

---

溶銑用の生石灰系吹込みの脱硫剤の開発

Lime-based Powder Reagent for Hot Metal Desulfurization Torpedo Car

拝田 治(Osamu Haida) 江見 俊彦(Toshihiko Emi) 数土 文夫(Fumio Sudo) 山田  
純夫(Sumio Yamada) 馬田 一(Hajime Bada)

---

要旨：

微粉で流動性の良い、溶銑用の生石灰系吹込み脱硫剤を開発した。生石灰粉の粒径と、脱硫剤中の C,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  含有量を最適化して、文献値に比べ非常に高い生石灰反応効率 ( $\eta_{\text{cao}}$ ) を得た。カーバイド脱硫に用いた混銑車に高炉で受銑すると復硫するが、生石灰脱硫ではこの復硫が無い。脱硫剤中の  $\text{CaCO}_3$  含有量が  $\eta_{\text{cao}}$  に与える影響と、上記復硫の無い理由を、混銑車内の溶銑の均一混合時間と脱硫前後のスラグ組成を用いて、理論的に考察した。 $\eta_{\text{cao}}$  が高いことと、復硫が無いことにより、生石灰脱硫剤原単位はカーバイド使用の場合に比べ半減し、またレンガの選択と混銑車回転率の向上により、耐火物コストも 80% に低減した。千葉製鉄所第 3 製鋼工場では、1979 年 8 月に、生石灰系脱硫剤への移行を完了した。

---

Synopsis：

Lime-based mixing reagent with fine grain size and improved fluidity has been developed for hot metal desulfurization using the torpedo car (top) injection method. With the optimization of both the powder size and the C,  $\text{CaF}_2$ , and  $\text{CaCO}_3$  contents in the reagent, lime reaction efficiency is improved far higher than the level reported in counterpart documents. This desulfurization method does not lead to resulfurization which usually occurs during the hot metal teeming into torpedo cars into which calcium carbide has been injected for desulfurization purposes. The effect of  $\text{CaCO}_3$  content in the reagent on  $\eta_{\text{cao}}$  and the absence of resulfurization is theoretically explained on the basis of uniform mixing time of hot metal in torpedo cars and the analysis of torpedo slags taken before and after the desulfurization. The high value of  $\eta_{\text{cao}}$  and the absence of resulfurization have contributed to lowering the unit consumption cost of the lime-based reagent to roughly one-half of that of carbide. Also, the choice of suitable lining material for torpedo car utilization have reduced the lining cost for lime desulfurization to about 80% of that for the carbide desulfurization. The lime-based reagent replaced calcium carbide in August 1979 at No.3 Steelmaking Shop at Chiba Works.

本文は次のページから閲覧できます。

# 溶銑用の生石灰系吹込み脱硫剤の開発

## Lime-based Powder Reagent for Hot Metal Desulfurization in Torpedo Car

栢 田 治\*

Osamu Haida

江 見 俊 彦\*\*

Toshihiko Emi

数 土 文 夫\*\*\*

Fumio Sudo

山 田 純 夫\*\*\*\*

Sumio Yamada

馬 田 一\*\*\*\*

Hajime Bada

### Synopsis:

Lime-based mixing reagent with fine grain size and improved fluidity has been developed for hot metal desulfurization using the torpedo car (top) injection method. With the optimization of both the powder size and the C,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  contents in the reagent, lime reaction efficiency is improved far higher than the level reported in counterpart documents.

This desulfurization method does not lead to resulfurization which usually occurs during the hot metal teeming into torpedo cars into which calcium carbide has been injected for desulfurization purposes.

The effect of  $\text{CaCO}_3$  content in the reagent on  $\eta_{\text{CaO}}$  and the absence of resulfurization is theoretically explained on the basis of uniform mixing time of hot metal in torpedo cars and the analysis of torpedo slags taken before and after the desulfurization.

The high value of  $\eta_{\text{CaO}}$  and the absence of resulfurization have contributed to lowering the unit consumption cost of the lime-based reagent to roughly one-half of that of carbide. Also, the choice of suitable lining material for torpedo cars ( $\text{MgO-C}$  for slag line and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  for the remaining part) and an increased frequency of torpedo car utilization have reduced the lining cost for lime desulfurization to about 80% of that for the carbide desulfurization. The lime-based reagent replaced calcium carbide in August 1979 at No. 3 Steelmaking Shop at Chiba Works.

### 1. 緒 言

溶銑脱硫は、平炉・転炉などの製鋼炉の精錬効率を向上するのに非常に有効なので、種々の方法が研究、実用化されてきた。このうち、混銑車吹込み脱硫法は、大量の溶銑を短時間に処理でき、脱硫剤の反応効率も高い優れた方法なのでこれを

採用する工場が増えている。当社千葉製鉄所でも、第6高炉、第3製鋼工場の建設を機にATH方式の混銑車吹込み脱硫設備を設置し、1977年にカルシウムカーバイド（以後カーバイドと略す）による脱硫を開始した。それ以後、脱硫剤の吹込み速度、脱硫剤中に含まれる炭素や攪拌ガス発生物質（ $\text{CaCO}_3$ ）の量などの適正化により、カーバイドの反応効率（ $\eta_{\text{CaC}_2}$ ）が次第に向上した<sup>1,2)</sup>。しか

