

© 1989 ISIJ

論文

プラズマフレームによる溶鉄の脱銅, 脱すず

松尾 亨*

Removal of Copper and Tin in the Molten Steel with Plasma Flame

Tohru MATSUO

Synopsis :

Removal of copper and tin in molten steel was investigated in a laboratory scale plasma furnace. It was found that the removal of copper and tin proceeded by both argon-hydrogen plasma and argon plasma even at 10^5 Pa. The degrees of removal of those elements were much greater at reduced pressures, at higher hydrogen contents in the plasma gas, and at higher plasma gas flow rates. Maximum degrees of removal of copper and tin were about 90 and 60% respectively in 2 h.

The removal of copper is thought to take place through accelerated evaporation at the very high temperature hot spot created by the plasma. However, the removal rate is assumed to be controlled by the transport of gaseous species evaporating from the melt surface.

Key words : secondary steelmaking ; plasma ; distillation ; tramp element ; copper ; tin.

1. 緒 言

市中スクラップを用いて製鋼する場合, 鋼中に Cu, Sn といった有害なトランプ元素の含有量が増加する。

脱銅法としては, Na_2SO_4 あるいは Na_2S を用いる方法が良く知られている¹⁾。しかしながら, この方法は, 溶鉄の脱銅は可能であるが, 溶鋼の脱銅は困難である。一方, 脱すず法としては, 最近, 非酸化性雰囲気下で, CaC_2 を用いる方法²⁾が開発されたが, 若干コスト高である。また, るつぼ実験では, 0.13 Pa ³⁾という高真空処理を行うと, 脱銅, 脱すずが同時に進行する⁴⁾という報告があるが, このような高真空は, RH や VAD といった, 工業規模の真空精錬炉では, 到達し得ないレベルである。

著者はプラズマフレームの持つ $10\,000 \sim 20\,000 \text{ K}$ ⁵⁾という高温の精錬への応用として, トランプ元素の蒸発除去の促進について検討した。その結果, プラズマを用いると, 減圧下はもとより, 大気圧下でも同時脱銅, 脱すずが効果的に進行することがわかった。本報では, 小型プラズマ炉を用いた実験結果について述べる。

2. 実験方法

実験は, 実験室規模の小型プラズマ炉を用いて行った。実験装置は, 電源 (DC max 50 kW, 垂下特性), ガス供給系および炉本体より成り立っている。炉本体の概要を Fig. 1 に, 実験条件を Table 1 にまとめて示す。

実験は, Fig. 1 に示すように, 試料 1.5 kg を, 水冷銅モールド内にセットしたマグネシアるつぼ (底部に導通のための $15 \text{ mm}\phi$ の孔を開けたもの, 内径 80 mm , 高

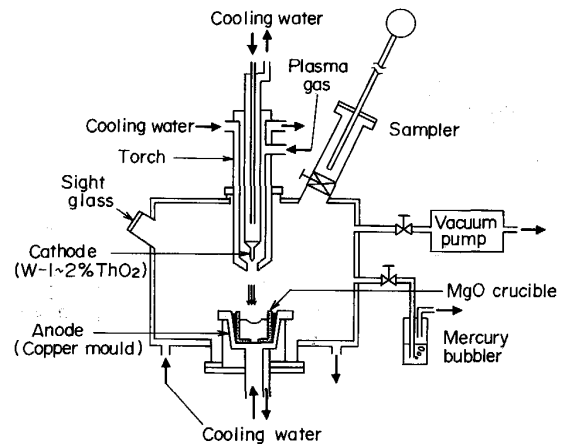


Fig. 1. Experimental apparatus.

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 5 月本会第 7 回日独セミナーにて発表
Trans. ISIJ, 28 (1988) 4 に掲載 昭和 63 年 4 月 11 日受付 (Received Apr. 11, 1988)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuhondori Amagasaki 660)

Table 1. Experimental condition.

