

多量スラグ共存下での転炉型スクラップ 溶解法における錫の蒸発除去

小川 雄司*・松尾 充高*・片山 裕之*²・平田 浩*³・出本 庸司*⁴・水上 義正*⁵

Removal of Tin during Scrap Melting in a Converter with a Thick Layer of Slag

Yuji OGAWA, Michitaka MATSUO, Hiroyuki KATAYAMA, Hiroshi HIRATA, Yoji DEMOTO and Yoshimasa MIZUKAMI

Synopsis : The authors previously found that tin was concentrated in iron dust in the pilot experiments of smelting reduction with a large amount of slag. In order to apply this phenomenon to the scrap melting process, 1 kg and 5 ton scale experiments were performed to clarify the mechanism of tin removal and to improve the tin concentration into iron dust.

It was found that tin could be removed from scrap efficiently in a scrap melting process with a thick layer of slag. In this method, a high evaporation rate of tin can be achieved by using the high temperature of hot spot with oxygen top blowing. From the experimental studies and theoretical analyses, it was supposed that most of tin vaporized as SnS. The vapor of SnS could be highly concentrated in dust by suppressing bubble burst dust. Therefore, in order to improve the tin removal ratio, it is of great importance to separate oxygen jet from metal bath to suppress bubble burst dust.

It was also found that the tin concentration ratio remarkably increased when pulverized coke was blasted to the hot spot. It might be possible to improve the tin concentration ratio by means of local content of sulfur near the hot spot.

Key words : tin removal ; scrap melting ; evaporation ; a thick layer of slag ; hot spot.

1. 諸言

溶融鉄からの蒸発を利用したSnの除去に関しては、いくつかの基礎的な研究報告¹⁻³⁾がなされているが、転炉や電炉などの工業的規模の炉では通常その蒸発速度は小さく、スクラップから持ち込まれるSnの除去方法としては実用には至っていない。

著者らは先に、多量スラグを利用した溶融還元法のパイロットプラント規模の試験にて、トレーサーとして用いたSnがダスト中に濃縮されることを報告した⁴⁾。本論文では、この現象をスクラップ溶解プロセスに応用するため、1 kgおよび5 t規模の実験を行い、その機構を検討した。

2. 実験方法

2・1 1 kg炉実験

Snを約0.5 mass%含む1 kgの炭素飽和鉄をMgOのつば内で誘導加熱して溶解し、Ar雰囲気下でSnの濃度変化を

Table 1. Conditions of 1 kg experiment.

Crucible	MgO (I. D. 54mm)
Metal composition (initial)	[C] saturation [S] 0.005-0.5mass% [Sn] about 0.5mass%
Temperature	1573-1873K
Atmosphere	Ar

測定した。実験条件をTable 1に示す。実験では溶鉄温度、[S]濃度を変更し、Sn除去速度への影響を調べた。

2・2 5 t規模実験

まず、誘導溶解炉を用いて、Snを約0.5 mass%含む炭素飽和溶鉄を約3 t溶製した後、5 t規模の転炉に装入する。塊コークスを添加しつつ酸素を上吹きして温度補償しながら、高炉スラグと塩基度調整用の生石灰を添加して所定量のスラグを作り、温度を約1673 Kに調整する。この時点での[C]濃度は4 mass%以上となっている。その後、再び酸素を上吹きしながらスクラップと塊コークスを添加し、スクラップ溶解実験に入る。溶解実験中の主な条件を全体の

平成8年11月6日受付 平成9年3月7日受理 (Received on Nov. 6, 1996; Accepted on Mar. 7, 1997)

- * 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293)
- * 2 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (現: 島根大学) (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Shimane University)
- * 3 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (現: 室蘭技術研究部) (Process Technology Research Laboratories, now Muroran R & D Lab., Nippon Steel Corp.)
- * 4 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (現: 君津製鉄所) (Process Technology Research Laboratories, now Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)
- * 5 (財)金属系材料研究開発センター (The Japan Research and Development Center for Metals)

Table 2. Conditions of 5 ton scale experiment.

