

技術報告

UDC 669.162.263.4 : 669.046.545.2 : 669.046.546.2 : 669.046.582

ハロゲン化合物を含む CaO 系混合フラックスによる
4%C-Fe 溶融合金の脱磷, 脱硫中村 泰*・原島 和海*²・福田 義盛*²Dephosphorization and Desulfurization of Molten 4%C-Fe Alloy with
CaO-based flux Containing Halide

Yasushi NAKAMURA, Kazumi HARASHIMA, and Yoshimori FUKUDA

Synopsis :

Liquid 4% C-Fe alloy at 1350°C was refined with CaO-based fluxes (CaO-SiO₂-Fe₂O₃) containing chloride and/or fluoride compound of metals (Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Al and Fe), in order to study the effect of halide addition on the refining power of CaO-based flux. A rotating crucible containing 1 kg alloy was used to avoid the reaction between the molten flux and the crucible. Weight ratios of the flux to the alloy and the halide compound to CaO were 0.030-0.037 and 0.4-0.6, respectively. The refining power of Na₂CO₃-based flux (Na₂CO₃-SiO₂) without an addition of halide compound was also studied in comparison with that of CaO-based fluxes.

The experimental results showed that the addition of the halide compounds enhanced both the rate and the degree of phosphorus removal except the cases of KCl and NaCl addition. Na₂CO₃-based flux showed the excellent dephosphorizing power in the whole range of basicity studied. In a limited range of basicity from 4 to 6, however, CaO-based fluxes containing LiF, LiCl, CaCl₂ and CaCl₂-CaF₂ revealed the dephosphorizing power comparable to that of Na₂CO₃-based flux; the degree of phosphorus removal was nearly 90%. The degree of sulfur removal attained by CaO-based fluxes (0-80%) was lower than that of Na₂CO₃-based flux (85% or more).

1. 緒 言

溶銑の予備脱磷法が、この数年の間に急速に関心を集め、Na₂CO₃^{1)~3)} や CaO 系スラグ^{4)~15)} による諸方法が提案され、かつ大規模な試験が活発に行われている。Na₂CO₃ はそれ自体融点 (848°C) が低く、塩基度の大小にかかわらず溶銑温度域 (1300-1400°C) で良好な流動性を有している。これに対して CaO は高融点の酸化物 (m.p. 2527°C) である。固体 CaO でも溶銑の脱磷は可能であるとの報告はあるが¹¹⁾¹⁶⁾、一般的には従来の製鋼スラグ (SiO₂, 酸化鉄が融点を低下させている) が利用されている⁵⁾⁶⁾⁸⁾⁹⁾。この場合、高塩基度になるほど流動性は低下する。流動性を確保するには、スラグ中の酸化鉄を常に高く保つ必要がある。これは必然的に脱炭を促進し、予備処理の意義を失う。そこで酸化性のない融点降下剤が要求される。

本研究は融点降下剤としてハロゲン化合物に着目してその精錬効果を調べたものである。

戦前に、藤井と小林¹⁷⁾は添加剤として CaF₂, CaCl₂ などのハロゲン化合物を使用し、CaO による溶銑の脱硫について研究している。彼らはこれらの添加剤が、脱硫にかなり効果があることを述べている。彼らは言及していないが、記載されたデータをみると脱磷にも有効であることが示唆されている。このデータは長い期間注意が払われなかつた。最近、V. N. ZELENOV⁴⁾らは Ca₂F を添加剤とした溶銑の脱磷、脱硫反応を報告し、CaF₂/CaO の比が 2.3~0.66 の範囲で有効であると述べている。CaCl₂ については井上⁷⁾によつて初めて CaO による炭素飽和溶銑の脱磷に非常に有効であり、同時に脱硫も可能であることが実証された。同様に池田¹⁰⁾は、FeCl₂ が添加剤として効果があることを発表している。井上⁷⁾、池田¹⁰⁾の研究は、スラグとメタルの重量比

昭和 56 年 2 月 3 日 受付 (Received Feb. 3, 1981)

* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (現:生産技術研究所) 理博 (Fundamental Research Laboratories, now Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*² 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

が 0.1~0.4, 添加剤と CaO の重量比が 0.66~4 と比較的大きな値がとられている。

しかしながら, 経済性や操業性の観点からは, これらの値は小さい方が好ましい。そこで著者らは, スラグとメタルの重量比が 0.05 以下, 添加剤と CaO の重量比が 0.6 以下の条件下における各種ハライド添加剤の効果を実験的に検討することにした。採用したハライドは, 塩化物 (LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂, FeCl₂), 弗化物 (LiF, NaF, KF, 3NaF·AlF₃, MgF₂, CaF₂, BaF₂) および CaF₂-CaCl₂, CaF₂-MgF₂, CaF₂-NaF 混合物である。さらに今までの研究ではあまり報告されていない塩基度の影響や, Na₂CO₃ の精錬能力との相異を実験的に調査した。本技術報告は上記の実験結果をまとめたもので, 諸添加剤の精錬効果に与える特徴を明らかにすると共に今後の溶銑予備処理法の発展において, 精錬剤の選択に関連した参考資料を供することを目的としたものである。

