© 1989 ISIJ

//////////

技術報告

//////////

CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y 系フラックスによる溶銑の脱りん, 脱硫処理

萬谷志郎*・日野光元*・長林 烈*²・寺山 統*³

Dephosphorization and Desulphurization of Hot Metal with CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y Flux

Shiro BAN-YA, Mitsutaka HINO, Retsu NAGABAYASHI and Osamu TERAYAMA

Synopsis :

The dephosphorization of hot metal with CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y flux was studied at 1350°C to develop a new kind of flux to be substituted for the Na₂CO₃-based and CaO-Calcium halides-Fe_xO_y fluxes, which are commonly used in hot metal treatment. The most suitable composition for dephosphorization was (38-45)CaO-(12-5)Al₂O₃-50Fe_xO_y by weight percentage. The apparent phosphorus distribution ratio, (%P)/[%P], was 150, and the dephosphorization ratio was 80% with the consumption of 40 kg per ton of hot metal. These results were almost similar to those of CaO-Calcium halides-Fe_xO_y flux, but the desulphurization ratio of the new flux was about 20%.

Key words : hot metal treatment ; dephosphorization ; desulphurization ; CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y flux.

1. 緒 言

最近約十数年, 溶銑の脱りん, 脱硫処理法が研究され, 高純度鋼の吹錬, 発生スラグ量低減などに著しい成果を挙げている。この場合, 使用されてきた工業用フラックスには, ソーダ灰系と, 生石灰にハロゲン化物を添加した石灰系があり¹⁾, これらの使用に関しては次のような問題点がある。すなわち, a) 大量のヒュームや悪臭ガスを発生する, b) 耐火材料の侵食, c) Na₂CO₃, CaF₂, CaCl₂ などの高価格, d) 生成スラグの廃棄処理法, などが挙げられる。本研究はこれらの諸問題を解決する方法として, CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y 系フラックスによる溶銑の脱りん, 脱硫効果について調査した結果である。Al₂O₃ を選択した理由は, a) CaO の融点降下につき 2, 3 の化合物を比較すれば Fig. 1 のようであり, CaO-Al₂O₃ 系の最低融点は 1350~1390°C (共晶点) で CaO-CaF₂ 系より高いが, Al₂O₃ の融点降下率は CaF₂ や Fe₂O などと同等である, b) Al₂O₃ 源として天然に豊富に存在する含水アルミナ系鉱物 (bauxite, diaspor) や産業廃棄物など安価な資源を利用できる, c) JANKE ら²⁾ の研究によると, Al₂O₃ は CaO の脱りん力に対し

て SiO₂ ほどの悪影響を示さない, d) 生成スラグの廃棄に問題がなく, また土地改良剤などに有効利用できる道がある, などが挙げられる。

以上の考え方より, 先に中村ら^{3,4)} が行つた CaO 系脱りんフラックスの開発報告に基づき, 1350°C, 最大

Fig. 1. Melting point depression of CaO-based binary mixtures.

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 12 月 14 日受付 (Received Dec. 14, 1987)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*² 東北大学工学部 (現: 日新製鋼(株)) 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

*³ 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University)

フラックス使用量 40 kg/ton of hot metal, 処理時間 30 min 程度を目標に CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y 系フラックスによる溶銑の脱りん、脱硫挙動につき調査した。

その結果、脱硫は十分ではなかったが、脱りんについては従来より使用されている CaO-CaF₂-CaCl₂-Fe_xO_y 系や、CaO-CaF₂-Fe_xO_y 系フラックスなどと同等の好成果が得られたので、その概略を報告する。

