

論 文

UDC 669.046.545.2 : 669.046.581 : 669.891 : 546.41'226

硫酸カルシウムによる炭素飽和溶鉄の脱りん*

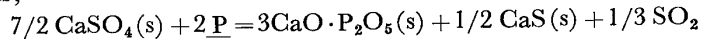
井 上 亮**・水 渡 英 昭***

On the Dephosphorization of Carbon-Saturated Iron by Calcium Sulfate Flux

Ryo INOUE and Hideaki SUTO

Synopsis:

The effect of temperature (1 250–1 450°C), silicon and manganese in carbon-saturated iron (0.1% P, 0.05% S) on the dephosphorization was studied by using the flux of the CaSO₄-CaCO₃ system. It was found that CaSO₄, although it is in solid state, has the strong dephosphorizing power. The following dephosphorization reaction was derived from the results of EPMA analysis for the dephosphorized reaction products;



No effect of the oxidation of silicon on the degree of the dephosphorization and no reversion of phosphorus and sulfur were observed, but the remarkable sulfur increase in metal was found as a result of the reactions of CaSO₄ with carbon, phosphorus and silicon. To use this flux for the dephosphorization of hot metal, all efforts were made to prevent such sulfur absorption by adding CaF₂, Na₂CO₃ and CaC₂.

1. 緒 言

2. 実 験 方 法

著者ら¹⁾²⁾は Na₂CO₃-Na₂SO₄ 系フラックスによる炭素飽和溶鉄の脱りん、脱硫の同時反応について研究を行った。その結果、ソーダ系フラックス(Na₂CO₃, Na₂CO₃-Na₂SO₄, Na₂CO₃-Fe₂O₃ 系)の特徴として脱りん脱硫反応は同時に起きるが、復りん、復硫反応も生じることを明らかにした。またソーダ系フラックスは高温になるほど、溶鉄中炭素と激しく反応し、Naの気化損失が著しくなる。その結果、脱りん脱硫率が低下する欠点を有することがわかった。一方、脱けい後の溶鉄の脱りんにおいては、著しい気化脱りんが生じることにより、むしろNa, Pを気化して回収し再利用できることを見出した。

本研究では固体フラックスに注目し、高温まで使用できる脱りんフラックスとして、強力な酸化力をもつCaSO₄を主体としたライム系フラックスを用いて炭素飽和溶鉄の脱りん反応を研究し、その反応に及ぼす処理温度、Si, Mn, Crの影響およびCの挙動について調べた。さらにCaSO₄による脱りん反応機構について考察し、硫黄吸収の原因およびその防止法についても検討した。

炭素飽和溶鉄(初期りん濃度0.1%, 初期硫黄濃度0.05%) 430gにフラックス40gを1minごとに4gずつ添加した。フラックスは主にCaSO₄とCaCO₃を重量比1で混合し、円柱状に加压成型した。CaSO₄としてはCaSO₄·2H₂Oを用い、これをCaSO₄に換算してその重量とした。実験温度は1250~1450°Cを選んだ。実験装置、実験方法、化学分析法は別報¹⁾²⁾で述べたと同じであるので省略する。CaSO₄·2H₂O, CaCO₃, CaF₂, Fe₂O₃, SiO₂, Na₂CO₃, Na₂SO₄は特級試薬を用いた。CaC₂の純度は約70%である。CaSO₄-CaCO₃系フラックスはソーダ系フラックスの場合²⁾と異なり復りんしないので、短時間でフラックスを添加する必要はない。しかし、一度に全量を添加すると溶鉄中の炭素との反応により脱りん反応の効率が悪くなる。したがって本実験では上記の様なフラックスの添加方法を選んだ。

3. 実験結果および考察

3.1 処理温度の影響

CaSO₄/CaCO₃(重量比1)フラックスを用いての脱

* 昭和54年4月本会講演大会にて発表 昭和54年4月3日受付 (Received April 3, 1979)

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

*** 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

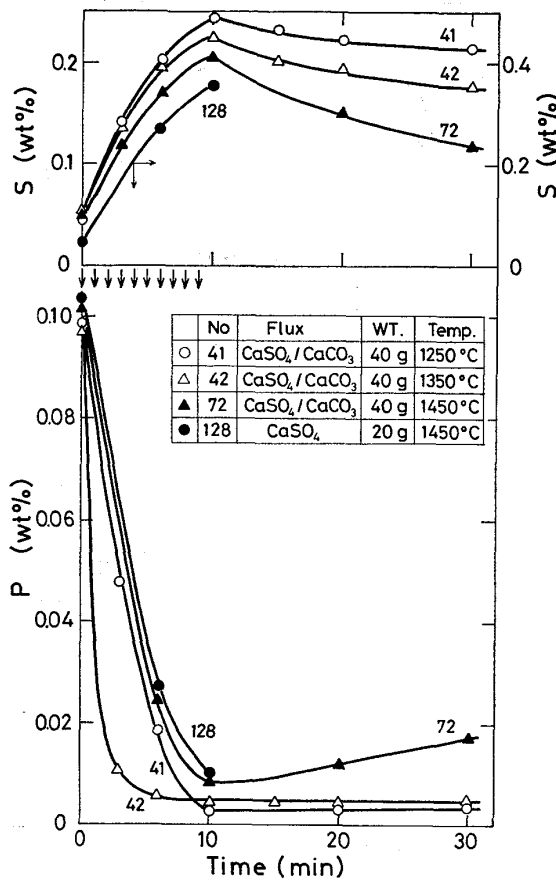


Fig. 1. Variation of P and S in metal with time—Effect of temperature.

りん, 脱硫に及ぼす処理温度の影響を調べた。その結果を Fig. 1 に示す (図中矢印はフラックス添加時期を表す)。実験温度は 1250, 1350 および 1450°C である。脱りん速度, 脱りん率は 1250°C (No. 41) よりも 1350°C (No. 42) のほうがよいが, 1450°C (No. 72) では逆に劣っている。また 1250°C (No. 41), 1350°C (No. 42) ではまったく復りんしないが, 1450°C (No. 72) ではわずかに復りんしている。復りんがほとんど起こらないのがソーダ系フラックスと異なるライム系フラックスの大きな特徴である。CaSO₄ による脱りん反応は高温ほどよく起こるが 1450°C で劣る理由はフラックス添加後に復りんがあることおよびフラックスが高温ほど焼結しやすく反応率が低下することによると思われる。一方, フラックス添加期間中に著しい硫黄吸収が起こっている。この硫黄吸収は高温ほど少なく, また, フラックス添加終了後には, 高温ほどよく脱硫されている。1450°C で CaSO₄ のみのフラックス 20 g を 1 min ごとに 2 g ずつ 10 回添加した場合も同程度脱りんされるが, CaSO₄ の強力な酸化力によつて生成した酸化鉄のためにフラックスが液状となり, 硫黄吸収が CaSO₄/CaCO₃ フラックスの場合より多くなる。CaSO₄ 20 g に対して

