論 文

UDC 669.046.546.2 : 669.184.28 : 669.779.669.049.42

2CaO·SiO₂ 粒子の浮上分離現象を利用した
転炉スラグの脱燐法*

尾野 均**・稲垣 彰**・榎井 為則**・成田 裕**

満尾 利晴***・野坂 詔二****・合田 進*****

Removal of Phosphorus from LD Converter Slag by Floating of
Dicalcium Silicate during SolidificationHitoshi ONO, Akira INAGAKI, Tamenori MASUI, Hiroshi NARITA,
Toshiharu MITSUO, Shoji NOSAKA, and Susumu GOHDA

Synopsis:

Mineralogical study of LD converter slag was carried out by means of microscopic and EPMA examinations and phosphorus was found to exist only in dicalcium silicate as solid solution. This led to the study of separation of dicalcium silicate from LD converter slag in order to remove phosphorus.

When liquid slag was solidified slowly, most dicalcium silicate particles accumulated in the top part of the melt and fewer in the bottom. The phenomena can be interpreted as follows: on solidification, dicalcium silicate is crystallized primarily and floats up owing to the difference of density between dicalcium silicate and residual liquid. Using this phenomena enabled us to separate LD converter slag into two layers, top and bottom in a vessel. As a result of slow cooling, CaO, SiO₂ and P₂O₅ were enriched in the top, and FeO, Fe₂O₃ and MnO, were in the bottom.

Dicalcium silicate was found to be apt to separate more efficiently with higher total iron content in slag, and at higher start temperature of cooling, close to liquidus temperature.

The efficiency of separation was improved by blowing oxygen into the molten slag before cooling.

1. 緒 言

転炉スラグ中には FeO, Fe₂O₃, MnO, CaO, MgO など有用な成分が多く含まれているので、P₂O₅ の除去さえ可能になれば製鉄原料として経済的にリサイクルすることができる。また我国は燐資源の全量を輸入に依存しているので、分離して得られた燐酸を肥料として資源化することも重要である。

転炉スラグから P₂O₅ を分離する方法として磁気分離¹⁾²⁾、電解脱燐³⁾⁴⁾、浮遊選鉱⁵⁾ならびに二液相分離⁶⁾ などの検討がなされているが、原理的あるいは実用化の面で困難な点が多い。最近、塩見ら⁷⁾ は転炉スラグを炭素で還元し、得られた Fe-P-C 合金にけい素を添加して気化脱燐させるという具体的な方法を提案しているが、

いまだ実用化には至っていない。

そこで著者らは、転炉スラグが凝固する際にスラグ中の P₂O₅ の大部分がダイカルシウムシリケート (dicalcium silicate·2CaO·SiO₂) 相中に固溶して晶出することに着目し、溶融転炉スラグを冷却する過程において dicalcium silicate 相を優先晶出させ、残融液との比重差を利用して浮上分離させることにより、燐を濃化した上層部分と燐が少なく酸化鉄、酸化マンガンなどに富む下層部分の二層に分離させて回収する方法を考案した。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

転炉スラグは新日本製鉄(株)堺製鉄所の 170 t 転炉における種々の吹き止め条件のスラグを用いた。試料の化

* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 10 月 22 日受付 (Received Oct. 22, 1979)

** 新日本製鉄(株)堺製鉄所 (Sakai Works, Nippon Steel Corp., 1 Chikkoyawata-cho Sakai 590)

*** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

***** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of converter slag samples. (%)

No.	T.Fe	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅
1	17.0	48.3	12.2	6.8	5.8	2.61
2	16.3	50.4	13.0	5.2	5.9	2.41
3	12.3	49.6	16.8	4.9	5.4	2.32
4	27.6	38.7	11.6	5.6	4.0	2.13
5	25.1	41.1	11.7	5.6	5.8	1.89
6	15.8	46.5	16.0	6.6	5.7	2.60
7	15.7	50.8	13.9	5.5	4.2	2.29
8	18.8	45.1	12.7	6.3	5.7	2.44
9	24.7	39.5	10.2	5.7	3.4	1.65
10	21.7	41.0	11.4	6.7	3.0	2.06
11	21.6	41.6	15.5	5.9	3.9	2.18

学組成は、約 10 kg の塊状スラグを 3 mm 以下に破碎して縮分したのち、さらに 100 メッシュ以下に粉碎して調整し、T.Fe, CaO, SiO₂, MnO, MgO, P₂O₅, Al₂O₃ は蛍光 X 線分析法, M.Fe, FeO, Fe₂O₃ は化学分析法により定量した。実験に用いた試料の組成を Table 1 に示す。

