

# 討10 熔融フラックスの炭酸ガス溶解度

東京大学工学部

○前田正史、河原哲郎  
佐野信雄

## § 緒言

溶銑予備処理、極低燐低硫鋼製造の為の溶鋼処理、あるいはこれまで困難であったステンレス粗鋼の脱燐など、より高度な製錬を可能にするため、従来のライム-シリカ系フラックスに加え、ライム-ハロゲン化合物、ソーダ灰、酸化バリウム-塩化バリウム系など、これまで鉄鋼製錬には馴染みのなかった強塩基性のフラックスが使い始められている。

これらの処理に於いて最も興味のある化学反応は脱燐、脱硫反応である。これらの反応は、共にフラックス相の塩基度つまりフラックス中の酸素イオン活量に強く依存している事は良く知られている。通常の製鉄の条件では、脱燐は燐の酸化、脱硫は硫黄の還元反応により行なわれているため、溶銑処理あるいは含クロム溶鋼処理のような低酸素分圧下での脱燐、脱硫、同時処理に対し、ライム-シリケート系フラックスでは塩基度が不足し、これまで実現できなかった。しかし上述の新しいタイプの強塩基性フラックスの開発により、低酸素分圧下での脱燐が可能となり、脱硫もさらに容易に行なえるようになった。

以上のように様々なフラックスが用いられているにもかかわらず、統一的に塩基度を表現できる指標がこれまでのところ見られない。CaO/SiO<sub>2</sub> などの比はスラグ系が同一である場合は大変有用であるが塩基性酸化物が異なる系どうしの比較には適さない。現状では、塩基性酸化物のモル分率などが、便宜的に使われている。

Wagner(1), Pearce(2) 等は、熔融フラックスの炭酸ガス溶解度がこの尺度になる可能性を示している。本稿では筆者らがこれまで測定した、一連のフラックスの炭酸ガス溶解度と、脱燐脱硫能との比較を行なって、その妥当性を検討した。

## § 溶銑温度における炭酸ガス溶解度

代表的な溶銑処理用フラックスは、ソーダ灰系とライム-ハロゲン化合物系である。図1に、1200℃におけるNa<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系の炭酸ガス溶解度を示した(3)。Pearce(2)の結果と著者らの結果は良く一致している。X Na<sub>2</sub>O / (X Na<sub>2</sub>O + X SiO<sub>2</sub>) を横軸に、溶解度をモル分率で示してある。塩基性成分の増加とともに溶解度も増加している。

Na<sub>2</sub>O系以外のアルカリ金属酸化物系フラックスでは、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系はステンレス粗鋼の脱燐に用いられ(4)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系も高Mn合金の脱燐に使われた例もある(5)。

図1に、K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 各系の炭酸ガス溶解度をNa<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系と共に示した(6)。温度はいずれも1200℃である。

フラックス中の酸素イオン活量は、その供給化合物である金属酸化物の安定度、つまり金属元素と酸素の親和力、と一定の関係があるように思われる。それぞれの化合物のΔH<sub>f</sub>を較べるとリチウム、ナトリウ

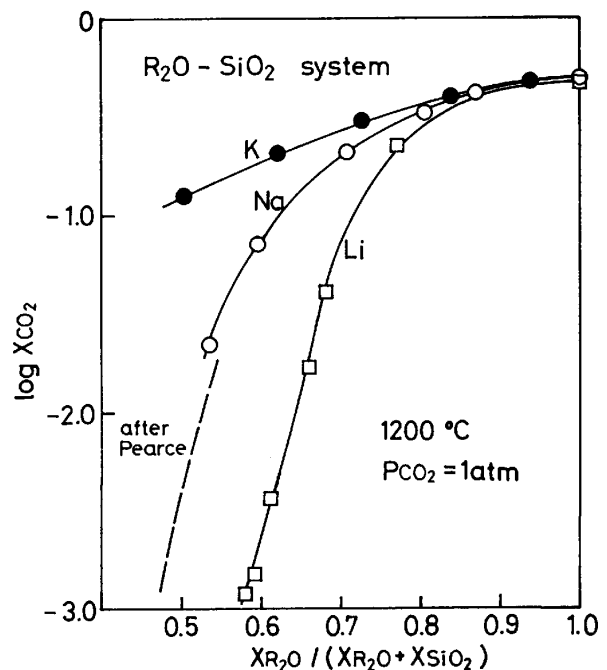


Fig. 1 Solubility of Carbon Dioxide in various Alkali Oxide Silicate Melts at 1200 °C

