

## 論 文

UDC 669.046.543

## 溶銑脱珪によるスラグミニマム精錬プロセスの開発

伊藤 幸良\*・佐藤 信吾\*・河内 雄二\*

Development of Slag Minimum Refining Process by  
Desiliconization of Hot Metal

Yukiyoshi ITOH, Singo SATOH, and Yuji KAWAUCHI

## Synopsis :

New process "SMP" (Slag Minimum Refining Process) which consists of hot metal desiliconization stage in hot metal container and dephosphorization and decarburization stage in LD converter has been studied in order to reduce the consumption of refining fluxes and slag volume yield in conventional LD process.

After experimental studies which have been carried out in KR equipment and conventional LD converter to estimate the feasibility of this new process, it was cleared that hot metal desiliconization treatment can be done with simple equipment by using proper desiliconization agent and flux and its proper adding method.

By this new process, CaO consumption for dephosphorization in LD converter and slag volume can be reduced drastically with decreasing Si content in hot metal and that CaO consumption and slag volume required is 18 kg/t.s, 42 kg/t.s at Si=0.15% by low carbon rimmed steel. As a result of it, lining life of refractory can be extended and the amount of metal and heat loss can be decreased and it makes the LD refining very stable.

Based on the results obtained by the above experiments, a practical equipment of hot metal desiliconization treatment has been installed and came in use in October 1979. and now is in a stable operation.

## 1. 結 言

現在、製鋼プロセスの主流である LD 転炉製鋼法の特徴は C, Si, Mn, P, S が同一精錬炉にて除去されること、および生産性に優れていることである。それゆえ生産量確保最優先の高度成長時代においては、溶銑中の C および Si を熱源として冷鉄使用比率を高め、一定量の溶銑からより多くの粗鋼を製造することが LD 転炉の主たる使命であつた。しかし昭和 48 年のオイルショックを契機とした資源、エネルギー事情の変化に伴い、限られた粗鋼を効率的に製造するための製鋼技術の開発が要求されるに至つた。

このような状況にあつて、著者らはいちはやく現行 LD 転炉製鋼法（以下現行転炉製鋼法と称す）の再検討をおこない、資源、エネルギー事情に対応した効率的な製鋼技術の開発に取り組んだ。その結果、製鋼工程において精錬効率を高めるにはスラグ量を必要最小限に留めると同時にばらつきなく一定スラグ下で精錬することが重要なポイントであるとの結論に達した。すなわちスラグ

量の減少のためには副材（とくに CaO）の節減が不可欠であり、またスラグ量の減少に伴い、スラグへの鉄ロスの減少、耐火物溶損の抑制等の効果も期待される。

以上の考え方にもとづきスラグ量を減少させるための技術的手段として、溶銑 Si を一定レベルに低下させることが有効であることに着目し、新プロセスとして溶銑の脱珪処理を前提としたスラグミニマム精錬プロセス（以下 SMP と称す）を発想し開発試験に着手した。その結果、製鋼工程における溶銑脱珪の治金的優位性が確認され、これをベースとした新製鋼プロセスの工業化に成功したのでここに報告する。

## 2. SMP の基本的考え方

前述のごとく高度成長時代において溶銑 Si は冷鉄源使用比率を高めるための重要な熱源であつた。また現行転炉製鋼法において Si の酸化生成物である SiO<sub>2</sub> は脱珪のため生成スラグの融点を低下させ、CaO のさい化率を増大させる役割を有していた。また脱珪のためには所定のスラグ量（100~120 kg/t.s）が必要と考えられ、

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 1 月 9 日受付 (Received Jan. 9, 1981)

\* 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 (Muroran Works, Nippon Steel Corp., 12 Nakamachi Muroran 050)

SiO<sub>2</sub>はそのための成分とみなされてきた。従つて転炉製鋼法において溶銑中 Si は 0.4~0.7% 必要と考えられてきた。

しかしながら、現在では従来のように冷鉄源使用比率を高める必要性は少ない。また、CaO は脱りんのために供給されるものであるが、化学量論的には脱りん反応に寄与する CaO は少量であり、大部分は 2CaO·SiO<sub>2</sub> として SiO<sub>2</sub> に固定されている。従つて本質的に CaO を必要としない脱珪反応のために CaO を供給しており、スラグ量を減少させるには脱珪反応を脱りん反応から分離する方法が考えられる。これに関連して、著者らは溶銑脱珪の冶金的優位性に関する知見を得ていた。すなわち、著者らが LD 転炉によるステンレス鋼溶製を対象として開発した予備脱珪-脱りん工程からなる溶銑脱りんプロセス (二段脱りん法)<sup>1)2)</sup> においては、あらかじめ Si を除去することにより C≒3% の超高C域にもかかわらず 30~40 kg/t·s のスラグ量で脱りんが可能であった。

これらの知見から溶銑の脱珪処理を前提とした SMP が発想されたものであり、その基本的考え方を整理すると次のとおりである。

(1) 脱りんのためには反応に関与する有効 CaO を確保すればよく、現行転炉製鋼法のように大量のスラグは不必要である。従つて CaO の大部分を固定する Si は必要最小限に留めるべきであり、低 Si 下での CaO のさい化は CaF<sub>2</sub> 等媒溶剤の活用によつても可能である。

(2) また、冷鉄源使用比率を高める必要性が少なくなつたことに加えて、発生スラグ量の減少によるスラグ顕熱としての熱ロスも抑制されるため、熱源としては C を主体とする反応熱で十分対処できる。

なおプロセス開発にあつての基本構想としては、製鋼工程における能率および設備を考慮して、既存 LD 転炉を脱りん脱炭炉として活用することが有利であるとの観点から

(1) 既存 LD 転炉とのマッチングが可能である簡便な溶銑脱珪技術の開発

(2) 溶銑の低 Si 化に伴う転炉脱りん技術の確立の二点を SMP 開発のための技術的ポイントと考え開発試験に着手した。

### 3. SMP 開発試験

#### 3.1 試験方法

##### 3.1.1 固体酸化鉄による溶銑脱珪

簡便な溶銑脱珪技術として溶銑運搬容器での処理を想定して、KR 設備 (機械的攪拌方式による溶銑脱珪設

備) により機械的に溶銑を攪拌しながら、少量の造さい剤を添加し、続いてミルスケール、焼結鉱を脱珪剤として一定速度で供給しながら脱珪処理をおこなつた。試験条件をまとめて Table 1 に示す。

