

論 文

UDC 669.184.288 : 669.046.542.2 : 669.67

金属すず利用による、転炉スラグの鉄、およびりんの個別回収*

塩 見 純 雄**・前 田 正 史**
佐 野 信 雄***・松 下 幸 雄***Separate Recovery of Iron and Phosphorus from BOF Slags
by Using TinSumio SHIOMI, Masafumi MAEDA,
Nobuo SANO, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

The present study was carried out to search for the possibility of the separate recovery of iron and phosphorus as gas from BOF slag by using graphite crucible or graphite powder with the presence of tin bath, which is considered to enhance the activity of phosphorus in iron reduced from slag or not to absorb the phosphorus vapor readily.

When the slag was reduced by graphite crucible, being in contact with tin bath, the phosphorus reduced from slag was carried away by CO explosively generated on the reduction of iron oxide. When graphite powder was used as reductant instead, 78% of phosphorus was removed from slag, only 3% of which was absorbed into the tin bath and the rest left the system as gas. The extent of gaseous dephosphorization was observed to depend on the mode of contact between slag and reductant as well as the amount of the latter.

1. 緒 言

転炉スラグから有価成分である鉄およびりんを回収する目的で、還元剤として黒鉛容器を使用すると、還元されたりんのはほぼ 100% が、同時に還元生成する金属鉄中に溶解し、個別に回収できない¹⁾。したがって非酸化処理を前提とすれば、このようにして生成した Fe-P-C 合金に、Fe と親和力が強く、しかも P の活量を増大させるような元素 (例えば Si) を添加処理しないと、鉄とりんを分離回収することは不可能で、前記目的達成のためには二段階の操作が必要となる。しかし炭素を用いて転炉スラグを還元する時に P の活量を増大させる金属を併用すれば、りんは気化除去され、一度の操作で鉄とりんは個別に回収可能であろう。金属 Si は P の活量をかなり増大させる²⁾³⁾ が、固体炭素共存下では、例えば 1550 °C、% Si ≈ 23 で SiC を生成する⁴⁾ ので、Si 濃度のより高い合金は使用できない。

元素の周期表で N と P が同じ Vb 族であることから、Fe-N-X 3 元素の N の相互作用係数と、X 元素の原子番号との関係図⁵⁾ から類推すると、金属 Sn の P に対する

相互作用係数がかなり大きいと予想される。しかも Sn は前記条件下で炭化物を生成せず、また比較的蒸気圧も低いことから上記の目的に適した金属と考えられる。

本実験では、①：黒鉛坩堝に転炉スラグおよび Sn を入れたもの、②：再結晶アルミナ坩堝に、スラグ、黒鉛粉末、Sn を入れたものについて、りんの気化除去による鉄、りんの個別回収の可能性を検討した。この他実験①の脱りん率、脱鉄率、および気化脱りん率と比較する目的で、①と同じ黒鉛坩堝を使用し、③：Sn の代りに炭素飽和鉄を用いたもの、④：金属を併用せずスラグのみを入れたものについて実験を行った。また実験②と比較のため②と同じ坩堝を使用し、⑤：金属を使用せず、スラグと黒鉛粉末を混合したものについて実験を行った。②、⑤については炭素添加量のりん、鉄還元率に及ぼす影響について併せて検討した。Fig. 1 に実験①～⑤の方法を模式的に示した。

2. 実験方法

Table 1 に成分、組成 (wt %) を示す転炉スラグ粉末 (-100 メッシュ) に試薬の SiO₂ 粉末を混合し、(SiO₂

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 5 月 14 日受付 (Received May 14, 1979)

** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

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

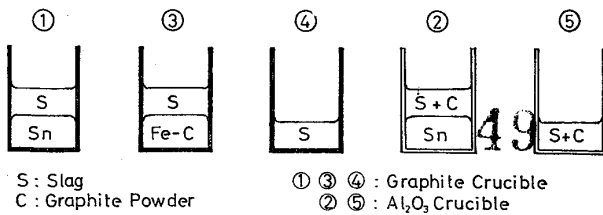


Fig. 1. Schematic illustration of reduction conditions.