Amount of metal	3-5 tons
Amount of slag	150-400 kg/t-metal
Oxygen(blown from top)	1000 Nm ³ /h
Nitrogen(blown from bottom)	180 Nm ³ /h
Temperature of bath	about 1673K

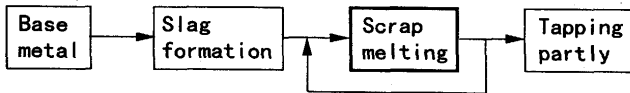


Table 3. Initial composition of metal and slag in the scrap melting experiment. (5 ton scale)

(1)Metal composition (mass%)					
C	S	Sn			
4.0-saturation	0.02-0.10	about 0.5			
(2)Slag composition (mass%)					
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO
32-38	31-34	11-14	6-9	3-6	1-5

実験手順と併せてTable 2に示す。また、スクラップ溶解実験開始時のメタルおよびスラグの主な組成をTable 3に示す。

スクラップ溶解実験中は、オリフィス流量計により測定された排ガス流量と赤外吸収式で測定された排ガス中のCO、CO₂濃度からおおよその炭材消費速度を求め、消費される量に相当する塊コークスを4分毎に添加した。また、メタル温度も4分毎にサブランスにより測定し、温度が1673±20 Kとなるようにスクラップを連続的に装入した。転炉内のメタル量が約5tとなったところで中断し、メタルの一部を排出してから再びスクラップ溶解実験を継続する。この手順を繰り返しつつ、実験毎にスラグ量、底吹攪拌ガス量を変更し、ダストの発生速度とダスト中のSnの濃度変化を調べた。ダスト発生速度は、湿式集塵機からの排水を4分毎に採取し、排水流量と排水単位体積当たりのダスト量から求めた。また、炉内で発生したダストが集塵排水とともに採取されるまでの時間遅れを考慮して、炉内にサブランスを挿入し、ダスト採取と対応する時刻のメタルとスラグを採取して分析に供した。

また、一部の実験では、炭材として塊コークスの代わりに粉コークスを上吹ランスから吹き付けた。この際、粉コークスは、酸素孔と異なるランス孔から窒素ガスをキャリアガスとして吹き込んだ。

3. 実験結果

3.1 1 kg 炉実験結果

Fig. 1に溶鉄中Sn濃度の経時変化の例を示す。いずれも

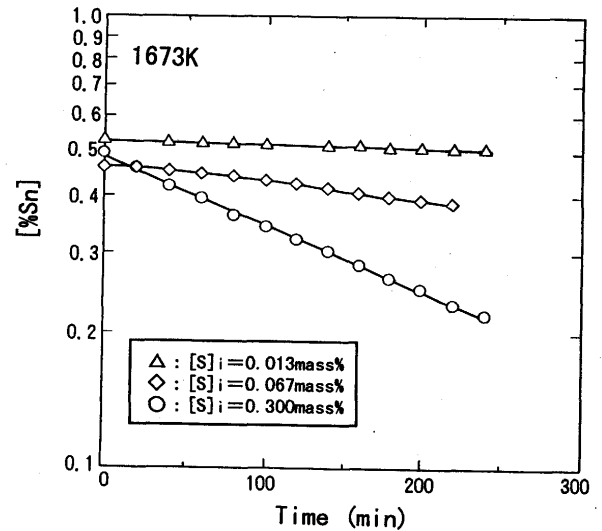


Fig. 1. Change in tin content in metal with time.

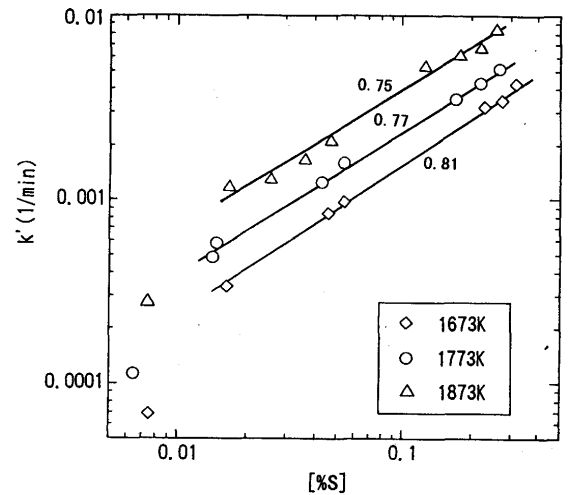


Fig. 2. The effect of sulphur content in metal on the apparent rate constant k'.