脱珪試験においては排ガス対策および有価成分である Mn ロス防止の観点から C, Mn の酸化を抑制し、脱珪反応のみを促進させるための条件、すなわち優先脱珪条件の解明がポイントである。

なお、酸素ガス上吹き法による脱珪処理も考えられるが、この方法では送酸設備が必要となり、また脱炭反応の進行により排ガス設備の規模が大きくなる等の点から、簡便な脱珪技術とは言えず検討をおこなわなかつた。

##### 3.1.2 低 Si 溶銑の転炉精錬

脱珪処理によつて得られた低 Si 溶銑の転炉精錬を 50 t および 120 t 転炉を用いて実施した。試験条件をまとめて Table 2 に示す。吹酸条件は現行転炉製鋼法とほぼ同様である。CaO 添加量は SMP の基本的考え方に従い、Si の低下に伴い比例的に減少させ、脱りん確保のための必要 CaO およびスラグ量について検討した。また、このときの冶金特性についても調査した。なお発生

Table 1. Experimental condition of desilicization treatment of hot metal.

Hot metal	Weight	55-65 ton/ladle				
	Initial Si	0.40-0.72 %				
	Initial temperature	1330-1380 °C				
Desilicizing agent	Kind of agent	Scale or Sinter				
	Vo <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	0.1-2.7 Nm <sup>3</sup> /min·tp				
	Chemical composition (weight %)					
		T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
Scale	70.5	59.3	34.8	1.7	-	
Sinter	56.4	6.0	73.9	6.0	10.0	
Flux	CaO, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(2)</sup>					

(1) Velocity of oxygen supply (2) Colemanite; 2CaO 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 2. Experimental condition of LD refining.

		50 t LD	120 t LD
Blow pattern	O <sub>2</sub> blow (Nm <sup>3</sup> /h)	8 000~10 000	17 000~18 000
	Lance height (mm)	1 300~1 500	1 200~1 400
Flux (kg/t·p)	CaO	15~30	15~30
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~53	0~40
	CaF <sub>2</sub>	0~5	0~3
	Dolomite	0~10	0~15
Hot metal	[%Si]	0.15~0.32	0.10~0.35
	H·M·R (%)	85~100	83~100
Final [%C]		0.06~0.60	0.05~0.15

スラグについては脱珪スラグおよび転炉スラグ共にその特徴を活かした有効活用法について検討した。

3.2 試験結果

3.2.1 固体酸化鉄による溶銑脱珪

(1) 成分挙動

Fig. 1 に脱珪処理中の Si の経時変化例を示す。Fig. 1 から明らかなように Si はほぼ直線的に低下し、それ以降指数関数的に低下する傾向が明らかである。また Fig. 2 に脱珪剤供給量と脱珪量の関係を示す。脱珪量は脱珪剤供給量に比例して増大し、ミルスケールの場合 7~8 kg/t.p 供給により脱珪量は約 0.10% となる。また脱珪剤としてはミルスケールの方が焼結鉄よりも少量の供給でよい結果が得られた。

一方、脱マンガン量は Fig. 3 に示すように処理後 Si の低下に伴い増大するが、後述の酸素ガス換算の見掛けの酸素供給速度  $V_{O_2}$  が小さいほど脱マンガンは抑制されている。また脱炭量は Fig. 4 に示すようにほとんどの場合 0.20% 以下であり、 $V_{O_2} < 1.0 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t.p}$  で

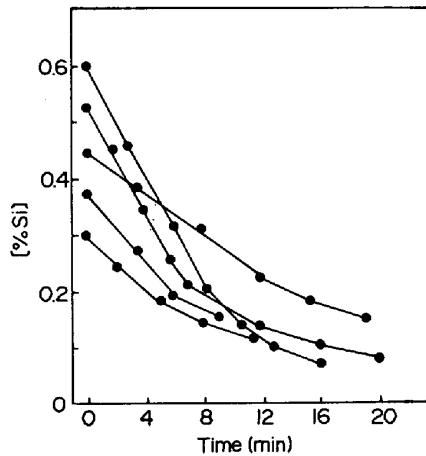


Fig. 1. Desiliconization behavior by desiliconization treatment.

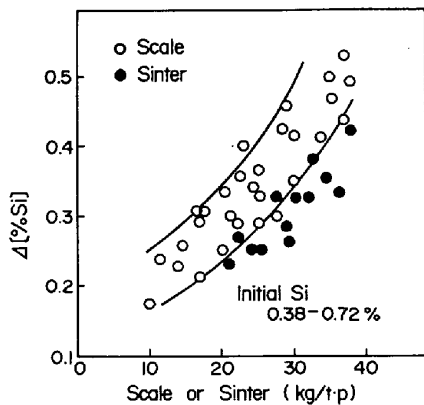


Fig. 2. Relation between quantity of desiliconizing agent and  $\Delta$ [%Si].

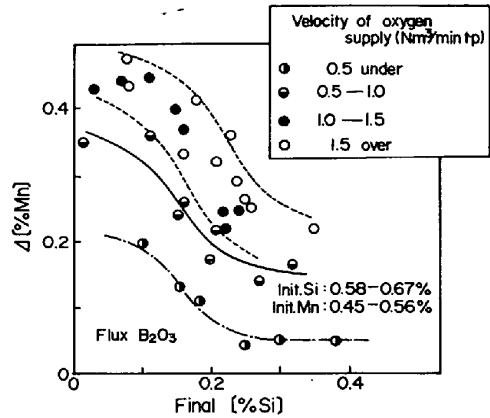


Fig. 3. Relation between final [%Si] and  $\Delta$ [%Mn] in desiliconization treatment.

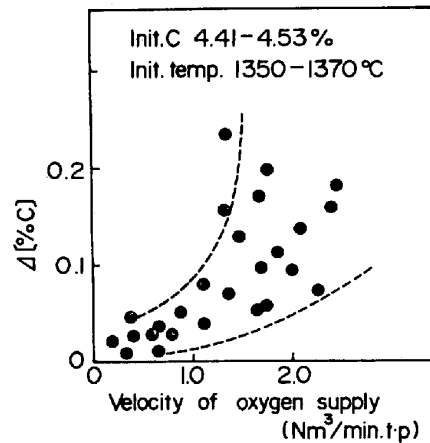


Fig. 4. Relation between velocity of oxygen supply and  $\Delta$ [%C].