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

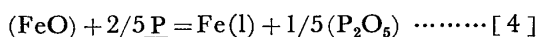
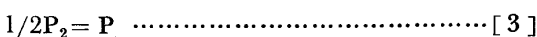
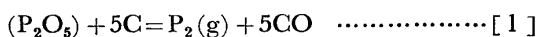
CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	MgO	MnO
47.80	9.41	2.29	14.80	10.50	6.05

の添加は FeO 還元後のスラグが十分融体を保つことと、スラグ中りんの活量を増大させることを目的としている) 塩基度 $\{(C\%CaO) + (\%MgO) / (\%SiO_2)\}$ を 1.05 に調整したもの 2.05 g を、黒鉛またはアルミナ坩堝(ともに内径 16 mm, 深さ 30 mm) に挿入し、実験①, ②では Sn 4.11 g, ③では Fe-Csat. メタル 4.11 g を共存させた。②, ⑤の炭素粉末 (-65 ムッシュ) 混合量は 0.02~0.2 g である。

なお用いたスラグ試料中のりん (P₂O₅)、および鉄 (FeO) の還元に必要な炭素の化学量論的重量は約 0.044 g である。実験はタンマン炉を用い、1550°C, Ar 雰囲気で行い、実験時間は、①, ③, ④についてはバッチ方式により 1.5 分間隔で 15 分まで、②については炭素添加量 0.2 g のものは、3 分間隔で 15 min まで、他のものは 15 min 間。⑤についてはそれぞれ 15 min 間行つた。実験終了後のスラグ、メタル試料中のりん、鉄は吸光度法、スラグ中他成分については蛍光 X 線法で定量した。また終了後のスラグとメタルの重量を秤り、後の物質収支の計算に利用した。

3. 実験結果および考察

本実験結果の解析を通じ、スラグの脱りん、脱鉄反応は下記 [1], [2] 式により、また還元生成したりんガスのメタルへの移行は [3] 式、脱りん、脱鉄の総括反応は [4] 式によるものとした。これについては後に詳述する。



3.1 還元剤に黒鉛坩堝、または Fe-C_{sat.} 合金を用いたものについて

Fig. 2 に実験①, ③, ④の脱りん率 ($= \{(P)_i - (P)_f\}$

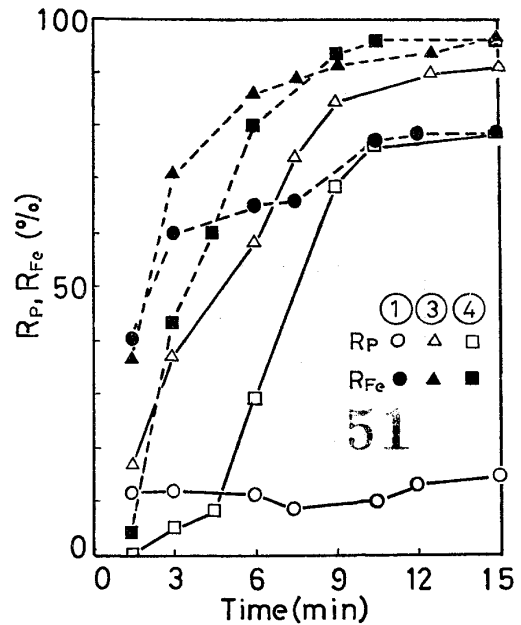


Fig. 2. Change in the fractions of reduction of phosphorus (R_P) and iron (R_{Fe}) with time.

