

論 文

UDC 669.046.545.2 : 541.127 : 661.842.22

固体石灰による溶鉄の脱磷速度*

川 合 保 治**・中 島 英 俊***

Rate of Dephosphorization of Liquid Iron by Solid Lime

Yasuji KAWAI and Hidetoshi NAKAJIMA

Synopsis:

Dephosphorization of liquid iron by solid lime was studied by melting metals containing phosphorus in lime crucibles under gas flows of H_2O-H_2-Ar , H_2O-Ar and O_2-Ar . The rate of reaction was determined by the chemical analysis of samples taken from the bath at appropriate intervals. The results obtained were as follows:

- i) Dephosphorization reaction proceeded at nearly constant rate.
- ii) The rate of dephosphorization increased with increase of the oxygen potential of gases. Effect of the temperature on the reaction rate was weak.
- iii) At low p_{H_2O}/p_{H_2} ratio of gas mixtures phosphorus and oxygen contents changed during a run along the equilibrium with solid tetracalciumphosphate and calcium oxide, but at higher ratio those were higher than equilibrium values.
- iv) Under present experimental condition, the rate of dephosphorization was determined by the rate of oxygen supply from gas to the liquid iron.
- v) In the case of metals containing carbon, decarburization preferentially occurred prior to dephosphorization due to the differences of the reaction surface and of the affinity to oxygen.

(Received Jan. 19, 1972)

1. 緒 言

溶鉄-スラグ間の磷の分配平衡に関する研究は現在までかなり行なわれており、スラグ成分について分子論的^{1)~3)}、あるいはイオンの⁴⁾⁵⁾表現により一応の説明がなされているが、まだ統一的な見解には達しておらず、さらに研究が必要であろう。

平衡に関する研究に比べて、脱磷反応の動力学的研究に関する報告はきわめて少なく、製鋼時間の短縮とかLD転炉による高級鋼の製造などに関連し、その研究が望まれるところである。溶融スラグによる脱磷反応の速度については現在実験を進めつつあるが、その前に第一段階として固体石灰による脱磷速度に関して二、三検討を行なつたのでその結果を報告する。固体石灰による脱磷に関する研究は転炉吹錬初期における脱磷あるいはLD-AC法における脱磷の状況を解明するうえに役立つと思われる。

この種の研究としては吉井ら⁶⁾、丹羽⁷⁾の報告がある。吉井らは $CO-CO_2-Ar$ 混合ガス中で石灰るつぼを用いて磷を含有する鉄を溶解して脱磷速度を測定した実験結

果より、脱磷速度は磷含量と雰囲気中の酸素分圧とに関係し、反応面への溶鉄中の酸素あるいは磷の供給に支配されると報告している。丹羽は吉井らの実験結果を拡散膜説に基づいて解析し、種々の律速過程を考えた場合の速度式を提出している。しかしながらこれらの点については明確な結論は得られておらず、なお検討の必要があるように思われる。

本研究においては、石灰るつぼを用いて試料を溶解し H_2O-H_2-Ar , H_2O-Ar , O_2-Ar 混合ガス気流中で脱磷速度を測定し反応速度におよぼす雰囲気、温度などの影響を検討し、さらに脱磷、脱炭の相互関係についても調べた。その結果を報告する。

2. 実験方法および装置

石灰るつぼ中の磷を含有する鉄を、酸化性ガス気流中

* 昭和42年4月、昭和43年9月本会講演大会にて発表

昭和47年1月19日受付

** 九州大学工学部 工博

*** (株)小松製作所

で高周波電気炉により溶解した場合の磷の濃度変化を測定して脱磷速度を求めた。

装置はガス導入部と反応炉からなっている。酸化性ガスとしては、試料が Fe-P 2 元系の場合は H_2O-H_2-Ar 混合ガスを用いたが、 p_{H_2O}/p_{H_2} の低い範囲 (0.107~0.372) では H_2 ガスに水蒸気を含ませたあと Ar ガスと混合し、高い範囲 (0.724~2.66) では Ar ガスに水蒸気を含ませたあと H_2 ガスと混合した。Fe-P-C 3 元系では H_2O-H_2-Ar ($p_{H_2O}/p_{H_2}=0.724\sim 2.66$) 混合ガスを使用した場合、 H_2O-Ar 混合ガスにして水蒸気供給量を高めた場合、 O_2-Ar 混合ガスを使用した場合の 3 種類の酸化性ガスについて実験を行なった。

Ar ガスはポンベより脱酸経路 (マグネシウム炉, ピロガロール溶液), 脱水経路 (シリカゲル, 五酸化磷) を経て流量計で流量を調節し反応炉へ, あるいは水蒸気を含ませたうえで反応炉へ導入した。一方 H_2 ガスはポンベより一たんガス貯槽にためてから脱酸炉 (マグネシウム炉) および流量計を通したのち水蒸気を含ませたうえで Ar と混合, あるいは流量計を出た H_2 を水蒸気を含んだ Ar と混合して反応炉へ導入した。 H_2 あるいは Ar に水蒸気を含ませるにはまず予備飽和器で水蒸気を含ませ, ついで恒温槽を通して一定水蒸気含量となるようにした。水蒸気を含ませたあとのガス導管にはニクロム線を巻き約 $100^\circ C$ に加熱して水蒸気の凝縮を防止した。

O_2 ガスはクロム酸飽和硫酸溶液, ソーダ石灰, シリカゲルにより清浄脱水してから Ar と混合して反応炉へ流した。

ガス流量は H_2O-H_2-Ar 混合ガスの場合では Ar 400, H_2 100cc/min, H_2O-Ar 混合ガスの場合は Ar 400~2000cc/min で水蒸気を含ませたのちの水蒸気分圧を 0.122~0.380 atm にした。 O_2-Ar 混合ガスの場合は全量 2000cc/min, O_2 流量 300~600cc/min にした。

反応炉を Fig. 1 に示す。試料の加熱溶解には高周波誘導炉 (400kHz, 15kW) を使用した。反応管 (C) には内径 76 mm, 高さ 600 mm の不透明石英管を用い, その両端に真ちゆう製の水冷キャップ (B) を取り付けた。上部キャップにはガス導入管 (D) と測温および試料採取用の窓 (K), (A) をつけた。ガス導入管 (内径 5 mm のアルミナ製) には Pt 線を巻き約 $1000^\circ C$ に加熱して導入ガスを予熱するようにし, ガス導入管と試料表面間の距離は約 10 mm とした。

石灰るつばは実験室で市販の生石灰より作製したもので内径 35 mm, 深さ 60 mm, 肉厚 7 mm で, 気孔率 38~53%であった。

用いた試料は電解鉄と磷鉄とを混合し真空炉を使用し

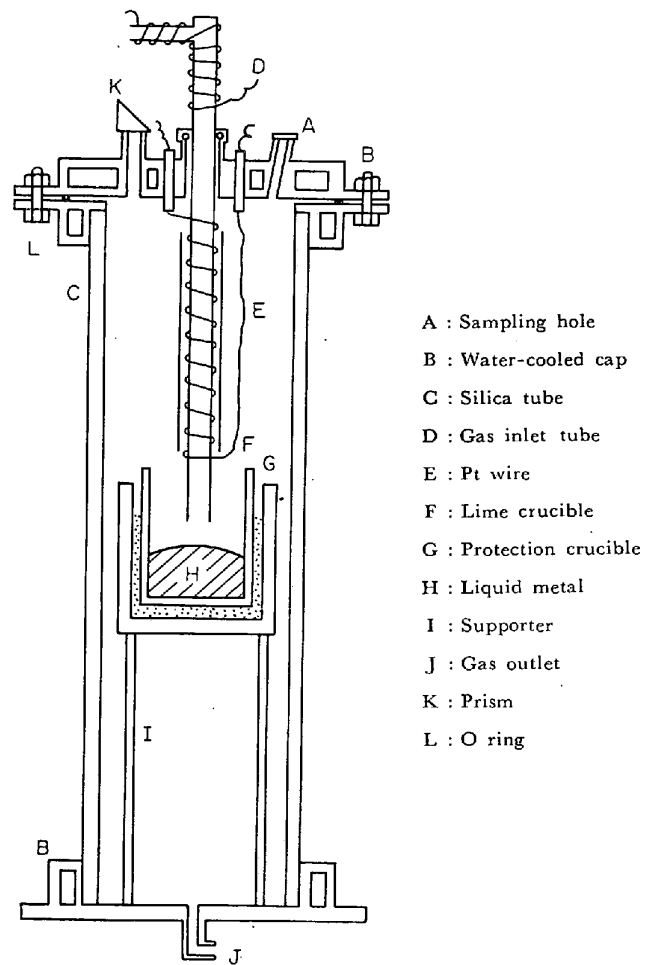


Fig. 1. Reaction furnace.

