

© 1983 ISIJ

CaF₂-CaCl₂, CaCl₂ を含む 石灰系フラックス による 4%C 溶融鉄の脱りん

論文

原島和海*・福田義盛*・梶岡博幸*²・中村 泰*³

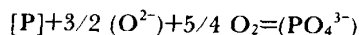
Dephosphorization of 4%C Iron Melt with CaO-based Flux Containing CaF₂-CaCl₂ and CaCl₂

Kazuumi HARASHIMA, Yoshimori FUKUDA, Hiroyuki KAJIOKA, and Yasushi NAKAMURA

Synopsis:

Iron melt of 4% C was treated with CaO based flux containing CaF₂-CaCl₂ and CaCl₂ additives by using a rotating crucible containing 1 kg metal at 1350°C, and the dephosphorization reaction and its important dominant factors were studied. The transport of phosphorous occurred between slag and metal.

The experimental results were explained by assuming the following equation of dephosphorization reaction:



Apparent distribution ratio, $L_P(\equiv(P)/[P])$, was strongly dependent on oxygen partial pressure, P_{O_2} , slag basicity, B , and additive contents.

L_P in air was given experimentally as follows:

$$B \leq 1.2 \log L_P = 2.04 + 8.69 \log B + \varepsilon^1 \cdot N_{Add.}$$

$$B > 1.2 \log L_P = 2.75 + \varepsilon^1 \cdot N_{Add.}$$

where

$$B = N_{CaO} / (2N_{SiO_2} + 3N_{P_2O_5})$$

$N_{Add.}$: mole fraction of additive

$$N_{Add.} = 0.15 \sim 0.5$$

$$\varepsilon_{CaF_2, Cl_2}^{Ca} = 0.74, \text{ and } \varepsilon_{CaCl_2}^{Ca} = 2.91$$

L_P and overall reaction rate constant of phosphorous, k_p , increased as P_{O_2} increased.

1. 緒 言

溶鉄の脱りん処理において使用される石灰 (CaO) 系フラックスは、適当な添加剤を併用することにより高い脱りん力を有し、脱硫も同時に進行させることが既に知られている^{1)~3)}。

著者らは、低シリコン溶鉄の脱りん、脱硫工程で用いる CaO 系フラックスを検討し、CaF₂、CaF₂-CaCl₂ あるいは CaCl₂ 添加剤を CaO と併用することが有効であることを提案した³⁾。溶鉄処理の最適化を図るうえで、これらの添加剤の役割と、添加剤を併用した時の CaO 系フラックスによる溶鉄脱りんの基本的な支配因子、あるいは、スラグの脱りん能を把握することは、極めて重要である。

CaF₂ を含有する CaO 系フラックスを用いた溶鉄の脱りん反応と、脱りん平衡について、これまで多数の報

告がなされている^{4)~7)}。しかし、いずれも 1530~1650°C での結果であること、CaF₂ 濃度が 18% 以下であること、Fe₂O が溶鉄処理スラグと比較して高濃度であることなどの理由で、これらの平衡式を、溶鉄処理のスラグまで外挿して適用することについては問題がある。

一方、最近、CaO-CaF₂ 系フラックスによる溶鉄の脱りん⁸⁾⁹⁾、溶鉄処理温度における固体鉄の脱りん¹⁰⁾¹¹⁾、CaO-CaCl₂ 系フラックスによる溶鉄の同時脱りん、脱硫¹²⁾の研究が報告されている。しかし、これらの添加剤を含有する CaO 系フラックスによる溶鉄脱りん反応の支配因子はかならずしも明らかではない。

そこで、溶鉄脱りんを効果的に行わしめる観点から、主に大気中で CaO 系フラックスによる 4%C-溶融鉄の脱りん実験を行い、溶鉄脱りん時に用いる添加剤の効果を明らかにするとともに、溶鉄脱りんの支配因子を検討した。

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 7 日受付 (Received Mar. 7, 1983)

* 新日本製鉄(株)第三技術研究所 (R & D Laboratories-III, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)第三技術研究所 工博 (R & D Laboratories-III, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)第一技術研究所 理博 (R & D Laboratories-I, Nippon Steel Corp.)

2. 実験方法

実験には、メタル溶解量が 1 kg の回転るつぼ精錬装置を用いた。この精錬装置は、CaO とともに用いるハロゲン化合物の精錬効果を明らかにした研究³⁾と同じものであり、その詳細は省略する。本装置の最大の特徴は、るつぼ材によるスラグの汚染なしに、ガス-スラグ-メタル反応が調査できることである。

溶融合金の実験前の基本組成は、脱珪後の溶銑を脱りん処理することを前提にして、4% C-0.15% P-0.05% S- $<0.02\%$ Si-Fe とした。以下、便宜上 4% C-Fe 溶融合金を溶銑と略記する。一部の試験では、実験前の溶銑のりん濃度 $[P]_0$ の影響を調べるため $[P]_0$ を 0.03~0.30% の範囲で変化させた。溶銑温度は 1350°C 一定である。雰囲気は原則として空気、1 気圧であるが、脱りん反応に対する酸素ポテンシャルの効果を明らかにするため、一部の試験では精錬装置内の酸素分圧 P_{O_2} を 0.05~0.7 atm の範囲で変更した。

フラックスの原料は、 Fe_2O_3 としてブラジル鉱石 (200~400 メッシュ、T.Fe : 68.9%, Fe^{3+} : 68.5%, SiO_2 : 0.61%, Al_2O_3 : 0.50%) を用いたが、その他の物質はすべて試薬 1 級粉末である。CaO は $CaCO_3$ を 1100°C で焼成したものである。フラックスはこれらの混合物である。溶銑 $[Si]$ を変更させるかわりに、フラックスの配合塩基度 (CaO/SiO_2)_{Mix.} を、 SiO_2 粉末を混合して変更し、スラグの脱りん能におよぼす塩基度の効果を調べた。添加剤 (Additive) は、主として CaF_2 と $CaCl_2$ の重量比が 1 であるものを用いたが、比較検討のため $CaCl_2$ と $FeCl_2$ を添加したフラックスについても実験した。

