

© 1987 ISIJ

溶銑中ボロンの除去および B_2O_3 スラグ
の水への溶解

技術報告

佐藤 彰*・荒金 吾郎*²・尾形 智*²
山田 圭*²・吉松 史朗*Removal of Boron from Molten Pig Iron and Dissolution of B_2O_3
Slag into WaterAkira SATO, Goro ARAGANE, Satoshi OGATA,
Kei YAMADA and Shiro YOSHIMATSU

Synopsis:

In order to remove B in pig iron as much as possible, the oxidation rates of elements in molten pig iron were measured by adding Fe_2O_3 , CaO , Na_2CO_3 , BaO , $BaCO_3$ and Li_2CO_3 onto the bath. In addition, to recover B_2O_3 from slag and to increase MnO content in slag, the dissolution rate of B_2O_3 in slag into the distilled water or HCl solutions was estimated. The results obtained are as follows;

(1) The removal ratio of B from pig iron was high at lower temperatures without a basic flux. However, a basic flux should be used to prevent B_2O_3 from reducing because the reduction rate of B_2O_3 was high at higher temperatures.

(2) The removal ratio of B was high under the same conditions of lower temperature, higher oxidation atmosphere, and higher slag basicity as those of dephosphorization.

(3) The dissolution ratio of B_2O_3 in slag into the distilled water at 100 °C decreased as the increase of content of MnO, FeO and SiO_2 in slag. B_2O_3 in slag dissolved completely into the HCl solutions at 50 °C above 0.25 N concentration.

1. 緒 言

中国で産出される Nb を含有する銑鉄から Nb と Mn を鉱物資源、P を肥料として酸化回収し、高品質な鉄鋼を製造する研究を行ってきた¹⁾²⁾。この研究では各元素を選択的に優先除去する技術の開発が不可欠である。多段連続精錬法を念頭に置いた基礎実験により、Nb に対する Si の優先酸化除去、Mn に対する Nb の優先酸化除去、または、Nb に対する Mn の優先除去が可能であることを確認した²⁾。

脱珪処理後の溶銑から Nb に優先して Mn を酸化除去する場合、フラックスとして B_2O_3 を使用した。この場合 B_2O_3 が還元されて、溶銑中に B が溶解することが分かった。B は極微量 (0.001~0.008 %) の濃度で鉄鋼材料の焼入性を著しく高めるが、高濃度になると鉄と固

溶しないために脆化、赤熱脆性、溶接割れなどの害を及ぼす³⁾。したがって、溶銑から B を酸化除去 (以下脱ボロンと呼ぶ) する必要がある。また、B を含有するスクラップからの鉄鋼材料の製造においても脱ボロンは必要と考えられる。

B_2O_3 を用いる優先酸化には、以下の可能性があると考えられる。(1) 溶銑中の塩基性酸化物となる元素、例えば Mn, Ni, Co, を酸化除去する。(2) 塩基性酸化物を含有する B_2O_3 スラグを湿式処理することにより、塩基性酸化物と B_2O_3 を分離する。(3) B_2O_3 は回収して再利用する。(4) B_2O_3 を抽出した残渣中の塩基性酸化物濃度は十分に高く、選鉱などの濃化処理が不要である。

脱硫脱りん後のソーダ灰スラグからソーダ灰を回収し再利用する技術については報告がある⁴⁾⁵⁾。これと同様な方法によつて B_2O_3 を回収し再利用できると考えられ

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 Trans. ISIJ, 26 (1986) 11 に掲載

昭和 61 年 2 月 7 日受付 (Received Feb. 7, 1986)

* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*² 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

