

技術報告

ステンレス溶鋼の還元脱りん及びスラグの
処理方法

© 1984 ISIJ

荒戸 利昭*・内田 哲郎**・大森 義文***

The Reducing Dephosphorization of Molten Stainless Steel and Slag Treatment

Toshiaki ARATO, Tetsuro UCHIDA and Yoshifumi OMORI

Synopsis:

The dephosphorization of molten stainless steel by the addition of metallic Ca has been studied by using a laboratory scale high frequency furnace and industrial scale electric arc furnace. In addition, safety treatments of dephosphorization slag were examined.

The results obtained are summarized as follows:

(1) In a laboratory scale test, the relation between activities of C and O (a_C and a_O) of molten steels and dephosphorization ratios were found. Optimum conditions where dephosphorization ratios reached more than 50% were $a_C < 0.92$ and $a_O < 4 \times 10^{-4}$ at 1480°C.

(2) In order to obtain the optimum condition of 18Cr8Ni steel, it was necessary to control carbon and oxygen contents in the range of $0.3\% < C < 1.0\%$ and $O < 60$ ppm at 1480°C, respectively.

(3) In the industrial scale experiment on 13Cr5Ni steel, dephosphorization ratio and desulfurization ratio were 33% and 55%, respectively, by the addition of $Ca = 10.6$ kg per ton steel.

(4) Concentrations of PH_3 and H_2S generating from dephosphorization slag were measured. Maximum concentrations were 160 ppm/g for PH_3 and 400 ppm/g for H_2S before safety treatment. After the safety treatment by using oxide slag, maximum concentrations decreased to 2 ppm/g for PH_3 and 11 ppm/g for H_2S .

1. 緒 言

カルシウム系合金を使用した還元脱りん法の研究^{1)~5)}は近年いくつか報告されているが、その多くは実験室規模にとどまり、工業規模での検討例は少ない。また、脱りん剤として、 CaC_2 - CaF_2 , Ca - CaF_2 あるいは Ca 等多くの種類が検討されているが、有効性及び実用性等の点で決め手を欠くのが現状である。

本研究では、電気炉によるステンレス鋼溶製過程における還元脱りん法の可能性を検討するために、純カルシウム(以下 Ca とする)、 Ca - Al 合金(以下 $Ca+Al$ とする)を用いた還元脱りん実験を実験室規模で行い、最適脱りん条件を明らかにするとともに、工業規模の電気炉を使用して還元脱りん法の可能性を検討した。さらに還元脱りんスラグの無公害化のための処理法(以下安定化処理法と称する)についても検討を加えた。

2. 実験方法

(1) 脱りん実験

実験室規模の実験にはFig. 1に示す高周波誘導溶解

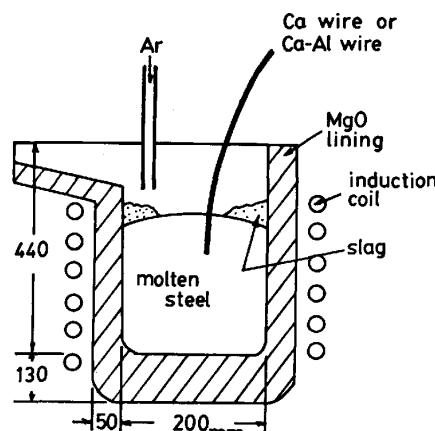


Fig. 1. Experimental apparatus. (50 kg high frequency furnace)

炉を使用した。実験に供した溶解材料の組成をTable 1に、また脱りん剤の組成をTable 2に示す。実験はまず40 kgの材料を1 l/minの流速のAr雰囲気下で溶解して0.3~1.4%の所定C濃度まで加炭する。溶鋼を1450~1500°Cの温度に保持したのち、Al脱酸を行い、ただちに8 mmφのワイヤー状の Ca あるいは $Ca+Al$ を Ca 量として6~15 g/kgだけ添加した。そして20

昭和58年10月本会講演大会にて発表 昭和59年2月3日受付 (Received Feb. 3, 1984)

* (株)日立製作所日立研究所勝田分室 工博 (Katsuta Office, Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 832-2 Horiguchi Katsuta Ibaraki pref. 312)

** (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

*** (株)日立製作所勝田工場 (Katsuta Works, Hitachi Ltd.)

Table 1. Chemical composition of experimental materials (wt%).

| component material | C | Si | Cr | Ni | Fe | Mo | Mn | S | P | O |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 18Cr8Ni steel | 0.04 | 0.60 | 18.0 | 8.70 | Bal. | 0.20 | 0.43 | <0.01 | <0.03 | <0.02 |
| 13Cr5Ni steel | 0.10 | 0.10 | 12.2 | 4.30 | Bal. | 0.30 | 0.38 | <0.02 | <0.03 | <0.02 |
| 12Cr steel | 0.05 | 0.23 | 10.7 | 0.50 | Bal. | 0.90 | 0.68 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |

Table 2. Chemical composition of dephosphorizing reagents (wt%).

