

複合吹錬転炉の冶金反応特性

解説

川上正博*・伊藤公允*

Metallurgical Characteristics of Combined Blowing Converter

Masahiro KAWAKAMI and Koin ITO

1. 緒言

複合吹錬転炉には、各社各様の名前が付けられているが、底吹きガスの種類と流量に多少の差異が認められるものの、ほぼ同様の冶金特性をねらったものである。公表されている各社のプロセス名、および、代表的な炉容量、吹込みガスの種類と流量をまとめて、Table 1 に示す。転炉の複合吹錬化に至る各社の経緯は本特集号の前報にまとめられているので、ここでは、複合吹錬化によって冶金反応特性がどう変化したかを、LD 転炉および底吹き転炉と比較しつつ、解説する。なお、範囲としては、通常スラグ吹錬と予備処理溶銑を用いた少量スラグ吹錬までとした。クロム鉱石、マンガン鉱石、鉄鉱石などの溶融還元およびスクラップ溶解については、本特集号の主題でもあるので、他の論文に任せることとした。

2. 複合吹錬化の必然性

梅田らは LD 転炉と底吹き転炉を比較することにより、前者の短所を(1)精錬末期に鋼浴の攪拌が低下し、

Table 1. Examples of combined blow converter at Japanese steel makers.

	Name	Capacity	Kind of bottom blown gas	Flow rate (Nm ³ /min·t)	Ref.
NSC	LD-AB	70t	Ar, Ar-O ₂ -N ₂	~0.31	1)
	LD-OB	70t	O ₂ -C _m H _n	0.24~0.48	1)
		320t	O ₂ -C _m H _n	0.10~0.30	2)
NKK	NK-CB	250t	Ar, CO ₂ , N ₂	~0.10	3)
Kawasaki	K-BOP	250t	O ₂ -C ₃ H ₈	1.0~1.5	4)
	LD-KGC	180t	CO, Ar, N ₂	0.005~0.2	5)
Sumitomo	STB	250t	Ar, N ₂ , CO ₂ , O ₂	0.02~0.29	6)
Kobe	LD-OTB	200t	Ar, N ₂	0.03~0.10	7)
		240t	CO		8)
Nisshin	NSS	185t	O ₂ , LPG, N ₂ , Ar, CO ₂ , Air	0.06~0.16	9)

鉄の酸化ロスが増大する。(2)火点温度が極度に上昇し、鉄の蒸発ロスを助長する。(3)極低炭域の脱炭に難点があり、C=0.03% が下限であるとまとめている⁶⁾。成田らは、LD 転炉の計算機制御を行うための検討の中で、転炉内の C 含有量および温度の不均一性を実験により確かめている¹⁰⁾。KAWAKAMI らは、LD 転炉操業の終点において、鋼浴およびスラグ中の酸素ポテンシャルを測定し、後者の方が約一桁大きいことを示した¹¹⁾。この他にも、鋼浴の攪拌強化により脱りんが促進されることを示した報告^{12)~16)} や炉内の成分と温度の不均一性を示した報告¹⁷⁾¹⁸⁾ もある。

一方、底吹き転炉では、鋼浴とスラグ間に酸素ポテンシャルの差が小さい¹⁹⁾ など炉内は比較的均一であると考えられるものの²⁰⁾、(1)鋼浴の攪拌が過大で、スラグ中の酸化鉄分が減少し脱りん不良を生ずる。(2)羽口の冷却用として炭化水素系ガスを用いるため、鋼浴中の水素が上昇する。(3)鉄分の酸化が少なく、また、冷却ガスを使用するので、溶銑率が増加する。(4)炉底部羽口周辺の耐火物の寿命が短いといった短所も指摘されている⁶⁾。このように、LD 転炉と底吹き転炉の短所を補い、長所を活かすために、転炉の複合吹錬技術が開発されるに至ったと考えられる。

3. 吹錬中の成分挙動

175 t 実機転炉における吹錬中の成分挙動も発表されているが²¹⁾ 各吹錬の特徴を明らかにするため 2.5 t の試験転炉におけるデータ⁶⁾ を用いて、複合吹錬転炉の吹錬中の成分挙動を LD 転炉および底吹き転炉の場合と比較する。LD 転炉および底吹き転炉の場合の送酸速度は複合吹錬の場合と同じである。また、底吹き転炉では、造滓材を酸素と共に底吹きした。Fig. 1 に Mn, P および T. Fe の変化を炭素含有量に対してプロットした。吹錬は図の右から左へ向かって進行する。Mn は、吹錬初期には、LD 転炉と同じ挙動を示すが、末期には、底

平成 2 年 3 月 30 日受付 (Received Mar. 30, 1990) (依頼解説)

* 豊橋技術科学大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibi-rigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441)

Key words: combined blow converter; metallurgical characteristics; bottom gas stirring; decarburization; dephosphorization; Mn reaction; Fe yield; less slag blowing; [C][O] relation.

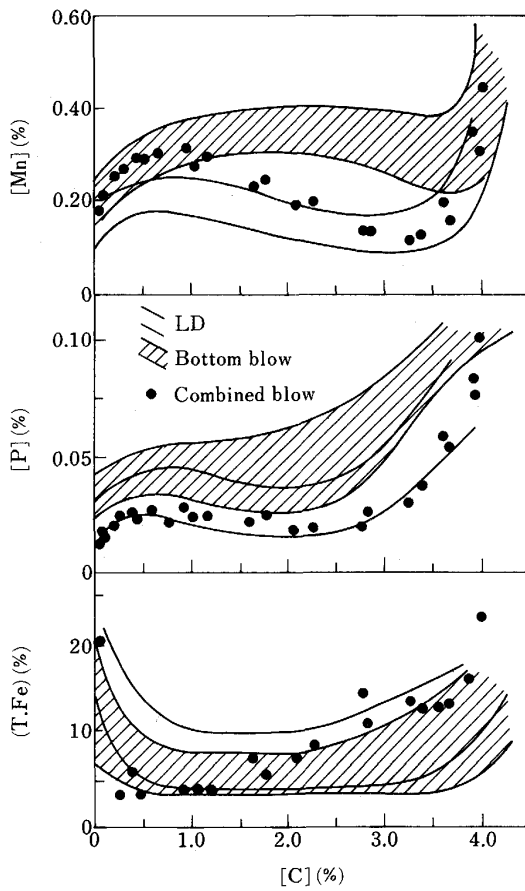


Fig. 1. Comparison of changes in [Mn], [P] and (T.Fe) during refining at 2.5 t LD, bottom blow and combined blow converters (bottom blown Ar : $0.42 \text{ Nm}^3/\text{min}\cdot\text{t}$)⁶⁾.