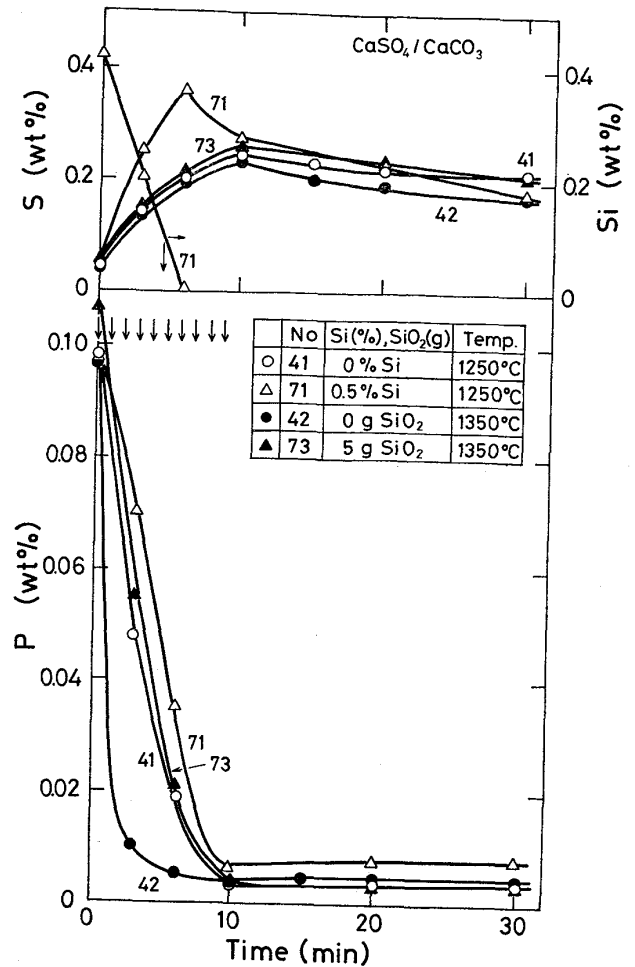


Fig. 2. Variation of P and S in metal with time—Effect of Si and SiO₂.

CaCO₃ を 20 g 加えることにより, 1450°C という高温においてもフラックスを固体にでき, また硫黄吸収を抑え, 脱硫反応にも作用すると思われる。

3.2 シリコンおよびシリカの影響

CaSO₄/CaCO₃ フラックスの脱りん, 脱硫反応に及ぼす溶鉄中の Si の影響を 1250°C について調べた結果を Fig. 2 に示す。初期シリコン濃度 0.5% (No. 71) では, Si がない場合 (No. 41) に比較して, 脱りん速度は若干低くなるものの, 脱りん率はほとんど同じである。これは脱けいと脱りんに対して十分な CaSO₄ が存在することおよび処理後のスラグが固体であることによると思われる。しかし, Fig. 2 に示すように CaSO₄ が Si により還元されて SO₂ を発生するために硫黄吸収は著しくなる。Si は 6 min でほとんどメタル中には認められないが, それ以後はフラックス添加中にもかかわらず硫黄吸収は起こらずに脱硫が始まっていることがわかる。脱硫速度はフラックスが固体であるため極めて遅い。

脱けい後の SiO₂ が排滓されずにスラグとして存在する場合を考え, CaSO₄/CaCO₃ フラックス 40 g に SiO₂

5gをあらかじめ混合したフラックス (No. 73) を用いて, 1350°C における SiO₂ の影響を調べた. その結果を Fig. 2 に示す. SiO₂ を混合しないフラックスを用いた場合 (No. 42) と比較して, 脱りん速度はやや劣るものの脱りん率はほぼ等しい. 実験後は両スラグとも固体であった. また, フラックス添加期間中の硫黄吸収およびフラックス添加終了後の脱硫とも同様の挙動を示している. Si, SiO₂ の脱りん反応に及ぼす影響がないのが, ソーダ系フラックスの結果²⁾との大きな相違である.

3.3 マンガンおよびクロムの影響

溶鉄中の Mn および Cr が CaSO₄/CaCO₃ フラックスの脱りん, 脱硫反応に及ぼす影響を調べた. その脱りん, 脱硫曲線を Fig. 3 に, 溶鉄中の Mn および Cr の濃度の経時変化を Fig. 4 に示す. 初期マンガン濃度 0.5% の場合 (No. 111), マンガン濃度はフラックス添加期間中著しく (約 80%) 減少するが, フラックス添加終了後わずかにもどる. これはソーダ系フラックスの結果²⁾と異なる点である. Mn がない場合 (No. 42) と比較して, 脱りん速度は劣るが脱りん率はほとんど同じである. また硫黄吸収についてもあまり相違ない. これは CaSO₄ が Mn の酸化のために消費されるものの, 脱りんに対して十分な量が添加されていることを表している.

初期クロム濃度 8% の場合 (No. 112), クロム濃度はフラックス添加期間中約 9% 減少するが, フラックス添加終了後はほとんどもどらない. この点も Mn の場合と同様, ソーダ系フラックスを用いた場合²⁾と異なる点である. 脱りんはわずかに起こっているにすぎない. 硫黄吸収については Cr がない場合 (No. 42) と比較してほとんど同じ挙動を示している. 脱りんが起らずに硫黄吸収が起こっていることより硫黄吸収の原因は CaSO₄ と P との反応よりも溶鉄中炭素との反応が主体であると思われる. 実験終了後のスラグについて EPMA による半定量分析を行った結果, メタルとスラグとの界面近傍のスラグ側に CaCr₂O₄ が生成しているのを認めた. したがって CaSO₄ は Cr の酸化に優先的に消費され, フラックスとメタルとの界面にできた CaCr₂O₄ により脱りんが妨げられていたと思われる.