| | | | | |
|--------------------------------|-------------|------------|------------|-----------------|
| Ca | Mg 0.50 | Fe < 0.001 | Mn < 0.002 | Co < 0.0002 |
| | Cr < 0.0002 | Al < 0.001 | N < 0.02 | Ca bal. |
| Ca-Al | | | | |
| Mg < 0.40 Fe < 0.03 Mn < 0.002 | | | | Al 19.8 Ca bal. |

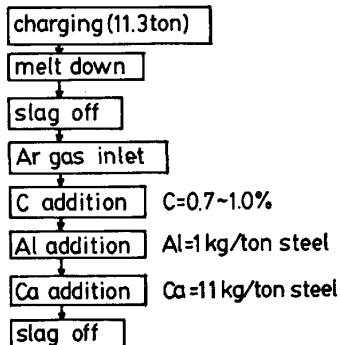


Fig. 2. Process of industrial scale test.

~30 min 保持しながら所定時間ごとに分析試料を採取した。

溶鋼中の各元素の定量分析には、主として発光分光迅速分析法を用いた。なお、P 及び Al については JIS に規定されている吸光光度分析法 (JIS G1214, JIS G1224) を併用し、Ca は原子吸光光度法 (JIS G1257)、O 及び N はヘリウムガス抽出熱伝導度定量法で分析した。脱りん実験終了後は炉壁及び溶鋼表面のスラグを採取し、安定化処理実験用に供した。

工業規模の還元脱りん実験では、エルー型三相アーク電気炉（鋼浴表面積約 7.1 m²、鋼浴深さ約 1.0 m）を使用した。脱りん剤には Table 3 と同一組成を有する 10 ~ 50 mm 角の Ca 小片を用いた。実験工程を含めた溶解プロセスの概略を Fig. 2 に示す。Ca 添加時には Ar を約 1 Nm³/min で溶鋼表面に吹きつけた。溶鋼重量は 11.3 t であり、総量で 120 kg の Ca を第 1 段階で 34 kg (溶鋼重量に対し 0.3%)、第 2 段階で 41 kg (同 0.36%) 及び第 3 段階で 45 kg (同 0.4%) に 3 分割して投入した。溶鋼成分の分析法は実験室規模の場合と同一である。

(2) 安定化処理実験

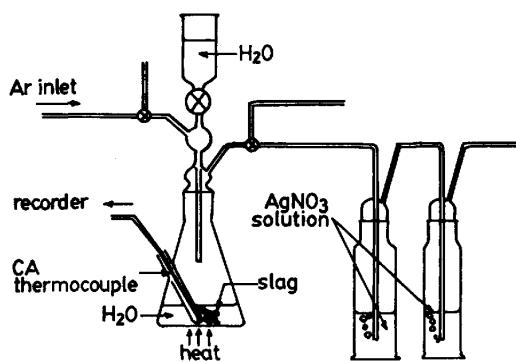


Fig. 3. Experimental apparatus for PH₃ and H₂S quantitative analysis.

還元脱りんスラグから発生する PH₃ 及び H₂S を定量分析する装置の概略を Fig. 3 に示す。本体は上部の H₂O 供給部と下部の反応部とかなり、PH₃ 及び H₂S 発生時の温度測定が同時に行える。キャリヤーガスには 300~500 cm³/min の Ar を用いた。反応部で発生したガスをキャリヤーガスごと吸収部に導入し、0.1% Ag-NO₃% 溶液に吸収した。PH₃ 濃度は溶液中の PO₄³⁻ をりんモリブデン酸青吸光光度法 (JIS G1214) で定量した値から、また H₂S 濃度は AgS として析出した Ag を原子吸光光度法 (JIS K 0121) により定量した値から換算しもとめた。

3. 実験結果及び考察

3.1 実験室規模の還元脱りん実験

3.1.1 Ca 添加時における諸成分の経時変化

18%Cr8%Ni 鋼(以下 18Cr8Ni 鋼と称する) 40 kg を溶鋼材料とし、Ca 480 g を添加した場合の諸成分の濃度変化の 1 例を Fig. 4 に示す。図中、時刻 $t=0$ は Ca 添加開始点を示す。時間軸左端の各成分の値は C を 0.6 % まで添加し、さらに Al 粒約 100g を添加して脱酸した時点での値である。この結果、Ca 添加直後より、P、S 及び O の低下が認められた。また P 濃度は約 12 min 後から増加を始めているが、他の結果では最低値に到達後一定値で推移するか、漸減する傾向も認められた。N は Ca 添加後低下したが、10 min 以内に復室をはじめ、20 min 後には Ca 添加前より逆に高い値となつた。Cr 及び C 濃度はほぼ一定である。以上の諸成分濃度変化の傾向は、13%Cr5%Ni 鋼(以下 13Cr5Ni 鋼) および 12%Cr 鋼(以下 12 Cr 鋼) についてもほぼ同様であった。