\* 技術研究所第1研究部製鋼研究室主任研究員・理博

\*\*\* 千葉製鉄所製鋼部第3製鋼課課長

(昭和56年8月24日原稿受付)

\*\* 技術研究所第1研究部製鋼研究室室長・理博

\*\*\*\* 千葉製鉄所製鋼部第3製鋼課掛長

し、カーバイドは製造するのに多量の電力を要するため高価なことと上記  $\eta_{\text{CaC}_2}$  の改善効果もほぼ限界に近づいたので、1978年中頃よりカーバイドに代る安価な脱硫剤の開発に着手した。

生石灰は、熱力学的には十分脱硫力を持っており<sup>3,4)</sup>、安価な脱硫剤となり得る。しかし、脱硫反応速度が遅いので、生石灰脱硫が工業的に実施されることは少なかった。特に、吹込み脱硫では、反応速度の早いカーバイドを主体とする脱硫剤が使用されることが多かった。本研究は、生石灰の反応速度を促進することにより安価な吹込み脱硫剤を開発することを目的とした。約2年間でこの目的を達成し、新脱硫剤をカーバイドと置き換えて脱硫処理費を大幅に低減した。本論文では、この開発の経過を3つの段階に分けて報告する。

## 2. 第1段階—脱硫剤組成の決定

### 2.1 予備検討

脱硫速度の向上には、生石灰微粉化による溶鉄／生石灰粉間の界面積増大が有効である。ところが、生石灰粉は流動性が悪いので吹込み装置のタンク内で棚吊りしたり脈動を生じてランス詰りを起こすことがあり、生石灰粉が微粉になるほどこの傾向が強くなる。これを解決するため、生石灰粉の流動性を改善する方法を実験室的に種々検討した結果 MHPS (メチルハイドロジェンポリシロキサン：シリコンオイルの1種) の添加が有効であることを見出した。Fig. 1 に示すように、MHPS は、代表的な界面活性剤であるステアリン酸カルシウムに比べ非常に少量の添加で生石灰粉の安息角を下げ、流動性を改善する。MHPS の添加量には最適値があり、これを超えると安息角は増加する。

生石灰による脱硫反応は、固相内拡散律速で進行するとされている<sup>5)</sup>。したがって、生石灰粉に添加物 X を加え生石灰表層に低融点部分を作れば脱硫反応が促進される<sup>3)</sup>。この目的に最適な成分 X を選定するため、黒鉛ルツボ中で溶解し、1350 ± 20°C に保持した溶鉄 5 kg の上に (CaO + X) 粉

$$\eta = \frac{1000 \{ [\%S]_0 - [\%S]_f \} (M_{\text{CaO}} \text{ or } M_{\text{CaC}_2})}{(\text{CaO or CaC}_2 \text{ consumption (kg/t)}) \times 32}$$

$M_{\text{CaO}}, M_{\text{CaC}_2}$ : Molecular weight of CaO or CaC<sub>2</sub>

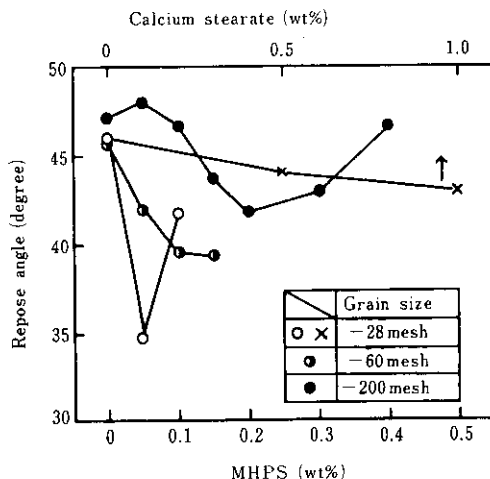


Fig. 1 Changes in repose angle of lime powder by addition of MHPS (Methyl Hydrogen Polysiloxane) or calcium stearate

を 3 g/kg-Hot metal 添加し、インペラー攪拌する脱硫実験を行なった。脱硫速度を、川合ら<sup>5)</sup>の速度式で解析した結果、速度定数  $K_s$  (10<sup>4</sup>%/min) が CaO 単体では 0.3 に対し、90%CaO-10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> では 1.2, 95%CaO-5%Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> では 2.0, 95%CaO-5%CaF<sub>2</sub> では 2.5 と媒溶剤添加により増加した。この結果から実機実験では、最も効果の大きい螢石を使用することにした。

1977～1978年のカーバイド脱硫の経験から、 $\eta_{\text{CaC}_2}$  の高い脱硫剤組成が 59%CaC<sub>2</sub>-27%CaCO<sub>3</sub>-15%C と求まっていた。ここで、CaCO<sub>3</sub> は熱分解によりガスを発生して溶鉄とスラグを激しく攪拌する作用、C は、混鉄車内を還元性雰囲気保つ作用を持ちそれぞれ  $\eta_{\text{CaC}_2}$  を高める。この経験と上に説明した検討結果より、少量の MHPS を添加した 60% (95%CaO-5%CaF<sub>2</sub>)-25%CaCO<sub>3</sub>-15%C 組成を基本として生石灰系脱硫剤の実機実験を行なった。