Weight of molten iron	1.5 kg
Crucible	MgO
Plasma gas	Ar-10~40% H ₂ , 5~20 NI/min
Torch nozzle diameter	Ar, 10 NI/min
Torch height	6 mm
Atmosphere	30~60 mm
Electric power	10 ⁵ Pa, 1.3 × 10 ⁴ ~2.0 × 10 ⁴ Pa
	15.5~18.5 kW

Table 2. Composition of molten iron (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Sn
0.5	<0.1	<0.1	0.03	0.02	0.4	0.06

さ 70 mm) 内で, アルゴン-水素プラズマあるいはアルゴンプラズマで溶解・精錬するという方法である。

実験時の鋼浴温度は, 同一電力条件下でも, プラズマガス中の水素濃度が高い場合ほど高くなる傾向を示したので, 水冷銅モールドとマグネシアるつばの間に, 充填物として入れるマグネシア粉とカーボン粉の混合比を調節し, 1700~1770°C に保持した. プラズマ条件は, 電流 220~420 A, 電圧 40~85 V で, 溶解時間は 2 h である. 鋼浴温度の測定は, BN を保護管とした W 3% Re-W 25% Re 熱電対を, Fig. 1 のサンプル採取装置を利用し, マグネシアるつば側壁より約 20 mm 離れた位置で, 約 20 mm 溶鋼に浸漬して行った.

雰囲気気圧力は, 10⁵ Pa と 1.3 × 10⁴~2.0 × 10⁴ Pa で実験を行った. 10⁵ Pa での実験の場合, 排ガスは水銀バブラーを通して排出したが, 1.3 × 10⁴~2.0 × 10⁴ Pa の場合, 真空ポンプ手前のバルブの開度を調節して行った.

メタルサンプルは, Fig. 1 に示すサンプリング装置を用い, 経時ごとに, シリカチューブを使つて吸引採取した. Cu および Sn は, 高周波誘導結合プラズマ発光分析法で分析した. 用いた試料の化学成分を, Table 2 に示す.

3. 実験結果

実験結果の代表例を Fig. 2 に示す. これは, Ar-25% H₂ 10 NI/min を用い, 1.3 × 10⁴ Pa で行った場合の結果である. 図からわかるように, 良好な同時脱銅, 脱すずが脱炭と共に進行した. 金子ら⁶⁾は, 水素-アルゴンプラズマによる溶鉄の脱炭について検討し, CH₄ が主たる生成物であると熱力学的に推定している. したがって, この脱炭も, CH₄ 生成によると考えられる. そして, 2 h 処理での脱銅率, 脱すず率は, それぞれ 93%, 57% であった.

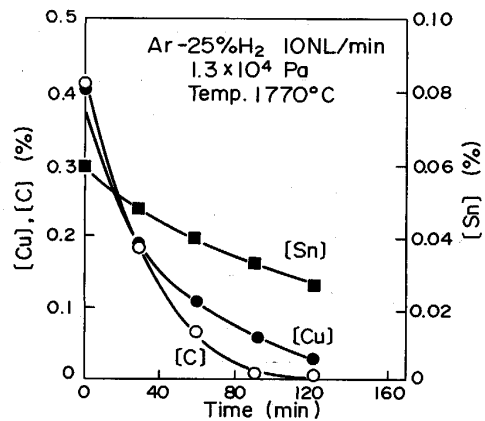


Fig. 2. Refining behaviour with argon-hydrogen plasma at reduced pressure.

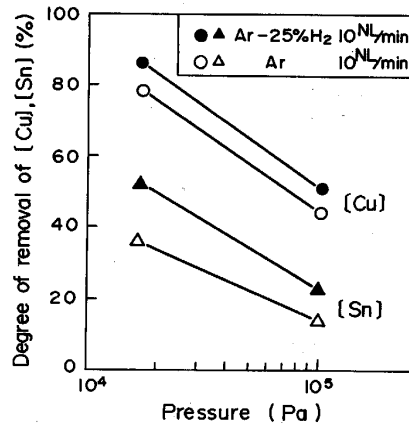


Fig. 3. Effect of atmospheric pressure on removal of copper and tin with argon-hydrogen, argon plasma.

