

討6

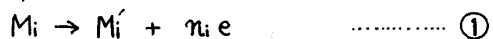
溶銑の同時脱磷, 脱硫 について

東北大学選鉱製錬研究所 ○村上博文 重野芳人
徳田昌則 大谷正康

1. 結言 将来, 原料面の事情ならびに鋼材々質の面から転炉における脱磷に対する要求は益々増大することが予想される。また省資源, 省エネルギーの立場のみならず環境問題からみて, 転炉滓の有効利用が焦眉の問題であり, 種々の試みかなされているが, 転炉滓の脱磷が困難なため未だ資源として積極的に利用できない状況にある。最近, いろいろ観点から溶銑の脱磷に対する要求が高まり興味あるいくつかの研究が報告されている¹⁾。溶銑の脱磷および脱硫を同時に行なうことができれば, 従来の溶銑脱硫の工程を省略できるとともに, 現行の転炉の負担を軽減するばかりでなく, 転炉滓の再利用が可能となる。脱磷に関する従来の研究を電気化学的に整理すると, フラックス中の磷の形態によりアノードおよびカソード反応の2つに大別される(表1)^{2, 6)}。還元性雰囲気下でも, いくつかの強力な酸化剤をカソード反応として対置するとともに, 強力な固定剤を送定すれば, 磷をアノード反応として除くことが可能である。通常の脱硫反応は本来カソード反応であるので, 適当な条件下で磷のアノード反応と対置させれば, 溶銑の脱磷と脱硫を同時に行なうことができる。本研究は, 処理後のフラックスを再処理する工程をも含めた溶銑の予備処理に関するプロセス研究の一環として溶銑の同時脱磷, 脱硫を目的としたものである。

2. 脱磷の原理 — フラックス-メタル反応の電気化学的解釈

一般に溶融メタルとフラックスを接触させると, 金属中のいくつかのMi成分がアノード反応(①式), フラックス中のMj成分がカソード反応(②式)として電気化学的中性条件を満足するように進行する。⁷⁾



いま, メタルに対し, フラックスの電位が E_M にあるときMi成分の総括反応速度 v_i は, ③式

$$v_i = k_{a,i} C_i \exp\left(\frac{\alpha_i z_i F}{RT} E_M\right) - k_{c,i} C_i' \exp\left(-\frac{(1-\alpha_i) z_i F}{RT} E_M\right) \quad ③$$

で与えられる。ここで, $k_{a,i}$, $k_{c,i}$ はそれぞれ両相間の電位差がゼロのときの速度定数, C_i , C_i' は各Miおよび M_i' の反応界面における濃度, α_i は遷移係数である。個々の反応に対する電気化学的駆動力である過電圧 η_i は, 内部分極で与えられる。

$$\eta_i = E_M - E_{e,i} \quad \dots\dots\dots ④$$

$$E_{e,i} = E_{e,i}^\circ + (RT/z_i F) \ln(C_i'/C_i) \quad \dots\dots\dots ⑤$$

ここに, $E_{e,i}$ は個別平衡電位でMiおよび M_i' の界面濃度が各々の相本体の濃度 $\bar{C}_i$ および $\bar{C}_i'$ に等しい状態で反応①が平衡しているときの電位である。外部回路を流れる電流はゼロであるので, 反応界面を出入する総括電流値はゼロでなければならない。

表1 種々のフラックスによる脱磷反応

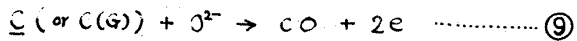
フラックス	雰囲気	アノード反応	カソード反応	文献
CaO-SiO ₂ -FeO	酸化性		$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	2)
Mg_2SiO_4 -CaO-CaF ₂ -FeO			$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	3)
CaO-CaCl ₂ -MnO	還元性	$P \rightarrow P^{3+} + 5e$	$S + 2e \rightarrow S^{2-}$	本研究
Na ₂ O-SiO ₂ -FeO			$O + 2e \rightarrow O^{2-}$	4)
Na ₂ CO ₃ -Fe ₂ O ₃			$C^{4+} + 2e \rightarrow C^{2+}$	5)
Ca-CaF ₂		$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e$	$P + 3e \rightarrow P^{3-}$	6)
CaC ₂ -CaF ₂		$C^{2+} \rightarrow C + 2e$		

$$\sum z_i F v_i^{(アノード)} + \sum z_j F v_j^{(カソード)} = 0 \quad \dots\dots\dots ⑥$$

