



入門講座

鉄鋼精錬プロセス工学概論 10

Introduction of Refining Process Engineering 10

北村信也
Shin-ya Kitamura

東北大学 多元物質科学研究所
教授

前々号 (Vol.16 No.2 P.83) からの続き

4.5 脱硫プロセス

4.5.1 溶銑脱硫プロセス

生石灰インジェクションによる溶銑脱硫プロセスの律速段階は、液側境膜内物質移動、固体生石灰内の物質移動、脱硫反応生成物層を通しての物質移動の3つが考えられるが、フラックスや溶銑組成の影響を受ける。

反応を解析する場合には、1次反応を仮定した脱硫速度 ((4.5.1) 式) が広く用いられ、さらに、フラックスを連続的に添加するため時間と生石灰原単位が比例することもあり、(4.5.2) 式のような脱硫効率、CaSの生成を仮定した脱硫生石灰効率 ((4.5.3) 式) なども用いられることがある。

$$K_s = (\ln [S]_f / [S]_0) / t \quad (4.5.1)$$

$$K'_s = (\ln [S]_f / [S]_0) / W_{CaO} \quad (4.5.2)$$

$$\eta_{CaO,S} = ([S]_0 - [S]_f) \times (1000 \times 56 / 32) / W_{CaO} \quad (4.5.3)$$

ここで、 $[S]_0$ 、 $[S]_f$ は処理前後のメタル中硫黄濃度 (mass%) で t は処理時間 (min)、 W_{CaO} は生石灰原単位 (kg/t) である。(4.5.1) 式は液相内物質移動律速でない限り科学的な意味を持たず、また、(4.5.1) 式の K_s は処理前硫黄濃度で異なる¹⁵⁴⁾ という指摘もあるため、あくまで指標として取り扱うべきである。

図158は K'_s に対する溶銑中アルミニウム濃度の影響¹⁵⁴⁾、図159は $\eta_{CaO,S}$ に対するフラックス組成の影響¹⁵⁵⁾を示したものである。

尚、このプロセスでは、トランジトリー反応とパーマネント反応とに分けて解析した例はないが、脱硫効率と処理後スラグ組成との相関がないため、パーマネント反応の寄与は小

さいとの見解がある¹⁵⁶⁾。

一方、攪拌羽根方式による溶銑脱硫は1960年代に開発された技術であるが¹⁵⁷⁾、2000年頃になり再び脚光を浴びて様々な作業所で用いられるようになった。この場合も図160のように(4.5.1) 式で解析されることが多い^{158,159)}。攪拌エネルギー密度を3.3.3節で述べた方法で計算し、それと K_s との関係を図161に示すが、ある値で不連続的に反応速度が増加

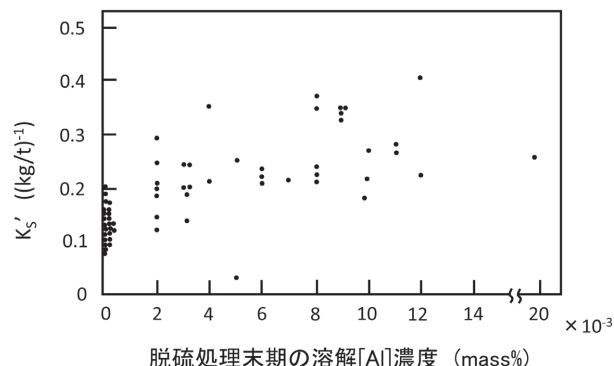


図158 K'_s に対する溶銑中アルミニウム濃度の影響(文献¹⁵⁴⁾による)

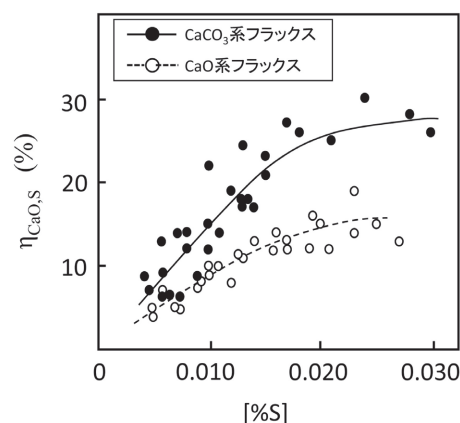


図159 $\eta_{CaO,S}$ に対するフラックス組成の影響(文献¹⁵⁵⁾による)

