

特別講演

□西山賞受賞記念

鉄鋼精錬の高効率化とプロセス工学

Process Engineering for Highly Efficient Iron and Steel Making

佐野正道

名古屋大学 名誉教授

Masamichi Sano

1 緒言

鋼の材質に対する多様な、厳しい要求に伴い、さらなる鋼の高純度化、高潔浄化、および高精度の組成制御が強く望まれている。一方、鉄鋼製造には多量のエネルギー、資源が必要であり、スラグ排出量も膨大である。したがって、鉄鋼製造プロセスの高効率化により、エネルギー、資源の使用量、およびスラグ排出量を大幅に削減することが重要な課題となってきた。

ところで、プロセス工学は“ものづくりの工学”であり、鉄鋼精錬のプロセス工学においては、精錬反応装置内で起こっている化学的、物理的現象を熱力学的平衡論、反応速度論、移動現象論などを駆使して工学的解析を行い、それらの現象を数式化する。これによって、反応操作条件の最適化、装置の改良、スケールアップ、新プロセスの開発が可能になる。

ここでは、マグネシウムを用いた鉄鋼精錬を例として取り上げ、プロセス工学により鉄鋼精錬の高効率化をどのように達成するかについて述べる。

2 溶鉄のマグネシウム精錬のプロセス工学

2.1 溶鉄のマグネシウム精錬の反応モデル

溶鉄中にキャリアーガスとともに吹き込んだマグネシウム蒸気と不純物 $\underline{X}$ (O, S) の反応が気泡-メタル界面で起こるものと仮定し、またその反応速度は高温のため十分速いものとして、律速段階は溶鉄中不純物のメタル側物質移動と気泡中マグネシウムのガス側物質移動とする。なお、気泡中のマグネシウムの一部は溶鉄中に溶解する。しかし、後述するように、マグネシウムの精錬効率を上げるためには、気泡中のマグネシウム分圧を低くする必要があり、この場合、マグネシウムの溶解は比較的少なく、溶鉄中での精錬反応の寄与は

大きくないと考えられる。

したがって、溶鉄中の不純物原子のモル数 n_X (mol) および気泡中のマグネシウムのモル数 $n_{Mg,B}$ (mol) の時間変化は、次式により表される。

$$-\frac{dn_X}{dt} = k_{L,X} (\pi d_B^2) \frac{\rho_{Fe}}{10^6 M_X} ([X] - [X]_i) \dots \dots \dots (1)$$

$$-\frac{dn_{Mg,B}}{dt} = \frac{k_{G,Mg}}{RT} (\pi d_B^2) (P_{Mg,B} - P_{Mg,Bi}) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $k_{L,X}$ 、 $k_{G,Mg}$ はメタル、気泡中の物質移動係数 (m/s)、 d_B は気泡径 (m)、 ρ_{Fe} は溶鉄密度 (kg/m³)、 M_X は X の分子量 (kg/mol)、 $[X]$ 、 $[X]_i$ は溶鉄中、気泡-メタル界面の X の濃度 (ppm)、 $P_{Mg,B}$ 、 $P_{Mg,Bi}$ は気泡中、気泡-メタル界面のマグネシウム分圧 (atm)、 R は気体定数 (m³ · atm/K/mol)、 T は溶鉄温度 (K)、 t は時間 (s) である。

気泡-メタル界面における化学平衡関係 $Mg(g) + \underline{X} = MgX(s)$: 平衡定数 K_{MgX} および次式

$$\frac{dn_{Mg,B}}{dt} = \frac{dn_X}{dt} \dots \dots \dots (3)$$

を用いると、 $[X]_i$ (ppm) は次式により表される。

$$[X]_i = \frac{-\alpha P_{Mg,B} + [X] + \sqrt{(\alpha P_{Mg,B} - [X])^2 + \frac{4 \times 10^4 \alpha}{K_{MgX} f_X}}}{2} \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $\alpha = (k_{G,Mg}/RT) / (10^6 M_X / \rho_{Fe} k_{L,X})$ である。