2. 実験方法

2.1 調査項目

本研究における主要調査事項は次のようである。

- i) CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y 系で Fe_xO_y (Fe₂O₃) = 50% 一定とし、脱りん最適 CaO/Al₂O₃ 比を求める。
- ii) CaO/Al₂O₃ = 4/1 一定とし、最適 Fe₂O₃ 配合量及び酸化剤としての Fe₂O₃ と Fe₃O₄ (ミルスケール) の相違点を調査する。
- iii) Al₂O₃ 以外で天然に豊富に存在する化合物として、CaF₂, CaCl₂, MgO, MnO₂, TiO₂, ZrO₂ などの添加による溶化促進作用を調査する。
- iv) 最適組成フラックスについて、SiO₂ 添加の影響と溶銑温度の影響について調査する。

2.2 実験装置

試料溶解用加熱炉としては 35 kVA (20 kHz) の水銀間隙式高周波溶解炉を使用した。実験は大気中で行つたが、空気による溶銑表面の酸化を防ぐため、溶銑表面に約 200 ml/min の流量で Ar を吹き付けた。使用したるつばは市販の MgO るつば (外径 55 mm × 内径 40 mm × 高さ 100 mm) である。溶銑温度は主として 1350 ± 10°C である。

2.3 使用材料

2.3.1 銑鉄試料

使用した銑鉄は先に行われた中村らの研究³⁾⁴⁾との比較を目標に、4.2% C, 0.14% P, 0.05% S (Si, Mn : trace) の銑鉄 500 ± 20 g を一回に使用した。これらの銑鉄は実験室にて電解鉄に黒鉛、鉄-りん合金、硫化鉄を配合して溶製したものである。

2.3.2 フラックス

使用したフラックスは試薬特級酸化物を混合した CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ (または Fe₃O₄) 系、CaO-Fe₂O₃ 系、これにボーキサイトや赤泥を混合した系、CaO-M_xO_y-Fe₂O₃ (M_xO_y = MgO, MnO₂, TiO₂, ZrO₂) 系及び比較実験として実操業で使用されている CaO に Ca-ハロゲン化物を混合した CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系及び CaO-CaF₂-CaCl₂-Fe₂O₃ 系に大別できる。CaO は試薬 CaCO₃ を大気中 1200°C で分解して使用した。Fe₃O₄ は

Table 1. Chemical composition of bauxite and red mud (wt%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	Loss of ignition
Bauxite	4.0	50.4	16.2	3.2	—	26.2
Red mud	12.8	20.6	41.3	7.3	8.3	—

実験室で電解鉄粉と試薬 Fe₂O₃ をモル比 1:1 に混合し、Ar 雰囲気下鉄るつば中にて 1100°C で 5 h 焼結し作成した。Al₂O₃, CaF₂, CaCl₂, Fe₂O₃, MgO, MnO₂, TiO₂, ZrO₂ は特級試薬を 110°C に加熱乾燥し使用した。ボーキサイトおよび赤泥は Table 1 に示す組成のものを 110°C で乾燥した。これらの混合物を 100 mesh 以下に粉碎し十分混合して、粉末のまま使用した。

2.4 実験方法

MgO るつばに秤量した銑鉄試料を装入し、Ar を銑鉄表面に吹き付けながら、高周波炉で加熱溶解する。試料溶解後、熱電対を約 20 mm 溶銑中に浸漬して温度測定を開始する。溶銑温度 (主として 1350°C) が安定してから、第 1 回目の溶銑試料を石英管で吸引採取し、続いてフラックスを投入する。フラックスは 2 g/2 min の割合で 10 回、全量 20 g (40 kg/ton of hot metal 相当) を溶銑表面に投入する。その間、第 1 回目のフラックス投入時を実験開始時間とし、5, 10, 15, 20, 25, 35 min 後に溶銑および生成スラグの試料採取を行い、35 min で 1 回の実験を終了する。

採取試料中の銑鉄については P, S, C の定量を行つた。P 分析は硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光度法 (JIS G 1214), S は燃料-電量法及び赤外線吸収法 (JIS G 1215), C は燃焼-電量法 (JIS G 1211) により分析した。採取スラグ試料は粉碎後、簡単な磁選により粒鉄を除去し、SiO₂ は重量法 (JIS G 1212), その他の T. Fe, P₂O₅ を始めとする各成分の化学分析は高周波プラズマ発光分光分析によつた。

