ソーダ系フラックスによる溶銑の脱リン

水 渡 英 昭*

1. は じ め に

1952年にLinzまた1953年にDonawitzの両工場で30トン炉の純酸素上吹転炉(LD転炉)の本格的操業が開始されて以来、LD転炉法は革命的な製鋼法となった。1957年にわが国にこの技術が導入されてから、大型化、高速化による量産技術と自動化、省力化などの操業技術の急速な発展により、LD転炉法は今日では高度なレベルに達している。最近の新しい製鋼技術(底吹転炉法⁽¹⁾、回転ランス法⁽²⁾)の特徴である攪拌力、滓化促進の両面からLD転炉内の製鋼反応の再検討がなされている。しかし、この転炉製鋼法の欠点である多量に発生する(鋼1トン当り約130kg)転炉スラグは現在、一部製銑原料へ、また土木建築用材への再利用がなされているものの完全に有効利用されていない。

一方、製銑原料面から溶銑のリン濃度は上昇する傾向にあるのに対し、鋼材使用条件が苛酷になるに伴い、低リン鋼の用途が拡大してきている。このような状況において、溶銑の脱リンは重要な研究課題の1つとなっている。本稿ではソーダ系フラックスによる溶銑の脱リンの最近の研究を中心に紹介する。

2. 脱 リ ン 反 応

転炉内での脱リン反応は式(1)の分子式あるいは式(2)のイオン式で説明される。

$$\Delta G^\circ = -156300 + 116.52T \text{ (J)}$$

脱リンをよくするためには酸素ポテンシャル(Q)を高くし、 P_2O_5 の活量($a_{\text{P}_2\text{O}_5}$)を下げるために高塩基度(O^{2-})にすることが重要である。さらに式(1)の反応は発熱反応であるから低温ほどよいことになる。耐火物の侵食防止の立場からスラグを耐火物(CaO , MgO)の過飽和の状態

で脱リンを行うべきであるが、脱リン反応の促進の立場からは流動性のよいスラグを早期に滓化させなければならない。

溶銑段階でリンを除去するには、脱炭を抑制しつつ、脱リンを進行させなければならない。低温であるため脱炭反応は起こりにくく、また脱リン反応は起こりやすくなるが、この脱リン反応を脱炭反応に優先して起こさせるためには、できるかぎり低温で流動性のよい酸化力をもった高塩基度のフラックスを用いることが必要である。スラグ-メタル-ガス3相について平衡論的に考えると、溶銑脱リンとは $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ を下げることににより式(3)の反応を起こさせることである。

$$\Delta G^\circ = -280830 + 318.86T \text{ (J)}$$

しかし、実際には酸化力をもった高塩基度のフラックスを用いることによって、 $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ の反応で決まる酸素ポテンシャルに関係なく、フラックス-メタル界面で優先的に脱リン反応を起こさせることが溶銑脱リンの基本的な考え方である。

たとえば $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 系フラックスでは、 CaO は $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ を下げ Fe_2O_3 は酸化力を与え、さらに CaF_2 は融点を下げて流動性のよいフラックスにする作用をもっている。したがって、フラックス添加後酸化力をもつ鉄酸化物が溶銑中の炭素により還元されてなくなると、 $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ の反応で決まる酸素ポテンシャルになり、式(3)の逆反応が生じて復リンが起こる。しかし粘性の高いスラグ組成($\text{CaO}/\text{SiO}_2 \approx 1$)を選び FeO 濃度を高く保つことにより⁽³⁾、また Na_2CO_3 の添加中に酸素を吹くことにより⁽⁴⁾脱炭をおさえて復リンを防止し、見掛けの平衡が成立している結果が報告されている。

一方、脱硫反応は式(4)の分子式あるいは式(5)のイオン式で与えられる。

脱硫反応は式(4)、(5)からわかるように、酸素ポテンシャルを低く、塩基度を高くするほど進行する。したが

* 東北大学助教授；選鉱製錬研究所
Dephosphorization of Pig Iron by Soda-Flux; Hideaki Suito (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)
1979年5月18日受理

って低温において、還元性雰囲気下で優先的な酸化脱リン、還元脱硫を同時に起こさせるためには、流動性のよい高塩基度のフラックスを効率よく添加し、さらに処理後スラグをすばやく排滓する必要がある。