2. 実 験

2.1 実験装置

後述するように, 実験は 1 kg 溶解量の小規模なものである。したがって, るつぼと溶融スラグとの反応による不明確が生じることを極力避けることが実験上重要である。この要求をみたすため著者らは回転るつぼ法を採用した。

実験装置の概要が Fig. 1 に示してある。本装置の特徴は以下に示す点である。

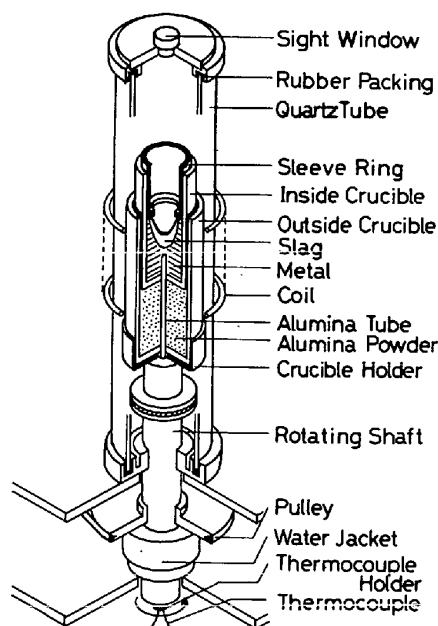


Fig. 1. Experimental apparatus.

- 1) 溶融スラグとるつぼとの接触が完全に防止できる。
- 2) 溶融合金の精錬中, 溶融合金の温度が連続的に測定でき, かつ一定温度に自動制御できる。
- 3) 精錬期間中, 溶融合金および溶融スラグのサンプリングができる。

以下実験装置を詳細に説明する。

石英反応管 (内径 100 mm) 内のるつぼは, 高速回転に耐えられるよう二重るつぼ方式とした。内るつぼ (65 mmφ×55 mmφ×130 mm) と外るつぼ (80 mmφ×70 mmφ×200 mmφ) はいずれもマグネシアるつぼである。両者はアルミナ粉末でスタンプし, アルミナ系接着剤で固定されている。内るつぼには, ひさし付スリーブ (ひさし部分は純鉄: 53 mmφ×33 mmφ×10 mm, スリーブ部分は SUS 304: 53 mmφ×48 mmφ×45 mm であり両者は溶接されている) が装着され, ビスによりるつぼ上端で支持されている。二重るつぼは, 回転シャフト上部に固定されたるつぼ支持台に装着されている。回転シャフトは, 回転速度可変の直流モータと V ベルトで連結され, 回転する。るつぼの回転速度は回転シャフト下端に設けた回転速度検出器で検出され, 回転制御装置のパネルに表示される。回転速度は, 25~600 rpm の範囲で任意に選定できる。アルミナ製熱電対保護管 (8 mmφ×5 mm×150 mm) が回転シャフト中心軸を通して, 内るつぼの底面から約 20 mm 上に突き出ており, 熱電対 (Pt-Rh6% - Pt-Rh30%, 0.5 mmφ) が挿入してある。反応管上部のフランジには, 回転中心軸に相当する位置に栓付きの孔が設けてあり, 溶融合金の試料採取および混合スラグ投入口として使用される。

本装置の合金溶解量は 1 kg であり, 溶解法は高周波誘導加熱法である。高周波電源は定格 30 kW, 30 kHz である。

2.2 原料

合金原料は, 電解鉄を真空溶解した鉄ブロック, 市販の磷鉄, 硫化鉄および黒鉛粒である。

混合フラックスの原料は, Fe₂O₃ としてブラジル鉱石 200~400 メッシュ, (T-Fe: 68.9%, Fe⁺⁺⁺68.5%, SiO₂: 0.61%, 脈石 1.1%) を用いたが, その他の物質はすべて試薬粉末である。CaO は CaCO₃ を 1100°C で焼成したものをを用いた。混合フラックスはこれらの物質を秤量混合したものである。溶融したフラックスの塩基度は, あらかじめ SiO₂ 粉末を混合することによって調整した。

