

DRP[®]における脱りんスラグ全量熱間リサイクル操業

Complete Hot-Recycling Operation of Dephosphorization Slag in DRP[™]

根岸 秀光 NEGISHI Hidemitsu JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 主査研究員
内田 祐一 UCHIDA Yuichi 日本工業大学 基幹工学部 応用科学科教授・博士 (工学)
川畑 涼 KAWABATA Ryo JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 グループリーダー

要旨

JFE スチールでは、近年高まりを見せる CO₂ 削減と鉱石品位低下による出銑りん高環境での低りん化、双方のニーズに対応すべく、転炉型予備処理 DRP[®] (Double-slag Refining Process) の改善を図った。一つは高温溶融物である脱りんスラグの全量熱間リサイクルで、脱りんスラグからの復りんを回避することで、脱りんスラグの持つ再利用可能な CaO 分と熱を有効活用し、鉄ロスの低減効果を楽しみながら低りん化を実現した。もう一つは、中間排滓時の排滓ポット内に排出・充填される脱珪スラグの水による鎮静で、工業用水を昇圧し、中間排滓中に散水ノズルから排滓ポット内のスラグに吹き付け、水の揮発・膨張でできた穴からガスを放出させ鎮静を行う。これらの改善により、数百回にわたって連続可能な脱りんスラグ全量熱間リサイクル操業ができるようになった。

Abstract:

JFE Steel has improved the converter type pre-treatment DRP[®] (Double-slag Refining Process) to meet the needs of reducing CO₂ emissions and reducing phosphorus in steel at low cost. One process is hot recycling of whole amount of dephosphorization slag which is a high-temperature melt. By avoiding the phosphorus recovery from the dephosphorization slag, phosphorus reduction was achieved, while the effective utilization of reusable CaO content and heat of dephosphorization slag and the reduction effect of iron loss were obtained. The other is killing desilicization slag discharged and filled in the slag discharge pot in the intermediate slag discharge by water. In this killing process, industrial water is pressurized, and the slag in the slag discharge pot is sprayed from spraying nozzle during the intermediate slag discharge, and gas is discharged from the hole made by volatilization and expansion of water. The above improvement enabled the hot recycling operation of the whole amount of dephosphorization slag which could be continued over several hundred times.

1. はじめに

近年、製鉄業では CO₂ 排出量低減が重要課題となっている一方で、鋼材高品質化のための成分低りん化要求に対処して鉱石品位劣化に起因し高炉出銑りんは上昇していることから、製鋼工程における CO₂ 削減と低りん化の両立が求められている。JFE スチールでは、[Si] の熱源活用と (SiO₂) による脱りん悪化回避を両立する手段として、脱珪吹錬後の中間排滓で (SiO₂) を一部排滓した後に脱りん吹錬を行う DRP[®] (Double-slag Refining Process)¹⁾ を開発・適用することで、上述の課題に対応してきた。しかし、さらなる高まりを見せる両ニーズに対し、DRP の長所を引き継ぎつつ、さらなる特性向上を実現する手段として、DRP での①脱りんスラグ全量熱間リサイクル、②排滓ポット内スラグの水による鎮静を行ったので以下報告する。

2. 脱りんスラグ全量ホットリサイクル

2.1 概要

図 1 に脱りんスラグ全量ホットリサイクルの概要を示す。初回のスクラップ装入から出鋼までは既報¹⁾と同様だが、出鋼後に炉内脱りんスラグを全量残留させたまま次処理のスクラップ装入、溶銑装入、脱珪吹錬、中間排滓、脱りん吹錬を経て、出鋼後の炉内脱りんスラグをさらに次の処理に全量残す。このサイクルを複数回繰り返す。最終処理として出湯後に脱りんスラグを全量排滓する。

2.2 着想と事前検討

転炉予備処理で出湯後炉内に残る脱りんスラグは、再利用可能な CaO 分を含む高温溶融物である。これを排出せずに次処理に持ち越すことができれば、CaO 分や熱を精錬・スクラップ予熱に有効活用できるほか、図 1 のとおり最終処理以外で全排滓工程がなくなるため、未溶解スクラップの炉外排出がなくなり鉄ロスも低減される。技術的課題は、脱