$\times 100 / (P)_i$, (P)_i: 実験前のスラグ中全りん重量, (P)_f: 実験後のスラグ中全りん重量, 脱鉄率もこれに準ず), 脱鉄率の経時変化を示す. 脱鉄速度が比較的近い①, ④の脱りん速度を比較してみると、かなりの差があり、Sn が脱りん反応に関与していることは明らかである。すなわち①の場合はスラグからの脱りんはあまり進んでいない。また同程度のスラグ還元剤界面積を有すると思われる、Sn の存在しない③, ④において、③の方が脱りん、脱鉄速度が大きいのは、還元剤炭素の活量が同一であっても、固体黒鉛と、溶鉄中に溶解している C の反応性の差によるものであろう。次に Fig. 2 の結果から各時点における (FeO)、および (P₂O₅) 還元で生成した CO ガス量と、脱りん量 $\{(P)_i - (P)_f\}$, 気化脱りん量 $\{(P)_i - (P)_f - [P]_f\}$, [P]_f: 実験後のメタル中りん重量) の関係をまとめて見ると Fig. 3 が得られる。実験④は緒言で述べたように気化脱りん率 $\{[(P)_i - (P)_f - [P]_f] \times 100 / \{(P)_i - (P)_f\}\}$ がほぼ 0 であるが、同じ Sn が存在しない条件での③の気化脱りん率が 55~87% もあるのは、図から明らかのように、ある時点での気化脱りん促進には、反応 [1] により還元されたりん量、および [2] による (FeO) 還元により発生した CO ガス ((P₂O₅) 還元により発生する CO とともに、還元されたりんが [3] により、メタルに移行する前に気相中に運び去る作用をする) 量が共に大きいことが必要であり、気化脱りん率が 84~99% に達する実験①からは、各時点での還元されたりん量に比べ、(FeO) 還元量が大きければ気化脱りん率が大きいことがわかる。実験①の脱りん速度が

③, ④に比べかなり低いのは, Sn(l) 中のりんの活量係数が, Fe(l) 中のそれと比べ極めて高く, したがって, スラグからメタルへのりんの移行反応,

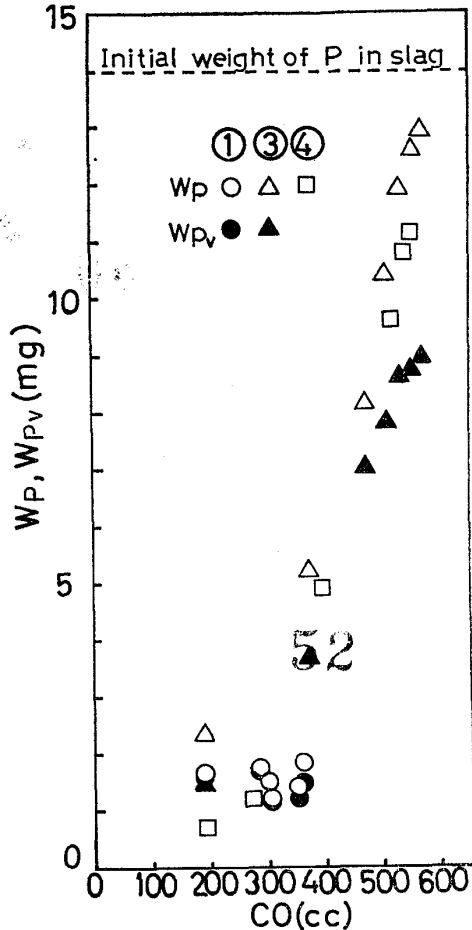


Fig. 3. The weight of phosphorus reduced from slag (W_P) and vaporized phosphorus (W_{Pv}) as a function of the volume of CO evolved on the reduction.

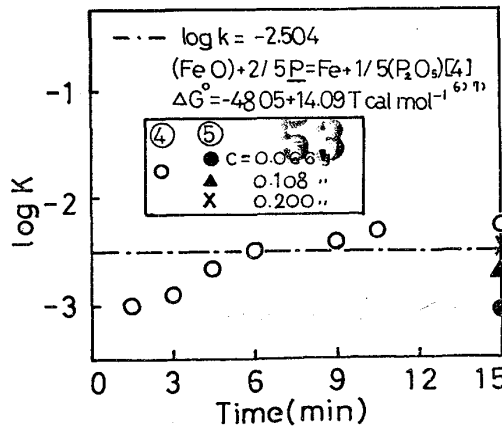


Fig. 4. Change in the quotient of reaction[4] with time.

