

## 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\*\*

廃棄貝殻による鑄鉄溶湯からの脱リン効果を、高周波溶解炉を用いて検討した。その結果、貝殻と溶湯酸化剤の添加により、鑄鉄溶湯中のリン含有量が徐々に減少した。また、リンはシリコンがほとんど酸化除去されてから大きく減少した。

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

## Dephosphorization of Molten Cast Iron by Waste Seashells

TAKAGAWA Takahito, SHOUBUZAWA Yoshiyuki, BARAJIMA Akira  
and IKE Hiroyuki

We investigated dephosphorization of molten cast irons by waste seashells with induction furnace. As the results, phosphorus content in cast iron decreased gradually by the addition of waste seashells and FeO. And phosphorus concentration decreased greatly, after silicon was removed by the oxidation.

**keywords : dephosphorization, wasteseashells, recyclingof steelscrap**

### 1 緒 言

鋳鉄鑄物製造では、原料の半分以上に鉄スクラップを使用しており、鉄スクラップ品位は製品の品質に大きく影響する。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<sup>1)、2)</sup>。

リンは0.05mass%以下%と記す以上ではステダイトといわれる組織(Fe - Fe<sub>3</sub>C - Fe<sub>3</sub>Pの三元共晶：図1)を形成する。これは、共晶温度が980 と低いため溶湯の湯流れ性を良くし、また硬い組織であるため耐摩耗性を向上させる等の長所がある。反面、鑄物に巣を発生させやす、材質を脆くする、切削性を悪くする等の欠点がある。特に、球状黒鉛鑄鉄においては、延性を著しく悪くし、衝撃値を低下させる。そのため、製造にあたっては、0.08%以下にすることが望まれている。

リンは、輸入鋳鉄や製鋼用鋳鉄、耐摩耗鑄鉄、耐候性の高張力鋼、表面処理鋼板など多くの原材料から混入し、鑄鉄溶湯中リン含有量が0.1%以上、ときには0.4%以上に増加して、その脱リン処理が問題になっている。

一方、当県において、年間約2,500tonのカキ殻が廃棄され、環境上問題となっていることから、本技術開発では、鋳鉄鑄物の高品質化・低コスト化、地域資源の有効活用を目的とし、カキ殻を用いた鑄鉄溶湯からの脱リン

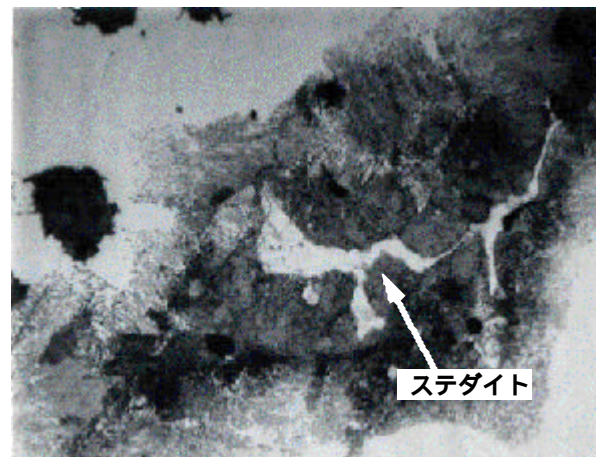


図1 球状黒鉛鑄鉄中のステダイト組織

技術について検討を行った。

### 2 実験方法

廃棄貝殻による鑄鉄溶湯からのリンの除去反応は、式のように表される。



\* 金属材料部

\*\* 企画情報部

そこで、脱リン剤として、カキ殻の他に溶湯酸化剤を用いた。溶湯酸化剤としては、FeO、圧延酸化スケール(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、転炉スラグ(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO)、CO<sub>2</sub>ガスを用いた。

実験には、高周波溶解炉を用いた。銑鉄・電解鉄を所定量配合し、黒鉛のつぼで3kg溶解した。銑鉄組成が4% C, 1~2% Si, 2% Mn, 0.07~0.15% P, 0.1~0.45% Sになるように配合・合金添加した。銑鉄溶湯が所定温度に達した後、貝殻を8%添加し10min攪拌保持した。さらに溶湯酸化剤を一定間隔で所定量添加し、分析用金型に試料採取して分析を行った。

### 3 実験結果および考察

まず、脱リン処理中に銑鉄溶湯中元素がどのような挙動を示すかを検討するため、実験途中で数回試料採取し分析を行った。そのため図2~図6までの実験において、銑鉄溶湯の量は試料採取毎に減少している。