2024 年 9 月 27 日受付

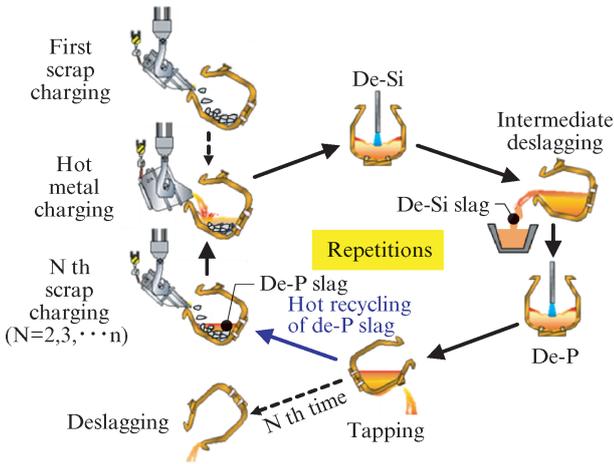


図1 脱りんスラグ全量ホットリサイクルの概要²⁾

Fig. 1 Schematic illustration of de-P slag hot recycling²⁾

りんスラグからの復りんであった。脱りんスラグと比べて低りん濃度の脱炭スラグ全量リサイクル法は小川ら³⁾により報告されているが、同法でも [Si] 燃焼に伴う (SiO₂) の発生でスラグ塩基度 B ($=(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$, (-)) が低下する脱珪中での復りんが確認されている⁴⁾。このことから、より高りん濃度である脱りんスラグの全量リサイクルは、低りん化との両立の観点から困難と考えられてきた。

上述の課題に対し、著者らはスラグからの復りんを回避する手段を検討した。溶銑中りん濃度変化は1次反応を仮定すると、みかけの反応速度定数 K_p (1/s) と最終到達りん濃度 $[\% \text{P}]_f$ (mass%), 時間 t (s) を用いて式 (1) のように

表される。

$$d[\% \text{P}] / dt = -K_p([\% \text{P}] - [\% \text{P}]_f) \dots \dots \dots (1)$$

$[\% \text{P}]_f$ はりんに関するマスバランスから、スラグ液相率 R_L (-), 平衡りん分配比 L_P (-), スラグ量 W_s (kg/t), 処理前のスラグ中りん濃度 $(\% \text{P})_0$ (mass%), 処理前の溶銑中りん濃度 $[\% \text{P}]_0$ (mass%) を用いて式 (2) の様に表される。

$$[\% \text{P}]_f = \frac{(\% \text{P})_0}{R_L L_P + 1000 / W_s} + \frac{[\% \text{P}]_0}{1 + R_L W_s L_P / 1000} \dots \dots \dots (2)$$

L_P はフوسفフェイトキャパシティー $C_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}}$ (-), りんの活量係数 f_P (-), 酸素分圧 P_{O_2} (atm), 温度 T (K), 酸化鉄活量 a_{FeO} (-), $1/2\text{P}_2 = [\text{P}]$ 反応の標準 Gibbs エネルギー変化⁵⁾ を用いて式 (3), (4)⁶⁾ で表される。

$$\log L_P = \log C_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}} + \log f_P + (5/4) \log P_{\text{O}_2} - 6380 / T - 1.49 \dots \dots (3)$$

$$\log a_{\text{FeO}} = (1/2) \log P_{\text{O}_2} - (2.19 - 1.18 \times 10^4 / T) \dots \dots \dots (4)$$