ここで, 個々の反応系の内部分極の程度 η_i は, ④式により各々反応系固有の条件により決まる $E_{e,i}$ と個々の反応系が関与した結果としての全反応系の速度論的事情により決まる E_M (混成電位)の差で決定される。①のアノード反応に対し, 電位の高い②の反応を対置すれば, 反応の初期の E_M のレベルは②の反応により決定される。また①の反応に硫黄のカソード反応を対置すれば, 同時脱磷, 脱硫が可能となる。

3. 望ましい脱磷条件 — CaO-CaCl₂系フラックス—

磷をアノード反応(⑦式で代表)で除去しようとするとき, 本系では競合するアノード反応として



常に⑨式を考慮しなければならぬ。MnOを含むフラックスを用いる場合には、対置するカソード反応は⑧式のようになる。メタルとフラックスを接触させた初期での内部分極状態を模式的に図1(a)に示す。図における混成電位 $E_{M,O}$ は、⑩式を満足するように決

$$I_p + I_o + I_{Mn} = 0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

定される。フラックス中の Mn^{2+} は還元されてメタルへ、メタル中の燐はフラックスへ移行するが、燐の移行量は⑤式よりMnO量に依存する。時間の経過とともに、 $\bar{C}_{Mn}$ は減少し、 $\bar{C}_{Mn}$ は増加するため、⑤式により $E_{e,Mn}$ は卑となる。一方、 $\bar{C}_p$ は減少し、 $\bar{C}_p$ は増加するため、 $E_{e,p}$ はより貴となり、MnOの総格還元速度は低下し、燐のメタルからフラックスへの移行量も次第に小さくなり、COの寄与(曲線O)が次第に大きくなる。時間の経過にともない、図1(b)のように混成電位は $E_{M,O}$ から $E_{M,2}$ へ移行すると、 P^{5+} が還元されてメタルへ戻る復燐現象が現れる。この復燐現象は、フラックスの phosphate capacity に大きく依存するため、 P^{5+} の活量を出来るだけ小さくする必要がある。脱硫反応はカソード反応であることからMnOと同様の挙動を示す。⑦式の反応以外のいく

つかの反応、とくに⑨式やSiの反応はできるだけ抑制することが望ましい。以上脱燐の条件を一括して表2に示す。これらの条件を満足する溶媒としてCaO-CaCl₂を採用した。⑦式の反応が競合するCO発生反応に優先するためには、フラックスがメタルに接触時間をできるだけ短くすること、即ち、フラックスの融点を下げ、粘性が低いことが必要条件である。図2に示す状態図によれば、CaF₂系フラックスに比し融点が数百度低く、1350℃におけるCaOの固溶限は約25%と推定される。またCa₃(PO₄)₂のCaCl₂への溶解度は、40%で、

初晶に塩素を含むアパタイト系化合物の存在が認められ、塩素が脱燐に有効に作用することが期待される。

4. 実験方法

溶銑の燐および硫黄の含有量は、硫黄の影響を検討する場合を除いて、それぞれ0.2%および0.05%である。CaO-CaCl₂系フラックスは所定の組成に

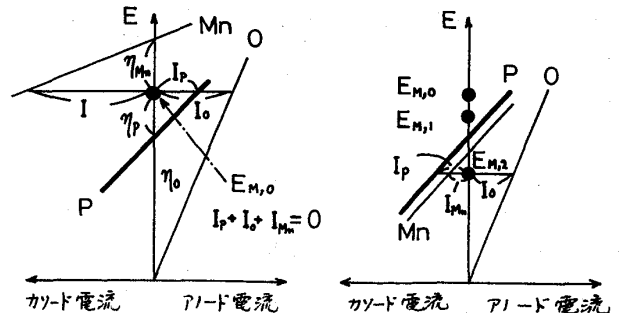
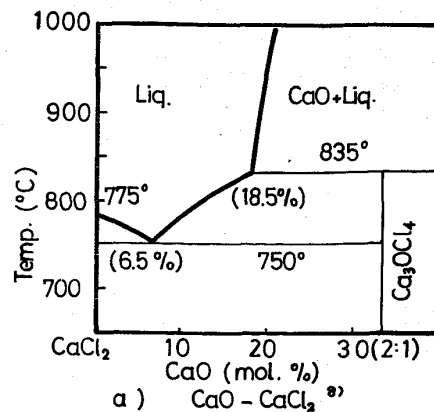


