

© 1992 ISIJ

論 文

# CaO-FeCl<sub>2</sub>系フラックスによる炭素飽和 溶鉄の脱りん

松尾 亨\*・池田 隆果\*<sup>2</sup>・多賀 雅之\*<sup>3</sup>

## Dephosphorization of Molten Carbon Saturated Iron with CaO-FeCl<sub>2</sub> Flux

Tohru MATSUO, Takami IKEDA and Masayuki TAGA

### Synopsis:

Dephosphorization of molten carbon saturated iron with CaO-FeCl<sub>2</sub> flux was investigated in a laboratory scale test.

By using CaO-FeCl<sub>2</sub> flux of 100 kg/t, 90% dephosphorization is possible together with desulphurization of 80~90% when the molten carbon saturated iron has silicon, manganese and chromium content less than 0.05%, respectively.

In a graphite crucible test, dephosphorization of 60% is achieved even when molten carbon saturated iron has 16~18% chromium content.

The dephosphorization with CaO-FeCl<sub>2</sub> flux is considered to be due to oxidation with (FeO) which is formed by the reaction between CaO and FeCl<sub>2</sub>. This is similar to the results obtained using CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO flux.

**Key words:** dephosphorization; iron chloride; CaO-based flux; high chromium iron; high manganese iron; calcium chloride.

### 1. 緒 言

溶鉄あるいは溶鋼の酸化脱りんには、安価な生石灰系フラックスが多く用いられる。この場合、CaOは高融点の酸化物(m. p.: 2527°C)であり、酸化剤の併用だけでは溶融しにくいので、滓化を促進し、スラグの流動性を確保するための融点降下剤が必要である。融点降下剤としては、CaOの活量を低下させないことが重要であり、これまではCaF<sub>2</sub>が一般に用いられてきた。中村ら<sup>1)</sup>は、この融点降下剤として、種々のハロゲン化物について、炭素飽和溶鉄を対象に詳細に調査し、LiCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, NaF, LiF, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>が同時脱りん・脱硫に有効であり、入手のしやすさ、高温での安定性などを考慮すると、CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>が有効であると報告している。また、CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>には、融点降下効果以外に、(FeO)の活量を増大させる効果<sup>2)3)</sup>もあり、この意味でも脱りに有利である。

一方、鉄鉱石中のりんは、アパタイト(Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>FまたはCa<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl)として存在する<sup>4)</sup>。従って、ハロ

ゲン元素はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量を低下させることも考えられる。井上ら<sup>5)</sup>は、CaO-CaCl<sub>2</sub>系フラックスによる溶鉄の脱りんについて検討し、実験終了後のスラグのX線回折により、Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Clを確認し、高温状態でも塩素がP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量低下に寄与するものと推察している。また最近、月橋ら<sup>6)</sup>は、フルオロアパタイト(3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CaF<sub>2</sub>)の生成エネルギーを求めており、これによると1386°C以下ではCaF<sub>2</sub>はCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を安定化する可能性がある。今回検討したFeCl<sub>2</sub>は、CaCl<sub>2</sub>に比べ生成自由エネルギーの絶対値が小さく、雀部ら<sup>7)</sup>によると、単独で用いるとSiCl<sub>4</sub>として溶鉄の脱珪が進行するほど塩化能力が高い。また、FeCl<sub>2</sub>は低融点(m. p.: 672°C)であるので、融点降下剤としても有効であることが期待される。そして、FeCl<sub>2</sub>は、熱延鋼板の塩酸酸洗後の廃液に多く含まれており、入手しやすい。

そこで今回、このFeCl<sub>2</sub>を選択し、CaO-FeCl<sub>2</sub>系フラックスの脱りん能について、るつば実験にて調査した。FeOを加えずCaO-FeCl<sub>2</sub>二元系フラックスとして検討した理由は、後述するように、CaOとFeCl<sub>2</sub>とが

昭和54年10月本会講演大会にて発表 平成3年9月19日受付 (Received Oct., 1991)

\* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Oaza-Hikari Kashimamachi Kashima-gun Ibaraki pref. 314)

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

\*<sup>3</sup> 住友金属工業(株)製鋼所 (Osaka Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

反応し、FeO が生成する可能性があると共に、FeCl<sub>2</sub> の高い塩化能力により、アパタイト系化合物を作りやすく、脱りに有利に働くことを期待したためである。その結果、Si, Mn, Cr をほとんど含まない純炭素飽和溶鉄はもとより、16%Cr を含む炭素飽和溶鉄でも良好な脱りんが進行することが判明したので報告する。

## 2. 実験方法

タンマン炉を使用し、Table 1 に示す成分の炭素飽和溶鉄 2 kg を、黒鉛るつぼ内 (内径 85 mm) で大気雰囲気下にて溶解し、所定の実験温度 (主として 1300°C) に設定した後、CaO 40~60%-FeCl<sub>2</sub> 系フラックス 200 g を一括添加し、黒鉛製のインペラーを用い、200 r. p. m で約 25 min 攪拌するという方法で実験を行った。

