

論 文

UDC 669.046.545.2 : 669.046.581 : 669.883

炭酸ナトリウム, 硫酸ナトリウムによる脱りん反応*

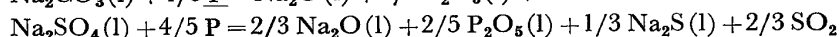
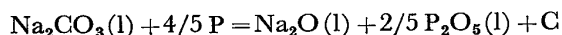
井 上 亮**・水 渡 英 昭***

Dephosphorization Reaction by Sodium Carbonate and Sodium Sulfate

Ryo INOUE and Hideaki SUITO

Synopsis:

Reactions of Na_2CO_3 or Na_2SO_4 with iron, carbon and phosphorus, respectively were studied in the temperature range between 1 200 and 1 400°C by the use of iron, graphite and magnesia crucibles. The reaction between Na_2SO_4 and iron was much more active than that between Na_2CO_3 and iron, but the reaction between Na_2CO_3 and carbon was considerably violent compared with that between Na_2SO_4 and carbon. Reactions of Na_2CO_3 and Na_2SO_4 with phosphorus (Fe-18%P alloy) were determined as follows;



The dephosphorization and the desulfurization of carbon-saturated iron (0.2 %P, 0.05 %S) were also investigated at 1 250°C by the Na_2CO_3 - Na_2SO_4 flux. From the chemical composition in flux analyzed before and after experiments, the degree of the dephosphorization and the desulfurization and the evaporation loss of sodium and sulfur were obtained as a function of the flux composition. Thus the degree of the dephosphorization was almost independent of the flux composition. With increasing the Na_2SO_4 concentration, the degree of the desulfurization, the evaporation loss of sodium and iron yield decreased, but its loss of sulfur decreased with increase in the Na_2CO_3 concentration. The evaporation loss of sodium decreased with increasing the P_2O_5 concentration in slag.

1. 緒 言

近年 Na_2CO_3 による溶銑の脱りんに関する研究^{1)~5)}が報告されている。それらによると、脱りん、脱硫反応が同時に進行するが処理温度が高くなると著しく Na が気化損失するために、脱りん率、脱硫率が低下し、また脱けい反応に Na_2CO_3 が消費される。溶銑-融体フラックス間の反応を解明するためには、メタル側およびフラックス側の各元素について、各濃度の経時変化を調べる必要がある。しかし、 Na_2CO_3 による溶銑の脱りん反応を解析することは C, Si, Mn, S 等が共存するために極めて複雑である。本研究の目的は Na_2CO_3 と Fe, C, P との個々の反応を調べることである。

OELSEN⁶⁾ はスピーゲル銑の Mn の酸化に対して Na_2SO_4 を酸化剤として使用している。彼はさらに高りん銑 (1~2%) の脱りに Na_2CO_3 と Na_2SO_4 との混合フラックスを用いた研究⁷⁾を行つている。本研究では

Na_2SO_4 と Fe, C, P との個々の反応についても実験を行った。また組成比を変えて Na_2CO_3 - Na_2SO_4 系フラックスを炭素飽和溶銑に添加し、脱りん率、脱硫率、鉄歩留まりおよび Na, S の気化損失率を求めた。

2. 実験方法

試料： Na_2CO_3 , Na_2SO_4 は特級試薬を 120°C で十分乾燥したものをを用いた。Fe-C 合金は市販の電解鉄 (0.005% C, 0.005% S, 0.004% P, 0.005% Si, 0.005% Mn) を黒鉛るつぼで溶製した。Fe-P 合金 (18% P) は上記の電解鉄と市販の Fe-26% P 合金を用い MgO るつぼにて、Ar 気流中で溶製した。Fe-P-C 合金、および Fe-P-S-C 合金は電解鉄、Fe-26% P 合金、および FeS (一級試薬) を所定量混合し黒鉛るつぼで溶製した。

るつぼ： Na_2CO_3 , Na_2SO_4 のそれぞれの蒸発、分解反応を調べる実験では白金るつぼ (内径 30 mm, 高さ 40 mm) を使用した。また Na_2CO_3 , Na_2SO_4 と Fe との

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 4 月 3 日受付 (Received April 3, 1979)

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

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

反応を調べる実験では純鉄るつぼ（内径 25 mm, 高さ 50 mm）を、さらに C との反応については黒鉛るつぼ（内径 20 mm, 高さ 50 mm）および MgO るつぼ（内径 25 mm, 高さ 60 mm）に Fe-C 合金を 25 g 溶解して用いた。P との反応を調べる実験では上記の MgO るつぼに Fe-P 合金（15~25 g）を溶解して用いた。炭素飽和溶鉄についての種々の実験では黒鉛るつぼ（内径 50 mm, 高さ 70 mm）を用いた。

実験方法：使用した加熱炉は SiC 発熱体抵抗炉で、PID 自動制御装置により実験温度（1200~1400±1°C）に保持した。MgO るつぼを用いた実験では Fe-C 合金、Fe-P 合金をあらかじめるつぼ中で溶解した後、石英管で初期濃度分析用の試料を採取した。これにあらかじめ白金るつぼで溶解して得た Na₂CO₃ または Na₂SO₄ のブロック（5~10 g）を炉上部より添加した。その他の実験ではあらかじめ試料を装入したるつぼを炉上部より入れた。反応開始時間は Na₂CO₃, Na₂SO₄ が完全に溶解した時とした。炉の雰囲気は P₂O₅ で脱水し Mg 脱酸炉（500°C）で脱酸した Ar 気流（400 cm³/min）または P₂O₅ で脱水した Ar 気流、CO₂ 気流（400 cm³/min）である。所定時間反応後るつぼごと取り出し、吸湿を防ぐためデシケーター内で冷却した。温度測定には Pt/Pt-13%Rh 熱電対を用いた。

Na₂CO₃-Na₂SO₄ 系フラックスと Fe-P-S-C_{sat} 合金との反応についての実験では誘導加熱炉（15 kW, 8 100 Hz）を用いた。黒鉛るつぼにメタル 430 g を溶解後、フラックス（Na₂CO₃, 2Na₂CO₃·Na₂SO₄, Na₂CO₃·Na₂SO₄, Na₂CO₃·2Na₂SO₄, Na₂SO₄）40 g を 1 min ごとに 8 g ずつ添加した。これらのフラックスは粉化飛散を防ぐため、あらかじめ円柱状に加圧成型した。実験中、黒鉛棒により攪拌を行い、フラックス添加終了後 1 min であるるつぼごとデシケーター内で冷却した。