2.2 鉱物相の同定法

転炉スラグの鉱物相の同定には光学顕微鏡および EPMA を使用した。顕微鏡試料はペーパー研磨後、ダイヤモンドペーストによるバフ研磨をおこない、EPMA 用試料はカーボン蒸着して作製した。顕微鏡観察にあつては、別途光学顕微鏡、透過顕微鏡、X 線回折装置ならびに EPMA を駆使して作製した鉱物相の標準写真⁸⁾と対比しておこなつた。EPMA による定量に用いた標準試料は Fe, Mn, Al, Si, Mg, CaF₂, InP で、補正は最も影響が大きいと考えられる吸収補正のみを行つた。

2.3 状態図の表示方法

転炉スラグの組成は CaO, SiO₂, FeO, Fe₂O₃, MnO, MgO, P₂O₅ で代表されるので、類似の相分離挙動を示すものをまとめた (CaO+MgO)'-(SiO₂+P₂O₅)'-(FeO+Fe₂O₃+MnO)' 擬 3 元系を仮定し、CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 3 元系状態図⁹⁾にあてはめて表示することにした。以下 (CaO+MgO), (SiO₂+P₂O₅), (FeO+Fe₂O₃+MnO) をそれぞれ CaO₆·SiO₂, FeO₆ と表示することにする。

3. 実験結果と考察

3.1 転炉スラグの性状と鉱物組織

3.1.1 転炉スラグの性状

溶さい鍋から畑に放流して凝固させたスラグ (以下畑スラグ) をランダムに 57 ヒート分採取して組成の調査を行つた。その結果を Fig. 1 に示す。スラグ組成の大半は dicalcium silicate 相の初晶領域に位置するが、

Fig. 1. Relation between converter slag composition and fluidity of liquid slag at about 1550°C in CaO₆-SiO₂-FeO₆ quasi-ternary phase diagram. Liquidus lines in this diagram are for the CaO-SiO₂-Fe₂O₃ system.

Fig. 2. Relation between temperature and viscosity of liquid converter slags of various fluidities. A, B and C slags correspond to sample numbers 1, 2 and 3 respectively in table 1.

FeO (%) が低く、CaO/SiO₂ の高いスラグはトリカルシウムシリケート (tricalcium silicate, 3CaO·SiO₂) 相あるいは石灰固溶体 (lime solid solution) の初晶領域に存在する。

転炉スラグを相分離させるためには熔融スラグの流動性が重要な因子と考えられるので、1500~1600°C における流動性を調査した。実操業においては、溶さい鍋から畑へ排出する際の流れの状況により、A さい (流動性良好)、B さい (中程度)、C さい (不良) の 3 種類に分類して判定しており、Fig. 1 の各組成は A, B, C を区別して表示した。流動性によらず組成の影響は大きく、特に FeO₆(%) によって支配される。またスラグを再溶解して測定した粘度を Fig. 2 に示す。完全熔融状態における粘度はスラグの種類によつて変わらないが、結晶の晶出により粘度が急上昇をし始める温度は大きく

Table 2. Compositions of several phases in converter slag determined by EPMA.

Mineralogical phase	Slag No.	Composition (wt%)								
		CaO	SiO ₂	FeO (Fe ₂ O ₃)	MnO	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
Dicalcium silicate	4	58.00	33.84	0.54	—	0.01	3.62	0.67	0.50	0.04
	5	60.62	28.98	1.13	0.06	0.63	4.36	—	—	—
	6	59.59	33.15	0.56	0.10	0.05	5.49	—	—	—
Tricalcium silicate	7	68.20	25.70	2.15	1.55	0.08	1.10	0.30	0.37	—
Dicalcium ferrite	4	49.64	1.48	(48.11)	0.36	4.24	0.02	—	—	—
Dicalcium ferrite titanate S.S.	4	52.70	2.55	(33.31)	0.88	0.43	0.32	3.25	8.53	0.39
Magnesio wüstite	4	2.12	2.08	61.80	17.50	5.68	—	—	—	—
	8	3.20	0.05	46.80	12.10	38.10	—	—	—	—
Lime S.S. (L ₂)	7	73.0	0.05	10.10	10.80	2.80	0.35	—	—	—
Lime S.S. (L ₁)	4	100.5	—	—	—	—	—	—	—	—

異なり、流動性との相関が強い。さらに凝固スラグを肉眼観察した結果、Cさい中には多くの未滓化物が認められた。

以上の結果から、一定温度におけるスラグの流動性はおもに粘度に関係し、液相線温度の高低および懸濁未滓化物粒子の量などによって決まると考えられる。

3.1.2 転炉スラグの鉱物組織と磷の挙動

転炉スラグを構成する鉱物相はスラグの組成および凝固時の冷却速度によって左右されるが、本研究では転炉スラグの相分離を目的とするため、徐冷条件における晶出鉱物相の種類の同定ならびに各相への磷の分配状況について調査した。