吹き転炉の挙動と一致し、LD 転炉と比べ高い値を示した。P は、全吹錬期間を通して、LD 転炉とほぼ同様の挙動を示すが、末期には、むしろ低い値となった。T. Fe は、初期には高く、LD 転炉とほぼ同様の挙動を示すが、末期には、底吹き転炉に一致する。この図より、底吹き転炉の利点である高 Mn 歩留りと低 T. Fe、および LD 転炉の利点である高脱りん率の得られる可能性が窺える。

4. 吹止め時における成分挙動

吹止め時における成分挙動については、甲斐らが 70 t 転炉を用い、Ar または酸素を底吹きした複合吹錬の場合の結果をもとにまとめている¹⁾。

4.1 溶鋼中 FreeO およびスラグ中 T. Fe の挙動

吹止め時の FreeO を固体電解質で測定した。Fig. 2 に、全送酸量の約 10% を底吹きした時の FreeO と吹止め C の関係を示す。FreeO は、すべての C レベルにおいて、LD 転炉の実績値より低く、Q-BOP (底吹き転炉) の報告値¹⁸⁾ とほぼ一致した。また、[C] ≥ 0.10 では、 $P_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$ との平衡値にほぼ対応するが、

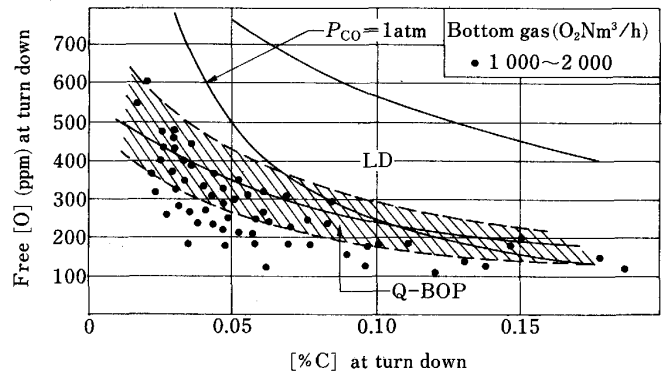


Fig. 2. Relation between [%C] and Free [O] at turn down in the case of oxygen-bottom blowing : 70 t converter¹⁾.

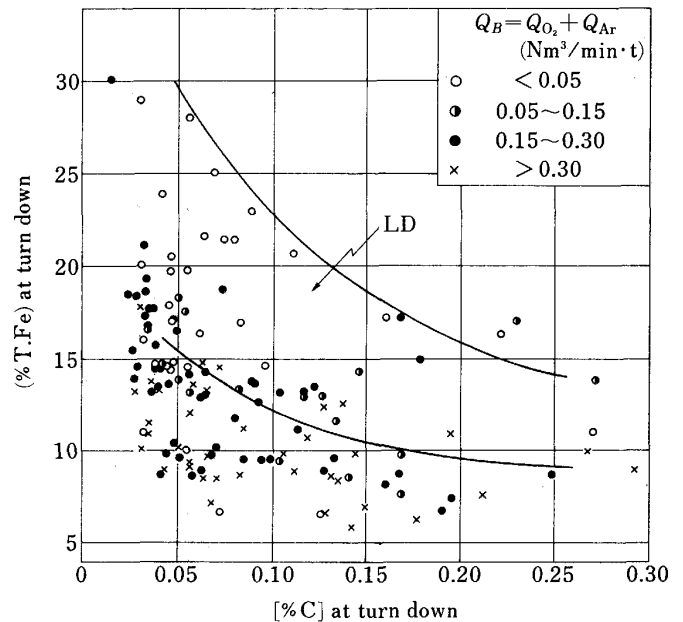
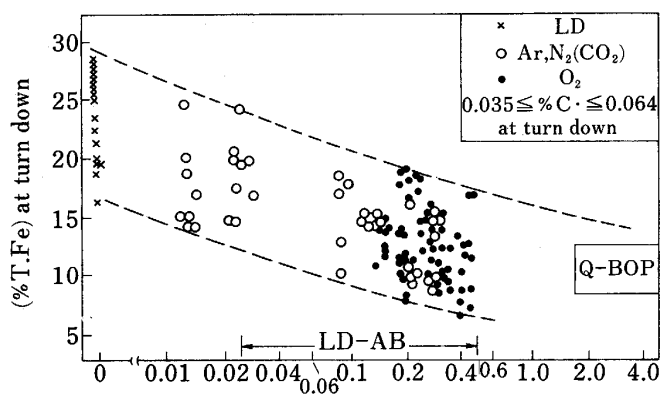


Fig. 3. Relation between [%C] and (%T.Fe) at turn down : 70 t converter¹⁾.

[C] ≤ 0.05 では、 $P_{\text{CO}}=0.5 \text{ atm}$ に相当する値に近くなり、低炭域ほど平衡すべき P_{CO} が小さくなる傾向であった。

Fig. 3 には、Ar と酸素を底吹きした時の、スラグ中 T. Fe と吹止め C の関係を示す。T. Fe は、底吹きガス流量が $0.15 \text{ Nm}^3/\text{min}\cdot\text{t}$ 以上であれば、LD 転炉の実績値を下まわり、特に、低炭域でも約 10% の低い値となっている。Fig. 4 には、 $0.04 \leq 0.06$ とほぼ一定の C で、溶鋼単位重量、単位時間当たりの底吹きガス流量と T. Fe の関係を示す。このような低炭域では、T. Fe は、吹込みガス流量に反比例して低下し、ガスの種類による差異は認められなかった。全送酸量の約 90% を上吹きする複合吹錬では、上吹き酸素ジェットによる攪拌効果も無視できない。その効果を示す指標として、ジェット



Bottom blowing gas flow rate ($Q_{Inert} + Q_{O_2}$) ($Nm^3/min \cdot t$)

Fig. 4. Relation between bottom gas flow rate and (%T.Fe) in slag : 70 t combined blow converter¹⁾.

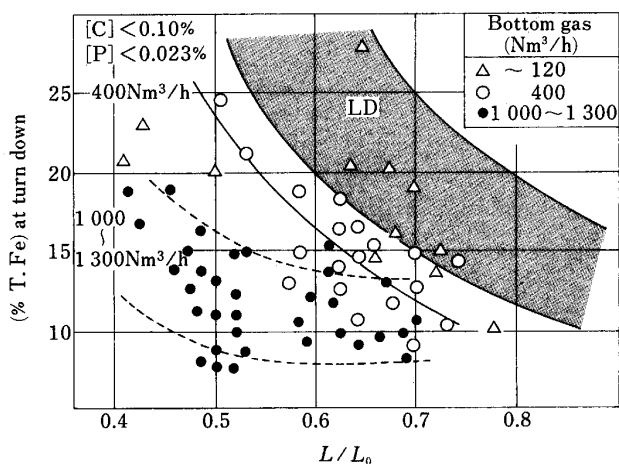


Fig. 5. Influence of the bottom gas flow rate on the relation between L/L_0 and (%T.Fe) at turn down : 70 t combined blow converter¹⁾.

により生成する鋼浴の窪み深さ L を鋼浴深さ L_0 で割った L/L_0 を用いる。 L/L_0 が大きければハードブロー、小さければソフトブローであることを意味する。公知文献にある式を用いて L/L_0 を計算し、吹止め C と P が $0.03 \leq [\%C] \leq 0.10$, $[\%P] \leq 0.023$ にあるヒートにつき、 $T.Fe$ との関係を示す。Fig. 5 に示す。LD 転炉では、ソフトブローになるに従い $T.Fe$ は増加するが、複合吹錬では、底吹きガス流量が増大すると、 $T.Fe$ の L/L_0 への依存性は小さくなる。ソフトブローにしても、 $T.Fe$ は約 10% に保たれ、底吹きの鋼浴の攪拌に対する寄与が非常に大きいことがわかる。

4.2 脱りん反応

吹止め P 含有量は、インプット P 量、スラグ塩基度、スラグ中の $T.Fe$ 、および温度により決まる。溶銑組成、石灰等の副原料の使用量、吹止め温度がほぼ一定の条件のもとに、吹止め $[\%P]$ と $T.Fe$ の関係を Fig. 6 に示す。底吹きガス流量が増すと、低 $T.Fe$ でも十分な

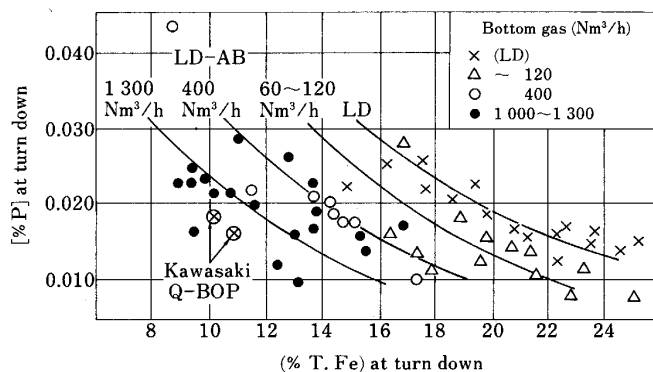


Fig. 6. Influence of the bottom gas flow rate on the relation between (%T.Fe) and $[\%P]$ at turn down : 70 t combined blow converter¹⁾.

