

© 1989 ISIJ

# 技術報告 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系フラックスによる溶銑の 脱りん, 脱硫処理

萬谷志郎\*・日野光元\*・長林 烈\*<sup>2</sup>・寺山 統\*<sup>3</sup>

## Dephosphorization and Desulphurization of Hot Metal with CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Flux

Shiro BAN-YA, Mitsutaka HINO, Retsu NAGABAYASHI and Osamu TERAYAMA

### Synopsis :

The dephosphorization of hot metal with CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> flux was studied at 1350°C to develop a new kind of flux to be substituted for the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-based and CaO-Calcium halides-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> fluxes, which are commonly used in hot metal treatment. The most suitable composition for dephosphorization was (38-45)CaO-(12-5)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> by weight percentage. The apparent phosphorus distribution ratio, (%P)/[%P], was 150, and the dephosphorization ratio was 80% with the consumption of 40 kg per ton of hot metal. These results were almost similar to those of CaO-Calcium halides-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> flux, but the desulphurization ratio of the new flux was about 20%.

**Key words :** hot metal treatment ; dephosphorization ; desulphurization ; CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> flux.

### 1. 緒 言

最近約十数年, 溶銑の脱りん, 脱硫処理法が研究され, 高純度鋼の吹錬, 発生スラグ量低減などに著しい成果を挙げている. この場合, 使用されてきた工業用フラックスには, ソーダ灰系と, 生石灰にハロゲン化物を添加した石灰系があり<sup>1)</sup>, これらの使用に関しては次のような問題点がある. すなわち, a) 大量のヒュームや悪臭ガスを発生する, b) 耐火材料の侵食, c) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> などの高価格, d) 生成スラグの廃棄処理法, などが挙げられる. 本研究はこれらの諸問題を解決する方法として, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系フラックスによる溶銑の脱りん, 脱硫効果について調査した結果である. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を選択した理由は, a) CaO の融点降下につき 2, 3 の化合物を比較すれば Fig. 1 のようであり, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の最低融点は 1350~1390°C (共晶点) で CaO-CaF<sub>2</sub> 系より高いが, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点降下率は CaF<sub>2</sub> や Fe<sub>2</sub>O などと同等である, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 源として天然に豊富に存在する含水アルミナ系鉱物 (bauxite, diaspore) や産業廃棄物など安価な資源を利用できる, c) JANKE ら<sup>2)</sup> の研究によると, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は CaO の脱りん力に対し

て SiO<sub>2</sub> ほどの悪影響を示さない, d) 生成スラグの廃棄に問題がなく, また土地改良剤などに有効利用できる道がある, などが挙げられる.

以上の考え方より, 先に中村ら<sup>3,4)</sup> が行つた CaO 系脱りんフラックスの開発報告に基づき, 1350°C, 最大

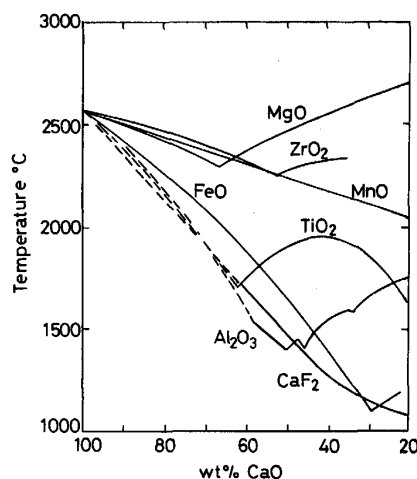


Fig. 1. Melting point depression of CaO-based binary mixtures.

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 12 月 14 日受付 (Received Dec. 14, 1987)

\* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

\*2 東北大学工学部 (現: 日新製鋼(株)) 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

\*3 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University)

フラックス使用量 40 kg/ton of hot metal, 処理時間 30 min 程度を目標に CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系フラックスによる溶銑の脱りん, 脱硫挙動につき調査した。

その結果, 脱硫は十分ではなかつたが, 脱りんについては従来より使用されている CaO-CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系や, CaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系フラックスなどと同等の好成果が得られたので, その概略を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 調査項目

本研究における主要調査事項は次のようである。

i) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系で Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=50%一定とし, 脱りん最適 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を求める。

ii) CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4/1一定とし, 最適 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>配合量及び酸化剤としての Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と Fe<sub>2</sub>O(ミルスケール)の相違点を調査する。

iii) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外で天然に豊富に存在する化合物として, CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgO, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>などの添加による滓化促進作用を調査する。

iv) 最適組成フラックスについて, SiO<sub>2</sub>添加の影響と溶銑温度の影響について調査する。

### 2.2 実験装置

試料溶解用加熱炉としては 35 kVA (20 kHz) の水銀間隙式高周波溶解炉を使用した。実験は大気中で行つたが, 空気による溶銑表面の酸化を防ぐため, 溶銑表面に約 200 ml/min の流量で Ar を吹き付けた。使用したるつばは市販の MgO りん (外径 55 mm × 内径 40 mm × 高さ 100 mm) である。溶銑温度は主として 1350 ± 10°C である。