て溶製した 0.2~0.4% P 含有の鉄約 200 g である。炭素を含む試料は, 炭素飽和鉄と前記の試料とを溶解し約 1% C, 0.3% P とした鉄約 200 g である。

試料を反応管内に挿入して真空にしたのち, Ar ガスを 1 hr ほど流してガス置換を行なつてから加熱を始め, 所定の温度になつたとき石英細管による吸上法で第 1 回目の試料採取を行ない, 酸化性ガスを導入する。そのあと適当時間間隔ごとに溶鉄試料を採取して分析試料とした。磷の分析は磷モリブデン酸法および吸光光度法, 炭素は燃焼法, 酸素は真空溶融法により行なつた。

実験温度は $1593, 1646, 1700^\circ C$ であり, 測温は PtRh(30%)-PtRh(6%) 熱電対で比較補正をした光高温計により行なつた。測温誤差は $\pm 5^\circ C$ であつた。

3. 実験結果

Ar ガス中で試料を溶解し $1600^\circ C$ で 1 hr 保持したところ磷 (P), 酸素 (O) 含量は, ほとんど変化はなく Ar ガスの脱酸は十分であることを確認した後実験を行なつた。

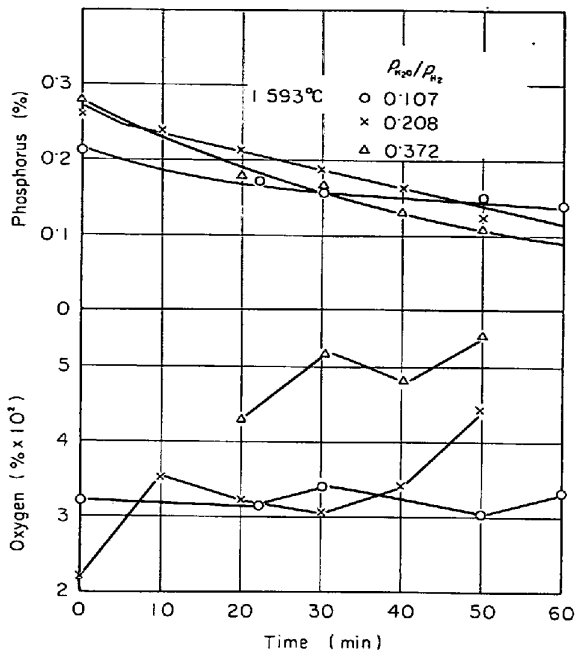


Fig. 2. Changes of phosphorus and oxygen contents during runs at 1593°C ($p_{H_2O}/p_{H_2}=0.107-0.372$).

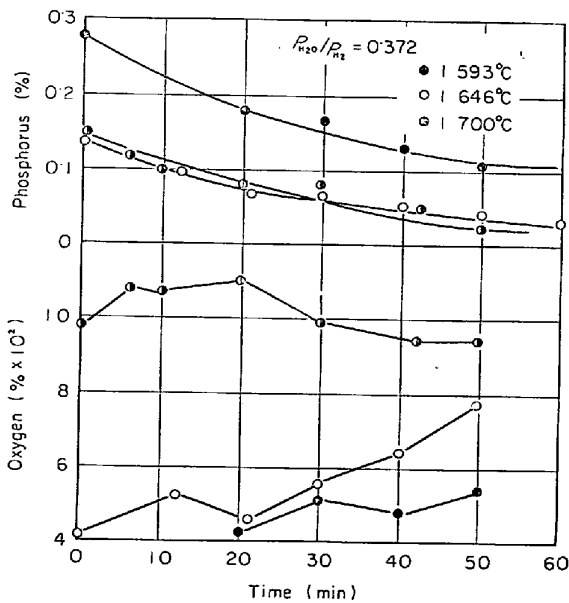


Fig. 3. Changes of phosphorus and oxygen contents during runs at $p_{H_2O}/p_{H_2}=0.372$ (1593°C, 1646°C, 1700°C).

3.1 Fe-P 系の実験結果

Fig. 2 に 1593°C において $p_{H_2O}/p_{H_2}=0.107, 0.208, 0.372$ の H_2O-H_2-Ar 混合ガスを用いた場合, Fig. 3 に $p_{H_2O}/p_{H_2}=0.372$ で 1593, 1646, 1700°C と温度を変えた場合の P, O の変化を示した. 使用ガスの酸化力が弱いので脱磷速度は全体的に小さいが p_{H_2O}/p_{H_2} の値が高くなると脱磷は早くなつており, また温度が高く

なるといくぶん早くなつていくことが知られる. O は酸素ポテンシャルの低い場合 ($p_{H_2O}/p_{H_2}=0.107$), および最初の O 含量の高い場合にはほとんど変化がないが, ほかの場合には反応後期になつて増加する傾向にある.

Fig. 2, 3 に示した実験においては, ガス相と平衡する溶鉄中の O 濃度は飽和濃度以下であり, 溶鉄表面には酸化物は生成しなかつた.

上記の実験では混合ガスの酸化力が低く脱磷が遅かつたので, つぎに混合ガスの p_{H_2O}/p_{H_2} を 0.724~2.66 と高くして実験を行なつた.

Fig. 4 は 1593°C の場合の結果であり, Fig. 5 は $p_{H_2O}/p_{H_2}=1.44$ と一定にして浴温を変化させた実験結果である. Fig. 2, 3 と比較すると脱磷が著しく早くなつており, 約 0.02% P までは脱磷は磷濃度に関係なくほぼ一定速度で進行し, そのあと脱磷速度が急激に低下することが認められる. この場合, 脱磷速度は p_{H_2O}/p_{H_2} の増大に伴い増大するが, 温度の影響は p_{H_2O}/p_{H_2} の低いガスを使用した場合と同様小さいことが知られる.

溶鉄中の O は p_{H_2O}/p_{H_2} の低い場合の結果とは異なり, 酸化性ガスを導入してから 15 min くらいまでの間はほぼ直線的に増加し, それ以後増加速度が低下する. そして O の増加速度は p_{H_2O}/p_{H_2} が高くなるにしたがい大きくなつていく. この場合混合ガスの酸素ポテンシャルは

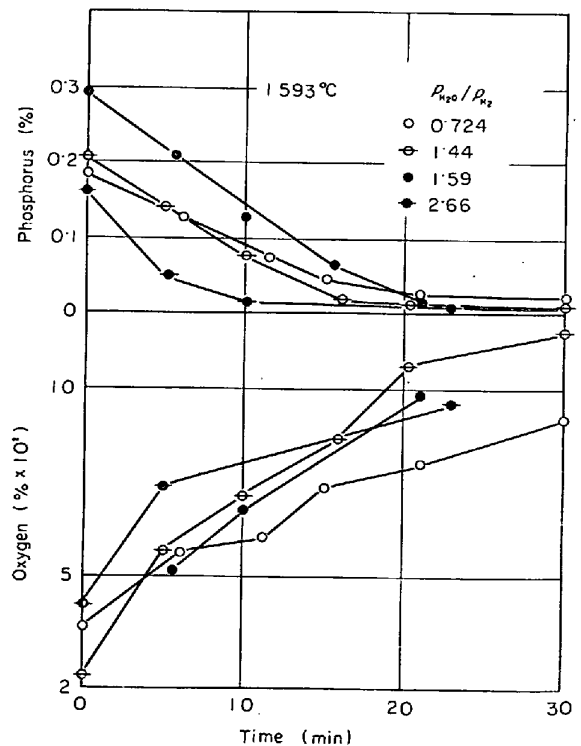


Fig. 4. Changes of phosphorus and oxygen contents during runs at 1593°C ($p_{H_2O}/p_{H_2}=0.724-2.66$).

