

大分製鉄所における鉄ロス低減の取り組み

Development to Minimize Iron Loss at Oita Works

草田 泰明*	位 一 平	佐藤 幸太郎
Yasuaki KUSADA	Ippei KURAI	Kohtaro SATO
松澤 玲洋	久米 康介	本渡 秀樹
Akihiro MATSUZAWA	Kohsuke KUME	Hideki HONDO

抄 録

大分製鉄所製鋼工場では、1基の転炉で脱Si・脱P吹錬を行った後、中間排滓を介して脱C吹錬を行う多機能転炉法(MURC: Multi-Refining Converter)の適用拡大を進め、一般鋼および高級鋼製造に対応したプロセスとしての完成度を高めた結果、全量溶銑予備処理による単一製鋼工場として年産1000万t体制を確立した。このMURCプロセスの最たる特徴は、容器の移し替えなく溶銑予備処理が可能であり、脱C滓をホットリサイクルすることで最小限の熱ロスとする処理にある。これにより、熱的余裕を生み出し、増産時には大量のスクラップ使用を可能とした一方、高溶銑配合操業においては、冷却材として大量の酸化鉄の投入が必要であり、酸化鉄の歩留低下という課題が顕在化した。加えて鉄鉱石やコークス等の原料品位悪化に伴う溶銑中不純物濃度([Si], [P], [S])の上昇への対応や更なる発生副生物低減に向け、スラグ・ダストリサイクル拡大を主な視点として、精錬工程におけるスラグ排出量削減と、酸化鉄の活用方法改善による鉄ロス低減に取り組んだ。

Abstract

At Oita Works, adoption of a Multi-Refining Converter method (MURC) that performs de-Si/de-P blowing and de-C blowing in one vessel with intermediate slag exclusion, have been expanding. As a result, annual capacity of 10 million ton of one steelmaking plant was achieved with whole amount hot metal pre-treatment process to produce general grade and high-grade steel production. The main feature of this MURC process is that heat loss is minimized by performing hot metal pretreatment without transferring hot metal to container and also by reuse BOF slag in hot conditions. This creates a thermal margin and enables the use of a large amount of scrap when increasing production. On the other hand, high-molten iron blending operations require the input of a large amount of iron oxide as a coolant, resulting in a poor iron yield became apparent. In addition, expansion of slag and dust recycling to cope with the rise in impurity concentration ([Si], [P], [S]) in hot metal accompanying the deterioration of raw material quality such as iron ore and coke and further reduce by-products. In addition, expansion of slag and dust recycling to cope with the rise in impurity concentration ([Si], [P], [S]) in hot metal accompanying the deterioration of raw material quality such as iron ore and coke, and to reduce by-product further more. In this report, efforts to reduce slag emissions in the refining process and iron loss reduction by improving the utilization method of iron oxide, are described.

1. 緒 言

大分製鉄所製鋼工場(以下、大分製鋼工場と称す)においては、1基の転炉で脱Si、脱P(ブロー1吹錬)を行った後、中間排滓を介して脱C(ブロー2吹錬)を行う多機能転炉法(MURC: Multi-Refining Converter)の適用拡大を進めてきた(図1)。具体的には、ホットリサイクル技術の練

成や高速吹錬技術の開発等^{1,2)}により、一般鋼および高級鋼製造に対応したプロセスとしての完成度を高めた。その結果、図2に示すように溶銑予備処理比率の向上を図り、全量予備処理による単一製鋼工場として年産1000万t体制を確立した³⁾。

また、MURCの最たる特徴は、脱Si・脱P処理後に溶銑を移し替えず、中間排滓を介して同一転炉で脱C処理を

* 大分製鉄所 製鋼部 製鋼工場 精錬課長 大分県大分市大字西ノ洲1 〒870-0992

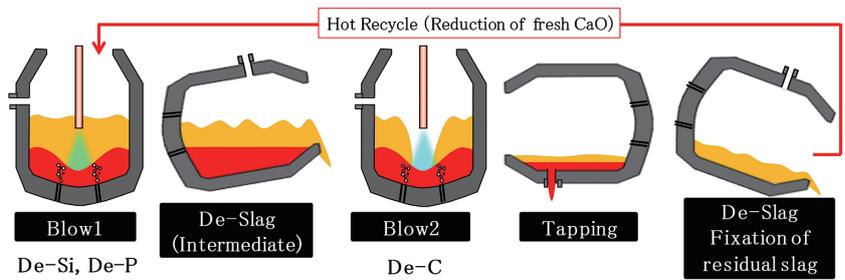


図1 MURCのプロセスフロー
Schematic diagram of the procedure of MURC operation

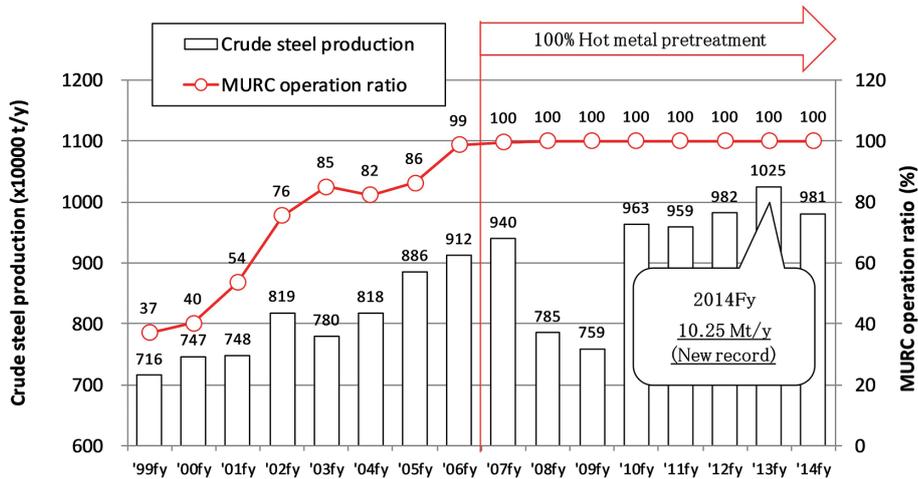


図2 粗鋼生産量とMURC実施率
Chronology of crude steel production and hot metal pretreatment ratio at Oita Works

行い、ブロー2滓のホットリサイクルをすることで最小限の熱ロスとする処理にある^{4,5)}。これにより、熱的余裕（以下、熱裕度と称す）を生み出し、増産時には大量のスクラップ使用を可能とした。一方で、購入屑ミニマム操業指向における高溶銑配合時においては、冷却材として大量の固体酸化鉄（以下、酸化鉄と称す）の投入が必要であり、酸化鉄の歩留低下という課題が顕在化しつつある。更には、鉄鉱石やコークス等の原料品位悪化に伴う溶銑中不純物濃度（[Si], [P], [S]）の上昇への対応や、更なる発生副生物低減に向け、溶銑予備処理工程に重点を置いた改善に取り組まなくてはならない⁶⁾。

以上の背景から、スラグ・ダストリサイクル拡大を主な

視点として、精錬工程におけるスラグ排出量削減と、酸化鉄の活用方法改善による鉄ロス低減を進めてきたので報告する。

2. 大分製鋼工場のスラグ・ダストフローの概要と鉄ロス低減の視点

2.1 大分製鋼工場のレイアウト

大分製鋼工場のレイアウトを図3に示す。溶銑予備処理設備として、トピードカー（TPC：Torpedo Car）処理場を2ステーション、溶銑鋼式溶銑予備処理法（ORP-M：Optimized Refining Process Modified）の処理場を1ステーション有し、転炉3基（稼働2/3基）、二次精錬真空脱ガス設備（RH）2基、

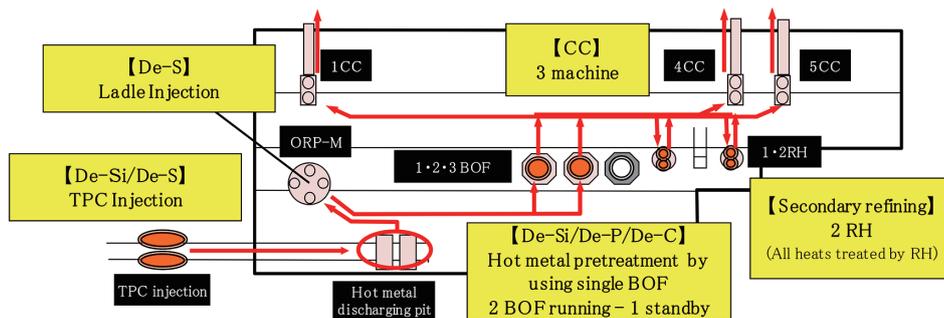


図3 大分製鋼工場の精錬工程レイアウト
Layout of refining process in steelmaking plant at Oita Works