フラックスは精錬の最初に投入した。精錬時間は Fe_2-

O_3 混合フラックスを用いた時は 40 min、無混合の時は 80~180 min である。この程度の時間が経過すると $[P]$ の経時変化はほとんどないことを確認している。精錬中、一定時刻ごとに分析用の溶銑試料を不透明石英管で採取し $[C]$, $[P]$, $[S]$ の経時変化を調べた。溶銑の最終試料採取後、ただちにスラグを純鉄製の棒に付着させて採取した。採取スラグを Ar 気流中で粉碎、磁選した後、スラグ組成分析に供した。全 Ca, F, Cl, SiO_2 を蛍光 X 線分析法¹³⁾¹⁴⁾ で定量し、CaO, CaF_2 , $CaCl_2$ 濃度を決定した。(T.Fe), (FeO) は JIS 法に準じた湿式分析によつて定量した。 $[P]$ および (P) の定量はモリブデン青吸光度法で行った。

3. 実験結果

3.1 溶銑の脱りん挙動

Fig. 1 に、溶銑精錬時の $[P]$ の経時変化の代表例をまとめて示した。フラックスは 10g CaO-2.5g SiO_2 -5g CaF_2 -5g $CaCl_2$ を基本とし、一部のものには Fe_2O_3 を混合した。Fig. 1 から次のことがわかる。

- (i) 添加剤単独では脱りんできない。
- (ii) 酸素ガスを含む雰囲気中では、フラックス投入後、ある時刻経過すると $[P]$ は一定値を示す。Ar 中ではわずかに復りんする。
- (iii) 到達 $[P]$ は P_{O_2} と $[P]_0$ によつて決まり、 P_{O_2} が高いほど、 $[P]_0$ が低いほど到達 $[P]$ は低い。
- (iv) Fe_2O_3 の混合は、初期の脱りん速度を大きくする。また P_{O_2} が高い時ほど脱りん速度が大きい。
- (v) 0.15% $[P]_0$ に相当する量のりんを $Ca_3(PO_4)_2$ としてフラックスに混合し、空気中で復りんさせた場合† (□印)の到達 $[P]$ の値は、空気中の脱りん実験の到達 $[P]$ とほぼ同じ値である。

このように、溶銑の脱りんには、 $[P]_0$ および P_{O_2} が関与すると予想される。さらに前報³⁾で示したように CaO と添加剤の混合量、配合塩基度も関与する。以下、これらの影響について詳述する。ただし、本実験では $[P]$ の経時変化が無視できる時点以降でも、脱炭反応は継続しており、厳密な脱りん平衡が成立しているわけではない。しかし、溶銑脱りん反応の支配因子を明らかにするため、 $[P]$ の経時変化がほとんど認められなくなった時点以降では、便宜上、スラグ-メタル間で、りんについてはみかけの脱りん平衡が成立しているものとして解析を進める。

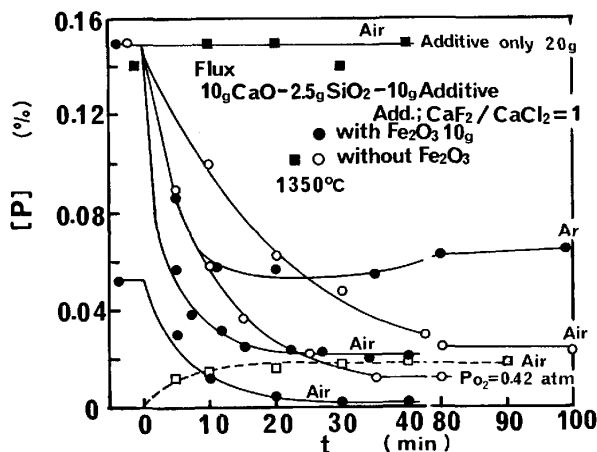


Fig. 1. Change in phosphorous content of 4% C iron melt after flux addition.

† フラックスは 5.46g CaO-2.5g SiO_2 -10g 添加剤 (5g CaF_2 -5g $CaCl_2$)-7.7g $Ca_3(PO_4)_2$ とし、全 CaO として 10g になるように配合した。 $[P]_0$ は 0.005% 以下である。

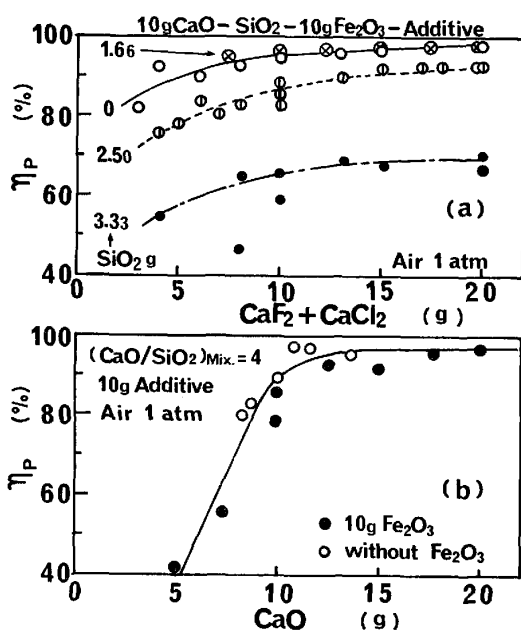


Fig. 2. Effects of additive (CaF₂/CaCl₂=1) and CaO weight in flux on degree of dephosphorization.

