

© 1983 ISIJ

MnO₂ を含む石灰系フラックスによる溶銑の脱りん及び脱硫

論文

眞目 薫*・松尾 亨*・青木 健郎*

Dephosphorization and Desulphurization of Hot Metal by CaO-based Flux Containing MnO₂

Kaoru SHINME, Tohru MATSUO, and Takeo AOKI

Synopsis :

Experiments have been performed to study dephosphorization and desulphurization of desiliconized hot metal (Si=0.12%) by CaO-based flux containing MnO₂ (CaO-CaF₂-MnO₂-Fe₂O₃ system) in a magnesia crucible at 1350°C.

It is found that the flux is more effective for dephosphorization and desulphurization than the CaO-CaF₂-Fe₂O₃ system and that manganese content in hot metal can also be increased. In the slag, as the activity of lime is unity, further addition of CaO content is ineffective for dephosphorization and desulphurization. The increase in MnO content, however, may be effective for them by behaving as a basic oxide. Namely, the addition of manganese oxide increases phosphate capacity by increasing $a_{O^{2-}}$ ($N_{MnO} < 0.12$) and increases sulphide capacity by decreasing $f_{S^{2-}}$. The slag, however, becomes partially solidified by excessive addition of manganese oxide ($N_{MnO} > 0.12$) and dephosphorization reaction rate becomes slow. The optimum flux composition has been found as follows: CaO(30%)-CaF₂(15%)-MnO₂(10~20%)-Fe₂O₃(35~45%).

1. 緒 言

近年鋼材の使用条件が厳しくなり、鋼の高級化、高純度化が望まれるなかで、特に低りん鋼溶製技術を確立することは製鋼精錬上急務とされている。

現在低りん鋼溶製に際しては転炉での脱りに限度があるため、熱力学的に脱りに有利な溶銑段階での予備脱りん法が注目されている。

著者らの一人²⁾は転炉滓-酸化鉄系、生石灰-酸化鉄-蛍石系のフラックスを用いて高炉銑を脱りんする方法を研究した。この方法では脱りんはよく進行したが、脱硫は進まず、スラグ量が多くなることから1回の溶銑処理量を通常のそれにくらべ少なくしなければならず、更には脱硫処理を別に実施する必要があった。

その後脱珪した溶銑にソーダ灰を用いる脱りん法が検討された³⁾。この方法ではフラックス使用量が上記の方法より少なく、かつ発生するスラグ量も少なくすみ、脱りん脱硫が同時に進行するという特徴をもつことから、実操業で採用されるに至った⁴⁾。

一方、大谷ら⁵⁾はSiを含まない溶銑にCaO-CaCl₂-MnO₂系のフラックスを用いると、同時脱りん脱硫が進行することを見出した。これを契機に脱珪溶銑をより安価で入手しやすい生石灰系フラックスで脱りん脱硫する

研究が種々報告された^{6)~9)}。ところが実操業でSiを除去することは難しく、酸化剤も入手しやすい鉄酸化物を用いることから、脱りんは良好な結果が得られても脱硫については期待どおりにはいかなかった。

また溶銑処理によりP、Sを低下させた溶銑の転炉吹錬は脱炭が主体となるため、スラグ量を少なくした吹錬が可能であり、その結果溶銑中のMnの酸化が抑制される¹⁰⁾。すなわち溶銑処理でMnO₂を使うとMnが溶銑に入り転炉吹錬での酸化が少ないため転炉出鋼時の合金鉄節減がはかれる。したがって大谷らのMnO₂を酸化剤とする溶銑脱りん法を再度検討することにした。

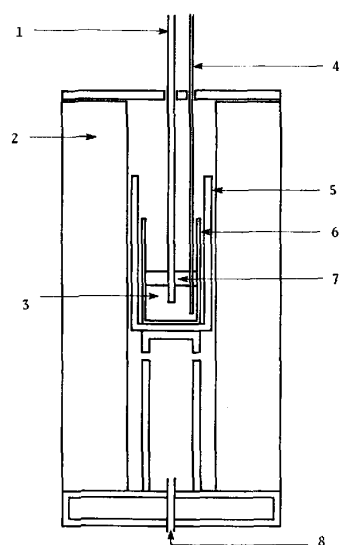
本報告ではCaCl₂の代りに入手しやすいCaF₂を用い、MnO₂源としてマンガニ鉱石を想定し、その中にFe₂O₃が含まれることから酸化剤としてMnO₂+Fe₂O₃を用いた。そしてフラックス系としては主としてCaO-CaF₂-MnO₂-Fe₂O₃系を用いて研究し、フラックス中のMnO₂が脱りん脱硫反応におよぼす効果について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

実験装置をFig. 1に示す。電気抵抗炉(タンマン炉)を使用し、実操業で脱珪して比較的容易に得られるSi濃度に調整した銑鉄(C=4.2%, Si=0.12%, Mn

昭和57年4月本会講演大会にて発表 昭和58年4月25日受付 (Received Apr. 25, 1983)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasaki 660)



1 Magnesia lance for bubbling, 2 Furnace, 3 Hot metal, 4 Thermometer, 5 Graphite crucible, 6 Magnesia crucible, 7 Slag, 8 Argon gas

Fig. 1. Experimental apparatus for laboratory scale test.

