

# 粉 CaO 上吹き溶銑脱りん法の開発

宮田 政樹<sup>\*1)</sup> 田村 鉄平<sup>\*2)</sup> 松尾 亨<sup>\*3)</sup>  
 松本 篤<sup>\*4)</sup> 谷垣 武<sup>\*\*</sup>

## 1. 概要

りんは鋼の機械的性質に悪影響をおよぼす有害元素である<sup>(1)</sup>。住友金属工業株式会社では、転炉を用いた溶銑の脱りん方法 SRP (Simple Refining Process) を開発した<sup>(2)</sup>。脱りん剤である CaO は融点が 2000°C 超と高いため塊状では溶解が遅く、脱りん処理に長時間を要するという問題があった。今回開発した方法は、CaO 添加量の一定割合以上を粉体にして酸素とともに上吹きランスから高温 (2000°C 超) の火点へ吹き付ける方法であり、CaO の脱りん反応利用効率を向上した上に、脱りん処理時間を短縮できた。この開発技術を、SRP-Z と称する<sup>(3)-(5)</sup>。

## 2. 開発の背景

高級ラインパイプ材、ペンストック材、低温用鋼を初めとした低りん鋼を製造するため、住友金属工業株式会社では転炉型脱りん炉を用いた溶銑脱りん法である SRP を開発した<sup>(4)</sup>。

SRP では 2 基の上底吹き転炉を用い、一方を溶銑の「脱りん炉」他方を脱りん溶銑の「脱炭炉」として、脱炭炉で発生した転炉スラグを脱りん炉のフラックスとして再利用する。

これにより、主要な脱りん剤である CaO の使用量を半減できた。SRP では転炉スラグの溶解促進剤として CaF<sub>2</sub> を用いていたが、CaF<sub>2</sub> は耐火物の溶損を助長し、また環境負荷の観点から脱りんスラグの用途を限定してしまうという課題

をかかえていた。しかし CaF<sub>2</sub> 無添加にすると、脱りんスラグ中に未溶解の塊 CaO が残ってしまった。このため、脱りん剤の利用効率低下のみならず、未溶解 CaO が水と反応して膨張するため、脱りんスラグを路盤材として再利用するには長時間の養生 (エージング処理) を要するという難点が生じた。

他方、製鋼スラグの再利用方法を検討する中で、二次精錬で生成する比較的発生量の多い CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系取鍋スラグの有効な利用方法の開発が、重要な課題となっていた。

## 3. 技術内容

今回開発した方法は、転炉型溶銑脱りん炉において、炉底よりガス吹き込み攪拌 (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar 等) を行いながら、主な脱りん剤である CaO の添加量の一定割合以上を粉体にして酸素とともに上吹きランスから高温 (2000°C 超) の火点へ吹き付ける方法である (図 1)。火点では上吹きした酸素と溶銑とが反応して高温の FeO 系融体が生成しているの、そこへ到達した粉 CaO が CaO-FeO 系融体を形成する。このように上吹きした粉 CaO は速やかに溶解し、かつ形成された CaO-FeO 系融体の脱りん能は非常に高いため脱りん反応を高効率で進めることができる。

更には、二次精錬で生成する CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系取鍋スラグを脱りん剤の一部として再利用する方法を考案した。CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系取鍋スラグは転炉スラグや CaO と比べて融点が低

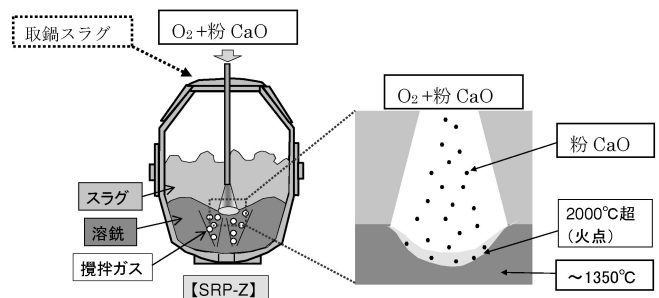


図 1 粉体上吹き溶銑脱りん法 (SRP-Z) の概要。

\* 住友金属工業株式会社  
 総合技術研究所：1) 主任研究員  
 2) 副主任研究員  
 3) 元部長研究員  
 4) 鋼板建材カンパニー：スタッフ

\*\* 株式会社住金鋼鉄和歌山：スタッフ  
 Development of Hot Metal Dephosphorization with Powder CaO Top Blowing; Masaki Miyata\*, Teppei Tamura\*, Tohru Matsuo\*, Atsushi Matsumoto\*\*, Takeshi Tanigaki\*\*  
 \*Corporate R & D Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd. \*\* Sumikin Iron and Steel Co. \*\*\*Steel Sheet, Plate & Structural Sheet Company, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)  
 2011年10月20日受理