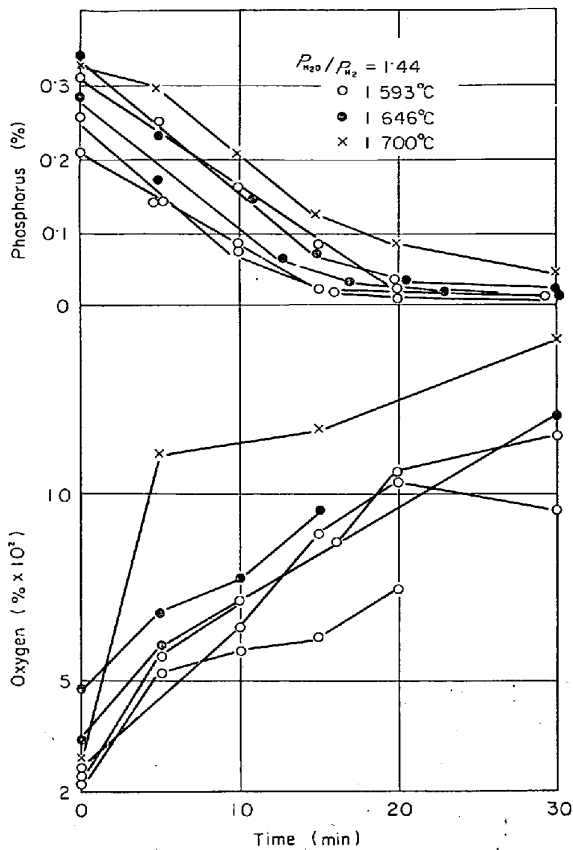


Fig. 5. Changes of phosphorus and oxygen contents during runs at $p_{H_2O}/p_{H_2} = 1.44$ (1593, 1646, 1700°C).

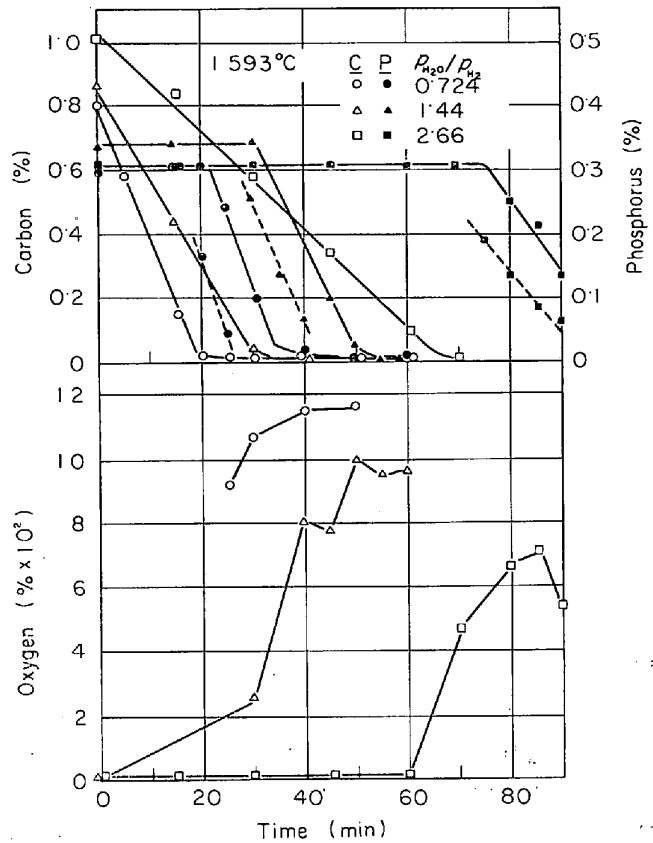


Fig. 6. Changes of phosphorus, carbon and oxygen contents during runs at 1593°C ($p_{H_2O}/p_{H_2} = 0.724-2.66$).

高いので溶鉄中のOは飽和値以上になるはずであるが、実験中溶鉄表面には酸化物の生成は観察されなかった。

実験終了後のるつぼ壁における磷の分布状況を、数個に分割した石灰るつぼの化学分析により調べたところ、磷はメタルとるつぼの接触面(側壁および底面)にほぼ均一に分布しており、脱磷反応は溶鉄との接触面で一様に起こったものと考えられる。溶鉄に接した石灰るつぼの反応層と思われる部分を削り取ってX線回折を行なったが、反応生成物の量が少ないこともあって石灰の回折線しか得られなかった。そこでマグネシアるつぼで磷を含む鉄を溶解し、溶鉄表面へ少量の石灰粉を添加して脱磷した後の石灰粉末をX線回折により調べたところ BREDIG⁸⁾ などが提出している tetracalciumphosphate $4CaO \cdot P_2O_5$ の回折線とはほぼ一致した結果が得られた。したがって固体石灰による脱磷反応生成物は $4CaO \cdot P_2O_5$ である。

3.2 Fe-P-C 系の実験結果

H_2 および Ar の流量がそれぞれ 100, 400cc/min で $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0.724-2.66$ の H_2O-H_2-Ar 混合ガスを使用した場合の 1593°C における実験結果を Fig. 6 に示し

た。

溶鉄中のCは酸化性ガスを流し始めると一定速度で減少し、脱炭がかなり進行して、約 0.01% C 以下になってから脱磷が始まり、ほぼ直線的にPが減少している。Oの変化について見れば、脱磷が進行していない間は変化が小さく、脱磷が始まると急激に高くなっている。一定速度で脱炭、脱磷が進行している時期における反応速度はともに混合ガスの p_{H_2O}/p_{H_2} に比例して増大している。なお Fig. 6 には比較のために Fe-P 系での脱磷の状況を破線で示したが、同じ条件の場合には脱磷速度の差はない。これらの溶解実験中溶鉄表面には酸化物の生成は認められなく、また浴内からのCO気泡の発生も認められなかった。

H_2O-H_2-Ar 混合ガスを使用した場合には p_{H_2O}/p_{H_2} を高くしてもC, Pの同時酸化が認められなかったので酸化性ガスの供給量を増加した実験を H_2O-Ar, O_2-Ar 混合ガスを使用して行なった。Fig. 7 には Ar 500~2000, H_2O 300~1400cc/min にした場合の結果を示した。 p_{H_2O} は 0.122~0.380 atm と比較的低位が、全体のガス流量を著しく大きく (837~3400cc/min) した

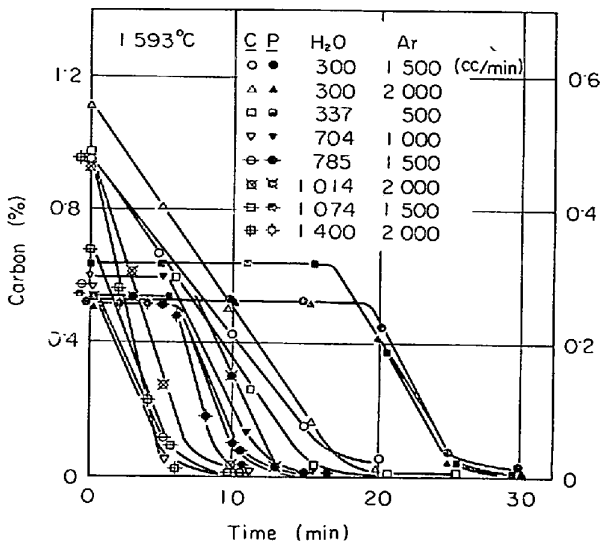


Fig. 7. Changes of phosphorus and carbon contents during runs at 1593°C under H₂O-Ar gas flow.