3.1 雰囲気気圧力の影響

脱銅, 脱すずに及ぼす雰囲気気圧力の影響を Fig. 3 に示す. アルゴン-水素プラズマおよびアルゴンプラズマとも, 10⁵ Pa でも良好な脱銅, 脱すずが進行した. しかしながら, 1.3 × 10⁴~2.0 × 10⁴ Pa という減圧下では, さらに良好な脱銅, 脱すずが進行した.

3.2 プラズマガス中水素濃度の影響

脱銅, 脱すずに及ぼすプラズマガス中の水素濃度の影響を Fig. 4 に示す. 脱銅率, 脱すず率とも, 水素濃度の増加と共に向上した. なお, 図中の 1.3 × 10⁴~2.0 × 10⁴ Pa の実験で, プラズマガス中水素濃度が 10% の場合, 脱銅率, 脱すず率とも若干低かったが, これは, この時の鋼浴温度が, 1700°C と他の場合に比べ 30~60°C 低くなつてしまつたことによると考えられる.

3.3 プラズマガス流量の影響

Fig. 5 に示すように, 脱銅率は, プラズマガス流量

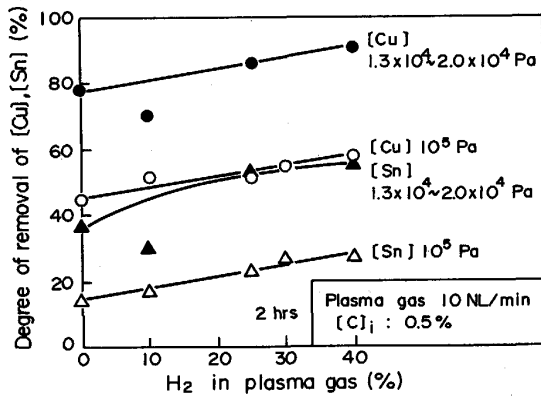


Fig. 4. Effect of hydrogen content in plasma gas on removal of copper and tin.

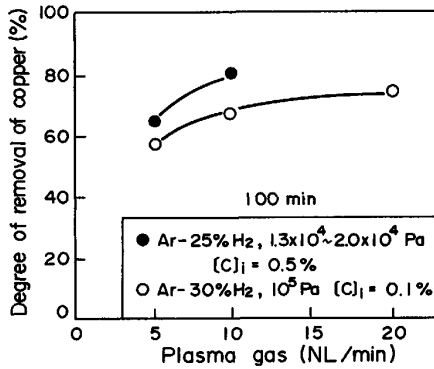


Fig. 5. Effect of plasma gas flow rate on removal of copper.

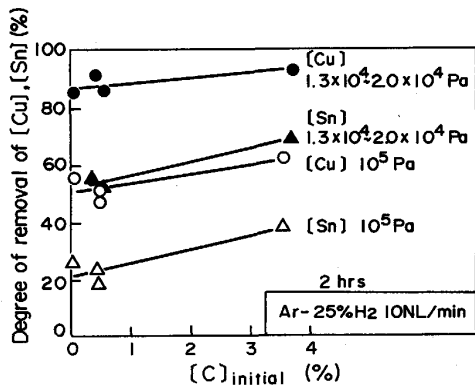


Fig. 6. Effect of initial carbon content on removal of copper and tin with argon-hydrogen plasma.