することがわかる。これは表面に形成される凹み深さと攪拌羽根深さとの関係で図162、図163のように整理でき、添加フラックスの巻き込み状況の差によるとされている¹⁵⁹⁾。

ところで、図161の結果から、フラックスの有効径を試算した例がある¹⁵⁹⁾。Ⅰ領域、Ⅲ領域の脱硫速度の容量係数を(4.5.4)式、(4.5.5)式で表し、攪拌エネルギー密度($\dot{\epsilon}$; W/t)の関係で最右辺のような実験式を導き出す。

$$K_{SI} = A_I \cdot k_m / V = 5 \times 10^{-4} \cdot \dot{\epsilon}^{0.5} \dots \dots \dots (4.5.4)$$

$$K_{SIII} = A_{III} \cdot k_m / V = 5 \times 10^{-3} \cdot \dot{\epsilon}^{0.5} \dots \dots \dots (4.5.5)$$

ここで、Aは反応界面積(m²)、k_mは物質移動係数(m/s)、Vは溶鉄体積(m³)である。Ⅰ領域でもⅢ領域でも物質移動係数は等しいと仮定すると、(4.5.5)式は(4.5.4)から(4.5.6)式と書くことができ、Ⅰ領域の反応界面積を炉断面積とおくとⅢ領域の反応界面積を見積もることができる。

$$\begin{aligned} K_{SIII} &= A_{III} \cdot k_m / V \\ &= A_{III} / V \times (V / A_I) \cdot 5 \times 10^{-4} \cdot \dot{\epsilon}^{0.5} \\ &= 5 \times 10^{-3} \cdot \dot{\epsilon}^{0.5} \dots \dots \dots (4.5.6) \end{aligned}$$

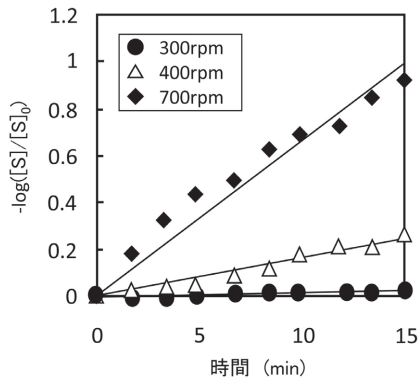


図160 機械攪拌式プロセスでの脱硫速度(文献¹⁵⁹⁾による)

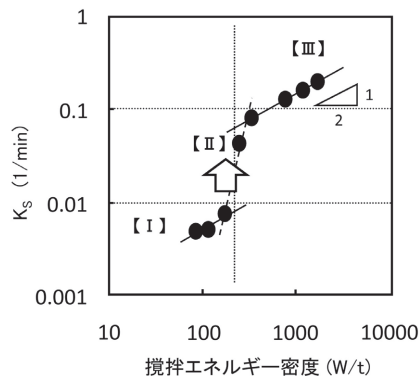


図161 Ksに対する攪拌エネルギーの影響(文献¹⁵⁹⁾による)

その結果、A_Ⅲは炉断面積の10倍となり、フラックスを球形と仮定し見かけの直径を計算し1.55mmという値を得ている。これは添加した生石灰の平均直径は100μmであるため、体積比を計算すると3724となり、約3700個の生石灰が凝集していることになる。他の方法で見積もった結果では25000個が凝集しているとの結果もある¹⁵⁸⁾。

4.5.2 取鍋溶鋼脱硫プロセス

溶鋼脱硫には様々な方法があるが、プロセス解析は(4.5.7)式の硫黄分配でおこなわれることが多い。

$$L_s = (S) / [S] \dots \dots \dots (4.5.7)$$

通常用いられるCaO-Al₂O₃-MgO系スラグの場合に、[Al]-(Al₂O₃)平衡([Al]=0.01%)で酸素ポテンシャルが決定されるとしてサルファイドキャパシティーから硫黄分配を計算すると、MgO飽和やCaO飽和に近い組成では10⁴もの値になる¹⁶⁰⁾。一般の操業では大きくとも数百であるため、系としては平衡に到達しているか否かは装置や操業条件に依存する。