は 0.10% 以下と極めて小さい。このように脱炭がほとんど進行しない点は固体酸化鉄による脱珪処理の特徴でもある。

(2) 生成スラグ

脱珪処理後の生成スラグは Table 3 に示すように  $\text{SiO}_2$  を主成分とした  $\text{SiO}_2\text{-MnO-FeO}$  系スラグであり、強固な silicate network を形成し除さいが困難になることが予想された。そこで各種造さい剤について除さい性向上効果を調査した結果、 $\text{B}_2\text{O}_3$  系造さい剤が少量で最も効果的であつた。 $\text{B}_2\text{O}_3$  系造さい剤の効果は主として脱珪スラグの融点を低下させるために低粘度スラグを形成することによるものと考えられる。

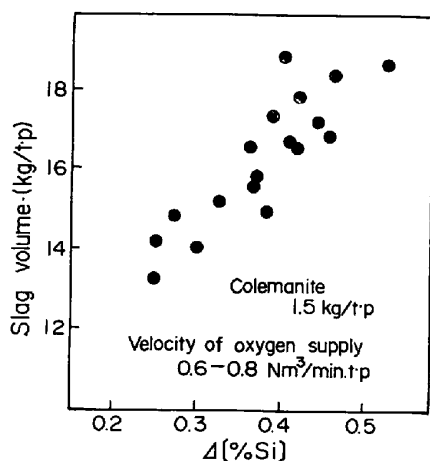
(3) 鉄・熱ロスおよび発生スラグ量

脱珪処理における熱ロスとしての温度降下および鉄ロスとしてのスラグ中 T・Fe (%) は脱珪剤供給量に比例して増大する傾向にある。従つて、鉄・熱ロスを抑制するためには極力優先脱珪を促進させる必要がある。

また脱珪処理による発生スラグ量は実測の結果、Fig.

Table 3. Chemical composition of desiliconization and LD slags (wt%).

		CaO	SiO <sub>2</sub>	T.Fe	MnO	MgO	TiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
SMP	De-Si	3.1	48.7	18.2	19.0	1.3	4.9	3.6	0.06	0.05
	LD	46.1	9.5	23.2	4.5	3.2	1.6	0.3	4.75	0.09
Conventional LD		40.3	17.2	17.9	6.9	5.6	1.0	0.8	2.04	0.07

Fig. 5. Relation between slag volume and  $\Delta$ [%Si] by desiliconization treatment.

5 に示すように脱珪量に比例して増大し、例えば Si を 0.60→0.15% まで低下させた場合 17~19 kg/t.p である。

脱珪スラグは SiO<sub>2</sub> 40~55% と高く、しかも Fe, Mn 等の有価成分を含有しているため、焼結工程における SiO<sub>2</sub> 源としての再利用について検討した。その結果、P および S を含有しないものは全量リサイクル可能であることが判明した。従つて脱珪処理においては脱りん・脱硫も抑制する必要がある、この点からも造さい剤としては CaO に比較し B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系は有利である。

### 3.2.2 低 Si 溶銑の転炉精錬

#### (1) 脱りん反応

Fig. 6 に脱珪処理により溶銑 Si を 0.18~0.24% まで低下させ、続いて 50 t および 120 t 転炉において脱りん・脱炭精錬をおこなつたときの吹き止め P と吹き止め C の関係を示す。転炉精錬では後述の方法により脱りん平衡式とスラグのバランス式から、溶銑 Si に応じた CaO 添加量を算出した。Fig. 6 から明らかのように、溶銑 Si を 0.20% 程度まで低下させることにより、CaO 添加量を大幅に節減し、現行転炉製鋼法と同レベルの吹き止め P を得ることが可能である。

また Fig. 7 には 120 t 転炉での低 C 鋼(吹き止め C < 0.10%) 溶製における溶銑 Si と CaO 添加量の関係を示す。従来、溶銑 Si は 0.5~0.6% であり CaO は 40~45 kg/t.s 供給されていたが、溶銑 Si の低下に伴い

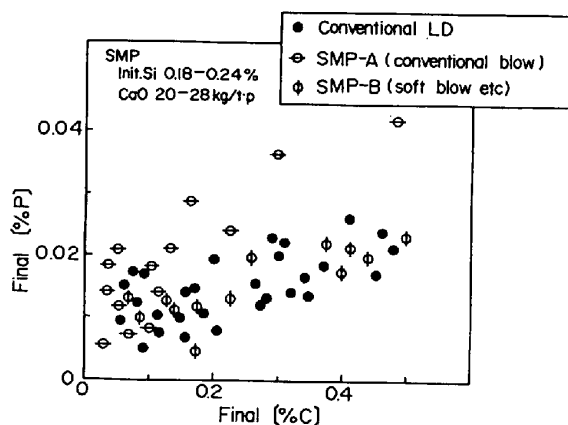


Fig. 6. Relation between final [%C] and final [%P] in 50t LD.

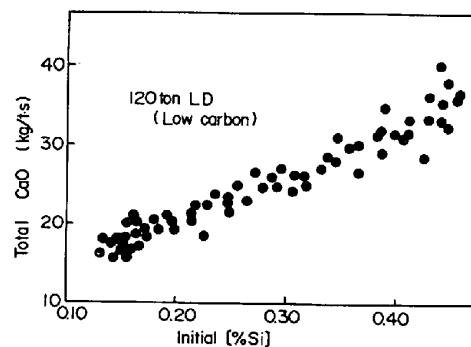


Fig. 7. Relation between CaO consumption and initial [%Si] in LD refining.

CaO の節減が可能である。とくに溶銑 Si 0.15% では CaO 添加量が 16~20 kg/t.s となり、現行転炉製鋼法の 1/2 以下の CaO 原単位となる。このときのスラグ組成は Table 3 に示すとおりであり、スラグ量の減少による脱りん能の低下を高塩基度、高 T·Fe 組成により補っていることが明らかである。

次に溶銑 Si と脱りん率の関係を Fig. 8 に示す。Fig. 8 より溶銑 Si < 0.20% の精錬では脱りん率が高位安定化する傾向がわかる。このことは後述するように少量スラグ精錬においてもソフトブローあるいは CaF<sub>2</sub> 添加等により CaO のさい化が促進され、しかもさい化率のばらつきが減少することが原因と考えられる。

一方、Fig. 9 には BALAJIVA らの脱りん平衡式<sup>3)</sup>を

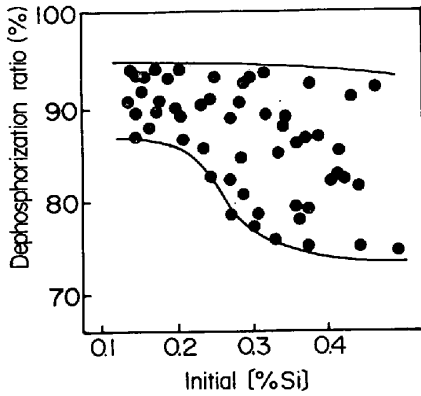


Fig. 8. Relation between dephosphorization ratio and initial [%Si] in LD refining.