の増加とともに向上した。

3.4 溶鉄中炭素濃度の影響

[Cu] [Sn] の活量係数は, [C] の相互作用により増大する。相互作用助係数 $e^{C_{Cu}} = 0.066$ に比べ, $e^{C_{Sn}} = 0.18$ の方が大きいので, [C] の増加に伴う [Sn] の活

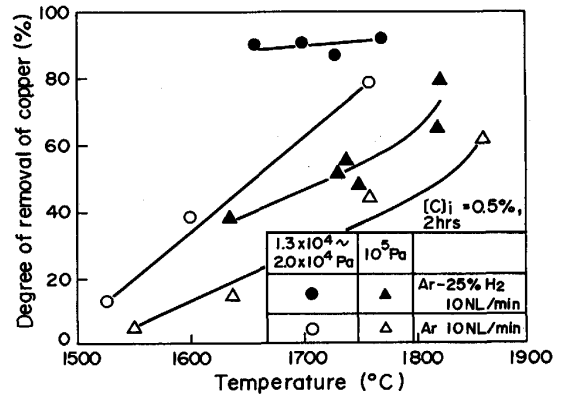


Fig. 7. Effect of bath temperature of molten metal on removal of copper with plasma.

量係数の増大の方が, [Cu] のそれより大きい。そこで、脱銅, 脱すずに及ぼす [C] の影響を調査するために, [C] を変化させて実験を行った。結果を Fig. 6 に示す。脱銅, 脱すずに及ぼす [C] の影響は, 脱銅のそれより大きく, その影響の程度は, 相互作用助係数の差から考えられるそれと良く合っていた。

3.5 鋼浴温度の影響

本プラズマによる脱銅, 脱すずに蒸発によるものと, 脱銅率・脱すず率は, 鋼浴温度に影響されるはずである。そこで, マグネシアるつぼの冷却条件および電力を変化させて実験を行い, 脱銅, 脱すずに及ぼす鋼浴温度の影響を, 調査した。結果を Fig. 7 に示す。鋼浴温度が高いほど, 高い脱銅率が得られた。しかしながら, 通常の製鋼温度である 1600~1650°C でも良好な脱銅が進行したことは注目すべきである。これはプラズマ精錬の特徴である。

3.6 ダスト発生量とダスト中 Cu と Sn の含有量

実験時, 炉内にたまったダストは, 顕微鏡で見ると, 1 μm 以下の超微粉であり, 実験終了時, 炉を開放し, 空気が侵入すると発火した。ダスト発生量と脱銅率の関係を Fig. 8 に示す。ここで, ダスト発生量とは, 実験前の試料重量より, 実験後の試料重量とサンプル採取重量および炉内にたまったスピittingによる地金重量を差し引いて求めたものである。Fig. 8 からわかるように, 脱銅率の向上と共にダスト発生量も増加した。これは, 言い換えると, ダスト発生量すなわち蒸発量そのものが增加することによって脱銅が進行するということである。

実験終了後に得られたダストの化学分析結果の代表例を, Table 3 に示す。ダストには, Cu, Sn が多く含まれており, その濃度は, 溶解試料の初期 [Cu] [Sn] 濃

Table 3. Chemical composition of dust (%).

Condition	Element				
	T. Fe	M. Fe	Cu	Sn	MgO
Ar-25% H_2 , 10 NL/min, 10^5 Pa	65.0	56.0	8.0	0.4	16.0
Ar-25% H_2 , 10 NL/min, 1.3×10^4 Pa	60.1	18.6	6.1	0.2	11.3

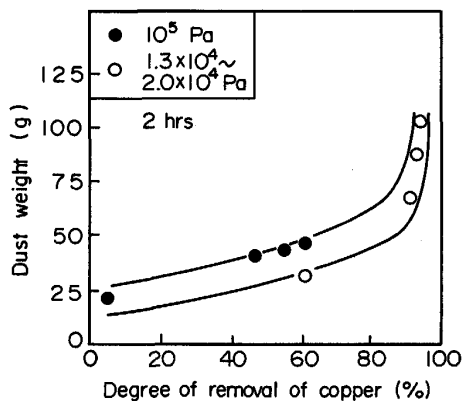


Fig. 8. Relation between dust weight and degree of removal of copper.