2.3 実験方法および条件

4%C-0.15%P-0.05%S-≤0.02%Si-Fe の組成になる

よう原料を調整して内るつばに装入する。総重量は1 kgで一定である。アルゴン気流中で原料を溶解した後、ひさし付スリーブを内るつばに装着する。溶融合金の温度を1350°C一定に保持する。つぎに不透明石英管を用い溶融合金を採取し、るつばを回転させて、溶融合金をせりあがらせ、純鉄製ひさしと溶着させる(Fig. 1参照)。このことにより後から投入するフラックスとるつばとの接触が完全に防止でき(溶融スラグの、るつばとの反応、るつばへの吸収が阻止できる)、実験データの不明確さが避けられる。なお溶融合金とひさしの接合部は2~3 mmの厚さで溶融合金が溶着し、凝固している。るつばの回転速度は360~380 rpmである。溶融合金の深さは中心部で約3.7 cm、るつば壁面では、るつばの底からひさしまでの距離が7.5 cmである。その後空気を3 l/minの流量で炉底から反応管内に流して空気雰囲気(大気圧)とする。つぎに所定の混合フラックスをガイド管を用いて溶融合金上に一括投入する。溶融合金の処理温度は1350°C一定である。なお、熱電対先端の位置はるつば底面より約2 cmであるが、予備実験の結果、溶融合金温度との差はほとんどないことがわかった。そこで底部から挿入した熱電対の指示が溶融合金の温度であるとす。

実験中は、ひさしに、CO発生によつて吹きあがるスラグをるつば内部に落すため、スラグかき落とし棒(3.2 mmφの低炭素鋼)を用い、常時スラグを管理する。

溶融合金成分の経時変化は、所定の時間ごとに不透明石英管(内径4 mm)で溶融合金を採取し、分析することによつて求めた。溶融合金の処理時間は混合フラックス投入後40 min間とし、溶融合金の最終試料採取後ただちに純鉄製の棒(直径15 mm)にスラグを附着させて採取し必要に応じて分析した。

3. 結果と考察

3.1 予備実験の結果

予備実験として10 g CaO-2.5 g SiO₂(塩基度4)一定とし、おのおの①10 g Fe₂O₃, ②5 g CaF₂-5 g CaCl₂, ③10 g Fe₂O₃-5 g CaF₂-5 g CaCl₂ および④10 g Fe₂O₃-2.5 g CaF₂-2.5 g CaCl₂を加えた混合フラックスの4% C-Fe溶融合金と反応させ、[P]と[S]の経時変化を調査した。さらに⑤12.5 g CaO-3.13 g SiO₂-12.5 g Fe₂O₃-2.5 g CaF₂-2.5 g CaCl₂の混合フラックス、⑥10 g CaF₂-10 g CaCl₂だけの混合物による[P], [S]の経時変化も調査した。結果がFig. 2に示してある。

①のハロゲン化合物を含まない混合フラックスでは、わずかに脱磷されるが脱硫はされない。ほとんど滓化も

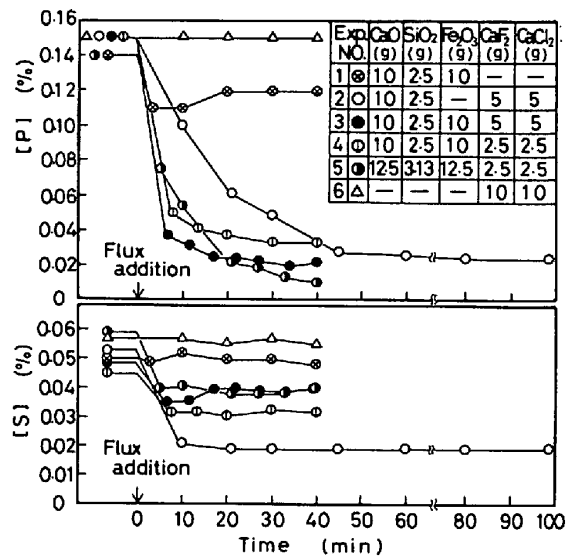


Fig. 2. Changes in phosphorus and sulfur contents of molten 4% C-Fe alloy after flux addition at 1350°C.

しない。一方②のFe₂O₃は含まないがハロゲン化合物を含む混合フラックスの場合、脱磷速度は小さいが、50 min以降で0.03%まで脱磷され、同時に脱硫も進行し約60%の[S]が除去される。③のFe₂O₃とハロゲン化合物を含む混合フラックスでは、脱磷速度が大きく、約15 minで0.03%まで脱磷され以後[P]は一定値で推移する。しかし脱硫率は、②の場合より劣り約20%程度となる。ハロゲン化合物を1/2にした④の混合フラックスでは、③の混合フラックスの場合より脱磷効果が多少悪くなる。脱硫効果にはあまり違いはない。③の混合フラックスに対してCaOとFe₂O₃の混合量を1.25倍にし、ハロゲン化合物を1/2にした⑤の混合フラックスでは0.01%まで脱磷され最も脱磷効果が大きい。脱硫率は約30%程度である。一方、⑥のハロゲン化合物だけの場合(CaO, Fe₂O₃なし)、[P]と[S]はほとんど除去されず、CaF₂-CaCl₂融体そのものに脱磷、脱硫能力はない。