なお、精錬後の [C] は、大気中での実験では 3.5% 程度であり、P_{O2} を変更した実験では 3.7~2.5% の範囲で変動していた。

3.2 添加剤混合量の影響

CaO と Fe₂O₃ 混合量 (各 10 g) を一定にし、添加剤 CaF₂-CaCl₂ 混合量を変化させたフラックスを用い、空气中で溶銑を精錬した。SiO₂ 混合量は 0, 1.66, 2.50, 3.33 g である。精錬後の溶銑の脱りん率 (η_p) と添加剤混合量との関係が Fig. 2 (a) に示してある。

$$\eta_p = \{([P]_0 - [P]_e) / [P]_0\} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

[P]₀: 精錬終了時点 (みかけ上平衡になった時点) の溶銑りん濃度

η_p は、SiO₂ 混合量で層別すると添加剤の増加とともにゆるやかに上昇している。SiO₂ 混合量が少ないものほど η_p は大きくなる傾向があるが、SiO₂ 混合量が 1.66 g 以下では差はない。

本実験の範囲では、添加剤の増加が極端に η_p を大きくするものではないといえる。

3.3 CaO 混合量の影響

3.2 節で示した実験とは逆に、添加剤 CaF₂-CaCl₂ 混合量を 10 g 一定とし、CaO 混合量を変化させたフラックスで溶銑を精錬し、η_p におよぼす CaO 混合量の影響を調べた。配合塩基度は 4 である。η_p と CaO 混合量との関係が Fig. 2 (b) に示してある。図中○印は Fe₂O₃ 無混合、●印は Fe₂O₃ を混合した時の結果である。処理後の [C], スラグ中の (T.Fe) は Fe₂O₃ の

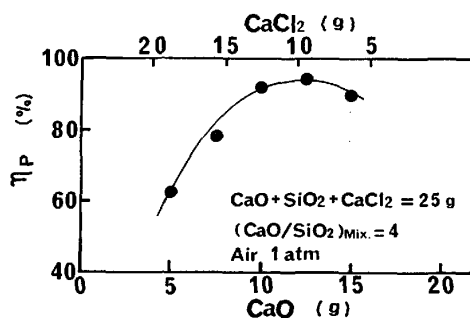


Fig. 3. Effect of CaO weight in flux on degree of dephosphorization.

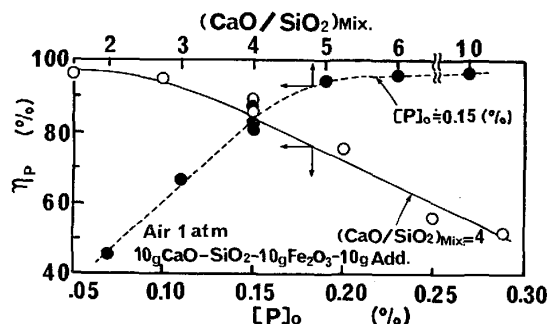


Fig. 4. Effects of basicity of flux and initial phosphorous content in metal on degree of dephosphorization.

有無で、有意差は認められなかった。η_p は Fe₂O₃ 混合の有無にかかわらず、CaO 混合量だけに依存する。CaO 混合量が 10 g までは η_p は直線的に増加する。CaO 混合量が 15 g 以上では η_p はおよそ 96% で一定値を示す。脱りんにとって、CaO 混合量は重要な支配因子であることがわかる。

次に、フラックス総量を 25 g と一定にし、CaO と添加剤 CaCl₂ の混合割合を変化させて溶銑を精錬し、η_p の変化を調べた。配合塩基度は 4 である。η_p と CaO 混合量との関係を Fig. 3 に示した。CaO の増加とともに η_p は増加する。さらに CaO を多くすると η_p は減少するように見える。これは、スラグの融点が高くなり、スラグが溶けにくくなるためであると思われる。Fig. 3 は、CaCl₂ が増加すると η_p が小さくなることを示しており、CaCl₂ が CaO ほど強い塩基性成分ではないことを示唆している。

3.4 配合塩基度および精錬前の溶銑りん濃度の影響

CaO, Fe₂O₃ および添加剤 CaF₂-CaCl₂ 混合量をおのおの 10 g とし、下記の条件で溶銑を精錬し、脱りんにおよぼす配合塩基度と、[P]₀ の影響を調べた。

- (i) [P]₀=0.15% の溶銑で配合塩基度を変えた。
- (ii) [P]₀=0.03~0.30% の溶銑で配合塩基度を 4 に固定した。

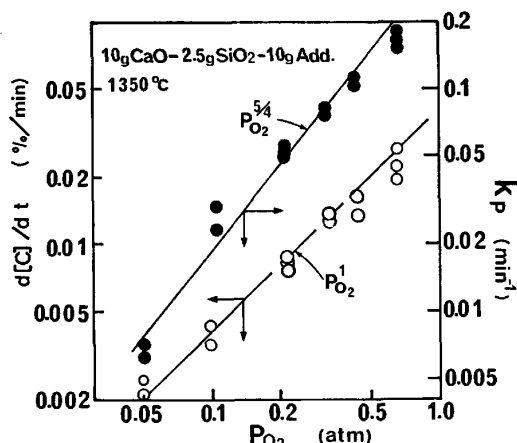


Fig. 5. Relation between oxygen partial pressure P_{O_2} and overall reaction rate constants of carbon and phosphorous.

Fig. 4 に η_p と配合塩基度, η_p と $[P]_0$ との関係が示してある. $[P]_0=0.15\%$ の時, η_p は配合塩基度が大きくなるとともに増加する(●印). 配合塩基度が一定の時 $[P]_0$ の増加は η_p の低下をもたらす(○印). スラグ中の (T.Fe) はおよそ 1.5% 程度であった.

溶銑脱りんにおいて, 塩基度とともに $[P]_0$ は重要な因子のひとつであるといえる.

3.5 気相の酸素分圧の影響

本実験のように, 溶銑の脱りん反応が酸化反応であるからには, 反応系の酸素ポテンシャルは重要な因子であると予想される. そこで, 脱りん挙動におよぼす気相の酸素分圧の影響を調査した. 添加剤 CaF_2-CaCl_2 を用い, 混合組成が同じフラックスで溶銑を精錬した. 配合塩基度は 4, Fe_2O_3 は無混合である. 反応管には N_2-O_2 混合ガスの酸素濃度すなわち P_{O_2} を変更したガスを供給した. ガス流量は 3 l/min とした. $[P]$ の経時変化の代表例が Fig. 1 に示してある.