Ca 添加後 15 min 経過した時刻での脱りん率 η_p 及び脱硫率 η_s を(1)式から計算し、図中に示した。

$$\eta_i = ([i]_{\text{initial}} - [i]_{15 \text{ min}}) \times 100 / [i]_{\text{initial}} \quad \dots (1)$$

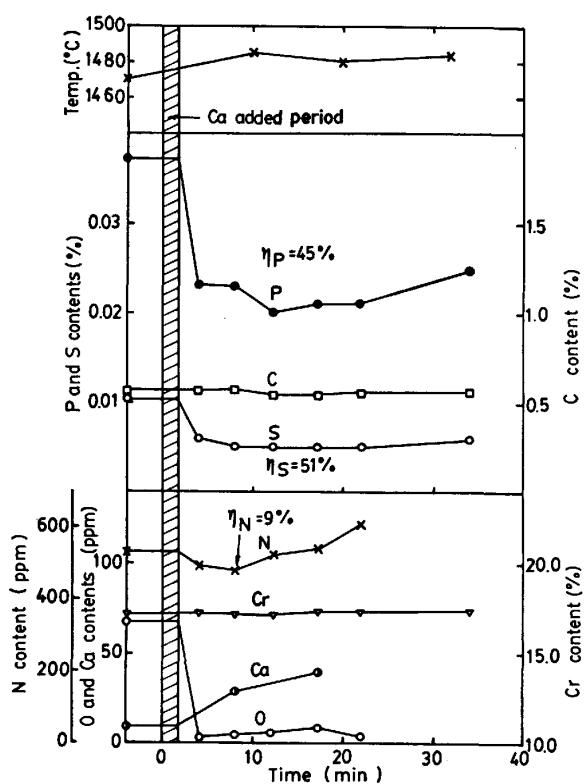


Fig. 4. Concentration change in reducing dephosphorization. (18Cr8Ni steel, weight of Ca added = 12 g/kg steel)

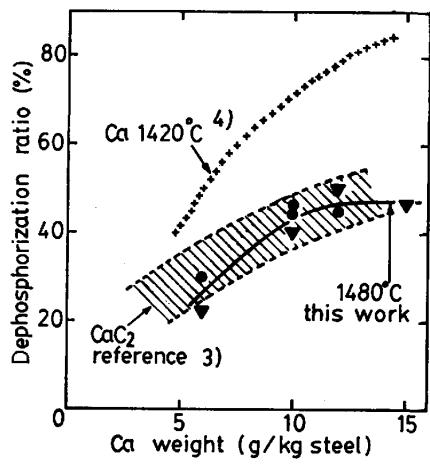


Fig. 5. Relation between dephosphorization ratio and Ca weight.

ここで $i = P, S, [i]_{initial}$ は Ca 添加前の i 成分の濃度, $[i]_{15\text{min}}$ は Ca 添加開始後 15 min 経過した後の i 成分濃度を各々意味する。また、最低濃度に達した時点の N 濃度より (2) 式を使用して η_N を計算した。

$$\eta_N = ([N]_{initial} - [N]_{min}) \times 100 / [N]_{initial} \cdots (2)$$

3.1.2 Ca 添加量と脱りん率の関係

Fig. 5 に Ca 添加量と脱りん率の関係を示す。本結果は高 Cr 溶湯に関する鈴木ら⁴⁾の結果と比較して脱り

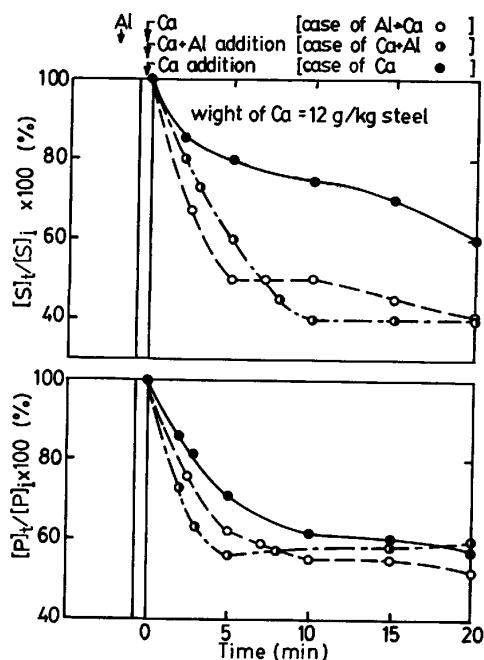


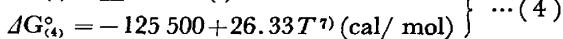
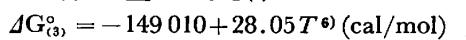
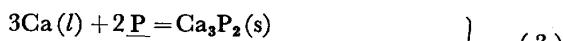
Fig. 6. Change in $[P]_t/[P]_i$ and $[S]_t/[S]_i$ as a function of time for different dephosphorizing reagent.