フラックス原料としては、薬品級の CaO と FeCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (n≒4) を用いた。これらを所定の割合に配合した混合フラックスを、タンマン炉を用いて、黒鉛るつぼ内でいったん溶融 (1050~1100°C) 後 2~3 min 保持した後冷却・凝固させたもの (Premelted flux) あるいは約 750°C で焼成・脱水した後冷却したもの (Preheated flux) の 2 種類を、粒径 15 mm 以下に破碎した後実験に供した。

いったん溶融後凝固したフラックス (Premelted flux) の化学成分を Table 2 に示す。実験後のスラグ分析のうち、Ca, Fe, P, Si, Mn, Cr は蛍光 X 線、Cl は容量法にて行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 純炭素飽和溶鉄の脱りん

CaO-FeCl<sub>2</sub> 系フラックスの脱りん能に及ぼすフラックス組成の影響を調査するために、[Si], [Mn], [Cr] がそれぞれ 0.05% 以下の純炭素飽和溶鉄を対象に、1300°C で実験を行った。フラックスは、添加後 1~2 min で滓化完了した。その後スラグはフォーミングした

Table 1. Composition of carbon saturated iron (%).

C	Si	Mn	P	S	Cr
4.2~ 6.5	0.01~ 0.56	0.01~ 19.4	0.076~ 0.132	0.015~ 0.063	0~ 19.2

Table 2. Composition of premelted flux (%).

	T·CaO	T·Fe	Cl
CaO40%-FeCl <sub>2</sub>	45.4	10.4	40.6
CaO50%-FeCl <sub>2</sub>	44.6~44.7	17.4~19.1	24.4~29.4
CaO60%-FeCl <sub>2</sub>	45.3~57.9	13.7~20.1	16.7~22.6

が、約 5 min 経過後よりしだいに沈静した。ヒュームはほとんど発生しなかった。実験後のスラグは完全熔融状態でフォーミングは完全に沈静していた。実験結果を Fig. 1 に示す。フラックス添加後約 5 min まで脱りんが進行したが、その後徐々に復りんする現象が見られた。フラックス中の CaO 割合が 40% と 60% の場合を比較すると、初期の脱りん速度と到達脱りん率 (約 90%) には大きな差はないが、60% の場合の方が復りんが少なかった。

脱りに及ぼす処理温度の影響を調査した結果を Fig. 2 に示す。このように、温度が低い場合には初期脱りん速度は小さいが、復りんが少なく、しかも到達脱りん

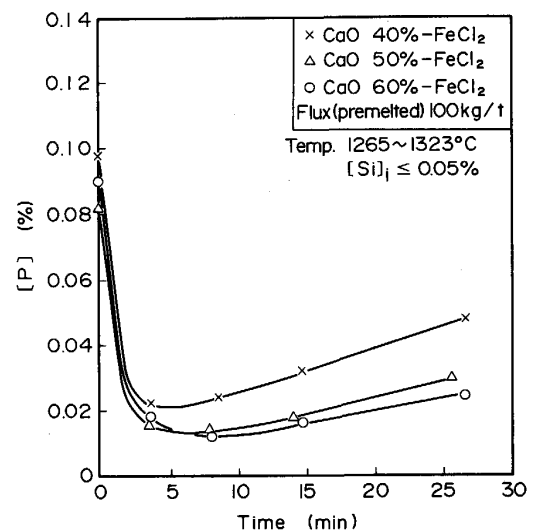


Fig. 1. Dephosphorization of molten carbon saturated iron with CaO-FeCl<sub>2</sub> flux.

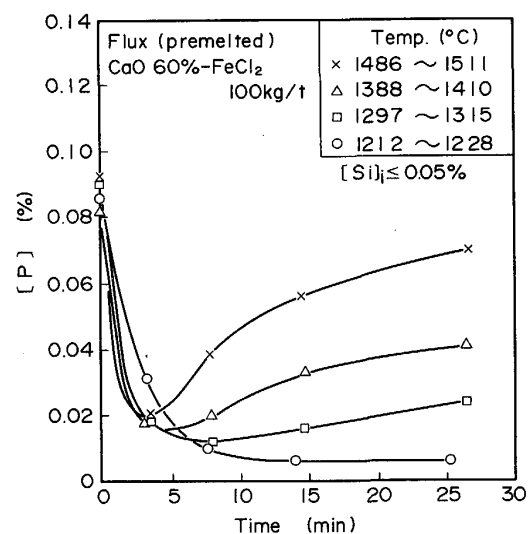


Fig. 2. Effect of temperature on dephosphorization of molten carbon saturated iron with CaO-FeCl<sub>2</sub> flux.