$\ln\{([P]_t - [P]_0)/([P]_0 - [P]_e)\}$ は処理時間に対してほぼ直線で近似でき, 脱りん反応は $[P]$ についての一次反応で整理できる. $[P]_t$ は時刻 t における $[P]$ である. 勾配から, みかけの反応速度定数 k_p を求め, k_p と P_{O_2} との関係を整理し, Fig. 5 に示した. k_p は P_{O_2} の 5/4 乗にほぼ比例して大きくなる.

$[C]$ は精錬時間に対して, ほぼ直線的に減少する. Fig. 5 には脱炭速度 $d[C]/dt$ と P_{O_2} との関係も併示した. 脱炭速度は P_{O_2} に比例して大きくなっている.

4. 考 察

4.1 脱りん反応

本実験終了時点で, スラグ-メタル間におけるりんの

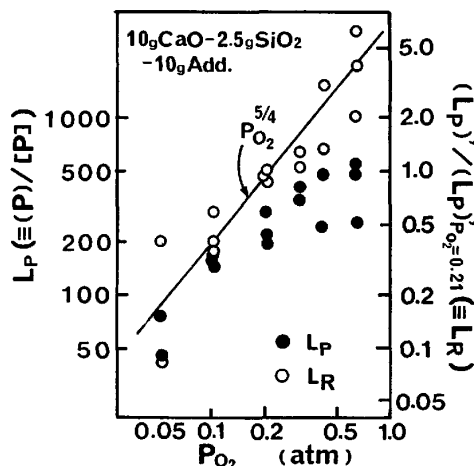
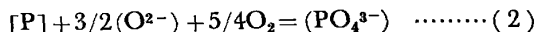


Fig. 6. Relation between P_{O_2} and distribution ratio of phosphorous, L_P , and $(L_P)'/(L_P)'_{P_{O_2}=0.21} = 0.21$.

物質収支を計算した結果, 気相に逸散したりんは認められなかつた. そこで, りんの移動はスラグ-メタル間だけで起きているものとして考察をすすめる.

脱りん反応をイオン式で記述すると次式のようなになる.



$$K_2 = \frac{\gamma(PO_4^{3-}) \cdot N(PO_4^{3-})}{f_{[P]} \cdot [P] \cdot a_{(O^{2-})}^{3/2} \cdot *P_{O_2}^{5/4}}$$

$$C_P \equiv K_2 \cdot \frac{a_{(O^{2-})}^{3/2}}{\gamma(PO_4^{3-})} \dots\dots\dots (3)$$

ここで, K_2 は(2)式の平衡定数, $r(PO_4^{3-})$ と $N(PO_4^{3-})$ はスラグ中の (PO_4^{3-}) の活量係数とモル分率である. $f_{[P]}$ は $[P]$ の活量係数, $a_{(O^{2-})}$ は (O^{2-}) の活量であり塩基度に対応する. $*P_{O_2}$ は反応界面の酸素ポテンシャルである.

C_P はりん酸のキャパシティに相当するものである. 本実験において, 実験温度が一定であるから K_2 は定数, 溶銑組成がほぼ一定であるから $f_{[P]}$ も定数とみなせる. $(N_{PO_4^{3-}})$ は本実験スラグ組成範囲においては, ほぼ (P) に比例しているとみなせる. したがって式(3)から, スラグ-メタル間のりん分配比 $L_P (\equiv (P)/[P])$ は次式で与えられる.

$$\log L_P = \log A_4 + 3/2 \log a_{(O^{2-})} + 5/4 \log *P_{O_2} - \log \gamma(PO_4^{3-}) = \log A'_4 + \log C_P + 5/4 \log *P_{O_2} \dots\dots (4)$$

ここで, $\log A_4$, $\log A'_4$ は定数. C_P はスラグ組成によつて定まる.

4.2 L_P におよぼす P_{O_2} の影響

3.5 節で記した実験の L_P と P_{O_2} との関係を Fig. 6 に示す. L_P (●印) は P_{O_2} の増加とともに大きくなる傾向がある. スラグ組成が一定であれば L_P は $*P_{O_2}$ の 5/4 乗に比例するはずである. 実測した L_P は高 P_{O_2}

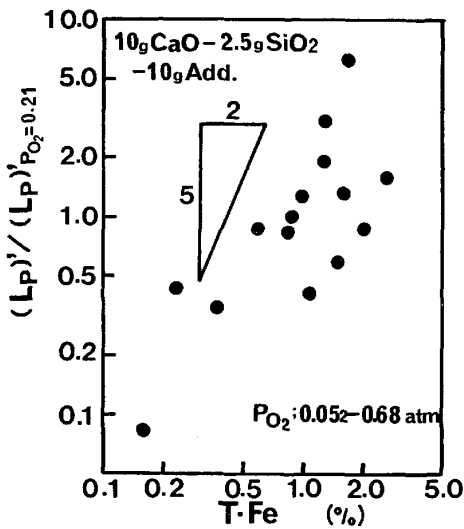


Fig. 7. Relation between total iron content in slag and $(L_p)' / (L_p)'_{P_{O_2}=0.21}$.

