調査した¹⁰⁾。図7に処理後の脱硫スラグ中の(SiO₂)濃度と脱硫反応速度定数Kの関係を示す。(SiO₂)濃度の増加に伴い脱硫速度が低下しており、これは、スラ

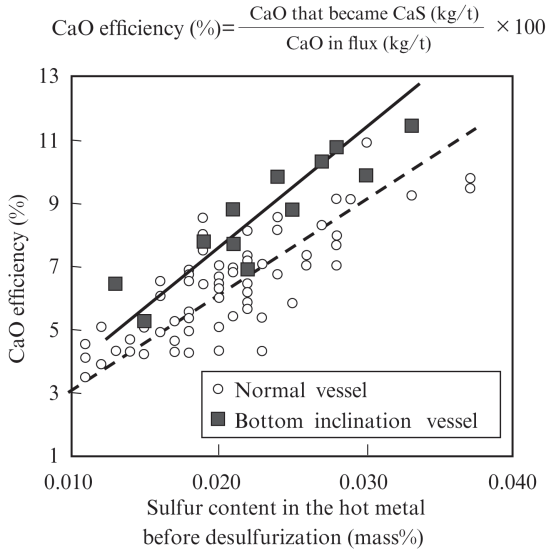


図6 350 t実機テストにおける底部傾斜鍋と工程鍋使用時の脱硫石灰効率の比較

Fig. 6 Comparison of utilization of CaO based flux for desulfurization between normal and bottom inclination vessels in the 350 t scale plant tests

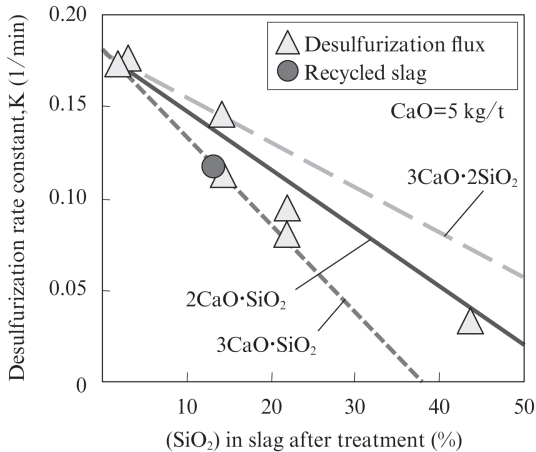


図7 脱硫速度定数Kに及ぼすスラグ中SiO₂濃度の影響

Fig. 7 Effect of (SiO₂) content in slag on desulfurization rate constant K.

グ中のCaO分が図中に示したSiO₂との化合物を形成することにより、脱硫に有効なCaO分が減少したとして計算した量と一致する。処理後の脱硫スラグのX-ray diffraction (XRD)測定結果からも、図中に示されるSiO₂との化合物のピークが確認された。

実験結果からSiO₂の影響を定量化し、実機での運用基準に反映し、脱硫スラグを熱間で複数回リサイクル使用することを可能にした¹⁰⁾。これにより、脱硫剤使用量低減、発生スラグ量を低減することが可能となった。同時に脱硫スラグに含有される鉄分回収、顕熱回収にも寄与する。

4. おわりに

本稿では、機械攪拌式溶銑脱硫処理において、脱硫剤投射技術、鍋底傾斜技術、スラグホットリサイクル技術を紹介し、実機適応による脱硫剤の反応効率向上への有効性を示した。

図8に脱硫剤反応効率と発生スラグ量を示す。本技術適用により、従来の脱硫剤上添加法と比較して、脱硫剤の反応効率は2.1倍となり、発生スラグ量は約30%削減できた。

その結果、工業的に溶銑脱硫処理における低硫化を実現し、高品質な製品の提供が可能となった。さらに、本技術の適用により、製鋼工程における熱ロス低減、発生スラグ量低減を実現し、地球環境に優しい溶銑脱硫プロセスを確立した。今後、更に高効率な溶銑脱硫法の開発に努め、世界最先端のエネルギー効率・資源循環・環境保全技術を有する製鉄プロセスの確立に寄与していく。

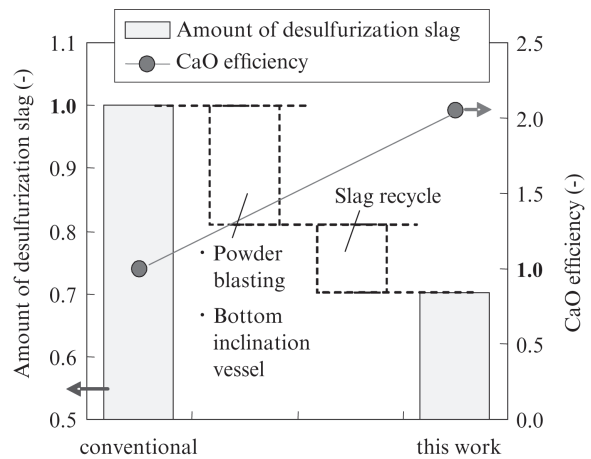


図8 脱硫剤投射技術、鍋底傾斜技術、スラグホットリサイクル技術の実機適応による溶銑脱硫処理の石灰効率とスラグ発生量の比較

Fig. 8 Effects of powder blasting, bottom inclination and slag hot recycle on slag generation and CaO efficiency for desulfurization

参考文献

- 1) Nakai, Y.; Sumi, I.; Kikuchi, N.; Kishimoto, Y.; Miki, Y. ISIJ Int. 2013, vol. 53, no. 8, p. 1411-1419.
- 2) Nakai, Y.; Sumi, I.; Matsuno, H.; Kikuchi, N.; Kishimoto, Y. ISIJ Int. 2010, vol. 50, no. 3, p. 403-410.
- 3) Nakai, Y.; Hino, Y.; Sumi, I.; Kikuchi, N.; Uchida, Y.; Miki, Y. Tetsu-to-Hagané. 2015, vol. 101, no. 1, p. 1-10.
- 4) 小石真純, 角田光雄. "粉体の液中分散". 粉体の表面化学第3版. 東京, 日刊工業新聞社. 1978, p. 188-189.
- 5) Capes, E. C.; Sutherland, P. J. Ind. Eng. Chem. 1967, vol. 6, no. 1, p. 146-154.
- 6) Newwitt, M. D.; Conway-Jones, M. J. Trans. Inst. Chem. Eng. 1958, vol. 36, p. 422-442.
- 7) Nomura, T.; Iguchi, M. Tetsu-to-Hagané. 2002, vol. 88, no. 1, p. 1-7.
- 8) Kuroyanagi, S.; Yamamoto, N.; Matoba, J.; Horii, T.; Ito, K.; Kikuchi, N. Tetsu-to-Hagané. 2004, vol. 90, no. 6, p. 329-333.

- 9) Matsui, A.; Nakai, Y.; Kikuchi, N.; Miki, Y.; Sato, S.; Kawabata, R.; Ichikawa, A. *Tetsu-to-Hagané*. 2013, vol. 99, no. 7, p. 458-467.
- 10) Nakai, Y.; Kikuchi, N.; Iwasa, M.; Nabeshima, S.; Kishimoto, Y. *Steel research Int.* 2009, vol. 80, no. 10, p. 727-732.



中井 由枝



松井 章敏



菊池 直樹