

## 論 文

UDC 669.162.267.646 : 669.046.545.2 : 661.321

## ソーダ灰による溶鉄の精錬プロセス

丸川 雄浄\*・城田 良康\*・姉崎 正治\*・平原 弘章\*

## Refining Process of Molten Iron by Sodium Carbonate

Katsukiyo MARUKAWA, Yoshiyasu SHIROTA, Syozi ANEZAKI, and Hiroaki HIRAHARA

## Synopsis:

As far as we use a blast furnace to produce hot metal, it is most important to control dephosphorization for the improvement of the present steel making process. In view of this, many refining processes to control dephosphorization economically have been studied.

We investigated the refining process of molten iron by using sodium carbonate, mainly for dephosphorization, and obtained the following results,

(i) When the sodium oxide type slag is used, the simultaneous dephosphorization and desulfurization occur, because dephosphorization proceeds in spite of its very low total iron content in comparison with the calcium oxide type slag.

(ii) The degree of dephosphorization is affected by the content of carbon and silicon in molten iron as well as temperature.

(iii) The prospect for a new steel making process based on the treatment by sodium carbonate depends upon the establishment of a technique to control desiliconization of hot metal, the simultaneous dephosphorization and desulfurization by sodium carbonate, and the development of a sodium carbonate recovery process from the slag.

## 1. 結 言

高炉法を前提とした製鋼精錬の進歩は、LD 転炉によつて大きな飛躍をとげた。さらに現在は、Q-BOP 法、複合吹錬法（上吹酸素-底吹攪拌法）へと新しい発展の時期を迎えようとしている。

しかし、高炉溶鉄を主原料とする製鋼精錬であるかぎり、現在あるどのようなプロセス形態をとつても、最大の精錬課題は脱リンをいかに合理的に行うかということである。すなわち LD 法においてのみならず、Q-BOP 法、複合吹錬法においても、脱リンはまったく同じウェットで重要な課題として残っている。

このような観点から、溶鉄脱リン処理について、従来より基礎的研究においても、現場操業においても、数多くの検討が加えられている<sup>1)</sup>。

一方、古くからソーダ灰による脱リン脱硫の可能性については文献等<sup>2)~4)</sup>にも見られるごとく公知のものであるが、鉄鋼精錬の実操業に導入されて工業化されたのは脱硫に対してのみであり、せいぜい 5 kg/t といった少量添加が炉外精錬として 1960 年代以降で行われてき

た。それもソーダ灰のもつ化学反応としての活性度の高い性質を完全に制御するまでの技術がともなわず、最近ではむしろ溶鉄のソーダ灰処理は低下傾向にあつた。すなわち、ソーダ灰の耐火物に対するエロージョンの問題と、処理時における種々の作業性等の問題に対して新しい技術を積極的に加え、その制御を完全なものにすることなしに、他のカーバイドあるいは生石灰系の媒溶剤による処理へと移行しつつあつた。さらにもう一つ決定的なことは、カーバイドとの比較で言えば有利であるが、生石灰系との比較で言えば、コスト的に完全にソーダ灰の方が不利であつた。すなわち、生石灰とソーダ灰とは、コストにおいて 4~5 倍の差があり、これが、ソーダ灰が化学反応的にいくら活性で、制御の仕方によつてはすぐれた精錬効果を引き出すことができたとしても、古い低レベルの技術としてすたれていく原因となつていた。

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の再回収というプロセスが具体化されるにいたり<sup>5)6)</sup>、大量のソーダ灰を使用するソーダ灰脱リン脱硫同時処理法の実現の可能性が大きくなり、それに伴い、現

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 3 月 21 日受付 (Received Mar. 21, 1980)

\* 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Hikari Kashima-cho Kashima-gun 314)

状の生石灰系媒溶剤を用いた転炉吹錬とは大きく異なつた新しい精錬法の可能性が出てきたと考えられる<sup>7)~16)</sup>。

そこで、このソーダ灰処理による一連の新精錬法にねらいを据えて、ソーダ灰脱リン反応につき基礎的に調査し、これをもとにして、ソーダ灰脱リン脱硫同時処理のフィージビリティスタビィーを行つたので報告する。

### 2. 実験方法

基礎反応の調査については、Fig. 1, Fig. 2 に示すタンマン炉および高周波溶解炉を用いて行つた。

また、実操業ベースにおけるテストは、Fig. 3 に示す設備を用い、インジェクション法により、ソーダ灰添加を行い調査した。

基礎実験の手順は、電解鉄および合金 (Fe-Mn, Fe-P, Fe-S) および黒鉛をるつぽ内に入れ溶解する。所定の温度に調整した後、Fe-Si を添加し、[Si] レベルのコントロールを行い、処理前試料を採取する。その後、ソー

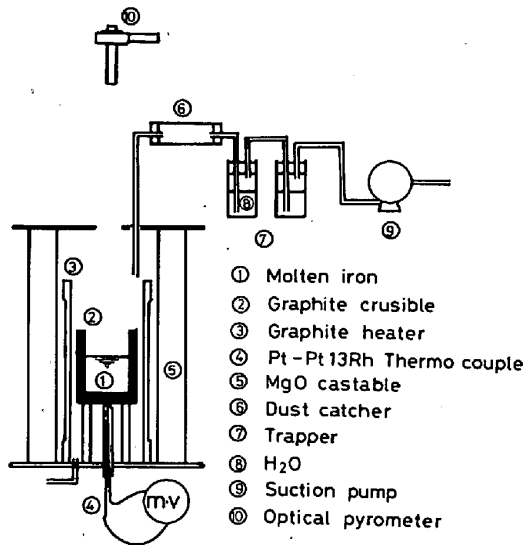


Fig. 1. Experimental apparatus (Tamman Furnace)

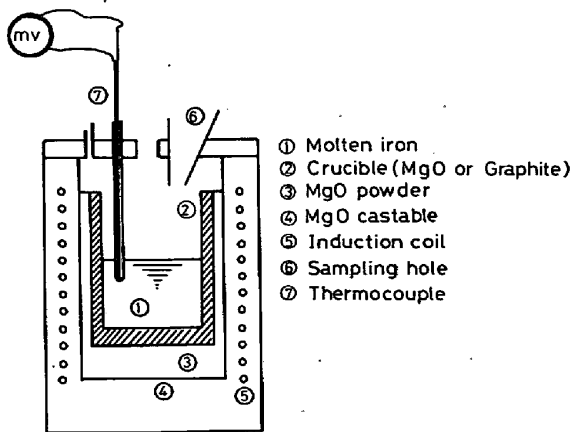


Fig. 2. Experimental apparatus.