### 2.2 実機実験

脱硫剤の吹込み条件を Hoesch 法<sup>6)</sup>のそれと比較して Table 1 に示す。本実験では、搬送ガス量が、脱硫剤 1 kg あたり 10Nl と非常に少ないが、すでに説明した MHPS の流動性向上効果により、生石灰系脱硫剤の安定した吹込みが可能になった。そこで、生石灰粉の粒度、脱硫剤中の螢石、C、CaCO<sub>3</sub> 含有量を変えた脱硫剤の吹込み実験を行

**Table 1** Conditions of injection desulfurization for this work compared with those for Hoesch method<sup>6)</sup>

|                                   | This work                                                   | Hoesch                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Desulfurizer                      | CaO, CaCO <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub> , C<br>Surfactant | CaO                        |
| Hot metal                         | 260~340t                                                    | 150t                       |
| Carrier gas                       | N <sub>2</sub><br>5 Nl/t.min                                | Natural gas<br>28 Nl/t.min |
| Injection rate                    | 0.5kg/t.min                                                 | 0.5kg/t.min                |
| Gas/Solid                         | 10 Nl/kg                                                    | 56 Nl/kg                   |
| Lance angle<br>(below horizontal) | 65~70 degree                                                | 90 degree                  |

なった。

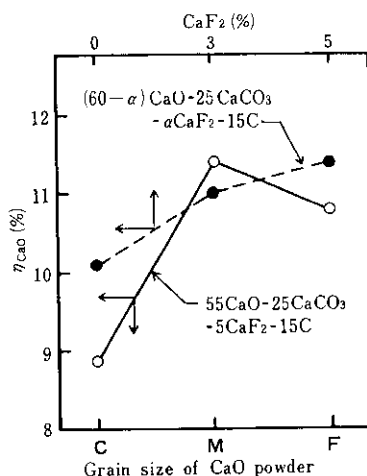
### (1) 螢石混合量および生石灰粒度

$(60-\alpha)\% \text{CaO}-25\% \text{CaCO}_3-\alpha\% \text{CaF}_2-15\% \text{C}$  組成で  $\alpha$  を 0, 3, 5% に変えた場合と  $55\% \text{CaO}-25\% \text{CaCO}_3-5\% \text{CaF}_2-15\% \text{C}$  組成で生石灰粉の粒度を C(-28mesh), M(-60mesh), F(-200mesh) に変えた場合の  $\eta_{\text{CaO}}$  の変化を Fig. 2 に示す。なお、本論文では、脱硫剤中の  $\text{CaCO}_3$  が熱分解して生成する CaO も脱硫に寄与すると考えて  $\eta_{\text{CaO}}$  を求めた。Fig. 2 より、螢石混合量が増すにつれて  $\eta_{\text{CaO}}$  が向上する。耐火物溶損とのかねあいから、螢石混合量は 3~5% が適当である。一方、生石灰粉の粒度を C から M に変えると  $\eta_{\text{CaO}}$  が約 2% 向上する。生石灰粉粒度をさらに下げて F にすると、 $\eta_{\text{CaO}}$  が逆に減少する。

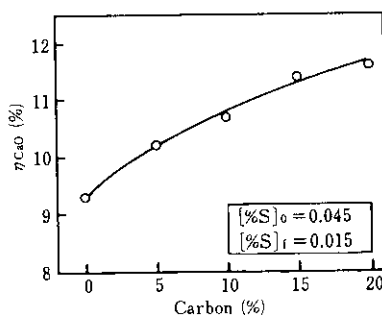
溶銑中への吹込み時に窒素気泡を突き抜けて溶銑中に侵入する生石灰粉の臨界直径は、Engh<sup>7)</sup> の理論式により  $1.4\mu\text{m}$  と計算された。この臨界直径より小径部分の重量割合は、M 粒度の場合 12% であるのに対し F 粒度の場合は 44% と非常に多い。したがって、F 粒度生石灰を用いると溶銑に吹込まれる際に窒素気泡表面に付着して溶銑中を浮上する生石灰粉の割合が多いため M 粒度生石灰よりも溶銑/生石灰間の界面積が減少し、 $\eta_{\text{CaO}}$  が低下するものと推定される。

### (2) C 混合量

$(70-\beta)\% \text{CaO}-25\% \text{CaCO}_3-5\% \text{CaF}_2-\beta\% \text{C}$  組成で  $\beta$  を 0, 5, 15, 20% と増すにつれ Fig. 3 に示すように  $\eta_{\text{CaO}}$  が増加する。この理由を調べる



**Fig. 2** Dependence of  $\eta_{\text{CaO}}$  for desulfurization from  $[\%S]_0=0.045$  to  $[\%S]_1=0.015$  on the content of  $\text{CaF}_2$  in the reagent or on grain size of lime powder (C: -28mesh, M: -60mesh, F: -200mesh)



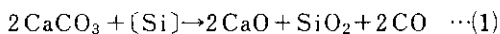
**Fig. 3** Change of  $\eta_{\text{CaO}}$  with an increase of carbon content in lime-based reagent

