

廃棄貝殻による鑄鉄溶湯からの脱リン

高川 貫仁*、勝負澤 善行*、茨島 明*、
池 浩之**

廃棄貝殻による溶融高リン含有鑄鉄からの脱リン効果を、実験室レベルで調べた。その結果、脱リン反応は1分で起こり、貝殻とFeOの添加により、鑄鉄溶湯中のリン含有量は0.35%から0.14%、0.15%から0.03%まで減少した。しかし、脱リン促進剤(FeO, CaF₂)の添加により、復リン速度は速くなった。

キーワード：脱リン 廃棄貝殻 鉄鋼スクラップのリサイクル 高リン含有鑄鉄

Dephosphorization of Molten Cast Iron by Waste Seashells

TAKAGAWA Takahito, SHOUBUZAWA Yoshiyuki, BARAJIMA Akira
and IKE Hiroyuki

Dephosphorization of molten high phosphorus cast iron by waste seashells is investigated in a laboratory scale test. As the results, the dephosphorization reaction occurs in one minute, and phosphorus content in cast iron is decreased from 0.35% to 0.14%, and from 0.15% to 0.03% by the addition of waste shells and FeO. But, the rate of rephosphorization is promoted by adding accelerants of dephosphorization (FeO and CaF₂).

keywords: dephosphorization; waste seashells; recycling of steel scrap;
molten high phosphorus cast iron

1 緒 言

近年、省資源・省エネルギー及び環境保全の面から、鉄スクラップのリサイクル利用が重要問題になっている。鉄スクラップをリサイクルする上での問題は、不純物元素の混入による製品の品質低下である。鋳鉄鑄物の製造においては、原料の半分以上に鉄スクラップを使用しており、製品に及ぼす鉄スクラップ品位の影響は大きい。そのため、最近、鑄鉄を対象とした不純物元素の影響や除去技術が提案・報告されている^{1)~4)}。

リンは、鑄鉄、特に球状黒鉛鑄鉄にとって有害元素の一つであり、リンの含有量が多い鑄鉄は、基地にステナイトが晶出し、引け巣欠陥が生じやすくなり、また硬く脆い性質になる。球状黒鉛鑄鉄の製造にあたっては、リン含有量を0.08mass% (以下%と記す)以下に制御する必要がある。

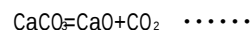
一方、水産資源が豊富な本県においては、多量の貝殻

廃棄が問題となっている。

本技術開発は、本県において廃棄されるカキ殻を用いて、鑄鉄溶湯からリンを除去する技術を開発するものである。これにより、省資源・環境保全に寄与するとともに、鋳鉄鑄物の低コスト化、高品質化を図るものである。

2 鑄鉄溶湯中リンと貝殻の反応原理

貝殻の主成分は、炭酸カルシウムであり、炭酸カルシウムと鑄鉄溶湯中リンの反応は、式のように表される。



3 実験方法

3 - 1 脱リン剤

脱リン剤として、カキ殻(12メッシュ以下)、第一酸化

* 金属材料部

** 企画情報部



図1 カキ殻の電子顕微鏡写真(1000倍)

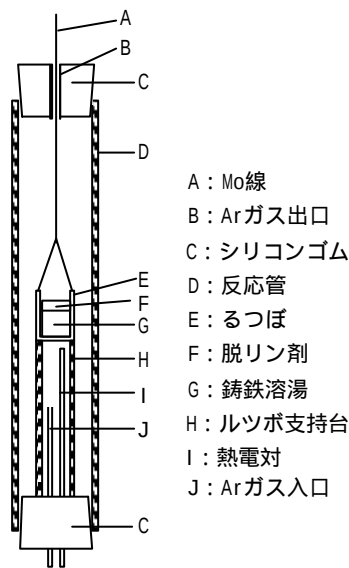


図2 実験装置概略図

鉄(FeO)及びフッ化カルシウム(CaF₂)を用いた。

用いたカキ殻の電子顕微鏡写真を図1に示す。カキ殻は非常にポーラスであり、反応面積(鑄鉄溶湯接触面積)が大きいので、反応効率が良いと推測される。また、ポーラスで砕きやすく、炉径や作業に適した寸法に簡単に粉碎できると考えられる。