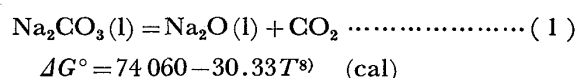
分析方法：メタル中の P はモリブデン青吸光度法（JIS G 1214）、メタル中の S, C は電量滴定法によつて分析した。スラグ中の成分の分析は以下のとおりである。P はモリブデン青吸光度法（JIS M 8216）、全硫黄は硫酸バリウム重量法、（JIS M 8217）、硫酸塩形態の S は試料を Zn と共に HCl で加熱溶解し硫化物形態の S を H₂S として追い出した後、全硫黄の分析に従う。全鉄は SnCl₂ 還元重クロム酸カリウム滴定法（JIS M 8212）、二価鉄は重クロム酸カリウム滴定法（JIS M 8213）、金属鉄は金属鉄定量法（JIS M 8713）、Na は原子吸光分析法（JIS M 8204）または Na イオン電極法により分析した。炭酸イオン形態の C はスラグを希 HCl で分解し CO₂ として発生させキャリアガス

(O₂) とともにクロム酸飽和硫酸をとおして硫黄分を除去した後、電量滴定法により分析した。Na₂CO₃ の蒸発分解反応、Fe, C との反応を調べる実験では、Na₂O は固体カセイソーダ試験法（JIS K 1202）、Na₂CO₃ はソーダ灰試験法（JIS K 1201, 1202）に従つて分析した。遊離炭素の分析は遊離炭素定量法（JIS G 1211）に準じて処理した後電量滴定法によつた。さらにスラグ中の P の全量分析を行つた場合のるつぼ洗液中の P はモリブドリン酸アンモニウム法とりん酸マグネシウムアンモニウム法を併用しての重量分析法（JIS K 1437）で分析した。

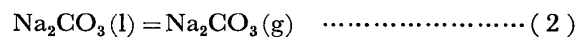
3. 実験結果および考察

3.1 分解反応

Na₂CO₃（融点, 852°C）の分解温度（Na₂CO₃, Na₂O の各活量を 1, P_{CO₂}=1 気圧として）は(1)式より求めると 2169°C である。



蒸発反応式である(2)式の熱力学データは報告されていないが DOMALSKI ら⁹⁾ は Na₂CO₃ の沸点を 1387°C と報告している。



(1)式の分解反応と(2)式の蒸発反応との比率を決定するために白金るつぼに Na₂CO₃（3~5 g）を入れ、温度（1300°C, 1400°C）実験時間（2~10 h）、雰囲気（Ar, 脱酸 Ar, および CO₂ の気流、流速 400 cm³/min）を変えて行つた実験結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1(A) は分析により求めた溶融試料中の Na₂CO₃ の重量パーセントを時間に対して図示したものである。Fig. 1(B) に試料重量の経時変化を示す。P_{CO₂}=1 気圧では(1)式の分解反応が生じないため Na₂CO₃ 濃度は 100% であるが、わずかに重量が減少していることから(2)式の蒸発反応が起こっていることがわかる。Ar, 脱酸 Ar の気流中では分解反応、蒸発反応の両方が起こっていることがわかる。白金るつぼ中で Na₂CO₃ を溶解すると分解反応によつて生じる Na₂O が雰囲気中の O₂ と反応して Na₂O₂ となり白金るつぼを侵食する¹⁰⁾。Fig. 1(B) の重量変化はこの白金酸化物の生成量を補正したものである。白金るつぼの重量減少量(g)の 1400°C の結果を Fig. 1(B) に示す。試料初期重量と実験終了後の重量および試料中の Na₂CO₃, Na₂O の各濃度から(1)式の分解反応と(2)式の蒸発反応との割合が計算できる（付記参照）。その結果を Fig. 2 に示す。Ar 気流中でも 73~90% の蒸発反応が起こっていることがわかる。以上の

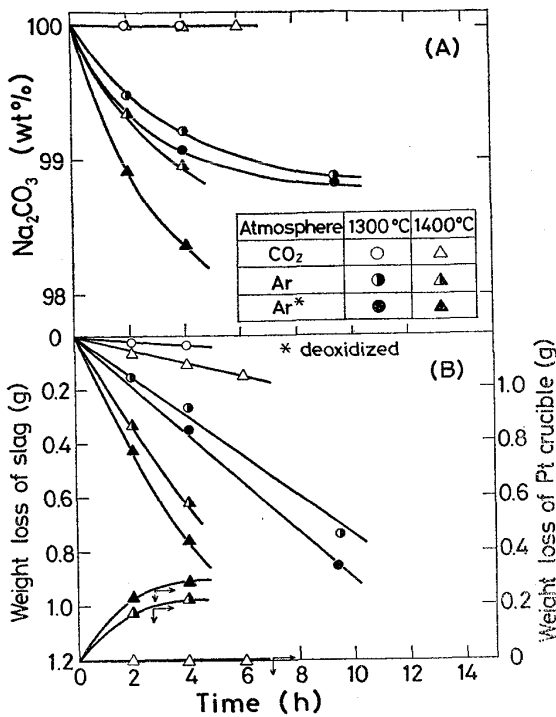


Fig. 1. Variation of weight of Na_2CO_3 with time (A) and variation of weight loss of slag and weight loss of Pt crucible with time (B).

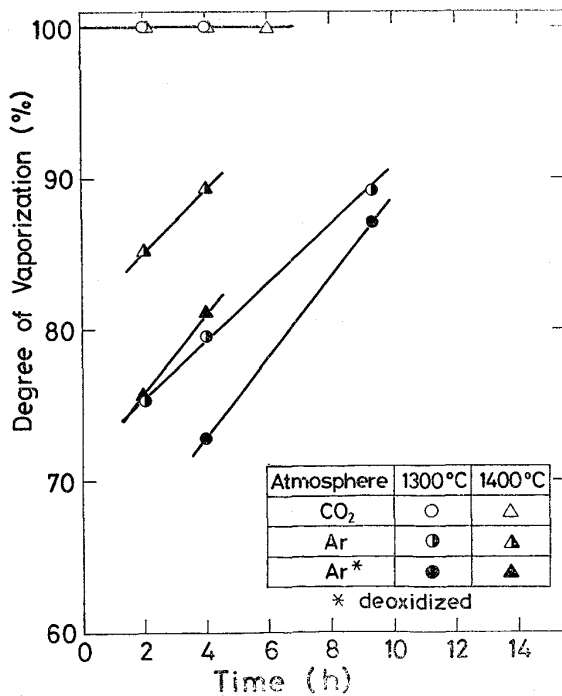


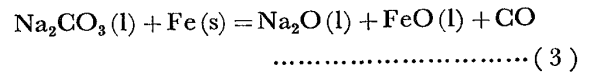
Fig. 2. Fraction of weight loss due to vaporization in the total weight loss due to vaporization and decomposition.

