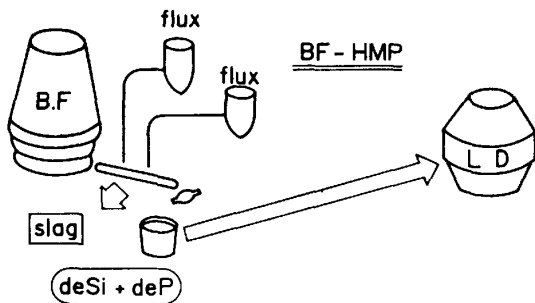


(A) Batch hot metal pretreatment



(B) Continuous hot metal pretreatment

Fig. 1. Comparison between a batch and a continuous hot metal pretreatment.

ととなり、溶銑輸送容器への熱損失を増大させることとなる。

BF-HMP を実施する上で HMP より不利となるのが予想されるのは以下の点についてである。

(1) BF-HMP では、HMP と比べて溶銑温度が約 100°C 高いので、脱りん反応平衡上不利である。

(2) 溶銑流量、溶銑温度および溶銑成分、特に Si が出銑中つまり処理中変化するため同一反応効率を定常的に得るためには連続的にそれらの要因の変化を把握しつつ反応の制御を行わねばならない。

2.2 高炉鑄床処理に関する予備テスト

十分に脱珪および脱りん反応を進行させるための溶銑樋長さやを推定するため簡便なフラックス添加法により予備試験を行った。筆者らが用いたのはホッパー等を用いて自然落下によりフラックスを溶銑流へ添加する方法で

Soft Feed Method (以下 SFM と略す) と呼ぶこととした。SFM を用いた場合、ソーダ灰のように非常に反応性の高いフラックスを用いた場合でも、反応効率は予想を下回る不十分な結果しか得られなかつた。脱珪するために単にミルスケールを添加した場合には、添加位置より 5~6m 下流でも反応が進行しないどころか溶銑からミルスケールへの熱移動も不十分なためミルスケールの色が室温での状態と変わらない黒色のままであつた。

実規模での予備試験結果により、溶銑樋での反応を効果的なものとするためには、フラックスと溶銑の混合攪拌を強め、反応を促進することが必要であることがわかつた。このときすでにフラックスインジェクション法が反応速度の増大と反応効率の向上に効果的であることが知られていたので、筆者らはこれを連続溶銑処理に適用することを考えた。溶銑樋での浴深さが浅く、ランスの損耗を極力押さえるためランスを溶銑浴面上に設置してフラックスインジェクションを行うこととし、この方法を Top Injection Method (以下 TIM と略す) と呼ぶこととした。SFM と TIM の概念図を Fig. 2 に示すが、TIM の特徴は微粉のフラックスが溶銑流中へ侵入していくところにあり、反応界面積の増大とフラックスの持つ運動エネルギーにより浴の攪拌が強化されることにより反応が促進されることが期待された。

2.3 コールドモデル試験

定性的に TIM の攪拌効果を調査するためコールドモデル試験を行った。

比重 3.3 のよう化メチレンと水を溶銑とスラグになぞらえて用いた。Fig. 3 にコールドモデル試験装置を示す。よう化メチレンを 20°C 、 10 l/min 一定で樋の中に供給し、実際の脱珪・脱りん処理時のスラグ・メタル流量比と水-よう化メチレン流量比が同一レベルとなるように $0.1\sim 1\text{ l/min}$ で冷水 (0°C) を樋上方から添加していろいろな攪拌操作を行った場合のよう化メチレン温度降下量を測定した。その下流で温水 (80°C) を添加

