

論 文

UDC 669.184.28 : 669.184.288 : 546.72

Fe-Si 合金利用による転炉スラグの鉄およびリンの個別回収*

竹内 秀次**・佐野 信雄***・松下 幸雄****

Separate Recovery of Iron and Phosphorus from BOF Slags
by Using Fe-Si Alloys

Shuji TAKEUCHI, Nobuo SANO, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

The recovery of iron from BOF slags by reduction is one of the most effective ways of its utilization. However, phosphorus which is simultaneously reduced dissolves in liquid iron almost completely.

The present work was undertaken to seek the possibility of the separate recovery of iron and phosphorus from BOF slags.

The experiments were carried out using a plasma furnace under the conditions that BOF slags were reduced by carbon powder in coexistence of Fe-Si alloy bath where silicon presumably enhances the activity of phosphorus.

More than 95% of iron and phosphorus were removed from the slags. While iron was recovered by Fe-Si alloy, the substantial amount of reduced phosphorus was removed to gas phase as P_2 gas. It is likely to be CO gas explosively generated on the reduction of iron oxide in slag that has great effect on the gaseous dephosphorization.

1. 緒 言

転炉吹錬によつて排出されるスラグは 100~130 kg/steel-t と多量であり、ほぼ全量の有効利用が可能である高炉スラグと比較して、その有効利用法の確立が遅れているのが現状である¹⁾。

その理由として、転炉スラグ中に存在する free CaO の風化による体積膨張のためそのまま路盤材などへ利用しがたいこと、また比重が大きいため運搬にコストがかかることなどが挙げられる。

一方、転炉スラグ中に含有される有価金属、特に鉄に注目をしてこれを回収すると同時に、残つたスラグを改良スラグとして利用することを目的とした報告がなされている^{2)~4)}。転炉スラグ中の酸化鉄を還元により回収することを試みる時、同時に (P_2O_5) も還元され、得られた溶鉄相へほぼ全量移行する。すなわち、スラグを炭素などで還元する場合、まず (FeO) が優先的に還元され金属鉄となり、遅れて還元される (P_2O_5) は P_2 ガスとな

り、ただちに近傍の溶鉄中に吸収される^{2)~4)}。T.Fe 20%, P_2O_5 3% のスラグに対して試算すると、得られる鉄中のリン濃度は約 6.5% となり鉄源としての利用に不適當である。鉄とリンを分離して回収する方法が望まれるが、基本的には P_2 ガスの溶鉄中への吸収を抑えることが必要である。このためには、溶鉄相と P_2 ガスとの接触を妨げるか、あるいは金属相中のリン活量を上げて溶け込みにくくする方法が挙げられる。前者の手段としては、雰囲気ガス流量を大きくし P_2 ガスが金属相に吸収される以前に気相に運び去る方法や、スラグの流動性を大きくしスラグからのガス発生・逸散を容易にする方法が考え得る。一方、後者の手段として、リンとの相互作用係数の大きい合金元素 (たとえば Si) をあらかじめ金属相に添加しておき、金属相のリン濃度の上昇を抑える方法が考え得る。

転炉スラグ中の鉄をリン濃度の上昇することなく回収することが可能であれば、転炉スラグの有効利用の一方法となるであろう。標準的なスラグに対して計算をする

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 2 月 15 日受付 (Received Feb. 15, 1980)

** 東京大学工学部 (現: 川崎製鉄(株)技術研究所) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

**** 東京大学工学部 (現: 日本鋼管(株)) 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Nippon Kokan K.K.)

と、鉄およびリンが100%還元され回収できると仮定して、転炉スラグ1t当たり150~200kgの鉄、13kgのリンが得られ、還元後のスラグはCaO源としてリサイクルするかセメント原料として利用するなど広い用途が考えられるであろう。

以上の事項を踏まえ、本研究ではFe-Si合金との共存下において炭素により転炉スラグを還元し、スラグ中の鉄はFe-Si合金中に回収すると同時に、リンは P_2 として気相へ除去し回収する可能性について検討した。

また上述したような、スラグの流動性や塩基度などの物理的性質および雰囲気ガス流量の気化脱リンに及ぼす影響について考察を加えた。

2. 実験方法

転炉スラグを炭素により還元する実験を行ううえでの問題点は適切な反応容器がないことである。本実験においては、温度が不均一であり一部が固相のままであるなどの不利な点はあるが、銅製モールドが使えるアークプラズマ溶融装置を用いた。実験装置の概略をFig. 1に示す。

銅製モールド、プラズマトーチおよびベッセルはそれぞれ水冷されており、トーチ部の冷却水量は8l/min、出口温度は25~35°Cである。銅製モールドの冷却水量には注意を払い、溶融合金の量が一定となるように出口側水温を約30°Cに保つた。