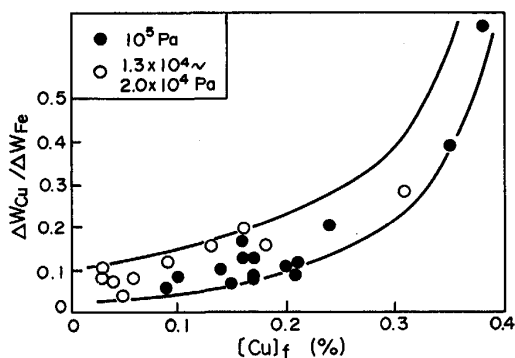


Fig. 9. Relation between $\Delta W_{Cu} / \Delta W_{Fe}$ in dust and final copper content in molten steel.

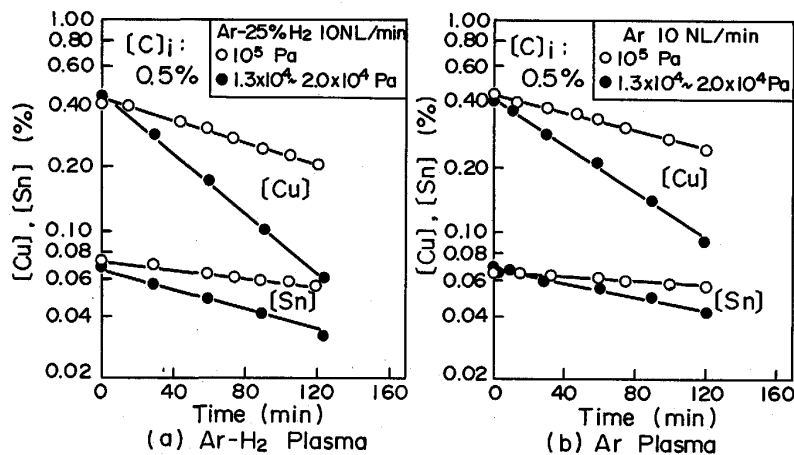


Fig. 10. Relation between $\log [Cu]$, $\log [Sn]$ and time.

度より高いことがわかる。これは、Feよりも、Cu、Snの方が、優先的に蒸発したことを意味する。Table 3で、 10^5 PaでのM.Feが、 1.3×10^4 Paでのそれと異なっているが、これは実験後、炉を開放した時の、ダストの発火程度のちがいによるものと考えられる。

実験終了後に採取したダストサンプル中のCuとFeの比率は、実験中に蒸発したCu量とFe量の比、すなわち $\Delta W_{Cu} / \Delta W_{Fe}$ にほぼ等しいと考えられる。そこで、 $\Delta W_{Cu} / \Delta W_{Fe}$ と実験終了時の溶解試料の[Cu]濃度との関係をFig. 9に示す。処理後[Cu]_fが低下した場合ほどダスト中のCu濃度が低下したことがわかる。これは、初期はCuの多いダストが発生するが、蒸発によって[Cu]濃度が低下するにつれて、ダスト中のCu濃度が低下したためと考えられる。

4. 考 察

4.1 反応速度次数の決定

Cu、Snの溶鋼からの蒸発速度は、一次反応にしたがうと報告されている⁷⁾。そこで、本実験における $\log [Cu]$ 、 $\log [Sn]$ と時間*t*との関係を整理した。結果をFig. 10に示す。直線関係が見られ、プラズマ精錬における脱銅、脱すずも、一次反応にしたがうことがわかる。このことから、脱銅、脱すずの律速段階として、次の三つが考えられる。

- ①溶鋼バルクから溶鋼自由表面へのCu、Snの移動
- ②溶鋼表面におけるCu、Snの蒸発
- ③ガス相でのCu、Snの物質移動

4.2 反応サイトの推定

プラズマによる脱銅、脱すずの反応サイトは、溶湯表面の火点の可能性が大きい。そこで、この点を確認するために、比較実験として、火点の生成しない分子状のガスで、脱銅、脱すずが進行するかどうかテストした。高

