

## 論 文

CaO-CaCl<sub>2</sub> 系フラックスによる溶銑の同時脱燐, 脱硫井上 博文\*・重野 芳人\*<sup>2</sup>・徳田 昌則\*・大谷 正康\*On Simultaneous Dephosphorization and Desulphurization of Pig Iron with CaO-CaCl<sub>2</sub> Fluxes

Hiromi INOUÉ, Yoshihito SHIGENO, Masanori TOKUDA, and Masayasu OHTANI

## Synopsis :

Characteristics of CaO-CaCl<sub>2</sub> fluxes were studied in order to develop a new refining process of hot metal which would enable the production of steelmaking slag to decrease from the standpoint of environmental issues and improvement of controllability of LD process. Conditions of simultaneous dephosphorization and desulphurization of hot metal were investigated based on electrochemistry of the slag-metal system.

The results are summerized as follows :

- 1) Larger distribution ratios of sulphur and phosphorus of the flux to the metal are necessary for simultaneous dephosphorization and desulphurization of hot metal from equilibrium and kinetic considerations.
- 2) Anodic reaction of phosphorus removal from the iron saturated with carbon is coupled with the cathodic reaction of sulphur removal, in the case of using a flux with large sulphide and phosphate capacities such as CaO-CaCl<sub>2</sub>. But additional oxidizers are necessary to attain effective dephosphorization.
- 3) CaO-CaCl<sub>2</sub> was found to have many excellent characteristics such as larger phosphate as well as sulphide capacities than those of conventional slags, extremely low viscosity like water, low melting point and the small rate of vaporization.
- 4) High alumina brick is hardly attacked by CaO-CaCl<sub>2</sub> but high zirconia brick is eroded remarkably.

## 1. 結 言

近年, 工業の飛躍的な発展にともない鋼材々質における P および S などの不純物の低減に対する要求は厳しくなりつつある. また, 将来における我が国の輸入鉄鉱石中の燐濃度は増大し, 脱燐のため転炉スラグの発生量はますます増大することが予想されるため, ソーダ灰あるいは CaO 系フラックスを用いた溶銑脱燐が指向され, 工業的規模での実験が試みられている<sup>1)~3)</sup>.

なかでも, 循環再利用が可能で精錬特性のすぐれたフラックスによる溶銑の脱燐は, 省資源および環境問題などの産業界の動向ならびに社会的要請に積極的にこたえるものである.

一方, 鉄鋼精錬におけるスラグ-メタル間反応には WAGNER-TRAUD の腐食理論<sup>4)</sup>が適用でき, スラグ-メタル界面の電位 (混成電位) が重要な役割を演ずる.

混成電位の概念は, これまで炭素飽和溶銑の脱硫<sup>5)</sup> および炭素飽和溶銑による SiO<sub>2</sub> の還元<sup>6)</sup> など非平衡状態での多元系反応の解析に適用され, その妥当性が明らか

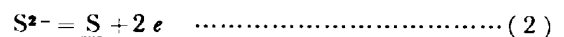
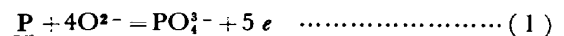
にされてきた. これらのスラグ-メタル間反応の電気化学を他の反応系に適用することにより, ただ現象の解析にとどまらず, いくつかの反応ならびにその反応条件を予測することが可能となる.

たとえば, 従来酸素ポテンシャルの違いから困難とされていた同時脱燐, 脱硫反応ならびに溶銑脱燐を効率よく行うために具備すべき精錬剤の特性ならびに反応条件などの予測が可能となる.

本研究は, 電気化学的手法・概念をフラックス-メタル間反応に適用し, 新精錬剤の開発と溶銑の同時脱燐, 脱硫を目的としたものである.

## 2. 同時脱燐, 脱硫の原理

いま, フラックスとメタルの間に (1) および (2) 式の電極反応を考えると, メタルに対しフラックスの電位が



$E_M$  にあるとき P および S の過電圧をそれぞれ  $\eta_P$  および  $\eta_S$  とすれば, P および S の反応速度  $\dot{n}$  は次式で与え

昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 2 月 25 日受付 (Received Feb, 25, 1982)

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

\*<sup>2</sup> 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

られる<sup>7)</sup>.

$$\dot{n}_p = \dot{n}_{o,p} \left\{ \frac{a_p}{\bar{a}_p} \cdot \left( \frac{a'_{O^{2-}}}{\bar{a}'_{O^{2-}}} \right)^4 \exp(Q_p \eta_p) - \frac{a'_{PO_4^{3-}}}{\bar{a}'_{PO_4^{3-}}} \exp(Q_p' \eta_p) \right\} \dots\dots\dots (3)$$

$$\dot{n}_s = \dot{n}_{o,s} \left\{ \frac{a'_{S^{2-}}}{\bar{a}'_{S^{2-}}} \exp(Q_s \eta_s) - \frac{a_s}{\bar{a}_s} \exp(Q_s' \eta_s) \right\} \dots\dots\dots (4)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_{o,i} &= I_{o,i} / Z_i F \\ &= k_{o,i}^+ \bar{a}'_i \alpha_i \bar{a}_i (1 - \alpha_i) \exp(Q_i E_i^q) \\ &= k_{o,i}^- \bar{a}'_i \alpha_i \bar{a}_i (1 - \alpha_i) \exp(Q_i' E_i^q) \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

$$Q_i = \alpha_i Z_i F / RT, \quad Q_i' = -(1 - \alpha_i) Z_i F / RT$$

ここに、 $k_{o,i}^+$ ,  $k_{o,i}^-$  はそれぞれメタルおよびフラックス間の電位がゼロのときのアノードおよびカソード方向の速度定数、 $\alpha_i$ ,  $\alpha_i'$  はそれぞれメタルおよびフラックス相における  $i$  成分の界面におけるモル濃度で表した活量、 $\bar{a}_i$ ,  $\bar{a}_i'$  はそれぞれメタルおよびフラックス相における  $i$  成分の相本体におけるモル濃度で表した活量、 $I_{o,i}$  は  $i$  成分の交換電流密度、 $E_i^q$  は標準単極電位、 $\alpha_i$  は遷移係数、 $Z_i$  は反応電子数、 $R$  はガス定数、 $F$  はファラデー定数、 $T$  は絶対温度をあらわす。

フラックス-メタル (以後 F-M と略記) 間反応は多元系反応であり、いくつかのアノード反応とカソード反応が (6) 式の電気的中性条件の制約のもとに進行し<sup>8)</sup>,

$$\sum_i Z_i \dot{n}_i F = \sum_i I_i = 0 \dots\dots\dots (6)$$

個々の反応に対する駆動力である  $\eta_i$  は内部分極で与えられ、(7) および (8) 式であらわされる<sup>7,9)</sup>.

$$\eta_i = E_M - E_i \dots\dots\dots (7)$$

$$E_i = E_i^q + (RT / Z_i F) \ln (\bar{a}_i' / \bar{a}_i) \dots\dots\dots (8)$$

ここに、 $E_i$  は  $i$  成分の単極電位をあらわす。

一般に、溶銑の脱硫反応は (2) 式の左向き、すなわち、カソード反応で進行するので、脱硫を促進するためには (4) 式の第 2 項を大きくしなければならない。したがって、 $\eta_s$  を小さくする必要がある。 $\eta_s$  は負の値であるので、反応の駆動力である  $\eta_s$  をできるだけ小さくするためには、 $E_M$  を小さくするか  $E_s$  を大きくすればよく、 $\bar{a}_s / \bar{a}'_{S^{2-}}$  比を大きくすることによりその条件が満足される。これはフラックスの塩基度を高く、 $f_{S^{2-}} (S^{2-}$  の活量係数) を小さくすることにより達成することができる。し、 $E_M$  は酸素ポテンシャルに対応するので<sup>9)</sup>、脱硫反応は酸素ポテンシャルが低い状態で行うのが望ましいということになる。