使用したガスは、Fe-Si合金の溶解時に H_2 ガスを10~20%混合した以外、すべてArガスのみを用いて実験を行った。またアークプラズマ発生時の電流300A、

Table 1. Chemical composition of BOF slag.
(wt%)

CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T. Fe
45.0	11.2	6.8	5.0	0.89	3.16	19.8

電圧50~60Vは一定とした。

実験に供したFe-Si合金は、市販のフェロシリコン([Si]=75%)を電解鉄により希釈してSi濃度を設定し、Fe-P合金([P]=26.2%)によりリン濃度を調節した。一方使用した転炉スラグは、Table 1に組成を示すような標準的なものであり、あらかじめ大量に粉砕して均一にしたのち、金属鉄を磁選除去して65 mesh以下の粒度にふるい分けた。また還元剤として用いた粉状カーボンは、電極材黒鉛の削り粉を65 mesh以下にふるい分けしたものである。

実験操作を以下に記す。所定のリン濃度のFe-Si合金1300gを溶解し、ベッセル天井部の試料採取用の窓より石英管を用いてメタル試料を吸引採取した。スラグ、粉状カーボンおよび添加剤(塩基度、融点、粘性の調節に用いた試薬級のSiO₂またはAl₂O₃)は混合し、15~20gずつ分包したものを溶融合金上に投入した。初期メタル試料を採取した10min後に、同様な方法でメタル試料を採取し、最終リン濃度を持つ試料とした。

一方スラグ試料は、プラズマの発生を停止したのち、モールド内で放冷したものを全量採取した。以上の操作1回だけでは、水冷による温度勾配により還元が不均一であるため、回収したスラグを全量粉砕し一部をスラグ分析用として保存したのち、残りのスラグと前回に使用したFe-Si合金を再び用いて同様の操作をさらに2回繰り返した。

メタルおよびスラグ中の各成分は、化学分析により定量した。還元後のスラグ中のリンおよび鉄は、低濃度においても精度のよい比色分析法を採用した。

Fe-Si合金の溶融重量を求めるために、この合金中において蒸気圧が低く、リンに対して大きな影響を与えないと考えられるNiを1%以下の範囲でFe-Si合金に投入し、採取したメタル試料のNi濃度から、合金の溶融重量を決定した。数回の測定により、前述の電流・電圧値に保つ時、この重量は約400gと求められた。

3. 実験結果と考察

3.1 本実験におけるスラグの還元挙動

初期の実験により、スラグ投入直後と実験終了時におけるメタル中リン濃度はほとんど差がなく、スラグの

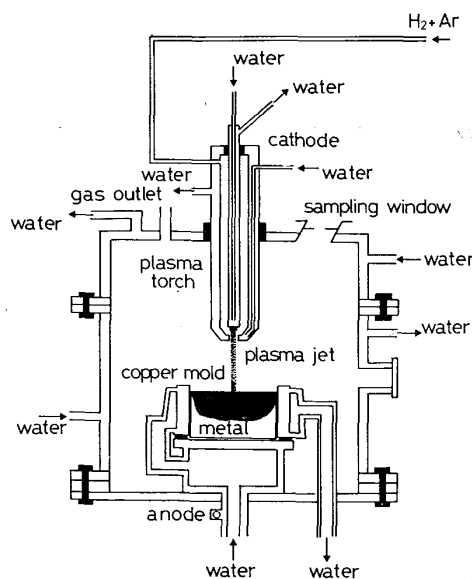


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

還元反応速度はかなり大きいことがわかった。実験中の観察によれば、溶融合金上にスラグを投入すると同時にスラグは溶融し、激しいガス発生を伴いながらプラズマトーチから噴出する Ar ガス流によつてモールドの内壁面に押しやられ、溶融スラグの外周部は水冷による温度降下により凝固する。したがつて、実験中完全に溶融しているスラグは、モールド内の中央部分だけであり、投入直後完全に反応せずモールド内壁の近傍で凝固したスラグ中の (P_2O_5) 、 (FeO) は実験終了時までほとんど反応に関与せず残存する。1 回目の実験で反応に関与しないスラグは全体の 20% 程度であり、この反応が十分でないスラグは粉碎して再び溶融・反応させることによつて後の図に示すように、 (P_2O_5) 、 $(T.Fe)$ とともに 95% 以上還元される。

Fig. 2 はリンの物質収支の一例を示したものである。図中で非回収としてある部分は、スラグ中の初期リン量からメタルへの移行量、スラグ中の残存量および付着物中のリン量を除いたものであり、気相へ逸散したリン量に対応する。