ム、カリウム、というイオン半径の小さい順番に負で絶対値の大きな数になっており、その値が親和力を反映しているとすれば、この順に酸素イオンをその酸化物は放出し易いということになる。非常に粗い言い方をすれば、塩基度がこの順で高くなる。従って、この順でフラックスとしての安定度は逆に下がることになる。図1では、予想された様に、同じ  $X R_2O / (X R_2O + X SiO_2)$  の値では、 $Li < Na < K$  の順に炭酸ガス溶解度が増加している。

CaO-ハロゲン系も代表的な溶銑予備処理用フラックスである。図2に、900-1100°Cにおける、CaO-CaCl<sub>2</sub>系の炭酸ガス溶解度を組成の間数として示した(8)。他の系と同様に塩基性酸化物含有量の増加とともに炭酸ガス溶解度が増加している。

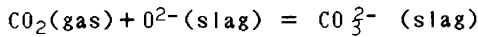
§ 製鋼温度における炭酸ガス溶解度

通常のカルシウム-シリケートの融体の炭酸ガス溶解度の報告はこれまでの所ない。溶鋼脱磷脱硫あるいは、ステンレス鋼の処理に用いられている高塩基性フラックスである、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、BaO-BaF<sub>2</sub>系、CaO-CaF<sub>2</sub>系について1500°Cにおける炭酸ガス溶解度を図3に示した(6)。これらの系でも塩基性成分の増加と共に溶解度が増加している。また、塩基性酸化物のモル分率が同じならば、前節のアルカリ金属酸化物の場合と同様に陽イオン半径の大きいBa系の方が溶解度が大きくなっている。

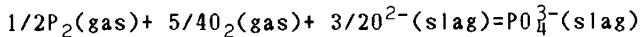
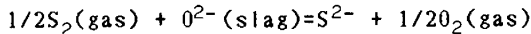
§ フラックスの炭酸ガス溶解度と脱磷脱硫能の比較

図1、2、3からわかるように、温度を指定すればフラックス組成と炭酸ガス溶解度は、一対一に対応している。したがって炭酸ガス溶解度と他の製錬能を比較する事が、可能となる。(現実には、フラックス中の燐や硫黄の量が多い場合には、炭酸ガス溶解度に対するこれらの影響も考慮しなくてはならない。しかし、多くの場合、これらの成分は比較的少ないので、ここでは簡単のためにこれらの問題には目をつぶることにする。)