一方、脱磷反応については、(3) 式より脱硫反応とは反対に P の過電圧  $\eta_p (> 0)$  および  $E_M$  を大きくしなければならない。しかし、系全体の酸素ポテンシャルが低

く、 $E_M$  が小さい場合であつても  $E_p$  を小さくすることにより  $\eta_p$  を大きくすることは可能である。つまり、塩基度を高く、 $f_{PO_4^{3-}} (PO_4^{3-}$  の活量係数) を小さくすることにより  $E_p$  がより卑な電位となるために  $E_M$  が小さい場合でも脱磷は進行する。

このように、塩基度の高いフラックスを用いれば、S のカソード反応が進行し、同時に P のアノード反応を対置させることにより、原理的に同時脱磷、脱硫が可能であることが予測される。

また、脱磷、脱硫にとって速度論的要因であるメタルおよびフラックス側の物質移動を容易にすることが不可欠で、低粘性、低融点かつ高塩基性のフラックスを選定し、反応系を攪拌するなどの対策を講ずる必要がある。

そこで、溶銑の同時脱磷、脱硫を可能とするフラックスの選択にあつては、つぎの 1)~6) の条件を設定した。

- 1) 資源の豊富な石灰を使用すること、
- 2) 1500°C 以下の溶銑を対象とし、脱炭反応をできるだけ抑制し、脱磷反応が優先的に進行しうる比較的低い温度で使用しうること、
- 3) 溶融しやすく、低粘性で  $a_{CaO}$  の低下が少ないこと、
- 4) スラッグの再処理が容易で循環再利用が可能なこと、
- 5) 原料が安価であること、
- 6) 作業環境を悪化しないこと。

これらの条件を満足するフラックスとして、CaO-CaCl<sub>2</sub> を採用した。

### 3. CaO-CaCl<sub>2</sub> 系フラックスの高温特性

CaCl<sub>2</sub> の鉄鋼精錬用フラックスとしての適用性を調べるため、1) CaCl<sub>2</sub> に対する CaO の溶解度、2) CaCl<sub>2</sub> の蒸発および蒸気圧、3) CaO-CaCl<sub>2</sub> の粘性、4) 耐火物との反応性および 5) Cl<sub>2</sub> の発生などについて検討した。

#### 3.1 CaCl<sub>2</sub> に対する CaO の溶解度

1350°C における CaCl<sub>2</sub> に対する CaO の溶解度は、1000°C までの CaO-CaCl<sub>2</sub> 状態図<sup>10)</sup> より約 25 mol% (14.4 wt%) と推定される。また、CaCl<sub>2</sub> に対する Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の溶解度は約 40 wt% で初品に chlorapatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl の存在が認められる<sup>11)</sup>。

#### 3.2 CaCl<sub>2</sub> の蒸発速度および蒸気圧

Fig. 1 に白金あるいはアルミナるつぼ (内径 20~30 mmφ × 40 mm) に装入した CaCl<sub>2</sub> の蒸発速度を熟天秤を用いて Ar 気流中 (200 ml/min) で測定した結果を示

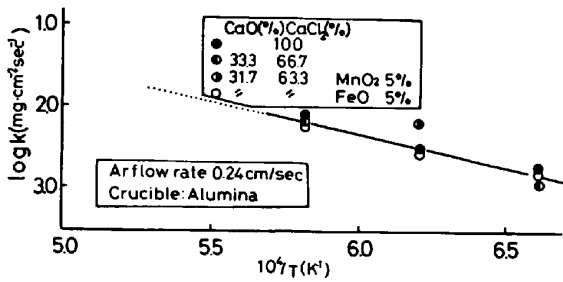


Fig. 1. Temperature dependence of the rate of vaporization of  $\text{CaCl}_2$ .

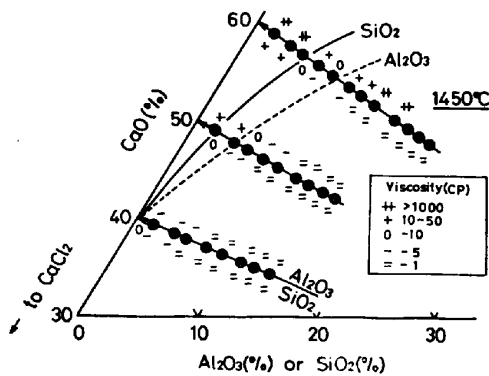


Fig. 2. Effect of alumina and silica on the viscosity of  $\text{CaO-CaCl}_2$ .

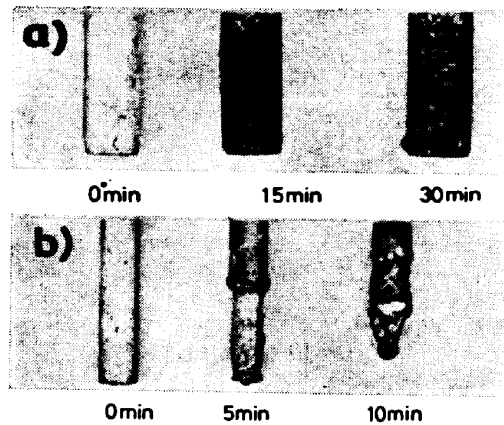
す。1350°Cにおける $\text{CaCl}_2$ の蒸発速度は $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ で温度の上昇とともに増大する。 $\text{CaO-CaCl}_2$ ならびに $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}_2$ を添加したフラックスの蒸発速度は $\text{CaCl}_2$ 単味のそれと大きな差は認められない。1350°Cにおける蒸発速度より $\text{CaCl}_2$ の蒸気圧は約1 mmHgと推定され、HILDENBRANDらによる実験式<sup>12)</sup>からの外挿値約7 mmHgとほぼ一致する。1400°Cにおける $\text{CaCl}_2$ の蒸気圧は他の塩化物や弗化物の蒸気圧<sup>13)</sup>に比べて1~2桁低く、 $\text{MgF}_2$ <sup>14)</sup>および $\text{CaF}_2$ <sup>15)</sup>のそれより1~2桁高い値であるが、転炉の火点温度を約2000°Cとすれば、転炉スラグからの $\text{CaF}_2$ の蒸気圧約10 mmHgと同程度の値を示す。

### 3.3 CaO-CaCl<sub>2</sub>の粘性

1250~1350°C、 $\text{N}_2$ 雰囲気中で回転円筒法により $\text{CaO-CaCl}_2$ の粘性測定を試みた。33.3% $\text{CaO-66.7\%CaCl}_2$ (重量パーセント)の粘性は高炉系スラグの粘性より著しく低く、そのうえ懸濁 $\text{CaO}$ が存在するため正確な結果を得ることはできなかったが、定性的にはつぎの知見が得られた。

33.3% $\text{CaO-66.7\%CaCl}_2$ の1350°Cにおける粘性は高炉スラグの粘性<sup>16)</sup>より約2桁低く、ほぼ10 cpと推定される。

Fig. 2は、1450°Cにおける $\text{CaO-CaCl}_2$ 系フラッ



a) High alumina brick (95.5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
b) Zirconia brick (58.0% $\text{ZrO}_2$ , 35.5% $\text{SiO}_2$ , 7.1% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
Photo. 1. Attack tests of refractories by  $\text{CaO-CaCl}_2$  at 1450°C.