式 (3) に基づく L_P で計算される $[\% \text{P}]_f$ は真の平衡りん

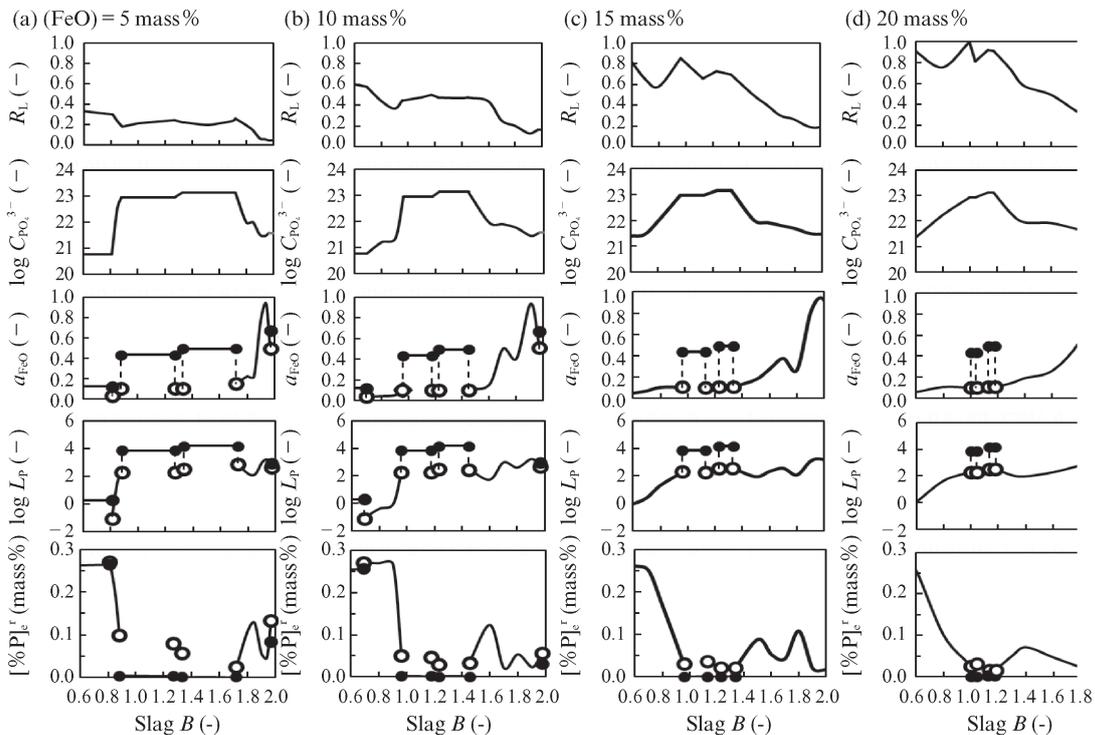


図2 スラグ塩基度 B と真の平衡りん濃度 $[\% \text{P}]_e$ の関係に及ぼす (FeO) の影響²⁾

Fig. 2 Effect of (FeO) on the relationship between B and $[\% \text{P}]_e$ ^{r.2)}

濃度 $[\% P]_e^r$ (mass%) と等しい ($[\% P]_i = [\% P]_e^r$) ことから、式 (1) より復りんが発生する場合は $[\% P] < [\% P]_e^r$ となっており、これを回避するためにはスラグの $C_{PO_4^{3-}}$ 及び a_{FeO} を精査する必要がある。

図1のフローにおいて B が最低値を示す脱珪吹錬直後の T はおおむね 1573K 前後であるから、 $[CaO-SiO_2-FeO]$ 3元系状態図の 1573K 液相線上組成における $C_{PO_4^{3-}}$ ^{7,8)} および a_{FeO} ^{6,7,9,10)} 報告値を調査したところ、以下のことが分かった。

・ $C_{PO_4^{3-}}$ は、1573K 液相線上の CaO 濃度 ($\% CaO$)_L (mass%) と SiO_2 濃度 ($\% SiO_2$)_L (mass%) から求まる液相塩基度 B_L ($= (\% CaO)_L / (\% SiO_2)_L$ (-)) あるいは 1573K 液相線上の FeO 濃度 ($\% FeO$)_L (mass%) を用いた式 (5)-(8) で近似できる。

$$\log C_{PO_4^{3-}} = 23.0 B_L^{0.134} \quad (0.47 < B_L \leq 1.04) \quad \dots\dots (5)$$

$$\log C_{PO_4^{3-}} = -18.7 B_L + 42.5 \quad (1.04 < B_L \leq 1.1) \quad \dots\dots (6)$$

$$\log C_{PO_4^{3-}} = 22.2 B_L^{-0.068} \quad (1.1 < B_L \leq 1.6) \quad \dots\dots (7)$$

$$\log C_{PO_4^{3-}} = 23.4 (\% FeO)_L^{-0.02} \quad (B_L > 1.6) \quad \dots\dots (8)$$