上記の実験では、処理開始後40 minまでの脱炭量はいずれも0.3~0.4%程度である。スラグの滓化、流動性はCaF₂-CaCl₂の混合量が多い②と③の混合フラックスは比較的良好であるが、CaF₂-CaCl₂混合量を1/2にした④と⑤の混合フラックスは後半に若干悪くなる。

以上の結果から、高塩基度のCaO系フラックスを用いて4% C-Fe溶融合金から効率よく磷、硫黄を除去するためには適当な添加剤(この場合はCaF₂-CaCl₂)を併用するのが効果的であるといえる。その混合量が少なくなると脱磷効果が悪くなるが、CaOを若干増量することにより解決できる。さらに脱磷速度を大きくするため

には Fe₂O₃ を混合するのが有効である。しかし、この場合脱硫反応が抑制される。

3.2 各種塩化物, 弗化物混合フラックスによる脱磷, 脱硫挙動

前節の結果をもとに, CaO-Fe₂O₃-SiO₂ 系に各種ハロゲン化合物 (添加剤) を混合したフラックスの脱磷, 脱硫効果を検討した。ハロゲン化合物としては次の物質を選定した。アルカリ金属の塩化物 (LiCl, KCl, NaCl), 弗化物 (LiF, KF, NaF), アルカリ土類金属の塩化物 (MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂), 弗化物 (MgF₂, CaF₂, BaF₂) および FeCl₂* である。

フラックスは CaO : 12.5 g, Fe₂O₃ : 12.5 g, SiO₂ : 3.13g, 添加剤 : 7.5g の混合物である*²。添加剤と CaO の重量比は 0.6 であり, 塩基度は 4 とした。混合フラックスの総重量は 35.63g である。なお, 選定したハロゲン化合物の融点¹⁸⁾, 沸点¹⁸⁾が Table 1 に示してある。

塩化物を添加剤とした時の [P]_t/[P]₀, [S]_t/[S]₀ の経時変化が Fig. 4 に示してある。添加剤無混合の結果も図示してある。ここで [P]₀, [S]₀ は混合フラックス投入前の 4%C-Fe 溶融合金中の磷, 硫黄濃度, [P]_t, [S]_t は混合フラックス投入後 t min における 4%C-Fe

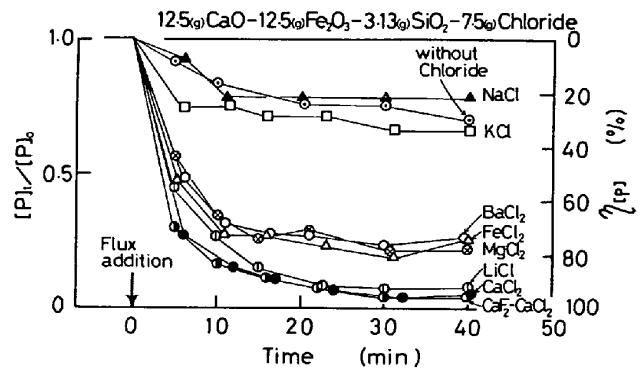


Fig. 3. Effect of the flux containing chloride on the dephosphorization of molten 4% C-Fe alloy.

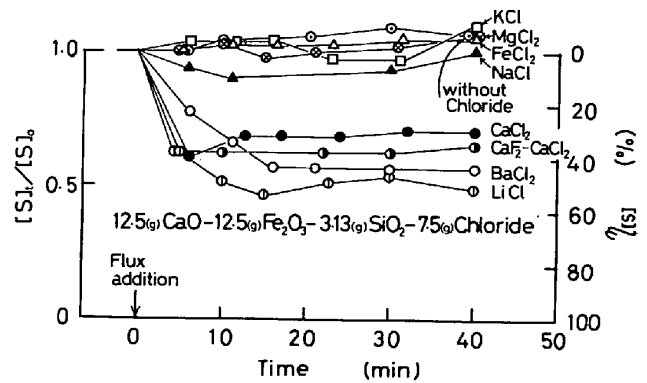


Fig. 4. Effect of the flux containing chloride on the desulfurization of molten 4% C-Fe alloy.

* FeCl₂·nH₂O, n=4 を黒鉛るつばを用い, 750°C 大気中で溶融し, 脱水したもの。分析の結果, 95% 以上が, FeCl₂ であることを確認した。

*² 混合量は重量比で一定したが, ならずしも混合物が均一に溶ける組織という選択ではない。

Table 1. Experimental results of treatment of molten 4% C-Fe alloy with CaO base fluxes containing various halides at 1350°C.

