

氏名	まる かわ かつ きよ 丸 川 雄 浄
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 57 年 10 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 38 年 3 月 大阪大学理学部化学科卒業

学位論文題目 炭酸ソーダ系フラックスによる溶銑予備処理法の開発に関する研究

論文審査委員 東北大学教授 大谷 正康 東北大学教授 萬谷 志郎
東北大学教授 徳田 昌則 東北大学助教授 水渡 英昭

論 文 内 容 要 旨

本研究は、炭酸ソーダによる溶銑の精錬を中心とした新精錬法の工業化のための総合研究である。従来の製鋼精錬の実操業は、生石灰を主にした石灰系の媒溶剤で行われてきており、炭酸ソーダを主としたソーダ系の媒溶剤による製鋼精錬は、わずかに脱硫用として部分的に行われてきただけであり、特に脱リンは洋の東西の長い製鉄業の歴史の中で、全て石灰系で行われてきている。

したがって、基礎理論の研究においてもソーダ系の精錬反応の研究は、石灰系のそれとくらべてきわめて少ないのが現状である。

また、実操業において脱リンは、転炉内で脱炭精錬と同時に進行する炉内精錬が全てであり、炉外すなわち溶銑段階もしくは、脱炭後の取鍋精錬で脱リンを行う操業については、机上もしくは実験的においていくつかの検討がなされてきているが、実生産操業として行われている事例は、これまた、洋の東西をとわず、公にされる段階にいたっていない。

こういう歴史的な背景の上に、現在の鉄鋼業のおかれている状況から三つの新しい要因が出てきている。

一つはユーザーからの高品質指向に起因する鋼材の低リン化の要求がますます強くなっていること。

二つは、連続鑄造比率の向上、取鍋精錬の導入などのために、転炉吹錬終点の温度が高温に移行し、転炉内での脱リンがますます困難になっていること。

三つは、オイルショック後のあらゆる面でのコストアップ要因を、新精錬法の導入あるいは精錬プロセスの抜本的改善によって、大きく打開して行かねばならない工業経営からの要望が強くなってきていることの三点である。

以上のような歴史的背景と最近の鉄鋼精錬に課せられている新しい改革要因を考へて、炭酸ソーダによる溶鉄の精錬を新精錬法の中心に据へて、基礎検討から工業化までの総合的研究を行った。

内容は、脱リン反応の前提となる脱珪反応とそのプロセス、炭酸ソーダ処理による脱リン、脱硫、脱バナジウムおよび脱窒素の諸反応について基礎的、および工業的に考察したものである。そしてさらに、精錬反応の総合的考察として炭酸ソーダ精錬の位置づけを、生石灰系のそれと比較しながら論じたものである。

また、この炭酸ソーダ精錬の工業化を可能にするための耐火物の検討結果、および炭酸ソーダ処理スラグからのNaなどの有価金属の回収に関する研究結果をのべ、最後に炭酸ソーダ精錬の工業化として、製鉄－炭酸ソーダ精錬－製鋼のトータルシステムについて論じたものである。

以下、本論文は7章からなり、各章ごとに概要を述べる。

第1章は序論であり、本研究の目的と意義について述べたものである。従来の精錬プロセスの問題点を提起し、今後の望ましい精錬プロセスと溶銑処理の必要性について触れ、本研究の位置づけを行った。

第2章は、溶銑脱リンを行う場合に、その前処理として不可欠の溶銑脱珪プロセスおよび脱珪反応についての研究である。溶銑脱珪プロセスについては、高炉樋脱珪、トピードインジェクション、注銑鍋インジェクションおよび注銑鍋N₂バブリングの4つのプロセスについて、300^T規模の試験を行い、その特徴について論じた。また、それらのプロセスにおける脱珪反応についての解析の結果、脱珪剤（焼結鉍粉）の粉体インジェクション法が脱珪効率が高く、[Si] ≤ 0.10%まで脱珪できることが判明した。