3. 実験結果と考察

3.1 CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y 系フラックスによる脱りんの結果

3.1.1 適正 CaO/Al₂O₃ 配合比の検討

試薬 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスを使用し、従来の溶銑予備処理用フラックスでの配合比に従い、Fe₂O₃ = 50% 一定とし、残り 50% 中 CaO/Al₂O₃ 比を 1/1, 2/1, 3/1, 4/1, 9/1, 1/0 (重量比) に変化させて、脱りん結果に及ぼすフラックス中の CaO/Al₂O₃ 比の影響を調査した。得られた $\bar{P}$, $\bar{C}$, (P₂O₅), (T. Fe) の経時変化を Fig. 2(a), (b), (c), (d) に示す。また脱り

Fig. 2. Change of the concentration of constituents in slag and metal phases with time during hot metal treatment with $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ flux at 1350°C .

Fig. 3. Effect of $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ compounding ratio on the dephosphorization, desulphurization and phosphorus distribution ratios in hot metal treatment with $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ flux at 1350°C .

ん率及び最終りん分配比 $(\%P)/[\%P]$ と $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 比の関係を Fig. 3 に示す。溶鉄は高周波炉で十分攪拌されていたが、スラグは必ずしも十分攪拌されていなかった。従つて採取した試料の分析値には多少のばらつきは認められたが、Fig. 2, 3 に示すようにマスバランスは大略保たれていた。

脱りんはフラックス添加中反応時間に対し大略直線的に進行するが、添加終了後もわずかに進行し、実験時間 35 min 以内では全く復りん傾向は認められない。フラックス中の $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 比の影響についてみると、 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 = 1/0$ すなわち $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系は最終りん濃度は 0.05% (脱りん率 63%) であるが、 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 = 3/1, 4/1, 9/1$ で最終りん濃度は 0.033~0.028% (脱

Fig. 4. Change of the concentration of phosphorus (a) and sulphur (b) with time during hot metal treatment with various kinds of CaO -based fluxes at 1350°C .

ん率 75~80%), $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 = 1/1, 2/1$ で最終りん濃度は 0.05~0.06% (脱りん率 55~60%) となり、 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 = 3/1, 4/1, 9/1$ で到達りん濃度が最小となる。炭素濃度はフラックス添加中、添加後にかかわらず、時間に対し直線的に減少し、最終炭素濃度はいずれも 3.5% 前後である。

生成スラグ中の P_2O_5 はおおむね時間と共に漸増の傾向にあり、 T.Fe は減少し、最終スラグ組成は $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 = 3/1, 4/1, 9/1$ では $\text{P}_2\text{O}_5 = 8\sim 10\%$, $\text{T.Fe} = 12\sim 18\%$, $\text{CaO} = 30\sim 40\%$ の範囲にあり、土地改良剤として十分使用し得ることを示している。

従来実操業で用いられている $\text{CaO-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{CaO-CaF}_2\text{-CaCl}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスを用いた脱りん実験の結果を、本研究で使用した $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックス、一例として最適 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 比 4/1 のフラックスによる脱りん結果と比較して Fig. 4(a) に示した。Fig. 4(a) より、 CaO-Ca ハロゲン化物- Fe_2O_3 系フラックスによる脱りん速度は $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系での速度に比較してやや大きい、フラックス添加終了後復りん傾向が認められ、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる最終りん濃度は従来用いられているフラックスと同等であることがわかる。

以上より $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスは脱りん用フラックスとして十分使用できること、そして最適

Fig. 5. Effect of Fe₂O₃ compounding ratio on the dephosphorization, desulfurization and phosphorus distribution ratios in hot metal treatment with CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ fluxes at 1350 °C.