の ΔG が大きく (負で絶対値が小さい), 熱力学的に反応が進みにくいことに起因する. この黒鉛増焔を還元剤とした場合, 反応[1]' と[2]は互に平衡を保ちながら, それぞれ進行する, すなわち反応[4]が平衡を保ちながら進行すると考えられる. これは, この反応の平衡定数計算に必要な諸熱力学数値が, 試料の分析結果から算出可能な実験④において, 見かけの平衡定数が Fig. 4 に示す通り, 4.5 分以降ほぼ一定値を示すことに基いた. 平衡定数算出に用いた諸熱力学数値の計算は下記によつた.

$$K = a_{Fe} \cdot a_{P_2O_5}^{1/5} / a_{FeO} \cdot a_C^{5/5} \quad a_{Fe} (= \gamma_{Fe} \cdot X_{Fe}) = 0.55 \sim 0.63 (Fe-P-C_{sat.}) \quad \log \gamma_{Fe} = \alpha_{12} \cdot X_C^2 +$$

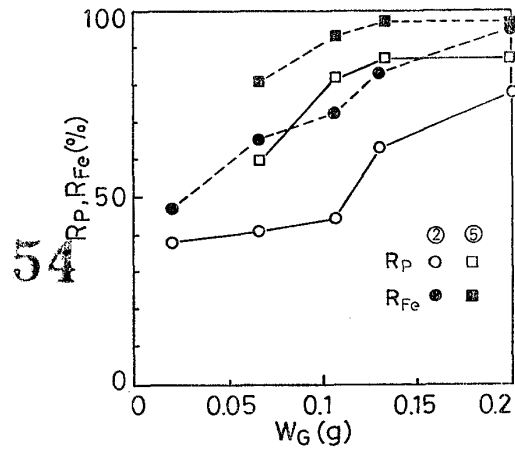


Fig. 5. Relation between the fraction of phosphorus, iron reduction (R_P, R_{Fe}) and the amount of added graphite powder (W_G).

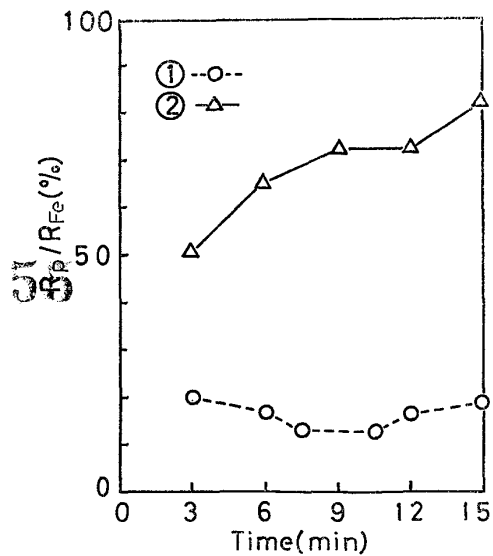


Fig. 6. Change in R_P/R_{Fe} with time (R_P, R_{Fe} denote fraction of reduction for phosphorus and iron, respectively).

$$\alpha_{13} \cdot X_P^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) \cdot X_C \cdot X_P^{(s)} - 2\alpha_{12} = \epsilon_P^{(C)}/2.303 \quad \epsilon_P^{(C)} = 9.99 \quad -2\alpha_{13} = \epsilon_P^{(P)}/2.303$$

$$\epsilon_P^{(P)} = 16.9 \quad \alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23} = -6.67 \quad X_C = 0.82X_P + X_C^{(10)} \quad X_C^{(10)} = 0.206^{(11)}$$

X_i : i 元素のモル分率

$X_C^{(10)}$: Fe-C 系の C の溶解度 (モル分率)

