

抄 録

—製 銑—

直接還元プロセスの現状について

(U. KALLA and R. STEFFEN: Stahl u. Eisen, 98(1978) 23, pp. 1211~1212)

海綿鉄の生産量は、目下、約 11.5 百万 t/y である。1981 年には 27 百万 t/y に達すると見込まれている。このうち、ガス還元剤を用いるプロセスが 91%、固体還元剤を用いるプロセスが 9% を占めると予測している。前者の中でも Midrex 法と HyL 法が大勢を占めている。後者の中の回転炉法は、一般炭の備蓄量が多いことを考慮すると大きな意味を持つてくる。海綿鉄生産能力が定常的發展を遂げているにもかかわらず、最近経済的理由から、既設及び新設工場の休止や基本計画の未遂行などの後退が認められてきており、これは、工業国に良く該当している。鉄鋼市場低迷期には、屑鉄価格は著しく低下しているのが高価な海綿鉄は、もはや屑鉄と競合することは不可能である。西ドイツでは 1974 年の屑鉄価格の上昇によつて海綿鉄価格は、市場で優位を占めていた。しかし、1978 年半ばには、屑鉄価格が 175 DM/t に対して海綿鉄価格が 280 DM/t となり劣勢に陥つたようである。一方発展途上国の海綿鉄生産状況は、これとは少し違つた様相を呈している。第一に、外貨と交換して、高価な屑鉄を輸入しなければならないので、これとの競争の重荷が、それ程大きくないということ、第二に鉄石とエネルギーは、しばしば互いに極めて有利な価格で入手できるという二点に違いが認められる。本号の中で直接還元の主要プロセスに関する状況報告中に、ここで持ち出された諸問題が詳細に取り扱われている。将来の海綿鉄市場は、これまで中心を占めていなかったプロセスに対して余地が残されており、更に、新しいプロセスは機会を得ることで、将来の市場を占めることが、期待できる。(小林一彦)

Midrex 直接還元プロセスの現況

(H. J. KLINGHÖFER and G. ROTTMANN: Stahl u. Eisen, 98(1978) 23, pp. 1213~1218)

鉄鉄石の直接還元法は画期的に發展している。1977 年に世界の海綿鉄稼働設備では 1000 万 t 以上になつている。鋼生産量に対し海綿鉄の生産比率は 2% 以下である。

Midrex 法による直接還元法は Toledo (Ohio) に 1975 年パイロットプラント (1.5t/d) を建設し、ついで 1969 年に Portland (Oregon) に 2 基 (年産 15 万 t) の操業に始まる。現在 Midrex 法による海綿鉄の生産量は 43% である

Midrex 法は直接還元法として 5 つの特長があげられる。①向流還元、②炉頂ガス (CO₂) によるメタンの分解、③天然ガスの連続分解、④排ガス熱の利用、⑤生産品の冷却である。

Midrex 設備は 1971 年独、米で 1000t/d、1977 年にカナダで 2040t/d の設備が稼働し、大型化した。1978 年には Midrex 設備能力は年産 370 万 t となつている。

炉容積生産比は 12 t/m³·d であり、金属化率は 92~93% である。

改質炉には 160~200 本のパイプがあり、直径は 200~250 mm で、大きくなつている。改質炉に充填した触媒は硫黄による劣化を防止するため、ガスの循環方式を変える。炉頂ガス中の硫黄成分は H₂S で 30~70% である。海綿鉄中 S を 10ppm に減少できるので、0.02% S の鉄石の予備処理は必要ない。鉄石は破碎鉄が 40~60% で、Sidor I (ヴェネゼラ) ではふくれ指数の高いマルコナペレットを 80% 装入に成功している。

Midrex 法のエネルギー消費 (天然ガス) は海綿鉄 t 当たり 2.55 Gcal に低下した。1978 年に 65 万 t が輸送されている。大部分が製鋼工場に輸送されている。将来は直接還元と製鋼の最適な立地条件を選択すべきである。(天辰正義)

Purofer 法による直接還元プロセスの進展

(H-D. PANKTE and G. H. LANGE: Stahl u. Eisen, 98(1978) 23, pp. 1219~1223)