・ a_{FeO} は、固相 ($CaO \cdot SiO_2$ <以下 CS>, $3CaO \cdot SiO_2$ <以下 C_3S_2 >, $2CaO \cdot SiO_2$ <以下 C_2S >) + 液相 <以下 L> の 2 相共存状態であれば、正則溶液モデル¹¹⁾ による計算値とよく一致する。一方、 $SiO_2 + CS + L$ ($a_{FeO} = 0.121^{(6)}$), $CS + C_3S_2 + L$ ($a_{FeO} = 0.434^{(10)}$) あるいは $C_3S_2 + C_2S + L$ ($a_{FeO} = 0.494^{(10)}$) の 3 相共存域での報告値は正則溶液モデルと乖離する。

1573K, ($\% FeO$) = 5, 10, 15, 20 でスラグ塩基度 B を 0.6-2.0 に変化させた際の R_L , a_{FeO} , $[\% P]_e^r$ を図2に示す。 $[\% P]_e^r$ は、固相と平衡する液相組成における B_L , ($\% FeO$)_L, R_L を $[CaO-SiO_2-FeO]$ 状態図から読み取り、これらの値を用いて式 (2)-(8) 及び上述の a_{FeO} に関する知見

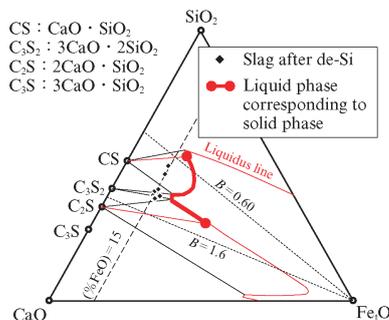


図3 脱珪吹錬終了時のスラグ組成²⁾

Fig. 3 Slag composition after de-Si and isothermal section of phase²⁾ diagram projected on $[CaO-SiO_2-FeO]$ ternary system⁸⁾ at 1573K

から算出した。3 相共存域は、Gibbs の相律で自由度 1 であるため a_{FeO} が B によらず一定かつ周辺の 2 相共存域より高く、 $\log L_P$ は 3.85 ($CS + C_3S_2 + L$), 4.18 ($C_3S_2 + C_2S + L$) と極めて高位であり、 $[\% P]_e^r$ ($= [\% P]_i$) は周辺の 2 相共存域の L_P に対して不連続かつ十分に低い値となる。(FeO) 低下により上述の高 L_P 領域が得られる B 範囲は拡大するが、同時に R_L が低下し反応速度に影響を与える可能性がある¹¹⁾。また、 $B < 1$ で出現する $C_2S + L$ 域では、(FeO) 増大により $[\% P]_e^r$ ($= [\% P]_i$) が低下する。

2.3 実証試験

2.2 節の知見から、図1の処理フローで 1.9-2.7 mass% の (P) を含む脱りんスラグを全量次処理に熱間リサイクルする試験を行った。試験に際し、

- (1) 高 L_P ($CS + C_3S_2 + L$, $C_3S_2 + C_2S + L$ やその間の十分に L_P が高い $C_3S_2 + L$ 域) と高 R_L 活用の観点から、脱珪吹錬終了時点のスラグ組成目標は $1.0 \leq B \leq 1.3$, (FeO) = 15 mass%,
- (2) 次処理脱珪吹錬での B 低下を勘案し、脱りん吹錬終了時点のスラグ組成目標は $B = 2.0$, $C_2S + L$ 域組成となるため、 $[\% P]_e^r$ ($= [\% P]_i$) 低減の観点から (FeO) = 20 mass% とした (Heat1-11)。

