

# 新しい鑄鉄溶湯の不純物除去技術

藤川貴朗\*, 木下 潔\*\*, 村田博敏\*\*\*, 菅野利猛\*\*\*\*

## New Removal Impurities Processing from Molten Metal of Cast Iron

Takao FUJIKAWA, Kiyosi KINOSHITA, Hirotoishi MURATA  
and Toshitake KANNO

Impurities content in the iron scrap is increasing rapidly in recent years. In order to use this scrap for raw materials of cast iron, new removal impurities process has been investigated. In this process, pre-melted molten metal surface of cast iron is superheated by pure-oxygen gas burners. Impurities, particularly manganese, in molten metals are oxidized and removed by oxygen rich gas flame. However, in this process, carbon and silicon which required for cast iron to graphitization were not reduced by keeping of melt temperature under 1350 °C.

Key words: Impurity, Cast iron, de-manganese, Oxygen burner

### 1. はじめに

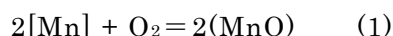
国内における鉄鋼の蓄積量は、ますます増加の一方をたどり、それに呼応して鉄スクラップの排出量が増している。これらは再び鉄鋼製品へとリサイクルされていくべきものであるが、鉄スクラップ中の不純物元素の含有量の増加によりその再生が困難になりつつある<sup>1) 2) 3)</sup>。

このようなスクラップを鑄鉄の鉄源として用いた場合には、その不純物元素は、鉄のリサイクルの場合とは異なる影響を鑄鉄に及ぼす<sup>4) 5)</sup>。したがって、スクラップ利用拡大のためには、不純物の影響をよく知ることが必要であり、また、不純物の除去技術あるいは悪影響の無害化技術も検討しなければならない。

例えば、球状黒鉛鑄鉄の伸びを低下させる Mn の除去については、硫化物による方法<sup>6)</sup>、酸化鉄による方法<sup>7)</sup>等があるが、スラグ発生や、除去速度上の問題もあり、実用化までは至っていない。そこで本報告では、脱 Mn 処理を中心に、純酸素バーナーを用いた新しい鑄鉄溶湯からの不純物除去処理技術を報告する。

### 2. 酸化反応による鑄鉄溶湯からの Mn の除去

鑄鉄溶湯から Mn を除去するとき、これを酸化させて MnO とする場合を考える、(1)式の反応について、よく知られた酸化物生成の自由エネルギー変化と温度に関する Elingham 図から明らかのように、炭素、珪素の存在により 1350 °C (1623K) 以下では SiO<sub>2</sub> の生成がより安定であり、それ以上の温度では CO の生成が安定である。



これは、鑄鉄溶解時の湯面で確認できる。このとき実際は Mn も酸化するが、空気など

\* 金属研究室

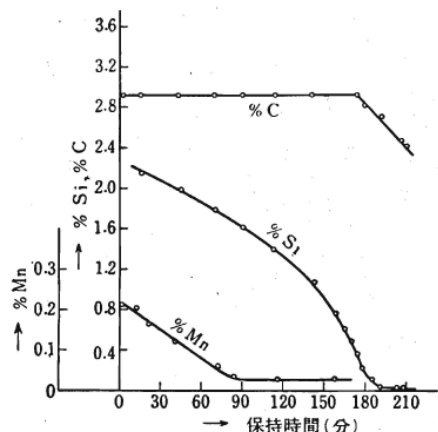
\*\* (株) 木下製作所

\*\*\* (株) ナニワ炉機研究所

\*\*\*\* (株) 木村鑄造所

により酸素を供給してもその速度が小さいことが確認されている。高周波誘導溶解炉を用いた飯高の実験<sup>8)</sup>によると、溶湯保持温度を1300℃(1573K)した場合の結果は図1の様である。この実験はわずかな溶湯量によるものであるが、Mnを0.15mass%除去するために、おおよそ1時間を要し、さらにSiが0.6mass%も失われている。すなわち、1300℃ではMnの酸化よりもSiの酸化が優先されて急速にSiが失われる。さらに飯高によれば、1450℃(1723K)では炭素がCOガスとなって先に失われるとしている。空気の代わりに酸化鉄などを鑄鉄溶湯に添加してもこれは同じであったとしている。