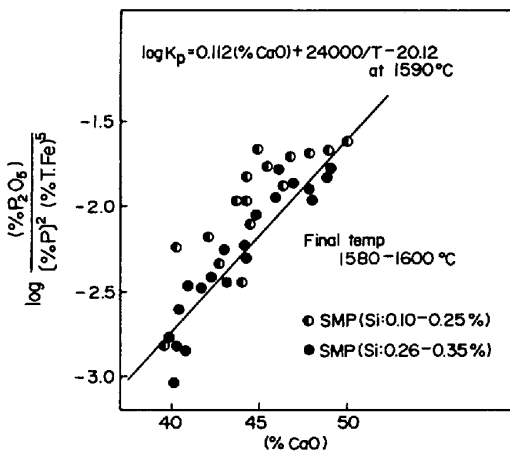


Fig. 9. Dephosphorization equilibrium by modified BALAJIVA's formula.

ベースとして山本らが提唱した脱りん平衡式<sup>4)</sup>による現行転炉製鋼法および SMP の脱りん平衡を示す。Fig. 9 から明らかなように、SMP において溶銑 Si 0.26~0.35% の範囲ではほぼ現行転炉製鋼法と同レベルにあるが、溶銑 Si が 0.25% 以下になるとやや正に偏奇する傾向を示し、P 分配比が増大する結果と対応する。

(2) その他の炉内反応

脱マンガン反応について溶銑 Si と脱マンガン率の関係を整理すると、脱マンガン率が溶銑 Si の低下に伴い減少する傾向が明らかとなつた。これは後述するようにスラグ量が脱マンガン平衡に関与しているものと考えられる。

また、SMP における脱硫反応については脱硫率がやや低下しており、スラグ量の減少による影響が考えられる。

なお脱炭反応については現行転炉製鋼法との差は特に認められなかつた。

(3) 発生スラグ量および耐火物溶損状況

スラグ中への溶出 MgO とスラグ量との関係を Fig. 10

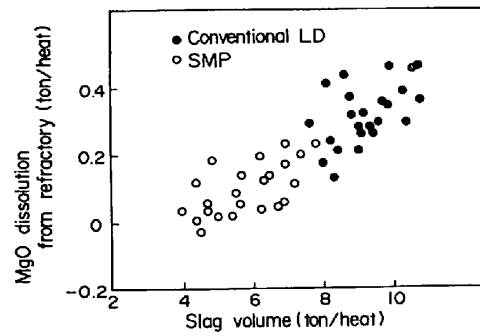


Fig. 10. Relation between slag volume and MgO dissolution from refractory.

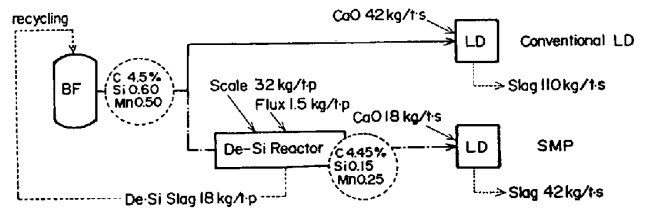


Fig. 11. Total flow of SMP (Refining of low carbon rimmed steel).

に示す。従来の知見<sup>5)</sup>と同様、SMP では溶銑 Si の低下によるスラグ量の減少に伴い、転炉炉内耐火物からの MgO の溶出が抑制され、耐火物コストの低減も可能である。

一方、発生スラグ量は実測の結果、溶銑 Si 0.15% では 40~45 kg/t-s (低C鋼) と大幅に減少しており、P バランスによる推定スラグ量とよく一致した。またスラグ中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は Table 3 から明らかなように 4% 以上に高まり、土壌改良剤としての有効利用が期待される。

3.3 トータルプロセスとしての SMP の評価

開発試験結果にもとづき、室蘭製鉄所における溶銑事情を考慮して、トータルプロセスとしての SMP の評価をおこなつた。

まず SMP のプロセスフローおよび低C鋼溶製における CaO 原単位、発生スラグ量等を現行転炉製鋼法と比較して Fig. 11 に示す。Fig. 11 から明らかなように溶銑脱珪を組み込むことにより、CaO 原単位・発生スラグ量の半減が可能である。なお脱珪処理後の溶銑 Si は転炉吹き止め時点において所定の Mn を確保するための転炉装入 (脱珪処理後) 溶銑の限界 Mn 値≒0.25% と対応する Si 値≒0.15% とした。

また Fig. 12, Fig. 13 には低C鋼溶製における SMP および現行転炉製鋼法の鉄・熱バランスを示す。SMP では脱珪工程を組み込むことにより生じる鉄・熱ロスよりも、転炉精錬におけるスラグ量半減に伴う鉄および熱ロスの減少が大きく寄与するため、結果的にトータルプ

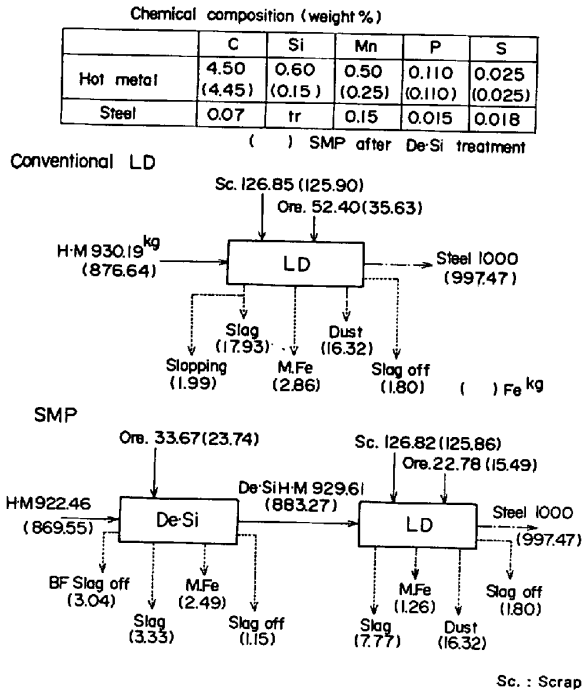


Fig. 12. Fe balance at conventional LD and SMP.

