

論 文

UDC 669.046.582 : 669.046.581 : 669.046.545 : 669.046.546 : 669.883

炭酸ナトリウム-硫酸ナトリウム系フラックスによる
炭素飽和溶鉄の同時脱りん脱硫*

水渡英昭**・石坂 祥***・井上 亮***・高橋愛和****

On the Simultaneous Dephosphorization and Desulfurization of Carbon-Saturated Iron by Sodium Carbonate and Sodium Sulfate Flux

Hideaki SUITO, Akira ISHIZAKA, Ryo INOUE, and Yoshikazu TAKAHASHI

Synopsis:

The effect of the temperature, silicon and manganese in carbon-saturated iron (0.1% P, 0.05% S) on the dephosphorization and the desulfurization was studied by the use of the $2\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ flux. The degree of the dephosphorization and the desulfurization considerably decreased and the evaporation of sodium increased with increasing temperature. As a result of the flux consumption for the oxidation of silicon, their degree was found to remarkably decrease, but manganese in metal was found to gradually decrease. The reversion of phosphorus and sulfur was observed after the end of the flux addition, but the extent of their reversion decreased when silica was present in the flux.

The behavior of the dephosphorization and the desulfurization obtained by the $2\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ flux was compared with those by the Na_2CO_3 flux and the $2\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ flux. The degree of the dephosphorization was almost same, but the remarkable evaporation of phosphorus was observed according to the acceleration of CO formation by the reduction of iron oxide with carbon in metal. This evaporation was also observed in the $2\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ flux, but its extent decreased with increasing the P_2O_5 and the SiO_2 concentration in slag.

1. 緒 言

将来、鉄鉱石の低品位化が進むにつれ、鉱石中のりん濃度は上昇する傾向にあり、鋼材の材質面からは低りん化が要求される鋼種の増加が予想される。転炉製鋼法の欠点である大量に発生する転炉スラグは現在一部、製鉄原料へまた土木建築用材への再利用がなされているものの、完全に有効利用されていないのが現状である。このような状況において、近年溶銹の予備脱りんの有効性が注目され、特にソーダ灰による溶銹の脱りんに関する研究が報告^{1)~5)}されている。OELSEN⁶⁾は Na_2CO_3 と強力な酸化力をもつ Na_2SO_4 との混合フラックスを用いて、りん濃度の高い (1~2%) 炭素飽和溶鉄の脱りん、脱硫実験を 1200~1300°C で行っている。しかし彼は脱りん、脱硫の経時変化を調べていないため、復りん、復硫および気化脱りんについて考察を行っていない。著者らは別報⁷⁾においてこの $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系フラックスを用いて初期りん濃度 (0.2~1%) の炭素飽和溶鉄に対してその脱りん、脱硫反応の基礎的研究を行った。

本研究ではこの中で $2\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ のフラックスに着目し、このフラックスを用いての炭素飽和溶鉄の脱りん、脱硫の同時反応におよぼす処理温度、Si、Mn、および Cr の影響を調べた。またこの系のフラックスと Na_2CO_3 および $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスとの相違について特に復りん、復硫、気化脱りんを中心に比較検討を行つたので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験に用いた装置の概略を Fig. 1 に示す。溶解には誘導加熱炉 (15 kW, 8100 Hz) を使用した。溶解用のるつぼを黒鉛製の保護るつぼ中に設置し、上部より黒鉛製の蓋をした。これは雰囲気を CO 雰囲気を保ち加熱保温をよくするためである。熱電対は Al_2O_3 製保護管に入れて、保護るつぼ壁にうめ込んだ。この位置で測温すると同時に別の熱電対で溶鉄の温度を測定したところ、攪拌条件下では温度差は認められなかった。温度測定は Pt/Pt-13%Rh 熱電対により行い、実験中、温度は土

* 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 Ph. D (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*** 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 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

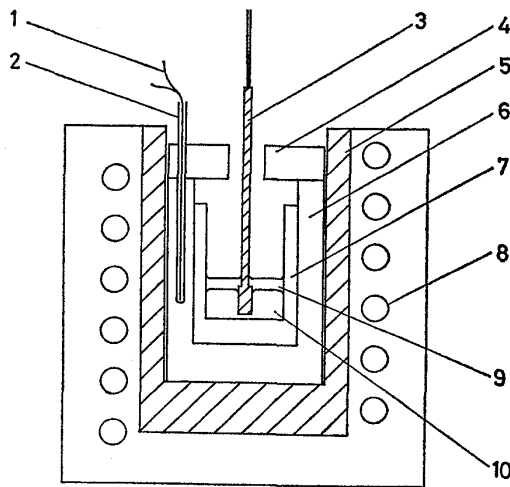


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus. 1) Thermocouple (Pt-Pt/13%Rh) 2) Alumina tube 3) Graphite stirring rod 4) Graphite block 5) Alumina stamp 6) Graphite protecting crucible 7) Crucible (Graphite, Magnesia) 8) Induction coil 9) Slag 10) Metal.

5°Cで制御した。ろつぼの寸法は内径50mm、深さ70mmである。ろつぼおよび攪拌棒は主に黒鉛製を使用し、試料採取には黒鉛製の採取管を用いた。

2.2 溶解試料

市販の電解鉄(0.005%C, 0.005%S, 0.004%P, 0.005%Si, 0.005%Mn)400gを黒鉛ろつぼで溶解した後、所定の組成となるように合金元素を添加した。初期りん濃度、初期硫黄濃度としては主にそれぞれ0.1%, 0.05%とした。合金元素には市販のFe-P合金(26.1%P), FeS(一級試薬), Fe-Si合金(75.5%Si), Fe-Cr合金(61.8%Cr), Mn(特級試薬)を使用した。

フラックスは特級試薬の Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Fe_2O_3 , SiO_2 を用いた。これらの試薬を120°Cで十分乾燥した後、直径13mmの円柱状に加圧成型した。なお Na_2SO_4 - Na_2CO_3 系フラックスとしては別報⁷⁾において、脱りん、脱硫、鉄歩留まりにすぐれ、SおよびNaの気化損失が少なかった $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ を用いた。

2.3 実験方法

所定の組成の炭素飽和溶鉄430gを実験温度(1250~1350°C)に保持した後、フラックスを1minごとに添加した。復りん、復硫、気化脱りんの各挙動を顕著に調べるため、実験中はフラックス添加終了後も攪拌を行った。所定時間ごとにメタル試料を4~5g採取した。予備実験でフラックスの全量を一度に添加したが、溶鉄中の炭素および黒鉛との反応が極めて激しいために、フラックスが一部ろつぼ外へ飛散してしまい、またNaの

