

溶銑の新脱硫技術による高効率化

中井由枝¹⁾ 松井章敏¹⁾ 菊池直樹¹⁾
 鷲見郁宏²⁾ 三木祐司³⁾

1. 概要

JFE スチールでは、機械攪拌式溶銑脱硫プロセスを採用している。使用する石灰系脱硫剤は融点が2000℃以上のため、溶銑温度(1300℃程度)においては固体であり、かつ溶銑との濡れ性が低い。そのため、上から添加(上添加)された石灰系脱硫剤は、機械攪拌によって溶銑中へ巻込まれ、溶銑中を循環する過程で硫黄と反応すると共に凝集し、粒状の脱硫スラグとなる。従来、凝集体である脱硫スラグ内部には未反応の脱硫剤が残存するという課題があった。今回、脱硫剤投射法と鍋底傾斜技術により、脱硫剤の反応効率を従来法に対して大幅に向上させる技術を実用化した。

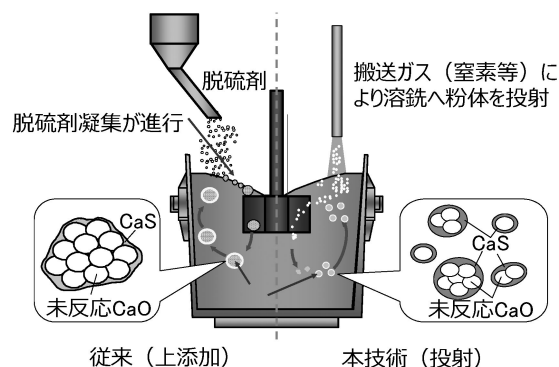


図1 機械攪拌式溶銑脱硫法における従来の課題と脱硫剤投射法の概要。

2. 開発の背景

近年、鋼材の高純度化の要求により、鋼材の低硫(低硫黄濃度)化要求が高まっている。また製鉄プロセスにおける主原料の不純物濃度増加や、スクラップ溶解のための熱源の添加量の増加から、溶銑段階での硫黄インプットが増加傾向にある。このような環境下では、溶銑段階での脱硫(硫黄濃度低減)量が増加する。その結果、脱硫剤使用量が増加し、スラグ発生量や熱ロス増加に繋がる。そのため、脱硫剤の硫黄との反応効率を大きく高める技術が強く望まれていた。

3. 技術内容

(1) 脱硫剤投射技術

脱硫剤投射法(図1右側)は、平均粒径が40~400 μmであ

る微細な粉状脱硫剤を搬送ガスと共に溶銑上へ吹付けることにより、直接溶銑中へ添加し、脱硫剤の凝集を抑制する技術である。その結果、脱硫に寄与する反応界面積を著しく増加させることが可能となり、脱硫剤の反応効率が大幅に向上する。

従来の上添加法(図1左側)では粉体状の脱硫剤が添加時に飛散し、添加歩留まりが低いが、本技術では高速のガスによって溶銑表面に投射されるため、平均粒径40~400 μmといった反応界面積の大きい微細脱硫剤を利用可能である。更に投射法では、微細な脱硫剤が直接溶銑中の硫黄と反応する割合が増加する。その結果、溶銑中で攪拌・混合により凝集して生成する脱硫スラグの粒径が、従来の上添加法に比べ、小さくなる。同時にスラグ中に存在する未反応石灰の量も減少する。

(2) 鍋底傾斜技術

これまでに処理容器への邪魔板設置やインペラー偏心により、回転攪拌中に傾斜渦が生成し、脱硫剤の溶銑中への分散が強化されることが確認されている⁽¹⁾⁽²⁾が、設備制約や設備の耐用性の問題から、十分な工業化が図られていなかった。本技術では、処理容器の底部に傾斜勾配をつけることで傾斜渦を生成させ、脱硫剤の巻込み、分散強化を実現した。

* JFE スチール株式会社：

1) スチール研究所製鋼研究部 主任研究員
 2) スチール研究所環境プロセス研究部 部長
 3) スチール研究所製鋼研究部 部長

Improvement of Efficiency of Hot Metal Desulfurization through New Technique; Yoshie Nakai, Akitoshi Matsui, Naoki Kikuchi, Ikuhiro Sumi and Yuji Miki (JFE Steel Corporation)
 2015年10月30日受理[doi:10.2320/materia.55.24]

