

技術報告

転炉スラグを利用した溶銑処理法の
基礎的検討塩見 純雄*・村木 靖徳*²・佐野 信雄*

Hot Metal Treatment by Using LD Slags

Sumio SHIOMI, Yasunori MURAKI and Nobuo SANO

Synopsis :

As a means of utilization of BOF slags, their usability to hot metal treatments in removing phosphorus and sulfur and in recovering manganese and iron was examined.

In order to avoid the melting point rise due to a decrease in FeO content in the slag, 10 to 40% CaCl₂ or CaF₂ was added to the slag and it was reacted with the hot metal of 50 g or 4 kg containing 0.1% P, 0.05% S and 5% C at 1350°C. The ratio of slag to metal in weight was 1 : 10.

While for desulfurization there was no difference in the effect of slag composition, most effective slag for dephosphorization was the one with 20% addition of CaF₂ which achieved 90% degree of dephosphorization and desulfurization in 20 min. Iron and manganese in the slag was recovered by 85—89% and 93—97%, respectively.

Thus, it was indicated that BOF slags, which are considered as industrial waste can be effectively utilized in hot metal treatments.

1. 結 言

転炉スラグの有効利用の一つとして、これが溶銑処理に使用可能か否かを検討した。すなわち、このスラグが① 高塩基性、② 高 (FeO) 濃度であり、③ 溶銑温度が転炉操業温度に比べ約 300°C 低く、なお脱りん力を保持していること、④ 溶銑には多量に炭素が存在すること (溶銑中りん、硫黄に対する炭素の相互作用係数が正)、を利用し、脱りん、脱硫反応を同時に進めようとするものである。この場合 (FeO) の還元に伴うスラグ融点の上昇を抑え、しかも高塩基度スラグの (FeO) の活量係数を増大させると考えられている CaCl₂¹⁾²⁾、あるいは CaF₂^{3)~6)} を配合して、脱りん、脱硫挙動を調査し、それらの最適添加量の把握、および転炉スラグ中の有用成分である鉄、マンガン回収を目的として実験を行った。

2. 実験目的と方法

実験は 1) るつぼ実験、2) ロッキング炉による実験、3) フォスフェイトキャパシティ測定実験の三つからなり、1) では脱りん、脱硫に及ぼす最適 CaCl₂、CaF₂ 添加量の把握、および初期 BOF スラグ中りん濃度の脱りに及ぼす影響、2) では 1) で得られた最適添加量に

より、実験規模を大きくし、さらにスラグ-メタル界面積を増大させた場合の、スラグ中 (FeO) 濃度と溶銑中りん、硫黄の挙動の関係のほかスラグの脱鉄、脱マンガン挙動の調査、3) ではこの実験で用いた BOF スラグのフォスフェイトキャパシティの測定を目的とした。それら 1)、2)、3) の実験方法を以下に述べる。

2. 実験方法

2.1 るつぼ実験

2.1.1 CaCl₂、CaF₂ 添加量の影響

実験は、1350°C、Ar 雰囲気、メタル 50 g、スラグ 7 g を用いた。使用した転炉スラグは Table 1 の P-100 で、-100 mesh に粉碎したもの (以後すべての実験において、スラグは同サイズ) に試薬 CaCO₃ から製造した CaO を混合し、塩基度 $\{(\%CaO)/(\%SiO_2)\}$

Table 1. Chemical compositions of BOF slags (wt%).

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃
P-25	48.35	11.27	2.99	21.13	3.65	5.17	1.23
P-100	43.44	19.84	1.97	23.95	3.90	4.87	1.84
P-300	42.57	9.70	2.00	25.89	5.65	4.72	1.68

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 11 月 2 日受付 (Received Nov. 2, 1984)

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

*² 東京大学工学部 (現: 日本鋼管(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Nippon Kokan K. K.)