連続铸造機(CC)3基から構成される。

溶銑予備処理は、1986年からTPCにて脱Si処理後、溶銑鍋での脱P・脱S処理を行うORP-M処理を採用した。これによりコスト削減を図ってきたが、分割精錬での熱裕度低下の課題や土壌環境基準改訂に伴うはたる石使用規制をきっかけに、1998年に転炉型溶銑予備処理法であるMURCを導入し、拡大を進めてきた。2002年からは、MURCにてスラグホットリサイクルを開始し、一般鋼に対しては、溶銑鍋処理設備を浸漬フリーボードを活かした高速脱S設備として活用した(図4)。これにより、スラグホットリサイクルによる系外排出スラグ量削減を中心とした環境調和型プロセスとして大きく改善した。

2.2 スラグリサイクル拡大の取り組み

図5に大分製鋼工場におけるスラグ発生状況を示す。脱S滓の一部は直接焼結リサイクルしているが、それ以外の発生スラグはスラグ処理場を経由して、破砕・整粒工程にて磁着物が回収される。磁着物回収後のスラグは、大半を膨張率低減のためのエージング処理を施し、所外への出荷、または所内リサイクルとして再利用している。2010年度実績で、系外排出スラグ89kg/tの内、47kg/tが所内滞留していたが、路盤材および製鉄・製鋼リサイクルを中心とした所内でのリサイクル強化により、2014年度実績では、所内滞留0kg/tとなり、スラグ発生、リサイクルのバランスが取れるまでに改善した。特に製鋼スラグリサイクルにおいては、2010年度実績の3kg/tから、2014年度実績で12kg/tまで拡大させた。取り組み内容については後述する。これに加えて、焼結リサイクルとして12kg/tを所内リサイクルするとともに、残りの系外排出スラグ79kg/t全てを路盤材、地盤改良等で利材化を図っている。

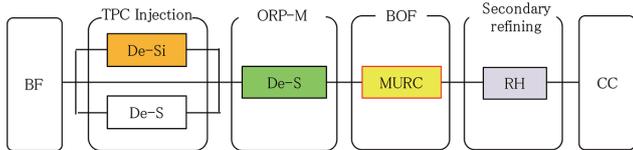


図4 大分製鋼工場の精錬工程プロセスフロー
Process flow diagram of refining process in steelmaking plant at Oita Works

製鋼工場内のスラグリサイクルの概略を図6に示す。MURCにおいて高塩基度のブロー2滓を、低塩基度のブロー1にホットリサイクルすることで、大幅な生石灰削減を実現した。更に、高塩基度スラグの分別を強化することで、下記に示す更なる生石灰の削減に取り組んだ。

(1) ブロー2滓のTPC脱Siおよび転炉リサイクル

従来、ブロー1、ブロー2で混合回収していたスラグを別々の排滓鍋で受けることで分別し、高塩基度のブロー2滓のみリサイクル用に回収した。加えて、ブロー2滓をTPC脱Siにて使用するため、副原料工場の粉碎工程にて、ブロー2滓原料の受入系と搬送ルートの新設、改造し、ブロー2滓の粉体製造に活用した(後述)6)。また、余剰のブロー2滓については、出銑Si高位による転炉装入Si上昇時に、ブロー1にリサイクルすることで、塩基度確保に活用した。

(2) 造塊滓リサイクル

造塊滓は、塩基度、 Al_2O_3 濃度ともに高い。したがってCaO源代替に加え、 Al_2O_3 濃度の上昇によりスラグの融点が低下し、滓化性向上に有効であることから、短時間吹錬であるブロー1にて活用を図った。

以上のスラグリサイクル拡大の取り組み状況を図7に示す。2010年度と比較して、冷間のスラグリサイクル原単位は大幅に増加した。その結果、図8に示すように、ブロー1に新規に投入するCaO原単位を大幅に削減した。

2.3 ダストリサイクル拡大の取り組み

大分製鉄所製鋼工程におけるダストの主な発生源は、ORP-Mでの鍋脱Sダスト、転炉ダストであり、所内にて溶銑予備処理および転炉にリサイクルしている。また、転炉

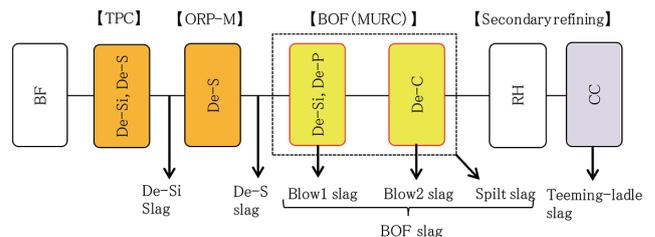


図5 大分製鋼工場におけるスラグ発生状況
Origin of various slag in steelmaking plant at Oita Works

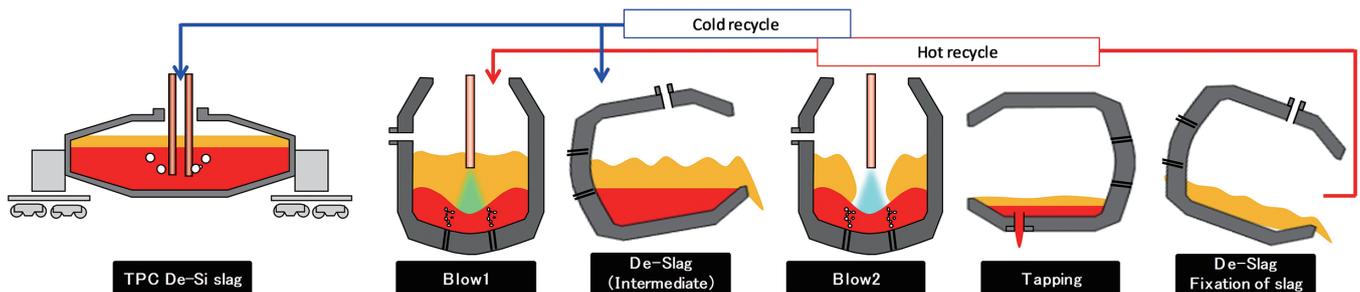


図6 転炉およびTPC脱Siにおけるスラグリサイクルフロー
Schematic diagram of recycle procedure of BOF slag

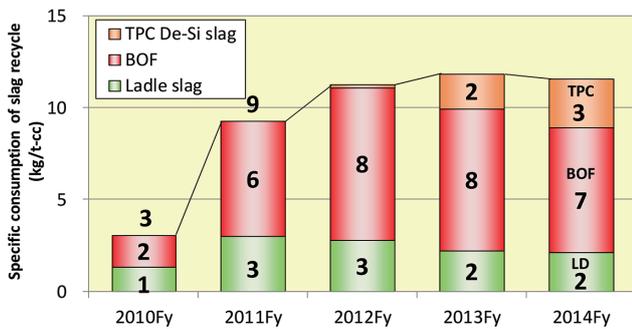


図7 スラグリサイクル実績の推移
Improvement of specific consumption of slag recycle

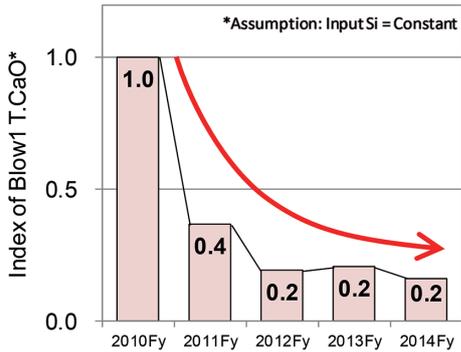


図8 ブロー1新規CaO原単位の推移
Reduction of fresh lime consumption at Blow1

ダストの一部は還元鉄原料として広畑製鉄所に転送している。大分製鉄所の溶銑予備処理工程は、ダストリサイクルを考慮したローラーミルやドライヤー等のダスト処理設備を備えており、水分<1%、粒径<150 μ mレベルの粉体を製造可能である。ダスト乾燥設備能力強化により、TPC脱Siおよび転炉に供給するダスト製造能力を向上させた。このような脱Si工程でのダストリサイクル促進により、TPC脱Siに必要な全ての酸化鉄をダストでまかなうことが可能となった。また、MURCでのダストリサイクルを目的として、転炉ダストを混錬、成形、乾燥して塊成化する設備を活用している。この塊成化設備の有効活用によるダストの転炉リサイクル促進については後述する。

以上の取り組みにより、転炉およびTPC脱Siでのダストリサイクルを2010年度実績の4.6kg/tから2014年度実績で8.1kg/tまで拡大した。

2.4 大分精錬工程における鉄ロスの課題

精錬工程で発生する主な鉄ロスの内訳としては、ダスト、スラグ中の粒鉄、スラグ中の酸化鉄がある。2.2節に示したように、スラグ排出量に関してはフローバランスが取れつつあるものの、回収が困難なスラグ中酸化鉄はスラグリサイクルできない場合、鉄ロスとなるため、系外排出スラグ中の有価なFe分の削減が課題である。図9に2010年度における大分製鉄所の系外排出製鋼スラグ原単位および鉄ロス原単位を示す。これまでブロー2滓および溶銑滓