プロセスにおける溶鋼歩留りは向上し、また冷鉄源使用量が増大する。転炉精錬における熱的制約も特に支障はない。

次に SMP による総合効果を現行転炉製鋼法と比較して Table 4 に示す。Table 4 から明らかなように、SMP により副材コストの低減、溶鋼歩留りの向上等製鋼工程における大幅なコスト低減、発生スラグ対策の解消が可能となる。

#### 4. SMP の建設と操業

以上述べた開発試験結果にもとづき、溶銑脱珪処理の実用設備の建設が進められ、昭和 54 年 10 月本格操業に入り、順調な操業がおこなわれている。

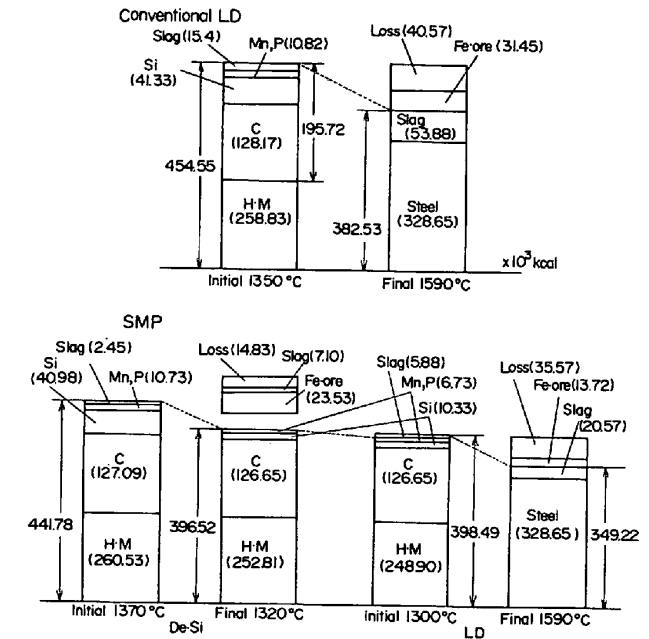


Fig. 13. Heat balance at conventional LD and SMP.

脱珪設備は溶銑運搬容器である混銑車あるいは溶銑鍋に上吹きランスから吹き込む N<sub>2</sub> ガスにより溶銑を攪拌しながら、投入チューブにより固体酸化鉄を供給する簡便な設備である。また、排ガス集塵設備は優先脱珪技術の確立により極めて小規模である。脱珪処理前後の除さい方式はコンパクトな装置であるフォークリフトを改良した機械的かき出し法を採用した。

SMP の立ち上がり操業状況は、昭和 54 年 7 月 17 日一部脱珪処理設備が稼動テストランを開始し、10 月 18 日全面的な設備完成と共に本格操業に入った。処理溶銑量は順調に増量しており、昭和 55 年前半には製鋼溶銑のほぼ全量処理を達成した。脱珪処理ではほぼ開発試験と同様の結果が得られており、ミルスケール 30~35 kg/t・p 供給により安定して Si を 0.60→0.15% に低下さ

Table 4. Economical effects of SMP (Refining of low carbon rimmed steel).

	SMP	Conventional LD
Quantity of CaO (kg/t·s)	18	42
Iron yield	Reduced amount of slag, reduced slopping, etc., improve the iron yield by 0.5-0.7% over the conventional LD	
Refractory cost	0.3~0.5	1
Utilization of steelmaking slag	Utilization of de-Si slag for sintering process	
Controllability at LD refining	More controllable by stability of hot metal components and non-slopping	

120 t LD

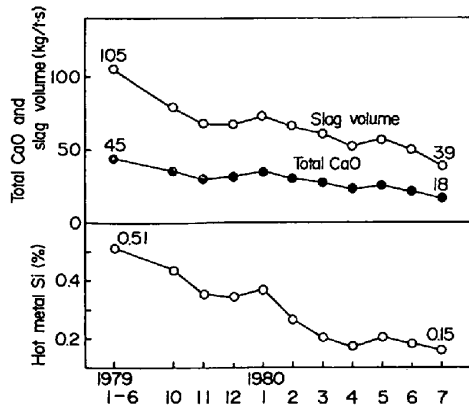


Fig. 14. Transition of LD refining (300 t LD).

せることが可能である。転炉操業も Fig. 14 に示すように順調に推移しており、開発試験結果と同様大幅なコスト低減が達成されている。

### 5. 考 察

#### 5.1 固体酸化鉄による溶銑脱珪

##### (1) 優先脱珪に及ぼす酸素供給速度の影響

溶銑脱珪工程では前述のごとく、C、Mn の酸化を極力抑制し Si のみを優先的に酸化除去することが望まれる。そこで優先脱珪の条件としての酸素供給速度の影響について検討した。

(1)式により、酸素ガス換算の見掛けの酸素供給速度  $V_{O_2}$  を定義し、 $V_{O_2}$  と全供給酸素のうち Si の酸化に消費された酸素の割合  $\alpha_{Si}$  の関係を求めた。

$$V_{O_2} = (22.4/32) \alpha W / \theta \dots \dots \dots (1)$$

$\alpha$  : 脱珪剤中酸化鉄を形成している酸素の含有率

$W$  : 脱珪剤供給量 (kg/t·p)

$\theta$  : 脱珪剤の供給時間 (min)

$V_{O_2}$  : 酸素ガス換算の見掛けの酸素供給速度 (Nm<sup>3</sup>/min t·p)

その結果、Fig. 15 に示すように  $V_{O_2}$  を低下させるほ

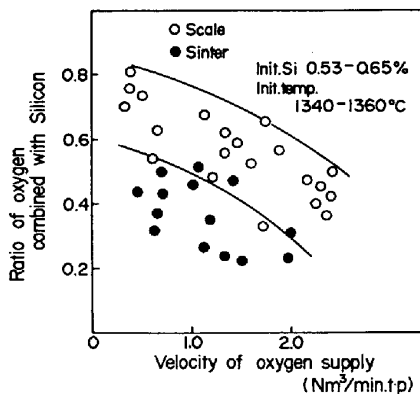


Fig. 15. Relation between velocity of oxygen supply and ratio of oxygen combined with Silicon.