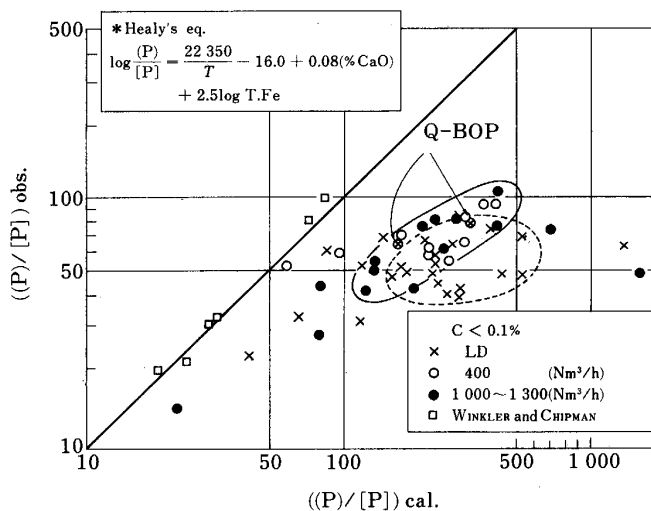


Fig. 7. Comparison of phosphorus partition ratios between calculated and observed values : 70 t combined blow converter¹⁾.

脱りんが進行するようになり、Q-BOP の実績値に近づく。これは、LD 転炉では、通常、鋼浴より $50 \sim 100^\circ C$ 高いとされるスラグ温度が、攪拌の強化により低下し、スラグ-鋼浴間の P 分配がより平衡に近づくためと考えられる。

スラグ-鋼浴間の P 分配関係を (1) 式で示される Healy の平衡式と比較して、Fig. 7 に示す。

$$\log \left\{ \frac{(\%P)}{[\%P]} \right\} = \frac{22350}{T} - 16.0 + 0.08(\%CaO) + 2.5 \log (\%T.Fe) \quad \dots \dots (1)$$

図より、分配比は Healy の平衡値よりは小さいが、LD 転炉と比べれば、より平衡に近いことがわかる。250 t 転炉の脱りん挙動を Healy の平衡式を用いて整理した例⁶⁾ を Fig. 8 に示す。LD 転炉では、 $[\%P]$ の実績値は Healy の平衡値より大きい、複合吹錬ではほぼ平衡値と一致している。このように、複合吹錬効果は炉容積が大きい方が顕著に現れるようである。脱りん挙動を Healy の平衡式を用いて整理し、複合吹錬では、その平

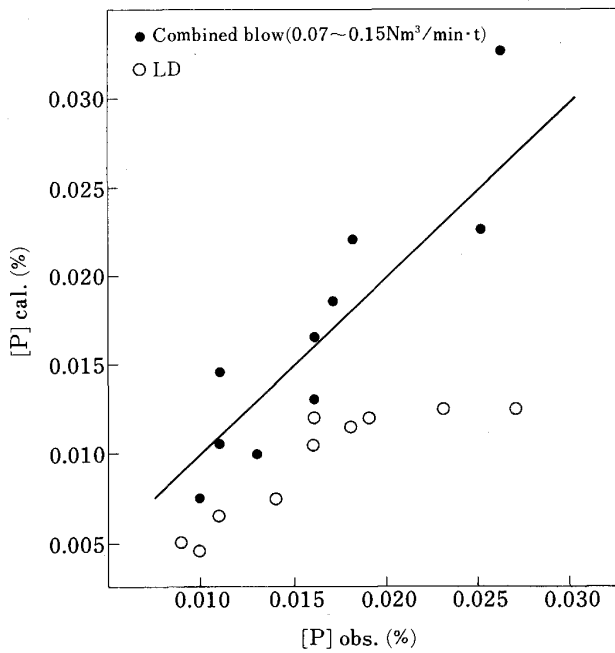


Fig. 8. Comparison of observed [P] and calculated [P] based on Healy's dephosphorization equilibrium equation : 250 t converter⁶⁾.

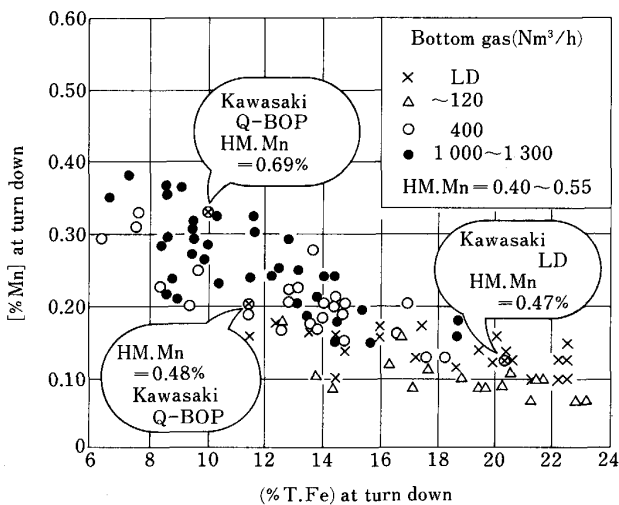
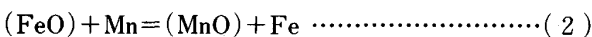


Fig. 9. Relation between (%T.Fe) and [%Mn] at turn down : 70 t combined blow converter¹⁾.

衡に近づくという報告は他にもある²²⁾.

4.3 Mn 反応

鋼浴中の Mn はスラグ中の FeO により、次式の反応で酸化される。



したがって、吹止め [%Mn] は、平衡状態では、スラグ中の T. Fe と反比例の関係にあるはずである。Fig. 9 には、吹止め [%Mn] とスラグ中 T. Fe との関係を示す。図より、[%Mn] は、LD 転炉、底吹き転炉、複合吹錬転炉の別なく、T. Fe に反比例している様子が窺える。

すなわち、Mn 反応では、吹錬様式によらず、ほぼ平衡が成り立っていると考えられる。Fig. 1 において、[%Mn] は吹錬初期には LD 転炉同様低下するが、中期で再び増加するのは、T. Fe の低下と鋼浴温度の上昇による平衡値の変化に起因している⁶⁾。また、この中期の Mn の還元反応を利用し、マンガン鉱石を添加することにより、鋼浴中の Mn 含有量を高めようとする試みもある²³⁾。

5. 脱炭挙動

尾関らは、180 t 転炉の複合吹錬において、脱炭反応が酸素供給律速から C 拡散律速に移行する C 含有量の底吹きガス流量による変化を調べ、以下のような解析を行っている²⁴⁾。

上記の臨界 C 含有量 $[C]_T$ 、および、鋼浴循環速度 CV は、次の (3) 式を変形した (4) 式と、脱炭速度の台形モデルに基づく送酸量の式より導かれた (5) 式から求められる。

$$CV \times \frac{[C]_T}{100} = Q \times \frac{k}{1000} \dots\dots\dots (3)$$

$$CV = Q \cdot k / 10 \cdot [C]_T \dots\dots\dots (4)$$

$$k = \frac{([C]_T - [C]_L)}{100} \times \frac{W_M}{Q_E} \times \left\{ \ln \frac{([C]_T - [C]_L)}{([C]_E - [C]_L)} - 1 \right\} + \frac{W_{C_0}}{Q_E} \dots\dots\dots (5)$$