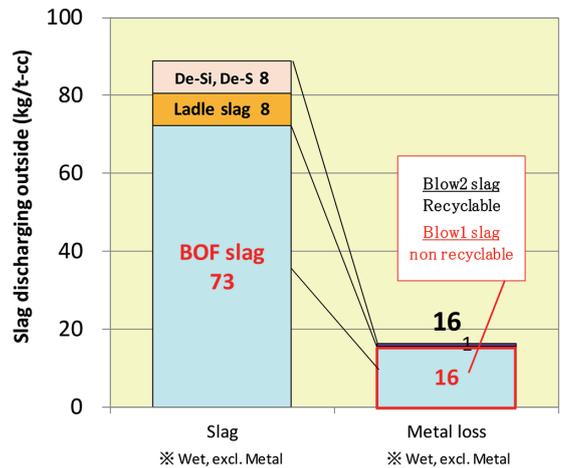


図9 系外排出スラグおよび鉄ロス内訳(2010年度実績)
Amount of slag discharging outside the recycle system (2010Fy)

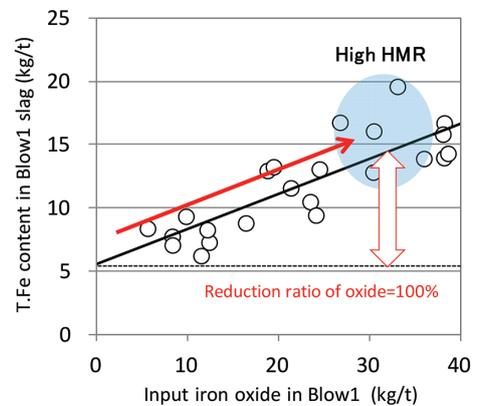


図10 ブロー1鉄鉱石原単位とスラグ中T.Feの関係
Relation between input iron oxide and T.Fe content in Blow1 slag

のスラグリサイクル強化に取り組み、鉄ロス低減に努めてきたが、リサイクルを行っていないブロー1については、磁力選鉱で回収可能な鉄分以外、鉄ロスとして系外に排出している。

次に、ブロー1での鉄鉱石投入量とブロー1吹止スラグ中T.Feの関係を図10に示す。ブロー1鉄鉱石原単位の増加に伴い、ブロー1吹止スラグ中T.Feが増加している。これは、中間排滓のためにフォーミングが生じるタイミングで吹錬を中断する操作とした結果、ブロー1吹錬時間は3分程度と短時間であり、鉄鉱石が金属鉄まで還元されるには、不十分なためと推定される。特に、高溶銑配合率(HMR: Hot Metal Ratio)での操作では、溶銑冷却のために鉄鉱石を多量に投入することでT.Feが高位となる課題がある。

2.5 鉄ロス低減の考え方

図11にMURCブロー1の処理後スラグ中T.Fe(鉄鉱石使用無し)を基準として、TPC脱Si(インジェクション法)の処理後T.Feを比較した試験の結果を示す。塩基度(C/S,

CaO/SiO₂ の上昇に伴い T.Fe は低減するが、いずれの C/S においても TPC 脱 Si を活用することで、大幅に T.Fe を低減できることが分かる。ここで、C/S の上昇に伴い酸化鉄濃度が低減するのは、スラグ中 FeO の活量上昇により、酸化鉄の還元が進むためと推定される⁸⁾。

以上を踏まえ、図 12 に鉄ロス低減の考え方を示す。脱 Si、脱 P (MURC ブロー 1) における鉄ロス最小化を目的として、スラグボリューム低減および鉄鉱石の未還元ロス低減に取り組んだ。具体的には、2.2 節で述べた (1) 高塩

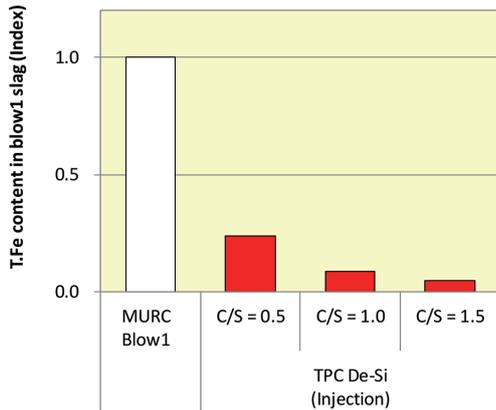


図 11 処理後スラグ中 T.Fe および CaO/SiO₂ の関係
Relation between basicity and T.Fe content in blow1 slag

基度スラグの分別回収によるスラグリサイクル拡大に加え、(2) TPC インジェクションでの脱 Si 強化、(3) 酸化度低位な酸化鉄 (ダスト等) の活用に取り組んだ。

3. TPC脱Siによる鉄ロス低減に向けた取り組み

3.1 TPC 脱 Si 処理拡大対策

TPC 処理場から転炉装入までのプロセス概要を図 13 に示す。TPC 処理場では 2 重管ランスを用い、内管からはガスを、外管からは粉体をインジェクションし、各種処理を実施する。粉体は所定の配合比で受入タンクからリフトタンクに切り出した後、ブロータンクへ圧送する。脱 Si 剤は自所内の副原料工場にて粉碎製造し、供給する。

TPC 処理後、高炉滓に加えて脱 Si により生成した脱 Si 滓を TPC から溶銑とともに溶銑鍋に払い出し、溶銑鍋処理場で脱 S 処理前に溶銑鍋を傾動してドラッガー排滓する。排滓鍋に受けた脱 Si 滓は溶銑スラグ処理工場に運搬し、冷却処理を実施する。

TPC 脱 Si 時の CaO 源として、ブロー 2 滓をリサイクルするために、転炉スラグ処理場でのブロー 2 滓の分別回収の実施および TPC へのインジェクション用に新たに粉碎ラインの新設を行った。また TPC 脱 Si を実施することにより増加する脱 Si 滓の処理設備を新設した。以上の対策に