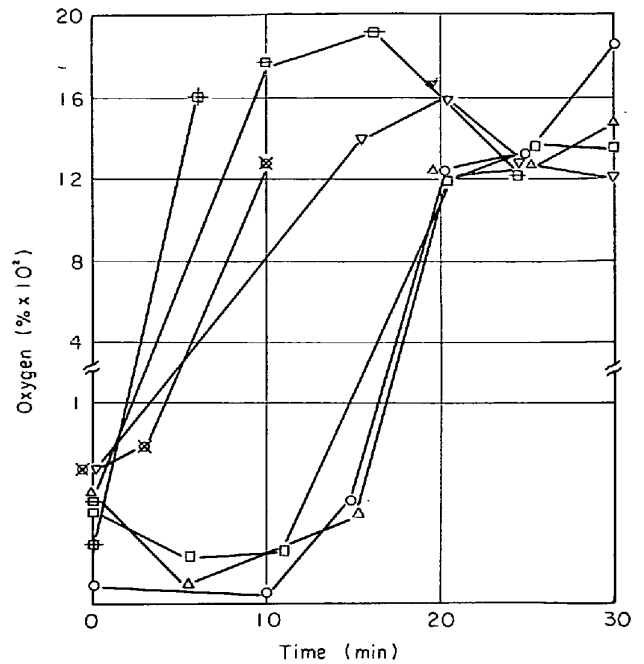
場合の 1593°C における結果である。

Fig. 6 の結果と比較してみると、脱磷、脱炭ともに早くなっており、水蒸気分圧の増大というよりむしろ水蒸気供給速度の増大が反応速度に強く影響しているような結果である。水蒸気供給速度を 300cc/min と一定にし Ar 流量を 1500, 2000cc/min と変化させた実験結果より流速の影響をみると、脱炭は流速の増大に伴いいくぶん早くなっているが、脱磷はそれほど早くなつてはいない。

なお Fig. 6 の結果と比較してわかるように水蒸気供給量を高めると脱磷の始まる時期の炭素濃度がいくぶん高くなっている。

Fig. 8 に \underline{O} の変化を示した。Fig. 6 の結果と同様に脱磷の始まる時期に \underline{O} の急激な増加が認められる。 \underline{O} の増加速度は Fig. 6 に示した水蒸気供給量の低い場合より大きく、水蒸気の供給量の増加とともに大きくなっている。

これらの実験において H₂O 300, 337cc/min 以外の場合には溶鉄表面に酸化物の生成が認められた。脱炭が定常的に進行している時期では、酸化物の生成は認められなかったが、脱炭速度が低下する頃からガス吹込み管直下に線状の液体状の酸化物が吹込み管の外径 (8 mm) ぐらいの範囲で生成され、それが時間の経過とともにしだいに拡がり、さらに時間が経過すると酸化物は線状から板状になつて溶鉄表面全体に広がった。しかし生成された酸化物は絶えず流動しており、生成、消失 (主としてるつぼによる吸収であろう) が連続的に行なわれており溶鉄表面の全面が安定した酸化物でおおわれる状態に



(○, △, □, ▼, ⊠, ⊞, ⊡, ⊣, ⊥, ⊦, ⊧, ⊩, ⊫, ⊭, ⊮, ⊲, ⊴, ⊶, ⊷, ⊸, ⊺, ⊻, ⊼, ⊽, ⊾, ⊿ show the same as in Fig. 7)

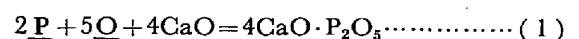
Fig. 8. Changes of oxygen content during runs at 1593°C under H₂O-Ar gas flow.

はならなかつた。すなわち酸化物の層がだんだん厚くなっていくというような様子は認められなかつた。そして酸化物が線状から板状に変化する時期は脱磷速度が低下する時期にほぼ対応していた。酸化物が生成した場合の石灰るつぼを実験終了後調べたところ、ほとんどのるつぼが外壁近くまで黒く変色していた。なお酸化物が生成され始めてから 5 min ほどで実験を終了したものについては酸化物との反応は少なく、るつぼの変質はほとんど認められなかつた。

Fig. 9 に 1593°C における O₂-Ar 混合ガスによる \underline{C} , \underline{P} の酸化状況ならびに \underline{O} の変化を示した。この場合全ガス流量を 2000cc/min とし O₂ を 300, 400, 500, 600 cc/min と変化させた。脱炭、脱磷、 \underline{O} の変化ならびに酸化物の生成の傾向は前述の H₂O-Ar 混合ガスによる実験結果と同様であつたが、るつぼの寿命を考慮して実験時間を短くしたので O₂ 300cc/min の場合実験時間内には脱磷が始まらなかつた。

4. 結果の検討ならびに考察

脱磷反応の機構については十分明らかにされてはいないが、固体石灰による脱磷反応の生成物は tetracalcium-phosphate であると報告されており⁹⁾ 本実験においてもそのことが確認されたので脱磷反応は総括的に次式で表わされる。



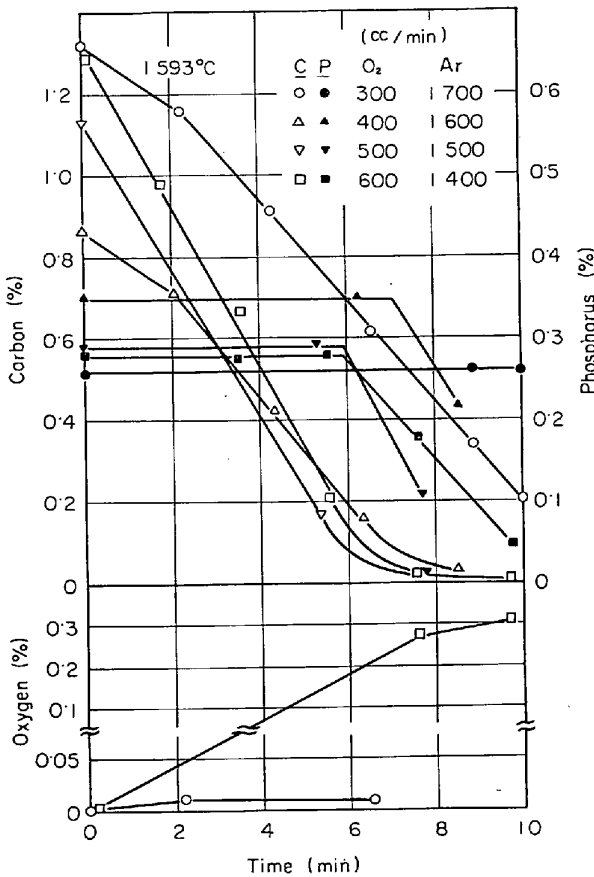


Fig. 9. Changes of phosphorus, carbon and oxygen contents during runs at 1593°C under O₂-Ar gas flow.