気泡生成時および上昇時における物質移動を考慮し、気泡上昇速度 $u_B = (0.5 d_B g)^{0.5}$ の関係を用いて Eq. (1)、(2) を数値計算することにより、1個の気泡により溶鉄から除去される不純物のモル数および不純物と反応したマグネシウムのモル数が求められる。さらに、単位時間あたりの生成気泡数がわかれば、溶鉄中の不純物濃度の経時変化を計算することができる。

2.2 溶鉄の脱酸、脱硫の律速段階

溶鉄中の酸素濃度 $[O]$ (ppm) をパラメータとして、気泡中のマグネシウム分圧 $P_{Mg,B}$ (atm) が気泡-メタル界面酸素濃度 $[O]_i$ (ppm) および界面マグネシウム分圧 $P_{Mg,Bi}$ (atm) に及ぼす影響を Fig.1 に示す。図より、 $P_{Mg,B}$ の増加とともに、 $[O]_i$ は減少し、 $P_{Mg,Bi}$ は増加することがわかる。 $[O] < 300$ ppm の場合、 $P_{Mg,B} > 0.2$ atm では、 $[O]_i < 0.5$ ppm、 $P_{Mg,Bi} \approx P_{Mg,B}$ である。これは、 $P_{Mg,B}$ が 0.2 atm 以上と高い場合、酸素のメタル側物質移動が脱酸速度を律速することを示している。一方、 $P_{Mg,B} < 0.2$ atm では、 $[O]$ が大きいほど、 $P_{Mg,B}$ に比較して $P_{Mg,Bi}$ は小さくなる。この場合、脱酸速度はマグネシウムのガス側物質移動と酸素のメタル側物質移動の混合律速となる。

同様な計算を溶鉄の脱硫についても行い、その結果を Fig.2 に示す。図において、 $P_{Mg,B} > 0.2$ atm では、 $[S] < 300$ ppm に対して $[S]_i = 2 \sim 3$ ppm、 $P_{Mg,Bi} \approx P_{Mg,B}$ である。したがって、この範囲では脱硫速度は硫黄のメタル側物質移動律速である。一方、 $P_{Mg,B} < 0.2$ atm においては、 $P_{Mg,B}$ が低下すると、特に $[S]$ が大きいときに $P_{Mg,Bi}$ は $P_{Mg,B}$ に比較して小さくなり、脱硫速度はマグネシウムのガス側物質移動と硫黄のメタル側物質移動の混合律速となることがわかる。

ここで、従来の溶鉄のマグネシウム精錬について考えてみる。これまでの溶鉄へのマグネシウム添加は、Mg ワイヤ、Mg 合金ワイヤ、塩化物をコーティングした Mg ワイヤ、Mg 含浸コークス、Mg-CaO、などの形で行われている。しかし、マグネシウムの沸点は 1363 K と低く、溶鉄中では

その気化は急激に起こるため、多くの場合、大きな純マグネシウム気泡が生成する。このような大気泡の上昇速度は非常に大きいため、気泡の浴内滞留時間は短い。その上、精錬速度は不純物のメタル側物質移動律速であるため、気泡中のマグネシウムのすべては不純物と反応することができず、未反応のマグネシウムは浴外に排出され、精錬には寄与せず、マグネシウムの精錬効率を低下させる。このため、溶鉄の脱酸、脱硫においては 50 ppm 程度まで酸素、硫黄濃度を下げる場合でも、精錬効率は精々 20～30 % であり、極低濃度までの精錬になると 10 % 以下と非常に低くなる。なお、一部のマグネシウムはメタル中に溶解し、溶鉄中で不純物と反応することが考えられる。この反応の寄与については Irons ら¹⁾ が検討している。