3-2 実験装置および方法

実験装置概略図を図2に示す。加熱炉は、縦型シリコン抵抗炉である。内径19mm、高さ55mmの黒鉛るつぼに、高リン鑄鉄($C_{sat.} = 0.15 \sim 0.35\%P$ -Fe合金)15gを入れて溶解した。また、るつぼには、反応管からの出し入れができるようにモリブデン線を取付けた。

実験は、反応管内をアルゴン雰囲気とした後、試料を入れたるつぼを所定位置まで降下させた。試料温度が1623Kに達し安定した後、反応管上部のシリコンゴムを取り外し、脱リン剤添加用石英ガラス製ランスにより、試料直上に脱リン剤を添加した。添加後、石英管により溶

湯を5分間攪拌保持した後、試料を吊り上げ水冷した。水冷した試料を平行に切断し、固体発光分光分析装置により分析を行った。

ここで、反応時間は5分と設定したが、これはH10年度に行った炭酸カルシウムを用いた基礎実験結果より決定した。脱リン反応は1分で起こり20分経過しても復リンはみられなかった(図3)。

4 実験結果および考察

4-1 貝殻 + FeOを用いた実験

図4に、貝殻0.54g ~ 1.08g + FeOを添加した場合の、鑄鉄溶湯中リン含有量(以下[%P]と記す)に及ぼすFeO添加量の影響を示す。初期リン含有量は0.35%とした。ここで貝殻添加量0.54gは、貝殻の成分がすべてCaCO₃であるとした場合、CaOに換算すると0.3g(2%)の量となる。貝殻単独でも多少[%P]は減少するが、FeOの添加により

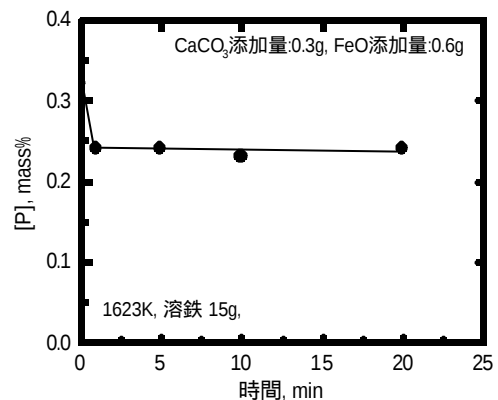


図3 [%P]に及ぼす保持時間の影響
(CaCO₃ 0.3g+FeO 0.6g添加)

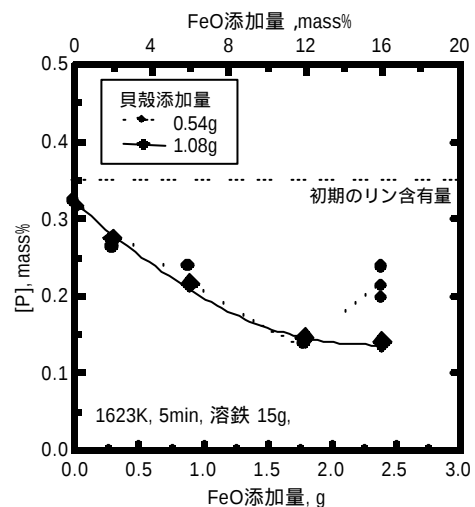


図4 [%P]に及ぼすFeO添加量の影響
(初期リン含有量0.35%、貝殻0.54 ~ 1.08g + FeO添加)

廃棄貝殻による鑄鉄溶湯からの脱リン

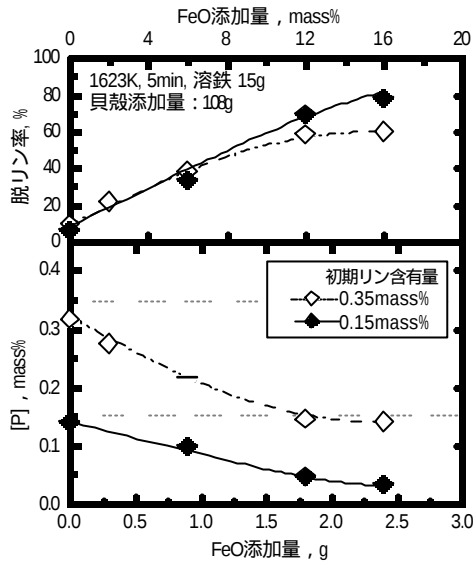


図5 [%P]及び脱リン率に及ぼすFeO添加量の影響
(初期リン含有量0.15～0.35%、貝殻1.08g + FeO添加)