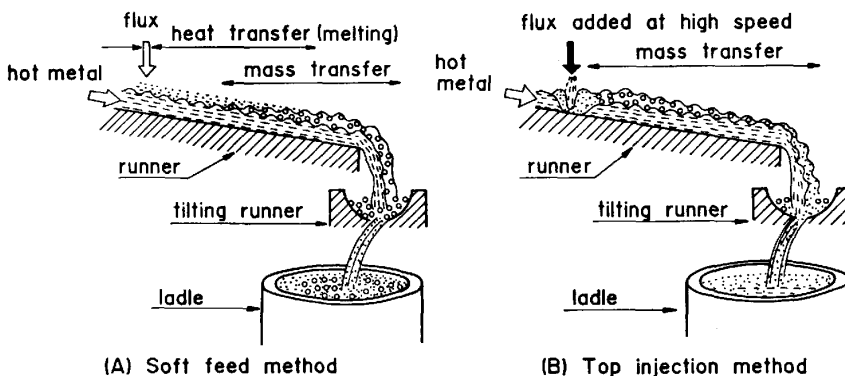


Fig. 2. Schematic drawing of SFM and TIM.

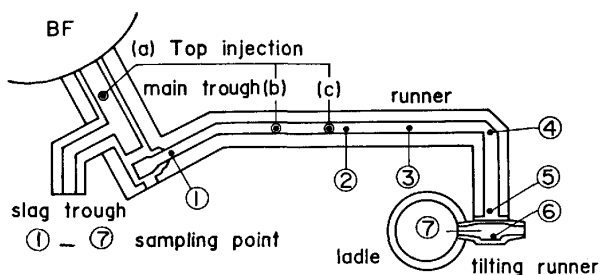


Fig. 5. Layout of BF cast house runner and the injection and sampling points.

先端の損耗がほとんどないようにフラックス吹き込みランスは溶銑浴面上約 200 mm に設置した。(b)点での浴深さを 300mm 以上に保つため Fig. 5 のフラックス吹き込み位置(c)より 6m 下流に堰を設けた。

3.2 試験方法

(a)点または(b)点での単一吹き込みにおいて、脱珪の場合ほとんどミルスケールを用い、脱りんの場合、ミルスケールと焼石灰と蛍石の混合物を用いた。

脱珪処理を(a)点または溶銑樋の上流側(b)点で行い、溶銑 Si が 0.10~0.15% となるようにし、下流側(c)点で脱りんする二段吹き込みも行った。

サンプル採取は溶銑樋内の数カ所と溶銑鍋内で行った。溶銑の酸素活量の測定は、溶銑温度測定と同時に酸素プローブで行った。

4. 試験結果

4.1 脱珪

4.1.1 SFM と TIM の比較

脱珪処理における SFM と TIM の特性を比較して Fig. 6 に示す。ここではミルスケール 55~70%, 焼石

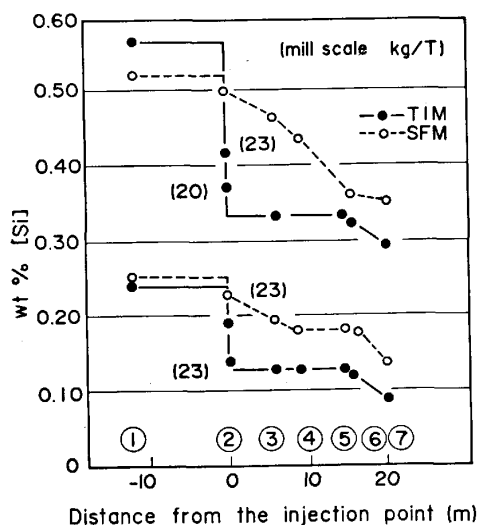


Fig. 6. Change of silicon content in the hot metal.

灰 20~30%, 蛍石 10~15% の混合物を用いて処理を行った。その結果 TIM による反応が SFM のそれに勝ることが明らかとなった。TIM による脱珪反応がフラックス吹き込み位置近傍でほとんど進行しているのに対し、SFM の場合流れに沿って順次反応が進行している。低りん銑が必要でなく、ただ低 Si 銑が得られればよいという場合には、SFM でも溶銑樋から傾注樋、溶銑鍋への落下流におけるスラグメタル間の強攪拌を利用して脱珪反応を進行させることができる。しかし脱珪処理後に脱りん処理を行おうという場合、両者の差は決定的である。SFM を用いた場合には、脱珪に必要な溶銑樋長さが非常に長くなり、脱りんを行うための場所が確保できなくなってしまう。SFM を用いた場合、反応が溶銑鍋内まで持ちこたされ、TIM に比べてかなり激しい脱炭反応が起こり、スラグフォーミングが観察された。そのため、Fig. 7 に示すように両者の間には、受銑量に差が生じた。これは、受銑する際にオーバーフローしないようにスラグおよびメタル浴面を制御している結果である。SFM で処理した場合、常に泡立つたスラグが溶銑浴面上に存在するため、受銑量が減少した。Fig. 7 によれば、0.15% 以下まで脱珪した場合、TIM では 180t 溶銑鍋に 140t 以上受銑できたのに対し、SFM では 120t までしか受銑できていない。受銑量の減少は、溶銑鍋数の増加につながり、熱損失量の増大にもなるので操業上好ましくない。

