The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	固体CaOによる脱燐反応の基礎的検討
Author(s)	丸川, 雄浄; 田中, 敏宏; 原, 茂太
Citation	
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26623
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

12. 固体 CaO による脱燐反応の基礎的検討

Investigation on Dephosphorization of Hot Metal by Solid CaO

1. 緒言

製鋼スラグ量の極少化のために高効率脱燐反応に対する様々な検討がなされているが、本稿では固体 CaO による脱燐反応の基礎的検討を行った結果について報告する。特に本研究では、固体 CaO るつぼを用い、脱燐生成物が固体 CaO 中へ吸収される速さならびにその状況を観察することを主な目的として一連の実験を行った。

固体 CaO が関与する脱燐反応については、熱力学的な立場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が[1)]、本研究では、固体 CaO による脱燐反応について、特に界面現象に着目した検討を行った。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[2)]ことから、その濡れ性はきわめて良好であると考えられる。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付着力が直接関係する現象で、例えば、スポンジやテイッシュペーパーを水に接触させた時に観察できる毛細管現象においては予想以上の速さで固体が液体を吸収する場合がある。最近、向井らのグループは耐火物への溶融スラグの浸透現象を X 線を用いて直接観察する研究を行い、溶融スラグが高速度で耐火物中に浸透する様子を報告している[3)]。

そこで、本研究では、固体 CaO による脱燐生成物の除去プロセスに関しても、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、それに伴う脱燐生成物の挙動を観察する実験を行った。

2. 実験装置

図 1 に示す高周波誘導加熱炉を用いて、炉内の黒鉛るつぼを加熱することによって CaO るつぼ内で鉄試料を溶解させ、冷却後固体 CaO 中への反応生成物の吸収状況を EPMA を用いて観察した。用いた CaO るつぼは、外径 25mm、内径 20mm、高さ 120mm、気孔率 0.3%以下であった。

実験は、Fe-P 合金、炭素飽和 Fe-P 合金、炭素飽和 Fe-P-Si 合金のそれぞれを CaO るつぼ内で、所定の温度で溶解した後、酸化鉄の投入あるいは、水分を含んだ Ar ガスまたは空気を吹き付けることによって溶鉄へ酸素を供給し脱燐反応を進行させた。所定時間、酸素の供給を行った後、CaO るつぼを炉から取り出して空気中で冷却した。その後、るつぼを切断し、断面の観察を行った。

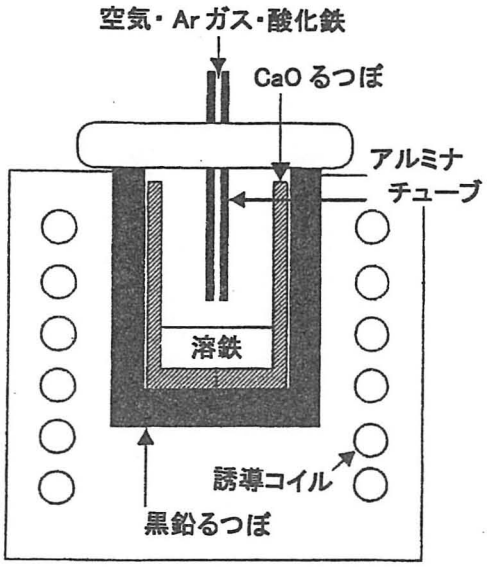

図1　脱燐実験用高周波誘導炉

3. 実験結果

るつぼ断面は図2の模式図に示すように、内面が酸化鉄との反応によって変色していた。観察を行った個所は、溶鉄の表面近傍と接触していたるつぼ内面と、そこから内側に反応が進行した最前線で未反応の CaO との境界部である。さらに、るつぼ底部についても、同様の観察を行った。