Additive	Visual observations**				Refining power***		(Cl), (F) Content of Slag (%)			
	Melting point (°C) ¹⁸⁾	Boiling point (°C) ¹⁸⁾	Fusibility	Fume evolution	[P]	[S]	Analytical value		Calculated value****	
							(F)	(Cl)	(F)calc.	(Cl)calc.
LiF	845	1681	excellent	intense	⊙	△	19.3	-	20.5	-
NaF	995	1704	excellent	gentle	○	○	11.0	-	11.2	-
KF	856	1502	poor	pretty	△	○	7.1	-	8.9	-
MgF ₂	1263	2227	very poor	slight	△	×	12.8	-	13.2	-
CaF ₂	1418	(2509)	poor	slight	○	○	14.8	-	13.8	-
BaF ₂	1320	2200	very poor	slight	○	△	5.3	-	5.1	-
LiCl	610	1382	poor	pretty	⊙	△	-	3.6	-	27.2
NaCl	808	1465	hard	vigorous	×	×	-	0.97	-	18.0
KCl	772	1407	very poor	vigorous	×	×	-	0.01	-	15.1
MgCl ₂	714	1418	medium	intense	○	×	-	15.5	-	18.9
CaCl ₂	782	(1627)	medium	moderate	⊙	△	-	15.9	-	17.2
BaCl ₂	962	1189	very poor	moderate	○	△	-	6.0	-	6.7
FeCl ₂ *	677	1026	medium	moderate	○	×	-	12.9	-	18.4
CaF ₂ -CaCl ₂ ¹⁹⁾	940	?	medium	gentle	⊙	△	7.3	7.2	6.6	8.6

* Prepared by heating FeCl₂·5H₂O in a graphite crucible at 750°C in air for 30 min.

** Compared with visual observation for the flux containing CaCl₂, the fusibility of which is good enough at the first state of reaction, but deteriorates toward the end.

*** × insignificant removal.

△ removal degree from 30 (%) to 60 (%).

○ removal degree more than 70 (%).

⊙ removal degree more than 90 (%).

**** Calculated on the assumption that fluoride, chloride and total calcium in flux remain completely in the slag after the reaction.

溶融合金中の磷，硫黄濃度である。 $[P]_t/[P]_0$ ， $[S]_t/[S]_0$ の値は約 20 min 後にはほぼ一定値を示す。

塩化物混合の実験結果を要約すると次のようになる。

I 脱磷，脱硫効果ともに期待できる添加剤

LiCl, CaCl₂, BaCl₂, CaF₂-CaCl₂

II 脱磷効果だけ期待できる添加剤

MgCl₂, FeCl₂

III 脱磷，脱硫効果ともに期待できない添加剤

NaCl, KCl

弗化物を添加剤とした時の $[P]_t/[P]_0$ ， $[S]_t/[S]_0$ の経時変化が Fig. 5, Fig. 6 に示してある。塩化物系添加剤を用いた場合と比較して， $[P]_t/[P]_0$ の値が一定に達するまでの時間が若干長い。

弗化物混合の実験結果を要約すると次のようになる。

I 脱磷，脱硫効果ともに期待できる添加剤

LiF, NaF, CaF₂, BaF₂

II 脱磷あるいは脱硫の一方だけに効果がある添加剤

脱磷：MgF₂ 脱硫：KF

4% C-Fe 溶融合金処理中の上記各混合フラックスの滓化状況，ヒュームの発生状況の目視観察結果が，CaCl₂ を添加剤としたフラックスとの比較で整理し，Table 1

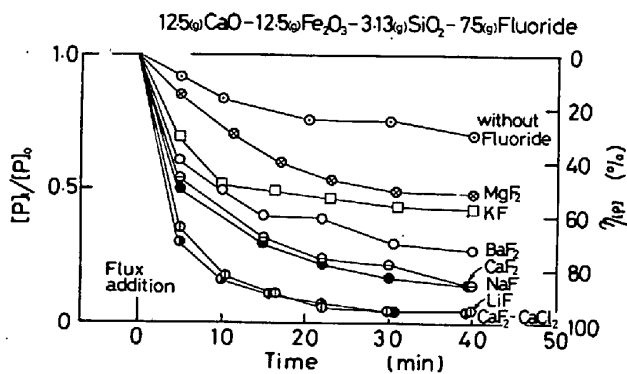


Fig. 5. Effect of the flux containing fluoride on the dephosphorization of molten 4% C-Fe alloy.