SFM と TIM の脱珪酸素効率を比較して Fig. 8 に示す。脱珪酸素効率は、脱珪剤中の約 200 g/kg の酸素の溶銑 Si の酸化に使用された割合を示すもので、この点でも TIM が SFM より優れている。

4.1.2 TIM におけるフラックス原単位と脱珪量
脱珪量は、脱珪剤原単位と添加方法に依存している。

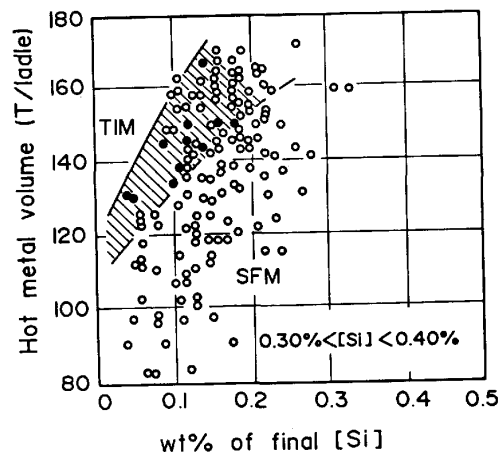


Fig. 7. Relation between final silicon content and hot metal volume.

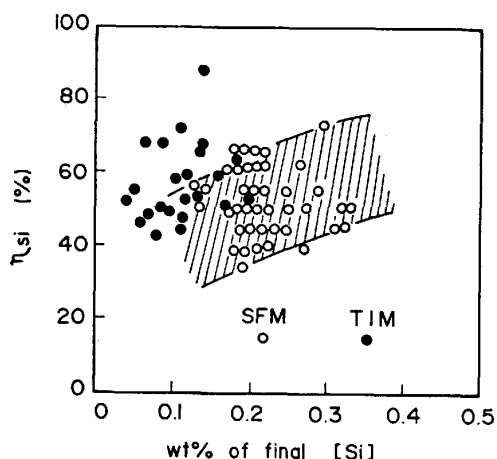


Fig. 8. Relation between final silicon content and oxygen efficiency for desiliconization.

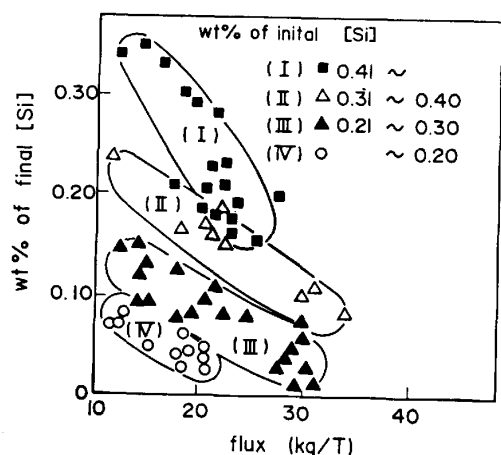


Fig. 9. Relation between silicon content and flux consumption.