ん率も高くなり、良好な脱りん挙動を示した。

### 3.2 合金成分を含む炭素飽和溶鉄の脱りん

#### 3.2.1 [Si]の影響

1300°Cで、脱りに及ぼす[Si]の影響を調査した結果をFig. 3に示す。脱珪と共に脱りんが進行したが、[Si]が高い場合ほど到達脱りん率は低く、またその後の復りんも大きかった。

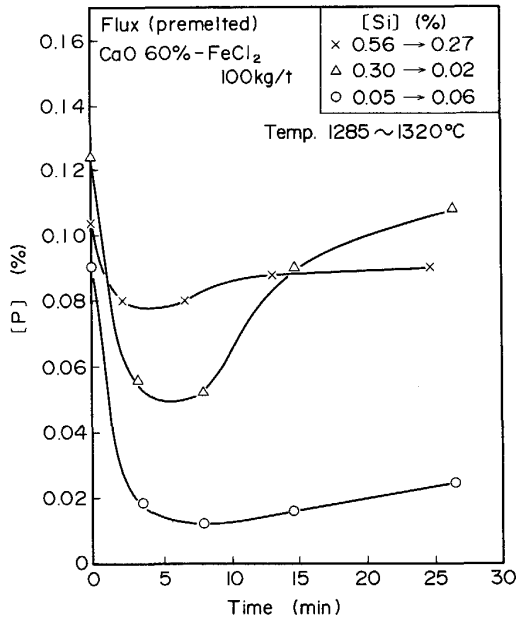


Fig. 3. Effect of silicon content on dephosphorization of molten carbon saturated iron with CaO-FeCl<sub>2</sub> flux.

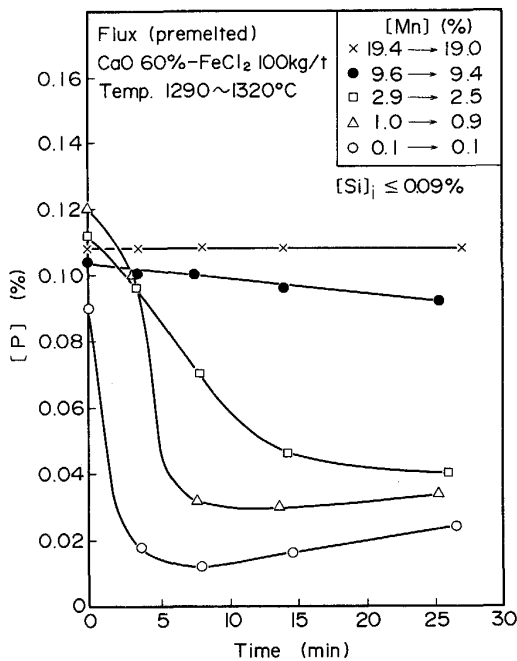


Fig. 4. Effect of manganese content on dephosphorization of molten carbon saturated iron with CaO-FeCl<sub>2</sub> flux.

#### 3.2.2 [Mn]の影響

[Mn]を0.1~19.4%まで変化させた場合の1300°Cでの実験結果をFig. 4に示す。[Mn]が高くなるにつれてスラグは硬目になり、脱りん率は低下した。[Mn]=3%程度までは少ない脱マンガンで脱りんが進行した。しかしながら、[Mn]=19.4%では、全く脱りんは進行しなかった。この時の処理後スラグ中の(MnO)は約11%と高くなっていた。

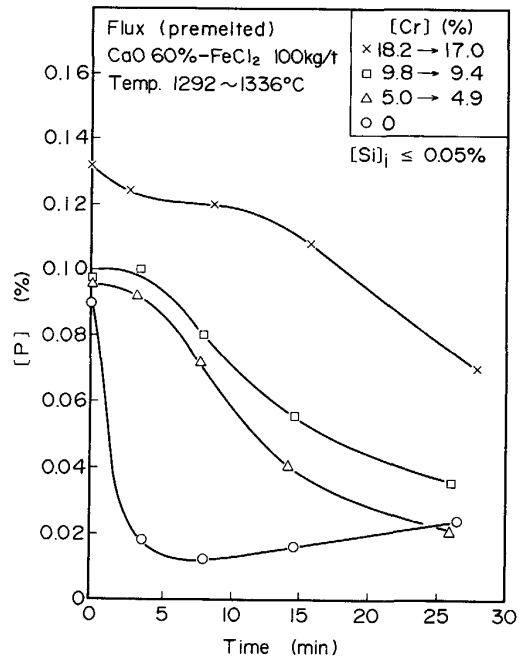


Fig. 5. Effect of chromium content on dephosphorization of molten carbon saturated iron with CaO-FeCl<sub>2</sub> flux.

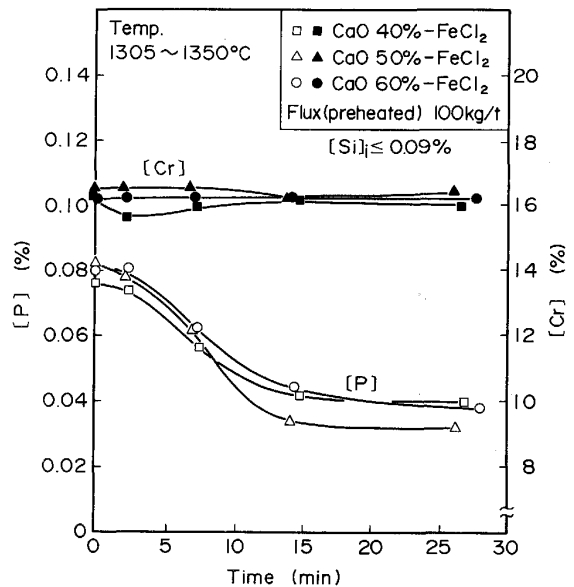


Fig. 6. Dephosphorization of molten carbon saturated iron containing chromium with CaO-FeCl<sub>2</sub> flux.