たので、 B_2O_3 スラグの水および HCl 溶液への溶解率 (スラグ中の B_2O_3 だけが溶解すると仮定した計算百分率) を簡単な実験により測定した。

2. 溶銑中ボロンの酸化除去

2.1 実験方法

電解鉄、黒鉛電極屑、Fe-Nb 合金 (62 % Nb) から Fe-Csat, Fe-Csat-1 % Nb 合金を溶製した。これらの合金と電解鉄から C と Nb 濃度を調整した 1 kg の合金を高周波炉内の黒鉛またはアルミナるつば (内径 55 mm, 深さ 190 mm) にて溶解した。溶解後、Fe-B (15 % B), Fe-Si (77 % Si), Fe-P (23 % P) 合金、電解マンガンを添加して組成を調整した。溶銑組成は Nb を含有する溶銑から Si と Mn を酸化除去した後を想定し、主に Fe-Csat-0.1 % (B, Nb, Mn, Si) -0.5 % P とした。実験温度に約 10 min 保持し、浴を攪拌してから石英管で分析試料を採取した。Fe₂O₃ 粉 (1 級試薬) を 5 min 添加して酸化反応を行わせた。フラックスはあらかじめ Fe₂O₃ 粉に混合した。1 級または 1 級相当の CaO, CaF₂, Na₂CO₃, BaO, BaCO₃, Li₂CO₃ 試薬を使用した。使用量は溶銑中 B をできるだけ酸化除去する目的で、脱りに使用している文献値^{13)~17)}よりわずかに多くした。Fe₂O₃ 添加開始より 3 min ごとに 21 min まで分析試料を採取した。実験温度は主に 1300, 1400, 1500 °C で、石英と黒鉛の二重管またはアルミナ管で保護した Pt-13 % Rh 熱電対により連続測定した。

2.2 実験結果および考察

2.2.1 温度

Fig. 1 は炭素飽和溶銑中の B の酸化および炭素飽和溶銑上に一度に添加した B_2O_3 の還元挙動に及ぼす温度の影響を示す。溶銑中の B は高温ほど迅速に酸化されるが、最低濃度は低温ほど低い。1300 と 1400 °C での酸化初期の停滞は、併発反応である CO ガス発生による攪拌が低温で初期に弱いからと考えられるが、詳細は不明である。 B_2O_3 は高温ほど速く還元されることが確認された。

Fig. 2 は 100 g Fe₂O₃ 添加の際の炭素飽和溶銑中諸元素の酸化挙動に及ぼす温度の影響を示す。1300 °C では、P を除く諸元素の酸化速度は、1500 °C のものより遅いが、実験時間 21 min では酸化除去率の低下は観察されない。1500 °C では、酸化速度は速いが、実験の後期において酸化除去率の低下が観察される。低下の順序は Nb, Mn, B, Si であり、酸化反応の自由エネルギー変化の大きさに一致している⁶⁾。

Fig. 1 と Fig. 2 から B_2O_3 は高温では溶銑中 C によ

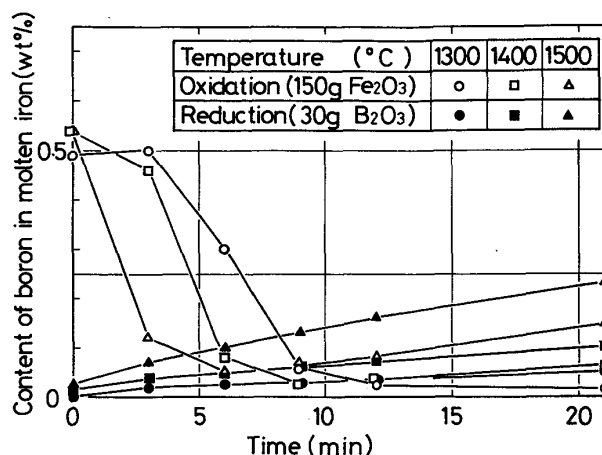


Fig. 1. Oxidation of B in molten pig iron and reduction of B_2O_3 on the bath.

