論文

溶銑予備処理からみた製銑-製鋼間における
適正シリコン濃度の検討野見山 寛*・市川 浩*・丸川 雄浄*
姉崎 正治*・植木 弘満*Study of Optimum Silicon Content between Iron-making and
Steel-making Process on the Hot Metal PretreatmentHiroshi NOMIYAMA, Hiroshi ICHIKAWA, Katsukiyo MARUKAWA
Shyoji ANEZAKI, and Hiromitsu Ueki

Synopsis :

Optimum silicon contents in hot metal are estimated from the data based on the commercial converter operation in this paper.

Estimations of optimum silicon content are tried in the case with or without the dephosphorization process between blast furnaces and converters. Metallurgical and economical evaluations are also made for several desiliconization methods.

The results are summarized as follows:

- (1) Optimum silicon content on the process without hot metal dephosphorization treatment at $[P] = 0.110\%$
If tapping-temperature is 1700°C , optimum $[\text{Si}] \cong 0.40\%$
If tapping-temperature is 1610°C , optimum $[\text{Si}] \cong 0.20\%$
- (2) Optimum silicon content on the process with hot metal dephosphorization treatment by soda ash $[\text{Si}] \leq 0.10\%$
- (3) Economical evaluations for hot metal desiliconization treatment
 - (i) In the case of using iron oxide as desiliconization reagent
If $[\text{Si}]_{\text{initial}} \geq 0.40\%$, BF runner method is better.
If $[\text{Si}]_{\text{initial}} < 0.40\%$, torpedo injection method is better.
 - (ii) In the case of refining a high manganese steel, the largest benefit would be obtained by the desiliconization treatment with manganese ore on blast furnace runner, combining the dephosphorization treatment by soda ash and less-slag blowing in top and bottom blowing converter.

1. 緒 言

高品質、低コストの命題を受けて、精錬プロセスにおける技術開発は、近年そのねらいを高炉と転炉間の炉外溶銑処理につけて、いろいろな角度から多様な発展をとろうとしている。

脱硫が炉外溶銑処理の分野に出て来たのは 1940 年代頃であり、約 40 年の経過を見て、ようやく本格的な炉外溶銑処理の時代に入つて来た。すなわち、溶銑脱けいによるスラグミニマム精錬¹⁾をかわきりに石灰系^{2)~4)}、ソーダ系⁵⁾⁶⁾による溶銑脱りんが試行段階から実操業に移されようとしている。特に炉外脱けい処理は、溶銑脱りん処理の前工程として不可欠であるとともに、溶銑シリコン濃度を制御する工程としても重要な位置を占め、

各種炉外脱けい処理の評価を行うことは有意義である。

本報告は、まず適正な溶銑シリコン濃度を、溶銑脱りんがある場合とない場合について、実操業規模でのデータをもとに種々計算した。

また、一般的に(溶銑脱りんのあるなしにかかわらず)種々の炉外脱けい処理法の実操業規模でのデータをもとに冶金的评价を行い、経済的评价についても論じた。

2. 溶銑の適正シリコン濃度の検討

2.1 高炉-転炉直結工程の場合

2.1.1 計算条件および計算方法

300 t 装入転炉において複合吹錬を行う場合を対象とした。

対象鋼種：高(低)温出鋼ヒートの 2 グレードで検討

昭和 58 年 4 月 2 日受付 (Received Apr. 2, 1983)

* 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Oaza Hikari Kashima-cho Kashima-gun 314)

*2 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 工博 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Conditions for calculation.

Heat	Conditions	Hot metal temperature	Hot metal ratio	Hot metal [P] %	Tapping temperature	Tapping compositions		
						[C]	[P]	CaO/SiO ₂
Low tapping-temperature heat		1 350°C	90%	0.110%	1 700±10°C	<0.10%	<0.015%	4.9
High tapping-temperature heat					1 610±10°C			3.8

Table 2. Temperature constant and the amount of slagged burnt lime.

	C	Σ CaO
High tapping-temperature heat	-5.352	1.87(SiO ₂)+0.95(TiFe)
Low tapping-temperature heat	-4.806	1.87(SiO ₂)+1.4(TiFe)

Fig. 1. Cost effect by change of silicon content in hot metal.

