

© 1989 ISIJ

論 文

上底吹き転炉における CO ガス底吹き
法の開発と冶金反応特性岸本 康夫*・竹内 秀次*・加藤 嘉英*
藤井 徹也*²・小山内 寿*³・橘 林三*⁴Development of CO Gas Bottom Blowing Process in Combined Blowing
Converter and Its Characteristics in Metallurgical ReactionYasuo KISHIMOTO, Syuji TAKEUCHI, Yoshiei KATO,
Tetsuya FUJII, Hisashi OSANAI and Rinzo TACHIBANA

Synopsis :

In order to use CO gas purified from off gas of a converter as a bottom blowing gas in combined blowing converter, the metallurgical characteristics brought by bottom injected CO gas were examined in a 5 t test converter. There was no appreciable difference in metallurgical reactions between CO gas and N₂ or Ar gas.

In the case of CO gas blowing, decrease in the partial pressure, P_{CO} , cannot be expected in comparison with that in the case of N₂ or Ar blowing. Nevertheless, decarburization and deoxidation were observed during rinsing and concentrations of oxygen and carbon after rinsing reduced to those in equilibrium with 0.6 atm of CO. These phenomena cannot be explained by the effect of P_{CO} reduction by bottom blowing gas. On the basis of the experimental results, a new reaction model was proposed by considering the oxygen potential in slag. The model can reasonably explain the experimental results.

Commercial use of CO gas has been started since 1985 in 180 t combined blowing converter at Mizushima Works, and satisfying results have been obtained.

Key words : steelmaking ; combined blowing converter ; CO gas ; bottom blowing gas.

1. 緒 言

近年上底吹き転炉の開発が盛んに行われている。特に底吹き流量が比較的少ない弱攪拌型の上底吹き転炉では種々の構造の羽口が開発されており¹⁾、ガス種や底吹きガス流量範囲も多岐にわたる。

著者らは既に低炭素鋼から高炭素鋼まで幅広い鋼種の経済的な溶製技術の確立を目的として底吹き不活性ガス流量の可変幅が大きい上底吹き転炉を開発した²⁾³⁾。

川崎製鉄ではこの上底吹き転炉を LD-KGC (LD with Kawasaki Gas Control) と称しており、底吹きガスとして N₂ や Ar などの不活性ガスを従来使用していた。しかしながら、N₂ ガスの使用は吹錬末期における鋼中窒素の上昇を招くため、低窒素鋼には適用できない

という問題がある。Ar ガスは鋼中窒素の低下の点で有効であるが、市場価格が高く、経済性の面で改善の余地がある。一方川崎製鉄は高純度の CO ガスを転炉ガスから分離、精製できる COPISA 法 (CO Pressure Induced Selective Adsorption) を開発し⁴⁾、安価な CO ガスを精錬ガスとして利用することが可能となった。そこで、CO ガスを底吹き攪拌ガスとして用いる方法について、5 t 上底吹き転炉で冶金特性を調査し、その結果に従い水島製鉄所第一製鋼工場の 180 t 上底吹き転炉に適用した。本報告は一連の開発結果をまとめたものである。

また、溶鋼の攪拌強さが転炉内の冶金反応に及ぼす影響については中西らの先駆的な研究⁵⁾⁶⁾ や甲斐ら⁷⁾ の研究があるが、これらは底吹きガス流量が冶金反応に及ぼす影響を攪拌エネルギーの見地から論じたもので、底吹

昭和 60 年 10 月・61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1988)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)*³ 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)*⁴ 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (現:ツバロン製鉄(株)) (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., Now C. S. T.)