Ca による還元脱リン ($3\text{Ca} + 2\text{P} = \text{Ca}_3\text{P}_2$) を溶銑脱リンに適用する場合、 CaC_2 - CaF_2 系フラックス⁽⁵⁾では CaC_2 の分解 ($\text{CaC}_2 \rightarrow \text{Ca} + 2\text{C}$) が溶銑で生じないこと、また Ca - CaF_2 系フラックス⁽⁶⁾では CaC_2 の生成により Ca の歩留りが悪くなるものと考えられる。

本稿では従来溶銑の炉外脱硫剤として使用されている Na_2CO_3 を用いた溶銑の酸化脱リンについて述べる。

3. ソーダ系フラックスの脱リン

(1) 脱リン反応

Na_2CO_3 (融点 1125 K) の分解温度は Na_2CO_3 , Na_2O の活量を 1, P_{CO_2} = 大気圧 (101325 Pa) として式 (6) より求めると 2442 K である。

式 (7) の蒸発反応の熱力学データは報告されていない。Domalski ら⁽⁷⁾は Na_2CO_3 の沸点は 1660 K と報告しているが明らかではない。

分解反応と蒸発反応の割合を調べた実験⁽⁸⁾ (白金るつば, 1573~1673 K) によると, Ar 雰囲気下では主に式 (7) の蒸発反応が生じていることがわかり, その重量減少量 (実験時間, 1 時間) は無視できるほど少ない。しかし, 還元性雰囲気下, 特に炭素との反応は極めて激しく, 式 (8) により Na 蒸気を発生する。

Na_2CO_3 と Fe との反応⁽⁸⁾は穏やかで, 鉄酸化物 (FeO , Fe_2O_3) の生成量も少ない。MgO るつばに Fe-18%P 合金を溶解して行った実験⁽⁸⁾によると Na_2CO_3 と P との反応は式 (9) で与えられる。

この Na_2CO_3 と P との反応はガス発生を伴わない反応であり (続いて式 (8) の反応は生じるが), Na_2O - P_2O_5 系状態図⁽⁹⁾によると $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ の組成では約 1270 K 以上で融体である。

Na_2SO_4 と P との反応⁽⁸⁾は

で与えられる。 Na_2SO_4 と Fe との反応⁽⁸⁾は激しく, Na_2S と FeO , Fe_2O_3 を生成するが Na_2SO_4 と炭素との

反応⁽⁸⁾は Na_2CO_3 との反応に比べて穏やかである。

ソーダ系フラックス (Na_2CO_3 単味, Na_2CO_3 - Na_2SO_4 系フラックス, Na_2CO_3 - Fe_2O_3 系フラックス) を用いた溶銑脱リンに関する従来の研究を表 1 に示す。

表 1 従来の研究。

年代	るつば	フラックス量 (kg)	メタル量 (kg)	温度 (K)	処理時間 (ks)	文献
1949	MgO SiO ₂	0.20	0.40	1673	3.6~4.8	10
1952	MgO SiO ₂	0.20	0.40	1673, 1773	1.2~1.8	11
1965	黒鉛	0.01~0.02	0.06	1473~1573	0.3~0.6	12
1976	—	1 トン当り 50	—	—	—	13
1977	Al ₂ O ₃	30	700	1573~1673	0.9	14
1977	MgO	1 kg 当り 0.01~0.04	7	1523~1723	1.2	15
1977	—	1 トン当り 20	80000	1523	1.2	15
1978	黒鉛	0.60	3	1573	5.4	16
1979	黒鉛 MgO	0.02	0.43	1523~1623	1.2	17
1979	黒鉛	0.60	3	1573~1773	5.4	18
1979	Al ₂ O ₃	0.12	4	1573~1773	0.9	4, 19
1979	—	—	1 時間当り 45×10 ³ kg	—	連続	20

(2) Na_2CO_3 による脱リン

温度 1573 K, 黒鉛るつば中で溶解した溶銑 3 kg にソーダ灰を添加した実験⁽¹⁶⁾によると, 溶銑中の P, S, Si, Mn の挙動は図 1 に示すとおりである。脱リン, 脱硫および脱ケイ反応がフラックス添加中に同時に進行しているが, Mn 濃度はほとんど変化していない。Mn 濃度がほとんど変化しないことはソーダ系フラックスの特徴である。MgO るつばによる実験⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾では炭素濃度は Mn 濃度と同様にあまり減少しない。図 1 に示した各元素の挙動はソーダ系フラックスを用いた他の実験においても認められているが, 脱リン率, 脱硫率は処理温度, 初期 Si 濃度および Na_2CO_3 添加量に依存して大きく変化する。図 2 に示した脱リン率におよぼす初期 Si 濃度および Na_2CO_3 添加量の関係⁽¹⁵⁾から明らかなごとく, 脱リン率は初期 Si 濃度が高くなるほど, 脱ケイ反応に Na_2CO_3 が消費されるために低下している。その傾向はフラックス量が少ないほど著しい。 Na_2CO_3 と溶銑中の炭素との反応式 (8) により脱リン効率が悪くなるので, フラックス添加量が多いほど脱リン率はよくなっている。

