

溶銑予備処理用トビードカーおよびランス耐火物の開発*

川崎製鉄技報
22 (1990) 3, 170-176

Development of Torpedo Car and Lance Refractories for Hot Metal Pretreatment



鈴木 孝夫
Takao Suzuki
千葉製鉄所 製鋼部 炉材技術室 主査(掛長)



大石 泉
Izumi Ohishi
千葉製鉄所 製鋼部 炉材技術室 主査(部長)



南部 正夫
Masao Nanbu
水島製鉄所 製鋼部 炉材技術室 主査(掛長)



森本 忠志
Tadashi Morimoto
鉄鋼技術本部 鉄鋼技術部 製鋼技術室 主査(部長)

要旨

従来の脱硫のみを目的とする溶銑予備処理法に比べ、脱珪・脱りんを加味した新しい溶銑予備処理法では、フラックスおよび気体酸素により、トビードカーおよびフラックスインジェクションランスの耐火物の損傷が著しく増大した。この対策として、トビードカーのスラグライン部の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ れんがのシリカ含有量を減らし、成型方向を変えた。受銑口用耐火物は大結晶の電融マグネシア粒を配合した MgO-C れんがを採用した。さらに、ランス用耐火物は低セメントキャストブルによる流込み施工法を導入した。

これらの耐火物技術の開発は、トビードカーによる溶銑予備処理操業の安定化と大量生産方式の確立に大きく貢献した。

Synopsis:

In comparison with the traditional hot metal pretreatment process aimed at only desulphurization, the current hot metal pretreatment practice, which includes also desilicization and dephosphorization, has resulted in increased wear and damage to the torpedo car and injection lance refractories due to the use of active flux and oxygen gas. To solve this problem, the silica content of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ brick for the slag-line of the torpedo car, was reduced and the molding direction was altered. MgO-C brick using large crystalline electro-fused magnesia grains was applied to the mouth. Further, a technique for low cement castable was introduced for the injection lance. These improvements have greatly contributed to stable hot metal pretreatment operation.

1 緒 言

当社における脱珪・脱りんを含む新しい溶銑予備処理操業は、トビードカーを反応容器に用いて1984年に開始した。従来の脱硫処理のみの操業に比べて、この溶銑予備処理法は精錬機能の分化により転炉終点制御の向上、マンガンの回収率のアップ、スラグミニマム化など数多くの利点をもたらすと同時に、低りん・低硫化で代表される鋼の高純度化には必要不可欠の操業技術となった。

一方、脱硫処理のみの容器であったトビードカーは、脱珪・脱りん処理の導入により、従来の転炉精錬機能の一翼を担うこととなった。トビードカー耐火物にとって、これは過酷な変化であった。その一例は脱りん処理過程での熱補償を目的として上吹きされる気体酸素(気酸)で、これが炉口部近傍耐火物を著しく損耗させた。他の一例は脱硫処理時に使用される強酸化性フラックスのソーダ灰であり、これがスラグライン部の損傷を加速させた。さらに、溶銑予

備処理操業の比率拡大は、トビードカー内でのスラグ発生量を増加させ、1回当りの溶銑輸送量の減少やトビードカー整備作業の負荷を増大させた。また、溶銑予備処理操業では大量のフラックスが鋼管に耐火物を被覆したランスを通じて溶銑中に吹き込まれる。このフラックスインジェクションランス(FIランス)用耐火物の良否が、溶銑予備処理の作業能率やコストを律するようになった。

溶銑予備処理用耐火物に対して、これまで多数の報告がなされている¹⁾。それらは、熱的・構造的耐スポーリング性、耐食性、経済性などの観点から $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 系れんがが優れていると述べているものが多く、一部には $\text{MgO-C}^{2)}$ 、 $\text{MgO-Spinel-C}^{3)}$ れんがの試験結果も報告されている。しかし、これらの報告はSiCの配合量、粒度およびその挙動、あるいは黒鉛の効果など第2、第3原料に主眼がおかれ、主原料である Al_2O_3 に言及されたものは少ない。

本稿では、最初にトビードカー炉材について主原料を検討し、次にSiCおよび黒鉛の配合量が耐食性に及ぼす影響を検討した。また、脱硫用のソーダ灰による損傷の増大と目地部の局部損耗(目地

* 平成2年4月3日原稿受付

損耗)の拡大に耐えうる炉材開発・れんが築造技術について述べ、さらに気酸による炉口部損傷に対応した炉材改善について述べる。FI ランスについては炉材の改善とともにランス用耐火物の新施工技術にも言及する。

2 耐火物材質設計の基本的な考え方

当社における溶銑予備処理工程を Fig. 1 に示す。脱珪処理は、高炉の溶銑桶に酸化剤としてミルスケールを吹き込む方法で実施されるが、処理後スラグは全量トビードカーに入る。このため、脱りん処理の前にスラグを除去する。脱りん処理には酸化鉄と石灰と気酸が、脱硫処理にはソーダ灰が使用される。製鋼工場で溶銑を払出されたあと、トビードカーはトビードクリーニングセンターでスラグが除去され、高炉に回送される。