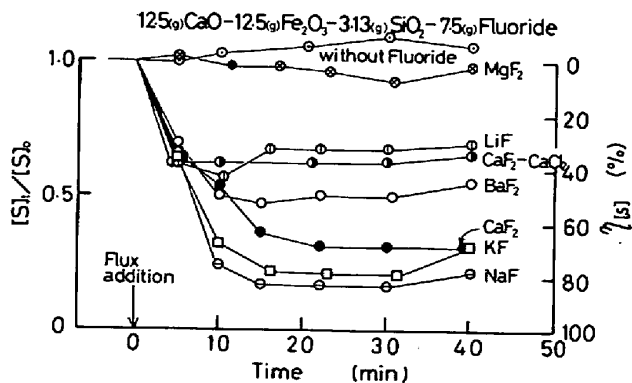


Fig. 6. Effect of the flux containing fluoride on the desulfurization of molten 4% C-Fe alloy.

にまとめてある。さらに 40 min 処理後のスラグ（以下最終スラグと記す）中の F, Cl 濃度の分析値と，混合した塩化物，弗化物の F, Cl が全量スラグ中にとどまると仮定した時の F, Cl 濃度の計算値も併記してある*。

混合フラックス投入直後からヒュームの発生量が非常に多い NaCl, KCl 混合フラックスはスラグの滓化が悪く，脱磷，脱硫効果も悪い。最終スラグ中の Cl は 1% 以下であり，NaCl, KCl はほとんど気化したものと考えられる。LiCl 混合フラックスもかなりヒューム発生量が多く，最終スラグ中の Cl は 3.6% に低下している。しかし混合フラックス投入後 20~30 min までは滓化は比較的良好であり，脱磷，脱硫効果もよい。LiCl は同じアルカリ金属系列である NaCl, KCl とは異なつた性質を示す。

FeCl₂ 混合フラックスの場合，最終スラグ中の T-Fe は 3.5% であるが，Cl は約 70% がスラグに残留している。

他の混合フラックスは，最終スラグ中の F·Cl 濃度が計算値とほぼ同じ値を示しており，1350°C でも比較的安定に存在しているものと推定される。

全体的に，脱磷効果は滓化性のよい混合フラックスがよいといえる。このうち CaF₂-CaCl₂ 混合フラックスの脱磷効果は，CaF₂ のみを添加した混合フラックスより優れており，CaCl₂ のみを添加した場合フラックスと同程度の脱磷力となる。しかも CaCl₂ 混合フラックスより脱硫効果が大きく，ヒュームの発生量も少ない。CaF₂ と CaCl₂ は互いに溶解しあひ¹⁹⁾ CaF₂-CaCl₂ 混合物の融点は CaF₂ より低くなる。CaF₂ は CaCl₂ に比較して安価である点も考慮すれば，CaCl₂ の半分程度（共晶に近い成分）を CaF₂ におきかえた CaF₂-CaCl₂ 添加剤の使用は実用上有利である。

3.3 塩基度の影響

4% C-Fe 溶融合金の脱磷，脱硫におよぼす混合フラックスの塩基度の影響を調査した。フラックスは，CaO : 12.5 g, Fe₂O₃ : 12.5 g, 添加剤 : 5 g, SiO₂ : 0~6.25 g の混合物である。添加剤と CaO の重量比は生産工程での溶銑処理を念頭におき 0.4 と制限した。検討した添加剤は前節の結果から，同時脱磷，脱硫に有効であると考えられる。CaF₂, CaCl₂, NaF, CaF₂-CaCl₂, 融点低下をねらつた CaF₂-NaF, CaF₂-MgF₂ 混合物および Na₃AlF₆ である。

いずれの実験でも，反応の進行は Fig. 3, Fig. 4 と

* 計算にあたり，投入フラックスと最終スラグの全 Ca の重量は不変であると仮定し，最終スラグの Ca の分析値からスラグ重量を求め，F, Cl の残留濃度を決定した。

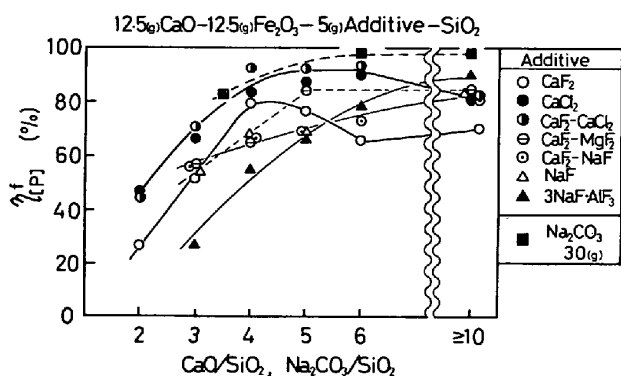


Fig. 7. Influence of the flux basicity on the degree of dephosphorization.