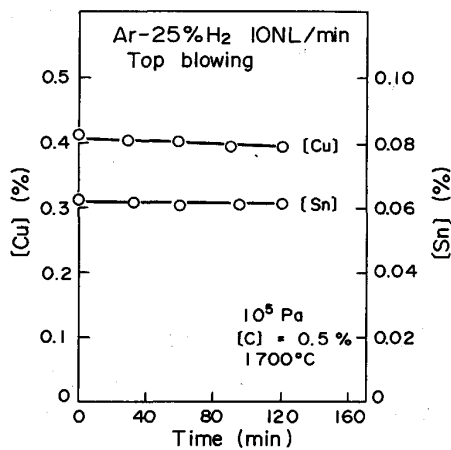


Fig. 11. Removal of copper and tin by top blowing of molecular argon-hydrogen gas.

周波炉を用い、マグネシアるつば内で試料 1.5 kg を溶解し、1700°C、 10^5 Pa で、プラズマ実験でのトーチノズル内径と同じ内径 6 mm のマグネシアパイプを使って、プラズマ実験と同じ Ar-25% H₂ ガス 10 NL/min を鋼浴表面に吹き付けるという実験を行った。この方法では、吹付けガスが加熱されていないので、厳密な意味での比較実験にはならない。しかしながら、小型実験では、高温の分子状ガスを吹き付けることはむずかしいし、またこのような方法でも、吹付け部以外の鋼浴表面からの脱銅、脱すずについては一応の参考になると考えられたので、このような実験を実施した。その結果、Fig. 11 に示すように、脱銅、脱すずは進行しなかつた。しかしながら、Fig. 7 からわかるように、プラズマ実験では、同じ温度、同じ雰囲気圧力でも、脱銅率 45% が得られた。従つて、これら二つの結果を比較すると、プラズマによる脱銅、脱すずは、火点で蒸発が促進されたことによると考えられる。

4.3 火点温度の推定

プラズマによつて生成する火点の温度を、本実験で得られたダストの化学成分を用いて推定した。

WARD ら⁸⁾は、高周波溶解実験中の各種合金元素の蒸発機構を調査し、物質移動係数 k_1 と蒸発反応速度定数 k_2 とを求めた。この高周波溶解実験の研究では、Fe の蒸発は蒸発律速であるが、[Cu] の蒸発は 1700°C 以上では物質移動律速である。

ここで、プラズマで得られる火点温度を、WARD らのデータを用いて推定した。

まず最初に、プラズマ精錬の場合の [Cu] の蒸発も、物質移動律速と仮定した。この場合、蒸発した Cu と Fe の比、すなわち $\Delta W_{Cu}/\Delta W_{Fe}$ は、(1)式で整理され

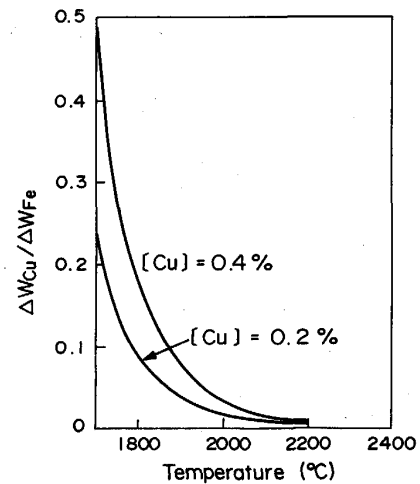


Fig. 12. Change of calculated $\Delta W_{Cu}/\Delta W_{Fe}$ with temperature.

る。

$$\frac{\Delta W_{Cu}}{\Delta W_{Fe}} = \frac{k_{1Cu} \cdot N_{Cu} \cdot M_{Cu}}{k_{2Fe} \cdot N_{Fe} \cdot M_{Fe}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 k_{1Cu} : Cu の物質移動係数

k_{2Fe} : Fe の蒸発反応速度定数

N : モル濃度

M : 原子量

ここで、 k_{1Cu} と k_{2Fe} は WARD らのデータを外挿して求めた。(1)式を用いて、計算で求めた $\Delta W_{Cu}/\Delta W_{Fe}$ と温度との関係を、Fig. 12 に示す。一方、例えば、処理後の [Cu] が 0.2% の場合、Fig. 9 より $\Delta W_{Cu}/\Delta W_{Fe}$ は 0.1 と読みとれる。この値は、実験時の平均値とみなせる。そこで、この値は Fig. 12 の [Cu]=0.3% に相当すると考え、火点温度をよみると、1850°C となる。この温度は、マグネシアるつばの冷却が弱い場合の鋼浴温度に近い。従つて、火点温度としては、いかにも低く見積もつておられる。