結果から Na_2CO_3 は 1300~1400°C の高温でも短時間 (~30 min) の中性および酸化性条件下では極めて安定であるといえる。 Na_2CO_3 と同様に Na_2SO_4 につい

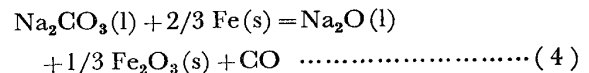
て白金るつぼを用いてその重量変化を調べたが、1400°C においてもその重量減少量は、 Na_2CO_3 よりもわずかであった。

3.2 鉄との反応

Na_2CO_3 と Fe との反応を調べるために、純鉄るつぼを用い温度 1200°C および 1300°C において脱酸 Ar 気流 (400 cm^3/min) 中で 50 min まで実験を行った。試料重量は 10~15 g である。この溶解した試料について、 Na_2CO_3 , Na_2O , Total Fe, Fe^{2+} の分析を行った。 Na_2O 濃度と Total Fe, Fe^{2+} の経時変化を Fig. 3 に示す。 Na_2CO_3 と Fe との反応式としては(3)式および(4)式が考えられる。しかし、反応は穏やかであり鉄酸化物の生成量も少ないため、 Na_2CO_3 と Fe との反応は無視できるほど少ない。



$$\Delta G^\circ = 86\,910 - 40.61T^{(9)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G^\circ = 76\,990 - 30.73T^{(9)} \quad (\text{cal})$$

Na_2SO_4 と Fe との反応については純鉄るつぼを用い、温度 1200°C において脱酸 Ar 気流 (400 cm^3/min) 中で 30 min 間実験を行った。試料重量は 15 g である。この溶解した試料についての分析値を Table 1

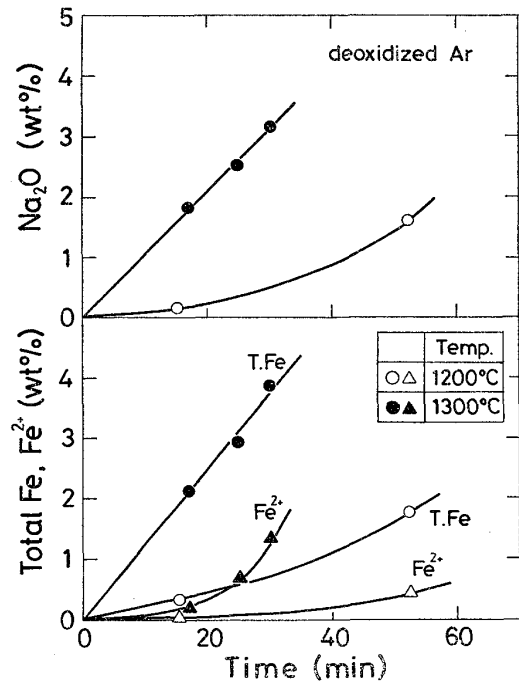
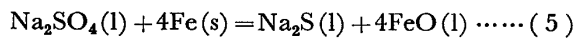


Fig. 3. Variation of Na_2O , total Fe and Fe^{2+} concentration (wt%) in the reaction of Na_2CO_3 with solid Fe at 1200 and 1300°C.

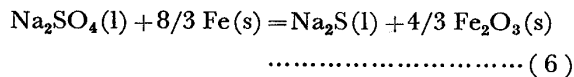
Table 1. Reaction of Na₂SO₄ with iron crucible.
(In deoxidized Ar at 1 200°C after 30 min.)

No	Na	Total S	S ²⁻	S (as SO ₄ ²⁻)	(wt%)			
					Total Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Metallic Fe
54	12.3	8.69	8.26	0.43	57.8	20.0	31.6	6.2

に示す。Na₂SO₄ はほとんど Na₂S になり、鉄酸化物の生成量はかなり多い。Table 1 の分析値において、S²⁻ がすべて Na₂S, SO₄²⁻ がすべて Na₂SO₄ として存在するとみなした場合の Na 濃度は 12.46% となり、Total Na の分析値と比較するとほぼ等しいので Na₂O は存在していないことがわかる。したがって、Na₂SO₄ と Fe との反応は(5)式および(6)式が考えられ、これらの反応は無視できないほど激しく起こる。Table 1 に示すように金属鉄がかなりフラックス中に混入していた。



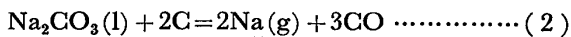
$$\Delta G^\circ = 171\,450 - 56.5T^{(8)(11)} \text{ (cal)}$$



$$\Delta G^\circ = 161\,530 - 46.7T^{(8)(11)} \text{ (cal)}$$

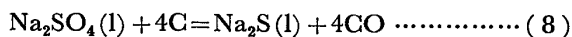
3.3 炭素との反応

Na₂CO₃ と黒鉛または溶鉄中炭素との反応を調べるために黒鉛るつぼまたは MgO るつぼ中の Fe-4.70% C 融体 (25 g) に対して Na₂CO₃ (5~8 g) を反応させ、その反応式を決定する実験を温度 1 250°C で行つた。しかし、いずれの場合でも反応は Na₂CO₃ が一部飛散するほど極めて激しく、数十秒の短時間でも著しい重量の減少が認められた。したがって MgO るつぼにおける実験の重量変化および分析値から反応式を判定することは不可能であつた。黒鉛るつぼの実験の溶解試料を分析した結果、Na₂O は認められず Na の激しい発生が観察された。これらのことより Na₂CO₃ と C との反応については(7)式を考えた。



$$\Delta G^\circ = 222\,790 - 157.73T^{(8)(11)(12)} \text{ (cal)}$$

Na₂SO₄ と C との反応についての実験では温度 1 300°C で黒鉛るつぼに Na₂SO₄ (5~8 g) を 1~2 min 間反応させ、その溶解試料について分析を行つた。その分析結果を Table 2 に示す。これより Na₂CO₃ と C との反応と同様に(8)式および(9)式を考えた。



$$\Delta G^\circ = 124\,700 - 151.62T^{(8)(11)} \text{ (cal)}$$

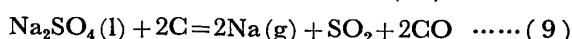


Table 2. Reaction of Na₂SO₄ with graphite crucible.
(In deoxidized Ar at 1 300°C.)

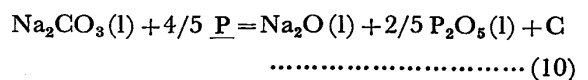
No.	Time (s)	Total Na	Na (as Na ₂ O)	(wt%)		
				Total S	S ²⁻	S (as SO ₄ ²⁻)
M-67	51	31.1	0	22.71	1.21	21.50
M-68	92	35.9	0	25.04	6.33	18.71

$$\Delta G^\circ = 238\,930 - 163.65T^{(8)(11)(12)} \text{ (cal)}$$

この場合、反応は Na₂CO₃ と C との反応ほど激しくないで、MgO るつぼ中の Fe-C 融体と Na₂SO₄ を反応させることにより、その重量変化および分析値をもとに反応式の導出が可能であると思われる。しかし Na₂SO₄ と Fe との反応により生成する Na₂S の影響や生成した鉄酸化物が C により還元されることにより正確な補正を行えないという問題があり、実験は行つていない。