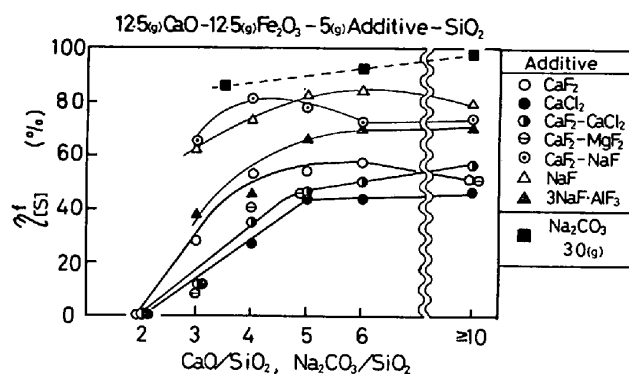


Fig. 8. Influence of the flux basicity on the degree of desulfurization.

類似の傾向を示し、約 20 min 以降 [P], [S] 濃度はほぼ一定値になる。40 min 処理後の脱磷率 ($\eta_{\text{P}}^{\text{f}}$), 脱硫率 ($\eta_{\text{S}}^{\text{f}}$) と混合フラックスの塩基度との関係が Fig. 7, Fig. 8 に示してある。塩基度が概略 4~3 以下になると脱磷, 脱硫効果が急速に阻害される。詳細にみると、その度合は用いる添加剤の種類によつて異なる (この理由は明らかではない。今後の検討課題である)。特に脱磷に関して Na_3AlF_6 混合フラックスは塩基度の悪影響が大きい:

CaF_2 - CaCl_2 , CaCl_2 混合フラックスの脱磷効果は、塩基度が 10 以上 (SiO_2 無混合) のものより、4~6 のものが大きい。さらに CaF_2 混合フラックスにおいては塩基度 4 付近で最大の脱磷率が得られる。塩基度が 10 以上の場合、スラグの融点が高くなり脱磷反応が抑制されるためであろう。したがつて、上記組成の混合フラックスにおいては、少量の SiO_2 の存在は脱磷に対して有利である。

Fig. 8 に示した脱硫効果に対しては、 NaF あるいは NaF を含有する混合フラックスが全体的に脱硫効果 ($\eta_{\text{S}}^{\text{f}}$: 60~80%) が大きいのが特徴である。 CaF_2 , CaCl_2 添加剤を用いた場合 (CaO 使用量が 12.5 g の時) で

は、脱硫率は最大 50% 程度しか期待できない。

3.4 Na_2CO_3 系フラックスの脱磷, 脱硫能力との比較

Na_2CO_3 系フラックスと 4% C-Fe 溶融合金とを反応させ、その脱磷, 脱硫効果を調査した。フラックスは Na_2CO_3 30 g に SiO_2 8.57 g を混合したもので、 Na_2CO_3 と SiO_2 の混合重量比 (以下便宜上この値を塩基度と記す) は 3.5, 6 および 10 以上 (SiO_2 無混合) である。実験方法および条件は CaO 系混合フラックスの場合と全く同じである。

反応期間中塩基度が 6 以上のものは多量の白煙 (ヒューム) の発生が観察された。塩基度 3.5 の場合には、ヒュームの発生は初期は多いが約 20 min 以降はかなり減少した。しかし全般的に Na_2CO_3 系フラックスは CaO 系混合フラックスに比較してヒュームの発生がかなり多いと判断される。上記実験の脱炭量は 0.7~1.0% であり CaO 系混合フラックスの脱炭量 0.3~0.8, 平均 0.5% より多い。これは、著者らが既に報告²⁰⁾したように、 Na_2CO_3 と溶鉄中の炭素との反応による結果であることを示している。

脱磷, 脱硫反応の進行は、塩基度 6 以上の場合約 20 min ほどで終了し、以後一定の濃度を示す。しかし塩基度 3.5 の場合、40 min 経過後も [P] は低下しつつある。[S] は 20 min 以降で若干の復流傾向がみられた。 $\eta_{\text{P}}^{\text{f}}$ と $\eta_{\text{S}}^{\text{f}}$ と塩基度との関係が Fig. 7, Fig. 8 に示してある。塩基度が 3.5 以上で、 Na_2CO_3 系フラックスは高い脱磷率, 脱硫率を示し、 CaO 系混合フラックスより精錬能力が優れている。

Fig. 9 は本実験条件下*における各種混合フラックスの脱磷能, 脱硫能を比較した図である。ただし CaO 系混合フラックスの塩基度は 4~6, Na_2CO_3 系は 3.5 以上である。既に述べたように Na_2CO_3 は検討した混合フラックス中で、同時に脱磷, 脱硫する能力が最も優れている。脱磷能力だけを比較すると CaCl_2 , CaF_2 - CaCl_2 , LiF , LiCl を含む CaO 系混合フラックスが Na_2CO_3 系と同程度になる。Cl の蒸発, 価格を考慮すると CaCl_2 , CaF_2 - CaCl_2 添加剤が推奨できると考えられる。ただし脱硫能力は 50% 程度である。脱硫能力を重視すれば NaF を含む混合フラックスが有力となろう。