一方、近年純酸素バーナーを用いた回転炉による鑄鉄溶解炉が提案されている<sup>9)10)11)</sup>。この回転炉によれば、加熱に用いる酸素バーナーの、燃料と酸素の理論燃焼比( $\lambda$ )が1を越えて、酸素過剰になった場合には、鑄鉄溶湯から急速にC、Siが失われることが知られている。村川ら<sup>11)</sup>によれば、小型の回転炉での鑄鉄溶湯の成分変化は、図2の様である。 $\lambda=1.2$ で、高価な加炭材を使わない場合で考えると、Mnを0.2mass%除去するのに、炭素は1mass%近く失われ、珪素は1mass%からほとんどすべて失われている。これはもはや鑄鉄ではない。



第198圖 1300℃に保持した熔融鑄鉄の組成変化の経過(石英ルツボを用う。湯面以下1/2インチ突込んだ石英管から空気を0.15 cf/mの速さで吹込む)

図1 飯高<sup>8)</sup>による鑄鉄の溶湯処理

このことから、所要の成分の溶湯を得るためには、溶解時に、過剰の加炭剤、加硅剤の

追加が必要であり、これらによって炉中の燃焼ガスがCO雰囲気となるようにしなければならなかった。C、Siを失いながら脱Mnが同時に進行するが、炉中の雰囲気がCOとなった場合にはその速度が低下することが解る。

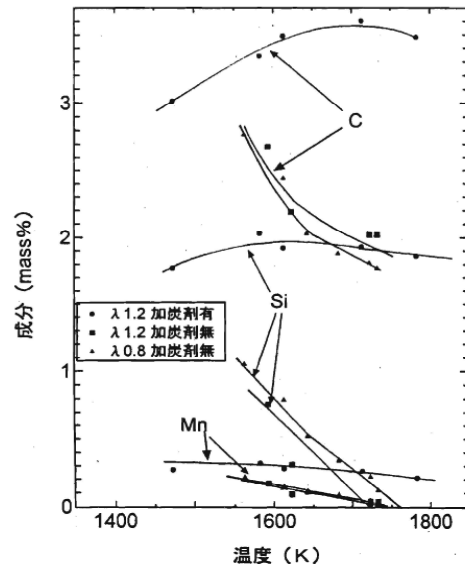


図2 化学成分の変動

図2 回転炉による鑄鉄溶解中の化学成分の変化<sup>11)</sup>

### 3. 実験方法

本報告では、上記の純酸素バーナーを用いた回転炉による溶解実験の結果を受けて、C、Siを失わずに脱Mnおよびその他の不純物元素の除去の可能性を探索した。

実験は、小型回転炉式不純物除去装置(溶湯量50kg)、実機回転炉式不純物除去装置(500kg)および取鍋(500kg)の3種について行った。図3に小型回転炉式不純物除去装置の外観を示す。



図3 小型回転炉式不純物除去装置の外観

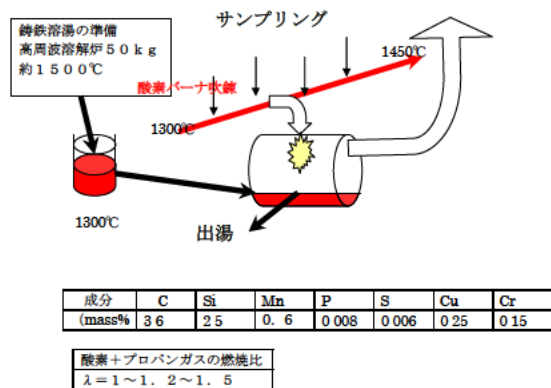


図4 小型回転炉式不純物除去装置での実験方法

小型回転炉式不純物除去装置での実験に用いる溶湯は、あらかじめ別途高周波炉にて溶解した図4中の成分の50kgである。溶湯を供給した時点の温度は約1300℃とし、炉体の上部に設置した酸素バーナーで加熱しながら処理した。燃料(LPG)と酸素の理論燃焼比(λ)は、1、1.2および1.5である。温度を徐々に上げながら、分析用サンプルを採取し、化学成分、酸素、窒素の含有量を測定した。

また、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を溶湯に対し重量比1%、2%添加して酸化反応の速度を変えることも試みた。さらにこの装置は、スイングによる溶湯の攪拌、減圧による酸素、窒素含有量の低減なども実験できる。