CaO/Al₂O₃ 比は 3/1~9/1 であることを確認した。

3・1・2 適正 Fe₂O₃ 量の配合の検討

次に 3・1・1 の結果を踏まえ、CaO/Al₂O₃ = 4/1 一定とし、Fe₂O₃ 量を 0~80% まで変化させ、CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックス中の最適 Fe₂O₃ 配合量を検討した。その結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 中には Fe₂O₃ 配合率と脱りん率、りん分配比の関係を示す。同図より Fe₂O₃ 配合率が増加するに従い、脱りん率、りん分配比は共に増大し、Fe₂O₃ 量がたか 50% 以上の範囲で脱りん率 75~80% と最大値を示し、りん分配比は 125~200 となつている。ところで Fig. 2(d) より、生成スラグ中の T. Fe はフラックス中の Fe₂O₃ 配合率が 50% の時 15% 程度であるのに対して、Fe₂O₃ 配合率 60~80% では図示していないが最終 T. Fe 濃度は 20~30% とかなり高く、Fe₂O₃ が過剰に残留し、熱源である炭素を酸化し消費してしまう。その意味で酸化鉄量はできるだけ少量が良く、最適 Fe₂O₃ 配合率は 50% が適当と考えられる。以上より CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスの最適組成は Fe₂O₃ = 50%、残り 50% は CaO/Al₂O₃ = 3/1 ~ 9/1 である。この組成は CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 3 元系状態図⁵⁾によると CaO 飽和領域であり、状態図上では CaO の活量は 1 となる。

ところで本研究では、酸化剤として Fe₂O₃ の代わりに滓化性が Fe₂O₃ より良いと考えられるウスタイト Fe₂O を使用して、CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系フラックスを用いた溶鉄処理を行い、脱りんに及ぼす Fe₂O₃ と Fe₂O の影響の違いをも比較検討した。前述の実験結果から CaO/Al₂O₃ = 4/1 一定とし、Fe₂O 配合率を 20, 35, 50% と変化させて、脱りん率、りん分配比に及ぼす影響を調

Fig. 6. Comparison of dephosphorization, desulfurization and phosphorus distribution ratios in hot metal treatment with CaO-Fe₂O₃ and CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ fluxes at 1350 °C.

査した。その結果を CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスでの結果と比較して Fig. 5 中に同時に示した。Fig. 5 より Fe₂O 配合率が増加するに従い脱りん率、りん分配比は増大する。その傾向は酸化剤として Fe₂O₃ を使用した CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスとはほぼ同様であり、Fe₂O と Fe₂O₃ とは酸化剤として差がないことが確認された。

3・1・3 CaO-Fe₂O₃ 系と CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスの相違

上述の最適配合比の CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスは前述のように実験温度で CaO 飽和組成であるので、次に Al₂O₃ を含まない CaO-Fe₂O₃ 系フラックスを用いて溶鉄処理を行い、Al₂O₃ 添加の滓化に対する影響について調査した。本実験では Fe₂O₃ 配合率を 40~80% の範囲で変化させた。

Fig. 6 に CaO-Fe₂O₃ 系における Fe₂O₃ 配合率と脱りん率、りん分配比の関係を、CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系での結果と比較して示す。CaO-Fe₂O₃ 系では Fe₂O₃ 配合率が 50~80% で脱りん率は 60~80%、りん分配比は 50~150 程度であり、CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスの結果よりも明らかに低値を示している。このことより Al₂O₃ は CaO 滓化作用があり、明らかに脱りんに有効であることが確認された。

3・1・4 SiO₂ の影響

実操業では Si の酸化によりスラグ中に SiO₂ が含まれること、及び Al₂O₃ 源としてボーキサイトや赤泥を用いる場合を考えて SiO₂ の影響について調査した。

本実験では Fe₂O₃ = 50%、CaO/Al₂O₃ = 4/1 とし、SiO₂ = 0, 5, 10, 15, 25, 35% と配合率を変化させて、SiO₂ の脱りんに与える影響を試験実験で調査した。

Fig. 7. Effect of SiO_2 addition on the dephosphorization, desulphurization and phosphorus distribution ratios in hot metal treatment with $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ flux at 1350°C .