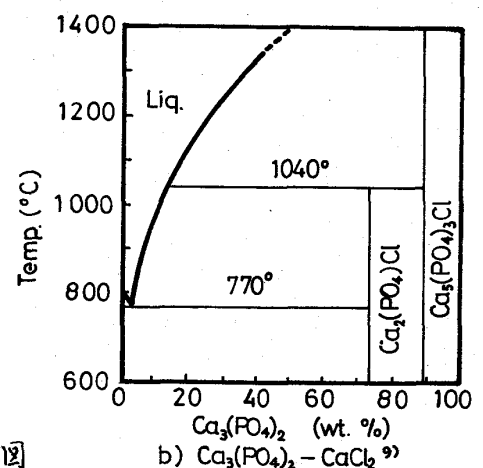
図1 脱燐および復燐反応における内部分極状態を示す模式図

表2. 脱燐の条件と方法

条件	内容	方法
1 I_p の増大	E_Mの増大 $E_{e,Mn}$の大きさをカソード反応と対置	酸化剤: Q_{MnO}の増加 - FeO, 炭酸塩など
2 $E_{e,p}$ の増大抑制	$Q_{P^{5+}}$ の低下	固定剤: Q_{CaO}の増加 - Na₂O など
3 他のアノード反応を抑力抑制	- CO発生に先行して⑦式を促進 $E_{e,Si}$の増大	- 低粘性、低融点フラックス - 黒鉛/フラックスの界面積の低下 Q_{Si}の低下



a) CaO-CaCl₂系



b) Ca₃(PO₄)₂-CaCl₂系

図2. CaO-CaCl₂, Ca₃(PO₄)₂-CaCl₂系状態図

配合し、予じめ黒鉛るつぼで約 1200°C の温度で溶解したのち急冷したものを用いた。上下2つからなる黒鉛るつぼの下部の黒鉛るつぼ(ID 45 mm $\times$ H 60 mm)に予じめ溶製した銑鉄175 gを挿入し、所定の温度に到達したのち、上部の黒鉛るつぼにフラックス42.5 gを挿入し、2~3分保持したのちに中央のストッパーを取り除き、フラックスを落下させ溶銑とフラックスを接触させ、反応開始時間とし、所定の時間毎に不透明石英管で試料を採取し、分析に供した。

5. 実験結果および考察

脱磷の条件として、2, 3で述べたごとく、1) 磷を酸化するための酸化剤ならびに 2) 酸化した磷を固定するための固定剤が必要である。本研究では、解析に容易なMnOを酸化剤に、CaOを固定剤に採用し、先に示した脱磷の理論の実証に重点をおいた。

1) 酸化剤の濃度の影響

CaOを一定にし、MnO濃度は5, 10%の2水準えらんだ。図3に示すように、5% MnOの場合、メタルとフラックスを接触させたのち2分で52%の脱磷率を示し、5分で復磷が始まっている。10% MnOでは、5分で71%脱磷率を示している。メタルへのMnの移行量は、5% MnOでは2分までは急激に増加し、それ以後は大略一定の値を示しており、酸化能力が低下したために復磷が起ったと考えられる。これに対し、10% MnOの場合には、5分までMnが増加しているため、5% MnOよりも脱磷率が高い。

2) CaO 濃度の影響

MnO濃度を一定にし、CaO濃度を10, 20, 30%と変化させたとき、最大脱磷率はそれぞれ62, 77, 83%であり10% CaOでは、2分で復磷が開始し、5分後の復磷速度はきわめてはやく、また復磷量も多い(図4)。CaOが増加するとともに、Mnの移行量は増加し、5分後のMnは30%CaOの方が大きい。CaOの増加は、MnOの溶量を増大させるとともに、フラックス中の磷の溶量を減少させるためEMが増大する結果、磷およびMnの移行量が大きくなる。