また、ここで、Pb,Zn,Ti,Al,B等の不純物元素も加えた実験も行った。



図5 実機回転炉式不純物除去装置の外観

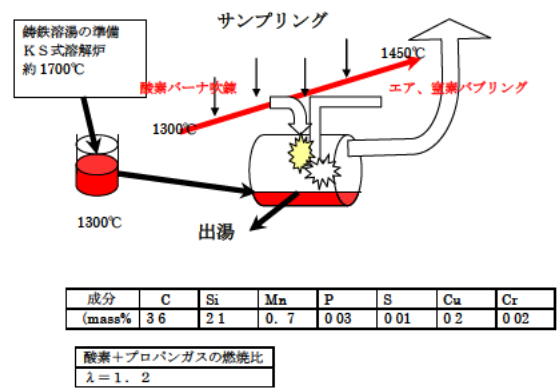


図6 実機回転炉式不純物除去装置での実験方法

図5に、実機回転炉式不純物除去装置の外観を示し、図6には実験方法を示す。実機での溶解量は500kgであり、基本的にλ=1.2で実験を行った。実機では、脱Mnの速度が遅く、これを促進するため、炉中に空気をランスにより吹き込み、溶湯をバブリングさせて攪拌した。

さらに、回転炉ではなく、通常の取鍋上に酸素バーナーを設置し、同様な不純物除去処理が可能かどうかについても実験を行った。

#### 4. 実験結果

図7に小型回転炉式不純物除去装置による実験結果について、C、Mn、Si含有量の変化を時間に対して示す。Mnは、0.7mass%で処理を開始し、ほぼ1時間ほどで、0.2mass%程度まで除去できた。このとき失われるC、Siはおおよそ0.2mass%程度であり、先の村川のデータより大幅に少なく、有用な元素を失わずに脱Mn処理ができることが判った。λは1.2のとき最も脱Mn効率が良く、それより、低いと効率が悪く、1.5では冷たい酸素の過剰供給により処理中に温度が上がらない。溶湯中にTi、Al等の脱酸剤がある状況でも脱Mn効率はそれほど変化はなかった。

図8にその他の元素の除去結果を示す。Cr、Mo、Sbはほとんど除去できないのに対し、Zn、Pb、Al、Ti、Bは相当程度除去できる。Pb、Znは蒸発で、Al、Ti、Bは酸化による除去と思われる。

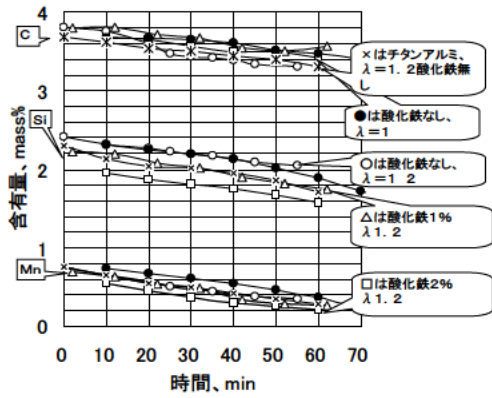
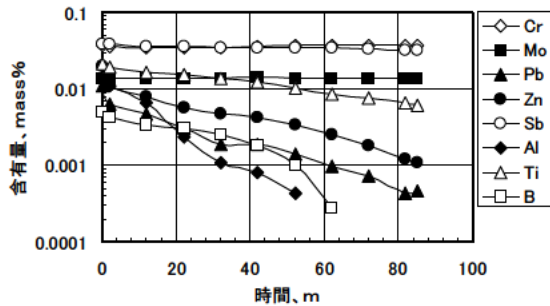


図7 小型回転炉式不純物除去装置による実験結果



小型回転炉での不純物除去2(低Si)

図8 小型回転炉式不純物除去装置による不純物元素の除去結果(元湯Siを1mass%に下げた場合)

図9に小型回転炉式不純物除去装置による脱Mn効率を示す. 溶湯量50kgの場合脱Mn効率が0.45%/hであるのに対し, 溶湯量100kgの場合のそれは0.2%/hと悪化した. このような酸化反応の速度を議論する場合, 反応界面積と溶湯量から整理するのが適当と考えられる. 溶湯量50kgの場合, 溶湯の重量に対する溶湯の比表面積は, おおよそ $3\text{m}^2/\text{t}$ であるが, 溶湯重量を100kgにしたときのそれは $1.7\text{m}^2/\text{t}$ となり, 脱Mn速度が低下することが判る.