=0.34%, P=0.110% および S=0.044%) の試料 2 kg を内径 77 mm, 深さ 150 mm の高温焼成マグネシアるつぼに入れて溶解し, 1350°C(±10°C) に保持した後フラックスを添加するという方法を採用した。鋼浴に浸漬したマグネシア管よりアルゴンガス 0.1 Nl/min をバブリングして攪拌し, 温度は熱電対で連続的に測定した。

メタルサンプルは内径 4 mm のシリカチューブで吸引採取し, スラグサンプルは鉄棒に付着して採取した。

使用したフラックス原料は市販薬品の粉末 (−100 メッシュ) を用い, これを所定の配合に混合した後, 外径 15 mm, 高さ 12 mm のブリケット状に成型したものを実験に供した。

実験は CaO-CaF₂-MnO₂-Fe₂O₃ 系を主体とし, 比較のために CaO-CaF₂-MnO₂ 系および CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系も用いた。

本実験での CaF₂ 配合は耐火物保護の点から経験的に問題が少ないと考えられる配合値として全フラックスの 15% に設定した。フラックス使用量は 80 g/チャージ (40 kg/t) で一定とした。

メタル分析のうち, C, S は赤外線吸収法でおこない, Si, Mn, および P の分析は誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法 (ICP 法) によった。スラグサンプルは粗く粉碎した後磁選をせず可能な限り粒鉄を除いたあと, 残りをさらに 100 メッシュ以下に粉碎し軽く磁選して分析に供した。スラグ成分中の free CaO はエチレングリコール抽出原子吸光光度法, S は熱分解ヨウ

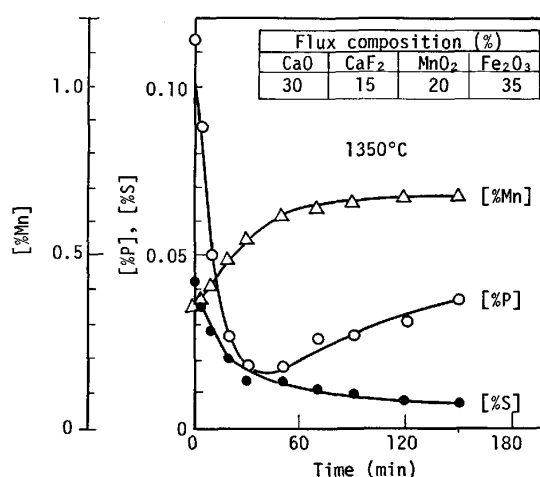


Fig. 2. Change of phosphorus, sulphur and manganese contents of hot metal in use of CaO-CaF₂-MnO₂-Fe₂O₃ flux system.

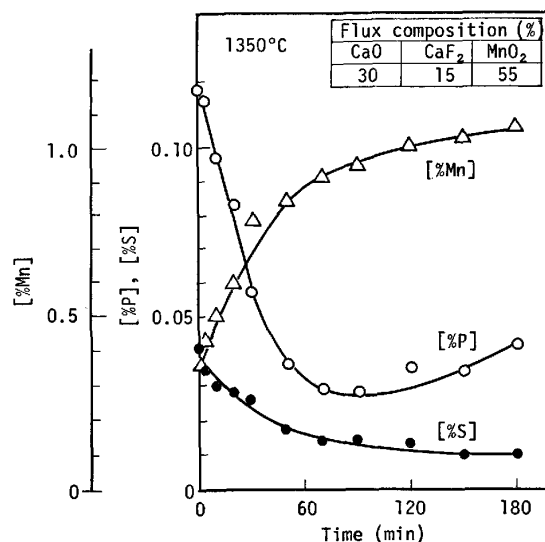


Fig. 3. Change of phosphorus, sulphur and manganese contents of hot metal in use of CaO-CaF₂-MnO₂ flux system.

素酸カリウム滴定法, F は水蒸気蒸留-イオン選択電極法で分析し, その他は ICP 法で分析した。なお本報告で示す FeO はスラグ中の T.Fe をすべて FeO としたものであり, CaO は分析値の T.Ca を全 CaO として用いた。

3. 実験結果

3.1 脱りん脱硫におよぼすフラックス系の影響

フラックスとして (1) CaO-CaF₂-MnO₂-Fe₂O₃ 系, (2) CaO-CaF₂-MnO₂ 系および (3) CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系の 3 種類を用いて処理した場合の溶銑成分の変化をそれぞれ Fig. 2~4 に示す。

CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系はよく検討されている系であり,

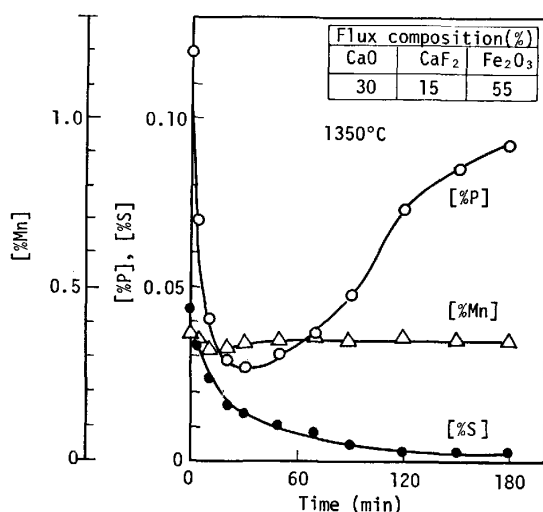


Fig. 4. Change of phosphorus, sulphur and manganese contents of hot metal in use of CaO-CaF₂-Fe₂O₃ flux system.