次に、プラズマの火点は、プラズマフレームにより、局部的にはかなり攪拌されているように観察された。そこで、本脱銅は蒸発反応律速と仮定して、火点温度を推定した。この場合、 $\Delta W_{Cu}/\Delta W_{Fe}$ は(2)式で整理される。

$$\frac{\Delta W_{Cu}}{\Delta W_{Fe}} = \frac{k_{2Cu} \cdot N_{Cu} \cdot M_{Cu}}{k_{2Fe} \cdot N_{Fe} \cdot M_{Fe}} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 k_{2Cu} : Cu の蒸発反応速度定数

(2)式を用いて、同様の方法で、火点温度を推定すると、2050°C という値が得られた。

さらに、火点温度を、炉に付属した石英ガラス製の覗き窓を通して、放射温度計を用いて、直接測定した。用いた放射温度計の波長は、0.8~1.1 μm である。火点温

度は、プラズマフレームを通して測定した。プラズマフレーム近傍のヒュームの量は、鋼浴の他の表面上に比べ、多いと考えられるので、火点温度と鋼浴温度を測定する場合、同じ放射率を用いて良いかどうか明らかでないが、一応同じ放射率を用いて測定した。その結果、火点と他の鋼浴表面の温度差は、200~450°Cと測定された。このことから、鋼浴温度が1700~1770°Cの場合、火点温度は約2050°Cと考えられる。

4.4 発生ダスト量と計算蒸発鉄量の比較および律速段階の推定

ダストの主たる発生サイトは、直径12~14mmの火点と仮定し、(3)式で示されるLANGMUIRの式⁹⁾を用いて、鉄の蒸発量を計算した。

$$W = 4.375 \times 10^{-4} \alpha P^{\circ} \sqrt{\frac{M}{T}} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、W: 純金属 i の蒸発速度 (g/cm²・s)

α: 凝縮宿止係数

P[°]: 純金属 i の蒸気圧 (Pa)

M: 純金属 i の原子量

T: 絶対温度

本実験の場合、10⁵~1.3×10⁴ Paと、比較的高い雰囲気圧力であつたので、いつたん蒸発後、再び鋼浴表面にもどる原子があつたと考えられる。従つて、実際の凝縮宿止係数αは、1より小さいと考えられるが、ここでは、Feの最大蒸発量を知るために、α=1として計算した。結果をFig. 13に示す。火点温度を1850°Cとした場合、計算ダスト量は20g/hと読みとれる。しかしながら、Fig. 8からわかるように、1.3×10⁴~2.0×10⁴ Paの場合、実際に発生したダスト量は約35g/hであり、この値は計算値より多い。このことから、火点温度は1850°C以上と推定される。しかしながら、火点温度を

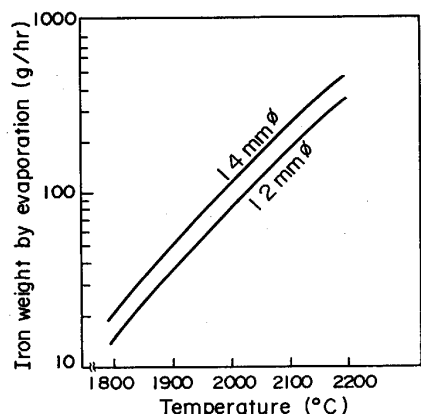


Fig. 13. Calculated iron weight by evaporation at hot spot after LANGMUIR's equation.