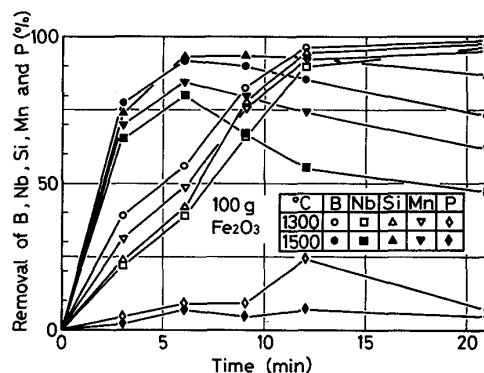


Fig. 2. Oxidation of elements in molten pig iron at different temperatures.

り容易に還元されて、B が溶銑に溶解することが確認される。したがって、スラグへ酸化除去した B_2O_3 が還元されないようにするには、フラックスを用いてスラグ中 B_2O_3 の活量を低下させることが必要であることが分かる。イオン-酸素間引力, $I^7)$ から B_2O_3 は酸性酸化物と考えられるので、塩基性フラックスの使用により、スラグ中 B_2O_3 の活量を低下させることが可能と予測される。

2.2.2 Fe₂O₃ 量

Fig. 3 は 1400 °C の炭素飽和溶銑中諸元素の酸化挙動に及ぼす Fe₂O₃ 添加量の影響を示す。添加時間は 5 min であり、添加量の変化は酸素供給速度の変化に相当する。添加量の増加と共に諸元素の酸化速度と酸化除去率が上昇した。150 g Fe₂O₃ 添加の際の最高脱ボロン率は 9 min における 98 % であり、21 min においてはわずかなが脱ボロン率は低下した。

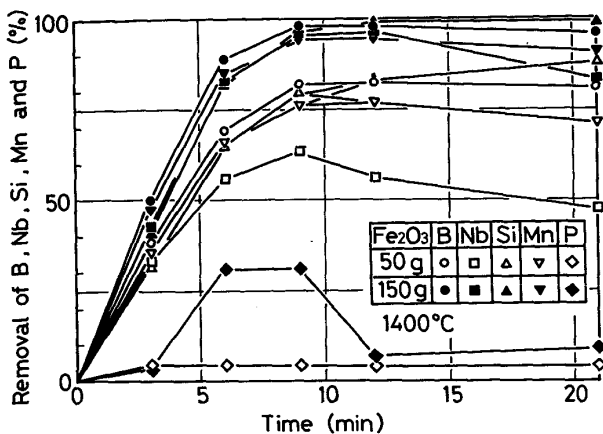


Fig. 3. Oxidation of elements in molten pig iron with different amounts of Fe_2O_3 .

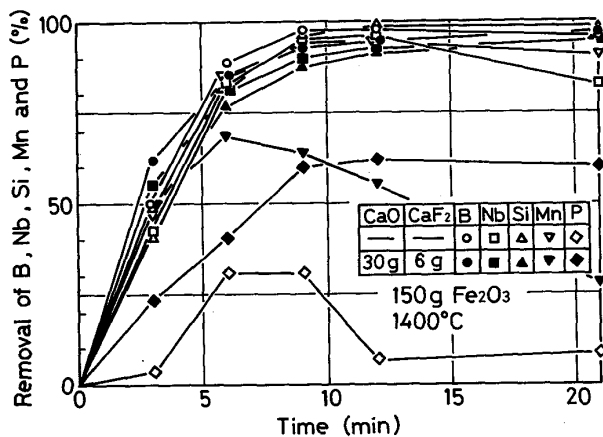
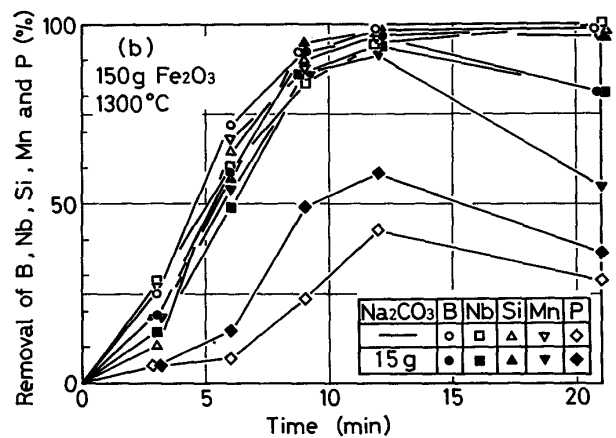
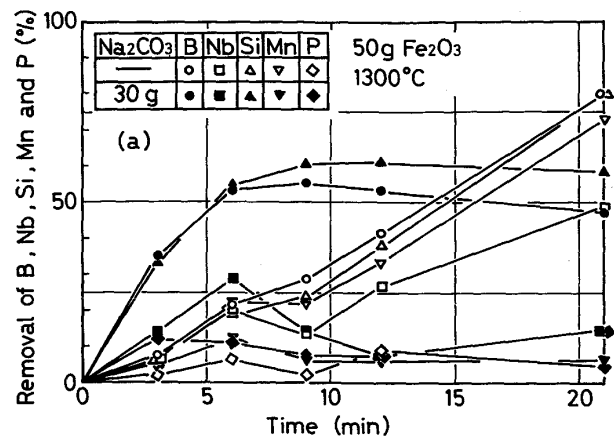