蒸気が激しく発生した。したがって、円柱状に加圧成型し少量ずつ添加する方法を選んだ。フラックスは添加直後に溶解し始め、白煙および黄色炎の激しい発生を伴いながら、溶鉄と激しく反応する。しかし、各円柱状フラックス添加後40~50sでこれらの発生が穏やかになることから、本実験では、初期りん濃度0.1%、1回のフラックス量4gに対してフラックスの添加間隔を1minとした。このような実験方法を選ぶことにより、各実験間の脱りん、脱硫反応の再現性は極めてよかつた。

メタル、スラグ中のP, S, (P), (Total S), (SO_4^{2-}) , (CO_3^{2-}) , (Na), (Total Fe), (Fe^{2+}) の各分析法については別報⁷⁾で述べたので省略する。メタル中のSiはモリブデン青吸光光度法(JIS G 1212), Mnは過よ素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法(JIS G 1213), Crは過塩素酸酸化過マンガン酸カリウム滴定法(JIS G 1217)により分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 フラックス添加方法、添加量、処理温度の影響

フラックス添加方法、添加量および処理温度をそれぞれ変化させ、PおよびSの挙動を調べた実験結果をFig. 2に示す。

添加方法の影響を調べるために、1350°Cでフラックス20gを1minごとに2gずつ10回(No. 32)、または4gずつ5回(No. 62)に分けて添加した。フラックスの添加時期を図中矢印で示す。Fig. 2から明らかのように、1minごとに4gずつ5回添加するほうが脱りん脱硫速度は大きく、脱りん率脱硫率もよい。また1250°Cでフラックス20gを1minごとに4gずつ5回(No. 101)、またはフラックス10gを1minに2gずつ5回(No. 21)添加した実験を比較すると脱りん率はフラックス量が多いほうがよいが他は同様の結果が得られた。この理由は1回ごとの添加量が少ない場合は2・3項で述べたようにフラックスの脱りん、脱硫反応がより速くおさまり、続いて起こる復りん、復硫の量が多くなるためと思われる。

つぎに実験温度1250°C(No. 101), 1350°C(No. 62)について、処理温度の影響を比較した結果、脱りん率は1250°Cの場合(No. 101)97%, また1350°Cの場合(No. 62)57%であり低温ほど脱りん率、脱りん速度とも良好である。 Na_2CO_3 の脱りん反応⁷⁾は高温ほど進行しやすいが実際は低温ほど脱りんがよい。その理由は Na_2CO_3 と溶鉄中炭素および脱りん反応生成物の遊離炭素との反応⁷⁾が高温ほど著しいためである。Fig. 2に示すようにいずれの実験においても復りん現象が認め

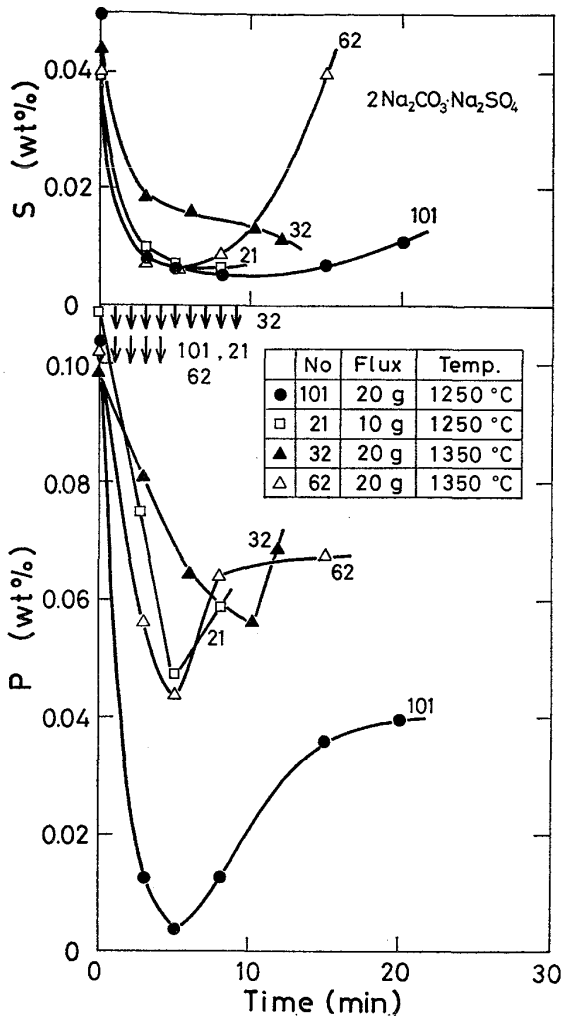


Fig. 2. Variation of P and S in metal with time—Effect of flux weight, flux addition and temperature.

られ、フラックス添加終了直後の復りん速度は高温ほど大きい。しかし気化脱りんが生じるためにスラグに残存するりん量が減少していき、復りん速度は徐々に遅くなり一定値に近づく。脱硫率については 1250°C の場合 (No. 101) は 90% また 1350°C の場合 (No. 62) は 85% であり、ほぼ等しい。しかし、復りんがほぼ終了してから復硫現象が認められ、特に 1350°C (No. 62) では著しく復硫している。この気化脱りん、復硫現象については 3・5 項で詳しく考察する。No. 32, No. 21 の両曲線共約 10 min で実験を終了しているがそれ以後同様に復流するものと思われる。

ソーダ系フラックスの欠点である気化損失および復りん反応を防ぐためには短時間にスラグ-メタル反応を行わせることが必要であり、このために効率よく、フラックスを添加することが重要である。Na₂CO₃ と Na₂SO₄ を機械的に混合したフラックスを使用した場合と一度溶解して粉碎したフラックスを使用した場合とについて