Sn濃度に対して一次反応で減少していることがわかる。また、S濃度が高いほどSn濃度の減少速度も大きくなった。

Fig. 2には、Sn除去速度の一次の容量係数k'とS濃度の関係を示す。k'は次式から求められる。

$$-\frac{d[\%Sn]}{dt} = k'[\%Sn] \dots\dots\dots(1)$$

メタル中のS濃度が約0.01%以上では、k'はS濃度に対してほぼ比例して増加した。図中に、各温度で直線回帰した線とその傾きを併せて示す。本実験範囲では、メタル中S濃度の0.75~0.81乗に比例してk'が増加することがわかった。

本実験では、酸素の吹き付けは行っておらず、スラグも存在しないため、Snの除去機構としては、Sn単独の蒸発かSnSとしての蒸発と考えられる。Snの除去速度の容量係数がメタル中S濃度の1乗に近い値で増加していることから、大部分がSnSとして蒸発し、残りの一部がSnとして蒸

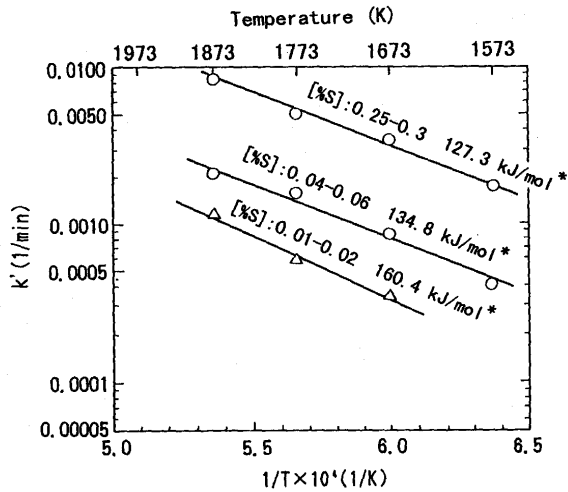


Fig. 3. Influence of temperature on k' . (* activation energy)

発している」と推定される。

k' とメタル温度との関係をメタル中S濃度で層別してFig. 3に示す。各S濃度範囲での直線回帰から求めた活性化エネルギーを図中に併せて示すが、活性化エネルギーは127~161 kJ/molの間であった。この値は、片山ら²⁾の報告している値とほぼ一致している。

3・2 5 t規模実験結果

酸素の上吹き下で発生するダストとしては、Tsuji⁵⁾が報告しているように、バブルバースト系とヒューム系ダストが挙げられる。バブルバースト系ダストは、脱炭反応で発生するCOガス気泡がバーストする時に溶湯の一部が小さな液滴となって排ガスに同伴されることにより生成する⁵⁾。従って、鉄分のダストへのロスを極力減少させダストのSnを濃縮するためには、バブルバースト系ダストの発生を抑制することが重要となる。

本実験の一部では、バブルバースト系ダストの比率を求めるため、Tsuji⁵⁾と同様に⁵⁾、Moをトレーサーとして溶湯に添加した。Fig. 4に、スラグ量とダスト発生速度およびダスト中バブルバースト系ダストの発生比率を示す。ここで、ダスト発生速度とバブルバースト系ダストの比率は、集塵排水採取から求めた瞬間値である。スラグ量が増加するに従ってバブルバースト比率は減少し、ダスト発生速度も減少している。これは、溶融還元実験で松尾ら⁶⁾が示したように、スラグ量の増加に伴って上吹酸素ジェットと溶湯との脱炭反応が減少するためと考えられる。Fig. 5には、底吹攪拌ガスとダスト発生速度およびダスト中バブルバースト系ダストの発生比率を示す。底吹攪拌ガス量の減少に伴って、バブルバースト比率は減少し、ダスト発生速度も減少している。これは、底吹攪拌ガス量の減少に伴ってスラグ中に吹き上げられる粒鉄が減少することにより、上吹酸素ジェットと粒鉄との脱炭反応が抑制される⁷⁾ためと考えられる。