Fig.3 には、溶鉄のマグネシウム精錬の模式図を示す。大別して三つのケースに分けられる。Case1 では、気泡中のマグネシウム分圧が低すぎるため、上昇途中で溶鉄中の不純物濃度と平衡し、それ以上反応が進行せず、精錬速度は非常に小さい。このときの精錬効率は、マグネシウムの平衡分圧 $P_{Mg,e} \approx 0$ であれば非常に高くなり、 $P_{Mg,e} \approx P_{Mg,B}$ であれば、非常に低くなる。Case3 はその逆で、気泡が浴表面に到達しても、気泡内に過剰なマグネシウムが存在し、 $P_{Mg,B} > P_{Mg,e}$ であり、この $P_{Mg,B}$ が大きいほど精錬効率が低下し、マグネシウムが浴外に排出されると同時に浴中にも溶解する。Case2 においては、気泡が浴表面に到達したときにちょうど $P_{Mg,B} \approx P_{Mg,e}$ となり、気泡中のマグネシウムは不純物除去に有効に利用される。また、この場合には溶鉄中へのマグネ

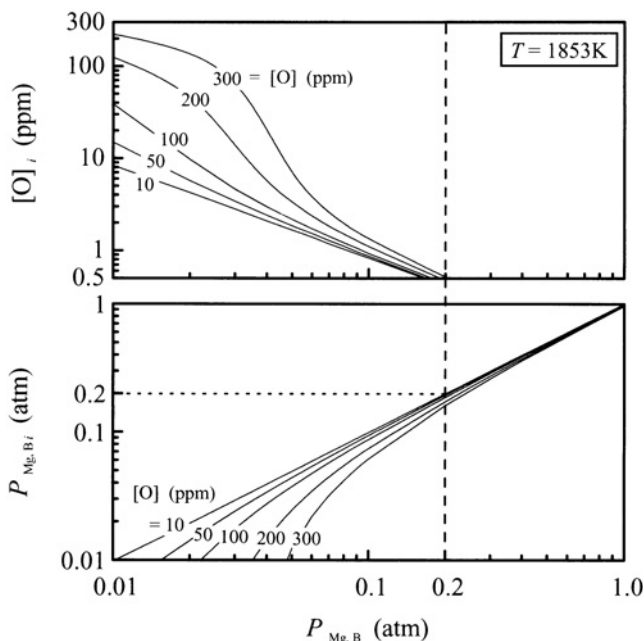


Fig.1 Dependence of calculated interfacial oxygen concentration and magnesium vapor pressure on magnesium vapor pressure in bubble for various bulk oxygen concentrations.

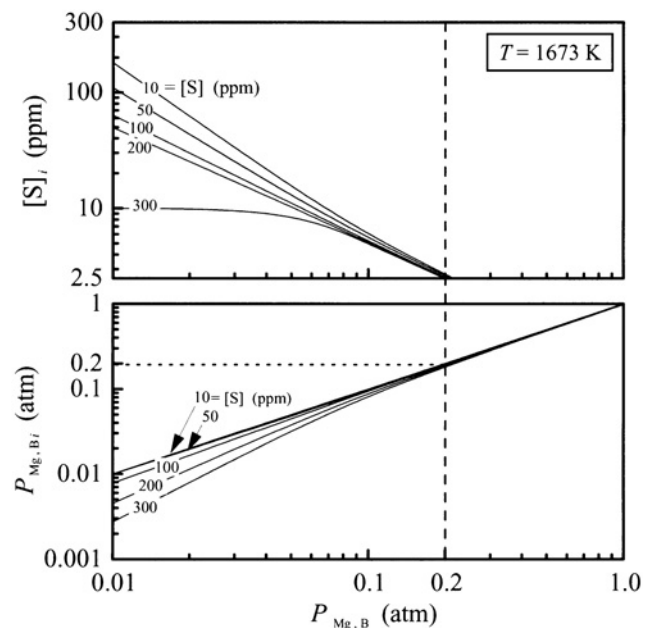


Fig.2 Dependence of calculated interfacial sulfur concentration and magnesium vapor pressure on magnesium vapor pressure in bubble for various bulk sulfur concentrations.