## 3.2.3 [Cr]の影響

[Cr]を0~18.2%まで変化させた場合の1300°Cでの実験結果をFig. 5に示す。フラックスは添加後いったん滓化したが、[Cr]が高くなるにつれスラグは硬くなり、脱りん率も低下した。しかしながら、[Cr]=18%を含む場合でも47%の脱りん率が得られた。これらの実験時の観察により、[Cr]が高い場合の脱りんを促進するためには、処理中に硬化しないスラグの選択が重要と考えられたので、再度、フラックス組成を変化させ(CaO:40~60%)で実験した。結果をFig. 6に示す。スラグはCaO 60%-FeCl<sub>2</sub>の場合少し硬化したが、CaO 50%-FeCl<sub>2</sub>, CaO 40%-FeCl<sub>2</sub>の場合、少しねばくなる程度であった。そしてCaO 50%-FeCl<sub>2</sub>の場合が最も脱りん良好であり、[Cr]ロスがほとんど無い状態で、約60%の脱りん率が得られた。

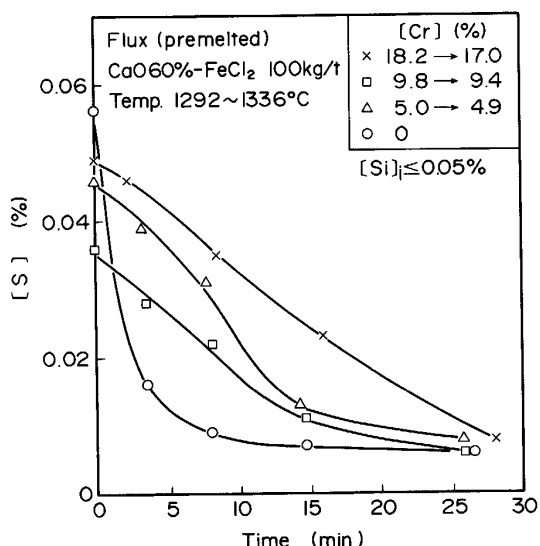


Fig. 7. Desulphurization of molten carbon saturated iron with CaO-FeCl<sub>2</sub> flux.

## 3.3 脱硫挙動

本フラックスを用いた場合、脱りんと同時に脱硫が進行した。実験結果の代表例として、Fig. 5と同一ヒートの脱硫挙動をFig. 7に示す。[Cr]が高い場合ほど脱硫速度は低下したが、到達脱硫率は[Cr]含有量にあまり影響されず、80~90%に達した。実験後のスラグの(S)分析を行った結果、S<sup>2-</sup>が認められ、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はほとんど認められなかった。従って、本フラックスによる脱硫は、CaSの形で進行したものと考えられる。

## 4. 考 察

## 4.1 スラグ中塩素の安定性

FeCl<sub>2</sub>は沸点が1024°Cと気化しやすい物質である。しかしながら、CaOと併用した本実験では、FeCl<sub>2</sub>の沸点より高い1300°Cでも、前述のように、ヒュームはほとんど観察されなかった。Table 3に脱りん処理後スラグ成分の代表例を示す。(Cl)はスラグ中に安定しているように見える。そこで、添加した塩素重量と実験後のスラグ中塩素重量とを比較した結果をFig. 8に示す。なお、ここでスラグ中の塩素重量は、添加したCa重量に変化がなかったものとして、Caバランスでスラグ量を計算し、これにスラグ中Clの化学分析値を掛けて求めたものである。Fig. 8より、多少のばらつきは見られるが、FeCl<sub>2</sub>として添加した塩素分のほぼ全量がスラグ中に安定して存在していたことがわかる。このように、(Cl)の安定性は高く、何か安定な化合物となっている可能性が考えられる。

4.2 CaO-FeCl<sub>2</sub>系フラックスによる脱りん反応

## 4.2.1 スラグ脱りんの確認

Table 3より、りんはスラグ中に吸収されていることがわかる。そこで、脱りんされたりんがすべてスラグへ移行したかどうかを知るために、溶鉄のP低下量(Δ

Table 3. Phosphorus content and slag composition after dephosphorization treatment (%).

Metal	Flux Composition	Time (min)	[P] (%)	Slag composition analyzed						Slag composition calculated using analyzed values							
				Ca	Fe	P	Si	Mn	Cr	Cl	CaO	CaCl <sub>2</sub>	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Carbon saturated iron	CaO40%-FeCl <sub>2</sub>	8	0.011	36.3	0.6	1.3	1.5	<0.1	-	46.2	14.4	72.2	0.8	2.99	3.2	<0.1	-
	CaO50%-FeCl <sub>2</sub>	8	0.013	37.7	2.9	1.3	2.0	<0.1	-	38.3	22.6	59.9	3.7	2.99	4.2	<0.1	-
	CaO60%-FeCl <sub>2</sub>	8	0.018	42.2	5.3	1.0	1.6	<0.1	-	25.5	41.8	39.9	6.8	2.42	3.4	<0.1	-
Carbon saturated iron containing chromium of 16%	CaO40%-FeCl <sub>2</sub>	27	0.040	36.4	0.4	0.5	2.1	<0.1	0.2	32.6	25.3	51.0	0.5	1.20	4.5	<0.1	0.2
	CaO50%-FeCl <sub>2</sub>	27	0.032	39.7	2.1	0.7	2.6	<0.1	0.7	28.8	32.9	45.0	2.7	1.65	5.5	<0.1	1.0
	CaO60%-FeCl <sub>2</sub>	28	0.038	43.2	6.4	0.6	1.4	<0.1	1.5	25.0	40.8	39.1	8.3	1.38	2.9	<0.1	2.1