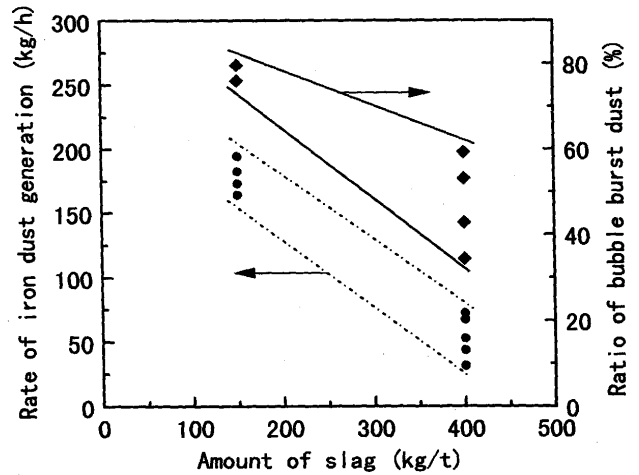


Fig. 4. Influence of the amount of slag on rate of iron dust generation and ratio of bubble burst dust.

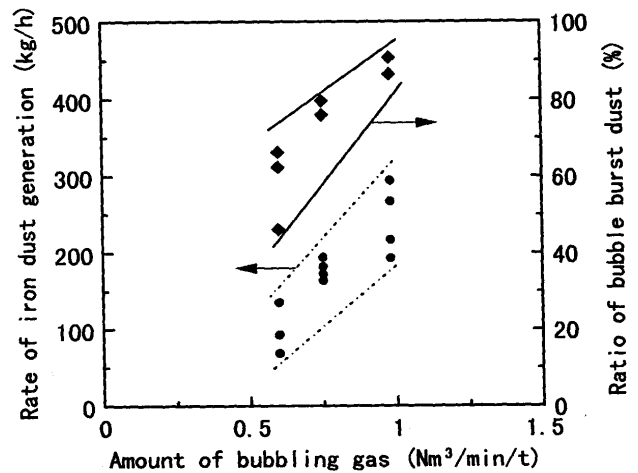


Fig. 5. Influence of the amount of bubble gas on rate of iron dust generation and ratio of bubble burst dust.

Fig. 6に、ダスト発生速度とダストへのSnの濃縮比との関係を示す。図中に示したメタル中S濃度は、各サンプルを分析した瞬間値の範囲である。また、ダスト中Snの濃縮比： R_{Sn} は(2)式のように定義する。

$$R_{Sn} = \frac{(\%T.Sn) / (\%T.Fe) \text{ (in dust)}}{[\%Sn] / [\%Fe] \text{ (in metal)}} \dots\dots\dots (2)$$

ダスト発生速度が減少するほど、Snの濃縮比は増加することがわかる。これは、Fig. 4, 5に示したように、スラグ量の増加や底吹攪拌ガス量の減少によってバブルバースト系ダストが減少したためと考えられる。

Fig. 7に、炭材として粉コークスをランスから火点に吹き付けた場合のダストへのSnの濃縮比を示す。塊コークスを用いた場合に比べ、濃縮比が向上していることがわかる。Fig. 8には、粉コークスを吹き付けた場合の溶湯のS濃度とダストへの濃縮比の関係を示す。塊コークスを用いた場

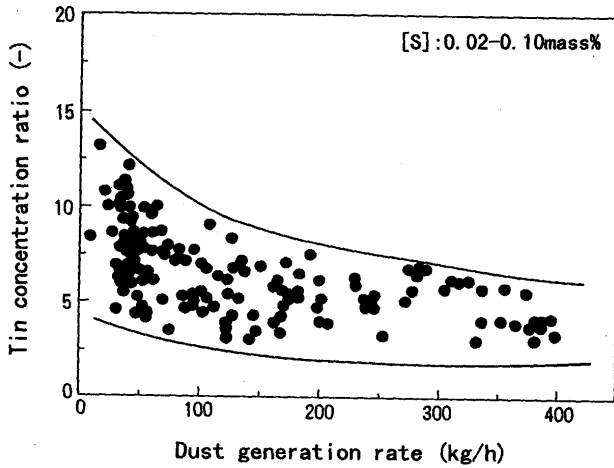


Fig. 6. The relationship between the dust generation rate and the tin concentration ratio in dust.