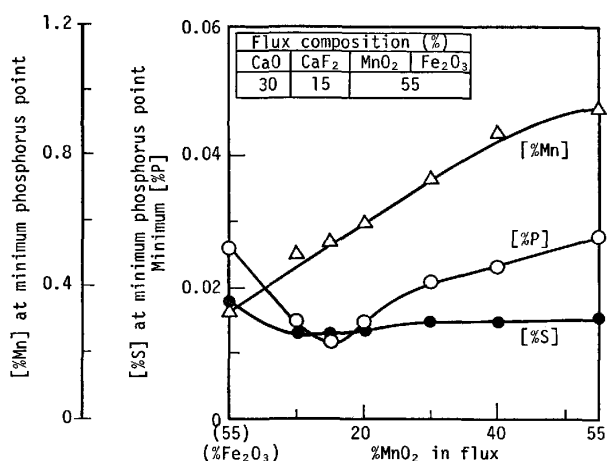


Fig. 5. Effect of MnO₂ content in flux on minimum phosphorus content, sulphur and manganese at minimum phosphorus point.

脱りんは速いが最低Pは0.026%と高く、その時のSは0.016%であつた。そしてCaO-CaF₂-MnO₂系での脱りんは遅く、最低Pも0.028%と高い値であつた。

一方、CaO-CaF₂-MnO₂-Fe₂O₃系での脱りんはCaO-CaF₂-Fe₂O₃系より少し遅いが、脱りん脱硫は促進され、かつ溶銑中のMnを上昇させることができた。さらに本フラックス系では、わずかに復りんしたところで、P=0.020%、S=0.010%となつており、従来のMnO₂を含まないフラックス系にくらべ脱りん脱硫に良好な効果をもつこともわかつた。

3.2 最低Pにおよぼすフラックス組成の影響

CaO-CaF₂-MnO₂-Fe₂O₃系フラックスでMnO₂を少し配合したフラックス組成が脱りん脱硫に効果的であることがわかつた。そこでフラックス中のMnO₂配合が

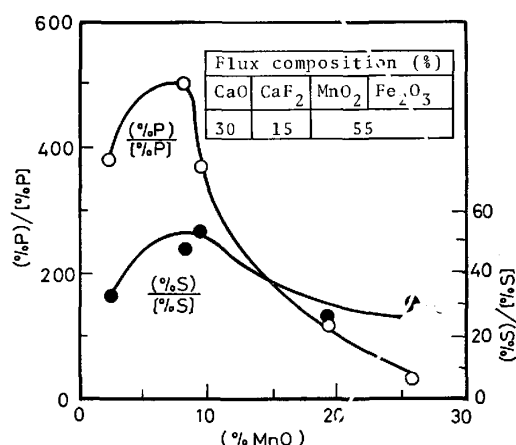


Fig. 6. Effect of MnO content in slag on sulphur distribution ratio and phosphorus distribution ratio at minimum phosphorus point.

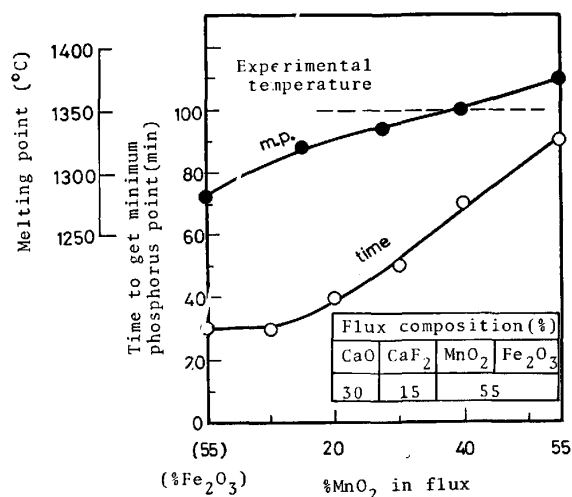


Fig. 7. Effect of MnO₂ content in flux on melting point of flux used and treatment time to get minimum phosphorus point.