スラグ中に見られる鉱物相の種類ならびに EPMA による定量結果を Table 2 に示す。それらの中で各スラグに共通して多く認められる相は dicalcium silicate, ダイカルシウムフェライトチタネート固溶体 {dicalcium ferrite titanate s. s., Ca₂(Al, Fe)₂O₅-Ca(Si, Ti)O₃} およびマグネシウムワüstite {magnesio wüstite, (Mg, Fe)O} の 3 相で、代表的な組成のスラグについて EPMA により線分析した結果を Fig. 3 に示す。磷は dicalcium silicate 相中に存在していることが明らかである。このことは水渡ら⁹⁾、成田¹⁰⁾ もすでに報告しているとおりでである。つぎに Table 2 より、tricalcium silicate および lime s. s. も P₂O₅ を含む相であるが、これらの相は特定の組成範囲で出現するものであるから除外して考えると、P₂O₅ はほとんど全量 dicalcium silicate 相中に分配されることになる。

dicalcium silicate 相への P₂O₅ の固溶限界は研究者によってその値が異なっている。たとえば NURSE¹¹⁾ ら

Fig. 3. Results of line scanning of slags of typical composition by EPMA. Phosphorus was usually observed in the dicalcium silicate phase.

の状態図によれば Ca₂SiO₄ と Ca₃P₂O₈ は全率固溶関係にあるが、BARRETT と McCAUGHEY¹²⁾ は P₂O₅ の固溶度は約 10%, TRÖMEL¹³⁾ は約 3%, 成田らは 2.8%, DAVIS¹⁴⁾ らは 1.0~1.5% であると報告している。

そこで dicalcium silicate 相中の P₂O₅ の固溶度を SiO₂ バランスを用いて検討した。一般に流動性の良好

な転炉スラグの主要相は dicalcium silicate, dicalium ferrite titanate s. s. および magnesio wüstite の 3 相で、他の相の占める比率は極めて小さい。かつ dicalcium ferrite titanate s. s. および magnesio wüstite 相中に含まれる SiO_2 は僅少であるので、これらを無視して、母スラグ中に含まれる SiO_2 がすべて dicalcium silicate となり、また NURSE らの $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 系状態図で示されるように P_2O_5 がすべて $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ を形成して dicalcium silicate 相中に固溶するものと仮定すると、dicalcium silicate 相の量および dicalcium silicate 相中の P_2O_5 (%) はつぎのように計算することができる。

$$\% \text{C}_2\text{S}_{\text{s.s.}} = \% \text{C}_2\text{S} + \% \text{C}_3\text{P} \dots\dots\dots (3.1)$$

$$\% \text{C}_2\text{S} = (172/60) \times \% \text{SiO}_2 \dots\dots\dots (3.2)$$

$$\% \text{C}_3\text{P} = (310/142) \times \% \text{P}_2\text{O}_5 \dots\dots\dots (3.3)$$

$$\% \text{P}_2\text{O}_{5\text{cal.}} = \frac{\% \text{P}_2\text{O}_5}{\% \text{C}_2\text{S}_{\text{s.s.}}} \times 100 \dots\dots\dots (3.4)$$

ここで C_2S は dicalcium silicate, C_3P はトリカルシウムフォスフェイト (tricalcium phosphate, $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$), $\text{C}_2\text{S}_{\text{s.s.}}$ はシリコカーノタイト (silicocarnotite, $5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) またはナーゲルシュミットタイト (nagelschmidite, $7\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) など固溶体を表す。また $\% \text{SiO}_2$, $\% \text{P}_2\text{O}_5$ はそれぞれ母スラグ中の含有率を示し、 $\% \text{P}_2\text{O}_{5\text{cal.}}$ は (3.4) 式により求めた dicalcium silicate 中の P_2O_5 (%) の計算値を示す。

転炉スラグおよび P_2O_5 を添加して再溶解したスラグについて、EPMA により定量した dicalcium silicate 相中の P_2O_5 (%) と $\% \text{P}_2\text{O}_{5\text{cal.}}$ との関係を図 4 に示すが、ほぼ 1 対 1 の関係が得られ、スラグ中の P_2O_5 は全量 dicalcium silicate 相中へ固溶するものと計算さ

れる。すなわち通常操業においては、スラグ中の P_2O_5 が 1~3% と低いので dicalcium silicate 相中の P_2O_5 の濃度もたかだか 6% 程度であるが、dicalcium silicate 相中へどの程度まで P_2O_5 を固溶させるかの可能性についてはさらに高い値まで濃化させることが可能で、Fig. 4 に示したように母スラグ中の P_2O_5 含有量あるいは $\text{C}_2\text{S}_{\text{s.s.}}$ の量の変化によって 30% 以上まで確認することができた。NURSE らの状態図からも明らかに、低温では種々の鉱物相に変態するが、少なくとも dicalcium silicate の分離の対象となる 1300°C 以上の温度範囲においては $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ は均一な固溶体を形成しているものと想像される。したがって、スラグの組成を dicalcium silicate 相の初晶域に入るように調整し、凝固過程で晶出する dicalcium silicate 相を分離することにより、転炉スラグの脱磷が可能となる。