Fig. 9 に TIM による脱珪処理後の Si 濃度を示す。出銑 Si が 0.30% 以下であれば、ほとんどの場合、処理後 Si が 0.10% 以下となることがわかった。

4.1.3 高炉主樋での脱珪

TIM を用いればフラックス添加位置近傍で反応がほとんど完了してしまうので、溶銑樋よりも浴が深くスラグスキンマーを備えている主樋で脱珪処理を行う方が、連続して脱りん処理を行う場合の脱りん反応効率と排滓性を改善できると考えられる。問題は、溶銑樋に比べてスラグ厚みが大いことと高炉スラグの酸化による復硫がどの程度となるかであった。主樋でミルスケールを吹き込んだ結果、脱珪反応の進行は溶銑樋における場合と変わらないことが確認できた。またスキンマーによつて除滓が完全に行えるので、脱珪スラグの溶銑鍋への混入も無視できるほど少なく、受銑量を脱珪処理しない場合と同一レベルとすることができた。復流は 0.005~0.010% 程度認められた。

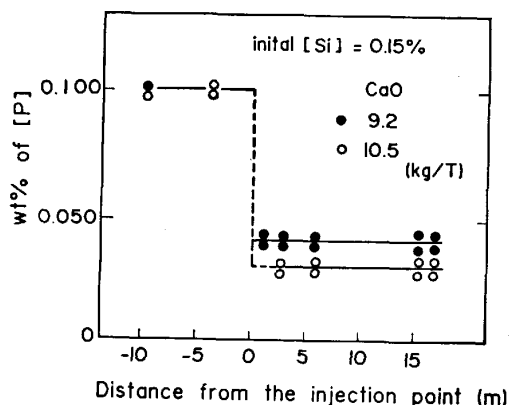


Fig. 10. Change of phosphorus content in the hot metal.

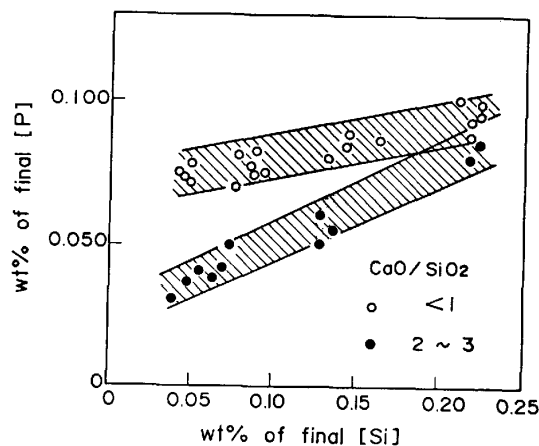


Fig. 11. Effect of slag basicity and the final silicon content on the final phosphorus content in the hot metal.

4.2 脱りん処理

4.2.1 脱りん反応挙動

出銑 Si が十分低かつたときに、単一吹き込みで脱珪・脱りん同時処理を行った結果を Fig. 10 に示す。脱珪・脱りん剤としてはミルスケール 55~70% 焼石灰 20~30% 蛍石 10~15% の組成のものを用いた。Fig. 6 における脱珪反応挙動と同様に、TIM による処理では反応がフラックス吹込位置近傍で非常に速く進行し、ほとんど終了してしまつているように観察された。このように反応がフラックス吹込領域で劇的に進む理由については現在調査中であるが、粉体フラックスが浴中へ完全に侵入することによる反応界面積の増大と粉体による浴の攪拌効果によると考えられる。粉体の浴中への侵入は、樋底の耐火物に軽度の損耗が認められることからほぼ溶銑樋底部まで達していると推定された。

4.2.2 溶銑 Si の影響

脱りん処理において溶銑中の Si は P の酸化を抑制するとともに SiO₂ となつてスラグの塩基度を低下させ

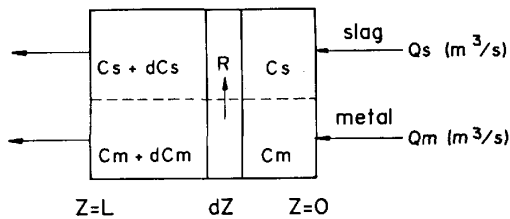


Fig. 12. Co-current flow model.

