

## 溶銑脱りんの高効率化技術

## Improvement of Hot Metal Dephosphorization Technique

佐々木 直 人\*  
Naoto SASAKI小 川 雄 司  
Yuji OGAWA務 川 進  
Susumu MUKAWA宮 本 健一郎  
Ken-ichiro MIYAMOTO

## 抄 録

新日本製鐵が全所で開発・導入した転炉型溶銑予備処理法は、低塩基度、高酸素ポテンシャル下での脱りんによる、生産性、熱裕度の拡大とふっ素レスでのスラグ発生量低減が特徴である。この転炉型の溶銑脱りん処理に於いて重要な、①低塩基度スラグでの脱りん特性、②界面酸素ポテンシャルの評価と向上、③スラグ固相へのりん濃縮を利用した脱りん促進を中心に取り組んだ開発技術を報告した。併せてMURC (Multi-Refining Converter) 法の技術思想と特徴を紹介し、各所への転炉型溶銑脱りん処理法の適用効果を示した。

## Abstract

The converter-type hot metal pretreatment process which is developed and installed by NSC for all works is marked for improved productivity, heat balance and reduction of amount of slag without fluorine. The improvement is realized by lower basicity and higher oxygen potential. This report describes 1) the behavior of dephosphorization with lower basicity slag, 2) the evaluation and improvement of oxygen potential at the interface of slag and metal, 3) the improvement of dephosphorization reaction by using solid phase which is contain high phosphorous. The idea and feature of the MURC (Multi-Refining Converter) method and effects of implement of the converter-type hot metal pretreatment process are described.

## 1. 緒 言

新日本製鐵では、極低りん鋼対応力強化及び精錬効率化によるコスト低減を狙い、早くから溶銑予備処理に着目してきた。いち早く実機化されたトーピードカーや溶銑鍋を精錬容器として利用する方式は、低りん低硫鋼の安定製造を可能にした反面、事前脱珪を要し転炉脱炭工程における熱的余裕(熱裕度)を奪い、スクラップ使用量に著しい制約を受けるといった課題があった。これに対し、名古屋製鐵所では転炉を用いて同時脱珪脱りんを実現するLD-ORP (LD converter-Optimized Refining Process) 法<sup>1-3)</sup>を開発・実機化した。現在は八幡製鐵所や君津製鐵所でも極低りん鋼の精錬に適用されている。LD-ORP法の詳細については別報に譲る<sup>4)</sup>。

もう一つの転炉を用いる予備処理方式として、1基の転炉で脱りんと脱炭とを中間排滓を挟んで連続的に処理するMURC (Multi-Refining Converter) 法を開発した<sup>5-9)</sup>。MURC法は脱りん後に溶銑を移し替えず、かつ、脱炭スラグの

ホットリサイクルを行うことが出来るため、最小限の熱ロスで向流精錬が可能であり、一般鋼(極低りん鋼を除く)を対象に、室蘭製鐵所で実機化した後、大分製鐵所で処理時間短縮等の改善が加えられ<sup>10-14)</sup>、君津、八幡の各製鐵所で広く適用されている。新日本製鐵独自のプロセスであるMURC法については次章で紹介する。

転炉型溶銑脱りん処理法は大きなフリーボードを持つため大量の気体酸素と攪拌用底吹ガスが利用でき、熱裕度や処理時間の面で優位である。さらに、2001年にふっ素の溶出基準が設定され、転炉型溶銑脱りん処理法が拡大した。高塩基度であるトーピードカー型予備処理(TPC-ORP)法はふっ素を使わない場合に著しく脱りん効率が低下する。一方で、転炉を用いる場合は高速送酸により酸素ポテンシャルを高位に維持できるので低CaO/SiO<sub>2</sub>比(塩基度)でも脱りん処理が可能であり、ふっ素の使用制約にも対応できる。

このように、転炉の長所を活用した予備処理が1990年代から急速に発達し、全社転炉型溶銑脱りん処理比率は

\* プロセス研究開発センター 製鋼研究開発部 主任研究員 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

2012年初で95%に達している<sup>15)</sup>。

本報では、低塩基度スラグでの脱りん特性の評価、界面酸素ポテンシャルの評価に関する基礎検討、及び脱りん反応における固相の役割についての調査結果を報告する。また、各所における転炉型溶銑脱りん処理法への転換に伴う反応特性の評価を行う。

## 2. MURC 法の開発<sup>5)</sup>

LD-ORP法の場合、脱りんと脱炭とで溶銑を移し替える必要が生じる。これに対し、溶銑の移し替えをせず炉傾動による中間排滓を挟んで脱りんと脱炭とを連続的に処理するMURC法を開発した。転炉型予備処理の優位性に加え、移し替えによる生産性と熱のロス回避し、かつ脱炭滓を炉内に残したまま次チャージに再利用可能であり低石灰原単位での精錬が実現できるという利点がある(図1<sup>16)</sup>)。以下に試験転炉での実験結果について示す。