クスの粘性を水の粘性との比較から定性的に示したものである。 $\text{CaO}$ 濃度の増加は懸濁 $\text{CaO}$ 量を増大させ粘性を急激に増大させる。40% $\text{CaO-60\%CaCl}_2$ の粘性は1350°Cにおける33.3% $\text{CaO-66.7\%CaCl}_2$ のそれに相当し、その粘性は約10 cpである。図中実線は $\text{SiO}_2$ 、点線は $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加したフラックスの等粘性曲線である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ の添加は少量で著しく粘性を低下させ、その効果は $\text{SiO}_2$ 添加の場合に顕著である。

### 3.4 耐火物に対するCaO-CaCl<sub>2</sub>の反応性

市販の高炉用(95.5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.2% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )および取鍋用(58.0% $\text{ZrO}_2$ , 33.5% $\text{SiO}_2$ , 7.1% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.4% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )耐火物を黒鉛のつぼ中で33.3% $\text{CaO-66.7\%CaCl}_2$ に浸漬し、1450°Cにて所定の時間保持することにより溶損試験を行った。結果をPhoto. 1に示す。

$\text{SiO}_2$ 系耐火物は10 minで著しい溶損を示すが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系耐火物は30 minでもほとんど変化はみられない。このことは $\text{SiO}_2$ がフラックスの粘性低下に寄与することから予想されることである。また、 $\text{MgO}$ 系耐火物も、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系と同様、溶銑温度で十分に使用できることがわかった。

### 3.5 CaCl<sub>2</sub>に対する酸素および水蒸気の影響

$\text{CaCl}_2$ は、 $\text{CaCl}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{CaO} + \text{Cl}_2$ の反応によつて $\text{Cl}_2$ を発生する。塩素の発生は、温度および $p_{\text{O}_2}$ を低下させ、 $a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaCl}_2}$ を増大させた場合に抑制され、温度の影響は $p_{\text{O}_2}$ の影響に比べると小さく、400°Cの温度低下により $p_{\text{Cl}_2}$ は1桁減少する<sup>18)</sup>。また、1350°Cのとき、大気中で発生する $p_{\text{Cl}_2}$ は $a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaCl}_2} = 1 \sim 10$ で $10^{-5} \sim 10^{-6}$  atm、溶銑の場合には $10^{-9} \sim 10^{-11}$  atmであり、溶銑を対象とする場合には塩素の発生は極めて少ない<sup>18)</sup>。

実操業で問題となるのは、水蒸気との反応、 $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{HCl}$  による HCl の発生である。炉内雰囲気中の湿分が梅雨期の平均湿度(80%)<sup>19)</sup>に等しいとすれば、 $p_{\text{HCl}} = 10^{-3} \text{ atm}$  となる。また、HCl の発生には結晶水の影響が大きいと思われ、HCl の発生を防止するためには、あらかじめ CaO-CaCl<sub>2</sub> を溶融合成して H<sub>2</sub>O を除去するか、炉内雰囲気を制御するなどの対策を講ずる必要がある。

#### 4. 実験方法

実験方法は別報<sup>18)</sup>と同様で、その概略をつぎに示す。

実験に用いた炭素飽和溶鉄は市販の Fe-P 合金、硫化鉄および電解鉄より黒鉛るつぼを用い 1350°C で溶製した。フラックスは、CaCO<sub>3</sub> (特級試薬) を焼成して作製した CaO と CaCl<sub>2</sub> (特級試薬) を配合し、黒鉛るつぼ中、1350°C で溶製した。

実験手順は、つぎのようにして行つた。

外側が黒鉛るつぼで覆われた上下2つからなる黒鉛るつぼ(内径 45 mmφ×67 mm) の下部るつぼに所定の P および S を含むメタル 200 g を装入し、電動式誘導炉(15 kVA, 10 kHz) にて加熱溶解した。所定の温度に到達したのち上部黒鉛るつぼにフラックス 50 g を投入した。約 1 min 後中央のストッパーを抜き溶融したフラックスを落下、メタルを接触させた後、上部黒鉛るつぼを取り除き大気中で溶解実験を行つた。酸化剤は、1) あらかじめ MnO<sub>2</sub> を添加し 1000°C で加熱して作製したフラックスを添加する場合 (Fig. 4) と、2) 所定の酸化剤を、メタルとフラックスが接触した後添加する場合 (Fig. 5) の2通りの方法を採用した。メタルとフラックスを接触させたときを反応開始時点とし、所定の時間ごとに不透明石英管により試料約 10 g を採取し、P, S, Si および Mn の分析に供した。メタルおよびフラックス中の P, Si, Mn の分析は JIS による湿式分析、メタル中の S はクーロマチック 'S' およびフラックス中の S の分析は重量法により行つた。

実験温度は、1350°C、測温は 6%Rh-Pt-30%Rh-Pt によつた。

#### 5. 実験結果

##### 5-1 S のカソード反応と P のアノード反応の対置による同時脱燐，脱硫

Fig. 3 は、1250°C で炭素飽和溶鉄と 33.3%CaO-66.7%CaCl<sub>2</sub> を接触させたときのメタル中の P と S の濃度変化を示したものである<sup>18)</sup>。フラックス量はメタル重量の約 10% で、反応を促進させるため黒鉛のインヘラ

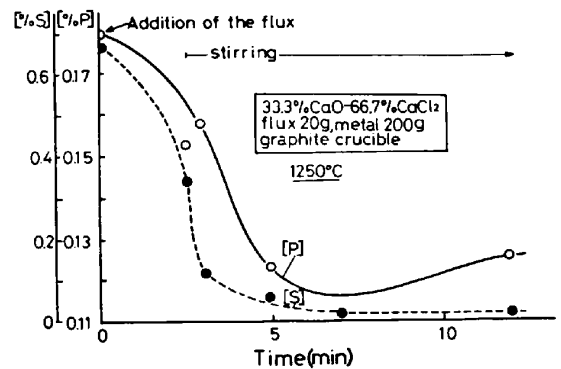


Fig. 3. Simultaneous dephosphorization and desulfurization of hot metal<sup>18)</sup>.

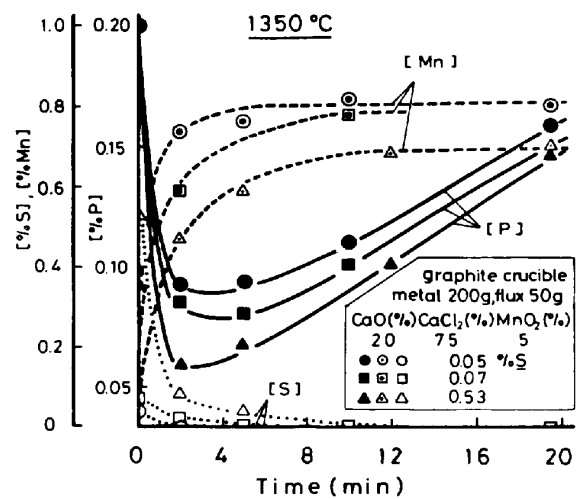


Fig. 4. Simultaneous dephosphorization and desulfurization at high oxygen potentials.

ーで 500 rpm の攪拌を行つた。フラックスの添加と同時に P と S は減少し S は 99% 以上、P は約 30% 減少している。Fig. 4 は MnO<sub>2</sub> を添加した場合で、メタルの S 濃度を 0.05~0.53% に変化させたときの P と S の挙動を示したものである。脱燐速度は S 濃度に依存し、脱硫速度が大きい場合に脱燐速度が大きい。これに対し、MnO<sub>2</sub> の還元速度は初期 S 濃度が高い場合に小さく、0.53% S のときの MnO<sub>2</sub> の還元速度は 0.05% S のときの約 1/2 である。脱硫ならびに MnO<sub>2</sub> の還元が停滞した時点から復燐しはじめる。

##### 5-2 脱燐におよぼす酸化剤の種類の影響

Fig. 5 は脱燐におよぼす酸化剤の影響を示したものである<sup>18)</sup>。酸化剤にはメタル中の S, FeO, MnO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> を用い添加量は 5 g である。S を用いた例は Fig. 4 に示した。5-1 の場合に比し、酸化剤を添加した場合の脱燐速度は大きく、とくに硫酸塩の効果は顕著である。

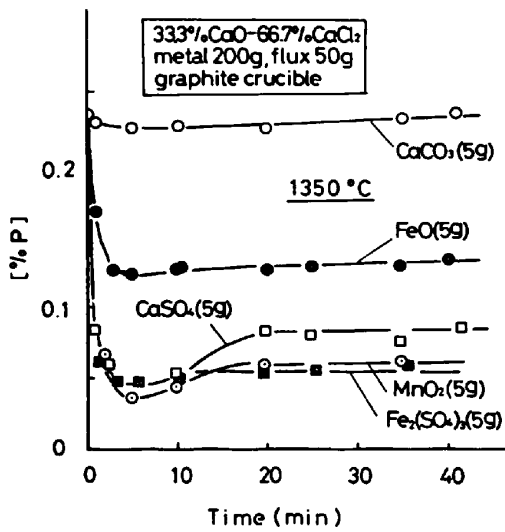


Fig. 5. Effect of addition of oxidizers on phosphorus removal<sup>18)</sup>.