3.4 りんとの反応

Na₂CO₃ と P との反応を調べる実験はまず MgO るつぼに Fe-18.23% P 合金 (15.0190 g) を溶解し、これにあらかじめ白金るつぼで溶製した Na₂CO₃ ブロック (8.8275 g) を添加して行つた。実験温度 1 300°C, 雰囲気は脱酸 Ar 気流 (400 cm³/min), 反応時間は 78 s である。実験後のメタルおよびフラックスについて分析を行つた。これらの結果を Table 3 に示す。また実験後のるつぼ重量, メタル重量を秤量することにより, スラグ重量を算出した。これらの値を用いて, Na₂CO₃ と P との反応における反応物と生成物の各モル数およびモル比を計算することができる。その結果を同様に Table 3 に示す。このモル数およびモル比から反応式を導出できる。



$$\Delta G^\circ = 37\,540 + 24.18T^{(8)(11)(12)} \text{ (cal)}$$

ここでは鉄酸化物の生成量がわずかであるので、Fe との反応による補正は無視した。反応後のメタル中に 1% C が溶解しており、さらにスラグ中に遊離炭素が

Table 3. Reaction of Na₂CO₃ with Fe-18%P alloy in MgO crucible. (In deoxidized Ar at 1300°C after 78 s.)

No.	P		C		P	Na	CO ₃ ²⁻	Total Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Free C	
	Init.	Final	Init.	Final								
M-40	18.23	13.58	0.005	1.00	9.29	38.8	26.9	2.18	1.37	0.81	1.55	
					$5\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{P} \longrightarrow 5\text{Na}_2\text{O} + 2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C}$							
Theoretical (ratio)					1	0.8	1	0.4	1			
Experimental (ratio)					1	0.83	1.04	0.39	0.62			
(mol)					0.0383	0.0320	0.0398	0.0151	0.0237			

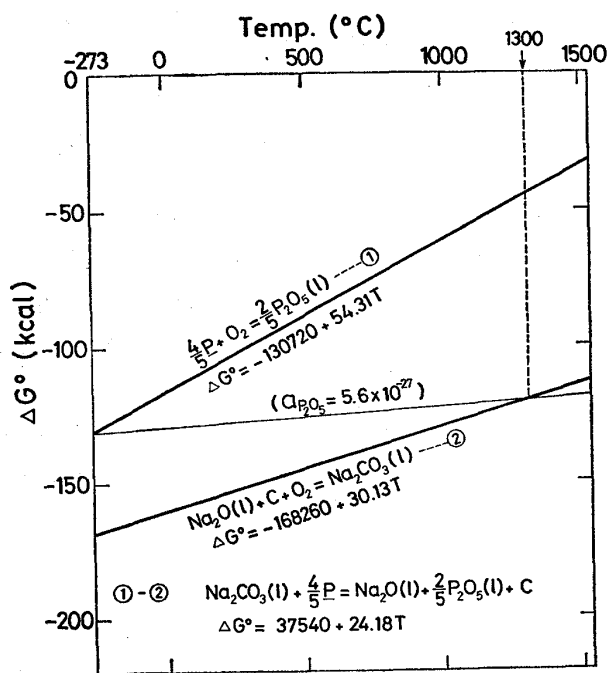
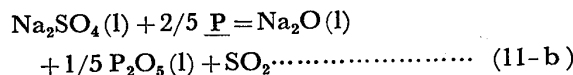
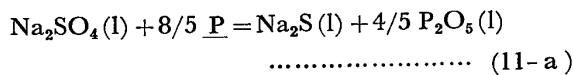


Fig. 4. Free-energies of formation of P₂O₅(l) and Na₂CO₃(l).

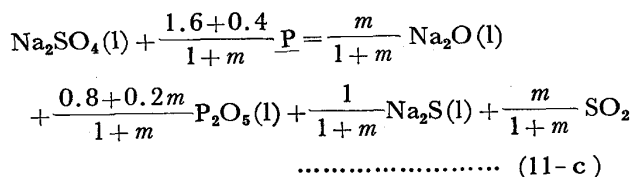
1.55% 認められた。しかし (10) 式の反応が進行したとすれば分析によつて見出された炭素量では不足している。この理由としては、メタル-フラックス界面で生成した遊離炭素を完全に分析に供し得なかつたことが考えられる。森谷ら¹³⁾の実験ではこの生成した C はすべてメタル中に認められている。Fig. 4 に Na₂CO₃(l) と P₂O₅(l) の標準生成自由エネルギーと温度との関係を示す。1300°C の温度で(10)式の反応が起こるためには、他の成分を標準状態にあると考へて P₂O₅ の活量のみに注目すれば 5.6 × 10⁻²⁷ 以下であることが必要である。また P₂O₅ の活量の温度依存性がないとすれば、この脱りん反応は高温ほど進行することになる。しかし実際には C との反応による Na の損失のために反応効率が悪くなり、むしろ低温ほど進行する。P は Na₂CO₃ を C まで還元することがわかり、Na₂CO₃ の脱りん反応はガ

ス発生を伴わないことが本研究より明らかとなつた。溶銑のように炭素濃度が高い場合には (10) 式の反応によつて生じた C が遊離炭素となり溶銑中の C とともに Na₂CO₃ と反応して 3.3 項で明らかにしたとおり、Na の気化損失の原因となる。

Na₂SO₄ と P との反応を調べる実験では Na₂CO₃ と P との反応についての実験と同様に、Fe-17.97% P 合金 (25.1612 g) を MgO りつば中で溶解した後、あらかじめ白金るつばで溶製した Na₂SO₄ ブロック (6.0659 g) を添加した。実験温度は 1300°C、脱炭 Ar 気流中で 140 s 間、反応させた。この時のメタル、スラグ中の各成分の分析値を Table 4 に示す。ここでは分析用試料を採取した後のるつばを希硝酸で煮沸洗浄した洗液について P の分析を行い、スラグ中のりん濃度より全スラグ量を求めた。その結果、全スラグ量は 7.6464 g であつた。この値は反応後のるつば重量およびメタル重量より算出した値とほぼ一致した。メタル重量、スラグ重量および分析値より Na₂SO₄ と P との反応における反応物、生成物のモル数とモル比を算出した。その結果を Table 4 に同時に示す。Table 4 に示した分析結果より Na₂SO₄ による脱りん反応式は次の 2 つの式が考えられる。



ここで (11-a) 式に対する (11-b) 式の反応の割合を m とすると、Na₂SO₄ による脱りん反応式は



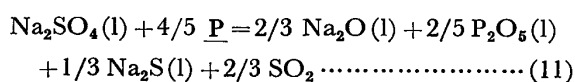
で与えられる。この式中の P, Na₂O(l), P₂O₅(l), Na₂S(l), SO₂ の各係数と、Table 4 に示した分析値

Table 4. Reaction of Na₂SO₄ with Fe-18%P alloy in MgO crucible.
(In deoxidized Ar at 1300°C after 140 s.)