る。Fig. 11 に示すようにスラグ塩基度により層別すると処理後 P 濃度は処理後 Si 濃度の関数となつている。このことから処理後 P 濃度が溶銑 Si の強い影響を受けることが明らかである。

5. 考 察

5.1 インジェクションの反応速度論的解析

溶銑に精錬剤を吹き込んだ時の反応挙動について、ミクロ的に解析することは複雑であるが、筆者らは Fig. 12 に示すような並流反応モデルを用いて SFM と TIM の反応速度の差を定量的に把握する目的で反応解析を行うこととした。

本モデルでは(1)式に示す物質収支が成立する。

$$\left| \begin{array}{l} \text{系内の蓄積量} \\ \text{の時間的变化} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} \text{系に流入} \\ \text{する速度} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{l} \text{系から流出} \\ \text{する速度} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{l} \text{系内における} \\ \text{生成・消滅速度} \end{array} \right| \dots\dots\dots (1)$$

本モデルの定常状態では、左辺および右辺第3項は0なのでメタルおよびスラグについて以下の物質収支式が得られる。

$$C_m Q_m = (C_m + dC_m) Q_m + R V_m dZ / L \dots\dots\dots (2)$$

$$-Q_m dC_m / dZ = R V_m / L \dots\dots\dots (3)$$

$$C_s Q_s + R V_m dZ / L = (C_s + dC_s) Q_s \dots\dots\dots (4)$$

$$Q_s dC_s / dZ = R V_m / L \dots\dots\dots (5)$$

$$R = A k_i (C_m - C_s / L_i) / V_m \dots\dots\dots (6)$$

R : メタルからスラグへの不純動移物速度

V_m : Fig. 12 に示す間隔 dz の仮想的反応セルの容積

Q_m : 溶銑流量

Q_s : スラグ流量

C : 成分 i 濃度 (添字 in, out は反応槽セルへの流入, 流出を示す)

L : 反応槽長さ

L_i : 成分 i の平衡分配係数 (i) / [i]

A : 見かけの反応界面積

k_i : i 成分の総括物質移動係数

間隔 dz の仮想的な反応セルにおける成分変化は、解析的には、境界条件が z=0 で C_m=C_{in}, C_s=0 で(7)式のように表される。

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = \frac{1 + \beta \{-M_i(1 + 1/\beta)\}}{1 + \beta} \dots\dots\dots (7)$$

ここで β=L_i(Q_s/Q_m), M_i=k_i(A/Q_m) である。

ミルスケールによる脱珪反応については計算に必要な熱力学的数値⁵⁾⁶⁾ が完備されているがミルスケールと焼石灰と蛍石の混合物を用いる場合には熱力学的数値が不備である。

物質収支計算上の仮想的反応セルの幅 dz は 5 cm とし、溶銑がこの仮想的セルを通過する際の C, Si, Mn

Table 1. Parameters on the simulation.

	[Si]	[Mn]	[C]
Q _m (m ³ /min)	0.7~1.4	0.7~1.4	0.7~1.4
Q _s (m ³ /min)	0.001~0.02	0.001~0.02	0.001~0.02
C (%)	0.10~0.45	0.15~0.60	4.4~4.7
log Li (-)	16186/T-5.938 +log $\frac{Q_{FeO} \cdot f_{Si}}{f_{SiO_2}}$	6440/T-2.95 +log $\frac{Q_{FeO} \cdot f_{Mn}}{f_{MnO}}$	-5154/T+4.761 +log $\frac{Q_{FeO} \cdot f_C}{f_{CO}}$

f, γ : interaction parameter in metal and slag⁵⁾⁶⁾

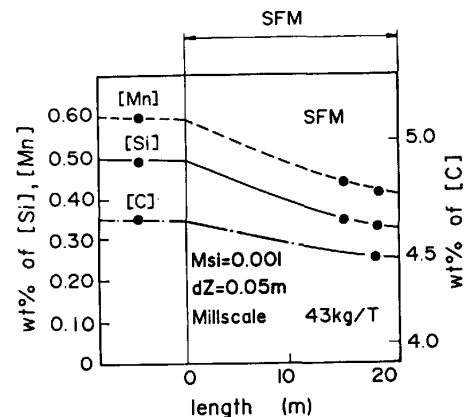


Fig. 13. Metal composition during desiliconization by SFM.