Purofer 法による全てのバリエーションは、シャフト炉法の特徴である向流原理に基づいて運転されているので物質と熱の移動に関して、有利な条件を作り出している。本法の特徴はペレットと鉄石を任意に配合した原料を使用することができる点にある。還元ガス製造に関しては、天然ガスやコークス炉ガスのようなメタンを多く含んだガスを原料にする方法と、重油や炭素の部分酸化で得られたガス、電気炉や LD 転炉の階ガスのようなメタンを少ししか含まないガスを原料にする方法があり、炉頂ガスは、いずれもリサイクルされる。前者の方法による Ahwaz (Iran) のプラントでは、原料ガスと炉頂ガス中の CO₂ と H₂ の混合ガスを 1400°C の改質炉に運んで、(CO+H₂) ガスに変えている。その後鉄石の軟化しない程度の温度 (約 950°C) まで冷却して、炉内に導いている。1978 年 1 月の操業実績は、1100 t/d であり、当初の予測よりも 10% 上回つた。一方、後者の方法による Santa Cruz (Brasilien) のプラントでは、重油と酸素を混合した後、これをガス化装置、排熱ボイラ、(C, CO₂, H₂S) 除去器、ガス加熱器を通した後に、炉内に導いている。1977 年 8 月の操業実績は、1097 t/d であつた。いずれも、再酸化及び発火を防止するため、還元鉄粉は、ホットブリケットされた後、表面ロースティング処理が施されている。こうして得られたブリケットは、転炉や取鍋中での冷却剤として適切であることが示されている。一方、電気炉には、還元鉄対屑鉄の比が、45/55 である原料を 670°C で、連続操入することで、75 kWh/t の電気エネルギーを節約することができたと報告している。(小林一彦)

HyL プロセスの現況

(R. G. QUINTERO: Stahl u. Eisen, 98 (1978) 23, pp. 1224~1232)

HyL (Hojalata y Lamina) 直接還元プロセスは 1957 年以後開発された。1977 年までに 8 基が稼働し年産 281 万 t、さらに建設計画中のプラントは 15 基 708 万 t で

ある。天然ガス、プロパン、ブタン、ナフサの水蒸気による改質によつて、CO と H₂ 主成分の還元ガスを得る。炭素析出の防止および触媒 (Ni) の劣化防止のために、天然ガス 1 モルに対し小蒸気 2.4 モル、ナフサでは 16.8 モルで反応させる。天然ガスが急騰していることにあつて、石炭のガス化、燃料油の部分酸化およびコークスのガス化は今後の課題である。

鉄鉱石のガス還元反応は、4基で行われる。第一段で鉱石の加熱・予備還元、第二段で主還元反応、第三段で最終還元、第四段で冷却、排出である。約 3 h を要する。鉱石層は固定層であり、ガス流れは鉱石の反応過程とは逆の流れである。金属化率は反応器の上下で 2~3% の差があるが、83~95% である。残存 FeO はセメントイトとの熔融反応が進行するので、炭素 1% に対し 6 倍し加え金属化率を表わす。鉄鉱石は脈石成分の少ないペレット (4%) の生産性がよく、10% の脈石を含む鉱石では約 12% 低下する。

HyL 法による海綿鉄の炭素は 1.0~2.5% で、その 95% はセメントイトである。しかも、還元鉄表面の 2 mm に約 80% の炭素を含んでいる。還元鉄の再酸化は少ないが、不活性ガス中で貯蔵することが望ましい。

最新の設備では、天然ガス量は 380 m³/t, 3.4 Gcal/t である。海綿鉄は製鋼用に使用されている。さらに、HyL 法の技術開発も含めキューボラ、高炉への適用を追究している。
(天辰正義)

— 製 鋼 —

浮游溶解法により測定された融点から 2046°C までの純鉄の酸素溶解度

(W. A. FISCHER and J. F. SCHUMACHER: Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978) 9, pp. 431~435)

酸素吹錬やガス切断では、2000°C をこえる温度で溶鉄と酸素の反応が進行する。このような高温での酸素溶解度の測定は、主として適当なるつぼ材が見出せないため、これまで行なわれていない。