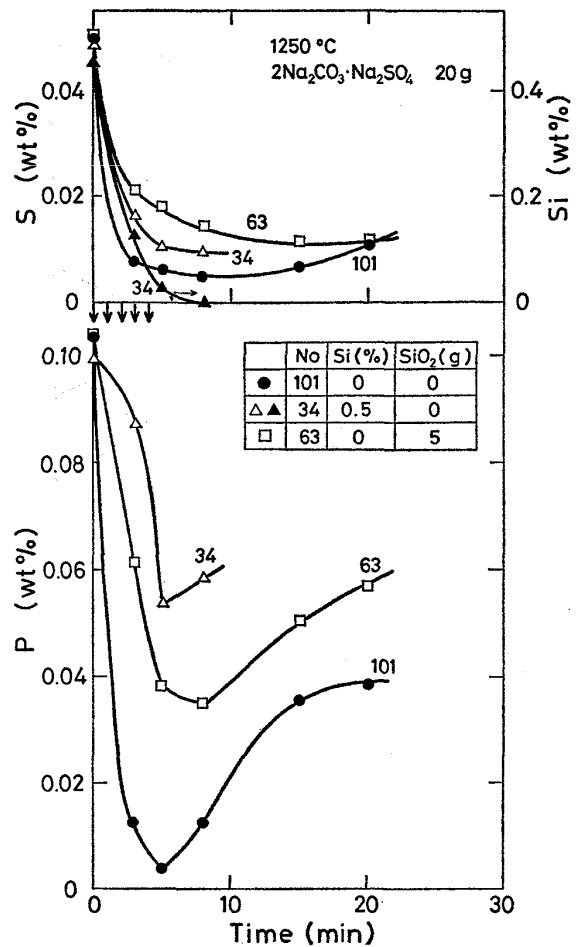


Fig. 3. Variation of P and S in metal with time—Effect of Si and SiO₂.

脱りん、脱硫反応を比較したがその影響は認められなかった。溶銹脱りんの処理温度として実際には 1350~1450°C の高温が必要であると思われるが、以後の本実験では気化損失の少ない 1250°C の温度を選びフラックスを 1 min ごとに5回添加する方法により Si, SiO₂, Mn および Cr の影響を調べた。

3.2 シリコンおよびシリカの影響

Si およびフラックス中の SiO₂ の脱りん、脱硫反応に及ぼす影響を 1250°C について調べた結果を Fig. 3 に図示する。初期シリコン濃度 0.5% の炭素飽和溶鉄について 20 g を添加した場合 (No. 34) は Si がない場合 (No. 101) に比べて初期の脱りん速度は小さく、脱りん率も 54% と低い。脱硫率は約 80% で Si のない場合に比べて若干劣っている。Fig. 3 に示すようにシリコン濃度は 8 min で 0 となり、Si が完全に酸化されて SiO₂ になっている。脱りん、脱硫率が劣るのは脱けい反応にフラックスが消費されること、およびスラグ中に入った SiO₂ が Na₂O の活量を下げることが原因であると考えられる。このようにソーダ系フラックスによる溶

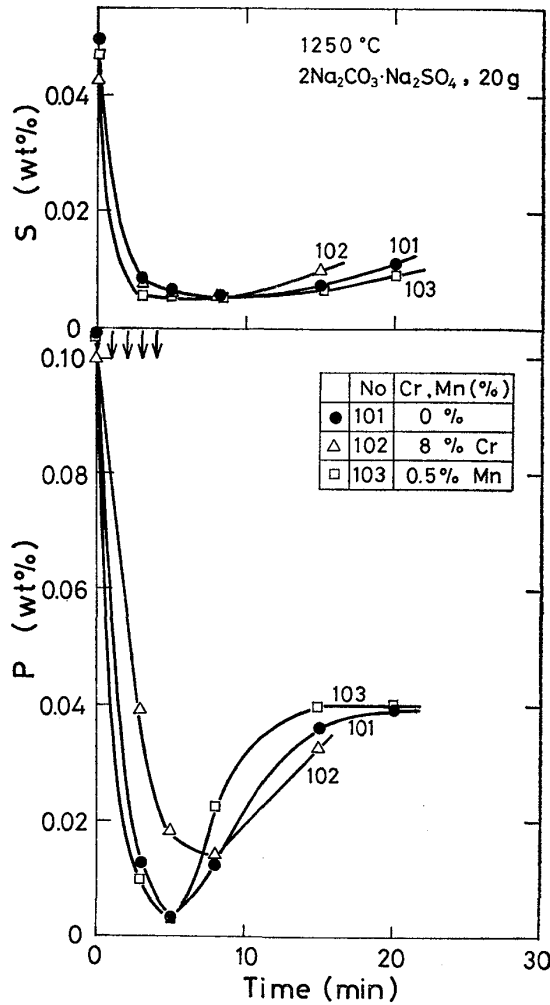


Fig. 4. Variation of P and S in metal with time—Effect of Mn and Cr.

銑脱りんを考える場合、脱けい反応は極めて重要である。脱けい後排滓せずにスラグ中に SiO₂ が存在する場合を考えて、SiO₂ の影響を調べる実験を行つた。炭素飽和溶鉄 430 g の 0.5% Si が完全に脱けいされた量とほぼ等しい SiO₂ 5 g を 2Na₂CO₃·Na₂SO₄ のフラックス 20 g とあらかじめ混合し、炭素飽和溶鉄に添加した。その結果 (No. 63) を、Fig. 3 に同時に示す。それによると脱りん率、脱硫率はそれぞれ 67%、77% となりいずれも SiO₂ が存在しない場合 (No. 101) に比べて低かつた。しかし、Si についての結果 (No. 34) よりも脱りんがよくなっている。これは Si の酸化のためのフラックスの消費が SiO₂ 添加の場合はないからである。Si、SiO₂ についての脱りん、脱硫曲線 (No. 34 および No. 63) で注目すべきことは復りん、復硫現象である。No. 63 の復りんの曲線は一定にならず上昇しているし、No. 34 は 3 min で実験を終了しているが同様に上昇していくと思われる。また復硫は生じていない。これらの理由については 3・5 項で検討する。

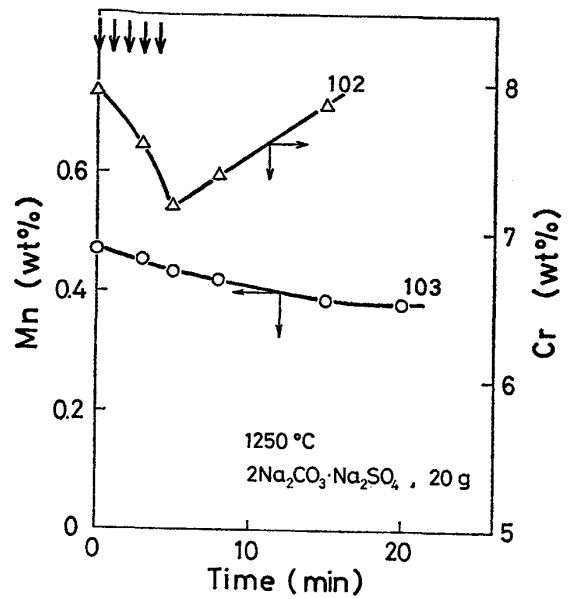
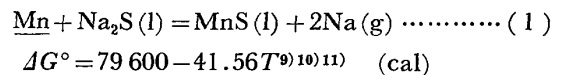


Fig. 5. Variation of Mn and Cr in metal with time.