この工程におけるトビードカーおよび FI ランス耐火物の基本設計を行うに当たって、以下の操業条件を留意した。

(1) フラックスおよびスラグ塩基度の変化

脱珪後のトビードカーは低塩基度であるが、脱りん・脱硫処理時のスラグは高塩基度になる。また、ソーダ灰による強酸化性スラグも考慮する必要がある。Table 1 に処理前後のトビードカー内スラグ組成の変化の一例を示す。

(2) 処理時間および攪拌力の変化

脱りん・脱硫処理は、単純脱硫処理に比べてフラックス原単位が5~6倍となる。吹込み速度も5~6倍にしているが、それでも処理時間が長く、また攪拌力が著しく大きくなる。

(3) 処理温度の変化

脱りん処理は系全体としては吸熱処理となるため、溶銑の温

度降下が大きい。これを補償する気酸の適用は有効な手段である。気酸は溶銑と反応し発熱するほか、トビードカーの炉口部近傍で2次燃焼し、極めて高温の雰囲気を生ずる。一方、非処理時や空車時のこの部位は、大気にさらされているので比較的低温度であり、両者の温度差は極めて大きい。

以上のように、トビードカーおよび FI ランス耐火物は溶銑予備処理プロセスの変貌により、その損傷機構が大きく変化した。

これらの耐火物の開発に当たり、考えられる損傷メカニズムからその具備すべき特性としては、

- (1) 広範囲に変化するスラグ組成に対する高耐食性
 - (2) 大幅な温度変化に対する耐スポーリング性
 - (3) 溶銑の衝撃や流動による摩耗に対する高耐用性
- などを考慮することが必要である。

この対策として、

- (1) 耐食性に優れ、高範囲なスラグ塩基度にも対応可能な、高純度で緻密なアルミナ原料を用いる⁴⁾。
- (2) スラグに対してぬれにくく、スラグや溶銑の浸透を抑え、かつ、耐スポーリング性に優れる黒鉛を配合する⁵⁾。
- (3) 黒鉛の酸化防止と耐溶損性向上のために、SiC を配合する⁶⁾。
- (4) 熱間強度の向上のために金属粉末を添加する⁷⁾。

ことが有効であると考えられる。

3 操業プロセスと耐火物の損耗変化

3.1 耐火物の評価方法

溶銑予備処理用耐火物の開発にあたり、最初の課題は的確な試験

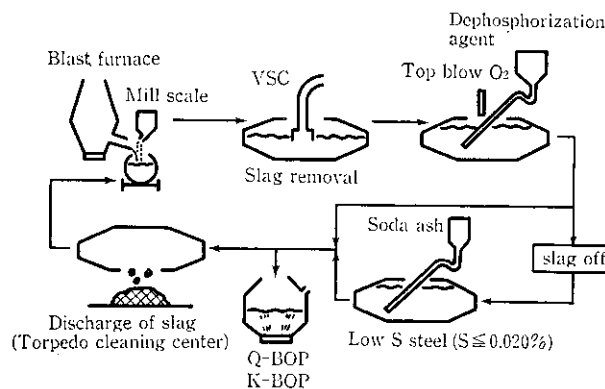


Fig. 1 Outline of hot metal pretreatment process (Chiba Works)

Table 1 Chemical compositions of slags after various treatment (%)

Chemical composition	After desiliconization	After dephosphorization and desulphurization	After desulphurization with soda ash
T.Fe	3	6	2
CaO	45	48	45
SiO ₂	33	25	23
MnO	5	3	3
P ₂ O ₅	2	5	5
Na	—	2	8
Al ₂ O ₃	3	3	3