No.	P		S		P	Na	Total S	S ²⁻	S (as SO ₄ ²⁻)	Total Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Metallic Fe
	Initial	Final	Initial	Final									
M-61	17.97	15.81	0.005	1.84	13.39	25.1	7.65	6.18	1.47	20.1	7.45	1.60	11.1
(1+m)Na ₂ SO ₄ + (1.6+0.4m)P → mNa ₂ O + (0.8+0.2m)P ₂ O ₅ + Na ₂ S + mSO ₂													
Theoretical (ratio)					1	$\frac{1.6+0.4m}{1+m}$	$\frac{m}{1+m}$	$\frac{0.8+0.2m}{1+m}$	$\frac{1}{1+m}$	$\frac{m}{1+m}$			
Experimental (ratio)					1	0.83	0.66	0.42	0.37	0.62			
(mol)					0.0392	0.0328	0.0258	0.0165	0.0148	0.0245			
(ratio)*					1	0.91	0.72	0.46	0.32	0.68			
(mol)*					0.0359	0.0328	0.0258	0.0165	0.0114	0.0245			

* Corrected by the reaction: Na₂SO₄ + 4Fe = Na₂S + 4FeO Na₂SO₄ + 8/3Fe = Na₂S + 4/3Fe₂O₃

による値とから m を算出すると、 $m = 1.76 \pm 0.10$ となる。一方、分析値からわかるように Na₂SO₄ と Fe との反応は無視できない。Na₂SO₄ と Fe との反応についての実験中に SO₂ の発生が認められず、分析においても Na₂O の存在を確認できなかつたので Na₂SO₄(l) + Fe(l) = Na₂O(l) + FeO(l) + SO₂, Na₂SO₄(l) + 2/3Fe(l) = Na₂O(l) + 1/3Fe₂O₃(l) + SO₂ の反応による鉄酸化物の生成はわずかであり、ほとんどが(5)式および(6)式によるとみなして補正を行った。その結果 $m' = 1.90 \pm 0.49$ であつた。今、この補正した値 $m = 2$ で(11-C)式を書き表わすと次式となる。



Na₂CO₃ による脱りん反応(10)式と Na₂SO₄ による脱りん反応(11)式のどちらが進行しやすいかについては、温度 1300°C における実験結果を示した Table 3 と Table 4 中の脱りん量を比較すると前者のほうが起こりやすいことになる。しかし、Fe-P-C 合金についての脱りんの場合、3.3 項で述べたように、Na₂CO₃ は Na₂SO₄ よりも C と反応しやすいので脱りん率は劣ってくると思われる。この点については後述する。

3.5 りん-硫黄-炭素飽和溶鉄との反応

3.4 項で Na₂CO₃ のみおよび Na₂SO₄ のみでも脱りんすることが明らかとなつた。Na₂CO₃ による脱りん反応(10)式ではガス発生を伴わない。しかし、Na₂SO₄ の脱りん反応(11)式では SO₂ ガスの発生が起こり、この SO₂ ガスによる硫黄吸収の心配がある。この点については後述する。3.2 項では Na₂CO₃ と Fe との反応はほとんどなく、Na₂SO₄ と Fe との反応は激しいことを述べた。また 3.3 項では、Na₂CO₃ と C との反応は非常

に激しく、Na の気化損失が起こり、他方 Na₂SO₄ と C との反応の場合も Na の気化損失は起こるものの、Na₂CO₃ と C との反応に比較すると穏やかであることがわかつた。

そこで、Na₂CO₃ と Na₂SO₄ を混合したフラックスについて、Fe-P-S-C_{sat} 合金に対する脱りんおよび脱硫の実験を行った。黒鉛るつぼ中で溶解した初期りん濃度 0.2 または 0.8%、初期硫黄濃度 0.05% の炭素飽和溶鉄 430 g に、この系のフラックス 40 g を添加した。用いたフラックスは Na₂CO₃、2Na₂CO₃·Na₂SO₄、Na₂CO₃·Na₂SO₄、Na₂CO₃·2Na₂SO₄、Na₂SO₄ で、あらかじめ円柱状に加圧成型した。実験温度は 1250°C でフラックス添加終了後 1 min (実験時間 5 min) で炉外に取り出し冷却した。フラックスに Na₂CO₃ のみを用いた実験では初期りん濃度 0.2% の場合、実験後には化学分析に十分な量のスラグが残存しなかつたので、初期りん濃度として 0.8% を選んだ。この実験結果を Table 5 に示す。Table 5 中で Na₂CO₃ のみの実験 (No. 92') では脱りん率が約 75% と低くなつているが、これは初期りん濃度を 0.8% にしたためである。Fig. 5 に脱りん率、脱硫率のフラックス組成への依存性を示す。また、初期りん濃度 1%、初期硫黄濃度 0% の炭素飽和溶鉄 430 g にフラックス 30 g を加えて、1250°C で行つた実験における脱りん率の結果もあわせて示す。Fig. 5 によれば初期りん濃度 1% について、脱りん率は、Na₂CO₃ または Na₂SO₄ のみのフラックスを用いた場合に低く、これらを混合した場合によくなつている。一方、初期りん濃度 0.2% については、Na₂SO₄ のみのフラックスの場合は脱りん率は低くなるが、Na₂CO₃ のみのフラックスでは混合したものほとんど変わらな

Table 5. Compositions for Na_2SO_4 - Na_2CO_3 flux (30g) after dephosphorization and desulfurization (5 min) at 1250°C.

No.	Flux	(wt%)													
		[P]		[S]		(P)	(S)			(Fe)			(Na)	CO_3^{2-}	W_S^* (g)
		$[\text{P}]_i$	$[\text{P}]_f$	$[\text{S}]_i$	$[\text{S}]_f$		Total	as SO_4^{2-}	as S^{2-}	Total	FeO	Fe_2O_3			
91	Na_2SO_4	0.200	0.026	0.044	0.019	2.06	24.05	0.80	23.25	10.2	10.8	2.6	32.25	—	35.1
92	Na_2CO_3	0.202	0.005	0.052	0.005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
92'	Na_2CO_3	0.849	0.203	0.053	0.005	9.28	0.68	—	—	0.94	0.26	1.1	36.69	24.88	29.6
93	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	0.198	0.003	0.047	0.006	3.43	15.92	0.58	15.34	1.45	1.10	0.9	32.97	12.69	23.7
94	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	0.199	0.003	0.045	0.006	3.07	19.13	1.31	7.82	1.65	1.40	0.8	32.61	7.74	26.6
95	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.202	0.004	0.050	0.007	2.91	22.09	0.92	21.17	3.26	3.00	1.4	33.80	5.75	28.2

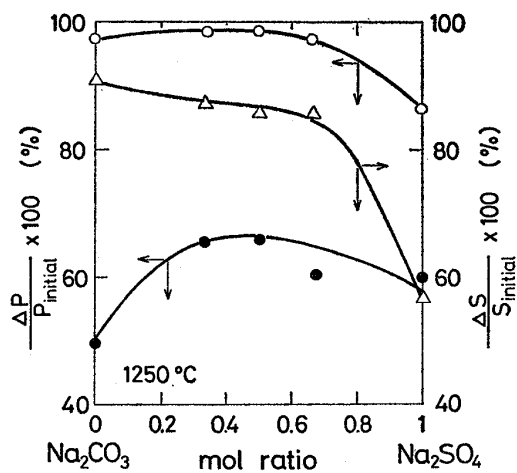
 W_S^* : Final slag weight.