図10に実機回転炉式不純物除去装置による脱Mn処理の結果を示す. この装置で溶湯量500kgのとき溶湯の比表面積は $1.7\text{m}^2/\text{t}$ であり, 小型炉の100kgでの実験に相当するが, 酸素バーナーによる処理だけでは脱Mn速度が低く, 炉体のスイングによる溶湯攪拌, バブリングによって速度が向上することが判った. このときバブリングに用いるのは空

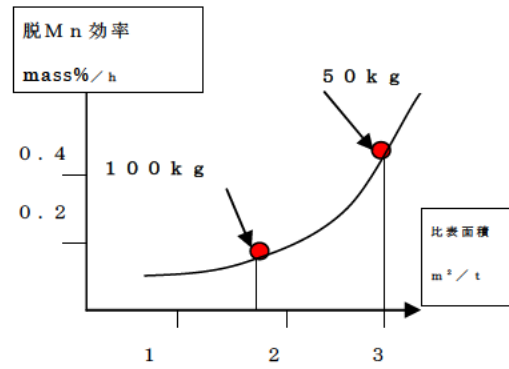


図9 小型回転炉式不純物除去装置による脱Mn効率

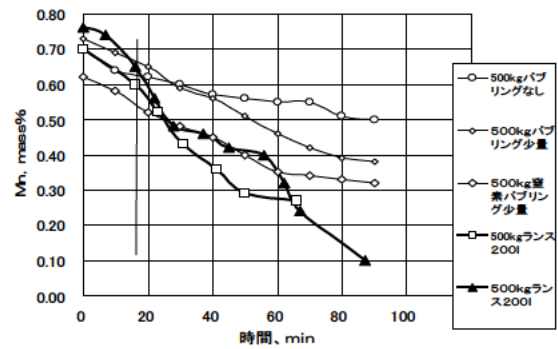


図10 実機回転炉式不純物除去装置による脱Mn処理の結果

気である. 窒素ガスによる同様なバブリングでは, ガスは, 攪拌は行すが, 溶湯を冷却してしまい, 却って脱Mn速度を低下させる.

図11に溶湯の比表面積と脱Mn速度およびバブリングの効果でこれらの実験結果を整理した結果を示す. 白丸に破線はバブリング無しの結果で, 黒丸に実線がバブリング有りの結果である. 溶湯の比表面積が $1.7\text{m}^2/\text{t}$ のとき, バブリング無しでは脱Mn速度が $0.15\text{mass\%/h}$ 程度であったものが, バブリングありでは, 0.6以上, 最高で $1\text{mass\%/h}$ まで向上することが判る. ここでは, 併せて取鍋での実験結果を示してある.

取鍋ではさらに溶湯の比表面積が小さく, 処理は困難であるが, 相当量のバブリングにより $0.6\text{mass\%/h}$ まで向上させることができた.

実際の工場現場での脱Mn処理はFCD450相当を目標とする場合,  $0.6\text{mass\%Mn}$ の溶湯を $0.45\text{mass\%}$ まで下げれば十分と考えられ, その処理時間は15分となる.