3.2 転炉スラグの二層分離現象と脱磷条件

3.2.1 転炉スラグの二層分離現象

箱型シリコニット炉を用い、100 メッシュ以下に粉碎したスラグ (No. 9) 300 g をマグネシアるつぼ (53 mmφ × 95 mm) に入れて完全に再溶解したのち、1600°C から炉中徐冷した。得られた試料の中心縦断面を研磨した結果を Photo. 1 に示す。るつぼ内で上下二層に分離する現象が認められた。さらに上下層の分離状況を明らかにするために顕微鏡観察を行い、その結果を Photo. 2 に示すが、上層には粗大化した dicalcium silicate 粒子が密集して存在し、下層では著しく減少していることが明らかになった。また同一試料について上下層別に分析し

Fig. 4. Comparison of calculated and measured P_2O_5 contents in the solid solution of dicalcium silicate.

Photo. 1. Macrostructure of slag slowly cooled in a crucible. Dicalcium silicate is enriched in the top (light gray region) but not in the bottom (dark gray region).

100 μm

Photo. 2. Microstructure of slag slowly cooled in a crucible a) top b) bottom
Phases shown in this photo are as follows; 1: Dicalcium silicate, 2: Dicalcium ferrite titanate or magnesia wüstite.

Table 3. Composition of top and bottom layers of slag. (%)

	T.Fe	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅
Top	14.0	47.6	18.6	3.0	4.1	3.14
Bottom	29.2	34.9	7.1	5.9	5.6	0.96

た結果を Table 3 に示す。上層には SiO₂、P₂O₅ が富化し、下層には T. Fe, MnO が富化し、P₂O₅ が減少していることがわかった。

上記結果は、熔融スラグの冷却過程において優先晶出し成長した dicalcium silicate 粒子が残融液との比重差により浮上分離したためと考えられる。本実験では上下層の比率が 30 : 70 であったが、スラグが FeO₆ (%) の高い組成であったこと、およびるつば高さが小さかったことなどのために分離がよく行われたためと考えられる。

ついで実操業スラグを鋼板製直立円筒鋳型 (1 200

Fig. 5. Separation ratio of P₂O₅ in slowly cooled slag ingot at 300 mm away from the surface. Ingot size was 1 200 mm in diameter and 1 800 mm in height.

mmφ×1 800 mm) に鋳込む実験を行った。流動性のよい A スラグ (No. 4) について、鋳塊の側面より 300 mm 内部における高さ方向の P₂O₅ の分布を Fig. 5 に示す。るつば実験の結果と同様に鋳塊の底部では P₂O₅ が極めて低く、良好な分離状況を示した。本実験では多くの場合、上下層の比率は 60 : 40 であった。これはるつば実験に比して dicalcium silicate の浮上距離が長かったためと考えられる。

3.2.2 転炉スラグの脱磷条件

dicalcium silicate 相の分離は粒子の晶出条件と浮上分離条件とが相互に関係し合いながら進行するものと考えられる。したがって分離の効率を上げるためには、スラグの物性として dicalcium silicate 粒子と残融液との密度差、熔融スラグの粘度および処理条件としてスラグの組成、温度、冷却速度などについての検討が必要である。本節では処理条件についてのべるが、P₂O₅ の分離性を示す特性値として鋳塊中心軸の底部から 20% 位置の下層試料および下層 (40%) の平均試料の分析値にもとづいて (3.5) および (3.6) 式を定義して評価することにした。

$$SR_{(I)} = \frac{\%P_2O_5 - \%P_2O_5(L)}{\%P_2O_5} \times 100 (\%) \dots (3.5)$$

$$SR_{(II)} = \frac{\%P_2O_5 - \%P_2O_5(\bar{L})}{\%P_2O_5} \times 100 (\%) \dots (3.6)$$

ただし、%P₂O₅(L) および %P₂O₅($\bar{L}$) はそれぞれ下層 20% 位置の試料および下層 (40%) の平均試料の分析値を示し、SR_(I) および SR_(II) はそれぞれ P₂O₅ の分離度を表す。また %P₂O₅ はスラグ中の P₂O₅ (%) を示す。

(1) 組成の影響

dicalcium silicate 粒子の浮上分離現象を利用して脱

磷するためには、スラグの組成を dicalcium silicate 相の初晶域に調整することが必要である。鉍物組織の調査結果から、転炉スラグの初晶はつぎの 3 つの場合に大別することができる。

(a) dicalcium silicate が初晶となる場合で、Fig. 1 に示したように、実操業スラグはほぼこの組成範囲に属している。

(b) 低 FeO_t 、高 $(\text{CaO}_t/\text{SiO}_{2t})$ の場合で、Fig. 1 の C さいに属するものにおいて lime s. s. あるいは tricalcium silicate がよく認められる。このスラグは流動性が悪く相分離には不適なものであるが、粒鉄の懸濁量が多いためスラグ中に酸素を吹き込むことにより dicalcium silicate 初晶域へ組成を変更することができる。