次に転炉スラグが Fe-Si 合金上において還元する機構について考察する。緒言において述べたように、スラグ中の (FeO) は添加したカーボンによつて (1) 式により還元される。 (P_2O_5) が還元されると、 P_2 、 PO などのガスの発生が考えられるが、熱力学計算により P_2 ガスとして存在する可能性が最も高い。したがつて、以下の考察においては (P_2O_5) の還元反応は (2) 式によつて進むとする。

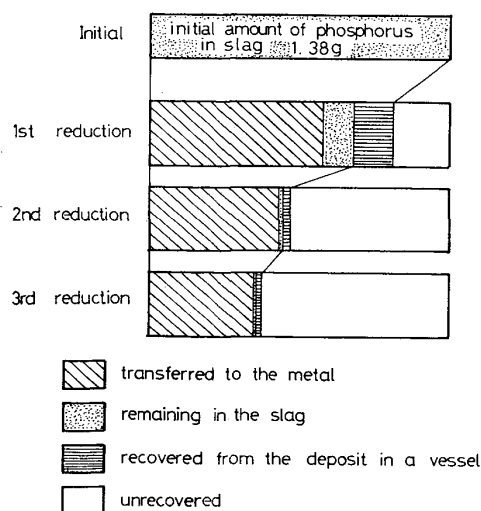
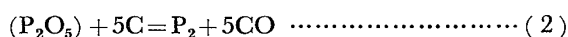
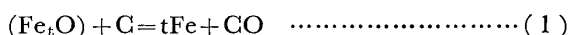
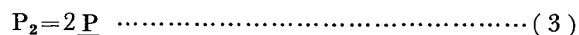
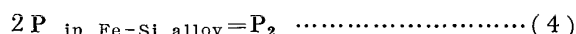


Fig. 2. Change in the material balance of phosphorus with reduction.

(P_2O_5) は還元によつて上述した理由により P_2 ガスとなるが、近傍に溶鉄相がある場合には、これに簡単に溶け込む。



しかし本実験のように、(1) 式に示す酸化鉄の還元による CO ガスの発生が激しい状況下では、 P_2 ガスの一部は溶鉄相に移行せず CO ガスとともに気相に逸散する。また、もし溶鉄相に溶け込み Fe-Si 合金中へ移行したとしても、合金中の Si によつて活量が著しく増大しているため Fe-Si 合金からの気化脱リンが起こっている。



以上の脱リン機構をまとめて模式的に示したものが Fig. 3 である。気化脱リンによる P_2 ガスは、水冷されているプラズマトーチ部、モールド上面およびベッセル内壁で凝縮するかもしれない、ベッセルの天井部にあけられている試料採取用の窓から外部に出る。ベッセル内で凝縮したものについては、実験後に回収できるが外部に逸散した P_2 ガスに対しては回収しなかつた。実験中にリン特有の悪臭が感じられたので、上記の窓から P_2 ガスが出ていたことは確かである。

ここで、スラグからの気化脱リン量を定量的にとらえるため、次式によつて気化脱リン率を定義した。

気化脱リン率 (R)

$$= \frac{(\text{スラグからの脱リン量}) - (\text{メタルへの移行量})}{(\text{スラグからの脱リン量})} \times 100 (\%)$$

$$= \frac{\Delta W_{(P)} - \Delta W_P}{\Delta W_{(P)}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta W_{(P)} = [(P) \cdot W_{\text{slag}}]_{\text{initial}} - [(P) \cdot W_{\text{slag}}]_{\text{final}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta W_P = [P_{\text{final}} - P_{\text{initial}}] \cdot W_{\text{metal}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

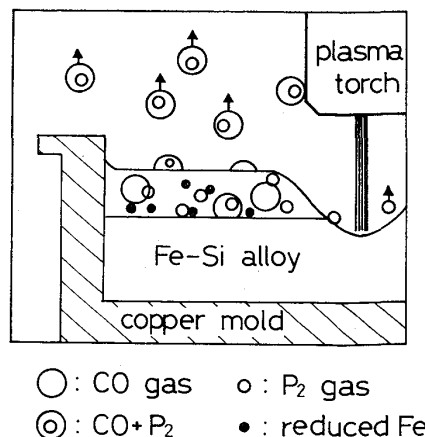


Fig. 3. Schematic representation of gaseous dephosphorization from BOF slag.

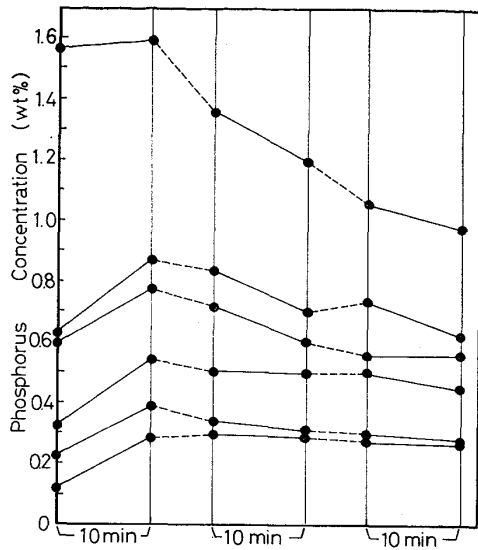


Fig. 4. Change in the phosphorus concentration of Fe-40%Si alloys with time.