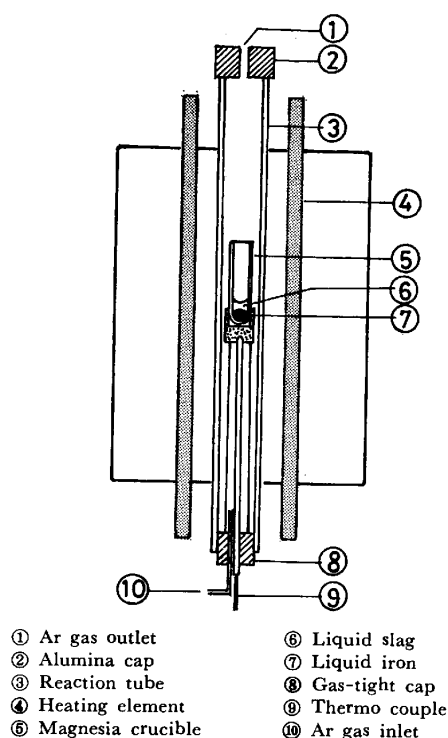


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 2. Chemical compositions of metals (wt%).

P	S	Mn	C	Si
0.097~0.120	0.045~0.900	0.003~0.004	4.16~5.57	tr.

を4にし、これに試薬 CaCl_2 、あるいは CaF_2 粉末を重量で、10、20、40% 添加して総重量を 7g にした。これを Fig. 1 に示す SiC 抵抗炉内に設置した、焼成マグネシア質のタンマン管 ($30\phi \times 24\phi \times 100\text{L}$) 中に、あらかじめ溶かした Table 2 に示す組成のメタル上投入した。他のスラグに比べ塩基度の低い P-100 を用いたのは、これら低塩基度のものも CaO 添加により、溶銑処理に利用可能であるかの調査を兼ねている。

スラグ投入完了時を実験開始点 (0 min 時) とし、以後 3、7、11、15 min 時に、メタル試料のみ約 1g を石英管で吸引採取し、りん、硫黄、マンガンの経時変化を調べた。

2.1.2 スラグ中初期りん濃度の影響

実験は、 1350°C 、Ar 雰囲気、メタル 50g、スラグ 7g を用いた。使用したスラグは、P-100 に CaO を加え塩基度を4にしたものと、P-25 (塩基度 4.3) そのまま (両者のスラグ中のりん濃度比は 1:2.1) で、4、7、11、15 min 時にるつぽを炉外に取り出す方式で行った。この実験では、メタル中りん、硫黄、マンガンのほか、スラグ中の (FeO) 、 (P_2O_5) 、 (MnO) の経時変化につ

いても調べた。

2.2 小型ロッキング炉による実験

使用したロッキング炉は電気容量 24 kVA で、Fig. 2 に示すような、黒鉛円筒が炉内に挿入固定されており、その中心部に棒状の黒鉛発熱体 ($20\text{mm}\phi \times 500\text{mmL}$) が設置されている。ロッキング運動により、炉体は図の矢印方向に発熱体を中心として、左右交互に 60° ずつ回転する。この左右各一回の回転を 1 動作とし、この一連の実験はすべて 25 動作で行った。

実験は、途中で試薬 Fe_2O_3 粉末を投入したものと、しないものにつき比較した。すなわち、実験 2.1.1 の結果から判明した最適フラックス添加量の、 CaCl_2 10%、あるいは CaF_2 20% を P-25、または P-300 スラグに配合して総量を 400g にしたものを、4kg の溶銑 ($\%C \approx 5$, $\%P \approx 0.1$, $\%S \approx 0.1$, $\%Si \approx 0.1$) と 1350°C で反応させ、脱りん、脱硫、および (FeO) 、 (P_2O_5) 、 (MnO) の還元挙動を調べた。各実験で使用したスラグ、フラックスおよびその量、溶銑中初期シリコン wt% を Table 3 に示す。試料は、溶銑上にスラグ投入が完了し、炉体がロッキング運動を開始した時刻を実験開始点 (0 min 時) とし、以後 3、7、11、15、20、25、30、35、40 min 時に、メタルは石英管 ($12\text{mm}\phi$) の一端を封じ、側面に孔を開けたバケットにより、スラグは鉄ロッド ($5\text{mm}\phi$) の先端をリング状にしたものを用い採取した。

2.3 フォスフェイトキャパシティの測定

実験 2.2.4 (Fig. 9) において、最大脱りん率が得ら

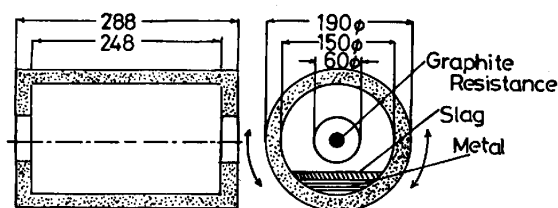


Fig. 2. Schematic representation of graphite cylinder (mm).