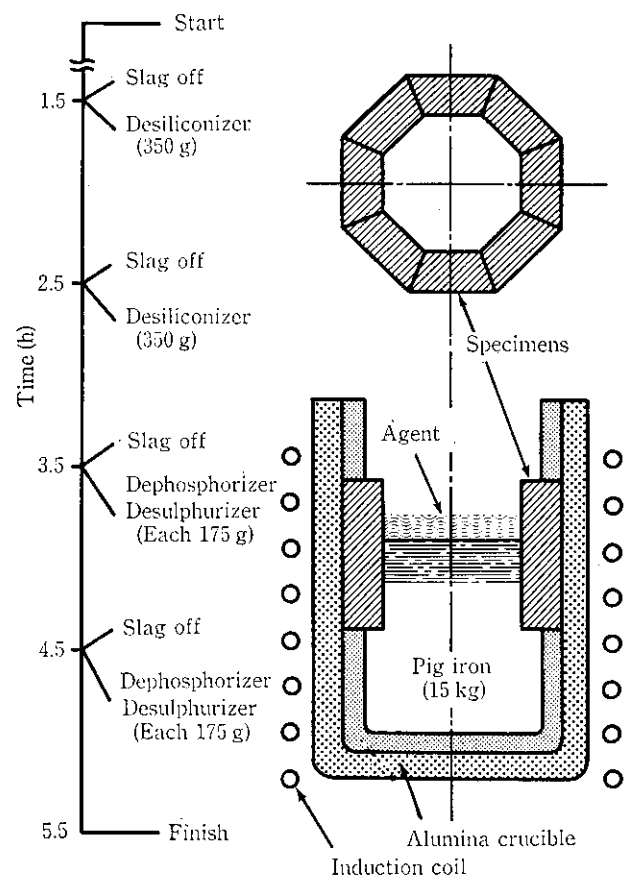


Fig. 2 Sketch of corrosion test

法の開発であった。トビードカーは寿命が長く、実機試験を簡単に実施しにくい。実機の使用条件にできるだけ類似した条件下で試験を行い、評価する必要がある。本検討で採用した試験法は、高周波炉内張り式浸食試験で、試験材を高周波炉内に張りし、銑鉄を入れて所定温度に昇温（1450℃）後、1時間ごとに脱珪剤、脱りん剤および脱硫剤の投入と排滓を行う試験法である。本法の概略をFig. 2に示す。

3.2 脱りん・脱硫処理用耐火物

Al_2O_3 -SiC-C 系レンガの組成を検討するため、最初に SiC および C をそれぞれ 10% に固定して、 Al_2O_3 量と SiO_2 量の変化が耐スラグ性に及ぼす影響を調査した。次に、黒鉛量および SiC 量の影響を同様に調査した。結果を Fig. 3 に示す。図で明らかなように、溶損は Al_2O_3 が多いほど、また SiO_2 の少ないほど小さく、黒鉛量は 10% 以上、SiC 量は 5% 以下が適切であった。

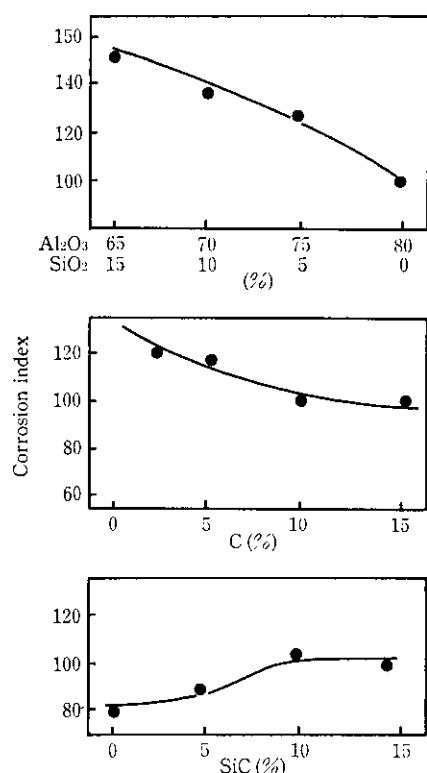


Fig. 3 Relationship between chemical compositions of Al_2O_3 -SiC-C bricks and corrosion indices

3.3 ソーダ灰による脱硫処理用耐火物

京田ら⁹⁾による溶銑予備処理時の使用フラックスと炉材溶損量の検討結果の一例を Fig. 4 に示す。ソーダ灰をフラックスとするプロセスは、石灰ホタル石系に比べて 5~20 数倍の溶損の増大になる。これは Na_2O が強酸化剤として黒鉛や SiC を酸化させるのみならず、 SiO_2 および Al_2O_3 と反応して低融点物質を生成し、炉材を損傷するためであると述べている。

当社におけるソーダ灰の適用は、処理工程全体の中でソーダ灰を最も有効に、しかもできるだけスラグの生成量を少なくすることを目的に、脱硫処理時のみに行うプロセスである。そこで、現行の脱りんフラックス（石灰 25%，ホタル石 2%，酸化鉄 73%）に 10 または 20% のソーダ灰を配合したフラックスを作成して溶損試験を

Material	Penetrated distance from working face (mm)				
	1	2	3	4	5
Al_2O_3 -SiC-C brick	Na_2CO_3 CaF_2 $\text{CaO} + \text{CaF}_2$				
MgO-C brick					
SiC brick					
C brick					

Fig. 4 Results of corrosion test of various bricks (by H. Kyôden et al.⁹⁾)

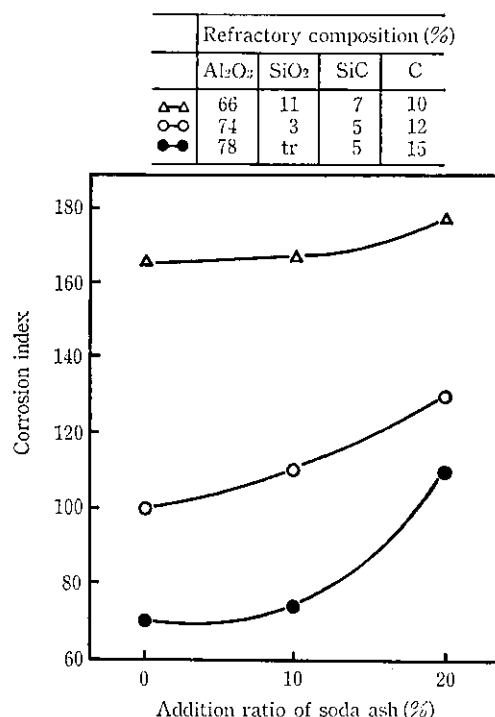


Fig. 5 Effect of content of soda ash in dephosphorization agent on corrosion of castable

