

## 論 文

## 炭酸ソーダによる溶銑精錬時のりん・硫黄・マンガン分配比

山本 里見\*・藤掛 陽蔵\*・坂口 庄一\*<sup>2</sup>

## Distribution Ratios of Phosphorous, Sulphur and Manganese between Hot Metal and Sodium Carbonate Slag

Satomi YAMAMOTO, Yozo FUJIKAKE, and Shoichi SAKAGUCHI

## Synopsis :

Reactions of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  with phosphorous, sulphur and manganese in hot metal contained in an alumina crucible were studied in the temperature range between 1 250 and 1 450°C. Hot metal was oxidized with oxygen in top blowing.

The results showed that simultaneous removal of phosphorous and sulphur from hot metal took place. The distribution ratios of phosphorous and sulphur between hot metal and slag were found to increase linearly with the basicity index of slag,  $(\text{Na}_2\text{O})/1.03(\text{SiO}_2)+1.31(\text{P}_2\text{O}_5)$ , while the distribution ratio of manganese decreased with increase of the basicity index. This decreasing tendency for manganese could be due to higher value of the activity coefficient of manganese oxide in relative higher basicity slag.

The temperature dependency of distribution ratios was examined. Both distribution ratios of phosphorous and sulphur decreased with increase of reaction temperature.

## 1. 緒 言

日本における最近の新製鋼法の開発には、ふたつの大きな流れがあるとみられる。ひとつは、底吹きもしくは上底吹き法により、転炉の精錬能力を向上させる研究<sup>1)~5)</sup>である。他のひとつは、転炉の精錬機能を分割する多段製鋼法(または分割精錬法)の研究<sup>6)~11)</sup>である。すなわち、精錬工程を脱珪、脱りん、脱硫および脱炭の各段階にわけ、おのおのの段階で最適な反応条件をえようとするプロセスの研究である。

多段製鋼法の冶金反応のうち、特に注目すべき反応は溶銑の脱りんであろう。これに関する研究は、すでに多く報告されている。脱りん剤として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系<sup>6)~8)</sup><sup>12)~14)</sup>および  $\text{CaO}-\text{CaX}_2$  (X: Cl, F) 系<sup>9)~11)</sup><sup>15)</sup><sup>16)</sup> が提案され、実験室規模の研究や実用規模での試験がおこなわれてきた。

著者らは多段製鋼法の開発をめざし、45 t/h 規模の向流型連続精錬炉を使用して、溶銑の脱珪法や  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  による同時脱りん・脱硫法を研究してきた<sup>17)</sup>。また、精錬された溶銑を用いて、上吹き転炉でのスラグなし脱炭

法の検討もおこなった<sup>18)</sup>。本研究はこの開発研究に関連して、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  による冶金反応の特徴を知るために、基礎研究としておこなったものの一部份である。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  による溶銑の脱りんは、1860年頃からすでにこころみられ<sup>19)</sup>、その後 MADDOCKS ら<sup>20)</sup>や、OELSEN<sup>21)</sup>の基礎研究や特許<sup>22)</sup>などが報告されている。1960年代にはほとんど報告がみられないが、1970年代後半からの多段製鋼法の発展にともない、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  による精錬について我が国で活発に発表されるようになった。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  による脱りん反応の特徴については、森谷ら<sup>12)</sup>、丸川ら<sup>23)</sup>、井上ら<sup>14)</sup>、水渡ら<sup>24)</sup>によつて報告されている。また、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の物理化学的特徴について、井上ら<sup>14)</sup>、中村ら<sup>25)</sup>、荒戸ら<sup>26)</sup>および佐野<sup>27)</sup>によつて研究された。このような多くの研究で、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  に関する化学的特徴はあきらかになつてきた。しかし、Pのスラグ-メタル間の分配については、まだ十分に研究されていないように思われる。碓井ら<sup>28)</sup>は、1600°Cでの溶銑での脱りん平衡式について報告しているが、1300°C前後の炭素飽和鉄については検討していない。中村ら<sup>29)</sup>は、1350°CでのP分配比を示す経験式を報告している

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 12 月 7 日受付 (Received Dec. 7, 1981)

\* 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

が、反応温度の影響を調査していない。井上ら<sup>30)</sup>は、S 分配比について報告しているが、P 分配比については言及していない。さらに、Mn 分配比については、報告はほとんどない。