ため、 $\beta=5$ , 20%の脱硫剤を吹込み中の混銑車からガス試料を採取して分析した。 $\beta=5\%$ の場合、 $\text{CO}_2$ が17%,  $\text{O}_2$ が0.21%( $n=9$ の平均)含まれているのに対し、 $\beta=20\%$ の場合 $\text{CO}_2$ が6.9%,  $\text{O}_2$ が0.01%( $n=3$ の平均)と減少していた。このように、脱硫剤中のC混合量が増すにつれて混銑車内雰囲気中の還元性が強まるため  $\eta_{\text{CaO}}$  が向上するものと考えられる。すなわち、C混合という簡便かつ安価な方法で、搬送ガスに天然ガスを用いるHoesch法<sup>6)</sup>と同様の効果が得られる。

### (3) $\text{CaCO}_3$ 混合量

$(80-\gamma)\% \text{CaO}-\gamma\% \text{CaCO}_3-5\% \text{CaF}_2-15\% \text{C}$  組成で  $\gamma$  を 25% から 35% に増すと  $\eta_{\text{CaO}}$  が 11.4% から 13.3% に増加した。これは、(1)式により発生する

CO ガスの攪拌効果が增加するためである。



CO ガスによる攪拌効果を調べるために、処理中の溶銑に Cu トレーサーを添加してこれが均一に分布するに要する時間 ( $t_{\text{mix}}$ ) をカーバイド系、生石灰系脱硫剤につき測定した結果を Fig. 4 に示す。図中破線は、各種の溶鋼 2 次精錬法における  $t_{\text{mix}}$  の測定結果から求められた(2)式<sup>8)</sup>による計算値である。

$$t_{\text{mix}} = 800\dot{\epsilon}^{-0.4} \quad (\text{s}) \quad \cdots\cdots\cdots(2)$$

$\dot{\epsilon}$  : 攪拌エネルギー密度 (W/t)

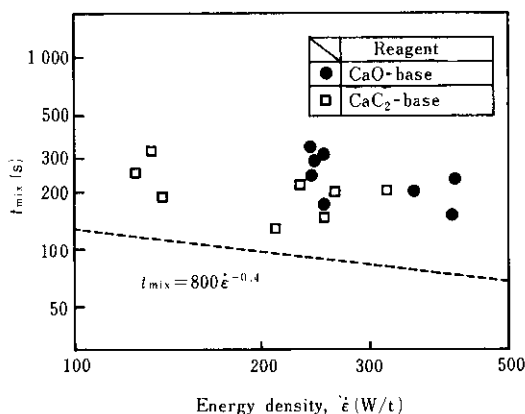


Fig. 4 Time required for complete mixing of melt in torpedo car during injection of desulfurizing reagent

Fig. 4 で、本実験の  $t_{\text{mix}}$  の測定値が上記計算値より大きいのは、本実験で用いた混銑車が(2)式を得た取鍋に比べ攪拌に不利な形状をしているためである。また、同一  $\dot{\epsilon}$  で比較すると生石灰系の方が  $t_{\text{mix}}$  が大きいのは、生石灰系の方が脱硫剤使用量が多いため、湯面上スラグが増え攪拌を阻害するためであることが水モデル実験により確認できた。したがって、生石灰系脱硫剤は、十分な攪拌効果を得るためにカーバイド系脱硫剤 ( $\text{CaCO}_3$  27%, 2・1節参照) より  $\text{CaCO}_3$  の混合量を増した方がよい。

### 2・3 実機実験のまとめ

前項の調査により 45%CaO-35%CaCO<sub>3</sub>-5%CaF<sub>2</sub>-15%C 組成が最も  $\eta_{\text{CaO}}$  が高いことが判明したのでこの組成の実験数を増し、得られた結果を

Fig. 5 に示す。

本研究の脱硫剤は、従来最も効率がよい生石灰脱硫法といわれていた Hoesch 法<sup>6)</sup>に比べ特に低 S 濃度域で著しく脱硫効率がよい。また、同図に示したように、今回開発した脱硫剤は、0.002%まで脱硫することが可能であり、耐水素誘起割れ性の高いパイプ用鋼などの極低硫鋼も必要に応じ溶鋼脱硫も併用することにより製造できる。

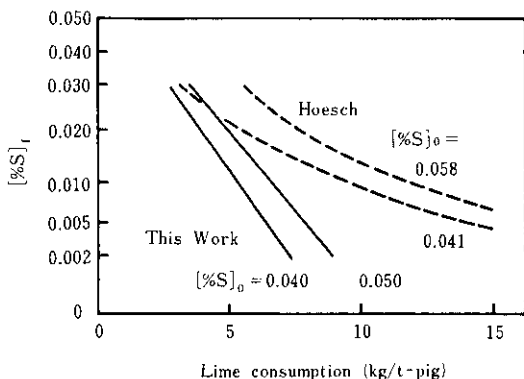


Fig. 5 Desulfurization curves with changing initial sulfur concentration (this work : lime-based reagent, Hoesch : lime)

## 3. 第 2 段階—新脱硫剤の半工程使用

### 3・1 鉄損失と温度降下

新脱硫剤は、従来の生石灰系脱硫剤に比べ  $\eta_{\text{CaO}}$  が高いとはいえ、カーバイド系脱硫剤に比べると使用量が約 2 倍に増えるのでスラグへの鉄損失の増加が懸念された。そこで、カーバイド系、生石灰系脱硫剤につき、脱硫処理後スラグ中の鉄含有量を調べた。その結果、生石灰脱硫の方がカーバイド脱硫より処理後スラグ中の鉄含有量が約 1/2 と少ないので、生石灰系脱硫剤使用により鉄損失は増えないことが確認できた。