3.3 マンガンおよびクロムの影響

Mn および Cr の脱りん、脱硫反応に及ぼす影響を 1250°C について調べた結果を Fig. 4 に、この時の Mn、Cr の経時変化を Fig. 5 に示す。温度 1250°C で初期マンガン濃度 0.5% の炭素飽和溶鉄にフラックス 20 g を添加した場合 (No. 103)、脱りん率、脱硫率はいずれも Mn の存在しない場合 (No. 101) と同じである。また Mn は 20 min 間で 0.47% から 0.38% までに減少し、その減少率は 19% である。添加終了後も Mn が減少する理由としては次式の反応により Mn が除去されるためであると考えられる。



この Na₂S はフラックス中の Na₂SO₄ と P および C との反応⁹⁾によつて生じたものである。今(1)式で Na₂S、MnS および Mn が標準状態にあるとすれば、この反応は 1250°C では P_{Na} = 6.8 × 10⁻² 気圧以上で右方向に進行することが計算からわかる。フラックスによる Mn の酸化反応に加え、(1)式の Na ガスが気相として放出されることによつて、この反応が起こり、Mn の濃度が減少するものと考えられる。脱マンガン率がこのように低いのは、スラグ中での MnO、MnS の活量が高いためであると考えられる。

初期クロム濃度 8% の炭素飽和溶鉄についてフラックス 20 g を添加した場合 (No. 102) の脱りん率は 82% で No. 101 と比べると若干低い。一方、脱硫率はほとんど差は認められない。フラックス添加中、Cr は 7.9% から 7.2% まで酸化されるが、フラックス添加終了

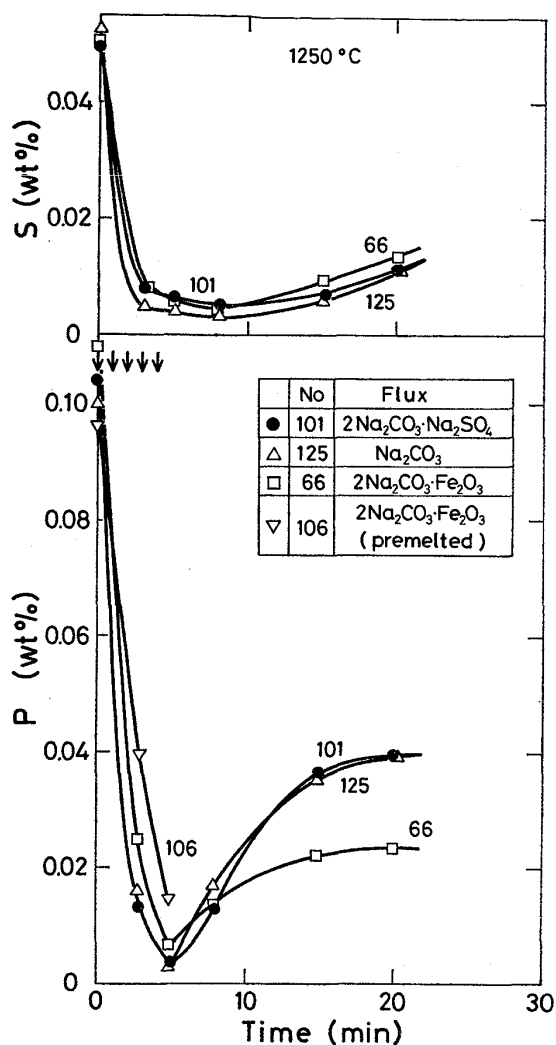


Fig. 6. Variation of P and S in metal with time.

後還元されて初期クロム濃度まで回復している。炭素飽和溶鉄中に Mn (No. 103) または Cr (No. 102) が存在する場合も、それらが存在しない場合 (No. 101) と同様に、フラックス添加終了後は著しく復りんしてから一定値に近づきその後復硫が始まるという傾向を示している。

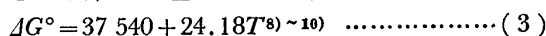
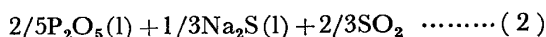
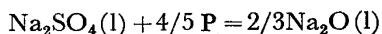
3.4 Na₂CO₃ および Na₂CO₃-Fe₂O₃ 系フラックスとの比較

Na₂CO₃-Na₂SO₄ 系フラックスと Na₂CO₃ のみのフラックスおよび Na₂CO₃-Fe₂O₃ 系フラックスとの脱りん、脱硫の挙動の相違を比較するために、Na₂CO₃ (No. 125) または 2Na₂CO₃·Fe₂O₃ (No. 66) のフラックス 20 g を用いて 1250°C で実験を行った。その結果を Fig. 6 に示す。2Na₂CO₃·Fe₂O₃ 組成はこの実験温度 1250°C では融体である。

脱りん、脱硫については Na₂CO₃ (No. 125)、2Na₂CO₃·Fe₂O₃ (No. 66) のいずれの場合も 2Na₂CO₃·Na₂SO₄ (No. 101) との相違はみられなかった。しかし復りん

においては、2Na₂CO₃·Fe₂O₃ (No. 66) の場合に他のフラックスを用いた場合よりも低いりん濃度 (0.023 % P) でほぼ一定になっている。これらの三種類のフラックスを用いた場合の復りん、復硫、気化脱りんについては次項で詳細に検討し、ここでは脱りんについて考察する。

OELSEN⁶⁾ は Na₂SO₄ を酸化剤、Na₂CO₃ を固定剤とみなして脱りんを説明しているが、別報⁷⁾ で述べたとおり、Na₂SO₄、Na₂CO₃ もそれぞれ (2) 式、(3) 式に従って別々に脱りんに寄与することがわかつている。