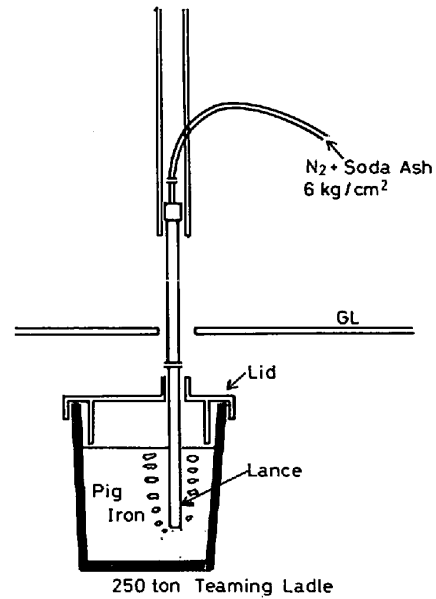


Fig. 3. Test Plant of Soda Ash Injection.

ダ灰をるつぽ上部より所定量 (タンマン炉: 100 g/回, 高周波炉: 200 g~240 g/回) を添加し、約 10~15 min 後に試料採取および测温を行い、このサイクルを 5 回くりかえした。試料採取方法は、タンマン炉の場合、メタルは石英管ピンサンプラーにて、スラグはテスト後るつぽ内より採取した。高周波炉の場合、メタルはスプーン汲み出し金型急冷法を用い、スラグは最終メタル採取後スプーンにて汲み出した。

実操業ベースの場合は、250 t 溶鉄鍋でのテストであり、事前に脱珪処理を行い、[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し、脱リン反応を調査した。試料は鍋中より直接、金型急冷サンプラーにより採取し、スラグは鉄棒急冷附着法にて採取した。

分析方法は、溶鉄中 [C], [Si], [Mn], [P], [S] については、JIS 法に基づき湿式法で行つた。また、スラグ分析は、JIS 法鉄鉱石分析法に準じて行つた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 溶鉄中 [Si], [Mn], [P], [S] の挙動

Fig. 4 にタンマン炉を用い、1300°C、黒鉛るつぽ使用の場合の [Si], [Mn], [P], [S] の挙動を示す。ソーダ灰を添加することにより、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、従来の生石灰系媒溶剤の場合と異なり、スラグ組成においては、(T·Fe) = 1% と非常に低いにもかかわらず、(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) = 6.5~11% と高く保たれている点が注目される。Na<sub>2</sub>O は Na 分析値からの計算

Table 1. Composition of Slag and Dust.

		C*	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	C	T·Fe	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>
T*									
Slag	1 300	[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
	1 400	[Si]=0.60%	39.33	36.14	0.56	0.80	1.29	1.51	0.92
	1 500	[Si]=0.54%	57.50	21.98	0.09	0.30	1.50	7.98	0.38
Dust	1 300	[Si]=0.56%	2.52	45.73	0.51	0.06	14.47	0.86	
	1 400	[Si]=0.60%	1.33	39.94	0.06	0.07	12.53	0.94	
	1 500	[Si]=0.54%	0.62	45.45	0.14	0.01	14.12	1.17	

C\* : Composition (%), T\* : T(°C)

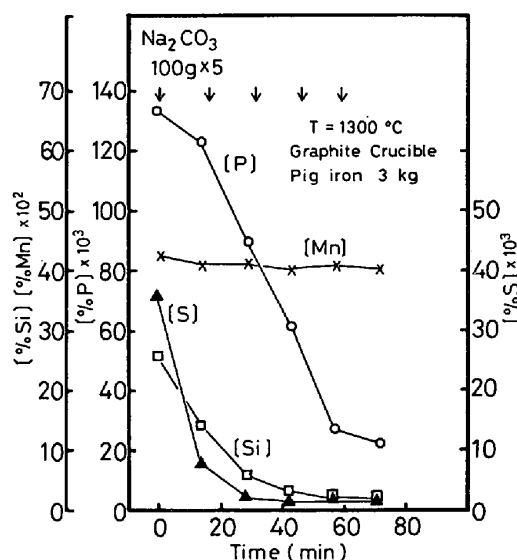


Fig. 4. Change in [%Si], [%Mn], [%P] and [%S] with time on Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition. ([%Si]<sub>i</sub>=0.26%)

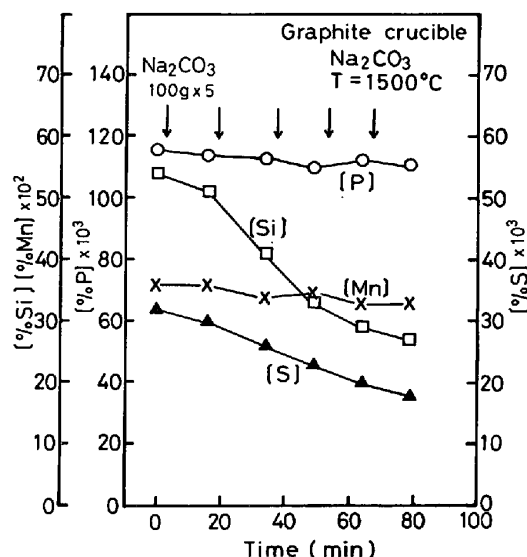


Fig. 5. Change in [%Si], [%Mn], [%P] and [%S] with time. ([%Si]<sub>i</sub>=0.54%, T=1 500°C)

値であるが、スラグ中のCはほとんどフリーカーボンであり、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>としてスラグ中に存在するNa量は無視できると考えられる。また溶銑温度1 500°Cの場合のダスト中には、(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)=0.5%程度含有されている。