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12 \sum A_i X_i - 44600/T + 23.80^{(12)}$$

$$(\sum A_i X_i = 22X_{CaO} + 15X_{MgO} + 13X_{MnO} + 12X_{FeO} - 2X_{SiO_2}) \quad a_{FeO} = 0.008 \sim 0.2^{(13)} \quad \log f_P =$$

$$[\%P]e_P^{(P)} + [\%C]e_P^{(C)} \quad e_P^{(P)} = 0.122^{(9)} \quad e_P^{(C)} = 0.242^{(9)}$$

3.2 還元剤に黒鉛粉末を用いたものについて

Fig. 5 に実験②, ⑤の脱りん率, 脱鉄率と炭素添加量の関係を示す。ここで②, ⑤の炭素添加量 > 0.105 g のものを, それぞれ Fig. 2 の①, ④の 15 分におけるものと比較して見ると, (FeO) の還元率が同程度であつても, (P₂O₅) の還元率は高く, 特に②の脱りん率は①を大きく上廻っている。これは炭素粉末添加による還元剤とスラグの接触面積がある値を越えると, 反応[4]が平衡を保ちながら進行するという考えは成立せず, 反応[1]' の[2]に対する相対速度が黒鉛坩堝を使用した場合と比べ, Fig. 6 (①, ② (炭素 0.2 g 添加) の脱りん率/脱鉄率の経時変化) で示す通り大きいことに起因する。これは実験⑤の結果から, 前記方法で求めた反応[4]の見かけの平衡定数 (Fig. 4 に併載) を見ると, かなりの幅があることで説明される。これらの理由で, 緒言に述べた炭素粉末添加量の調節により, 脱鉄を優先させ, りんを極力スラグ中に留め, りんと鉄を分離回収することは, 応用の可能性の高い実験②の方法を採る限り困難である。Fig. 5 の結果を CO 発生量, 脱りん量, 気化脱りん量の関係にまとめた Fig. 7 によると, Sn の存在しない⑥は②に比べ, CO 発生量, 脱りん量とも大きいにもかかわらず気化脱りん量は小さい。この差は (P₂O₅) が還元された時点で, その場所の近傍に, 還元により生成した金属鉄 (りんガスを吸収しやすい) が, 存在するか否かによつて生ずると考えられる。すなわち次のように②, ⑤の脱りん機構を考える。[I]: 炭素粉末による (P₂O₅), (FeO) の還元, およびそれにとまらう CO ガスの発生により, 還元生成したりんガスのある部分は気相中に移る。[II]: [I] 以外のりんは, 還元生成した金属鉄 (Fe-C 系融体) に吸収される。金属 Sn が存在する場合は, [III]: [II] で生成した Fe-P-C 系融体は Sn に溶解するか, あるいは [II] の過程そのものがない。すなわち還元生成した鉄のすべては, ただちに, 激しいボイリングのためにその一部はスラグ中に懸濁している Sn に溶解し, (このスラグ中の Sn の懸

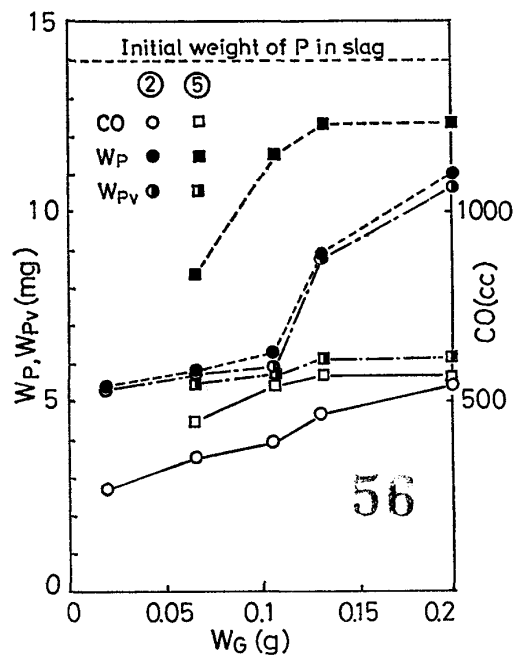


Fig. 7. Relation between the weight of phosphorus reduced from slag (W_P), vaporized phosphorus (W_{PV}) and the amount of added graphite powder (W_G).