最低Pおよびその時のS、Mnに与える影響を調査した。その結果をFig. 5に示す。MnO₂配合比率を10~20%とすると脱りん脱硫は最もよく進行し、最低P=0.012%、その時のSは0.013%で、溶銑中のMnは0.54%まで上昇した。

一方最低Pを与えるスラグ中のMnOがP分配比およびS分配比におよぼす影響について調査した。その結果をFig. 6に示す。P分配比およびS分配比についてもスラグ中にMnOを少し含んだ時、すなわち(%MnO)=8~10の時に最大となることがわかつた。

つぎにフラックス中のMnO₂がフラックスの融点および最低Pを得るまでに要する精錬時間に与える影響を調査した。その結果をFig. 7に示す。フラックス中のMnO₂配合が増加するとフラックス融点は高くなり、30%を超えるとスラグは固くなり脱りん反応が遅くなるという結果となつた。なおこの時スラグ採取棒に付着する

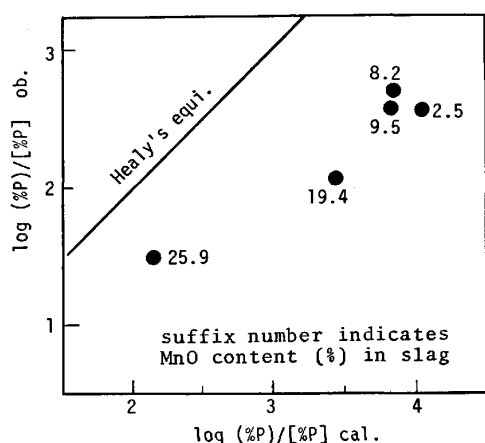


Fig. 8. Comparison of experimentally observed phosphorus distribution ratio and calculated phosphorus distribution ratio from Eq. (1) at minimum phosphorus point.

スラグの量が少ないため、固体のスラグも採取しその全量を分析に供することとした。

最後にフラックス中の CaO 配合が脱りん脱硫に与える影響を $\text{CaF}_2=15\%$, $\text{MnO}_2=15\%$ 一定の条件下で調査した。その結果 $\text{CaO}=23\sim34\%$ の時最も脱りん脱硫状況が良好であった。

以上の結果から脱りん脱硫にはフラックス組成として $\text{CaO}=30\%$, $\text{CaF}_2=15\%$, $\text{MnO}_2=10\sim20\%$, 残り Fe_2O_3 とするのが最適であることがわかった。

4. 考 察

4.1 脱りん平衡

上述のとおり、りんの挙動は一度最低値をとりその後復りんするという変化を示した。これは FeO や MnO 等の酸化剤と CaO などの塩基性酸化物がスラグ中に存在し脱りんが進行するが、時間とともに溶鉄中の C によりスラグ中の FeO や MnO が還元されるためスラグの酸化力は低下し復りんすると考えられる。そこで最低 P 以降の時期ではほぼ平衡に達している可能性があるため、これまでに報告されている代表的な平衡式である G.W. HEALY¹¹⁾ の式 (1) と CaF_2 を考慮した水渡ら¹²⁾ の式 (2) を用いて比較検討をした。なおこれらの式はいずれも溶鋼温度での脱りん平衡式であるが、他に溶鉄脱りに適用できる式がないのでとりあえずこれらの式を用いることとした。

$$\log (\%P) / [\%P] = 22350 / T - 16.0 + 2.5 \times \log (\%T.Fe) + 0.08 (\%CaO) \quad (1)$$

$$\log (\%P_2O_5) / \{ [\%P]^2 \cdot (\%FeO)^5 \} = 1.56 [(\%CaO) + (\%CaF_2) + 0.3 (\%MgO)] + 20730 / T + 11.24 \quad (2)$$

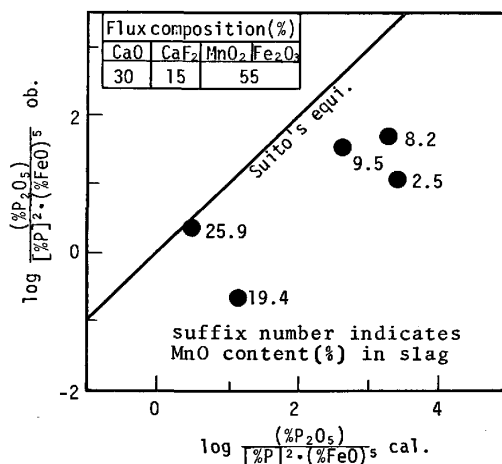


Fig. 9. Comparison of experimentally observed equilibrium quotient k_p and calculated k_p from Eq. (2) at minimum phosphorus point.

Table 1. Chemical Compositions of slag at minimum phosphorus point. (%)

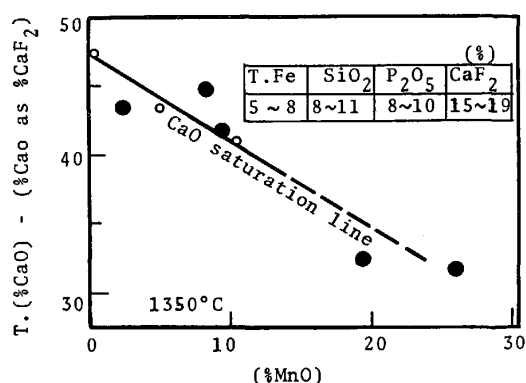
T. Fe	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaF ₂	MgO	CaO+MnO
5~8	8~11	8~10	15~19	2~5	50~55