ど高  $\alpha_{Si}$  となり、試験結果からも明らかなように脱炭、脱マンガンも抑制され優先的脱珪が可能である。

従つて、 $V_{O_2}$  を低下させることにより、転炉精錬初期などとは異なり酸素供給不足の状況を呈し、また溶銑温度も 1300~1400°C と低い範囲にあるため、各元素の酸化反応の自由エネルギーの差に従い Si のみが優先的に酸化されるものと考えられる。

##### (2) 優先脱珪におよぼす酸化鉄組成の影響

$V_{O_2}$  と  $\alpha_{Si}$  の関係においてもミルスケールと焼結鉱の差が Fig. 2 と同様に明らかである。この脱珪剤の反応性の差は主として酸化鉄組成のちがひによるものと考えられる。すなわち酸化鉄と溶銑中 Si、C、Mn の反応を熔融還元と考えると<sup>6)</sup>、ミルスケールは  $FeO \rightarrow Fe$  の還元反応であるのに対し、焼結鉱では  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$  の還元反応である。この際、還元速度は CO ガスによる酸化鉄の還元に関する研究<sup>7)</sup> から  $Fe_2O_3 > Fe_3O_4 > FeO > FeO \rightarrow Fe$  と考えられる。従つて焼結鉱の場合、 $V_{O_2}$  がミルスケールと同等であつても実際の酸素供給速度は大きく、結局 Si のみならず C、Mn も酸化するため低  $\alpha_{Si}$  になるものと予想される。

##### (3) 優先脱珪と攪拌力の関係

溶銑脱珪の実機設備では簡便な攪拌方式として浸漬ランスによるガスバブリング法を採用した。ガスバブリング法の攪拌力については中西<sup>8)</sup>らの研究により解析されており、溶銑鍋および混銑車 (TPC) について攪拌エネルギー  $\epsilon$  を求めると Fig. 16 が得られた。図中比較のため K·R 攪拌における  $\epsilon$  の実測値も合わせて示すが、ガスバブリング法は K·R 法よりも攪拌力が弱く、特に混銑車においては K·R 法の約 1/2 程度である。

この結果から、ガスバブリング法において高  $\alpha_{Si}$  を確保するためには、攪拌力の低下に伴う脱珪剤と溶銑との接触・混合状況の悪化に対処する必要があり、その手段としてさらに酸素供給速度を低下させる方法が考えられる。

以上の考え方にもとづき脱珪処理をおこなつた結果、

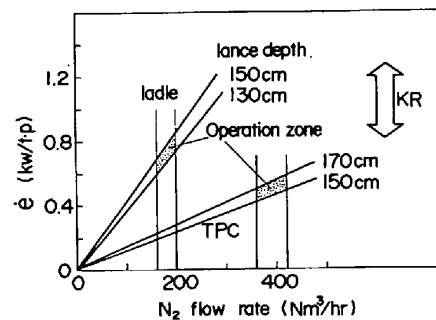


Fig. 16. Agitation energy by N<sub>2</sub> top bubbling treatment.

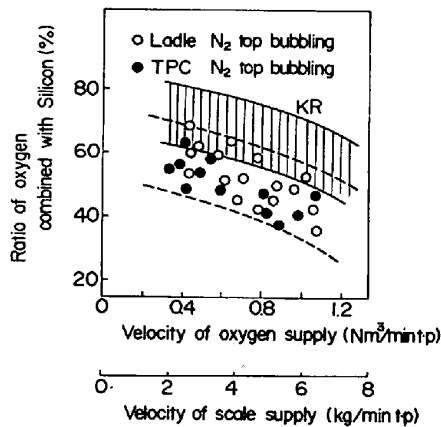


Fig. 17. Relation between velocity of oxygen supply and ratio of oxygen combined with Silicon by N<sub>2</sub> top bubbling treatment.

Fig. 17 に示すように V<sub>O<sub>2</sub></sub> を低下させることにより、ガスバブリング法においても K・R 法に匹敵する α<sub>Si</sub> が得られた。この知見は各種攪拌方式に対して適用可能と考えられる。

(4) 脱珪速度

脱珪挙動は前述のとおりであるが、Si が直線的に低下する領域を L-Zone、指数関数的に低下する領域を E-Zone と定義し若干の考察を加えた。

L-Zone における平均脱珪速度 V<sub>Si</sub> に影響をおよぼす要因について解析した結果、Fig. 18 に示すように V<sub>O<sub>2</sub></sub> との相関が最も強いことが明らかとなった。現行転炉製鋼法における脱珪反応は福沢<sup>9)</sup>らが解析しているようにほぼ一次反応として整理されるが、本試験のように酸素の供給が非常に遅い状況下では脱珪反応の律速段階は酸素供給過程になっているものと考えられる。しかし ΔV<sub>Si</sub>/ΔV<sub>O<sub>2</sub></sub> の値は V<sub>O<sub>2</sub></sub> が增大するにつれて低下し V<sub>Si</sub> ∝ V<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>2/3</sup> となり、V<sub>O<sub>2</sub></sub> の増大に伴い α<sub>Si</sub> が低下する

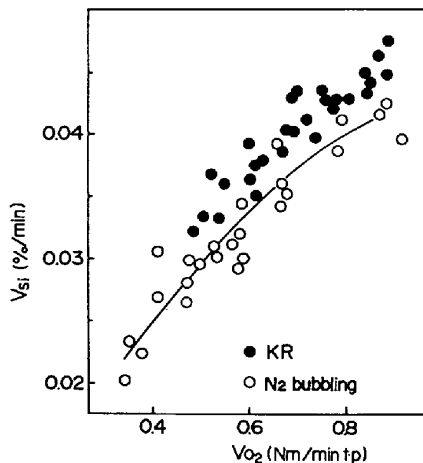


Fig. 18. Relation between V<sub>O<sub>2</sub></sub> and V<sub>Si</sub>.