3) 硫黄の影響

フラックス中のMnOおよびCaO濃度を一定とし、硫黄の影響を図5に示す。0.05, 0.07, 0.5% Sに対し2分後の脱磷率はそれぞれ56, 60, 71%である。メタルへのMnの移行は2分まで急激に増大しており、5分以後は大略一定のMn量となっている。Mnの移行速度はメタル中の初期S量の増加にともなって減少する傾向を示す。反応初期には、MnO量は一定であるから $E_{\text{Fe,Mn}}$ は一定であり、0.5% Sの方が0.05% Sよりも $E_{\text{Fe,S}}$ がより貴であるため、混成電位 E_{MnO} はより高い電位を与える。従って、

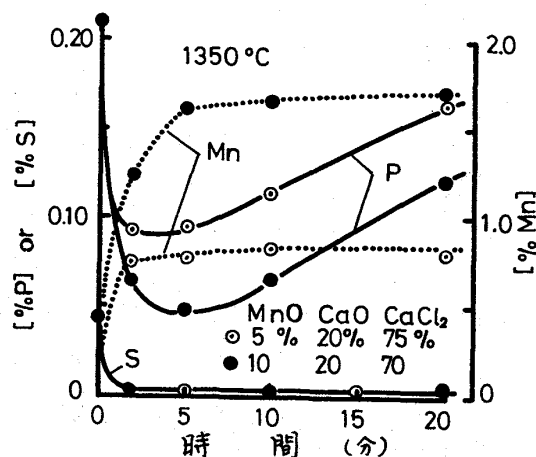


図3. 脱磷におよぼすMnO濃度の影響

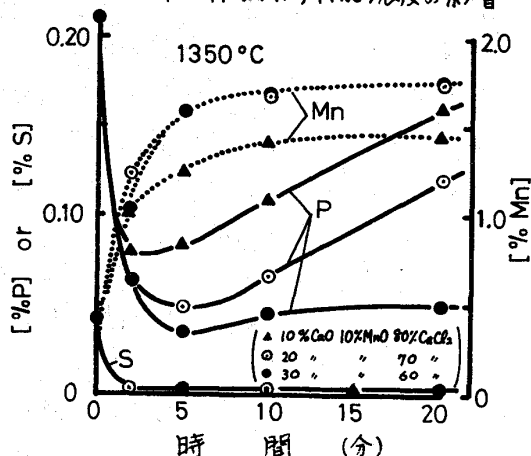


図4. 脱磷におよぼすCaO濃度の影響

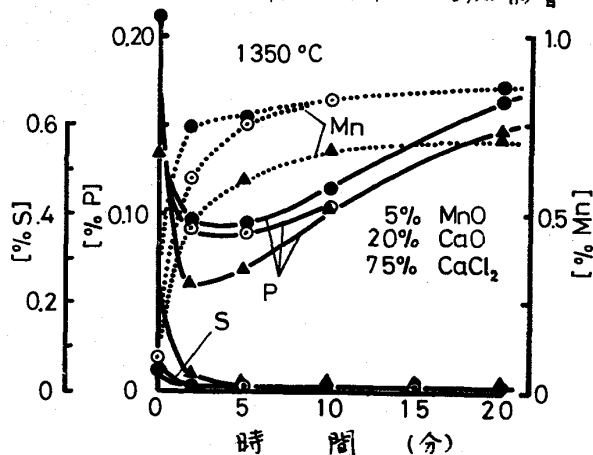


図5. 脱磷におよぼすS濃度の影響
(● 0.046% S ○ 0.07% ▲ 0.5%)

MnO の還元反応にもとづくカソード電流の寄与は、0.5%の方が0.05%より小さくなる。一方、 Δ は2~5分後には0.5% S の場合を除き trace ($<0.003\%$) まで脱硫されており、このことから脱硫反応もカソード反応として脱磷に大きく寄与していることがわかる。フラックス処理後の Δ は重量法でしか分析できないため、メタル中の硫黄値に重量法の限界値(0.003%)を用いると、硫黄の分配比は $(\%S)/[\%S] = 63$ と推定される。この値は CaCl_2 に比べると小さいが、攪拌などの操作を必要としないで、反応開始後1~2分はこの値に到達することは注目すべき点と考えられる。