(c) 転炉の内張り寿命を延長するために高ドロマイト操業を行う場合においては、 $\text{MgO}(\%)$ が高くなるため magnesio wüstite が初晶として晶出す。800 mmφ の円筒鑄型内における冷却実験を行った結果、 $\text{SR}_{(1)}$ は $\text{MgO}(\%)$ の増加とともに低下することがわかった。しかしながら MgO が 8 % 以下の場合にはその影響は小さい。

以上、いずれの場合においても dicalcium silicate 相の初晶域に入るように組成を選択し調整することができる。また後述するように、dicalcium silicate 相の晶出開始温度よりも高い温度から徐冷を開始することが望ましいため、実操業時の温度条件を考慮した場合、融点の低いスラグ組成が望ましい。

(2) 晶出開始温度の影響

まずるつば内でスラグを再加熱し、相異なる所定の実験温度で攪拌しながら 30 min 間保持したのち急冷した試料について顕微鏡観察を行い、未溶解粒子が消滅する温度として液相線温度を求めた。ついで液相線温度が 1550°C のスラグ (No. 10) をるつば内で完全に溶解したのち、100°C/h の冷却速度で冷却し、冷却途中の種々の実験温度から急冷した。その結果、急冷開始温度が 1450°C 以上の場合においては、結晶組織が微細で急冷前の状態は液相であつたと考えられるが、1450°C 以下では結晶粒径が急に増大しはじめており、dicalcium silicate の晶出開始温度と考えられる。したがって、100°C/h の冷却速度の場合には液相線温度と晶出開始温度との差が約 100°C あることになり、この温度差が種々のスラグ組成にもあてはまると考えると、一般に A さいの液相線温度は Fig. 1 から 1700°C 前後であるから晶出開始温度は 1600°C 程度となる。これによれば、溶融スラグを鑄型内で冷却し始めるまでの取り扱い

中の温度低下に対しても晶出開始温度の低下が予想される。しかしながら、冷却速度が極めて小さい徐冷過程においては、この温度差は小さくなるものと考えられる。

鋼板製鑄型内における凝固途中での下層抜取実験および 800 mm×1100 mm×2000 mm の鑄塊製造実験の結果を Fig. 6 に示すが、 P_2O_5 の分離度は冷却開始温度の高い方が良好である。

(3) 冷却速度の影響

dicalcium silicate 粒子の浮上速度はストークスの式から粒子径の影響をうけると考えられるので、冷却速度と粒子径の関係について調査した。実験方法はスラグ (No. 11) をマグネシアるつば中で 1600°C に加熱して完全に溶解したのち、1600~1350°C の間を各種の冷却速度で冷却し、1350°C から急冷した試料について粒子径を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。冷却速度が小さいほど粒子の成長は大で、0.1°C/min. 以下では 210~230 μm までの成長が認められた。

Fig. 6. Relation between ΔT and the separation ratio of P_2O_5 ($\text{SR}_{(1)}$).

$$\begin{aligned} \Delta T &= \text{Liquidus temp.} \\ &\quad - \text{start temp. of cooling} \\ \text{SR}_{(1)} &= \frac{\% \text{P}_2\text{O}_5 (\text{av.}) - \% \text{P}_2\text{O}_5 (\text{Bottom})}{\% \text{P}_2\text{O}_5 (\text{av.})} \\ &\quad \times 100 (\%) \end{aligned}$$

Fig. 7. Effect of cooling rate on the size of dicalcium silicate particle.

一方実操業規模の大鑄型に注入して徐冷した場合においては、数個の大粒子が合体して複雑な形状の粒子を構成している現象も認められた。

ついで、スラグが鑄型内で熔融状態を維持しうる時間を調査するために、溶さい排出法により、1600°C で注入したスラグの凝固速度を測定した結果、(3.7) 式において $k=1$ が得られた。

$$D = k\sqrt{t} \dots\dots\dots (3.7)$$

ただし D : 凝固層厚 (cm)

t : 注入後の経過時間 (min)

k : 凝固速度係数 (cm·min^{-1/2})

(3.7) 式から短辺厚が 800 mm の鑄型内に注入したスラグの完全凝固時間は 26.7 h と計算される。

さらに dicalcium silicate 相の分離に必要な冷却速度を推定するために、短辺厚 800 mm の鑄塊を対象にして、底部から 20% 位置における水平方向の P₂O₅ の分離状況を調査した。結果を Fig. 8 に示す。横軸には表層部から中心までの距離を示し、また注入温度と状態図から求めた固相線温度との温度差を(3.7) 式から求められる各位置における凝固所要時間で除した見かけの冷却速度を併記した。後述するように、実際に分離に関係すると思われる 1600~1450°C の範囲における冷却速度は、スラグの熱伝達率が小さいことを考慮すると、さらに小さいものと考えられる。Fig. 8 から 1.5°C/min 以下の冷却速度において浮上分離が効果的に行われていることがわかった。

(4) 酸素吹精によるスラグの改質効果

スラグの温度上昇と融点の低下を目的として、スラグ

Fig. 8. Effect of average cooling rate on separation ratio of P₂O₅. The cooling rate was calculated on the basis of temperature difference (between teeming temp. and solidus temp.) and solidification time.