G.W. HEALY の式で整理した結果を Fig. 8 に、水渡らの式で整理した結果を Fig. 9 にそれぞれ示す。本実験結果は、Fig. 8, Fig. 9 のいずれにおいても平衡式より低い値を示しており、更にスラグ中の MnO が増加すると平衡式に近づくような傾向が見られる。これは、HEALY、水渡らの式には MnO が考慮されていないことによるものであると考えられる。すなわち MnO が脱りん平衡に何らかの影響をおよぼしているものと考えられる。

4.2 スラグ中の CaO 溶解度

本実験において最低 P を与えるスラグ成分を Table 1 に示す。 CaO , MnO 以外の成分はほぼ同じ濃度範囲にあることがわかる。処理温度 1350°C において、 CaF_2 の効果を考慮しても $\text{CaO}/\text{SiO}_2=5\sim6$ および FeO 濃度が低いことを考えると本実験ではすでに CaO はスラグ中で飽和している可能性がある。そこでこのスラグ系における CaO 溶解度を測定することにした。

内径 15 mm, 深さ 30 mm の純鉄で作つたるつばに試薬の Fe_2O_3 , CaF_2 , P_2O_5 , SiO_2 および MnO_2 の粉末を Table 1 のスラグ組成になるように配合した混合粉末 4 g を装入した後、電融カルシア (CaO) 塊約 6 g を混合粉末上に装入した。アルゴン雰囲気下の電気抵抗加熱炉にて温度 1350°C 一定となるよう制御し保持した後、未溶解カルシアを分離除去し、溶解スラグを粉碎し分析に供した。予備実験の結果 3~4 h 保持後の CaO 濃度は一定となることが判つたので、保持時間は 4 h と



○ CaO saturation point
● CaO content at minimum phosphorus point
Fig. 10. Relationship between MnO and CaO contents in slag at minimum phosphorus point.

した。その結果を Fig. 10 に示す。これよりスラグ中の MnO 濃度が増加すると CaO 溶解度が低下することがわかる。そして本実験での CaO 濃度がこの飽和溶解度線にあることから、本実験での CaO はスラグ中で飽和していると考えられる。

そこでさらにこのことを確認するため、脱りん後のスラグを白金板上で 1350°C にてアルゴン雰囲気下で再溶解し、銅板上で急冷した後 X 線回折法で CaO 解析をおこなった。その結果わずかではあるが CaO の回折線を確認することができた。

また本脱りん実験の場合、フラックス添加直後では free CaO が少ないが、時間と共に増加する傾向が見られる。これは FeO が脱りん、脱炭反応により還元されることにより晶出したものと考えられる。

従つて、本脱りんスラグの場合、見かけでは溶けて滓化したスラグでも一部 CaO が懸濁している状態にあり、スラグ中の CaO の活量は 1 であると考ええる。

以上の結果から、従来の脱りん平衡式は CaO の活量が 1 以下の領域で、脱りんが CaO の活量 (CaO の濃度) の増加と共に促進される場合に適用することができるが、本実験のように CaO の活量が 1 の場合の脱りんを従来の脱りん平衡式を用いて論ずることは難しいと考える。すなわち本実験でスラグ中に CaO を増加させても CaO は飽和しており脱りんへの効果は増加しないが、CaO の活量が 1 の条件下で MnO を増加させるとスラグ中の塩基性酸化物が増大し脱りん、脱硫反応に MnO が有効に寄与したものと考ええる。

4.3 スラグ中の a_{FeO} , a_{MnO} の評価

転炉などでスラグ-メタル間の酸化反応を論ずる場合スラグの酸素ポテンシャルは一般に FeO の活量 (a_{FeO}) を用いる。これと同様に生石灰系スラグで溶銑脱りんを

する場合の酸素ポテンシャルも FeO の活量から求めることができるが、本実験のように酸化剤として MnO₂ を用いる場合、スラグ中の MnO のもつ酸素ポテンシャルも高いものと考えられるので、いずれの酸素ポテンシャルがスラグ系を支配し、反応が進行するのかを比較検討することが必要である。すなわち本実験のようにフラックス中の配合 MnO₂ が多くなるとフラックス融点が高くなり、最低 P を与えるスラグには固体スラグがあることから、スラグ相は均一になつていないとも考えられるので、FeO, MnO のいずれの酸素ポテンシャルが支配的かを検討することが必要である。

まず FeO の活量 a_{FeO} については E. T. TURKDOGAN¹³⁾らの等活量線図から CaF₂ を考慮しない FeO の活量を求め、更に FeO の活量に与える CaF₂ の効果を、J. PEARSON らの求めた Δa_{FeO} と F⁻ のイオン分率との関係から計算で求め、これらの和を a_{FeO} とした。

つぎに MnO の活量 a_{MnO} については同じく、E. T. TURKDOGAN¹³⁾らの求めた FeO のモル分率 0.05, 0.10 の時の MnO の等活量線図 (1550~1750°C) が 1350°C でも適用できると仮定し、CaF₂ を考慮しない MnO の活量係数をまず求めた。一方、P. N. SMITH¹⁵⁾は高濃度 CaF₂ を含む CaF₂-CaO-MnO 系スラグ中の MnO の活量を求めており、これから計算できる活量係数と、CaF₂ を考慮しないで求めた上述の活量係数とが、CaF₂ 濃度に対し直線の関係があるとして、本実験でのスラグ中の CaF₂ を考慮した MnO の活量係数を算出し a_{MnO} を決定した。

