

精錬用耐火物

Refractories for Refining
Key-words : Refractory, Refining

塩濱 満晴・後藤 潔

Michiharu SHIOHAMA and Kiyoshi GOTO
(Krosaki harima corporation)

1. はじめに

鉄は元素としては地球上に豊富で、現在は安価に利用でき、しかも高強度であることから、非常に広範囲に使用されている素材である。しかしながら人類がその歴史において鉄を盛んに利用し始めたのはそう昔のことではない。鉄の融点は1536℃と、青銅の約900℃よりも大幅に高く、優秀な耐火物を必要とする。また溶融鉄は多くの元素を溶かし込む性質があるため、不純物の除去にも多くの工夫、たとえば溶融スラグ（主に酸化物からなる溶融物）との平衡分配係数の差を利用した精錬や酸素による酸化精錬等、耐火物に負担の掛かる精錬プロセスを必要とする。鉄鋼精錬は耐火物開発に支えられて来たとも言える。現代の鉄鋼精錬を支える耐火物には、そのような歴史が刻まれている。

2. 鉄鋼精錬と設備

石炭を乾留（無酸化状態での熱処理）したコークスを炭素源として用い、鉄鋼の原料となる鉄鉱石を還元し、銑鉄を得る。この還元溶融設備が高炉（溶銑炉）である。銑鉄にはコークス起因の炭素が数%含有され、また鉄鋼製品に有害な不純物である燐や硫黄を含有するため、後工程でこれらを除去する。溶銑予備処理工程では溶銑と主にCaOからなるスラグを反応させ、燐と硫黄を除去する。これに続く脱炭工程（一次精錬）では転炉で酸素と溶銑とを反応させることで炭素を酸化させて取り除き、溶銑を溶鋼に変える。さらに二次精錬工程の脱ガス工程では、溶鋼中に溶解している水素、窒素、CO等を除去し、合金成分を加えて溶鋼の化学組成を整え、また温度を調整し、次工程である連続鋳造での凝固・半製品化に備える（図1）。

これらの各設備には、各精錬工程に相応しい耐火物が使用されている。なお耐火物は一般に圧縮強度は高いが引張強度は低いため、鉄皮と呼ばれる鋼製の炉殻に内張りされる。耐火物には断熱層として炉殻を保護する役割も求められる。

鉄鋼精錬に使用される耐火物の主成分は、シリカ、アルミナ、マグネシア、炭素（主に黒鉛）、SiCである。

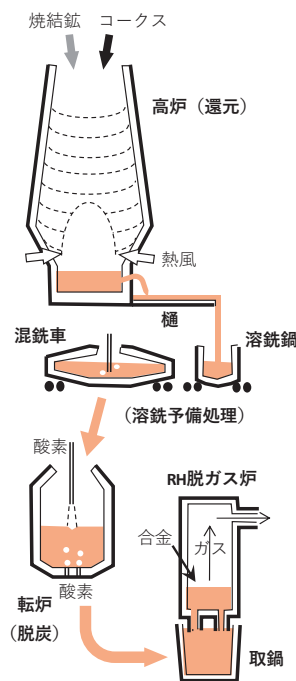


図1 鉄鋼精錬の概略

融点が高くかつクラック数の高い元素から構成される化合物が用いられる。これらを使用環境の温度、スラグ組成、雰囲気、熱衝撃の程度等を考慮しつつ組み合わせ、それぞれの窯炉に最適な耐火物を作り上げて使用している¹⁾。

3. 各設備に使用される耐火物

3.1 高炉

高炉は高さ数十mの縦型窯炉で、鉄鉱石を事前に焼結させた焼結鉱とコークスを上部から装入し、下部側壁からは熱せられた空気（熱風）を送り、鉄鉱石をコークスの炭素と熱により還元する。生成した溶銑は焼結鉱やコークスに含まれている副成分に起因する高炉スラグと共に炉底に溜まる。これらを炉底に近い出銑口から炉外に流出させる。