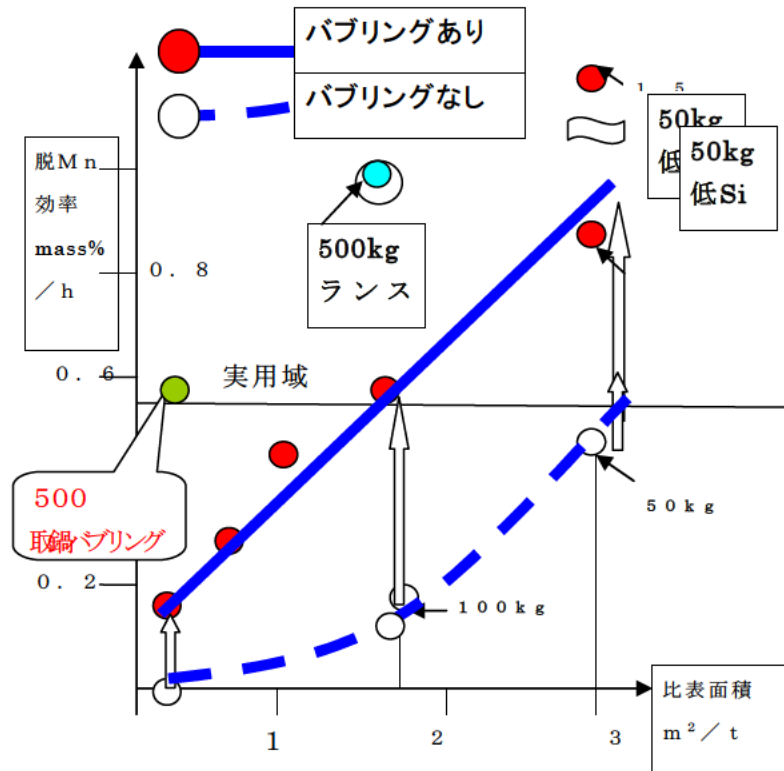


図 11 溶湯の比表面積で整理した脱 Mn 効率

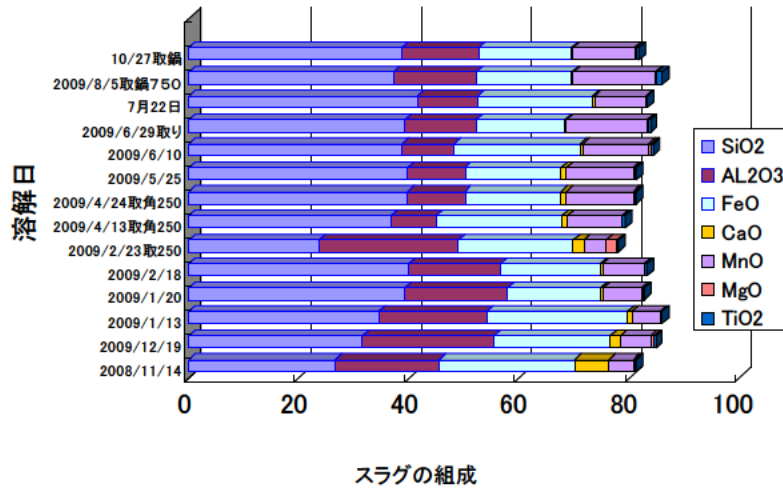


図 12 処理終了時のスラグの組成

図 12 に実機および取鍋処理を行った場合の処理終了時のスラグの組成分析結果を示す。この結果から明らかなようにこの処理で生じるスラグは酸性であり、MnO は 5～15% 程度、FeO は 20% 程度である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、耐火物の溶融起源と思われる。残りはほとんど SiO<sub>2</sub> である。

ここで、脱 Mn 効率が向上するときの溶湯

温度は、1300℃から高くとも 1400℃程度であり、酸素バーナーの燃焼量を多くして、溶湯温度を上げてても脱 Mn 効率は上がらず、却って C の損耗を促進する。

## 5. 考察

図 13 に脱 Mn 効率と溶湯中の全酸素量を示す。また、図 14 にスラグ中の MnO 量を脱 Mn 効率の関係を示す。これらから明らかなようにバブリングによって溶湯中の全酸素量、スラグ中の MnO 量とも上昇して、溶湯中の Mn がスラグへと移動していると考えられる。小型炉においては、バブリング無しでも脱 Mn 効率が高いが、実用炉では強くバブリングしなければ、脱 Mn 効率が上がらず、またそのとき溶湯中の全酸素量が上昇するのである。

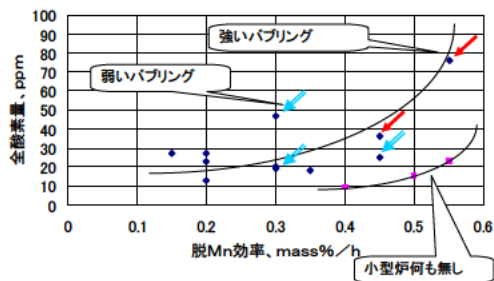


図 13 脱 Mn 効率と溶湯中の全酸素量

このようなとき溶湯中に溶解している酸素はどうなっているのだろうか。図 15 に小型回転炉式不純物除去装置での処理中の溶湯中の溶存酸素量の推移を示す（処理過程によって温度は変化していることに注意）。