そこで、本研究ではつぼを用いる必要のない浮游溶解法により、1580°C (過冷状態)~2046°C での酸素溶解度を測定した。

広い温度範囲で測定が行なえるよう装置を改良し、流量の制御可能な He (或いは Ar) 雰囲気のもとで、2 g (或いは 0.9 g) の純鉄を溶融した。試料への酸素の添加は予備実験では酸化鉄により行ない、銅鑄型へ鑄込んだのち、酸素分析を行なつたが、再現性に問題があり、本実験では、雰囲気中への酸素ガスの添加により試料中の酸素量を制御するとともに、浮游したまま凝固させ、そのまま酸素分析に供した。

各温度での酸素溶解反応の観測は、溶鉄表面上でのスラグの析出、溶解を目視することにより行なつた。これは溶鉄と酸化鉄の放射率の大きな違いにより、きわめて微量の酸化鉄の析出、溶解によつても、試料表面の輝度が大きく変化することを利用したものである。なお、このとき、純鉄中に微量含まれている Al, Ca および Ti, Si の酸化物の生成が、目視観測に悪影響を与えることが EPMA 分析で確認されたので、これらの不純物を注意深く除去する必要があつた。

酸素溶解度の温度依存性は

$$\log\%[\text{O}] = -\frac{6629}{T} + 2.939(1508 \sim 1850^\circ\text{C})$$

$$\log\%[\text{O}] = -\frac{9830}{T} + 4.496(1850 \sim 2046^\circ\text{C})$$

なる関係式で表わされた。

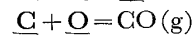
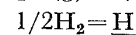
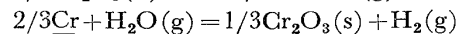
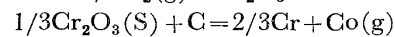
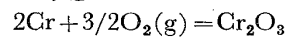
低温域での酸素溶解度は、従来のつぼ実験での結果に比して、若干高めの値を示した。
(檀 武弘)

ステンレス鋼精錬の数学的モデル

I. アルゴン-酸素及びアルゴン-酸素-水蒸気の混合ガス吹き込みの場合

(T. D. ROY and D. G. C. ROBERTSON: Ironmaking and Steelmaking, 5(1978) 5, pp. 198~206)

本論文はアルゴン-酸素またはアルゴン-酸素-水蒸気の混合ガスを吹き込んでステンレス鋼を精錬する場合の数学的モデルに関するものである。供給酸素はいつたんすべて Cr に捕捉されて Cr₂O₃ になるとし、以下の反応を考慮した。



反応速度は CO, H₂, H₂O についてはガス側抵抗、C, Cr, O, H については液側抵抗の物質移動に基づいて導出した。

ヒートサイズ 76 t, ガス流量 50.91 Nm³/min における 409 タイプのステンレス鋼の脱炭速度からパラメータ A_v (ガス-メタル接触面積) を定め、計算に使用した。

雰囲気圧、酸素/アルゴン比、水蒸気吹き込みなどを変化させて計算したところ、次の結果が得られた。

(i) 雰囲気圧を低下させたほうが脱炭に有利であるが、それは高炭域において特に効果的である。

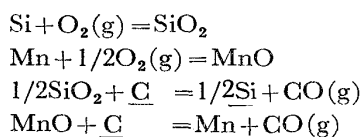
(ii) O₂/Ar=3:1 および O₂/Ar=1:3 について計算し、C/0.4% をさかいに高炭域では前者、低炭域では後者の脱炭速度が大きいことが示された。また供給酸素の脱炭効率は C/0.7% 付近より低炭域で O₂/Ar=3:1 のほうが低くなる。

(iii) アルゴンの代用として水蒸気を使った場合の効果について計算した。O₂/Ar=3:1 と O₂/H₂O=3:1 とを比較すると、炭素、クロムの酸化速度はともに水蒸気を使ったほうが大きい。そこで H₂O の分解によつて生ずる酸素を考慮すれば互いに等価である O₂/H₂O=0.778:1 と O₂/Ar=3:1 とを比べると水蒸気を使ったほうが脱炭速度が大きくクロムの酸化速度は小さいという有利な結果を得た。これは希釈ガス量に依るものであると言える。
(加藤嘉英)