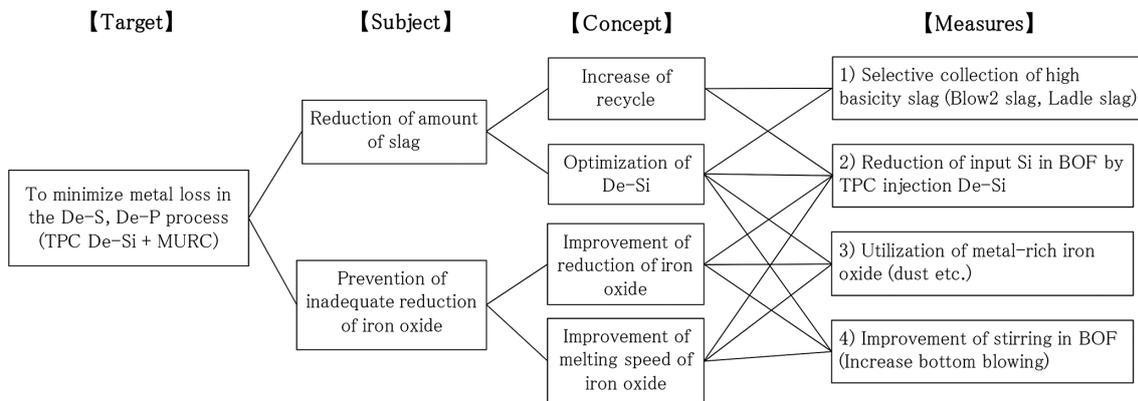


図 12 鉄ロス低減の考え方
Concept of reduction of metal loss

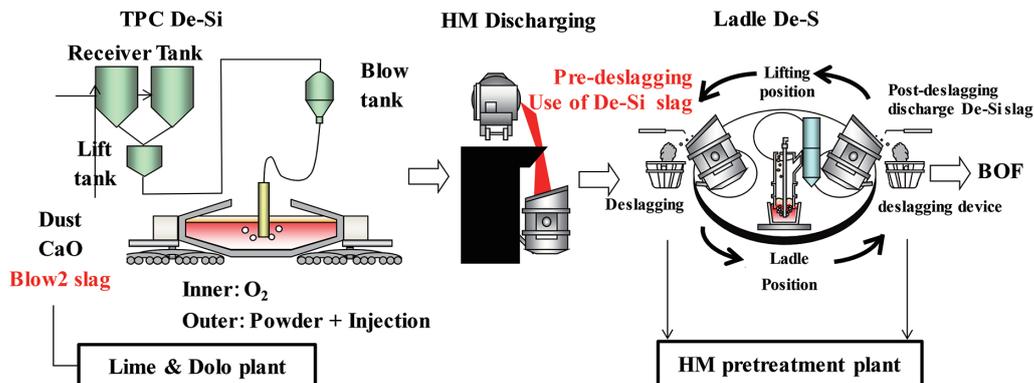


図 13 TPC 処理場から転炉挿入までのプロセスイメージ
Hot metal flow from TPC to BOF

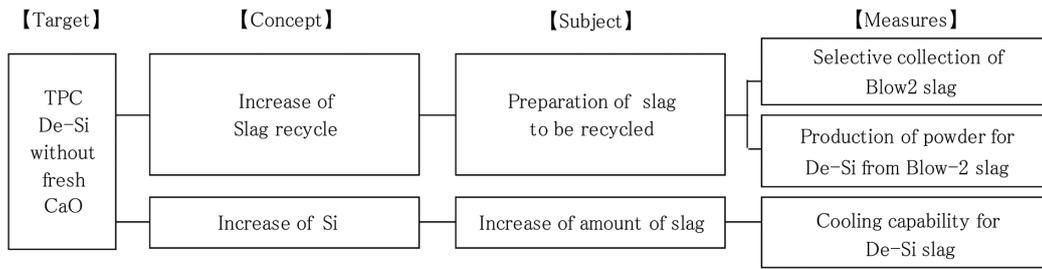


図 14 新規 CaO レス TPC 脱 Si への対策
Measures of TPC De-Si without fresh CaO

ついて図 14 にまとめる。

3.1.1 TPC 脱 Si 剤製造対策

TPC 脱 Si 剤は副原料工場にてローラーミルを用い粉碎する。図 15 に新設、改造したブロー 2 滓の粉体製造ラインを示す。これまで当該ラインは TPC や溶銑鍋でのインジェクション用に生石灰の粉体製造を行っていたが、稼働率に余力があったため、ブロー 2 滓原料の受入系と搬送ルートを一設、改造し、ブロー 2 滓の粉体製造に活用した。またブロー 2 滓は水分を含んでおり、そのままでは微粉化した際に凝集し、インジェクション時の詰まり等の原因となるため、既存の熱風炉を流用し、ローラーミル内に熱風を送り込むことでブロー 2 滓の乾燥を可能とした。

また、脱 Si 用ダストは乾燥および粉碎を行い、脱 Si 剤として供給していたが、乾燥機能力がダスト製造のネックとなっていた。そこで図 16 に示すように、乾燥機を新設することで、ダスト製造能力の拡大を図った。これにより、3000t/month 規模の脱 Si 用ダストの確保が可能となった。

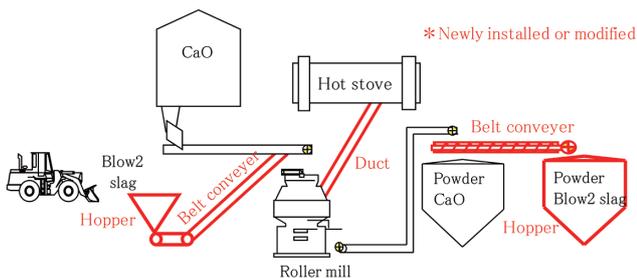


図 15 ブロー 2 滓粉体製造ライン
Manufacturing line of powder material from blow2 slag

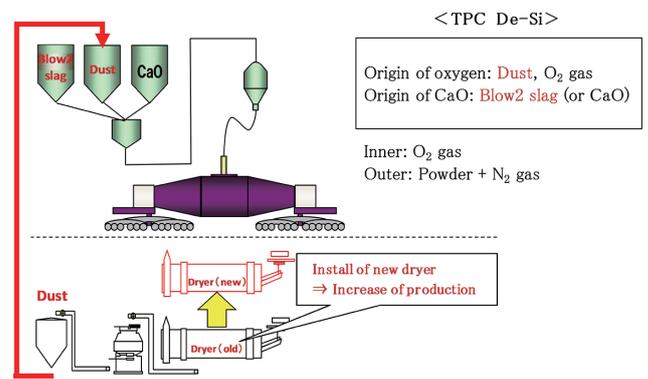


図 16 脱 Si 用ダスト製造ライン対策
Manufacturing line of powder material for De-Si slag

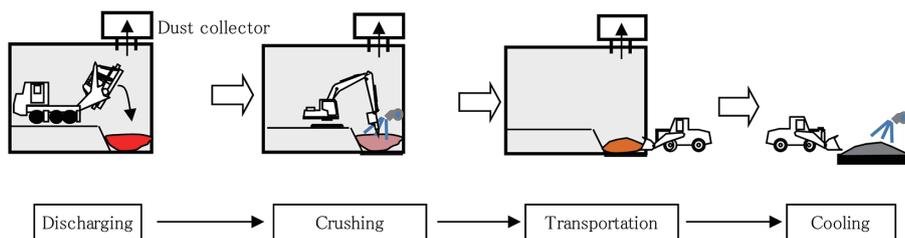


図 17 脱 Si 滓の熱間反転処理フロー
Process flow of hot treatment of De-Si slag

3.1.2 脱 Si スラグ処理能力向上対策

脱 Si 処理の拡大により増加する脱 Si 滓は、低塩基度かつ流動性の高いスラグである。また高 Si 域からの脱 Si 処理であるため、溶銑からの析出グラファイトが脱 Si 滓中に多く残留している。そのため、流動性のあるスラグの高効率な冷却とグラファイトの粉塵飛散防止を図った上で、スラグ処理能力向上を実施する必要がある。

脱 Si 滓を排滓鍋上部から散水冷却した場合、流動性が高いことにより表面が凝固し、内部までは水が浸透困難なため、冷却には約 24 時間を要する。そこで処理効率化のために比較的短時間で冷却可能な熱間反転方式を採用した。図 17 に熱間反転方式による脱 Si 滓処理フローを示す。脱 Si 滓はグラファイトの粉塵飛散防止のために、集塵設備のある建屋内にて熱間反転後、大塊などを破碎し、散水による一次冷却を実施する。その後、スラグを横持ちし、一次冷却とは別ステーションの二次冷却場にて、再度散水冷却を行うことで冷却を効率化している。熱間反転方式は鍋

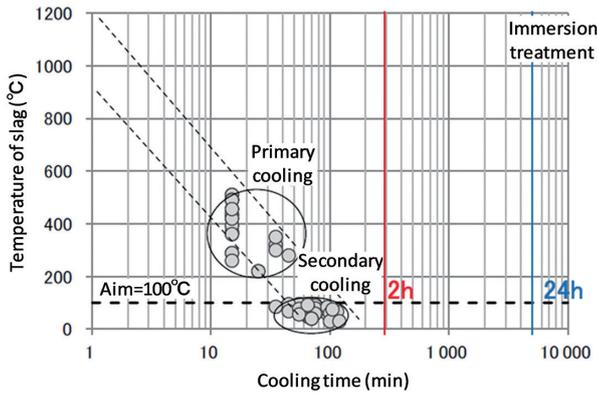


図 18 熱間反転方式での冷却時間とスラグ温度
Cooling time of De-Si slag

上部からの散水冷却と比較し、表面積が格段に増加するため、短時間での冷却が可能である。図 18 に熱間反転方式による脱 Si 滓冷却時の温度変化を示す。これよりスラグ温度は運搬車両の熱負荷を考慮した基準である 100℃以下まで約 2 時間以内に冷却でき、本方式により短時間でのスラグ冷却を可能とした。

3.2 TPC 脱 Si による酸化鉄の還元率評価

TPC 脱 Si による酸化鉄の還元率評価のため、TPC 脱 Si 処理後のスラグを採取し、成分値から算定した脱 Si スラグ中への TFe ロス量より、酸化鉄 (ダストおよびブロー 2 滓) の還元率を算出した。還元率の定義を下記に示す。ここで、式 (2) および式 (4) の未還元酸化鉄 TFe は、酸化鉄投入量 0kg/t の場合の TPC 脱 Si スラグ中 TFe を基準として、酸化鉄を投入した場合の TPC 脱 Si スラグ中 TFe との差分から算出した。また、式 (4) の TPC 脱 Si スラグ中 TFe を算出する際に用いた TPC 脱 Si スラグ量の計算方法については、Appendix に記す。

- ・酸化鉄還元率 = 酸化鉄還元 TFe / 酸化鉄インプット TFe (1)
- ・酸化鉄還元 TFe = 酸化鉄インプット TFe - 未還元酸化鉄 TFe (2)
- ・酸化鉄インプット TFe = ダスト投入量 × ダスト含有 TFe + ブロー 2 滓投入量 × ブロー 2 滓含有 TFe (3)
- ・未還元酸化鉄 TFe = TPC 脱 Si スラグ中 TFe - TPC 脱 Si スラグ中 TFe (酸化鉄投入量 0 kg/t) (4)