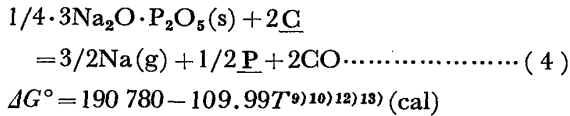
別報⁷⁾ において、初期りん濃度 1% の炭素飽和溶鉄の脱りんでは、その脱りん率は Na₂CO₃ のみのフラックスよりも、2Na₂CO₃·Na₂SO₄ のフラックスを用いたほうがよくなることわかつた。これは Na₂CO₃ と P との反応 (3) 式で生成した遊離炭素とまだ反応に関与していなかつた Na₂CO₃ とが反応してしまうため、脱りん効率が低下することによるものと考えられる。初期りん濃度 0.2%、初期硫黄濃度 0.05% の炭素飽和溶鉄に対する脱りん率、脱硫率は Na₂CO₃ のみのフラックスを用いた場合よりも Na₂SO₄ のみの場合のほうが劣るが、Na₂CO₃ と 2Na₂CO₃·Na₂SO₄ とではほぼ同じであつた。これは本実験でも同様である。Na₂CO₃ のみのフラックスの場合、Na₂CO₃-Na₂SO₄ 系フラックスに比べて、Na の気化損失が激しく、また最終スラグ量が少かつたことより、フラックス添加期間中でも気化脱りんが生じており、スラグ中のりん量が減少する結果、復りんが抑えられ、よく脱りんされているものと思われる。2Na₂CO₃·Fe₂O₃ フラックスの場合、次項で説明するが、初期りん濃度が低い場合には、フラックス添加中においても酸化鉄の還元に伴う気化脱りんが認められた。したがつて、スラグ中の P₂O₅ 濃度は低下し、復りん量が少なくなるので、Na₂CO₃ のみのフラックスの場合よりも Na₂CO₃ 量が少ないにもかかわらず、十分な脱りんが起こつているものと思われる。しかし本実験からは、Fe₂O₃ の酸化作用の寄与については明らかでない。

そこで 2Na₂CO₃·Fe₂O₃ フラックスにおける Fe₂O₃ の酸化力の作用および脱りん反応機構を調べるために、2Na₂CO₃·Fe₂O₃ フラックスをあらかじめ白金をつぼで熔融して得た Na₂O-Fe₂O₃ 系フラックスを用いて 1250°C で脱りん、脱硫実験を行った (No. 106)。Na₂CO₃ は約 62% 分解しており、添加したフラックス量は 17.8 g であつた。初期りん濃度 0.1%、初期硫黄濃度 0.14% の

炭素飽和溶鉄に対しての脱りん曲線を Fig. 6 に示す。この場合、脱りん率は若干ではあるが明らかに劣っている。Na₂CO₃ の分解率が約 62% であるため、(3)式による脱りん反応の寄与が減少し、その結果、脱りん率が悪くなつたものと考えられる。しかし本実験からは、Na₂CO₃ を完全に分解できないために、Fe₂O₃ の酸化力が脱りん反応にどの程度、作用しているか明らかではない。

3.5 復りん、気化脱りんおよび復硫

本実験条件下におけるソーダ系フラックスを用いての炭素飽和溶鉄の脱りん曲線をみると、フラックス添加終了後に復りんが起こっていることがわかる。この復りん現象を解明するために 3Na₂O·P₂O₅ (融点 1583°C¹¹⁾ を炭素飽和溶鉄に添加して溶鉄中のりん濃度の変化を調べる実験を 1250°C で行つた。その結果を Fig. 7 に示す。3Na₂O·P₂O₅ は溶鉄中の炭素によつて (4) 式により還元され、鉄中のりん濃度が増加している。



各反応物、生成物が標準状態のとき (4) 式は 1462°C 以上で右方向に進むことがわかる。しかし、CO および Na が系外に飛散して例えば $p_{\text{CO}} = p_{\text{Na}} = 10^{-1}$ 気圧となると、(4) 式は既に 1241°C で右方向に進むことになる。実際には P₂O₅ はスラグ中に融体として存在しており、Fig. 8 に示した CO および P₂O₅(l) の標準生成自由エネルギーと温度との関係から (5) 式の反応により復りんしている。

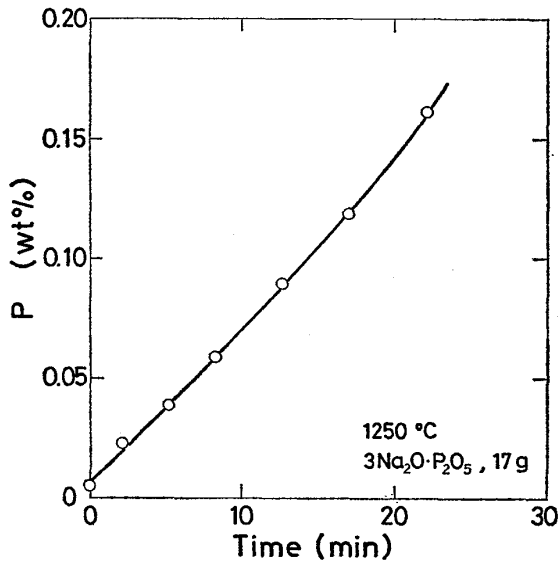


Fig. 7. Variation of P in metal for reduction of 3Na₂O·P₂O₅ with C at 1250°C.

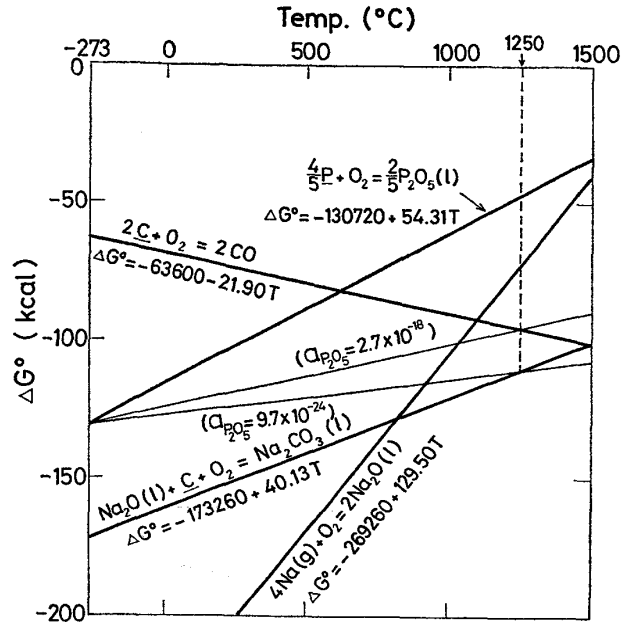
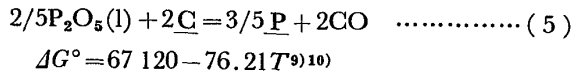
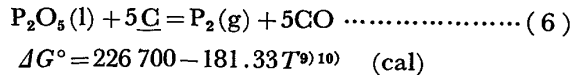


Fig. 8. Free-energies of formation of CO, P₂O₅(l), Na₂O(l) and Na₂CO₃(l).