脱リン率, 脱硫率の処理温度依存性の結果⁽¹⁸⁾を図 3 に示す。溶銑温度が高くなるにつれて, Na_2CO_3 と炭素との反応が著しくなるために, 脱リン率, 脱硫率が低下している。特に脱リン率は高温ほど著しく低下してい

図1 ソーダ灰添加による溶鉄中の Si, Mn, P および S 濃度の経時変化⁽¹⁶⁾。

図2 Na_2CO_3 添加量 (溶鉄 1 kg 当り), 初期 Si 濃度と脱リン率の関係⁽¹⁵⁾ (1523 K, 溶鉄 7 kg, 処理時間 1.2 ks, MgO りつば)。

る。この脱リン率が高温ほど低下することがソーダ系フラックスの最大の欠点である。初期 Si 濃度が低い場合 ($<0.09\%$), Na および P が気化するために処理後ほとんどスラグは存在しない。一方, 初期 Si 濃度が高い場合には Na の気化損失が少なくなり, また気化脱リンも抑えられるために処理後にスラグは残存する。初期 Si 濃度が高くなると脱リン率は Na_2CO_3 が脱ケイ反応に消費され低下するが, 逆にスラグ中に SiO_2 が存在することによって, Na の気化損失が抑制される結果, 脱リン脱硫効率がよくなる傾向が認められる。このことは, 図3の初期 Si 濃度 $[\text{Si}]_i = 0.50 \sim 0.60$ の場合, 1573, 1673 K の脱リン率, 1673, 1773 K の脱硫率から明らかである。初期 Si 濃度 0.56% の溶鉄の処理後のスラグおよびダスト組成⁽¹⁶⁾を表2に与える。スラグ中の全鉄量が1%と低く, すなわち鉄歩留りがよいのがソーダ系フラックスの特徴の1つである。ソーダ系フラックスの最大の

図3 溶鉄温度と脱リン率, 脱硫率の関係⁽¹⁸⁾ (溶鉄 3 kg, Na_2CO_3 添加量 500 g, 5.4 ks 処理後, 黒鉛るつば)。

表2 スラグおよびダスト組成⁽¹⁶⁾。

	CaO	SiO_2	Na_2O	P_2O_5	S	全 Fe	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$
スラグ	0.18	39.16	42.61	6.51	0.77	1.17	1.01
ダスト	0.29	2.57	45.73	0.51	0.06	0.83	—

特徴は処理後のスラグが水溶性であるために再利用できる点である。しかし, スラグ中の $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比によって, $\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5$ の抽出率は変化する⁽⁴⁾⁽²¹⁾。

(3) Na_2CO_3 - Na_2SO_4 系および Na_2CO_3 - Fe_2O_3 系フラックスによる脱リン

Oelsen⁽¹²⁾は Na_2CO_3 と強力な酸化力をもつ Na_2SO_4 との混合フラックスを用いて, リン濃度の高い (1~2%) 炭素飽和溶鉄の脱リン, 脱硫実験を 1473~1573 K で行ない, 脱リン, 脱硫反応が同時に生じることを見出ししている。

Na_2CO_3 - Na_2SO_4 系フラックスの組成を変化させて, 脱リン率, 脱硫率, 鉄歩留り, Na および S の気化損失率を調べた結果⁽⁸⁾によると, Na_2SO_4 単味のフラックスを用いても, 式(10)により脱リンされることがわかった。 Na_2SO_4 濃度が増加するにつれて, Na の気化損失率は減少するが, S の気化損失率は増加する。さらに鉄歩留りは悪くなる。 Na_2CO_3 濃度が増加するほど脱硫率は増加する。

図4に炭素飽和溶鉄 (0.1%P, 0.05%S) 430 g に $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックス 20 g を 1 分ごとに 4 g ずつ 5 回添加して脱リン脱硫実験を行った結果⁽¹⁷⁾を示す。フラックス添加期間中, 脱リン脱硫反応が生じるが, 添加終了後, 復リンが起こり一定リン濃度になり始めてから復硫する。1623 K の結果では著しい復硫が生じる。ところが $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックス 20 g に SiO_2 5 g を加えた場合には, リン濃度は一定にならず, 徐々に復

図4 2Na₂CO₃·Na₂SO₄ フラックス, 2Na₂CO₃·Fe₂O₃ フラックスによる炭素飽和溶鉄の脱リン脱硫⁽¹⁷⁾.