濁については, 坩堝底部の Sn バルク表面に, いまだバルクに吸収されずに点在する金属粒中には, かなりの Sn が含まれていることが実験終了後の試料観察からわかる。)還元されたりんは一部これら金属相に溶解するものを除き, 大部分気相中に除去される。

脱りん機構を以上のように想定して, 二三の実験を追加し, さらに検討を加えた。すなわち前述の一連の実験で用いたアルミナ坩堝に入れた, 同量の Sn (4.11 g) 上に, 炭素粉末添加の実験②, ⑤で最初に生成する可能性のある, Fe-P-C 合金 (%P=5.03, %C=4.00) 粉末 (-65 メッシュ) 約 0.18 g を置いた。この時のりんの 1550°C における経時変化を Fig. 8 に示す。なお, 前記合金の 0.18 g は, 一連の実験で一回に用いたスラグ中の, 鉄およびりんがすべて還元され, 炭素飽和の合金が生成した場合の重量にほぼ相当する。同図から, この合金は 5 分間ですでに Sn に溶解し終り, 気化脱りん (気化脱りん率 $\approx 17\%$) も, この時間内に終了し, Sn 中のりん濃度は約 0.19% になることがわかる。すなわち, ④: 金属鉄の Sn への溶解速度はかなり大きい。⑤: 一度 Sn に溶解したりんは, %P ≈ 0.19 に増加するまでは気化除去されない。したがつてりんは, $\approx 0.19\%$ まで Sn に溶解可能であるが, これは一度りんが還元鉄に吸収され, Fe-P-C 合金を作り, それが Sn に溶解した場合であり, 実験②で炭素添加量 0.2 g の, Sn 中の

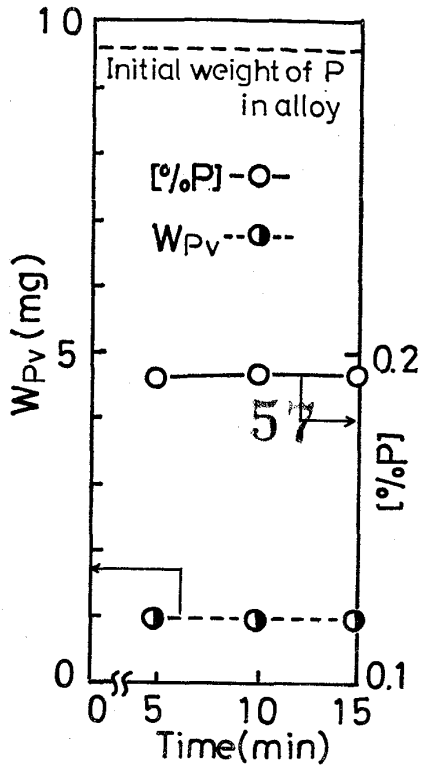


Fig. 8. Behavior of phosphorus on dissolution of powdery Fe-P-C alloy into Sn bath.

りんレベルが 8~80 ppm であることから見て, Sn 存在下では, 還元鉄が直ちに Sn に溶解するために, りんが金属相に吸収されずに, 直接気相中に逸散する可能性が強い。

次に (P₂O₅), (FeO) 還元による CO ガス量のそれぞれが, 気化脱りに寄与する割合について考察する。なお, スラグ試料 2.05 g 中の (P₂O₅), (FeO) が全部 1550°C で, 炭素と反応して CO ガスになった場合のその発生量は, それぞれ 168, 432 cc である。この一連の実験に供した SiO₂ 粉末添加スラグを, 1000°C, CO ガス 1 気圧下で 3 時間処理し, (FeO) のみが完全に還元されたことを, 重量変化, および化学分析¹⁴⁾ によつて確認した試料に, 炭素粉末 0.2 g を混合し, 実験②と同じ条件で経時変化を追つたもの実験②' を Fig. 9 に示し, 実験②と比較した。これによると, (FeO) をあらかじめ還元した試料は, (P₂O₅) の還元速度が②に比べ大きく, 各時点における脱りん量は②の 1.2~1.4 倍であるが, 気化脱りん量は逆に②が 1.9~2.2 倍を示している。