以上のことから、P, S および Mn の溶銑と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグとの間の分配比について、スラグ成分、反応温度との間の関係式を求めることを目的として、実験を行った。本報告は、上記実験結果をまとめたものである。

## 2. 実験

### 2.1 実験装置

溶解炉として、高周波溶解炉 (3.3 k·Hz, 15 kW) を用いた。るつぼ内の溶銑表面がコイル中央部になるように、アルミなるつぼ (内径 98 mm, 深さ 200 mm) をマグネシア粉末でスタンプした。実験時、るつぼ上面は大気に解放されている。酸素を水冷上吹きランス (ノズル: 1 mm 径×3) から供給し、ランス・溶銑面間隔は実験を通して 50 mm に固定した。アルミナ製熱電対保護管を溶銑面下 20 mm に浸漬し、熱電対 (Pt·Ph 6%·Pt·Rh 30%) を挿入した。

### 2.2 原料

溶銑原料は、市販電解鉄、Fe-Si 合金、Fe-Mn 合金、Fe-P 合金、Fe-S 合金および黒鉛粒である。あらかじめ母試料を溶製するため、100 kg を溶解する高周波溶解炉で上記原料を溶解し、3.5~4.0% [C]-0.10% [Si]-0.50% [Mn]-0.10% [P]-0.040% [S] となるように成分調整し、3.8 kg 単重の塊に凝固させた。実験時には溶解量を調整するため、母試料に電解鉄を併用した。

副材料 (脱りん剤) としての  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  および  $\text{Na}_2\text{S}$  は、一級試薬を用いた。混合副材料は、これら試薬を秤量、混合して調整した。

酸素は市販ポンペを用いて供給した。

### 2.3 実験方法および条件

総重量 4 kg になるように、母試料と電解鉄とを配合し、るつぼに装入する。耐火物製の蓋でるつぼを密閉し、Ar 気流中で溶解する。溶銑温度の測定を開始するとともに、合金鉄を添加して溶銑組成を調整する。特殊な実験をのぞいて、溶銑組成を 4.0% [C]-0.15% [Si]-0.50% [Mn]-0.100% [P]-0.040% [S] に調整した。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  による溶銑の精錬では、溶銑 [Si] が低いのが望ましいことが知られている<sup>7)12)13)</sup>。丸川らは、脱りん速度を大きくするには溶銑 [Si] ≤ 0.20% の条件が必要であることを、250 t 鍋での  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  吹き込み実験で確かめている<sup>7)</sup>。本実験に先立ち、溶銑 [Si] の精錬後 [P] におよぼす影響を調査した。溶銑 [Si] が低いほど

精錬後 [P] は低くなり、0.20% [Si] 以下になると  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位 20 g/kg·HM (1350°C) でも、精錬後 [P] ≤ 0.010% になることを確かめた。実用炉でも低 [Si] 銑を精錬するのが有利と判断し、低 [Si] 銑の目標 [Si] を 0.15% とした。

副材料の装入により、急激な溶銑温度低下がみられるので、装入量に応じて実験温度よりも 50°~100°C 高い温度に保定する。蓋をとり、上吹き酸素ランスを所定位置に設定する。酸素ガス吹き付けを開始し、溶銑と酸素との反応 (着火) を確認したのち、副材料を装入する。送酸速度は、実験を通して 5 Nl/min と一定にした。副材料は紙で包み、大部分の実験では実験始めに一括装入した。

副材料装入時を実験開始時刻とした。溶銑・スラグ組成の経時変化は、所定時間ごとに溶銑、スラグ試料を採取し、分析することによって求めた。Fig. 1 に示すように、脱りん、脱硫反応はほぼ 5 min で終了する。さらに、長時間反応させると Na の揮発などから、溶銑、スラグ組成が変わることを確かめたので、実験時間は 15 min とした。溶銑試料は石英管吸上げ法で、スラグ試料は棒鋼に付着させて採取し、直ちにデシケーターに収納した。