図 19 に酸化鉄インプット TFe と TPC 脱 Si スラグ中 TFe の関係を示す。酸化鉄投入量が増加するほど、脱 Si スラグ中に未還元の TFe が僅かながら残留していることが分かる。図 20 に酸化鉄インプット TFe と酸化鉄還元 TFe の関係を示す。図 20 中のプロットの直線近似の傾きが、酸化鉄の還元率を表す。TPC 脱 Si による還元率は 92% と非常に高位であり、高効率で酸化鉄から鉄を回収可能であることが分かった。

TPC 脱 Si における脱 Si 剤である酸化鉄 (ダストおよび

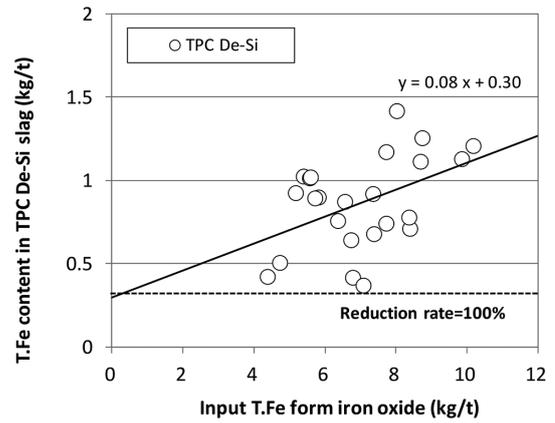


図 19 酸化鉄インプット T.Fe と脱 Si スラグ中 T.Fe の関係
Relation between input T.Fe from iron oxide and T.Fe content in De-Si slag

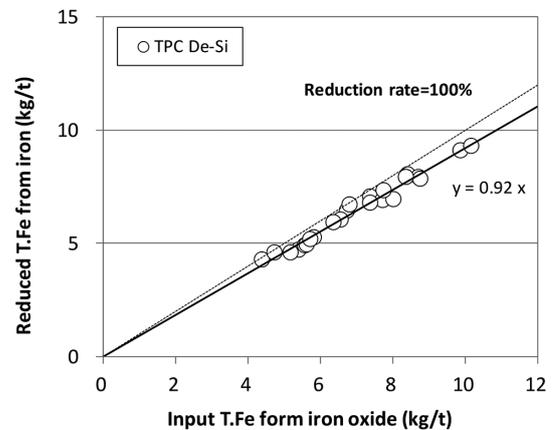


図 20 酸化鉄インプット T.Fe と酸化鉄還元 T.Fe の関係
Relation between input T.Fe from iron oxide and reduced T.Fe from iron

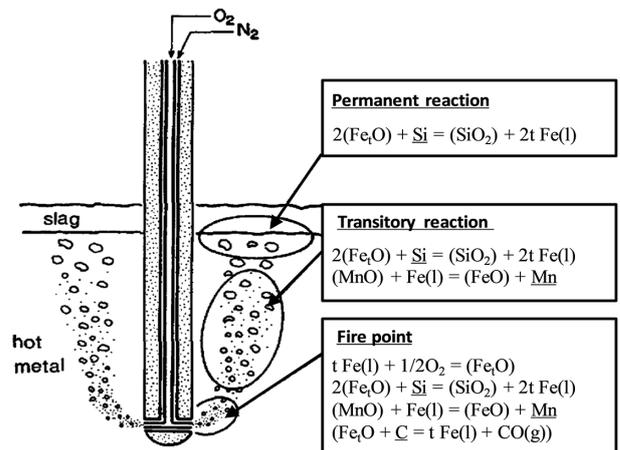
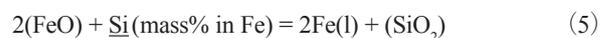


図 21 TPC インジェクション法の反応メカニズム⁹⁾
Reaction mechanism of De-Si by TPC injection method

ブロー 2 滓) 中 TFe は、下記の脱 Si 反応を主体として還元することで鉄分が回収される。



TPC 脱 Si はインジェクション法を用いており、図 21 に示すように、吹き込まれた脱 Si 剤 (気体酸素、酸化鉄) の溶銜中浮上時に脱 Si 反応が進行するため (トランジ

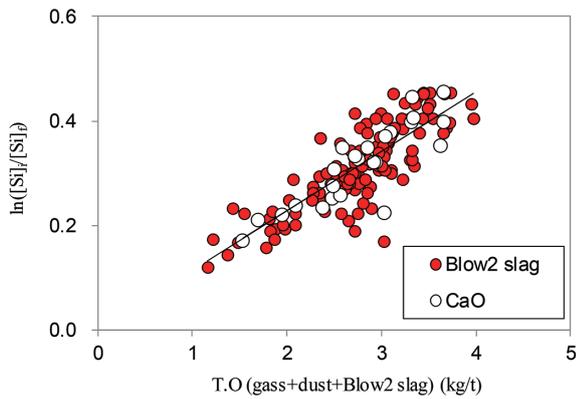


図 22 T.O (気体酸素+ダスト, ブロー 2 滓中有効酸素分) と $\ln([Si]_f/[Si]_i)$ の関係⁶⁾
Relation between T.O (gaseous oxygen+Effective oxygen content from dust and Blow2 slag) and $\ln([Si]_f/[Si]_i)$

りー反応), 脱 Si 効率が高い⁹⁾。一方, 上方添加で酸化鉄を投入する場合, トップスラグ中 T.Fe が上昇し, 酸化鉄の還元が進みにくいことが指摘されている¹⁰⁾。転炉型溶鉄予備処理 (MURC) におけるスラグ中 T.Fe は, 低塩基度, 高酸素ポテンシャルで脱 P 反応を進行させるため 15~20% が適正値と考えられており¹¹⁾, MURC ブロー 1 に比較してスラグ中 T.Fe が低位な TPC インジェクション法による TPC 脱 Si にて, ダストおよびブロー 2 滓を優先的にリサイクルすることで, 酸化鉄中の鉄分を高効率で回収できる。

3.3 TPC 脱 Si 用ブロー 2 滓リサイクルによる鉄ロス低減

TPC 脱 Si の CaO 源としては従来は粉生石灰を使用していたが, 脱 Si スラグミニマム化を図るべく, ブロー 2 滓をリサイクル使用可能とした。ブロー 2 滓用に新たな受入系, 搬送ルートの新設, 改造, および既存の熱風炉を流用シメル内で乾燥可能にすることで, TPC インジェクション用のブロー 2 滓粉体の製造が可能となった。

図 22 に供給酸素として気体酸素およびダスト, ブロー 2 滓中有効酸素分 10% (FeO, Fe₂O₃ 等) を加味した供給酸素原単位 T.O と脱 Si 反応容量係数 $\ln([Si]_f/[Si]_i)$ ($[Si]_i$: 処理前 [Si], $[Si]_f$: 処理後 [Si]) の関係を示す。プロットの傾きが脱 Si 処理効率を示す。気体酸素, ダストに加え, ブロー 2 滓または生石灰を吹き込んだ場合の $\ln([Si]_f/[Si]_i)$ のプロットの傾きはほぼ一致しており, ブロー 2 滓中酸化鉄が還元され, 酸素分が脱 Si に寄与したことが分かる⁶⁾。

3.4 TPC 脱 Si による効果

図 23 に示すように, 出銑 Si 0.58% から TPC 脱 Si を実施することで, 脱 Si 幅 0.15% を確保し, 転炉装入 Si を 0.43% まで低減した。また, 脱 Si 用ダストの使用量を 2010 年度実績の 0.3kg/t から 2014 年度実績の 7.7kg/t まで, +7.4 kg/t 拡大した。この対策により, 還元率が 92% と高い TPC インジェクションでの脱 Si 用ダスト活用による鉄ロス低減

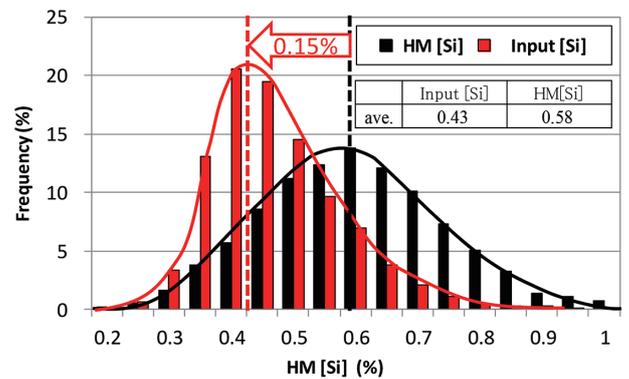


図 23 出銑 Si および転炉装入 Si の関係
Relation between hot metal (HM) [Si] and input [Si] to BOF

効果を楽しみ, 系外排出 T.Fe を 0.6kg/t 削減した。

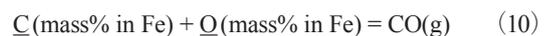
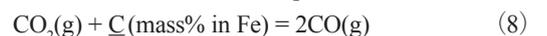
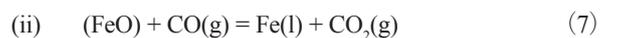
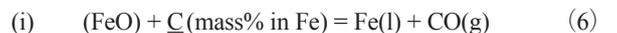
4. 転炉における酸化鉄還元効率向上による鉄ロス低減に向けた取り組み

