

(189) 炭酸ナトリウム および硫酸ナトリウムと鉄、炭素、燐との反応について
(溶銑の同時脱燐脱硫反応に関する研究-1)

東北大学選鉱製錬研究所

井上 亮

○水 彦 英 昭

I 緒言: Na_2SO_4 - Na_2CO_3 系フラックス¹⁾による脱燐脱硫の反応機構を解明するために、 Na_2CO_3 , Na_2SO_4 と Fe, C, P との個々の反応について実験を行った。各反応における反応物、生成物のモル数から反応式を決定し、又、溶銑の同時脱燐脱硫にして最適な Na_2SO_4 と Na_2CO_3 の混合比を求めたので報告する。

II 実験方法: 個々の反応式を決定する実験は、表1に示す様に、鉄との反応は純鉄るつぼ、炭素との反応は黒鉛るつぼ、燐との反応は溶融 Fe-18%P合金を含んだ Mg るつぼを用い、これらの中で Na_2CO_3 または Na_2SO_4 を溶解させて行った。SiC 発熱炉において、Mg るつぼで脱酸した Ar 気流 (300°C/min.) 中で実験を行った。×タル中の P, S, C, スラグ中の P, Total S, SO_4^{2-} , Total Fe, Fe^{2+} 金属鉄, Na_2O , CO_2 を分析により求めた。最適フラックス比を決定する実験では、Mg 炉において黒鉛るつぼを用い、溶銑 (0.2% P, 0.05% S) 430g, フラックス 40g, 温度 1250°C, 実験時間 5 分とし、黒鉛棒で攪拌した。

III 実験結果: 決定した反応式を表1に示す。式(1), (2)の反応の割合は CO_2 分圧、温度等により変化があるが、本実験条件下では 80~90% が式(1)により気化している。しかし、 Na_2CO_3 , Na_2SO_4 自体の気化損失は、Fe, C, P との反応に費やされる分と比べると無視できる。式(6)の反応は既に森谷ら²⁾により決定されており、本研究でもこれを確認した。 Na_2CO_3 , Na_2SO_4 と鉄るつぼとの反応は穏やかであり、無視できる程である。表2に、 Na_2SO_4 , Na_2CO_3 モル比 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2, 1, 1/2$ の各フラックスについての

表1. 実験より決定された反応式及び標準反応自由エネルギー変化

るつぼ	反応式		ΔG° (cals.)
Pt	$\text{Na}_2\text{CO}_3(l) = \text{Na}_2\text{CO}_3(g)$	1	—
	$\text{Na}_2\text{CO}_3(l) = \text{Na}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2$	2	$74,060 - 30.33T$
Gr.	$\text{Na}_2\text{CO}_3(l) + 2C = 2\text{Na}(g) + 3\text{CO}$	3	$222,790 - 157.73T$
Gr.	$\text{Na}_2\text{SO}_4(l) + 4C = \text{Na}_2\text{S}(l) + 4\text{CO}$	4	$124,700 - 151.62T$
	$\text{Na}_2\text{SO}_4(l) + 2C = 2\text{Na}(g) + \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	5	$238,930 - 163.65T$
MgO	$5\text{Na}_2\text{CO}_3(l) + 4P = 5\text{Na}_2\text{O}(l) + 2\text{P}_2\text{O}_5(l) + 5C$	6	$187,700 + 120.91T$
MgO	$2\text{Na}_2\text{SO}_4(l) + 2P = \text{Na}_2\text{O}(l) + \text{P}_2\text{O}_5(l) + \text{Na}_2\text{S}(l) + \text{SO}_2$	7	$57,000 + 11.78T$

実験結果を示す。ここで、 Na_2CO_3 については炭素との反応による気化損失が大きいため初期燐濃度を 0.9% とした。脱燐は $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2, 1, 1/2$ で良好であり、脱硫、鉄歩留は Na_2CO_3 の割合が大きいくほど良い。硫黄の気化量は Na_2SO_4 の割合が増加するに伴い多くなり、Na の気化損失量は逆傾向にある。Na の気化損失はスラグ中の P_2O_5 濃度に依存する。以上のことより、 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1/2$ のフラックスが最適であると解った。

1) W. Oelsen: Arch. Eisenhüttenwes., (1965) 861

2) 森谷尚玄: 私信 (1977) 10月

表2. 溶銑の化学組成と Na_2SO_4 - Na_2CO_3 系フラックスの実験後の化学組成

Flux	[P]		[S]		(P)	(S)			(Fe)			(Na)	(CO_2)	Loss S (g) T.Sinit (g) (%)	Loss Na (g) Na init. (g) (%)
	Initial	Final	Initial	Final		Total	as_{SO_4}	$\text{as}_{\text{S}^{2-}}$	Total	FeO	Fe_2O_3				
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	—	11.4	16.2
$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2$	0.202	0.004	0.050	0.007	2.91	22.04	0.92	21.17	3.26	3.0	1.4	33.80	5.75	10.1	34.4
1	0.199	0.003	0.045	0.006	3.07	19.13	1.31	17.82	1.65	1.4	0.81	32.61	7.44	6.46	43.0
1/2	0.198	0.003	0.047	0.006	3.43	15.42	0.58	15.34	1.45	1.1	0.40	32.47	12.69	2.56	50.9
Na_2CO_3	0.844	0.203	0.054	0.005	9.28	0.68	—	—	0.44	0.26	1.1	36.64	24.88	0.0	36.8