W_{slag} : スラグ重量 (g)
 W_{metal} : 溶融 Fe-Si 合金重量 (g)
 (前述したように 400 g 一定とする)

Fig. 2 に示した実験例について言えば、1 回目、2 回目、3 回目の実験終了時において気化脱リン率は、それぞれ通算で 35.8%, 56.5%, 65.3% と計算される。

3.2 Fe-Si 合金のリン濃度の気化脱リンへの影響

Fig. 4 は初期リン濃度が異なる Fe-Si 合金中のリン濃度変化を示したものである。図中、実線部は 10 min 間の実験に対応し、破線部はスラグ回収後に同一のメタルを再溶解している期間を示している。この再溶解の時間は、6~8 min であり、この間合金表面を覆うものではなく、前節で述べた Fe-Si 合金からの気化脱リンが起こっていることを示している。合金中リン濃度が 1.0% をこえる時、合金からの気化脱リン速度は大きい、0.3% 以下の場合にはその速度は小さく、10 min 間程度の実験では無視できる。

いずれの実験においても 1 回目の溶解・還元時に合金中リン濃度は上昇し、2・3 回目の実験の際には減少している。これは 1 回目に (P_2O_5) の大部分が還元され、その一部が合金中へと移行し、2・3 回目のスラグ溶解・還元時には、スラグから合金中へ移行するリン量よりも合金から気化するリン量が大きいためであると説明できる。

Fig. 4 に示す実験のうち、初期リン濃度が 1.56%, 0.61%, 0.12% の場合を例としてスラグ中リンおよび T.Fe の変化を Fig. 5 に示した。どの場合も 90% 以上のリンがスラグから除去され、同時に酸化鉄はほぼ全

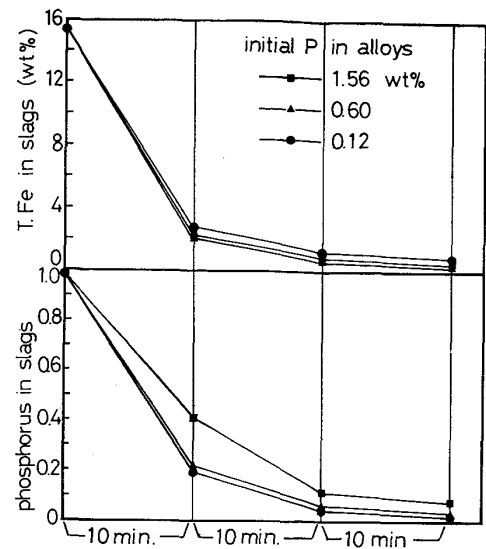


Fig. 5. Change in the phosphorus and total Fe concentration of slags with time.

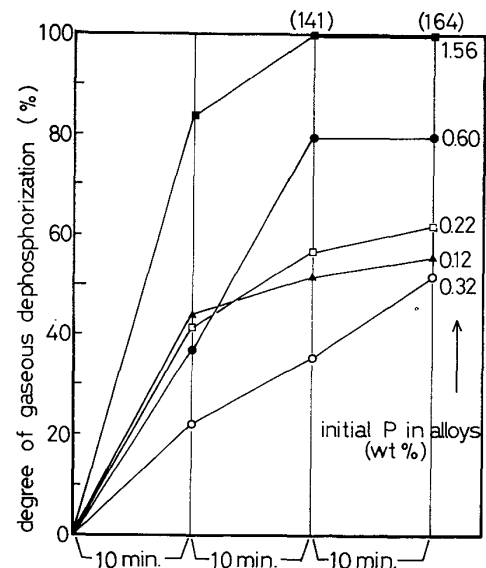


Fig. 6. Effect of the initial phosphorus concentration on the degree of gaseous dephosphorization.