表1 試験転炉試験での副原料添加量.

		A	B	C	D
CaO	塊	27.0 kg	—	8.0 kg	—
	粉	—	28.4 kg	—	22.0 kg
転炉スラグ		—	—	26.0 kg	—
取鍋スラグ		—	—	28.6 kg	34.6 kg
鉄鉱石		20.0 kg	20.0 kg	29.0 kg	20.0 kg

表2 フラックスの組成 (mass%).

	CaO	SiO <sub>2</sub>	T.Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
転炉スラグ	45	10	17	3
取鍋スラグ	45	9	8	19

いため、低温の溶銑脱りん処理中に十分溶解する。すると、取鍋スラグ中の CaO は脱りん剤となり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は転炉スラグや塊 CaO の溶解促進剤となる。このように、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系取鍋スラグ添加と粉 CaO 上吹きを併用することにより、脱りん率の向上およびスラグ中未溶解 CaO の低減を実現できる。

#### 4. 試験転炉による基礎検討

##### (1) 実験条件

上底吹き可能な転炉へ溶銑 2 t を装入してから鉄鉱石を上置き添加した。その後、塊 CaO、転炉スラグ、取鍋スラグの 1 種以上を上置き添加し、粉 CaO を添加する場合は酸素とともに上吹きした(表 1)。転炉スラグと取鍋スラグの組成を表 2 に示す。炉底からは Ar を吹き込んで攪拌した。吹錬時間は約 7 分間と短く、吹錬末期の溶銑温度は約 1350℃であった。

##### (2) CaO の溶解挙動

塊 CaO のみを上置き添加した実験 A と粉 CaO のみを上吹きした実験 B について、吹錬中の CaO 溶解率の推移を図 2 に示す。塊 CaO は吹錬中徐々に溶解し、吹錬末期でも溶解率は約 70% と低かった。これに対し、酸素とともに上吹きした粉 CaO は火点に到達後直ちに溶解し、溶解率は吹錬中常に 100% を維持していた。

##### (3) 脱りん挙動

吹錬中における溶銑中 [%P] の推移を図 3 に示す。塊 CaO のみを上置き添加した実験 A に対し、粉 CaO を上吹きした実験 B では脱りん速度が向上した。これは、上吹きした粉 CaO が火点で脱りん能の高い CaO-FeO 系融体を形成して、脱りん反応を促進したためと考えられる。

一方、塊 CaO、転炉スラグ、取鍋スラグを用いた実験 C では、粉 CaO を上吹きした実験 B とほぼ同等の脱りん挙動となった。実験 C では、融点の低い取鍋スラグが吹錬の早期に溶解して、取鍋スラグ中の溶融 CaO 分が脱りん剤となり、また取鍋スラグ中の溶融 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分が転炉スラグや塊

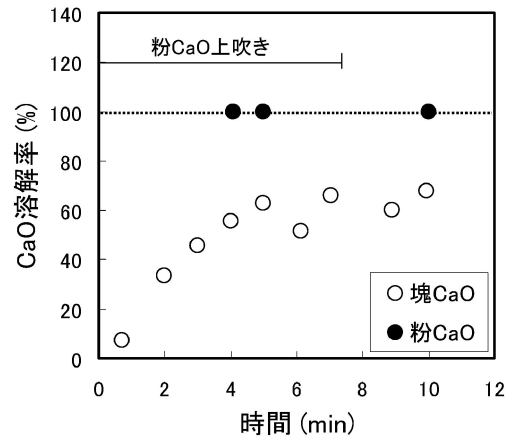


図2 CaO 溶解率の時間推移.