### 2.3 使用材料

#### 2.3.1 銑鉄試料

使用した銑鉄は先に行われた中村らの研究<sup>3,4)</sup>との比較を目標に, 4.2% C, 0.14% P, 0.05% S (Si, Mn: trace) の銑鉄 500 ± 20 g を一回に使用した。これらの銑鉄は実験室にて電解鉄に黒鉛, 鉄-りん合金, 硫化鉄を配合して溶製したものである。

#### 2.3.2 フラックス

使用したフラックスは試薬特級酸化物を混合した CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (または Fe<sub>2</sub>O) 系, CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系, これにボーキサイトや赤泥を混合した系, CaO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> = MgO, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) 系及び比較実験として実操業で使用されている CaO に Ca-ハロゲン化合物を混合した CaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系及び CaO-CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系に大別できる。CaO は試薬 CaCO<sub>3</sub> を大気中 1200°C で分解して使用した。Fe<sub>2</sub>O は

Table 1. Chemical composition of bauxite and red mud (wt%).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Loss of ignition
Bauxite	4.0	50.4	16.2	3.2	—	26.2
Red mud	12.8	20.6	41.3	7.3	8.3	—

実験室で電解鉄粉と試薬 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をモル比 1:1 に混合し, Ar 雰囲気下鉄るつば中にて 1100°C で 5 h 焼結し作成した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> は特級試薬を 110°C に加熱乾燥し使用した。ボーキサイトおよび赤泥は Table 1 に示す組成のものを 110°C で乾燥した。これらの混合物を 100 mesh 以下に粉碎し十分混合して, 粉末のまま使用した。

### 2.4 実験方法

MgO りんつばに秤量した銑鉄試料を装入し, Ar を銑鉄表面に吹き付けながら, 高周波炉で加熱溶解する。試料溶解後, 熱電対を約 20 mm 溶銑中に浸漬して温度測定を開始する。溶銑温度 (主として 1350°C) が安定してから, 第 1 回目の溶銑試料を石英管で吸引採取し, 続いてフラックスを投入する。フラックスは 2 g/2 min の割合で 10 回, 全量 20 g (40 kg/ton of hot metal 相当) を溶銑表面に投入する。その間, 第 1 回目のフラックス投入時を実験開始時間とし, 5, 10, 15, 20, 25, 35 min 後に溶銑および生成スラグの試料採取を行い, 35 min で 1 回の実験を終了する。

採取試料中の銑鉄については P, S, C の定量を行つた。P 分析は硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光度法 (JIS G 1214), S は燃料-電量法及び赤外線吸収法 (JIS G 1215), C は燃焼-電量法 (JIS G 1211) により分析した。採取スラグ試料は粉碎後, 簡単な磁選により粒鉄を除去し, SiO<sub>2</sub> は重量法 (JIS G 1212), その他の T, Fe, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を始めとする各成分の化学分析は高周波プラズマ発光分光分析によつた。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系フラックスによる脱りんの結果

#### 3.1.1 適正 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合比の検討

試薬 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスを使用し, 従来の溶銑予備処理用フラックスでの配合比に従い, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50% 一定とし, 残り 50% 中 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を 1/1, 2/1, 3/1, 4/1, 9/1, 1/0 (重量比) に変化させて, 脱りん結果に及ぼすフラックス中の CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の影響を調査した。得られた P, C, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), (T, Fe) の経時変化を Fig. 2(a), (b), (c), (d) に示す。また脱り

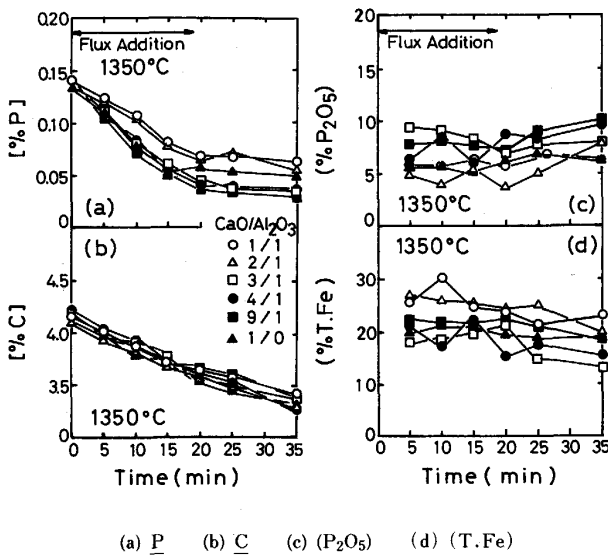


Fig. 2. Change of the concentration of constituents in slag and metal phases with time during hot metal treatment with  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  flux at  $1350^\circ\text{C}$ .