ステンレス鋼精錬の数学的モデル 2. AODヒートへの適用

(T. D. ROY, et al.: Ironmaking and Steelmaking, 5(1978) 5, pp. 207~210)

本論文はステンレス鋼の精錬時における数学的モデルに関するもので、Part 1 のモデルを拡張し実際の AOD ヒートに適用したものである。反応物質として新たに Si, Mn を取り上げ、溶鋼中の Ni も考慮した。反応は以下に示すようである。



すなわち、本モデルでは供給酸素が羽口直上で Cr_2O_3 として捕捉されるとともに、 SiO_2 、 MnO という形でいつたん消費されると仮定している。さらに Part I では鋼浴の温度を 1973°K 一定としていたが、ここでは耐火物の熱伝導スラグの輻射による熱損失を含んだ熱収支式を導出している。

本モデルは熱力学、反応速度、反応成分の物質収支、熱収支の4つを柱に定式化された。

計算結果は304タイプのステンレス鋼を45t AODで精錬した6ヒートと比較された。酸素/アルゴン比は3:1, 2:1, 1:2の3段階に分けられている。パラメータ ϵ (スラグの輻射能)、 A_p (ガス-メタル接触界面積)を適当な値にすれば各段階での反応成分および温度推移は実測値とかなり一致している。

今後は羽口直上での酸素の反応 (Cr_2O_3 , SiO_2 , MnO) の仮定を検証し、冷却ガスの効果を加えたモデルに発展させていく。(加藤嘉英)

2元系デンドライト凝固の実験的及び解析的研究

(J. SZEKELY and A. S. JASSAL: Met. Trans., 9B (1978) 3, pp. 389~398)

NH_4Cl の30%水溶液を一方凝固させた時の完全液相部及び固-液共存相部における非定常な温度分布及び流動速度分布を実測した。実験容器は $40.6 \times 15.2 \times 6.35\text{cm}$ で、流動速度測定には有色染料を添加してシュリーレン法を用いた。定性的観察から、1)自然対流下では、デンドライト状成長がおこる、2)強制流動条件では、デンドライトは見られず、平滑界面状成長となる、3)自然対流下でも、流動はデンドライトアームをせん断するに十分な強さをもち、せん断されたアーム破片は底部に沈澱する、ことがわかった。

2次元モデル解析を行ない、熱収支式と層流のNavier-Stokes式を用いて、完全液相部及び固-液共存相部の温度分布と流動速度分布を表示する理論式を導いた。凝固界面進行速度、注入後30min, 75min時の液相部と固-液共存相部の温度分布及び流動速度分布の、実測値と理論値はよく一致した。これより、固-液共存相内の流動は、完全液相部の流動により著しく影響されること、自然対流下における完全液相部の流動速度は約 $0.8 \sim 0.4\text{cm/sec}$ であり、この時の固-液共存相内の流動速度は完全液相部の1/10以下であることが結論された。注入後長時間経過し、固-液共存相内の流動速度が小さくなると理論値と実測値に大きな差を生じるが、これは低速流動状態では速度の測定誤差が大きくなるためと思われる。

ここで導入したモデルにより、凝固速度及び流動速度分布を正確に計算することができるが、デンドライトの侵蝕、固-液共存相内の局部流動により生ずる不安定化を考慮するためには、更に複雑な取り扱いが必要となる。又、鋳型内凝固での自然対流は、鋳型が大きいため乱流となると考えられる。本報は、それらの複雑な問題を扱う第1歩となる。(大宮 茂)

酸素上吹中の溶鋼中 C, Mn, O 濃度の相関関係

(R. BOOM and N. HALBERG: Stahl u. Eisen, 98 (1978) 22, pp. 1133~1138)

300t LD 転炉の操業中の様々の吹錬期での溶鋼中の酸素の活量を全部で259回測定した。酸素の活量は出鋼口から挿入した手動操作ランスと装入口からのサブランスに取付けた溶鋼用酸素ゾンデによつた。手動操作とサブランスとの間の測定成功率に差はなく、成功率はいずれも89%である。

