

## 技術報告

石灰系フラックスのインジェクションによる  
溶銑の脱りん及び脱硫

© 1983 ISIJ

原 茂太\*・倉田 一郎\*<sup>2</sup>・荻野 和巳\*Dephosphorization and Desulfurization of Molten Pig Iron by  
Injection of CaO-based Fluxes

Shigeta HARA, Ichiro KURATA, and Kazumi OGINO

## Synopsis :

Dephosphorization and desulfurization of molten pig iron by CaO-based fluxes were investigated at 1370°C. The results indicated that simultaneous dephosphorization and desulfurization of pig iron were possible by a selection of flux composition for CaO-based system. By injection of fluxes containing iron oxide, oxidation state at flux-iron interface seemed to be locally controlled. This fact strongly suggested that simultaneous dephosphorization and desulfurization process could be achieved by a selection of flux composition and that of method on flux-metal contact for CaO-based fluxes.

## 1. 緒 言

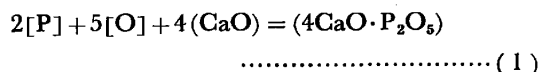
最近、ソーダ系フラックスを使用する溶銑の脱りん・脱硫プロセスが開発され、実操業において使用されている<sup>1)2)</sup>。しかしながら、従来より鉄鋼精錬用の脱りん剤、脱硫剤として広く使用されてきた石灰系フラックスの存在意義を損なうものでなく、それぞれのフラックスの有する特性を考慮して、使い分けられていくものと考えられる。

本邦は石灰資源に富んでおり、資源の有効利用、また省エネルギーという見地からも、石灰系フラックスを巧妙に使用する脱りん・脱硫プロセスの重要性は増大するものと推察される。

ソーダ系フラックスにおいては炭酸ソーダが強塩基としての作用を有するため、溶銑のような比較的低酸素ポテンシャルのもとでも、脱りん・脱硫の同時進行が可能であると言われている<sup>1)2)</sup>。これに対し、石灰系フラックスにおいては溶銑の脱りん・脱硫の同時進行は困難だとされてきた。しかしながら、最近、石灰系フラックスに関しても、フラックスの酸化力の制御や CaCl<sub>2</sub> や CaF<sub>2</sub> などの添加によつて、溶銑の脱りに使用できることが報告された<sup>3)~6)</sup>。したがつて、石灰系フラックスにおいてもその組成や溶銑との接触方法などを考慮することによつて溶銑の同時脱りん・脱硫が可能であると考え、その方法について検討を加えた。その結果を報告する。

## 2. 実 験

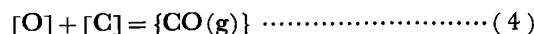
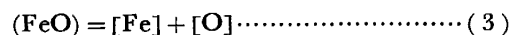
溶銑の酸化反応による脱りんは通常次式によつて示される。



また、HEALY によれば<sup>7)</sup>、高塩基性スラグ-溶鋼間のりんの分配平衡は(2)式によつて与えられる。

$$\log \frac{(\% \text{P})}{[\% \text{P}]} = \frac{22350}{T} + 0.08(\% \text{CaO}) + 2.5 \log (\% \text{FeO}) - 16.0 \quad (2)$$

したがつて、溶銑の脱りんのためのスラグ(もしくはフラックス)としては、酸化力が強く、石灰の活量が高くまた生成されるりん酸の活量を低く保持し得るものが要求される。生成されるりん酸塩の安定性という点から、反応温度は低温ほど有利であると考えられる。しかしながら、(2)式の反応を溶銑に適用する場合、フラックス-溶銑の界面では(3)、(4)式で示される反応が進行するものと考えられる。



著者らの研究によれば<sup>8)9)</sup>、高炉系スラグ-炭素飽和鉄間の平衡時のスラグ中の平衡酸化鉄濃度は 0.1 wt% 程度であり、本実験のような強塩基性スラグにおいては更に低い平衡酸化鉄濃度を示すものと考えられる。したがつて(4)式の平衡が成立とすれば、溶銑中の酸素は著