ここに、CV は鋼浴循環速度 (t/min)、Q は送酸速度 (Nm³/min)、k は最高脱炭速度 (kg/Nm³)、 $[C]_L$ は脱炭限界 (%), $[C]_E$ は吹止め炭素含有量 (%), W_M は溶銑質量 (kg), W_{C_0} は初期炭素量 (kg), Q_E は補正酸素量 (Nm³) である。式中、 $[C]_L$ は FeO の活量を 1 と仮定した時の鋼中酸素含有量、および、鋼中 $[C] \cdot [O]$ の関係より得られた、 P_{CO} より求めた。このようにして求めた $[C]_T$ と CV の底吹きガス流量に対する依存性を、Fig. 10 に示す。脱炭の律速段階が酸素供給から鋼浴中の C 拡散に移行する臨界の C 含有量は、底吹きガス流量の増加と共に、0.1% まで低下した。また、鋼浴循環速度は LD 転炉の 2 倍まで増加した。

6. リンシング効果

底吹きガスに不活性ガスを用いる場合、上吹き酸素を止めれば、底吹きガスによるリンシング効果が期待できる。梅田らは、250 t 転炉で Ar リンシングを行い、0.01% 以下の C 含有量まで脱炭が可能で、 $[C] \cdot [O]$ は $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ との平衡値まで低下することを示した⁶⁾。岸本らは、180 t 転炉で CO ガスによるリンシングを行い、[%C] ≥ 0.04 では脱炭が、[%C] ≤ 0.04 では脱酸が起こることを示した⁵⁾。宮脇らは、250 t 転炉においてリンシングを行い、Fig. 11 に示すように、温度低下により脱りんが進行することを示した²⁵⁾。別の報告によれば、そ

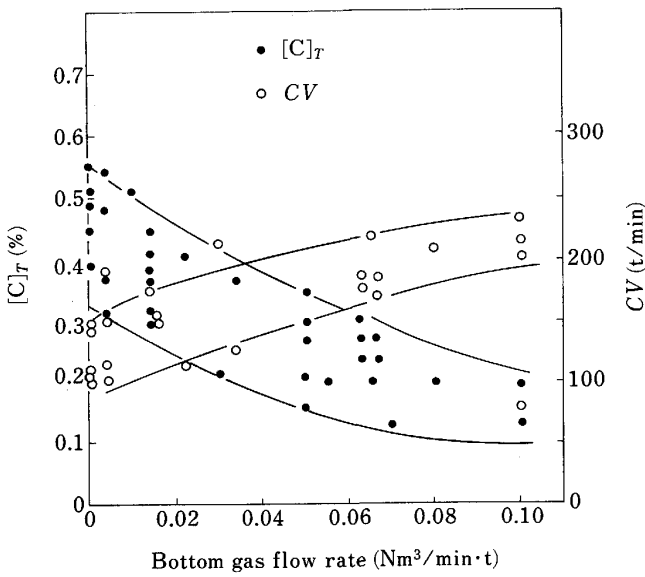


Fig. 10. Changes in critical [%C], [C]_T, and circulating flow rate of molten steel, CV, with the bottom gas flow rate: 180 t combined blow converter²³⁾.

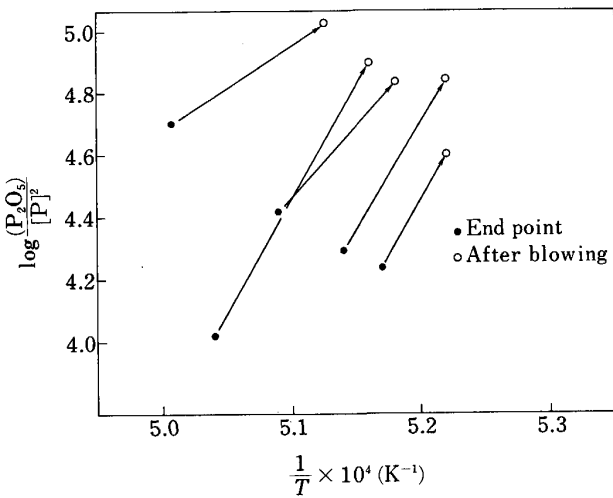
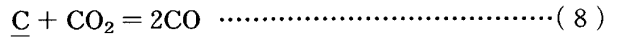
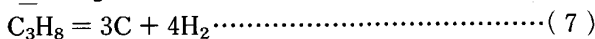
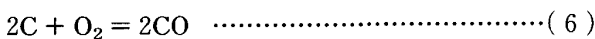


Fig. 11. Relation between $\log (P_2O_5) / [P]^2$ and $1/T$: 250 t combined blow converter²⁴⁾.

の際、0.01% 以下の P レベルが容易に得られている²⁶⁾。岸本らも 5 t 試験転炉で CO リンシングを行い、脱りんの進行することを認めている⁵⁾。

7. 底吹きガスの種類の影響

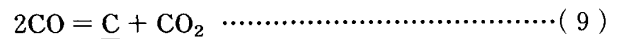
底吹きガスとしては、Ar, N₂, O₂+C₃H₈, Air, CO₂, CO, およびそれらの混合ガスが用いられている。O₂, C₃H₈, CO₂ は以下のように鋼浴と反応することが考えられる。



これらより、O₂ と CO₂ は吹き込まれてガス流量の 2 倍、C₃H₈ は 4 倍の攪拌効果が期待される。しかし、高炭域では (6), (8) の反応は期待できるものの、低炭域では鉄の酸化にも使われるため、そのような増大効果は期待できない²⁷⁾。Fig. 4 に示したように、0.04 ≤ [%C] ≤ 0.06 では、O₂ の攪拌力は Ar と等価と考えられる¹⁾。

N₂ は安価なために、Ar の代替ガスとして用いられている。この際、吸窒の起こることが懸念されるが、高炭域では脱炭が促進され、発生する CO ガスにより、むしろ脱窒が進行する。しかし、吹錬末期には、脱炭効率が低下し、急激な吸窒が起こる²⁸⁾。

CO ガスも、転炉排ガスを精製すれば安価に得られるため、Ar の代替ガスとして用いられている。この際、低炭域では、



なる反応による加炭の起こることが懸念されるが、現実には、加炭は起こっていない⁵⁾⁸⁾。なお、いずれのガスも、4, 5 章で説明した吹止め時の成分挙動および脱炭挙動に及ぼす効果の観点からは等価である。

8. 底吹きガス流量と攪拌動力

Fig. 3, 4 に示したように、底吹きガス流量が増すにつれ、冶金反応特性は LD 転炉から底吹き転炉のそれへと移行していく。したがって、どの程度のガス流量を選ぶかは、鋼種や吹錬コスト等によって選択される。一般には、Table 1 に示したように、川鉄の K-BOP を除き⁴⁾、0.5 Nm³/min·t 以下である。特に、O₂ を吹き込む場合以外は、冷却効果があることもあって、0.2 Nm³/min·t 以下である。また、高炭素鋼の吹錬では、攪拌が強化されると、T. Fe が下がりすぎて脱りんに支障をきたすため、0.01 Nm³/min·t 程度に抑えられている²²⁾²⁶⁾。