また、図中および文章中において、元素Xの含有量を[%X]、元素Xの初期含有量を[%X]<sub>0</sub>で示す。

図2に、貝殻及びFeO添加による銑鉄溶湯中各元素の挙動を示す。貝殻およびFeOの添加により、[%P]をはじめ[%C]、[%Si]、[%S]、[%Mn]が減少した。FeO3%添加では[%C]、[%Si]、[%Mn]は急激に下がり、[%S]は処理前に戻った。これは、FeOの添加により、銑鉄溶湯が徐々に還元性雰囲気から酸化性雰囲気に近づき、FeO3%添加で完全に酸化性雰囲気になったためと考えられる。イオウは、還元性雰囲気では式により脱硫されるが、酸化性雰囲気では、カルシウムは硫化物として存在するより酸化物として存在する方が安定なので、逆

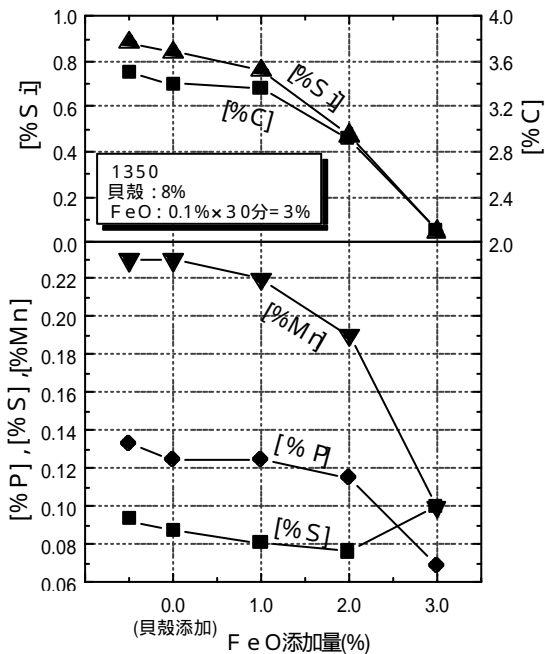


図2 脱リン処理に伴う各元素の挙動

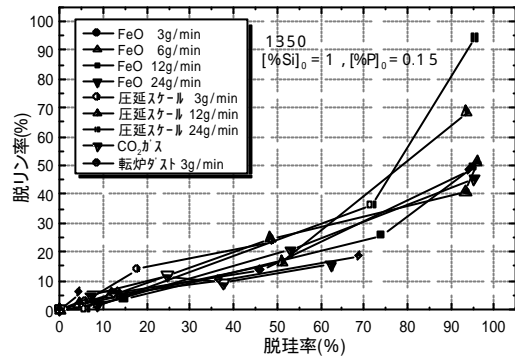
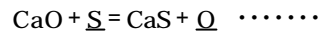


図3 脱リン率と脱珪率の関係

反応が起こる。



これらのことから、リンは酸性雰囲気中で除去され、リンが大きく減少するまで溶湯を酸性雰囲気にする、イオウは復硫することが分かった。

また、脱リンと共に、黒鉛化阻害元素であるマンガンの除去技術としても有効であることが分かった。

図3に、[%Si]<sub>0</sub>=1、[%P]<sub>0</sub>=0.15において脱リン処理を行った脱珪率と脱リン率の関係を示す。溶湯酸化剤には、FeOの他に圧延酸化スケール、転炉ダスト、炭酸ガスを用いた。脱リン率は、脱珪率が大きくなるに従い増大し、脱珪率90%以上で急激に大きくなった。これは、酸化剤の種類・添加方法に関係なく同様の傾向を示し、脱リン率と脱珪率の傾きにはほとんど差はなかった。このことから、シリコンを含有する溶湯では、溶湯酸化剤の添加により[%P]は少しずつ減少するが、主に溶湯酸化剤はシリコンと反応し、そしてシリコンが0.1%以下まで減少してから、リンと反応する割合が大きくなることが分かった。

図4に、初期シリコン含有量を変化させて脱リン処理したときの結果を示す。[%P]<sub>0</sub>は0.15とした。塗りつぶした記号が[%Si]<sub>0</sub>=0.4、白抜き記号が[%Si]<sub>0</sub>=0.9、半分塗りつぶしの記号が[%Si]<sub>0</sub>=1.4の場合の結果である。また、リンの挙動を[%P] / [%P]<sub>0</sub>で示す。[%Si]は、FeOの添加により減少していき、[%Si]<sub>0</sub>=1.4及び0.9の場合はFeO2%添加以降大きく減少したのに対し、[%Si]<sub>0</sub>=0.4の場合は緩やかに減少していった。[%P] / [%P]<sub>0</sub>もFeO添加量の増加に従い減少していったが、[%Si]<sub>0</sub>=1.4の場合は他と比較して大きく減少しなかった。また、リンが大きく減少する時期は、[%Si]<sub>0</sub>=0.9より[%Si]<sub>0</sub>=0.4の方が僅かに早かったが、大きな差はなかった。

