

© 1991 ISIJ

論 文

転炉ダストの直接原子吸光測定による
溶鋼中マンガンのオンライン分析辻 猛志*・望月 正*²・石橋耀一*・郡司直樹*
秋吉孝則*³・新井 学*³・岩田英夫*On-line Determination of Manganese in Molten Steel by Atomic Absorption
Spectrometric Measurement of Evaporated Fine Dust at ConverterTakeshi TSUJI, Tadashi MOCHIZUKI, Youichi ISHIBASHI, Naoki GUNJI,
Takanori AKIYOSHI, Manabu ARAI and Hideo IWATA

Synopsis :

For on-line determination of Mn in molten steel at converter, analysis of fine dust generated from the molten steel by atomic absorption spectrometry was examined. According to the characterization of the dust in dust collecting water, Mn was selectively evaporated from the molten steel to yield Mn enriched dust, but the amount of Mn in the fine dust ($<10\mu\text{m}$) reflected on Mn content in molten steel. Atomic absorption analytical system with flame atomizer was developed for direct analysis of the fine dust and this was coupled with OG dust of the converter. Only fine particles extracted from the dust with cyclone were directly and continuously introduced into the atomizer of the system. The good linear correlation was obtained between the Mn contents of fine particles and the molten steel at the blowing end. But, the data obtained at the 85~95% completion of blowing end showed poorer correlation between the Mn contents of the particles and molten steel. The reason was considered for that the relative evaporation rate of Mn to Fe varied at the 85~95% completion of blowing end.

Key words : on-line analysis; determination of manganese; atomic absorption spectrometry; dust; molten steel in converter.

1. 緒 言

鉄鋼精錬プロセスはその多様化に伴い、操業効率の向上が図られており、この一環として溶鋼成分を直接定量するオンライン分析法の開発が要請されている。特に、転炉では現在スラグレス吹錬による Mn 鉱石の熔融還元が行われているが、Mn 系合金鉄使用量を削減するためには、吹錬中の溶鋼 Mn 濃度を正確に把握、制御する必要がある、溶鋼中 Mn の連続定量技術の開発が求められている。

溶鋼の直接分析については、火点法¹⁾、微粒子搬送法²⁾、塩化物生成法³⁾など多くの研究⁴⁾がなされてきたが、光ファイバーを高温な火点近傍に設置したり、サンプリング用プローブを直接溶鋼に挿入したり、濃度情報を抽出するための装置を過酷な条件下で使用しなければならない

という問題点があった。

著者らは、これらの問題点を軽減するため、抽出の容易な転炉発生ダストを濃度情報源として利用する溶鋼中 Mn のオンライン分析法について検討を行っている。まず第一段階として、Mn、Fe の蒸発挙動及び微粒子の生成挙動を原子吸光法により調査し、鋼浴からの蒸発物質が鋼浴の濃度情報源として利用できることを報告した⁵⁾⁶⁾。本研究は第二段階として、転炉内から発生する蒸発起因ダストを原子吸光法で分析し、溶鋼中 Mn 濃度を推定する手法について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 転炉発生ダストのサンプリング方法

Fig. 1 に本実験を行った転炉設備の概要とダストのサンプリングポイント①、②を示した。転炉発生ダスト

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 15 日受付 (Received Mar. 15, 1991)

* NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² NKK 中央研究所 工博 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

*³ NKK 京浜製鉄所 (Keihin Works, NKK Corporation)

は、シックナー直前のオープントラフ (Fig. 1②) から吹錬初期、中期及び後期に集塵水と共にサンプリングした。サンプリングの対象はスラグレス吹錬による Mn 鉱石の溶融還元が行われるチャージとし、サンプリング量は 1 回につき約 1 l とした。サンプリングした集塵水中のダストは、いったん孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のポリカーボネイト製フィルター (野村サイエンス社製ニュークリポアフィルター) 上に捕集した後、メタノール溶媒中に分散させ、 <1 , $1\sim5$, $5\sim10$, $10\sim32$, $32\sim100$, $100<$ (μm) の 6 水準に分級した。この際、 $32\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の分級にはメッシュサイズ 32、及び $100\text{ }\mu\text{m}$ の篩を、それ以下の粒子については孔径 1, 5, $10\text{ }\mu\text{m}$ のニュークリポアフィルターを用い、超音波分級を行った。各粒度水準に分級したダストは、電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製, JSM-100 型) による形状や粒径観察、及び湿式化学分析に供した。また、吹錬時における溶鋼中 Mn 濃度の変化を知るため、サブランスによる溶鋼サンプリングを吹錬中に 5 回行い、得られた試料をスパーク発光分光分析法により分析した。