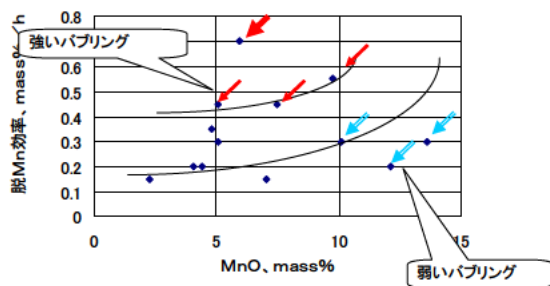


図 14 スラグ中の MnO と脱 Mn 効率

処理の最初では、ガス中の過剰な酸素により、溶湯中の酸素量は 20ppm に達するが、溶湯温度が上昇すれば、直ちに CO ガスが発生して含有量が下がる。最終的には数 ppm に戻る。すなわち、この処理中に酸素バーナーの酸素過剰な炎によって溶湯は直ちに酸素過

剰となり FeO ができる、溶湯が低温では SiO<sub>2</sub> を生成しながら、MnO をも生成する。溶湯が高温になれば C が酸化して、CO ガスを生じる。このとき C が失われる。

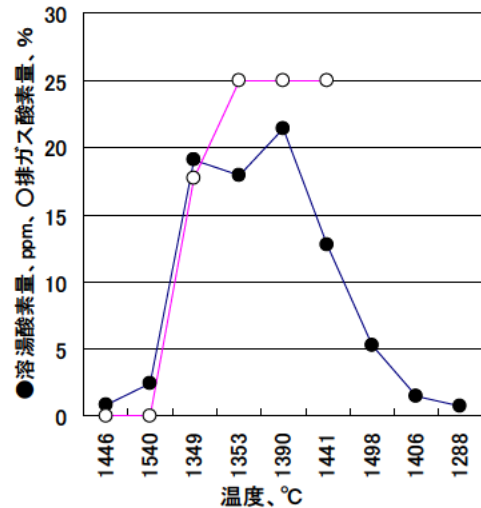


図 15 溶湯中の溶存酸素量の推移（小型炉）

図 16 にこの脱 Mn 処理中に失われる C, Si を、脱 Mn 1 mass%あたりの喪失 C, Si 量で整理して示す。ここではそれを  $\Delta C / \Delta Mn$ ,  $\Delta Si / \Delta Mn$  とする。Mn 除去効率を上げるには、実機回転炉、取鍋ではバブリングが必要であるが、このとき溶湯温度を 1400°C 以下に制御できれば、 $\Delta Si / \Delta Mn$  も 1 程度に抑えることができる。また、溶湯の比表面積が大きい小型回転炉では  $\Delta C / \Delta Mn, \Delta Si / \Delta Mn$  いずれも小さく、有用な元素を喪失せずに脱 Mn が可能であった

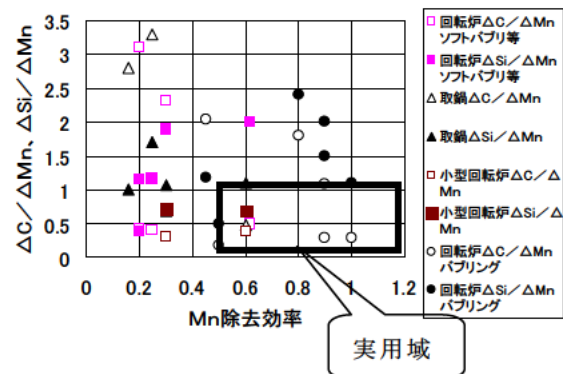


図 16 Mn 除去効率と C, Si の喪失

この図 16 において、 $\Delta C/\Delta Mn$  と  $\Delta Si/\Delta Mn$  がいずれも 1 以下であり、かつ脱 Mn 効率が 0.5 以上の処理が可能になるのが太線四角で囲った実用域である。

図 17 に本脱 Mn 処理の反応モデルを示す。酸素バーナーの火炎は 2500°C 以上であるといわれており、その炎に直接晒される溶湯の極表面は非常な高温になっていると考えられる。このとき過剰な酸素は溶鉄、C、Si、Mn、Al、Tiなどを一度に酸化させ、直ちにスラグを形成する。火炎によって炉の縁へスラグは移動し、溶湯と接している部分の温度は低下する。