側で低位に偏移している。これは、高 P_{O_2} 側で、精錬後の $[C]$ が低くなり、 $f_{[P]}$ が低下したこと、 (P) が高濃度になったために、後述するスラグ塩基度 B が小さくなったことによる。そこで、 $[P]$ の活量におよぼす $[C]$ および $[P]$ の影響¹⁵⁾と、 L_p におよぼす B の影響を考慮して、 L_p の P_{O_2} 依存性を整理した。結果を Fig. 6 に併示した (○印)。 $L_R^{†2}$ は $P_{O_2}=0.21$ atm で得られる L_p を基準にした時の L_p の変化度合を示す値である。 L_R は P_{O_2} のほぼ $5/4$ 乗に比例している。本実験条件下における $*P_{O_2}$ の絶対値は不明である。しかし、本実験条件下では、みかけ上 $*P_{O_2}$ が P_{O_2} に強く依存し、両者の間には比例関係が得られているものと推定される。さらに、スラグ中の $(T \cdot Fe)$ は P_{O_2} が高くなると増加する傾向がみられた。Fig. 7 に L_R と $(T \cdot Fe)$ との関係を示した。ばらつきは大きい、 L_R は $(T \cdot Fe)$ の増加で急激に大きくなる。理論的には、 L_p は $(T \cdot Fe)$ の 2.5 乗に比例するであろう。河井⁸⁾らは、 $L_p \propto (T \cdot Fe)^{2.5}$ の関係を溶銑脱りん実験で明示しており、溶銑の脱りん平衡式⁷⁾にも挿入されている。本実験結果も、実験の精度を考慮すると、スラグ組成が同じである場合には L_p が $(T \cdot Fe)$ の 2.5 乗に比例するとみてよいであろう。

次に、 k_p の P_{O_2} 依存性を検討する。脱りん反応はスラグ側境界層のりんの物質移動が律速であると考えられる¹²⁾¹⁶⁾。したがって、 k_p は次式のように記述できる。

$$k_p = k_s \cdot L_p, \quad L_p \propto *P_{O_2}^{5/4} \propto P_{O_2}^{5/4} \dots \dots \dots (5)$$

^{†2} まず $L_p' (\equiv L_p / f_{[P]})$ を計算する。 L_p は B によっても変化する (Fig. 9) ので $P_{O_2}=0.21$ atm で得られる $(L_p)'_{P_{O_2}=0.21}$ と B との関係に基づき、各実験の B から $(L_p)'_{P_{O_2}=0.21}$ を計算する。 L_R は $(L_p)'$ と $(L_p)'_{P_{O_2}=0.21}$ との比である。

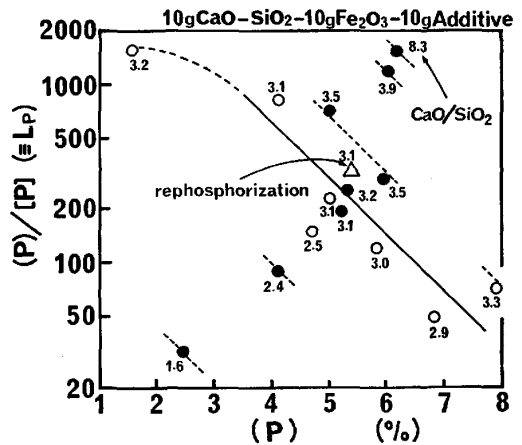


Fig. 8. Effect of phosphorous content in slag on L_p . Solid circle : $[P]_O=0.15\%$, Open circle : $[P]_O=0.05 \sim 0.30\%$.

k_s はスラグ側境界層のりんの物質移動係数であり、スラグ組成がほぼ等しい場合には一定であると考えられ

$$k_p \propto P_{O_2}^{5/4} \dots \dots \dots (6)$$

の関係が得られる。前述したように $*P_{O_2}$ が P_{O_2} に比例するとすると Fig. 5 に示した k_p の P_{O_2} 依存性がよく説明できる。

Fig. 5 に示したように、酸化脱りん時には脱炭がともなう。 L_p あるいは C_p の大きなスラグを用いることが、脱炭量を抑え、 η_p を大きくするひとつの方法である。

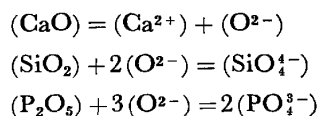
4.3 L_p におよぼすスラグ塩基度の影響

空気雰囲気、大気圧 ($P_{O_2}=0.21$ atm) 下での実験では、 $*P_{O_2}$ が一定であるとして考察を進める。

3.4 節で記した、CaO と添加剤混合量が一定である実験の L_p と (P) との関係が Fig. 8 に示してある。Fig. 1 に示した復りん実験の結果 (以下復りん実験と記す) も図示した。分析値から求めた塩基度^{†3} CaO/SiO_2 がほぼ等しい時、 (P) の増加とともに L_p が小さくなる。そこで、 P_2O_5 は CaO に対して強酸性成分であることから、スラグ塩基度 B を次式で定義し、 L_p との関係を整る。

$$B \equiv [N_{CaO} / (2N_{SiO_2} + 3N_{P_2O_5})] \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 N_i は成分 i のモル分率である。すなわち、溶融スラグ中の CaO, SiO_2 , P_2O_5 は次式のようにイオン化しているとする。



そこで、 SiO_2 : x mol と P_2O_5 : y mol のイオン化に

^{†3} 実測塩基度は配合塩基度よりも低く観測された。これは、石英サンブラの溶けこみ、 $[Si]$ の酸化による SiO_2 の増加によるものと推定される。

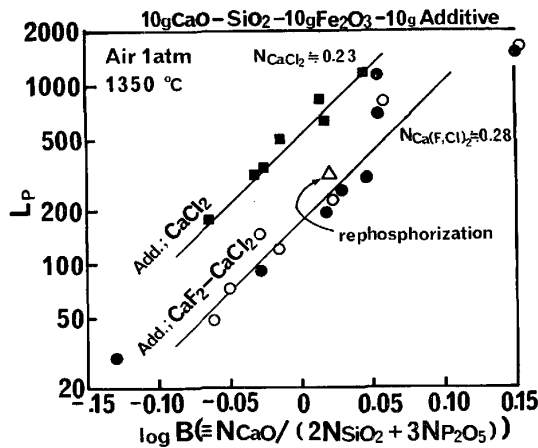


Fig. 9. Relation between slag basicity B and L_p . Solid square: Mole fraction of CaCl_2 equals to about 0.23, Open circle ($[\text{P}]_0=0.15\%$, $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_{\text{Mix}}=2\sim 10$) and solid circle ($[\text{P}]_0=0.05\sim 0.15\%$, $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_{\text{Mix}}=4$) and triangle: The sum of mole fraction of CaF_2 and CaCl_2 equals to about 0.28.