4. コールド・ホットモデル実験による検討

(1) 脱硫剤投射技術

脱硫剤の添加方法が脱硫挙動に及ぼす影響を調査するために、A：一括添加(従来法)、B：連続添加、C：投射添加の3種類の添加方法について、70 kg 規模の高周波誘導溶解炉を用いた溶銑脱硫実験により検討を行った⁽³⁾。

図2に小型溶解炉実験によって得られた脱硫挙動と、凝集モデル⁽³⁾⁽⁴⁾によって算出された脱硫挙動とを比較して示す。投射添加の場合、脱硫剤添加中の脱硫速度が増加しており、式(1)で示される脱硫反応速度(10分)は、C：投射添加、B：連続添加、A：一括添加で、それぞれ、0.130、0.074、0.057(1/min.)であり、投射添加は、連続添加の約1.8倍、一括添加の約2.3倍の脱硫速度が得られていた。図2に示した計算値は、湿式球形造粒論に基づき、保形力(造粒体の圧浸強度)と破壊力(攪拌による遠心力)のバランスによる造粒体形成を仮定した液中での固体粒子の凝集と、凝集粒の表面で脱硫反応が進行するというモデルである。ここで、脱硫反応は、溶銑側境界内物質移動律速であると仮定して、式(1)の脱硫反応速度式で評価を行った。反応界面積 A は、式(2)で表され、凝集モデルにて算出した粒子径 $D(t)$ (式(3))を代入することにより、 $[S]$ 挙動を推定した⁽³⁾。

$$-\frac{d[S]}{dt} = K_S \cdot [S] = \frac{A k_m \cdot \rho_m}{W_m} \cdot [S] \quad (1)$$

$$A = 3 \times W_f \cdot \frac{1}{\rho_f \cdot (D(t)/2)} \quad (2)$$

$$D(t) = \left[\frac{W_{f(t)}}{(\pi/6) \cdot \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \cdot \frac{1}{\gamma_e + \frac{1}{k_a \cdot t + \frac{1}{(\gamma_{f(t-1)} - \gamma_e)}} + \gamma_{fnew(t)}}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

ここで、 A ：反応界面積(m²)、 K_S ：見かけの脱硫反応速

度定数(1/min.)、 k_a ：凝集速度定数(m³/s)、 k_m ：物質移動係数(m/s)、 $[S]$ ：溶銑中S濃度(mass%)、 t ：時間(min.)、 V_m ：懸濁液の体積(m³)、 W_m ：溶銑重量(70 kg)、 W_f ：フラックス重量(kg)、 $W_{f(t)}$ ：時間 t までに添加されたフラックス量(kg)、 γ_e ：平衡状態における粒子個数(-)、 $\gamma_{f(t)}$ ：時間 t における初期粒子個数(-)、 $\gamma_{fnew(t)}$ ：時間 t において新たに添加されたフラックス粒子の個数(-)、 ε ：造粒粒子の空隙率(-)、 ρ_m ：溶銑密度(7000 kg/m³)、 ρ_f ：フラックス密度(3000 kg/m³)である。

溶銑脱硫実験によって得られた脱硫挙動と、計算により得られた脱硫挙動とはよく一致する。

すなわちA：一括添加の場合には、添加した脱硫剤が時間と共に凝集し、スラグ粒径が大きくなるため、時間と共に反応界面積が減少し、脱硫速度が時間と共に低下する。一方、B：連続添加、C：投射添加では、添加速度低下の効果によって凝集が抑制し、脱硫速度が増加する。さらに、C：投射添加においては、初期の脱硫剤粒径を30 μmとした場合のモデル計算結果と実績脱硫挙動がよく一致しており、添加速度低下による凝集抑制に加え、初期粒径30 μm以下の微細脱硫剤が脱硫反応に直接寄与するものと考えられる。

実験で得られた、脱硫剤の添加方法の違いによる脱硫剤分散・凝集挙動、および、実験後スラグの模式図と、実験後のスラグのEPMA観察(Sマッピング像)結果を図3に示す。脱硫剤投射では、スラグ中に微細なS濃縮部(S濃度の高い部分)が比較的多く存在しており、小径のまま脱硫剤が反応に寄与したことを示唆している。脱硫剤投射による脱硫剤の反応効率向上メカニズムは、フラックス添加速度低下による凝集抑制と、微細脱硫剤の直接反応の促進によるものと推察される。