Fig. 4. Oxidation of elements in molten pig iron with CaO (+ CaF_2).

2.2.3 フラックス

Fig. 4 は 150 g Fe_2O_3 添加の際の 1400 °C の炭素飽和溶鉄中諸元素の酸化挙動に及ぼす CaO (+ CaF_2) の影響を示す。 CaO 添加により、実験の後期において Mn の酸化除去率が著しく低下する他は、脱ボロン率、脱りん率ともほとんど低下しない。しかし、9 min における最高脱ボロン率は CaO 添加なしに比べてわずかに低かった。これは Fe_2O_3 が CaO と一部結合してカルシウム・フェライト $\{(CaO)_n \cdot Fe_2O_3\}$ を形成することにより、酸素供給量がわずかに低下するためと考えられる。

Fig. 5 は 1300 °C の炭素飽和溶鉄中諸元素の酸化挙動に及ぼす Na_2CO_3 添加の影響を示す。(a) は 50 g Fe_2O_3 , Na_2CO_3 無添加および 30 g 添加, (b) は 150 g Fe_2O_3 , Na_2CO_3 無添加および 15 g 添加である。(a) から、 Fe_2O_3 添加量が少ない場合、 Na_2CO_3 添加により、Mn 以外の諸元素の酸化速度は上昇するが、B の到達酸化除



(a) 50g Fe_2O_3 , 30g Na_2CO_3
(b) 150g Fe_2O_3 , 15g Na_2CO_3

Fig. 5. Oxidation of elements in molten pig iron with different fluxes.

去率は低下することが分かる。酸化速度の上昇は Na_2CO_3 の分解による酸素の供給、生成するスラグが低粘性のため Fe_2O_3 がメタルと反応しやすくなるからと考えられる。到達酸化除去率の低下は、生成するスラグが低融点、低粘性のため、スラグ中の酸化物の還元速度が高いためと説明できる。(b) から、 Fe_2O_3 添加量が多い場合、P 以外の諸元素の酸化速度に及ぼす Na_2CO_3 の影響は小さいが、 Na_2CO_3 添加により P 以外の諸元素の 21 min における酸化除去率の低下が認められた。以上のことから、生成するスラグの融点が高いフラックスを使用することにした。

Fig. 6 は 150g Fe_2O_3 添加の際の 1400 °C の炭素飽和溶鉄中諸元素の酸化挙動に及ぼす BaO , $BaCO_3$ 添加の影響を示す。B, Nb, Si の酸化挙動に及ぼす両フラックスの影響に差はほとんど認められない。添加量が同じとき、生成するスラグの塩基性は、 BaO の方が高いため、 BaO 添加の場合に脱りんが高く、Mn の酸化除去率は低