比較として (1) のスラグ組成の B 範囲目標のみを 1.0 未満に変更し、脱珪吹錬中の復りんが予想される水準も実施した (Heat12,13)。図3に脱珪吹錬終了時のスラグ組成、図4に成分時系列変化を示す。

図3に示すように、脱珪吹錬終了時点のスラグ組成は Heat1-11 では $CS + C_3S_2 + L$ ($0.96 \leq B \leq 1.13$), $C_3S_2 + L$ ($1.13 < B < 1.23$), あるいは $C_3S_2 + C_2S + L$ 域 ($1.23 \leq B \leq 1.33$)

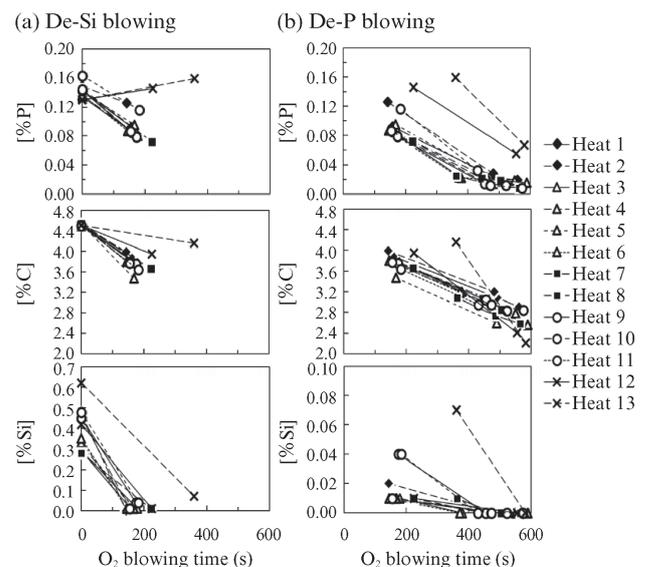


図4 $[C]$ $[Si]$ $[P]$ 成分時系列変化 (a) 脱珪吹錬 (b) 脱りん吹錬²⁾

Fig. 4 Changes in $[P]$, $[C]$ and $[Si]$ during (a) de-Si and (b) de-P blowing²⁾

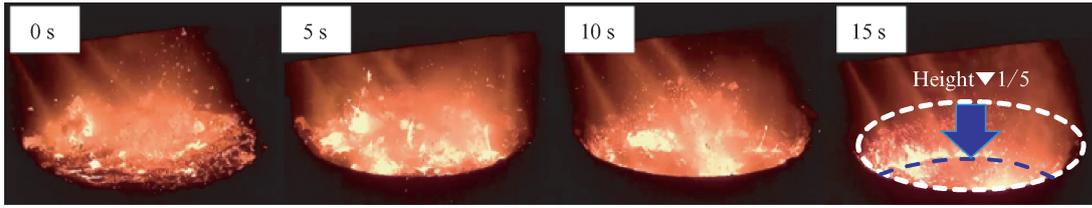


図6 水を用いた鎮静による排滓ポット内スラグ面の経時変化
Fig. 6 Changes in slag height during killing slag with water

へ、比較水準の Heat12,13 は CS+L 域 ($B < 0.96$) へ、それぞれ目標通り制御できていた。図4に示すように、脱珪吹錬中に Heat12,13 では復りんが発生し、脱りん吹錬後のりん濃度は高位であったが、高 L_p 領域活用を図った Heat1-11 では脱珪吹錬中に脱りんがおよそ 0.020 mass\%/min で進行し、その後の脱りん吹錬後のりん濃度は低位安定していた。

以上の結果から、脱珪中の復りんを回避することで脱りんスラグの全量リサイクルと低りん化を両立できることがわかった。

3. 排滓ポット内スラグの水による鎮静

3.1 概要

図5に排滓ポット内スラグの水鎮静の概要を示す。図1の中間排滓工程で一部炉外排出される脱珪スラグは、スラグ内にガス気泡を多分に含み嵩比重が低い状態のため、十分な排滓量確保のためにはスラグ中ガス気泡を外に放出させ嵩比重を高める必要がある（以下、スラグ鎮静）。そこで、中間排滓中に冷却水系統から分岐させた工業用水を散水ノズルから排滓ポット内スラグ表面を貫通させるように吹き付け、揮発・膨張による破穴からのガス放出により、スラグ鎮静を行う。