きガスの種類が冶金反応に及ぼす影響に関しては十分に考察されていない。上底吹き転炉の冶金反応は底吹きガス流量によつて大きく影響を受けるが、底吹きガスとして Ar, N₂, CO₂, O₂, O₂-C₃H₈ などの各種のガスを用いても冶金特性に差は認められないとの報告⁸⁾がある。しかしながら CO 分圧の低下効果が異なるガスを用いても冶金特性に差がない理由は明らかではない。そこで本報告では、CO 底吹き時の溶鋼中酸素やスラグ中 (T. Fe) の挙動を定量的に説明可能な反応モデルを構築し、考察を行った。

2. 実験方法

5 t 転炉の実験では上吹きランスより酸素を、底吹き羽口より CO または比較実験用の N₂ または Ar を吹き込みながら脱炭吹錬を行った。さらに脱炭が終了した後に上吹きランスからの送酸を止めて底吹きガスのみで攪拌を行うリンシングを 1~3 min 行った。

吹錬中、吹止め直後、あるいはリンシング後に、炉内よりメタルおよびスラグを採取した。さらに、鋼中水素の分析用に吹止め直後に小型の鉄ポンプサンプルを別に採取した。また吹止め直後には溶鋼中の溶存酸素濃度を 7% MgO-ZrO₂ を固体電解質として用いた酸素濃淡電池を用いて測定した。

試験転炉の模式図を Fig. 1 に、実験条件の一覧を Table 1 にそれぞれ示す。

3. 5 t 転炉における実験結果

3.1 脱炭吹錬時の冶金反応

CO を底吹きした場合と N₂ を底吹きした場合の脱炭酸素効率を Fig. 2 に示す。CO と N₂ 間で脱炭酸素効率に差異が認められない。溶鉄中への CO の溶解速度は小さく、脱炭を促進する攪拌ガスとして CO は Ar や

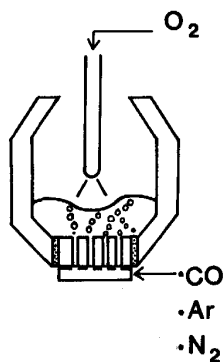


Fig. 1. Schematic diagram of 5 t test converter.

N₂ と同等の効果を持つことがわかる。

Fig. 3 に CO と N₂ 底吹き時の吹錬中の [% C] と化学分析による全酸素濃度 (total [% O]) の関係を示す。低炭素濃度域に近づくにつれて $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ の平衡値に近づく。しかし、この図においても CO と N₂ 間で明確な差異は認められない。

なお、化学分析による全酸素濃度と溶存酸素濃度は 10% 以内の範囲で対応していたので以下の解析では溶存酸素濃度を [% O] として用いた。

Fig. 4 には CO と N₂ 底吹き時の [% C] とスラグ中の (% T. Fe) の関係を示した。試験転炉の場合は実

Table 1. Experimental conditions.

O ₂ gas flow rate (Nm ³ /min)	15
Bottom gas flow rate (Nm ³ /min)	1.0
Bottom gas species	CO, N ₂ , Ar
Blowing time (min)	15~20

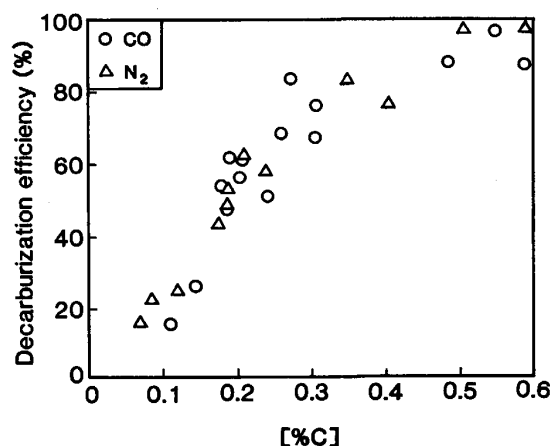


Fig. 2. Relationship between the oxygen utilization efficiency for decarburization and [%C]

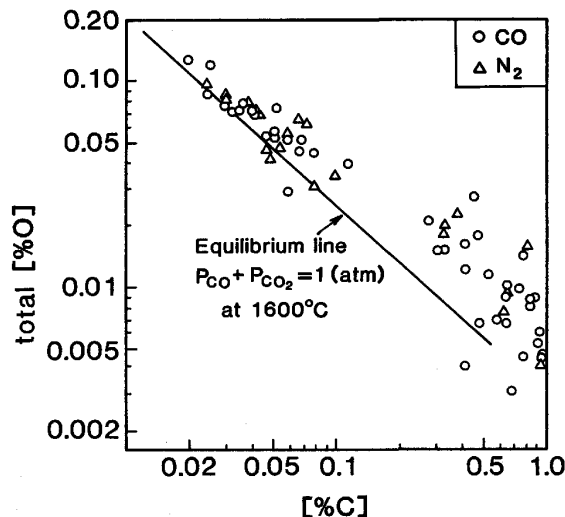


Fig. 3. Relationship between [%C] and [%O].