一方、脱硫処理による温度降下は、カーバイド脱硫が 10°C であるのに対し生石灰脱硫は 17°C に増える。

### 3・2 溶銑輸送時の S 濃度変化

カーバイド系脱硫剤を使用している場合には、混銑車に受銑する際に 0.012% の復硫が起こったところが、生石灰系脱硫剤の使用比率を高めるに

つれ、Fig. 6 に示すようにこの復硫量が減少し、生石灰系脱硫剤の使用比率が40%を超えると脱硫に転じる。同様に、カーバイド脱硫後の溶鉄を混鉄車から装入鍋に払出す際0.002%復硫するのに対し、生石灰脱硫ではこの復硫が無い。

高炉出鉄時  $[\%S] = 0.040$  の溶鉄を、 $[\%S] = 0.015\%$  で転炉に装入する場合のS濃度の推移をFig. 7 に示す。同図より、生石灰脱硫は、カーバ

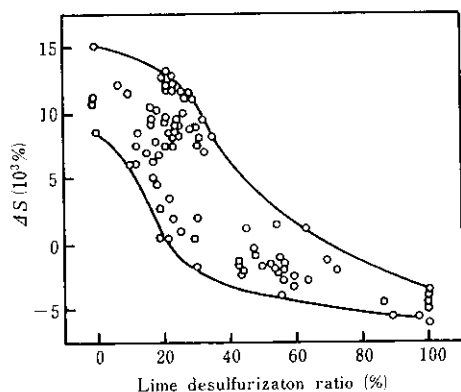


Fig. 6 Relation between changes in sulfur concentration,  $\Delta S$ , of hot metal during tapping into torpedo car and ratio of lime desulfurization heats to total desulfurization heats

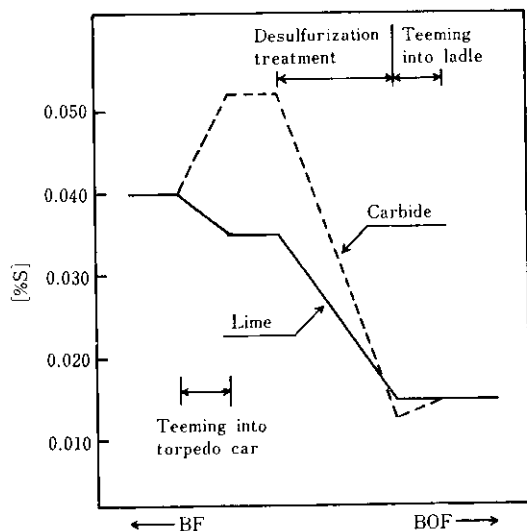


Fig. 7 Trace of sulfur concentration of hot metal from BF tapping to BOF charging for lime desulfurization compared with that for carbide desulfurization

イド脱硫に比べて0.019%だけ脱硫負荷が軽減される。これは、出鉄S濃度の約50%にも相当し、生石灰脱硫の大きな利点である。以下、スラグ組成の調査結果より、輸送中のS濃度変化の理由を考察する。

スラグのサルファイドキャパシティー ( $C_s$ ) は、次式で定義される ( $P$  は分圧を示す)。

$$C_s \equiv (\%S) P_{O_2}^{1/2} / P_{S_2}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

Venkatrati ら<sup>9)</sup> の  $C_s$  の実験式に、 $MnO-SiO_2$ 、 $MgO-SiO_2$  2 元系の  $C_s$  の値<sup>10)</sup> を参照して  $MnO$  の項を付加えると次式が得られる。

$$\log C_s = -5.54 + 1.35B \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$B \equiv \frac{(\%CaO) + 1.42(\%MnO) + 0.69(\%MgO)}{0.93(\%SiO_2) + 0.18(\%Al_2O_3)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

一方、(3)式とSの溶鉄への溶解の自由エネルギー ( $\Delta G^\circ$ ) より、スラグ/メタル間のS平衡分配比 ( $K_s$ ) は、次式で表わされる。

$$\log K_s \equiv \log \{ (\%S) / a_s \} \\ = \left( 1.15 - \frac{6888}{T} \right) + \log C_s - \frac{1}{2} \log P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

高炉鉄床と脱硫処理前混鉄車で測定した  $B$  と  $(\%S)/[\%S]$  の関係を Fig. 8 に示す。図中実線は、 $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ 、 $T = 1773 \text{ K}$  でのCの燃焼反応平衡で

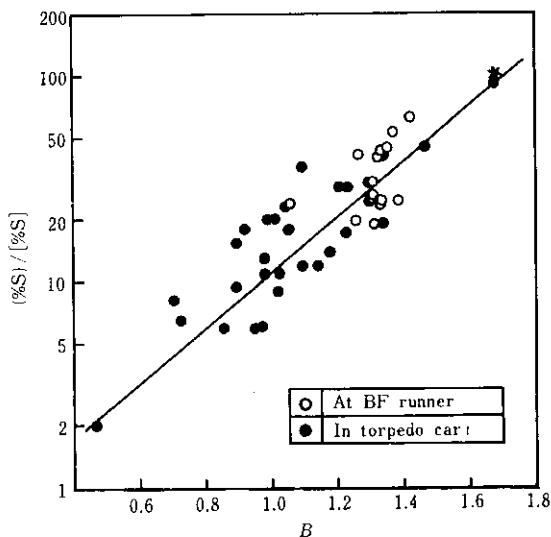


Fig. 8 Distribution of sulfur between slag and hot metal as a function of slag basicity