### 2.1 実験方法

実験は8t規模の試験転炉を用いて実施した。脱りん期は上吹き並びに底吹きの攪拌条件、及びCaO/SiO<sub>2</sub>の比で表すスラグ塩基度を変更した。脱りん期の上吹きの攪拌強度を示すL/L<sub>0</sub>(浴深L<sub>0</sub>と上吹き酸素により形成されるキャビティー深さL<sup>17)</sup>の比)は、約0.05を基準に0.02~0.42まで変更した。また、底吹きガスにはN<sub>2</sub>のみを使用し、底吹き攪拌動力密度<sup>18)</sup>は約1.6~3.6kW/tとした。脱りん用のフラックスには鉄鉱石と生石灰のみを用いてスラグ塩基度を0.9~2.2の範囲とした。

### 2.2 実験結果と考察

脱りん処理後および脱炭処理後の吹止め成分と温度を用いて、重回帰処理によりHealy<sup>19)</sup>型のりん分配推定式を(1)式のように導出した。ここで、スラグ中の塩基性成分としてはCaOとMgOのみを考慮し、脱りん処理後と脱炭処理後のメタル中C濃度の差異を考えてPに対するCの相互作用

補助係数<sup>20)</sup>を考慮した。

$$\log(\%P)/[\%P]=2.5\log(\%T.Fe)+0.0715\{(\%CaO)+0.25(\%MgO)\}+7710.2/T-8.55+(105.1/T+0.0723)[\%C]$$

(%P)：スラグ中P濃度(mass%)  
 [%P]：メタル中P濃度(mass%)  
 (%T.Fe)：スラグ中全鉄分濃度(mass%)  
 (%CaO), (%MgO)：スラグ中CaO, MgO濃度(mass%)  
 T：脱りん処理後温度(K)  
 [%C]：メタル中C濃度(mass%) (1)

この式を用いて計算した塩基度が1.0, 1.5, 2.0である場合の(%T.Fe)とりん分配比の関係を図2に示す。計算では、温度を1350℃、メタル中C濃度を3.5mass%、スラグ中MgO濃度は5mass%、MnOなど微量成分は合計で15mass%とした。図には本実験で得られた実績値のうち塩基度が近いものについて、温度1350℃、メタル中C3.5mass%に補正した値を併せて示した。計算値と実績の補正値は良い一致を示しているのがわかる。また、塩基度が1~1.5の場合に100程度の(P)/[P]が得られ、低塩基度スラグでも十分な脱りんが可能であることがわかる。但し、(%T.Fe)が過剰に高いと塩基性成分の希釈により(P)/[P]はむしろ低下する。したがって、本実験のような低塩基度スラグによる脱りん処理の場合には、処理後のスラグT.Fe濃度は15~25mass%が適正な範囲といえる。

また、脱炭処理後のスラグを炉内に全量残し、次チャージの脱りん処理に有効に利用することもMURC法の大きな特徴である。図3には脱珪脱りん処理期に添加した生石灰原単位と脱りん処理後の[P]濃度の関係を示す。スラグリサイクルを実施した場合は実施しない場合と比較して、5~10kg/tの生石灰原単位の削減効果が認められた。

このように、低塩基度スラグでも十分な脱りんが可能であり、かつ脱炭滓をリサイクルすることで、生石灰原単位及びスラグ排出量を大幅に低減可能であることが確認された。

その後、室蘭製鐵所の実機を用いた開発、評価が行わ

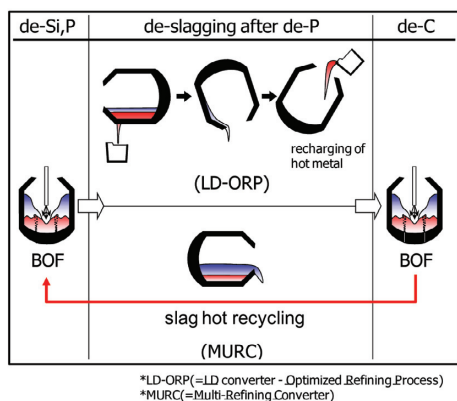


図1 新日本製鐵の転炉型溶銑予備処理技術<sup>16)</sup>

Converter-type hot metal pretreatment processes at Nippon Steel Corporation

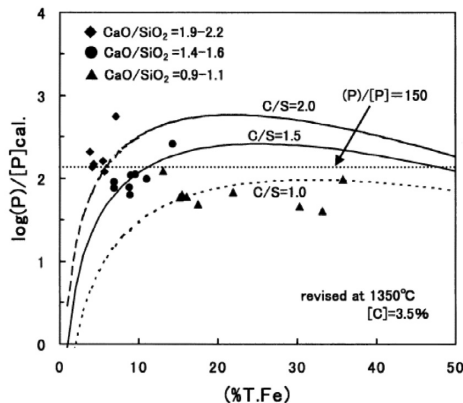


図2 りん分配(P)/[P]に及ぼすスラグ組成の影響<sup>5)</sup>  
 Influence of slag composition on (P)/[P] ratio