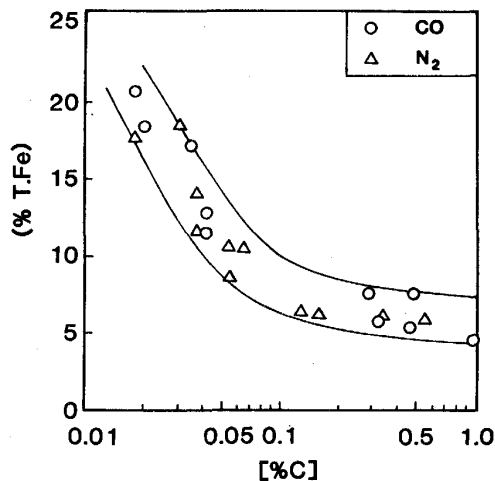


Fig. 4. Relationship between [%C] and (%T. Fe).

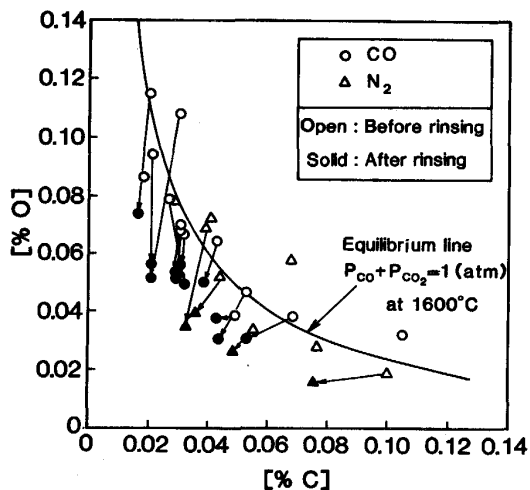


Fig. 5. Behavior of [%C] and [%O] during rinsing.

炉に比べてスラグの滓化が低炭素濃度域まで悪いことや、今回の実験ではスラグ重量が 70 kg/t と大きかったことから、(% T. Fe) は低炭素濃度域まで低い。しかし、底吹きガスの種類による差異は認められなかった。

CO 底吹き時の水素濃度は低炭素濃度域まで常に 3 ppm 以下である。COPISA 法で製造される CO に含まれる H₂ は、今回実験に用いた純 CO (99.9%) と同じく 100 ppm 以下であり⁴⁾、実際の転炉に適用した場合も問題がないものと考えられる。その他の冶金特性についても特にガス種類による差は認められなかった。また一部 Ar を底吹きガスとして用いた実験も行ったが、N₂ を用いた場合の冶金特性と差は認められなかった。

3.2 リンシング効果

リンシングによる [%C] と [%O] の関係の変化を Fig. 5 に示す。リンシング前、すなわち吹止め時点

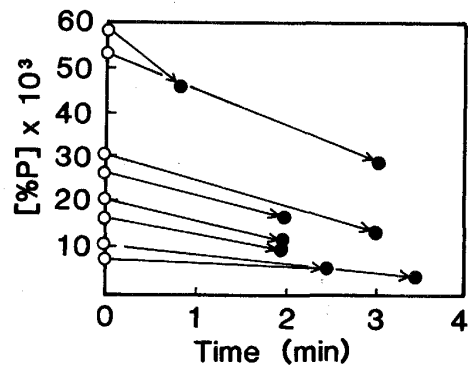


Fig. 6. Relationship between [%P] and rinsing time.