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1983)

\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

\*<sup>2</sup> 大阪大学工学部 (現:伊奈製陶(株)) (Faculty of Engineering, Osaka University, now Ina Seito Co., Ltd)

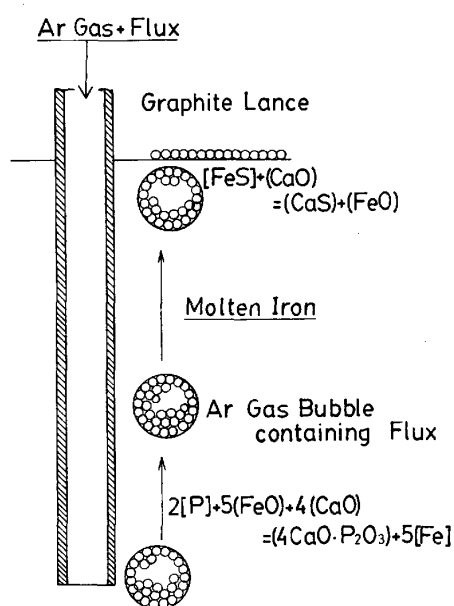
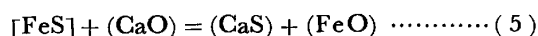


Fig. 1. Schematic illustration on simultaneous Dephosphorization and desulfurization process.

しく低く保持され、平衡論的には溶鉄の脱炭なしに反応(1)の進行は困難であると考えられる。

一方、溶鉄の脱硫反応は通常次式で与えられる。



したがって、脱硫用のフラックスとしては酸化力が低く、石灰の活量の高いものが望ましいと考えられる。また、反応温度も高い方が有利であると考えられる。

このように溶鉄の脱りん・脱硫に関してスラグに要求される性質は異なっており、それら要件をすべて満足するスラグ組成を選択することは困難であると思われる。そこで、本研究においては、溶鉄中にフラックスを Ar ガスを用いて吹き込み、反応(1)、(4)の速度の遅速、スラグ組成の反応中の変化を考慮して、脱りん・脱硫反応プロセスを連続して進行させることを考えた。そのモデルを Fig. 1 に示す。石灰および酸化剤としての酸化鉄を含むフラックスを溶鉄中に吹き込むと溶鉄中のりんは酸化され、石灰と反応してりん酸石灰として固定される。フラックスはこの反応によつて酸化力を失いながら鉄浴中を上昇し、浮上する。浮上したフラックス中の未反応の石灰はそこで溶鉄中の硫黄と反応する。このようなプロセスの構成が可能か否かを検討するため以下の実験を行った。

最初の実験では種々のフラックスと溶鉄とを接触させ、溶鉄中のりんと硫黄濃度の変化を調査し、脱りん・脱硫に適したフラックス組成の選択を目的とした。

本実験に使用した装置の概略を Fig. 2 に示す。溶解には高周波誘導加熱炉を用い、試料は内径 38 mmφ、深

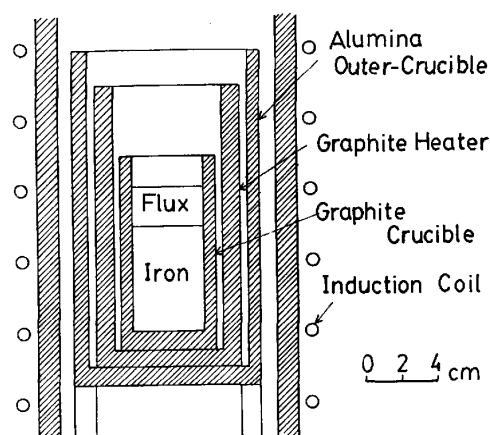


Fig. 2. Experimental assembly for flux-iron reaction.