### 3.2 溶銑温度の影響

Fig. 5 にタンマン炉を用い、1 500°C、黒鉛るつぼ使用の場合の[Si], [Mn], [P], [S]の挙動を示す。1 300°Cの場合に比べ、脱珪、脱リン、脱硫の3反応ともに著しく抑制されている。これら温度の影響につきまとめるとFig. 6 のようになり、本実験条件下では、1 300°Cにて80~85%の脱リン率が、1 500°C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、(Na<sub>2</sub>O)が減少し、それにつれ

て、脱リン、脱硫が悪くなっていることがわかる。

Fig. 7 に高周波炉を用い、低炭未脱酸溶鋼に対し、ソーダ灰を添加した場合の脱リン、脱硫反応の状況を示す。溶銑の場合と異なり、1 650°Cにおいても、脱リン反応が非常に効率よく進行しており、また処理後の復リンも見られない。

Fig. 8 にソーダ灰脱リン反応におよぼす温度の影響をまとめて示す。低炭未脱酸溶鋼の場合には、1 600°Cから1 700°Cに溶鋼温度が上昇しても、脱リン率の低下は10%以下であり、溶銑の場合と比べ、脱リン反応に対する温度依存性は非常に少ないと言える。

### 3.3 溶鉄中[C], [Si]レベルの影響

#### (1) 炭素の影響

Fig. 8 の温度の影響をみた図中に、すでに溶鉄中[C]

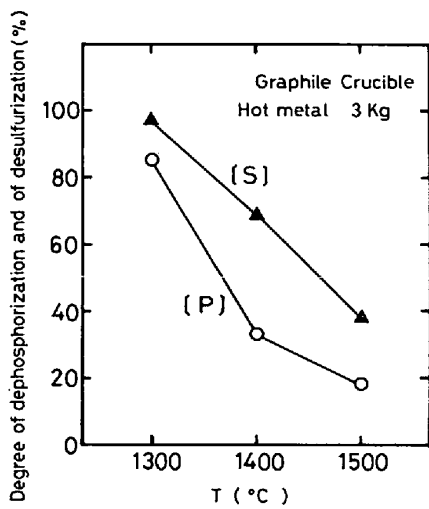


Fig. 6. Effect of temperature on the degree of dephosphorization and desulfurization of hot metal by sodium carbonate.

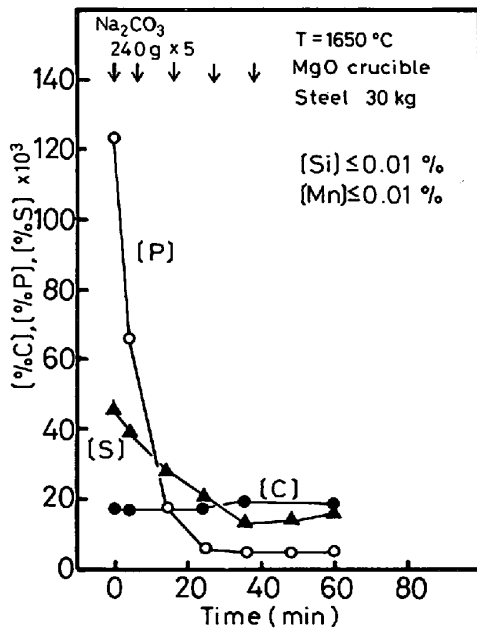


Fig. 7. Change in [%C], [%P], [%S] in un-deoxidized steel by addition of sodium carbonate.

の影響は明瞭に出ているが、さらなるつば材質を変えて、脱リン反応におよぼす炭素の影響について調査した。

Fig. 9 に黒鉛るつばおよびマグネシアるつば使用時の脱リン率を示す。いずれも処理温度は 1300°C であり、また溶鉄中の [C] は、黒鉛るつばの場合は [C] = 4.5% とほぼ飽和値を示し、マグネシアるつばの場合は [C] = 4.0~4.3% と若干飽和値より低目になっている。この結果より、マグネシアるつばの場合に比べ、黒鉛るつばの場合は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する炭素(溶鉄中炭素およびるつば材質

	[C]	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Crucible
●	<0.05 %	40 kg/ton	MgO
○	4.2~4.5 %	40 kg/ton	MgO
□	4.5 %	40 kg/ton	Graphite

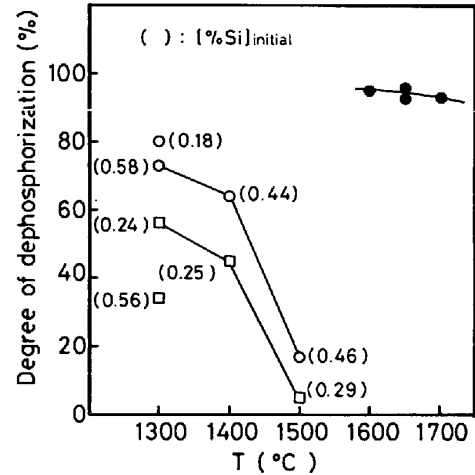


Fig. 8. Effect of temperature on the degree of dephosphorization by sodium-carbonate.

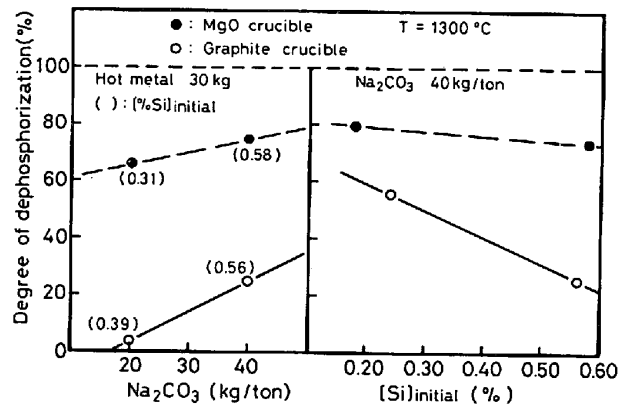


Fig. 9. Effect of crucible materials and [%Si] initial on the degree of dephosphorization by sodium-carbonate.