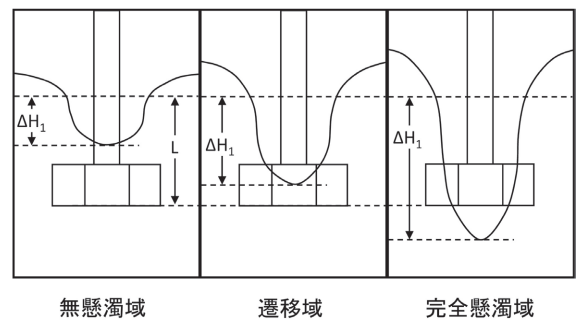


図162 浴表面の凹みと攪拌羽根深さの関係(文献¹⁵⁹⁾による。△H₁は浴表面の凹み深さ、Lは攪拌羽根浸漬深さである)

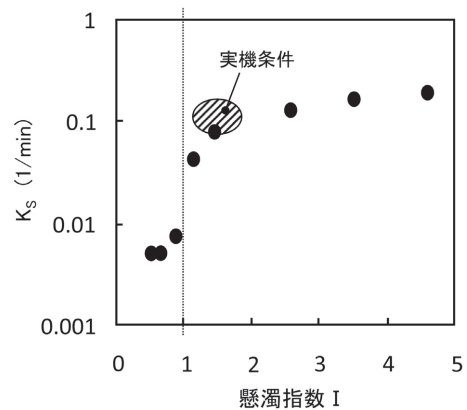


図163 Ksに対する浴表面の凹みと攪拌羽根深さの影響(文献¹⁵⁹⁾による。懸濁指数I=浴表面の凹み深さ(△H₁) / 攪拌羽根浸漬深さ(L)である)

取鍋にCaO-CaF₂系フラックスを吹き込んだ場合、図164のように平衡分配と実測値の間には良い関係がみられている¹⁶¹⁾。ここで、懸濁粒子とは浴内から採取された酸化物粒子であり、スラグにBaCO₃を混合することで鍋スラグの影響を受けた粒子(図中(a))と、受けない粒子(図中(b))とを区別している。また、懸濁粒子の酸素ポテンシャルは[Al]-(Al₂O₃)平衡で、鍋スラグの酸素ポテンシャルはFe-(FeO)平衡で計算している。このように鍋スラグを強搅拌で懸濁させるような精錬プロセスでの硫黄分配は、かなり平衡に近いものと考えられる。

ところで、この報告では、採取された懸濁粒子の硫黄濃度は、BaOを含むもの(巻き込まれたトップスラグと凝集・合体したもの)に比べてBaOを含まないものの方が図165のように高いことが示されている。また、いずれにもAl₂O₃が含まれているため脱酸生成物とも凝集・合体しており、組成から、その起源をトップスラグ、脱酸生成物、吹き込みフラックスと分けた場合、BaOを含むものでは30:22:48、BaOを含まないものでは0:21:79であったとされている。このよ

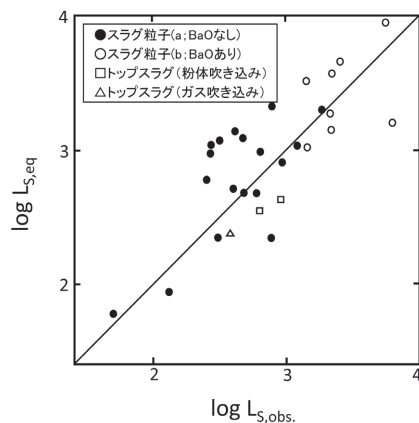


図164 取鍋へ粉体をインジェクションした場合の平衡分配比($L_{s,eq}$)と実測値($L_{s,obs.}$)の関係(文献¹⁶¹⁾による)

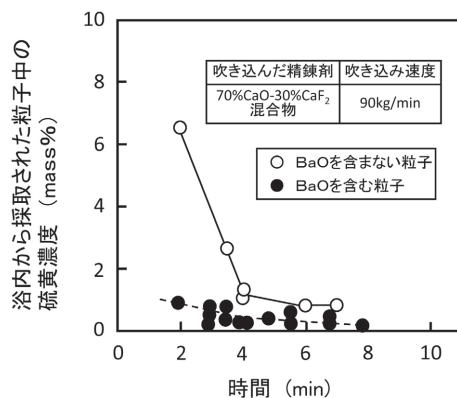


図165 取鍋インジェクションで浴内から採取された粒子中の硫黄濃度(文献¹⁶¹⁾による)