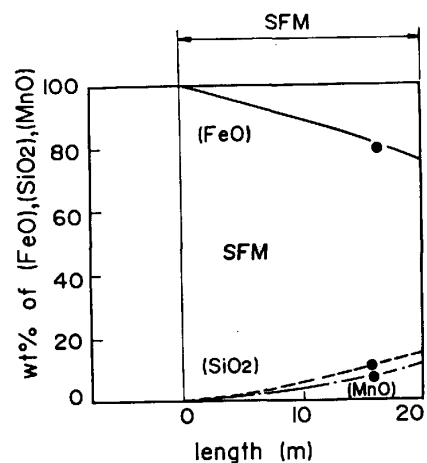


Fig. 14. Slag composition during desiliconization by SFM.

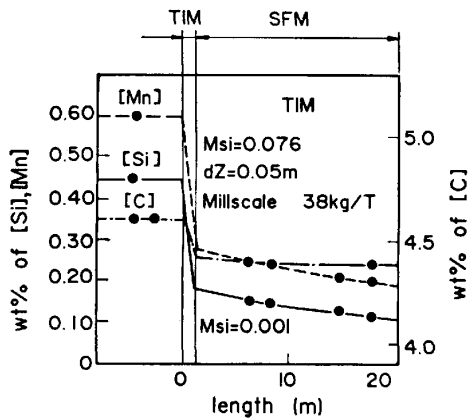


Fig. 15. Metal composition during desiliconization by TIM.

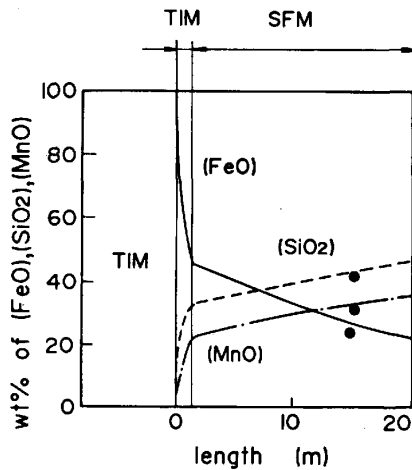


Fig. 16. Slag composition during desiliconization by TIM.

の変化を Table 1 で示す条件で(3), (5)式より求め、それに伴うスラグ組成変化も計算した。(3), (5)式中の平衡分配係数 L はスラグ組成に基づいて計算した。物質移動係数 k_i はセル内の混合攪拌状態を表すパラメーターであり、溶銑樋内の SFM と TIM 有効反応領域のそれぞれで一定値であると仮定した。ここで Fig. 13 から Fig. 16 に示すように実験データに合うパラメーター $M_i (=Ak_i/Q_m)$ を求めた。

TIM においてはフラックス吹込位置から 0.6 m 以上下流では Fig. 6 および Fig. 10 にみられるように溶銑成分に変化がみられないので反応状態が TIM から SFM に移行したものと考えられた。

計算は SFM 領域におけるパラメーター M の計算を行ってから TIM 領域での値を推定した。Si の移動についてはパラメーター M が SFM 領域で 0.001 なのに対し、TIM 領域で 0.076 となっており、SFM に比べて TIM における物質移動係数と反応界面積の積が 76 倍大きくなっていることがわかった。

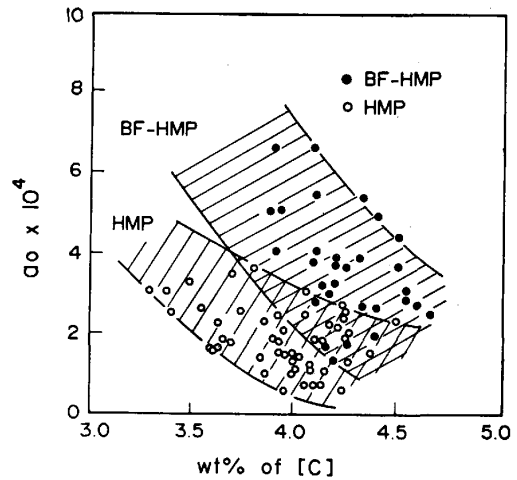


Fig. 17. Oxygen activities in the hot metal.