表3 2Na₂CO₃·Na₂SO₄ フラックス (30 g) による処理後 (300 s) のスラグ組成⁽⁸⁾.
(初期リン濃度 0.198%, 初期硫黄濃度 0.047%, 炭素飽和溶鉄 430 g, 1523 K)

P ₂ O ₅	全 S	as SO ₄ ²⁻	as S ²⁻	全 Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Na	CO ₃ ²⁻
7.86	15.92	0.58	15.34	1.45	1.10	0.9	33.0	12.69

リンしている。また復硫は起こらない。表3に 2Na₂CO₃·Na₂SO₄ フラックスによる処理後のスラグ組成を与える。

2Na₂CO₃·Fe₂O₃ フラックス 20 g を添加した場合、2Na₂CO₃·Na₂SO₄ フラックスと同程度脱リン脱硫されるが復リン量が少なく、低いリン濃度で一定になっていることが図4から明らかである。この理由はフラックス添加期間中に酸化鉄が還元されて生成した CO ガスによりメタルへのリンの移行が妨げられ、気化脱リンが生じたためである⁽¹⁷⁾。この気化脱リンの程度は初期リン濃度、初期 Si 濃度が高い場合にはわずかである。

図5に示した CO, P₂O₅(l), Na₂O(l) および Na₂CO₃(l) の標準生成自由エネルギーと温度の関係図から先に述べた復リン復硫現象について以下に説明する。式(9)の反応により、脱リン反応が進行するためには温度 1523 K では $a_{P_2O_5}$ は 9.7×10^{-24} 以下になる必要がある。もし脱

ケイ後排滓した後、Na₂CO₃ を添加する場合、脱リン生成物の Na₂O は溶鉄中の炭素により還元される。その結果、 $a_{P_2O_5}$ は増加して 2.7×10^{-18} 以上になれば、P₂O₅ は炭素により還元されて復リンする。Na₂O 還元により発生した CO ガスにより復リンと同時に気化脱リンが生じる。P, Na がフラックスから気化すると、脱硫生成物の Na₂S は Fe と反応して復硫が起こる。

$$\Delta G^\circ = 460700 - 235.89T \quad (J)$$

図5 CO, P₂O₅(l), Na₂O(l) および Na₂CO₃(l) の標準生成自由エネルギーと温度の関係。

$$\Delta G^\circ = 500 - 16.82T \quad (J)$$

しかし、脱ケイされた SiO₂ がある場合、SiO₂ は Na₂O の活量を下げるために Na の気化損失は抑制され、復リン復硫および気化脱リンが起こりにくくなる。脱ケイのために Na₂CO₃ が消費されて脱リン率、脱硫率が低下するが、脱ケイを完全に行わずに溶鉄中に Si をのこして、Na₂CO₃ を添加することにより、Na の気化損失を抑え、復リン、復硫、気化脱リンをできるかぎり起こさないようにすることが可能である。この場合、フラックスの再利用(水溶性)を考えて、この脱ケイ処理は行われるべきである。また、Na₂CO₃ 添加と O₂ 吹込みを併用することにより、復リンを防止することが可能である。

4. Na₂CO₃ を用いる新製鋼プロセス⁽²⁰⁾

Na₂CO₃ を用いた半工業規模 (1 時間当り 45 トン溶鉄)

での連続精錬方式による新製鋼プロセス・フロー⁽²⁰⁾を図6に示す。高炉からでた溶銑(0.5%Si, 0.1%P, 0.035%S, 0.5%Mn, 4.3%C)は2室型連続炉の脱ケイ室に注入される。ここではCaO-Fe₂O₃系フラックス添加とO₂上吹ランスにより脱ケイされ、生じた脱ケイスラグ(16.5%CaO, 17.3%SiO₂, 29.3%全Fe)は連続的に自然排滓される。脱ケイ室では溶銑Si濃度が0.2%になるように、また脱ケイスラグはCaO/SiO₂=1になるようにコントロールされて、一定組成の溶銑(0.2%Si, 0.08%P, 0.03%S, 0.3%Mn, 4.1%C)がつぎの精錬室に連続的に供給される。連続的に装入されるNa₂CO₃のもとで、O₂上吹ランスにより脱リン、脱硫された溶銑(0.06%Si, 0.015%P, 0.002%S, 0.16%Mn, 3.85%C)は堰によって