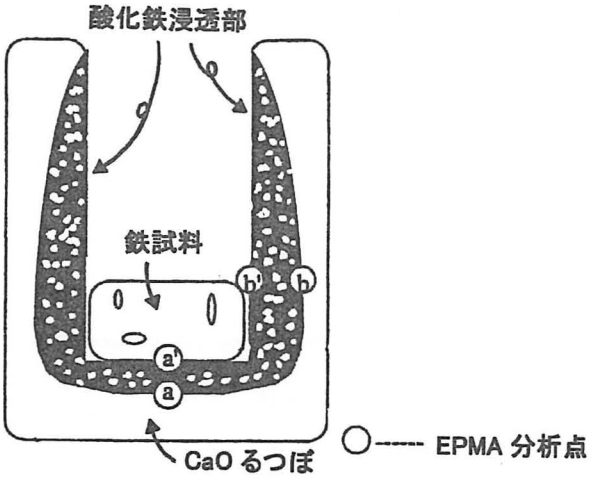

図2　脱 P 実験終了後の CaO るつぼ断面の模式図

3－1. 溶融 Fe－P 合金の脱 P 実験

1873K において、CaO るつぼ中で Fe-2mass%P 合金を溶解し、酸化鉄を投入して、CaO るつぼ中への酸化物の浸透状況を調べた。図3(a)に示す浸透部はるつぼの色が赤黒く変色しており、酸化鉄の浸透部と未反応の固体 CaO の境界は明瞭に確認できる。図3の(b),(c),(d)はそれぞれ Ca、Fe、P の濃度分布の測定結果であるが、酸化鉄が図3(a)に示した界面まで浸透していることが確認できた。さらに図3(d)に示すように、酸化鉄が浸透した先端部まで燐酸化合物が浸透していることが明らかとなった。なお約5分間の反応の前後における溶鉄中の P 濃度はそれぞれ 2.0mass%、1.7mass%であった(脱燐率＝15%)。浸透速度については約5分間の酸素供給の間に平均して2mm程度浸透が進んだ。以上の結果から、酸化鉄の浸透速度と同程度の速さで固体 CaO に脱燐生成物が吸収されることがわかった。