炭素量 $\underline{\text{C}}$ と酸素の活量 a_o との積 P は、サブランスで採取した試料の $\underline{\text{C}}$ 値を用いると、 $P = 34.6 \times 10^{-4}$ 、サンプルボンベにて採取した試料の $\underline{\text{C}}$ 値を用いると $P = 31.6 \times 10^{-4}$ と、一定値になつた。この値は従来報告されている $\text{CO} + \text{CO}_2 = 1\text{bar}$ の平衡値よりやや大きく、1.5ないし1.7barにおける平衡値に一致するので、吹錬中の圧力は1.0から2.0barの間を変動しているものと考えられる。この値は吹込み酸素量、吹込み速度、ランス-浴間距離の影響はうけなかつた。ということは、炉の大小の影響はうけないものと考えられる。 P と温度の相関関係は非常に小さく、 P は温度の影響をうけない、と言える。 $\underline{\text{C}} \leq 0.11\%$ では P は前記の値より0.01% $\underline{\text{C}}$ 分だけ小さい値を用いないと合わない。

スラグ中のT.Feと a_o の相関関係は見出せなかつた。 Mn と a_o は相関性がある。この相関性は Mn の変動の影響をうけないが温度の影響をうけることがわかつた。 N は a_o の変動の影響をうけないが、吹錬ガス中の不純物 N_2 濃度および精錬中断時間の影響をうける。

従来報告された酸素濃度電池で測定された a_o と $\underline{\text{C}}$ から P を求めて比較すると、プローブ製造メーカーが異ると異つた値を示している。この原因はプローブにより多少異つた起電力を示すことと、サンプルの取り方により $\underline{\text{C}}$ が多少異なることによるものと考えられる。(雀部 実)

LD 転炉中の溶鋼の炭素濃度を決定するための電気化学的酸素測定プローブの応用

(G. BAUER, et al.: Stahl u. Eisen, 98(1978)22, pp. 1138~1145)

Tyssen社の26ot LD 転炉にて、吹止め後2~3minにおける鋼中の酸素の濃度と炭素の濃度の関係を求めた。酸素は酸素プローブにて、炭素はサンプリング後の発光分析により測定した。酸素プローブはCelox-sondeとFox-sondeの2種を用いた。炭素濃度範囲は0.03~0.10%である。測定は長期間にわたつて2347回行つた。プローブは手操作ランスとサブランスに取付けたが結果はこれらの操作法の影響をうけなかつた。測定時間はCelox-sondeが約12sec, Fox-sondeが約16secであつた。Fox-sondeの測定成功率は83.6%で起電力の不調による失敗が6.5%、測温の不調による失敗が11.1%、両者共不調による失敗が1.2%であつた。Celox-sondeの成功率は88.0%で、起電力の不調による失敗が10.7%、測温の不調による失敗が3.5%、両者の不調によるものが2.2%であつた。

酸素の活量は炭素量や温度以外の影響も受けるので、多重回帰でその影響をしらべた。酸素の活量(ppm)を a_o 、炭素濃度($10^{-3}\%$)を C_V 、Mn濃度($10^{-2}\%$)を Mn 、溶鋼温度($^\circ\text{C}$)を T_{St} 、溶銑温度($^\circ\text{C}$)を T_{RE} 、とするとき、 $a_o = -1487 + 9702 \times 1/C_V - 4.10C_V + 1.52T_{St}$

$-835Mn - 0.180T_{RE}$ と書くと、相関係数は 0.80、分散値は 74ppm である。また、 $a_0 = 657 + 11690 \times 1/C_V - 5.09C_V$ と書くと、相関係数 0.77、分散値は 80.3ppm であり、酸素の活量は炭素濃度以外の影響はあまりうけない。結局、炭素濃度を酸素の活量で表示すると、 $C_V = -4.29 + 32708 \times 1/a_0$ となり、この相関係数は 0.83、分散値は 0.00508% である。(雀部 実)

— 鑄 造 —

棒鋼および鋼管用ピレットを製造するための円弧型連鑄機による鋼の鑄造

(V. T. SLADKOSHTEEV, et al. Stal, (1978) 10, pp. 892~894)