Table 1. Flux composition

Run No.	Flux composition	Weight
1	25% CaO-75% FeO	32g
2	33.3% CaO-16.7% FeO-50% CaF <sub>2</sub>	30g
3	20% CaO-20% FeO-20% CaF <sub>2</sub> -40% NaF	40g
4	16.7% CaO-20.8% FeO-41.7% CaF <sub>2</sub> -20.8% CaCl <sub>2</sub>	48g

さ 135 mm の黒鉛るつばに保持された。黒鉛るつばの外側には内径 58 mmφ、外径 75 mmφ、高さ 230 mm の黒鉛発熱体を配置し、更にその外側に内径 57 mmφ、高さ 260 mm の焼結アルミナ外筒を配置した。実験はすべて大気中で行つた。反応温度は 1370°C で、鉄浴中に Pt6Rh-Pt30Rh 熱電対を浸漬して測定した。フラックスとしては化学試薬を配合し、鉄るつばを用いて溶解後、鉄板上に流出して急冷凝固したものを使用した。その組成と各溶解での使用量を一括して Table 1 に示す。Run No. 1, 3, 4 では装入石灰量が 8 g と一定になるように装入スラグ量を決定し、No. 2 においてはスラグ中の酸化鉄を十分に確保するために装入石灰量を 10 g としている。炭素飽和鉄は電解鉄 (0.005% C, 0.005% S, 0.004% P, 0.005% Si, 0.005% Mn) を黒鉛るつばの中に溶解し加炭して作製し、各溶解ごとに 400 g を使用した。りんと硫黄濃度は Fe-11% P 合金と試薬 FeS を添加し、約 0.1% になるように調製した。

インジェクションの実験には Fig. 3 に示す装置を用いた。溶解は高周波加熱炉を用いて大気中で実施した。吹き込み用ランスとしては Fig. 4 に示すように内径 15 mmφ の黒鉛パイプを用い、吹き込み用ガスは Ar である。溶鉄試料は各溶解につき約 10 kg を使用し、内径 100 mmφ の黒鉛るつば中に 190 mm の鉄浴の深さを確保した。吹き込みランスはるつば底部より 50 mm 上方に固定した。Ar ガスの吹き込み速度は約 2 l(STP)/min とし、フラックスの装入が完了した後も、実験終了時まで継続して流した。実験温度は 1370 ± 10°C に保

Table 2. Dephosphorization and desulfurization of molten pig iron.

Run No.	Flux composition	Dephosphorization	Desulfurization
1	25% CaO-75% FeO	45%	13%
2	33.3% CaO-16.7% FeO-50% CaF <sub>2</sub>	85%	54%
3	20% CaO-20% FeO-20% CaF <sub>2</sub> -40% NaF	29%	83%
4	16.7% CaO-20.8% FeO-41.7% CaF <sub>2</sub> -20.8% CaCl <sub>2</sub>	68%	76%

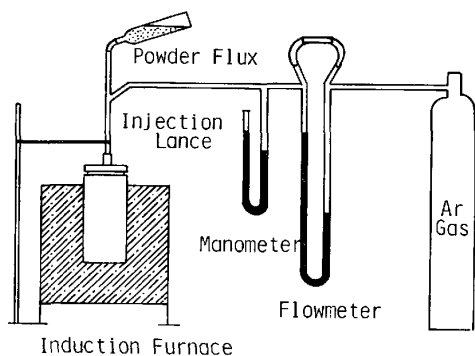


Fig. 3. Experimental apparatus for injection.