Table 1 の条件にある要求される終点 [P] % を可能にする最小スラグ量とスラグ中 T. Fe を塩基度一定の条件下にて (1) 式の BALAJIVA 平衡式⁷⁾ より求め、転炉吹錬開始時の最低必要溶銑シリコン濃度を計算した。

$$\log [\%P] = 0.5 \log (P_2O_5) - 2.5 \log (FeO) - 5.39 \log (\Sigma CaO) + 7.39 \log W_{slag} + C \quad \dots (1)$$

ここで C は温度のみに依存する定数、Σ CaO は滓化生石灰量を表し、Table 2 に示すごとくスラグ中 (SiO₂) と (T. Fe) によつて決定される。

2.1.2 出鋼温度別最低溶銑シリコン濃度の計算結果

Fig. 1 に溶銑 [P] = 0.110 % の場合について、高温出鋼ヒートの溶銑シリコン濃度に関する各諸元のコスト変化を指数表示で示した。ここで便益として計上できるものは、鉄鉱石からの還元鉄分である。溶銑シリコン濃度が高くなるにつれ転炉吹錬の熱余裕ができるため、冷剤としての鉄鉱石投入量も多くなる。下記の反応によつて鉄鉱石中の酸化鉄は還元され出鋼歩留りの向上となる。

$$\Delta G = -67\,393 + 11.72T$$

吹錬コストの増加に作用する要因を以下に述べる。

(1) 投入鉄鉱石費用

溶銑シリコン濃度の増加に伴い多くなるが、上記鉄歩留りの向上による便益が大きく差し引きのコストとしては低下の方向となる。

(2) スラグ塩基度、スラグ量確保のための生石灰費用

終点 [P] % を確保するため、当然溶銑シリコン濃度の増加につれて使用量は増大する。

(3) スラグ中 T. Fe による出鋼歩留りの低下

Fig. 1 は、溶銑 [Si] ≥ 0.40 % の範囲では脱りんに十分なスラグ量での吹錬であり、スラグ量が減少するに伴いスラグ中 T. Fe が出鋼歩留りの低下に与える影響は減少する。それに対し溶銑 [Si] < 0.40 % の範囲では、最小スラグ量での吹錬のためスラグ中 T. Fe を上昇させて脱りんする吹錬となり、スラグ中 T. Fe が出鋼歩留りに与える影響はほとんど変化がなくなることを示している。

(4) 鉄-マンガン合金費用

ここで考えた鉄マンガン合金費用は、転炉吹錬で低下した終点 [Mn] を装入の溶銑 [Mn] = 0.30 % まで上昇させるに必要な鉄マンガン合金の費用を計算した。高温出鋼ヒートは、スラグ塩基度 (CaO/SiO₂ = 4.9) が高いためマンガン歩留りはあまり大きく変化しない。これに対し低温出鋼ヒートの場合は、溶銑シリコン濃度の増加にしたがいスラグ中へ移行するマンガン量が多くなつて、出鋼後に必要なマンガン合金が多くなる。

(5) スロッピングによる出鋼歩留りの低下

溶銑シリコンが上昇するとスラグ量が大きくなり、吹錬時のスロッピング発生頻度が高くなる。この時のスラグ中粒鉄が出鋼歩留りに与える影響を計算して示しているが、溶銑 [Si] > 0.50 % で急激にロスが多くなる。

Fig. 2, Fig. 3 には溶銑 [Si] = 0.50 % の吹錬コストを基準として吹錬コストが最少となる溶銑シリコン濃度を示している。すなわち、Fig. 2 に示す高温出鋼ヒートでは終点温度が 1 700 °C と高く、りん分配比が小さいために溶銑 [Si] = 0.40 % 以下にても吹錬コストは低下

Fig. 2. Optimum silicon level for high tapping-temperature steel.

Fig. 3. Optimum silicon level for low tapping-temperature steel.

Table 3. Calculation results of optimum silicon content in hot metal.