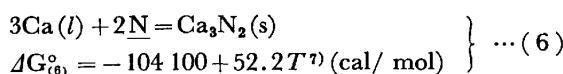
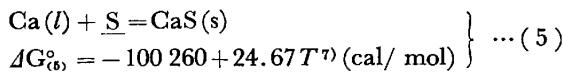
ん率は $1/2$ にとどまつたが、 CaC_2 による脱りん結果³⁾とは同レベルであった。本結果は 10 g/kg steel 以上の Ca 添加量で脱りん率は飽和値に達し、鈴木らの結果と異なる傾向を示した。本実験では Ca 添加量を 12 g/kg steel と一定とした条件で以下のデータをもとめている。

3.1.3 脱りん率及び脱硫率におよぼす脱りん剤の影響

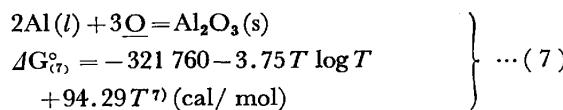
Fig. 6 は $1.20 \sim 1.40\% \text{C}$ を含有する $13\text{Cr}5\text{Ni}$ 鋼について Ca 添加量を 12 g/kg steel と一定とした場合の 3 種類の脱りん法による P 及び S 濃度の経時変化を比較したものである。ここで、「 $\text{Al} \rightarrow \text{Ca}$ 」は Al 脱酸後に Ca を添加する方法、「Ca」は Al 脱酸をせず、Ca のみを添加する方法、また「 $\text{Ca} + \text{Al}$ 」は Ca-Al 合金を添加する方法である。この結果では、Ca, $\text{Al} \rightarrow \text{Ca}$, $\text{Ca} + \text{Al}$ の順に初期脱りん速度が大きくなるものの、約 15 min 後に到達する値はほぼ等しく、有意差は認められなかつた。脱硫については $\text{Ca} + \text{Al}$ と $\text{Al} \rightarrow \text{Ca}$ の 2 方法に大きな差は認められず、Ca 単味の添加は脱硫面でも効率の劣ることが明らかになつた。

溶鋼中の P, S, O 及び N と Ca との反応は (3) ~ (6) 式によりおこるものと考えられる。





1450~1500°C の温度での各反応の ΔG° を比較すれば、反応(3)及び(5)に優先して反応(4)が進行するこことが容易に推測しうる。従つて反応(7)による脱酸をあらかじめ行わせ、Ca の反応効率低下を抑制することが必要である。



3.1.4 脱りん率におよぼすC及びOの影響

鈴木ら⁴⁾は還元脱りんの脱りん率が溶鋼の a_c で整理しうることを報告している。しかし、本研究の結果で同様の整理を試みたところ、鈴木らの結果と一致しない傾向が認められた。その原因を検討したところ、Oの大きく異なる溶鋼についてこうした傾向の生ずることが明らかになつた。すなわち、Ca の反応効率に及ぼす溶鋼中のOの影響もC同様に考慮しなければならない。

予備実験での Ca 添加直前の溶鋼中の溶存 Al 濃度(以下 $[\text{Al}]_{\text{sol}}$ と称する)と不溶 Al 濃度(以下 $[\text{Al}]_{\text{insol}}$)の分析結果から、3種類の鋼種いずれの場合にも $[\text{Al}]_{\text{insol}}$ から求めた酸素量が酸素分析値に対して無視できる値であつたことから、O分析値は溶存酸素濃度に等しいとみなし、Ca 添加直前の溶鋼中のCおよびO濃度により脱りん率を整理することにした。そこで、Ca 添加直前の溶鋼中のCおよびO濃度に対応する a_o 及び a_c の値を各々X軸、Y軸にした面上に実験結果をプロットした。その結果を Fig. 7 に示す。プロットしたデータを Table 3 に示す。 a_c 及び a_o は溶鋼中各成分の分析結果を(9)

Table 3. Experimental results.

| No. | dephos. agents | C(%) | O(%) | $\eta_p(%)$ | $\eta_s(%)$ | $\eta_N(%)$ | a_c | $a_o \times 10^4$ |
|----------------------|-------------------|------|--------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------------|
| 12Cr steel | | | | | | | | |
| 1 | Al→Ca | 1.13 | 0.0035 | 33 | 75 | 29 | 1.86 | 2.75 |
| 2 | Ca | 0.62 | 0.0086 | 22 | 40 | 21 | 0.47 | 16.1 |
| 3 | Al→Ca | 0.80 | 0.0061 | 36 | 75 | 31 | 0.98 | 9.00 |
| 13Cr5Ni steel | | | | | | | | |
| 4 | Ca | 1.36 | 0.0053 | 39 | 60 | - | 1.46 | 4.35 |
| 5 | Ca+Al | 1.36 | 0.0080 | 42 | 50 | - | 1.49 | 6.79 |
| 6 | Al→Ca | 1.20 | 0.0029 | 48 | 80 | 39 | 1.23 | 2.81 |
| 7 | Al→Ca | 1.59 | 0.0055 | 32 | 63 | 0 | 1.96 | 3.68 |
| 8 | Al→Ca | 0.75 | 0.0016 | 52 | 71 | 28 | 0.66 | 2.62 |
| 9 | Ca+Al | 1.36 | 0.0059 | 36 | 30 | - | 1.46 | 4.89 |
| 10 | Ca+Al | 0.65 | 0.0032 | 57 | - | - | 0.50 | 1.52 |
| 18Cr8Ni steel | | | | | | | | |
| 11 | Al→Ca | 0.58 | 0.0068 | 45 | 51 | 9 | 0.40 | 8.13 |
| 12 | Al→Ca | 0.71 | 0.0055 | 50 | 44 | 20 | 0.54 | 4.85 |
| 13 | Ca+Al | 1.05 | 0.0092 | 58 | 92 | - | 0.86 | 6.34 |
| 14 | Al→Ca | 1.75 | 0.0040 | 45 | 50 | - | 1.60 | 1.45 |
| 15 | Ca+Al | 0.98 | 0.0010 | 54 | - | - | 0.80 | 1.00 |