3.4 炭素の挙動

3.1 項~3.3 項では黒鉛るつぼを用い, 炭素飽和条件下で実験を行った. そこで, CaSO₄/CaCO₃ フラックスの脱りん, 脱硫反応における C の挙動を調べるために, あらかじめ黒鉛るつぼで溶製した Fe-P-S-C_{sat} 合金 430g を MgO るつぼで溶解し, CaSO₄/CaCO₃ フラックス 40g を添加して実験を行った (No. 105). そ

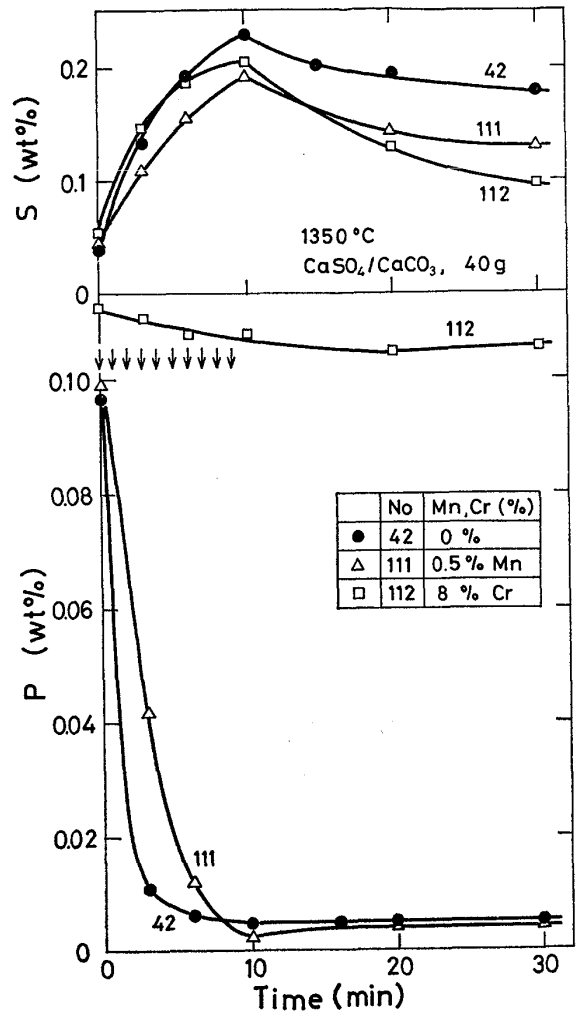


Fig. 3. Variation of P and S in metal with time—Effect of Mn and Cr.

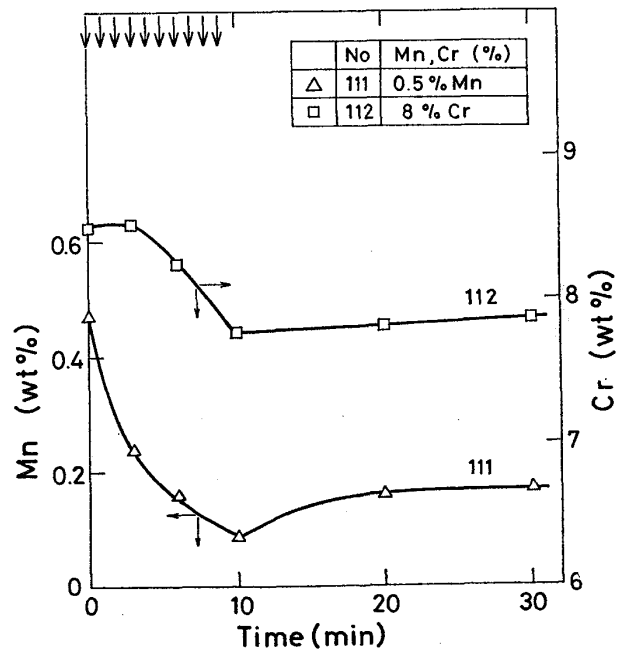


Fig. 4. Variation of Mn and Cr in metal with time.

Table 1. Chemical composition of the reaction product after dephosphorization by CaSO_4 and $\text{CaSO}_4/\text{CaCO}_3$ flux.

No.	Flux	CaO (%)	P_2O_5 (%)	S (%)	FeO' (%)	CaO/ P_2O_5 mol ratio	CaS (%)	CaO' (%)	CaO'/ P_2O_5 mol ratio
10	CaSO_4	54.1 ± 1.3	43.5 ± 2.1	1.4	1.8	3.15	3.1	51.7	3.01
12	$\text{CaSO}_3/\text{CaCO}_3$	52.6 ± 0.7	41.5 ± 1.8	2.3	2.3	3.21	5.2	48.6	2.96
169	CaSO_4	46.0 ± 0.8	52.1 ± 0.8	0.1	4.0	2.23	0.2	45.8	2.23

EPMA was used for determination. No. 10 and No. 12 are the results for the reaction with Fe-1%P-C_{sat} melt at 1250°C and No. 169 is for the reaction with Fe-18%P melt at 1300°C. Notations of FeO' and CaO' are explained in the text.

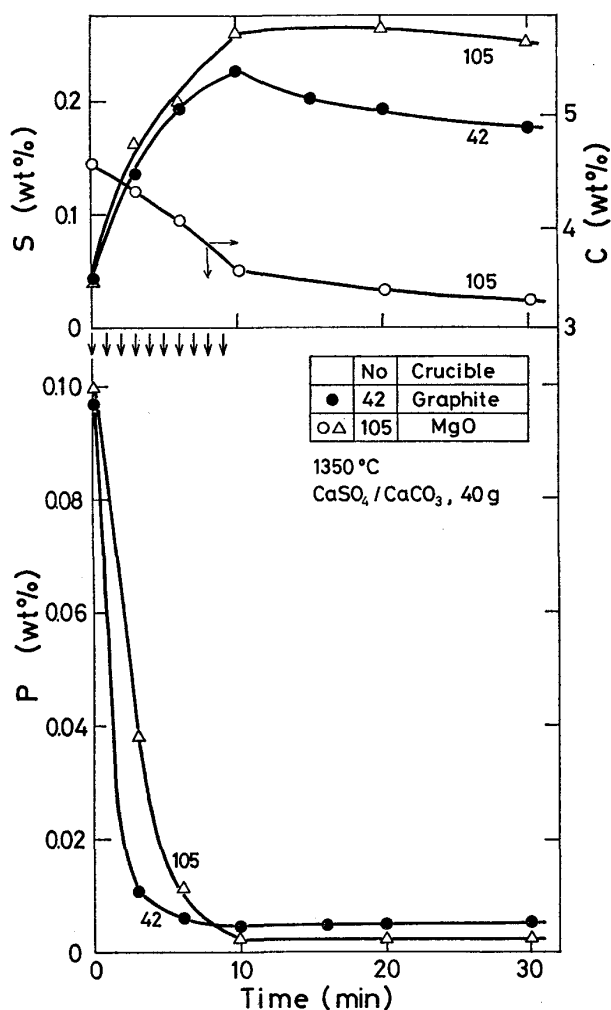


Fig. 5. Variation of P, S and C in metal with time.