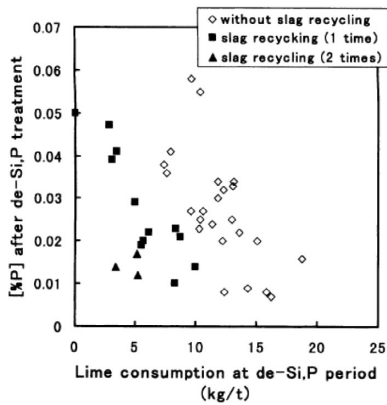


図3 生石灰原単位に及ぼすスラグリサイクル効果<sup>5)</sup>  
Effect of slag recycling on lime consumption

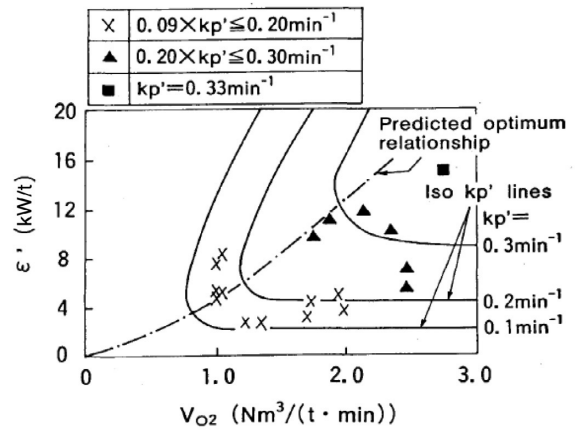


図4 脱りん反応速度に及ぼす総送酸速度と底吹攪拌動力密度の影響<sup>21)</sup>

Influence of stirring energy for molten bath and rate of supplied oxygen on dephosphorisation rate

れ、MURC法は室蘭製鐵所で初めて実機化された<sup>6-9)</sup>。

### 3. 低塩基度スラグでの脱りん特性<sup>21)</sup>

脱りん反応速度向上のためには、物質移動の促進を狙って強攪拌条件にするのが効果的と期待される。しかし、攪拌力のみを増加することはスラグのFeOの還元を促進し、FeO濃度が確保できなくなる。その結果界面酸素活量の低下を招き、スラグ側の抵抗を増加させ、脱りん速度を低下させることが考えられる。一方、底吹き攪拌の弱い条件で酸素供給速度を増加させても、りんの溶銑側物質移動が律速となり脱りん速度は向上しないと考えられる。したがって定性的には底吹き攪拌力と送酸速度に最適関係があるものと考えられる。

#### 3.1 実験方法

実験は名古屋製鐵所の実機粉体底吹転炉<sup>22, 23)</sup>を用いて行った。約110tの溶銑に、生石灰、鉄鉱石、蛍石を上方より添加し、ランスで吹き付ける酸素ガスの流量を変更して精錬を行った。2本の底吹き羽口から窒素ガスによって生石灰分あるいは石灰石分を吹きこみ、攪拌力の調整には底吹きの窒素流量あるいは熱分解で炭酸ガスを生じる石灰石粉の流量を調整した。

#### 3.2 実験結果及び考察

マクロ的な脱りん速度を表す指標として $k_p'$ を(2)式で定義し、 $k_p'$ に及ぼす総送酸速度 $V_{O_2}$ ( $\text{Nm}^3/\text{t}\cdot\text{min}$ )、底吹き攪拌動力密度 $\epsilon'$ ( $\text{kW}/\text{t}$ )<sup>18)</sup>の影響を図4に示す。

$$k_p' = \{\ln([\%P]_i / [%P]_f)\} / t \quad (2)$$

$[\%P]_i$ 、 $[\%P]_f$ は反応前後の溶銑中のりん濃度(mass%)、 $t$ は時間である。

マクロ的には $V_{O_2}$ と $\epsilon'$ を同時に大きくすることにより $k_p'$ は大きくなる。 $\epsilon'$ を4  $\text{kW}/\text{t}$ 以上に増加した場合には $V_{O_2}$ の増加にともなって高い $k_p'$ が得られる。 $V_{O_2}$ が2.8  $\text{Nm}^3/\text{t}\cdot\text{min}$ 、 $\epsilon'$ が15  $\text{kW}/\text{t}$ の場合で、本実験の範囲内で

の $k_p'$ の最大値として $0.33 \text{ min}^{-1}$ が得られ、脱りん時間は5.2 minとなった。図中には競合反応モデルで予想される等脱りん速度線を実線で示している。例えば $V_{O_2} = 1 \text{ Nm}^3/\text{t}\cdot\text{min}$ で $\epsilon' = 20 \text{ kW}/\text{t}$ と低 $V_{O_2}$ が小さな領域で極端に $\epsilon'$ を大きくした場合はスラグの過還元状態となる。一方 $\epsilon' = 4 \text{ kW}/\text{t}$ で $V_{O_2} = 3 \text{ Nm}^3/\text{t}\cdot\text{min}$ と $\epsilon'$ の小さな条件下で極端に $V_{O_2}$ を大きくした場合はりんの移動律速となる。このようにどちらかを単独で大きくしても $k_p'$ は大きくならない。実操業においては脱炭反応抑制、溶銑の酸化損失抑制も望まれることから、脱りん速度向上の手段としては底吹き攪拌力を強化し、酸素供給速度を適正に保つことが重要である。