としての炭素ともに)が大きく影響していると考えられる。

## (2) [Si] の影響

Fig. 9に溶鉄中初期 [Si] レベルと脱リン率との関係を示すが、[Si] レベルが低下するほど脱リン率が高くなっている。

また Fig. 10 に実操業ベースにおける溶鉄中へのソーダ灰インジェクションによる [Si] と [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、ソーダ灰の脱リン効率が悪くなっている。これは [Si] が高い場合は、[Si] または (SiO<sub>2</sub>) とソーダ灰との反応が優先するため、スラグ塩基度が低下し、さらに [P] と反応するソーダ灰量が減少するためと考えられる。

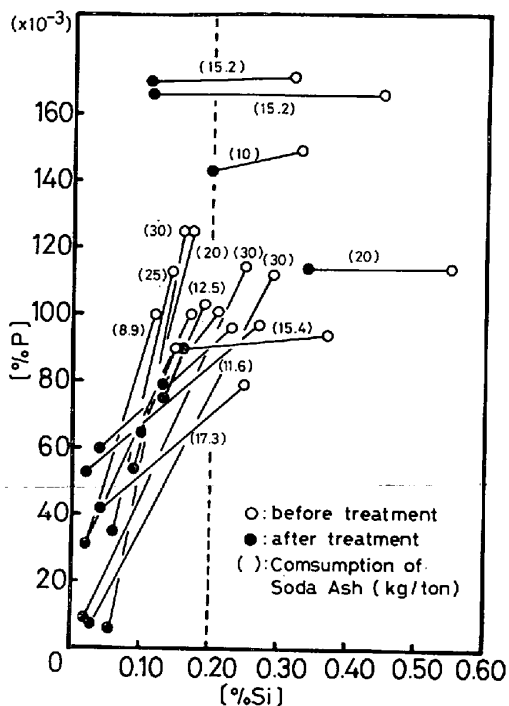


Fig. 10. Relation between [%Si] and [%P] on addition of Soda Ash. (Sumitomo Metals, Kashima 250 t Teaming Ladle)

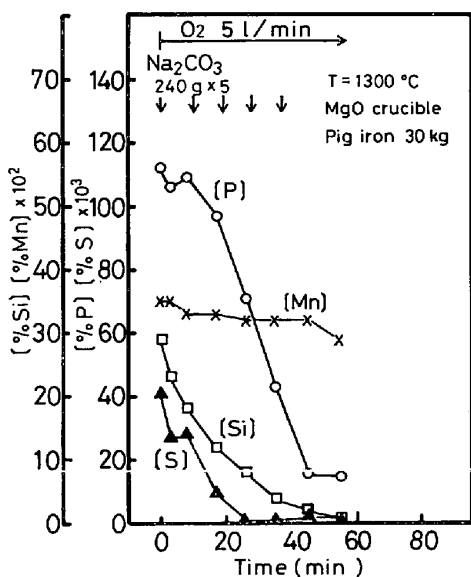


Fig. 11. Change in [%Si], [%Mn], [%P], [%S] in hot metal by addition of sodium-carbonate using  $O_2$  blowing.

### 3.4 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. 11 に溶鉄に対するソーダ灰脱リン反応におよぼす酸素吹き併用テストの結果を示す。酸素吹き併用により、脱リン反応は効率よく進行し、かつ処理後の復リンがソーダ灰単用の場合に比べ少なくなっている。また溶鉄中 [Mn] は酸素吹きを併用してもほとんど低下しな

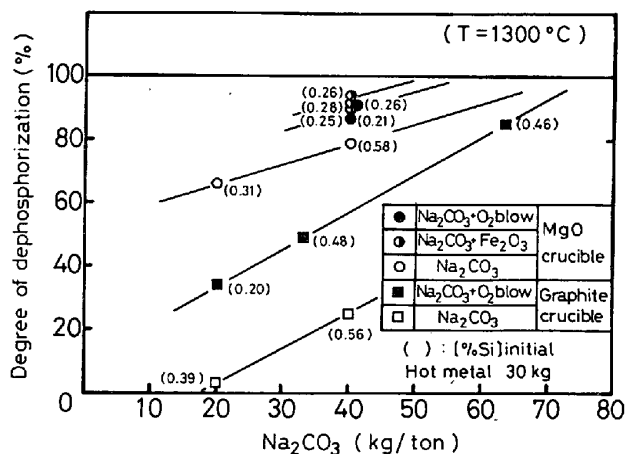


Fig. 12. Effect of  $O_2$ -blowing and of  $Fe_2O_3$  addition on the degree of dephosphorization by sodium-carbonate.

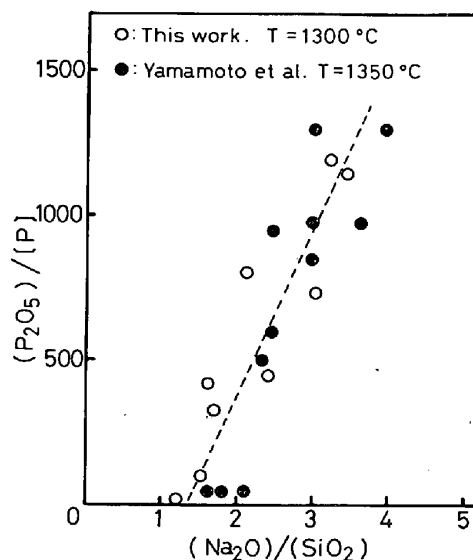


Fig. 13. Effect of basicity of slag on the distribution ratio of phosphorous between metal and slag.