の [%C] と [%O] の関係は $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ の平衡曲線上に存在する。CO ガスでリンシングを行うと炉内の P_{CO} は 1 気圧に保たれるにもかかわらず $P_{CO} + P_{CO_2} = 0.6 \sim 0.7 \text{ atm}$ 相当の平衡値まで脱炭、脱酸が進む。

リンシング中の溶鋼の温度降下に伴う CO-CO₂ 平衡値の変化は小さく、平衡値の変化によるものではない。また、この脱炭、脱酸反応は高炭素領域では脱炭が優先し、低炭素領域では脱酸が優先する。これは、単純な CO 反応では説明できない。特に [%C] < 0.04 では脱酸量が大きく、脱炭反応はほとんど観察されない。

Fig. 6 にはリンシング前後の [P] の挙動とリンシング時間の関係を示した。リンシングにより脱りんが生じる。小型転炉であることから倒炉時の温度降下も含めてリンシング時に 1 min に平均で 34°C の温度降下が観察された。また、リンシング前後でスラグの塩基度 ($= (\% \text{ CaO}) / (\% \text{ SiO}_2)$) が平均 0.6 上昇していることも観察された。リンシングによつて脱りんが進行する理由は、未滓化の石灰が滓化促進される効果とスラグ・メタルの温度降下によると思われる。

水渡ら⁹⁾ のりん分配 ($= (\% \text{ P}) / [\% \text{ P}]$) に関する式を用いてリンシング前後のスラグ組成変化からりん分配の変化を求めると、リンシングによつて、りん分配は平均 40.1 増大する。しかしながらリンシング時のりん分配の上昇は平均 11.6 であつた。実際のりん分配の増加が計算より低いのは既に述べたようにリンシング後においてもスラグの滓化が不十分であつたためと思われる。

4. 反応モデルと考察

4.1 実験結果と従来の研究の比較

従来、リンシング時の脱炭、脱酸反応は、(1)式で示される CO 反応で起こるとする説明が多い¹⁰⁾。

$$\int_0^t (Q/W) dt = 7([\%O]_e - [\%O]_i) + 9.3([\%C]_i - [\%C]_e) + 1.56 \cdot 10^{-3} (W_s \cdot (\%FeO)_e - W_s \cdot (\%FeO)_i) \dots (7)$$

ここで P_{CO} は炉内の CO 分圧であり, CO 底吹き時には 1 atm である。

(7)式は酸素に関する物質収支式である。溶鋼の温度は実験結果に基づいて時間の関数で与えることにする。 (FeO) の活量, a_{FeO} , はスラグ組成と温度によって決定される。今回は沈と萬谷ら¹⁶⁾の実験結果を参考にして a_{FeO} は CaO, SiO₂, MgO, FeO の濃度と温度の関数とした。スラグ中の酸化鉄は本来 FeO と Fe₂O₃ の2種類が考えられる。しかしながら転炉スラグの FeO, Fe₂O₃ の比に関する実験式¹⁷⁾を用いた計算とすべてを FeO とした計算で計算結果の差が無視できる程度に小さかつたため, 以下の計算ではすべて酸化鉄を FeO と仮定して計算した。

初期の [%C], [%O], (%FeO) が与えられれば(5)~(7)式によつて各時点での [%C]_e, [%O]_e, (%FeO)_e が決定される。さらに, この [%C]_e, [%O]_e, (%FeO)_e を用いれば, A₁~A₃ をパラメーターとしてそれぞれの時間における [%C], [%O], (%FeO) の推移が計算できる。

A₁~A₃ は溶鋼あるいはスラグの物質移動の容量係数であり本来各成分によつて異なると考えられる。しかし, 浅井ら¹³⁾の研究では溶鋼の物質移動の容量係数について同じ値を用いて各種成分の濃度変化を計算し, 実験結果と満足な値を得ている。そこで, 今回の計算でも A₁~A₃ はすべて同じ値として計算結果と実測値との対応から 50 を使用した。

計算に用いたその他の数値を Table 2 に示すが, これらの値は 5 t 転炉の実測値を参考にして決めた。

4.3 計算結果

以上に述べた条件下で吹錬中の [%O] の変化を計算した。結果を Fig. 8 に示す。吹錬中の [%O] は $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ の平衡曲線よりやや高い値を推移するが, 低炭素濃度域では平衡値に近づく。

Table 2. Conditions used in calculation.