中に酸素を吹精して改質する実験を行った。鑄鉄製の溶さい鍋に約 12 t のスラグを入れてふたをしたのち、カロライズドパイプを用いて熔融スラグ中に酸素を吹精した。その結果を Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11 に示す。ついで本実験により得られた改質スラグを短辺厚 800 mm

Fig. 9. Influence of oxygen blowing on slag temperature. Oxygen was injected into liquid slag held in a covered slag pan.

Fig. 10. Effect of oxygen blowing on FeO_t content.

Fig. 11. Influence of slag content (FeO_t) and temperature on good fluidity region.

Fig. 12. Influence of slag content (FeO_t) and temperature before teeming on good separation region. Average temperature drop during teeming was 80°C .

$$\text{SR(II)} = \frac{\% \text{P}_2\text{O}_5 (\text{av.}) - \% \text{P}_2\text{O}_5 (\text{av. of Bottom})}{\% \text{P}_2\text{O}_5 (\text{av.})} \times 100 (\%)$$

の鑄型に鑄込んで凝固させた結果を Fig. 12 に示す。

本実験においてスラグの温度上昇は平均 57°C であった。これは酸素吹精の前後で懸濁粒鉄量および $\% \text{FeO} / \% \text{Fe}_2\text{O}_3$ に変化が認められることから、粒鉄および FeO の酸化によるものと考えられる。昇温量は吹酸条件や保温条件の影響を受けるので昇温効率のよい条件を設定することが重要である。

一方通常の転炉スラグの組成である CaO/SiO_2 が 3 のものについて、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系と $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系状態図を比較すると同一 $T, \text{Fe}(\%)$ (ただし $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の鉄分) で液相線温度の低下が予想されるので、酸素吹精により Fe_2O_3 が増加するとスラグの融点は低下すると考えられる。また粒鉄の酸化がある場合には、 FeO_t が増加することになり、やはり融点が低下する。

Fig. 11 から、スラグの流動性は組成と温度に依存することが明らかで、流動性の良好な A さいを得るためには、 FeO_t を 30% 以上かつスラグ温度を 1580°C 以上にする必要がある。

また Fig. 12 に示すように、 FeO_t が 33% 以上でかつ注入前温度が 1630°C 以上の領域において SR(II) が 40% 以上であった。流動性の良好な組成～温度域と分離状況の良好な領域とが一致しなかった理由は溶さい鍋から鑄型へ注入する際に平均 80°C の温度低下があったためと考えられる。

3.2.3 dicalcium silicate 粒子の分離機構

dicalcium silicate 粒子の分離機構は、その晶出開始

から晶出終了までの温度範囲における流体中の粒子の浮上濃縮現象であり、STEWART¹⁵⁾ の泥しよの沈降理論を浮上状態に拡大して適用すれば、泥しよの濃度すなわち dicalcium silicate 粒子の晶出量によつて異なつた状態で浮上するものと考えられ、浮上状態の諸相はつぎの 4 種類に分類される。

(a) 泥しよの濃度が最も稀薄な場合 (自由浮上)

粒子またはフロックはそれぞれ他の粒子の影響をほとんど受けずに浮上する。明瞭な界面を作らない。浮上速度は粒子またはフロックの大きさと密度、分散液の物性によつて定まる。

(b) 中間濃度の場合 (成相浮上)

上方の層は集合浮上、下方は自由浮上で、界面は明瞭でない。

(c) 濃厚泥の場合 (集合浮上)

はつきりした界面をつくる。浮上速度は濃度とともに減少する。浮上は粒子相互の干渉により妨げられる。

(d) 最も密な場合 (圧密)

粒子またはフロックは密に接触する。下方に推積した粒子の浮上力により上方の泥の圧縮が進行する。

dicalcium silicate 粒子の晶出量はスラグの組成および温度によつて変化し、晶出温度範囲を冷却することにより晶出量が増加していく。流動性の良好な転炉スラグの液相線温度はその組成によりほぼ $1550 \sim 1750^\circ\text{C}$ の範囲にあるが、以下 1650°C の場合について検討する。Fig. 13 は代表的な組成を有するスラグについて、冷却速度が非常に小さい徐冷過程を想定して、温度と粒子の晶出量との関係を状態図から求めて容積分率で示したものである。この図から、dicalcium silicate 粒子の晶出量は晶出開始直後を除いて容積分率 $1-\varepsilon$ (ε は泥しよの単位容積中で液の占める体積) が $0.1 \sim 0.5$ の範囲にあり、浮上状態の中間濃度～濃厚泥の範囲にあるものと考えられ、スラグの温度の低下とともに成相浮上から集

Fig. 13. Equilibrium volume ratio of dicalcium silicate particles crystallized at various temperatures.