熱電対を溶銑表面下 20 mm に浸漬し、温度を連続的

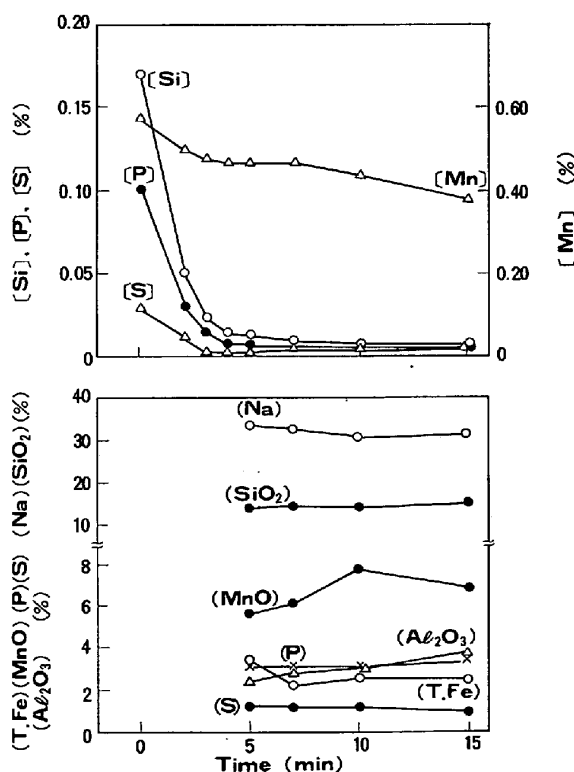


Fig. 1. Changes in chemical compositions of hot metal and slag with time. ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30 g/kg·HM, 1350°C)

Table 1. Experimental conditions.

Chemical compositions of hot metal	[Si] 0.03~0.20 (%) [Mn] 0.30~0.60 [P] 0.10~0.28 [S] 0.030~0.060
Reaction temperature	1250~1450 °C
Consumption of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20~50 g/kg·HM
Chemical compositions of flux	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> S Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Oxygen blowing conditions	flow rate 5Nℓ/min lance nozzle 1mmφ×3 lance height 50mm

に測定した。溶銑温度は、目標温度 ±10°C の範囲内に制御されている。実験時に、溶銑およびスラグ部（厚み 20 mm 程度）の温度を測定し、温度差が 5°~15°C であることを確かめた。この程度の差であつたので、スラグ部の保温については特に配慮しなかつた。

脱りんのための酸化剤として、酸素ガス、酸化鉄などがあるが、酸化剤選択のための予備実験であきらかになつた次項から、酸素ガスが選ばれた。

- (1) スラグ中への Na 残留率が高い。
- (2) 溶銑浴の温度低下が小さい。

実験条件をまとめて示すと、Table 1 のようになる。一般的な操業条件を変更する実験の他に、特殊な実験として Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等を配合した実験および Na<sub>2</sub>S のみを副材料として用いる実験を加えた。

## 2.4 分析方法

溶銑試料の [C] は燃焼法、その他の成分は湿式分析により定量した。スラグは粉碎、磁選後 110°C で 1 時間乾燥したのち、粉碎スラグ 0.5 g と融解剤 (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) 5 g とを混合し、950°C でガラスビードにする。蛍光 X 線分析装置で Na, Si, Fe, Mn, Al, P, S, V, を定量した。スラグ (S) の態別定量は、S<sup>2-</sup> はメチレンブルー吸光度法、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> はヨウ素滴定法および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は BaSO<sub>4</sub> 沈殿法によつた。

## 3. 実験結果

### 3.1 溶銑、スラグ組成変化

酸素を上吹きしながら精錬した際の、溶銑・スラグ組成の時間推移の例を示すと、Fig. 1 のようになる。[Si] の低下にともない [P] も低下し、低 [Si] 域まで両成分の酸化量比が、ほぼ一定で推移するのがみられる。脱りん、脱硫反応ともにその反応速度は大きく、実験開始後 5~7 min までに [P], [S] は急速に低下し、ほぼ安定した値になる。その後は、水渡ら<sup>24)</sup>が報告したように、溶銑への S の移動（復硫現象）がみられる例が

多い。復りん現象がみられる例はすくなく、この点では水渡らの報告とは異なる。[Mn] の低下は 0.1~0.2% 前後である†。

スラグ組成は、顕著な変動を示していない。(Na) は実験時間とともに低下する傾向をみせているが、急激な飛散・揮発はみられない。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> スラグの代表的な化学組成を示すと、Table 2 のようになる。