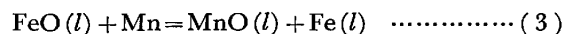
a_{MnO} の計算に際し、本実験が 1350°C と低いこと、P. N. SMITH らの求めた高濃度 CaF₂ のデータを本実験のように低い CaF₂ 濃度の結果にまで直線的に外挿したこと、更に MnO の高いスラグの採取方法などに問題があるため詳しくは今後十分検討する必要がある。

この方法で求めた a_{MnO} は $N_{MnO}=0.14$ (フラックス中の MnO₂ 配合が 30% の時に得られるスラグ中の MnO のモル分率) で $a_{MnO}=1$ となり、本実験ではこれに相当するスラグは固体のスラグを含めて分析しており、この中に MnO が固体で存在していると考ええる。

なお MnO の活量は液体をその基準とした。

4.4 スラグ中の FeO と MnO の酸化力の比較

FeO と MnO の平衡については (3) 式¹⁶⁾に示す関係がある。¹⁾



$$\Delta G_3 = -29480 + 13.50 T$$

なお MnO については MnO(l) と MnO(s) とが考えられるが最も脱りんが進行したスラグでは MnO(l) が

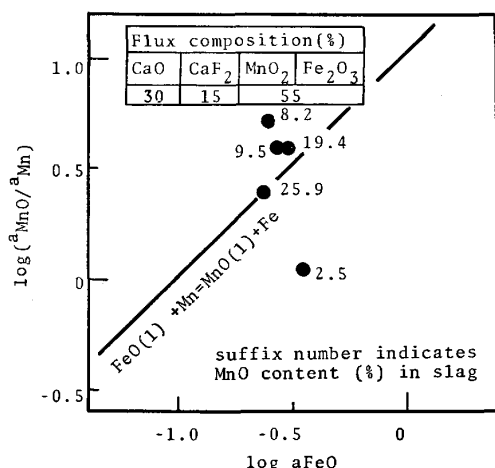


Fig. 11. Relationship between $\log a_{\text{FeO}}$ and $\log(a_{\text{MnO}}/a_{\text{Mn}})$ at minimum phosphorus point.

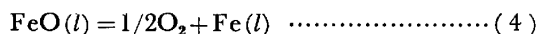
主として反応に寄与していると考え、以下 $\text{MnO}(l)$ を用いた式を使つて論じる。

溶鉄中の Mn の活量 a_{Mn} は H. SCHENCK¹⁷⁾ らの相互作用助係数 ($e_{\text{Mn}}^{\text{O}} = -0.108$, $e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} = -0.0027$, $e_{\text{Mn}}^{\text{S}} = -0.046$) を用いて計算した。

($a_{\text{MnO}}/a_{\text{Mn}}$) と a_{FeO} の関係を Fig. 11 に示す。

スラグ中の MnO 濃度が約 8% 以上になると計算結果は (3) 式の平衡式の上方にずれる傾向にあるが、計算の誤差範囲、実験結果のばらつきなどを考慮すると、 MnO により決まるスラグの酸素ポテンシャルは FeO により決まるそれと同等、少なくとも低くはないと考えられる。

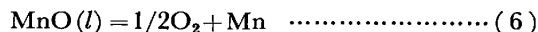
つぎに $\text{FeO}(l)$ により決定される酸素ポテンシャルは (4) 式を用いて (5) 式により求めることができる。



$$\Delta G_4 = 56920 - 11.81 T$$

$$\log P_{\text{O}_2} = 2 \log a_{\text{FeO}} - 10.16 \quad \dots\dots\dots (5)$$

また $\text{MnO}(l)$ により決定される酸素ポテンシャルも同様に (6) 式を用いて (7) 式により求めることができる。



$$\Delta G_6 = 86400 - 25.31 T$$

$$\log P_{\text{O}_2} = 2 \log(a_{\text{MnO}(l)}/a_{\text{Mn}}) - 12.21 \quad \dots\dots (7)$$

ここで求めた酸素ポテンシャルとスラグ中の MnO のモル分率との関係を Fig. 12 に示す。Fig. 11 の結果と同様スラグ中の N_{MnO} が 0.05 (MnO 濃度約 8%) 以上では MnO により支配される酸素ポテンシャルは FeO により支配されるそれとほぼ同等の値にあることを示す。すなわちこれは実験結果で述べたように、 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の反応が $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{MnO}_2$ 系の反応にくらべ速いことから $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{MnO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系ではフラックス添加直後に Fe_2O_3 が先に反応し MnO_2 は少し遅れて反応すると考えられ、最低 P を与える時のスラ