決まる  $P_{O_2}$  を(6)式に代入して求めた平衡値である。同図で、 $B$  と  $\log \{(\%S)/(\%S)\}$  の関係の傾きが計算値と実験値でよく一致しているが、これは、溶銑を輸送している間に、スラグ/メタル間の  $S$  の移行反応が、ある  $P_{O_2}$  の下に平衡に達していることを示している。しかし、 $P_{O_2}$  の絶対値を支配する因子が、溶銑の  $a_{O_2}$ 、スラグの  $a_{FeO}$ 、ガス相の  $P_{O_2}$  のいずれであるかは、さらに検討を要する。

溶銑を混銑車に受ける際、注入流酸化により、 $[\%Si]$  が平均  $0.03\%$  減少し、シリカが  $0.64\text{kg/t}$  生成する。Table 2 に示す脱硫処理前スラグの主成分である  $CaO$ 、 $SiO_2$  と  $Al_2O_3$  の濃度は、上記のシリカが混銑車内に残留している脱硫処理後スラグ  $4.5\text{kg/t}$  と均一混合すると仮定して求めた計算値とはほぼ一致する。脱硫処理後スラグ  $4.5\text{kg/t}$  のスラグがシリカ  $0.64\text{kg/t}$  と均一混合した後の  $(\%S)$  は、カーバイド脱硫後の混銑車では  $5.49\% [= 6.28 \times 4.5 / (4.5 + 0.64)]$ 、生石灰脱硫後の混銑車では  $3.51\% [= 4.02 \times 4.5 / (4.5 + 0.64)]$  と計算される。一方、実測スラグ組成から求まる  $B$  の値  $1.68$  に対応する平衡  $(\%S)$  は  $3.92\%$  である。すでに説明したようにスラグ/メタル間に見掛上平衡が成立つので、カーバイド脱硫後の混銑車では、 $5.49\% - 3.92\% = 1.57\%$  に相当する  $S$  がスラグからメタルに移行し、 $0.008\%$  の復硫が起こる。同様の計算により生石灰脱硫後の混銑車では  $0.002\%$  の脱硫が起こると求まる。これらの計算結果は、Figs. 6, 7 に示した実験結果(カーバイド脱硫では  $0.012\%$  復硫、生石灰脱硫では  $0.005\%$  脱硫)の傾向を良く説明している。

生石灰の脱硫反応効率 ( $\eta_{CaO}$ ) は、本研究により改善後も  $13.3\%$  であり  $\eta_{CaO}$  の  $1/3$  なので、脱硫前後の  $S$  濃度をそろえると、脱硫に必要な生石灰

は、カーバイドの  $2.6$  倍 ( $= 3W_{CaO}/W_{CaC_2}$ ) である。しかし、本項で説明したように、カーバイド脱硫では溶銑輸送中の復硫を補償するため脱硫剤の使用量が増える。したがって、高炉出銑と転炉装入の  $S$  濃度をそろえて比較すると、生石灰使用量は、カーバイド使用量の  $1.8$  倍でよい。

## 4. 第3段階—生石灰系脱硫剤の工程化

### 4.1 混銑車耐火物の選定

従来、カーバイド系脱硫剤を工程使用していた時には、混銑車のスラグラインはハイアルミナ質レンガ、その他の部分はシャモット質レンガで内張りしていた。この仕様の混銑車で生石灰脱硫した場合(生石灰脱硫実施率  $61\%$ )の耐火物損耗状況をカーバイド脱硫した場合と比較して Fig. 9 に示す。生石灰脱硫するとスラグラインおよび混銑車上部の損耗が大きい。これは、生石灰脱硫の方が高塩基性スラグを作るので、レンガ稼働面にアノサイト ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) やゲーレンナイト ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) などの低融点化合物が生成され易く、損耗が促進されるためと推定される。

Fig. 9 に示した経験をもとに、生石灰脱硫用の耐火物の選定を行なった。まず、スラグラインに  $MgO-C$  レンガを用いることにより、この部分の溶損は、Fig. 10 に示すように著しく低減した。 $MgO-C$  レンガの損耗は、 $C$  の酸化に律速されるので、中間修理回数を極力少なくするのが好ましい。そこで、摩耗劣化する溶銑滞留部や天井の湯当り部には  $Al_2O_3-SiC$  レンガを使い  $MgO-C$  との溶損のバランスを図った。さらに混銑車の回転率を増すことにより、空車時の  $MgO-C$  中の  $C$  の大気酸化を低減した。その結果、混銑車の耐火物