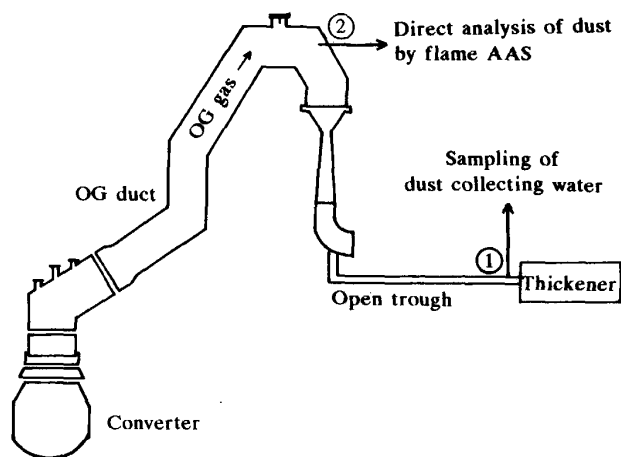


Fig. 1. Schematic diagram of converter and sampling point of dust.

2.2 ダストの直接分析方法

2.2.1 原子吸光分析装置

Jarrell Ash 製 AA-8500 を用いた。本装置は二台の分光器 (ツェルニター型モノクロメーター) を有し、2 元素同時分析が行える。フレーム原子化部には空気-アセチレン用バーナー SA-62 型 (Jarrell Ash 製) を用い、ダストはチャンバーに直接導入した。Table 1 に装置の使用条件を示した。

2.2.2 ダストの直接分析方法

フレーム原子化法によるダストの直接原子吸光分析システムを Fig. 2 に示す。ダストのサンプリングは 0 G ダクトの途中 (Fig. 1②) から行い、サイクロンとバッファーを組み合わせた分級ラインを介して、ダストを原子化部に導入した。0 G ダクトから分析装置までの距離は約 5 m である。また、原子化部への 0 G ガスの導入量はいずれの場合も $1\sim2\text{ l/min}$ とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 転炉発生ダストの調査

炉内から発生するダストの生成機構⁷⁾⁸⁾としては、

- 1) 溶鋼の攪拌によって飛散する粒滴が凝集する (飛散起因),
- 2) 溶鋼からの蒸気成分が凝集する (蒸発起因),
- 3) 飛散起因のダストと蒸発起因のダストが合体する, などが考えられている。炉内発生ダストを溶鋼成分の濃度情報として利用するためには、その履歴を明らかにする必要がある。そこでまず最初に、吹錬時に排出される集塵水中ダストを 2.1 の操作に従って捕集し、これのキャラクタリゼーションを行った。

Table 1. Operating conditions for atomic absorption spectrometer.

Current for hollow cathode lamp	10~12 mA
Flame atomizer	
Air-acetylene flame	
Air	6.3 l/min
Acetylene	1.8 l/min
Analytical line	Mn 279.6 or 403.1 nm
	Fe 344.1 or 372.0 nm
0 G gas sampling flow rate	1~2 l/min

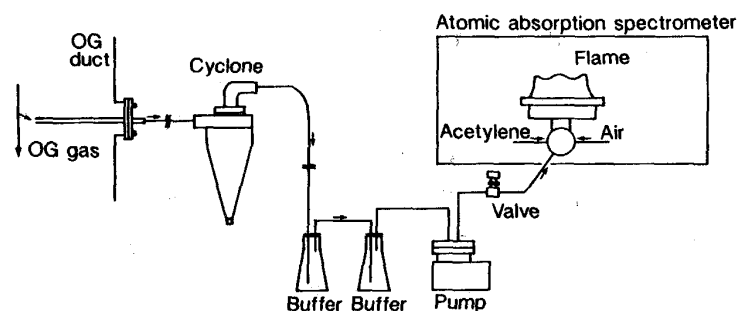


Fig. 2. Schematic diagram of flame AAS system for direct analysis of dust.