6. 考 察

6.1 脱磷反応に対する電気化学的解釈

反応初期における脱磷速度  $\dot{n}_p$  がメタル中の P 濃度の一次に比例するとすれば、総括速度係数  $\bar{k}_p$  は(9)式、

$$\dot{n}_p = -\frac{V}{A} \cdot \frac{d\bar{a}_p}{dt} = \bar{k}_p \cdot \bar{a}_p \dots\dots\dots (9)$$

で与えられる。ここに、 $A$ は F-M 界面の幾何学的面積、 $V$ はメタルの体積をあらわす。

脱磷速度におよぼす酸化剤の影響について(9)式を用いて、反応初期における  $\bar{k}_p$  を求めたのが Table 1 である<sup>18)</sup>。

反応初期における  $I_p$  は(3)、(6)式より(10)式で与えられる。

$$I_p = Z_p \dot{n}_p F = - \sum_{i, i \neq p}^{(\text{anode})} Z_i \bar{k}_i \bar{a}_i F + \sum_j^{(\text{cathode})} Z_j \bar{k}_j \bar{a}_j F \dots\dots\dots (10)$$

ここに、 $\bar{k}_i$ 、 $\bar{k}_j$  はそれぞれ  $i$  成分のアノード方向、 $j$  成分のカソード方向の総括速度係数をあらわす。

ここで、最大反応量  $\zeta_j$  を(11)式で定義する。この  $\zeta_j$  は

$$\zeta_j = Z_j \bar{a}_j F / F = Z_j \bar{a}_j \dots\dots\dots (11)$$

1g 当量あたりの酸化力の指標の一つとみなしうる。

また、(7)式の  $E_M$  は、酸化剤の  $E_j^0$  および  $\bar{a}'_j / \bar{a}_j$  の関数として、(12)式で与えられる。

$$E_M = E_j^0 + \eta_j + (RT/Z_j F) \ln(\bar{a}'_j / \bar{a}_j) \dots\dots\dots (12)$$

Fig. 5 に示した各種酸化剤の  $\zeta_j$  および  $E_j^0$  を  $\bar{k}_p$  と対比して Table 1 に示す。ここに、 $E_j^0$  は 1400 K における各種酸化剤の炭素基準における標準単極電位であり、硫酸塩における S の反応はメタル中の最終 S 濃度が

Table 1. Comparison of rate coefficients of dephosphorization and parameters of various oxidizers.

	FeO	CaCO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
$\bar{k}_p$ (cm/s)	0.009		0.016	0.020	0.035
$\bar{C}$ (mol/cm <sup>3</sup> )	0.0037	0.0027	0.0031	0.0020	0.0007
$\zeta$ (=Z $\bar{C}$ )	0.0074	0.0054	0.0124	0.0160	0.0210
$E^0$ (V)*	0.33	0.56	0.66	0.62	0.80

\* VS Graphite

0.006~0.007% であることから  $S^{6+} + 8e \rightarrow S^{2-}$  とした。

また、簡単のために各種酸化剤の活量を濃度 ( $C_j$ ) で近似して  $\zeta_j$  を求めた。同表より  $\zeta_j$  は  $\bar{k}_p$  の大小関係とよく対応しており、 $E_M$  に対する  $E_j^0$  の寄与は FeO に比べ Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> が大きいことがわかる。

つぎに、比較のため CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO スラグによる 1550°~1600° における溶鉄の脱磷に関する川合ら<sup>20)</sup>の実験結果を(9)式を用いて求めると、酸性スラグ CaO/SiO<sub>2</sub>=0.6(18%CaO, 35%T·Fe) のとき  $\bar{k}_p=0.003$  cm/s、塩基性スラグ CaO/SiO<sub>2</sub>=1.7(35%CaO, 33%T·Fe) では  $\bar{k}_p=0.042$  cm/s が得られ、荒谷ら<sup>21)</sup>の結果も同程度の値を示している。酸化剤として FeO を用いた本実験で得られた  $\bar{k}_p$  は川合らおよび荒谷らの値と同一の CaO 濃度で比較すると約 1/5 の値である。このような溶銑と溶鋼における  $\bar{k}_p$  の差異はつぎのように解釈できる。

混成電位  $E_M$  は  $Fe=Fe^{2+}+2e$  の反応と  $O^{2-}=O+2e$  の反応に依存するため、溶鋼と溶銑を対象とした場合にはおのおの  $E_M$  は異なると考えられる。スラグ中の T·Fe が等しい場合には、 $E_M$  は  $O^{2-}=O+2e$  の反応に支配される。すなわち、酸素の単極電位  $E_0$  は  $\bar{a}_O^{(%)}/\bar{a}_{O^{2-}}^{(%)}$  ( $\bar{a}^{(%)}$  は重量パーセントで表した活量をあらわす) できまり、 $\bar{a}_{O^{2-}}^{(%)}$  がほぼ同程度であれば溶鋼における  $\bar{a}_O^{(%)}$  は 0.1、溶銑では  $\bar{a}_O^{(%)}\approx 10^{-5}$  であるので、溶鋼系における  $E_0$  は溶銑系の場合より約 500mV 大きい値となる。これは Table 1 に示した 1400 K における Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と FeO の標準単極電位の差に相当する大きさであり、溶鋼系の場合の  $E_M$  は溶銑系より大きくなる結果、(3)式より脱磷速度は大きくなると解釈される。

6.2 キャパシティ

WAGNER<sup>22)</sup> はフォスフェイト・キャパシティ  $C_{PG}$  を(13)式、

$$1/2P_2 + 5/4O_2 + 3/2O^{2-} = PO_4^{3-} \dots\dots\dots (13)$$

$$C_{PG} = (\%PO_4^{3-}) \cdot p_{P_2}^{-1/2} \cdot p_{O_2}^{-5/4} = K_{13} \cdot a_{O^{2-}}^{-3/2} \cdot f_{PO_4^{3-}}^{-1} \dots\dots\dots (14)$$

で定義した. ここに,  $K_{13}$  は(13)式の平衡定数,  $a_{O^{2-}}$  は酸素イオン活量,  $f_{PO_4^{3-}}$  は  $PO_4^{3-}$  の活量係数をあらわす.

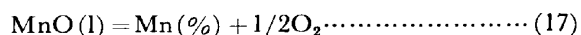
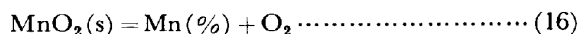
この  $C_{PG}$  はフラックスに固有な  $a_{O^{2-}}$  と  $f_{PO_4^{3-}}$  を含む量で,  $f_{PO_4^{3-}}$  が一定とみなせる範囲では物性値とみなすことができる.  $C_{PG}$  を用いれば F-M 間における P の分配比  $L_P$  は

$$L_P = (\%PO_4^{3-}) / [\%P] = C_{PG} \cdot f_P \cdot K_P^{-1} \cdot p_{O_2}^{5/4} \quad (15)$$

(15)式で与えられる. ここに,  $K_P$  は  $1/2P_2 = P$  (%) の平衡定数,  $f_P$  は溶鉄中の P の活量係数をあらわす.