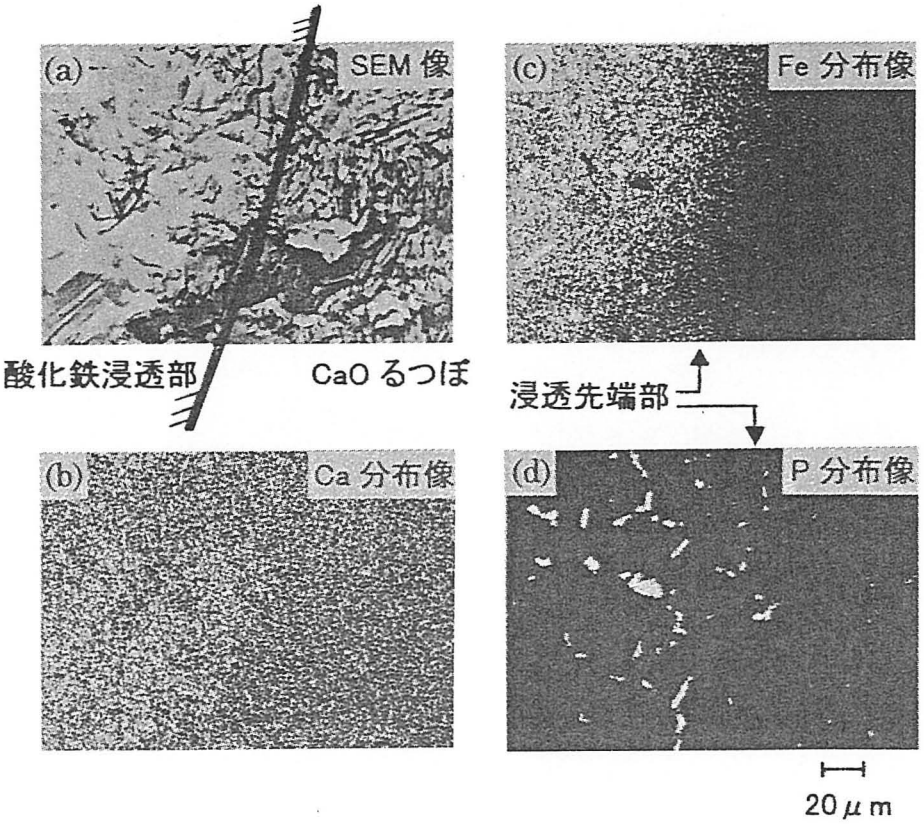

図3　1873K における固体 CaO るつぼによる溶融 Fe-P 合金の脱燐実験結果

3－2. 溶融 Fe-C-P 合金の脱 P 実験

次に、溶銑脱燐を想定し、1573K(反応中は 50K 程度上昇)において、CaO るつぼ中で炭素飽和 Fe-P 合金を溶解し、空気を吹き付けて酸化反応を行った後、CaO るつぼ中への酸化物の浸透状況を調べた。約8分間の反応の前後における溶鉄中の P 濃度はそれぞれ 0.9mass%、0.02mass%であった(脱燐率＝96%)。炭素濃度が十分に低下するまでは酸化鉄が生成しないため、反応後の溶鉄中の炭素濃度は低くなるが、図4に示すように、溶融 Fe-P 合金の場合と同様、固体 CaO るつぼ中へ酸化鉄が浸透し、その浸透先端部まで燐酸化合物が浸透することを確認できた。固体 CaO 表面に局所的に酸素を供給すれば、図4に示すように、溶銑に対しても酸化鉄の浸透に伴って脱燐反応が進行すると考えられる。