4.1 転炉における鉄ロス低減の考え方

高溶銑配合率での操作の場合, MURC 最大の特徴のひとつである熱ロスが非常に少ないことにより, 転炉での冷却材投入量が増加傾向にある。冷却材として酸化鉄を考えた場合, 前述の通り TPC 脱 Si で消費することで, 高位の還元効率による鉄ロス低減効果を楽しむことができるが, 酸化鉄であるダストの供給量ネック, 更には, 脱 S 処理に必要な温度を確保する観点から, TPC 脱 Si での酸化鉄使用には限界がある。その結果, 転炉にて大量の冷却用酸化鉄である鉄鉱石が投入される。

鉄鉱石の還元反応に目を向けると, 図 24 に示すように, 溶銑中炭素による鉄鉱石の還元反応は, 他の還元方法と比較して還元速度が速いことが指摘されている¹²⁾。古くから製鋼における鉄鉱石の溶融還元は直接製鉄法の有力な手法として, 高炉 - 製鋼法により確立された間接製鉄法と比較され, 研究されてきた^{12, 13)}。

鉄鉱石の還元反応は, Fe₂O₃(s) → Fe₃O₄(s) → (FeO) → Fe(l) の順に進む。溶融 FeO の還元反応は, 下記に示す反応が進行し^{12, 14)}, 還元反応速度は, 下式の複合的な組み合わせと推察される^{14, 15)}。



鉄鉱石の投入は, 溶銑脱 P 効率向上を目的として溶銑温度を低減すべく, 主に MURC ブロー 1 にて投入される。ブロー 1 での処理時間は約 3 分と短く, 大量の鉄鉱石を投入した場合, 十分に鉄鉱石を還元することができず, ブロー 1 スラグ中 T.Fe が上昇する (図 10)。このスラグは, 脱 C 吹錬であるブロー 2 に移行する前に, ブロー 1 スラグを排出する中間排滓を行うため, 還元が不十分となった場合,

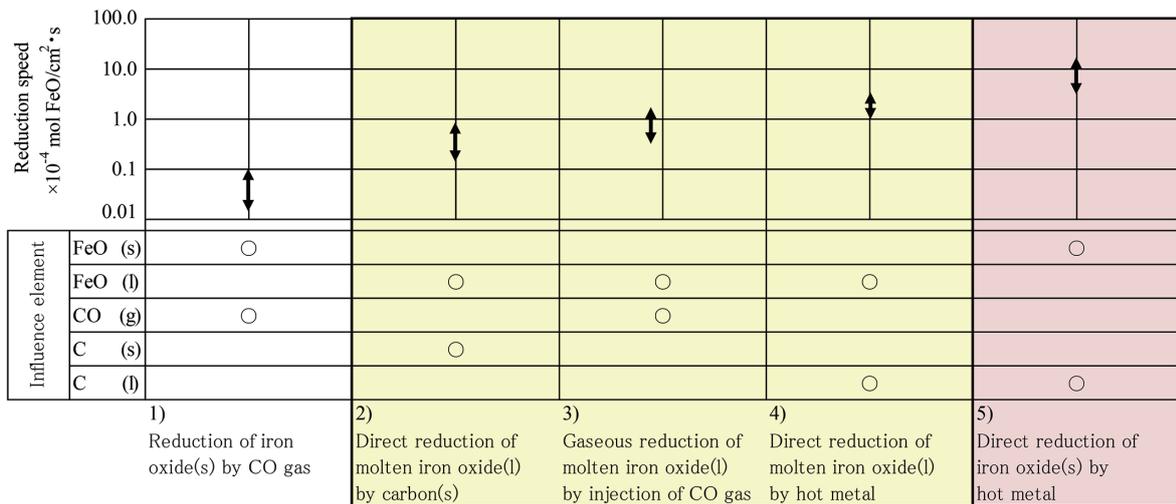


図 24 還元反応機構ごとの酸化鉄の反応速度の比較¹²⁾
 Comparison of reduction speed of iron oxide

鉄ロスに繋がる。したがって、溶銑中炭素による溶融還元を活用しながら、酸化鉄の還元効率を高めることが、熱裕度を潤沢に有する高溶銑配合時の MURC において重要な課題となる。

過去の研究から、鉄鉱石の還元効率を向上させるには、①予備還元、②反応界面積増加が有効と指摘されている¹⁴⁾。また、図 24 から分かるように、③固体酸化鉄と溶銑中炭素の直接還元が有効であり、酸化鉄の上方添加においては、スラグ下の溶銑と直接反応させるため、ある程度の粒径および重量の確保が必要なが示唆される。以上を踏まえ、転炉での酸化鉄還元効率の向上について検討した。

4.2 転炉ダストを活用した還元効率向上

鉄鉱石および転炉細粒ダストの成分を表 1 に示す。転炉細粒ダストは、発生源が転炉吹錬時の高温環境下での微粒飛散ダストであり、酸化が進んでおらず FeO (融点 1370℃) を多量に含むことから、鉄分のほぼ全量が Fe₂O₃ (融点 1566℃) である鉄鉱石と比較して溶解性が優位と考えられる。また、ダストを塊成化して上方添加することで、集塵ロス抑制や、溶銑との接触による直接還元が期待できる。したがって、ダストを塊成化して転炉に再利用することは、溶解性および被還元性の観点から鉄鉱石と比較して優位と考えられる。

4.2.1 転炉ダストの塊成化プロセス

転炉細粒ダストを転炉にて再利用するため、ダスト塊成鉱工場にて、バインダーを用いて塊成化している(以下、塊成化した転炉細粒ダストをダスト塊成鉱と称す)。製造フローとしては、ダストおよびバインダーを受入れ、加湿しながら混錬、押出し成型を行い、蒸気乾燥機を通して水分<1%とした後、転炉副原料の地上バンカーに投入している。

表 1 鉄鉱石および転炉細粒ダストの組成
 Chemical composition of iron ore and BOF fine dust

Iron ore (%)	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	M.Fe
		64	0	91
BOF fine dust (%)	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	M.Fe
		68	47	42

4.2.2 転炉における酸化鉄の還元率評価

転炉における酸化鉄の還元率を算定するため、ブロー 1 吹錬中に鉄鉱石またはダスト塊成鉱を投入した後、ブロー 1 滓を中間排滓時に採取して、化学分析に供した。酸化鉄からインプットした T.Fe およびブロー 1 スラグ中に残留する T.Fe の関係を図 25 に示す。ダスト塊成鉱で鉄鉱石を置換した場合(投入酸化鉄中 50mass%以上のダスト塊成鉱を使用)、ブロー 1 スラグ中に残留する T.Fe は低減されており、ダスト塊成鉱の還元率が鉄鉱石より高いことが分かる。鉄鉱石およびダスト塊成鉱の還元率を図 26 に示す。酸化鉄還元率の算定方法の詳細は Appendix に記す。プロットの直線近似の傾きが各酸化鉄の還元率を表す。算定されたダスト塊成鉱の還元率は 82%、鉄鉱石の還元率は 58%であり、ダスト塊成鉱の還元率は鉄鉱石と比較して十分に高いことが分かる。

4.3 転炉における酸化鉄の還元率に関する考察

転炉にて上方添加した鉄鉱石およびダスト塊成鉱は、形状、重量が類似しており、最も高速で進行するとされる(i)固体酸化鉄の溶銑中炭素による直接還元のみで還元が進行すれば、還元率に差異はほとんど生じないと考えられる。しかしながら、図 26 に示したように、鉄鉱石およびダスト塊成鉱はブロー 1 吹錬終了時点で還元率に差異が生じていることから、以下のいずれかの反応が律速になっていると推察される。

(ii) 固体酸化鉄中の酸素の解離反応、(iii) 固体酸化鉄の

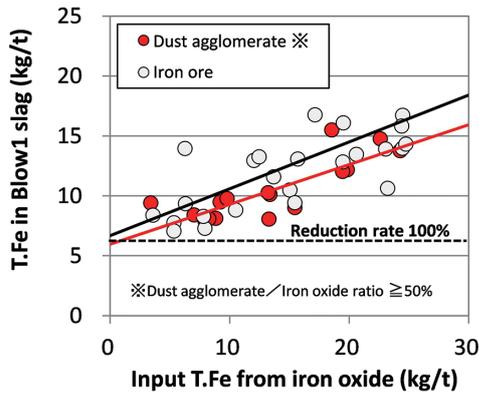


図 25 酸化鉄インプット T.Fe とスラグ中 T.Fe の関係
Relation between input T.Fe from iron oxide and T.Fe in Blow1 slag

