

討 7

住友金属 鹿島製鉄所 ○丸川雄浄 城田良康
姉崎正治 平原弘章

I 緒 言

製鋼精錬プロセスの分化発展が進行する過程で、溶銑脱リン処理技術開発のウェイトが高まってきた。その中で、ソーダ灰による脱リンプロセスについては、生石灰系媒溶剤と比較した場合、ソーダ灰原単位が高く、コスト的にたちうちできない、あるいは、耐火物に対する溶損が大きい等の理由で、基礎的検討がわずかになされているにすぎなかった。^{1) 2) 3)}このような背景の中で、ソーダ灰処理スラグからのソーダ灰回収プロセスが具体化されるにいたり、⁴⁾大量のソーダ灰を使用する脱リン-脱硫同時処理プロセスを中心とする溶銑予備処理の可能性が大きくなり、さらに現在の生石灰系媒溶剤を用いた転炉吹錬とは大きく異なった新しい精錬プロセスの可能性が出てきたと考えられる。

本報では、このソーダ灰による脱リン反応を基礎的に調査し、これをもとにして、ソーダ灰脱リン-脱硫同時処理プロセスを中心とする溶銑予備処理プロセスについて検討を行なったので報告する。

II 実験方法

基礎反応の調査は、3Kgタンマン炉および30Kg高周波炉(100KVA)を用いて行なった。手順は、電解鉄および合金鉄をルツボ内に入れ溶解する。所定の温度に調整した後、Fe-Siを添加し、[Si]レベルを調整し処理前サンプルを採取する。その後ソーダ灰をルツボ上部より所定量(タンマン炉:100g/回, 高周波炉:240g/回)を添加し、約10~15分間隔でサンプル採取および測温を5回くりかえした。

また、実操業ベースの場合は、250ton溶銑鍋を用い、事前に脱珪処理を行ない、[Si]レベルを調整した後、鍋中において、ソーダ灰をインジェクション法により添加し、脱リン反応を調査した。

III 実験結果

1. 溶銑中[Si], [Mn], [P], [S]の挙動

タンマン炉を用い、1300℃、黒鉛ルツボ使用の場合の[Si], [Mn], [P], [S]の挙動をFig.1に示す。ソーダ灰の添加により、脱珪、脱リン、脱硫の3反応が同時に進行し、脱マンガンはほとんど生じていない。

Table 1 にソーダ灰脱リン処理時のスラグ組成およびダスト組成を示すが、生石灰系媒溶剤の場合と異なり、スラグ中の(TFe)が1~2%と非常に低いにもかかわらず、(P₂O₅)=6.5~11%と高く保たれている。また溶銑温度1300℃の場合、ダスト中にも(P₂O₅)が0.5%程度含まれている。

2. 溶銑温度の影響

Fig.2に処理温度1500℃における結果を示す。他の条件はFig.1と同じである。1300℃の場合にくらべ、脱珪、脱リン、脱硫ともに著しく抑制されている。これら温度の影響をFig.3に示す。本実験条件下で、1300℃にて80~85%の脱リン率が、1500℃になると、20%以下に低下する。一方スラグ組成は、Table 1に示したように、溶銑温度の上昇にともない、(Na₂O)が減少し、それにつれ脱リン、脱硫が悪くなっていることがわかる。

3. 炭素の影響

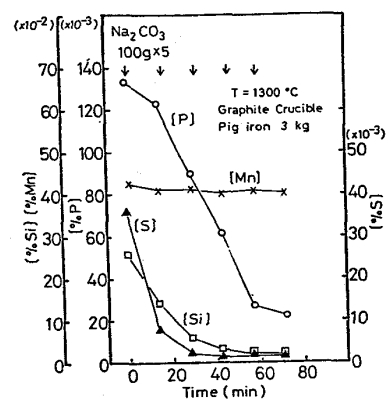


Fig. 1 ソーダ灰添加による溶銑中の〔%Si〕〔%Mn〕〔%P〕〔%S〕の変化 (T=1300℃)