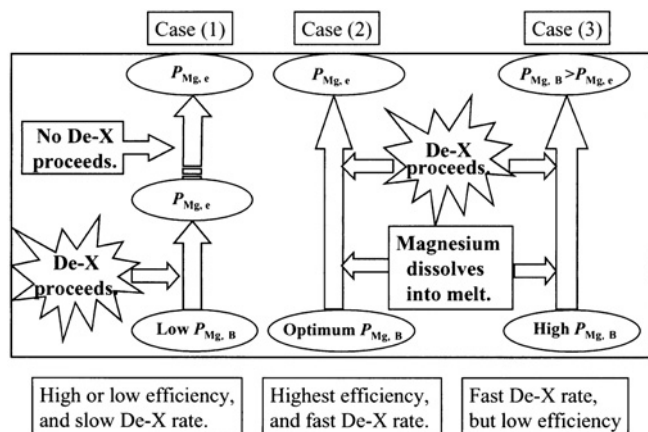


Fig.3 Schematic illustration of effect of magnesium vapor pressure in bubble on refining rate and efficiency.

シウムの溶解はかなり抑制される。したがって、Case2のように気泡中のマグネシウム分圧を調整することにより、最高の精錬効率を達成することができる。

3 溶鉄のマグネシウム精錬の最適条件

3.1 溶鉄の脱酸²⁾

溶鉄中の酸素濃度 $[O]$ をパラメータとして与え、吹き込まれるガス中の初期マグネシウム分圧 $P_{Mg,0}$ を設定して、Eq. (1)、(2) を数値計算することにより、気泡が浴表面から離脱するときのマグネシウム分圧 $P_{Mg,Bf}$ を求めることができる。したがって、初期気泡径が与えられれば、気泡中の初期および離脱時のマグネシウムのモル数 $n_{Mg,B0}$ および $n_{Mg,Bf}$ が求められ、次式により定義されるマグネシウムの精錬効率 $\eta_{Mg}(\%)$ が得られる。

$$\eta_{Mg} = \left(1 - \frac{n_{Mg,Bf}}{n_{Mg,B0}}\right) \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

溶鉄の脱酸について η_{Mg} と $P_{Mg,0}$ の関係を Fig.4 に示す。計算条件は、温度 $T=1853K$ 、吹き込み深さ $h=3.0m$ 、初期気泡径 $d_{B,0}=5 \times 10^{-2}m$ とした。図より、比較的小さい $P_{Mg,0}$ ($=P_{Mg,opt}$) において η_{Mg} の極大値が存在することが、特に低酸素濃度で明らかである。さらに $P_{Mg,0}$ が大きくなると、 η_{Mg} が急激に低下することがわかる。この $P_{Mg,0}$ の範囲においては、脱酸速度は溶鉄中の酸素の物質移動律速であり、気泡中の過剰のマグネシウムが未反応のまま浴表面から放出されるため、 η_{Mg} が低下する。また、低酸素濃度 ($[O] < 100ppm$) においては、 η_{Mg} の極大値が酸素濃度の減少により顕著に低下する。これは、気泡中のマグネシウムおよび溶鉄中の酸素の物質移動速度が減少すること、さらに気泡中の $P_{Mg,B}$ は溶鉄中の酸素濃度との平衡値以下には低下しないこ

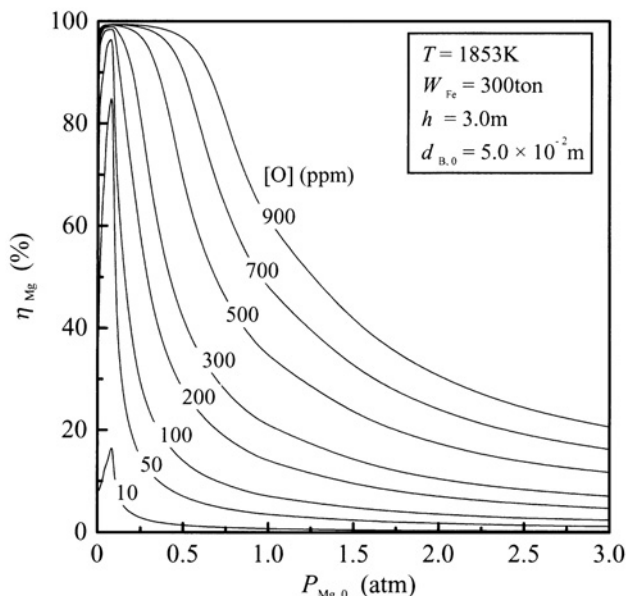


Fig.4 Dependence of calculated deoxidation efficiency on magnesium vapor pressure in injected bubble for various oxygen concentrations in molten iron.