合浮上状態へ移行する。

したがって本節では成相～集合浮上状態下での浮上速度について検討する。しかしながら計算にあたり、必要な諸数値が精度よく得られないことおよび計算を簡略化するために次の仮定をおくことにする。

(1) 結晶の大きさは、冷却速度を 1°C/mn に固定し、温度の関数として表す。

(2) 粒子の浮上は単一粒子の浮上として取り扱い、粗大粒子間の接合体による凝集浮上効果を考えない。

(3) 浮上速度は、液体と固体の入れ替わりを考慮した相対速度ではなく、絶対面に対する速度とする。

dicalcium silicate 粒子の浮上速度は、その晶出量の増大とともに減少する。泥しよの濃度と浮上速度との関係は粒子の形状、寸法、密度、凝集状態および液の物性により複雑に変化し、一般的には実測によらねばならない。しかしながら吉田ら¹⁶⁾の説明によれば泥しよの浮上速度が濃度の増大とともに減少する理由は

(i) 浮上の原動力である密度差が $(\rho_l - \rho_s)$ から $(\rho' - \rho_s)$ へと減少すること (ここで ρ' は浮上分離に関与する部分の泥しよの見かけ密度)

(ii) 粘度が液のみの粘度から泥しよの見かけ粘度へ増大すること

(iii) 粒子濃度が大きくなると粒子の絶対浮上速度が粒子と液との相対速度より小さくなること

などによるものであるから、これらそれぞれの要因と粒子濃度との関係が明らかになればよい。泥しよに対する STEINOUR¹⁷⁾ の実験式を適用すれば、dicalcium silicate 粒子群の浮上速度は次式で示される。

$$R = g(\rho_l - \rho_s) \cdot D^2 \cdot \epsilon^2 \phi(\epsilon) / 18\mu \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

$$= U_{st} \cdot \epsilon^2 \phi(\epsilon)$$

$$= U_{st} \cdot \epsilon^2 \cdot 10^{-1.82(1-\epsilon)} \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

ただし

R : 粒子群の浮上速度

U_{st} : ストークスの式による自由浮上速度

ρ_l : 1500°C における融液の密度で、YAVOYSKY¹⁷⁾ の式を用いて 3.14 と計算した。 ρ_l の温度変化は 100°C につき $\pm 2.2\%$ と小さいので無視した。

ρ_s : 1500°C における dicalcium silicate 粒子の密度で、SPENCER¹⁹⁾ らによる常温における値 2.93 を KRIKORIAN²⁰⁾ による線膨張係数の測定結果を用いて 1500°C まで外挿して $\rho_s = 2.75$ とした。 ρ_s の温度変化は 100°C につき $\pm 0.45\%$ と小さいので無視した。

D : 粒子の直径。溶融スラグを 1°C/min で冷却し、各実験温度から急冷した試料について求めた粒径

Fig. 14. Relation between temperature and D' at cooling rate of 1°C/min. D' is the diameter of dicalcium silicate particle which was approximated by the experimental equation.

を温度の関数として次式で近似した。その結果を Fig. 14 に示す。

$$D' = 96.50 - \frac{207.0}{\pi} \arctan\left(\frac{T - 1552.5}{12.53}\right) \quad \dots\dots\dots (3.10)$$

ただし、 D' : 粒子の直径 (μm)、 $D = D' \times 10^{-6} (\text{m})$

T : スラグの温度 (°C) $1300 \leq T \leq 1600$

μ : 粘性係数、Fig. 2 に示した A さいの粘度を次式で近似した。

$$\mu = 2.3136 \cosh\left(\frac{T - 1600}{24.9}\right) \quad \dots\dots\dots (3.11)$$

ただし μ : 粘性係数 ($\text{kg/m} \cdot \text{min}$)

T : スラグの温度 (°C) $1400 \leq T \leq 1600$

ϵ : 泥しよの単位体積中における液の占める体積

$\phi(\epsilon)$: 空間率についての補正項で ϵ のみの関数。

STEINOUR によれば、種々の球形粒子について $\epsilon = 0.5 \sim 1.0$ の場合に $\phi(\epsilon) = 10^{-1.82(1-\epsilon)}$ が与えられている。

(3.9) 式を用いて dicalcium silicate 粒子が冷却開始から晶出終了までの全温度範囲において集合浮上状態にあると仮定して各温度における浮上速度ならびに浮上距離の計算を行った。その結果を Fig. 15 および Fig. 16 に示す。

Fig. 15 から、dicalcium silicate の分離は大部分 1540°C を中心とした狭い温度範囲で行われるものと推定される。したがって、粒子を効率的に分離させるためには、上記温度範囲をほぼ 1.5°C/min 以下の冷却速度で冷却する必要がある。

なお Fig. 16 の結果は実際の場合に較べて小さい目になったが、この理由は計算の前提に置いた仮定の影響

Fig. 15. Relation between slag temperature and floating speed (R) of dicalcium silicate particle on collective floatation.