### 4. スラグ/メタル間の界面酸素ポテンシャル評価<sup>24)</sup>

転炉型溶銑予備処理法は低塩基度、高酸素ポテンシャルのスラグにて脱りん処理を行うプロセスであり、溶銑脱りん時の反応界面ポテンシャルは反応効率向上のための重要な要因の一つであるにもかかわらず、実スラグ組成における検討例は極めて少ない。そこで、脱りんから復りんへと転じる時点でのメタル、スラグ組成から界面酸素ポテンシャルを推定する手法を用いて、スラグ組成の影響等の調査を行った。

#### 4.1 実験方法

[P]を約0.1 mass%含む炭素飽和溶鉄(70kg)を高周波溶解炉内にて溶解、1350℃に保持し、20kg/tのCaO-SiO<sub>2</sub>系スラグを添加して溶解した。ついで底吹きAr攪拌を実施しつつ、酸化鉄を1分おきに40分間添加し脱りん実験を行い、その後、酸化鉄の供給を停止し20分間Ar攪拌のみを継続し復りんさせた。

#### 4.2 実験結果及び考察

潘ら<sup>25)</sup>によれば、脱りんから復りんへ転じる時点( $t$ )で



は、(3)式の左辺がゼロになるため(4)式が成立する。従って、界面平衡を仮定すれば界面酸素ポテンシャル  $P_{O_2}^*$  は実測されるりん分配により (5) 式で表すことができる。

$$-d[\%P]/dt = k_m \frac{A}{V_m} \{[\%P] - [\%P]^*\} = k_s \frac{A}{V_s} \{(\%P)_i - (\%P)\} \quad (3)$$

$$[\%P] = [\%P]_i = [\%P]^*, \quad (\%P) = (\%P)_i = (\%P)^* \quad (4)$$

$$P_{O_2}^* = (95K/31)^{4/5} \times (C_{PO_4})^{-4/5} \times [(\%P)_i / [\%P]_i / f_p]^{4/5} \quad (5)$$

( $K : 1/2P_2 = P$ の平衡定数,  $A$  : 反応界面積 ( $m^2$ ),  $k_m, k_s$  : メタル側及びスラグ側物質移動係数 ( $m/s$ ),  $V_m, V_s$  : 体積 ( $m^3$ ),  $[\%P]_i$  : 時刻  $t$  でのメタルバルク  $P$  濃度 (mass%),  $(\%P)_i$  : 時刻  $t$  でのスラグバルク  $P$  濃度 (mass%),  $[P]^*, (P)^*$  : メタル中及びスラグ中界面  $P$  濃度 (mass%),  $C_{PO_4}$  : スラグのフォスフェートキャパシティ,  $f_p$  : メタル中  $P$  の活量係数 (1mass% 基準))

図5に実験結果の一例を示す。酸化鉄供給時は脱りんが進行するが、停止後においては脱りんから復りんへと転じる状況が明確に認められる。本結果に基づき上記手法に従ってスラグ組成別の界面酸素ポテンシャルを計算すると、図6が得られる。いずれの塩基度においても、界面酸素ポテンシャルはFe-FeO平衡で決まるスラグバルクの酸素ポテンシャルと、C-CO平衡で決まるメタルバルクの酸素ポテンシャルの中間に位置するが、塩基度が1.5より高

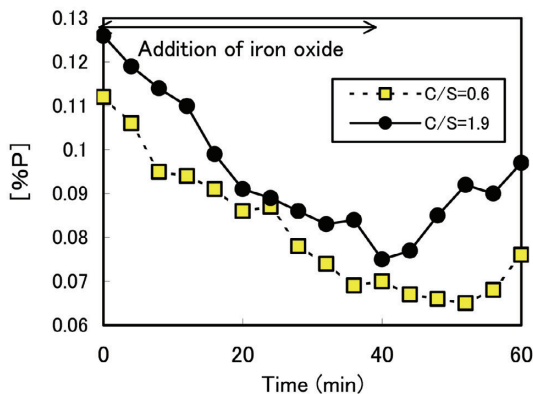


図5 メタル中P濃度の推移<sup>24)</sup>  
Behavior of [%P] during experiment

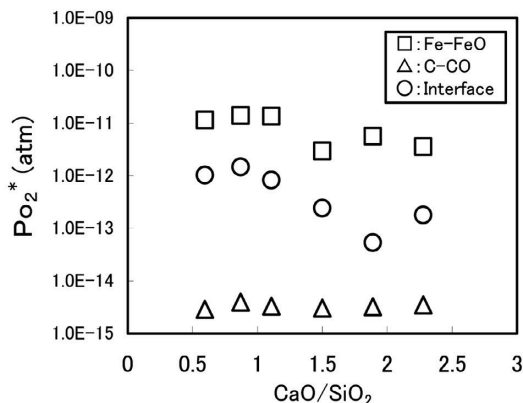


図6 CaO/SiO<sub>2</sub>とP<sub>O<sub>2</sub></sub>\*の関係<sup>24)</sup>  
Relationship between CaO/SiO<sub>2</sub> and P<sub>O<sub>2</sub></sub>\*