行った。その結果を Fig. 5 に示す。試験の範囲では、ソーダ灰添加比率が増すにつれて溶損が増大するが、黒鉛配合率の高い炉材ほどその影響度が大きく、低シリカ炉材は溶損の絶対量が小さいことが明らかとなった。また、実機トビードカーにおいてはソーダ灰の適用拡大によりレンガの目地損耗が拡大する傾向にあり、長期間にわたって炉材の容積安定性を高めることが重要となる。なお、目地損耗は、レンガの材質のみならず目地厚⁹⁾、目地材¹⁰⁾および操業条件などが複雑に絡んでおり、これらを総合的に検討する必要がある。

3.4 気体酸素併用脱りん処理用耐火物

気酸上吹きを併用する脱りん処理においては、トビードカーの炉口部で 2 次燃焼が起こりその雰囲気温度は極めて高温になる。Fig. 6 には 2 次燃焼が 100% の時の熱バランスから求めた排ガスと耐火物平均温度を示す¹¹⁾。このような高温酸化雰囲気下での炉材は、従

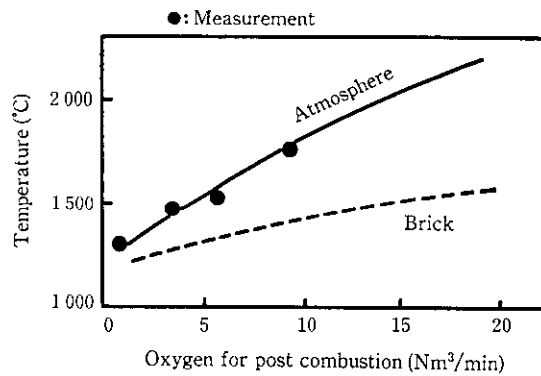


Fig. 6 Effect of oxygen for post combustion on brick temperature

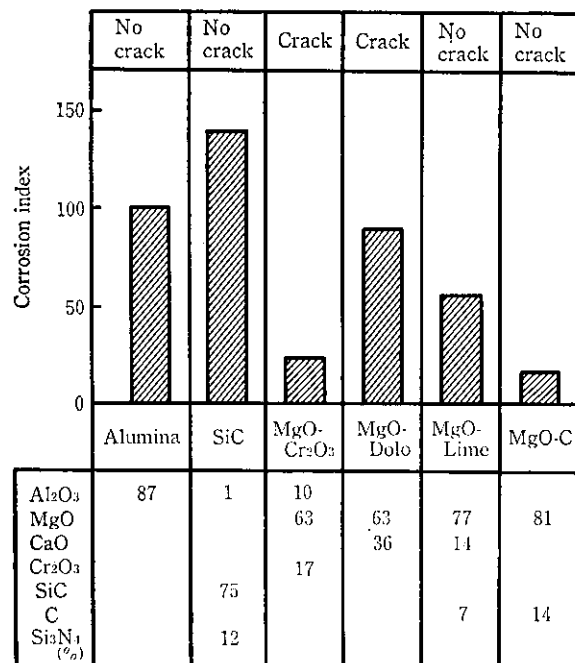


Fig. 7 Results of corrosion and cooling test

来とは比較にならない大きな損傷を受けることは容易に予測できる。

そこで、実験室での上限温度 1800°C における溶損試験を回転ドラム法（酸素—プロパンバーナー、気燃比=1.2）で実施した。試験材は酸化損耗に高耐食性をもつ高アルミナ質焼成れんがをベース材として、数種の塩基性れんがを選んだ。浸食剤には脱りんスラグを用い、さらに、試験材の亀裂の明確化のため 30 分浸食—30 分空冷を 4 サイクル繰り返した。結果を Fig. 7 に示す。亀裂もなく高耐食性を示したのが MgO-C れんがであった。MgO-C れんがの耐食性をさらに高めるために、マグネシアの結晶粒度と黒鉛配合量を変更した試験を実施した。結果を Fig. 8 に示す。実験では、マグネシア結晶粒度が大きい方が耐食性に優れ、黒鉛量は 20% が良好であった。しかしながら、実機トビードカーと実験室の試験では、雰囲気中の酸素濃度およびスラグ量に差異があるため、黒鉛量に対しては再度試験条件を変えて確認する必要がある。

また、FI ランスおよびトビードカー炉口部キャストブルの不定形炉材も気酸の影響を受けることが予想されたので、同様な試験を実施した。結果を Fig. 9 に示す。低セメントボンドの受鉄口キャ