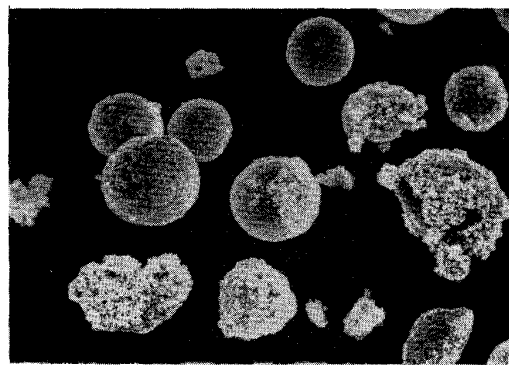
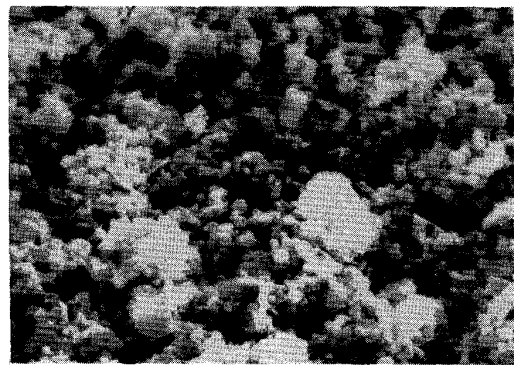
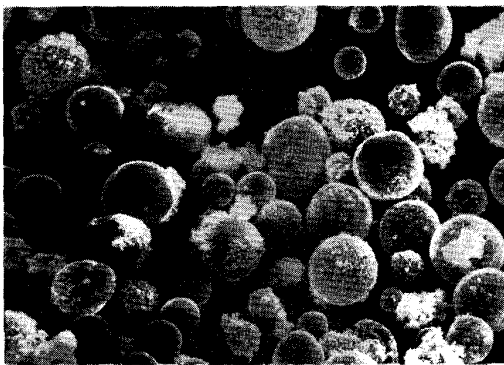
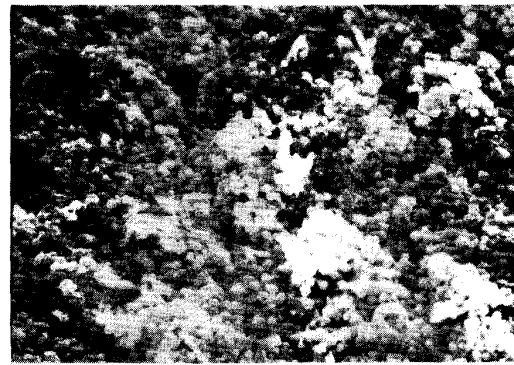
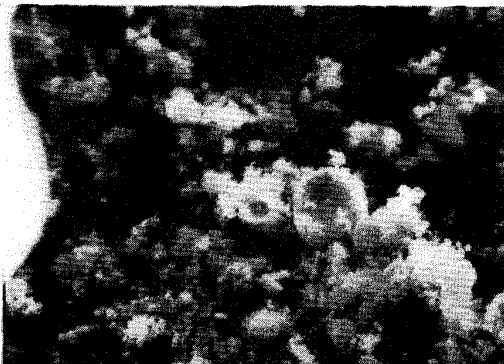
a) $>32\mu\text{m}$ $60\mu\text{m}$ X350d) $1\sim5\mu\text{m}$ $2\mu\text{m}$ X5000b) $10\sim32\mu\text{m}$ $20\mu\text{m}$ X500e) $<1\mu\text{m}$ $2\mu\text{m}$ X5000c) $5\sim10\mu\text{m}$ $5\mu\text{m}$ X2000

Photo. 1. Particles in dust collecting water.