の結果を Fig. 5 に示す。炭素濃度 (4.58%) はフラックス添加期間中 21% 減少し、フラックス添加終了後もわずかに減少する。黒鉛るつぼにおける実験 (No. 42) と比較して脱りん、硫黄吸収ともほぼ同様の傾向を示す。しかし、フラックス添加終了後の脱硫は起こっていない。その理由として、炭素がしだいに低下していることから、固体スラグ/メタル/ガス界面での酸素分圧が黒鉛るつぼ実験の場合よりも高いためと著者らは考えている。硫黄吸収が黒鉛るつぼにおける実験 (No. 42) と

ほとんど変わらないことより、 CaSO_4 と黒鉛るつぼ壁との反応による硫黄吸収は無視できることがわかる。

3.5 脱りん反応

$\text{CaSO}_4/\text{CaCO}_3$ フラックスは脱りん処理後固体であるので脱りん生成物を調べるためにつぎのような実験を行った。温度 1250°C において初期りん濃度 1% の炭素飽和溶鉄 430 g に CaSO_4 フラックスまたは $\text{CaSO}_4/\text{CaCO}_3$ フラックス 30 g を添加して脱りん処理した後、採取したスラグについて EPMA により半定量を行い、脱りん生成物を同定した (No. 10, 12)。その結果を Table 1 に示す。この脱りん生成物はメタルとスラグとの界面に層状に存在し、その厚さは約 10~100 μ であつた。ここで標準試料としては $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, CaSiO_3 , FeS_2 , および Fe_2O_3 を使い、Bence-Albee 法³⁾ により補正した。鉄分については便宜上 FeO として濃度を算出した。また、このりん化合物中に固溶していた硫黄を CaS とし、CaO 濃度を補正した結果を同時に Table 1 に示す。Table 1 中にこれらの濃度を FeO' (%), CaO' (%) で表す。この結果、脱りん生成物は $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ であることが明らかとなつた。すなわち Fe-P 合金を CaO るつぼ中で溶解した場合、CaO- P_2O_5 系状態図⁴⁾ によれば CaO と平衡する脱りん生成物は $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ であるが CaSO_4 による Fe-P-C 合金の脱りん生成物は $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ である。さらに C を含まない Fe-P 合金 (18% P) と CaSO_4 との反応による脱りん生成物を調べる実験を 1300°C で MgO るつぼを用いて行つた (No. 169)。その結果を Table 1 に示す。この場合はスラグは液体となつた。これは CaSO_4 のもつ強力な酸化力によつて生成した酸化鉄および高りん濃度のために多量に生成した P_2O_5 がスラグの融点を下げたためである。実験後凝固したスラグ中では Table 1 に示す鉱物相中に多量の P が認められた。

EPMA による半定量においては、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相以外に CaS 相が認められ、また脱りん実験中には SO_2 の発生があつた。これらのことから、 CaSO_4 による Fe-P-C_{sat} 合金の脱りん反応式は (1) 式となる。

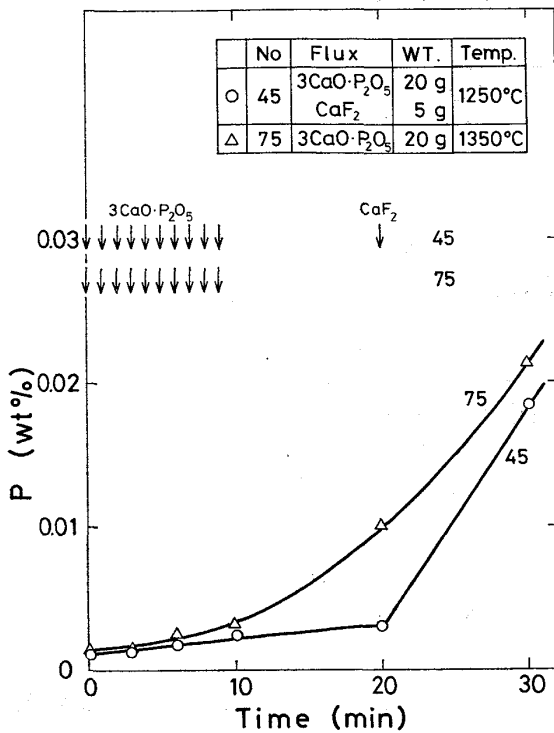
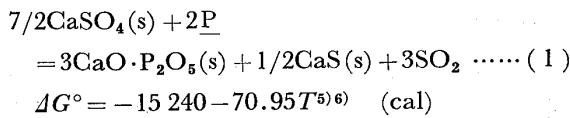


Fig. 6. Variation of P in metal for the reduction of 3CaO·P₂O₅ with C.



3.6 復りん反応

3・1項の Fig. 1 で示したように CaSO₄/CaCO₃ フラックスの場合、1250、1350°Cでは復りんが起こっていないが、1450°Cでは復りんしていた。3・5項において脱りん生成物が 3CaO·P₂O₅であることを明らかにした。そこで、温度、1250°C、1350°Cで 3CaO·P₂O₅ 20gを炭素飽和溶鉄に添加して、3CaO·P₂O₅による復りん挙動を調べる実験を行った。その結果を Fig. 6 に示す。1250°C(No. 45)においては、ほとんどりん濃度は上昇しないがさらに CaF₂ 5gを添加してスラグを液状にすると著しくりん濃度が上昇する。1350°C(No.75)では、りん濃度の上昇は顕著である。ここで復りん反応は(2)式によつて起こっていると考えられる。

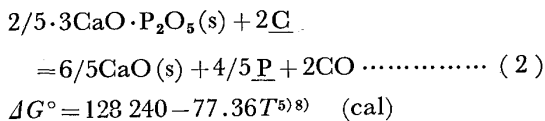


Fig. 7 に CO および 3CaO·P₂O₅(S) の標準生成自由エネルギーと温度との関係を図示する。この(2)式において、各反応物、生成物が標準状態の時、この反応は1385°C以上で右方向に進行することがわかる。

実操業にこのライム系フラックスを用いた場合、

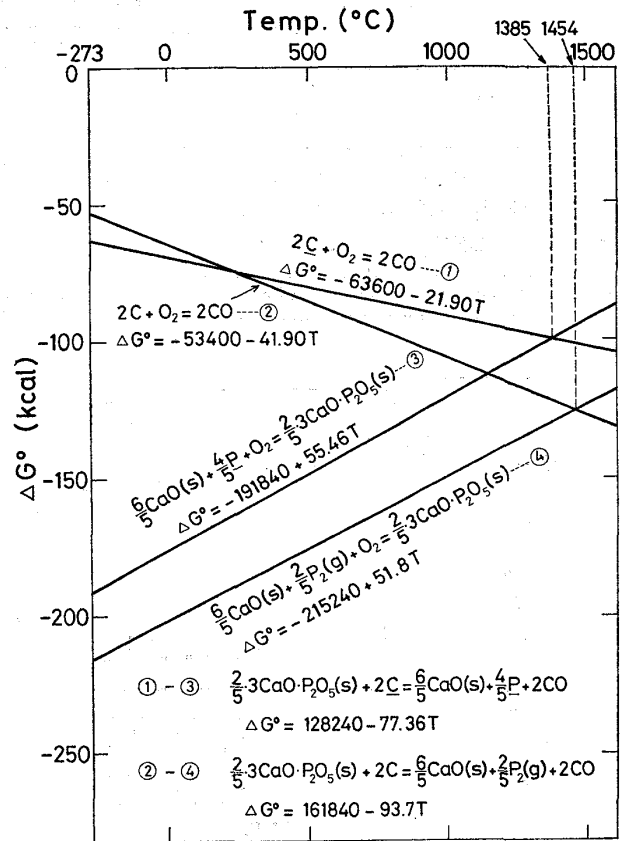
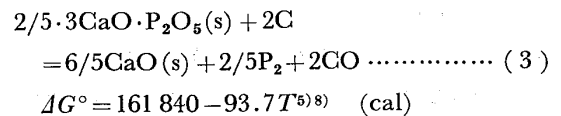


Fig. 7. Free-energies of formation of CO and 3CaO·P₂O₅(s).