傾向と一致した。また、Fig. 20 から V<sub>Si</sub> に対する攪拌力の影響も明らかであるが、強攪拌ほど溶銑と供給固体酸化鉄との接触面積が増大し、酸素の供給速度が大きくなるためと考えられる。

一方、E-Zone は [%Si] の低下により Si の反応界面への移動速度が低下する領域と考えられ、この領域において Si を優先酸化させるには攪拌力の強化、V<sub>O<sub>2</sub></sub> 低下等の手段が有効であろう。

5.2 低 Si 溶銑の転炉精錬

(1) 溶銑 Si と必要 CaO 量およびスラグ量の関係  
低 Si 溶銑の転炉精錬結果から溶銑 Si の低下により CaO 添加量およびスラグ量が低減することを確認した。この関係について脱りん平衡式とスラグのバランス式を用いる新たな方法によつて考察を加えた。

脱りん平衡式(2)式は CaO 添加量を W<sub>CaO</sub>、スラグ量を W<sub>s</sub>、脱りん量を Δ[%P]、さらに添加された CaO は 100% さい化と仮定すると(3)式で与えられる。(現行転炉製鋼法の脱りん平衡式を SMP のベースとした。)

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2(\%T \cdot Fe)^5} = 0.112(\%CaO) + \frac{24000}{T} - 20.12 \dots \dots \dots (2)$$

$$\log \frac{(22.9 \Delta[\%P]/W_s) \times 10^2}{[\%P]^2(\%T \cdot Fe)^5} = 0.112 \left( \frac{W_{CaO}}{W_s} \right) \times 10^2 + \frac{24000}{T} - 20.12 \dots \dots \dots (3)$$

一方、スラグ量 W<sub>s</sub> は各スラグ成分の和であるから

$$W_s = W_{CaO} + 21.4 \Delta[\%Si] + 12.9 \Delta[\%Mn] + 22.9 \Delta[\%P] + (a+b)W_s \dots \dots \dots (4)$$

ここで Δ[%Si]、Δ[%Mn] は脱珪量および脱マンガン量であり、また a、b はスラグ中 FeO、MgO の含有率を示す。

(3)式および(4)式において Δ[%Mn]、T、a、b を与えると Δ[%Si] すなわち溶銑 Si をパラメータとして、一定の脱りん量を得るための必要 CaO 量およびスラグ量を求めることができる。

そこで吹き止め C 0.1% 以下の低 C 鋼について溶銑 Si と必要 CaO 量、スラグ量等の関係を求めると Fig. 19 が得られた。Fig. 19 より CaO が 100% さい化と仮定した場合、溶銑 Si の低下に伴い CaO、スラグ量の低減が可能であり、例えば Si 0.20% では CaO 18 kg/t·p、スラグ量 35 kg/t·p 程度となる。しかしながらスラグ塩基度は逆に増大し、スラグ量の減少を高塩基度組成により補う必要があることを示唆している。

(2) CaO さい化率と転炉少量スラグ精錬の特徴  
ところで実際の精錬では CaO の未さい化が予想され



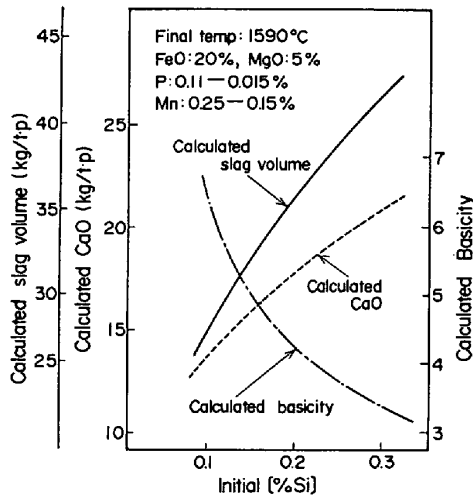


Fig. 19. Relation between initial [%Si] and calculated CaO, slag volume, basicity by modified BALAJRVA's formula.

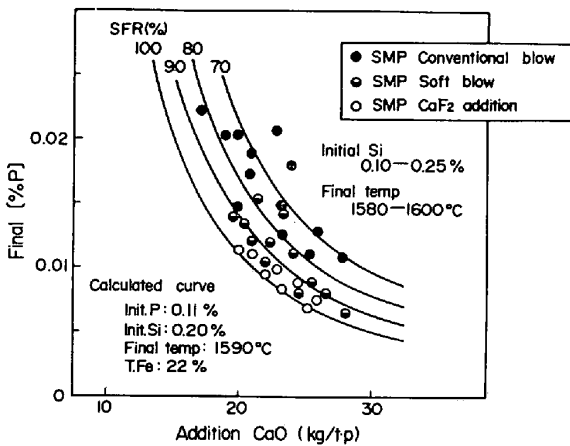


Fig. 20. Relation between addition CaO and final [%P].

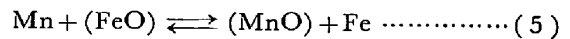
る。そこで CaO のさい化と精錬条件の関係を明らかにするため、溶銑 Si 0.25% 以下の精錬において(3)式および(4)式から求まる CaO 添加量と吹き止め P の関係について、CaO さい化率 SFR (Slag Formation Ratio) をパラメータとして理論曲線を求め、これに対して精錬条件ごとの実績値をプロットした。その結果、Fig. 20 に示すように低 C 鋼の精錬であるため、現行転炉製鋼法と同様の吹酸パターンの場合でも現行転炉と同レベルの吹き止め P となるがこのときの SFR は 70~80% である。これに対して精錬末期の若干のソフトブローをおこなうことにより SFR は 80~90% に、あるいは 0.5 kg/t.p 程度の少量の CaF<sub>2</sub> 添加によつて 90% 以上に増大する。比較のため現行転炉製鋼法の SFR を求めると 65~85% であつた。このように溶銑 Si 0.25% 以下の精錬ではソフトブローあるいは少量の CaF<sub>2</sub> 添加により、容易に CaO のさい化が促進されるとともにさい化率のばらつ

きが減少し効率的な脱りんが可能となる。この点が少量スラグ精錬の最大の特徴である。さらに溶銑 Si 0.25% 以下の精錬ではスラグ量の大幅な減少によりスロッピング現象も皆無となり、転炉操業の安定が期待されより効率的な精錬が可能である。

(3) 少量スラグ精錬における脱マンガン反応

SMP 転炉精錬では溶銑 Mn が現行転炉製鋼法より低レベルであるにもかかわらず吹き止め Mn はほぼ同レベルとなる。この点に関して若干の仮定を設け解析をおこなつた。

脱マンガン反応が次式により進行すると考えると



学振の推奨平衡値<sup>10)</sup>から

$$\log(a_{\text{MnO}}/a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{FeO}}) = (6440/T) - 2.95 \dots\dots\dots (6)$$