うに、硫黄分配は平衡に近いものの、懸濁粒子の脱硫能は吹き込んだフラックスそのもののよりも、かなり低下していることがわかる。

一方、RHでCaOを吹きつけた場合¹⁶²⁾は、図166のように鍋スラグ組成から計算される平衡分配と実測値の間には相関がみられるものの、実測値は平衡値よりもかなり低くなっている。これは、フラックス粒子の浴内滞留時間が短く、また、一旦スラグに吸収された後は、ほとんど反応が進まないためと思われる。RH等では鍋スラグとの反応を、あえて抑制しているため、脱硫反応を進めるには、硫黄の反応よりも鍋スラグの(FeO)の還元反応(いわゆるスラグ改質反応)の速度が律速していると考えられる点は注意すべきである。

脱硫速度を(4.5.1)式で表して得られた容量係数から物質移動係数を求め、それと、(3.3.6)式の搅拌エネルギー密度との関係を示したものが図167であるが¹⁶³⁾、図90で示したような、あるガス流量で急激には脱硫速度が増加するような傾向は見られない。

取鍋にCaO-CaF₂系フラックスをインジェクションした場

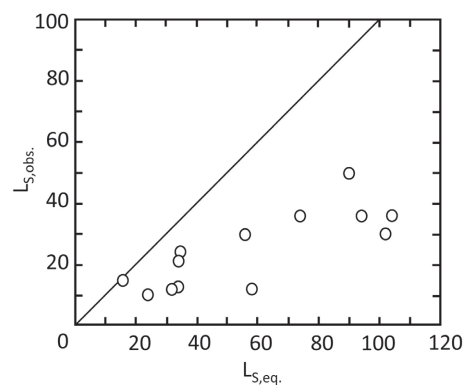


図166 RHで粉体を吹きつけた場合の平衡分配比($L_{s,eq}$)と実測値($L_{s,obs.}$)の関係(文献¹⁶²⁾による)

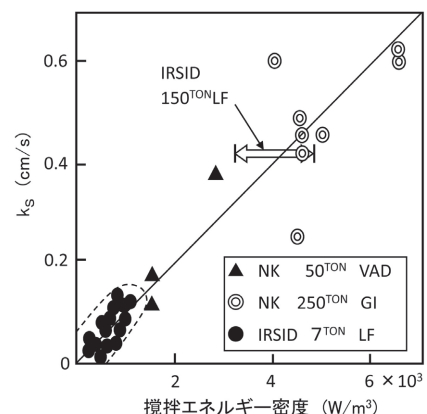


図167 脱硫速度と搅拌エネルギー密度との関係(文献¹⁶³⁾による)

合と、ガス攪拌だけの場合との比較からトランジトリー反応とパーマネント反応を分離評価した例を示す¹⁶¹⁾。この場合も (4.4.1) 式、(4.4.2) 式と同様に脱硫反応量は (4.5.8) 式で表される。パーマネント反応の反応量は (4.5.9) 式で書けるが、(4.5.10) 式のマスバランスを、図164のように平衡が成立しているとして変形すると (4.5.11) 式となる。

$$-W_m \frac{d[\%S]}{dt} = R_{\text{perm}} + R_{\text{trans}} \quad (4.5.8)$$

$$R_{\text{perm}} = \rho_m A_m k_{\text{perm}} ([\%S] - \frac{(\%S)}{L_S^{\text{perm}}}) \quad (4.5.9)$$

$$\begin{aligned} (\%S)_0 W_{S,0} + [\%S]_0 W_m &= (\%S)_e W_S + [\%S]_e W_m \\ &= (L_S^{\text{perm}} W_S + W_m) [\%S]_e \end{aligned} \quad (4.5.10)$$

$$\begin{aligned} R_{\text{perm}} &= \rho_m A_m k_{\text{perm}} ([\%S] - [\%S]_e) \\ [\%S]_e &= \{(\%S)_0 W_{S,0} + [\%S]_0 W_m\} / (L_S^{\text{perm}} W_S + W_m) \end{aligned} \quad (4.5.11)$$