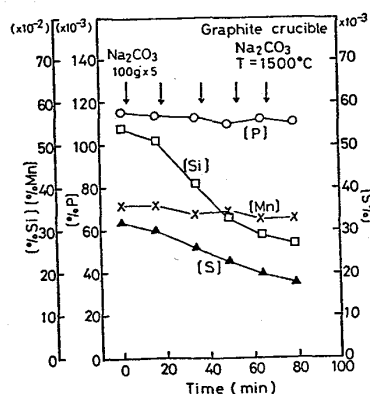


Fig. 2 ソーダ灰添加による溶銑中の〔%Si〕〔%Mn〕〔%P〕〔%S〕の変化 (T=1500℃)

ソーダ灰脱リン反応に対する炭素の影響を見るために、ルツボ材質を変えて実験を行なった。Fig.4にその結果を示す。溶鉄中の炭素含有量は、黒鉛ルツボの場合〔C〕=4.5%とほぼ飽和値であり、マグネシアルツボの場合は、〔C〕=4.0~4.3%と若干飽和値より低目になっていた。

この結果より、黒鉛ルツボの場合は、マグネシアルツボの場合にくらべ、著しく脱リン率が低下しており、ソーダ灰脱リン反応に対し、炭素（溶鉄中の〔C〕、およびルツボ材質としての炭素の両者共に）が大きく影響していることがわかる。

4. [Si] の影響

Fig.5に実操業ベースにおけるソーダ灰インジェクション前後の〔Si〕、〔P〕の変化を示す。〔Si〕≤0.20%になって急速に脱リン反応が進行し、〔Si〕>0.20%では、ソーダ灰の脱リン反応効率が悪くなっている。

5. 酸素吹きまたは酸化鉄混合による脱リン反応への影響

Fig.6にソーダ灰脱リン反応におよぼす酸素吹き併用及び酸化鉄混合の効果をもとめて示す。酸素吹きあるいは酸化鉄混合により、マグネシアルツボの場合は、15%程度また黒鉛ルツボの場合は、30%程度脱リン率が向上している。酸素吹きと酸化鉄混合との比較においては、酸化鉄混合の方が若干脱リン率が向上している。また脱硫率に対する酸素吹き、あるいは酸化鉄混合の影響は、ソーダ灰原単位20kg/ton以上においては全く認められなかった。

6. スラグーメタル間のリンの分配とスラグ組成

スラグ塩基度 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) とリン分配比 ($(\text{P}_2\text{O}_5)/[\text{P}]$) との関係を示す。Fig.7に示す。(Na_2O)/(SiO_2)が大きくなるほど、脱リンに有利な条件であることを示している。また処理温度の影響や、酸素吹き併用等の効果も、スラグ塩基度を増大させるために生じていることを確認している。

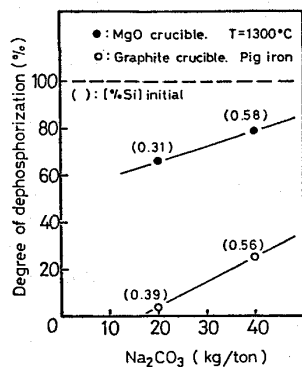


Fig. 4 ソーダ灰脱リン反応におよぼすルツボ材質の影響

Table 1. 溶鉄のソーダ灰処理におけるスラグ組成とダスト組成

	T (°C)	Composition (%)	SiO_2	Na_2O	P_2O_5	S	C	T-Fe	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$
Slag	1300	[Si] = 0.26%	28.76	48.94	11.17	1.36	0.22	1.16	1.7
		[Si] = 0.56%	39.16	42.61	6.51	0.77	0.45	1.17	1.0
	1400	[Si] = 0.60%	39.33	36.14	0.56	0.80	1.29	1.51	0.92
Dust	1500	[Si] = 0.54%	57.50	21.98	0.09	0.30	1.50	7.98	0.38
	1300	[Si] = 0.56%	2.52	45.73	0.51	0.06	14.47	0.86	
	1400	[Si] = 0.60%	1.33	39.94	0.06	0.07	12.53	0.94	
Dust	1500	[Si] = 0.54%	0.62	45.45	0.14	0.01	14.12	1.17	