3・1・1 粒径分布

Fig. 3 に吹錬初期、中期及び後期に発生したダストの粒径分布を示した。図から明らかなように、発生時期によらず粒径 $1\sim5\mu\text{m}$ のダストが全体の 80% 程度を占めている。また、発生量は少ないものの、粒径 $5\mu\text{m}$ 以上のダストが吹錬初期及び中期でやや多いという傾向が見られた。

3・1・2 電子顕微鏡観察

Photo. 1 にダストの SEM 観察結果を示した。 $1\sim5\mu\text{m}$ に分級されたダストの多くは、 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒が凝集し、二次粒子を形成していた。従って、Fig. 3 の粒径分布と合わせて考えると、 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒及びその二次粒子が発生ダストの大半を占めるものと思われる。一方、 $10\sim32\mu\text{m}$ 及び $32\mu\text{m}$ 以上に分級されたダストの多

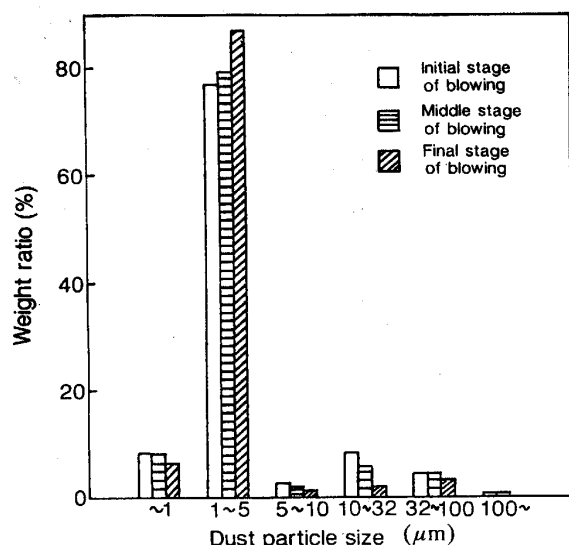


Fig. 3. Dust particle size distribution.

くは、球形粒子あるいは球形粒子の表面に微粒子が付着したものであった。これらの各粒子について EPMA による元素分析を行ったところ、その組成は一様でなく、Mn 及び Fe の検出量にばらつきが見られた。また Ca, Mg 等の副原料あるいはスラグ成分元素が多量に検出されるものもあった。

3.1.3 ダスト中の Mn 量

Fig. 4 に吹錬初期、中期及び後期におけるダスト粒径と湿式化学分析により求めたダスト中 Mn 量との関係を示した。ただし、ダスト中 Mn 量は Fe に対する重量%で示してある。Fig. 4 より、溶鋼の Mn レベルに対してダスト中 Mn 量は数倍～10 倍の間で濃化されていることがわかる。吹錬初期及び中期においてはさほど顕著でないが、ダスト粒径が小さくなるほどダスト中 Mn 量が増加する傾向が見られた。この傾向は平居⁸⁾らが示した EPMA によるダスト中 Mn 量の粒径依存性とも整合している。ダスト中への Mn の濃化は、蒸発起因ダストの生成過程において、Fe に比べて蒸気圧の高い Mn が選択的に蒸発するためと考えられている。従って Fig. 4 のダスト中 Mn 量の粒径依存性は、ダスト粒径が小さくなるほど蒸発起因ダストの割合が多くなることを示しているものと考えられる。また、ダスト中の Mn, Fe 以外の化学成分としては、Ca, Mg 等のスラグ成分が湿式化学分析により検出され、これらスラグ成分によるダストの汚染が懸念された。しかしながら、10 μm 以下のダスト中 Ca/Mn 濃度比は、スラグ中 Ca/Mn 濃度比に対しておおむね 10 倍程度希釈されており、10 μm 以下のダストにおいてはスラグ成分による汚染の影響は一様であるものと考えた。

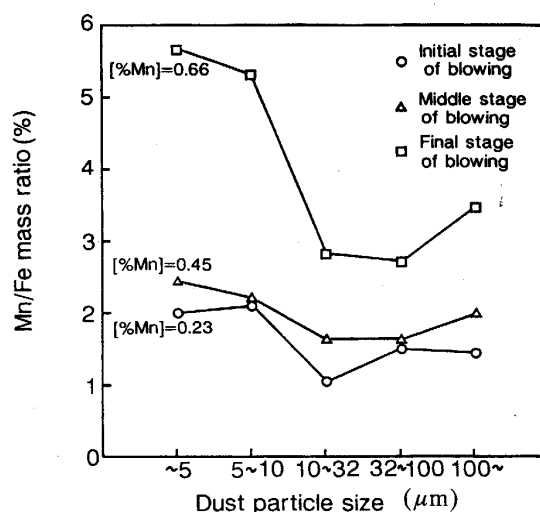


Fig. 4. Relation between dust particle size and Mn/Fe mass ratio in dust (Value in brackets is Mn content in molten steel on each stage).