脱磷反応が進行するには、酸化剤としての酸素の供給、そしてその酸素による磷の酸化が必要であり、反応場所が溶鉄-るつぼ界面であると考え、本実験条件の場合には次のような素過程が考えられる。

- (i) ガス相より溶鉄への酸素の供給
- (ii) ガス-溶鉄界面での化学反応
- (iii) 界面より内部へのOの移動
- (iv) 溶鉄中のP, Oのるつぼ壁への移動
- (v) 溶鉄-るつぼ界面での化学反応
- (vi) 固相内での物質移動

本実験におけるような高温では化学反応は早いので律速段階は物質移動過程 (i), (iii), (iv), (vi) のいずれかにあると考えられる。脱磷反応がある程度進行した後では固相内での物質移動が律速段階になることが予想されるが、ここでは初期の脱磷速度を支配するのが上記のいずれの過程であるかを検討する。

4.1 溶鉄中のPおよびOのるつぼ壁への移動が律速と考えた場合の脱磷速度

脱磷反応が(1)式で起こっているとすると、脱磷速度は溶鉄中のPあるいはOの濃度 (wt%) 変化として次式

のように表わされる。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A_c}{V} k_p ([\%P] - [\%P]_{ce})$$

$$= \frac{2}{5} \frac{M_p}{M_o} \frac{A_c}{V} k_o ([\%O] - [\%O]_{ce}) \dots\dots\dots (2)$$

ここには A_c は溶鉄-るつぼ界面積、V はメタルの体積、k_p, k_o は物質移動係数、M_p, M_o は磷、酸素の原子量、[%P]_{ce}, [%O]_{ce} は界面において 4CaO·P₂O₅ と平衡する溶鉄中の磷、酸素の濃度である。

反応初期においては [%P]_{ce} が無視できるので

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A_c}{V} k_p [\%P]$$

$$= k [\%P] \dots\dots\dots (3)$$

脱磷速度は一次反応式で表わされることになる。

p_{H₂O}/p_{H₂} の低い場合 (0.107~0.372) の実験結果を log [%P] と時間の関係でプロットしてみると Fig. 10 に示すように (3) 式を満足するかのよう結果になった。しかしながら図より見かけの速度定数 k を求めるとその値は温度の上昇とともに大きくなるが、同時に p_{H₂O}/p_{H₂} の増大とともに大きくなっており、しかも p_{H₂O}/p_{H₂} にほぼ比例していた。また p_{H₂O}/p_{H₂} が 0.724~2.66 の範囲の実験結果は前出 Fig. 4, 5 に示したように [%P] と時間の関係がほぼ直線的であり、log [%P] と時間の関係は直線的ではない。これらの事柄は (3) 式に基づく解析すなわち P あるいは O のるつぼ壁への移動が律速との仮定が妥当でないことを推測させる。

4.2 脱磷速度におよぼす溶鉄表面積およびガス流速の影響

ガス相より溶鉄への酸素の供給が脱磷速度を支配して

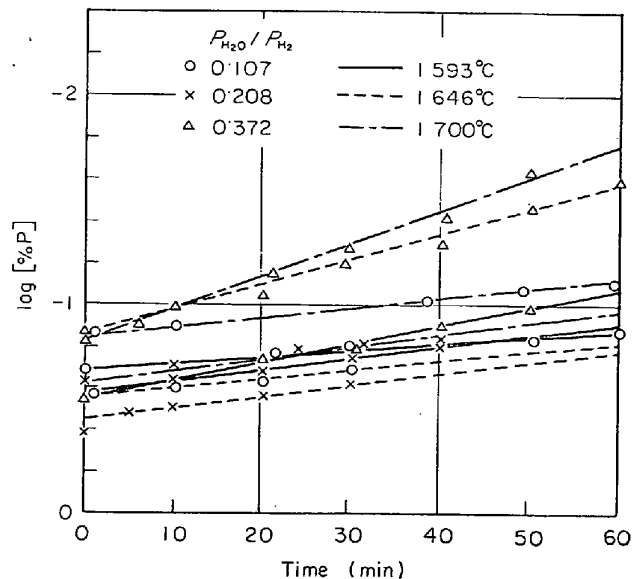


Fig. 10. Relation between log [%P] and time.

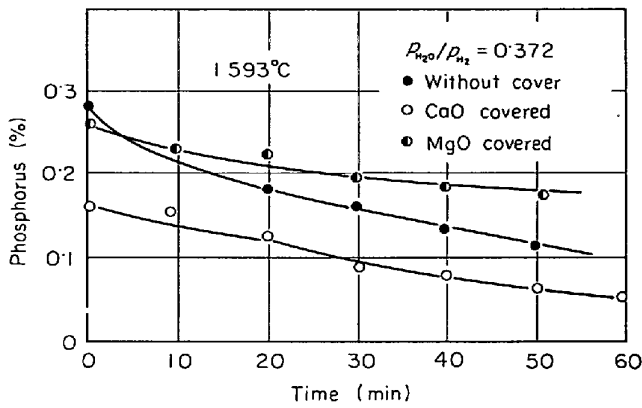


Fig. 11. Changes of phosphorus content during runs under reduced interfacial area.

いるとすれば、溶鉄表面積を変えれば脱磷速度は変化するはずである。この点を確かめるため角形の石灰板あるいはマグネシア板(電融マグネシア製)を浮べて表面積を約1/3だけ減少させて実験を行なった。1593°Cにおける結果を Fig. 11 に示した (p_{H_2O}/p_{H_2} が小さい場合の実験であり見かけ上は一次反応に近かった)。図にみられるように石灰板を浮べた場合には脱磷速度にほとんど変化がなく、マグネシア板を浮べた場合には脱磷速度が減少した。石灰板は自製のものであり焼成温度が低く多孔質であつたのと板厚が薄かつたため、石灰板を通して水蒸気の供給が行なわれたこと、およびこの石灰板によつても脱磷が行なわれたため脱磷速度にあまり影響がなかつたのであろう。

ガス-溶鉄間反応に関するガス流速の影響については伊藤ら¹⁰⁾が CO₂-Ar 混合ガスによる溶鉄の脱炭反応速度の研究において詳細に検討し、脱炭速度が酸素の供給過程で律速される段階においてはガス流速の増大に伴い脱炭速度が増大することを定量的に取り扱っている。

1593°Cにおいて H₂O 供給量を一定 (343cc/min) にして Ar ガスを 500, 1000, 1500, 2000cc/min と変化させて実験した結果を Fig. 12 に示した。図に見られるようにガス流速の増大に伴い初期の脱磷が早くなつていくことが知られる。なお Ar 1000~2000cc/min の結果ではあまり差がない。水蒸気分圧 p_{H_2O} を一定にすることが実験上困難であつたので、このように水蒸気供給量を一定として実験を行なったのであるが、 p_{H_2O} の変化が脱磷速度に影響をおよぼしたものと考えられる。

4.3 脱磷過程における \underline{P} , \underline{O} の関係

本実験における脱磷進行時の \underline{P} , \underline{O} の変化の状況を 1593°C, $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0.107 \sim 0.372$ の場合の結果を Fig. 13 に、 $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0.724 \sim 2.66$ の場合の結果を Fig. 14 に示した。図には BOOKEY ら¹¹⁾による $\underline{P}-\underline{O}-4CaO$.

P₂O₅の平衡の位置(実線)および荒谷ら⁹⁾による平衡の位置(破線)を示した。水蒸気供給量の少ない場合の結果を示した Fig. 13 においては、実験値に多少のばらつきはあるが \underline{P} , \underline{O} はほぼ平衡関係を保ちながら変化していることがわかる。このことは高周波炉を使用しており攪

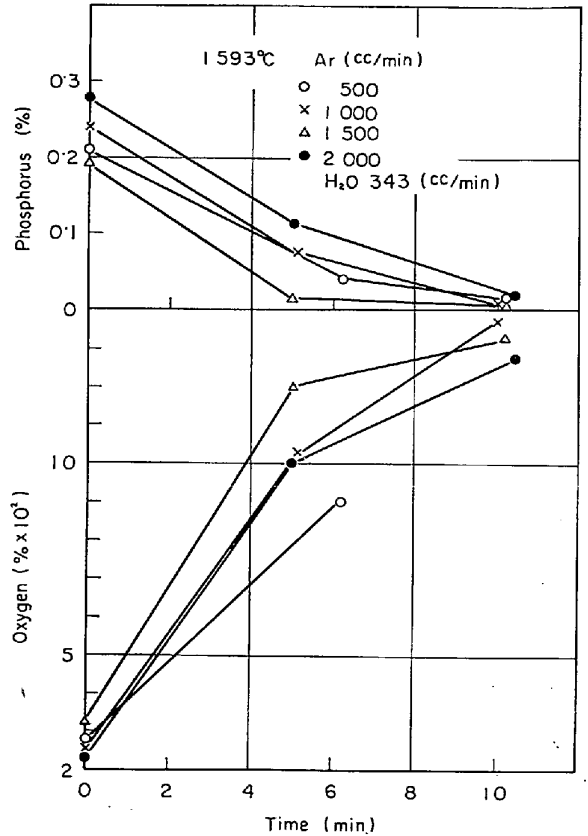


Fig. 12. Effect of flow rate of gas on the rate of dephosphorization at 1593°C.