ここで MnO, FeO, Mn の活量をそれぞれ  $a_{\text{MnO}} \approx r_{\text{MnO}}$  (%MnO),  $a_{\text{FeO}} \approx r_{\text{FeO}}$  (%FeO),  $a_{\text{Mn}} \approx [\% \text{Mn}]$  とおき、さらに MnO と FeO の活量係数比  $r = r_{\text{MnO}}/r_{\text{FeO}}$  を定義すると

$$\log \frac{r(\% \text{MnO})}{[\% \text{Mn}](\% \text{FeO})} = \frac{6440}{T} - 2.95 \dots\dots\dots (7)$$

一方、スラグ量を  $W_s$ 、溶銑 Mn および吹き止め Mn を [%Mn<sup>o</sup>], [%Mn<sup>f</sup>] とすると、(%MnO) = 1290 { [%Mn<sup>o</sup>] - [%Mn<sup>f</sup>] } /  $W_s$  となり、結局脱マンガン平衡式として(8)式が得られる。

$$\frac{[\% \text{Mn}^o]}{[\% \text{Mn}^f]} = \frac{W_s(\% \text{FeO})}{1290r} \exp \left\{ 2.303 \left( \frac{6440}{T} - 2.95 \right) \right\} + 1 \dots\dots\dots (8)$$

(8)式にもとづき吹き止め Mn におよぼす [%Mn<sup>o</sup>],  $W_s$ ,  $r$  の影響を解析するため、現行転炉製鋼法  $W_s = 100 \text{ kg/t.p}$ , SMP  $W_s = 50 \text{ kg/t.p}$  と仮定し  $r$  値ごとに [%Mn<sup>o</sup>] と [%Mn<sup>f</sup>] の関係を求め、これに実績値をプロットした結果を Fig. 22 に示す。(8)式からも吹き止め Mn は溶銑 Mn に依存しないことが推定されるが、Fig. 23 によると SMP では  $W_s$  小および高塩基度組成により  $r$  が大<sup>11)</sup> があるため、吹き止め Mn は現行転炉製鋼法と同レベルとなり Mn ロスが減少するものと考えられる。この点も少量スラグ精錬の特徴である。

6. 結 言

製鋼工程における精錬効率の向上を目的として現行 LD 転炉製鋼法の再検討をおこなつた。その結果、製鋼工程の効率化のためにはスラグ量を減少させることがポイントであるとの結論に達し、新プロセスとして溶銑脱

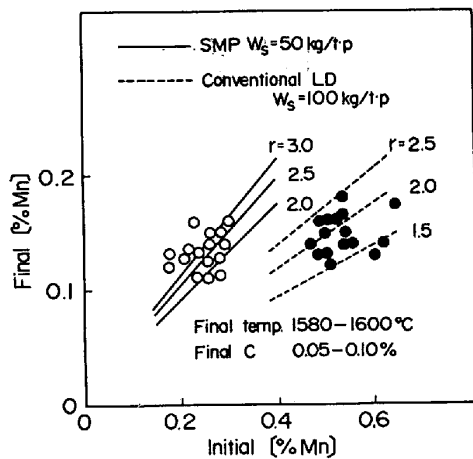


Fig. 21. Effect of slag volume and  $r$  on Manganese Slag-Metal distribution.

珪-転炉脱りん脱炭工程からなるスラグミニマム精錬プロセス (SMP) を発想した。さらに既存設備を利用した開発試験を実施し、溶銑脱珪の治金的優位性を確認するとともに、この結果をベースとした新製鋼プロセスの工業化に成功し順調な成果を収めている。

(1) 溶銑の脱珪処理は溶銑を攪拌しながら脱珪剤としてミルスケール等の固体酸化鉄を添加しその供給速度を適正にコントロールすることにより、脱炭量 $<0.10\%$ 、脱マンガン量 $<0.25\%$ に抑制し Si を  $0.60 \rightarrow 0.15\%$ まで優先的に酸化除去することができる。従つて溶銑の脱珪処理は浸漬ランスによる簡単なガス攪拌法の採用および小規模集じん装置の設置により、溶銑鍋あるいは混銑車での処理も可能である。また既存 LD 転炉とのマッチングにおいても特に支障はない。

(2) 一方、転炉精錬では脱珪処理による溶銑 Si の低下に伴い、脱りんのための CaO およびスラグ量は大幅に低減可能である。例えば低 C 鋼溶製の場合、従来溶銑 Si  $0.60\%$  で CaO $\approx 40$  kg/t.s, スラグ量 $\approx 110$  kg/t.s

必要であつたのに対し、溶銑 Si を  $0.15\%$  まで低下させることにより CaO $=18$  kg/t.s, スラグ量 $=42$  kg/t.s まで減少する。また溶銑 Si $<0.25\%$  ではスラグの性状コントロールが容易となり、スロッピング等の制約もなく効率的な脱りん精錬がおこなえる。さらにスラグ量の減少により鉄、熱ロスの抑制、耐火物寿命の延長等の効果も確認され製鋼工程における大幅なコスト低減の見通しが得られた。

(3) SMP における発生スラグのうち脱珪スラグについては全量 SiO<sub>2</sub> 源として焼結工程へのリサイクルが可能である。また転炉スラグについても有効活用の可能性は大きい。

#### 文 献

- 1) 伊藤幸良, 岡島忠治, 河内雄二, 越田明良: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S77
- 2) 伊藤幸良, 岡島忠治, 河内雄二, 桑原達朗, 岩田健雄, 高橋紀夫: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S78
- 3) K. BALAJIVA, A. G. QUARRELL, and P. VAJRAGUPTA: JISI, 154 (1946), p. 115
- 4) 山本雅彦, 吉井 等, 村上昌三: 製鉄研究, 264 (1968), p. 21
- 5) LD 委員会 10 周年記念論文編集委員会: LD 委員会 10 周年記念論文集, p. 153
- 6) 佐々木康, 深川 信, 相馬胤和: 鉄と鋼, 61 (1974) 4, S11
- 7) 児玉惟孝, 重見彰利, 東 辰界: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1138
- 8) K. NAKANISHI, T. FUJII, and J. SZEKELY: Trans. ISIJ, 2 (1975) 3, p. 193
- 9) 福沢 章: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, S412
- 10) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 72
- 11) D. C. HILTY, R. W. FARLEY, and D. J. GIRARDI: Electric Furnace steelmaking, volume II, p. 206