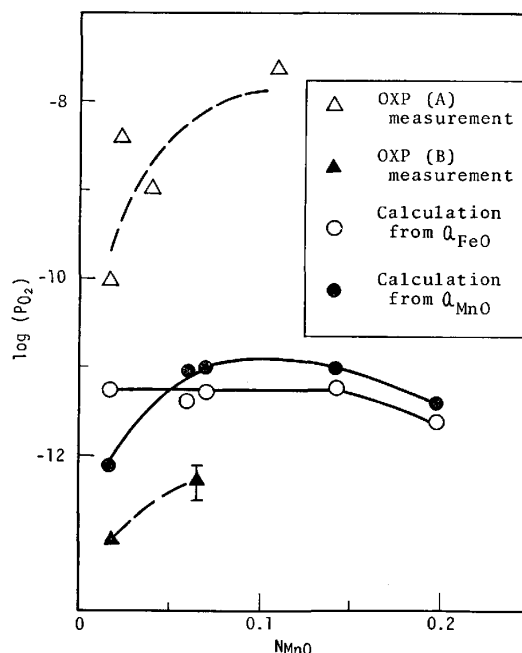


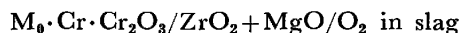
Fig. 12. Effect of mole fraction of MnO on partial pressure of oxygen at minimum phosphorus point.

グの酸素ポテンシャルとしては MnO により支配される値は FeO により支配される値とほぼ同じ値を維持することができるものとする。

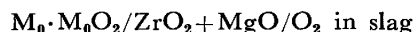
このように MnO により支配される酸素ポテンシャルはスラグ中の MnO 濃度が増大するにつれて大きくなる。また $N_{\text{MnO}} = 0.2$ になると酸素ポテンシャルは低下し始めるが、これはスラグ採取時固体スラグを取つて分析に供していることからその値の正確さの点では更に詳しい検討を要する。

以上の酸素ポテンシャルの計算結果の妥当性を確認するため、酸素センサーを用いてスラグの酸素濃度を実際に測定した。用いた酸素センサー (OXP) は標準電極の異なる二種類で、それぞれ得られた結果を Fig. 12 に示す。

OXP (A)



OXP (B)



いずれの酸素センサーを用いた場合も MnO のモル分率が増大するにつれて酸素ポテンシャルは高くなり、 MnO から求めた計算結果と同じ傾向が得られた。なおこれらの絶対値については CO 気泡の影響や酸素センサーの使用可否そのものに問題があるので今後更に詳しく調査する必要がある。

4.5 スラグの脱りん能、脱硫能

C. WAGNER¹⁸⁾ は phosphate capacity C_{PG} を (8) 式で

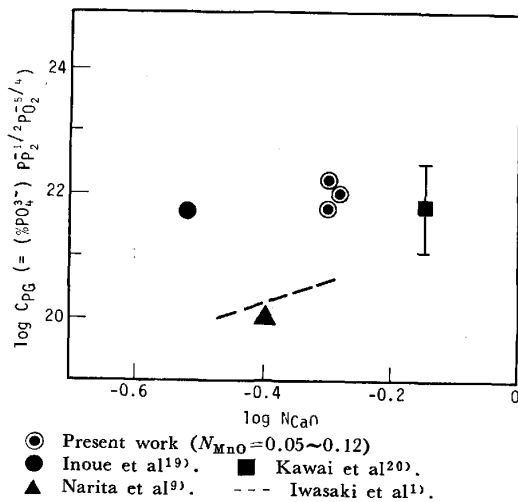


Fig. 13. Comparison of phosphate capacities of various slags.

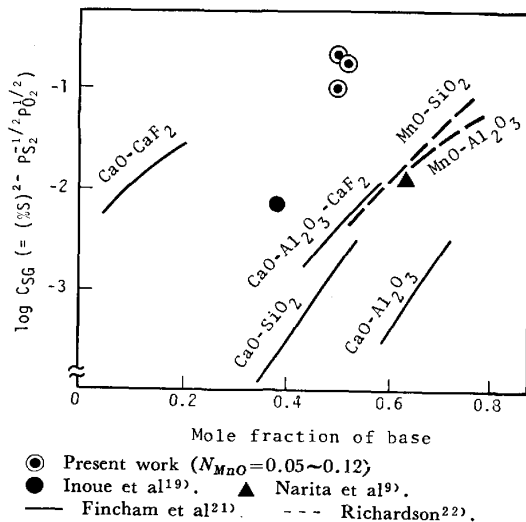
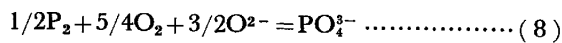


Fig. 14. Comparison of sulphide capacities of various slags.

定義している。



$$C_{PG} = (\%PO_4^{3-}) \cdot P_2^{-1/2} \cdot P_{O_2}^{-5/4} \\ = K_8 a_{O^{2-}}^{3/2} \cdot f_{PO_4^{3-}}^{-1}$$

更にりの分配比は(9)式であらわすことができる。

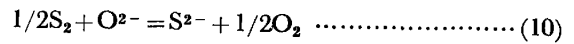
$$(\%PO_4^{3-}) / [\%P] = C_{PG} \cdot f_P \cdot K_F^{-1} \cdot P_{O_2}^{5/4} \quad (9)$$

ここで K_8 は(8)式の, K_F は $1/2P_2 = P$ (%) の平衡定数をそれぞれあらわし, $a_{O^{2-}}$ は酸素イオンの活量, $f_{PO_4^{3-}}$ は PO_4^{3-} の活量係数, f_P は金属の P の活量係数をそれぞれ表す。