Table 3. Experimental conditions.

Heat No.	Using slag No.	Kind of adding flux	Weight of adding Fe_2O_3	Initial wt % of <u>Si</u>
2.2.1	P-25	CaCl_2	80g	tr.
2.2.2	P-300	CaCl_2		0.138
2.2.3	P-300	CaCl_2	50g	0.091
2.2.4	P-300	CaF_2		0.125
2.2.5	P-300	CaF_2	50g	0.107

れた 7 min 時における (CaF_2) が 14% であつたので、この値に近い ($\% \text{CaF}_2$) を保持させるよう、試薬 CaF_2 粉末を P-300 スラグに加えたもの 3 g と、炭素飽和鉄 1 g を内径 10 mm, 高さ 50 mm のグラファイトるつぼに入れ、 $P_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$, 1350°C で 16 h 保持し、平衡に到達させた。

2.4 分析方法

メタル中のりんは、モリブデン青吸光光度法 (G1214)、硫黄はクロマトック法 (G1215)、マンガンは原子吸光光度法 (G1257)、スラグ中のりん、マンガンについては前記の方法、その他の成分、鉄 (T.Fe)、マンガン、 SiO_2 、 CaO 、 MgO については蛍光 X 線法、ふつ素はふつ素選択性イオン電極法、 CaCl_2 については、チオシア酸水銀吸光光度法を用いた。

3. 実験結果

3.1 るつぼ実験

3.1.1 CaCl_2 , CaF_2 添加量の影響

Fig. 3 に CaCl_2 を混合したスラグによるりんおよび硫黄の経時変化を示す。脱りん率は 10% 添加のものが一番高く、7 min 時で約 85% に達している。他の添加量のものも最高脱りん率は、この実験条件では 7 min 時に得られており、それ以降は復りん現象が見られる。

脱硫挙動については、各添加量による顕著な差は見られず、上記 CaCl_2 10% 添加の場合の 7 min 時での脱硫率は約 53% である。

Fig. 4 は CaF_2 を添加したスラグによる脱りん、脱硫の経時変化を示す。脱りん率は 20% 添加のものが最もよく、最高脱りん率は 7 min 時における約 78% であつた。

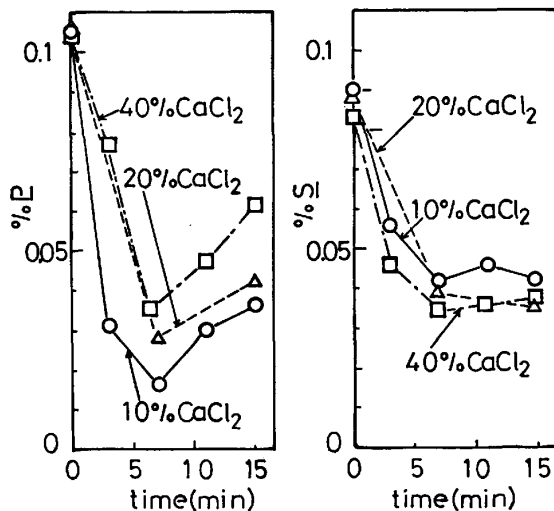


Fig. 3. Relation between $\% \text{P}$, $\% \text{S}$ and time at various additions of CaCl_2 .

脱硫挙動の CaF_2 添加量による差は、 CaCl_2 添加の場合同様、ほとんど見られなかつた。上記 20% 添加の場合の 7 min 時における脱硫率は約 55% であつた。

3.1.2 スラグ中初期りん濃度の影響

Fig. 5 に示すように、4 min 時までの初期脱りん速度、および脱りん率に関しては、両スラグの差はない。両スラグによる脱硫挙動の相違は、 a_{FeO} の差によるものと思われる。また実験 2.1.1 において、 CaCl_2 あるいは CaF_2 の各種混合割合による、脱硫挙動への影響がほとんど無かつたのも、これら混合割合により互いに近い a_{FeO} 値を持つたとも考えられるが断定はできない。

3.2 小型ロッキング炉による実験

3.2.1 CaCl_2 添加るつぼ実験との比較と、 Fe_2O_3 添加の効果

Fig. 6 に示す結果によれば、るつぼ実験で同じ P-25 スラグに、同じく CaCl_2 10% を加えた実験と比べ、脱硫速度を除き、脱りん速度、(FeO)、(MnO) 還元速度がかなり低くなつてきているが、これはロッキング炉の構造上、添加スラグの完全融体化に約 2 min 程度の時間を要したことに帰因する。しかし (FeO) の還元、脱りん、脱硫挙動の相互関係はるつぼ実験結果同様、実験初期 (15 min 時くらいまで) における (FeO) 濃度のかかなり急激な減少に伴い、脱りん、脱硫も急激に進んでいる。