～(12)式に代入して求めた。

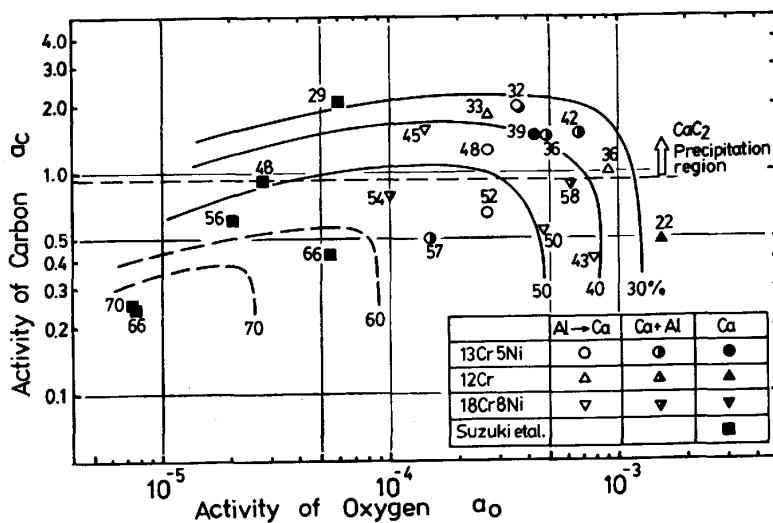
$$a_c = f_c[\%C] \dots (9)$$

$$\log f_c = e_c^{(C)}[\%C] + e_c^{(S)}[\%Si] + e_c^{(Cr)}[\%Cr] + e_c^{(N)}[\%Ni] + e_c^{(Mo)}[\%Mo] + e_c^{(O)}[\%O] + e_c^{(P)}[\%P] + e_c^{(S)}[\%S] \dots (10)$$

$$a_o = f_o[\%O] \dots (11)$$

$$\log f_o = e_o^{(O)}[\%O] + e_o^{(S)}[\%Si] + e_o^{(Cr)}[\%Cr] + e_o^{(N)}[\%Ni] + e_o^{(Mo)}[\%Mo] + e_o^{(C)}[\%C] + e_o^{(Mn)}[\%Mn] + e_o^{(P)}[\%P] + e_o^{(S)}[\%S] \dots (12)$$

$e_c^{(i)}$ 及び $e_o^{(i)}$ には文献値⁹⁾を代入した。図中の■印は Fe-Cr-C-P 系合金に関し、鈴木らが 1480°C, Cr 濃度 20~45 wt%, C 濃度 2.0 及び 2.8%, Ca 添加量溶鋼単位重量あたり 1.0% の条件で得た結果である。O濃度についての記述がないため、100 ppm 一定と仮定してプロットした。実験点及び文献値から、等脱りん率曲線を描くことができ、50% 以上の脱りん率の得られる条件は、 $a_c < 0.92$ 及び $a_o < 4 \times 10^{-4}$ の両条件を満たす場合であることがわかる。

Fig. 7. Relation between dephosphorization ratios and a_c , a_o at 1480°C.

3.1.5 最適脱りん条件

著者らは 50% 以上の脱りん率を得るための条件を実用的な最適脱りん条件と設定した。 a_c を決める条件として $a_c = 0.92$ (上限値) と、下限値が必要である。下限値は溶鋼の融点 T_m を還元脱りんが可能な温度まで低下させる時に得られる最低 C 濃度に相当する。本研究では T_m の目標値を 1450°C 以下と定めた。

$$\begin{aligned} T_m &= 1539 - 70[\%C] - 8[\%Si] - 5[\%Mn] \\ &\quad - 30[\%P] - 25[\%S] - 5[\%Cu] - 4[\%Ni] \\ &\quad - 1.5[\%Cr] - 2[\%Mo] \dots \quad (13) \end{aligned}$$