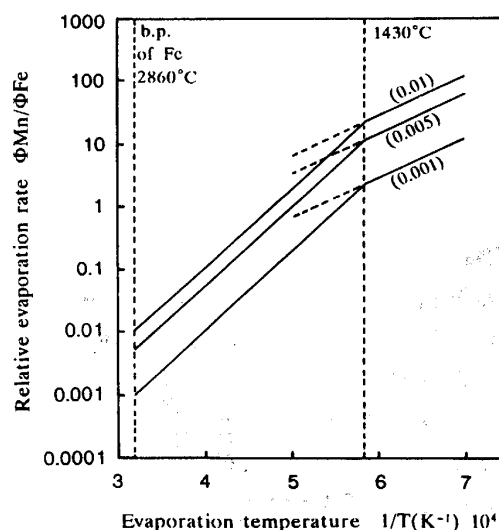


Fig. 5. Estimated relation between evaporation temperature and relative evaporation rate (Values in parenthesis were content ratios of Mn to Fe)..

3.1.4 転炉発生ダストへの Mn 濃化現象

ここでは、蒸発起因ダスト中の Mn 濃化現象を定量的に把握するため、Mn/Fe 蒸発速度比の推定を行った。Fig. 5 は、著者らが以前に川上の推定方法⁹⁾に従って求めた転炉吹錬時における蒸発温度と Mn/Fe 蒸発速度比の関係⁵⁾を示したものである。図中の 1430°C 以下の実線は(1)式で与えられる。

$$\Phi_{\text{Mn}}/\Phi_{\text{Fe}} = (P_{\text{Mn}}/P_{\text{Fe}})(M_{\text{Mn}}/M_{\text{Fe}})(C_{\text{Mn}}^S/C_{\text{Fe}}^S) \quad (1)$$

ただし、 Φ ；蒸発速度、 P ；蒸気圧、 M ；分子量、 C^S ；表面濃度である。また、1430°C から 2860°C までの実

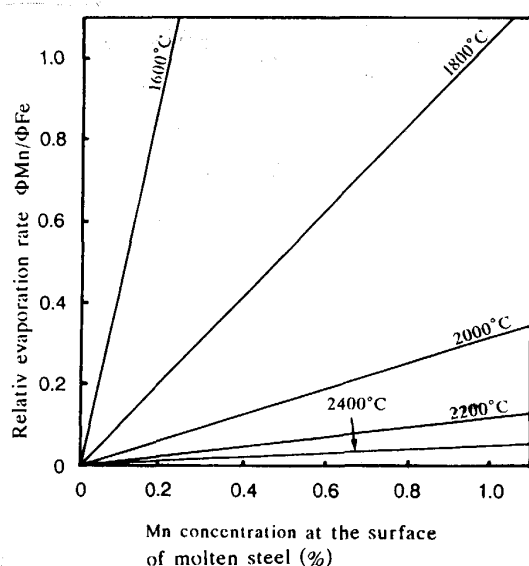


Fig. 6. Estimated relation between Mn concentration at the surface of molten steel and relative evaporation rate.

線は、Fe の沸点において Mn と Fe の蒸発速度が等しいと仮定して得られた 2860°C の点と、蒸発律速から拡散律速に移行する 1430°C の点を結んだものである。Fig. 6 に Fig. 5 から読み取った各蒸発温度における Mn/Fe 蒸発速度比と溶鋼表面 Mn 濃度との関係を示した。Mn/Fe 蒸発速度比は蒸発温度に依存するが、蒸発温度が一定であれば、鋼浴から発生する Mn, Fe 蒸発量から溶鋼中 Mn 濃度を推定することが可能である。