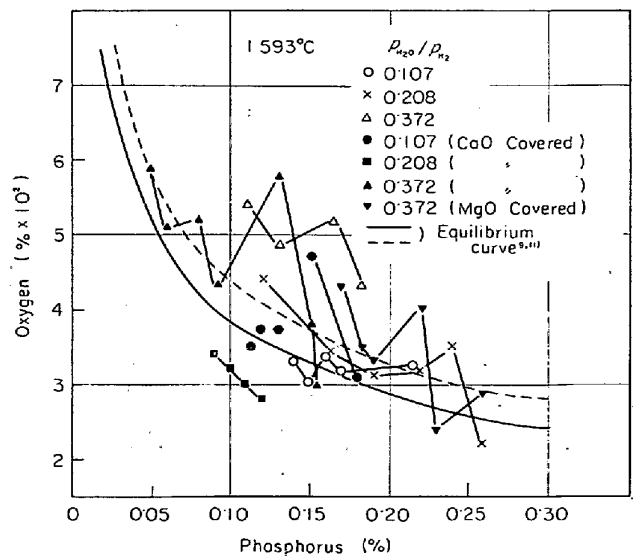


Fig. 13. Relation between phosphorus and oxygen contents during runs at 1593°C and $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0.107 \sim 0.372$.

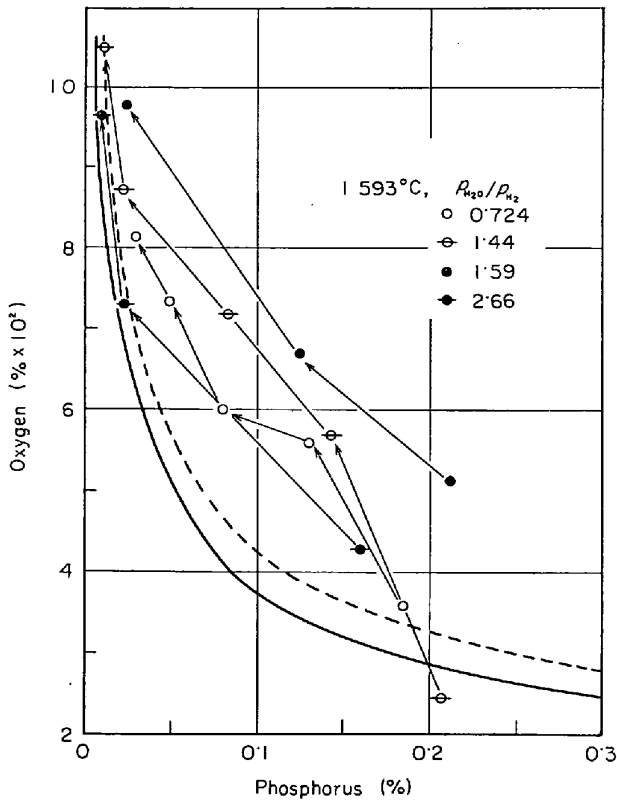


Fig. 14. Relation between phosphorus and oxygen contents during runs at 1593°C and $p_{H_2O}/p_{H_2}=0.724-2.66$.

拌浴であるため \underline{P} , \underline{O} のるつぼ壁への移動は速くそれに比べて溶鉄への酸素の供給が遅いことを推測させる。

しかし Fig. 14 では \underline{P} , \underline{O} が平衡よりかなり高いところで変化しており、反応の進行とともに平衡曲線に近づく傾向にあることが知られる。すなわち p_{H_2O}/p_{H_2} の高い範囲では $[\%P]^2 \times [\%O]^5 = \text{const.}$ の関係は成立していない。このような \underline{P} , \underline{O} の関係は酸素の供給が速く溶鉄中に過剰酸素が生成されたことを示している。過剰酸素が生成されたことは溶鉄中の \underline{P} , \underline{O} のるつぼ壁への移動過程も脱燐速度に影響していることを暗示している。ところが $p_{H_2O}/p_{H_2}=0.724\sim 2.66$ の範囲での実験結果 (Fig. 4) について反応初期の直線部分の勾配、すなわち脱燐速度と p_{H_2O}/p_{H_2} の関係を調べると Fig. 15 に示すように脱燐速度が p_{H_2O}/p_{H_2} に、言い換えるとメタルへの H_2O の供給速度に比例していることが知られる。図には Fig. 2 に示した $p_{H_2O}/p_{H_2}=0.107\sim 0.372$ の実験結果において \underline{P} の初期濃度が 0.2% 前後であるところから初期濃度を 0.2% \underline{P} とし、見かけの速度定数 k の値を用いて計算した脱燐速度の値も示してあるがほぼ同一直線上にのっている。また前述のように脱燐速度が (3) 式を満足しないこと、さらには後に述べるように \underline{O}

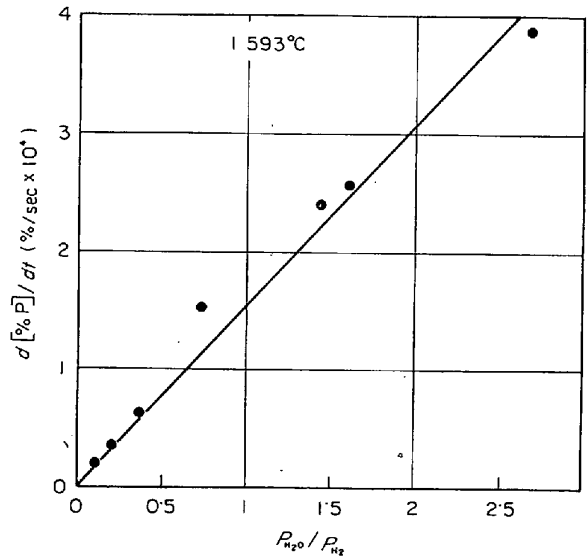


Fig. 15. Effect of the ratio of p_{H_2O} to p_{H_2} on the rate of dephosphorization at 1593°C.

の増加速度が酸素の消費速度より小さいことなどを考えると本実験の条件下でもガス相より溶鉄への酸素の供給が支配的であると考えられる。 \underline{P} , \underline{O} の移動が律速段階となる時期は後述の (4) 式において $-dn_p/dt < dn_{o,m}/dt$ なる関係が成立する場合である。

4.4 ガス相より溶鉄への酸素の供給が律速と考えた場合の脱燐速度

上述までの結果より本実験条件下ではガス相より溶鉄への酸素の供給速度が脱燐速度を支配していると考えられる。脱燐反応が (1) 式の反応 $2\underline{P} + 5\underline{O} + 4CaO = 4CaO \cdot P_2O_5$ で進行すると考えると、脱燐速度は \underline{O} の消費速度と一定の関係にあり、 \underline{O} の消費速度はガス相よりの供給速度から溶鉄中での増加(減少)速度を差し引いたものであるから次式が成立する。

$$\frac{-dn_p}{dt} = \frac{2}{5} \left(\frac{dn_{o,g}}{dt} - \frac{dn_{o,m}}{dt} \right) \dots \dots \dots (4)$$

ここで n_p は溶鉄中の燐のモル数、 $n_{o,g}$ はガス相より溶鉄に供給される酸素のモル数、 $n_{o,m}$ は溶鉄中の酸素のモル数である。

H_2O-H_2-Ar 混合ガスからの溶鉄への酸素の溶解速度については伊藤、佐野¹²⁾が詳細に検討しており、本実験条件の場合もその結果、すなわち二重境膜説による取り扱いが適用できると考えてよい。すると (4) 式は次のようになる。

$$\frac{-d[\%P]}{dt} = \frac{2M_p}{5M_o} \left\{ \frac{A_g}{V} \cdot K_L ([\%O]_{g,e} - [\%O]) - \frac{d[\%O]}{dt} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

ここで A_g はガス-メタル界面積、 K_L は二重境膜の液

相基準の総括物質移動係数, [%O]_g はガス相と平衡する溶鉄中の酸素濃度である.