以上の因子にもとづいて鋼種ごとの最適脱りん条件を C 及び O 濃度で示した結果を Table 4 に示す。18-8 ステンレスに還元脱りんを適用する際、Ca 添加前の溶鋼の C 濃度を 0.3% 以上 1.0% 以下、O 濃度を 60 ppm 以下に調整すれば、50% 以上の脱りん率が得られることを意味している。一方、13Cr5Ni 鋼と 12Cr 鋼につい

Table 4. Optimum conditions for the reducing dephosphorization in some materials. (Optimum condition : dephosphorization ratio > 50%)

| conditions materials | carbon concentration | | oxygen concentration max. $a_0 < 4 \times 10^{-4}$ |
|-------------------------|------------------------------------|--------------|--|
| | min. $T_m < 1450^\circ\text{C}$ | $a_c < 0.92$ | |
| 18Cr8Ni steel | 0.3 | 1.0% | 60 ppm |
| 13Cr5Ni steel | 0.76 | 0.85% | 30 ppm |
| 12Cr steel | 0.95 | 1.0% | 30 ppm |

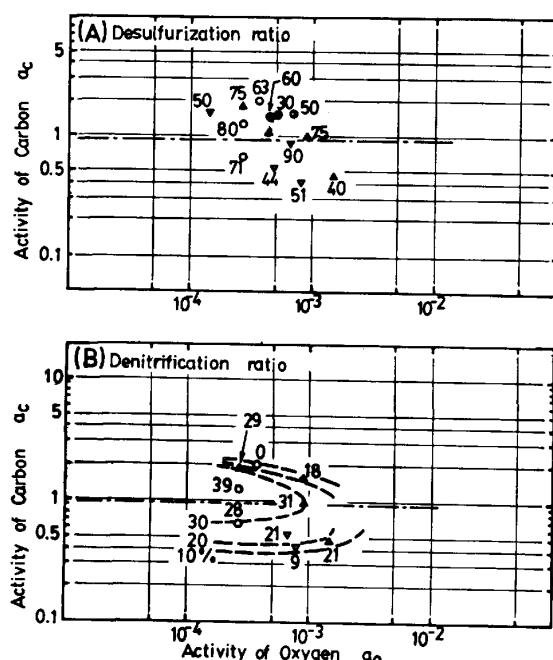


Fig. 8. Relation between desulfurization ratios (A), denitrification ratios (B) and a_c , a_o at 1480°C. Symbols are the same meaning of Fig. 7.

ては C 濃度の設定に困難をともなうことが明らかとなつた。また、最適条件への設定が Cr 濃度の高い鋼種ほど有利であることが示唆される。

3.1.6 脱硫率および脱窒率の a_o , a_c に対する依存性

Fig. 8(A) および(B) は a_o - a_c 平面上に実験結果を脱硫率および脱窒率に関してプロットした結果である。Fig. 8 (A) に示すように脱硫率については大きくばらついており、等脱硫率曲線を示すことは不可能であった。また、(B) に示すように等脱窒率曲線は $a_c = 1.0$ にピークを有する形状で与えられ、このピークは CaC_2 の析出境界 ($a_c = 0.92$) に対応することから、脱窒反応に CaC_2 が何らかの形で関与すると思われるが、本研究では反応式を明らかにすることはできなかつた。

3.2 工業規模での還元脱りん

工業規模のエルー型アーカ電気炉による還元脱りん実験結果を、Ca 添加工程の溶鋼中各成分の経時変化の一例として Fig. 9 に示す。さらに同工程での電気炉内雰囲気のガス成分の経時変化を Fig. 10 に示す。P, S 及び O は Ca 添加期に対応して濃度が低下し、Cr 及び C はほぼ一定値で推移した。他の諸元素の濃度変化は実験室規模の結果とほぼ一致した傾向を示した。Ca 添加終了時の脱りん率は 33%，脱硫率は 55% であつた。Al 脱酸後、C=0.85%，O=48 ppm の分析値から判断して O 濃度が最適脱りん条件を逸脱していることが、脱りん率 50% 以上に達しなかつた理由であると推測される。また、Fig. 10 の結果から炉内雰囲気の Ar 置換の

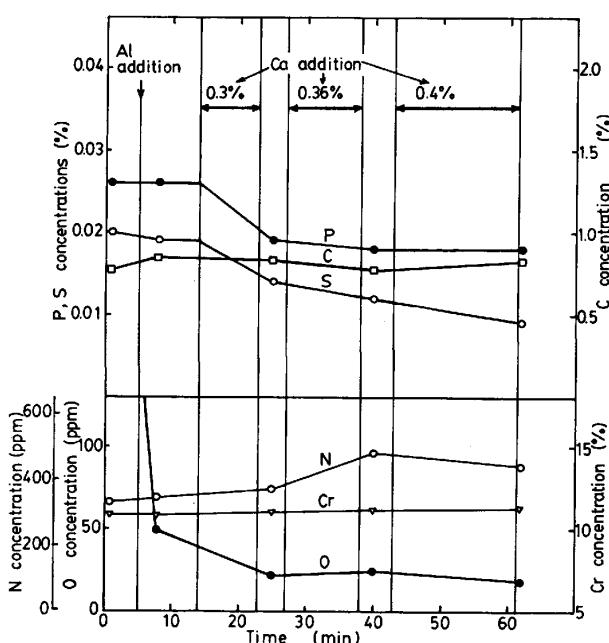


Fig. 9. Experimental result for dephosphorization in 10 t electric arc furnace. (13Cr5Ni steel, $1480 \pm 10^\circ\text{C}$)