底吹きガスの攪拌動力の評価および均一混合時間との関係は、基本的には、NAKASHI らにより提案された次式によっている²⁹⁾。

$$\dot{\epsilon}_B \left(28.5 Q_B \frac{T}{W} \right) \log \left(1 + \frac{H}{148} \right) \dots\dots\dots(10)$$

$$\tau = 800 \dot{\epsilon}^{-0.40} \dots\dots\dots(11)$$

ここに、 $\dot{\epsilon}$ はエネルギー消散速度で表される攪拌動力 (W/t-steel), Q_B は底吹きガス流量 (Nm³/min), T は鋼浴温度 (K), W は鋼浴質量 (t), H は鋼浴深さ (cm), τ は均一混合時間 (s) である。(11)式は羽口が 1 本の場合の式であるが、複数羽口の場合には(12)式のような修正がなされている⁴⁾。

$$\tau = 800 \dot{\epsilon}^{-0.40} N_t^{1/3} \dots\dots\dots(12)$$

ここに、N_t は羽口数 (—) である。複合吹錬では、(13)式で示される上吹きガスジェットの攪拌動力も考慮に入れる必要がある。

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{0.0453 Q_T D U^2 \cos^2 \theta}{W \cdot x} \dots\dots\dots(13)$$

ここに、 Q_T は上吹きガス流量 (Nm³/min), D はノズル口径 (m), U はノズル出口におけるガスの線速度 (m/s), θ はノズル傾斜角 (deg), x はランス高さ (m) である。中西らは、吹き込んだ O₂ は 2CO となることを考慮し、羽口数 N_i およびランスのノズル孔数 N_n を入れて、(10), (12), (13)式より、(14)式を得ている⁴⁾。

$$\tau = 800 \left[\left(\frac{57 Q_B T N_i^{-0.833}}{W} \right) \log \left(1 + \frac{H}{148} \right) + \frac{0.0906 Q_T D U^2 \cos^2 \theta N_n^{-0.833}}{W \cdot x} \right]^{-0.40} \dots\dots\dots(14)$$

甲斐らは、底吹きガスの攪拌動力および上吹きガスの攪拌動力として、(15), (16)式を与えている¹⁾。

$$\dot{\epsilon}_B = 6.18 \frac{Q_B \cdot T}{V} \left\{ 2.3 \log \left(\frac{P + \rho H}{P} \right) + \left(1 - \frac{T_i}{T} \right) \right\} \dots\dots\dots(15)$$

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{6.32 \times 10^{-7} \cos \theta}{V} \cdot \frac{Q^3 T \cdot M}{N_i^2 \cdot D^3 \cdot x} \dots\dots\dots(16)$$

ここに V は鋼浴体積, P は大気圧, ρ は鋼浴密度, T_i は吹込みガスの初期温度, M は酸素の分子量である。上吹きガスの攪拌動力の寄与は底吹きガスの 1/10 と見積もり、総攪拌動力として(17)式を与えている。また、均一混合時間の式として(18)式を与えている。

$$\dot{\epsilon}_S = \dot{\epsilon}_B + 0.1 \dot{\epsilon}_T \dots\dots\dots(17)$$

$$\tau = \left(\frac{H}{12.5} \right)^{2/3} \left(\frac{\rho}{1} \right)^{1/3} \cdot 540 \cdot (\dot{\epsilon}_B + 0.1 \dot{\epsilon}_T)^{-0.5} \dots\dots\dots(18)$$

楠野らは、上吹きガスの攪拌動力には(13)式を用い、1本の羽口当たりの底吹きガスの攪拌動力には(10)式を用い、3本の羽口寄与に係数を掛けて、総攪拌動力を(19)式で評価している³⁰⁾。

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_T + (\alpha_B \epsilon_B + \alpha_G \epsilon_G + \alpha_D \epsilon_D) \dots\dots\dots(19)$$

ここに、 α_j , ϵ_j は j 羽口に対する係数および底吹きガスの攪拌動力である。

これらの式を用いて、鋼浴の均一混合状態を調べると、底吹きガスの攪拌効果は、ガス流量が少なくても大きいこと、および底吹きガスの割合が 10%¹⁾ あるいは 20%⁴⁾ 以上では、上吹きガスの攪拌効果は無視できることが明らかとなった。

なお、最近では、底吹きガスの有効攪拌動力 $\dot{\epsilon}_M$ (W/t) の式として、森・佐野による次式³¹⁾ がよく用いられているようである。

$$\dot{\epsilon}_M = \frac{0.0142 V_g T_l}{M_l} \left[\log \left(1 + \frac{h_0}{1.46 \times 10^{-5} P_2} \right) + \frac{\eta}{2.303} \left\{ \frac{T_n}{T_l} \ln \frac{P_n}{P_1} + \left(1 - \frac{T_n}{T_l} \right) + \frac{T_n}{P_n T_l} \left(\frac{1}{2} \rho_{gn} U_n^2 \right) \right\} \right] \dots\dots\dots(20)$$

ここで、 V_g はガス流量 (Nm³/min), M_l は溶体質量 (t), T_l , T_n は溶鉄、ガス (ノズル出口) の温度 (K), P_1 , P_n はノズル出口における静水圧, ガス圧力 (Pa), P_2 は浴表面の雰囲気圧力 (Pa), ρ_{gn} , U_n はノズル出口のガス密度 (kg/m³), 速度 (m/s), および η はガスが持つエネルギーのうち浴内循環流動に有効に使われる割合である。

9. 冶金反応特性指標

Y. KATO らは、底吹き転炉の吹錬特性の指標として、(20)式で示す ISCO (Index of Selective Carbon Oxidation) 値なる指標を提案した³²⁾。

$$ISCO = \left\{ \frac{2Q_0}{(2Q_0 + Q_d)} \right\} \left\{ \frac{Q_0}{W/\tau} \right\} \dots\dots\dots(21)$$

ここに、 Q_0 は全酸素流量 (Nm³/min), Q_d は希釈して CO 分圧を下げる Ar, N₂, あるいは羽口冷却剤の分解発生ガスの流量 (Nm³/min) である。右辺の第 1 項は P_{CO} に相当する項であり、第 2 項は送酸速度と鋼浴の循環速度の比に対応する項と考えられる。中西らは、(21)式を複合吹錬転炉に適用するために、(22)式のように変形した⁴⁾。

$$ISCO = \left\{ \frac{2(\beta+1)}{2(\beta+1)+4\gamma} \right\} \left\{ \frac{Q_0}{W/\tau} \right\} \dots\dots\dots(22)$$

ここに、 $\beta = q_{O_2}^T / q_{O_2}^B$, $\gamma = q_{Pr} / q_{O_2}^B$, $q_{O_2}^T$ は上吹き酸素流量 (Nm³/min), $q_{O_2}^B$ は底吹き酸素流量 (Nm³/min), q_{Pr} はプロパン流量 (Nm³/min), $Q_d = 4q_{Pr}$ である。中西らは、(22)式の ISCO 値が、Table 2 に示すように、LD 転炉, LD-KG, K-BOP, 底吹き転炉の順に減少し、それに対応して T. Fe も減少しており、鋼浴の酸化度が ISCO 値とよく対応していることを示した⁴⁾。

甲斐らは、FeO の生成速度を決める送酸速度、鋼浴の循環速度、FeO を還元する C の供給速度のバランスをあたえる指標として、BOC (Balance of Oxygen-and Carbon-feeding rate) を(23)式のように定義した¹⁾。

$$BOC = \frac{Q_{O_2S}}{(W/\tau) \cdot [\%C]} \dots\dots\dots(23)$$

ここに、 Q_{O_2S} は上吹き酸素流量と底吹き酸素流量の総和である。0.02 ≤ [%C] ≤ 0.20 の広い C 域における T. Fe と BOC の関係を、Fig. 12 に示す。BOC は送酸速度の差を包括し、反応系の酸化度を表す T. Fe を支配する指標となることがわかる。

なお、鋼浴の循環流動の目安となる均一混合時間も一つの指標と考えられるが、甲斐らによれば、これだけで

Table 2. ISCO value and T. Fe in different process.