各反応物、生成物が標準状態にあるならば (5) 式はすでに、610°C で右方向に進行する。しかし実際は、スラグ中の P₂O₅ の活量は著しく小さい。Fig. 8 中に図示した Na₂CO₃(l) の ΔG° から判断すると (3) 式の脱りん反応が生じるためには他の成分が標準状態にあると考え、P₂O₅ の活量は 9.7 × 10⁻²⁴ 以下でなければならないことになる。この P₂O₅ の活量のとき (5) 式により復りんされるためには C, P を標準状態として p_{CO} が 8.1 × 10⁻² 気圧まで下がらなければならない。しかし、Fig. 8 の Na₂O(l), CO の ΔG° によれば、スラグ中の Na₂O は C により還元されるので Na₂O 量が減少し、P₂O₅ の活量は再び増加する。P₂O₅ の活量が 2.7 × 10⁻¹⁸ 以上になると (5) 式により復りん反応が生じることになる。

復りん後、りん濃度が一定値に近づく理由として、気化脱りんが起こっていることが考えられる。気化脱りんについての反応は (6) 式を考えた。



気化脱りんについての実験をつぎのようにして行つた。初期りん濃度 0.1% または 1% の炭素飽和溶鉄 430 g に 2Na₂CO₃·Na₂SO₄ または 2Na₂CO₃·Fe₂O₃ フラックス 20 g を 1 min ごとに 4 g ずつ 5 回添加した後、1 min 又は 16 min で黒鉛るつぽごと急令し、スラグ中の全りん量を分析した。この値とメタル中の初期りん濃度、最終りん濃度およびメタル重量から系外に飛散

Table 1. Mass balance of phosphorus on dephosphorization by $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ flux and $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ flux at 1250°C .

No.	Flux	Time (min)	W_p^* initial	W_p^* final	$\frac{\Delta P_2}{P_{\text{initial}}} \times 100$	Total Fe (as oxide)
26	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	5	3.938 g	3.895 g	1.1%	1.75%
28	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	20	3.969	3.878	2.3	—
107	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	5	3.939	3.872	1.7	0.90
115	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	20	4.515	4.377	3.0	0.50
128	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	5	0.441	0.401	9.1	—
121	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	20	0.431	0.268	38	—
122	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	5	0.450	0.250	44	1.05
123	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	20	0.421	0.184	56	0.78

W_p^* : Total weight of phosphorus in metal and slag.

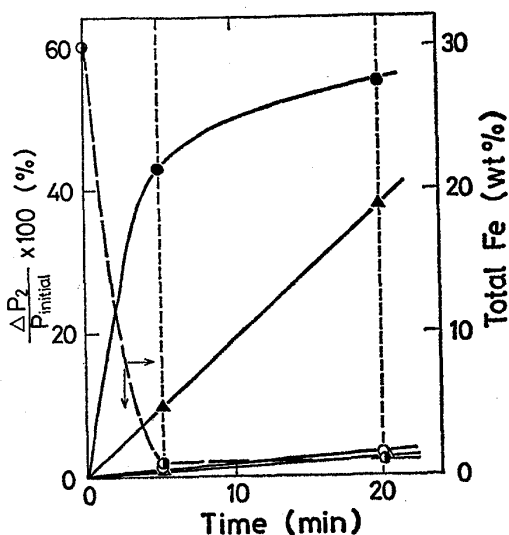


Fig. 9. Variation of phosphorus evaporation (%) and total Fe concentration with time. (▲: $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ flux, 0.1%P, 0.05%S, ●: $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ flux, 0.1%P, 0.05%S, △: $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ flux, 1%P, ○●: $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ flux, 1%P, 0.2%S)

したりん量を求めた。この気化脱りん量の初期りん量に対する割合 $\Delta P_2/P_{\text{initial}}$ を気化脱りん率とした。その実験結果をまとめて Table 1 に示す。また気化脱りん率を初期りん濃度の関数として時間に対して図示したのが Fig. 9 である。

初期りん濃度 0.1% の場合、 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックスではフラックス添加終了後 1 min、つまり実験時間 5 min で気化脱りん率は約 9% となっている。2・3 項でも述べたように、初期りん濃度 0.1% の炭素飽和溶鉄に対してこのフラックスを 1 min ごとに 4 g ずつ添加すると、添加後 40~50 s までは激しく反応して Na 蒸気が発生し、その後穏やかになる。すなわちフラックス添加期間中でも還元性雰囲気となり、脱りんによって生じた P_2O_5 が P_2 ガスとなつて気化していること

がわかる。一方、フラックス添加終了後 16 min つまり実験時間 20 min での気化脱りん率は 38% になっている。この時点では、脱りん量の約 1/3 が復りんし、約 1/3 が気化脱りんし、さらに約 1/3 がスラグ中に残っていることになる。

$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ フラックスを初期りん濃度 0.1% の炭素飽和溶鉄と同様にして添加した場合、実験時間 5 min ですでに気化脱りん率は 44% に達し、実験時間 20 min では 56% になる。このフラックスでは、フラックス添加期間中は脱りん量の約 1/2 が気化脱りんするが、フラックス添加終了以後はあまり気化脱りんしていないといえる。この気化脱りんについて、Fig. 9 に示したスラグ中の全鉄濃度の挙動から以下のように説明される。

フラックス中の全鉄量は 30% であるが 5 min までにほとんど還元されてしまう。スラグ中の Na_2O のほかにこのフラックス中の酸化鉄の還元によつて発生する CO ガスが気化脱りに著しく影響していることは明らかである¹⁴。脱りん生成物である P_2O_5 が溶鉄中の炭素によつて還元されメタルに移行しようとするのを、CO ガスが妨げ、結果的に P_2 ガスとして気化してしまうと思われる。実験中の観察では $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ フラックスの場合にはフラックス添加後 20~30 s まではげしく白煙および黄色炎を発生しながら反応するがその後比較的穏やかになる。この穏やかになる時点で還元が始まり、復りんおよび気化脱りんも起こり始めると思われる。

一方、炭素飽和溶鉄中の初期りん濃度が 1% の場合には、 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 両フラックスとも気化脱りん率は著しく低いことがわかる。 P_2O_5 が多量に生成することにより、 Na_2O の活量が下がつて C との反応が起こりにくくなり、Na の気化損失が少なくなつている。その結果、気化脱りんが起こりにくくなる。実験中の観察によると、初期りん濃度 1% の場合は

