



Title	固体CaOの毛細管現象を利用した精錬反応
Author(s)	李, 俊昊; 田中, 敏宏; 上田, 満
Citation	材料とプロセス : 日本鉄鋼協会講演論文集. 2004, 17(4), p. 653-654
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26419
rights	©日本鉄鋼協会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

固体 CaO の毛細管現象を利用した精錬反応

Novel Refining Process Using Capillary Phenomena of Solid CaO

大阪大学 ○李俊昊、田中敏宏、中山石灰工業(株) 上田満

1. はじめに

現在、製鋼スラグ量の極少化などのため、高効率精錬プロセスの開発が強く求められている。特に、溶銑脱磷および脱硫プロセスにおいては未反応フラックスが大量に発生しており、さらに CaF_2 、 CaC_2 など環境負荷や耐火物の侵食が大きい添加元素の使用が削減されているため、新たな反応プロセスの検討が緊急の課題である。溶銑脱磷および脱硫プロセスの主成分である固体 CaO が関与する反応については、熱力学的ならびに反応速度論的な立場からの検討がこれまでに数多くなされている。本報では、固体 CaO による脱磷および脱硫反応について反応生成物が多孔質固体 CaO 中へ吸収される界面現象に着目した新たな精錬プロセスに関する実験結果を報告する。

2. 毛細管現象と固体 CaO の細孔を利用した精錬反応

液体と固体が関係する界面現象として、最も基本的で、日常の生活や実用プロセスにおいて出会う現象のひとつに、「液体による固体中への浸透現象（毛細管現象）」が挙げられる。これは、液体の表面張力と液体と固体の濡れ性が直接関係する現象であり、特に、液体と固体が濡れる場合には固体中の毛細管の中を高速で液体が吸収される場合がある。固体 CaO に対しては、溶融酸化鉄との接触によって溶融スラグ相が形成されることから、その濡れ性はきわめて良好であると考えられ、焼結過程や精錬時の淬化過程における固体 CaO への溶融スラグの浸透に関する研究がなされており、特に 1950～1960 年にドイツの Troemel らによって一連の研究が報告されている^{1, 2)}。さらに、固体 CaO の細孔に着目した脱硫反応に関する実験も上田らによってなされている³⁻⁵⁾。上田らの研究は固体 CaO と溶銑の直接の接触を扱っており、溶銑は固体 CaO とは濡れないため、細孔中への液体の浸透は生じないが、細孔を利用して固体の表面積を拡張することに着目している。

3. 固体 CaO の毛細管現象を利用した脱磷反応

Tanaka ら^{6, 7)} は固体 CaO による脱磷生成物の除去プロセスに関して、反応初期段階で生じる固体 CaO への溶融酸化鉄の浸透現象に着目し、それに伴う脱磷生成物の挙動を観察する実験を行った。溶銑脱磷を想定し、炭素飽和溶融鉄合金に対して局所的酸化を行るために、Fig. 1 に示す実験装置を考案した。高周波誘導加熱炉を用いて炭素るつぼ内で溶解した Fe-P 合金（約 50g）に、底に穴を開いた CaO るつぼを浸漬し、 CaO るつぼの底部から炭素飽和溶融 Fe-P 合金を CaO るつぼ内に侵入させた。その後、 CaO るつぼの上部から CaO パイプを用いて酸素ガスを吹き込み、 CaO るつぼ内の溶銑のみを酸化させた。この場合、 CaO 外部の溶銑は黒鉛るつぼ内で溶解しているため炭素飽和条件を維持している。所定時間脱磷反応を進行させた後、 CaO るつぼを炉から取り出して空気中で冷却した後、るつぼを切断し、断面の SEM 観察や EDS 分析を行った。

本実験では、Fig. 2(a) に示すように溶銑-固体 CaO 界面において生成した P_2O_5 が FeO 基溶融スラグとともに固体 CaO の毛細管に浸透する脱磷反応プロセスを想定している。固体 CaO への溶融スラグの浸透に関する実験結果の一例を Fig. 2 (b)～(d) に示す。 CaO るつぼの内部まで FeO と P_2O_5 が浸透していることが確認できた。スラグの浸透距離は CaO の物理的な性質、すなわち毛細管の径、気孔率、焼結条件などに依存するが、平均として 0.4mm/60sec の浸透が確認された。浸透領域においては、EDS 分析及び XRD 分析により、固体 CaO 、 $4\text{CaO}\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}-\text{FeO}$ 溶融スラグ相の共存が観察され、磷は $4\text{CaO}\text{P}_2\text{O}_5$ として CaO の毛細管内部に固定されることがわかった。

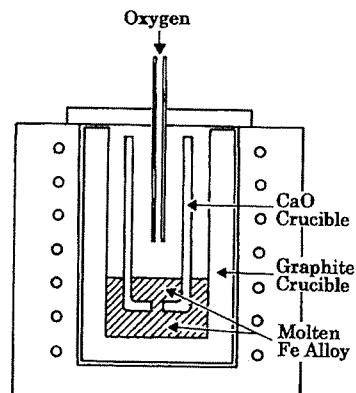


Fig. 1 Experimental apparatus of dephosphorization of molten Fe alloys using capillary phenomena.