棒鋼および鋼管用ピレット (220×280 mm) を鑄造する半径 8m の円弧型連続鑄造機の採業とピレットの品質の関係を検討した。

出鋼前の溶鋼の温度は多くの鋼種について 1640~1665°C、ターンデッシュ内で 1535~1550°C とした。脱酸は Ca-Si および Al によつて行つたが、鋼の品質をよくするためには各鋼種について異なる Al 量を用いられ、その範囲は溶鋼 t 当り 300~1000g であつた。もつとも効果的な脱酸は、Al を Al-Mn 合金と同時に利用することで達成することができた。

凝固シェルの厚さ ξ (mm) と凝固時間 τ (sec) の間には、小半径面で $\xi_r = 1.29 - 0.095\tau^{3/2}$ 、大半径面で $\xi_R = 1.20 - 0.084\tau^{3/2}$ 、側面で $\xi_p = 1.31 - 0.101\tau^{3/2}$ なる関係が得られた。これらのデータから鑄造速度は 0.95m/min 以下が適当であり、鑄型の冷却には 120m³/h の冷却水の必要なことがわかつた。いろいろな条件について二次冷却過程を計算し、ピレットの表面温度の変化、凝固層内の温度分布、熱流束の変化を決定して、最適な二次冷却条件を求めた。マクロ組織の研究から、鋼 1kg 当り 0.2~0.41 の二次冷却水を用いる時内部割れや偏析が最小となることがわかつた。

ピレットの品質を向上するために、内部割れ発生におよぼす矯正引抜き装置における変形の影響を研究した。矯正引抜き装置の水圧系の圧力を 80 から 40 気圧まで変化した。それによつて内部割れおよび偏析は非常に

減少した。また内部割れおよび表面割れは S を 0.03% 以下とし、Mn と S の比を 20~25 に制限することで大きく減少した。

柱状晶帯は小半径側で長く、酸素含有量も小半径側が高かつた。非金属介在物の 70~80% は Al₂O₃ および SiO₂ であり、その他は FeO あるいは MnO であつた。(郡司好喜)

水平型連鑄機により鑄造したピレット中の非金属介在物 (E. B. BOSEDINA, et al.: Stal. (1978) 10, pp. 895~897)

断面が 134×134 mm の鋼鑄型および直径 124 mm の鋼ならびに銅黒鉛鑄型を用い、炭素鋼、18-10 ステンレス鋼および耐熱ニッケル合金を水平連鑄した。電気炉で溶製した溶鋼は 7.2 kg/t の Fe-Si で炉内脱酸し、0.3~0.4 kg/t の Al で取鍋脱酸して、ピレット内の非金属介在物の性質と分布を研究した。

炭素鋼中の介在物は酸化物 74~93%、酸硫化物 3~15%、硫化物 4~11% で、それらの含有量は 0.0128~0.0204% であつた。酸化物相は主として 3~45 μ の α -Al₂O₃ であり、酸硫化物は 12~36 μ 、けい酸塩は 13~112 μ 、硫化物は 3~5 μ の大きさであつた。ピレット上面側の Al₂O₃ は軸心および下面側の 2.2 倍もあるが、長さ方向については変動が少なかつた。硫化物および酸硫化物は断面ならびに長さ方向について均一に分布し、含有量は 0.001~0.002% であつた。

Ti を含むステンレス鋼の上面側にはデンドライト状の介在物の集積が見られたが、それらは TiN, TiC および TiO であり、軸心部の 5.5 倍、下面側の 1.6 倍も多く分布していた。酸素含有量は上面側で 0.0316%、軸心部と下面側で 0.022~0.024%、窒素は上面側で 0.042%、軸心部と下面側で 0.024~0.026% となつた。

耐熱ニッケル合金中には TiN, AlN および Al₂O₃ が含まれているが、酸素は 0.001~0.004%、窒素は上面側の 0.027% から軸心部および下面側の 0.018% まで変動した。

溶鋼のアルゴン吹込みによる介在物の減少および銅黒鉛鑄型の使用により、介在物が均一に分布したピレットを水平連鑄で製造し得ることを示唆した。(郡司好喜)