また、脱珪処理中のTi、Mnの挙動についても興味ある結果が得られた。

第3章は、溶銑の炭酸ソーダ処理における脱リン反応および脱硫反応の研究結果である。実験装置としては3kgタンマン炉、30kg高周波溶解炉および250^T溶銑鍋を用いて種々の条件で実験を行った。

脱リン反応についての結果は、ソーダ灰処理時の温度、溶鉄中の[C]および[Si]濃度の影響の大きいことが判明し、従来よりあまり解明されていない脱リン反応機構についての知見を得ることができた。また、スラグ塩基度(Na₂O/SiO₂)とリン分配((P₂O₅)/[P])の関係、処理中の酸素ガス吹付などの効果、あるいはソーダ灰粉のインジェクションの効果など工業化の諸条件の設定に必要な基礎的指針を得ることができた。

脱硫反応についての結果としては、スラグ塩基度(Na₂O/(SiO₂+P₂O₅+V₂O₅))とイオウの分配比(^(S)/_[S])の関係を求めることができ、また炭酸ソーダ系スラグのサルファイドキャンパシテ

ィを計算した。

また、炭酸ソーダ系スラグによる脱リン、脱硫同時反応について考慮し、 $P_{O_2}=10^{-17}$ atm のきわめて低い酸素ポテンシャルで脱リン反応が生じ、また高いイオウの分配が可能になっていることを究明することができた。この点については、特に生石灰系スラグとの本質的相異について述べ、工業化を目的とした場合の炭酸ソーダ系媒溶剤の精錬特性と生石灰系に比しての有利性について述べた。

第4章は炭酸ソーダ処理時の脱バナジウム反応および脱窒素反応についての研究結果である。炭酸ソーダ処理時の脱バナジウム反応についての研究はきわめて少なく、とくに脱リン反応との比較において論じたものは他にないが、本研究により温度の影響およびスラグ塩基度と酸素ポテンシャルの影響が明確になり、これを脱リン反応との比較において論ずることができた。すなわち、脱バナジウム反応は定性的には脱リン反応と同じ傾向を示すが、スラグ塩基度の影響よりもスラグ酸素ポテンシャルの影響を大きく受け、通常の低酸素ポテンシャル下での炭酸ソーダ処理においては、脱リン反応の方が脱バナジウム反応に優先することが判明した。

同じく、炭酸ソーダ処理中の並行して生ずる脱窒素反応についての検討においては、スラグ塩基度および溶鉄中の〔C〕%の影響などが判明した。また、脱窒反応がガスメタル間反応ではなく、スラゲーメタル間反応で進行していることを明らかにした。

第5章は、工業化を目的としたときに最も重要な、そして克服しなければならない研究開発項目である耐火物について論じた。

研究開発しなければならない耐火物は、酸化鉄による脱珪時の耐火物、炭酸ソーダによる脱リン時の耐火物およびそれらの粉体をインジェクションするときのランスの構造と耐火物がある。脱珪および脱リンプロセスが同じ容器で行われる場合の耐火物は、 $Al_2O_3-SiC-C$ 系または、 $Al_2O_3-MgO-C$ 系が最適であることが種々の検討で判明した。また、インジェクションランス用耐火物については、スラグによる耐侵食性と耐浸潤性の兼ね合いが重要であり、耐侵食性を上げるには Al_2O_3 濃度を上げるのがよいが、耐浸潤性が低下し、 Al_2O_3 の成分濃度は80~90%が最適であることが判明し、あわせて5~10%のSiC添加が効果的であることが見い出された。