このことより、初期シリコン含有量を極端に低くすれば、リンを極少量の溶湯酸化剤で大きく減少できるという訳ではなく、またシリコンをその分早く溶湯酸化剤により酸化除去できるという訳でもないことが分かった。

廃棄貝殻による鑄鉄溶湯からの脱リン

次に、初期イオウ含有量を変化させて脱リン処理を行ったときの結果を図5に示す。[%S]<sub>0</sub>は0.45及び0.1とした。[%S]<sub>1</sub>は、[%S]<sub>0</sub>=0.1の場合処理時間の経過と共に減少し、[%S]<sub>0</sub>=0.45の場合FeO添加量1%までは処理時間の経過と共に0.15まで減少し、FeOを2%添加

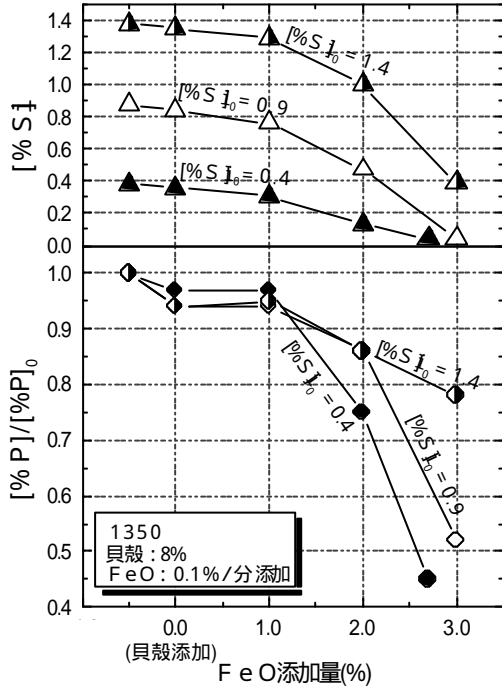


図4 脱リン効果に及ぼす初期シリコン含有量の影響

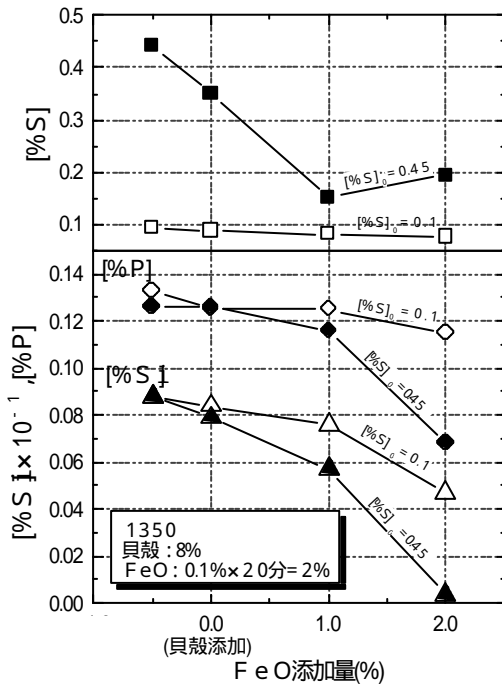


図5 脱リン効果に及ぼす初期イオウ含有量の影響

した時点で0.2に復硫した。[%Si]<sub>1</sub>は、[%S]<sub>0</sub>=0.45%の場合FeO添加量2%で0.07まで減少し、それに伴い[%P]<sub>1</sub>も大きく減少した。このことから、初期イオウ含有量が高い場合、溶湯酸化剤添加による溶湯酸化時期が早まることが分かった。この原因として、式に示すように、脱硫反応に伴い発生する酸素が溶湯酸化に有効に働いているとも考えられるが、今回の実験結果では、それ以上に溶湯の酸化が促進されているので、別の原因があると考えられる。

これまでの実験により、脱リン処理途中における鑄鉄溶湯中の各元素の挙動が把握できたので、次に、脱リンを途中中断せず通して行い評価を行った。

図6に、初期リン含有量の影響を示す。[%P]<sub>0</sub>=0.15と0.07で実験を行った。脱珪率はほとんど変化無かったが、脱リン率は、低含有量における処理の方が倍近く良い値となった。

このことから、本脱リン処理は、低リン含有量域でさらに有効であることが分かった。

これは、昨年度行った電気抵抗炉における実験と同様の傾向であった。衣類の汚れを落とす場合、ある程度まで汚れを落とすことは容易であるが、ある程度落ちてから更にきれいにするのが難しい。それと同様に、脱元素率は、高含有域から除去した方が良い値となるのが一般的である。昨年度の実験では、高リン含有量域から脱リン処理した場合、低リン含有量域からの脱リン処理に比較して、スラグ中リン酸化物の活量が相対的に大きくなり、それが脱リン率を悪化させた原因と考えた。しかし今回の実験では、脱リン率に倍近く差があるため、同様の影響とは考え難い。これまでの実験で、FeOの添加に