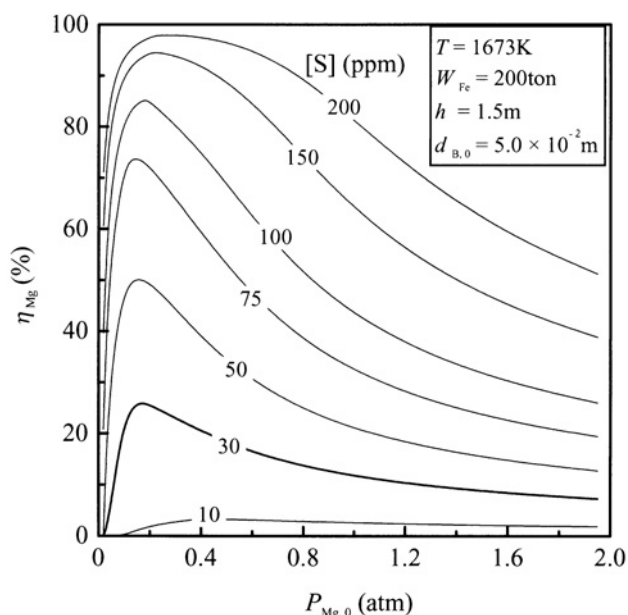


Fig.5 Dependence of calculated desulfurization efficiency on magnesium vapor pressure in injected bubble for various sulfur concentrations in molten iron.

とによる。

3.2 溶鉄の脱硫³⁾

溶鉄の脱硫についても3.1節と同じ計算を行い、その結果を Fig.5 に示す。計算条件は、温度 $T=1673K$ 、吹き込み深さ $h=1.5m$ 、初期気泡径 $d_{B,0}=5 \times 10^{-2}m$ であり、溶鉄は炭素飽和とした。図より、溶鉄の脱硫においても、最高の精錬効率 η_{Mg} が得られる $P_{Mg,0}$ ($=P_{Mg,opt}$) が存在し、しかも溶鉄の脱酸と同様にその $P_{Mg,opt}$ はかなり小さいことがわかる。

以上より、マグネシウム吹き込みにより溶鉄の脱酸、脱硫を効率的に行うためには、吹き込みガス中のマグネシウム分圧を最適値 $P_{Mg,opt}$ に制御することが必須であることが明らかである。

4 溶鉄のマグネシウム精錬の最適化法^{2,3)}

吹き込みガス中のマグネシウム分圧を最適値 $P_{Mg,opt}$ に制御する場合、つぎの操作因子が相互に影響しあう。

- (1) 不純物濃度
- (2) キャリアーガス流量
- (3) マグネシウム蒸気流量
- (4) 生成気泡径
- (5) ガス吹き込み深さ

マグネシウム分圧の適正制御はキャリアーガス流量の調整によって最も簡単に行うことができるが、マグネシウム蒸気流量が大きいときにマグネシウム分圧を適正に制御するためにはキャリアーガス流量を非常に大きくしなければならない。生成気泡径を小さく、ガス吹き込み深さを大きくすることにより、必要キャリアーガス流量を小さくすることができる。特に、気泡の微細化は非常に効果的であるが、有効な手段がないのが現状であり、今後の研究が必要である。また、比較的低キャリアーガス流量で精錬効率を上げる一方法として、精錬速度が小さくなるが、マグネシウム供給速度を抑制することも考えられる。

Fig.6には、溶鉄質量 $W_{Fe}=300\text{ton}$ 、吹き込み深さ $h=3\text{m}$ 、初期気泡径 $d_{B,0}=5\times 10^{-2}\text{m}$ における溶鉄の脱酸について