Table 2 Average composition of blast furnace slag and torpedo car slags before and after desulfurization treatment

|                                        | Averaged composition (%) |                  |                                |     |     |      | B    |
|----------------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------|-----|-----|------|------|
|                                        | CaO                      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO | MgO | S    |      |
| BF slag                                | 41.4                     | 33.8             | 14.6                           | 0.7 | 7.3 | 1.10 | 1.39 |
| Before desulfurization                 | 48.2                     | 31.7             | 7.2                            | 2.1 | 1.6 | 3.92 | 1.68 |
| After CaC <sub>2</sub> desulfurization | 51.6                     | 21.9             | 6.0                            | 1.9 | 1.4 | 6.28 | 2.58 |
| After CaO desulfurization              | 59.6                     | 22.3             | 5.1                            | 0.5 | 0.9 | 4.02 | 2.81 |

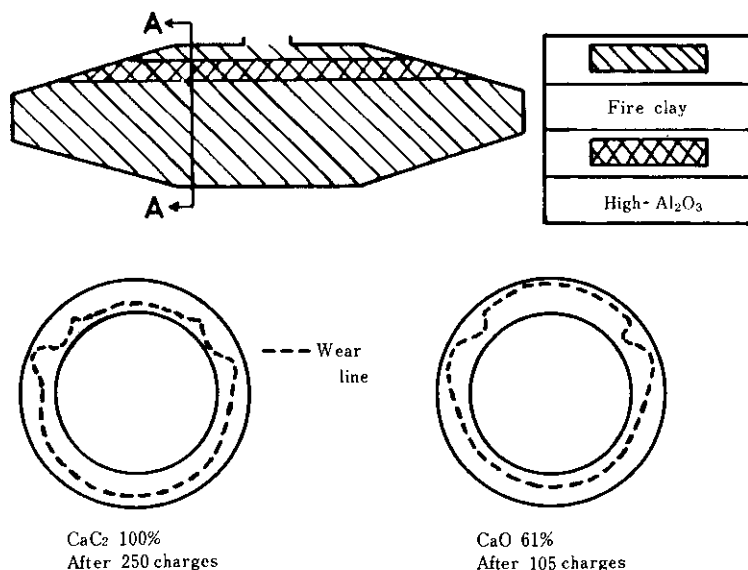


Fig. 9 Wear line contour of lining of a torpedo car used for lime (61%) and carbide (39%) desulfurizations (right) compared with that for carbide desulfurization (left)

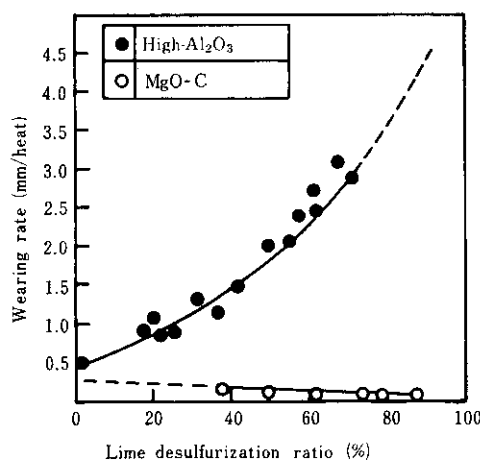


Fig. 10 Steep increase in wearing rate of high-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lining compared with low and rather constant wearing rate of MgO-C lining with increased lime desulfurization ratio

原単価を、カーバイド脱硫時の1.08kg/tから0.68 kg/tへと著しく減らすことができた。

#### 4-2 溶銑輸送中の温度降下

溶銑輸送中の温度降下の低減は、省エネルギー

対策として重要な課題である。特に、熱伝導率の大きい MgO-C 耐火物採用にあたっては、これによる温度降下量増大を防止することが必要であった。この目的に有効な対策を見出すため、先ず、温度降下量を見積る単純なモデルを作成した。

一次元の熱伝導式を用いることとし、混銑車外面の熱伝達率は、対流熱伝達率(=15kcal/m<sup>2</sup>・h・°C)と放射率を1と近似した輻射熱伝達項の和とした。また、空車時にはサイフォン効果により混銑車内部から熱放散されるが、このときの内面の熱伝達率は0.6kcal/m<sup>2</sup>・h・°Cとした。内面からの熱放散量は、耐火物の熱伝導度依存性が強く、上記熱伝達率の推定誤差の影響は少ない。

MgO-C レンガと Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC レンガに対応する位置で鉄皮温度の経時変化を測定し、計算値がこの実測値とよく一致するように耐火物の熱伝導度の値を決めた。この熱伝導度を用いて、受銑から払出し直前までの溶銑の温度降下量(ΔT)を計算した結果、実測値と良く一致した(Fig. 11)。そこで、この方法により、生石灰脱硫用の新仕様耐火物を用いた混銑車につき温度降下量 ΔT を空車時間と満車時間の関数として計算し Fig. 12 を得た。

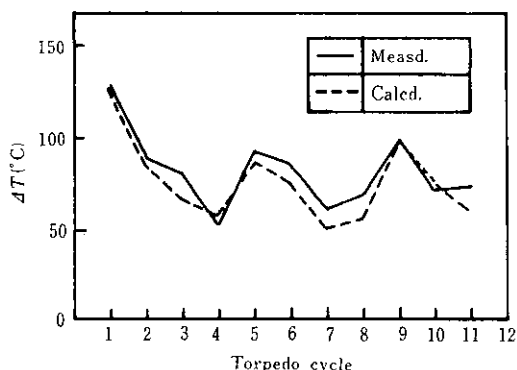


Fig. 11 Comparison of measured and calculated temperature decrease,  $\Delta T$ , of hot metal between teemings into and out of torpedo car