3.2 炉内発生ダストの直接分析

炉内発生ダストの調査結果から考察すると、10 μm 以上の粗粒ダストは、その組成が一様ではなく、飛散起因ダストと蒸発起因ダストが合体、あるいは混在しているものと考えられた。もし仮にこれらのダストの内、飛散起因ダストのみを選別することが可能であれば、その組成は飛散時の鋼浴組成と同一であり、極めて良く溶鋼組成を代表するものと思われるが、その選別は難しい。一方、1 μm 以下の微粒及びその二次粒子は、全発生ダストの大半を占め、その多くは蒸発起因ダストであると推定された。Fig. 6 の関係から、蒸発温度が一定であれば、蒸発起因ダスト中の Mn 量から溶鋼中 Mn 濃度を推定することが可能である。そこで、蒸発起因ダスト（微粒ダスト）が濃度情報源として利用できるかどうかを調べるため、原子吸光法による微粒ダストの直接分析を試みた。まず、原子化部にグラファイトアトマイザー（Jarrell Ash 社製 FLA-100 型）を用いた加熱原子化法¹⁰⁾について検討したが、連続分析に適用できない、メモリーが比較的多い等の問題があった。そこで、原子

化部にフレイムを用いたフレイム原子化法について検討した。すなわち、Fig. 3 に示した試作分級ラインを用いて、微粒ダストのみを原子吸光分析装置のフレイム原子化部に導入し、これを連続的に分析した。なお、ダスト中 Mn 量 W_{Mn}^{Dust} (%) は、測定に先立ち溶液試料をネブライザーでフレイムに導入して装置校正を行い、(2) 式により算出した。

$$W_{Mn}^{Dust} = R_{Mn/Fe} \cdot (A_{Mn} / A_{Fe}) \cdot 100 \quad (2)$$

ここで、 A_{Mn} , A_{Fe} は Mn 及び Fe の吸光度、 $R_{Mn/Fe}$ は Fe に対する Mn の相対感度係数で、(3) 式で示される。

$$R_{Mn/Fe} = (S_{Mn} / A_{Mn}^S) (S_{Fe} / A_{Fe}^S) \quad (3)$$

ここで、 S_{Mn} , S_{Fe} は装置校正用溶液中の Mn 及び Fe 濃度 (Mn ; 1 μg/ml, Fe 50 μg/ml), A_{Mn}^S , A_{Fe}^S は装置校正用溶液を測定して得られた Mn 及び Fe 吸光度である。

Fig. 7 に、本分析システムで測定した Mn と Fe の連続吸光度測定チャートの一例を示した。この方式によれば安定した測定強度が連続的に得られる。Fig. 8 に溶鋼中 Mn 濃度と本分析システムで得られたダスト中 Mn 量との関係を示した。図の点線は、Fig. 6 より求めた蒸発温度 2200°C 及び 2400°C における蒸発起因ダスト中 Mn 量の推定線である。吹錬終点 (Blowing time ; 100%) におけるダスト中 Mn 量は、2200°C の推定線にほぼあり、溶鋼中 Mn 濃度と比較的良好な相関を示した (* のデータを除外して計算した相関係数は 0.97 であった)。一方、吹錬末期 (Blowing time ; 85 ~ 95%, 95 ~ 100%) のダスト中 Mn 量は 2200°C と 2400°C の推定線近傍に散布され、溶鋼中 Mn 濃度との相関は芳しくなかった。蒸発起因ダストは主に鋼浴表面

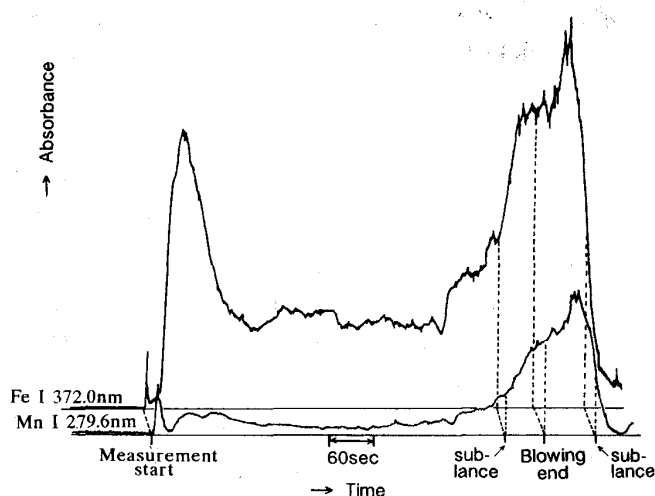


Fig. 7. Traces of Mn and Fe absorbances obtained with flame AAS system.