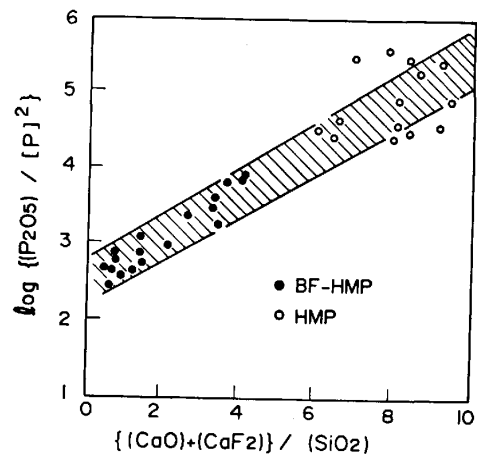
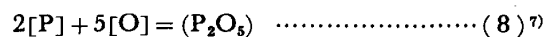


Fig. 18. Phosphorus partition ratio and the slag basicity.

5.2 脱りん反応の熱力学

高炉铸床での脱りん処理後溶銑温度は 1 400~1 450°C 前後あり、従来の溶銑鍋やトーチードカーを利用したバッチ式溶銑脱りん法と比べて約 100°C 高い温度であり、他の熱力学的条件が同一であるならば、当然脱りんが不利となると考えられた。

スラグ・メタル間での脱りん反応が(8)式で表されるとすると平衡定数は(9)式で示される。



$$\log \frac{a_{P_2O_5}}{a_P^2 \cdot a_O^5} = \frac{36850}{T} - 29.07 \dots\dots\dots (9)$$

りん分配比は(8)式を変形した(9)式で表される。

$$\log \frac{a_{P_2O_5}}{a_P^2} = 5 \log a_O + \frac{36850}{T} - 29.07 \dots\dots (10)$$

1 300°C から 1 400°C への温度上昇により(10)式中右辺第二項は約 1.4 減少し、脱りんの進行に不利となる。一方で Fig. 17 にみられるように溶銑中酸素活量

a_0 がデータの多い $C=4.2\%$ では, 1.5×10^{-4} から 3.5×10^{-4} まで増大し, (10)式中右辺第一項が約 1.5 大きくなっている. a_0 の差は溶銑鍋での処理に比べて高炉鑄床での脱りん処理におけるスラグ中 (Fe_2O) が 5~10% 高いことと対応している. このように溶銑鍋での処理からみて高炉鑄床での脱りん処理は, 温度上昇による不利を酸素活量の増大によりほぼ同一レベルまで脱りんを進行させているといえる.

Fig. 18 にスラグ塩基度に対しりん分配比をプロットしたが, 高炉鑄床と溶銑鍋での処理結果がそれぞれの外挿線上に存在することは上述の効果によるものと考えられる.

6. 結 言

高炉鑄床において連続溶銑処理の試験を行つた. Top Injection Method と呼ぶこととした新しいフラックス添加法が脱珪ばかりでなく脱りんに対しても反応を劇的に促進することが認められた.

速度論的解析により, SFM と比べて TIM では物質移動がおよそ二桁促進されていることがわかつた.

本研究における高炉鑄床での脱珪脱りん処理においては, 非常に狭い反応領域だけで期待されるレベルまで反応が進行していた. 熱力学的検討により, 高炉鑄床での脱りんは高温の不利を有しているが, 反応に関する酸素ポテンシャルの増大でそれを相殺し得ることがわかつた.

文 献

- 1) J. L. HARRISON: JISI (1959) Apr., p. 328
- 2) P. LEROY and R. SIMON: Rev. Met. (1957) 10, p. 793
- 3) 山本里見, 石川英毅, 藤掛陽蔵, 吉井正孝, 坂口庄一, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1585
- 4) 木村悦治: 日本金属学会シンポジウム (1980年12月3日)
- 5) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 830
- 6) 学振 19 委第 3 分科会: 製鋼反応推奨平衡値 (1968) [日刊工業新聞社]
- 7) W. R. MADDOCK and E. T. TURKDOGAN: JISI, 168 (1949), p. 249