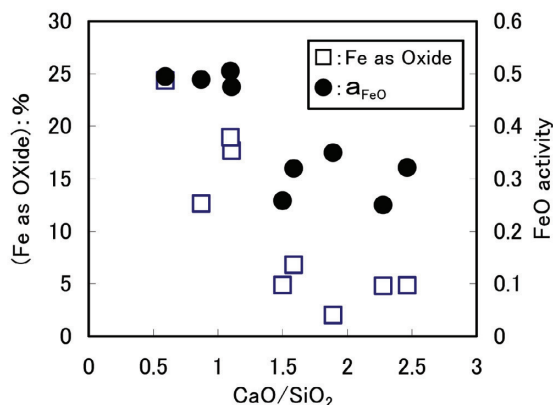


図7 酸化鉄濃度及びFeO活量に及ぼすCaO/SiO<sub>2</sub>の影響<sup>24)</sup>  
Effect of CaO/SiO<sub>2</sub> on (%Fe as oxide) and a<sub>FeO</sub>

塩基度側で界面酸素ポテンシャルは急激に低下し、よりメタル側に接近する結果となっている。図7にスラグ塩基度 (CaO/SiO<sub>2</sub>) と界面平衡想定時の酸化鉄濃度及びFeO活量との関係を示す。ここでFeO活量は測定時のスラグ組成から計算熱力学手法<sup>26)</sup>により求めた値である。塩基度の上昇により酸化鉄濃度は低下するが、低塩基度側、高塩基度側でFeO活量としてはほぼ一定である。

しかしながら、CaO/SiO<sub>2</sub> = 1.5 近傍を境にFeO活量が急激に低下することが認められ、これが界面酸素ポテンシャルの低下につながっているという結果となっている。界面酸素ポテンシャルをスラグバルク平衡により近づけることが出来ればさらに脱りんが促進される可能性がある。また、CaO/SiO<sub>2</sub>が比較的低い領域では界面酸素ポテンシャルはスラグバルク平衡に近く、低塩基度でも十分な脱りんが可能であることが示唆される。

## 5. 脱りん反応に及ぼす固相の影響調査<sup>27)</sup>

ふっ素の溶出基準の設定を受け、スラグ発生量低減のための脱りん反応効率向上とふっ素レス化(蛍石レス化)が重要課題となっている。実際の脱りん処理におけるスラグは多くの場合、固液共存の多相系スラグであり、固相の影響を考慮することは脱りん反応機構を解明するうえで極めて重要である。そこで、反応中に固相を変化させた脱りん実験を行い、スラグ中の固相の種類と脱りん効率の関係を調査した。

### 5.1 実験方法

実験は高周波溶解炉内に黒鉛のつぼを設置し、この黒鉛のつぼを発熱体としてMgOのつぼ中に初期Si濃度を変更した600gの溶銑 ([C]=4.0mass%, [P]=0.1mass%)を1400℃で溶解し、工業用の生石灰と鉄鉱石を溶融したものを粉碎して作成したフラックスを2minごとに10gずつ3回にわたり添加した。実験後のサンプルはるつぼごと冷却し、一部の実験では徐冷後のスラグを樹脂に埋め込み、切断、研磨し炭素蒸着した後、EPMA分析の試料に供した。

5.2 実験結果及び考察

図8に本実験における脱珪幅 $\Delta[\text{Si}]$ と(6)式で定義される脱りん生石灰効率 $\eta_{\text{CaO}}^{\text{P}}$ との関係を示す。ここで、 $\eta_{\text{CaO}}^{\text{P}}$ は投入したCaOのうち、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ として脱りん反応に寄与したCaOの割合を示す指標である。

$$\eta_{\text{CaO}}^{\text{P}}(\%) = \{(3M_{\text{CaO}} \times \Delta[\%P] / 100) / (2M_{\text{P}})\} / (W_{\text{CaO}} / 1000) \times 100 \quad (6)$$

ここで、 $M_{\text{CaO}}$ はCaOの分子量、 $W_{\text{CaO}}$ は生石灰原単位(kg/t)、 $\Delta[\%P]$ は脱りん幅(mass%)、 $M_{\text{P}}$ はPの原子量である。

図中の実線はそれぞれ、 $\Delta[\text{Si}] = 0.15\text{mass}\%$ 近傍の点、及びそれ以外の点を対象とした線形の回帰式である。それぞれの線は、FeOがSiの酸化に、CaOが珪酸塩との複合酸化物の生成に消費されるため、脱珪幅の増加に伴い脱りん生石灰効率は減少し、単調減少挙動を示している。しかしながら、 $\Delta[\text{Si}] = 0.15\text{mass}\%$ 近傍の点とそれ以外の点を比較すると、 $\eta_{\text{CaO}}^{\text{P}}$ が $\Delta[\text{Si}]$ に対して0.15mass%近傍で極大値を示している(領域III)。このときの $\eta_{\text{CaO}}^{\text{P}}$ は15%程度に達し、 $[\text{Si}]_i < 0.005\text{mass}\%$ の高塩基度の水準とほぼ同レベルの脱りん生石灰効率であった。