3CaO·P₂O₅ 相の生成量はわずかであるので、復りん反応を考える場合にはメタル-スラグ間反応界面積が重要になる。1250°C(No. 45)において、さらに CaF₂を添加することによりスラグを液状にすると、この反応界面積が著しく増大するため復りん反応が促進される。また、本実験条件下における気化脱りんの有無についてはソーダ系フラックスを用いての脱りん実験におけるような均一なスラグを得ることができなかつたため、検討を行っていない。

溶鉄が存在しない場合、脱りん生成物である 3CaO·P₂O₅ をCと反応させると(3)式に従つて反応することになる。



ライム系フラックスによる脱りん処理後のスラグをCと反応させることにより、りん分はガスとして回収し、残つたスラグを再び脱りんのフラックスとして用いることが可能となる。

3.7 硫黄吸収

ライム系フラックスを用いた場合、脱りんはよく起こるが、硫黄吸収が著しいことがわかつた。本項ではライ

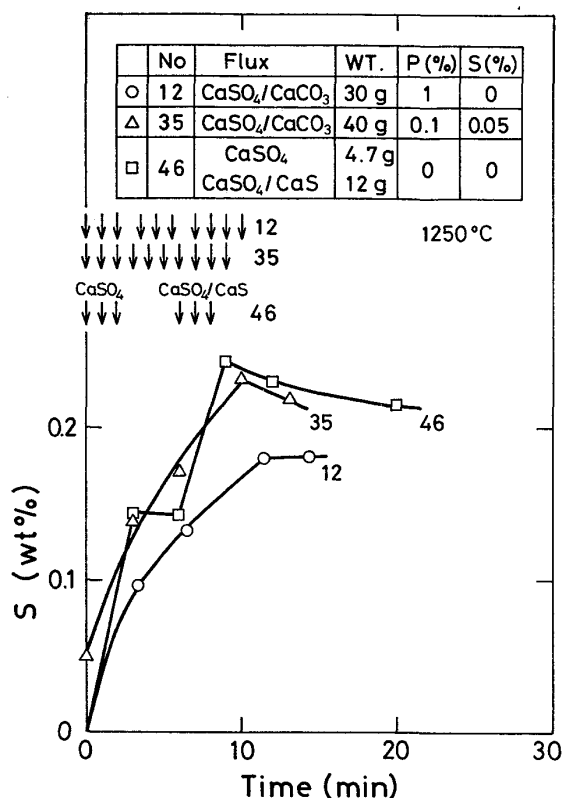
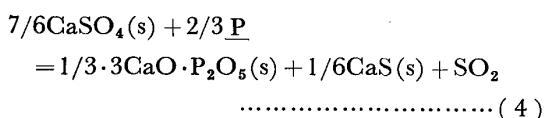


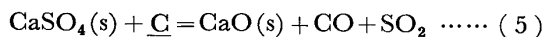
Fig. 8. Variation of S in metal with time.

ム系フラックスの硫黄吸収の原因について考察し、その防止法について検討するために行つた実験結果について述べる。

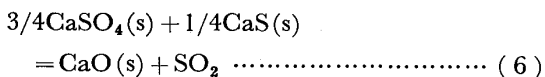
硫黄吸収の原因としてはフラックス中の CaSO₄ が種々の反応に関与することにより発生する SO₂ が考えられる。この SO₂ 1モルの発生を伴う反応式としては以下のものが考えられる。



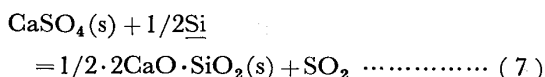
$$\Delta G^\circ = -5080 - 23.65T^{(5)(6)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G^\circ = 78520 - 67.75T^{(6)(8)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G^\circ = 43620 - 37.2T^{(6)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G^\circ = -4380 - 30.01T^{(6)(8)} \quad (\text{cal})$$

(4)~(7)式の各反応の ΔG° は 886°C 以上でいずれも負である。CaSO₄ と C および CaS との反応(5)、(6)式については、TURKDOGAN ら⁹⁾ が速度論的に研究を行つている。(7)式の CaSO₄ と Si との反応による硫黄吸収は Fig. 2 より明らかである。そこで、CaSO₄

と P、C および生成した CaS との反応(4)、(5)、(6)式のうちどれが硫黄吸収の主な原因となつているかを調べる実験を行つた。3.4項で述べたように、本実験条件下では、黒鉛のつぼ壁と CaSO₄ との反応は無視できる。

CaSO₄ と P との反応(4)式について実験を行つた。温度 1250°C で初期りん濃度 1% の炭素飽和溶鉄に CaSO₄/CaCO₃ (重量比 1) フラックス 30 g (No. 12) または初期りん濃度 0.1% 初期硫黄濃度 0.05% の炭素飽和溶鉄に同じフラックスを 40 g (No. 35) 添加して、その硫黄吸収を調べた。その結果を Fig. 8 に示す。初期硫黄濃度は異なるが硫黄吸収の傾向について、初期りん濃度による差は認められない。また P を含まない炭素飽和溶鉄に CaSO₄ フラックス 4.7 g (No. 46) を添加した場合には初期りん濃度を有する場合 (No. 12, 35) よりも硫黄吸収が著しい。これは CaSO₄/CaCO₃ フラックス中の CaCO₃ が硫黄吸収を抑制する働きを持つことを示している。以上のことより(4)式の反応による SO₂ が硫黄吸収の主な原因であるとは考えられない。このことは 3.3項の Cr の影響で述べたように脱りんが起こらずに硫黄吸収していることから明らかである。つぎに、CaSO₄ と CaS との反応(6)式による SO₂ 発生が硫黄吸収の原因であるかを調べるための実験を行つた (No. 46)。Fig. 8 からわかるように、CaSO₄ 4.7 g 添加による硫黄吸収と CaSO₄/CaS (重量比 1) 12 g 添加による硫黄吸収は後者のほうが CaSO₄ 量が多いにもかかわらずその差は認められない。これより(6)式の反応により発生した SO₂ が硫黄吸収の原因であるとはいえない。したがつて硫黄吸収の主な原因は CaSO₄ と溶鉄中炭素との反応(5)式であると結論される。