本実験結果で得られた C_{PG} を Fig. 13 に示す。

本実験で得られた C_{PG} は他の研究者ら¹⁾⁹⁾¹⁹⁾²⁰⁾ の値にくらべ, わずかに高い値を示した。

一方, C. J. B. FINCHAM²¹⁾ は sulphide capacity C_{SG} を(10)式で定義している。



$$C_{SG} = (\%S^{2-}) \cdot P_{S_2}^{-1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \\ = K_{10} \cdot a_{O^{2-}} \cdot f_{S^{2-}}^{-1}$$

更に S の分配比は(11)式で表すことができる。

$$(\%S^{2-}) / [\%S] = C_{SG} \cdot f_S \cdot K_S^{-1} \cdot P_{O_2}^{-1/2} \quad (11)$$

ここで K_{10} は(10)式の, K_S は $1/2S_2 = S$ (%) の平衡定数をそれぞれ表し, $f_{S^{2-}}$ は S^{2-} の活量係数, f_S は金属の S の活量係数をそれぞれ表す。

本実験結果で得られた C_{SG} を Fig. 14 に示す。本実験で得られた C_{SG} は他の研究者ら⁹⁾¹⁹⁾²¹⁾²²⁾ の値にくらべ大きい値を示した。このことから本実験スラグでは酸素ポテンシャルが高いにもかかわらず S 分配比が大きいのは, CaO の活量が 1 でありかつ MnO が塩基性酸化物として付加的に作用した効果が大きかったため, 及びスラグ中の Mn の存在により $f_{S^{2-}}$ を小さくし C_{SG} を大きくしたためとも考えられる。

5. 結 論

脱珪した溶銑に MnO₂ を含む生石灰系フラックスを用いて脱りんした時のスラグ中の MnO の効果について調査した。

CaO-CaF₂-MnO₂-Fe₂O₃ 系フラックスで脱りん処理をした場合, 従来の CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系にくらべて脱りん脱硫が促進され, 更に溶銑中の Mn を増加させることが可能であることがわかった。

脱りん脱硫の最適フラックス組成として, CaO=30%, CaF₂=15%, MnO₂=10~20% および Fe₂O₃=35~45% を得た。

本実験で得られたスラグ中の CaO 活量は 1 であり, 従来の脱りん平衡式が適用できない。従って CaO を増加させても脱りんを促進できないが, MnO を増加させると塩基性酸化物が付加されるため脱りんが促進されると共に脱硫にも有効に作用すると考える。

強い酸化力をもつ MnO₂ はフラックス中の Fe₂O₃ より少し遅れて反応し, 最低 P を与える時のスラグの酸素ポテンシャルは MnO により支配される値と FeO により支配される値とがほぼ同じレベルにあると考えられる。また MnO 濃度がスラグ中に増大するとスラグの酸素ポテンシャルは上昇する傾向にあることを酸素センサーにより確認した。(N_{MnO}<0.12)

脱硫に対してはスラグ中の MnO 濃度が増加すると塩基性酸化物が付加されると共に Mn の存在により $f_{S^{2-}}$ が小さくなるため, スラグの脱硫能が上昇するものと考えられる。

終わりに本研究の発表を許可されました住友金属工業

常務取締役中央技術研究所所長西岡邦夫博士, および本研究に際し終始御指導賜りました梅田洋一副所長, 行俊照夫副所長に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
- 2) T. IKEDA and T. MATSUO: Trans, ISIJ, 22 (1982), p. 495
- 3) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 66 (1980), A145
- 4) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 5) 大谷正康, 徳田昌則, 井上博文: 鉄と鋼, 66 (1980), A137
- 6) 梅沢一誠, 二杉憲造, 有馬良士: 鉄と鋼, 66 (1980), S 729
- 7) 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
- 8) 中村英夫, 河井良彦, 川上公成: 鉄と鋼, 67 (1981), S. 186
- 9) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 大西稔泰, 高木 弥, 勝田順一郎, 佐々木真敏: 鉄と鋼, 67 (1981), S 184
- 10) 小久保一郎, 尾形昌彦, 小菅俊洋, 中嶋睦生, 桑原正年, 山本里見, 山口武和: 鉄と鋼, 65 (1979), S 213
- 11) G.W. HEALY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 12) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2645
- 13) E.T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175 (1953), p. 393
- 14) J. PEARSON: IRON and COAL Trans. Review, 19 (1954), p. 685
- 15) P.N. SMITH and M.W. DAVIES: Trans. Inst. Min. Met., 80 (1971), C 87
- 16) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968), p. 71 [日刊工業新聞社]
- 17) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen
- 18) C. WAGNER: Metall. Trans., 68 (1975), p. 405
- 19) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 210
- 20) 河井良彦, 中村英夫, 川上公成: 学振製鋼 19 委-No. 10390 (昭和 57 年 2 月)
- 21) C.J.B. FINCHAM and F.D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., A 223 (1954), p. 40
- 22) F.D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy Vol. 2, p. 295