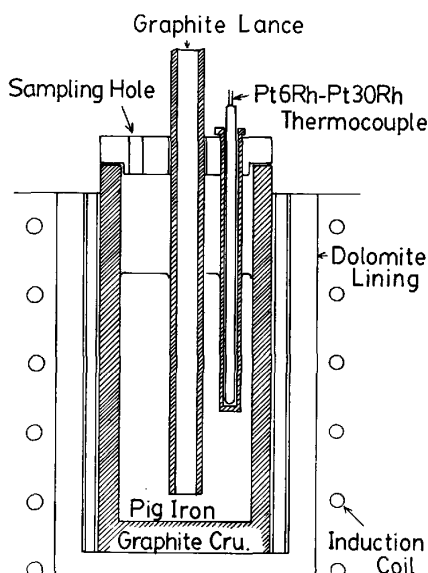


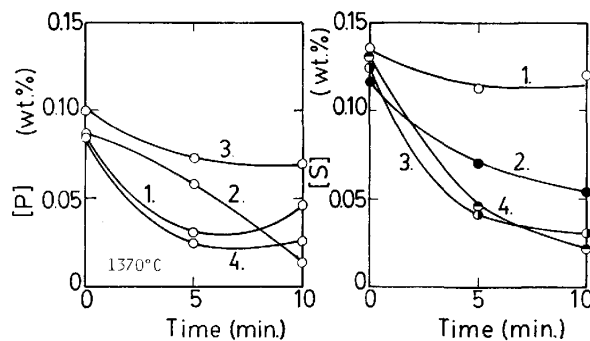
Fig. 4. Experimental assembly for flux injection.

持した。

鉄の試料は石英管を用いて吸引採取し、JIS-G-1214の容量法によつてりんを、JIS-G-1215の重量法によつて硫黄を分析定量した。

### 3. 結果および考察

溶銑と各種フラックスを1370°Cで接触させた場合、銑鉄中のりんと硫黄濃度の時間変化をFig. 5に示す。この場合、石灰-酸化鉄2元系フラックスを基本とし、この系のフラックスを良く溶解すると考えられるCaF<sub>2</sub>, NaF, CaCl<sub>2</sub>などを加えた多元系フラックスを使用した。これらフッ化物や塩化物の添加は酸化鉄の活量の増加<sup>10)</sup>、したがつてフラックスの酸化力の増加に寄与することが期待できるものと考えられる。



Flux : 1. 25% CaO-75% FeO 32 g  
 2. 33.3% CaO-16.7% FeO-50% CaF<sub>2</sub> 30 g  
 3. 20% CaO-20% FeO-20% CaF<sub>2</sub>-40% NaF 40 g  
 4. 16.7% CaO-20.8% FeO-41.7% CaF<sub>2</sub>-20.8% CaCl<sub>2</sub> 48 g  
 Metal : Carbon-saturated Iron 400 g

Fig. 5. Change of phosphorus and sulfur in metal with time.

本実験結果はCaO-FeO系フラックスでは脱りん作用は高いが、脱硫作用は比較的小さいことを示している。これに対し、CaF<sub>2</sub>, NaF, CaCl<sub>2</sub>などを含む系では脱りん・脱硫の同時進行が可能であることを示した。とくに、Run 4において使用したCaF<sub>2</sub>とCaCl<sub>2</sub>を含むフラックスにおいては、反応開始後10minで脱りん率68%、脱硫率76%を得た。本実験において得られた反応開始より10min後の脱りん率、脱硫率を一括してTable 2に示す。今、脱りん反応、脱硫反応として(1)式および(5)式を仮定した場合、脱りんおよび脱硫に利用された石灰の割合はCaO-FeO系フラックスでは反応開始5min後で12%、CaO-FeO-CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>系では約18%程度である。従来から報告されているように<sup>3)5)</sup>、CaCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>を含むフラックスは脱りんと脱硫の同時進行が可能である。Run 1とRun 2との比較から明らかのように、脱りに利用される石灰の割合は約10%である。したがつてこれら添加物はフラックスの脱硫作用の向上に寄与するものと考えられる。

フラックスを溶銑中に黒鉛ランスを通して吹き込んだ場合の溶銑中のりんおよび硫黄濃度の変化をFig. 6およびFig. 7に示す。Fig. 6はCaO-FeO系フラックス285gを2minで浴中に吹き込んだ場合で、吹き込み開始と共にりんは急激に低下し、その後Arガスのみの吹き込みを継続しても溶銑中のりん濃度の減少はわずかである。これに対し、硫黄濃度はフラックスの吹き込み完了後低下し始め、時間と共に減少した。なお石