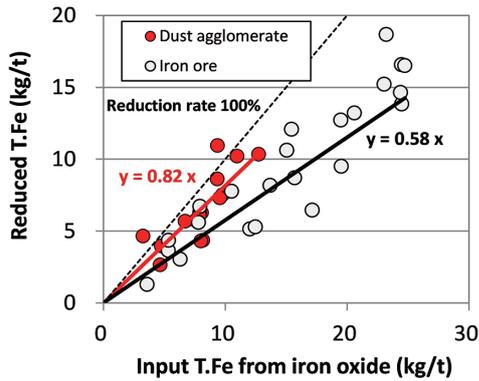


図 26 鉄鉱石およびダスト塊成鉱の還元率
Relation between input T.Fe from iron oxide and reduced T.Fe

スラグ中への溶解反応, (iv) 溶融酸化鉄の還元反応
そこで, ダスト塊成鉱および鉄鉱石の還元率の差異について, 以下で考察する。

図 27 に Fe-O 状態図と酸素分圧線 p_{O_2} の関係を示す¹⁶⁾。ブロー 1 溶銑温度 1350℃において, Fe_2O_3 中酸素の解離圧は 4.3×10^{-2} atm, Fe_3O_4 中酸素の解離圧は 9.4×10^{-8} atm, FeO 中酸素の解離圧は 6.6×10^{-11} atm である。

一方, 酸化鉄が還元されるブロー 1 スラグ中の酸素ポテンシャルは, C-CO 平衡, Fe-FeO 平衡の間にあると考え, 下式を用いて酸素ポテンシャル ΔG° を推定した。

$$C(\text{graphite}) + O(\text{mass\% in Fe}) = CO(g) \quad \Delta G^\circ (\text{J/mol}) = 5150 - 84.397T \quad (11)^{17,18}$$

$$1/2O_2(g) = O(\text{mass\% in Fe}) \quad \Delta G^\circ (\text{J/mol}) = -117110 - 3.397T \quad (12)^{17}$$

$$Fe_2O(l) = tFe(l) + O(\text{mass\% in Fe}) \quad \Delta G^\circ (\text{J/mol}) = 117700 - 49.837T \quad (13)^{17}$$

ここで, T は温度, t は量論係数, C(graphite) の活量は 1, CO 分圧は 1 atm, $Fe_2O(l)$ の活量は 0.5 と仮定した。

得られた酸素ポテンシャルは, C/CO 平衡が 4.2×10^{-17} atm, Fe_2O/Fe 平衡が 1.4×10^{-11} atm と算定され, ブロー 1 スラグの酸素ポテンシャルは, $4.2 \times 10^{-17} \sim 1.4 \times 10^{-11}$ atm と推定される。以上の算定結果を図 28 に示す。ブロー 1 スラ

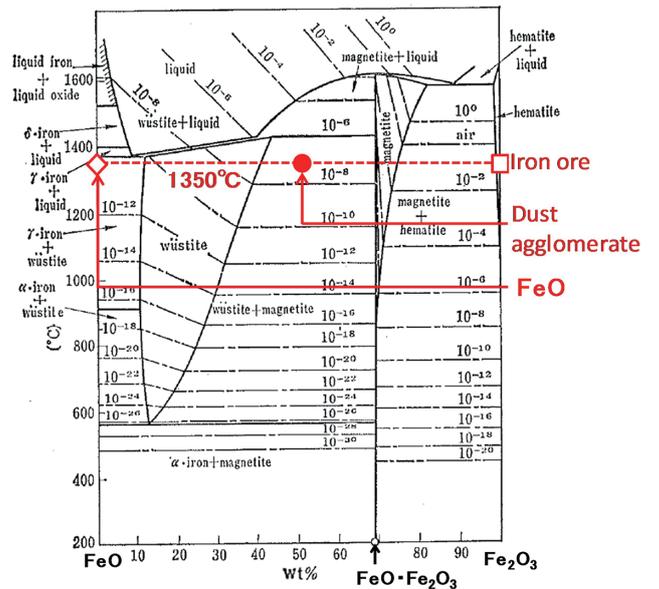


図 27 Fe-O 状態図と酸素分圧線 p_{O_2} の関係¹⁶⁾
Relation between Fe-O phase and oxygen partial pressure

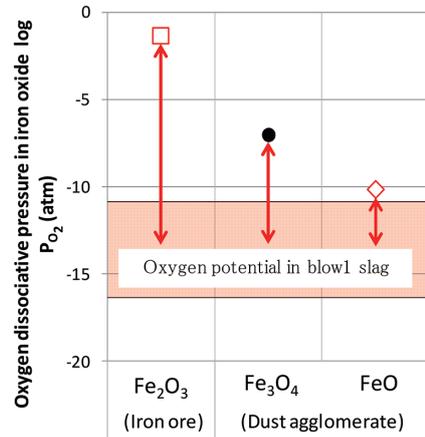


図 28 酸化鉄中酸素の解離圧
Oxygen dissociative pressure in iron oxide

グの酸素ポテンシャルは十分に低く, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO 中酸素の解離反応はいずれも進行すると考えられるが, 解離圧とブロー 1 スラグの酸素ポテンシャルの差から Fe_2O_3 の解離反応が最も進行しやすいと推測される。

小川らは X 線透視画像により, 溶融スラグ中の鉄鉱石ペレット (Fe_2O_3) の溶解挙動について観察しており, 急速に発生した酸素ガスに鉄鉱石ペレットが包まれた状態になり, 浮上してスラグ表面で溶解し, 溶銑との接触頻度が減少したと報告している¹⁹⁾。

以上を踏まえ, 鉄鉱石とダスト塊成鉱を比較すると, ほぼ Fe_2O_3 単相の鉄鉱石は酸素の解離が容易に起こるため, 発生した酸素ガスにより, (1) 溶銑との接触頻度の減少, (2) 物質移動や伝熱の阻害による還元速度の低下が生じ, 還元率が低位になったと推定される。一方, ダスト塊成鉱は FeO を多量に含むため酸素ガスの発生が少なく, 加えて微小な細粒ダストの集合であり, 溶銑との接触やスラグ中へ

の溶解が阻害されにくいことから、鉄鉱石と比較して還元反応が進行したと考えられる。

4.4 転炉酸化鉄の還元効率向上による効果

3.1節で述べたダスト製造能力拡大対策により、TPC脱Siでの転炉細粒ダスト使用を優先しながら、余剰分については、転炉における転炉細粒ダストの使用を拡大し、2010年度実績の4.3kg/tから2014年度実績の5.3kg/tまで、+1.0kg/t拡大した。この対策により、還元率が82%と高いダスト塊成鉱の活用による鉄ロス低減効果享受し、系外排出T.Feを0.1kg/t削減した。

5. スラグ・ダストリサイクル拡大および鉄ロス低減の効果

これまでの取り組みを総括し、図29に系外排出スラグ原単位削減の取り組み効果を示す。効果の比較のため、2014年度実績は、2010年度の出鉄Si×HMR=0.41%で補正した。系外排出スラグ原単位は16kg/t改善し、TPC脱Si拡大により7kg/t、スラグリサイクル拡大により3kg/t改善した。鉄ロス原単位低減の取り組み効果を図30に示す。鉄ロス原単位は3kg/t改善し、TPC脱Si拡大により2kg/t、スラグリサイクル拡大により0.5kg/t改善した。

図31に各酸化鉄の還元率を示す。また、図32にダスト使用拡大の取り組み効果を示す。酸化鉄還元率が高位な

TPC脱Siにてダスト使用量を+7.4kg/t拡大し、更に転炉でのダスト使用拡大+1.0kg/tとした。以上による鉄ロス低減効果として、脱Si用ダスト活用による鉄ロス低減0.6kg/t、ダスト塊成鉱活用による鉄ロス低減0.1kg、計0.7kg/tの鉄ロス低減効果享受した。

6. 結 言

スラグ・ダストリサイクルを視点とした鉄ロス低減の取り組みについて以下にまとめる。

- 1) ブロー2 滓のスラグリサイクル拡大およびTPC脱Si拡大によるスラグボリューム低減を中心として、2014年度は、2010年度と比較して系外排出スラグ原単位を16kg/t削減した。更に、スラグの系外排出に伴う鉄ロス原単位を3kg/t低減した。
- 2) MURCブロー1およびTPC脱Siにおける酸化鉄の還元率を算定し、(1)TPC脱Si用ダスト：還元率92%、(2)ブロー1塊成鉱：還元率82%、(3)ブロー1鉄鉱石：還元率58%の順での酸化鉄使用とすることで、酸化鉄の還元効率を向上させた。また、TPC脱Siにおいては、ブロー2 滓中の有価なFeも併せて回収した。
- 3) 転炉での未還元ロスの多い鉄鉱石に対して、TPC脱Si（インジェクション法）での脱Si用ダスト使用による鉄ロス低減0.6kg/t、転炉でのダスト塊成鉱使用による鉄ロス低減0.1kg/t、計0.7kg/tの鉄ロス低減効果享受した。