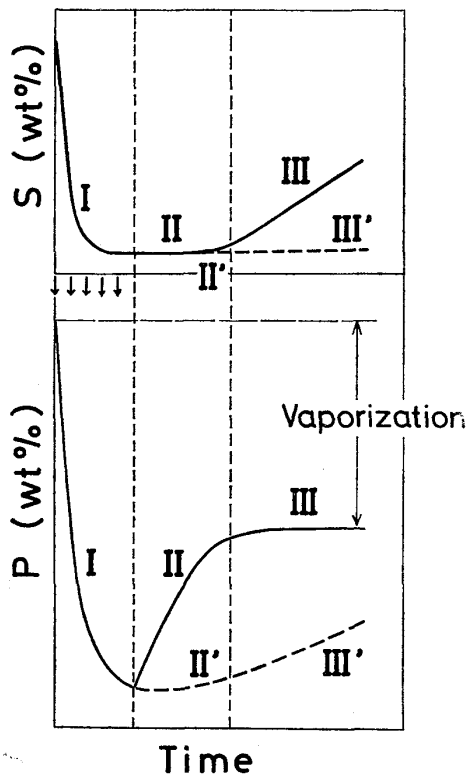


Fig. 10. Schematic diagram of dephosphorization, desulfurization, reversion of P and S, and phosphorus evaporation for low SiO_2 concentration (curve I II III) and for high SiO_2 concentration (curve I II' III').

Na の蒸気による白煙発生は 極めて少なくなる。 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ フラックスを用いた場合、スラグ中の鉄は初期りん濃度0.1%の場合と同じく、実験時間5 min までにほとんど還元されている。添加フラックス量 (Fe_2O_3) が一定であるので、発生する CO 量が一定となり運び去ることができる P_2 量 (g) は一定であることが考えられるが P_2O_5 濃度が高い場合は先述した Na の気化損失が抑えられ、気化脱りん量 (g) が少なくなっていることが Table 1 からわかる。

ソーダ系フラックスを用いた脱りん、脱硫実験における、脱りん、脱硫曲線を模式的に示したのが Fig. 10 である。

上記の気化脱りんについての実験結果を基礎にして、この図を説明する。

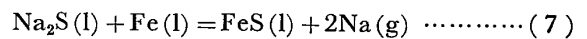
スラグ中の SiO_2 濃度が低い場合の鉄中の P と S の濃度の経時変化を曲線 I-II-III で表わす。

【I】の領域：この領域ではフラックスの添加により前述した脱りん式、(2)式および(3)式に従って反応する。ここでは、 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ フラックス中の Fe_2O_3 の脱りん反応に対する作用はなく、その還元によつて生じる CO ガスが気化脱りんを促進すると考えられる。

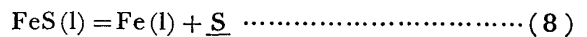
また復りんも起こっている。この気化脱りん、復りんの原因としては溶鉄中の C が主体であるが、(3)式の反応で生成した C (溶鉄中の炭素濃度が高い場合には遊離炭素となる) の影響の程度は本実験から明らかでない。

【II】領域：Fig. 8 に示したように脱りんされる条件下での P_2O_5 の活量は極めて小さいが、フラックス添加終了後、還元性雰囲気となり、Na の気化が起こつて P_2O_5 の活量はしだいに大きくなり(4)式、(5)式、(6)式に従つて復りんおよび気化脱りんが起こる。 Na_2CO_3 - Fe_2O_3 系のフラックスではすでに【I】の領域で気化脱りんが起こっているため、復りん量および気化脱りん量は少ない。気化脱りんは $\text{Na}_2\text{O}(\text{l}) + \text{C} = 2\text{Na}(\text{g}) + \text{CO}$: $\Delta G^\circ = 102\,830 - 75.77T^{(9)10}$ (cal), $\text{FeO}(\text{l}) + \text{C} = \text{Fe}(\text{l}) + \text{CO}$: $\Delta G^\circ = 23\,820 - 21.78T^{(9)10}$ (cal) の各反応で生成した CO ガスにより(6)式の P_2 ガスと溶鉄との接触が妨げられるために起こる。

【III】の領域：気化脱りん、復りんが終了すると、スラグ中の脱硫生成物である Na_2S 、(2)式による Na_2SO_4 と P との反応、および $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{l}) + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S}(\text{l}) + 4\text{CO}$: $\Delta G^\circ = 124\,700 - 151.62T^{(9)10}$ (cal) の反応によつて生じた Na_2S の濃度が増加し、 Na_2S の活量が上昇するので、つぎの(7)式および(8)式によつて復硫するものと考えられる。



$$\Delta G^\circ = 110\,110 - 56.38T^{(9)9} \text{ (cal)}$$



$$\Delta G^\circ = 120 - 4.02T^{(9)10} \text{ (cal)}$$

(7)式は Na_2S 、FeS、Fe が標準状態の場合、 $1\,250^\circ\text{C}$ では $P_{\text{Na}} = 1.8 \times 10^{-2}$ 気圧以下となれば右方向に進行することになる。(7)式は $1\,250^\circ\text{C}$ では $\Delta G^\circ = -60\,000$ cal であるので右方向に進行する。このことは TOPKAYA と LU¹⁵⁾ が Fe-S-C 合金についての実験で確かめている。

スラグ中の SiO_2 濃度が高い場合 (曲線 I-II'-III') には Na_2O の活量が低くなるため、 $\text{Na}_2\text{O}(\text{l}) + \text{C} = 2\text{Na}(\text{g}) + \text{CO}$ の反応は起こりにくくなり Na の気化損失は抑えられる。その結果、気化脱りんはしにくくなる。(5)式に従う復りん反応は起こるが SiO_2 濃度が高いと Na の気化損失が抑えられるために、 P_2O_5 の活量が小さくなり、復りん量は減少するものと思われる。Na の気化損失および気化脱りんが少なくなると、スラグ中の Na_2O 、 P_2O_5 濃度が高くなるために、 Na_2S の活量は上昇せず(7)式(8)式による復硫は起こらないと考えられる。

3.6 従来の研究との比較および今後の工業化への問題

予備脱りん処理のフラックスとして従来報告されているソーダ灰を用いた実験室のおよび工業的規模の研究結

果^{1)~6)16)~18)}と本研究で用いた $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系フラックスの結果とを比較すると、脱りん脱硫反応におよぼす処理温度、Si の影響、さらに Si, Mn の挙動について同じ結果である。