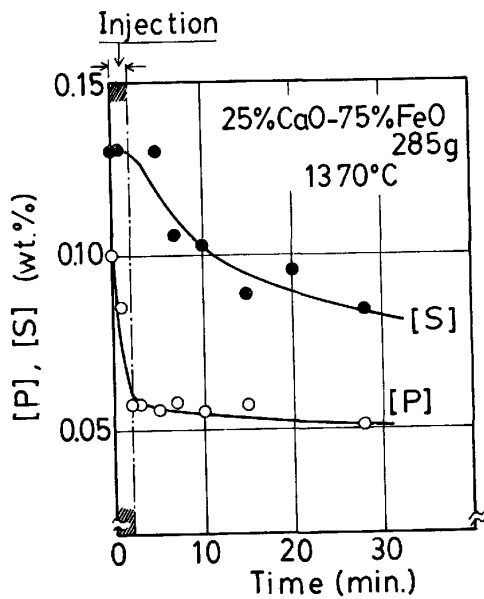


Fig. 6. Dephosphorization and desulfurization of pig iron by injection of 25%CaO-75%FeO flux.

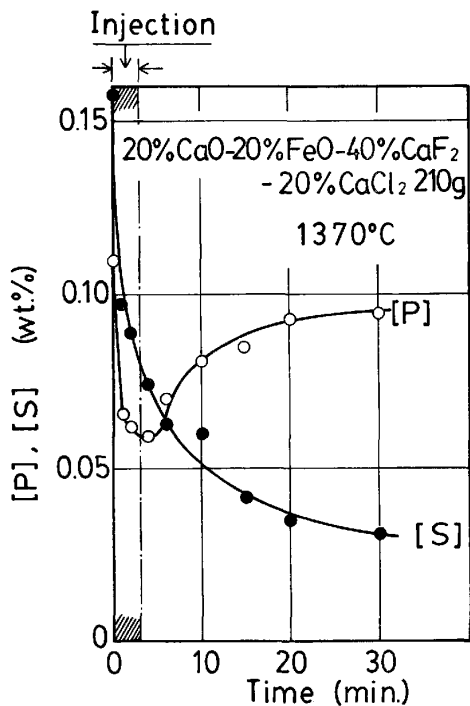


Fig. 7. Dephosphorization and desulfurization of pig iron by injection of 20%CaO-20%FeO-40%CaF<sub>2</sub>-20%CaCl<sub>2</sub> flux.

灰の利用率は反応開始 30 min 後において 36% を示した。実験終了後のフラックスの性状の観察によれば、フラックスの色調は吹き込み前の黒色から白色へと変化しており、スラグ中の酸化鉄濃度は非常に低下している。また表面に浮上したスラグの性状からスラグは浮上中に酸化鉄濃度を低下させ、浮上後は固体に近い状態で浴表面に存在していたものと推察された。

前半の実験において鉄浴の表面にフラックスを装入した場合、脱りんと脱硫が同時に進行し、比較的良好な脱りん率、脱硫率を得た CaO-FeO-CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 系フラックスのインジェクション実験の結果を Fig. 7 に示す。この系のフラックスにおいても、CaO-FeO 系の場合と同様にインジェクション中に著しく脱りんされているのが観察される。吹き込み終了時（反応開始後 4 min 経過）の石灰の利用率は 79% であり、その内容は脱りに 44%、脱硫に 35% 利用されていることを示した。その後復りんが生じ、石灰の脱りんに対する利用率は 13% まで低下するが、脱りん、脱硫を含めた全体としての石灰の利用率は 76% と時間によつてほとんど変化しないことを示している。このことはこの系のフラックスではフラックスの吹き込み浮上中に脱りん・脱硫反応が同時に進行し、反応の進行と共にスラグ中の酸化鉄濃度が減少していくものと考えられる。スラグは浴面に浮上後、溶鉄中の炭素と反応して更に酸化鉄濃度を低下し、スラグ-鉄界面で再度りん酸塩の還元による復りんを生じ、反応(1)の逆反応によつて生成される石灰が脱硫に寄与することから、石灰の吹き込み終了後の石灰の利用率はプロセスを通じてほぼ一定に保持されたものだと推察される。したがつてこの系のフラックスについては鉄浴面に浮上後、外部より酸化力を付加する手段、たとえば浴面に対する空気の吹き付け<sup>6)</sup>や酸化鉄の分割装入の継続などを用いれば復りんを生ずることなしに脱りんと脱硫とが同時に行い得ると思われる。