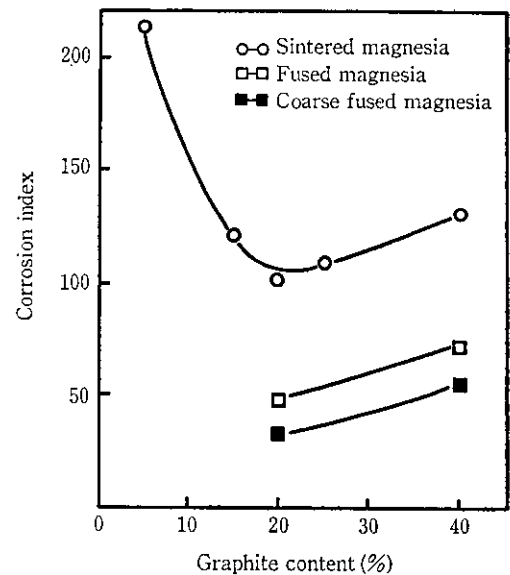


Fig. 8 Results of corrosion test of MgO-C bricks

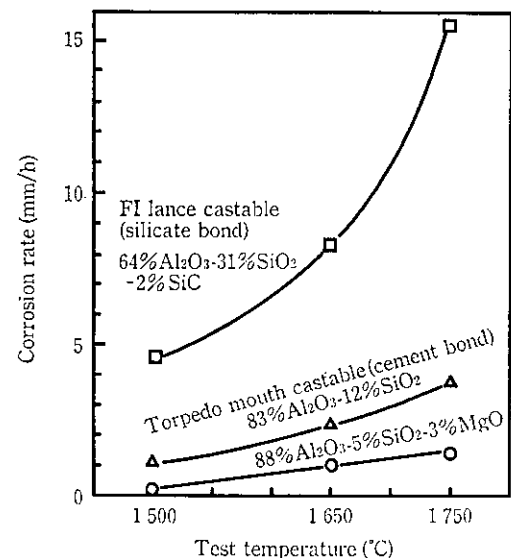


Fig. 9 Results of corrosion test of various castable

スタブルは試験温度の影響が比較的少ないが、水ガラスボンドの FI ランスキャストブルは温度の影響が極めて大きく、気酸吹き操業には不適なことが判明した。

4 新炉材の実炉適用結果と考察

4.1 低シリカの Al₂O₃-SiC-C れんが

前節の実験に基づき、シリカ量と黒鉛量の異なる炉材を実炉のスラグライン部に張り分けテストした。その結果を (SiC+SiO₂) 量で整理して Fig. 10 に示す。(SiC+SiO₂) 量が増大するにしたがって溶損量が大幅に大きくなる。また、黒鉛量は 10~15% の範囲では有意差は認められない。この結果は前節のテストと良い一致を見せている。さらに、SiO₂ 量のみではなく、SiC 量との合計量で整理できることは次のように考えられる。黒鉛の酸化防止剤として配合している SiC は酸化されて SiO₂ になるため¹²⁾、SiC の配合量が増加することは、結果的には SiO₂ の総量を増加させ溶損量を増大さ

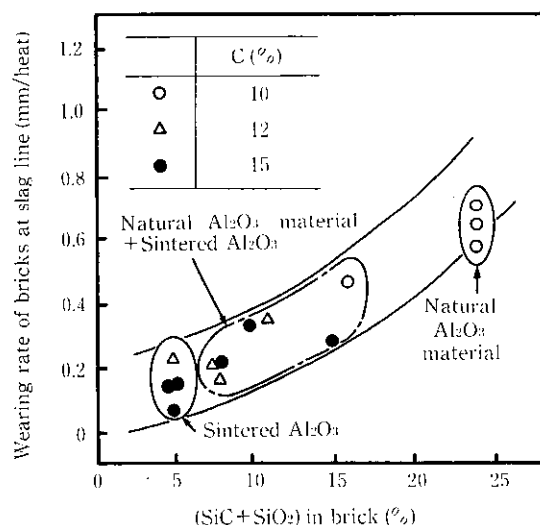


Fig. 10 Wearing rate of Al_2O_3 -SiC-C bricks at slag line of torpedo car (Pretreatment ratio of hot metal: 5~15%)

せることになる。しかし、SiC は黒鉛の酸化防止剤として必要不可欠であり、最小限度量を見極める必要がある。

以上の結果、溶鉄予備処理用の Al_2O_3 -SiC-C れんがとしては、低シリカ材質で SiC が 5%、黒鉛量が 10% 程度のものが、最も望ましい材質といえる。

4.2 成型方向を変えた Al_2O_3 -SiC-C れんが

前節のように、トビードカーの目地損耗は際立って大きく、さらにソーダ灰脱硫処理を行うことで一層顕著なものになった。目地損耗の問題は、これまで数多くの検討がされてきたが¹³⁾、損耗機構が複雑で多岐にわたっているため、的確な対策がとられていなかった。