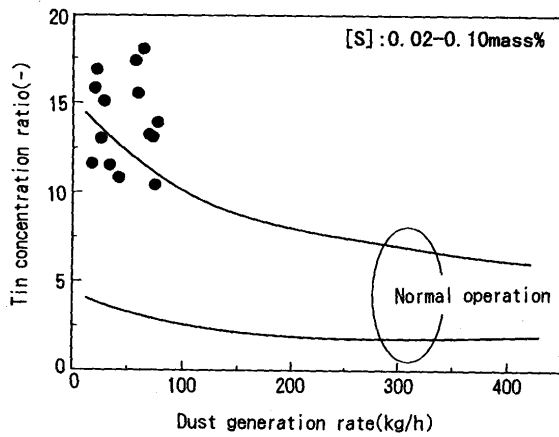


Fig. 7. Relation between the dust generation rate and the tin concentration ratio in dust in case of pulverized coke blasting.

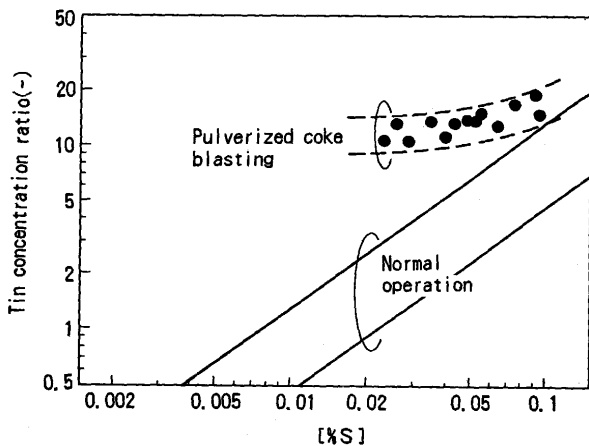


Fig. 8. Relation between [%S] and the tin concentration ratio in dust.

合には、1 kg炉の実験結果と同様に[S]濃度の上昇に伴いSnSの蒸発が促進され、ダストへのSnの濃縮比も向上しているが、粉コークスを吹き付けた場合には、溶湯のS濃度に関係なく濃縮比はほぼ一定となっている。粉コークスは0.4

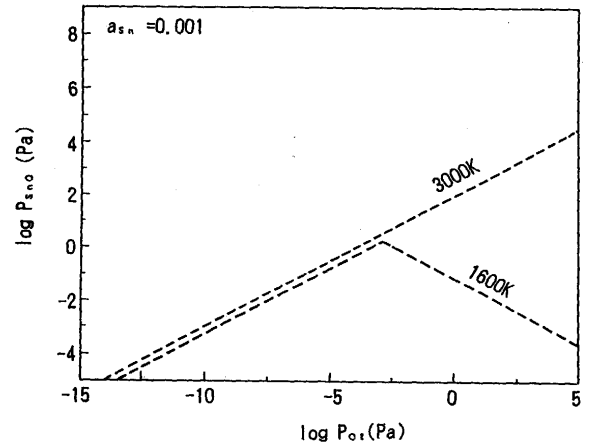


Fig. 9. Influence of the partial pressure of oxygen on the vapor pressure of SnO.(calculated)

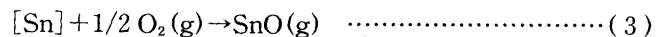
%程度のSを含んでいることから、SnSの蒸発が主に起きていると考えられる火点に粉コークスを吹き付けることにより、火点でのSポテンシャルが局部的に上昇するためと考えられる。このことから、溶湯のS濃度を上げずにSnの除去を促進できる可能性があると言える。