い。これらの結果をまとめて Fig. 12 に示す。酸素吹きまたは酸化鉄( $Fe_2O_3$ ) 混合により、マグネシアるつば使用時は脱リン率が約 15% 程度向上し、また黒鉛るつば使用時には脱リン率が約 30% 程度向上する。

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高くなっている。

また脱リン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 20 kg/t 以上においては全く認められなかった。

### 3.5 スラグ-メタル間のリンの分配とスラグ組成

スラグ塩基度、 $(Na_2O)/(SiO_2)$  とリンの分配比、 $(P_2O_5)/[P]$  の関係を Fig. 13 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。また図中に山本<sup>14)</sup>らの結果も示すが同じ傾向を

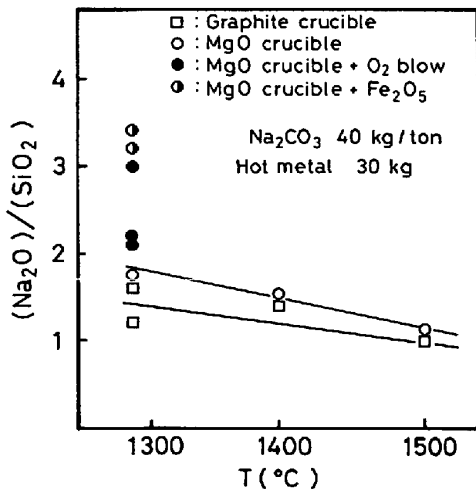


Fig. 14. Effects of temperature and oxidation-potential on the basicity of slag.

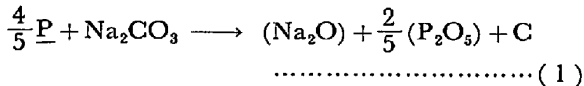
示している。また Fig. 14 に示すようにスラグ中の塩基度は、溶鉄温度が低いほど、あるいは、酸素吹き、酸化鉄混合を行うほど高くなっている。

すなわち、ソーダ灰脱リン反応を促進させるためにはスラグ中の  $(\text{Na}_2\text{O})/(\text{SiO}_2)$  を高位に保つことが必要であり、処理温度の影響、酸素吹き等による脱リン率の向上等は、このスラグ塩基度に起因していると考えられる。

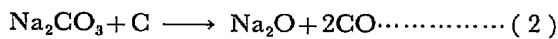
#### 4. 考 察

##### 4.1 ソーダ灰脱リン反応機構について

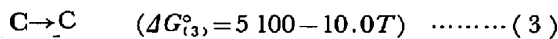
ソーダ灰による脱リン反応は、井上<sup>11)</sup>らの報告にあるように



なる反応により生じるとし、さらに溶鉄の場合は、溶鉄中の炭素の活量 ( $a_c$ ) がほぼ 1 と考えられるため、(1) の反応により析出した C により、添加したソーダ灰の一部は、次の反応で解離すると推定される。



また溶鉄中の炭素が低い場合、析出した C は、



なる反応で溶鉄中に溶解すると考えられる。(1) の反応の標準自由エネルギーを求めると(4)式のようなになる<sup>17)~20)</sup>。

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 37540 + 24.18T \quad \dots\dots\dots (4)$$

この結果、標準状態においては、(1)式による脱リン反応は生じることはできない。そこで、自由エネルギー変化 ( $\Delta G_{(1)}$ ) を考えると(5)、(6)式のようなになる。

$$\Delta G_{(1)} = \Delta G_{(1)}^\circ + RT \ln K \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$K = \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot (a_{\text{P}_2\text{O}_5})^{2/5} \cdot a_c}{(a_{\text{P}})^{4/5} \cdot a_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで本実験結果より

(Case. 1) ……溶鉄

$$a_{\text{P}} = [\% \text{P}] = 0.010, \quad a_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1, \quad a_{\text{Na}_2\text{O}} = 1$$

$$a_c = 1 \text{ ([C]飽和)}$$

(Case. 2) ……低炭溶鋼

$$a_{\text{P}} = [\% \text{P}] = 0.010, \quad a_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1, \quad a_{\text{Na}_2\text{O}} = 1,$$

$$a_c = [\% \text{C}] = 0.01$$

として  $\Delta G_{(1)}$  を求めると、次のようになる。

$$\text{(Case. 1)} \quad \Delta G_{(1)} = 37540 + 31.50T$$

$$+ 1.83 \cdot T \log(a_{\text{P}_2\text{O}_5}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{(Case. 2)} \quad \Delta G_{(1)} = 42640 + 16.01T$$

$$+ 1.83 \cdot T \log(a_{\text{P}_2\text{O}_5}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

すなわち、スラグ中のリンの活量、 $(a_{\text{P}_2\text{O}_5})$  が  $\text{Na}_2\text{O}$  の存在下では、非常に小さくなることが予想され、 $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$  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。(7)、(8)式より  $\Delta G_{(1)} < 0$  なる条件を満たす  $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$  を求めると

(Case. 1)

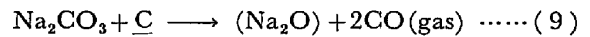
$$a_c = 1, \quad a_{\text{P}_2\text{O}_5} = 10^{-30} \text{ のとき, } T > 1604^\circ\text{K}$$

(Case. 2)

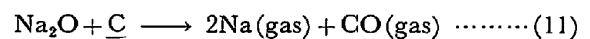
$$a_c = 0.01, \quad a_{\text{P}_2\text{O}_5} = 10^{-30} \text{ のとき, } T > 1096^\circ\text{K}$$

の範囲において、脱リン反応が進行する。

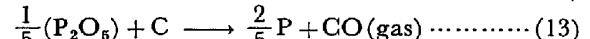
一方、溶鉄中の炭素の活量が大きい場合には、次の反応が生じると考えられる。



$$\Delta G_{(7)}^\circ = 109666 - 62.04T^{18)20)} \quad \dots\dots\dots (10)$$



$$\Delta G_{(9)}^\circ = 102830 - 75.7T^{19)20)} \quad \dots\dots\dots (12)$$



$$\Delta G_{(11)}^\circ = 33560 - 38.11T^{19)20)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

これらの反応は高温ほど進行しやすい反応である。従って、溶鉄において、ソーダ灰による脱リン反応が高温になるほど劣化する理由は、

(i) 添加したソーダ灰が、(9)、(11)式により還元され Na ガスとして蒸発するため、反応に寄与するソーダ灰量が減少する。

(ii) スラグ中の  $(\text{Na}_2\text{O})$ 、 $(\text{P}_2\text{O}_5)$  が、(11)、(13)式により還元され復リン反応が生じる。

の 2 点によると考えられる。

黒鉛るつぼとマグネシアるつぼとで脱リン率に差が生じた理由も、黒鉛るつぼ使用時には、(9)、(11)、(13)の反応がマグネシアるつぼの場合より進行しやすいため復リン反応が多くなったためと考えられる。

さらに低炭未脱酸溶鋼の場合、ソーダ灰による脱リン

Table 2. Result of P balance between slag and metal.