実験後スラグのEPMAによる鉱物相解析の代表的な結果を図9に示す。図中のI~IVは上段がそれぞれ図8中にI~IVで示した点と対応するスラグの二次電子像であり、下段はその特性X線像から推定された相を示した図である。

ここで、IIIに代表される脱珪幅が0.13~0.17mass%の領域では、りんはCaOと $\text{SiO}_2$ の固溶体として存在し、かつ、free-CaOの存在は認められなかった。この領域は状態図上からも晶出相は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ であり、この固相はりんを $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ として全率固溶する<sup>28)</sup>ため脱りん反応に寄与することができ、したがってスラグ中に固相が存在してもその固相中にりんが濃縮されるため、液相中のりん濃度は低位に保たれ液相がもつ平衡りん分配がある程度低い場合でも高い脱りん効率が得られるものと考えられる。

製鋼スラグで $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が存在するのは塩基度が1.5以上の溶銑脱りん処理法としては比較的高塩基度側の組成領

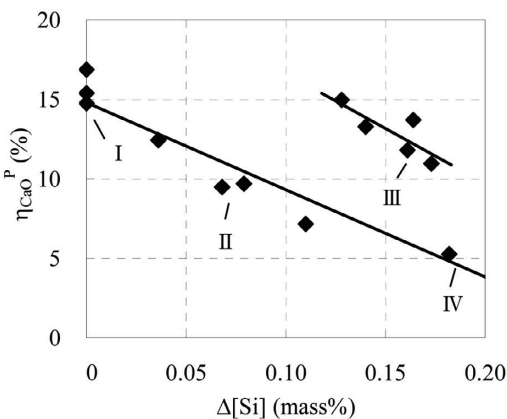


図8 脱珪幅 $\Delta[\text{Si}]$ と脱りん生石灰効率 $\eta_{\text{CaO}}^{\text{P}}$ の関係<sup>27)</sup>  
Relationship between  $\Delta[\text{Si}]$  and  $\eta_{\text{CaO}}^{\text{P}}$

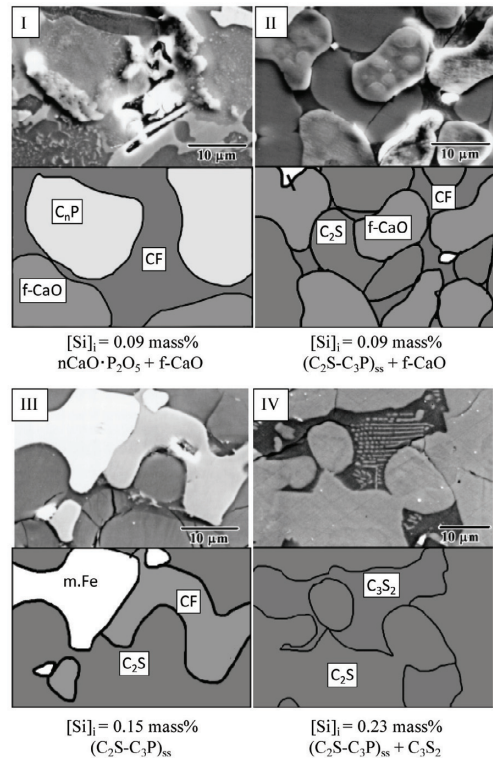


図9 脱りん処理後スラグのEPMA解析結果<sup>27)</sup>  
Electron scanning image of the slag

域である。特にLD-ORP法で低りん鋼を溶製する場合など、溶銑時に十分な脱りんが必要な場合に、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固相へのりんの濃縮を積極的に利用することで高効率な脱りんが可能となる。

6. 各製鐵所の転炉型溶銑予備処理法<sup>29)</sup>

これまで述べてきたように、転炉型溶銑脱りん処理法の適用は、環境規制への対応や熱裕度改善及び脱りん反応効率の向上に大きな効果があり、各製鐵所とも適用展開及び技術開発を行ってきた。以下にLD-ORP法及びMURC法をそれぞれ八幡製鐵所及び大分製鐵所に展開した結果について述べる。

6.1 LD-ORP法展開状況

図10に八幡製鐵所におけるLD-ORP法導入後のCaO/Oと脱りん石灰効率 $K_{\text{CaO}}$ の関係を、従来のTPC-ORP法と比較して示す。なお、CaO/Oと $K_{\text{CaO}}$ は(7)、(8)式で計算される。

$$\text{CaO}/\text{O} = W_{\text{CaO}}/W_{\text{O}} \quad (7)$$

$$K_{\text{CaO}} = \{\ln([\%P]_i / [%P]_f)\} / W_{\text{CaO}} \quad (8)$$

ここで、 $W_{\text{CaO}}$ は投入CaO原単位(kg/t)、 $W_{\text{O}}$ は投入酸素原単位(kg/t)。 $[\%P]_i$ 、 $[\%P]_f$ は反応前後の溶銑中のりん濃度(mass%)を表す。