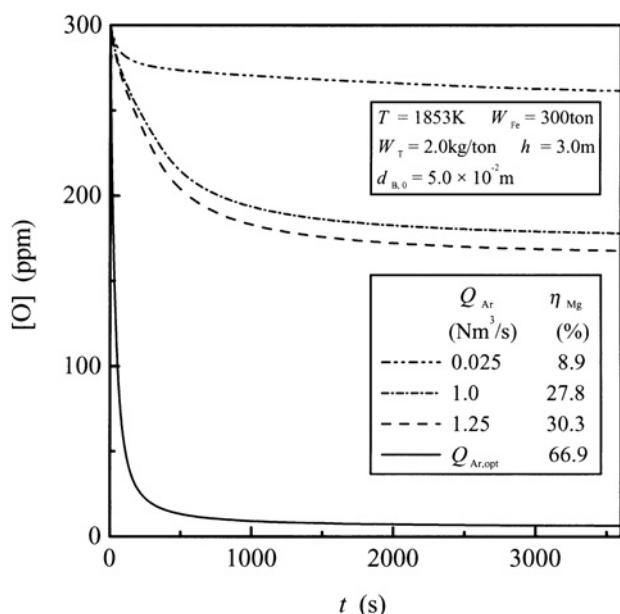


Fig.6 Effect of Ar carrier gas flow rate on deoxidation rate of molten iron.

の計算結果を示す。なお、マグネシウム蒸気は、後述する方法によりマグネシアーアルミニウム混合ペレットを用いてその場製造するものとし、ペレット質量 W_T は 2.0kg/ton 、マグネシアとアルミニウムのモル比は4:2で、マグネシアの還元速度は小規模の実験による測定値を用いた⁴⁾。図から明らかのように、キャリアーガス流量 Q_{Ar} の影響は非常に大きく、吹き込みガス中のマグネシウム分圧を最適値 $P_{Mg,opt}$ に制御することによって、高い精錬効率を維持しつつ、酸素濃度を低濃度まで低下させることができる。なお、この場合の反応初期の最適キャリアーガス流量は $Q_{Ar,opt}=42.1\text{Nm}^3/\text{s}$ と過大であるため、実際にはペレットの分割投入あるいはペレットの還元速度の低下によりキャリアーガス流量を削減することが必要である。

溶鉄の脱硫速度に対する初期気泡径の影響についての計算結果をFig.7に示す。計算条件は、溶鉄質量 $W_{Fe}=200\text{ton}$ 、吹き込み深さ $h=1.5\text{m}$ 、ペレット質量 $W_T=0.36\text{kg/ton}$ （マグネシアとアルミニウムのモル比は3:2）とし、マグネシアの還元速度は実測値⁵⁾を用いた。なお、吹き込みガス中のマグネシウム分圧を最適値 $P_{Mg,opt}$ に制御したときのキャリアーガス流量 $Q_{Ar,opt}$ も図中に示す。図より、初期気泡径を小さくすることにより、精錬効率が増大するとともに、最適キャリアーガス流量 $Q_{Ar,opt}$ も大幅に低下することがわかる。

5 その場製造マグネシウム蒸気による鉄鋼精錬²⁻⁸⁾

著者らは、マグネシウムによる鉄鋼精錬の高効率、低コス

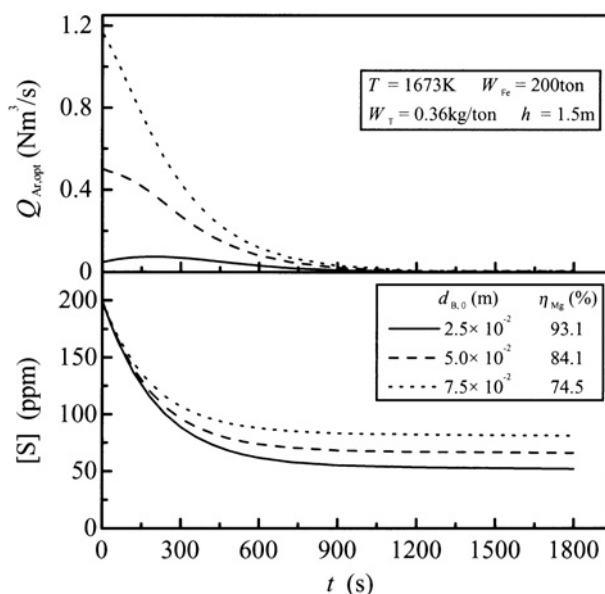


Fig.7 Effect of bubble diameter on Ar carrier gas flow rate and desulfurization rate under the optimum conditions.