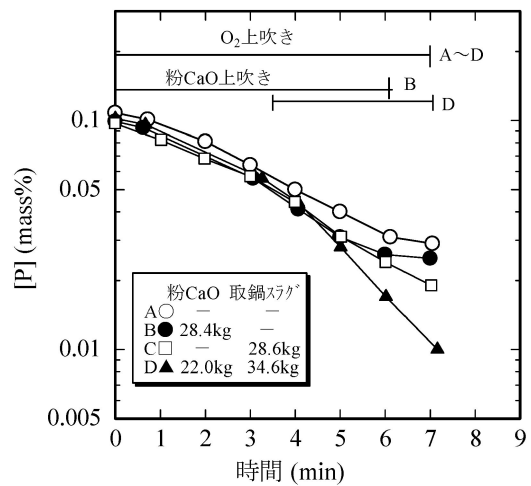


図3 脱りん挙動.

CaO の溶解を促進して、脱りん速度が粉 CaO 上吹き実験 B と同程度まで向上したためと考えられる。なお、6 分以降は取鍋スラグを用いた方が粉 CaO の上吹きより脱りん反応が進行した。取鍋スラグ中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によってスラグ全体の融点が低下して流動性が比較的高く維持されたことで、実験 C では吹錬末期にも脱りん反応が進行したためと考えられる。

#### 5. 株住金鋼鉄和歌山への適用結果

株住金鋼鉄和歌山で、上底吹き可能な転炉型脱りん炉に溶銑 230 t を装入し、酸化鉄および塊 CaO を上置き添加した後、粉 CaO を酸素とともに溶銑へ上吹きした。炉底からは N<sub>2</sub> を吹き込んで攪拌した。

##### (1) CaO 溶解挙動(図 4)

溶銑脱りん処理後のスラグを分析した結果、粉 CaO 上吹きした場合に CaO 溶解率が高くなった。なお、粉 CaO 上吹きで CaO 溶解率が 100% に達していないのは、併用した塊 CaO が処理中に溶解しきれなかったためである。