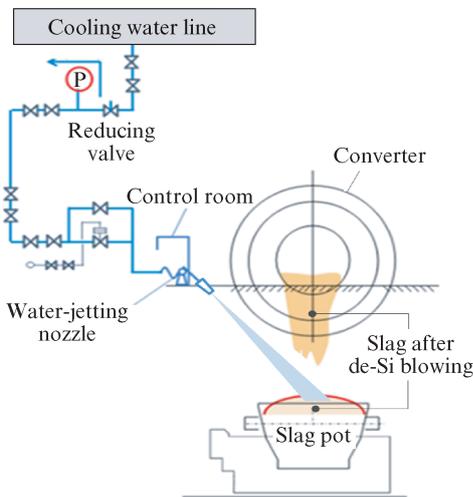


図5 排滓ポット内スラグの水鎮静概要
Fig. 5 Schematic illustration of killing slag with water

3.2 着想と事前検討

脱りんスラグ全量リサイクルに伴い、脱珪吹錬終了時点の炉内スラグ量が増加する。中間排滓後の炉内残留スラグ量をこれまでと同程度にするためには、排滓ポット内スラグを十分鎮静する必要があるが、これまで用いていた他工業プロセスの副産物である揮発分を含む固体成形鎮静剤を人力で投入する鎮静法は、所要時間・材料供給量の問題から上述の操業実施率のネックになると予想された。

そこで、入手容易かつ全量揮発分である「水」によるスラグ鎮静を試みた。フォーミングした脱珪スラグを排滓ポットに目一杯充填し、三又ノズルから総水量 420 L/min を吹き付けた際のスラグ面経時変化を図6に示す。水吹き付け開始からわずか15sでスラグ面が高さ1/5の位置まで低下した。これは中間排滓と同時に水鎮静を行うことで、上述の速度でスラグを連続的に鎮静しながら排滓ができることを意味するため、時間あたりの排滓量が増加することが期待された。

3.3 水量最適化

スラグ鎮静の最適条件を探るべく、ノズル数・径・供給水量を変更した試験を行った。設置工場によってノズルからスラグ面への距離が変わるため、運動量保存則を前提としてノズル1孔あたりの運動量 F ($\text{kg} \cdot \text{m/s}^2$) で実験結果を整理した。なお、 F は体積流量 Q_v (m^3/s)、流体密度 ρ (kg/m^3)、ノズル孔半径 r (m) を用いて以下の式 (9) で求めた。

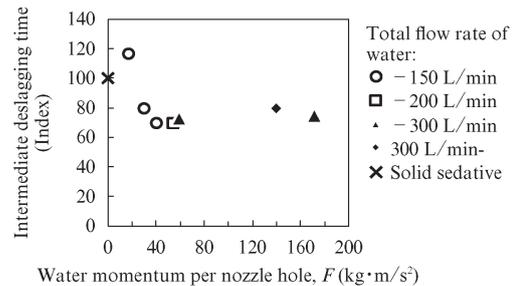


図7 ノズル1孔あたりの運動量と中間排滓時間の関係
Fig. 7 Relationship between F and intermediate deslagging time

$$F = \frac{\rho Q_v^2}{\pi r^2} \dots\dots\dots (9)$$

図7にFと中間排滓時間(Index)の関係を示す。Fが20 kg・m/s²程度ではスラグ面で水が蒸発し、時短効果を得られなかった。また、F \geq 50 kg・m/s²では時短効果は約30%で変わらず、水量依存性も認められなかった。

以上の結果から、少ない流量であっても流速を増してF \geq 50 kg・m/s²とすればよく、水量を増やせばFは上がるものの、必ずしも鎮静効果が増加するとは限らないことがわかった。