この硫黄吸収を防止する実験を行つた。Fig. 1 によれば 1350°C (No. 42) では、CaSO₄/CaCO₃ フラックスを 20 g 添加した段階ですでに十分な脱りんが起こつている。したがつて CaSO₄/CaCO₃ 添加量つまり CaSO₄ 添加量を極力減少してやることにより硫黄吸収量を低く抑えることができる。しかし、ここでは CaSO₄ 量としての硫黄吸収防止策について検討した。

ライム系フラックスに CaF₂ を加えることによりフラックスを液状にして硫黄吸収を抑えることを試みた。実験は CaSO₄/CaCO₃ (重量比 1) フラックス 40 g に CaF₂ 5 g をあらかじめ混合し、これを温度 1250°C (No. 44)、1350°C (No. 52) で添加して行つた。その結果を Fig. 9 に示す。フラックスが液状であるため、硫黄吸収は著しく低減し脱硫も促進されている。しかし、Fig. 6 において 3CaO·P₂O₅ に CaF₂ を添加した (No. 45) 場合にみられたようにスラグが液状であるための著しい復りん

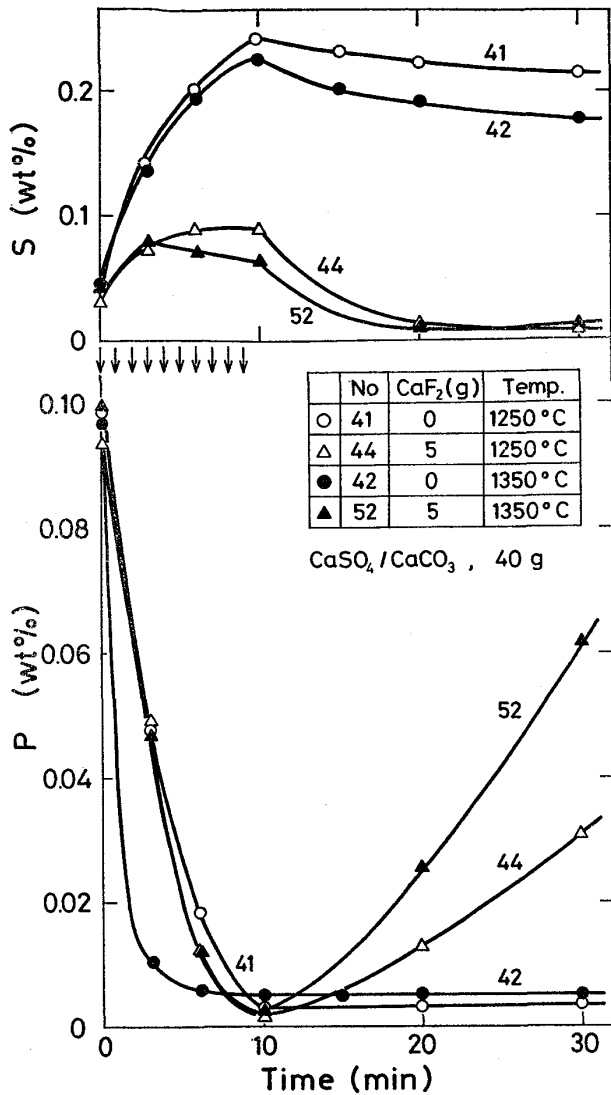


Fig. 9. Variation of P and S in metal with time—Effect of CaF₂.

が起こっている。CaF₂ 添加により脱硫はよくなるが、この著しい復りんのために CaF₂ を添加した No. 52 の脱りん速度は No. 42 より遅くなつたと考えられる。

CaCO₃ の代りに脱りん、脱硫に効果のある Na₂CO₃ を CaSO₄ と混合したフラックスを用いた実験結果を Fig. 10 に示す。CaSO₄ 20 g に対して Na₂CO₃ を 10 g (No. 53) または 5 g (No. 55, 56) を混合し、温度 1250 °C, 1350 °C で実験を行つた。硫黄吸収はかなり抑えられ脱硫もよく起こるがスラグが液状であるため著しく復りんしている。

CaSO₄ の代りに同様に強力な酸化力をもつ Na₂SO₄ を用い CaCO₃ と混合したフラックスによつて実験を行つた。Na₂SO₄ 20 g に対して CaCO₃ を 5 g (No. 81) または 10 g (No. 82) を混合し、実験温度は 1350 °C である。その結果を Fig. 11 に示す。この Na₂SO₄-CaCO₃ 系フラックスの場合には別報²⁾ で示したソーダ

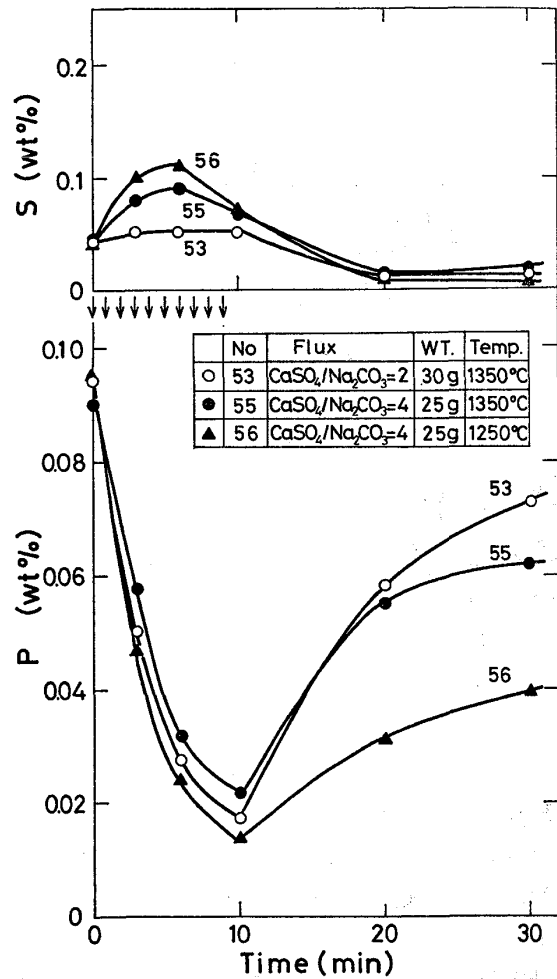


Fig. 10. Variation of P and S in metal with time—Effect of Na₂CO₃.