Test	Metal		Slag		Weight of slag (g)	P Balance		[%Si] Initial (%)
	-ΔP (%)	-ΔSi (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)		Metal (g)	Slag (g)	
Graphite crucible	0.004	0.15	40.0	0.3	241	1.2	0.4	0.56
Graphite crucible O <sub>2</sub> blow	0.066	0.38	31.7	7.2	770	19.8	24.1	0.48
MgO crucible	0.017	0.23	36.3	2.2	406	5.1	3.9	0.58
MgO crucible O <sub>2</sub> blow	0.104	0.35	21.6	8.0	1 040	31.2	36.5	0.26

Hot metal 30 kg, Temp = 1300°C

反応の温度依存性が溶鉄に比し、著しく小さく、かつ、高温になつても、溶鉄温度 1300°C の場合と同等以上の脱リン率が得られる理由は、低炭未脱酸溶鋼の場合には、

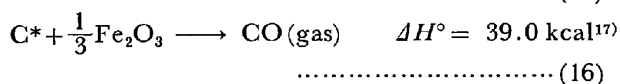
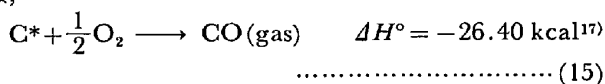
(i) (9), (11); (13)式によるソーダ灰の蒸発ロスおよびそれともなう復リン反応がほとんど生じない。

(ii) [C] の低下にともない(1)式の脱リン反応自身が進行しやすくなる。

と考えられる。

#### 4.2 酸素吹きおよび酸化鉄混合添加の効果について

溶鉄におけるソーダ灰脱リン反応は、すでに述べたように、(1)式と(13)式の反応の差として生じると考えられる。したがつて、酸素吹きまたは酸化鉄混合の場合には、



なる反応により、(9)(11)(13)式に関与する炭素ポテンシャルを低下させるため、スラグ中の (Na<sub>2</sub>O) を高位に保ち、復リンを抑制し、脱リンに有利な条件をつくるためと考えられる。(ここで、C\* は溶鉄中の炭素、スラグ中の炭素、およびるつぼ材質としての炭素を示す。)

さらに(1)式の脱リン反応生成物としての炭素が酸素または、酸化鉄により CO ガスとして除去されるため、脱リン反応自体も促進される効果も加わっていると考えられる。

酸素吹きと酸化鉄混合とでは、酸化鉄混合の方が若干脱リン率が向上しているが、これは、(15)(16)式に示したように、酸素吹きによる C\* の酸化は発熱反応であり、逆に、酸化鉄による C\* の酸化は吸熱反応であるため、酸化鉄混合時には酸素吹きの場合に比べスラグ温度が低くなり、(11)(13)式による復リン反応が抑制されるためと考えられる。

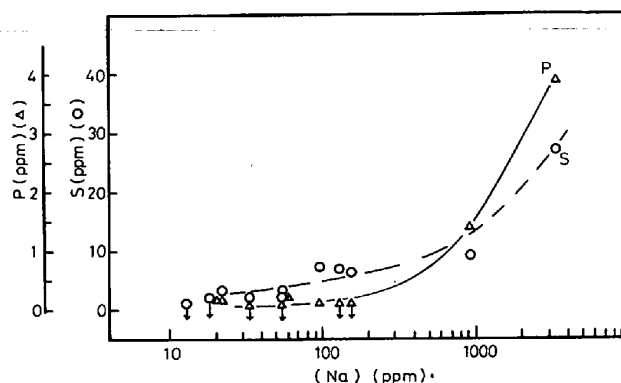


Fig. 15. Relation between Na and P or S in the Waste Gas.

#### 4.3 リン-バランス

Table 2 にスラグ-メタル間のリンバランスの計算結果の一例を示す。スラグボリュームはシリコンバランスより算出した。この結果より、ソーダ灰単味の場合と、酸素吹き併用の場合とで、脱リン量に大きな差が見られるほかに、リンバランスに注目すると、酸素吹き併用の場合、溶鉄より脱リンされたリンは、すべてスラグに移行していると考えられる。この場合、スラグへ移行したリン量の方が多くなっているのは、スラグボリュームの見積りが過多になつたためと思われる。一方ソーダ灰単味の場合、溶鉄より脱リンされたリンは、スラグへの移行だけでは、バランス的に合わず、スラグ-メタル系の外へ、すなわち気化を暗示していると考えられる。Fig. 1 に示した装置を用い、ダスト除去後の排ガスを純水の捕集ビンに通した場合、純水中の Na, P, S の分析結果を Fig. 15 に示す。P, S のガス相への移行は、Na のガス相への移行と関係があることが推定される。

以上の結果より、リンのガス相への移行については、次のように考えられる。すなわち、スラグ中の (Na<sub>2</sub>O), (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の C\* による還元は、(1)スラグ-メタル間、(2)スラグ-るつぼ間、(3)スラグ中の炭素との直接反応の3ルートにて進行すると考えられる。したがつて、ソー

ダ灰添加時、酸素吹きあるいは酸化鉄混合を行つた場合はスラグ中の炭素ポテンシャルが低くなり、かつ高周波溶解炉によるメタル攪拌によりスラグ-メタル間の接触が促進されるため、(1)のスラグ-メタル間での( $\text{Na}_2\text{O}$ ), ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) の還元反応が主となるためにリンバランスがスラグ-メタル間ではほぼ一致すると考えられる。