Initial value	[%C]=0.15, [%O]=0.02, (%FeO)=7.5 T=1600°C, W _S =70 kg/t
Temperature increase	30°C/min
Oxygen flow rate	3 Nm ³ /min·t
Basicity	(%CaO)/(%SiO ₂)=2.5

さらに, 吹止め後に上吹きランスからの送酸を停止し, リンシングを行う場合を考える。CO ガスによるリンシングでは, 炉内の P_{CO} は 1 atm に保たれるので, P_{CO} 低下効果は期待できない。

しかしながら, 既に述べたようにリンシングの間では攪拌効果以外に, 以下の効果が観察された。

1) リンシングにより, メタルとスラグの温度が共に低下する。

2) リンシングにより, 未滓化の石灰がスラグ中に溶解し, スラグの塩基度が上昇する。

そこで二つの効果を考慮に入れて 2 min のリンシングを行った時の溶鋼とスラグの成分変化を Table 3 に示す条件で計算した。条件①はスラグとメタルの温度のみがリンシング中に 34°C/min で降下するとし, スラグの塩基度変化のない場合である。

一方, 条件②では, スラグとメタルの温度降下に加えて, リンシング中の滓化促進によつてスラグの塩基度が 2.5 から 3 に増加するとした。

ここでリンシング中の A₁, A₂, A₃ は, A₁, A₂, A₃ が攪拌エネルギーに比例すると仮定して吹錬中とリンシング中のそれぞれの攪拌エネルギーを求め¹⁸⁾, 吹錬中

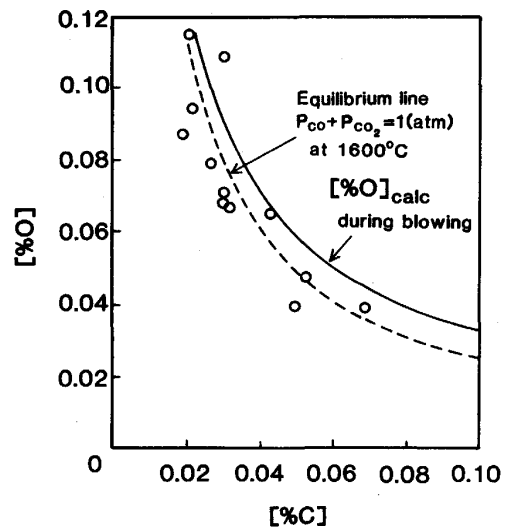


Fig. 8. Behavior of [%O]_{calc.} during blowing.

Table 3. Conditions used in calculation of rinsing.

	Condition	
	①	②
Temperature decrease	34°C/min	34°C/min
Change in slag composition	No change	(%CaO)/(%SiO ₂) 2.5→3.0
A ₁ , A ₂ , A ₃	30	30

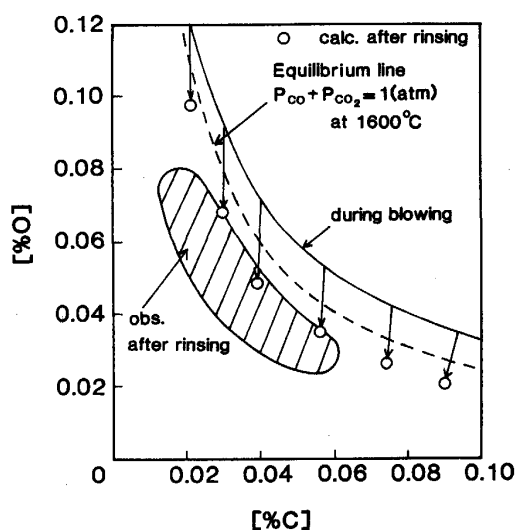


Fig. 9. Behavior of $[\%O]_{calc.}$ during rinsing (Condition ①).