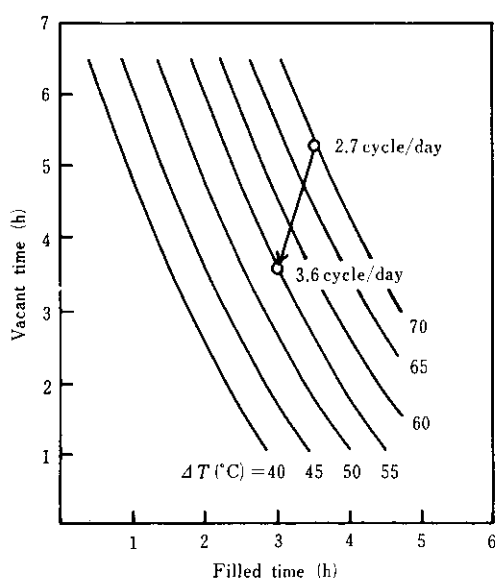


Fig. 12 Calculated temperature decrease,  $\Delta T$ , of hot metal as a function of filled-up and empty times of torpedo car and observed decrease in  $\Delta T$  obtained by the increase in frequency of torpedo car utilization

同図より、混鉄車の回転率を上げることが  $\Delta T$  減少に効果大きいことがわかったので、前項で説明した  $\text{MgO}-\text{C}$  の損傷軽減の目的も兼ね回転率向上に努めた。その結果混鉄車回転率が1979年3月の2.7回/日から1980年には3.6回/日に高まり、これにより  $\Delta T$  を  $14^\circ\text{C}$  低減できた。カーバイドから生石灰への転換により、脱硫剤使用量増加や耐火物熱含量増加による  $\Delta T$  の増加はあるものの混鉄

車回転率向上の効果により全体としてむしろ  $\Delta T$  を  $4^\circ\text{C}$  低減できた。

#### 4.3 生石灰脱硫比率の拡大

生石灰脱硫に適する耐火物の確定に伴い、カーバイドから生石灰への切換えが1980年8月にはほぼ完了した。この切換えにより、脱硫剤コストを約50%に、耐火物コストを約80%に低減できた。

### 5. 結 言

生石灰を主成分とする安価な吹込み溶銑脱硫剤を次の3段階を経て開発した。

- (1) メチルハイドロジェンポリシロキサンを少量添加して生石灰粉の流動性を改良することにより安定した吹込みを可能にした。脱硫剤中の  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{CaCO}_3$  の含有量および生石灰粉の粒度を変えた実機実験により、最適組成が45% $\text{CaO}$ (-60mesh)-35% $\text{CaCO}_3$ -5% $\text{CaF}_2$ -15% $\text{C}$  と求まった。この脱硫剤で $[\%S]=0.045$ から $[\%S]=0.015$ に脱硫する場合の生石灰の脱硫反応効率は13.3%である。
- (2) カーバイド系脱硫剤を使用すると溶銑を混鉄車に受ける際0.012%、払出す際0.002%復硫する。生石灰系脱硫剤を使用すると受銑時0.005%脱硫し、払出し時の復硫は無い。したがって、高炉出銑と転が装入のS濃度をそろえて比較すれば、生石灰使用量はカーバイド使用量の1.8倍でよい。
- (3) 生石灰脱硫用の混鉄車耐火物として、スラグラインは  $\text{MgO}-\text{C}$ 、その他の部分は  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC}$  を選定した。混鉄車回転率向上により、塩基性耐火物使用、脱硫剤原単位上昇にもかかわらずカーバイド脱硫より温度降下を低減できた。

以上の結果に基づき、1980年8月にはカーバイド脱硫から生石灰脱硫への切換えをほぼ完了した。この切換えにより、脱硫剤コストを約50%に、耐火物コストを約80%に低減できた。

なお、本研究の第1段階は、(株)日本石灰工業所千葉工場と共同で行なったものである。

## 参 考 文 献

- 1) 馬田一, 数土文夫, 永井潤, 岡崎有登, 香月淳一: 鉄と鋼, **63** (1977) 11, S620
- 2) 山中啓充, 山田純夫, 馬田一, 数土文夫, 永井潤, 三枝誠: 鉄と鋼, **65** (1979) 4, S124
- 3) N. Tsuchiya, H. Ooi, A. Ejima and K. Sanbongi: McMaster Conf. on External Desulfurization of Hot Metal, (May 1975)
- 4) R. D. Pehlke: 61st AIME-NOH and BOS Conference, (April 1978) Chicago, 511
- 5) 川合保治, 森克巳, 三宮好史: 鉄と鋼, **61** (1975) 1, 29
- 6) U. Nolle, U. Puckoff and P. Strohmenger: Stahl u. Eisen, **92** (1972) 22, 1085
- 7) T. A. Engh, H. Sandberg, A. Hultvist and L. G. Norberg: Scand. J. Metallurgy, **1** (1972) 3, 103
- 8) K. Nakanishi, T. Fujii and J. Szekely: Ironmaking and Steelmaking, **2** (1975) 3, 193
- 9) Venkatrati and H. B. Bell: JISI, **207** (1969) 8, 1110
- 10) F. D. Richardson: Phys. Chem. of Melts in Metall., **1** (1974) 300, [Academic Press, London]