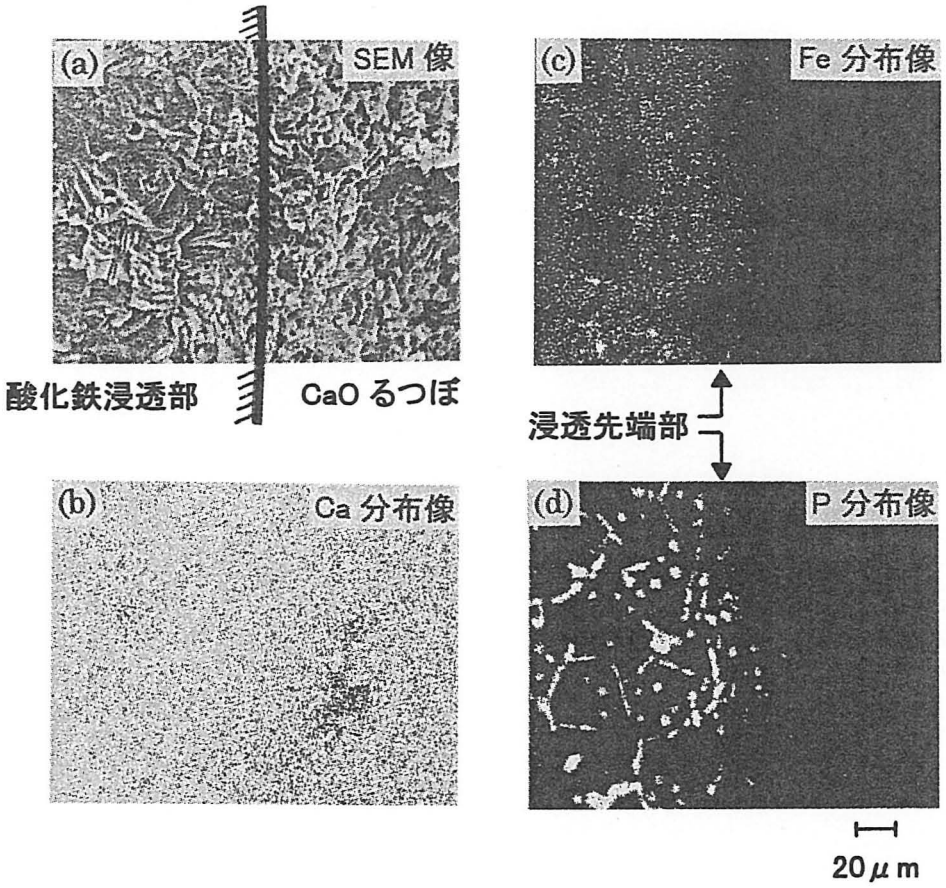

図4　1573K における固体 CaO るつぼによる
溶融 Fe-C-P 合金の脱燐実験結果

3－3. 溶融 Fe-C-Si-P 合金の脱 P 実験

溶銑脱燐において Si が共存する際には酸素の供給によって先ず SiO_2 が生成し、さらに CaO 表面において CaO と SiO_2 の複合酸化物が生成する場合には、この複合酸化物が FeO の浸透を阻害することが考えられる。そこで 1573K において、CaO るつぼ中で炭素飽和 Fe-P-Si 合金を溶解し、CaO るつぼ中への酸化物の浸透状況を調べた。酸素供給量(時間)が少ないときには、酸化鉄は CaO るつぼ内の比較的大きな粒界だけに浸透し、この場合、燐酸化物は浸透しなかった。しかしながら、さらに酸素供給量(時間)を上げると、図5に示すように、細孔にも酸化鉄が浸透し、その浸透先端部まで燐酸化合物が浸透することを確認した。

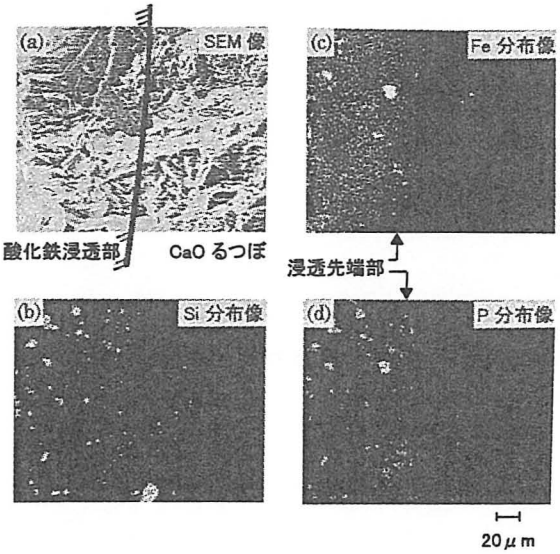

図5　1573K における固体 CaO るつぼによる溶融 Fe-C-Si-P 合金の脱燐実験結果

3－4. 脱燐反応速度とメカニズムについて

本実験結果から、固体CaO中への溶融酸化鉄の浸透速度と脱燐生成物の進入速度は同程度と考えられ、本実験条件のもとでは浸透速度は 400 μm/min 程度であったが、固体 CaO の焼成度、酸素供給速度などに依存すると考えられる。

また、上記の実験において生成した燐酸化合物は X 線回折によって、$4CaOP_2O_5$であることがわかった。これは、平衡状態図において、固体 CaO と共存する燐酸化合物が $4CaOP_2O_5$であることと対応している。なお、本系の脱燐反応のメカニズムについては、溶鉄の酸化によって生成した FeO とるつぼ表面近傍で溶解した CaO を主成分とする溶融スラグ中において$4CaOP_2O_5$が生成した後、溶融スラグとともに CaO るつぼ中へ浸透したと考えられるが、詳細な反応経路については今後さらに検討を進める必要がある。

4. 結言

固体 CaO による溶鉄の脱燐実験を行った結果、固体 CaO 中への溶融酸化鉄の浸透に伴って、脱燐生成物も固体 CaO 中に浸透し、脱燐反応が進行することがわかった。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に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に反応物質の拡散律速によって反応速度が低く押さえられることはなく、脱燐速度は予想以上に高速であることがわかった。本実験結果から、固体 CaO 中への脱燐生成物の吸収速度は、溶融酸化鉄の浸透速度と同程度であると結論づけられる。本実験系に対しては、酸化鉄の生成が必要であるために適切な局所的酸素供給の方法を考えなければならないが、溶融酸化鉄の浸透を利用すれば固体 CaO を用いた脱燐反応の工業的利用は有効であると考えられる。

参考文献

1) 「大量生産規模における不純物元素の精錬限界」日本鉄鋼協会高温プロセス部会精錬フォーラム・日本学術振興会製鋼19委員会反応プロセス研究会、(1996).
2) 原　茂太、倉田一郎、荻野和巳：鉄と鋼、69 (1983), 1832.
3) 陶　再南、向井楠宏、後藤　潔、高島利康：CAMP-ISIJ, 12 (1999), 207.

（大阪大学先端科学技術共同研究センター　丸川雄浄
大阪大学大学院工学研究科　田中敏宏、原　茂太）