従来のTPC-ORP法に対してLD-ORP法の導入による低塩基度処理が可能となったことから、蛍石の使用なしでも高い脱りん石灰効率の確保が可能となった。

## 6.2 MURC 法導入状況

図11に大分製鐵所におけるMURC法による脱りん処理時のりん分配 ( $L_p$ ) 実績値と(1)式を用いてスラグ組成から計算した推定値についての脱炭スラグのホットリサイクル実施有無の比較を示す。ホットリサイクルの実施にて、より推定値に近い高いりん分配値を得ることができ、ホットリサイクルスラグ中の余剰塩基度分に相当する生石灰を削減することが可能である (図12)。

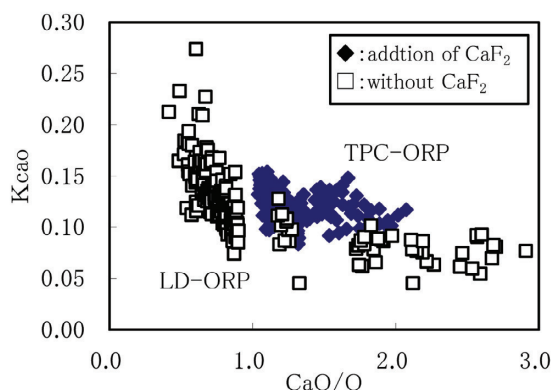


図10 CaO/Oと $K_{CaO}$ の関係(八幡製鐵所)<sup>29)</sup>  
Relationship between CaO/O and  $K_{CaO}$  (Yawata Works)

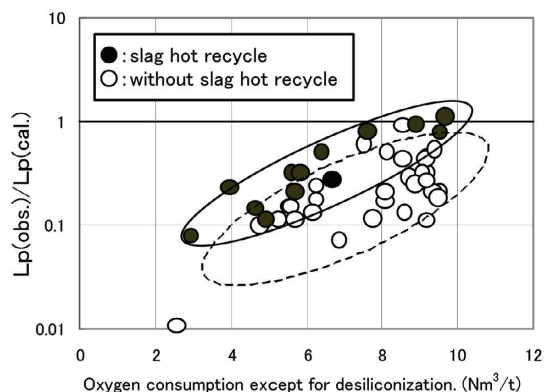


図11 MURC法によるホットスラグリサイクルの効果(大分製鐵所)<sup>29)</sup>  
Effect of slag hot recycle by MURC process (Oita Works)

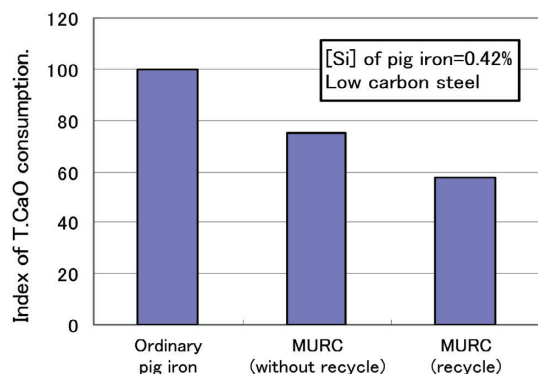


図12 生石灰原単位の比較(大分製鐵所)<sup>29)</sup>  
Comparison of CaO consumption (Oita Works)

## 7. 結 言

以上述べて来たように、新日本製鐵は全所で転炉型溶銑脱りん処理法を開発・導入し、生産性並びに熱裕度の拡大、及びふっ素レスでのスラグ発生量低減などの効果を楽しんでいる。

名古屋製鐵所におけるLD-ORP法の開発に続き、一つの転炉で脱りん脱炭を連続処理するMURC法を開発し、各所に展開してきた。MURC法の開発において、8t規模の転炉で行った試験により、以下のことが明らかになった。

- (1) りん分配の推定式を導出した。( %T.Fe ) を適正な濃度に保つことで、低塩基度スラグでも十分な脱りんが可能である。
- (2) 脱炭滓をリサイクルすることで、生石灰原単位が5~10kg/t程度削減出来、スラグ排出量を大幅に低減可能である。
- また、転炉型溶銑予備処理における高効率な脱りん処理技術を確立するために実機規模で反応速度論的検討を行った結果、以下のことが明らかになった。
- (3) 攪拌力、酸素供給速度を適正な関係で増加することが脱りん速度向上の上で有効であることを溶銑脱りん実験と競合反応モデル解析から示した。

さらに、脱りん反応に影響を及ぼす因子としてスラグ/メタル間の界面酸素ポテンシャルの評価、及びスラグ中の固相の種類と脱りん効率の関係の調査を行った。その結果、以下が明らかになった。