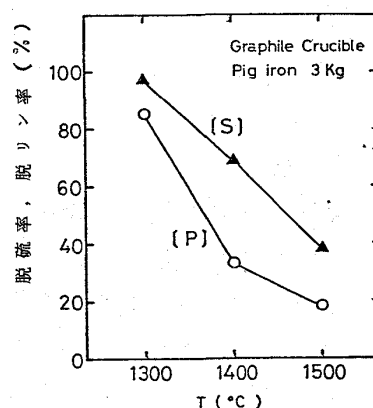


Fig. 3 ソーダ灰処理における脱リン率、脱硫率におよぼす溶鉄温度の影響

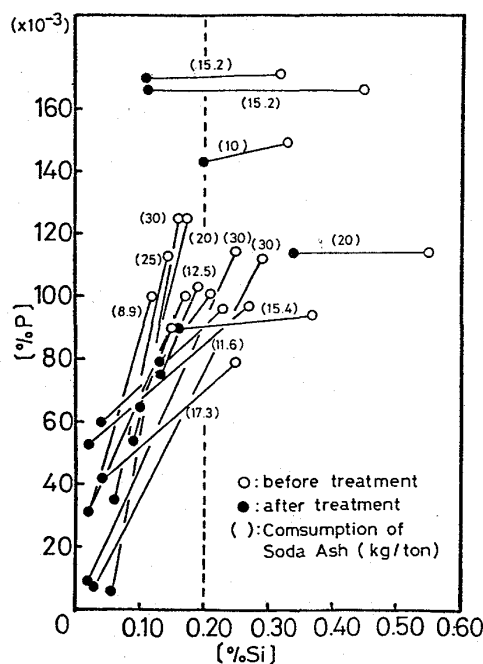
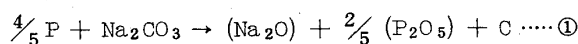


Fig. 5 ソーダ灰処理における溶鉄中〔%Si〕と〔%P〕の挙動 (250 ton 溶鉄鍋)

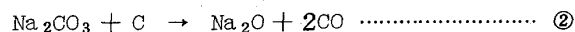
IV 考 察

1. ソーダ灰脱リン反応機構について ⁵⁾

ソーダ灰による脱リン反応は、水渡らの報告にあるように、①式にて生じるとし、



さらに、溶銑の場合は、炭素の活量 (a_c) が 1 と考えられるため、析出した炭素は



なる反応で、ソーダ灰の解離に寄与すると推定される。ここで①式による自由エネルギー変化 (ΔG_1) を求めると③式のようになる。

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RT \ln (a_{Na_2O} \cdot (a_{P_2O_5})^{2/5} \cdot a_c / (a_p) \cdot (a_{Na_2CO_3})^{4/5}) \cdots \cdots \textcircled{3}$$

$$(\Delta G_1^0 = 37540 + 24.18T: \text{標準生成自由エネルギー変化})$$

ここで③式に本実験結果より、 $a_p = (\%P) = 0.01$, $a_{Na_2CO_3} = 1$, $a_{Na_2O} = 1$ および $a_c = 1$ を代入すると、④式が得られる。

$$\Delta G_1 = 37540 + 31.50T + 1.83 \log (a_{P_2O_5}) \cdots \cdots \textcircled{4}$$

すなわち、スラグ中の P_2O_5 の活量 ($a_{P_2O_5}$) が Na_2O の存在下では、非常に小さくなることが予想され、 $a_{P_2O_5}$ が低位に保たれている場合のみ、 $\Delta G_1 < 0$ となり、ソーダ灰による脱リン反応が進行すると考えられる。

一方、溶銑の場合は $a_c = 1$ であるため、溶銑中の (C)、あるいは脱リン反応生成物である炭素により、ソーダ灰およびスラグ中の (Na_2O) が還元され、Na ガスとなり蒸発ロスする。このためスラグ中の塩基度が低下し、逆に $a_{P_2O_5}$ の増大を招き、復リン反応が進行すると考えられる。しかも、これらの反応は高温ほど進行しやすいため、ソーダ灰による溶銑脱リンが高温になるほど劣化する原因と考えられる。また黒鉛ルツボとマグネシアルツボとにおいて、脱リン率に差が生じる原因も、これら炭素による、 Na_2CO_3 , Na_2O 及び P_2O_5 の還元反応が黒鉛ルツボの方が生じやすいからであり、逆に酸素吹き等による脱リン率の向上は、還元反応に関与する炭素を CO ガスとして系外に排出するためと考えられる。