炭酸ガスのフラックスへの溶解反応は次のような式で表わされると考えられる(1)。



また、硫黄、燐、の反応も次のようなものとする(1),(9)。



サルファイド、フォスフェイトーキャパシテイ等と同様に、カーボネイトキャパシテイが次の様に定義できる(1),(10)。これらの、定義を以下の式に示す。

$$(1) c_{PO_4^{3-}} = (\%PO_4^{3-}) P_P^{-1/2} P_{O_2}^{-5/4}$$

$$(2) c_{S^{2-}} = (\%S^{2-}) P_S^{1/2} P_{O_2}^{1/2}$$

$$(3) c_{CO_3^{2-}} = (\%CO_3^{2-}) P_{CO_2}^{2-1} P_{O_2}$$

図4、図5に、サルファイドキャパシテイ(10)-

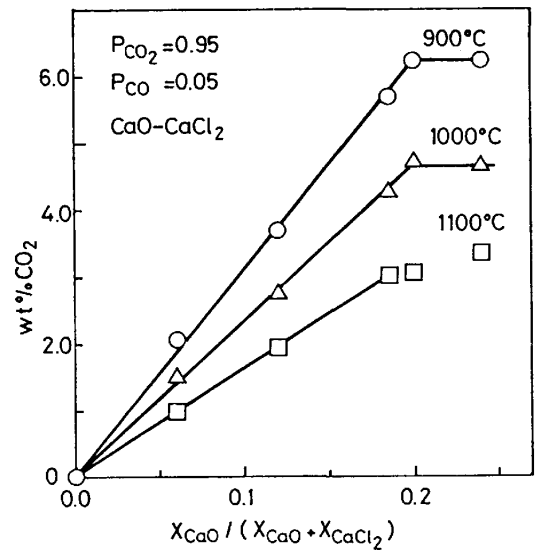


Fig. 2 Solubility of Carbon Dioxide in CaO-CaCl<sub>2</sub> Melts

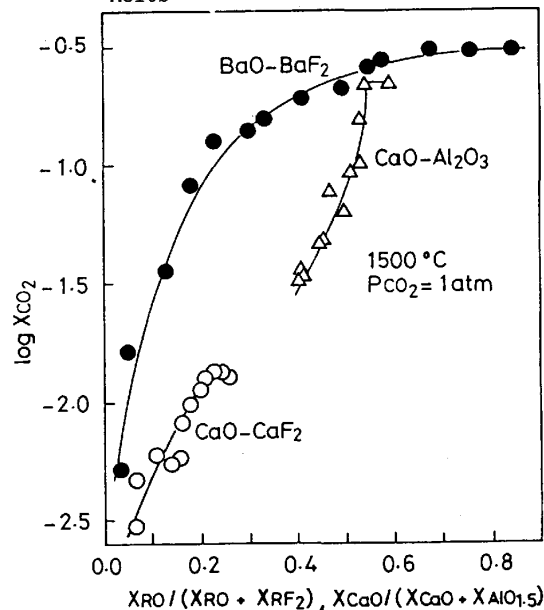


Fig. 3 Solubility of Carbon Dioxide in Alkaline-Oxide Containing Fluxes at 1500 °C.

(12)と、フォスフェイトキャパシティ(13)-(17)、をカーボネイトキャパシティの関数で、それぞれ示した。温度によらずサルファイドキャパシティは、ほぼカーボネイトキャパシティと直線関係を示した。またその勾配も脱硫反応と炭酸ガス溶解反応の化学量論的關係から期待される、1に近いものとなっている。フォスフェイトキャパシティは、測定例も少ないため、カーボネイトキャパシティと直接の比較は、まだ困難である。しかし、溶銑、溶鋼処理用フラックスともに、カーボネイトキャパシティが増加するとフォスフェイトキャパシティも増加している。

§ 結言

炭酸ガス溶解度を測定し、カーボネイトキャパシティを計算し、脱磷、脱硫能と比較した。サルファイドキャパシティとカーボネイトキャパシティには比較的良好な相関が見られた。今後これらのキャパシティの測定を積み重ねて行くことにより、カーボネイトキャパシティからサルファイドキャパシティを推定することも可能となるだろう。フォスフェイトキャパシティとカーボネイトキャパシティの相関については、測定された系が少ないため、定量的な結論を導くのは尚早である。カーボネイトキャパシティの測定は、他のキャパシティの測定に比べ原理的に簡便なので、これらのキャパシティを推定することは有効である。