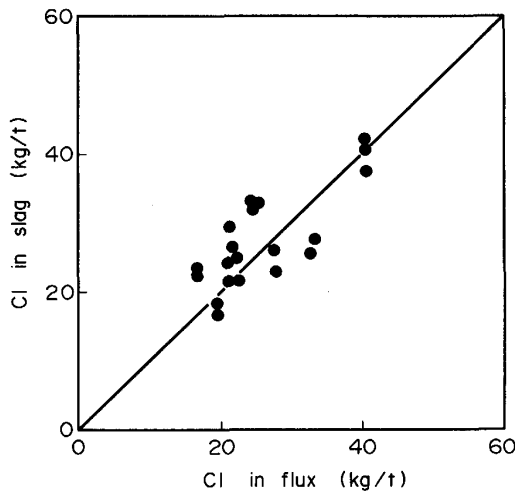


Fig. 8. Relation between amount of Cl in flux and that in slag after dephosphorization treatment.

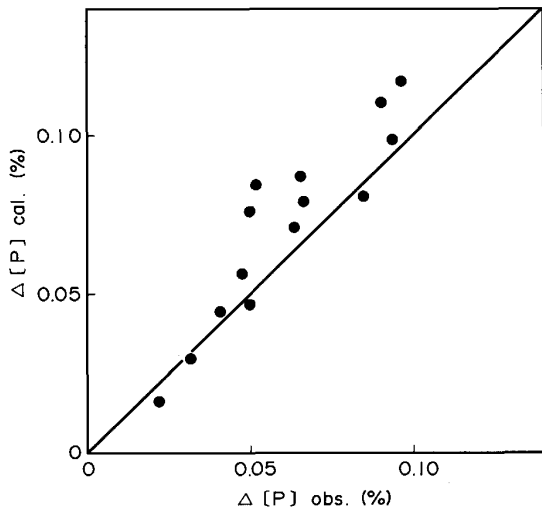
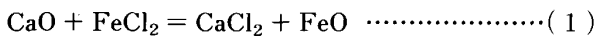


Fig. 9. Comparison of  $\Delta[P]$  observed with  $\Delta[P]$  calculated using slag analysis.

$[P]_{obs.}$ ) とスラグの P 分析値とスラグ量より計算で求めた脱りん量 ( $\Delta[P]_{cal.}$ ) とを比較して Fig. 9 に示す。多少のばらつきは見られるが、脱りんされた P は、すべてスラグに吸収されたものと判断される。

4.2.2 CaO と FeCl<sub>2</sub> との反応

本研究では、CaO-FeCl<sub>2</sub> 系フラックスを用い、FeO のような酸化物は添加しなかった。理由は、CaO と FeCl<sub>2</sub> とが反応し、(1)式で示されるように、FeO が生成する可能性が高いからである。



$$\Delta G^\circ = -18798 - 11.34 T \log T + 45.78 T \text{ (J/mol)}$$

すなわち、(1)式の反応の平衡定数

$$K_{(1)} \left( = \frac{a_{\text{CaCl}_2} \cdot a_{\text{FeO}}}{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{FeCl}_2}} \right) \text{ は、} 1300^\circ\text{C} \text{ では } 1.6 \times 10^2 \text{ と大}$$

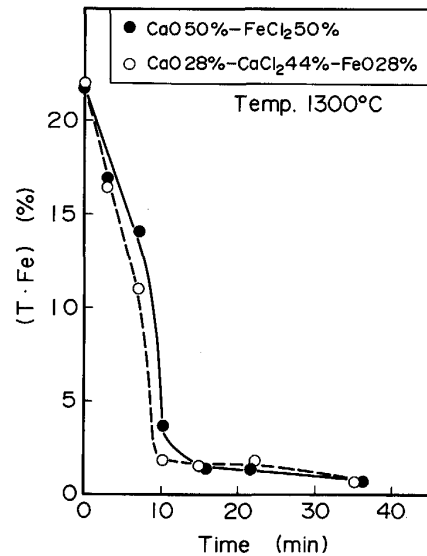
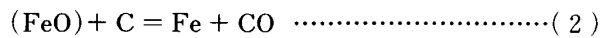


Fig. 10. Reduction behaviour of CaO-FeCl<sub>2</sub> flux and CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO flux in graphite crucible.