ト化、安全なマグネシウム添加操作、スラグ発生量の大幅な削減を目指して、マグネシアの炭素、アルミニウム熱還元によりその場製造したマグネシウム蒸気による溶鉄の新しい脱酸、脱硫プロセスを提案した。以下にその概略を説明する。

本プロセスにおいては、マグネシアと炭素あるいはアルミニウムの混合粉末を加圧成形したペレットを耐火物製管に装入して溶鉄中に浸漬し、溶鉄からの加熱により生成したマグネシウム蒸気を浸漬管下部の孔よりキャリアーガスとともに溶鉄中に直接吹き込み、溶鉄の脱酸、脱硫を行う。この場合、吹き込みガス中のマグネシウム分圧の制御は、キャリアーガス流量の他に、マグネシア、炭素あるいはアルミニウム粉末の粒度、ペレットの質量、組成、成形圧力、分割装入、還元温度などを変化させてペレットの還元速度を調整することにより行うことができる。

アルミニウムによるマグネシアの還元速度は製鉄、製鋼温度では非常に早く、実験において、吹き込みガス中のマグネシウム分圧を最適値に制御するためにはキャリアーガス流量をかなり大きくする必要があった。そのような流量では、スプラッシュの生成が激しくなるため、最適条件では実験を行うことができなかったが、上記の対策を講ずることにより、マグネシウムの精錬効率が大幅に向上することを実証することができた。

6 結言

最近の約10年間その場製造マグネシウム蒸気による溶鉄の脱酸、脱硫に関する研究をかなり重点的に行ってきた。しかし、溶鉄、溶鋼のマグネシウム精錬に関する文献を読み、また実際に実験を行った研究者の方々のお話から、鉄鋼のマグネシウム精錬の効率は非常に低いものだという先入観が私自身にあった。ところが、マグネシアの炭素熱還元とアルミニウム熱還元により製造したマグネシウム蒸気を用いた実験結果を比較すると、前者では精錬速度は小さいが精錬効率は大きく、後者ではその逆であった。これが両者のマグネシア

の還元速度、したがって吹き込みガス中のマグネシウム分圧の相異に起因しているということに気が付くまでに、そのような先入観があったため、かなりの年月がかかった。この経験から、現象を数式により表わすこと、すなわちプロセス工学の重要性を再確認した。

溶鉄、溶鋼のマグネシウム精錬は高純度、高潔淨鋼製造、微細MgO介在物による結晶粒径制御に貢献するものと考えられ、近い将来、実機規模においても効率的なマグネシウム精錬が実現されることを望んで止まない。また、これまで30有余年鉄鋼精錬の研究を行ってきたが、最後にマグネシウムを用いた鉄鋼精錬を高効率化する方法を提案することができ、大きな喜びを感じている。

本講にまとめた研究は、名古屋大学大学院の二人の中国留学生、単佳義、楊健君の協力によるところが大きい。ここに記して感謝します。

参考文献

- 1) G.A.Irons and R.I.L.Guthrie : Ironmaking Steelmaking, 3 (1981), 114.
- 2) J.Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano : Tetsu-to-Hagane, 88 (2002), 306.
- 3) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano : ISIJ Int., 41 (2001), 965.
- 4) J.Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano : Tetsu-to-Hagane, 88 (2002), 256.
- 5) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano : ISIJ Int., 42 (2002), 595.
- 6) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano : ISIJ Int., 42 (2002), 685.
- 7) J.Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano : Tetsu-to-Hagane, 87 (2001), 635.
- 8) J.Yang, S.Ozaki, R.Kakimoto, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano : ISIJ Int., 41 (2001), 945.
(2002年5月2日受付)