るつぼ実験で見られた復りん反応開始 (FeO) 濃度約 5% 近辺で、 Fe_2O_3 粉末 80 g (初期スラグ中 (FeO) 量にほぼ等しい) を添加すると、再び脱りんし、結局 ($\% \text{FeO}$) 約 5 で復りんが再開する。

一方脱硫の方は初期を除き、(FeO) 濃度に関係なく緩慢に進む。全体として、19 min 時における (FeO) 還元率は 73%、28 min 時における脱りん率は 88%、

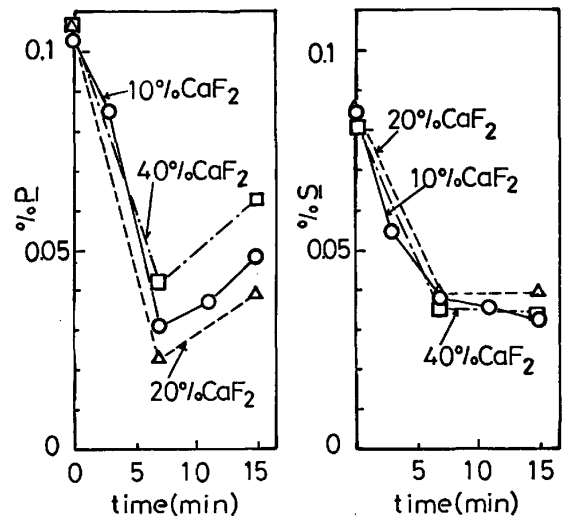


Fig. 4. Relation between $\% \text{P}$, $\% \text{S}$ and time at various additions of CaF_2 .

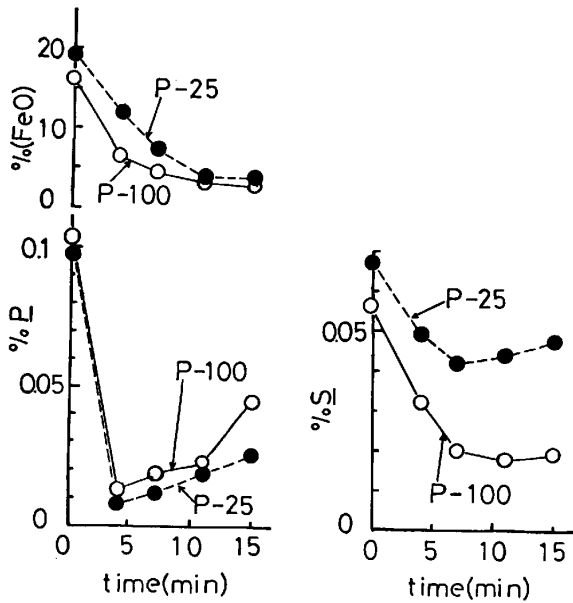


Fig. 5. Relation between %P, %S, %FeO and time (%CaCl₂ = 10).

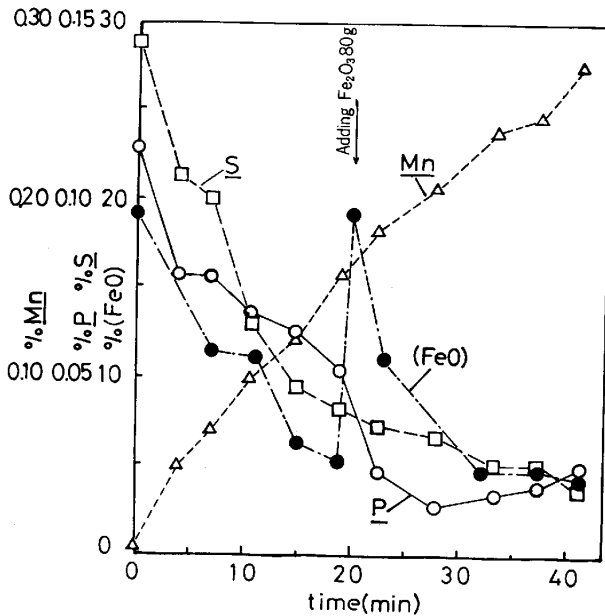


Fig. 6. Relation between %P, %S, %Mn, %FeO and time by using rocking furnace (%CaCl₂ = 10).