4. 考察

4.1 酸素上吹き下でのSnの蒸発種

Snの蒸発種としては、SnSとSnO⁹が考えられる。そこで、それぞれの蒸気圧を溶湯の温度を想定した1600 Kと火点の高温部を想定した3000 Kの2ケースについて計算した。その際、Snは希薄に溶湯に溶け込んだ場合を想定して、ラウル基準の活量でa=0.001として計算した。

SnOは(3)式の反応によって生成することから、酸素分圧が上昇すると蒸発は促進される。



しかしながら、酸素分圧がさらに高くなると、(4)式の反応によってより安定なSnO₂(s)が生成し、SnOの蒸気圧は低下することが知られている^{9,10}。

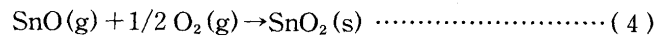


Fig. 9に、1600 Kおよび3000 Kでの酸素分圧とSnO蒸気圧との関係の計算結果を示す。計算にはKnackeら¹⁰の熱力学データを用いた。計算結果より、SnOの蒸気圧はある酸素分圧で最大値を示し、1600 Kでは蒸気圧は最大1 Paしか見込めないことになる。3000 Kの場合には、反応サイトでの酸素分圧が10²Pa以上になると蒸気圧は10³Pa程度まで上昇することになる。しかしながら、主反応サイトと考えられる火点ではCやFeの酸化が起こっており、C-COの平衡で決まる酸素分圧は10⁻³Pa程度であり¹¹、すべてFe-FeOの平衡を考えた場合に酸素分圧は最大約10²Paとなる¹¹。

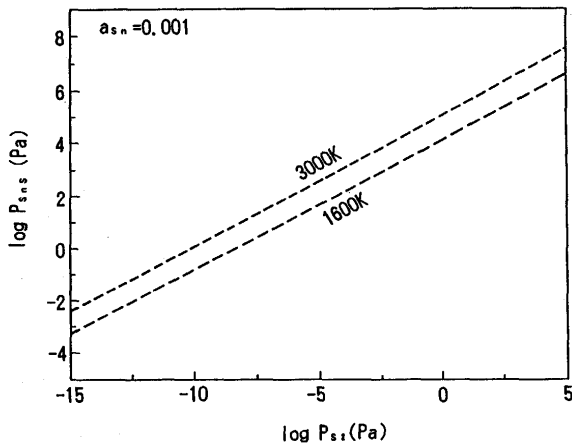


Fig. 10. Influence of the partial pressure of S on the vapor pressure of SnS. (calculated)

本研究のような、多量スラグにより酸素ジェットが直接メタル浴に接触していない場合には、酸素の大半はスラグ中の炭材と反応していると考えられ、実際の酸素分圧はC-COの平衡で決まる酸素分圧にかなり近くなっていると想定される。従ってSnOの蒸気圧は、10 Pa程度と考えられる。

一方、Fig.10に、1600 Kと3000 KでのS分圧とSnSの蒸気圧の関係の計算結果を示す。計算にはSnOと同じくKnackeら¹⁰⁾の熱力学データを用いた。5 t炉を用いた実験での溶湯中のS濃度から計算されるS分圧は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Paとなるので、SnSの蒸気圧は1600 Kで約 10^2 Pa、3000 Kで約 10^3 Paとなる。

以上の検討結果より、酸素上吹き下ではSnOの蒸気圧よりもSnSの蒸気圧の方が高くなり、蒸発種としてはSnSが主体となると考えられる。

4・2 酸素上吹き下でのSnS蒸発速度

大野ら¹²⁾は、酸素上吹き下での溶鉄からのMnの蒸発は、表面での蒸発反応と液側のMnの拡散の混合律速になっていると推定している。本研究の5 t規模実験でも、酸素を高速で上吹きしていることから、気相側の物質移動律速はないものと推定される。さらに、大野らの研究は底吹き攪拌のない小型炉での実験結果を基にしており、本実験のような転炉での強攪拌の条件下では液側の物質移動律速もないと仮定した。