Fig. 5. Degree of dephosphorization and desulfurization as a function of composition for Na_2SO_4 - Na_2CO_3 . (● Flux 30 g, 1%P, ○△ Flux 40 g, 0.2%P, 0.05%S)

い。初期りん濃度が高い1%Pの場合に Na_2CO_3 について脱りん率が低下するのは、脱りん反応式(10)式によって生じた多量の遊離炭素と Na_2CO_3 が激しく反応するため、 Na_2CO_3 の脱りん効率が低下することが原因ではないかと思われる。脱硫効率については Na_2CO_3 量が多いほどよくなっている。しかし、 Na_2SO_4 のみのフラックスを用いた場合でも脱硫が起こっている。この点については後述する。

Table 5 に示したスラグ中の全鉄濃度、および FeO と Fe_2O_3 の各濃度から計算される $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比とフラックス組成の関係より、フラックス中の Na_2SO_4 濃度が増加するにつれて全鉄量は増加し、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比も増加することがわかる。しかし、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ のモル比が1以上では全鉄量は約1.7%以下である。こ

の鉄歩留りがよいのが Na_2CO_3 系フラックスの特徴である。

本実験条件下(温度1250°C, フラックス量40g, 実験時間5min)でPが気化しているかどうかを調べる実験を行った。実験で用いたメタルはりん濃度1%の炭素飽和溶鉄、フラックス組成は $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ でそれぞれの重量は430gおよび30gまたは110gおよび10gであった。実験終了後、化学分析用にスラグを採取した。その後、るつぼを希硝酸で煮沸洗浄し、この水溶液についてもりん分析を行った。こうして得られたスラグ中のりん重量と鉄中の初期りん濃度および実験終了後のりん濃度、メタル重量から気化脱りんの有無について検討した。その結果、本実験においては、フラックス添加期間中は気化脱りんがほとんど起こらないことがわかった。同様にして、初期りん濃度0.2%の炭素飽和溶鉄430gについても、フラックスとして $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 40gを用いて同様の実験を行った。この場合、フラックス添加期間中には約6~7%程度、気化脱りんが起こっている。つまり、フラックス中の Na_2CO_3 濃度が高いほど気化脱りんが起こるが、初期りん濃度が高いほど気化脱りんは起こりにくくなる。したがって、初期りん濃度0.2%の炭素飽和溶鉄に対しては、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ モル比が2以下のフラックスを用いた場合、気化脱りんは6~7%以下になることが予想でき、また Na_2CO_3 のみのフラックスでは6~7%以上になると思われる。しかし、 Na_2CO_3 のみのフラックスでは初期りん濃度を約0.8%としているので、気化脱りんは6~7%以下になると予想される。したがって、この気化脱りん(約6~7%以下)が無視できると仮定し、Pの物質収支から実験終了後のスラグ量を算出した。その結果をTable 5に示す。

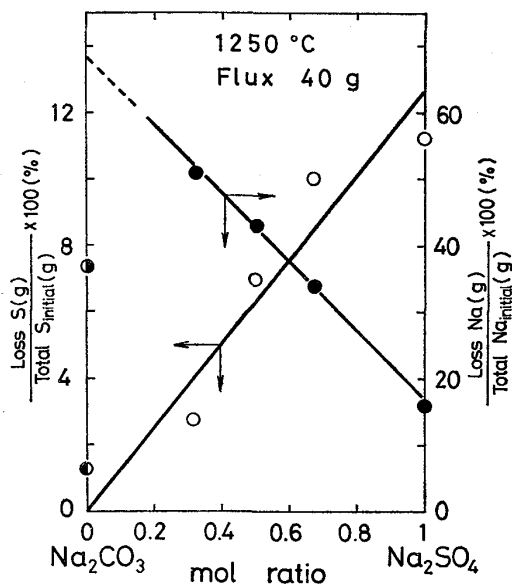


Fig. 6. Sodium and sulfur evaporation loss (%) as a function of composition for Na_2SO_4 - Na_2CO_3 flux; ● and ○ represent the sulfur and sodium evaporation loss (%), respectively, for the experiment No. 92' in Table 5.

このスラグ重量およびメタル中のSの初期濃度、最終濃度そしてスラグ中のS, Naの初期濃度、最終濃度からSおよびNaの気化損失率を計算できる。その結果をFig. 6に示す。

硫黄の気化損失はフラックス中の Na_2SO_4 濃度が増加するほど大きくなっている。これは Na_2SO_4 とCとの反応(8)式、(9)式またはPとの反応(11)式によつて SO_2 ガスが発生するからである。Naの気化損失は溶鉄中のCと Na_2CO_3 , Na_2SO_4 および生成した Na_2O との反応により起こる。本実験では黒鉛るつばおよび黒鉛攪拌棒を使用しているため、その黒鉛との反応も考えられるが本研究からはその程度は明らかでない。Fig. 6から明らかなように、フラックス中の Na_2CO_3 濃度の増加に伴つて、Naの気化損失率は著しく高くなっている。しかし、 Na_2CO_3 のみのフラックスを初期りん濃度0.8%の炭素飽和溶鉄に対して用いた場合には著しく低下する。

最終スラグ中の P_2O_5 濃度とNaの気化損失率の関係を示したのがFig. 7である。 Na_2CO_3 と $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ の両フラックスについて図示した。図中、 Na_2CO_3 に関する P_2O_5 濃度約6%の実験点は前記の初期りん濃度0.2%、初期硫黄濃度0.05%の炭素飽和鉄を用いての脱りん脱硫実験で得られた試料について、Na分析を行い得られたものである。また、 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ に関する P_2O_5 濃度約18%の実験点は前記

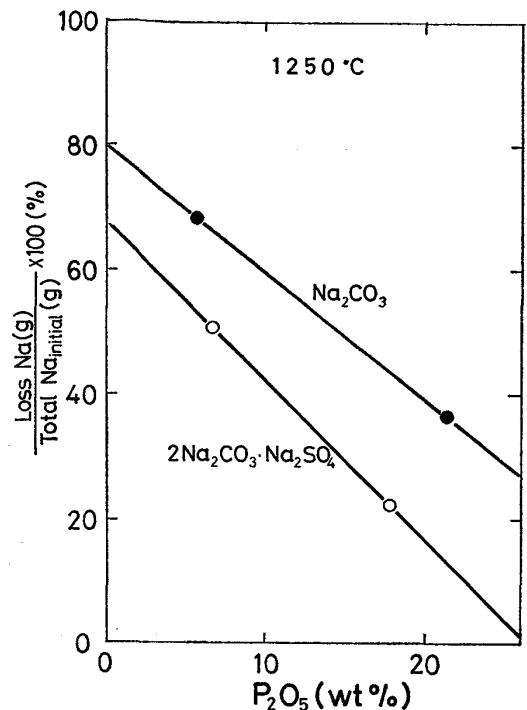


Fig. 7. Sodium evaporation loss (%) against P_2O_5 concentration in slag for Na_2CO_3 flux and $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ flux.