(文献) (1) C.Wagner; Met. Trans. B, 6B(1975), pp405-409 (2) M.L.Pearce; J. Amer. Cer. Soc., 47(1964), pp 342-347 (3) M.Maeda, A.McLean, H.Kuwatori and N. Sano; Met. Trans. B., submitted (4) 山内隆、長谷川守弘、丸橋茂昭; 鉄と鋼、68(1982), S291 (5) 前田正史、塩見純雄、佐野信雄; 鉄と鋼、69(1983), pp760-766 (6) 河原哲郎、鎌取英宏、佐野信雄; 鉄と鋼、69(1983), S975 (7) E.T.Turkdogan; Physical Chemistry for High Temperature Technology; Academic Press, (1980) (8) M.Maeda and A.McLean; unpublished work (9) C.J.B.Fincham and F.D.Richardson; Proc. R.Soc.London, A223(1954), pp40-62 (10) G.J.W.Kor and F.D.Richardson; JISI 206(1968), p700 (11) R.Inoue and H.Suito; Trans. ISIJ, 22(1982), pp514-521 (12) P.T.Carter and T.C.Macfarlane; JISI, 184(1957), pp54-66 (13) 月橋文孝、松本文明、佐野信雄; 鉄と鋼、69(1983), S175 (14) A.McKague, M.Maeda and A.McLean; unpublished work (15) 田淵敏、佐野信雄; 鉄と鋼、70(1984), S135 (16) S.Tabuchi and N.Sano; Met. Trans. B, 15B, in print (17) 八木沼公志; 東京大学工学部卒業論文、1983年 3月

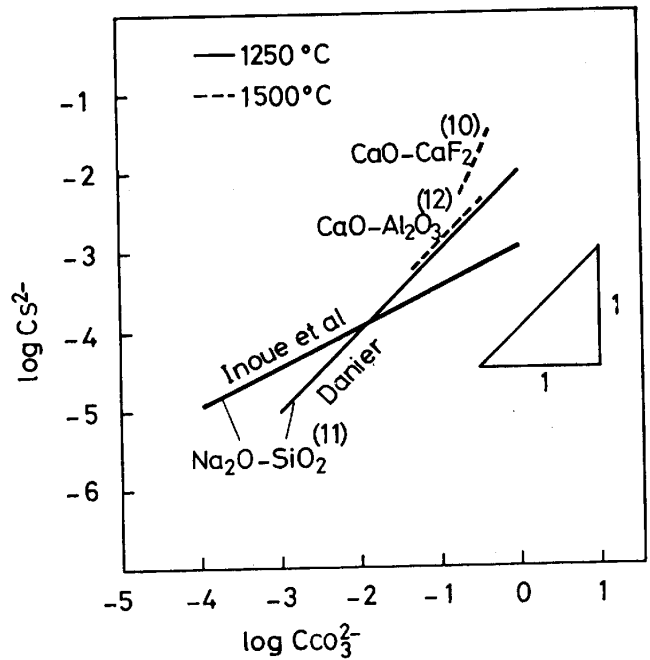


Fig. 4 Sulfide Capacity as a Function of carbonate Capacity

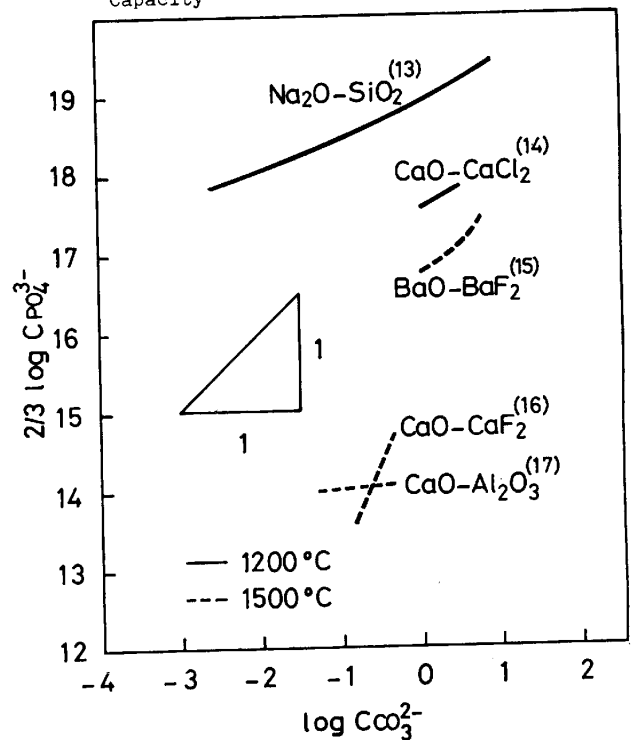


Fig. 5 Phosphate Capacity as a Function of Carbonate Capacity