きな値であり、十分起こり得る。従って、(1)式で反応し消費される CaO より多くの CaO を配合した CaO-FeCl<sub>2</sub> フラックスは、最終的には CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO 系フラックスに変化すると考えられる。

そこで、このことを確認するために、焼成した CaO-FeCl<sub>2</sub> フラックスと、このフラックスが(1)式の反応で変化した場合の成分に相当する CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO フラックスとをそれぞれ黒鉛るつぼに入れ、1300°C で黒鉛製インペラーで攪拌して還元する実験を行った。その結果、Fig. 10 に示すように、いずれのフラックスもスラグ中 T·Fe は処理時間と共にほぼ同じ速度で減少し、同時になるつぼ底部に Fe が生成した。これは、(1)式で生成した (FeO) が、(2)式の反応でるつぼの C により還元されたためと考えられる。



4.2.3 CaO-FeCl<sub>2</sub> フラックスと CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO フラックスとの比較

前述のように、CaO-FeCl<sub>2</sub> フラックスは、CaO と FeCl<sub>2</sub> とが反応し、最終的には CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO フラックスに変化する。しかしながら、(1)式の反応が進行している間、スラグ中に FeCl<sub>2</sub> は存在し、これが脱りに影響を与える可能性も考えられる。そこで実験を行い、両フラックスの脱りん能を比較した。

純炭素飽和溶鉄を対象に行った実験結果を Fig. 11 に、含クロム炭素飽和溶鉄を対象に実験した場合の結果を Fig. 12 にそれぞれ示す。いずれのフラックスを用いた場合も、脱りん挙動はほぼ同じであった。従って、CaO-FeCl<sub>2</sub> フラックスを用いた場合、(1)式の反応は

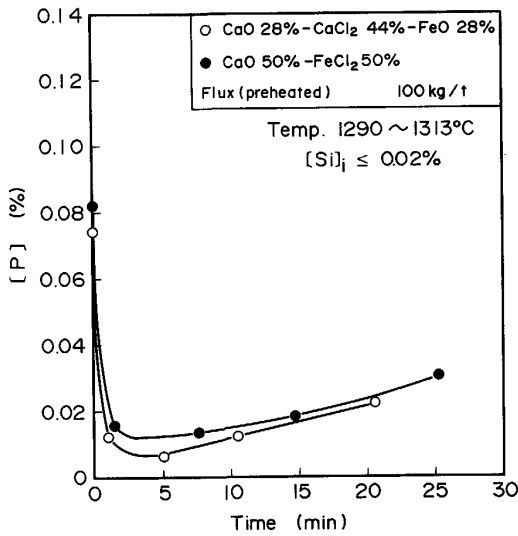


Fig. 11. Comparison of dephosphorization by CaO-FeCl<sub>2</sub> flux with that by CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO flux.

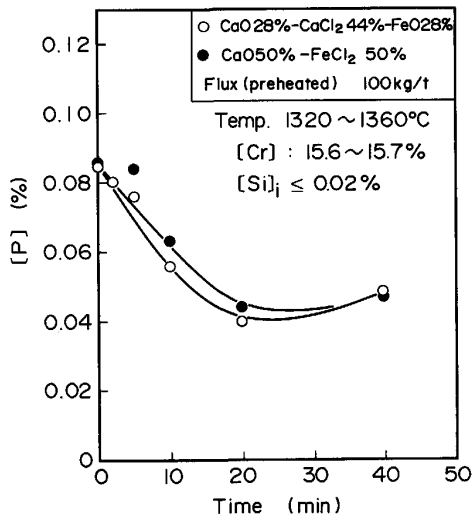


Fig. 12. Comparison of dephosphorization by CaO-FeCl<sub>2</sub> flux with that by CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO flux.

かなり速く、結果的には CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO フラックスを用いた場合と同じと判断される。

このように、CaO-FeCl<sub>2</sub> フラックスによる反応は酸化脱りんである。そこで、処理後スラグの Fe, Si, Mn, P, Cr がすべて酸化物と仮定してスラグ組成を計算した結果を Table 3 に併記した。これより、かなり低い (FeO) による脱りんが進行したことがわかる。

一方、井上<sup>5)</sup>は、溶鉄の脱りんフラックスとして、CaO-CaCl<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> 系について研究し、脱りんと同時に脱硫および [Mn] の上昇を報告している。そこで、CaO-MnCl<sub>2</sub> 系フラックスによる脱りんについても調査した。すなわち、このフラックスは、これまでの考察により、CaO と MnCl<sub>2</sub> とが反応し、CaO-CaCl<sub>2</sub>-MnO 系

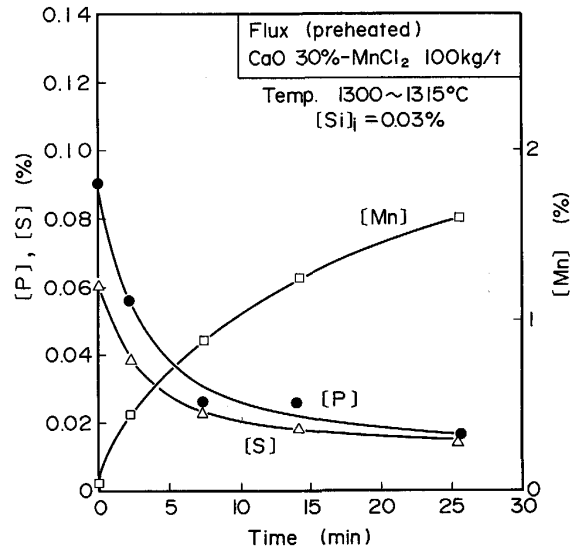


Fig. 13. Dephosphorization behaviour of molten carbon saturated iron with CaO-MnCl<sub>2</sub> flux.