Fig. 8. Effect of temperature on dephosphorization, desulphurization and phosphorus distribution ratios in hot metal treatment with $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ flux.

Fig. 7 に脱りん率、りん分配比に及ぼす SiO_2/CaO の重量比の影響を示した。Fig. 7 から SiO_2/CaO 比が増加するに従い脱りん率、りん分配比は大幅に減少していることがわかる。これより SiO_2 は脱りに明らかに悪影響を与えることが確認された。

次にボーキサイト、赤泥を Al_2O_3 源として用いて溶銑の脱りん処理実験を行った。本実験では前述の検討結果を踏まえ、フラックス中で $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50\%$ 、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3/1$ になるように配合し、 CaO -ボーキサイト- Fe_2O_3 、 CaO -赤泥- Fe_2O_3 、 CaO -ボーキサイト+赤泥(両者を起源とする Al_2O_3 重量比 $= 1/1$)- Fe_2O_3 の3種のフラックスにつき脱りん実験を行った。これらの配合の結果、各フラックス中に含まれる SiO_2 量はそれぞれ 0.9, 6.3, 3.8% となった。本実験で得られた結果を上述の試薬実験の結果と比較して Fig. 7 に示した。Fig. 7 からボーサイトを混合したフラックスによる脱りん結果は、ボーサイト中にはほとんど SiO_2 が含有されていないため、実験誤差範囲内で試薬

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスの脱りん結果と同じで、ボーサイトは Al_2O_3 源として十分使用できることが判明した。しかし赤泥を混合したフラックスでは SiO_2 含有量が高すぎて脱りん用フラックスとしては使用するのに不適であった。

3.1.5 温度の影響

試薬 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスを用い、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50\%$ 、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3/1$ の組成につき、溶銑温度 $1300, 1350, 1400^\circ\text{C}$ にて実験し、脱りん反応に及ぼす温度の影響を検討した。

得られた温度と脱りん率、りん分配比の関係を Fig. 8 に示す。脱りん率、りん分配比は高温になるに従い低下した。これより、溶銑温度が高いほど、脱りに不利であることは他の脱りん用フラックスと同様である。

3.2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y$ 系フラックスによる脱硫の結果

前記の Fig. 4(b) に、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4/1$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50\%$ の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスを用いて 1350°C で溶銑処理した時の硫黄の経時変化を、実操業で用いられている $\text{CaO-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CaO-CaF}_2\text{-CaCl}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる試験結果と比較して示す。本フラックスを用いた場合、硫黄濃度は処理時間と共に緩やかに減少し、最終濃度は 0.043% (脱硫率 17%) であったのに対し、 $\text{CaO-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系では 0.014% (脱硫率 75%)、 $\text{CaO-CaF}_2\text{-CaCl}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系では 0.017% (脱硫率 65%) であり、脱硫については本フラックスは従来実操業で用いられている CaO-Ca ハロゲン化物- Fe_2O_3 系フラックスに比較すると劣ることがわかる。

本フラックスを用いて 1350°C で溶銑処理を行う時、 Fe_2O_3 配合率を 50% 一定とし、脱硫率に及ぼす $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合比の影響を Fig. 3 に、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合比 $4/1$ 一定とし、脱硫率に及ぼす Fe_xO_y の配合率の影響を Fig. 5 に、 Al_2O_3 を含まない場合の Fe_xO_y の配合率の影響を Fig. 6 に、 SiO_2 混合の影響を Fig. 7 に、