Heat	Hot metal [P] %	
High tapping-temperature heat	0.40%	
Low tapping-temperature heat	0.20%	

するが、その低下量は極めて小さく、ある程度スラグ量を確保し安定吹錬ができる溶銑として $[Si]=0.40\%$ が最適シリコン濃度であると考えられる。それに対し、Fig. 3 に示す終点温度が $1610^{\circ}C$ である低温出鋼ヒートについては、高いりん分配比が確保しやすい。そのためにスラグ量が少ないにもかかわらず、スラグ中 T.Fe を低レベルに維持して吹錬が可能となり、溶銑 $[Si]=0.20\%$ が最適シリコン濃度となる。

以上の結果を要約すると Table 3 に示す結果となる。

2.1.3 溶銑りん濃度の違いによる最適シリコン濃度の差異

溶銑りん濃度が上昇すれば適正シリコン濃度は上昇する。高温出鋼ヒート（出鋼温度： $1700^{\circ}C$ ）については、

Fig. 4. Influence of initial silicon content in hot metal on soda ash consumption.

りん分配比が上がらないために、スラグ量を増大させて脱りんしなければならずスロッピング現象が発生して、通常のシングルスラグ吹錬においては狭い範囲で溶銑りんの上限がある。溶銑りんの上昇は、主に転炉スラグを焼結原料として再利用しているためであるが、低温出鋼ヒート（出鋼温度： $1610^{\circ}C$ ）については、りん分配比を高くできるため溶銑 $[P]=0.150\%$ であつても安定吹錬が可能である。

2.2 高炉-溶銑脱りんプロセス-転炉工程の場合

2.2.1 ソーダ灰溶銑脱りん処理の場合

Fig. 4 に溶銑鍋内インジェクション処理によるソーダ灰原単位を示しているが、初期溶銑シリコンが低いほど少ないソーダ灰原単位で脱りんが進行している。ソーダ灰による脱りん処理は、低融点スラグが形成されるために滓化促進のためのシリコンは必要とせず、徹底した脱けい処理が望ましい。

2.2.2 生石灰系溶銑脱りん処理の場合

生石灰の滓化促進のため、脱けい後溶銑 $[Si]=0.10\sim 0.15\%$ が必要と言われているが⁴⁾、 $CaO-CaF_2$ 系、 $CaO-CaCl_2$ 系での溶銑脱りん処理は、初期溶銑シリコンは更に低い方が効率良く脱りんされるものと考えられる²⁾³⁾。

3. 炉外脱けい処理方法と処理結果

3.1 炉外脱けい処理方法と脱けい剤

前項で適正シリコン濃度を明らかにしたが、低シリコン化を進めるにあたり高炉だけのプロセスで低シリコン操作を行うか、それとも炉外脱けい処理を導入するかについては更に検討を要する。ここでは実操業規模における種々の炉外脱けい試験結果について述べ、更に次項で経済的評価について検討する。Table 4 に脱けい剤の成分と使用場所、Fig. 5 に脱けい処理方法を示す。

Fig. 5. Testing apparatus of various desiliconization methods.

3.2 酸化鉄系脱けい剤による処理結果

酸化鉄系脱けい剤を用いた処理方法別の脱けい効率は既報⁸⁾で述べたごとく、注銑鍋バブリング脱けい法(脱けい効率 40~50%)<樋脱けい法(脱けい効率 50~60%)<トービードインジェクション脱けい法(脱けい効率 75~80%)<注銑鍋インジェクション脱けい法(脱けい効率 90%)の順に脱けい効率が高くなっている。

Fig. 6 に初期溶銑シリコンがトービードインジェクション脱けい法および樋脱けい法の脱けい効率におよぼ

Fig. 6. Influence of initial [%Si] on desiliconization efficiency (Desiliconization treatment by iron oxide).

Fig. 7. Relation among $\Delta[\text{Si}]$ and $\Delta[\text{Mn}]$, $\Delta[\text{Ti}]$ on each desiliconization method.