ここで、下添えの0は処理開始時、eは平衡値、Sはスラグを示し、 L_S^{perm} は酸素ポテンシャルをFe-(FeO)平衡で計算した場合の平衡分配である。

一方、トランジトリー反応で粒子に入ってくる硫黄量は、図164のように平衡が成り立つとすれば (4.5.12) 式で表される。ここで、 η は粉体の反応効率で L_S^{trans} は酸素ポテンシャルをAl-(Al₂O₃)平衡で計算した場合の平衡分配である。

$$R_{\text{trans}} = \eta \times \dot{W}_{\text{pow}} (\%S)_{\text{pow}} = \eta \times \dot{W}_{\text{pow}} L_S^{\text{trans}} [\%S] \quad (4.5.12)$$

実際には (4.5.13) 式のように単純化して、フラックスを吹きこまない場合の実験結果から K_{trans} を計算し、次いで、フ

ラックスを吹きこんだ場合の結果から K_{trans} を計算している。

$$-d[\%S]/dt = K_{\text{trans}} [\%S] + K_{\text{perm}} ([\%S] - [\%S]_e) \quad (4.5.13)$$

その結果を図168に示すが¹⁶¹⁾、トランジトリー反応の寄与は約46%で、パーマネント反応が処理後半では復硫に作用していることがわかる。

溶鋼脱硫に溶銑脱磷と同様の速度論的解析を用いた例もある^{164,165)}。図169はLFでの処理へ競合反応モデルを適用した結果である。図170は酸素ポテンシャルを様々な仮定で計算した場合の分配比と実績値の比較である。硫黄分配の計算値は酸素ポテンシャルによって大きく変わるが、酸素ポテンシャルをAl-(Al₂O₃)平衡で計算した場合の分配比は1000程度であるのに対して、固体電解質センサーで測定した溶鋼バルクの酸素ポテンシャルを用いて計算した分配比は100程度で、競合反応モデルで計算される界面酸素ポテンシャルを用いた値は10程度になっている。これに対して実測値は時間とともに10程度から100を超えるまで増大している。これは、鍋スラグに含まれる(FeO)や(MnO)のためスラグ/メタル界面の酸素ポテンシャルは非常に高く、処理時間の経過とともに、これが低くなるため硫黄分配が増加して来ると解釈される。言い換えれば、LFであっても系は平衡でなく、鍋スラグの(FeO)や(MnO)の還元反応速度が脱硫速度を律速していることになる。

5 おわりに (技術開発の心得)

過去30年を振り返ると精錬プロセスの大きな変革は、底吹き転炉の導入と上底吹き化、溶銑脱磷とレススラグ精錬、超高純度鋼溶製のための真空脱ガスプロセスの発展、の3つが挙げられる。しかし、2000年代に入ってから、高品質鋼

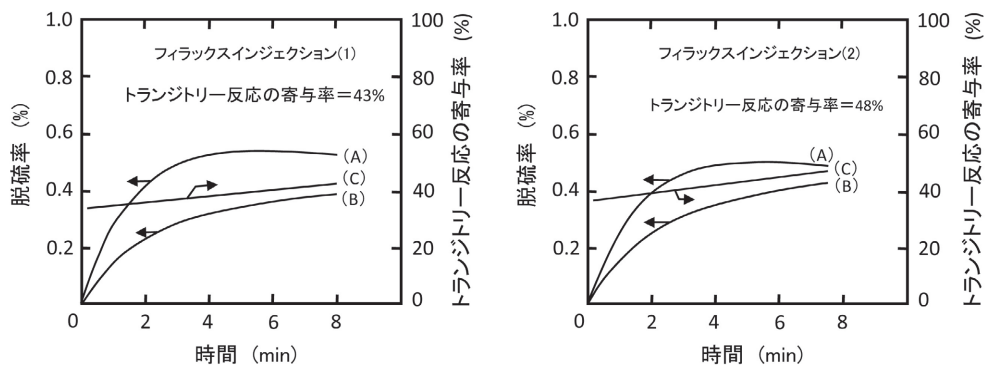


図168 取鍋インジェクションでのトランジトリー反応とパーマネント反応の分離評価例 (文献¹⁶¹⁾による。(A)はパーマネント反応による脱硫率、(B)はトランジトリー反応による脱硫率であり、(C)は合計での脱硫率である)

片の作り込みが最も大きな課題になり、インパクトのあるプロセス開発は鳴りをひそめた感がある。もちろん、高級鋼戦略を支える品質技術は重要であるが、技術屋にとって名前が残る成果をあげることは、棄ててはならない夢である。