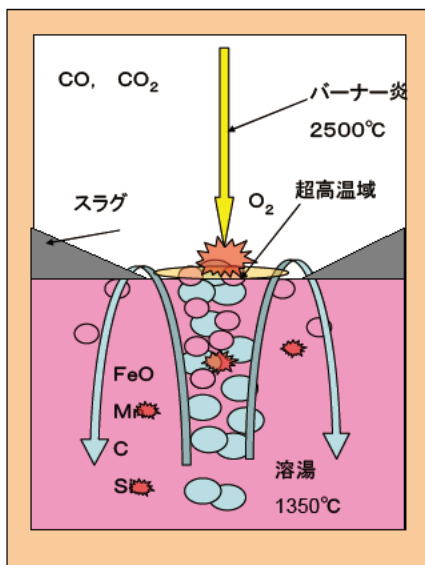
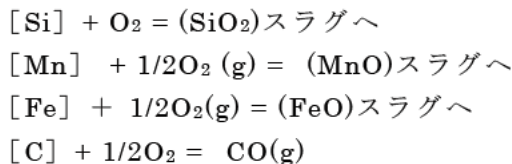
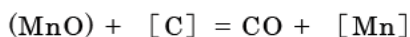


図 17 酸化による脱 Mn 処理モデル

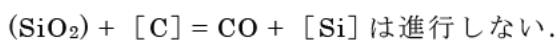
すなわち溶湯表面で進行する反応は、以下のとおり進むと考えた。



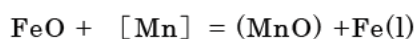
一旦生成したスラグは、温度の低い溶湯に接しているので、



の復 Mn あるいは、



は進行しない。一方過剰な酸素は溶湯中にも溶解込み、あるいはバブリングによって供給された酸素は、FeO で示すと、



$2(FeO) + [Si] = (SiO_2) + Fe(l)$  と反応は進むと考えられる。しかしながら、溶湯中では酸素過剰であるから、

$[Si] + 2(MnO) = 2[Mn] + (SiO_2)$  は起こらないと解釈できる。

すなわち、溶湯極表面を酸素過剰な炎に晒すことによって Mn の酸化を進め、低温に溶湯を保持することによって復 Mn を防げば、C、Si の減耗を比較的押さえて、脱 Mn 処理ができるのである。またこのとき溶湯中での元素の拡散では必要な量の Mn、Si は表面へ供給されず、溶湯が流動することによってその反応速度が制限されていることが推定される。

本報告での空気のバブリングによる溶湯の攪拌効果  $\dot{\epsilon}$  (W/t) は、森の転炉における(2)式<sup>12)</sup>を準用して、

$$\dot{\epsilon}(W/t) = \frac{6.18V_g(Nm^3/min)T_e(K)}{Me(t)} \left\{ \ln\left(1 + \frac{h_0(m)}{1.46 \times 10^{-3}(Pa)}\right) + \eta \left(1 - \frac{T_g(K)}{T_e(K)}\right) \right\}$$

..... (2)式

と扱う。ここで、 $V_g$  は供給される空気の量 ( $Nm^3/min$ )、 $T_e$  溶湯の温度(K)、 $T_g$  は空気の温度(K)、 $Me$  は溶湯の量(t)

$h_0$  は溶湯の深さ(m)、 $\eta$  は 1 とする。

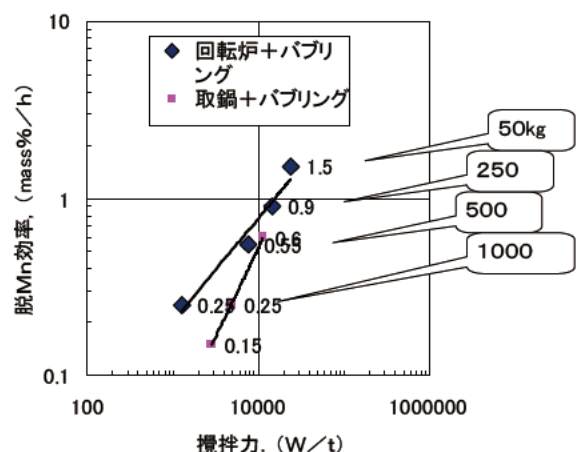


図 18 バブリングによる攪拌力と脱 Mn 効率

図 18 に攪拌力<sup>12)</sup>で脱 Mn 効率を整理した。この図から、回転炉であっても、取鍋であっても溶湯の攪拌力と脱 Mn 効率の相関が強いことが判る。