41.5 min 時における脱硫率, (MnO) 還元率はそれぞれ 87%, 67% であつた。

3.2.2 CaCl₂ 添加と Fe₂O₃ 添加の影響

Fig. 7, 8 に示すごとく, 実験開始後 3 min 時までの急激な (FeO) 還元により, 脱りん, 脱硫もほぼ同じ速度で進み, りんに関しては, それ以降の時間に Fe₂O₃ 粉末を添加しない場合 (Fig. 6) は, 急速に復りんする。

脱硫に関しては, 途中の (FeO) 濃度の増加に左右されることなく, 3 min 時以降はゆるやかに進行する。

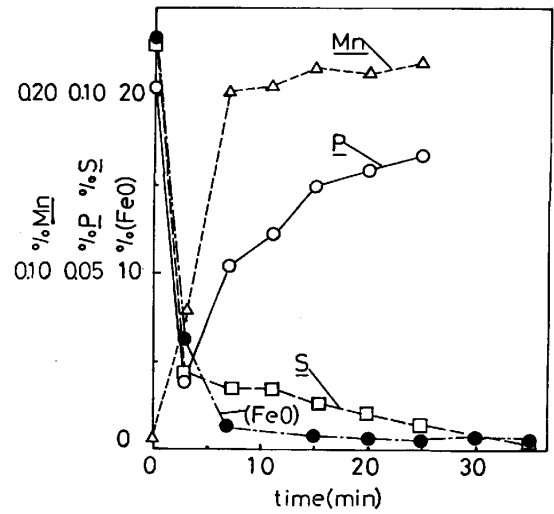


Fig. 7. Relation between %P, %S, %Mn, %FeO and time by using rocking furnace (%CaCl₂ = 10).

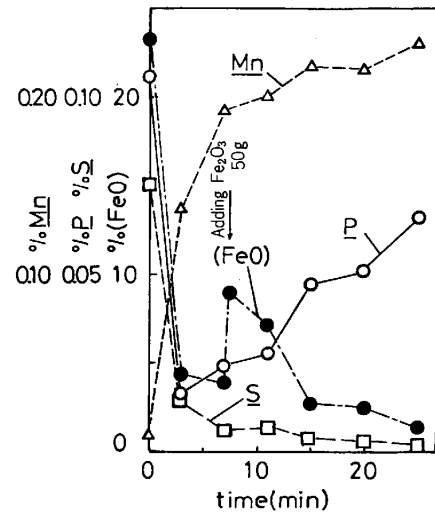


Fig. 8. Relation between %P, %S, %Mn, %FeO and time by using rocking furnace (%CaCl₂ = 10).

(MnO) 還元についても, 7 min 時まで, 実験完了時 (25 min 時) までの還元 (還元率 67~70%) のほぼ 83~92% が終了する。

3 min 時における脱りん率, および脱硫率は 81% のとき 89%, 85% のとき 82%, 7 min 時の (FeO) 還元率は 74~92%, 25 min 時における脱硫率は 92~97% であつた。

3.2.3 CaF₂ 添加および Fe₂O₃ 添加の影響

Fig. 9 に示すごとく, CaF₂ 添加の場合も CaCl₂ 添加の場合と同様に, 実験開始後 3 min 時までは急激な (FeO) 還元反応の進行に伴う急激な脱りんの進行および a_{FeO} 低下による脱硫がおり, 約 20 min 後からは途中で Fe₂O₃ の補充をしないために復りん現象が観察

された。

Fig. 10 に示す Fe₂O₃ 粉末添加による、復りん反応抑制の場合も含め、復りん開始 (FeO) 濃度が CaCl₂ 混合時と異なり、約 1% である点が大きな相違である。

(MnO) 還元に関しては、CaCl₂ 添加の場合に比べ遅い。脱硫挙動は、(FeO) 濃度の実験途中の変動に関係なく、実験終了時まで復硫しない。これは CaCl₂ 添加実験と同様である。