必要な CaO はそれぞれ $2x, 3y$ mol であることから, N_{SiO_2} と $N_{\text{P}_2\text{O}_5}$ に対して 2 と 3 の係数が与えられる.

3.4 節に記した実験の L_p と B との関係を Fig. 9 に示す. L_p は B と強い相関があり, 次式で示される.

$$\log L_p^{N_{\text{Ca(F,Cl)}_2} \approx 0.28} = 2.24 + 8.69 \log B \dots (8)$$

図中には復りん実験の結果も併示した. 実験点は, 脱りん実験から得られる回帰線の近くに位置し, 脱りん反応が, 本実験条件下でのみかけの平衡に近いことを示している. $N_{\text{Ca(F,Cl)}_2}$ は CaF_2 と CaCl_2 のモル分率 N_{CaF_2} と N_{CaCl_2} の和であり, その値は 0.28 ± 0.025 であつた.

Fig. 9 には, CaCl_2 添加剤を用いた時の結果(■印)も図示した. N_{CaCl_2} の値は 0.23 ± 0.015 であつた. L_p は次式で示される.

$$\log L_p^{N_{\text{CaCl}_2} \approx 0.23} = 2.72 + 8.69 \log B \dots (9)$$

B が同じ値である時, $L_p^{N_{\text{CaCl}_2} \approx 0.23}$ は $L_p^{N_{\text{Ca(F,Cl)}_2} \approx 0.28}$ よりも大きい. しかし, 添加剤モル分率が一定である時, L_p あるいは C_p は B で評価できる.

4.4 L_p におよぼす添加剤の影響

Fig. 2(a) に示したように, 添加剤混合量が増加すると η_p が大きくなる. Fig. 10 に, 3.2 節に記した実験の L_p と $N_{\text{Ca(F,Cl)}_2}$ との関係が示してある. $[\text{P}]_0=0.03\%$ の低りん溶銹を精錬した結果(■印)も図示した. L_p は $N_{\text{Ca(F,Cl)}_2}$ の増加とともに指数関数的に増加する. その勾配は B の値により多少の相異はあるが, 勾配を一定とみなすと 0.74 と計算される. $N_{\text{Ca(F,Cl)}_2}=0$ における切片の値 α_B は, 添加剤を含有しない場合でも, 石灰系スラグが溶融していると仮想した時の L_p の

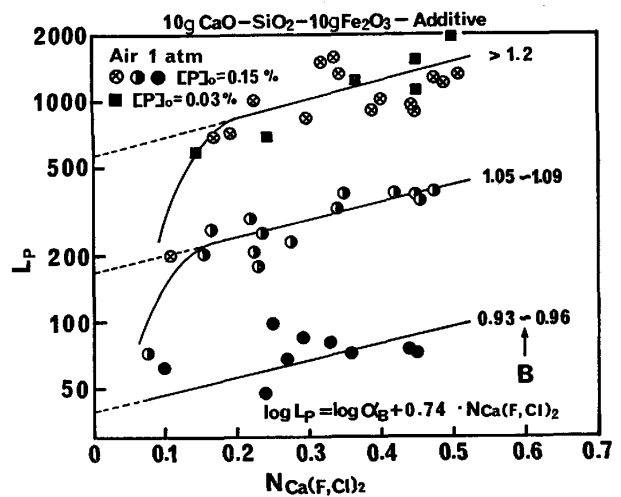


Fig. 10. Effect of additive ($\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2=1$) mole fraction on L_p .

値を示す. 添加剤濃度の低い領域で, L_p が極端に小さくなるのはスラグが溶けにくくなるためである.

添加剤を含有しないときの C_p を C_p^0 とすれば, 添加剤を含有した場合のキャパシティ C_p^{Add} は次式で示される.

$$\log C_p^{\text{Add}} = \log C_p^0 + 0.74 \cdot N_{\text{Ca(F,Cl)}_2} \dots (10)$$

CaCl_2 を用いた場合については以下のように整理した. CaO と CaCl_2 混合量が 10 g で, 配合塩基度を変更した実験結果を基準にとる. L_p は式(9)で与えられる. 他の実験で得られたスラグ組成分析から B を計算し, 式(9)の右辺に代入して $L_p^{N_{\text{CaCl}_2} \approx 0.23}$ を求める. 実測した L_p と $L_p^{N_{\text{CaCl}_2} \approx 0.23}$ の比 R_{Lp} と, N_{CaCl_2} との関係が Fig. 11 に示してある. ばらつきはあるが, R_{Lp} は N_{CaCl_2} の増加とともに指数関数的に増加する. その勾配は 2.91 と計算される. したがって, CaCl_2 添加剤を含有するスラグの C_p^{Add} は次式で示され, C_p^{Add} に対する CaCl_2 の寄与度が定量化できる.

$$\log C_p^{\text{Add}} = \log C_p^0 + 2.91 N_{\text{CaCl}_2} \dots (11)$$

CaCl_2 添加剤は $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ 添加剤よりも C_p を大きくする効果大きい. これは, CaCl_2 のほうが, $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ よりも $a(\text{O}^{2-})$ を大きくするか, $\gamma(\text{PO}_4^{3-})$ を小さくする効果大きいためであろう.