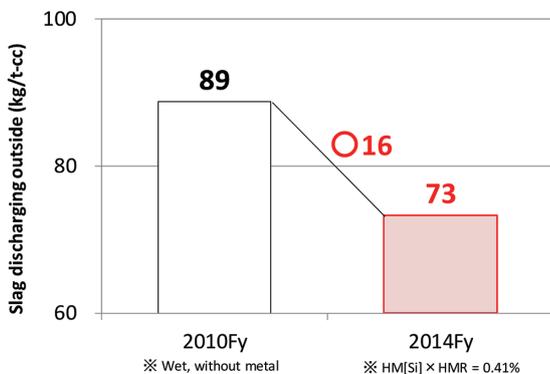


図29 系外排出スラグ原単位削減の取り組み効果
Decrease of amount of slag for out of the recycle system

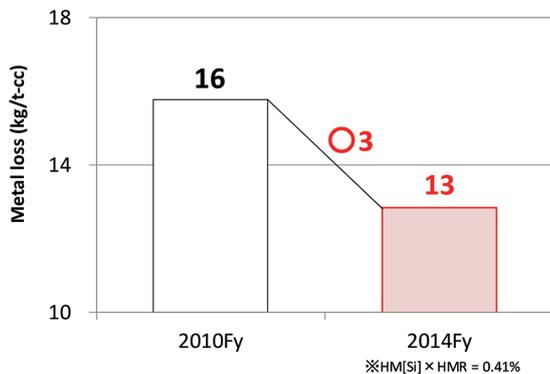


図30 鉄ロス原単位低減の取り組み効果
Improvement of metal loss

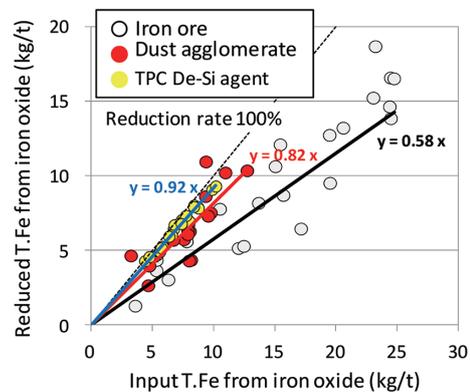


図31 各酸化鉄の還元率
Comparison of Reduction rate of each iron oxide

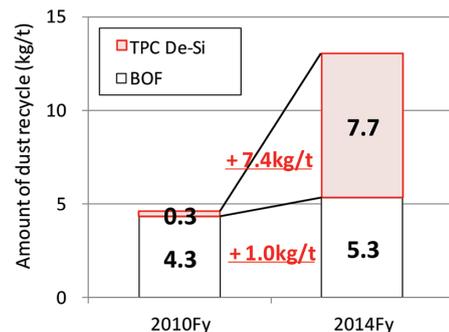


図32 ダスト使用拡大の取り組み効果
Increase of amount of dust recycle

Appendix

TPC 脱 Si スラグ中 T.Fe および TPC 脱 Si スラグ量を算定するために用いた計算式を下記に示す。

$$\cdot \text{TPC脱Siスラグ中T.Fe} = \text{TPC脱Siスラグ量} \times \text{TPC脱Siスラグ中T.Fe} (\%) \quad (14)$$

$$\cdot \text{TPC脱Siスラグ量} = \text{TPC脱Si生成スラグ量} + \text{高炉スラグ量} \quad (15)$$

$$\cdot \text{TPC脱Si生成スラグ量} = \text{生石灰量} \times \text{品位} + \text{SiO}_2 \text{生成量} + \text{ブロー2滓量} \times \text{残留割合} \quad (16)$$

ここで、高炉滓量は 7.3kg/t で一定、ブロー 2 滓が脱 Si スラグ中に残留する割合 (残留割合) は一定と仮定した。

鉄鉱石およびダスト塊成鉄の還元率について、TPC 脱 Si における酸化鉄の還元率と同様に、以下の式で定義する。各式は中間排滓時のブロー 1 滓中 CaO, SiO₂, T.Fe の分析値から、マスバランスを考慮して算定した。

$$\cdot \text{鉄鉱石還元率} = \text{鉄鉱石還元T.Fe} / \text{鉄鉱石インプットT.Fe} \quad (17)$$

$$\cdot \text{鉄鉱石還元T.Fe} = \text{鉄鉱石インプットT.Fe} - \text{未還元鉄鉱石T.Fe} \quad (18)$$

$$\cdot \text{鉄鉱石インプットT.Fe} = \text{鉄鉱石投入量} \times \text{鉄鉱石含有T.Fe} \quad (19)$$

$$\cdot \text{未還元鉄鉱石T.Fe} = \text{ブロー1スラグ中T.Fe} - \text{ブロー1スラグ中T.Fe} (\text{鉄鉱石投入量 } 0\text{kg/t}) \quad (20)$$

$$\cdot \text{ブロー1スラグ中T.Fe} = \text{ブロー1炉内スラグ量} \times \text{ブロー1スラグ中T.Fe} (\%) \quad (21)$$

$$\cdot \text{ブロー1炉内スラグ量} = \text{ブロー1投入CaO量} / \text{ブロー1スラグ中CaO} (\%) \quad (22)$$

$$\cdot \text{塊成鉄還元率} = \text{塊成鉄還元T.Fe} / \text{塊成鉄インプットT.Fe} \quad (23)$$

$$\cdot \text{塊成鉄還元T.Fe} = \text{塊成鉄インプットT.Fe} - \text{未還元塊成鉄T.Fe} \quad (24)$$

$$\cdot \text{塊成鉄インプットT.Fe} = \text{塊成鉄投入量} \times \text{塊成鉄含有T.Fe} \quad (25)$$

$$\cdot \text{未還元塊成鉄T.Fe} = \text{ブロー1スラグ中T.Fe} - \text{ブロー1スラグ中T.Fe} (\text{塊成鉄投入量 } 0\text{kg/t}) \quad (26)$$

参考文献

- 1) 新日本製鉄大分製鉄所：日本鉄鋼協会第 127 回製鋼部会提出資料. 2002
- 2) 新日本製鉄大分製鉄所：日本鉄鋼協会第 131 回製鋼部会提出資料. 2004
- 3) 新日本製鉄大分製鉄所：日本鉄鋼協会第 145 回製鋼部会提出資料. 2011
- 4) 新日本製鉄大分製鉄所：日本鉄鋼協会第 136 回製鋼部会提出資料. 2007
- 5) 新日本製鉄大分製鉄所：日本鉄鋼協会第 143 回製鋼部会提出資料. 2010
- 6) 新日鐵住金大分製鉄所：日本鉄鋼協会第 151 回製鋼部会提出資料. 2014
- 7) 新日本製鉄大分製鉄所：日本鉄鋼協会第 119 回製鋼部会提出資料. 1999
- 8) 原茂太, 荻野和己：鉄と鋼. 76, 360 (1990)
- 9) 河内雄二, 前出弘文, 神坂栄治, 佐藤信吾, 井上隆, 名木稔：鉄と鋼. 69, 1730 (1983)
- 10) 金子敏行, 松崎孝文：鉄と鋼. 78, 1690 (1992)
- 11) 小川雄司, 矢野正孝, 北村信也, 平田浩：鉄と鋼. 87, 21 (2001)
- 12) 下村泰人：鉄と鋼. 78, 509 (1992)
- 13) 長坂徹也, 萬谷志郎：鉄と鋼. 78, 1753 (1992)
- 14) 月橋文孝, 天辰正義, 相馬胤和：鉄と鋼. 68, 1880 (1982)
- 15) 荻野和己：高温界面化学(下). 東京, アグネ技術センター, 2008, p.23
- 16) 大谷正康：鉄冶金熱力学. 東京, 日刊工業新聞社, 1971, p.154
- 17) 製鋼反応の推奨値 (改定増補)：日本学術振興会製鋼第 19 委員会編. 東京, 1984, p.254
- 18) Barin, T., Knacke, O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement Vol.1. 1973
- 19) 小川雄司, 徳光直樹：鉄と鋼. 87, 14 (2001)



草田泰明 Yasuaki KUSADA
大分製鉄所 製鋼部 製鋼工場 精錬課長
大分県大分市大字西ノ洲1 〒870-0992



松澤玲洋 Akihiro MATSUZAWA
室蘭技術研究部 主幹研究員



位 一平 Ippei KURAI
大分製鉄所 製鋼部 製鋼技術室 主査



久米康介 Kohsuke KUME
大分製鉄所 製鋼部 製鋼技術室長



佐藤幸太郎 Kohtaro SATO
大分製鉄所 生産技術部 設備調整室 主幹



本渡秀樹 Hideki HONDO
大分製鉄所 製鋼部長