#### 4. 結 論

石灰と酸化鉄を含むフラックスの溶鉄の脱りんと脱硫実験を 1370°C で行つた。その結果、CaO-FeO 系フラックスを用いても、インジェクションを行うことによつて脱りんと脱硫の同時進行が可能であることを示した。すなわち同一容器内において溶鉄-フラックス界面の酸素ポテンシャルを変えることが可能であることを示している。

これに対し、フラックスを鉄浴面上に装入して脱りんと脱硫の同時進行の可能なフッ化物、塩化物を含むフラックスではインジェクションを行うと時間の経過と共に復りんが生じ、浮上したスラグに酸化力を外部より付加する必要があるものと考えられる。以上の結果からフラックスの組成に応じてフラックスの装入法を検討すれば溶鉄の効果的な同時脱りん・脱硫法の構成が可能であることを示している。

本研究を行うにあたり、研究費の一部は鉄鋼基礎共同研究会融体反応部会の援助によつたことを付記し謝意を

表します。

### 文 献

- 1) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 2) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1848
- 3) 竹之内明夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1133
- 4) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), S 028

- 5) 梅沢一誠, 二杉憲造, 有馬良士: 鉄と鋼, 66 (1980), S 729
- 6) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 210
- 7) G.W. HEALY: JISI (1970) 7, p. 664
- 8) 荻野和巳, 原 茂太, 足立 彰, 桑田 寛: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 28
- 9) 足立 彰, 荻野和巳, 末滝哲郎, 斎藤哲也: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1857
- 10) 例えば, エレクトロスラグ再溶解用スラグの性質 (1979), p. 89 [日本鉄鋼協会]

### 脱りん・脱硫 (石灰系スラグ) の関連文献

(鉄と鋼 昭和 53 年—昭和 58 年 10 月号まで)

無印は講演概要, (論)は論文, (技)は技術報告を表す。

- 連続予備脱磷法の数学モデルについて 福沢, ほか 64 (1978) 4, S 189
- 連続脱磷炉による溶鉄の予備処理について(論) 福沢, ほか 64 (1978) 14, p. 2109
- 含  $\text{CaF}_2$  スラグによる溶鉄の脱硫速度 竹内, ほか 65 (1979) 4, S 11
- $\text{CaO-CaCl}_2$  系精錬剤の特性と脱磷, 脱硫の反応条件 井上, ほか 65 (1979) 4, S 13
- $\text{CaO}$  系スラグによる溶鉄の連続精錬試験結果 山本, ほか 65 (1979) 4, S 214
- ライム系フラックスによる溶鉄脱磷 (溶鉄の同時脱磷脱硫反応に関する研究—3) 井上, ほか 65 (1979) 4, S 219
- $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  系スラグによる溶鉄の脱磷速度 岩井, ほか 65 (1979) 4, S 220
- 固体  $\text{CaO-CaF}_2$  による溶鉄の脱硫反応に関する研究 木村, ほか 65 (1979) 4, S 222
- 固体酸化鉄による溶鉄の脱 Si 処理 (スラグミニマムプロセスの開発—2) 伊藤, ほか 65 (1979) 11, S 736
- 溶鉄脱りん温度におけるスラグ・メタル間のりんの分配 岩崎, ほか 65 (1979) 11, S 740
- 硫酸カルシウムによる炭素飽和溶鉄の脱りん(論) 井上, ほか 65 (1979) 13, p. 1858
- $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  系フラックスによる溶鉄の脱りん 森, ほか 66 (1980) 4, S 224
- 底吹き転炉における低 Si 溶鉄の脱りん・脱硫反応 森下, ほか 66 (1980) 4, S 226
- 石灰系フラックスの吹き込みによる溶鉄の脱リンおよび脱硫 原, ほか 66 (1980) 11, S 727
- $\text{CaO}$  系フラックスの精錬能におよぼすアルカリ化合物添加の効果(溶鉄および溶鋼の脱 P に関する研究—1) 成田, ほか 66 (1980) 11, S 728
- $\text{CaO}$  系スラグによる溶鉄の脱 P, 脱 S 挙動 梅沢, ほか 66 (1980) 11, S 729
- 底吹き転炉を用いた溶鉄予備処理法の開発 (生石灰による溶鉄予備処理法の開発—1) 馬田, ほか 66 (1980) 11, S 730
- 底吹き転炉を用いた溶鉄予備処理の炉内反応解析 (生石灰による溶鉄予備処理法の開発—2) 森下, ほか 66 (1980) 11, S 731
- 純酸素底吹き転炉による溶鉄の脱磷反応機構 (生石灰による溶鉄予備処理法の開発—3) 竹内, ほか 66 (1980) 11, S 732