高炉の炉壁はステープクーラーと呼ばれる水冷金物で覆われており、これも耐火物の一種として機能する。銑鉄や高炉スラグと触れる炉底部分はカーボンブロックと呼ばれる炭素を主成分とする耐火物で内張りされている。カーボンブロックは炭素が飽和した溶銑や高炉スラグにほとんど侵されないため、うってつけの耐火物である。さらに鉄皮を通じて外側から冷却することでカーボンブロックの温度を下げ、侵食をさらに軽減することができる。

通常、高炉には複数の出銑口があり、代わるがわる使用される。閉塞にはマッド材と呼ばれる練り土状の耐火物が充填される。充填性と充填後の硬化性、ドリルによる開孔性、出銑時に所定の孔径が長時間にわたつ

て維持されることが要求され、アルミナ-シリカ質を主体とした骨材等をタールと共に混練した材料が使用されている。

高炉から流出した溶銑と高炉スラグは、樋を流れ、その過程で比重の大きい溶銑と小さい高炉スラグに分離し、溶銑は溶銑鍋あるいは混銑車と呼ばれる輸送容器に流し込まれ、次工程に輸送される。樋はアルミナとSiCを主成分とする耐火物で内張りされている。流し込み施工のできるキャストブル耐火物で、主に溶銑と接する下部は溶銑と反応し難いアルミナやスピネルの多い材料、主に高炉スラグと接する上部には高炉スラグに強いSiCの多い材料が、それぞれ使用される。

3.2 溶銑予備処理

溶銑から燐、硫黄、ケイ素を取り除く工程が溶銑予備処理で、これは溶銑輸送容器である溶銑鍋、混銑車、あるいは壺型の窯炉や脱炭炉である転炉で行われる。生石灰(CaO)、ミルスケール・鉄鉱石(酸化鉄)添加等が行われるが、逆に、これらは耐火物を侵すため、耐火物には高い耐用性が要求される。溶銑鍋や混銑車にはアルミナ-SiC-C質れんがや、ろう石-SiC-C質れんがが多く使用される。溶銑は粘性が低く、れんが目地に侵入しやすいため、溶銑の受銑と払い出しの繰り返しによる温度変化が激しい溶銑鍋や混銑車では、比較的熱膨張率が小さいこれらのれんがが使用される。特にろう石-SiC-Cれんがは熱膨張率が小さく、また高温で軟化するため目地が閉塞する事で溶銑の漏洩防止に有効である。しかし、ろう石は生石灰やミルスケール等による侵食には弱い。Cは黒鉛で、低い熱膨張率とスラグとの反応し難さが有効に働くが、酸化により損耗しやすい。SiCはスラグと反応し難く、自身が酸化することで黒鉛の酸化を抑制する働きがある。

しかし他方、炉の温度管理がしやすい転炉型予備処理炉や転炉には塩基性耐火物であるMgO-C質れんがが使用される。

3.3 転炉

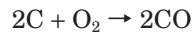
転炉は溶銑に酸素を反応させて炭素を酸化除去する脱炭工程を主に担う壺型の窯炉である。溶銑予備処理を行わない場合は転炉で燐、硫黄、ケイ素の除去も行うが、現在は溶銑予備処理を事前に行う場合が多く、転炉を脱炭に特化している場合も多い。他方、転炉型予備処理炉と脱炭炉の機能をひとつの炉で行う多機能統合型転炉法も開発されている。

鉄の融点は炭素濃度の低下に伴って上昇する。転炉では酸素を吹き込んで酸化精錬を行うため、炭素、ケイ素、鉄の酸化に伴って大きな反応熱が発生し、これが溶鋼の温度を上昇させる。鉄鋼精錬ではこの工程の温度が最も高く、1700℃近くとなる場合もある。