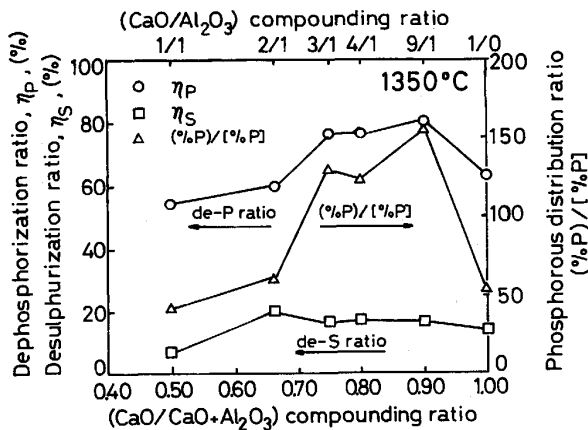


Fig. 3. Effect of  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  compounding ratio on the dephosphorization, desulphurization and phosphorus distribution ratios in hot metal treatment with  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  flux at  $1350^\circ\text{C}$ .

ん率及び最終りん分配比  $(\%P)/[\%P]$  と  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  比の関係を Fig. 3 に示す。溶鉄は高周波炉で十分攪拌されていたが、スラグは必ずしも十分攪拌されていなかった。従って採取した試料の分析値には多少のばらつきは認められたが、Fig. 2, 3 に示すようにマスバランスは大略保たれていた。

脱りんはフラックス添加中反応時間に対し大略直線的に進行するが、添加終了後もわずかに進行し、実験時間 35 min 以内では全く復りん傾向は認められない。フラックス中の  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  比の影響についてみると、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1/0$  すなわち  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  系は最終りん濃度は 0.05% (脱りん率 63%) であるが、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=3/1, 4/1, 9/1$  で最終りん濃度は 0.033~0.028% (脱

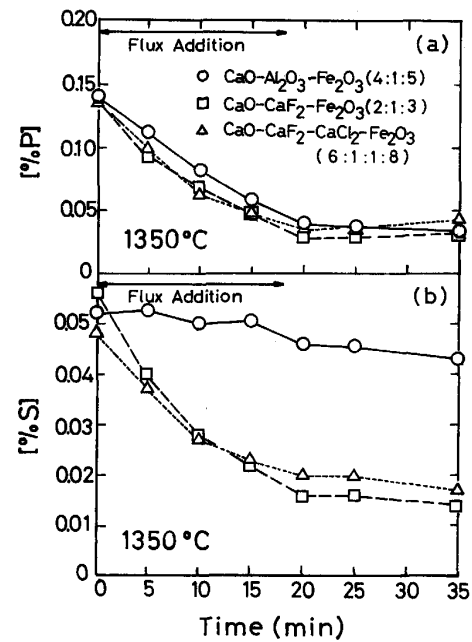


Fig. 4. Change of the concentration of phosphorus (a) and sulphur (b) with time during hot metal treatment with various kinds of  $\text{CaO}$ -based fluxes at  $1350^\circ\text{C}$ .

ん率 75~80%),  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1/1, 2/1$  で最終りん濃度は 0.05~0.06% (脱りん率 55~60%) となり、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=3/1, 4/1, 9/1$  で到達りん濃度が最小となる。炭素濃度はフラックス添加中、添加後にかかわらず、時間に対し直線的に減少し、最終炭素濃度はいずれも 3.5% 前後である。

生成スラグ中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  はおおむね時間と共に漸増の傾向にあり、T. Fe は減少し、最終スラグ組成は  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=3/1, 4/1, 9/1$  では  $\text{P}_2\text{O}_5=8\sim10\%$ , T. Fe = 12~18%,  $\text{CaO}=30\sim40\%$  の範囲にあり、土地改良剤として十分使用し得ることを示している。

従来実操業で用いられている  $\text{CaO-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系及び  $\text{CaO-CaF}_2\text{-CaCl}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系フラックスを用いた脱りん実験の結果を、本研究で使用した  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系フラックス、一例として最適  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  比 4/1 のフラックスによる脱りん結果と比較して Fig. 4(a) に示した。Fig. 4(a) より、 $\text{CaO-Ca}$  ハロゲン化物- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系フラックスによる脱りん速度は  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系での速度に比較してやや大きい、フラックス添加終了後復りん傾向が認められ、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系フラックスによる最終りん濃度は従来用いられているフラックスと同等であることがわかる。

以上より  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系フラックスは脱りん用フラックスとして十分使用できること、そして最適

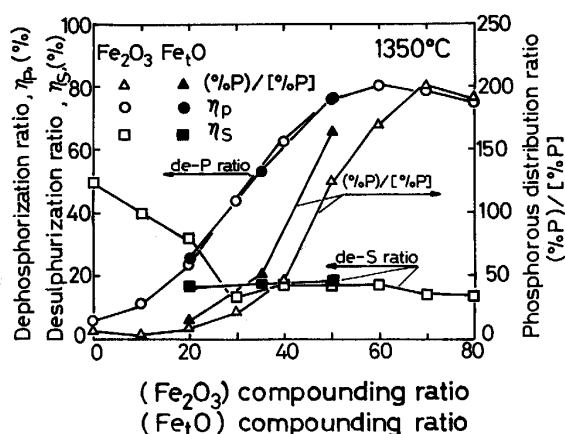


Fig. 5. Effect of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> compounding ratio on the dephosphorization, desulphurization and phosphorus distribution ratios in hot metal treatment with CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> fluxes at 1350 °C.

CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比は 3/1~9/1 であることを確認した。

### 3.1.2 適正 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の配合の検討

次に 3.1.1 の結果を踏まえ, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4/1 一定とし, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量を 0~80% まで変化させ, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックス中の最適 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合量を検討した。その結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 中には Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合率と脱りん率, りん分配比の関係を示す。同図より Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合率が増加するに従い, 脱りん率, りん分配比は共に増大し, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量が 50% 以上の範囲で脱りん率 75~80% と最大値を示し, りん分配比は 125~200 となっている。ところで Fig. 2(d) より, 生成スラグ中の T. Fe はフラックス中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合率が 50% の時 15% 程度であるのに対して, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合率 60~80% では図示していないが最終 T. Fe 濃度は 20~30% とかなり高く, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が過剰に残留し, 熱源である炭素を酸化し消費してしまう。その意味で酸化鉄量はできるだけ少量が良く, 最適 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合率は 50% が適当と考えられる。以上より CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスの最適組成は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50%, 残り 50% は CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3/1 ~ 9/1 である。この組成は CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 元系状態図<sup>5)</sup>によると CaO 飽和領域であり, 状態図上では CaO の活量は 1 となる。

ところで本研究では, 酸化剤として Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の代わりに酸化性が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より良いと考えられるウスタイト Fe<sub>t</sub>O を使用して, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>t</sub>O 系フラックスを用いた溶銑処理を行い, 脱りに及ぼす Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>t</sub>O の影響の違いをも比較検討した。前述の実験結果から CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4/1 一定とし, Fe<sub>t</sub>O 配合率を 20, 35, 50% と変化させて, 脱りん率, りん分配比に及ぼす影響を調

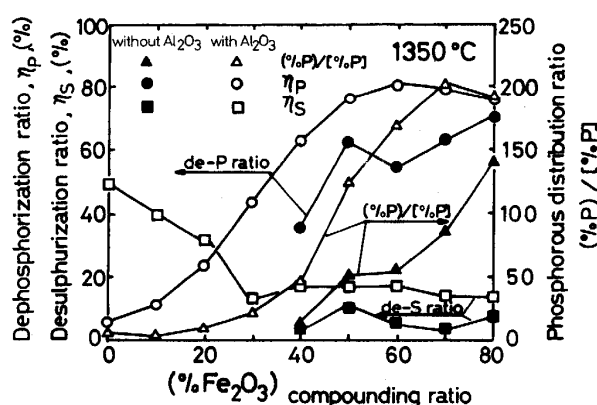


Fig. 6. Comparison of dephosphorization, desulphurization and phosphorus distribution ratios in hot metal treatment with CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluxes at 1350 °C.

査した。その結果を CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスでの結果と比較して Fig. 5 中に同時に示した。Fig. 5 より Fe<sub>t</sub>O 配合率が増加するに従い脱りん率, りん分配比は増大する。その傾向は酸化剤として Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用した CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスとほぼ同様であり, Fe<sub>t</sub>O と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは酸化剤として差がないことが確認された。

### 3.1.3 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系と CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスの相違

上述の最適配合比の CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスは前述のように実験温度で CaO 飽和組成であるので, 次に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含まない CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスを用いて溶銑処理を行い, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の滓化に対する影響について調査した。本実験では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合率を 40~80% の範囲で変化させた。

Fig. 6 に CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系における Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合率と脱りん率, りん分配比の関係を, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系での結果と比較して示す。CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合率が 50~80% で脱りん率は 60~80%, りん分配比は 50~150 程度であり, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスの結果よりも明らかに低値を示している。このことより Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は CaO 滓化作用があり, 明らかに脱りに有効であることが確認された。

### 3.1.4 SiO<sub>2</sub> の影響

実操業では Si の酸化によりスラグ中に SiO<sub>2</sub> が含まれること, 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 源としてボーキサイトや赤泥を用いる場合を考えて SiO<sub>2</sub> の影響について調査した。

本実験では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50%, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4/1 とし, SiO<sub>2</sub> = 0, 5, 10, 15, 25, 35% と配合率を変化させて, SiO<sub>2</sub> の脱りに与える影響を試験実験で調査した。