CaO-CaCl<sub>2</sub> 系および種々の精錬剤の  $C_{PG}$  を Fig. 6 に示す. 同図には MnO<sub>2</sub> を用いた実験<sup>18)</sup> から推定した  $C_{PG}$  を示した.

MnO<sub>2</sub> を酸化剤として用いた実験では主要な酸化反応として(16)および(17)式が考えられる.



F-M 界面の ( $P_{O_2}$ ) が(16)もしくは(17)式で与えられるとすると, 30%CaO-70%CaCl<sub>2</sub> の  $C_{PG}$  はそれぞれ  $10^{11} \sim 10^{13}$ , あるいは  $10^{20} \sim 10^{23}$  となる. ここで, ( $P_{O_2}$ ) の算出にあたり CaO-CaCl<sub>2</sub> 系における MnO および MnO<sub>2</sub> の活量係数( $\gamma$ )は CaO-CaF<sub>2</sub> 系における  $\gamma_{MnO} = 10^{23}$  と同程度と仮定した. (16)式で規制される ( $p_{O_2}$ ) を用いて推定した  $C_{PG}$  は CaO-SiO<sub>2</sub> 系フラックスの  $C_{PG}$  より著しく小さい値を示すことから ( $p_{O_2}$ ) が(16)式で規制されるとするは無理があると考えられるので, ( $p_{O_2}$ ) は(17)式で与えられるものとした.

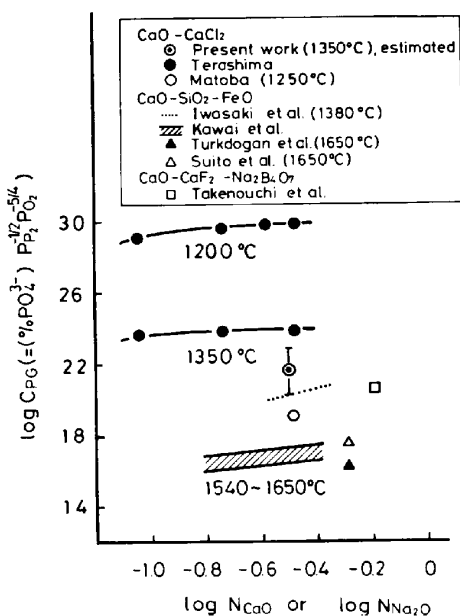
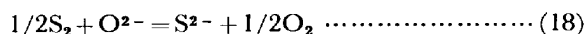


Fig. 6. Comparison of phosphate capacities of various fluxes.

また, 同図には 20%CaO-80%CaCl<sub>2</sub> と溶銅との平衡より求めた  $C_{PG}$ <sup>24)</sup> および川合ら<sup>20)</sup> の CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Fe<sub>1</sub>O スラグによる脱磷実験で最終スラグおよびメタル組成より求めた  $C_{PG}$  を  $N_{CaO}$  との関係で示した. 珪酸塩系の  $C_{PG}$  はほぼ  $10^{16} \sim 10^{18}$  の範囲にあり,  $N_{CaO}$  が大きいほど  $C_{PG}$  が大きくなるという傾向が認められる. Suito ら<sup>25)</sup> は CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグと溶鉄の P の分配比を種々のスラグ組成に対して求めており, 製鋼スラグの  $C_{PG}$  は 1650°C で  $10^{16} \sim 10^{17}$  と推定される. また, 岩崎ら<sup>26)</sup> は 1400°C において CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>1</sub>O 系スラグと固体鉄間の P 分配を測定し, 溶鉄と CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ間の P の分配を求めている. それによると, 1400°C における CaO-SiO<sub>2</sub> スラグの  $C_{PG}$  はほぼ  $10^{20}$  となる. 一方, 川合らおよび Suito らの結果より 1400°C の仮想状態における  $C_{PG}$  は  $10^{20} \sim 10^{21}$  となる. 最近, 寺島<sup>27)</sup> は黒鉛るつぼ中で溶銅または溶鉄と CaO-CaCl<sub>2</sub> とを平衡させ, P の分配より  $C_{PG}$  を求めており, その結果も同図に示す.

$C_{PG}$  の CaO 濃度に対する依存性は小さいが, 温度依存性は大きく, 33.3%CaO-66.7%CaCl<sub>2</sub> フラックスの  $C_{PG}$  は 1200°C で  $10^{30}$ , 1350°C で  $10^{24}$  と非常に高い値を示す. また, 図中 CaO-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> と溶銅の P の分配<sup>28)</sup> より計算した Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 系フラックスの  $C_{PG}$  は転炉系スラグに比し, 3桁ほど高い値となつている.

S に関しては, FINCHAM ら<sup>29)</sup> によりサルファイド・キャパシティがつぎのように定義されている.



$$C_{SG} = (\%S^{2-}) \cdot p_{S_2}^{-1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2} = K_{18} \cdot a_{O^{2-}} \cdot f_{S^{2-}}^{-1} \quad (19)$$

ここで,  $K_{18}$  は(18)式の平衡定数,  $f_{S^{2-}}$  は S<sup>2-</sup> の活量係数をあらわす.

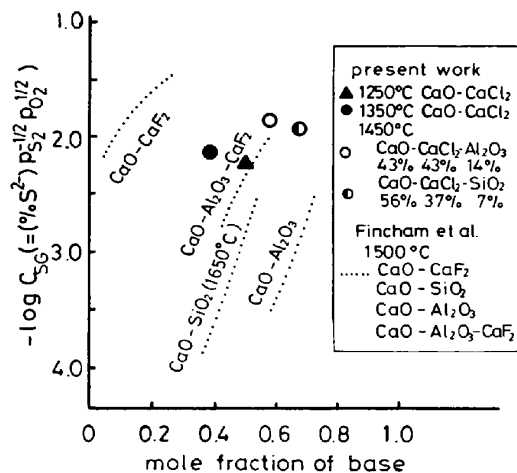


Fig. 7. Comparison of sulfide capacities of various fluxes.

F-M 間における S の分配比  $L_S$  は (20) 式で表される.

$$L_S = (\%S^{2-}) / [\%S] = C_{SG} \cdot f_S \cdot K_S^{-1} \cdot p_{O_2}^{-1/2} \dots (20)$$

ここに,  $K_S$  は  $1/2S_2 = S$  (%) の平衡定数,  $f_S$  はメタルにおける S の活量係数をあらわす.

Fig. 7 に CaO-CaCl<sub>2</sub> 系フラックスおよび種々のフラックスの  $C_{SG}$  を示す. CaO-CaCl<sub>2</sub> の  $C_{SG}$  はつぎのようにして推定した. 33.3%CaO-66.7%CaCl<sub>2</sub> のフラックスを用いた脱硫実験において S の分配比  $L_S$  は初期の酸化剤添加以前の時期には 3000 を超えるきわめて高い値を与えている.

いま, MnO<sub>2</sub> 添加以前における F-M 界面の ( $p_{O_2}$ ) がブドワー平衡により規制される ( $p_{O_2}$ )<sub>B</sub> にあるとすると,  $C_{SG}$  はおよそ  $10^{-2}$  となる. この場合, 厳密な雰囲気制御はしていないので実際の F-M 界面の ( $p_{O_2}$ ) は ( $p_{O_2}$ )<sub>B</sub> より高い値を示すと思われる. このフラックスの  $C_{SG}$  は得られた値よりさらに高い値を示すものと考えられる.