Fe₂O₃ 添加実験 (Fig. 10) における最高脱りん率 91% (20 min 時) の時、脱硫率は 98%，両実験における 7 min 時の (FeO) 還元率は 85~89%，最高 (MnO) 還元率は 93~97% (40 min 時) であった。Fig. 3~10 から得られた、CaCl₂、CaF₂ 添加による、P-25, 100, 300 の最高脱りん率、脱硫率を Fig. 11 に示した。

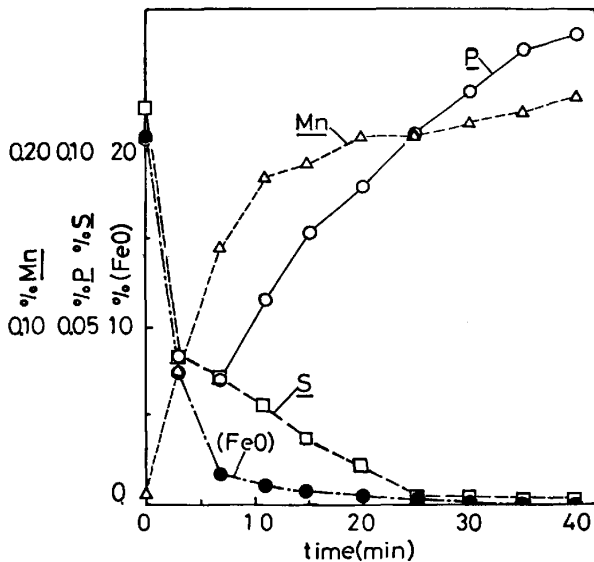


Fig. 9. Relation between %P, %S, %Mn, %FeO and time by using rocking furnace (%CaF₂ = 20).

3.3 フォスフェイト・キャパシティの算出

フォスフェイトキャパシティの測定実験で得られた最終メタル、スラグの P, C, (P), (CaF₂) 濃度は、%P = 1.17, %C = 4.73, (%P) = 0.960, (%CaF₂) = 15.5 なので、これからフォスフェイトキャパシティを下記により求めた。P_{P2} は (5) 式により、P_{O2} については (6) 式、および γ_P (炭素飽和溶鉄中 P の活量係数) = 7.98⁷⁾ を用い、C_{PO₄³⁻} = 10^{24.84} を得た。

$$1/2P_2 = P (\%) \quad \Delta G^\circ = -29\,200 - 4.6 T^\circ \dots (5)$$

$$C + 1/2O_2 = CO \quad \Delta G^\circ = -27\,340 - 20.50 T^\circ \dots (6)$$

この C_{PO₄³⁻} = 10^{24.84} を、他の研究者による純粋な CaO 系脱りんフラックスのそれと比較して見ると、村木ら⁹⁾ は、1300°C における CaO-SiO₂-CaF₂ (CaO_{sat.}) 系

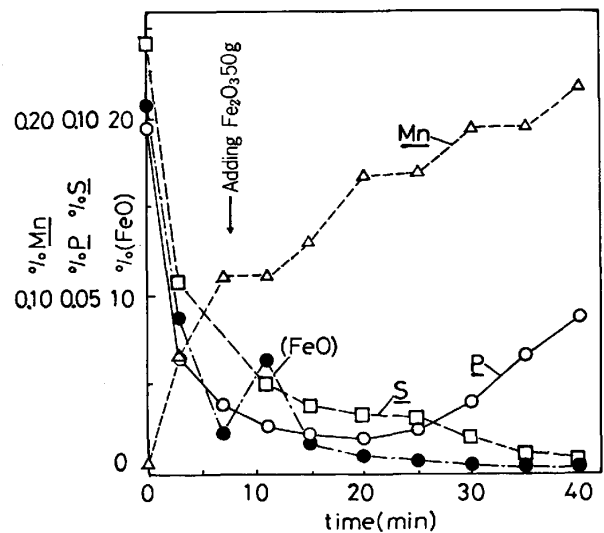


Fig. 10. Relation between %P, %S, %Mn, %FeO and time by using rocking furnace (%CaF₂ = 20).