2. ソーダ灰精錬の特徴

Table 2 にソーダ灰精錬の特徴を現状の生石灰系媒溶剤を用いたプロセスとの比較で示す。

ソーダ灰精錬プロセスの特徴は、ソーダ系スラグの (P_2O_5) 吸収能が生石灰系の 2 倍以上あり、しかもその場合、スラグ中の (TFe) は生石灰系に比し、非常に低くてもいいことにある。このことは、Fig. 8 に定性的に示すように、生石灰系スラグにおける脱リン反応が生じる反応系の酸化ポテンシャルとソーダ灰系スラグにおける脱リン反応が生じる酸化ポテンシャルに差があることが原因と考えられる。すなわち、脱リン反応生成物をスラグ

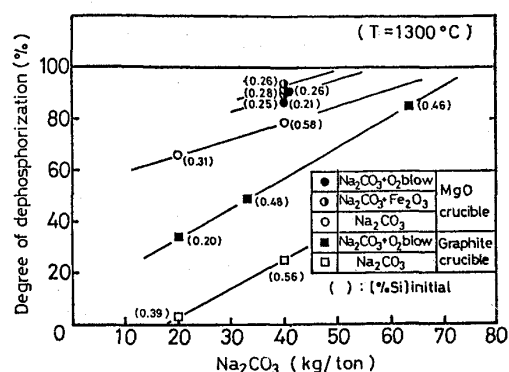


Fig. 6 脱リン率におよぼす酸素吹き併用あるいは酸化鉄混合の効果

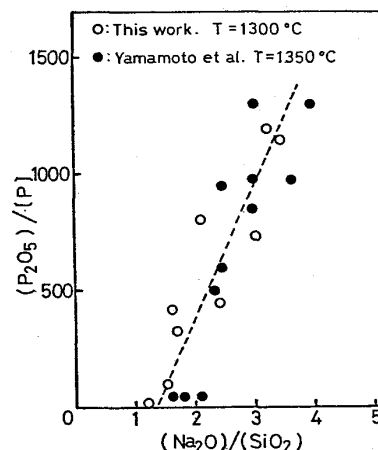


Fig. 7 スラグ塩基度とリンの分配比との関係

Table 2 ソーダ灰系媒溶剤と生石灰系媒溶剤との精錬特性比較

		ソーダ灰系媒溶剤	生石灰系媒溶剤
脱磷-脱硫同時処理		可	不可
媒溶剤量	脱珪処理	焼結鉱 30kg/ton	—
	脱硫処理	ソーダ灰 15 ~ 30kg/ton	ソーダ灰 3 ~ 5kg/ton
	脱磷処理	—	生石灰 40 ~ 60kg/ton
脱スラグ性	(T・Fe)	~ 9 %	20 ~ 30 %
	(P2O5)/(P)	~ 1500	~ 700
スラグ発生量		① 脱珪スラグ : 30kg/ton (全量焼結リターン)	① ソーダスラグ : 7kg/ton (ソーダ回収 80 % 系外廃棄 2 ~ 3kg/ton)
およびスラグ処理		② ソーダ灰スラグ : 30 ~ 40kg/ton (ソーダ回収 80 % 系外廃棄 15 ~ 19kg/ton)	② 転炉スラグ : 120 ~ 140kg/ton (焼結リターン 30 ~ 5 % その他廃棄)

中に安定化させるために、生石灰系においては、高い (TFe) を必要とし、ソーダ灰系においては、ほとんど (TFe) を必要としない。これらの特性が、処理中の [Mn] がほとんど低下せず、逆に脱リンー脱硫同時反応が進行する原因であると考えられる。