	LD	LD-KG	K-BOP	Q-BOP
ISCO	225	130	64	58
T. Fe at 0.05%C	20	18	13	10

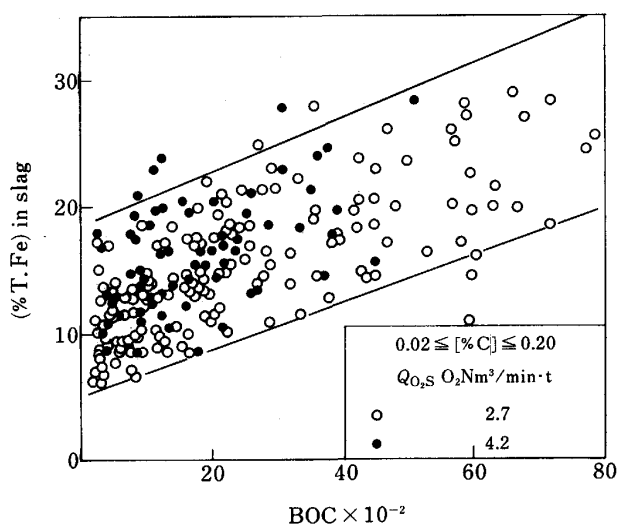


Fig. 12. Relation between BOC and (%T.Fe) in slag : 70 t combined blow converter¹⁾.

は複合吹錬の冶金反応特性を表すには不十分のようである¹⁾。しかし、そのような検討はなされていないものの、前出の(4)、(5)式の方法で求められた鋼浴循環速度 CV は一つの指標となり得るかもしれない。

10. 脱珪・脱りん銑を用いた少量スラグ吹錬

最近では、溶銑予備処理により脱硫、脱珪、脱りんを行い、転炉では脱炭と昇温のみが行われている。その時の複合吹錬はどう変化するかを以下に解説する。

Fig. 13 に、240 t 転炉において、底吹きガス流量 0.06~0.10 Nm³/min·t、生石灰原単位 8 kg/t の条件下で吹錬した時の、各成分の推移を示す³³⁾。脱炭は吹錬初期から最盛期に入り、低炭域まで停滞が見られない。

Fig. 14 に、脱炭が酸素供給律速から C の拡散律速に移行する臨界炭素含有量のプロセスによる違いを示す。LD、複合吹錬・通常スラグ、複合吹錬・少量スラグの順に臨界炭素含有量は低下した。しかも、そのばらつき幅も小さくなった。このように、少量スラグの複合吹錬では、より脱炭が優先されることがわかる。

Fig. 15 には、300 t 転炉での吹止め C と T.Fe の間の関係を示す³⁵⁾。少量スラグの複合吹錬では、T.Fe が通常の複合吹錬よりかなり高くなり、LD 転炉のレベルまで上がっている。しかし、吹錬末期に上吹き送酸速度を約 2/3 に減少することにより、通常の複合吹錬のレベルまで下げることができた。スラグ量が少ないことを考えれば、鉄歩留りは、かなり、改善された。鉄歩留りを考える場合、ダストロスも考慮しなければならない³³⁾。少量スラグ吹錬では、従来法と比べ 2 kg/t 相当の排ガス中へのダストロスの増加があった。これを抑制するためには、少量のカバースラグを確保するか、L/L₀ を下げた超ソフトブロー化が必要である。L/L₀

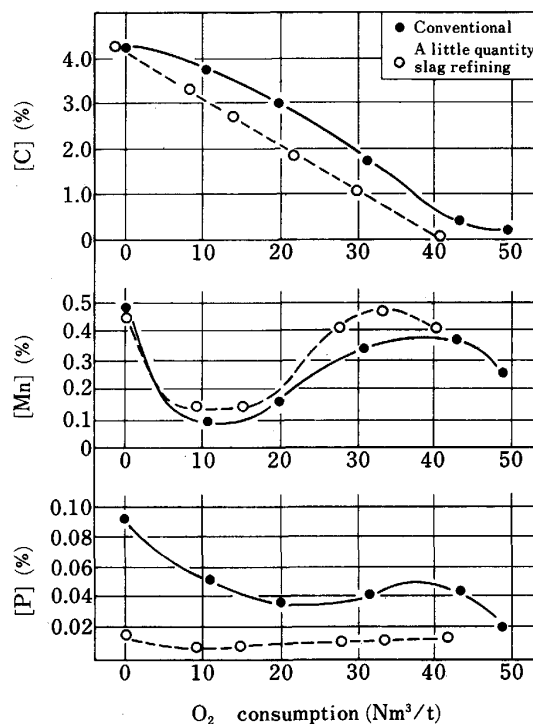
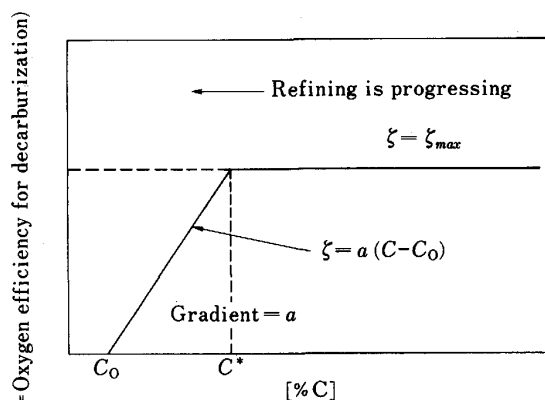
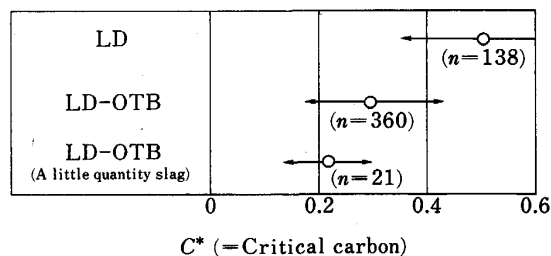


Fig. 13. Changes in [C], [Mn] and [P] during blowing in less slag operation : 240 t combined blow converter³¹⁾.



a) Assumed relation between [%C] and ξ in low carbon region



b) Difference of C* for each blowing methods

Fig. 14. Changes in critical carbon content by different operations : 240 t converter³¹⁾.

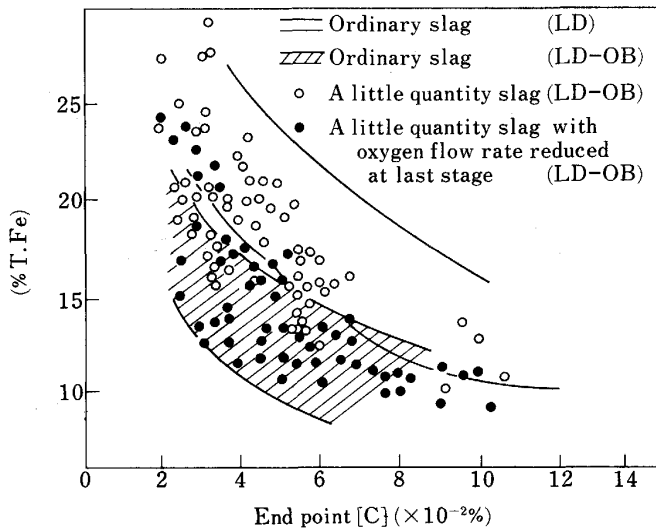


Fig. 15. Relation between (%T.Fe) and [C] at end point : 300 t converter³²⁾.