Fig. 16. Relation between slag cooling temperature and floating distance calculated at various cooling rates.

によるものと思われる。

4. 結 言

スラグ中の P_2O_5 を濃縮して分離し、 FeO 、 MnO 、 CaO などの有価成分を回収する方法として、熔融スラグを冷却する過程において優先晶出する P_2O_5 を固溶した dicalcium silicate 粒子を浮上分離させる方法を考案し、脱磷率に及ぼす諸因子の影響を調査した。

(1) 冷却開始温度の影響

冷却開始温度が高いほど脱磷率が高く、 A さいについて $SR_{(II)}$ を 40% 以上にするためには $1580^\circ C$ 以上にする必要があることがわかった。これは融点 $1650^\circ C$ の A さいについて分離温度範囲が $1570 \sim 1480^\circ C$ と計算されるように、固液共存領域の高温側における徐冷が効いているためと推論される。

(2) 組成の影響

実操作においては、鋳型内徐冷開始温度は $1600^\circ C$ 前後になるものと考えられるが、徐冷開始温度が一定の場合、分離可能温度域を徐冷するためには晶出開始温度

をできるだけ下げる必要があり、 $SR_{(II)}$ を 40% 以上にするためには FeO_i を 30% 以上にする必要がある。

(3) 冷却速度の影響

dicalcium silicate 粒子を浮上分離させるためには、 $1600 \sim 1450^\circ C$ の温度範囲を約 $1.5^\circ C/min$ 以下の平均冷却速度で徐冷することが必要である。

なお単独粒子の集合浮上モデルを仮定して、dicalcium silicate の浮上分離速度を計算した結果、分離温度範囲は $1570 \sim 1480^\circ C$ (液相線温度が $1650^\circ C$ の場合) となった。浮上速度は実際より小さい目になったが、粒子の合体による擬似粒子の粗大化、残融液の沈降による固液の入れ替わりならびに粒子径の冷却速度依存性などを考慮して再検討する必要がある。

最後に、スラグの粘度測定に協力いただいた新日本製鉄(株)熱技術部炉材開発室福岡弘美氏、兼松勤治氏および種々有益な御助言をいただいた大阪大学工学部荻野和巳教授、東北大学選鉱製鉄研究所高橋愛和教授ならびに水渡英昭助教授に厚く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 著者：未発表
- 2) 水渡英昭，林田由美子，高橋愛和：鉄と鋼，63 (1977) 8，p. 1252
- 3) 荻野和巳：私信
- 4) 藤本 武：私信
- 5) 白井進之助：私信
- 6) W. OELSEN and H. MAETZ: Mitteilung Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforschung Düsseldorf Band XXIII (1941)，p. 495
- 7) 塩見紀雄，佐野信雄，松下幸雄：鉄と鋼，63 (1977) 9，p. 1520
- 8) 福岡弘美，兼松勤治，佐々木稔，榎戸恒夫：鉄と鋼，65 (1979) 4，S 138 および私信
- 9) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, Am. Ceram. Soc., (1964)，p. 228
- 10) 成田貴一，尾上俊雄，高田仁輔：学振製鋼第 19 委製鋼反応協議会資料 19 委 10014
- 11) R. W. NURSE, J. H. WELCH, and W. GUTT: J. Chem. Soc., 220 (1959)，p. 1077
- 12) R. L. BARRETT and W. J. McCaughey: Amer. Mineralogist, 27 (1942)，p. 680
- 13) G. TRÖMEL: Stahl u. Eisen, 63 (1943)，p. 21
- 14) S. ZERFOSS and H. M. DAVIS: J. Am. Ceram. Soc., 26 (1943)，p. 302
- 15) R. E. STEWART: Chemical Engineering Practice, 3, Solid Systems (Butterworths. 1957)，9, Sedimentation, p. 248
- 16) 吉田文武，森 芳郎：詳論化学工学 I，p. 329
- 17) H. H. STEINOUR: Ind. Eng. Chem., 36 ((1944) 618，p. 840
- 18) V. I. YAVOYSKY: 鋼精錬過程の理論 (日本学術振興会)，p. 68
- 19) D. R. F. SPENCER and D. S. COLEMAN: Trans. of British Ceram. Soc., 68 (1969)，p. 125
- 20) D. H. KRIKORIAN: Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series Report No. UCRL-6132