系フラックスによる脱りん、脱硫の挙動と同様に、フラックス添加期間中には脱りん、脱硫が起こる。フラックス添加終了後にはまず復りんが起こり、りん濃度が一定値に近づいてから復流が始まつている。脱りん速度、脱りん率は CaSO₄-CaCO₃ 系フラックスと比較すると劣る。

CaSO₄-CaCO₃ 系フラックスについて、このフラックスを液状にする添加物 (CaF₂, Na₂CO₃, Na₂SO₄) を加えることにより、硫黄吸収が抑えられ脱硫も促進するが著しく復りんする。この著しい復りんを防止する意味で、フラックスを固体にすることが必要となる。そこで脱硫剤として、CaC₂ を用いて実験を行つた。

あらかじめ黒鉛るつぼで溶製した Fe-P-S-C_{sat} 合金を MgO るつぼ中で溶解し、CaSO₄ 20 g を 1 min ごとに 4 g ずつ 5 回添加した後、CaC₂ 8 g を 1 min ごとに 2 g ずつ 4 回添加した (No. 124)。温度は 1450 °C を選んだ。その結果を Fig. 12 に示す。3・1 項でも述べたように CaSO₄ を 1450 °C の高温で添加すると、その

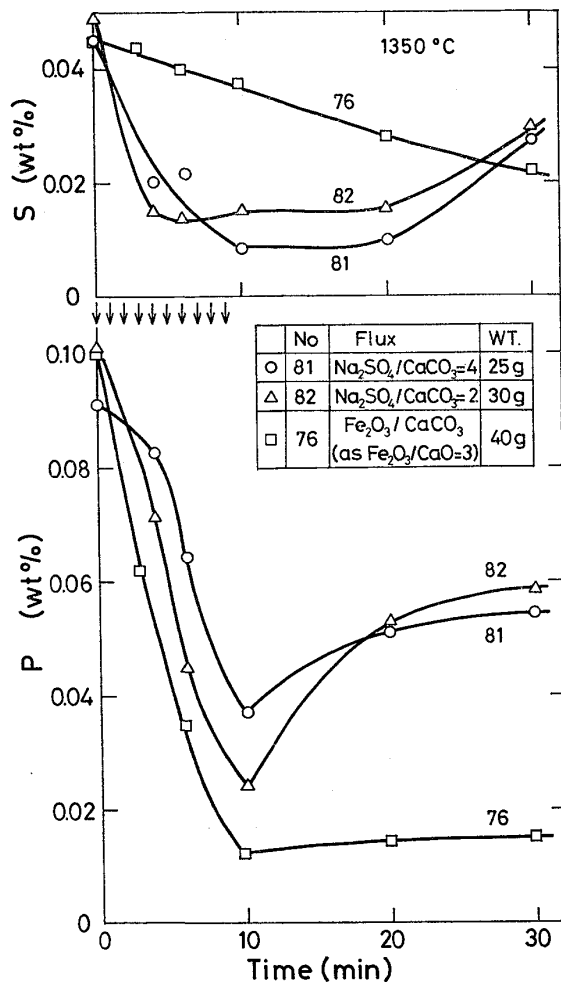


Fig. 11. Variation of P and S in metal with time—Effect of Na₂SO₄ and Fe₂O₃.

強力な酸化力により鉄酸化物が生じ、添加後のフラックスは液状となる。その結果、硫黄吸収が著しくなってしまう。しかし、CaSO₄ とPおよびCとの反応により、脱りん生成物、CaS および CaO が生成され、また時間とともに鉄酸化物が還元されてフラックスは固体となるので、CaC₂ を添加することにより脱硫が進行し、また復りんも抑えられる。

そこで添加後のフラックスを固体状態に保つために、CaSO₄ 20 g に CaCO₃ 20 g を混合したフラックスを用いて同様の実験を行った(No. 126)。その結果を Fig. 12 に同時に示す。フラックスが固体であるため硫黄吸収は CaSO₄ のみのフラックス (No. 124) と比較して低くなっている。CaSO₄ に CaCO₃ を加える目的はフラックスの液状化を防ぐことが主であり、脱硫作用への寄与はわずかであると考えられる。

CaSO₄ に CaC₂ をあらかじめ混合したフラックスを用いた場合には、CaSO₄ が CaC₂ の酸化に消費されてしまうので、脱りん速度、脱りん率が著しく劣る。また硫黄吸収量は少なくなるものの、CaC₂ が酸化されて

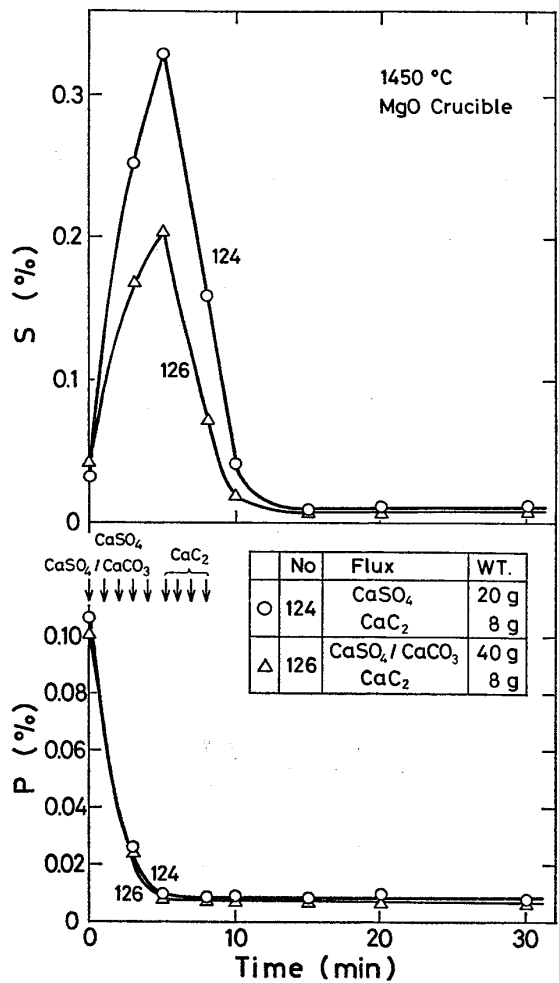


Fig. 12. Variation of P and S in metal with time—Effect of CaC₂.