OELSEN⁶⁾ の実験はりん濃度の高い(1~2%)炭素飽和溶鉄を対象としており、また復りん、復硫、気化脱りんの諸現象について言及していない。彼は Na_2SO_4 を酸化剤、 Na_2CO_3 を P_2O_5 との結合に用いられる固定剤、脱りん生成物を Na_3PO_4 と考えて、 $\text{P} + 1/4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3/2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 1/4\text{Na}_2\text{S} + 3/2\text{CO}$ の反応式を導出し、これより $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (モル比)=6 の組成が最適であるとした。著者らは別報⁷⁾において Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 のそれぞれを単体で用いても(2)式、(3)式により脱りんが進行し、また脱硫も起こることを認めており、OELSEN⁶⁾ の考えとは異なっている。 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスについての OELSEN⁶⁾ の実験結果によれば、実験温度が 1200°C の低温であることにもよるが、フラックス中で Fe_2O_3 が還元されて固体鉄(2.75% C)が生じるために $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系フラックスほど速やかに溶解せず脱りん率が低下している。本研究において、この系のフラックスは $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系フラックスとほぼ同程度脱りん脱硫しており、また気化脱りんが生じるため復りん量は少ないことが明らかになった。

工業化への問題については以下のように考える。本研究から明らかのように、フラックス添加終了後には高温ほど著しい復りん復硫が認められているが、この防止のために MgO 等を添加して¹⁹⁾ スラグを固体化する方法も考えられる。しかし、処理後のスラグが水溶性とならないため回収再利用の点から好ましくない。復りん防止については Na_2CO_3 の添加時に O_2 ガスを吹き込むことによつて復りんを抑えることも可能である³⁾。また Si の存在は脱りん脱硫効率を低下させ、さらに水溶性スラグとして回収するという面からも好ましくないが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系フラックスを用いた場合には、多量に生成した Na_2S および Na_2O が脱けい後の SiO_2 に対し溶剤として作用するので、処理後のスラグが水溶性となる利点をもつ。しかし Na_2S が多量であるため復硫が助長される。 Na_2CO_3 のみのフラックスを用いた場合には処理後のスラグを水溶性とするために $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比を高めることが必要となり、フラックス量を多くするか、またはあらかじめ脱けいを行つておく³⁾²⁰⁾ ことを要求される。あらかじめ脱けいを完全に行わずにある程度鉄中に Si を残すことにより、前述したとおり脱りん脱硫率は残った Si のため低下するが Na の気化損失が抑えられ、これによつて復硫が防止される。

まず脱けいを完全に行つて排滓した後、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスを添加すると、脱りん脱硫のほか Na の気化損失、気化脱りんが起こるので、この気化した Na, P を積極的に系外に追い出し回収する方法が考えられる。しかし、この場合、 Na_2S が残るので復硫の防止が重要な問題となる。

4. 結 言

Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 を用いたソーダ系フラックスによる炭素飽和溶鉄の同時脱りん脱硫実験を行い、以下の結果を得た。

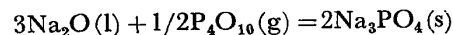
1) $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系フラックス添加により著しい脱りん脱硫が起こるが、フラックス添加終了後には復りん復硫現象がみられる。脱りん脱硫の効率は低温ほどよい。復りん復硫の程度も低温ほど、また復硫はスラグ中の P_2O_5 、 SiO_2 濃度が高いほど抑えられる。気化脱りんはスラグ中の P_2O_5 、 SiO_2 濃度が高い場合に起こりにくくなる。

2) 初期に炭素飽和溶鉄中に Si が存在する場合、またはフラックス中に SiO_2 が混合されている場合、脱りん脱硫の効率は著しく低下する。

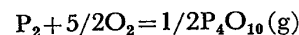
3) 初期に炭素飽和溶鉄中に Mn が存在する場合には脱りん脱硫の効率は影響を受けず、鉄中の Mn 濃度の減少もわずかである。

4) 0.1% りん濃度の炭素飽和溶鉄の脱りん実験に $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスを用いた場合、フラックス添加期間中でも気化脱りん、Na 気化損失が著しく起こり、その結果復りんが少なくなる。

本論文中に用いた標準生成自由エネルギー ΔG° を以下に記す。また $\text{Na}_2\text{SO}_4(l)$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(l)$ 、 $\text{Na}_2\text{S}(l)$ 、 $\text{MnS}(l)$ 、 $\text{Na}_2\text{O}(l)$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5(l)$ の ΔG° は文献(8)を CO 、 CO_2 、 $\text{FeS}(l)$ 、 $\text{FeO}(l)$ の ΔG° は文献(10)を引用した。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(11)を引用した。



$$\Delta G^\circ = -290740 + 29.04T^{12)13)}$$



$$\Delta G^\circ = -380480 - 119.8T^{9)12)}$$

文 献

- 1) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, 63(1977), S 622
- 2) 平原弘章, 丸川雄争, 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: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 861.
- 7) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65(1979), p.1838
- 8) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances., (1973) [Springer-Verlag]
- 9) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry., (1967) [Pergamon Press]
- 10) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking. (1960) [Addison Wesley Pub.]
- 11) E. T. TURKDOGAN and W. R. MADDOCKS: JIS1, 171(1952), p. 1
- 12) J. P. COUGHLIN: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XII U. S. Bur. Mines Bull. 542(1954)
- 13) F. D. ROSSINI, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE and I. JAFFE: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties., Nat. Bur. Standards., Circ. 500 (1952)
- 14) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1520
- 15) Y. A. TOPKAYA and W-K. LU: Metal-Slag-Gas Reaction and Processes ed. by Z. A. FOROULIS and W. W. SMELTZER, [Electrochemical Society] (1975) Toronto
- 16) W. R. MADDOCKS and E. T. TURKDOGAN: JIS1, 162(1949) p. 249.; 171(1952), p. 128
- 17) 川原業三, 青木希仁, 後藤 守, 佐藤充昭, 桜庭登喜得, 和田藤太郎: 特許公報 昭52-37612
- 18) 山本里見: 特許公報 昭52-28419
- 19) 森谷尚玄, 櫛部元紀: 日新製鋼技報, 28(1973), p. 22
- 20) 野峯徳彦, 丸川雄浄, 三沢輝起, 姉崎正治, 岡本節男: 鉄と鋼, 65(1979), S 216