著者らは、成型方向を変えた Al_2O_3 -SiC-C れんがを開発し、実機トビードカーに適用することで大幅な目地損耗の低減を達成することできた。これは特に目地損耗の大きい傾斜部のリング目地に対して、Fig. 11 に示すように黒鉛の配向性を活用することで¹⁴⁾、膨張量の増加（目地開きの防止）と応力緩和（迫り割れ防止）という二律背反事象を目地部で同時に達成するものである。本工法は、傾斜部の継ぎ積みのような築炉法¹⁵⁾でもなく、酸窒化アルミニウムなどの添加物を配合する方法¹⁶⁾でもないで、容易かつ低コストで所期の目的を達成することができる。実機使用結果を Photo 1 に示す。模式的図に示すように、ほぼ同じ使用回数で従来品に比べて、開発品は約 1/3 の目地損耗である。現在、成型方向変更 Al_2O_3 -SiC-C れんがをすべてのトビードカーに適用し、好成績を収めている。

4.3 大結晶マグネシア粒・高黒鉛の電融 MgO-C

気酸の上吹きによって、炉口部近傍の雰囲気は著しく高温となった。従来ほとんど溶融しなかったスラグが融け、また鉄酸化物も増加した。Photo 2 は改善前に使用していた高アルミナ質焼成れんがのミクロ組織を示す。れんが内部まで Fe, Ca, Na などの物質が浸潤している。

この問題を解決するために、スラグ浸潤試験の結果に基づき、粗大結晶の電融マグネシア粒を配合した MgO-C れんがを開発した。開発品の実機への適用結果を Fig. 12 に示す。従来のアルミナ系

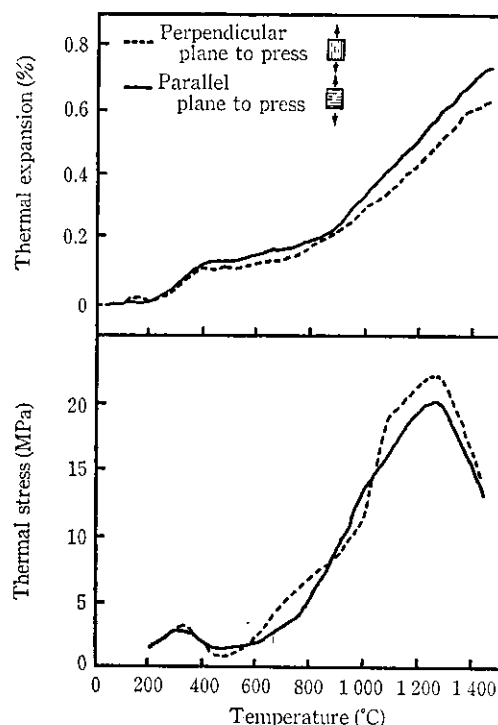


Fig. 11 Thermal expansion and stress of Al_2O_3 -SiC-C brick

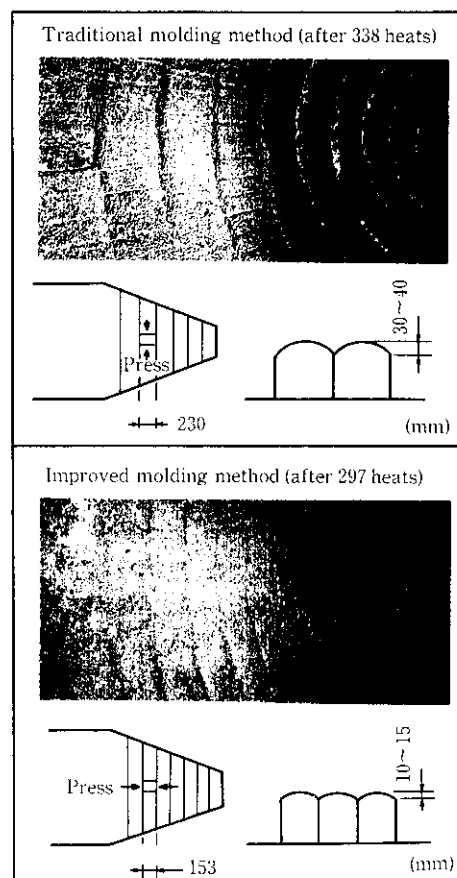


Photo 1 Effect of molding direction on joint corrosion

れんがは、気酸原単位の増加とともに著しく溶損量が増加したが、開発の MgO-C れんがは低位に安定した溶損量を示している。また、Fig. 13 には気酸原単位が 1.3~2.0 Nm^3/t の時の黒鉛配合量と溶損