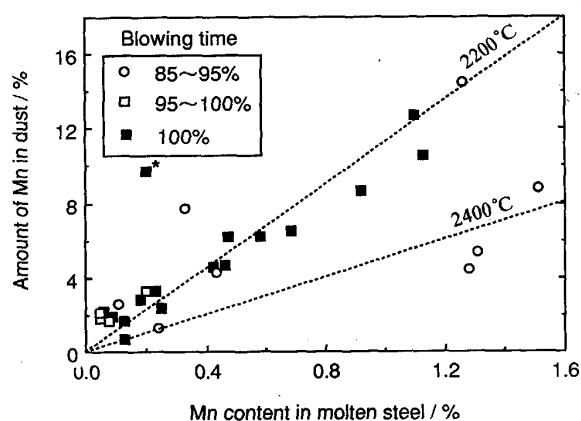


Fig. 8. Relation between Mn content in molten steel and the amount of Mn in fine dust obtained with flame AAS system.

と送酸ランスの間に形成される火点を熱源として生成するものと考えられるが、吹錬中の火点温度は川上⁹⁾の実測結果によると 2100~2500°C の範囲で推移し、吹錬末期においては低下する。吹錬末期においては、この火点温度の低下が各吹錬チャージ間で異なるために、ダスト中への Mn 濃化率が一定にならないものと考えられる。蒸発温度の変化が溶鋼中の Mn 推定値に影響する本法においては、蒸発温度補正が重要な課題である。

4. 結 言

これまでの検討結果を列記すると、

1) 炉内から発生するダストの粒径はさまざまであったが、その大半は 1 μm 以下の微粒及びその二次粒子 (10 μm 以下) であった。また、ダストの粒径が小さくなるほど、ダスト中へ Mn が濃化される傾向が見られ、その原因は蒸発起因ダストの割合が多くなるためと考えら

れた。

2) 一方、10 μm 以上のダストは蒸発起因ダストと飛散起因ダストが合体あるいは混在しているものであった。そのため、成分組成が一樣ではなく溶鋼中 Mn 濃度を推定する濃度情報としては不適當であった。

3) 鋼浴からの Mn / Fe の蒸発速度比を推定し、蒸発温度が一定であれば、蒸発起因ダスト中の Mn 濃度から溶鋼中 Mn 濃度の推定が可能であることを示した。

4) フレーム原子化法による微粒ダストの連続原子吸光分析を行った。吹錬終点におけるダスト中 Mn 量は、溶鋼中 Mn 濃度と比較的良好な相関を示した。一方、火点温度が低下する吹錬末期でのダスト中 Mn 量と溶鋼中 Mn 濃度の相関は芳しくなく、その理由はダスト中への Mn 濃化率が異なるためと考えられた。

本実験の実施にあたり御協力いただいた笹山晃一氏 (鋼管計測(株)) に深く感謝します。

文 献

- 1) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 大野剛正: 分析化学, **37** (1988), p. 365
- 2) 小野昭紘, 千葉光一, 佐伯正夫, 仁部晴美, 笠井茂夫: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 902
- 3) 秋吉孝則, 高橋隆昌, 近藤隆明: 分析化学, **38** (1989), p. 486
- 4) 石橋耀一, 岩田英夫: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 46
- 5) 辻 猛志, 望月 正, 秋吉孝則, 瀬野英夫, 岩田英夫: 分析化学, **39** (1990), p. 593
- 6) 辻 猛志, 望月 正, 瀬野英夫, 岩田英夫: 分析化学, **40** (1991), p. 53
- 7) 大野剛正, 尾野 均, 辻野良二: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1954
- 8) 平居正純, 辻野良二, 大野剛正, 石渡信之, 井下 力: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1954
- 9) 川上公成: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 831
- 10) 辻 猛志, 望月 正, 石橋耀一, 郡司直樹, 秋吉孝則, 村本靖徳: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 599