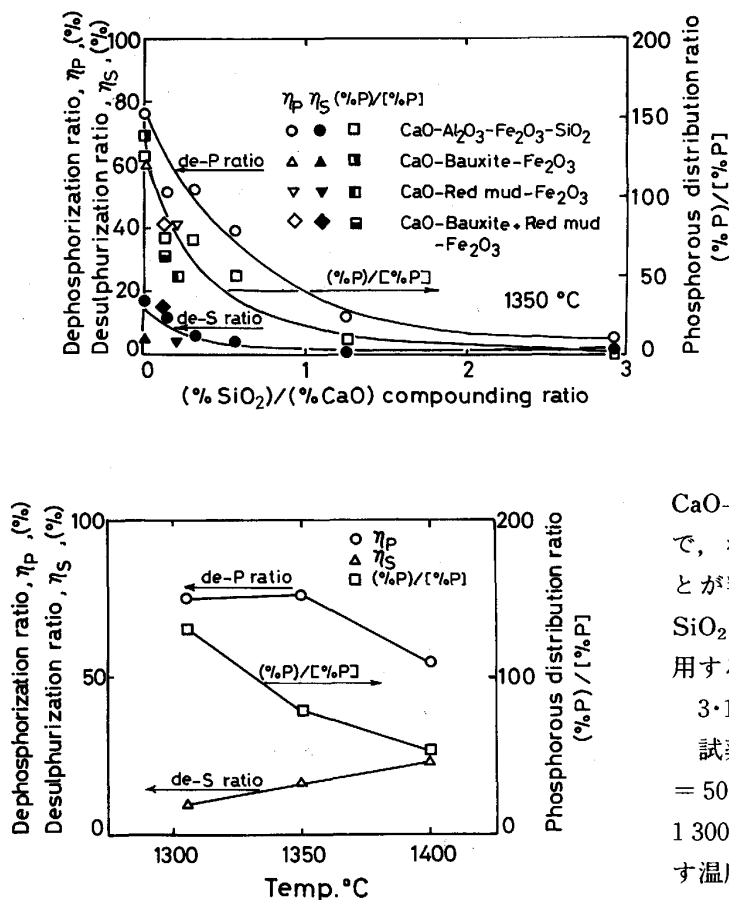


Fig. 7. Effect of  $\text{SiO}_2$  addition on the dephosphorization, desulphurization and phosphorus distribution ratios in hot metal treatment with  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  flux at  $1350^\circ\text{C}$ .

Fig. 8. Effect of temperature on dephosphorization, desulphurization and phosphorus distribution ratios in hot metal treatment with  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  flux.

Fig. 7 に脱りん率，りん分配比に及ぼす  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  の重量比の影響を示した。Fig. 7 から  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  比が増加するに従い脱りん率，りん分配比は大幅に減少していることがわかる。これより  $\text{SiO}_2$  は脱りに明らかに悪影響を与えることが確認された。

次にボーキサイト，赤泥を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  源として用いて溶銑の脱りん処理実験を行った。本実験では前述の検討結果を踏まえ，フラックス中で  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50\%$ ， $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3/1$  になるように配合し， $\text{CaO}$ -ボーキサイト- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{CaO}$ -赤泥- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{CaO}$ -ボーキサイト+赤泥（両者を起源とする  $\text{Al}_2\text{O}_3$  重量比 =  $1/1$ ）- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の3種のフラックスにつき脱りん実験を行った。これらの配合の結果，各フラックス中に含まれる  $\text{SiO}_2$  量はそれぞれ 0.9, 6.3, 3.8% となった。本実験で得られた結果を上述の試薬実験の結果と比較して Fig. 7 に示した。Fig. 7 からボーキサイトを混合したフラックスによる脱りん結果は，ボーキサイト中にはほとんど  $\text{SiO}_2$  が含有されていないため，実験誤差範囲内で試薬

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系フラックスの脱りん結果と同じで，ボーキサイトは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  源として十分使用できることが判明した。しかし赤泥を混合したフラックスでは  $\text{SiO}_2$  含有量が高すぎて脱りん用フラックスとしては使用するのに不適であった。

### 3.1.5 温度の影響

試薬  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系フラックスを用い， $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50\%$ ， $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3/1$  の組成につき，溶銑温度  $1300, 1350, 1400^\circ\text{C}$  にて実験し，脱りん反応に及ぼす温度の影響を検討した。

得られた温度と脱りん率，りん分配比の関係を Fig. 8 に示す。脱りん率，りん分配比は高温になるに従い低下した。これより，溶銑温度が高いほど，脱りに不利であることは他の脱りん用フラックスと同様である。

### 3.2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y$ 系フラックスによる脱硫の結果

前記の Fig. 4(b) に， $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4/1$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50\%$  の  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系フラックスを用いて  $1350^\circ\text{C}$  で溶銑処理した時の硫黄の経時変化を，実操業で用いられている  $\text{CaO-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系， $\text{CaO-CaF}_2\text{-CaCl}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系フラックスによる試験結果と比較して示す。本フラックスを用いた場合，硫黄濃度は処理時間と共に緩やかに減少し，最終濃度は 0.043% (脱硫率 17%) であつたのに対し， $\text{CaO-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系では 0.014% (脱硫率 75%)， $\text{CaO-CaF}_2\text{-CaCl}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系では 0.017% (脱硫率 65%) であり，脱硫については本フラックスは従来実操業で用いられている  $\text{CaO-Ca}$  ハロゲン化物- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系フラックスに比較すると劣ることがわかる。