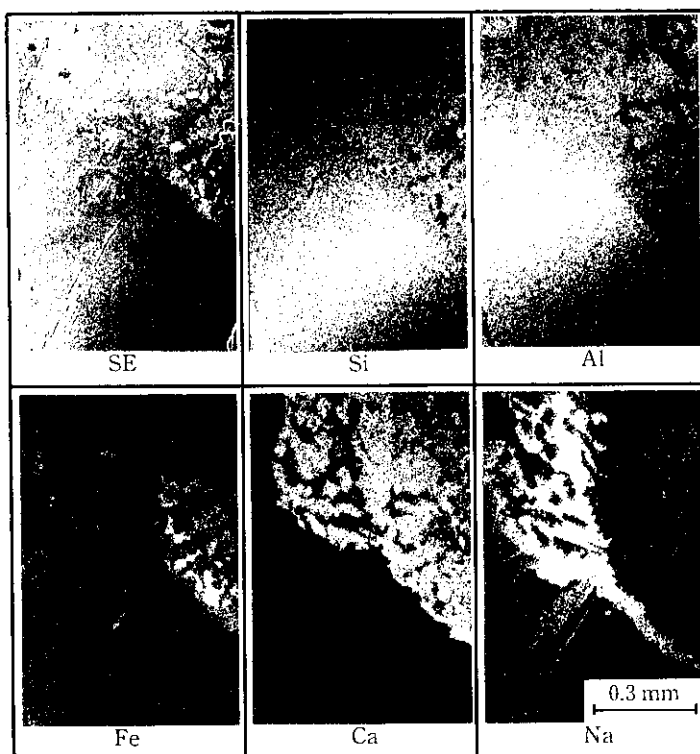


Photo 2 EPMA of burned alumina brick used at arch of torpedo car

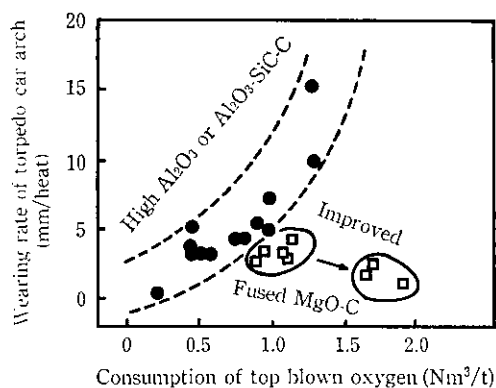


Fig. 12 Influence of top-blown-oxygen consumption on wearing rate of torpedo car arch

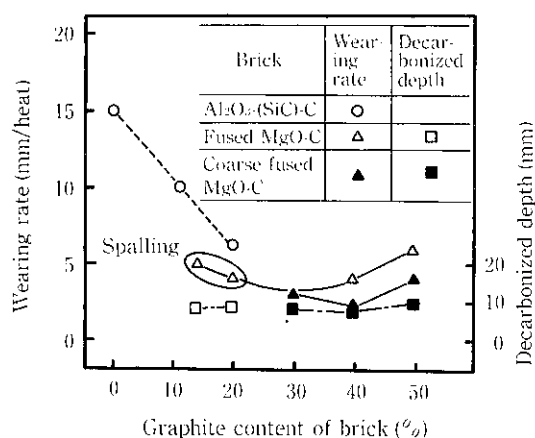


Fig. 13 Effect of graphite content on wearing rate and decarbonized depth of torpedo mouth refractory (Top blown oxygen: 1.3~2.0 Nm³/t)

量の関係を示す。低黒鉛側ではスポーリング傾向が認められるが、高黒鉛側ではそのような傾向が認められず、脱炭層の厚さは黒鉛配合量による差がほとんど認められない。このことから受銑口部耐火物として高黒鉛配合の MgO-C れんがが優れているといえる。

MgO-C れんがが高温酸化雰囲気中で高耐用を示す理由については、

- ① 高熱伝導性のため、稼働面近傍での冷却効果大きい。
- ② 高黒鉛配合のため、スラグの還元能力大きい。
- ③ 粗大結晶の電融粒を配合しているため、耐食性が高く、付着したスラグに対するコーティング機能が大きい。

ためと考えられるが、これらは今後さらに詰めていく予定である。

4.4 フラックスインジェクションランス

従来、FI ランスは鋼管に 10~15 mm 程度の耐火物を被覆したものであった。耐火物は Al₂O₃-SiO₂ 系の炉材を用い、水ガラスを結合剤としコーティング方式で施工していた (Fig. 14)。この炉材は

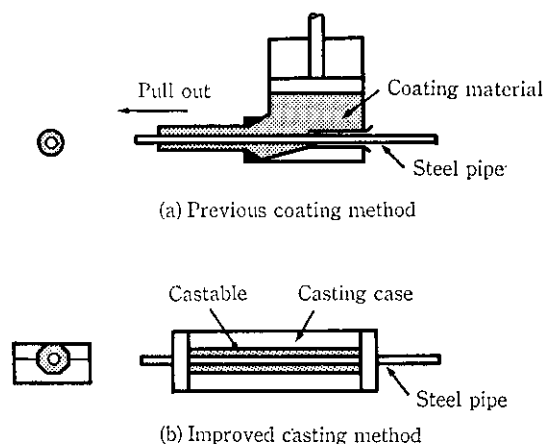


Fig. 14 Illustration of previous and improved casting methods for flux injection lance