3. ソーダ灰精錬プロセスの検討

ソーダ灰による溶銑予備処理を中心とした精錬プロセスのイメージを Fig 9 に示す。ソーダ灰処理の基本ユニットは、①脱珪処理プロセス（高炉における低 [Si] 操業も含む）、②ソーダ灰による脱リンー脱硫同時処理、③ソーダ灰回収プロセス、の3プロセスが一体となっはじめて可能となる。すなわち、事前に溶銑 [Si] を 0.20% 以下に低下させた後、ソーダ灰を 15~30 kg/ton 添加することにより、脱リン、脱硫を完了させる。[Si]、[P]、[S] の除かれた溶銑は、転炉内でスラグレス吹錬にて脱炭と昇温を行ない適中よく終点を迎える。さらに、現状の転炉に比し、酸化ポテンシャルの高いスラグがなく、[C]—[O] 平衡値に近い低酸素含有量であるため、合金歩留が向上し、脱酸調整精度が大幅に向上すると考えられる。

一方スラグについては、脱珪処理スラグは全量製銑サイドへリターンされる。またソーダ灰スラグは、ソーダ灰回収プロセスへまわされ使用したソーダ灰の 80% が回収される。したがって抽出残分のスラジは、20kg/ton 以下と少なくなり、さらにこのスラジは現状の転炉スラグのような膨張崩壊性がなく、バラスとして利用可能である。

4. ソーダ灰精錬の課題

以上述べたように、ソーダ灰精錬の特徴を考えると、このソーダ灰精錬プロセスが、今後の新しい製鋼精錬プロセス開発の柱になると考えられる。

しかし、今後解決すべき課題としては、

- ① 溶銑脱珪処理法の開発
- ② ソーダ灰用耐火物の開発
- ③ ソーダ灰の吸熱反応を含めた熱補償

等のいくつかの問題が残されており、これらの開発がなされてはじめて新しい精錬プロセスとして可能となるのであり、今後さらにこれら周辺技術を含めての研究開発が進められ、総合化がなされる必要がある。

文 献

- 1) A. I. Binogradou: et al: Metallurg 5(1964) No.8
- 2) E. T. Turkdogan et al: JISI July(1949), P. 249
- 3) W. Oelsen: Arch Eisenhüttenwes 36(1965), P. 861
- 4) 丸川 et al: 鉄と鋼 65(1979) S 733
- 5) 水渡 et al: 鉄と鋼 65(1979) P 1838 ~ 1847
- 6) Q. Kubaschewski et al: Metallurgical Thermochemistry 4th ed.
- 7) I. Barin et al: Thermochemical property of inorganic Substances.
- 8) J. F. Elliot: Thermochemistry for steel making
- 9) 学振製鋼19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値

Oxygen Potential in slag	decrease (reduction)	increase
(T.Fe) in slag	-9% (Soda Ash)	20-30% (Lime)
Form of P in slag	Na ₃ P (P ³⁻) Ca ₃ P (P ³⁻)	3Na ₂ O·P ₂ O ₅ (P ⁵⁺) 3CaO·P ₂ O ₅ (P ⁵⁺)
Form of S in slag	Na ₂ S CaS (S ²⁻)	SO ₂ , SO ₃ (S ⁴⁺), (S ⁶⁺)
Behaviour of Mn oxydation	[Mn]	MnO (Mn ²⁺)
Behaviour of Si oxydation	[Si]	SiO ₂ (Si ⁴⁺)

Fig. 8 ソーダ灰処理におけるスラグ酸化ポテンシャルと [Si] [Mn] [P] [S] の挙動

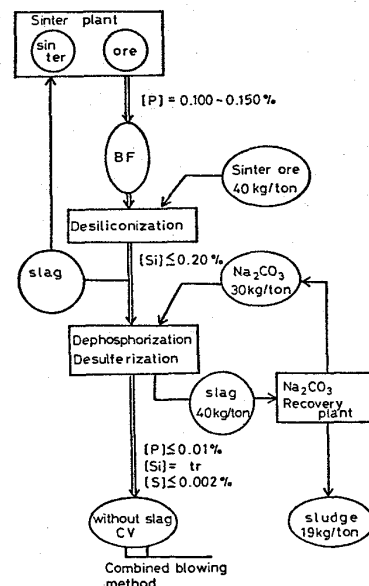


Fig. 9 ソーダ灰を用いた新しい製鋼プロセスの一例