以上のことから、本実験におけるSnSの蒸発は反応律速になっていると考え、Langmuirの蒸発速度式を用いてSnSの蒸発速度を検討した。(5)式にLangmuirの蒸発速度式を示す。ここに J_x はX成分の単位面積当たりの蒸発速度($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)を示す。

$$J_x = (M_x/2 \pi RT)^{1/2} P_x \dots\dots\dots (5)$$

- M_x : X成分の原子量(kg/kmol)
- P_x : X成分の蒸気圧(Pa)
- R : ガス定数($\text{J}/\text{kmol} \cdot \text{K}$)

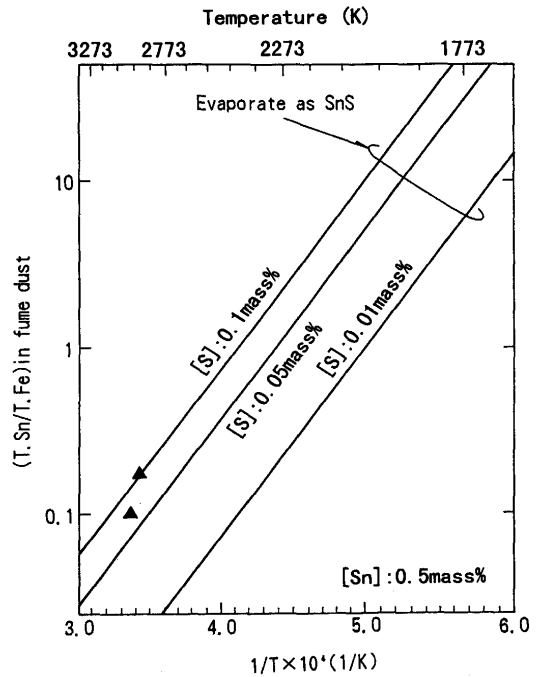


Fig. 11. Relation between concentration of Sn in dust and temperature.

T : 温度(K)

(5)式を用いると、 J_{SnS} と J_{Fe} の比は(6)式で示すことができる。

$$J_{\text{SnS}}/J_{\text{Fe}} = (M_{\text{SnS}}/M_{\text{Fe}})^{1/2} (P_{\text{SnS}}/P_{\text{Fe}}) \dots\dots\dots (6)$$

($P_{\text{SnS}}/P_{\text{Fe}}$)は温度の関数となることから、ダスト中のSnとFeの比も温度によって変化する。Fig.11には、Knackeら¹⁰⁾の熱力学データを用いて、溶湯中のSnが0.5 mass%の時の温度とダスト中(T.Sn/T.Fe)の比の関係を[S]濃度をパラメーターにして示す。図中には、Table 4に示した代表的な2ヒートについてヒューム系ダスト中の(T.Sn/T.Fe)とその時の[S]濃度に基づいてプロットした。これより、蒸発の起こっている火点の温度は約2973 Kと推定される。

(7)式には、鉄のヒューム系ダストの発生速度： W_{Fe} (kg/s)と J_{Fe} の関係を示す。ここに、 A (m^2)は反応界面積を示す。 J_{Fe} は(5)式から計算できることから、実際に得られた W_{Fe} の値より A を求めることができる。解析の対象とした2ヒートでの A の計算結果をTable 4に示す。

$$A = W_{\text{Fe}}/J_{\text{Fe}} \dots\dots\dots (7)$$

(8)式には、脱Sn速度が[S]濃度に対して一次反応であると仮定した場合の速度式を示す。

$$V \cdot d[\text{Sn}]/dt = -Ak[\text{Sn}] \dots\dots\dots (8)$$

- ここに、V : 溶湯体積 (m^3)
- k : 反応速度定数 (m/min)

Table 4. Conditions for calculation of k in 5 ton furnace.