4. DRP[®]への適用と連続操業

4.1 操業安定性

2章および3章の実証結果を基に、図1のフローの前処理の脱りんスラグ全量熱間リサイクルから、スクラップ・溶銑装入、中間排滓、脱りん吹錬、出湯までの処理サイクルで数百回にわたる連続操業を行い、本操業の安定性や効果について評価した。一例として、連続操業回数183回の場合の操業結果を図8に示す。脱珪吹錬終了時点の目標スラグ組成を1.0 \leq B \leq 1.3, (FeO)=15 mass%、脱りん吹錬終了時点の目標スラグ組成をB=2.0, (FeO)=20 mass%とした本操業では、処理前の平均[P]が0.144 mass%であったのに対し、脱りん吹錬後の平均[P]は0.026 mass%であった。また、脱珪吹錬後のスラグ中(P)は1.7-2.1 mass%で推移し、連続操業回数との相関は認められなかった。連続操業回数は最大533回であり、同様に脱りん不良は認められなかった。なお、連続操業は、炉内スラグの排出が必要な、転炉補修作業や出鋼孔交換のタイミングで中断するものであり、例えば図8に掲載した操業は出鋼孔交換で中断している。

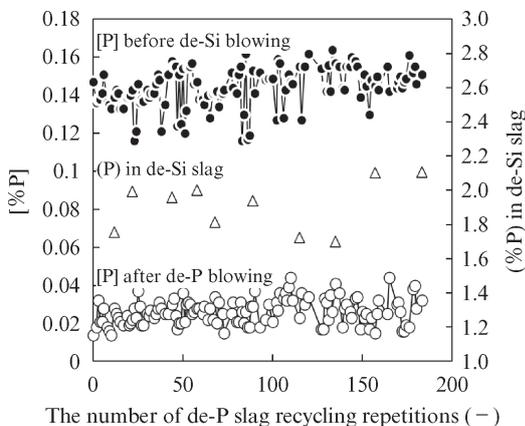


図8 DRP[®]での脱りんスラグ全量熱間リサイクル連続操業結果²⁾

Fig. 8 Results of continuous de-P slag hot recycling operation²⁾

4.2 効果

本操業では、熱間リサイクルされた脱りんスラグ中のCaO分を有効利用できるため、新規CaOの添加なくCaO/O¹²⁾を高められる。高CaO/O操業は、定性的にはトービードカーのCaO・酸素インジェクション形式脱りに代表される、高塩基度低酸素ポテンシャルの脱りんであり、[C]の酸化を抑制して、熱源としての[C]を残しながら低りん域まで脱りんするものであるため、低い溶銑配合率での低りん化を志向する場合は、高CaO/O操業が望ましい。これを新規CaO源で実現しようとするコストの増大を招くが、本操業では、上述の様に前処理の脱りんスラグを熱間リサイクルしてCaO源として充てているため、コストを増やさず高CaO/O操業が可能となる。

また、本操業では、熱間リサイクルした前処理の脱りんスラグを当処理の装入スクラップで固めるため、高温スラグの熱量をスクラップ予熱に利用できることから、スクラップの使用増、すなわち溶銑の使用減が期待できる。これによる溶銑配合率低減効果は約2%と見積もっているが、DRPの溶銑配合率は82%¹³⁾であり、これ以上のスクラップ使用増にはスクラップシュート容量拡大等のネック解消が必要となるため、本効果は昇熱材の削減効果に転化している。

鉄ロスについては、全排滓時と比較して残銑の炉外排出頻度が激減したことにより大幅に減少した。脱りんスラグ全排滓時の鉄ロス総量を100とすると、本操業のそれは43.4であり、約60%の鉄ロス低減効果を確認した。

5. おわりに

CO₂削減や出鉄りん高環境での低りん化に対応し得る手段として、転炉型予備処理DRP[®]での脱りんスラグ全量熱間リサイクル、中間排滓時のスラグ水鎮静を行った結果、以下の知見を得た。