一方、ソーダ灰のみの添加の場合には、スラグ中の炭素ポテンシャルが酸素吹き等と比べ高いため、(3)のルートによる ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) の還元反応が生じ、それにより生じた  $\text{P}_2$  の一部がメタルと接触する前にガス相へ移行するものと考えられる。また黒鉛をつぼの場合は、(2)のルートによる還元反応が加わるため復リン反応がさらに助長され、ガス相への移行の割合が増しているものと考えられる。

4.4 ソーダ灰精錬の特徴

現状の生石灰系媒溶剤を用いた場合の精錬プロセスとの比較において、ソーダ灰精錬の特徴を挙げると、ソーダ灰系スラグは ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) の吸収能が、生石灰系スラグの2倍以上あり、しかもその場合のスラグ中 ( $\text{T} \cdot \text{Fe}$ ) 含有量が、生石灰系の脱リン時は 20~40%<sup>1)</sup> 程度であるのに対し、ソーダ灰系は、1%以下と非常に低いことにある。またマンガンの酸化もソーダ灰系は非常に少ない。これらの原因としては、

①  $\text{Na}_2\text{O}$  及び  $\text{CaO}$  と  $\text{P}_2\text{O}_5$  との結合で比較した場合、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  の結合の方が、 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  より相当強く、低酸化ポテンシャルでもスラグ中に  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  は安定化できる。

②  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系スラグにおいては、 $\text{FeO}$  又は  $\text{MnO}$  の活量係数が生石灰系にくらべ大きくなり<sup>2)</sup>、低  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  でも実際の酸化ポテンシャルとしてはある程度確保される。

の2点が相乗的に作用していると考えられる。

また、その他のソーダ灰精錬の特徴として、脱硫反応が同時に進行する、あるいは脱炭がほとんど生じない点が挙げられる。この現象は、上述の①の効果によるものと考えられ本質的にすぐれた精錬プロセスとなつている。Fig. 16 にこれら反応系の酸化ポテンシャルと各反応の定性的な関係を示す。

次に発生スラグについては、ソーダ灰回収処理により 70~80% のソーダ灰の再使用が可能となり、廃棄スラグ量は現転炉スラグの 1/4 以下となる。さらにこの廃棄スラグは転炉スラグのような膨張崩壊性がなく、高炉スラグのバラス並みに安定なため、土木建材用として使用可能である。

Oxygen Potential in slag	decrease ← → increase (reduction)	
(T.Fe) in slag	-1% (Soda Ash)	20~30% (Lime)
Form of P in slag	Soda ash	$\text{Na}_3\text{P}$ ( $\text{P}^{3-}$ ) $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ( $\text{P}^{5+}$ )
	Lime	$\text{Ca}_3\text{P}_2$ ( $\text{P}^{3-}$ ) $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ( $\text{P}^{5+}$ )
Form of S in slag	$\text{Na}_2\text{S}$ $\text{CaS}$ ( $\text{S}^{2-}$ )	$[\text{S}]$ ( $\text{S}^{4+}$ ) ( $\text{S}^{6+}$ )
Behaviour of Mn oxydation	(Mn)	$\text{MnO}$ ( $\text{Mn}^{2+}$ )
Behaviour of Si oxydation	$[\text{Si}]$	$\text{SiO}_2$ ( $\text{Si}^{4+}$ )

Fig. 16. Schematic expression of relation between Oxygen potential in slag and behaviours of  $[\text{Si}]$ ,  $[\text{Mn}]$ ,  $[\text{P}]$  and of  $[\text{S}]$  by Soda Ash treatment.

5. ソーダ灰精錬プロセスの検討

以上のソーダ灰による溶鉄の脱リン反応の調査をもとにして、実操業におけるソーダ灰脱リン脱硫処理を中心とした新精錬プロセスについて述べる。

5.1 溶鉄に対するソーダ灰処理法

このプロセスの精錬フローを Fig. 17 に示す。すなわち高炉出銜後脱珪処理を行い、 $[\text{Si}] < 0.10\%$  にした後、ソーダ灰を約 18 kg/t 添加することにより溶銜段階で脱リン、脱硫を完了させる。 ( $[\text{P}] \leq 0.010$ ,  $[\text{S}] \leq 0.003\%$ )  $[\text{Si}]$ ,  $[\text{P}]$ ,  $[\text{S}]$  の除かれた溶銜は転炉内でスラグなしで脱炭と昇温を行い適中率よく終点を迎える。酸化ポテンシャルの高いスラグがないこと、あるいは現状スラグを用いた LD 転炉法に比し、 $[\text{C}]-[\text{O}]$  平衡に近い低酸素状態にあること等により、出鋼中の合金歩留が向上し、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、脱珪処理スラグは製銜サイドに全量リターンされる。またソーダ灰スラグはソーダ灰回収プラントへまわされ、ソーダ灰が回収される。したがって抽出残分のスラグは 10 kg/t とさらに少なくなる。これについては、先に述べたごとく生石灰系の転炉スラグと異なりバラスとして利用可能なものである。

5.2 溶鋼に対するソーダ灰処理法

基礎研究の中で、ソーダ灰による脱リン反応に対する



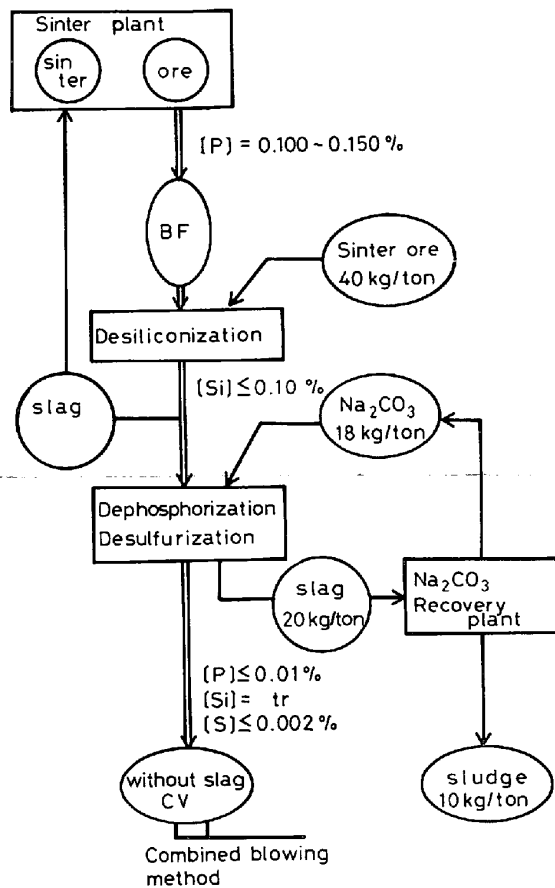


Fig. 17. New refining process using soda ash flux.