(2) 鍋底傾斜技術

水モデル実験によって、処理容器の底部に傾斜勾配をつけた場合に、邪魔板を設置した場合と同様に傾斜渦が生成し、

A：一括添加 *：実験値 --：計算値 (初期粒径100μm)
B：連続添加 ◇：実験値 —：計算値 (初期粒径100μm)
C：投射添加 ●：実験値 - -：計算値 (初期粒径30μm)

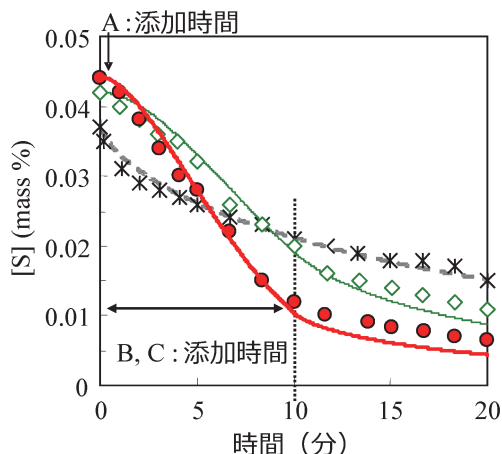
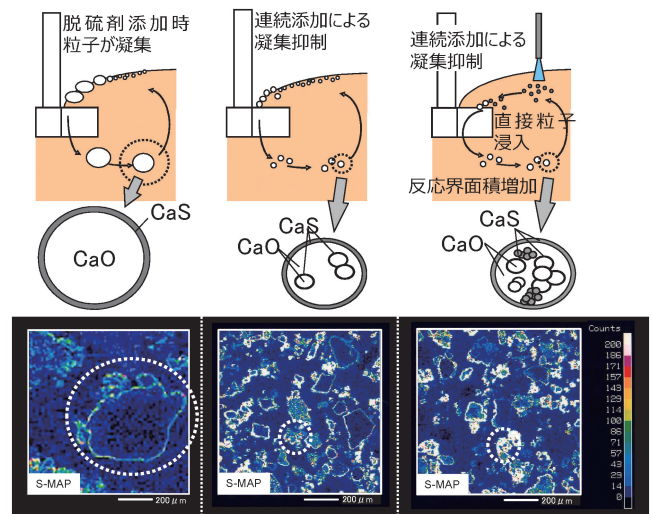


図2 小型溶解炉実験における脱硫挙動の比較。



A：一括添加 B：連続添加 C：投射添加

図3 脱硫剤の分散、凝集メカニズムの模式図と、脱硫処理後の脱硫スラグのSマッピング。

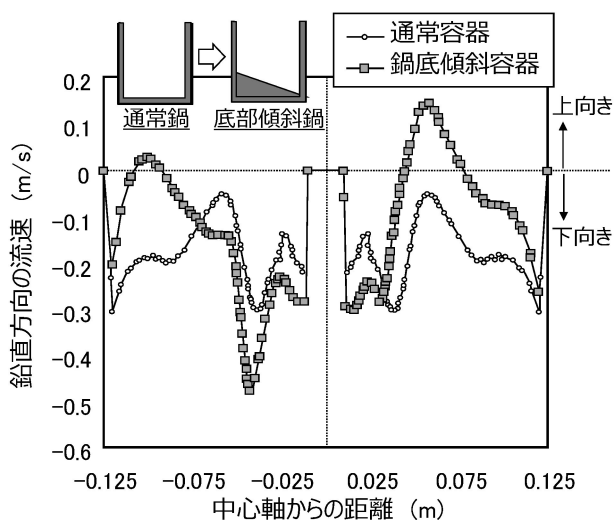


図4 溶銑-空気界面の垂直下向き流速の数値計算結果 (液相率=0.5).