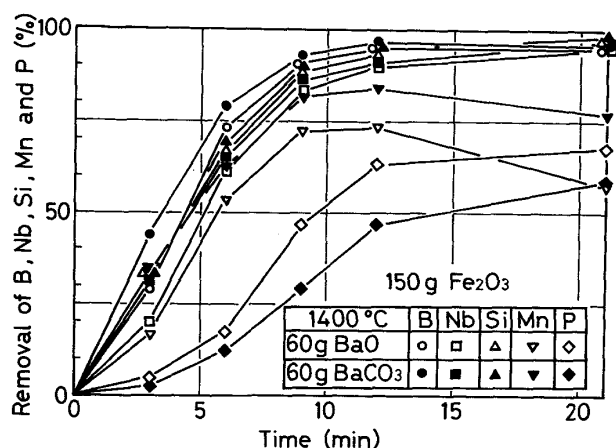


Fig. 6. Oxidation of elements in molten pig iron with BaO or BaCO₃.

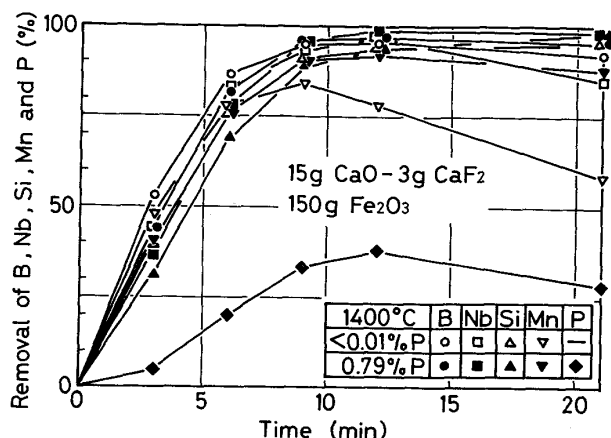


Fig. 8. Oxidation of elements in molten pig iron with different initial P contents.

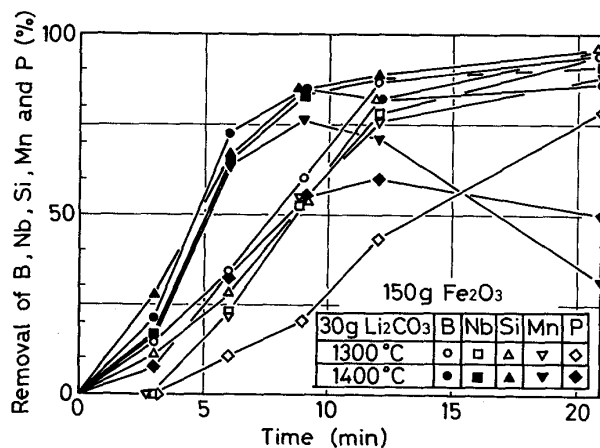


Fig. 7. Oxidation of elements in molten pig iron with Li₂CO₃.

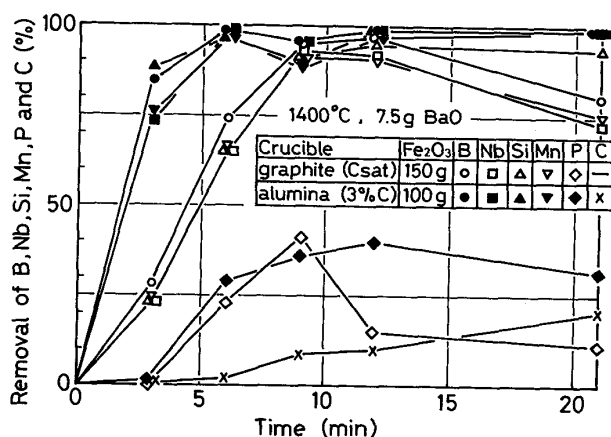


Fig. 9. Oxidation of elements in molten pig iron with different initial C contents.