転炉では酸素との反応で生じた酸化鉄や酸化ケイ素

を主体とする酸化物と投入した生石灰や合金等に起因する酸化物等が混じりあってスラグが生成する。また莫大な酸化熱、反応を促進させるための強い攪拌等、耐火物を強く侵食する要因が多々ある。これに耐える耐火物がMgO-C質れんがである。主成分のマグネシアは転炉内で生成する幅広い組成のスラグと高い温度に対して高い耐用性を有する。Cは黒鉛で、炉内のスラグと反応し難いに加え、熱膨張係数が小さいため耐熱衝撃性を向上させる。これらの互いの特徴を生かした複合材料である。

転炉は酸素を大量に吹き込む操作を行う窯炉であり、酸化しやすい黒鉛を含有する耐火物が使用されることを不思議に思われるかもしれない。使用後のMgO-Cれんがの表面はスラグに覆われており、これが保護層として働くため、黒鉛の酸化は抑制される。また鋼中炭素の脱炭を表す以下の式の右辺に現れるCOが、溶銑の脱炭で生成して転炉炉内に多く存在するため、この酸化反応は抑制される。



このため炭素(黒鉛)を含有するにもかかわらず、MgO-C質れんがは転炉で使用可能である。

転炉で処理された溶鋼は溶鋼取鍋に移し変えられ、二次精錬工程に送られる。

3.4 二次精錬

二次精錬は脱ガス、成分調整、温度調整等を行う工程で、RH脱ガス炉が代表的な設備である。RH脱ガス炉は縦長の円筒状であり、下端の二本の浸漬管を有する。浸漬管を溶鋼取鍋に保持された溶鋼に浸漬し、炉内を減圧して溶鋼を吸い上げ、溶鋼に溶け込んでいたガスを除去する。さらに合金元素を添加して溶鋼の化学組成を調整する。また場合によっては酸素を溶鋼に吹付け、成分の微調整や反応熱による溶鋼の昇温を行う場合もある。

耐火物は減圧下において安定で、添加物や酸素の影響を受け難いマグネシア-クロムれんがやMgO-Cれんがが使用される。浸漬管にはアルミナ系のキャストブル耐火物が使用される。

3.5 補修

鉄鋼精錬は処理温度が1500~1700℃と高く、しかも耐火物と反応しやすいスラグが存在するので溶損しやすく、またバッチ処理が多く温度変化が激しいため熱衝撃によって割れやすい等、耐火物にとっては非常に苛酷な使用条件となっている。このため窯炉の稼動途中で耐火物を補修しながら操業する場合が多い。補修の方法は吹き付け、圧入、継ぎ足し、パッチング等の方法がある。

吹き付け補修は、さらに乾式吹き付けと湿式吹き付けに分類される。前者は耐火物粉末を空気搬送し、吹

き付けノズル先端で水と混合して吹き付けるものである。高温の炉壁に吹き付け可能で、しかも簡便だが、施工体の耐用性は低い。後者は水で混練した流動性のある材料をポンプで圧送し、吹き付けノズルで急結剤を加えつつ圧縮空気で吹き飛ばして吹き付けるもので、常温かそれに近い温度の炉壁の補修に使用される。装置構成がやや複雑で熱間補修はできないが、比較的緻密な施工体が得られ、その耐用性は乾式吹き付けのそれよりも高い。転炉や溶鋼取鍋等の補修に利用され、マグネシア系の材料が使用される。

圧入は、鉄や耐火物の枠を補修部位の表面に設置し、水で混練した流動性のある材料をポンプ圧送して炉壁と枠の隙間に充填する補修方法である。枠の設置や圧入装置の準備等手数は掛かるが、数百度の炉壁にも施工可能で、しかも施工体は比較的緻密である。RH脱ガス炉の補修等に利用され、アルミナ系の材料が使用される。

継ぎ足しは流し込み可能なキャストブル耐火物を、枠を設置した補修部位に流し込む方法で、常温で行われる。手間と時間を要するが、緻密な施工体が得られる。補修部位の母材に合わせた材料が使用される。