Heat No.	1	2
[Sn] (mass%)	0.51	0.50
[S] (mass%)	0.06	0.10
(T. Sn/T. Fe) in fume dust	0.10	0.18
Temperature (K) (Estimated)	2983	2963
W _f (kg/s)	0.63	0.72
A (m) (Estimated)	0.111	0.129
k (m/min) (Estimated)	0.0021	0.0030

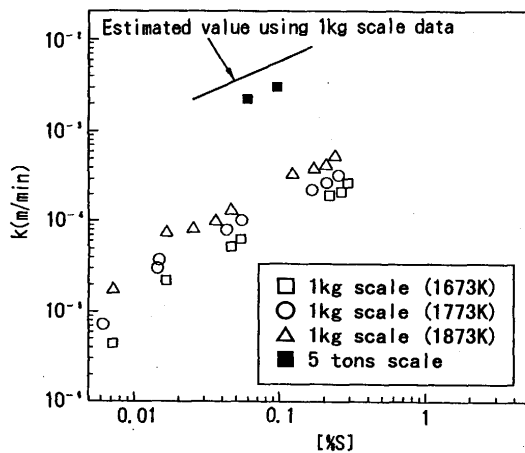


Fig. 12. The effect of sulphur content in metal on the rate constant of tin removal.

Fig.12には、1kg炉の実験結果およびTable 4に示した5t規模炉の代表的な2ヒートの実験結果を基に、(8)式を用いて得られたkを[S]濃度に対してプロットした。ただし、1kg炉では、Aは炉の幾何学的断面積を用いた。図より、同一の[S]濃度に対して、5t規模炉の方が1kg炉よりも1オーダー以上大きなkの値が得られていることがわかる。これは、5t炉での主な蒸発サイトが上吹き酸素によって形成される高温の火点であることによると考えられる。図中には、1kg炉で得られた活性化エネルギーから推定した2973Kでのkの値を実線で示しているが、5t炉の実験結果とよく一致している。

5. 結言

溶融鉄からの蒸発を利用したSnの除去に関して、1kg炉および5t規模炉の実験を行い、その機構を検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1)溶融鉄中のS濃度が高くなると、[S]濃度の0.75~0.81乗に比例してSnの蒸発反応の反応速度定数は大きくなった。また、温度が高くなる程蒸発反応の速度定数は大きくなり、活性化エネルギーとして127~181 kJ/molが得られた。熱力学的検討より、主な蒸発種はSnSと考えられる。

(2)酸素上吹き条件下では、蒸発速度は1オーダー以上大きくなった。これは、主な蒸発サイトである火点の温度が溶湯よりも高いためと考えられる。

(3)酸素上吹き条件下では、スラグ量を増加し、底吹攪拌を適正化することにより、バブルバースト系ダストの発生を抑制しダストへのSnの濃縮比を高くすることができる。

(4)火点に粉コークスを吹き付けることで、ダストへのSnの濃縮比が促進された。これは、蒸発反応サイトである火点近傍で局部的にSポテンシャルが向上したためと推定される。

本研究は、通産省補助金によるNEDOとJRCMの共同プロジェクトである「環境調和型金属系素材再生利用基盤技術の研究」の一環として行われたものである。

文 献

- 1) R.Morales D and N.Sano : Ironmaking Steelmaking, 9 (1982), 64.
- 2) 片山 博, 桃野 正, 松沢 修: 材料とプロセス, 4 (1991), 985.
- 3) 伊藤桂祐, 岸本 誠, 森 克己: 鉄と鋼, 78 (1992), 1441.
- 4) 平田 浩, 片山裕之, 徳光直樹: 材料とプロセス, 3 (1990), 1185.
- 5) R.Tsujino, M.Hirai, T.Ohno, N.Ishiwata and T.Inoshita : ISIJ Int., 29 (1989), 291.
- 6) 松尾充高, 斎藤 力, 片山裕之, 平田 浩, 金本通隆, 茨城哲治: 鉄と鋼, 76 (1990), 1871.
- 7) 松尾充高, 斎藤 力, 片山裕之, 平田 浩, 小川雄司: 鉄と鋼, 76 (1990), 1879.
- 8) 第3版鉄鋼便覧I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1994), 4, 5.
- 9) 非鉄金属精錬, 日本金属学会編, 日本金属学会, 仙台, (1980), 117.
- 10) O.Knacke, O.Kubaschewski and K.Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances Second Ed., Springer-Verlag, Düsseldorf, (1991), 1891.
- 11) 製鋼反応の推奨平衡値改訂増補, 日本學術振興会製鋼第19委員会編, (1984), 49, 99.
- 12) 大野剛正, 尾野 均, 辻野良二: 鉄と鋼, 75 (1989), 910.