本フラックスを用いて  $1350^\circ\text{C}$  で溶銑処理を行う時， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  配合率を 50% 一定とし，脱硫率に及ぼす  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  配合比の影響を Fig. 3 に， $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  配合比  $4/1$  一定とし，脱硫率に及ぼす  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  の配合率の影響を Fig. 5 に， $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含まない場合の  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  の配合率の影響を Fig. 6 に， $\text{SiO}_2$  混合の影響を Fig. 7 に，

温度の影響を Fig. 8 中に、それぞれ示した。Fig. 5 より、本フラックス系では CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 元系で約 50% と最も脱硫率が高く、これに Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> が混合され、その配合率が増加するほど脱硫率は低下し、Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 配合率 30% 以上では脱硫率は 20% 弱程度の一定となることがわかる。また Fig. 3 から、脱りに最適の本フラックス組成では、脱硫率は 20% 以下であることがわかる。フラックス中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含まない場合、Fig. 6 から脱硫率は更に 10% 前後まで低下し、この点でも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の滓化作用を認めることができる。また本フラックス中に SiO<sub>2</sub> が含まれると、Fig. 7 より明らかなように、脱硫率は更に悪化し、SiO<sub>2</sub> 配合率 15% (SiO<sub>2</sub>/CaO = 0.5) 以上では脱硫率は 5% にも達しない。Fig. 8 より脱硫は高温ほど進行することは認められるが、1400°C で脱硫率は 25% に過ぎない。

以上の実験から本フラックスでは脱硫はほとんど期待できないことがわかる。その原因としては、フラックスが強酸性であること、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系のサルファイドキャパシティは CaO-CaF<sub>2</sub> 系、CaO-CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 系のサルファイドキャパシティに比較してかなり低値である<sup>6)</sup> ことなどに起因すると考えられる。従つて CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスの脱硫力を向上させるには、CaF<sub>2</sub> を添加することも一つの有効な手段と考えられる<sup>7)</sup>。

### 3.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外の滓化剤の検討

以上の実験結果から CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 系フラックスは脱りん用フラックスとして有効であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は滓化剤として有効に作用していることを確認したので、天然に比較的豊富に存在し価格の安い 2, 3 の M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> = MgO, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) に着目し、CaO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスによる溶銑の脱りん, 脱硫処理実験を行い、CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> に代わる滓化剤の検討を行った。また比較のため、CaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスによる溶銑処理実験も同時に行つた。フラックス組成は、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系と同様に、平衡論的には CaO の活量が 1 となるような CaO 飽和組成で、各 3 元系状態図<sup>5(8)~10)</sup> 中でほぼ共晶組成となるように、CaO/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> = 4/1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50% 一定とした。本実験で得られたりと硫黄の経時変化を Fig. 9(a), (b) に示す。Fig. 9 より、脱りん率が約 80% に達した CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスと比較して、いずれの CaO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスでも脱りん率は劣る。また脱硫率はいずれのフラックスも 10% 以下であり、約 20% である CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスに劣っていた。

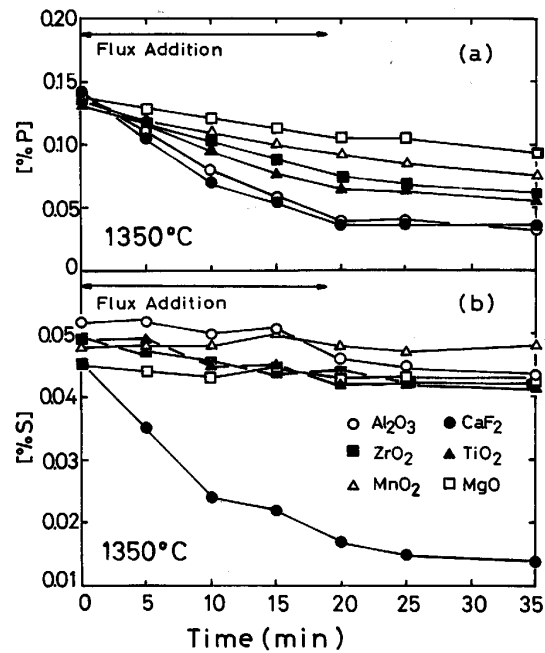


Fig. 9. Comparison of dephosphorization and desulphurization of hot metal with CaO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) and CaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluxes at 1350°C.