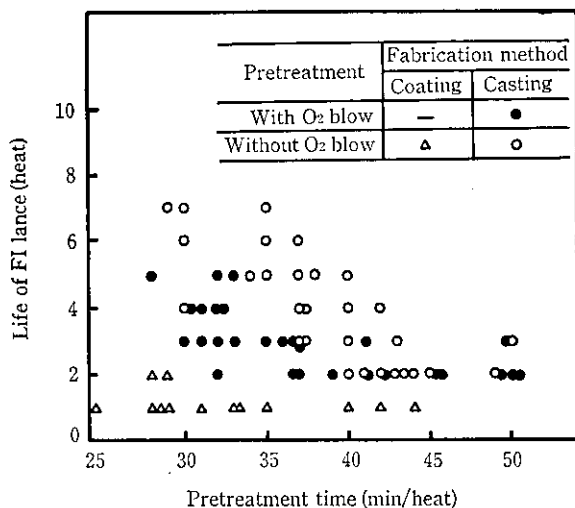


Fig. 15 Effect of pretreatment time on life of FI lance

非常に施工性に優れている反面、気酸併用の脱りん処理のような高温雰囲気下では耐食性に劣る欠点があった (Fig. 9)。

そこで、マトリックス部の耐食性を向上させるためにバインダーを水ガラスから低セメントに変更し、同時に Fig. 14 に示すように流込み施工法へ改善した。また骨材シャモットの高級化、SiC の増量、ステンレスファイバーの添加により、処理中の耐振動性と剪断力の向上を図った。これらの改善の結果、Fig. 15 に示すように気酸併用操作下でも 2~4 ヒートの安定した耐用回数を示すようになった。

4.5 実炉の耐火物成績

以上の炉材開発により、当社のトビードカー用耐火物は安定した成績を示している。例えば、千葉製鉄所の溶銑予備処理比率は約 90% であるが、この操作下で耐火物寿命が 1000 ヒート以上、原単位で 0.75~0.80 kg/t を示している。さらに、フラックスインジェクションランスは、2~4 ヒートの安定した耐用を示している。

5 結 言

低シリカで成型方向を変更した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ れんがは、溶銑予備処理用のトビードカーのスラグライン部で溶損が少なく、かつ、目地損耗の少ない炉材であることを実証した。このことは、シリカ分の減少が耐溶損性を向上させ、成型方向を変えたことが適切な膨張性、応力緩和をもたらしたためである。また、気酸併用脱りん処理時の炉口部には大結晶の電融マグネシア粒および黒鉛の高配合を適用した MgO-C れんがが、耐溶損性の向上およびスラグコーティング層の形成により高耐用性を示した。

これらの炉材開発により、当社のトビードカー用耐火物は安定した成績を示しており、例えば、溶銑予備処理比率が 90% の千葉製鉄所で耐火物原単位は 0.75~0.80 kg/t である。

また、フラックスインジェクション用ランス炉材は、低セメントキャストブルによる流込み施工の導入やステンレスファイバーの添加など材料技術と施工技術の両面にわたる改善により、気酸併用脱りん処理操作下でも 2~4 ヒートの安定した耐用を示している。

これらの耐火物技術の開発は、トビードカーによる溶銑予備処理操作の定定化と大量生産方式の確立に大きく貢献した。

参 考 文 献

- 1) たとえば、永井春哉、佐藤高芳、井出秀夫：耐火物，**34** (1982) 5, 288-293
- 2) 京田 洋，市川健治，藤原禎一，吉村裕次，川崎正蔵，勝田順一郎，渡辺二郎，小原謙吾：耐火物，**36** (1984) 12, 725-729
- 3) 丸川雄浄，山崎 勲，姉崎正治，村上陽一，広木伸好：鉄と鋼，**69** (1983) 15, 1917-1923
- 4) 仙波喜美雄，鹿野 弘，堀 平和：耐火材料，**121** (1975) 10, 55-68
- 5) 森本忠志，針田 彬：耐火物，**32** (1980) 3, 141-144
- 6) 浅井浩美，上林宗夫，桑原礼次郎，阿部雅夫：鉄と鋼，**69** (1983) 15, 1910-1916
- 7) 大石 泉，小笠原一紀，山口智弘，横井 誠：耐火物，**33** (1981) 9, 517-520
- 8) 京田 洋，市川健治，藤原禎一，吉村裕次：耐火物，**38** (1986) 9, 574-584
- 9) 渡辺 明，高橋宏邦，高長茂幸，阿南健二，内田峰夫：耐火物，**37** (1985) 12, 727-733
- 10) 植崎誠治，永井春哉，兼松勤治，片岡慎一郎，川瀬義明，阿部雅夫：耐火物，**38** (1986) 3, 168-170
- 11) 田村 望，清水益人，鍋島祐樹，山田純夫，加藤嘉英：材料とプロセス，**4** (1988) 1, 1148
- 12) 山口明良：耐火物，**35** (1983) 11, 617-622
- 13) たとえば、大石 泉，鈴木孝夫：耐火物，**40** (1988) 10, 599
- 14) 炭素材料学会編：「改訂炭素材料入門」，(1984)，55-62
- 15) 久保吉一，堂裏晃司，八木重器，高野一寿，中村 修：材料とプロセス，**2** (1989) 1, 122
- 16) 金塚泰夫，大手彰，河村康之，市川健治，藤原禎一，谷口重生：耐火物，**41** (1989) 11, 595