フラックスを用いた場合と同じと考えられるからである。実験結果を Fig. 13 に示す。予想したように、CaO-MnCl<sub>2</sub> フラックスを用いた場合も、CaO-CaCl<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> 系フラックスを用いた場合と同様、脱りんと同時に脱硫および [Mn] 上昇が進行した。

このように、フラックスを設計する場合、これまでのように、目的の酸化物、ハロゲン化物を直接用いなくても、フラックス間の反応を考慮してフラックス原料を選択することが可能である。

#### 4.2.4 るつぼ材質の影響

CaO-FeCl<sub>2</sub> 系フラックスによる脱りんは、酸化によるものと判断されるが、前述の実験結果は黒鉛るつぼを使用して行ったものであった。この場合、フラックスがるつぼにより一部還元されていた可能性も考えられる。この影響を明らかにするために、MgO るつぼを用いた実験を実施し、黒鉛るつぼを用いた場合と比較した。

Ar 雰囲気下では MgO るつぼを用いた場合の実験結果を Fig. 14 に示す。Fig. 14 と黒鉛るつぼを用いて実験した Fig. 1 とを比較すると、MgO るつぼを用いた場合の方が若干良好な脱りんが進行し、また復りん速度も遅かった。そして、フラックス添加後数分間、若干の脱炭が進行し、ガス分析の結果 CO ガスが発生していることが確認された。このように、黒鉛るつぼを用いた場合、スラグが一部還元され、脱りんがわずかに低下していたことがわかる。

一方、同じく MgO るつぼを用いて、1350°C, [Cr] = 16% の溶鉄に、CaO 50%-FeCl<sub>2</sub> を 100 kg/t (Preheated flux) 添加する実験を行った。その結果、スラグは硬化

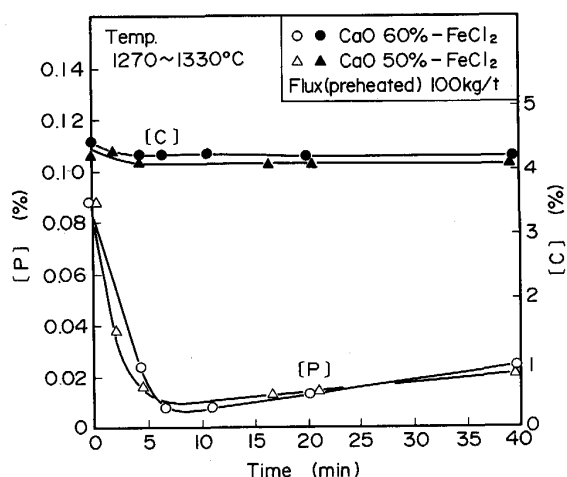
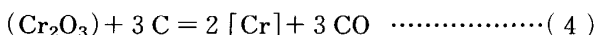
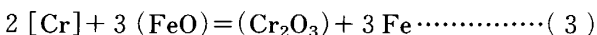


Fig. 14. Dephosphorization of carbon saturated iron with CaO-FeCl<sub>2</sub> flux in MgO crucible.

し、脱りん反応はほとんど進行しなかった。この時の実験後のスラグの (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は約 8% と、Table 3 に示したように、黒鉛るつぼを用いた場合の (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ≒ 1~2% に比べ高かった。従って、[Cr] ≒ 16% の場合、黒鉛るつぼでは脱りん反応が進行したにもかかわらず、MgO るつぼでは脱りんが進行しなかった理由は、黒鉛るつぼを用いた場合には、(3)式で生成した高融点の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m. p.: 約 2400°C) が、るつぼにより(4)式で示されるように還元されて (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度が低位となり、スラグが流動状態を保つことができたのに対し、MgO るつぼを用いた場合、生成した (FeO) がるつぼ材により還元されないため、酸素の供給速度が大きくなり、[Cr] の酸化が大きくなってスラグが硬化したことが考えられる。



このように、るつぼ材質の影響が見られたのは、山内ら<sup>8)</sup>による LiCO<sub>3</sub> 添加 CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO 系フラックスによるクロム含有溶鉄の脱りんの研究の場合と同様である。従って、含クロム溶鉄を脱りんするためには、(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が高くなりすぎてスラグが硬化してしまわない範囲の酸化力を与えることが重要と考えられる。本フラックスの場合、FeCl<sub>2</sub> 配合を少なくすると、CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO 系で CaCl<sub>2</sub> を少なくした場合と同じになり、CaO 割合が高くなりすぎ、スラグの流動性確保に問題が残る<sup>9)</sup>。従って、特に含クロム溶鉄の脱りんに対しては、CaO と CaCl<sub>2</sub> の割合を任意に選べ、かつ FeO の添加量を制御できる CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO 系フラックスの方が良いと考えられる<sup>10)11)</sup>。なお、MgO るつぼを使用し、本 CaO-FeCl<sub>2</sub> 系フラックスを用いて、[C]:1~3%、[Cr]=16% のステンレス粗溶鋼の脱りん実験も実施したが、やはりスラグが硬化して脱りんは全く進行しなかった。

4.2.5 脱りんスラグ中りん化合物の X 線による同定

[P] ≒ 2% の純炭素飽和溶鉄に CaO60%-FeCl<sub>2</sub> フラックスを添加し、脱りん処理を実施した後のスラグを、白金るつぼ内で再熔融後炉冷し、X 線回折にてりん化合物を同定した。調査したスラグ成分を Table 4 に、結果を Fig. 15 に示す。このスラグは潮解性があり、X 線回折時に若干吸湿した可能性があるが、同定されたりん化合物は、Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl と Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH の 2 種類である。このように、井上ら<sup>5)</sup>の CaO-CaCl<sub>2</sub> 系フラックス

Table 4. Composition of slag used for X-ray analysis (%).