従つて CaF<sub>2</sub> や CaCl<sub>2</sub> に代わる脱りん用の CaO 系フラックスの滓化剤としては Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が実験の範囲内で最適であることを確認した。

### 3.4 耐火材の侵食状況

実験後における MgO るつばの侵食状況の写真は紙面の関係で省略するが、目視観察によると CaO-Ca ハロゲン化物-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ではかなり激しいのに比較して、本研究における CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系での侵食は僅少であった。

### 3.5 フラックス中の CaO の利用効率

以上の実験結果より、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 系フラックスは脱りん用フラックスとしては従来使用されている CaO-Ca ハロゲン化物-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスに十分取つて代わり得る能力を持っているが、脱硫はほとんど期待できないことがわかつた。

ところで、溶銑の脱りん処理は平衡状態ではないので速度論的に取り扱うことが望ましい。脱りん速度は次式に示すように脱りん反応に関与する諸因子の関数である。

$$-d[\%P]/dt = f(V, A, [\%P], a_{Fe_xO_y}, a_{CaO}, \dots) \quad (1)$$

しかし本実験のようにフラックスを 2 g/2 min の速度で間けつ添加し、また生成スラグが均一相ではない場合は、厳密な速度論的考察は不可能である。それゆえに本論文

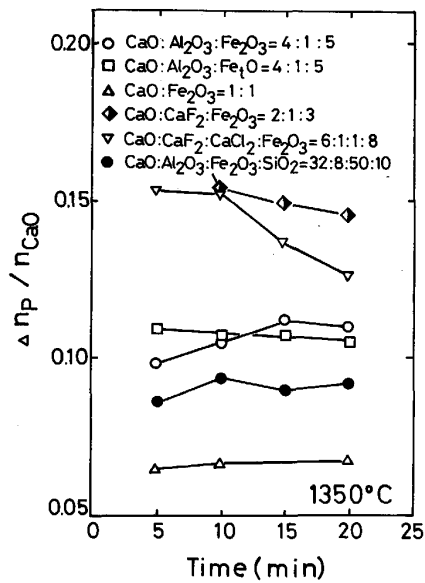


Fig. 10. Comparison of CaO utility efficiency in hot metal treatment with various CaO-based fluxes at 1350°C.

では、Fig. 2(a), (b), (c), (d) に示した結果も考慮して、フラックス添加時に溶銑中のりん濃度以外の因子は処理時間に対して変化せず一定であると仮定する。この時同時に、溶銑中のりん濃度に対し脱りん速度は0次であると仮定すると、(1)式を積分すれば(2)式を得る。

$$[\%P] = -k_p t + [\%P]_0 \quad (2)$$

ここで、 $k_p$  は見掛けの速度定数 (%/min),  $[\%P]_0$  は初期りん濃度 (%) である。

Fig. 2 に示した溶銑中のりん濃度の経時変化を見ると、フラックス添加中、時間に対してほぼ直線的に減少し、(2)式の関係が満足されているように認められる。この事実から本研究における脱りん速度はりん濃度に対し見掛け上0次、すなわちフラックス供給律速となつてゐる。

本実験のように  $Fe_2O_3$  が 50% も配合されているフラックスでは十分に酸化力がある状態なので、脱りん速度は CaO の供給量により影響される。そこで、次式に示す単位 CaO 添加量による脱りん量により、フラックスの脱りん能を比較検討した。

$$\Delta n_P / n_{CaO} = (n_{P_0} - n_{P_t}) / n_{CaO} \quad (3)$$

ここで、

$n_{P_0}$ : 溶銑中の P の初期モル数 (mol)

$n_{P_t}$ : 溶銑中の P の  $t$  min でのモル数 (mol)

$n_{CaO}$ :  $t$  min までに添加した CaO のモル数 (mol)

本研究で使用した代表的な各種フラックス添加中における測定値を(3)式に従つて整理した結果を Fig. 10 に

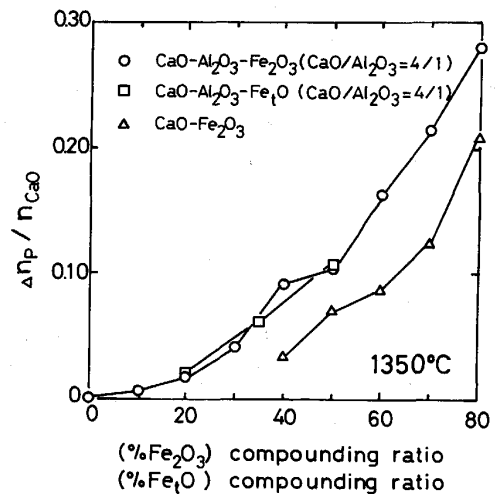


Fig. 11. Effect of  $Fe_xO_y$  compounding ratio on the CaO utility efficiency in hot metal treatment with CaO- $Fe_2O_3$  and CaO- $Al_2O_3$ - $Fe_xO_y$  fluxes at 1350°C.