温度の影響を Fig. 8 中に、それぞれ示した。Fig. 5 より、本フラックス系では CaO-Al₂O₃ 2 元系で約 50% と最も脱硫率が高く、これに Fe₂O₃ が混合され、その配合率が増加するほど脱硫率は低下し、Fe₂O₃ 配合率 30% 以上では脱硫率は 20% 弱程度の一定となることがわかる。また Fig. 3 から、脱りにに最適の本フラックス組成では、脱硫率は 20% 以下であることがわかる。フラックス中に Al₂O₃ を含まない場合、Fig. 6 から脱硫率は更に 10% 前後まで低下し、この点でも Al₂O₃ の滓化作用を認めることができる。また本フラックス中に SiO₂ が含まれると、Fig. 7 より明らかなように、脱硫率は更に悪化し、SiO₂ 配合率 15% (SiO₂/CaO = 0.5) 以上では脱硫率は 5% にも達しない。Fig. 8 より脱硫は高温ほど進行することは認められるが、1400°C で脱硫率は 25% に過ぎない。

以上の実験から本フラックスでは脱硫はほとんど期待できないことがわかる。その原因としては、フラックスが強酸化性であること、CaO-Al₂O₃ 系のサルファイドキャパシティは CaO-CaF₂ 系、CaO-CaF₂-CaCl₂ 系のサルファイドキャパシティに比較してかなり低値である⁶⁾ ことなどに起因すると考えられる。従つて CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスの脱硫力を向上させるには、CaF₂ を添加することも一つの有効な手段と考えられる⁷⁾。

3.3 Al₂O₃ 以外の滓化剤の検討

以上の実験結果から CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスは脱りん用フラックスとして有効であり、Al₂O₃ は滓化剤として有効に作用していることを確認したので、天然に比較的豊富に存在し価格の安い 2, 3 の M_xO_y (M_xO_y = MgO, MnO₂, TiO₂, ZrO₂) に着目し、CaO-M_xO_y-Fe₂O₃ 系フラックスによる溶銑の脱りん, 脱硫処理実験を行い、CaF₂, CaCl₂ に代わる滓化剤の検討を行った。また比較のため、CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系フラックスによる溶銑処理実験も同時に行つた。フラックス組成は、CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系と同様に、平衡論的には CaO の量が 1 となるような CaO 飽和組成で、各 3 元系状態図^{5(8)~10)} 中でほぼ共晶組成となるように、CaO/M_xO_y = 4/1, Fe₂O₃ = 50% 一定とした。本実験で得られたりと硫黄の経時変化を Fig. 9(a), (b) に示す。Fig. 9 より、脱りん率が約 80% に達した CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスと比較して、いずれの CaO-M_xO_y-Fe₂O₃ 系フラックスでも脱りん率は劣る。また脱硫率はいずれのフラックスも 10% 以下であり、約 20% である CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスに劣っていた。

Fig. 9. Comparison of dephosphorization and desulphurization of hot metal with CaO-M_xO_y-Fe₂O₃ (M_xO_y = Al₂O₃, MgO, MnO₂, TiO₂, ZrO₂) and CaO-CaF₂-Fe₂O₃ fluxes at 1350°C.

従つて CaF₂ や CaCl₂ に代わる脱りん用の CaO 系フラックスの滓化剤としては Al₂O₃ が実験の範囲内で最適であることを確認した。

3.4 耐火材の侵食状況

実験後における MgO りつばの侵食状況の写真は紙面の関係で省略するが、目視観察によると CaO-Ca ハロゲン化物-Fe₂O₃ 系ではかなり激しいのに比較して、本研究における CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系での侵食は僅少であった。

3.5 フラックス中の CaO の利用率

以上の実験結果より、CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスは脱りん用フラックスとしては従来使用されている CaO-Ca ハロゲン化物-Fe₂O₃ 系フラックスに十分取つて代わり得る能力を持っているが、脱硫はほとんど期待できないことがわかつた。

ところで、溶銑の脱りん処理は平衡状態ではないので速度論的に取り扱うことが望ましい。脱りん速度は次式に示すように脱りん反応に関与する諸因子の関数である。

$$-d[\%P]/dt = f(V, A, [\%P], a_{Fe_2O_3}, a_{CaO}, \dots) \quad \dots\dots\dots (1)$$

しかし本実験のようにフラックスを 2 g/2 min の速度で間けつ添加し、また生成スラグが均一相ではない場合は、厳密な速度論的考察は不可能である。それゆえに本論文

Fig. 10. Comparison of CaO utility efficiency in hot metal treatment with various CaO-based fluxes at 1350 °C.