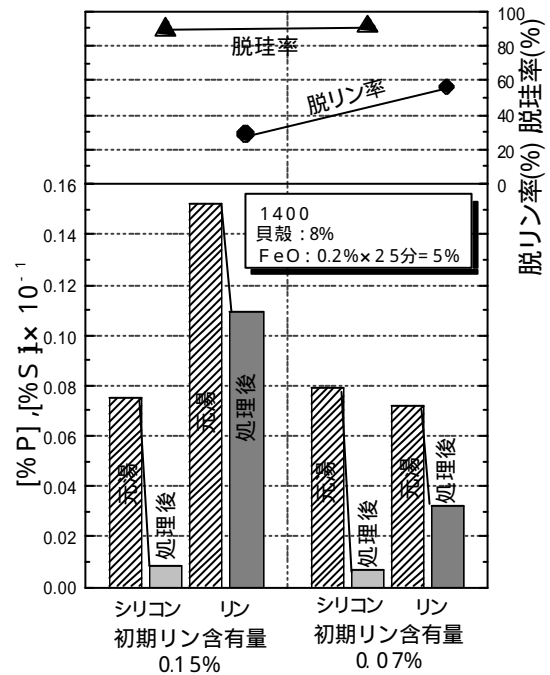


図6 脱リン効果に及ぼす初期リン含有量の影響

分かった。

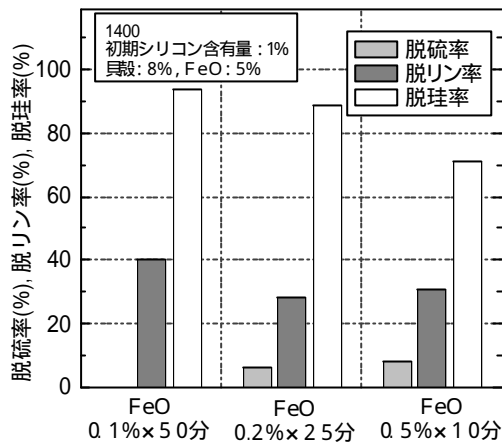


図7 脱リン効果に及ぼすFeO添加方法の影響

よりリンは徐々に減少していくことが分かっている。このことから、今回の実験リン濃度範囲では、上記活量の影響よりも、徐々にFeOを添加したときの、酸素と溶湯中各元素の反応割合もしくは反応速度が大きく影響したものと考えられる。

図7に、FeO添加方法を変えた場合の結果を示す。FeO添加量は5%一定とし、0.1%を50min、0.2%を25min、0.5%を10minと3通りの方法によりFeOを添加した。その結果、FeOを少量ずつ添加した方が脱珪率・脱リン率とも高く、酸化傾向が強まっていることが伺えた。これは、FeOを少量ずつ添加した方が、FeOが有効に溶湯酸化剤として働いたためと考えられる。

このことから、ある量の溶湯酸化剤を一定間隔で添加する場合、短時間による処理は酸化の効率が悪いことが

#### 4 結 言

- 1) 貝殻とFeOの添加により、炭素・シリコン・リン・マンガンは酸化により減少し、イオウは一旦減少するが、溶湯中の酸化傾向が高まるに従い復硫した。
- 2) 脱リン率は、脱珪率が高くなるに従い向上し、脱珪率90%以上において急激に高くなった。
- 3) 初期イオウ含有量が高い場合、FeO添加による溶湯の酸化が促進された。
- 4) 初期リン含有量を低く設定した方が、脱珪率はほぼ同じでも脱リン率は高かった。
- 5) 溶湯酸化剤は、少量ずつ添加した方が有効に働いた。

本研究を遂行するにあたり、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、エイ・シー技研 千田昭夫代表取締役様に深く感謝いたします。また、本研究に多大なる御協力をいただいた(有)三協金属、岩手鑄機工業株の皆様に深く感謝いたします。また本研究の補助を努めていただいた当センター 岩清水康二研究補助員に深く感謝いたします。

なお、本研究は平成12年度中小企業技術開発産学官連携促進事業地域活性化連携事業により実施しました。

また、本研究に使用した高周波溶解炉は、日本自転車振興会の補助金により導入したものです。

#### 文 献

- 1) 村川悟, 藤川貴朗, 金森陽一, 河合真: 日本鑄造工学会第136回全国講演大会講演概要集(2000年5月)
- 2) 小池勝美, 相馬宏之, 館野学, 堀江皓: 日本鑄造工学会第136回全国講演大会講演概要集(2000年5月)