500kg の溶湯から 0.2mass% の Mn を 15 分で除去するときの操業コストのほとんどは酸素バーナーへ供給する純酸素のコストである。本報告の場合、酸素を 1 m<sup>3</sup>あたり 260 円としたとき、溶湯 1kg の処理コストは 4 円であった。

## 6. まとめ

脱 Mn を中心に、純酸素バーナーを利用した回転炉式不純物除去装置による、鑄鉄溶湯からの不純物除去処理を検討した結果は以下のとおりである。

(1)純酸素バーナーを利用した回転炉、または取鍋において、有用な炭素、珪素の損耗を押さえた脱 Mn および、その他の酸化可能な元素の除去が行える。

(2)脱 Mn は、溶湯の表面をバーナーの火炎に直接暴露させることが必要であり、かつ溶湯の温度を 1400℃以下に制御することにより、その効率が上がる。

(3)脱 Mn 効率は溶湯の比表面積に強く依存している。また、溶湯をガスによるバブリングによって攪拌することが有効である。

(4)本研究に用いた回転炉ではその脱 Mn 効率は 500kg の溶湯にたいし、0.8mass%/h 以上確保できた。実際の現場を想定すれば 0.6mass%以上であれば、10~15 分で処理でき、そのコストは装置のコストを除くと約 4 円/kg であった。

## 謝辞

本研究は、平成 18 年度戦略的基盤技術高度化支援事業（サポイン）により、(独)中小企業基盤整備機構から委託を受けた(社)日本鑄造協会からの再委託により実施した「鑄鉄溶湯の不純物除去と無害化技術の開発」により行われた。本事業の認定企業は(株)木村鑄造所であり、研究委員長は同社の菅野利猛が務めた。委託先企業は、(株)ナニワ炉機研究所、東洋電化工業(株)、日本ファンドリ

ーサービス(株)、日本坩堝(株)、(株)木下製作所、(株)センシュウ、日鋼マテリアル(株)、アイシン高丘(株)、日立金属(株)である。

また、研究を指導された早稲田大学中江教授、岩手大学堀江教授に感謝の意を表します。

不純物除去に用いた回転炉は(株)ナニワ炉機研究所製である。小型回転炉による実験については、三重県工業研究所金属研究室にて行い、実機回転炉および取鍋実験については(株)木下製作所において行った。実験に協力された各位および、プロジェクトメンバーに感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1)片山裕之ほか：“鉄のリサイクルプロセス”。まてりあ 35(12)p1283-1289(1996)
- 2)秋末治ほか：“自動車用鋼板の開発と将来”。金属 165(4)p287-294(1995)
- 3)日本鉄鋼協会：トランプエレメントの鉄鋼材料科学(1997)
- 4)日本鑄造工学会：“鑄鉄溶湯の性状及び材質に及ぼす微量元素の影響”。研究報告 76(1997)
- 5)日本ダクタイル鑄鉄協会：“近年の鉄原料の事情と今後の動向。パネルディスカッション資料 p1-10(2005)
- 6)堀江皓ほか：“硫化物処理による高炭素溶鉄中の脱マンガンについて”。鑄造工学 62(8)p643-647(1990)
- 7)高川貫仁ほか：“酸化法による鑄鉄溶湯からの脱マンガン技術”。鑄造工学会第 145 回講演概要集 p59(2004)
- 8)飯高一郎：合金学新論、(岩波) p257 (1953)
- 9)石野亨ほか：“純酸素利用鑄鉄溶解用回転炉に関する 2, 3 の知見”。鑄物 64(11) p812-815 (1992)
- 10)木崎勉ほか：“酸素バーナー式回転溶解炉”。鑄造工学 69(12)p1061-11064(1997)
- 11)村川悟ほか：“ロータリーファーンネスで溶解した鑄鉄溶湯の成分変動に及ぼす鋼屑配合および炉内雰囲気の影響”。三重県工業技術総合研究所報告 23.p67-71(1999)
- 12)森一美ほか：“インジェクション冶金の動力学”。鉄と鋼 67(6)p.672-695(1981)