量還元されている。

また同じ実験について (5) 式で定義したスラグからの気化脱リン率を計算して Fig. 6 に示した。図から明らかなように、一般に合金中リン濃度が高いほど気化脱リン率は高い。合金中リン濃度が高い場合、スラグ-メタル界面近傍で還元されて発生した P_2 ガスは、合金相へ移行しにくく、また合金からの気化脱リン速度も大きいと言えることから妥当である。

なお、初期リン濃度が 1.56% の場合に気化脱リン率が 100% をこえているのは、合金からの脱リン速度が非常に大きく、(5) 式中メタルへの移行量が負の値となり、見かけ上、分子>分母となるからである。

3.3 P₂ ガスを系外に逸散するガス

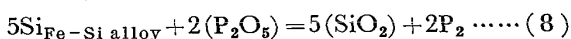
前述したように還元されたリンは P₂ ガスとなり、一部近傍の溶鉄相に溶け込むものの、気相へ逸散する割合も大きい。ここで溶鉄相との接触を妨げ、P₂ ガスを気相へ運び去るガスについて考察する。

まずプラズマを発生している Ar ガスが P₂ ガスの除去に寄与していると考え、Ar 流量を 3, 8, 15 l/min と変えた時の気化脱リンの挙動を表すのが Fig. 7 である。

この流量範囲外は実験困難であるため行わなかったが、後述するようにこの程度の Ar 流量変化では、スラグからの気化脱リンに大きな影響を及ぼさないと考えられる。

次に、酸化鉄の還元による CO ガスの発生状態を変化させる目的で、スラグに添加するカーボン量を 0 g から 15 g まで変化した時の気化脱リンの挙動を表すのが Fig. 8 である。カーボン量が多いほど酸化鉄の還元は激しく、したがって CO ガスの発生も激しい。特にカーボン量が 15 g の時には、溶融したスラグが粒状となり反応容器外部に飛散するほど激しいガス発生であつた。図から明らかなように、添加カーボン量が多いほど気化脱リン率は高く、発生する大量の CO ガスが P₂ ガスを系外に除去するのに寄与しているとする考えを支持する結果である。

なお、カーボンを添加しない場合にも気化脱リンが認められるが、これは次式による還元反応である。



発生する CO ガス量について試算をする。スラグ中の酸化鉄はすべて FeO の形で存在すると考え、(T.Fe)

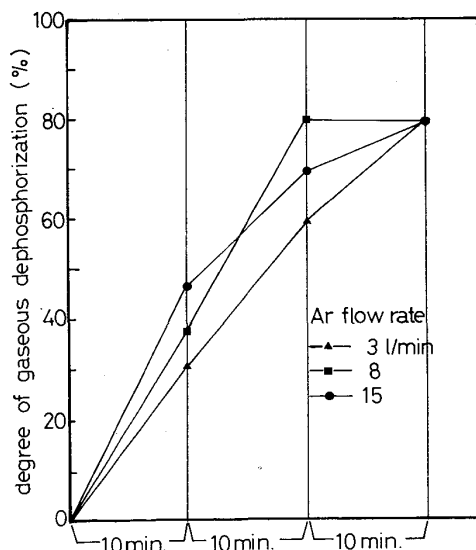


Fig. 7. Effect of the Ar flow rate on the degree of gaseous dephosphorization.

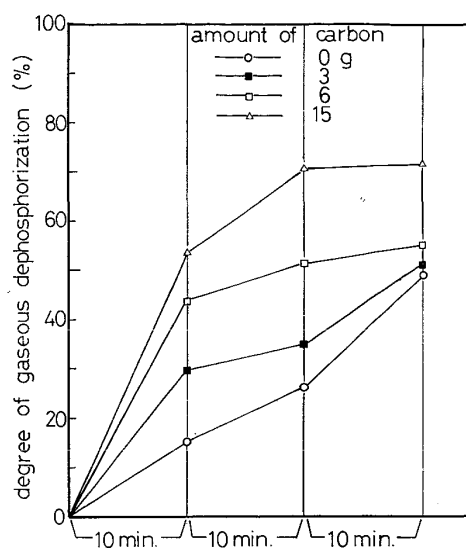
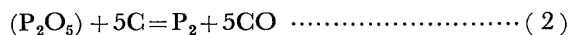
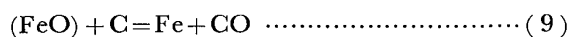


Fig. 8. Effect of the amount of added carbon on the degree of gaseous dephosphorization.

= 19.8%, (P₂O₅) = 3.16% の本実験スラグにおいて、



の反応によつて発生する CO ガスは、0.46 モル、P₂ ガスは 0.022 モルである。

銅製モールドは水冷されているため温度は一樣ではないが、簡単のため反応時の温度を 1600°C と仮定すると、この CO ガス量は 71 l, P₂ ガス量は 3.4 l に相当する。3.1 で述べたように、この還元反応によるガス発生は、スラグ投入後 1 min 程度で起こらなくなるので、この 1 min 間のガス発生速度は約 70 l/min としてよい。1 回目の還元で約 80% の酸化鉄が反応するとしても、CO ガス流量は約 56 l/min である。プラズマトーチから流出する Ar ガスが、スラグ表面を流れて逸散するのに対し、56 l/min ものガスがスラグ内部から発生することを考えると、Fig. 7 に示した Ar 流量の変化よりも、Fig. 8 に示した CO ガスの発生状態を変化させた方が気化脱リンに大きく寄与することは当然であろう。