また, FINCHAM らによつて測定された 1500°C における CaO 系スラグおよび CaO-CaF<sub>2</sub> の  $C_{SG}$  を同図に示した. CaO-CaCl<sub>2</sub> の  $C_{SG}$  は CaO-CaF<sub>2</sub> のそれに近い値を与えている.

### 6.3 同時脱磷, 脱硫に関する速度論的検討

第 2 章で述べたように混成電位の概念を用いれば, 同時脱磷, 脱硫の条件が予測されるが, 混成電位を実測することは, 二, 三試みられてはいるが現状では困難である. そこで, 混成電位の概念を具体的に表現するため (21) 式による F-M 界面の酸素分圧を導入すると, (1) および (2) 式はそれぞれ (22) および (23) 式で表される.

$$O^{2-} = 1/2O_2 + 2e \dots \dots \dots (21)$$

$$P + 5/4O_2 + 3/2O^{2-} = PO_4^{3-} \dots \dots \dots (22)$$

$$S + O^{2-} = S^{2-} + 1/2O_2 \dots \dots \dots (23)$$

いま, S および P の物質移動が律速で, 化学反応が十分に速く F-M 界面で平衡が成立すると仮定し, 物質移動に関しては二重境膜説を採用する. S および S<sup>2-</sup> 濃度を重量パーセントで表示すれば, 総括物質移動係数  $\bar{k}_S$  は (24) および (25) 式で与えられる.

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot \bar{k}_S \cdot \left( [\%S] - \frac{(\%S^{2-})}{L_S} \right) \dots \dots (24)$$

$$\frac{1}{\bar{k}_S} = \frac{1}{k_S^{(m)}} + \frac{M_S^{2-}}{M_S} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_f} \cdot \frac{1}{k_S^{(f)}} \cdot \frac{1}{L_S} \dots (25)$$

ここで,  $\rho_m, \rho_f$  はそれぞれメタルおよびフラックスの密度,  $M_i$  は  $i$  成分の分子量,  $k_S^{(m)}, k_S^{(f)}$  はそれぞれメタルおよびフラックス側の S の物質移動係数をあらわす.

P についても同様に (26) および (27) 式が得られる.

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot \bar{k}_P \cdot \left( [\%P] - \frac{(\%PO_4^{3-})}{L_P} \right) \dots (26)$$

$$\frac{1}{\bar{k}_P} = \frac{1}{k_P^{(m)}} + \frac{M_{PO_4^{3-}}}{M_P} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_f} \cdot \frac{1}{k_P^{(f)}} \cdot \frac{1}{L_P} \dots \dots \dots (27)$$

ここで, 従来の研究結果を参考にして,  $k^{(m)}$  および  $k^{(f)}$  の評価を行う.

竹之内ら<sup>28)</sup>は, 抵抗炉を用いて CaO-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> による溶鉄の脱硫実験を行い, 1600°C における速度係数として 0.17 cm/s を求めており, このような高塩基性低粘性フラックスを用いたときの脱硫速度はフラックス中の FeO 濃度に依存しないと報告している. 竹之内らの反応条件は,  $C_{SG}$  と  $k^{(f)}$  が十分に大きく, 多少の ( $p_{O_2}$ ) の変化によつても  $L$  は十分に大きな値に維持されるため,  $k^{(m)} \ll k^{(f)} L$  が実現されメタル側物質移動律速にあるものとみなされる.

メタル側の物質移動係数は温度および測定条件によつて変わるため, 本研究では溶鉄中における S の物質移動係数  $k_S^{(m)} = 0.17$  cm/s (1600°C) を同様な幾何学的あるいは流体力学的反応条件における一つの基準値として採用し, 他の温度における数値およびメタル中の S, P の物質移動係数をつぎのようにして設定した.

炭素飽和溶鉄中の P, S の拡散係数は, 諸家の測定結果<sup>18)</sup>より 1250°C の値は 1600°C のそのほぼ 1/4 の値で近似されることから  $k_S^{(m)}, k_P^{(m)}$  の値を 0.04 cm/s で近似した.

$k^{(f)}$  の場合には, 1600°C における CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグによる溶鉄の脱硫実験で S の物質移動係数 10<sup>-4</sup> cm/s が報告されている<sup>30)</sup>. CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグ中の S および P の拡散係数は 1600°C で ~10<sup>-5</sup> cm/s<sup>16)</sup> であり, CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグ中の拡散係数もほぼ同程度と推定される. また, CaCl<sub>2</sub> 中の Ca の拡散係数の低温での測定値<sup>31)</sup>より, 1250°C での値は 4×10<sup>-5</sup> cm/s と推定される. いま, 第一近似として 1600°C, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグおよび 1250°C, CaO-CaCl<sub>2</sub> 中の P および S の拡散係数ならびに拡散層の有効厚さがほぼ同程度と仮定し, 1250°C における CaO-CaCl<sub>2</sub> の  $k^{(f)}$  を 10<sup>-4</sup> cm/s と設定した.

Fig. 8 は, 脱磷および脱硫反応に対し, P および S の分配比と総括物質移動係数との関係を示したものである.

同図にれば, メタルからフラックスへ S および P が移行するときの  $\bar{k}$  は分配比の増加とともに増大し,  $L > 10^4$  (曲線 I) で,  $k^{(f)} = 10^{-5}$  cm/s とした曲線 II の場合には  $L > 10^6$  で一定値を与え, フラックスからメタル側物質移動律速へと移行する. これに対し, フラックスからメタルへ移行する場合には,  $L < 10^2$  でフラックス側物

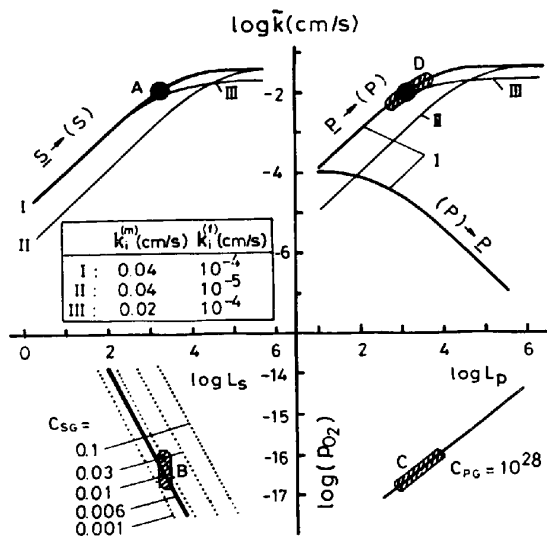


Fig. 8. Comparison of observed overall rate coefficient of phosphorus and the estimated value from the initial rate of sulphur transfer.

質移動律速となる。

また、分配比は F-M 界面の  $(p_{O_2})$  によつて与えられ、同図には CaO-CaCl<sub>2</sub> の S および P のキャパシティをそれぞれ  $6 \times 10^{-3}$  および  $10^{28}$  として (15) および (20) 式によつて求めた CaO-CaCl<sub>2</sub> の分配比と  $(p_{O_2})$  の関係を示した。

S を酸化剤とする場合、S のカソード反応に対置するアノード反応には P のほかに  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$  あるいは  $C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e$  などの反応が競合する。これらの反応はすべて同じ F-M 界面の  $(p_{O_2})$  (混成電位に対応) で進行しており、一つの反応速度から F-M 界面の  $(p_{O_2})$  が予測できれば、速度パラメータが既知である場合、他の反応速度の推定が可能となる。

Fig. 3 の結果にもとづいて、(9) 式により S および P の初期速度から  $\bar{k}_p$  を求め Fig. 8 にプロットした。

実測された  $\bar{k}_s$  (図中 A) に対し、上述の  $k^{(m)}$  および  $k^{(l)}$  の数値を用いて (25) 式より  $L_s$  を求め、さらに (20) 式より F-M 界面の  $(p_{O_2})$  (図中 B) が推定できる。一方、P については  $L_p$  と  $(p_{O_2})$  の関係から得られた  $L_p$  (図中 C) に対し、(27) 式より  $\bar{k}_p$  (図中 D) が求められる。すなわち、同図の右側はこのようにして計算で求めた  $\bar{k}_p$  と実測された  $\bar{k}_p$  の比較を示している。