パッチングは練り土状のパッチング耐火物を補修部位に塗り付ける方法である。安全が確保できればある程度高温の部位にも適用可能であるが、大量施工には向かない。

4. 鉄鋼精錬の発展に必要な不可欠な耐火物

耐火物は、精錬設備の内張り材つまり保有容器として高い耐用性を有することで精錬コスト削減や安定稼動に貢献できるわけだが、歴史を紐解くと精錬技術の発展には、耐火物の技術改良が必要不可欠であった。その筆頭として転炉を取り上げる。

1800年代に開発されたベッセマー転炉では酸性耐火物であるけい石レンガが用いられていたが、塩基性耐火物であるタールドロマイトレんがの開発によりトーマス転炉が誕生し、塩基性製鋼が可能となったことで飛躍的に脱P能が向上した。日本では脱C炉としては平炉が主流であったが、1960年代にタールドロマイトレんがを用いた上吹き転炉が急速に広まった。その後、焼成マグドロレンがの開発とスラグコントロール等の操業改善により300回程度だった寿命が1000回程度までに向上した。さらに1980年代には現在でも主流のMgO-C質れんがが開発され、耐用は最高で10000回にも達し、耐火物原単位(鉄1t製造するのに消費される耐火物量)の削減に貢献した。さらに、MgO-C質れんがの登場はその高い耐スポーリング性によって炉底からのガス吹きを可能とし、上底吹き複合転炉を完成させた。これによって、脱C・脱P能

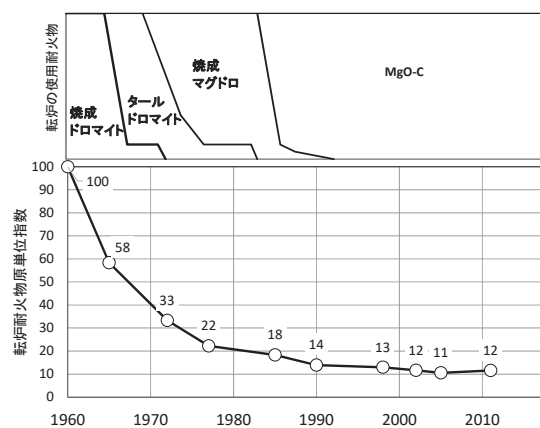


図2 転炉耐火物変遷と耐火物原単位指数

が大幅に向上しスラグの過酸化制御等精錬反応効率が大幅に向上した。鉄鋼精錬技術の発展は耐火物の技術向上が不可欠と言える。

図2には、転炉における耐火物変遷と耐火物原単位(1960年を基準として指数化)の推移を示す。新たな耐火物の開発とともに寿命が延び耐火物原単位が削減されてきた。いまなお、更なる耐火物原単位の削減に向けた技術開発が行われている。

5. 精錬用耐火物の今後の技術発展

鉄鋼業においては、CO₂の分離回収や鉄鋼石の水素還元等地球環境やエネルギー問題に対して新たな技術開発が行われている。これらの新たなプロセスに対応した耐火物の技術開発や、耐火物のリサイクル拡大、断熱による省エネルギー化等環境に配慮した開発が求められており、これらを今後ユーザーとメーカーが協働で技術開発を行っていくことでさらに日本の耐火物技術が発展していくと考える。

6. おわりに

鉄鋼精錬用耐火物は全般的に苛酷な環境で使用されたため、耐火物の寿命は短い。このため耐火物の使用量は多く、また操業の安定性を確保するためにも、耐火物寿命延長に対する要求は非常に強い。ニーズに応じたきめ細かな改善に加え、次の鉄鋼精錬を支える新たな耐火物の開発を進めて行かなければならない。

文 献

- 1) 耐火物技術協会編, “耐火物手帳” 耐火物技術協会 (2015).

筆者紹介

塩濱 満晴 (しおはま みちはる)
 黒崎播磨入社以来主に転炉、二次精錬用耐火物を中心とした精錬用耐火物の開発に従事。
 [連絡先] 〒806-8586 福岡県北九州市八幡西区東浜町1-1 黒崎播磨(株)技術研究所
 E-mail : shiohama.fer.michiharu@krosaki.co.jp