さらに Fig. 9 には、転炉スラグ、カーボンおよび添加剤として加えた SiO₂ の粒度が -65 mesh の場合と 6 ~ 19 mesh の場合を比較して示した。粒径が大きい場合には単位時間あたりに反応する酸化鉄は少なく、CO ガスの発生量も小さい。したがって図に示すように -65 mesh の場合に気化脱リン率は大きくなる。

以上のことから、還元されて発生した P₂ ガスの気相への逸散に大きく寄与するのは、スラグ中の酸化鉄の還元により大量に発生する CO ガスであり、気化脱リン率を大きくするには激しい CO ガス発生を起こせばよ

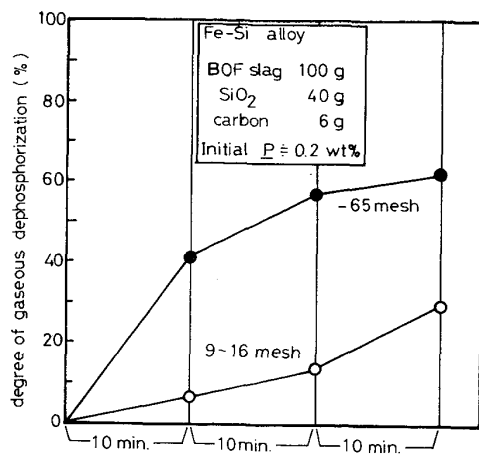


Fig. 9. Effect of the grain size of BOF slag, SiO_2 and carbon on the degree of gaseous dephosphorization.

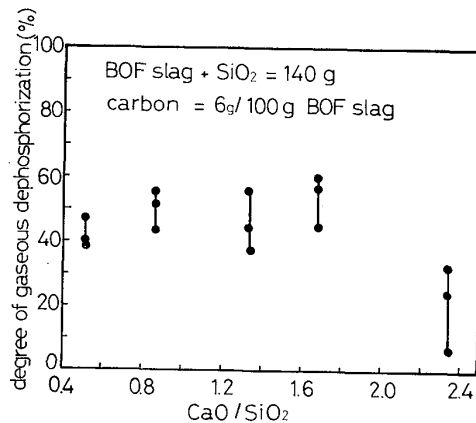


Fig. 10. Effect of CaO/SiO_2 on the degree of gaseous dephosphorization.

いことが明らかになった。

3.4 スラグの物理的性質の気化脱リンへの影響

気化脱リンを容易にする方法の一つとして、スラグの流動性を大きくし、気相へのガス逸散を容易にすることについて緒言で述べたが、ここではスラグの塩基度・粘性に着目し、気化脱リンへの影響について考察する。

Fig. 10 には、転炉スラグ+ SiO_2 の合計重量を一定 (140 g) とし、 SiO_2 添加量を変化させて行つた場合の気化脱リン率と塩基度 (CaO/SiO_2 を指標とする) との関係を示した。図中同 CaO/SiO_2 上の 3 点は、3 回行つた実験操作に対応する。

Table 2 は、これらの実験に用いた転炉スラグ中の酸化鉄、 P_2O_5 がすべて還元され $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 3 元系スラグになると仮定した場合のスラグ組成・融点・粘度を示すものである。実際には転炉スラグは、1 回目の実験において完全に還元しておらず、さらに一部は固相であるため正確な適用はできないが、還元反応が起こつて

Table 2. Slag composition, melting point and viscosity after reduction along with Fe-40%Si.

BOF slag (g)	80	100	110	120	130
SiO_2 (g)	60	40	30	20	10
CaO/SiO_2	0.52	0.86	1.15	1.60	2.34
CaO SiO_2 MgO	32 63 5	44 49 7	50 42 8	57 35 8	64 26 10
Melting point	1 420	1 450	1 580	1 900	2 000
Viscosity at 1 500°C ⁶⁾	>20	3.3	10	—	—
Viscosity at 1 500°C at 1 600°C ⁷⁾	39.8 6.3	2.8 1.4	— —	— —	— —

いる部分では表中の値とある程度対応すると考えられる。

表中のスラグ融点は $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 3 元系状態図から読み取つた⁶⁾。一方、粘度に関するデータは、この 3 元系に対して多くなく、値の一致もよいと言えない。参考値として、I. I. GULT'YAI による 1 500°C における $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.6\sim 1.3$ の値を読みとり示した⁶⁾。また TURKDOGAN らの報告から計算した値を 1 500°C および 1 600°C について併記した⁷⁾。GULT'YAI の報告から明らかなように、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 三元系では $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.2$ より小さい時、MgO を 5~7% 添加することにより粘度は小さくなり、1.2 より大きい時には MgO の影響は顕著でない。転炉スラグの還元後の組成を考えると、スラグ粘度は $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ の近傍で極小値をとると言える。