4) Si濃度の影響

メタル中のSiはアノード反応として作用し、脱磷反応と競合する元素であるため、予じめ初期Si濃度を少なくすることが望ましい。フラックス中の CaO 、 MnO 濃度を一定にし、初期Si濃度の影響を図6に示す。0.2% Si の場合には、0% Si のときと変らず最大脱磷率71%を与えており、0.5% Si では、2分で最大脱磷率35%と低く、しかも10分後の復磷量も多い。

一方、Mnの移行量は、0.5% Si では、0%、0.2% Si のときよりきわめて大きいことがわかる。

5) フラックス/メタル量比と脱磷率

脱磷率におよぼすフラックス/メタル量比の関係を図7に示す。フラックス量が、5%以下では脱磷率は低い。初期濃度が0.26%と高い点を考慮すれば、25分後における脱磷率57%は、かなり大きなphosphate capacityを有するフラックスと考えられる。フラックス量が25%と大きくなると最大脱磷率は91%と高く、復磷量も小さい。

6) フュームの発生状況

CaCl_2 の蒸気圧は、1350℃で4 mm Hg (CaF_2 : 1600℃で1.3 mm Hg) と高く、また酸素の存在下では塩素の発生を伴う。本実験では、中央に30 mmφのサンプリング孔を有する黒鉛の蓋を除いたときおよび酸化鉄を添加したときなどに、白煙発生が観察されるが、水蒸気との反応とも関連させて、今後この点に關し系統的に検討すべき問題である。

6. 結 言

脱磷および脱硫の原理をフラックス/メタル間反応の電気化学に基礎をおき、 $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$ 系フラックスを溶媒として、溶銑の同時脱磷、脱硫を行ない、以下の知見を得た。1) 燐のアノード反応に対置する反応として、 MnO 、 FeO 、炭酸塩その他の酸化剤による反応が有力であり、硫黄のカソード反応も有効である。2) $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$ 系フラックスは脱磷生成物を強力に安定化する溶媒である。3) $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{MnO}$ 系フラックスを使用することにより短時間に高脱磷率、高脱硫率を得ることができる。

文 献

- 1) たとえば、佐々木ら：鉄と鋼 63(1977), 19
- 2) たとえば、Winkler et al.: Trans. AIME, 167(1946), 111
- 3) 竹之内ら：鉄と鋼 63(1977), S157
- 4) Maddocks et al.: JISI 162(1949), 249
- 5) 山本ら：特許公報 52-28419
- 6) 中村ら：鉄と鋼 63(1977), S102.
- 7) 片山ら： " " 63(1977), S103.
- 8) Wenzら：J. Chem. Eng. Data 14(1969), 252
- 9) Gmelin, Ca [B] p. 1200
- 7) たとえば 徳田：日本金属学会報 15(1976), 379.

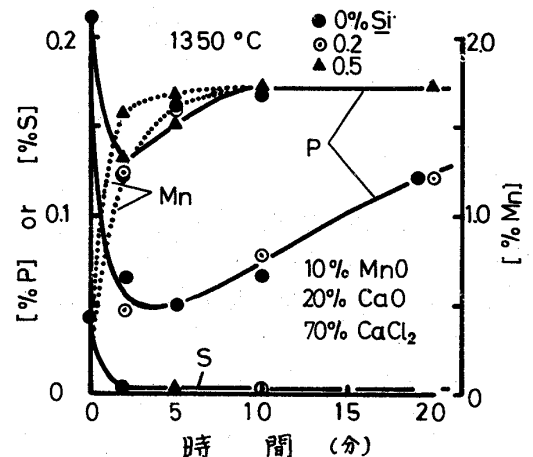


図6. 脱磷におよぼすSi濃度の影響

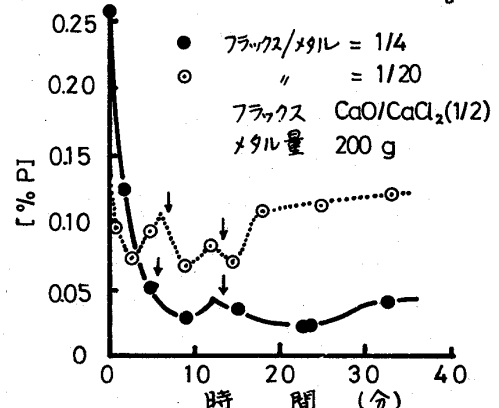


図7. 脱磷におよぼすフラックス量の影響

(矢印: MnO_2 5g 添加, 1350℃)