さらに大きく減少する。貝殻添加量0.54gの場合、FeO添加量の増加に伴い[%P]は減少し、FeO添加量1.8gでは、0.14%まで減少する。しかし、FeO添加量2.4gでは、[%P]は約0.21%までしか減少しない。貝殻添加量1.08gの場合、[%P]はFeO添加量の増加に伴い、貝殻添加量0.54gの場合とほぼ同じ程度減少する。FeO添加量2.4gでは、貝殻添加量0.54gの場合と異なり、[%P]は0.14%まで減少するが、FeO添加量1.8gのときとほぼ同じ値となる。

これより、FeO添加量1.8g以下の範囲では、貝殻を0.54g以上添加しても脱リン効果が上がらないことが分かる。

次に、初期リン含有量0.15%とした場合の、[%P]および脱リン率に及ぼすFeO添加量の影響を図5に示す。貝殻添加量は1.08g一定とした。また、図中に初期リン含有量0.35%のときの結果も示す。初期リン含有量0.15%の場合も、[%P]はFeO添加量の増加に伴い減少し、FeO添加量2.4gにおいて0.033%まで減少する。また、[%P]は、初期リン含有量値をy切片として、FeO添加量に対してほぼ同じ傾きで減少することが分かる。

脱リン率は、初期リン含有量0.15%の場合、最大約78%と高い脱リン率であり、初期リン含有量0.35%の場合よりも約20%高い。一般的には、初期含有量が低いと、その元素の活量が小さいので、除去率は低下する。今回行った実験条件においては、鑄鉄溶湯中のリンの活量が小さくなったものの、スラグ中にP₂O₅を吸収できる能力があまり減少しなかったために、初期リン含有量が小さいときの方が、反応率が高くなったものと考えられる。

このことから、貝殻 + FeOを添加して、初期リン含有量0.35%の鑄鉄溶湯から0.08%まで脱リン処理する場合は、

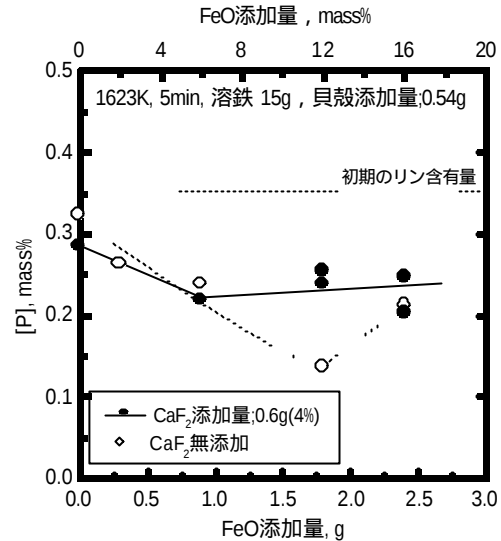


図6 [%P]に及ぼすFeO添加量の影響
(貝殻0.54g + FeO + CaF₂ 0～0.6g添加)

二回に分けて処理剤を添加する必要があることがわかった。更なる方法としては、予め不純物の少ないスクラップ又は銑鉄により鑄鉄溶湯中のリン含有量をある程度希釈し、その後処理するのが更に効果的であることが分かった。

4 - 2 貝殻 + FeO + CaFを用いた実験

ここでは、初期含有量0.35%の場合において行った。

貝殻0.54g + FeO + CaF₂ 0.6g添加した場合の、[%P]に及ぼすFeO添加量の影響を図6示す。また、図中にCaF₂無添加のときの結果も示す。[%P]は、FeO添加量0.9gにおいて0.22%まで減少するが、その後FeO添加量の増加に関係なく[%P]はほぼ一定となる。FeO添加量1.8gでは、CaF₂を添加しない方が[%P]が減少するという結果になった。CaO系のフラックスを用いた鋼からの脱リン・脱硫の研究においては、CaF₂はその効果を向上させるといわれている。しかし、今回の実験では、その効果はあまりにも小さく、添加物の配合によってはその効果を低下させた。

以上の実験において、脱リンを促進すると考えられたFeO及びCaFを添加又は多く添加すると、脱リン率が減少するという結果になったので、ここで、復リンについてもう一度検討することとした。図3の基礎実験には、20分保持しても復リンがみられなかったが、これは脱リン率30%以下の条件において調べた経時変化であったため、今回は、高い脱リン率が得られた条件において復リンの影響を検討した。