では, Fig. 2(a), (b), (c), (d) に示した結果も考慮して, フラックス添加時に溶銑中のりん濃度以外の因子は処理時間に対して変化せず一定であると仮定する. この時同時に, 溶銑中のりん濃度に対し脱りん速度は0次であると仮定すると, (1)式を積分すれば(2)式を得る.

$$[\%P] = -k_p t + [\%P]_0 \quad (2)$$

ここで, k_p は見掛けの速度定数 (%/min), $[\%P]_0$ は初期りん濃度 (%) である.

Fig. 2 に示した溶銑中のりん濃度の経時変化を見ると, フラックス添加中, 時間に対してほぼ直線的に減少し, (2)式の関係が満足されているように認められる. この事実から本研究における脱りん速度はりん濃度に対し見掛け上0次, すなわちフラックス供給律速となつて

いる. 本実験のように Fe_2O_3 が 50% も配合されているフラックスでは十分に酸化力がある状態なので, 脱りん速度は CaO の供給量により影響される. そこで, 次式に示す単位 CaO 添加量による脱りん量により, フラックスの脱りん能を比較検討した.

$$\Delta n_P / n_{CaO} = (n_{P_0} - n_{P_t}) / n_{CaO} \quad (3)$$

ここで,

n_{P_0} : 溶銑中の P の初期モル数 (mol)

n_{P_t} : 溶銑中の P の t min でのモル数 (mol)

n_{CaO} : t min までに添加した CaO のモル数 (mol)

本研究で使用した代表的な各種フラックス添加中における測定値を(3)式に従って整理した結果を Fig. 10 に

Fig. 11. Effect of Fe_xO_y compounding ratio on the CaO utility efficiency in hot metal treatment with $CaO-Fe_2O_3$ and $CaO-Al_2O_3-Fe_xO_y$ fluxes at 1350 °C.

示す. Fig. 10 より添加した単位 CaO 量当たりの脱りん量は $CaO-Ca$ ハロゲン化物- Fe_2O_3 系フラックスでは時間と共に低下するが, $CaO-Al_2O_3-Fe_xO_y$ 系フラックスではハロゲン化物系フラックスより低値であるが, 反応時間, すなわち溶銑中のりん濃度に関係にはほぼ一定であるのが特徴で, 処理時間が長くなると両者間の差が無くなるか逆転すると予想され, Fig. 4(a) に示した両者間の脱りん率が処理時間終了時にはほぼ同等であつたという実験事実をよく説明している.

そこで $CaO-Al_2O_3-Fe_xO_y$ 系フラックス各溶解について $\Delta n_P / n_{CaO}$ の平均値を求め, これらを溶銑処理における CaO の利用効率と定義し, CaO 利用効率の観点から酸化剤の添加量の再考察をした. その結果を Fig. 11 に示す. $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 系と $CaO-Al_2O_3-FeO$ 系フラックスの CaO 利用効率の Fe_xO_y 配合率依存性はよく一致している. Fig. 5 で Fe_xO_y 配合率が 50% 以上で脱りん率がほぼ一定値を示した事実は, CaO 利用効率の観点から見ると両系とも Fe_xO_y 配合率が大いほど CaO 利用効率は上昇するということになる. このことからフラックスの原価を下げるには Fe_xO_y 配合率をできるだけ高くすれば良いが, 酸化鉄量が增大すれば前述のように熱源となる C の浪費の原因となる. 従つて配合酸化鉄量を最少で, 最大の脱りん効率が得られる Fe_xO_y 配合率 50% が適当と考えられる.