1250°C における S のカソード反応に対置する P のアノード反応による同時脱磷、脱硫反応の場合には、F-M 界面の  $(p_{O_2})$  の値は  $10^{-16} \sim 10^{-17}$  atm で、このような低い  $(p_{O_2})$  であつても  $C_{PG}$  が大きい場合には大きな  $L_p = 10^3 \sim 10^4$  と  $\bar{k}_p \approx 10^{-2}$  cm/s を与え脱磷が進行する条件となる。

$C_{SG}$  および  $C_{PG}$  の低いフラックスを用いた場合には

他の速度パラメータが大きく変化しなければ、同じ  $\bar{k}_s$  が与える  $L_p$  は小さく、 $\bar{k}_p$  は急激に低下し脱磷はほとんど進行しなくなると予想される。

一方、酸化剤として MnO<sub>2</sub> が含まれる場合、S 濃度が 0.53% のときの脱硫速度は電流値換算で 2.4 A/cm<sup>2</sup>、0.07% では 0.26 A/cm<sup>2</sup> と前者の方が 1 桁大きな値を示しているが、 $\bar{k}_s$  はほぼ同程度の値 (0.002 cm/s) となっている。この場合の脱磷速度は両者とも 2 A/cm<sup>2</sup>、 $\bar{k}_p$  は 0.001 cm/s で大きな差はない。これは酸化剤として含まれる MnO<sub>2</sub> の Mn のカソード反応の寄与があるためと考えられる。

このように、S と P の同時反応を考える場合、総括速度係数のほかに S の最大反応量  $\zeta_s$  の大きさが重要となる。

$\bar{k}_s$  や  $C_{SG}$  が大きい場合であつても  $\zeta_s$  が小さい場合には  $I_s$  が小さいため  $I_p$  が小さく、事実上 S のカソード反応に対置する P のアノード反応による脱磷は起らないことになる。S 濃度が低い場合には、脱磷を促進するためには Fig. 4 のように Mn あるいは Fe など他のカソード反応を対置させることが必要となる。

全く同様の議論は、脱硫の場合にも適用でき、この場合、対置するアノード反応としては  $C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e$  や  $Si + 4O^{2-} \rightarrow SiO_4^{4-} + 4e$  などが考えられる。

以上、同時脱磷、脱硫を達成するには、速度論的にも P, S の大きな分配比を与えることが必要であり、大きな分配比を確保するためにはキャパシティの大きなフラックスを用いることが不可欠の条件であると結論される。

#### 6.4 CaO-CaCl<sub>2</sub> フラックスの精錬能と CaCl<sub>2</sub> の役割

溶鉄の同時脱磷、脱硫を可能とする精錬条件は、平衡論的にも速度論的にも、P および S の大きい分配比の確保と F-M 間における物質移動の促進に要約できる。

分配比を支配する要因には、温度、フラックス組成、メタル組成ならびに F-M 反応系の特性に依存する界面の  $(p_{O_2})$  が考えられ、なかでもフラックスの特性が重要である。

CaO を基本成分とした精錬剤には、F-M 間における物質移動を容易にするため溶剤が必要である。CaO-CaCl<sub>2</sub> は  $f_{S^{2-}}$  および  $f_{PO_4^{3-}}$  を低下させる大きな  $C_{SG}$  および  $C_{PG}$ 、低粘性、低融点ならびに十分な作業性を備えた精錬剤であるが、これらの条件を満足するものであれば、他のどのような溶剤を用いてもよい。

中村ら<sup>32)</sup>は、CaO-SiO<sub>2</sub> に種々の塩化物、および弗化物を添加し、炭素飽和溶鉄の脱磷および脱硫挙動を調べている。それによると、CaCl<sub>2</sub> および CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> の



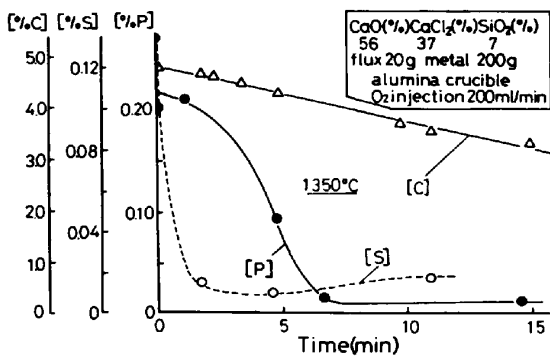


Fig. 9. Behaviour of phosphorus and sulphur in hot metal in case of 56%CaO-37%CaCl<sub>2</sub>-7%SiO<sub>2</sub> flux<sup>18)</sup>.

溶剤が他の塩化物および弗化物より脱磷および脱硫にすぐれた結果を報告している。

以下、CaO-CaCl<sub>2</sub> フラックスの精錬能と CaCl<sub>2</sub> の役割について考察する。

#### 6.4.1 高塩基性融体の生成

1350°C における CaO-CaCl<sub>2</sub> は、CaO が 25 mol% 以上で固相 CaO を懸濁する高塩基性融体を生成し<sup>10)</sup>、6.2 節で述べたように非常に高い C<sub>SG</sub> と C<sub>PG</sub> を有する。キャパシティにおよぼす塩素の役割については、まだ十分な知見は得られていないが、本実験終了後のフラックスの X 線回折では、Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl が確認されており、高温状態でも塩素が P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量の低下に寄与するものと思われる。

フラックス中の CaO 濃度を増大させた場合、粘性が著しく増大するが、SiO<sub>2</sub> を少量添加することにより、大幅に脱磷能を低下させずに低粘性融体に改質される<sup>27)32)</sup>。

Fig. 9 は、56%CaO-37%CaCl<sub>2</sub>-7%SiO<sub>2</sub> を用いた酸素吹き込みによる実験結果を示したものである<sup>18)</sup>。脱磷と脱硫が同時に進行し、P および S の戻りはほとんどみられない。これは、キャパシティが高く (pO<sub>2</sub>) が L<sub>p</sub>, L<sub>s</sub> いずれにも十分に大きな値を与える条件にあるためと考えられる。

#### 6.4.2 拡散に対する寄与

948°C における CaCl<sub>2</sub> 融体中の Ca<sup>2+</sup> の拡散係数  $1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>31)</sup> ならびに活性化エネルギー 9.9 kcal/mol<sup>31)</sup> は炭素飽和溶鉄中の S および P の拡散係数  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>16)</sup> および活性化エネルギー 7~11 kcal/mol<sup>16)</sup> に相当する。CaCl<sub>2</sub> における P, S および O についても Ca<sup>2+</sup> と同程度の値を有すると思われる。

33.3%CaO-66.7%CaCl<sub>2</sub> による脱磷、脱硫の速度係数の温度依存性より求めた活性化エネルギーはほぼ 10 kcal/mol である。高炉系スラグによる脱硫速度の活性

化エネルギー 30~50 kcal/mol<sup>33)</sup>、転炉スラグによる脱磷における 40 kcal/mol<sup>20)</sup> に比し、CaO-CaCl<sub>2</sub> 系の活性化エネルギーは溶鉄における諸元素の拡散のそれに相当する。このように、CaO-CaCl<sub>2</sub> 中の諸元素の拡散係数は大きく、CaCl<sub>2</sub> は脱磷および脱硫速度に大きく寄与しているものと思われる。