図6 Na₂CO₃を用いる新製鋼プロセス・フロー⁽²⁰⁾および各元素の挙動。

スラグ(33%Na, 17.3%SiO₂, 3.6%P, 1.4%S, 5.5%全Fe)と分離される。スラグは排滓孔から炉外に排出され、また排ガス(56%Na₂CO₃, 32%Fe₂O₃)はバグ・フィルターで処理される。これらのスラグおよびダストは水に容易に溶解し、湿式処理により回収して再度精錬炉に装入される。総計550時間の連続精錬試験の結果、安定操業技術が確立され1時間当り45トンの給銑速度で安定して低リン低硫銑に精錬できることが明らかとなった。精錬後の一般的組成はC=3.7~4.0%, Si≤0.08%, P≤0.025%, S<0.008%, Mn≒0.15%である。低リン低硫銑は脱炭炉において、スラグなしでO₂上吹きにより脱炭される。図6にC, Si, P, SおよびMnの各元素の挙動を示す。

5. お わ り に

溶銑の脱硫処理技術はすでに定着しているが、ソーダ系フラックスによる溶銑の脱リン脱硫処理技術が確立さ

れると、高炉-転炉製鋼法による現在のバッチ・プロセスから高炉、脱ケイ室、脱リン脱硫室、脱炭室の各精錬ユニットが連続された連続製鋼プロセスへの実現に近づくことになる。スラグなしで精錬を行うことは冶金屋にとって夢であるが、産業廃棄物としてのスラグをできるかぎり減少させ、さらに使用後のスラグをフラックスとして再利用することが可能ならば、省資源、省エネルギー、産業廃棄物の減少の面から望ましいことである。1878年、Thomasによるトーマス転炉法が始まって以来、塩基性製鋼法は今年で100年を迎える。ライム系スラグに関する工業的、実験室的データは今日まで十分に蓄積されているがソーダ系スラグに関する基礎的データが乏しいのが現状である。100年目を転機として、ライム系スラグからソーダ系スラグへと移行するためにも、また、ソーダ灰を中心とした連続製鋼プロセスの実現のためにも、今後この方面の研究——soda metallurgyが盛んになることを期待したい。

本文中に引用したΔG°の各値は文献(8), (17)を参考していただきたい。

文 献

- (1) 江島彬夫, 三本木貢治: 日本金属学会会報, 17 (1978), 483.
- (2) 山田健三, 高橋謙治, 河井良彦, 榊井 明, 橋克彦: 鉄と鋼, 64 (1978), S 572.
- (3) 佐々木寛太郎, 大喜多義道, 池田隆果, 岡寄 卓松尾 亨, 川見 明: 鉄と鋼, 63 (1977), 1801.
- (4) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 64 (1979), S 210.
- (5) 片山裕之, 稲富 実, 梶岡博幸, 河野拓夫: 鉄と鋼, 63 (1977), S 103.
- (6) Y. Nakamura, N. Tokumitsu, K. Harashima and K. Segawa: Trans. ISIJ, 16 (1976), 623.
- (7) W. Domalski, K. Fabian and D. Noole: Stahl Eisen, 88 (1968), 906.
- (8) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), S 217; 鉄と鋼, 投稿中.
- (9) E. T. Turkdogan and W. R. Maddocks: J. Iron Steel Inst., 172 (1952), 1.
- (10) W. R. Maddocks and E. T. Turkdogan: J. Iron Steel Inst., 162 (1949), 249.
- (11) W. R. Maddocks and E. T. Turkdogan: J. Iron Steel Inst., 171 (1952), 128.
- (12) W. Oelsen: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), 861.
- (13) 川原業三, 青木希仁, 後藤 守, 佐藤充昭, 桜庭登喜得, 和田藤太郎: 特許公報 昭 51-37612.
- (14) 山本里見: 特許公報 昭 51-28419.
- (15) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, 63 (1977), S 622.
- (16) 平原弘章, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 64 (1978), S 639.
- (17) 石坂 祥, 水渡英昭, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65 (1979), S 218; 鉄と鋼, 投稿中.
- (18) 平原弘章, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 65 (1979), S 215.
- (19) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 石川英毅, 吉井正孝, 中村 泰: 鉄と鋼, 65 (1979), S 211.
- (20) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 藤浦正巳, 梶岡博幸, 吉井正孝, 福岡弘美: 鉄と鋼, 65 (1979), S 212.
- (21) 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.