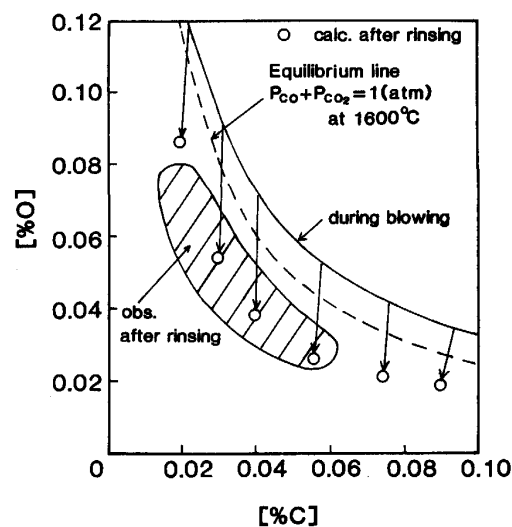


Fig. 10. Behavior of $[\%O]_{calc.}$ during rinsing (Condition ②).

の 50 に相当する値として 30 とした。

リンシング前、後の $[\%C]$ と $[\%O]$ の変化の条件①による計算結果を Fig. 9 に示す。

未滓化石灰の滓化促進がなく、温度降下のみがリンシングの間に生じるとした条件①の場合には、 $P_{CO} + P_{CO_2} = 0.8 \text{ atm}$ 相当の平衡値まで脱炭、脱酸が進むが、実測値と比較して脱炭、脱酸量は小さい。

温度が降下するのみで $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ 相当の平衡値以下まで脱酸が進むのは、 $(FeO)-[O]$ 平衡によるものである。すなわち、この反応の温度依存性が $[C]-[O]$ 平衡の温度依存性より大きく、温度が低下した際にメタルからスラグへ酸素移動が生じるためと考えられる。

しかしながら、条件①による計算では脱炭、脱酸量は実測値より小さく、温度降下のみでリンシングの間に生じる脱炭、脱酸反応は説明できないことがわかる。

続いて条件②によるリンシング前、後の $[\%C]$ と $[\%O]$ の変化の計算結果を Fig. 10 に示した。温度降下に加えて未滓化石灰の滓化促進を考慮した条件②の場合には、リンシング中の脱酸量はさらに大きくなり、 $P_{CO} + P_{CO_2} = 0.6 \text{ atm}$ 相当の平衡値まで脱炭、脱酸が進行する。これは、未滓化の石灰が滓化すると、スラグの塩基度が上昇するために a_{FeO} が低下する効果と、スラグ中の酸化鉄濃度が石灰で希釈されるために a_{FeO} が低下する効果の二つにより、メタルからスラグへのさらに大きな酸素移動が生じるためである。条件②による計算結果は実測値とよく一致していることから本反応モデルにより、CO リンシング時の $[\%C]$ と $[\%O]$ の

挙動を説明可能なことがわかる。

実測値と計算値の比較から、CO リンシングにおいて観察される脱炭と脱酸は上述したスラグとメタルの温度降下と、未滓化石灰の滓化促進の両方の効果によるものと思われる。

未滓化の石灰の存在は操業条件への依存が大きく、ランス高さ、副原料の種類と投入量などに影響される。また、5 t 試験転炉と実炉でも異なり、炉体の寸法とプロフィールの影響もあるので吹止め時の $[\%C]$ と $[\%O]$ の関係についてもさらに検討の余地がある。

スラグの ($\%T.Fe$) の測定値はリンシング前後で増加する場合と減少する場合があるが、その変化量は小さい。条件①の計算においてはリンシングの前後でわずかに増加するが、未滓化石灰の滓化を伴う条件②の計算では低下する結果を得た。

本反応モデルではスラグを完全な融体として取り扱ったが、実際にはスラグは未滓化の石灰が観察されるように完全な融体ではない。また、Fig. 5 に示されるように高炭素濃度域での一部の実験では大きな脱炭反応が観察された。これは、本反応モデルでは説明できず、スラグ中に局部的に非平衡な部分が存在することを示すものと思われる。こうしたスラグに関する問題点は今後の検討課題である。

5. 180 t 上底吹き転炉 (LD-KGC) への CO 底吹き法の適用

以上の 5 t 転炉の実験結果から、CO を底吹きガスとして上底吹き転炉に適用した際の冶金特性は従来の不活

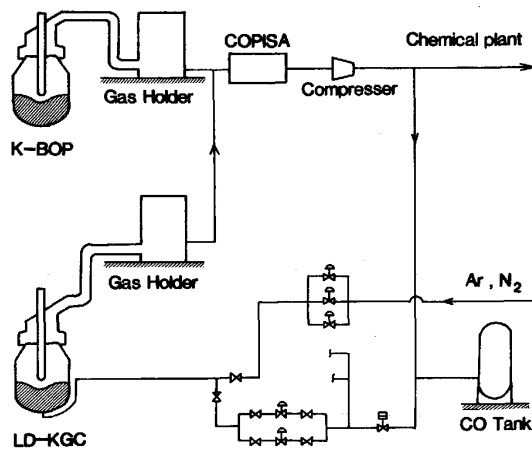


Fig. 11. Schematic flow of the gas supply system in Mizushima Works.