の初期りん濃度1%の炭素飽和溶鉄を用いて気化脱りんの有無を調べた実験においてNaの分析を行つて得たものである。Fig. 7から明らかなように、 P_2O_5 濃度の増加に伴つてNaの気化損失は著しく減少する。これは最終スラグ中の P_2O_5 濃度が高い場合には、 Na_2O の活量が低くなり、Cによる Na_2O の還元が抑えられるからである。つまり、初期りん濃度が高い場合、 Na_2CO_3 による脱りん生成物である遊離炭素の量が多くなりこの遊離炭素によりNaの気化損失が考えられる。しかし Na_2CO_3 とCとの反応よりも Na_2O とCとの反応のほうがNaの気化損失に大きく寄与しているために、脱りん生成物である P_2O_5 濃度の増加により Na_2O の活量は低下しているため、 Na_2O とCとの反応は抑えられると考えられる。

Na_2CO_3 による溶鉄の脱硫は従来知られているが、Table 5によれば Na_2SO_4 のみをフラックスとして用いた場合でも、脱りんと同時に約60%の脱硫率を得ている。しかし、 Na_2SO_4 とCとの反応(9)式およびPとの反応(11)式によれば SO_2 の発生があり脱硫よりも硫黄吸収の原因となると思われる。この原因を調べるために温度1250°Cで初期りん濃度(初期硫黄濃度)が1%(0%), 0%(0%), 0.2%(0.05%)の炭素飽和溶鉄430gに Na_2SO_4 を添加して行つた実験結果をFig. 8に示す。炭素飽和溶鉄中にPが存在しない場合(No. 47)は

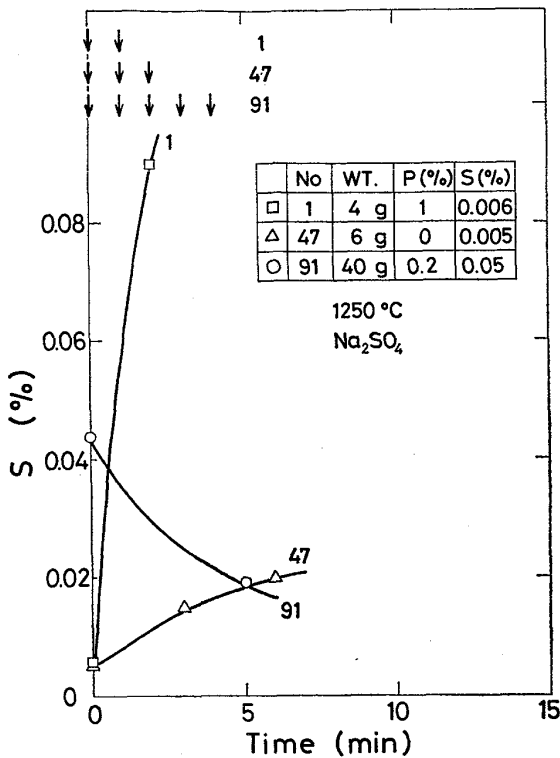
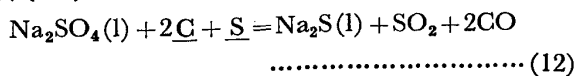


Fig. 8. Variation of sulfur in metal with time for Na₂SO₄ flux.

Na₂SO₄ と C との反応(9)式で発生した SO₂ によって硫黄吸収が起こる。さらに P が 1% 存在する (No. 1) と Na₂SO₄ との反応(11)式がこの(9)式と同時に起こるため著しく硫黄吸収する。これらより、Na₂SO₄ と P との反応による硫黄吸収が大きいことが明らかである。他方初期りん濃度 0.2%, 初期硫黄濃度 0.05% の場合 (No. 91) は Table 5 および Fig. 8 に示したように脱硫が起こっている。

この Na₂SO₄ による脱硫の原因を調べるために、Fe-S-C_{sat} 合金 (430 g) に Na₂SO₄ または Na₂SO₄/Na₂S (重量比 1) 20 g を 1 min ごとに 4 g ずつ 5 回に分けて添加した実験結果を Fig. 9 に示す。初期硫黄濃度 0.05% では Na₂SO₄ (No. 117), Na₂SO₄/Na₂S (No. 65) とともにその添加によつて約 0.01% まで脱硫されているが、添加終了後には復硫している。また初期硫黄濃度 0.006% では Na₂SO₄ (No. 116), Na₂SO₄/Na₂S (No. 118) とともに徐々に硫黄吸収が進行している。

以上の実験結果より Na₂SO₄ による脱硫反応式は (12) 式を考えた。



$$\Delta G^\circ = 157\,600 - 126.17T^{(8)(11)(12)} \quad (\text{cal})$$

本実験温度 1250°C における (12) 式の ΔG° は -34 560 (cal) である。ここで生成した Na₂S と Na₂SO₄ との

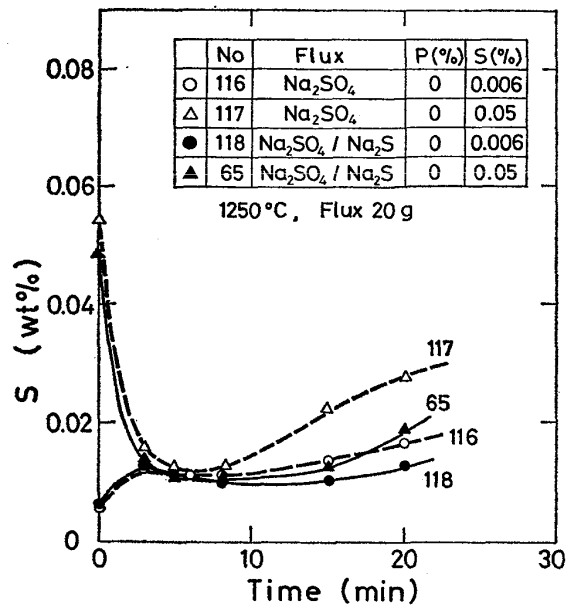
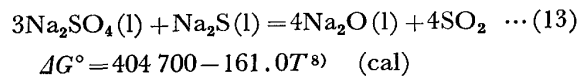


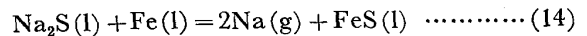
Fig. 9. Variation of sulfur in metal with time for Na₂SO₄ flux and Na₂SO₄/Na₂S flux.