い。最高脱ボロン率は無添加の場合とほぼ同等であり、脱ボロン率の低下がほとんど認められなかった。

Fig. 7 は 1300 および 1400 °C の炭素飽和溶鉄中諸元素の酸化挙動に及ぼす Li₂CO₃ の影響を示す。1300 °C では諸元素の酸化除去率が高く、特に脱りん率が著しく高い。最高脱ボロン率は無添加のときよりわずかに低い。1400 °C では、諸元素の酸化速度は 1300 °C のときより速いが、実験の後期における酸化除去率の低下が観察された。

2・2・4 溶鉄組成

Fig. 8 は 150 g Fe₂O₃, 15 g CaO-3g CaF₂ 添加の際の 1400 °C 炭素飽和溶鉄中諸元素の酸化挙動に及ぼす初期 P 濃度の影響を示す。B の酸化挙動に及ぼす初期 P 濃度の影響はほとんど認められない。初期 P 濃度が高い

ときに生成するスラグの塩基性は P₂O₅ 濃度の上昇によって低下するため、Mn の酸化除去率が上昇した。

Fig. 9 は 7.5 g BaO 添加の際の 1400 °C 溶鉄中諸元素の酸化挙動に及ぼす初期 C 濃度の影響を示す。Fe₂O₃ 添加量は、炭素飽和溶鉄では 150 g、3% C 溶鉄では 100 g とした。初期 C 濃度が 3% の場合には、諸元素の酸化速度は Fe₂O₃ 添加量が少ないにもかかわらず炭素飽和の場合より速く、酸化除去率の低下もわずかである。

溶鉄中 B の酸化除去条件は、以上より、低温、高酸化性、高塩基性スラグ、低炭素濃度であることが確認できた。この条件は溶鉄・溶鋼の脱りん条件に完全に一致する⁸⁾。したがって、中国で生産される Nb を含有する鉄鉄から、Si, Nb, Mn を酸化除去した後、P を肥料として酸化除去するとき、りん酸肥料に含有される B は動植

物に無害⁹⁾と考えられるので、Pと同時にBも酸化除去できる。また、高品質な鉄鋼材料の製造のために、溶銑中のPおよびBを酸化除去する場合にも、高除去率を得る条件は完全に一致しているから、同時に行うことができる。以上のことから、溶銑中Bの酸化除去は脱りんと同時に行うことが合理的といえよう。

3. B₂O₃ スラグの水および HCl 溶液への溶解

3.1 実験方法

高周波炉内の鋼るつばにより、1級または1級相当の試薬を用い、Table 1 に示される組成の B₂O₃ スラグを作製した。このスラグは 0.5 mm 以下に粉碎された。スラグ中 B₂O₃ の水または HCl 溶液への溶解率の測定は以下のようである。蒸留水または HCl 溶液 300 cm³ とスラグ 10 g をコニカルビーカーに入れ、スターラー付マントルヒーターで所定温度に保持しながら 30 min 攪拌した。105℃×24 h 乾燥後に重量測定したろ紙（平均孔径 7 μm）を用い、実験温度で手早くろ過した。ろ過後のろ紙を再び 105℃×24 h 乾燥後に重量測定し、残渣の重量を求めた。MnO、FeO、SiO₂ は水に溶解しないこと⁹⁾から、ろ過されたものは B₂O₃ であると仮定して、スラグ中 B₂O₃ の溶解率 η を計算した。

$$\eta = (a - y) \times 10^4 / ab \quad (\%)$$

ここで、 a は初期スラグ重量 (g)、 y はろ過残渣の重量 (g)、 b はスラグ中 B₂O₃ 濃度で Table 1 の分析値または目標値 (%) である。

3.2 実験結果および考察

3.2.1 温度

化学便覧¹⁰⁾によれば、B₂O₃ の水への溶解度は、100 g の水に 0℃ では 1.1 g、100℃ では 15.7 g であり、温度の上昇と共に増大する。したがって、高温において B₂O₃ を溶解させ、低温にすることにより B₂O₃ を析出できると推察される。

Table 1. Composition of B₂O₃ slags (wt%).