- [CaO-SiO₂-FeO]スラグのCS+C₃S₂+LあるいはC₃S₂+C₂S+Lが出現する組成では、塩基度が低くとも高L_Pを得られる。
- (%FeO)=15%とすれば、上述の3相共存域は操業における目標と実績のばらつきを許容できる程度の塩基度範囲で出現し、かつ高液相率である。
- これを活用することで、復りんを生じさせることなく脱りんスラグの全量熱間リサイクルが可能である。
- 中間排滓において滓ポットに排出される脱珪スラグに運動量50 kg・m/s²以上の水を吹き付けることで、迅速な鎮静が可能である。

本技術は、電気炉プロセスである仙台製造所を除くJFEスチール全地区(京浜地区は2023年閉止)の転炉予備処理へ展開を完了した。

参考文献

- 1) 菊池直樹, 内田祐一, 三木祐司. トビード・転炉型溶銑脱りん能力向上. *JFE 技報*. 2016, vol. 38, p. 8-13.
- 2) 根岸秀光, 内田祐一, 川畑涼. 転炉予備処理プロセスにおける脱りんスラグの全量熱間リサイクル技術. *鉄と鋼*. 2024. vol. 110, no. 13, p. 999-1009.
- 3) 小川雄司, 矢野正孝, 北村信也, 平田浩. 転炉を用いた脱りん脱炭連続処理プロセスの開発. *鉄と鋼*. 2001. vol. 87, no. 1, p. 21-28.
- 4) Zhang, R.; Yang, J. Sun, H.; Yang, W. Kinetics of Dephosphorization at Different Slag Basicities in the Double Slag Converter Steelmaking Process. *Steel Res. Int.*. 2021, vol. 92, issue 11, 2100256.
- 5) Sigworth, G. K.; Elliott, J. F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. *Metal Science*. 1974, vol. 8, issue 1, p. 298-310.
- 6) Enaka, T.; Uchida, Y.; Hasegawa, N.; Naito, M.; McLean, A.; Iwase, M. Chemical potentials of oxygen within 3-phase assemblages of the system $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$. *Scand. J. Metall.* 2001, vol. 30, issue 3, p. 168-174.
- 7) Im, J.; Morita, K.; Sano, N. Phosphorus Distribution Ratios between $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_x\text{O}$ Slags and Carbon-saturated Iron at 1573 K. *ISIJ Int.* 1996, vol. 35, issue 5, p. 517-521.
- 8) Ito, K.; Sano, N. Phosphorus Distribution between Basic Slags and Carbon-saturated Iron at Hot-metal Temperatures. *ISIJ Int.* 1985, vol. 25, issue 5, p. 355-362.
- 9) Kudo, M.; Jak, E.; Hayes, P.; Yamaguchi, K.; Takeda, Y. Lead solubility in $\text{FeO}-x-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ slags at iron saturation. *Metall. Mater. Trans. B*. 2000, vol. 31, p. 15-24.
- 10) Takeuchi, K.; Enaka, T.; Kon-no, N.; Hosotani, Y.; Orimoto, T.; Iwase, M. Chemical potentials of oxygen for three-phase assemblages of CaSiO_3 (s)+ $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (s)+ $\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}\}$ melt and $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (s)+ Ca_2SiO_4 (s)+ $\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}\}$ melt. *Steel Res.* 1997, vol. 68, issue 12, p. 516-519.
- 11) 北村信也, 宮本健一郎, 柴田浩幸, 丸岡伸洋, 松尾充高. マルチフェーズスラグによる溶銑脱磷モデルを用いた脱磷反応解析. *鉄と鋼*. 2009. vol. 95, no. 3, p. 313-320.
- 12) 北村信也, 水上義正, 金子敏行, 山本利樹, 迫村良一, 相田英二, 小野山修平. 溶銑予備処理を用いた効率的な量産製鋼プロセスの確立. *鉄と鋼*. 1990. vol. 76, no. 11, p. 1801-1808.
- 13) 前田孝彦, 田野学, 奥山悟郎. *JFE スチール東日本製鉄所(京浜地区)における省資源型製鋼技術*. *JFE 技報*. 2016, vol. 38, p. 81-86.