反応

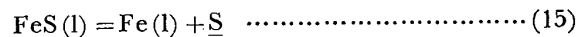


で生じた Na₂O による脱硫が考えられるが、1250°C における (13) 式の ΔG° が 159 500 (cal) であることおよび Na₂SO₄, Na₂SO₄/Na₂S による実験で差がみられなかつたことより、この (13) 式の反応は起こっていない。これは CaSO₄ を用いた場合に、CaS との反応 3CaSO₄(s) + CaS(s) = 4CaO(s) + 4SO₂: ΔG° = 174 480 - 148.8T⁽¹⁴⁾ (1250°C において、ΔG° = -52 140 cal) が起こることと比べて大きな違いである。

一方、復硫反応については、(14) 式、(15) 式が考えられる。



$$\Delta G^\circ = 110\,110 - 56.38T^{(8)(11)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G^\circ = -120 - 4.02T^{(11)(12)} \quad (\text{cal})$$

(14) 式の ΔG° は Na₂S, FeS, Fe の各活量を 1 とした場合、1250°C では P_{Na} が 1.8 × 10⁻² 気圧以下で右方向に進行する。

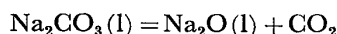
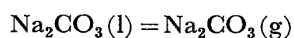
Na₂SO₄ による脱りん反応(11)式、脱硫反応(12)式において生成した Na₂S が (14) 式および (15) 式によつて復硫の原因となる。しかし、Na₂SO₄ の脱硫については今後の検討が必要である。

4. 結 言

Na₂CO₃ および Na₂SO₄ と Fe, C, P との個々の反

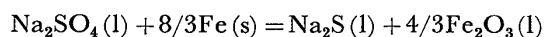
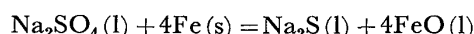
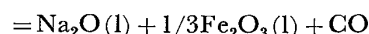
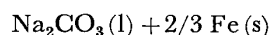
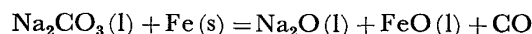
応式を決定する実験を温度 1200~1400°C で行つた。
得られた結果を以下に要約する。

1) 蒸発, 分解反応はそれぞれ



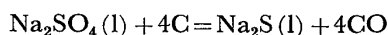
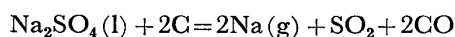
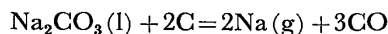
で示されるが, 本実験温度では Ar 気流中での Na_2CO_3 の重量減少の約 7 割以上が蒸発反応によるものであつた。また CO_2 気流中では分解反応は起こらなかつた。

2) Fe との反応は



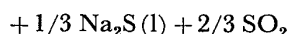
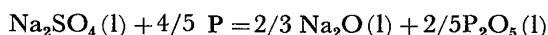
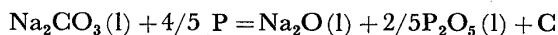
で示され, Na_2SO_4 と Fe との反応は激しい。

3) C との反応は,



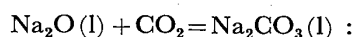
で表され Na_2CO_3 と C との反応は Na_2SO_4 との反応より激しい。

4) P との反応は

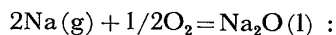


であつた。

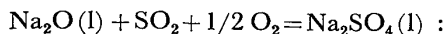
本論文中で用いた標準生成自由エネルギー ΔG° を以下に記す。FeO(l), $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, FeS(l), CO, CO_2 の ΔG° は文献(11)により求めた。さらに溶鉄中の希薄溶質になる場合の自由エネルギー変化は文献(12)を引用した。



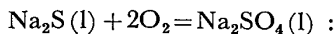
$$\Delta G^\circ = -74\,060 + 30.33T^{(8)} \quad (\text{cal})$$



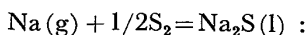
$$\Delta G^\circ = -134\,630 + 64.75T^{(12)} \quad (\text{cal})$$



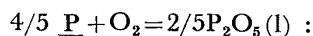
$$\Delta G^\circ = -157\,700 + 57.0T^{(8)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G^\circ = -226\,100 + 67.0T^{(8)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G^\circ = -141\,750 + 65.67T^{(8)} \quad (\text{cal})$$

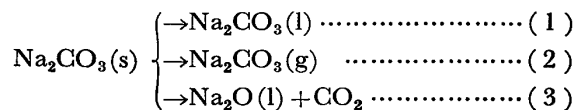


$$\Delta G^\circ = -130\,720 + 54.31T^{(12)} \quad (\text{cal})$$

おわりに本研究について御援助頂いた東北大学選鉱製錬研究所長 大谷正康教授ならびに高橋愛和教授に深く

感謝の意を表す。

(付記)蒸発, 分解反応の割合は以下のように計算される。



ここで W_1 : $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 重量, W_f : 実験終了後の試料重量 (白金酸化物の生成量を補正した値), $A_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$: 試料の Na_2CO_3 分析値, $A_{\text{Na}_2\text{O}}$: 試料の Na_2O 分析値 (以上は実験において得られる) とし, w, x, y, z をつぎのように定義する。 w : (1)式の $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l})$ 重量, x : (2)式の $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{g})$ 重量, y : (3)式の $\text{Na}_2\text{O}(\text{l})$ 重量, z : (3)式の CO_2 重量。

$$W_1 = w + x + y + z \dots\dots\dots (4)$$

$$W_f = w + y \dots\dots\dots (5)$$

$$A_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / A_{\text{Na}_2\text{O}} = w / y \dots\dots\dots (6)$$

(3)式より $\text{Na}_2\text{O}(\text{l})$ と CO_2 が等モル量生成することより

$$y / (\text{Na}_2\text{O} \text{ の分子量}) = z / (\text{CO}_2 \text{ の分子量}) \dots (7)$$

(4)~(7)式より w, x, y, z が求められる。(2)式の蒸発反応の割合 B は

$$B = \frac{x / (\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ の分子量})}{x / (\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ の分子量}) + z / (\text{CO}_2 \text{ の分子量})} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

文 献

- 1) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, 63 (1977), S 622
- 2) 平原弘章, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 64 (1978), S 639, 65 (1979), S 215
- 3) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
- 4) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 石川英毅, 吉井正孝, 中村 泰: 鉄と鋼, 65 (1979), S 211
- 5) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 藤浦正己, 梶岡博幸, 吉井正孝, 福岡弘美: 鉄と鋼, 65 (1979), S 212
- 6) W. OELSEN: Stahl u. Eisen, 26 (1939), p. 81
- 7) W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 861
- 8) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer-Verlag]
- 9) W. DOMALSKI, K. FABIAN and D. NOLLE: Stahl u. Eisen, 88 (1968), p. 906
- 10) F. C. KNACKE: J. Phys. Chem. 34 (1930), p. 1583
- 11) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS and G. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (4th ed) (1967) [Pergamon Press]
- 12) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, (1960) [Addison Wesley Pub.]
- 13) 森谷尚玄: 私信 (1977) 6月
- 14) H. A. WRIEDT and L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME, 254 (1973), p. 1