す影響を示す。樋脱けい法では、初期溶銑シリコンの影響を強く受け、初期 $[\text{Si}] < 0.40\%$ では急激に脱けい効率が低下している。Fig. 6 では、処理プロセスの適用方法について、初期 $[\text{Si}] \geq 0.40\%$ の領域では樋脱けい法を適用し、低シリコン領域でトービードインジェクション脱けい法を適用することによつて、高い脱けい効率を得ながら処理できることも考えられる。

Fig. 7 に処理方法別の脱チタン量と脱マンガン量を一括して示す。樋脱けい法において脱チタン量がトービードインジェクション脱けい法と同程度に抑制されているのは、処理温度が $1450 \sim 1500^\circ\text{C}$ と高いためである。脱マンガン量はトービードインジェクション脱けい法および注銑鍋バブリング脱けい法のいずれもインジェクション処理において抑制されている。

3.3 マンガン鉱石による樋脱けい処理結果

Fig. 8 に示すように、マンガン鉱石による樋脱けい効

Table 4. Main compositions of desiliconization reagents.

Methods	Reagents	Compositions (%)						Diameter of reagents	Ways of addition
		Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO		
BF runner	Sinter ore	74	5	10	6	2	0.3	<5 mm <10 mm	Agitation by falling energy
	Manganese ore	33	—	1	5	5	44		
Torpedo Treatment	Sinter powder	59	1	20	7	2	0.3	<100 μ	Injection
Ladle Treatment	Sinter ore	74	5	10	6	2	0.3	<5 mm <100 μ	Bubbling Injection
	Sinter powder	59	1	20	7	2	0.3		

Table 5. Compositions of desiliconization slag (wt%).

	Flux	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	T. Fe	Note
BF runner	Sinter ore	20	35~45	5	10~15	10~20	Lime added Lime added
	Mn ore	15~30	30~45	7.5	10~20	≤5	
Torpedo injection	Sinter powder	20	45~50	5	≤5	≤5	
Ladle bubbling	Sinter ore	10	30~45	5	10	20

Fig. 8. Influence of initial [%Si] on desiliconization efficiency.

理は高い脱けい効率が得られている。マンガン鉱石による脱けい処理の場合、酸化鉄系脱けい剤に比し初期シリコンの影響をあまり大きく受けずに低シリコン領域まで高脱けい効率が得られる。この理由については以下の点が考えられる。

(1) スラグ中 (MnO) の効果でスラグ融点が低下したこと

(2) (MnO) が塩基として作用し (SiO₂) の活量を低下させるため

Fig. 9 にマンガン鉱石原単位と溶鉄マンガンの上昇量を示している。マンガン鉱石による脱けい反応は下記の反応式で示され、溶鉄マンガンは脱けい量に対応して上昇する。

3.4 脱けい反応におよぼす要因

3.4.1 インジェクションの効果

Fig. 9. Relation between manganese ore consumption and the increase of [Mn] in hot metal.

Table 5 に各種脱けい処理後のスラグ組成を示す。酸化鉄系脱けい剤処理において、樋脱けい法および注鉄鍋バブリング法では (T. Fe)=20%, (MnO)=10~15% であるのに対し、インジェクション法では (T. Fe)≤5%, (MnO)≤5% と低い値になっている。また先に述べたごとくインジェクション法では、脱けい効率が約80%を示すのに対し、注鉄鍋バブリング法では約50%程度しかない。この結果、脱けい量に対する脱マンガン量あるいは脱チタン量の割合が増加している。すなわち、インジェクション法による効果的なスラグ-メタル間反応の促進により脱マンガン量が抑制されるものと考えられる。

Fig. 10 に酸化鉄系脱けい剤処理時の炭素低下量 (J

Fig. 10. Relation between the amount of desiliconization and decarbonization.