Fig. 10 に示したように、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2.34$ の場合、他のスラグと比較して気化脱リン率は著しく低い。この理由は、上述したように酸化鉄の還元にともない、スラグ中 CaO の割合が大きくなり、融点上昇し還元が十分に行われる以前にスラグが固体になるためである。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.86$ のスラグを還元する時、1 回目の実験で 80% 以上のリンがスラグから除去されているのに対し、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2.34$ のスラグでは 59% の脱リンが行われているにすぎない。さらに後者では、3 回の実験操作後でも依然として 0.1% 以上のリンがスラグ中に残存しており、還元が不十分であることを示している。

一方、周知のようにスラグ中の (P_2O_5) の活量は CaO によつて影響を受け、CaO 量が多いほどつまり CaO/SiO_2 が大きいほどスラグからの脱リンには不利である。

Table 3. Comparison of phosphorus material balance, slag composition, melting point and viscosity between SiO_2 and Al_2O_3 additions.

Fe-40%Si BOF slag 100 g + carbon 6 g						
Additives	SiO_2 40 g	Al_2O_3 27 g	SiO_2 40 g	Al_2O_3 34 g	SiO_2 40 g	Al_2O_3 25 g
Initial phosphorus concentration	0.027	0.032	0.115	0.111	0.224	0.196
Material balance of phosphorus	Metal	60%	39%	49%	49%	15%
	slag recovered	10	18	11	19	17
	from deposit unrecovered	13	15	40	23	23
		17	28	29	35	45
Degree of gaseous dephosphorization	36	52	44	64	42	82
Slag composition	CaO (wt%)	44	50	44	46	44
	SiO_2	49	12	49	12	49
	Al_2O_3	—	30	—	35	—
	MgO	7	8	7	7	7
Melting point(°C)	1 450	1 500	1 450	1 400	1 450	1 500
Viscosity (poise)	3.3	2.1	3.3	2.8	3.3	2.4

CaO/SiO_2 のスラグの場合に残存リン量が多いのは、この要因も大きく寄与している。

したがって、スラグからの気化脱リンにのみ注目すれば、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ になるように SiO_2 を添加すればスラグの流動性およびスラグ中のリンの活量増加の点で有利である。

次に、添加剤として SiO_2 の代わりに Al_2O_3 を用いた実験についてまとめ、 SiO_2 を用いた場合と比較した結果を Table 3 に示す。表中のバランスは、1 回目の実験についてのみ着目して計算した。

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元系スラグの融点は、この四元系状態図から、また粘度は TURKDOGAN らの導出法によつた⁷⁾。Table 3 より以下の事項が定性的に言える。

1) SiO_2 添加の実験と同様に、 Al_2O_3 添加の実験においても、Fe-Si 合金の初期リン濃度が低い場合には、メタルへの移行リン量が多い。

2) 同レベルのリン濃度での実験について比較すると、 Al_2O_3 添加の方が移行量は少ない。これは表に示したようにスラグの粘度が小さく、 P_2 ガスを伴つた CO ガス発生が容易であるため、合金へ移行する以前に気相へ逸散しやすいためである。

3) 残存するリン量を比較すると Al_2O_3 添加のスラグの方により多く残っている。 Al_2O_3 添加のスラグの方が流動性はよいが、 CaO/SiO_2 を比較すると SiO_2 添加のスラグが 0.86 であるのに対し、 Al_2O_3 添加のスラグは 3.8~5.1 と強塩基性である。 (P_2O_5) の活量は、後

Table 4. Effect of Si concentration in Fe-Si alloy on the degree of gaseous dephosphorization.

Si%	Fe-10%Si	Fe-25%Si	Fe-49%Si
Metal Slag Deposit Unrecovered	54%	31%	49%
	6	10	13
	12	13	38
	28	46	
Degree of gaseous dephosphorization	42.9%	56.6%	43.8%

者のスラグの場合に小さく、スラグからの気化脱リンには不利であり、スラグに残存するリン量が多くなると考えられる。

4) 気化脱リン率に着目すると、 Al_2O_3 添加のスラグの方が高い値を示している。これはメタルへの移行リン量が小さいことが大きく寄与している。

3.5 Fe-Si 合金の Si 濃度の影響

合金中の Si 濃度の影響を調べるために、Si を 10, 25, 40% と変え、他の条件を一定にして実験を行つた。Table 4 に示す通り、25%Si の時に最高の気化脱リン率が得られた。その理由は明らかでないが、熱力学的に γ_P が最大となるのは Fe-Si 合金の溶解熱が最大を示す $\text{Si} \approx 33\%$ 付近にあることが推測される。換言すれば、三者の中で 25%Si の時に還元された P_2 ガスが最も金属相に吸収されにくかつたと言えよう。