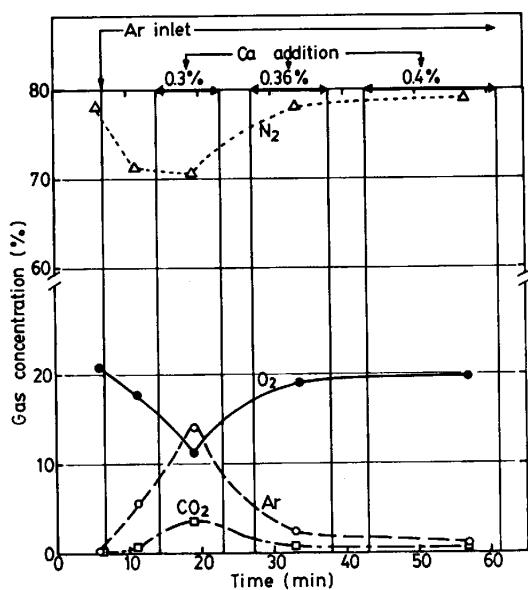


Fig. 10. Changes of gas concentration in the arc furnace.

効果も十分でないこと等にも起因するものと考えられる。

本工程では還元脱りん終了後に脱炭処理が必要である。しかし、100%のスラグ除去を行うことは実際には不可能であり、酸素吹き込みによる脱炭処理工程で復りんがおこる。従つて還元脱りん工程のみでは0.010%以下の低りん高クロム鋼を得ることは困難である。そこで工業規模では鈴木ら¹⁰⁾の提唱するように還元脱りん後の高クロム溶鋼を取鍋に出鋼し、VODにより脱炭するルートと他の電気炉で普通鋼を酸化脱りんするルートの両者の溶鋼を混合しその後成分調整する方法が妥当であると考えられる。

3.3 還元脱りんスラグの安定化処理法

還元脱りんスラグには Ca_3P_2 及び CaS が含まれる¹¹⁾。これらの成分は(14)および(15)式に示すように H_2O と反応して人体に有害な PH_3 および H_2S を発生

する。

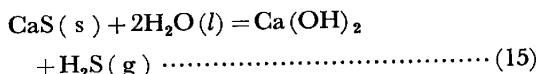
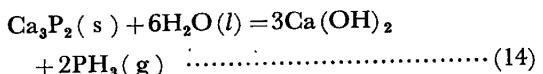


Fig. 11 (A) は還元脱りんスラグと H_2O とを接触させ PH_3 及び H_2S の発生状況を調べた結果である。この結果で、 H_2O との接触直後から PH_3 及び H_2S が発生することが認められた。また、Fig. 11(B) は同一のスラグに $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2$ 系合成スラグを混合し、高周波誘導炉により MgO るつぼ中で大気雰囲気下で溶解して 1500°C に 2 h 保持した後、空冷(安定化処理(I))した試料からのガス発生状況を示した結果である。脱りんスラグと合成スラグの重量比は 2:1 であり、合成スラグの組成は $\text{CaF}_2 : \text{CaO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 3 : 2 : 4$ である。安定化処理(I)の結果、未処理の場合に比較して PH_3 および H_2S の最大濃度はともに約 1/3 に減少し、処理の効果が認められた。しかし、安全面から PH_3 の発生量をさらに抑制するために安定化処理(I)と同時に純酸素ガス 50 ml/min を吹きつけて十分酸化させる方法(安定化処理(II))を試みた。処理(II)後の試料による結果を Fig. 11(C) に示す。安定化処理(II)後には、処理(I)に比較してさらに PH_3 及び H_2S 最大濃度が各々約 1/20、約 1/15 まで低下し、酸化反応を利用した安定化処理の有効性を示唆している。これまでの研究¹²⁾から被験小動物(マウスなど)の 50% が死亡することを基準とした PH_3 の吸収致死濃度は 8~15 ppm であり、また H_2S の場合には人体に対して 700~800 ppm で 30 min 後に生命に危険が起り、1 000~1 500 ppm では数分後に呼吸が停止して致死とされている。Fig. 11(C) の最大濃度は以上の許容濃度以下に低下しているが、工業規模で発生する多量のスラグが H_2O と接触する際にはなお危険性を有して