- $\text{CaO-CaCl}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系融体の酸化鉄の活量測定 (電気化学的手法による熔融スラグ中の酸化鉄の活量測定—2) 荒戸, ほか 66 (1980) 11, S 900
- 固体鉄飽和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  系スラグの熱力学 萬谷, ほか 66 (1980) 11, S 902
- 固体鉄飽和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  系および  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$  系スラグの熱力学 萬谷, ほか 66 (1980) 11, S 903
- 溶鉄中のマンガンの  $\text{Fe}_2\text{O}_3(+\text{MnO})\text{-CaO}(+\text{MgO})\text{-SiO}_2$  系スラグによる酸化速度(論) 篠崎, ほか 67 (1981) 1, p. 70
- 溶鉄処理温度におけるスラグ-メタル間のりんの分配 (論) 岩崎, ほか 67 (1981) 3, p. 536
- 純酸素底吹き転炉による溶鉄の脱磷反応機構 (生石灰による溶鉄予備処理法の開発—5) 竹内, ほか 67 (1981) 4, S 11
- $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  による溶鉄脱磷法の検討 尾野, ほか 67 (1981) 4, S 127
- スケールアップ時の脱 P, 脱 S 処理条件 ( $\text{CaO}$  系フラックスによる溶鉄脱 P, 脱 S 処理方式の開発—2) 山広, ほか 67 (1981) 4, S 181
- 溶鉄の優先脱 P 条件 ( $\text{CaO}$  系フラックスによる溶鉄脱 P, 脱 S 処理方式の開発—3) 梅沢, ほか 67 (1981) 4, S 182
- $\text{CaO}$  フラックス・インジェクション法による溶鉄脱磷技術の開発(溶鉄および溶鋼の脱磷に関する研究—3) 成田, ほか 67 (1981) 4, S 184
- $\text{CaO}$  系フラックス・インジェクション法による溶鉄脱磷の精錬挙動 (溶鉄および溶鋼の脱磷に関する研究—4) 成田, ほか 67 (1981) 4, S 185
- 石灰系溶鉄脱りんスラグの最適組成 中村, ほか 67 (1981) 4, S 186
- ハロゲン化合物を含む  $\text{CaO}$  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, ほか 67 (1981) 4, S 187
- 生石灰による溶鉄脱磷処理 (上底吹き転炉の開発—6) 橋, ほか 67 (1981) 4, S 268
- 精錬プロセスにおける攪拌効果 ( $\text{CaO}$  系フラックスによる溶鉄脱 P, 脱 S 処理方式の開発—4) 中尾, ほか 67 (1981) 12, S 867
- 100 kg 大気炉での生石灰-酸素インジェクションによる溶鉄の脱 P 挙動 金子, ほか 67 (1981) 12, S 933
- $\text{CaO}$  系フラックスの  $\text{O}_2$  インジェクションによる溶鉄