C)を示すがトーピードインジェクション法は、樋脱けい法に比し非常に少ない脱炭量である。この理由については、上述の効果的なスラグ-メタル間反応の他に反応系の圧力が強く作用していると考えられる。脱炭反応は次式で示され、脱けい反応は前述の(2)式で示される。

(2)、(4)の反応式より、反応系の圧力が高いほどCOガス発生は抑制され、インジェクション法が脱けい反応を優先的に促進させることができる点でより勝れたプロセスである。

3.4.2 スラグ塩基度の影響

Fig. 11に酸化鉄系脱けい剤による脱けい処理時のスラグ塩基度(CaO/SiO_2)に対する脱マンガン量と脱けい量との比($\Delta[Mn]/\Delta[Si]$)との関係を示す。スラグ塩基度が高くなるにつれて脱けい反応が優先しやすくなることがわかる。この理由としてFeO-CaO-SiO₂系スラグの(SiO₂)等活量線図⁹⁾から示されるごとく、(SiO₂)の活量はスラグ塩基度の上昇とともに低下すること、更にBISHOP¹⁰⁾、TURKDOGAN¹¹⁾の(FeO)、(MnO)の活量測定結果より考えて、スラグ塩基度の増加により(FeO)、(MnO)の活量は大きくなると考えられ、この結果スラグ塩基度が高くなるほど $\Delta[Mn]/\Delta[Si]$ が低下するものと考えられる。

Fig. 12にマンガン鉱石による樋脱けい処理時のスラグ塩基度とマンガン還元率を示す。マンガン鉱石による脱けい処理も酸化鉄系脱けい剤による処理と同様に、脱けいスラグの塩基度が増加するに伴いスラグ中(MnO)

Fig. 11. Relation between slag basicity and $\Delta[Mn]/\Delta[Si]$.

Fig. 12. Influence of slag basicity on manganese reduction ratio from desiliconization agents.

の活量が増大しマンガン還元率が増加する。しかし田辺ら¹²⁾の報告から推測されるようにスラグ塩基度が1を越えるとスラグの粘性が急激に増大して流動性の悪化をまねき、マンガン還元率は低下する結果となつている。このようにマンガン鉱石による脱けい処理は、脱けいスラグの塩基度に関して適正な領域が存在する。マンガン還元率は下記のごとく計算した。

$$\text{還元率} = \frac{\text{溶銑中へ移行した Mn 量}}{\text{投入 Mn 鉱石中の全 Mn 量}} \times 100(\%)$$

4. 炉外脱けい処理法の経済的評価

4.1 酸化鉄脱けい処理によるプロセス別経済的評価

Fig. 13は脱けい処理法別の経済的比較を示している。酸化鉄系脱けい剤による炉外脱けい処理は、溶銑シリコンによる酸化鉄の直接還元によつて便益を得ることができることを示している。ここで樋脱けい法が脱けい

Fig. 13. Comparison of the benefit for hot metal desiliconization (Low tapping-temperature steel).

Fig. 14. Relation between initial silicon content and cost effect in hot metal desiliconization.

効率が低いにもかかわらずトービードインジェクション脱けい法より高い便益が得られるのは、処理による温度低下がないことがコスト的に加味されている。Fig. 14は脱けい法とトービードインジェクション法について、脱りん処理を前提とした時の便益性比較を示している。酸化鉄による脱けい法は、初期溶銑シリコンが低下すると脱けい効率が急激に低下するため便益性が小さくなっている。この図からも脱けい処理で便益を維持するためには、初期溶銑 $[Si] \geq 0.40\%$ の領域では脱けい法を適用し、低シリコン領域でトービードインジェクション脱けい法を適用すれば良いことがわかる。

4.2 マンガン鉱石による脱けい処理の経済的評価

4.2.1 溶銑脱りん処理がない場合 (脱けい処理のみで直接転炉吹錬の場合)

低温出鋼ヒート (溶銑 $[P] = 0.110\%$) の最適 $[Si] = 0.20\%$ まで脱けい処理した場合に、溶銑シリコンの低下による転炉吹錬便益に加えて炉外脱けい処理の便益が加算して得られることを Fig. 15 は示している。

4.2.2 溶銑脱りん処理を実施する場合

Fig. 16 にソーダ灰による溶銑脱りん処理を前提にして、脱けい処理便益と鉄-マンガン合金による便益を加えた便益の比較を各プロセス別に示している。脱けい処理だけで脱りん処理を伴わない場合においては、脱けい後の溶銑マンガンの上昇が、転炉内での大量のスラグ使用時 (50~100 kg/T) に大きくロスするため、付加される価値は小さい。ソーダ灰溶銑脱りん処理は、低酸素ポテンシアル下での処理のため溶銑マンガンは低下しない。そこでソーダ灰脱りん処理から転炉スラグ極少吹錬 (20 kg/T) を組み合わせると、付加されたマンガンのロスが最小限に抑えられ大きな便益が可能となる。

5. ま と め

適正シリコン濃度について検討した結果、次の事柄が明らかになった。

Fig. 15. Benefit of low silicon containing iron by desiliconization treatment.