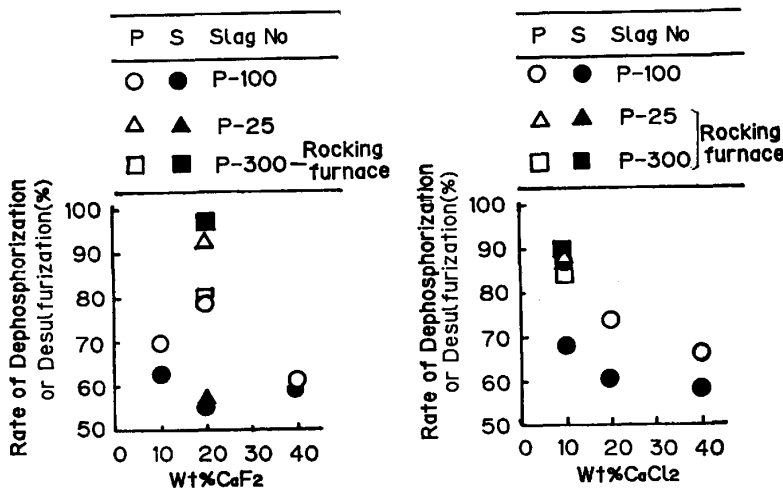


Fig. 11. Maximum rate of dephosphorization and desulfurization with slags containing CaCl₂ and CaF₂.

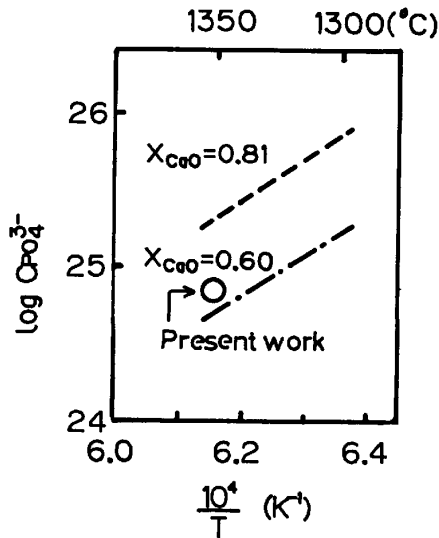


Fig. 12. Relation between $C_{PO_4^{3-}}$ and temperature with CaO(sat.)-CaF₂-SiO₂ slags ($X_{CaO}=0.60\sim 0.81$).

フラックスのフォスフェイト・キャパシティを、 X_{CaO} (CaO モル分率) $=0.60\sim 0.81$ の範囲で測定しているが、それらの温度依存性を考慮すると Fig. 12 から $10^{24.7}\sim 10^{25.3}$ と推定される。したがって、本実験の P-300 転炉スラグに CaF₂ を 15.5% 加えた組成のスラグは、純粋石灰系に近い値を示し、かなり優れた脱りん力を有することがわかる。なお、硫黄、マンガンの平衡分配値は、 L_S, L_{Mn} は、

$$L_S = (\%S) / \%S = 140 \quad L_{Mn} = (\%MnO) / \%Mn = 0.36$$

であつた。

4. 結 言

転炉スラグに CaCl₂, 10% あるいは CaF₂ 20% を

添加し、溶銑処理を行つた結果、処理条件によつては、CaCl₂ の場合は 3 min 時で脱りん率 85% の時、82% の脱硫率、81% の脱りん率の場合は 89% の脱硫率、CaF₂ の場合は 20 min 時で脱りん率 91% の時、脱硫率 98% が得られた。

また、処理途中の酸化鉄の投入による復硫現象は見られず、スラグ中の鉄、およびマンガンの回収率も満足すべき結果を得た。

また、平衡実験で求めたフォスフェイト・キャパシティからも、石灰系フラックスに相当する脱りん能を有することが裏づけられ、転炉スラグがもともとりんを含んでいるにもかかわらず、溶銑処理に使用可能なことがわかつた。

終わりに、平衡値の測定に協力された、東京大学大学院学生村木峰男君 (現：川崎製鉄 K.K.) に感謝する。

文 献

- 1) 山田統明, 秋月弘司, 岩瀬正則, 一瀬英爾: 鉄と鋼, 70 (1984), S 202
- 2) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 66 (1980), S 900
- 3) 中村英夫, 河井良彦, 川上公成: 鉄と鋼, 68 (1982), S 294
- 4) 岩瀬正則, 山田統明, 西田健治, 一瀬英爾: 鉄と鋼, 69 (1983), S 174
- 5) 真目 薫, 松尾 享, 青木健郎: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1787
- 6) M. IWASE, E. ICHISE, N. YAMADA and K. NISHIDA: ISS, 4 (1984), p. 47
- 7) J. E. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking Vol. II (1963), p. 519 [Addison-Wesley]
- 8) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980) [Academic Press]
- 9) 村木峰夫, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 693