図171は技術開発について筆者のつたない見解をまとめたものである。

新しい技術は、必ずしも基礎学問から生み出されるものではなく、多くの場合、それは時代のニーズを的確に感じた技術屋の感性によるものである。従って、技術開発において最も重要なことはと問われれば、迷わずに「直感」と答えるであろう。しかし、基礎に裏打ちされない直感は「当てずっぽう」にすぎなく、一瞬の輝きはあってもイノベーションにはなり得ないことも事実であり、「ニーズの的確な把握」と「現象の深い理解」に裏付けられた直感こそが大事である。ここで「ニーズの的確な把握」と良く言われるが、本質的なニーズを正しく理解することは非常に難しいことを留意すべきであり、管理職にある者は、これを的確に伝えられなければ失格であ

ると思っていたきたい。これとは逆に「現象の深い理解」は勉強さえすれば誰にでも可能になるが、最低限しなければならぬ勉強をやっているかどうか、技術者であれば何歳になっても常に自問し続けて欲しい。

さて、この2つを備えた上での直感であるが、直感力を鍛えるには、どうすれば良いのであろうか。筆者も大それたことは言えないが、「感性豊かな観察力」と「柔軟な発想の転換」をあげたい。同じことを見ても閃く人と閃かない人がいるのは誰でもわかっていることで、ボーっとしていて閃かない質なら、無理にでも閃くように心がけるしかない。また、他人と違う視点で見てみることは、とても大事である。特許で発明と判断される基準は新規性と進歩性で、新規でなくても他人が容易に考えつかないものなら発明と認められる。常識の外挿線からジャンプアップすることが進歩性であり、他人と同じ発想では絶対に生まれてこない。この2つは日頃から訓練することができる。野球でバッターの裏をかいた配球をしたりサッカーでキラーパスを出したりすることも、この2つを磨く良いチャンスである。日常会話でちょっとしたギャグを入れたり話題を変化させたりもしかりである。奇人変人と思われない範囲で他人と違うことを考えてみよう。

以上の準備ができた人に、神様がほほ笑んでくれると「直感」が閃くことになる。しかし、神様は気分屋なので、いつも微笑んでくれるわけではない。本当にインパクトのある「直感」が働くのは人生で1回かも知れないが、準備をしておかない人には神様の後ろ姿しか見えないことになる。

ところで、幸運にも直感が閃きアイデアが出たとしても、それは「イノベーションの芽」が出たに過ぎない。特に鉄鋼は装置産業であるため「直感」が短期間で成果に結びつくことは稀で、製鋼プロセスでは絶対に無いとすら言える。イノベーションの芽を「技術」までに発展させるには、個人の力ではなく組織力が必要となる。設備技術、操業技術は欠かせ

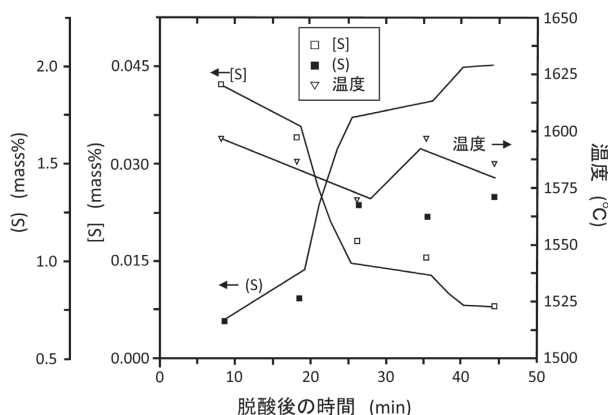


図 169 LFでの処理へ競合反応モデルを適用した例(文献¹⁶⁵⁾による)

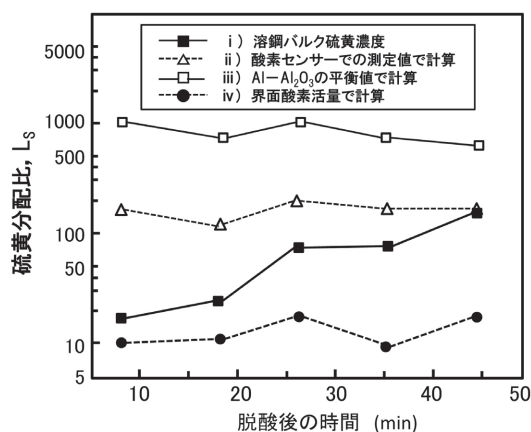


図 170 酸素ポテンシャルを様々な仮定で計算した場合の分配比と実績値の比較(文献¹⁶⁵⁾による)