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を 2 回に分けて装入した実験での、溶銑、スラグ組成の時間推移の例を示すと、Fig. 2 のようになる。2 回目の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 装入により (Na) が上昇するとともに、(MnO) が低下し [Mn] が上昇する現象がみられる。

前記のように [P], [S] の推移は、実験前半と実験後半とに分けられる。実験後半には、溶銑-スラグ間のみかけの平衡状態にあると推定される。これを確認するために、スラグ側から平衡に到達させる実験を行つた。

Table 2. Examples of chemical compositions of slags. (at the end of experiments) (%)

Reaction temperature (°C)	Na	SiO <sub>2</sub>	T,Fe	MnO	P	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V	C
1350	32.1	15.0	2.5	6.9	3.38	0.856	3.7	2.0	1.55
1400	29.4	16.0	4.2	10.5	3.66	1.059	5.0	2.1	1.05
1450	26.5	16.4	6.7	11.1	2.74	0.770	11.3	1.9	0.25

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30g/kg·HM  
Hot metal 4%C, 0.15%Si, 0.50%Mn,  
0.10%P, 0.040%S, 0.05%V

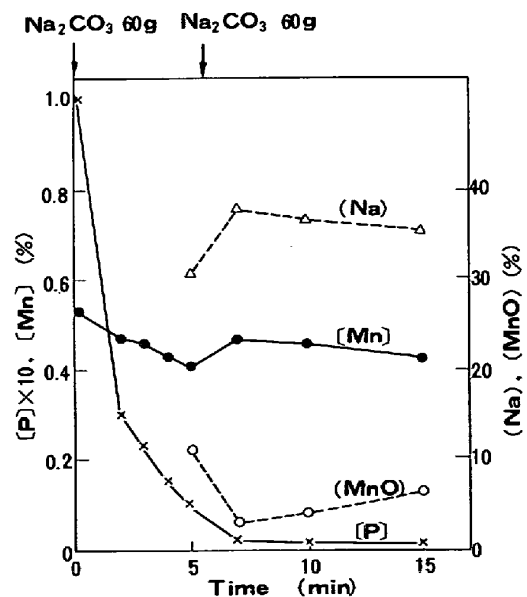


Fig. 2. Changes in chemical compositions of hot metal and slag with time. (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30 g/kg·HM, 1350°C)

† 脱窒現象もみられ、実験後 [N] < 15 ppm になることも、確かめられている。

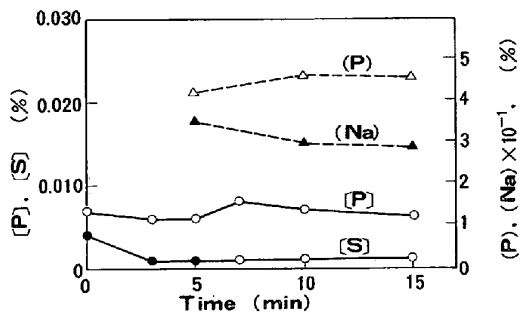


Fig. 3. Changes in chemical compositions of hot metal and slag with time. (( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30 g/ $\text{Na}_3\text{PO}_4$  10 g+ $\text{SiO}_2$  6 g)/kg·HM, 1350°C)

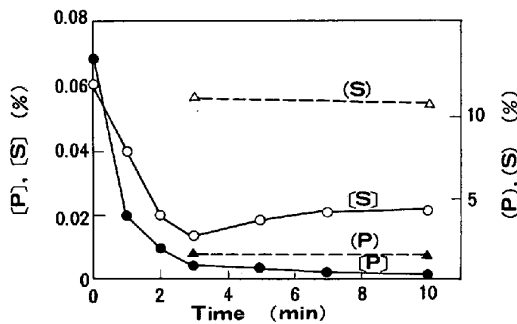
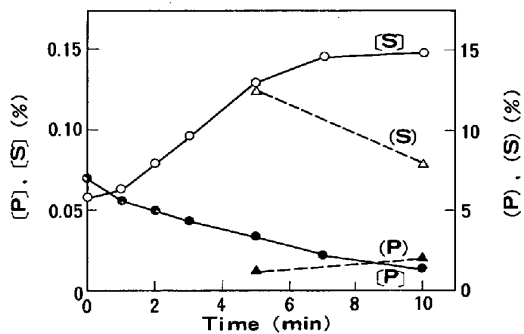