式(4)に C_p^{Add} を挿入すると次式が得られる.

$$\log L_p = \log C_p^0 + \varepsilon^i \cdot N_{\text{Add}} + \log A'_4 + 5/4 \log *P_{\text{O}_2} \dots (12)$$

$$\varepsilon_{\text{Ca(F,Cl)}_2} = 0.74, \quad \varepsilon_{\text{CaCl}_2} = 2.91$$

(A'_4 と $*P_{\text{O}_2}$ は定数)

一方, C_p^0 は B の関数であるから式(13)のようになる.

$$\log R_p (\equiv \log L_p - \varepsilon^i \cdot N_{\text{Add}}) = \alpha \cdot \log B + \beta \dots (13)$$

ここで, α と β は定数である.

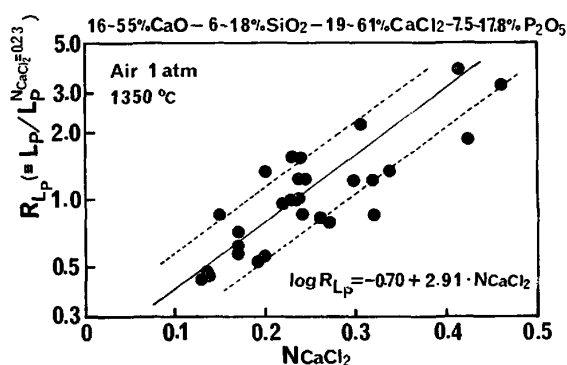


Fig. 11. Effect of additive (CaCl₂) mole fraction on R_{Lp} .

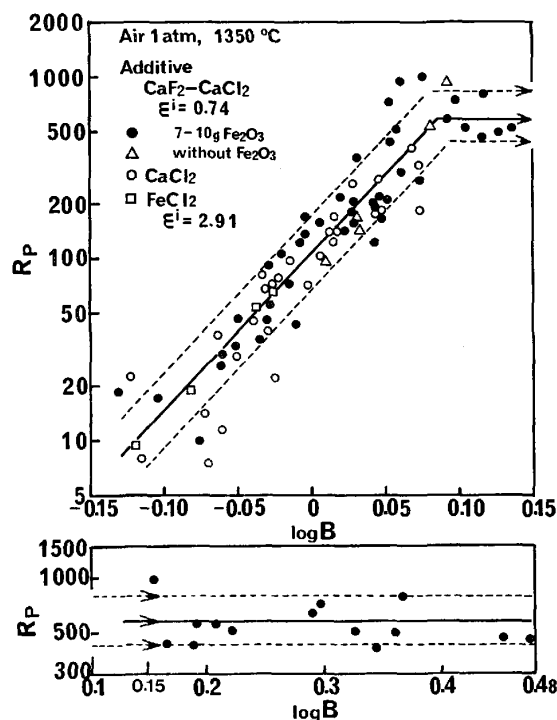


Fig. 12. Relation between $\log B$ and dephosphorization power of CaO based flux containing CaF₂-CaCl₂ and CaCl₂.

Fig. 12 に R_p と $\log B$ との関係を示す。図から、実験式として、添加剤の効果を考慮したスラグの脱りん能 R_p は次式で示される。

$$\begin{aligned} B \leq 1.2 \quad \log R_p &= 2.04 + 8.69 \log B \\ B > 1.2 \quad \log R_p &= 2.79 \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

ただし、 N_{Add} は 0.15~0.5 の範囲である。

B が 1.2 以上で、 R_p は一定値を示す。

本実験スラグ系の状態図は明らかではない。しかし、CaO-SiO₂-CaF₂ 3元系状態図¹⁷⁾によると、1350°Cにおいて $[CaF_2]$ が 50% 以下の場合 $N_{CaO}/N_{SiO_2} > 7.8$ で、22% では $N_{CaO}/N_{SiO_2} > 5.2$ で CaO 析出領域になる。CaF₂ がこの濃度範囲では CaO 析出線は、 N_{CaO}/N_{SiO_2}

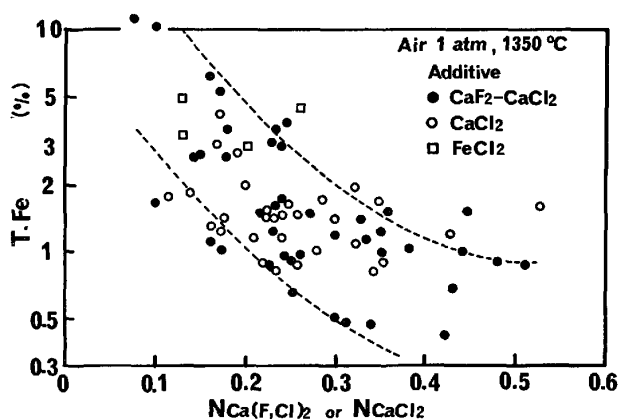
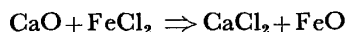


Fig. 13. Relation between additive mole fraction and T. Fe content in slag.

=6.5 と頂点 CaF₂ を結ぶ直線にほぼ一致する。 N_{CaF_2} と N_{CaCl_2} の、および N_{SiO_2} と $N_{P_2O_5}$ の、スラグの融点降下に対する度合いが等しいとすると $B > 1.3$ では CaO 飽和になり、 $a_{(CaO)}$ は 1 になる。実験から観測された R_p の変曲点は $B = 1.2$ であり、上記した 1.3 とほぼ一致する。 $B = 1.2$ 以上で R_p が一定値になる理由は CaO が析出するためと考えられる。

Fig. 12 には、FeCl₂ 添加剤を用いた結果も示してある。スラグ分析の結果、(T·Fe) は低濃度であったが、(Cl) は高濃度であった。スラグの X 線回折でも FeCl₂ は同定されず、CaCl₂ が同定された。したがって、以下の反応で、スラグ中に FeO と CaCl₂ が生成したものと考えられる。



$$\Delta G^\circ_{1600K} = -17.5 \text{ kcal/mol}^{18)}$$

この反応は、CaO-FeCl₂-SiO₂ フラックスを用いて、Ar 雰囲気中で溶銑を精錬すると、脱炭および脱りんがおこることからも推定できる。したがって、分析された塩素はすべて CaCl₂ であるとして結果を整理した。当然であるが、実験点は CaCl₂ 添加剤を用いた場合の回帰線の近くにある。