示す。Fig. 10 より添加した単位 CaO 量当たりの脱りん量は CaO-Ca ハロゲン化物- $Fe_2O_3$  系フラックスでは時間と共に低下するが、CaO- $Al_2O_3$ - $Fe_xO_y$  系フラックスではハロゲン化物系フラックスより低値であるが、反応時間、すなわち溶銑中のりん濃度に無関係にはほぼ一定であるのが特徴で、処理時間が長くなると両者間の差が無くなるか逆転すると予想され、Fig. 4(a) に示した両者間の脱りん率が処理時間終了時にはほぼ同等であつたという実験事実をよく説明している。

そこで CaO- $Al_2O_3$ - $Fe_xO_y$  系フラックス各溶解について  $\Delta n_P / n_{CaO}$  の平均値を求め、これらを溶銑処理における CaO の利用率と定義し、CaO 利用率の観点から酸化剤の添加量の再考察をした。その結果を Fig. 11 に示す。CaO- $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$  系と CaO- $Al_2O_3$ - $Fe_1O$  系フラックスの CaO 利用率の  $Fe_xO_y$  配合率依存性はよく一致している。Fig. 5 で  $Fe_xO_y$  配合率が 50% 以上で脱りん率がほぼ一定値を示した事実は、CaO 利用率の観点から見ると両系とも  $Fe_xO_y$  配合率が大きいほど CaO 利用率は上昇するということになる。このことからフラックスの原価を下げるには  $Fe_xO_y$  配合率をできるだけ高くすれば良いが、酸化鉄量が增大すれば前述のように熱源となる C の浪費の原因となる。従つて配合酸化鉄量を最少で、最大の脱りん効率が得られる  $Fe_xO_y$  配合率 50% が適当と考えられる。

また Fig. 11 中に同時に示した CaO- $Fe_2O_3$  系フラックスではどの酸化鉄配合率領域でも CaO 利用率は、CaO/ $Al_2O_3$  配合比 4/1 である CaO- $Al_2O_3$ - $Fe_xO_y$  系フラックスと比較すると低く、CaO- $Fe_xO_y$  系への  $Al_2O_3$

の添加はフラックス中の CaO 利用率を上昇する効果があることがわかる。

#### 4. 結 言

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系フラックスを溶銑 500 g に 20 g (40 kg/ton of hot metal 相当) を 20 min にわたり分割投入し, 1350°C で 35 min 処理し, 脱りん, 脱硫挙動を調査して次の結論を得た。

(1) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系フラックスは脱りん用フラックスとして, 実操業で現用されている CaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系, CaO-CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックスと同等の能力を有している。

(2) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系フラックスの脱りん, 脱硫剤としての最適組成は CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合比が 3/1~9/1, Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 配合率 50% である。

(3) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系と CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O 系フラックスを比較したところ, 酸化剤として Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>2</sub>O とは差がなかった。

(4) CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系と CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックスとの比較試験を行い, CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系への Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加は CaO 滓化作用があり, 脱りに有効であることを明らかにした。

(5) SiO<sub>2</sub> は脱りん, 脱硫に悪影響を与え, フラックス中の SiO<sub>2</sub> 含有量はできるだけ少量にした方がよい。またボーキサイトは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 源として使用できることを確認した。

(6) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系フラックスの脱硫率は 20% 程度であり, CaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系, CaO-CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックスの脱硫率と比較するとかなり低く, 脱硫は期待できない。

(7) CaO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> = MgO, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>,

ZrO<sub>2</sub>)系フラックスによる脱りん, 脱硫処理の比較試験も行つたところ, CaF<sub>2</sub> や CaCl<sub>2</sub> に代わる滓化剤としては Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最適であることがわかった。

(8) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系フラックスを使用した場合, MgO るつばの侵食は極めて少なく, 本系フラックスは CaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックスと比較して耐火物の侵食が少ない。

終わりに当たり, 実験に協力された原田和浩, 熊谷達夫両工学士 (現: 東北大学大学院), 並びに分析に協力された新日本製鉄(株)君津製鉄所の方々に深く感謝致します。本研究の研究費の一部は文部省科学研究費一般研究 B (昭和 62, 63, 64 年度) によつた。記して感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 鉄と鋼: 69 (1983), p. 1747-p. 1885
- 2) J.-C. WRAPPELMEYER and D. JANKE: 5 th Intern. Iron & Steel Cong., Proc. of 6 th Process Tech. Conf., ISS of AIME, Washington DC, 6 (1986), p. 653
- 3) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2138
- 4) 原島和海, 福田義盛, 梶岡博幸, 中村 泰: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1779
- 5) E. M. LEVIN and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, 1975 Supplement (National Bureau of Standards) (1975) [The Amer. Cer. Soc., INC.]
- 6) 第 3 版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981) [丸善]
- 7) 金子敏行, 長田修次, 片上幹史: 鉄と鋼, 73 (1987), S 240
- 8) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (National Bureau of Standards) (1964) [The Amer. Cer. Soc., INC.]
- 9) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, 1969 Supplement (National Bureau of Standards) (1969) [The Amer. Cer. Soc., INC.]
- 10) R. S. ROTH, T. NEGAS and L. P. COOK: Phase Diagrams for Ceramists, Vol. IV (National Bureau of Standards) (1981) [The Amer. Cer. Soc., INC.]