水浴中への粒子巻き込み数が増加している様子が観察された。また、その際のトルク負荷は、邪魔板の場合よりも少ないことがわかった⁽⁵⁾。

さらに、前述の高周波誘導溶解炉を用いた溶銑脱硫実験 (脱硫剤添加方法：一括添加)によりその効果を検証した結果、底部傾斜の条件において、脱硫剤添加直後から120秒までの脱硫速度が通常容器の場合の3倍に増加していた。さらに、底部傾斜条件での処理後スラグの平均粒径は、通常容器条件のそれより3/4程度に小径化していた。処理後スラグのEPMA観察により、底部傾斜条件では、通常容器と比べて、S濃縮領域がより内部に存在することがわかった。これらの結果から、底部傾斜による脱硫剤の溶銑中への巻き込み・分散促進効果が確認された⁽⁵⁾。

ラボ溶銑脱硫実験の鍋底傾斜時の流体-空気界面の垂直下向き流速を数値解析により計算した結果を図4に示す。底部傾斜によって、インペラー周囲に生成する回転渦が偏心、傾斜し、その傾斜渦近傍に強い下向き流速が生じる領域があることがわかる。計算で得られた下向き流速は、脱硫剤巻き込み流速に対して十分大きく、脱硫剤の溶銑中への巻き込み能力向上に寄与するものと推察された。

5. 本技術の実機化と成果

本技術開発は、機械攪拌式溶銑脱硫処理において、石灰投射技術、鍋底傾斜技術を導入し、飛躍的に脱硫剤の反応効率を増加させることに成功した事例であり、JFEスチール(株)東日本製鉄所(千葉地区・京浜地区)、西日本製鉄所(福山地

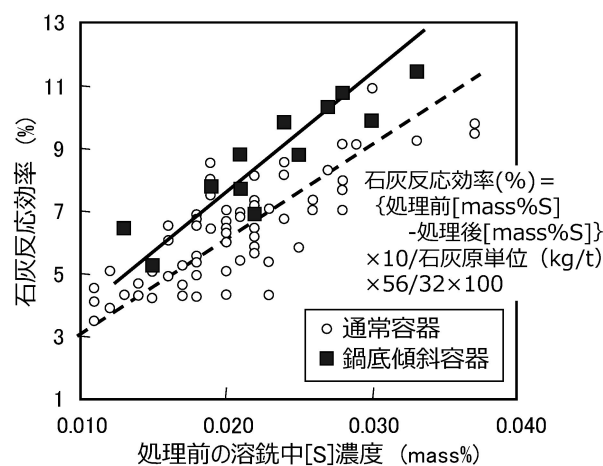


図5 通常鍋と底部傾斜鍋を用いた場合の反応効率の比較。

区、倉敷地区)の4地区の製鋼工場の溶銑脱硫プロセス(機械攪拌式溶銑脱硫設備, 対象溶銑量: 約2千万t/年)において、脱硫剤投射技術を実用化した。投射技術適用により、従来法(一括添加)と比較して、脱硫剤の反応効率は1.3倍となり、発生スラグ量は約20%削減できた。また、千葉地区、福山地区においては、底部傾斜鍋を用いた操作を行っている。図5に福山地区の溶銑脱硫設備における適応結果を示す。石灰反応効率が1.25倍向上した。

以上の結果、機械攪拌式溶銑脱硫プロセスにおいて、脱硫剤投射技術と鍋底傾斜技術の導入により、脱硫剤使用量の大幅な低減が可能となり、脱硫スラグ発生量の低減にも寄与している。

6. 特許

本技術の開発に関連した登録済特許は、特許第4845078号、特許第4961787号、特許第5194678号、特許第5401938号、特許第5433955号、特許第4933032号、他、計15件。また、国際特許出願も実施した。

文 献

- (1) 野村卓也, 井口 学: 鉄と鋼, **88**(2002), 1-7.
- (2) 畔柳重義, 山本典広, 射場 淳, 堀井寛之, 伊藤久久, 菊池直樹: 鉄と鋼, **90**(2004), 329-333.
- (3) 中井由枝, 日野雄太, 鷺見郁宏, 菊池直樹, 内田祐一, 三木祐司: 鉄と鋼, **101**(2015), 1-10.
- (4) 中井由枝, 鷺見郁宏, 菊池直樹, 岸本康夫, 三木祐司: ISIJ Int., **53**(2013), 1411-1419.
- (5) 松井章敏, 中井由枝, 菊池直樹, 三木祐司, 佐藤新吾, 川畑涼, 市川 彰: 鉄と鋼, **99**(2013), 458-467.