4. 結 言

本実験条件下における CaO 系混合フラックスによる 4% C-Fe 溶融合金の脱磷脱硫を現象的にまとめると次

* 脱磷, 脱硫率は添加剤混合量, Fe_2O_3 混合量, CaO 混合量により当然影響を受けるがとは予想できる。著者らの他の実験結果では、 CaCl_2 , CaF_2 , CaF_2 - CaCl_2 混合フラックスを用いた場合、 Fe_2O_3 を連続添加したり、添加剤の量を多くすると明らかに最終磷濃度は低下する。

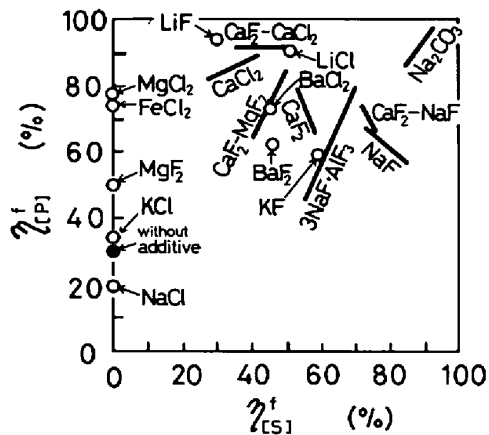


Fig. 9. Comparison of the refining powers of CaO bearing fluxes and Na_2CO_3 bearing fluxes (CaO bearing flux: 12.5g CaO, 5-7.5g additive, 12.5g Fe_2O_3 , CaO/SiO_2 : 4-6 Na_2CO_3 bearing flux: 30g Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2 \geq 3.5$).

のようになる。

1) 効果的に脱磷, 脱硫を実行するためには①滓化を促進するための添加剤が必要であり, 添加剤の使用量は, CaOの重量1に対して0.4で十分である。②脱磷速度を大きくするためには酸化鉄を混合することが有利である。この場合脱硫効果が若干抑制される。③スラグ塩基度は4~6の範囲にすべきである。フラックスとメタルとの比は0.04程度で十分である。

2) 同時脱磷, 脱硫に有効な添加剤は, LiCl, CaCl_2 , BaCl_2 , NaF, LiF, CaF_2 , BaF_2 であり, NaCl, KClは有効ではない。入手のしやすさ, 高温での安定性などを考慮すると CaF_2 , CaCl_2 , CaF_2 - CaCl_2 添加剤が有利であろう。

3) CaO系混合フラックスは, Na_2CO_3 系フラックスに比較し脱硫効果は劣るが, 添加剤に CaF_2 - CaCl_2 や CaCl_2 を用いると, 脱磷効果を同程度にすることができる。

文 献

- 1) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, 63(1977), S 622
- 2) 平原弘章, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼: 64(1978), S 639
- 3) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65(1979), S 210
- 4) V. N. ZELENOV, G. A. LOPUKHOV, and A. A. VERTMAN: *Metally*, 1 (1975), p. 61, 2(1975), p. 15
- 5) 片山裕之, 稲富 実, 梶岡博幸, 山本里見, 田中英夫: 鉄と鋼, 62(1976), A 17
- 6) 佐々木寛太郎, 大喜多義道, 池田隆果, 岡崎 卓, 松尾 亨, 川見 明: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1801
- 7) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 64(1978), A 17
- 8) 中谷元彦, 川見 明, 池田隆果, 松尾 亨: 鉄と鋼, 64(1978), A 33
- 9) 福沢 章, 中川龍一, 吉松史郎, 佐藤 彰, 三井達郎, 尾崎 太: 鉄と鋼: 64(1978), p. 2109
- 10) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, 65(1979), S 739
- 11) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65(1979), p. 1858
- 12) 原 茂太, 萩野和巳, 倉田一郎: 鉄と鋼, 66(1980), S 727
- 13) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66(1980), S 728
- 14) 梅沢一誠, 二杉恵造, 有馬良士: 鉄と鋼, 66(1980), S 729
- 15) 馬田 一, 森下 仁, 数土文夫, 今井卓雄, 三枝誠, 中西恭二: 鉄と鋼, 66(1980), S 730
- 16) 竹内秀次, 仲村秀夫, 野崎 努, 中西恭二, 拝田治, 江見俊彦, 森下 仁, 馬田 一, 数土文夫: 鉄と鋼, 66(1980), S 732
- 17) 藤井 寛, 小林幸一: 鉄と鋼, 21(1935), p. 631
- 18) G. J. JANZ: *Molten Salts Handbook* (1967) [Academic Press]
- 19) D. A. WENG, I. JOHNSON, and R. D. WOLSON: *J. Chem. Eng. Data* 14[2] (1969), p. 252
- 20) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, 66(1980), p. 2023