両実験で, 発生源別による個々の CO ガス量の, 気化脱りんへの寄与を各時点で脱りん量をそろえることができなかつたので, 定量的ではないが, かなり明瞭に把握出来た。

以上実験①~⑤の 15 min 間における, 脱りん率, 脱

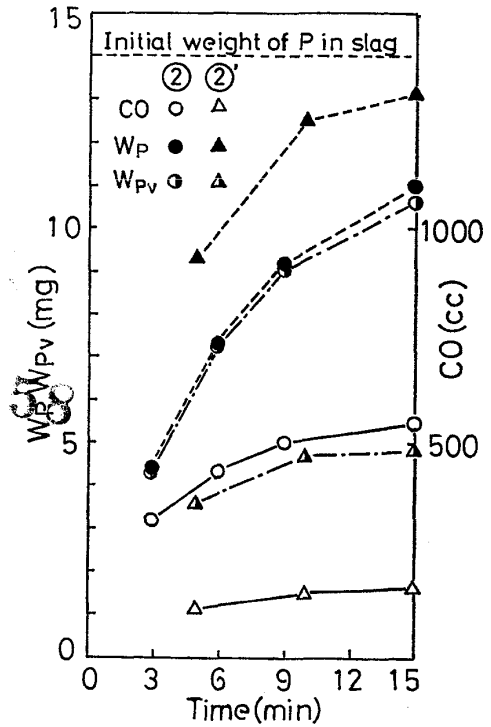


Fig. 9. Change in the weight of phosphorus reduced from slag (W_P), vaporized phosphorus (W_{PV}) and volume of CO evolved on the reduction with time.

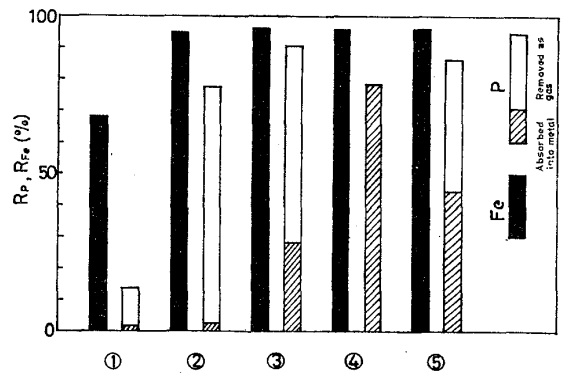


Fig. 10. Mass balance of phosphorus and iron after reduction.

鉄率, 気化脱りん率を, ②, ⑤については炭素粉末 0.2 g のものについて, ヒストグラムで Fig. 10 にまとめた。

ここで本法を工業化した場合, 問題となるのは, Sn-Fe 合金からの Sn の回収であろう。Sn の精錬時に, フェロシリコンを添加して Sn を回収するプロセスを考えて, Fig. 11 に Fe-Sn-Si 系合金の, 1300°C における Sn の溶解度¹⁵⁾を示した。これによれば, Fe-Si (20~30%) 合金の Sn 溶解度は 2~3% なので, 使用した Sn の 97~98% は回収可能であるが, なお問題は残る。この 2~3% Sn を含んだ Fe-Si 系合金の, 脱 Sn

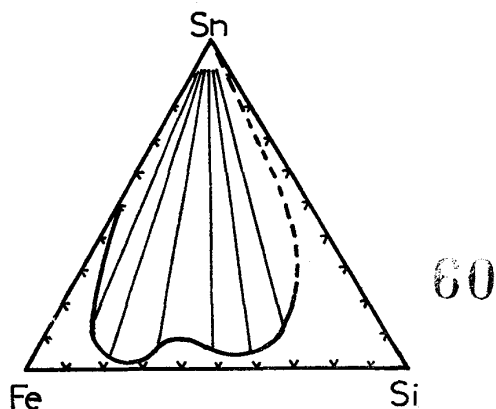


Fig. 11. The 1300°C isotherm section through the system¹⁵⁾ Fe-Si-Sn, illustrating the miscibility gap.