Table 4. Specification of gas composition (%).

	CO	CO ₂	N ₂	H ₂	O ₂
BOF gas	>71	<14	<13	<1.2	0.2~0.3
Product	>98	<0.4	<1.6	—	<1 ppm

性ガスを底吹きガスとして用いた場合と同等であることが明らかとなった。

そこで1985年6月より水島製鉄所180t上底吹き転炉(LD-KGC)においてCO底吹きを工程化した。COガス吹込み設備をFig. 11に示す。転炉の排ガスを原料としCOPISA法により生成されたCOガスは原料ガスとして化学プラントに送られると共に上底吹き転炉の底吹きガスとして製鋼工場に送られる。

Table 4に転炉の排ガスとCOPISA法により精製したCOガスの化学組成を示す。COPISA法で精製したCOガスはN₂を平均1%含んでいるが、CO底吹き時の吹止め窒素濃度はAr底吹き時と変わらない。

Fig. 12に[%C]と(%T,Fe)の関係を示すが、5t転炉の実験結果と同じく、COとAr間でLD-KGCの冶金特性に差は認められない。

6. 180t上底吹き転炉(LD-KGC)でのCOリンシング実験

180t LD-KGCで吹止め後の3minにわたってCOリンシング実験を行った。リンシング前後で測定した溶鋼中の[%C]と[%O]の関係をFig. 13に示す。吹止め時は[%C]と[%O]に平衡するP_{CO}はほぼ1atmであるが、リンシングを行うと0.7~0.8atmまで低下する。[%C]<0.04の低炭素濃度域で脱酸が大きく、5t転炉の実験結果と一致する。脱酸量が5t転炉

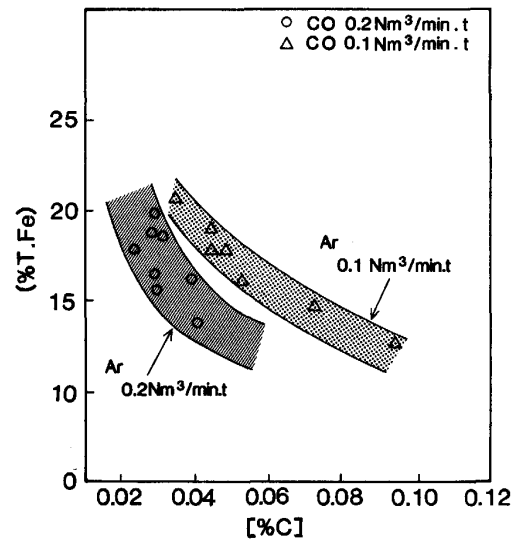


Fig. 12. Relationship between [%C] and (%T,Fe) in 180t LD-KGC.

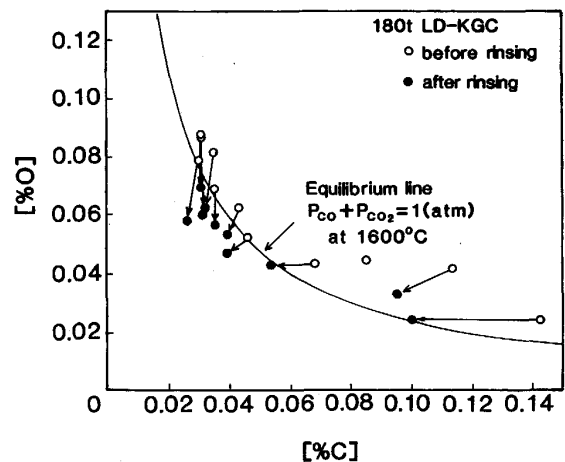


Fig. 13. Behavior of [%C] and [%O] during rinsing in 180t LD-KGC.