2050°Cとすると、蒸発する鉄の量は、120~160g/hと計算され、この値は、本実験で実際に発生したダスト量より多い。従つて、本プラズマによる脱銅は、2050°Cという高温の火点で主として進行したと考えられるが、反応速度は、主として、鋼浴表面より蒸発したガス種の物質移動によつて支配されていると考えられる。この結論は、本脱銅が、減圧下の方が良好であつたこと、およびFig. 5に示したように、本脱銅がプラズマガス流量が多い場合ほど良好であつたことからもうなずける。

4.5 アルゴン-水素プラズマの方がアルゴンプラズマより脱銅, 脱すずが良かった理由

本実験の場合、鋼浴温度は、水冷銅モールドとマグネシアるつぼの間の充填物の組成を変え、1700~1770°Cに調節して行つた。これは、鋼浴温度が、プラズマガス中の水素濃度が高い場合ほど高くなる傾向を示したためである。この現象は、水素の方がアルゴンに比べ、熱伝導度が高い¹⁰⁾ことによると考えられる。すなわち、アルゴン-水素プラズマの方がアルゴンプラズマに比べ脱銅が良好であつた理由は、アルゴン-水素プラズマによる火点の方が、アルゴンプラズマによるそれに比べ、高かつたことによるものと考えられる。

さらに、アルゴン-水素プラズマの場合、表面活性元素であり、蒸発を阻害する、鋼浴酸素¹¹⁾を除去できる¹²⁾。従つて、アルゴン-水素プラズマにより、反応界面、すなわち火点での酸素が低下できたこともまた、Cu, Snの蒸発を促進できた原因と考えられる。

5. 結 言

小型プラズマ炉を用いて、プラズマによる脱銅, 脱すずについて調査した。

(1)アルゴン-水素プラズマ, アルゴンプラズマ共、良好な脱銅, 脱すずが進行した。2h処理後の最大脱銅率, 脱すず率はそれぞれ90%, 60%であつた。

(2)10⁵ Paでも良好な脱銅, 脱すずが進行したが、1.3×10⁴~2.0×10⁴ Paの減圧下では、さらに良好な脱銅, 脱すずが進行した。

(3)脱銅率, 脱すず率は、プラズマガス中の水素の割合が増加するにつれて、またプラズマガス量が増加するにつれて向上した。

(4)溶銅[C]が高い場合、脱銅率, 脱すず率は向上した。

(5)本脱銅は、プラズマによつて得られた約2050°Cという高温の火点で、蒸発が促進されて進行したのと考えられるが、反応速度は、鋼浴表面より蒸発したガス

種の物質移動によつて支配されていると考えられる。

文 献

- 1) F. C. LANGENBERG, R. W. LINDSAY and D. P. ROBERTSON: *Blast Furnace and Steel Plant*, **43** (1955), p. 1142
- 2) 北村和夫, 竹之内朋夫, 岩波義幸: *鉄と鋼*, **71** (1985), p. 220
- 3) G. M. GILL, E. INESON and G. W. AUSTIN: *J. Iron Steel Inst.*, **191** (1959), p. 172
- 4) R. MORALES D. and N. SANO: *Ironmaking Steelmaking*, **2** (1982), p. 64
- 5) 相山太郎, 小野清雄: *鉄と鋼*, **63** (1977), p. 2010
- 6) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: *鉄と鋼*, **62** (1976), p. 43
- 7) R. G. WARD: *J. Iron Steel Inst.*, **201** (1963), p. 1
- 8) R. G. WARD and T. D. AURINI: *J. Iron Steel Inst.*, **204** (1966), p. 920
- 9) I. LANGMUIR: *Phys. Rev.*, **2** (1914), p. 329
- 10) V. DEMBOVSKY: *Plasma Metallurgy* (1985), p. 217 [Elsevier, Amsterdam]
- 11) 早川静則, 長 隆郎, 井上道雄: *鉄と鋼*, **66** (1980), p. 469
- 12) 松尾 亨, 増田誠一, 池田隆果: *鉄と鋼*, **71** (1985), S 135