- (4) 界面酸素ポテンシャルは、スラグバルクの酸素ポテンシャルと、メタルバルクの酸素ポテンシャルの間に位置するが、塩基度が1.5より高塩基度側で界面酸素ポテンシャルは急激に低下し、よりメタル側に接近する。
- (5) スラグ鉱物相解析の結果、脱りん効率が向上した領域ではりんを固溶する $2CaO \cdot SiO_2$ 相が存在していたことが推定された。 $2CaO \cdot SiO_2$ 相へのりんの濃化により液相中りん濃度が低下し、脱りん効率が向上したと考えられる。

従来のTPC-ORP法など高塩基度の処理に対し、主に一般鋼に適用しているMURC法では、転炉方式の長所である高酸素ポテンシャル条件を活用して積極的に低塩基度条件とすることに加え、脱炭スラグを脱りん処理にホットリサイクルすることで、熱裕度と生石灰利用率の向上効果を楽しんでいる。

一方LD-ORP法では、特に低りん鋼に適用し溶銑期に十分な脱りん処理を行う場合でも、ふっ素を用いることなく高効率な処理が可能となっている。比較的高塩基度の組成領域においては $2CaO \cdot SiO_2$ 固相へのりんの濃化が有効に寄与していると考えられる<sup>30,31)</sup>。

2013年には全社100%溶銑脱りん処理化を指向してお



り<sup>15)</sup>、更なる精錬効率化に向け取り組んでいく。

### 参考文献

- 1) 加藤 郁 ほか:材料とプロセス. 4, 1153 (1991)
- 2) 加藤 郁 ほか:材料とプロセス. 4, 1154 (1991)
- 3) 新日鐵名古屋:日本鉄鋼協会生産技術部門 第104回製鋼部会提出資料. 日本鉄鋼協会, 1991, 私信
- 4) 福田佳之 ほか:新日鉄技報. (394), 91 (2012)
- 5) 小川雄司 ほか:鉄と鋼. 87, 21 (2001)
- 6) 林 浩明 ほか:材料とプロセス. 15, 139 (2002)
- 7) 新日鐵室蘭:日本鉄鋼協会生産技術部門 第125回製鋼部会提出資料. 日本鉄鋼協会, 2001, 私信
- 8) Nomata, H. et al.: Proceedings of the 4th European Oxygen Steel-making Conference. 2003, p. 79
- 9) 小林雅人 ほか:新日鉄技報. (394), 119 (2012)
- 10) 新日鐵大分:日本鉄鋼協会生産技術部門 第127回製鋼部会提出資料. 日本鉄鋼協会, 2002, 私信
- 11) 久米康介 ほか:材料とプロセス. 16, 116 (2003)
- 12) Washizu, T. et al.: Proceedings of the First Australia-China-Japan Symposium on iron and Steelmaking. 2006, p. 188
- 13) 新日鐵大分:日本鉄鋼協会生産技術部門 第136回製鋼部会提出資料. 日本鉄鋼協会, 2007, 私信
- 14) 橋本 肇 ほか:新日鉄技報. (394), 84 (2012)
- 15) 熊倉政宣:新日鉄技報. (394), 4 (2012)
- 16) 岩崎正樹 ほか:新日鉄技報. (391), 88 (2011)
- 17) 瀬川 清:鉄冶金反応工学. 東京, 日刊工業新聞社, 1977
- 18) 森 一美 ほか:鉄と鋼. 67, 672 (1981)
- 19) Healy, G. W.: J. Iron Steel Ints. 208, 664 (1970)
- 20) 月橋文孝 ほか:鉄と鋼. 76, 1664 (1990)
- 21) 務川 進 ほか:鉄と鋼. 80, 207 (1994)
- 22) 森 正晃 ほか:鉄と鋼. 72, S171 (1986)
- 23) 吉田学史 ほか:鉄と鋼. 72, S172 (1986)
- 24) 宮本健一郎 ほか:鉄と鋼. 95, 199 (2009)
- 25) 潘 偉 ほか:鉄と鋼. 76, 1488 (1990)
- 26) 山田 亘 ほか:新日鉄技報. (342), 38 (1991)
- 27) 佐々木直人 ほか:鉄と鋼. 88, 300 (2002)
- 28) Fix, W. et al.: J. Am. Ceram. Soc. 52, 347 (1969)
- 29) 宮本健一郎 ほか:材料とプロセス. 17, 642 (2004)
- 30) 務川 進:製鋼スラグ極少化に向けての開発動向と課題. 日本鉄鋼協会, 1999, p. 57
- 31) 新日鐵名古屋:日本鉄鋼協会生産技術部門 第145回製鋼部会提出資料. 日本鉄鋼協会, 1991, 私信



佐々木直人 Naoto SASAKI  
プロセス研究開発センター 製鋼研究開発部  
主任研究員  
千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511



小川雄司 Yuji OGAWA  
プロセス研究開発センター 製鋼研究開発部  
主幹研究員 工博



務川 進 Susumu MUKAWA  
名古屋技術研究部 主幹研究員 工博



宮本健一郎 Ken-ichiro MIYAMOTO  
室蘭技術研究部 主任研究員 工博