の結果より小さい理由は、リンシング前後の温度降下やスラグの塩基度の上昇がそれぞれ14°C、0.4であり、5t転炉の結果よりも変化が小さいためと考えられる。

7. 結 言

上底吹き転炉においてCOを底吹きガスとして用いた際の冶金特性を5t転炉において調査した。その結果以下の知見を得た。

1) 鋼浴を攪拌して脱炭を促進させる底吹きガスとして、COは従来の不活性ガスと同等の効果を有する。

2) 炉内のP_{CO}低下効果のないCOでリンシングを行っても[%C]と[%O]に平衡するP_{CO}が1atm以下となるまで脱炭、脱酸が進行する。

3) 上記のリンシングにおける脱炭、脱酸機構に関する反応モデルをガス・メタル反応およびスラグ・メタル反応を考慮して構築し、リンシング中の [% C] と [% O] の挙動の計算値と実測値によい一致を得た。

4) 反応モデルの計算結果から、CO でリンシングしても [% C] と [% O] に平衡する P_{CO} が 1 atm 以下となるまで脱炭、脱酸が進行する理由は、溶鋼とスラグの温度低下と、未滓化石灰の滓化促進の二つの効果によりスラグの FeO の活量が低下して鋼浴からスラグへの脱酸が進むためと考えられる。

5) 5 t 転炉の実験結果に基づき、水島 180 t LD-KGC の底吹きガスとして従来の Ar に代えて転炉の排ガスから精製した CO を適用した。冶金反応特性は Ar ガスを底吹きした場合と差がなく、ガスコストの大幅な低減を達成した。

文 献

- 1) 半明正之: 第 100・101 回西山記念講座 (日本鉄鋼協会編) (1984), p. 200
- 2) 近藤 寛, 田岡啓造, 馬田 一, 山田純夫, 大谷尚史, 岸本康夫: 鉄と鋼, 71 (1985), S 173
- 3) 橘 林三, 高柴信元, 桑山道弘, 小笠原一紀, 前田端夫: 鉄と鋼, 71 (1985), S 176
- 4) 小泉 進, 藤田恒夫, 桜谷敏和: 川崎製鉄技報, 18 (1986),

- p. 284
- 5) Y. KATO, K. NAKANISHI and T. NOZAKI: The Second Japan-Sweden Joint Symposium on Ferrous Metallurgy, Tokyo, Japan (1978), Dec., p. 50
 - 6) 中西恭二, 斉藤健志, 加藤嘉英, 仲村秀夫, 鈴木健一郎: 学振 19 委-No. 10303 (昭和 55 年 9 月)
 - 7) 甲斐 幹, 大河平和男, 平井正純, 村上昌三, 佐藤宣雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 82
 - 8) 大河平和男, 田中 信, 平井正純: 融体精錬の物理化学とプロセス工学 (鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会編) (1985), p. 245
 - 9) 水渡英昭, 井上 亮: 融体精錬の物理化学とプロセス工学 (鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会編) (1985), p. 82
 - 10) Y. MIYAWAKI, Y. NIMURA, T. USUI, K. YAMADA and T. HIROSE: The 4th ISS-AIME Process Technology Division conference, Chicago, USA (1984) Apr., p. 163
 - 11) 碓井 努, 山田健三, 宮下芳雄, 丹村洋一, 長谷川輝之: 学振 19 委-No. 10340 (昭和 56 年 5 月)
 - 12) 伊藤公允, 天野和男, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 58 (1975), p. 312
 - 13) 浅井滋生, 鞭 巖: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 675
 - 14) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本學術振興会製鋼第 19 委員会編) (昭和 59 年 11 月), p. 49
 - 15) 文献 14), p. 99
 - 16) 沈 載 東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1745
 - 17) 山本雅彦, 吉井 等, 村上昌三: 製鉄研究 (1968) 264, p. 8397
 - 18) 加藤嘉英, 中西恭二, 斉藤健志, 野崎 努, 鈴木健一郎, 江見俊彦: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1367