H₂O(g) = H₂(g) + O の反応の平衡定数を K₀ とすると,

$$\frac{-d[\%P]}{dt} = \frac{2M_p}{5M_o} \left\{ \frac{A_g}{V} \cdot K_L \left(\frac{K_o p_{H_2O}}{p_{H_2}} - [\%O] \right) - \frac{d[\%O]}{dt} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

p_{H₂O}/p_{H₂} = 0.107~0.372 の場合には P, O がほぼ平衡を保ちながら, すなわち [%P]² × [%O]⁵ = const. の関係を保ちながら変化しているので

$$d[\%O] = - \frac{2}{5} \cdot \frac{[\%O]}{[\%P] \cdot d[\%P]} \dots\dots\dots (7)$$

(7)式を(5)式に代入して整理すると

$$\frac{-d[\%P]}{dt} = \frac{2}{5} \cdot \frac{M_p}{M_o} \cdot \frac{A_g}{V} \cdot K_L \cdot K_o \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} - \frac{[\%O]}{K_o} \right) \cdot \left([\%P] + [\%O] \cdot \frac{4M_p}{25M_o} \right) \dots\dots\dots (8)$$

(8)式の右辺のうち (p_{H₂O}/p_{H₂} - [%O]/K₀)/([%P] + [%O] · 4M_p/25M_o) について各実験結果の [%P], [%O]の値および坂尾, 佐野¹³⁾による K₀の値を用いて計算してみると Fig. 16 に例示したように実験時間中ほぼ一定である. したがって p_{H₂O}/p_{H₂} の低い場合には脱磷速度は近似的に一次反応として表わされる.

$$\frac{-d[\%P]}{dt} = k[\%P] \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 10 に示した実験結果より H₂O-H₂-Ar 混合ガスより溶鉄への酸素の溶解の総括物質移動係数 K_L を求めることができる. その結果を Table 1 に示した. 温度による変化は明りようでないが, 伊藤, 佐野¹²⁾の結果

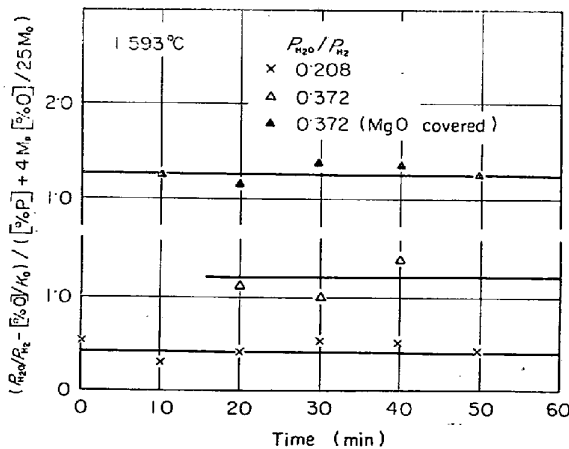


Fig. 16. Changes of the values of (p_{H₂O}/p_{H₂} - [%O]/K₀)/([%P] + 4M_p[%O]/25M_o) during runs at 1593°C and p_{H₂O}/p_{H₂} = 0.208, 0.372.

Table 1. Overall mass transfer coefficient of oxygen, K_L (cm/sec).

	p _{H₂O} /p _{H₂}	0.208	0.372
Temp. (°C)			
	1593	0.0042	0.0025
	1646	0.0053	0.0010
	1700	0.0034	0.0036

Table 2. Overall mass transfer coefficient of oxygen, K_L at 1593°C.

p _{H₂O} /p _{H₂}	0.724	1.44	1.59	2.66
K _L	0.0026	0.0021	0.0020	0.0018

(1610°Cにおいて 1.60~3.00 × 10⁻³, 1745°Cにおいて 1.05~1.68 × 10⁻³) とほぼ一致している.

p_{H₂O}/p_{H₂} = 0.724~2.66 の場合は(6)式において K₀ · p_{H₂O}/p_{H₂} ≫ [%O] とおけるので,

$$\frac{-d[\%P]}{dt} = \frac{2M_p}{5M_o} \left(\frac{A_g}{V} \cdot K_L \cdot K_o \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} - \frac{d[\%O]}{dt} \right) \dots\dots\dots (10)$$

実験データを調べてみると脱磷速度が 10⁻⁴%/sec 程度であるのに対し, Oの増加速度 d[%O]/dt は 10⁻⁵%/sec 程度であつて脱磷速度に対し(10)式右辺第2項は第1項に比べて小さいことが知られる. すなわちガス相より溶鉄への酸素の溶解速度の影響のほうが大きいと言える. したがって

$$\frac{-d[\%P]}{dt} = \frac{2M_p}{5M_o} \cdot \frac{A_g}{V} \cdot K_L \cdot K_o \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = k' \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \dots\dots\dots (11)$$

(11)式を用いて本実験結果で得られた d[%P]/dt の値より K_L を求めると Table 2 の値が得られた. この値は Table 1 の結果と同程度である.

なお K_L の値が p_{H₂O}/p_{H₂} の高くなるにしたがいいくぶん小さくなつてはいるが, これは H₂O(g) = O + H₂(g) 反応によつて生成された水素による p_{H₂} の増加の影響を考慮しなかつたためであろう. しかしながら Fig. 15, Table 2 よりして本実験結果を(11)式で取り扱つてもさしつかえないことがわかる.

4.5 Fe-P-C 系について

既述のように本実験においては脱炭反応が優先的に起こり, 脱炭がかなり進行してから脱磷が始まり, 転炉におけるような脱炭, 脱磷の同時進行は見られなかつた. その原因を解明するには各反応の反応場所, 熱力学的平衡関係, 反応の律速段階などを明らかにすることが必要である.

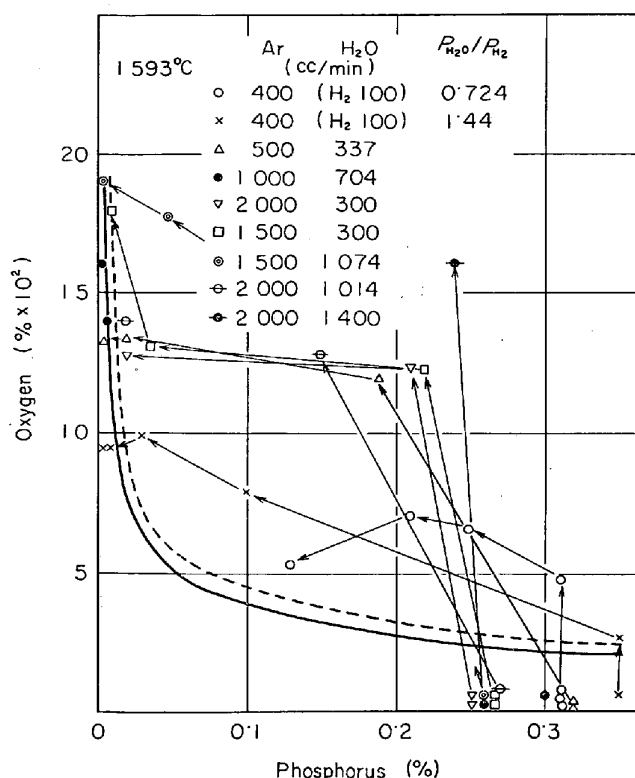


Fig. 17. Relation between phosphorus and oxygen contents of metals containing carbon at 1593°C.