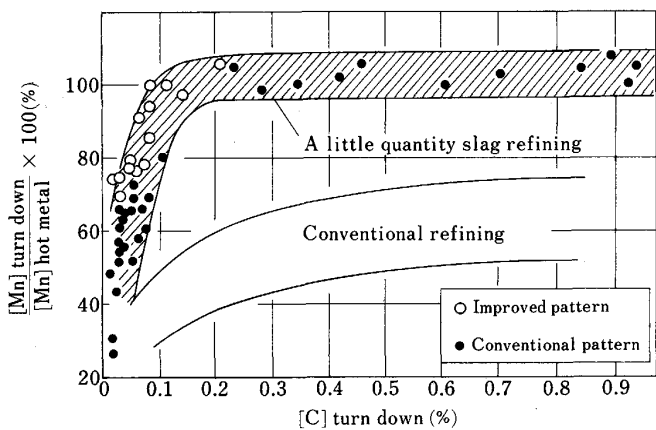


Fig. 16. Comparison of Mn yield for less slag blowing to that for conventional blowing : 240 t converter³¹⁾.

を 0.2 以下にすることにより、従来吹錬並みか、1 kg/t のダストロスの低減が可能となった。

Mn の挙動は、Fig. 13 に示すように、従来と同様の隆起が見られるが、初期 [%Mn] に対する [%Mn] の極大値の比が 1.0 に近くなる³³⁾。Fig. 16 に、Mn 歩留りと吹止め [%C] の関係を示す³³⁾。少量スラグ吹錬では、著しく Mn 歩留りの改善が見られ、高炭域では 100% に近い Mn 歩留りが得られている。一方、臨界 [%C] 以下では Mn の酸化が急激に進む。これを抑制するために、臨界 [%C] 以下の低炭域で、上吹き送酸速度を減少し、底吹きガス流量を増加した。これにより、低炭域でも、約 70% の Mn 歩留りが得られた。この他にも、種々の吹錬条件の改善により、[C]=0.06% で 60% の Mn 歩留りを得たという報告もある³⁴⁾。さらに、添加されたマンガニ鉱石の還元により、1.00% 以上の高 Mn

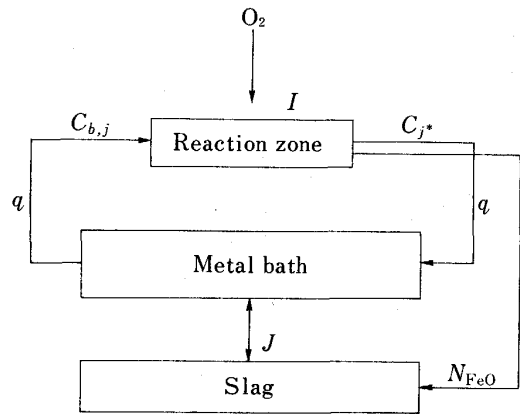


Fig. 17. Illustration of reaction model³⁶⁾.

吹止めが可能となった³³⁾。

鋼中 H は、転炉副原料や合金鉄から持ち込まれる水分に大きく依存している。少量スラグ吹錬では、造滓材の生石灰原単位が小さいことと、高 Mn 歩留りにより合金鉄の添加量が少なくすむことから、鋼中 H を低レベルに抑えることができる³⁰⁾。

11. [C]・[O] と平衡する P_{CO} が 1 atm 以下になる理由

底吹き転炉や複合吹錬転炉では、吹錬末期に [C]・[O] と平衡する P_{CO} が 1 atm 以下になる。当初、その理由は C_mH_n 等の底吹き羽口冷却ガスや底吹きガスによる P_{CO} の希釈効果と考えられていた⁶⁾²⁰⁾。しかし、底吹きガスに CO を用いても同様な効果があることが明らかにされ⁵⁾、希釈説では説明がつかないことがわかった。これに対し、低炭域の [O] はスラグ中の酸素ポテンシャルにより決まることを定性的にのべた報告がある^{36)~38)}。最近、岸本らは P_{CO} や底吹きガス流量を広範囲に変えた実験により、以下のような反応モデルにより、定量的な説明を与えている³⁹⁾。

Fig. 17 に、反応モデルの模式図を示す。転炉内を酸素ジェットの当たる反応帯、鋼浴本体、スラグの三つの部分に分ける。そして、以下のような仮定を置く。

- 1) 反応帯に流入した濃度 C_{b,j} の溶鋼は、酸素ジェットからの酸素とただちに反応して平衡状態に達し、C_{j*} として反応帯から排出される。
- 2) 排出された溶鋼は浴本体中の各成分と完全に混合された後、再び反応帯に循環する。
- 3) 反応帯の体積は鋼浴に比べて十分小さく、反応帯での各成分の蓄積は無視できる。
- 4) 鋼浴本体の混合状態は完全混合である。
- 5) 反応帯では大量の酸素が供給されているため、α_{FeO} は常に 1 である。
- 6) 供給酸素のうち脱炭と鋼浴の酸素濃度の上昇に使用される以外の酸素は酸化鉄 (FeO) を生成し、スラグ

に蓄積される。この時、鋼浴本体とスラグの間には、それぞれの P_{O_2} の差によって酸素の移行が生じる。これらの仮定の基に、各成分濃度の変化式および物質収支の式を導くと、以下ようになる。

$$W(dC_{O,b}/dt) = q(C_{O,*} - C_{O,b}) + J(C_{O,**} - C_{O,b}) \quad (24)$$

$$W(dC_{C,b}/dt) = q(C_{C,*} - \gamma_{C,b}) \quad (25)$$

$$(W_s/100)(dC_{FeO,b}/dt) = N_{FeO} - (C_{FeO,b}/100) \cdot dW_s/dt + (71.9/16) \cdot (1/100) \cdot J(C_{O,b} - C_{O,**}) \quad (26)$$

$$q(C_{C,b} - C_{C,*}) = I(C_{C,*} - C_{C,e}) \quad (27)$$

$$q(C_{O,b} - C_{O,*}) = I(C_{O,*} - C_{O,e}) \quad (28)$$

$$N_{FeO} = (71.9/11.2)Q + (71.9/16) \cdot (1/100)I \cdot (C_{O,*} - C_{O,e}) - (71.9/12) \cdot (1/100) \cdot I(C_{C,*} - C_{C,e}) \quad (29)$$

ここに、 W は溶鋼質量 (kg)、 q は循環している溶鋼の質量流量 (kg/min)、 J はスラグ-メタル間の酸素の物質移動速度を決定する因子 (kg/min)、 N_{FeO} は反応帯における FeO の生成速度 (kg/min)、 W_s はスラグ質量 (kg)、 $C_{j,b}$ は鋼浴本体あるいはスラグの j 成分の濃度 (%)、 $C_{j,*}$ は反応帯での j 成分の濃度 (%)、 $C_{O,**}$ はスラグの α_{FeO} に平衡する酸素濃度 (%)、 $C_{O,e}$ は $\alpha_{FeO}=1$ と平衡する酸素濃度 (%)、 $C_{C,e}$ は $C_{O,e}$ および P_{CO} と平衡する炭素濃度 (%)、 I は反応帯における混合の程度を表す因子 (kg/min)、 Q は送酸速度 (Nm^3/min) である。

各平衡濃度は文献値から求める。 q 、 J 、 I はパラメーターであるが、 q は均一混合時間との関係より決定し、 J と I に比例関係を仮定し、 I をパラメーターとして数値計算を行い、脱炭酸素効率と [%C] の関係が各転炉における実測値と対応するように I を決定した。その結果を基に、Q-BOP、K-BOP および LD-KGC における [%C] と [%O] および T. Fe との関係性を計算したところ、実測値とよく対応した。このことより、吹錬末期において、炉内の P_{CO} との平衡値よりも低い値まで脱炭、脱酸反応が進行する理由は以下のように説明される。