Slag No.	B ₂ O ₃		MnO		FeO		SiO ₂	
	N	A	N	A	N	A	N	A
1	95	—	—	—	—	—	5	—
2	90	—	—	—	—	—	10	—
3	80	75.2	—	—	—	1.9	20	22.9
4	60	57.0	—	—	—	1.8	40	41.2
5	95	—	—	—	5	—	—	—
6	90	—	—	—	10	—	—	—
7	80	74.8	—	—	20	25.2	—	—
8	60	56.1	—	—	40	43.9	—	—
9	95	—	5	—	—	—	—	—
10	90	—	10	—	—	—	—	—
11	80	73.6	20	20.8	—	—	—	—
12	60	52.2	40	39.4	—	—	—	—

N: Nominal A: Analysis

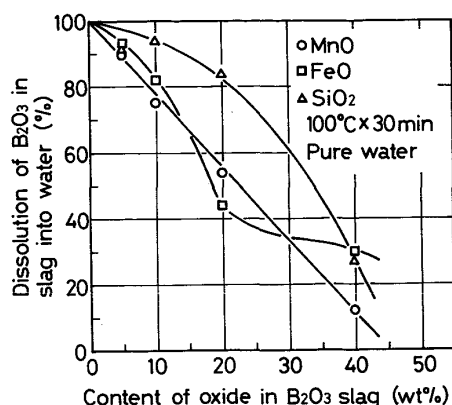


Fig. 10. Dissolution ratio of B₂O₃ in slag with various contents of MnO, FeO or SiO₂ into the distilled water at 100 °C.

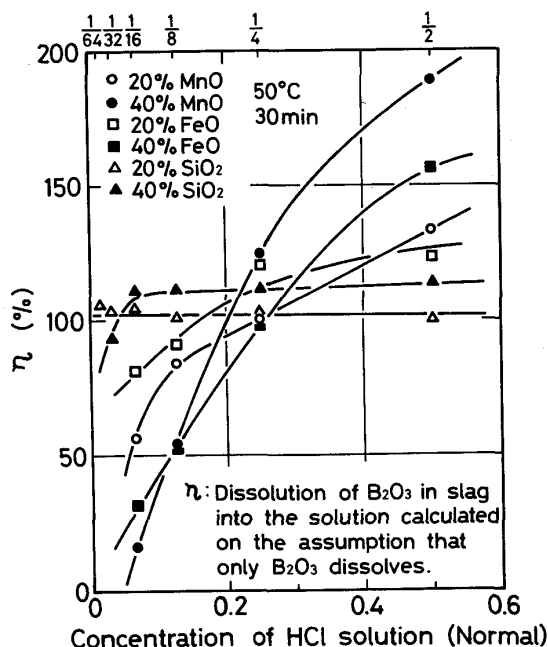


Fig. 11. Dissolution ratio of B₂O₃ in slag into HCl solutions of various concentrations at 50 °C.

3.2.2 蒸留水への溶解率

Fig. 10 はスラグ中 B₂O₃ の 100℃ 蒸留水への溶解率に及ぼす MnO、FeO、SiO₂ の影響を示す。MnO、FeO、SiO₂ の濃度が上昇すると、溶解率は低下した。これは、MnO、FeO、SiO₂ が水に溶解しないこと⁹⁾、MnO および FeO は B₂O₃ と化合物を形成すること¹¹⁾¹²⁾、SiO₂ は B₂O₃ と化合物は形成しないがガラス状になることから説明できる。また、SiO₂ を含有するスラグを蒸留水に溶解すると、微細な浮遊物がろ過時間を長くするために溶解率を低下させたことも一因である。以上より、