式(14)から、スラグの脱りん能を大きくするには、 $B < 1.2$ の時、CaO の増加が、 $B > 1.2$ では添加剤の増加が有効であるといえる。

4.5 添加剤の役割

石灰系スラグの L_p あるいは C_p はスラグ特性値 B および添加剤モル分率 N_{Add} と強い相関がみられた。

温度と $*P_{O_2}$ が一定であるとみなせるならば、 L_p は $\gamma_{(PO_4^{3-})}$ と $a_{(O^{2-})}$ の関数として示される。しかし、それらはスラグ組成の関数であり何らかの仮定を設けなから、これらの値を定量的に表示することはできない。

$a_{(O^{2-})}$ は B が一定でも、添加剤の種類と濃度に依存

することは十分考えられるが、 $a(\text{O}^{2-})$ に対する添加剤の効果は明らかにされていない。

B が一定である時、添加剤からの O^{2-} の供給はないので添加剤の増加は $N(\text{O}^{2-})$ を小さくし、 $a(\text{O}^{2-})$ はむしろ小さくなると考えた方が自然であろう。にもかかわらず L_p が大きくなる理由は、添加剤の増加により $\gamma(\text{PO}_4^{3-})$ が小さくなったためであろうと推定される。

CaF_2 を含む CaO 系スラグにおいて、 CaF_2 はスラグ中のりんの活量係数を小さくすることが知られている^{5)~7), 11)}。井上¹²⁾は CaO-CaCl_2 系フラックスによる溶銑の同時脱りん、脱硫の解析のなかで、塩素が P_2O_5 の活量低下に関与するものと推定している。本実験結果からの推定はこれらの研究結果と一致する。

Fig. 10 に示したように高塩基度で、 $N_{\text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2} < 0.15$ では、 L_p が極端に小さくなる。Q-BOP による溶銑脱りん⁹⁾では、 CaF_2 は主にスラグの反応性を促進する効果が大きいと報告されている。しかし本実験においては N_{Add} の低い領域での添加剤の増加はスラグの融点を低下させ、反応に関与する石灰量を増加させる効果が大きいと考えられる。

本実験結果からは、添加剤はあくまでも脱りんに対しては補助剤であり、 CaO と共存することでスラグの脱りん能を向上させているとみられる。

Fig. 13 に、空気中における脱りん実験後のスラグ中の (T.Fe) と N_{Add} との関係を示した。ばらつきは大きいながら N_{Add} の増加は (T.Fe) の低下をもたらす。その程度に、添加剤の種類による有意差は認められない。 N_{Add} の増加は L_p を増加させる。したがって、Fig. 13 は N_{Add} が高ければ、(T.Fe) が低くてもよく脱りんできることを示している。

空気中の実験において、定常状態における $*P_{\text{O}_2}$ が一定であるとみなせるならば、 a_{FeO} は一定値となる。Fig. 13 から、添加剤が (Fe₂O) の活量係数を大きくすると推論することもできる。この推論は、従来の研究結果^{5)~7), 10)11)19)20)} と一致する。

5. 結 論

$\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ および CaCl_2 を添加剤として含有する CaO 系フラックスで、1 kg の 4% C-Fe 溶融合金を精錬し、溶銑脱りんに対する基本的な支配因子を検討した。結果は以下のように整理できる。

(1) りんの移動はスラグ-メタル間で生じており、みかけのりん分配比 L_p は、スラグ特性値 B で評価できる。

1350°C、空気1気圧のもとでは L_p は以下の実験式で記述できる。ただし、 N_{Add} は 0.15~0.5 の範囲で

ある。

$$B = [N_{\text{CaO}}/2N_{\text{SiO}_2} + 3N_{\text{P}_2\text{O}_5}], L_p = (P)/[P]$$

$$B \leq 1.2 \quad \log L_p = 2.04 + 8.69 \log B + \epsilon^1 \cdot N_{\text{Add}}$$

$$B > 1.2 \quad \log L_p = 2.75 + \epsilon^1 \cdot N_{\text{Add}}$$

$$\epsilon^{\text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2} = 0.74, \quad \epsilon^{\text{CaCl}_2} = 2.91$$

(2) $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ および CaCl_2 添加剤の増加は L_p を大きくし、スラグ中の (T.Fe) を低下させる。これは、添加剤がスラグ中のりんの活量係数を小さくし、(Fe₂O) の活量係数を大きくすると推論することで説明できる。

(3) L_p およびみかけの脱りん速度は気相の酸素分圧が高いほど大きくなる。脱りん反応にとつて、反応系の酸素ポテンシャルは重要な因子であることが確かめられた。

文 献

- 1) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 64 (1978), A17
- 2) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, 65 (1979), S739
- 3) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2138
- 4) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 167 (1946), p. 111
- 5) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 176 (1954), p. 59; 173 (1953), p. 217
- 6) G. J. W. KOR: Metall. Trans., 8B (1977), p. 107
- 7) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1541
- 8) 河井良彦, 中村英夫, 川上公成: 学振 19 委-No. 10340 (昭和 57 年 2 月)
- 9) 拜田 治, 竹内秀次, 野崎 努, 江見俊彦, 数土文夫: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1744
- 10) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
- 11) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), S951
- 12) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 210
- 13) 田中 勇, 大槻 孝, 佐藤公隆: 分析化学, 28 (1979), p. 293
- 14) 稲本 勇, 田中 勇, 佐藤公隆, 大槻 孝: 分析化学, 31 (1982), p. 101
- 15) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2933
- 16) 川合保治, 土居定雄, 森 克巳: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 391
- 17) J. MUKERJI: J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965), p. 213
- 18) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Spring-Verlag]
- 19) R. J. HAWKINS and M. W. DAVIES: JISI, 209 (1971), p. 226
- 20) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 66 (1980), S900