4 - 3 脱リン処理時間の影響

ここでは、初期含有量0.35%の場合において行った。

図7に、貝殻0.54g + FeO 1.8～2.4g + CaF₂ 0～0.6g添加

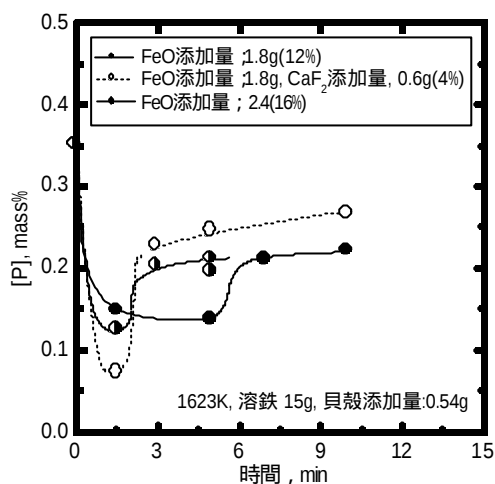


図7 [%P]に及ぼす保持時間の影響
(貝殻0.54g + FeO 1.8 ~ 2.4g + CaF₂ 0 ~ 0.6g添加)

した場合の、[%P]に及ぼす保持時間の影響を示す。FeO添加量1.8gの場合、[%P]は1.5分で急激に減少し、5~7分の間で復リンが起こる。FeO添加量2.4gの場合、[%P]は1.5分で0.12%まで急激に減少し、1.5~3分の短時間で復リンが起こる。FeO 1.8g + CaF₂ 0.6gの場合、[%P]は1.5分で0.07%まで急激に減少し、1.5~3分の間で復リンが起こる。

これより、FeO添加量の増加およびCaF₂の添加により、脱リン効果は大きく向上するが、短時間で復リンが起こるということが分かった。

復リン反応は、スラグ中FeOが炭素により還元され、それに伴いスラグ中P₂O₅が炭素により還元されて起こる。特にCaF₂を添加した場合は、FeOの活量が高くなるとともに⁵⁾FeOが還元されやすくなり、復リン速度が速くなるものと考えられる。

ここで、図5において、FeO添加量2.4gのとき、貝殻添加量0.54gでは復リンが起こっており、貝殻添加量1.08gでは同じFeO添加量でも復リンは起こっていない。これは、貝殻の添加量増加によりスラグ中P₂O₅の活量が小さくなり、スラグ中P₂O₅が還元されにくくなったものと考えられる。これより、貝殻を多く添加することにより、復リンが抑えられると考えられる。

5 結 言

廃棄貝殻による溶融高リン鉄(C_{sat.} -0.15 ~ 0.35%P-Fe合金)からの脱リン効果を、実験室レベルで検討した。

得られた結果を次に示す。

- (1)脱リン反応は、約1分で起こる。
- (2)貝殻 + FeOの添加により、[%P]を0.35%から0.14%、0.15%から0.03%まで下げることができる。
- (3)貝殻 + FeOを添加した場合、[%P]は、初期リン含有量値をy切片として、FeO添加量に対してほぼ同じ傾きで減少する。
- (4)FeO及びCaF₂の添加により、脱リン率は向上したが、復リン速度は速くなる。

本研究を実施するにあたり、御指導・御助言をいただいた室蘭工業大学 片山博名誉教授および桃野正教授、(社)鑄造工学会 千田昭夫東北支部長、(有)三協金属 小岩浩一代表取締役様に深く感謝いたします。また、貝殻に関する資料等を提供して下さいました岩手県水産技術センターの皆様に深く感謝いたします。

なお、本研究は、平成11年度地域活性化連携事業により実施しました。

また、本研究を実施するにあたり使用した高周波溶解炉および高速切断機は、日本自転車振興会の補助金により購入したものです。

文 献

- 1)千田昭夫：鑄鉄溶湯の性状及び材質に及ぼす微量元素の影響(日本鑄造工学会)(1997)73
- 2)堀江皓、中村満、平塚貞人、小綿利憲、石川佳樹：鑄物64(1992)245
- 3)田湯善章、高橋弘行、桃野正、片山博、勝負澤善行、高川貫仁：日本鑄造工学会北海道支部概要(1998年6月)
- 4)高川貫仁、勝負澤善行、茨島明、池浩之、片山博、桃野正：日本鑄造工学会東北支部第5回現場技術講習会概要(2000年1月)
- 5)伊藤公久、佐野信雄：鉄と鋼69(1983)1747