Ca	Si	Mn	Fe	P	Cl
40.9	2.9	0.9	3.8	2.4	17.4

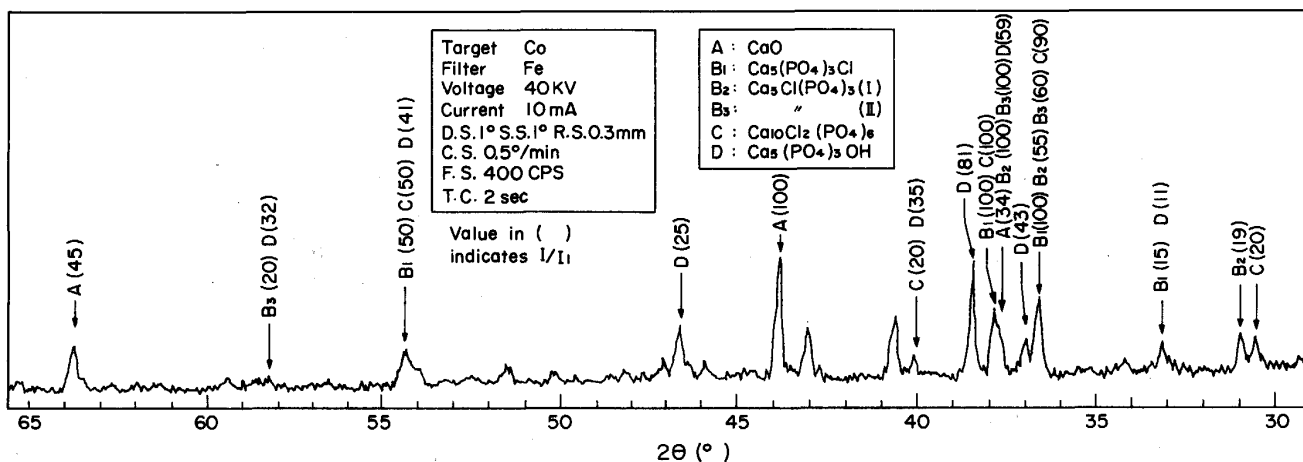


Fig. 15. Result of X-ray analysis of the slag after dephosphorization treatment using CaO-FeCl<sub>2</sub> flux.

を用いた場合と同様、Clを含むアパタイト系化合物の存在が認められた。このような化合物が熔融状態でも存在していたかどうか不明であるが、塩素が(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)活量低下に寄与した可能性が高いものと考えられる。また、この塩素としては、本フラックスのように、FeCl<sub>2</sub>で添加してもCaCl<sub>2</sub>で添加しても差は無いものと判断される。

## 5. 結 言

CaO-FeCl<sub>2</sub>系フラックスによる炭素飽和溶鉄の脱りんについて、るつぽ実験を行い調査した。

(1) CaO 40~60%-FeCl<sub>2</sub> フラックス 100 kg/t を使用することにより、[Si][Mn][Cr]がいずれも0.05%以下の純炭素飽和溶鉄では、約90%の脱りんが進行した。また、[Cr]=16~18%を含む炭素飽和溶鉄でも、少ない[Cr]ロスで、約60%の脱りんが進行した。さらに脱りんと同時に、80~90%の脱硫が進行した。

(2) CaO-FeCl<sub>2</sub>系フラックスによる脱りんは、CaOとFeCl<sub>2</sub>とが反応してFeOが生成するため結果的に

CaO-CaCl<sub>2</sub>-FeO系フラックスを添加した場合と同じ酸化脱りんと考えられる。

(3) 脱りん後のスラグのX線回折の結果、Clを含むアパタイト系化合物の存在が認められ、塩素も(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の活量低下に寄与したものと考えられる。

## 文 献

- 1) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2138
- 2) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **66** (1980), S900
- 3) R. J. HAWKINS and M. W. DAVIES: J. Iron Steel Inst., **209** (1971), p. 226
- 4) 製鉄・製鋼(金属工学講座4)(1960), p. 10 [朝倉書店]
- 5) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 210
- 6) 月橋文孝, 田谷あつ子, 並河良徳, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1109
- 7) 雀部 実, 高島俊治, 平沢宏幸: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 750
- 8) 山内 隆, 長谷川守弘, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1795
- 9) WENZ: J. Chem. Eng. Data, **14** (1969), p. 252
- 10) 松尾 亨: 鉄と鋼, **72** (1986), S1003
- 11) 松尾 亨, 真屋敬一, 亀川憲一: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 231