また Fig. 11 中に同時に示した $CaO-Fe_2O_3$ 系フラックスではどの酸化鉄配合率領域でも CaO 利用効率は, CaO/Al_2O_3 配合比 4/1 である $CaO-Al_2O_3-Fe_xO_y$ 系フラックスと比較すると低く, $CaO-Fe_xO_y$ 系への Al_2O_3

の添加はフラックス中の CaO 利用率を上昇する効果があることがわかる。

4. 結 言

CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y 系フラックスを溶銑 500 g に 20 g (40 kg/ton of hot metal 相当) を 20 min にわたり分割投入し, 1350°C で 35 min 処理し, 脱りん, 脱硫挙動を調査して次の結論を得た。

(1) CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y 系フラックスは脱りん用フラックスとして, 実操業で現用されている CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系, CaO-CaF₂-CaCl₂-Fe₂O₃ 系フラックスと同等の能力を有している。

(2) CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y 系フラックスの脱りん, 脱硫剤としての最適組成は CaO/Al₂O₃ 配合比が 3/1 ~ 9/1, Fe_xO_y 配合率 50% である。

(3) CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系と CaO-Al₂O₃-Fe₂O 系フラックスを比較したところ, 酸化剤として Fe₂O₃ と Fe₂O とは差がなかった。

(4) CaO-Fe₂O₃ 系と CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系フラックスとの比較試験を行い, CaO-Fe₂O₃ 系への Al₂O₃ 添加は CaO 滓化作用があり, 脱りんに有効であることを明らかにした。

(5) SiO₂ は脱りん, 脱硫に悪影響を与え, フラックス中の SiO₂ 含有量はできるだけ少量にした方がよい。またボーキサイトは Al₂O₃ 源として使用できることを確認した。

(6) CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y 系フラックスの脱硫率は 20% 程度であり, CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系, CaO-CaF₂-CaCl₂-Fe₂O₃ 系フラックスの脱硫率と比較するとかなり低く, 脱硫は期待できない。

(7) CaO-M_xO_y-Fe₂O₃ (M_xO_y = MgO, MnO₂, TiO₂,

ZrO₂) 系フラックスによる脱りん, 脱硫処理の比較試験も行つたところ, CaF₂ や CaCl₂ に代わる滓化剤としては Al₂O₃ が最適であることがわかった。

(8) CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y 系フラックスを使用した場合, MgO るつばの侵食は極めて少なく, 本系フラックスは CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系フラックスと比較して耐火物の侵食が少ない。

終わりに当たり, 実験に協力された原田和浩, 熊谷達夫両工学士 (現: 東北大学大学院), 並びに分析に協力された新日本製鉄(株)君津製鉄所の方々に深く感謝致します。本研究の研究費の一部は文部省科学研究費一般研究 B (昭和 62, 63, 64 年度) によつた。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 鉄と鋼: **69** (1983), p. 1747-p. 1885
- 2) J.-C. WRAPPELMEYER and D. JANKE: 5 th Intern. Iron & Steel Cong., Proc. of 6 th Process Tech. Conf., ISS of AIME, Washington DC, **6** (1986), p. 653
- 3) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2138
- 4) 原島和海, 福田義盛, 梶岡博幸, 中村 泰: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1779
- 5) E. M. LEVIN and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, 1975 Supplement (National Bureau of Standards) (1975) [The Amer. Cer. Soc., INC.]
- 6) 第 3 版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981) [丸善]
- 7) 金子敏行, 長田修次, 片上幹史: 鉄と鋼, **73** (1987), S 240
- 8) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (National Bureau of Standards) (1964) [The Amer. Cer. Soc., INC.]
- 9) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, 1969 Supplement (National Bureau of Standards) (1969) [The Amer. Cer. Soc., INC.]
- 10) R. S. ROTH, T. NEGAS and L. P. COOK: Phase Diagrams for Ceramists, Vol. IV (National Bureau of Standards) (1981) [The Amer. Cer. Soc., INC.]