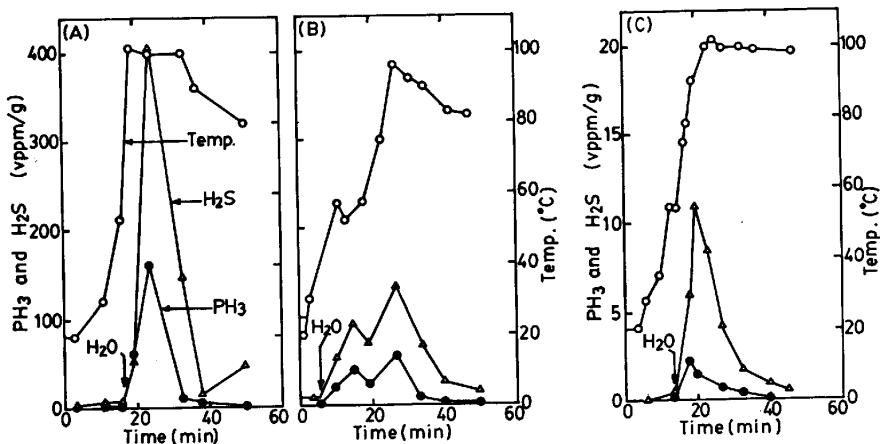


Fig. 11. Experimental results for PH_3 and H_2S evolution from de-phosphorization slag (A), after safety treatment (I) (B) and after safety treatment (II) (C).

いる。

次に工業規模の還元脱りん実験で発生したスラグについて検討を加えた。脱りんスラグは排滓に際し、流動性を改善するためにスラグに対し重量比約1/2のCaF₂を添加した。工業規模での処理法は実用上の観点から以下の方法とした。排滓と同時に酸化炎バーナで加熱しながら、除滓容器内に移した。除滓容器内では中間層に脱りんスラグ(厚さ約50cm)を、下層に溶融酸化鉄系スラグ(厚さ約20cm)、上層にクロム酸化物含有スラグ(厚さ約60~80cm)となるように積層状態で凝固させた。容器内スラグ温度が約200°Cに低下した後、容器からスラグ全体を分離し、多量のH₂Oを散布した。その結果、散布後10~30min間は脱りんスラグ表面からPH₃+H₂S合量で最大10ppmが検出されたが、表面から風下30cmでは検出されず、1h後にはどの位置においても全く検出されなかつた。本処理法では、上下層の酸化性スラグにより赤熱状態のうちに脱りんスラグ表面が酸化され、Ca₃P₂およびCaSが十分酸化されたものと考えられる。

4. 結 言

高クロム溶鋼の低りん化を目的として、金属Caによる還元脱りん実験を行い、以下の結果が得られた。

(1) 実験室規模の実験では、脱りん率を溶鋼の a_C および a_O で整理した結果、1480°Cにおいて $a_C < 0.92$ および $a_O < 4 \times 10^{-4}$ の両条件を満たす時に50%以上の脱りん率が得られることが明らかになつた。

(2) 50%以上の脱りん率を得る最適脱りん条件は、18Cr8Ni鋼で $0.3 < C < 1.0\%$ および $O < 60\text{ ppm}$ の両条件を満足する必要があり、Cr濃度の高い鋼種ほど還

元脱りんに有利である。

(3) 13Cr5Ni鋼、Ca添加量10.6kg/t溶鋼の条件での工業規模の還元脱りん実験を行つた結果、脱りん率33%、脱硫率55%を得た。

(4) 還元脱りんスラグから発生するPH₃及びH₂Sの発生量を測定した。未処理の脱りんスラグからは最大値で $\text{PH}_3 = 160\text{ ppm/g}$, $\text{H}_2\text{S} = 400\text{ ppm/g}$ が検出された。酸化物系合成スラグ等による安定化処理の結果、最大 $\text{PH}_3 = 2\text{ ppm/g}$, $\text{H}_2\text{S} = 11\text{ ppm/g}$ まで低下した。

文 献

- 1) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287
- 2) 金子恭二郎, 佐野信雄, 竹内秀次, 塩見純雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2292
- 3) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 4) 鈴木是明, 竹之内朋夫, 北村和夫: 学振 19 委-No. 10247 (昭和 55 年 5 月), 学振 19 委-No. 10343 (昭和 56 年 5 月)
- 5) 草川隆次, 大堀 学, 尾花友之, 滝 千尋, 英紀一: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1982
- 6) P. C. GHOSH and E. G. HESS: Science and Culture, 28 (1962), p. 386 [Calcutta]
- 7) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 4th edition (1967) [Pergamon Press]
- 8) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1971) [日刊工業新聞社]
- 9) W. ROESER and H. T. WENSEL: Stahl Eisen, 71 (1951) 8, p. 399 より著者らが概算
- 10) 鈴木是明, 北村和夫, 竹之内朋夫, 舟崎光則, 岩波義幸: 学振 19 委-No. 10530 (昭和 58 年 10 月)
- 11) 草川隆次, 大堀 学, 近藤広一, 吉岡敬二: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1905
- 12) 主要化学品 1000 種毒性データ特別調査レポート(海外技術資料研究所編) (1973)