この事実は、 $\text{Si}=15, 33, 49\%$ 、 $\text{P}=1\%$ の Fe-Si-P 合金からのリンの蒸発速度を調べた塩見らの結果⁸⁾ において、 $\text{Si}=15\%$ の場合と比較して $\text{Si}=33, 49\%$ の場合

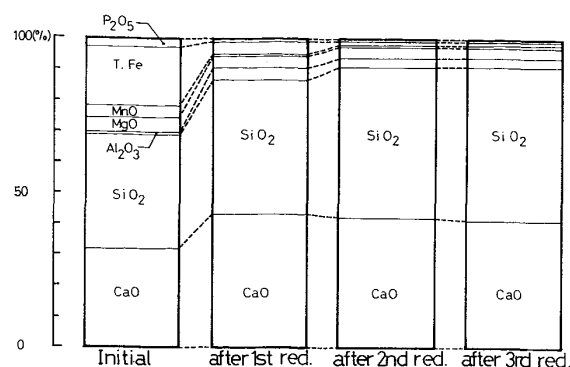


Fig. 11. Change in the slag composition with consecutive 10 min. intervals. (initially BOF slag 100 g + SiO₂ 40 g + carbon 6 g)

に脱リン率が大きいたことが指摘されているが、本実験の結果と定性的に一致する。

3.6 還元後のスラグについて

転炉スラグ 100 g に SiO₂ 40 g を添加したスラグをカーボンによって還元した時、その組成の変化を Fig. 11 に示す。140 g のスラグ中 (FeO), (P₂O₅), (MnO) が完全に還元すると 103 g のスラグが残るが、CO ガスの激しい発生によってモールド外に一部が飛散したり、スラグからの蒸発もあるので、実際の還元後スラグ量は計算値より少ない。Fig. 11 に示した実験では、それぞれ 108 g, 86 g, 77 g の回収量であった。ただし Fig. 11 では、酸化鉄の酸素分を含めず、total Fe として鉄分を評価し、全体を 100% に換算した。

本実験の還元後のスラグは、道路（路盤・表層）用材料として十分使用できるものであり、転炉スラグの有効な利用法である。また組成が高炉スラグに近いことから、高炉スラグと同様にセメント・クリンカー原料、コンクリート用細骨材としても用いることができる。

4. 結 言

転炉スラグを Fe-Si 合金共存下でカーボンにより還元し、スラグ中の鉄およびリンを個別に回収する可能性について検討をした結果、以下のことが明らかになった。

(1) 転炉スラグを Fe-Si 合金共存下でカーボンにより還元することにより、スラグ中の鉄はほぼ全量回収で

きる。

(2) 同時に還元するリンは、P₂ ガスとなり一部は近傍の溶鉄に溶け込むものの、少なくとも 60% は気化除去され、単体のリンとして回収できる。

(3) P₂ ガスの気相への逸散には酸化鉄の還元により大量に発生する CO ガスが大きく寄与する。すなわち、(P₂O₅) の還元による P₂ ガスは、メタル相に溶け込む以前にスラグ内部から激しく発生する CO ガスによって系外に運ばれ、還元された溶鉄に吸収されにくい。

(4) 転炉スラグに Al₂O₃ を添加して流動性を高めた場合には、メタルへ移行するリンの割合は減少する。

(5) 塩基度の高いスラグの場合には、リンはスラグ中に残存しやすいので、リンの除去を考えるには塩基度を SiO₂ などで下げる必要がある。

(6) 還元後のスラグは、道路用材料・セメント原料として使用できるものとなり、資源再利用の点で有益である。

最後に、本研究を進めるにあたり数多くの助言をいただいた当研究室の井上安太郎氏、塩見純雄氏、金子恭二郎氏他諸氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 小林 正: 鉄鋼界, (1978) 12, p. 54
- 2) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: 鉄と鋼, 64 (1978), S 178
- 3) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: 日本鉄鋼協会特定基礎研究会「スラグの有効利用に関する基礎研究部会」第2回 W. G. 提出資料
- 4) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1520
- 5) A. MUAN, E. F. OSBORN: "Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking" (1965), p. 92 [Addison Wesley]
- 6) I. I. GULT' YAI: Izv. Akad. Nauk SSSR. Otd Tekhn. Nauk. Met. i Toplivo, 39 (1962) 5, p. 52
- 7) E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS: Amer. Ceram. Soc. Bull., 39 (1960), p. 682
- 8) 塩見純雄, 前田正史, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 2032