100℃ の蒸留水はスラグ中の B_2O_3 の回収の溶媒として使用できないと結論された。

3・2・3 HCl 溶液への溶解率

Fig. 11 は 20 % および 40 % の MnO , FeO , SiO_2 を含有するスラグ中の B_2O_3 の溶解率に及ぼす HCl 濃度の影響を示す。実験温度は 50℃ であった。この図から 0.25 規定以上の濃度でスラグ中 B_2O_3 はほとんど溶解すると推定される。0.5 規定では、 B_2O_3 だけでなく MnO も FeO もほとんど 100% 溶解した。20 % および 40% MnO または FeO を含有するとき、スラグ全部が溶解したときの η は、それぞれ、125 %, 167 % である。蒸留水に SiO_2 を含有するスラグを溶解したときに観察された微細な浮遊物は、1/64 規定以上の濃度では認められなかった。 SiO_2 は酸に溶解しないこと⁹⁾から、 SiO_2 を含有するスラグの B_2O_3 は、1/16 規定以上の濃度の HCl 溶液にはほぼ 100 % 溶解すると推定できる。

4. 結 言

中国で産出される Nb を含有する鉄鉄から、Nb と Mn を鉱物資源、P を肥料として回収し、高品質な鉄鋼材料を製造する研究において、 B_2O_3 を用いてこの溶鉄から Mn を選択的に優先酸化除去することができた。この方法では、 B_2O_3 が還元されて溶鉄に B が少量溶解した。溶鉄中の B を酸化除去すること、および、 B_2O_3 スラグから B_2O_3 を回収して再利用することを目的とした実験により以下の結果を得た。

(1) 溶鉄中の B の酸化除去率は、塩基性フラックスを使用しない場合にも、低温で酸化させることにより高くすることができた。しかし、スラグ中の B_2O_3 は高温では容易に還元されることが確認されたので塩基性フラックスを使用すべきである。

(2) 溶鉄中 B の酸化除去条件は、低温、高酸化性、高塩基性スラグであり、溶鉄中 P の酸化除去条件に一致した。

(3) B_2O_3 スラグ中の MnO , FeO , SiO_2 濃度が上昇するにしたがつて、100℃ 蒸留水への B_2O_3 溶解率は減少した。このためスラグ中 B_2O_3 の回収用溶媒として蒸留水を使用することはできなかった。

(4) スラグ中 B_2O_3 は 50℃, 1/4 規定以上の濃度の HCl 溶液へほぼ 100 % 溶解すると推定された。また、1/2 規定以上の濃度の HCl 溶液へは、 B_2O_3 だけでなく MnO , FeO もほぼ 100 % 溶解した。

文 献

- 1) A. FUKUZAWA, R. NAKAGAWA, S. YOSHIMATSU, Z. LIN and R. ZHOU: The 2nd Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel (1983), p. 264
- 2) 佐藤 彰, 荒金吾郎, 笠原 章, 郡 宗幸, 吉松史朗: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 275
- 3) 鉄鋼便覧 (日本鉄鋼協会編) (1962), p. 126 [丸善]
- 4) 堀尾公一, 丸川雄浄, 小林昭彦, 橋本孝夫: 住友金属, **35** (1983), p. 169
- 5) 加藤達雄, 田島一夫, 山下 申, 小倉英彦, 判明正之: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1878
- 6) 第 3 版鉄鋼便覧第 I 巻基礎 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 3 [丸善]
- 7) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1981), p. 140 [日刊工業新聞社]
- 8) 文献 6), p. 150
- 9) 理化学辞典 (玉虫文一, 富山小太郎, 小谷正雄, 安藤鋭郎, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎, 井上 敏 編) (1972) [岩波書店]
- 10) 化学便覧 (日本化学会編) (1958), p. 571 [丸善]
- 11) E. M. LEVIN and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (1964) [The American Ceramic Society Inc.]
- 12) Slag Atlas, Edited by The Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Prepared by The Committee for Fundamental Metallurgy (1981) [Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf]
- 13) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀: 鉄と鋼, **66** (1980), S728
- 14) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, **66** (1980), A145
- 15) 山内 隆, 長谷川守弘, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **67** (1981), S188
- 16) 阪根武良, 亀川憲一, 松尾 亨: 鉄と鋼, **70** (1984), S953
- 17) 青木健郎, 松尾 亨: 鉄と鋼, **68** (1982), S292