溶鉄中の炭素の影響について明らかにした。すなわち、処理系内の炭素の活量 ( $=a_c$ ) が低下することにより、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}(\text{gas})$  によるソーダ灰の蒸発ロスを抑制し、脱リン反応に寄与するソーダ灰量の減少を防止できる。さらに  $a_c$  の低下により、脱リン反応そのものが促進されるため  $1600^\circ\text{C}$  以上の高温でも脱リン反応が十分進行し、かつソーダ灰原単位も溶鉄に比し大幅に減少できる可能性がある。

これらの知見より必然的に溶鉄処理に対し、炭素濃度の低い溶鋼に対するソーダ灰処理法が考えられる。これは、製鋼精錬の主たる目的である脱炭前で行う溶鉄処理に対し、主たる脱炭が終わってからソーダ灰処理を行おうとするものである。具体的には、転炉内および出鋼後が考えられる。

この溶鋼処理の特徴を溶鉄処理法との比較において考えるとそれぞれ一長一短がある。すなわち、脱リン反応のみを考えた場合は、たしかに溶鋼脱リンは前述したような長所があるが、酸化精錬を伴う場合にはなにがしかの鉄分等の有効成分のロスを生じ、また高温処理という点からソーダの耐火物に対するエロージョンは溶鉄処理に比しよりきびしいものになる点等がある。

### 5.3 ソーダ灰精錬の課題

以上述べたようなソーダ灰精錬の特徴を考えると今後このソーダ灰精錬プロセスが、新しい製造プロセス開発の柱となると考えられる。

しかし、今後解決すべき課題として、①溶鉄脱珪法の開発、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バランス等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つて、今後さらに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。

## 6. 結 言

3 kg タンマン炉、30 kg 高周波溶解炉および 250 t 溶鉄鍋におけるソーダ灰による脱リン脱硫同時反応の調査を行い、以下に示す結果が得られた。

(1) ソーダ灰による溶鉄の脱リン反応は、 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{C}]$  および温度に強く影響され、いずれも、これらが増加することにより、脱リン反応が抑制されることがわかつた。

(2) 生石灰系煤溶剤による脱リン反応に比し、ソーダ灰による脱リン反応の特徴は、脱リン生成物である  $\text{P}_2\text{O}_5$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  との化学親和力が非常に強く、低酸化ポテンシャルでもスラグ中に脱リン反応生成物が安定化するため、脱リン脱硫同時反応が進行し、かつ、鉄、マンガンのロスが非常に少なくなると考えられる。

(3) 以上の基礎事実を踏まえ、ソーダ灰による脱リン脱硫処理を中心とした新しい精錬プロセスを考えると、このプロセスの基本ユニットは、①溶鉄脱珪処理、②ソーダ灰脱リン脱硫同時処理、③ソーダ灰回収プロセスの3プロセスが一体となりはじめて可能となる。

以上の結果により、ソーダ灰による脱リン脱硫反応の概要が明らかになり、これを中心としたソーダ灰精錬の全貌とその展開が見えてきたと考えられる。

今後、溶鉄脱珪処理法、耐火物の選択、熱補償法、あるいはソーダ灰回収法等の開発とレベルアップをそれぞれ確立しながら、製鋼精錬プロセスの大きなイノベーションが展開して行くものと考えられる。

## 文 献

- 1) たとえば、中谷元彦、川見 明、池田隆果、松尾 享：鉄と鋼，64 (1964)，A33
- 2) A. I. ウィノグラードフ、M. N. ボルディレフ、G. A. ベレペルキン、P. A. セーリン、I. M. タラソフ、I. I. ズロチェフスキー：Metallurg, 5 (1964) 8, p. 9

- 3) *E. T. TURKDOGAN and W. R. MADDOCKS*: JISI, 162 (1949), p. 249, 171 (1952), p. 128
- 4) *W. OELSEN*: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 861
- 5) 野寄徳彦, 丸川雄浄, 三沢輝起, 姉崎正治, 岡本節男: 鉄と鋼, 65 (1979), S 216
- 6) 丸川雄浄, 三沢輝起, 三戸猛義, 姉崎正治, 岡本節男: 鉄と鋼, 65 (1979), S 733
- 7) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, 63 (1977), S 622
- 8) 平原弘章, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 64 (1978), S 639
- 9) 平原弘章, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 65 (1979), S 215
- 10) 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼: 65 (1979), S 734
- 11) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
- 12) 水渡英昭, 石坂 洋, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1848
- 13) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
- 14) 山本里見, 藤掛陽藏, 坂口庄一, 石川英毅, 吉井正孝, 中村 泰: 鉄と鋼, 65 (1979), S 211
- 15) 山本里見, 藤掛陽藏, 坂口庄一, 藤浦正己, 梶岡博幸, 吉井正孝, 福岡弘美: 鉄と鋼, 65 (1979), S 212
- 16) 小久保一郎, 尾形昌彦, 小菅俊洋, 中嶋睦生, 桑原正年, 山本里見, 山口武和: 鉄と鋼, 65 (1979), S 213
- 17) *O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCKS*: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed. (1967) [Pergamon Press]
- 18) *I. BARIN, O. KNACKE*: Thermochemical, properties of inorganic substances (1973) [Springer-Verlag]
- 19) *J. F. ELLIOTT and M. GLEISER*: Thermochemistry for steelmaking, 1 (1960) [Addison Wesley Pub.]
- 20) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968), p. 2 [日刊工業新聞社]
- 21) 佐野信雄: 私信