については別途研究中であり、Sn を 0.005% 程度まで除去できることがわかっている¹⁶⁾。

4. 結 言

転炉スラグのりんの還元気化除去量を大きくするには、1) : 還元生成するりん量と、同時点での (FeO) 還元による CO 発生量を共に大きくする。2) : 還元生成した金属鉄を、還元生成したりんガスの近傍から速かに除去する必要がある。1) を促進するには、炭素粉末の混合量の調整など、スラグと還元剤の接触面積を十分に大きくし、脱りんが前記反応 [4] で規制されないようにすること、2) については、還元生成した金属鉄を速かに溶解し、しかも P の活量を大きくする (りんが溶解しにくい) 金属の併用が必要であり、本研究で使用した Sn は、十分にこの機能を果している。しかし、還元剤に黒鉛坩堝を用いた場合のように、スラグと還元剤の接触面積が、ある値以下の時は、Sn を使用すると、脱りんは反応 [4] で規制される上に、Sn が P の活量を増大させるので、気化脱りん率は高いが、脱りん率そのものは大幅に低く、りんはスラグ中に残りやすい。Fig. 10 からわかるように、炭素粉末と金属 Sn 併用の実験②においては、脱鉄率=95.1%、脱りん率=77.8%気化脱りん率=96.8% が得られ、この実験の目的をかなり達成している。鉄を純粋な形で回収できない点が問題ではあるが、一回の操作で、りん、鉄が個別に分離回収できる可能性が示された。

なお、一般にりんを含む熔融金属酸化物を炭素で還元する際には、本研究で見られたように、多量に発生する CO ガスが、同時に還元されたりんガスを運び去るキャ

リアーの働きをするので、いわゆる気化脱りん現象が観察される。本研究室でも半還元クロムペレット、鉄焼結鉱の熔融還元時に、かなり高い気化脱りん率を得ており、新しいプロセスを考える場合に極めて興味深い。

終わりにあたり、本研究に協力された、当研究室文部技官井上安太郎氏に感謝の意を表します。なお本研究の一部は、日本鉄鋼協会“スラグの有効利用に関する基礎研究部会”の研究費により行われたものであることを付記する。

文 献

- 1) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼 60 (1977) 9, p. 1520
- 2) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: *ibid* p. 1526
- 3) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼 65 (1979) 2, p. 273
- 4) J. F. ELLIOTT: *Thermochemistry for Steelmaking vol. II* (1963) p. 485 [Addison Wesley Publishing]
- 5) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1971) p. 221 [日刊工業新聞社]
- 6) E. T. TURKDOGAN: *The Making Shaping and Treating of Steel* (1964) p. 296 [U. S. Steel]
- 7) E. T. TURKDOGAN: *ibid* p. 347
- 8) F. D. RICHARDSON: *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy 1* (1974) p. 179 [Academic Press]
- 9) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1971) p. 214 [日刊工業新聞社]
- 10) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼 61 (1975) 14, p. 2933
- 11) J. F. ELLIOTT: *Thermochemistry for Steelmaking Vol. II* (1963) p. 502 [Addison Wesley Publishing]
- 12) R. G. WARD: *An Introduction to the Physical Chemistry of Iron and Steelmaking* (1962) p. 122 [Edward Arnold]
- 13) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI 173 (1953) p. 221
- 14) 奥田欽之助, 村中 貢, 武田菊雄, 阿部 浩, 桜井良治, 後藤一義: 鉄と鋼 63 (1977) 2, p. 338
- 15) P. A ; WRIGHT: *Extractive Metallurgy of Tin* (1966) p. 112 [Elsevier Publishing Co.]
- 16) R. MORALES, N. SANO, Y. MATSUSHITA: *Proceedings of the Second Japan-Sweden Joint Symposium on Ferrous Metallurgy Dec. (1978) p. 144*