強攪拌条件下では、反応帯での脱炭反応速度が増大するために、反応帯での FeO の生成が抑制される。酸素は、おもに、脱炭と鋼浴中の酸素濃度を高めるのに使われ、反応帯では、 $\alpha_{FeO}=1$ と平衡する酸素、炭素濃度まで反応が進行する。一方、スラグ相の FeO 濃度は $\alpha_{FeO}=1$ と平衡する濃度までは上がらず、そのために、低炭素濃度域までスラグ中の FeO 濃度が低くなる。その結果、スラグ相の酸素ポテンシャルは鋼浴本体よりは低くなる。したがって、スラグ-メタル界面では、むしろ、スラグによる脱酸が進行する。この脱酸効果は、メタルとスラグの酸素ポテンシャルの差が大きいほど大きい。スラグの FeO 濃度が低くなる強攪拌の場合ほど、また、メタルの酸素ポテンシャルが急激に上昇する低炭素濃度

域になるほど、脱酸効果が大きくなる。

このように、複合吹錬では、強攪拌による優先的脱炭が低炭域まで進行することが [%C]・[%O] 関係や T. Fe を決定する要因となっていると考えられる。

12. 結 言

複合吹錬の冶金反応特性をまとめると、底吹きガスの攪拌により、極低炭域まで脱炭が優先され、スラグの酸素ポテンシャルは低く抑えられ、また、スラグ-メタル間反応はより平衡に近づき、高 Mn 歩留りと、スラグ中の T. Fe が低いにもかかわらず、LD 転炉並みの脱りんが達成された、ということになる。しかも、このような効果が、上吹き送酸速度の 10 分の 1 以下の底吹きガス流量で得られたことが、複合吹錬を今日の隆盛に導いた一つの要因であると考えられる。さらに、その後の溶銑予備処理技術の完成とあいまって、種々の製錬機能の拡大へと発展してきた訳である。

最後に、本解説をまとめるにあたり、貴重な資料を提供された鉄鋼各社に、感謝の意を表す。また、有益なコメントをいただいた、名古屋大学 材料プロセス工学科の浅井滋生教授および本特集号編集委員各位に謝意を表す。なお、提供された資料をはじめ、本稿に関連する資料は膨大な数にのぼるので、そのすべてを網羅することはせず、解説に必要な文献を例示する形をとったことをお断りする。

文 献

- 1) 甲斐 幹, 大河平和男, 平居正純, 村上昌三, 佐藤宜雄: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1946
- 2) 甲谷知勝, 工藤和也, 村上昌三, 沖森真弓, 中島陸生, 磯村福義: 鉄と鋼, **67** (1981), S10
- 3) K. TAGUTI, M. HANMYO, Y. SHIRATANI and T. HASEGAWA: Iron Steel Eng., **60** (1983) Apr., p. 26
- 4) 中西恭二, 齊藤健志, 野崎 努, 加藤嘉英, 鈴木健一郎, 江見俊彦: 川崎製鉄技報, **15** (1983), p. 100
- 5) 岸本康夫, 加藤嘉英, 桜谷敏和, 藤井徹也, 山田純夫, 大宮 茂: 川崎製鉄技報, **21** (1989), p. 168
- 6) 梅田洋一, 増田誠一, 多賀雅之, 姉崎正治, 平田武行: 住友金属, **32** (1980), p. 264
- 7) 喜多村実, 副島利行, 伊東修三, 安井 勉, 松井秀雄, 林 努: 鉄と鋼, **66** (1980), S827
- 8) 副島利行, 小林潤吉, 松本 洋, 松井秀雄, 藤本英明, 中根義信, 源間信行: 鉄と鋼, **71** (1985), S989
- 9) H. TAKAHASHI, T. OKIMURA, F. HOSHI and Y. MIYAGAWA: Steelmaking Proceedings, **69** (1986), p. 587
- 10) 成田貴一, 富田昭津, 片桐 望, 喜多村実, 川崎正蔵, 金塚奉夫: 鉄と鋼, **63** (1977), A87
- 11) M. KAWAKAMI, K. S. GOTO and M. MATUOKA: Metall. Trans. B, **11** (1980), p. 463
- 12) H. KOAMIDER, H. NEUHAUS and H. SCHENCK: Stahl Eisen, **77** (1957), p. 1277
- 13) 加藤 健, 今井純一, 藤原和彦: 鉄と鋼, **48** (1962), p. 465
- 14) Von B. KALLING: Stahl Eisen, **73** (1953) 23, p. 1446
- 15) 成田貴一, 富田昭津, 小山伸二, 伊藤孝道, 広岡康雄: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 959

- 16) 渡辺章三, 大石持司, 山本志郎, 石橋政衛: 鉄と鋼, **47** (1961), p. 355
- 17) E. SHURANN, C. G. MAHN, J. SCHOOP and W. RESCH: *Stahl Eisen*, **97** (1977) 22, p. 1069
- 18) F. E. ROTE and R. A. FLINN: *Metall. Trans.*, **3** (1972), p. 1373
- 19) 永田和宏, 中西恭二, 数土文夫, 後藤和弘: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 277
- 20) 中西恭二, 三本木貢治: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 138
- 21) 村上昌三, 大河平和男, 吉井正孝, 有馬慶治, 村上義男: 製鉄研究 (1984) 315, p. 71
- 22) 喜多村実, 小山伸二, 伊東修三, 松井秀雄, 広瀬 勇: 鉄と鋼, **66** (1980), S828
- 23) 喜多村実, 小山伸二, 伊東修三, 松井秀雄, 大神正彦, 西村哲臣: 鉄と鋼, **66** (1980), S829
- 24) 尾関昭矢, 長谷川輝之, 丹村洋一, 江種俊夫, 碓井 務, 山田健三: 鉄と鋼, **67** (1981), S269
- 25) 宮脇芳治, 白谷勇介, 半明正之, 長谷川輝之, 丹村洋一, 石川博章: 鉄と鋼, **68** (1982), S901
- 26) Y. MIYAWAKI, Y. NIMURA, T. USUI, K. YAMADA and T. HIROSE: *Mix Gas Blowing* (1984), p. 163
- 27) 大西正之, 武 英雄, 奥田治志, 山田博右, 大関秀志, 永井 潤: 鉄と鋼, **69** (1983), S1015
- 28) 副島利行, 齊藤 忠, 松本 洋, 星川郁生: 鉄と鋼, **70** (1984), S892
- 29) K. NAKANISHI, T. FUJII and J. SZEKELY: *Ironmaking Steelmaking*, **3** (1975), p. 193
- 30) 楠野春彦, 重松直樹, 小林芳夫, 栗原健郎, 星野和夫, 近間次雄: 日新製鋼技報 (1988) 59, p. 34
- 31) 森 一美, 佐野正道: 第 122・123 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1988), p. 158
- 32) K. KATO, N. NAKANISHI and T. NOZAKI: *Japan-Sweden Joint Symposium on Ferrous Metallurgy* (1978 年 12 月)
- 33) 木村雅保, 松井秀夫, 伊東修三, 齊藤 忠, 副島利行, 喜多村実: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1893
- 34) 山崎 勲, 青木伸秀, 渡辺吉夫, 丸川雄浄, 城田良康, 興梠昌平: 鉄と鋼, **73** (1987), S217
- 35) 木内啓嗣, 石渡信之, 中村皓一, 奥村治彦, 藤井秀敏: 鉄と鋼, **70** (1984), S248
- 36) 碓井 務, 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)
- 37) 大河平和男, 田中 新, 平居正純: 融体精錬反応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
- 38) 平田武行, 丸川雄浄, 戸崎泰之, 姉崎正治: 鉄と鋼, **70** (1984), S891
- 39) 岸本康夫, 加藤嘉英, 桜谷敏和, 藤井徹也: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1300