#### 6.4.3 酸化剤の活量に対する寄与

荒戸ら<sup>34)</sup>は、電気化学的手法により CaO-CaCl<sub>2</sub> 中の FeO の活量を測定している。それによれば、FeO の活量はラウール則より正に偏倚し、低温ほどまた CaCl<sub>2</sub> 濃度が増加するほど増大する。1300°C において、FeO の活量係数  $\gamma_{\text{FeO}}$  は 95%CaCl<sub>2</sub> のとき  $\gamma_{\text{FeO}}=30$ 、70%CaCl<sub>2</sub> のとき  $\gamma_{\text{FeO}}=2$  と CaCl<sub>2</sub> 濃度が高い場合に  $\gamma_{\text{FeO}}$  は非常に高い値を示す。

このように、CaCl<sub>2</sub> は CaF<sub>2</sub> と同様<sup>35)</sup>、FeO の活量を増大させ、CaF<sub>2</sub> 中の MnO の活量も正に偏倚することから<sup>23)</sup>、CaCl<sub>2</sub> 中の MnO も FeO と同様の挙動をとるものと思われる。

以上のように、CaCl<sub>2</sub> は CaO の精錬能を効果的に発揮させる溶剤であることが明らかとなったが、本論文ではフラックスとメタルの重量比が 0.1~0.25 と比較的大きな値がとられており、経済性、操業性の観点からはフラックス量の低減が重要である。

本実験結果から 33.3%CaO-66.7%CaCl<sub>2</sub> による脱磷、脱硫を考えると、C<sub>PG</sub>=10<sup>24</sup>、C<sub>SG</sub>=0.01 を仮定すれば、(pO<sub>2</sub>)=10<sup>-12</sup> atm (約 5 wt% FeO) のとき、L<sub>p</sub> は 10000、L<sub>s</sub> は 100 を与え、同時に 90% 以上の脱磷率、60~70% の脱硫率を得るためには、フラックス量は 20 kg/t-pig iron が必要で、脱磷のみで脱硫をあまり期待しなければ、フラックス量をさらに低減することは可能である。

このようなフラックス量の低減に対しては、i) 溶鉄中の Si を 0.2% 以下にすること<sup>18)</sup>、ii) 溶解度以上の CaO 組成とすること、iii) 適正な (pO<sub>2</sub>) が維持できること、iv) 攪拌を行うことなどを前提としている。

梅沢ら<sup>2)</sup>は、CaO-CaCl<sub>2</sub> 系フラックスを用い工業的規模で機械攪拌による脱磷実験を行いフラックス量 10~20 kg/t-pig iron で 90% 以上の脱磷率、60~80% の脱硫率を得ており、CaCl<sub>2</sub> 系精錬剤はすぐれた精錬能を有するといえる。

一方、CaCl<sub>2</sub> の循環再利用についてみれば、CaCl<sub>2</sub> が水溶性であることから、溶解度差を利用した回収あるいは CaCl<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O との高温反応による HCl としての回収などが可能と考えられるが、この点については今後の課題である。

## 7. 結 論

環境問題および転炉の制御性などからスラグ量が少なく閉鎖系が可能な新精錬法の確立が望まれており、溶銑の同時脱燐, 脱硫について電気化学的立場から検討を加えた。また、これを可能とする精錬剤として、CaO-CaCl<sub>2</sub>を採用し、その高温特性ならびに精錬能について検討した結果、つぎのことが明らかとなった。

1) 同時脱燐, 脱硫は、混成電位のいかにかわからず、Pの単極電位を卑に、Sの単極電位を貴にすることにより達成される。すなわち、 $f_{S^{2-}}$ および $f_{PO_4^{3-}}$ を低下させ、PとSの分配比を増大させるキャパシティが大きく、低粘性融体を生成する精錬剤の選択が必要である。

2) CaO-CaCl<sub>2</sub> 精錬剤は、大きなP, Sのキャパシティを有し、溶銑を対象とする場合、CaCl<sub>2</sub>の蒸気圧や $\rho_{Cl_2}$ は小さく、環境および作業性の面から他の塩化物や弗化物よりすぐれていること、また、アルミナ系耐火物が使用できることなどから精錬剤として十分に使用しうる。

3) 電気化学的解釈から、メタル中のSが酸化剤として働くことが予測され、CaO-CaCl<sub>2</sub>を用いて、PとSの同時反応による脱燐, 脱硫を実証した。また、 $O^{2-} = 1/2O_2 + 2e$ の反応で混成電位を表現し、同時脱燐, 脱硫を考察した結果、速度論的にも分配比は重要であると考えられる。

4) ( $p_{O_2}$ ) =  $10^{-12}$  atm のとき、 $L_p$  は 10 000、 $L_s$  は 100 を与え、[%Si] < 0.2、攪拌などを強化すれば、CaO-CaCl<sub>2</sub> (CaO > 30%) 20 kg/t で、90% の脱燐、60% の脱硫が可能と考えられる。

5) CaCl<sub>2</sub> の役割については、高塩基性融体の生成、諸元素の拡散速度の増大、酸化剤の活量の増大および循環再利用の可能性などが考えられる。

終わりに、本研究は昭和 54、55 年度文部省科学研究費 (試験研究) で行われた研究の一部であることを記すとともに蒸発速度の実験をしていただいた佐藤清二文部技官に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 丸川雄浄, 城田良康, 柿崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 2) 梅沢一誠, 二杉麻造, 有馬良士: 鉄と鋼, 66 (1980), S 729
- 3) 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

- 4) C. WAGNER and W. TRAUD: Z. Elektrochem., 44 (1938), p. 391
- 5) 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 55 (1969), S 708
- 6) 芦塚正博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1437, p. 1447
- 7) K. VETTER: Electrochemical Kinetics (1967) [Academic Press]
- 8) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING, and N. J. GRANT: J. Met. (1956) Nov., p. 1549
- 9) 徳田昌則: 日本金属学会々報, 15 (1976), p. 379
- 10) D. A. WENZ, I. JOHNSON, and R. D. WOLSON: J. Chem. Eng. Data, 14 (1969), p. 252
- 11) Gmelin Ca [B], p. 1200
- 12) O. L. HILDENBRAND and N. D. POTTER: J. Phys. Chem., 67 (1963), p. 2231
- 13) G. J. JANZ: Molten Salts Handbook (1967) [Academic Press]
- 14) O. RUFF and Le BOUCHER: Z. anorg. u. chem., 219 (1934), p. 376
- 15) D. A. SCHULZ and A. W. SEARCY: J. phys. chem., 67 (1963), p. 103
- 16) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (溶鉄・溶滓部会編) (1972) [日本鉄鋼協会]
- 17) Electric Furnace Steelmaking (1963), p. 45 [Interscience Publishers]
- 18) H. INOUE, Y. SHIGENO, M. TOKUDA, and M. OHTANI: SCANINJECT II (1980), 19:1 [JERNKONTORET]
- 19) 理科年表 (1981) [丸善]
- 20) 川合保治, 土居定雄, 森 克巳: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 391
- 21) 荒谷復夫, 三本木貢治: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1225
- 22) C. WAGNER: Metall. Trans., 6B (1975), p. 405
- 23) R. N. SMITH and M. W. DAVIES: Trans. Inst. Min. Met., 80 (1971), C87
- 24) 的場幸三: 東北大学工学修士論文 (1978)
- 25) H. SUITO, R. INOUE, and M. TAKADA: Trans. ISIJ, (1981), p. 250
- 26) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
- 27) 寺島清隆: 私信
- 28) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1133
- 29) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., A223 (1954), p. 40
- 30) 竹内栄一, 岸本 誠, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1704
- 31) K. ICHIKAWA, M. SHIMOJI, and K. NIWA: Ber. Bunsenges., 69 (1965), p. 248
- 32) 中村 泰, 原島和海, 福岡義盛: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2138
- 33) R. G. WARD and K. A. S. SALMON: JISI, 196 (1960), p. 383, p. 393
- 34) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 66 (1980), S 900
- 35) R. J. HAWKINS and M. W. DAVIES: JISI, (1971) Mar., p. 226