本実験中溶鉄表面よりのCO気泡の放出は認められなかつたので、酸化性ガスによる脱炭反応はガス-溶鉄界面での不均一反応と考えられる。

$p_{H_2O}/p_{H_2}=0.724\sim 2.66$ の場合には Fig. 6, 7 に示したように脱磷、脱炭がいずれも時間に対して直線的に進行しており、その速度は水蒸気の供給速度に依存すること、また Fig. 9 に示した O₂-Ar 混合ガスによる実験の場合には O₂ の流量が両反応速度に影響を及ぼしていることを知った。これらのことは脱炭反応が従来から言われているように酸素の供給過程に支配されていることを示しているが、脱磷反応もまた酸素の供給過程に支配されていることを示している。

Fig. 17 に反応中における P, O の変化をプロットした。Fig. 6, 7 の C, P の変化と比較しながら検討すると、脱磷が進行しないときの O は $P-O-4CaO \cdot P_2O_5$ の平衡の値よりかなり低いところにあることがわかる。そして脱炭がかなり進行すると平衡の値に近づく、さらには平衡値より高くなつていく。この時期より脱磷が始まり、O はますます平衡値より高くなる。萬谷、的場¹⁴⁾の研究によると $p_{CO}=1 \text{ atm}$, $P=0.3\%$ の場合 1593°C では約 0.025% 以下の C になると P の方が O に対する親和力が大になる。したがって溶鉄中の C が高い間は

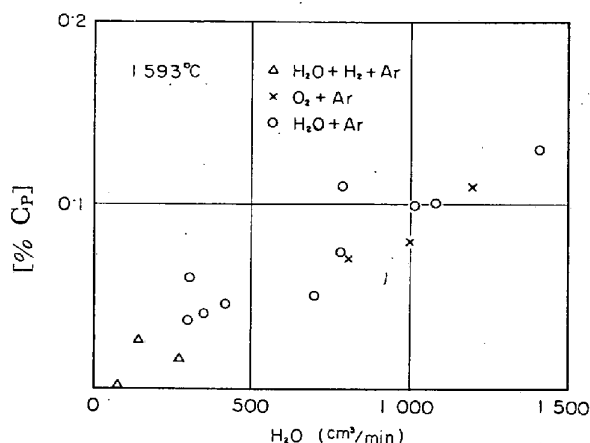


Fig. 18. Relation between carbon content of metal at the beginning of dephosphorization and the rate of H₂O vapor supply.

供給された水蒸気はガス-メタル界面において脱炭に消費され、 $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + O$, $H_2O(g) + Fe \rightarrow FeO + H_2$, $FeO \rightarrow Fe + O$ などの反応が抑制され、O 濃度は高くないものと考えられる。脱磷反応はつぼ-メタル界面で進行するのであつて、しかも親和力の点からも O が増加しない限り脱磷は進行しない。さらに Fig. 7 の H₂O 300cc/min の結果などからみると脱炭速度の方がより強く雰囲気の影響を受けている。これらのことから考えて本実験条件の場合脱炭反応が優先的に進行するのが当然といえる。しかし酸化性ガスの供給速度を増加し固体石灰の滓化が早まるような状態にすれば事情は変わってくるであろう。

Fig. 18 に脱磷の始まる炭素濃度 [%C_p] と水蒸気供給量との関係を図示した。なお図には O₂-Ar 系での実験結果についても O₂ ガス流量を H₂O ガス流量の倍に相当するとしてプロットしている。これより水蒸気の供給量の増大に伴い [%C_p] が高くなつていくことが知られる。

酸化性ガスの供給量が多くなると溶鉄表面に酸化物が生成する時期が早くなり、酸化物生成後の脱炭速度が低下していることから考えると、ガス相より溶鉄への酸素の供給速度が増大すると酸素の供給速度と反応面への C の移動速度との相互関係において相対的に前者が早くなり、早期に浴中の酸素が高くなり、脱磷が始まるときの溶鉄中の C が高くなるのであろう。

4.6 従来の研究との比較

固体石灰による溶鉄の脱磷速度に関する基礎的研究は前述のように吉井ら⁶⁾によつて行なわれているだけである。

吉井らは高周波電気炉を使用し石灰るつぼ中で磷およ

び炭素を含む鉄を溶解し、CO-CO₂-Ar あるいは CO₂-Ar ガスを流した場合の脱磷速度を測定した。その結果は本実験結果と同様で、酸化性ガスの分圧の増大、温度の上昇とともに脱磷速度が増大することを、また脱炭が脱磷に優先することを認めている。そして脱磷反応の起こる場所はガス-溶鉄界面(付近)であり、脱磷速度を支配するのは反応面への溶鉄中の磷(もしくは酸素)の拡散であろうと述べている。しかしながら溶鉄中の磷(もしくは酸素)の反応面への拡散が律速とするとガスの酸素ポテンシャルの増加による脱磷速度の増大を説明することは困難である。

酸化性ガスが溶鉄面に到達すると瞬間的には磷の酸化も起こるのであろうが、酸化物が CaO と結合しなければ安定化しなく脱磷は進行しない。前述のように実験後の石灰るつぼ中の磷の分布を調べてみたところ磷は溶鉄-石灰るつぼ接触面の全面にわたってほぼ一様に分布しており、溶鉄表面で生成した磷の酸化物が周辺に運ばれて安定化するためにその部分に磷が多いというような現象は見られなかつた。

これらのことより前述のように溶鉄への酸素の供給速度が全体の脱磷速度を支配していると考えた。もちろんガス相より溶鉄への酸素の供給が十分早くなれば溶鉄中の磷あるいは酸素が石灰表面へ移動する速度が律速になることが考えられるが、酸素の供給が早い場合には酸化鉄の生成、石灰の滓化という現象が起こることが予想され問題は複雑になるであろう。

なお脱炭反応の起こる場所はガス-溶鉄界面であつて、脱磷反応の起こる場所とは相違することが脱炭反応が優先的に進行する主原因となつている。

5. 結 言

石灰るつぼを用いて H₂O-H₂-Ar, H₂O-Ar, O₂-Ar 混合ガス中での溶鉄の脱磷および脱炭速度を測定し次の結果を得た。

(i) 脱磷反応はるつぼ-溶鉄界面全域で進行し、反応生成物は tetracalciumphosphate 4CaO·P₂O₅ である。

(ii) 脱磷速度は雰囲気中の酸素ポテンシャルに大きく

依存している。温度の影響は小さい。

(iii) 反応時の P, O は $P-O-4CaO \cdot P_2O_5$ の平衡値近くかあるいはそれより高い所で変化している。溶鉄に炭素が含まれている場合は脱炭がかなり進行しないと O は P との平衡値以上にはならない。脱磷反応後期には O は平衡値に近づく。

(iv) 本実験条件下においては、脱磷速度はガス相より溶鉄への酸素の供給速度に支配されている(脱磷がかなり進行したのちには固体内の物質移動によつて脱磷速度が支配されるようになる)。

(v) 反応の起こる場所が脱磷と脱炭とでは相違しているため、脱磷は脱炭がかなり進行し浴中の酸素が高くなつてから始まり、そのときの炭素濃度は酸化性ガスの供給速度に依存している。

終わりに本研究に際しては八幡製鉄(株)(現新日本製鉄株式会社)のご援助を受けたことを記して謝意を表すると共に、森克己、大谷耕三、前田直弘、岡恵美子の諸氏のご協力に感謝いたします

文 献

- 1) H. SCHENCK and N. RIESZ: Arch. Eisenhüttenw., 9(1936), p. 1
- 2) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 39(1946), p. 111
- 3) K. BALAJIVA and P. VAJRAGUPTA: JISI, 155(1947), p. 563
- 4) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, 166(1950), p. 178
- 5) H. FLOOD and K. GRJOTHEIM: JISI, 171(1952), p. 64
- 6) 吉井, 三浦: 鉄と鋼, 52(1966), p. 521
有馬, 吉井: 鉄と鋼, 54(1968), S 423
- 7) 丹羽: 学振19委報告 6199 (昭36年4月)
- 8) M. A. BREDIG, H. H. FRANK, and H. FILDNER: Z. Electrochem., 38(1932), p. 158
- 9) 三本木, 大森, 荒谷: 鉄と鋼, 54(1968), p. 143
- 10) 伊藤, 佐野, 有野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 13
- 11) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON, and A. J. E. WELCH: JISI, 171(1952), p. 404
- 12) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50(1964), p. 17
- 13) 坂尾, 佐野: 金属誌, 23(1959), p. 671
- 14) 萬谷, 的場: 鉄と鋼, 49(1963), p. 666