第6章は、炭酸ソーダ処理スラグからのナトリウム回収と炭酸ソーダ精錬を中心にした新精錬法の工業化の総合的検討を行った。

炭酸ソーダ処理スラグからのナトリウム回収についての研究は実験室的規模の実験から出発して、スラグ処理量2300 T/Mの工業的規模の実操業プラントの完成を見るまでにいたった。本方法の最も重要な特徴は、スラグの抽出工程において SiO_2 の溶出をできるだけ最少限にとどめて、Naをできるだけ高濃度に溶出させる条件を見いだしたことである。それは抽出液中の液炭酸化度(CO_3^{2-}/Na^+)を0.45~0.55に保つことであり、 CO_2 含有ガスによってこの調整を行うことが可能である。また炭酸ソーダを用いた脱リン処理スラグからの抽出においては、ナトリウムだけのみならず、

リンおよびバナジウム回収の可能性があることも見だし、その基礎的検討も行った。

最後に炭酸ソーダ精錬を中心とした新精錬法の工業化に際しての目的を3項目、すなわち一つは極低リン鋼の製造、二つはスラグレス転炉精錬、三つは転炉スラグの製鉄原料化に集約し、これらを工業的に完成させることにより、製鉄と製鋼を総合した、より効率的な新しいトータルシステムが可能になることを提案した。

第7章は、総括であり、本研究で得られた結果とそれらの工業化に際しての位置づけをまとめたものである。

審査結果の要旨

従来の製鋼法は、高炉からの溶銑を転炉で酸素ガスにより、脱炭、脱磷を行う工程であったが、鋼材の低磷化への要求ならびに省エネルギーを指向した新精錬法の導入に対する要望などから、損失となるスラグ量を極力少なくし、転炉では脱炭のみを行わんとする傾向にある。この場合、溶銑段階で脱磷を行うことは、溶銑が高炭素濃度減、すなわち低酸素分圧であるため脱磷に不利な条件となる。この点を克服するため、従来広く用いられてきた石灰系フラックスに対し、炭酸ソーダ系フラックスに着目し、基礎的研究から工業化への段階で究明すべき諸事項について詳細に検討し、新しい精錬法を確立したもので、全編7章よりなる。

第1章は序論で、本研究の目的と意義について述べている。

第2章は溶銑脱磷を効果的に行うための前処理として、脱珪プロセスおよび脱珪反応について述べたものである。各種の方法のうち、脱珪剤の粉体吹き込み法が脱珪効果がもっともすぐれていることを見出した。

第3章では溶鉄の炭酸ソーダ処理時における脱磷、脱硫反応について触れている。脱磷に対しソーダ灰処理時の温度、溶鉄中のC、Si濃度の影響が大きいことを明らかにした。また、フラックス塩基度($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)とPの分配比およびSの分配比との関係を求め、塩基度の高いほど、脱磷、脱硫が効果的に進むことを見出した。さらにこれらの反応は、 $\text{P}_{\text{O}_2}=10^{-17}\text{atm}$ という低い酸素分圧で行われることから、従来の石灰系フラックスと対比して、ソーダ系フラックスの精錬特性がすぐれていることを明らかにしたのは有益な知見である。

第4章は炭酸ソーダ処理時の脱バナジウム、および脱窒素反応についての研究結果である。脱バナジウムについての研究は少なく、低酸素分圧下では脱磷が脱バナジウムに優先することを明らかにした。また脱窒素反応がスラグーメタル間反応で進行していることを実証した。

第5章は工業化のため、開発しなければならない耐火物について述べたものである。実験の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 系がすぐれており、 Al_2O_3 が80~90%、SiCを5~10%加えたものが最適組成であることを示した。

第6章では炭酸ソーダ処理スラグからの回収について述べている。スラグの抽出工程で SiO_2 の溶出を最少限におさえ、Naをできるだけ高濃度に溶出させる条件として、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Na}^+$ 比を0.45~0.55に保持すべきことを明らかにした。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は溶銑の予備処理法として用いられる各種フラックスのうち、炭酸ソーダ系フラックスが脱磷、脱硫などにきわめて効果的であることを究明し、工業化に成功したもので、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。