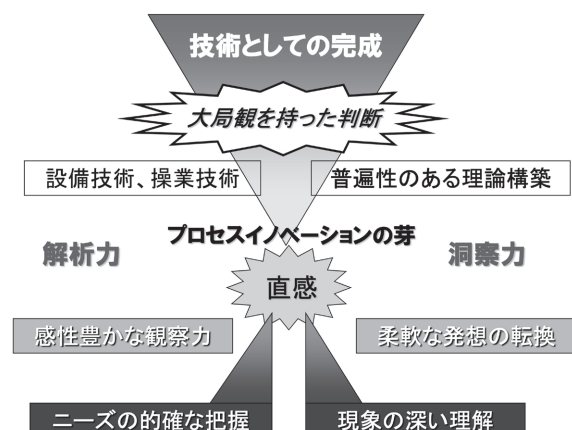


図 171 技術開発で成功するための条件

ないし、その「芽」がローカルコンディションを超えて普遍的に展開できるかを見極めるための理論構築も重要である。筆者の経験では、この段階では、どれだけ多くの人が「自分の仕事」として、その技術を開発するかが重要で、いつの間にか誰が発明者やらわからなくなった時が成功に近づいた時であった。言い方を変えれば、個人の名札がついたシーズから、組織としての開発技術に格上げされない限り実用化はできないということである。また、プロジェクト責任者になった場合には、ある時点からは、自分の発明であることは忘れて、客観的に技術を見られなければならない、場合によっては自分のアイデアに自分でストップの判断を下せる冷徹な大局観は欠かせない。研究者は自分のアイデアに固執しがちであり、この判断ができないが故に、どれほど時間と金を無駄にした失敗例があったかは、周囲を見ればすぐに思いつくであろう。

以上のことを総て備えられる人は、まさにスーパーマンであり、残念ながらそれほど多くはいない。それでは、筆者も含めた凡人にできるのは、どこかの一部分だけでも得意なことを見つけてそれを伸ばし、他の部分は組織として他人に補完してもらうということなのかもしれない。会社を去った後で工場に行ったとき、自分が手がけたプロセスなり技術なりが使われているのを見る事ほど技術者冥利に尽きることはない。感性を磨くことで、その日が一人一人に訪れることを祈念したい。

尚、末筆ではあるが、この原稿を作成するに際して、当研究室の小原恵女史には図面の清書などで大変にお世話になった。この場を借りて謝意を表したい。

参考文献

- 154) 庄司武志, 満尾利晴, 八太好弘, 尾野均, 森久, 甲斐幹: 鉄と鋼, 68 (1982), 609.
- 155) 原義明, 小沢三千晴, 垣生泰弘, 山田純夫, 数土文夫: 鉄と鋼, 72 (1986), 32.
- 156) 坂井憲, 所敏夫, 平田武行: 鉄と鋼, 81 (1995), T21.
- 157) 神原健二郎, 二杉恵造, 白石興隆, 畠山卓三: 鉄と鋼, 58 (1972), s34.
- 158) 菊池直樹, 鍋島誠司, 竹内秀次, 山内崇, 北野嘉久, 小倉滋: 鉄と鋼, 90 (2004), 322.
- 159) Y.Nakai, I.Sumi, H.Matsuno, N.Kikuchi and Y.Kishimoto: ISIJ Int., 50 (2010), 403.
- 160) M.Hino and S.Ban-ya: Ultra high purity base metals, proceedings of UHPM-94, JIM, Sendai, (1995), 390.
- 161) 原義明, 北岡英就, 桜谷敏和, 野崎努, 西川廣: 鉄と鋼, 74 (1988), 823.
- 162) 桐原理, 上原博英, 中戸参, 加藤嘉英: 鉄と鋼, 89 (2003), 1018.
- 163) 川上公成, 高橋謙治, 菊池良輝, 碓井務, 海老沢勉, 田辺治良: 鉄と鋼, 69 (1983), A33.
- 164) 田中宏幸, 大河平和男, 沢田郁夫, 北村寿宏, 本宮光: 鉄と鋼, 72 (1986), S951.
- 165) K.J.Graham and G.A.Irons: Proc. of SCANMETIII, MEFOS, Lulea, (2008), 1, 385.

(2010年9月7日受付)