一方、 CaO の毛細管半径(r)、スラグの表面張力(σ)と粘度(η)から浸透時間(t)における毛細管への液体の浸透距離(L)は次式⁸⁾で求められる。

$$L = (r\sigma t / 2\eta)^{1/2} \quad (1)$$

溶融 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ スラグの表面張力(約 0.5 Nm^{-1})⁹⁾と粘度($0.05 \sim 0.4 \text{ Pas}^{-1}$)⁹⁾の比は約 $1 \sim 10$ であるため、スラグの浸透距離は、 $r=1 \mu\text{m}$ の毛細管に対して $5 \sim 20 \text{ mm}/60 \text{ sec}$ 、 $r=10 \mu\text{m}$ の毛細管に対して $20 \sim 80 \text{ mm}/60 \text{ sec}$ であると推察される。実際のスラグ浸透速度は計算値より小さいことから、本実験においては FeO の生成反応が律速段階であると考えられる。

4. 毛細管現象を利用した脱硫反応

小木曾ら¹⁰⁾は固体 CaO による脱硫生成物の除去プロセスに関して、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶融酸化物の浸透現象に着目し、それに伴う脱硫生成物(CaS)の挙動を観察する実験を行った。溶銑脱硫を想定し、脱焼と同様に生成物を含むスラグの浸透現象を利用する目的で、Fig. 3 に示すような固体 Al_2O_3 を局部的に塗布した CaO 基板上に予め作製した炭素飽和溶融 $\text{Fe}-\text{S}$ 合金を置いて、高周波誘導加熱炉内で昇温した。約 1426K で炭素飽和 $\text{Fe}-\text{S}$ 合金の溶解が始まり、 CaO 基板による脱硫反応が起り、 1633K では溶融 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグが生成し、脱硫生成物をスラグとともに CaO の毛細管に浸透させることを試みた。実験後の試料は SEM で断面を観察し、EDS 分析を行った。本実験においては、生成した溶融 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグが CaO の内部まで浸透することを確認できたが、 $1426 \sim 1633\text{K}$ における脱硫反応が遅いため、脱硫生成物(CaS)の内部への浸透は確認できなかった。また、内部に浸透したスラグから $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ が生成していることが XRD 分析により確かめられた。現在、固体 CaO の毛細管現象を利用した脱硫プロセスについて更なる検討を進めている。

5. おわりに

一般に固体を利用した化学反応は反応物質の拡散速度が小さいため敬遠されることが多いが、固体中への液体の浸透現象を利用すれば浸透速度が高速であるため、物質拡散律速にならず、新たな精錬反応への展開が期待できる。特に、溶銑脱焼、脱硫反応に対しては、高塩基度の固体 CaO を直接利用できるため、固体 CaO 中の毛細管の利用について、本手法に関連する基礎研究をさらに進める計画である。

参考文献

- 1) V. G. Troemel: *Arch. Eisenhuttenwes.*, 28 (1957), 489.
- 2) V. G. Troemel: *Arch. Eisenhuttenwes.*, 30 (1959), 461.
- 3) 上田満、藤田泰彦、中井一吉、歳森恒孝、森田善一郎: 鉄と鋼、(1989)、58.
- 4) 上田満ら: *Gypsum & Lime*, No. 230, (1991), 17.
- 5) 上田満、飯田孝道、森田善一郎、若林一男、伊藤孝: *Gypsum & Lime*, No. 236 (1992), 20.
- 6) T. Tanaka, S. Hara, R. Oguni, K. Ueda and K. Marukawa: *ISIJ Int.*, 41 (2001), S70.
- 7) T. Tanaka, S. Hara, K. Marukawa: *Proc. Asia Steel Int. Conf.*, Beijing, China, (2000), 69.
- 8) Z. Yu, K. Mukai, K. Kawasaki, I. Furusato: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101 (1993), 533.
- 9) K. C. Mills and B. J. Keene: *Int. Mat. Rev.*, 32 (1987), 1.
- 10) 小木曾由美、上田満、李俊昊、田中敏宏: CAMP-ISIJ, 17, No. 4 (2004).

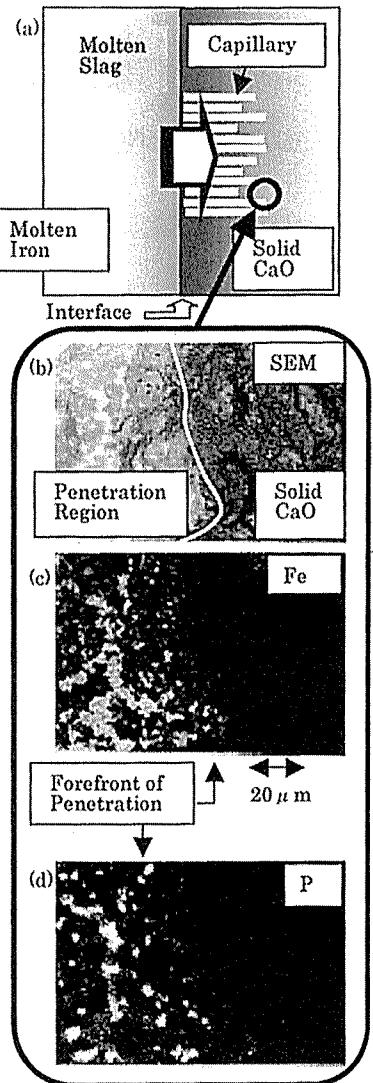


Fig.2 SEM image and characteristic X-ray images of Fe and Ca at the penetration layer in solid CaO for dephosphorization of $\text{Fe}-\text{C}-\text{P}$ alloy locally oxidized at 1573K .

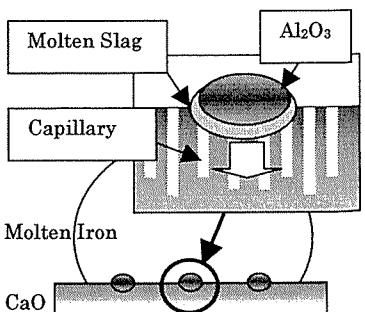


Fig.3 Experimental setup of desulfurization of molten Fe alloys using capillary phenomena.