##### (2) 脱りん挙動

式(1)で定義した粉 CaO 比率と式(3)で定義した脱りん反応効率指標 K<sub>p</sub> との関係を図 5 に示す。粉 CaO 比率を増加

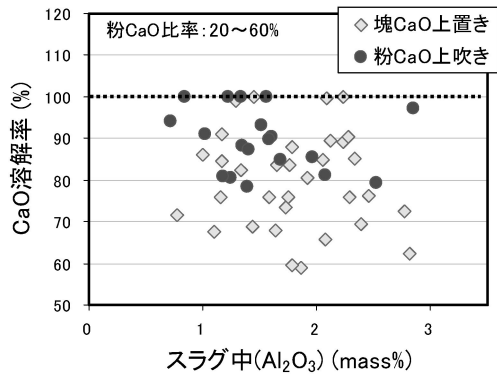


図4 CaO溶解率とスラグ中(%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の関係。

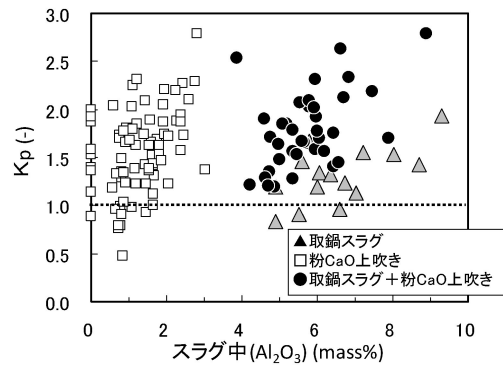


図6 スラグ中(%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とKpの関係。

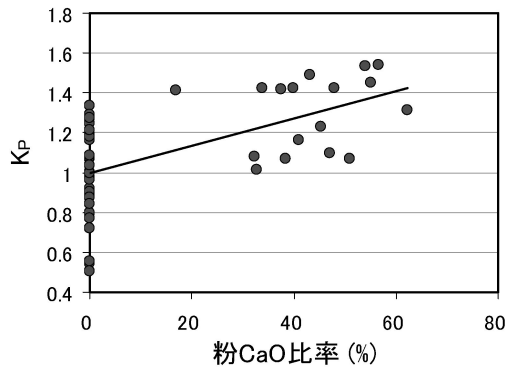


図5 粉CaO比率とKpの関係。

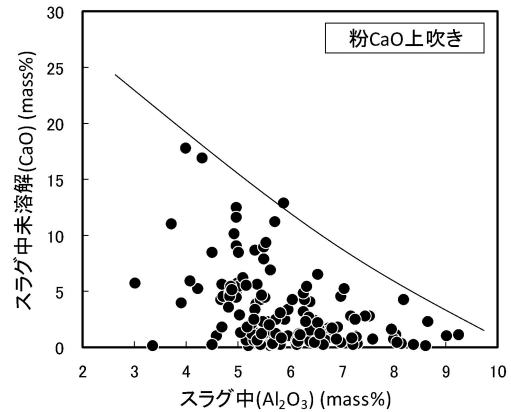


図7 スラグ中(%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と未溶解CaOの関係。

することで、 $K_p$ を高めることができた。これは、上述したごとく上吹きした粉CaOが火点で脱りん能の高いCaO-FeO系融体を形成して、脱りん反応が促進されたためと考えられる。

住友金属工業株式会社鹿島製鉄所では、本法による溶銑脱りんを全量に実施している。

粉CaO比率 = 粉CaO量 / (塊CaO量 + 粉CaO量) × 100 (1)

$$K = \ln([P]_i / [P]_f) / W_{CaO} \quad (2)$$

$$K_p = K / K_{Base} \quad (3)$$

$[P]_i$ : 初期[P](mass%),  $[P]_f$ : 処理後[P](mass%),

$W_{CaO}$ : CaO原単位(kg/t),  $K$ : 脱りん反応効率(t/kg),

$K_{Base}$ : 脱りん反応効率(塊CaOのみ使用)(kg/t)

## 6. 住友金属工業株式会社鹿島製鉄所への適用結果

住友金属工業株式会社鹿島製鉄所で、上底吹き可能な転炉型脱りん炉に溶銑280tを装入し、炉底からはN<sub>2</sub>を吹き込んで攪拌しつつ酸化鉄および塊CaOを上置き添加した後に酸素を溶銑へ上吹きする溶銑脱りんにおいて、以下に記す3パターンの操作を行った。

①脱りん処理前に取鍋スラグを上置き添加

②粉CaOを酸素とともに溶銑へ上吹き

③上記①②を併用

### (1) 脱りん挙動

前述の脱りん反応効率指標 $K_p$ とスラグ中(%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の関係を図6に示す。塊CaO上置き添加に比べ、取鍋スラグ上置き添加や粉CaO上吹きにより $K_p$ が向上した。そして、

両者を併用すると $K_p$ を更に向上できた。2.5t転炉での基礎実験結果を、280t転炉において実証できた。

住友金属工業株式会社鹿島製鉄所では、低りん鋼を製造する第一製鋼工場で、本法を全量に適用している。

### (2) 脱りん処理後スラグ中の未溶解CaO濃度

粉CaO上吹き下で取鍋スラグ添加量を増加してスラグ中(%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を高めることで、スラグ中未溶解CaO濃度を更に顕著に低減できた(図7)。これにより、脱りんスラグを路盤材として再利用するための養生(エージング処理)時間を、大幅に短縮できた。

## 7. 特 許

本開発に関連して出願した主な特許は以下である。

特許第3440630号, 特許第3687433号, 特許第3097474号, 他登録特許全7件, 公開特許5件

## 文 献

- (1) 例えば, 白石俊男, 藤野充克, 山中和夫, 原田武男: 鉄と鋼, **62**(1976), S84.
- (2) 松尾 亨, 増田誠一: 鉄と鋼, **76**(1990), 1809-1816.
- (3) 宮田政樹, 田村鉄平, 樋口善彦, 松尾 亨: CAMP-ISIJ, **22**(2009), 817.
- (4) 谷垣 武, 神林 徹, 田尻裕造, 谷 潤一, 宮田政樹, 田村鉄平: CAMP-ISIJ, **24**(2011), 157.
- (5) 松本 篤, 遠藤隆智, 山副広明, 藤原清人, 宮田政樹, 田村鉄平: CAMP-ISIJ, **24**(2011), 158.