CaO となるため脱硫に対する効果が減少し、CaC₂ を有効に利用できないことがわかった。

4. 従来のライム系フラックスおよびソーダ系フラックスとの比較

CaSO₄-CaCO₃ 系フラックスの最も大きな特徴としてはフラックス性状が流動性のない固体であることが挙げられる。しかしフラックスが固体であるにもかかわらず、CaSO₄ の強力な酸化力によりソーダ系フラックスと同程度の脱りん能力を有し、また固体であるために復りんが起こらないことが明らかとなった。従来溶銹の予備脱りん脱硫処理においては種々のライム系フラックスが使用されている^{10)~15)}。いずれの場合も CaF₂, Fe₂O₃^{10)~12)15)} あるいは CaCl₂¹⁴⁾ を併用してフラックスの流動性をよくし、脱りん、脱硫の効率を高めている。また転炉スラグを用いた研究¹³⁾も報告されている。熱力学的には脱りん反応は低温ほど進行しやすいのでこれらのフラックスの場合、流動性のよい組成を選び極力低温で用

いることが必要とされる。CaSO₄-CaCO₃系フラックスでは高温でも脱りん反応が進行し、また固体であるという点で従来の脱りんフラックスの概念とは大きく異なる。

CaSO₄-CaCO₃系フラックスの場合と同じ実験条件下における Fe₂O₃-CaCO₃系フラックスによる脱りん、脱硫実験を行った。その結果を Fig. 11 に示す。Fe₂O₃-CaCO₃系フラックスとしては Fe₂O₃ を Fe₂O₃ 75%-CaO 25% になるように秤量混合したものを用いた。この組成は実験温度 1350°C で融体である⁴⁾。このフラックスを用いた場合 (No. 76) の脱りん速度および脱りん率は CaSO₄/CaCO₃ フラックスの場合 (Fig. 1, No. 42) より明らかに劣っている。またフラックスは添加直後には融体となるがその後フラックス中の Fe₂O₃ が溶鉄中炭素によつて還元されるので固体となりこのため復りんが起こらないと考えられる。脱硫はわずかずつ進行している。

CaSO₄-CaCO₃系フラックスの欠点はフラックス添加期間中の硫黄吸収が著しいことである。これは本研究で明らかとなつたように CaSO₄ と溶鉄中の C との反応により発生した SO₂ ガスが原因である。しかしフラックス添加終了後にはむしろわずかに脱硫が起こりまた気化脱りんは起こらないと思われる。脱けいについて考えるとソーダ系フラックスを用いた場合にはフラックスが脱けい反応に消費されるので脱りん脱硫効率率は著しく低下する。CaSO₄-CaCO₃系フラックスにおいては脱りん効率はほとんど影響を受けないが、CaSO₄ と Si との反応が硫黄吸収を助長する。今後、CaSO₄-CaCO₃系フラックスを脱りに用いるためにはこの硫黄吸収を抑える研究が必要である。

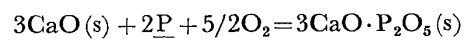
ソーダ系フラックスを用いた場合、処理後のスラグは、Na₂O/SiO₂ 比にもよるが水溶性であるので、P, Na などの回収は容易である。ライム系フラックスの中でも CaSO₄-CaCO₃系フラックスを用いた場合には処理後のスラグは固体であり P が 3CaO·P₂O₅ 相として存在することが明らかとなつた。したがつてこの処理後のスラグを炭素粉末と混合して加熱することにより P を P₂ ガスとして除去することが考えられる。この反応は(3)式であり 3・6項において Fig. 7 に示した。この反応(3)式は各反応物、生成物が標準状態の時、1454°C 以上で右方向に進むが、P_{p2}, P_{co} を下げてやればさらに低温で反応が進行する。気化脱りん処理を行った後のスラグと過剰炭素との混合物を酸化してやることにより、スラグ中の CaS は CaSO₄ となるので再び溶鉄の脱りん処理に利用することができる。

5. 結 言

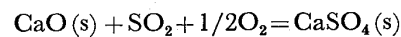
CaSO₄-CaCO₃系フラックスによる炭素飽和溶鉄の脱りん実験を行い、以下の結果を得た。

- 1) フラックス性状が固体であるにもかかわらず著しく脱りんが進行し、またフラックス添加終了後の復りんはほとんど起こらない。
- 2) フラックス添加期間中に著しい硫黄吸収があるが、高温ほどその程度は抑えられる。また、フラックス添加終了後にわずかに脱硫が進行しており、この脱硫は高温ほどよく起こる。
- 3) 初期に炭素飽和溶鉄中に Si が存在する場合、脱りん効率は影響を受けず、また脱けいされるが硫黄吸収が助長される。
- 4) 本系のフラックスによる炭素飽和溶鉄の脱りん反応生成物は 3CaO·P₂O₅ であることを EPMA による半定量分析で確認した。

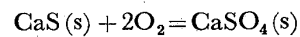
本論文中に用いた標準生成自由エネルギーを以下に記す。SiO₂(s) および CO の生成の ΔG° は文献(8)により求めた。さらに溶鉄中の希薄溶質になる場合の自由エネルギー変化は文献(7)を引用した。



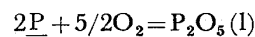
$$\Delta G^\circ = -479\,600 + 138.65T^{(5)} \quad (\text{cal})$$



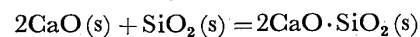
$$\Delta G^\circ = -110\,320 + 56.80T^{(6)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G^\circ = -266\,800 + 78.47T^{(6)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G^\circ = -326\,800 + 135.78T^{(7)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G^\circ = -30\,200 - 1.2T^{(8)} \quad (\text{cal})$$

おわりに本研究について御援助頂いた東北大学選鉱製錬研究所長 大谷正康教授ならびに高橋愛和教授に心から感謝いたします。

文 献

- 1) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65(1979), p.1838
- 2) 水渡英昭, 石坂 祥, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65(1979), p. 1848
- 3) A. E. BENCE and A. L. ALBEE: J. GEOLOGY, 76(1968), p. 382
- 4) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (1964) [The American Ceramic Society]
- 5) J. B. BOOKEY: JISI, 174(1952), p. 61
- 6) H. A. WRIEDT and L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME 254(1973), p. 1
- 7) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermo-

- chemistry for Steelmaking, (1960).
[Addison Wesley Reading, Mass.]
- 8) O. KUBASHEWSKI, E. L. EVANS and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (1967). [Pergamon Press]
- 9) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Trans. Inst. Min. Met. 85(1976), C 117
- 10) V. N. ZELENOV, G. A. LOPUKHOV and A. A. VERTMAN: Metally, 1(1975), p. 61. p. 15
- 11) 片山裕之, 稲富 実, 梶岡博幸, 山本里見, 田中英夫: 鉄と鋼, 62(1976), A17
- 12) 鷹野雅志, 川見 明, 池田隆果, 岡峯 卓, 松尾亨: 鉄と鋼, 62(1976), A13
- 13) 佐々木寛太郎, 大喜多義道, 池田隆果, 岡峯 卓, 松尾 亨, 川見 明: 鉄と鋼, 63(1977), p.1801
- 14) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 63(1977) S 575. 64(1978), A17. 65(1979), S 13
- 15) 山本里見, 蒔掛陽蔵, 坂口庄一, 梶岡博幸, 吉井正孝: 鉄と鋼, 65(1979), S 214