Fig. 16. Comparison of cost effect by different treatments of hot metal (dephosphorization by soda ash).

(1) 溶銑脱りん処理がない場合の適正シリコン濃度は、溶銑 $[P]=0.110\%$ において下記のごとくである。

高温出鋼ヒート ($T=1700^{\circ}\text{C}$) 溶銑 $[\text{Si}]=0.40\%$

低温出鋼ヒート ($T=1610^{\circ}\text{C}$) 溶銑 $[\text{Si}]=0.20\%$

(2) 溶銑脱りん処理がある場合 (ソーダ灰による溶銑脱りん処理の場合)

$[\text{Si}]=0.10\%$ 以下まで低い方がよい。

(3) 溶銑脱けい方法の経済的評価

(i) 酸化鉄系脱けい剤による脱けい処理の場合

初期溶銑 $[\text{Si}]\geq 0.40\%$ において樋脱けい法、初期溶銑 $[\text{Si}]<0.40\%$ においてはトービーディンジェクション脱けい法が有利である。

(ii) マンガン鉱石脱けい法の最も高い便益が得られるのは、マンガン含有量の高い鋼種を溶製する時にソーダ灰脱りん処理-スラグ極少吹錬と連携させた場合である。

以上の事柄から、製銑-製鋼間に溶銑脱けい処理を導入することにより、高炉が操業に支障のない範囲でその特徴である強還元力を十分に発揮し高シリコン操業をすれば、製銑-製鋼間のトータルシステムとして最大の便益を得ることができるであろう。

6. 結 言

本報告は、炉外溶銑処理方法によつて適正シリコン濃度がどのように変化するかという点と炉外脱けい処理の経済性について述べた。

脱硫から始まった炉外溶銑処理技術は、脱けい、脱りん処理と発展し着実に mass production としての位置

を確保しつつある。

炉外溶銑処理の発展により高炉の品質管理は、従来に比し重要な意義を持つに至つた。今こそ製銑と製鋼とのより密接な連携が必要とされる時期になつている。今後更に、製銑-炉外溶銑処理-転炉精錬にわたる全視野に立つて最適なプロセスの追求がなされなければならない。

文 献

- 1) 佐藤信吾, 栗栖 敬, 田代 清, 恵藤文二, 伊藤幸良, 河内雄二, 大久保静夫: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S 735
- 2) 松永 久, 古垣一成, 高島 靖, 殿村 重彰, 梅沢一誠, 有馬良士: 鉄と鋼, 68 (1982) 4, S 301
- 3) 後藤裕規, 向井達夫, 福田正博, 和田 要: 鉄と鋼, 67 (1981) 12, S 935
- 4) 中谷元彦, 川見 明, 池田隆果, 松尾 亨: 鉄と鋼, 64 (1978) 2, A 33
- 5) 宮下芳雄, 山田健三, 栗山伸二, 中島龍一, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, 66 (1980) 8, A 141
- 6) 丸川雄浄, 山崎 勲, 姉崎正治, 広木伸好, 高橋明, 山田和之: 鉄と鋼, 68 (1982) 11, S 1028
- 7) K. BALAJIVA, A. G. QUARRELL, and P. VAJRA-GUPTA: JISI, 153 (1946), p. 115
- 8) 丸川雄浄, 城田良康: 日本学術振興会・製鋼第19委員会「酸化鉄系フラックスによる溶銑脱珪処理」(1982)
- 9) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森一美, 瀬川 清: 「冶金物理化学」(1970), p. 62
- 10) H. L. BISHOP, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 212 (1958), p. 890
- 11) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI (1953) Mar., p. 217
- 12) 田辺伊佐雄, 奥 孝一, 本多次徳: 電気化学, 28 (1960), p. 617