Fig. 4. Changes in [P], (P), [S] and (S) with time. (( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30 g+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  24 g)/kg·HM, 1350°C)



Chemical composition of the slag. (%)  
 (Na) : 24.39 ( $\text{SiO}_2$ ) : 17.6 (T. S) : 7.94 (S) as  $\text{S}^{2-}$  : 3.47 (S) as  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  : 1.72 (S) as  $\text{SO}_4^{2-}$  : 0.34

Fig. 5. Changes in [P], (P), [S] and (S) with time. ( $\text{Na}_2\text{S}$  22 g/kg·HM, 1350°C)

低 [P], [Si] 銑に,  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  を混合した  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加した際の, [P] 推移の例を示すと Fig. 3 のようになる. 実験中, [P] が変動していない. 同様に,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を混合した  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加し, 高(S) スラグ下で実験した際の [S] 推移の例を示すと, Fig. 4 のようになる. [S] は上昇するが, 実験後半には安定した値を示す.

$\text{Na}_2\text{S}$  のみを副材料とする実験をおこなった. 実験時の [P], [S] 推移を示すと, Fig. 5 のようになる. [P] が低下するのにともない, [S] が上昇するのがみられ

る. 同実験で得られたスラグの化学組成を, 同図に併記した. 化学分析による (S) の形態分析結果も, 添記してある<sup>†2</sup>.

### 3.2 脱りん反応におよぼす実験条件の影響

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位 (一括装入), 溶銑 [P] および実験温度などの, [P] 推移および精錬後 [P] への影響を調査した. 各実験の特性値として, 実験後半の溶銑組成が安定した時期, すなわち実験開始後 15 min 時点での [P] を用いた.

#### 3.2.1 溶銑 [P] の影響

0.10~0.28% [P] の溶銑を, 一定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位のもとで精錬すると, 実験初期の脱りん速度には差はなく, 5~7 min 後にはそれぞれ脱りん率 90% となる. 精錬後 [P] と溶銑 [P],  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位との関係を示すと, Fig. 6 のようになる.

#### 3.3.2 実験温度の影響

同一  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位のもとで, 実験温度を変えた際の [P] 推移を, まとめて示すと Fig. 7 のようになる. 実験温度が高いほど, 実験初期の脱りん速度は大きい. 一方, 脱りん反応が停滞しはじめるまでの時間は, 実験温度が高いほど短くなり, その結果精錬後 [P] は高くなる. 実験温度の精錬後 [P] への影響については, 他報告<sup>23)</sup>と同一の結果が得られている.

精錬後 [P] と実験温度,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位との関係を示すと, Fig. 8 のようになる. 実験温度が 1400°C 以上になると, 精錬後 [P] が急激に上昇するのがみられる. しかし同一温度で  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位を大きくすることにより, 精錬後 [P] を低く維持できることもわかる.

以上の実験から,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位 30 g/kg·溶銑 (HM), 1350°C で, 0.10% [P] の溶銑を [P] < 0.010%

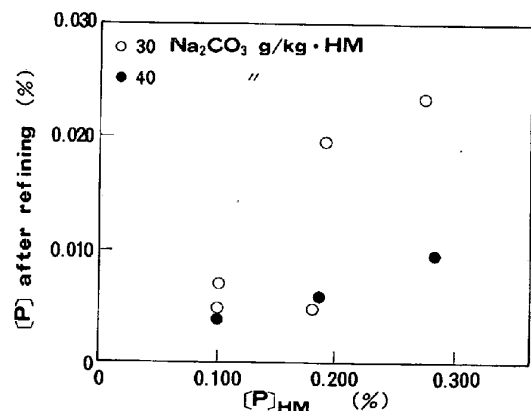


Fig. 6. Relation among [P] after refining, [P] of hot metal and consumption of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . ([ $\text{Si}$ ]<sub>HM</sub> = 0.15%, 1350°C)

<sup>†2</sup> 個々のイオンを別々に定量しているので, その総和が (S) と一致していない. その量比を知るうえで, 参考値として掲げた.

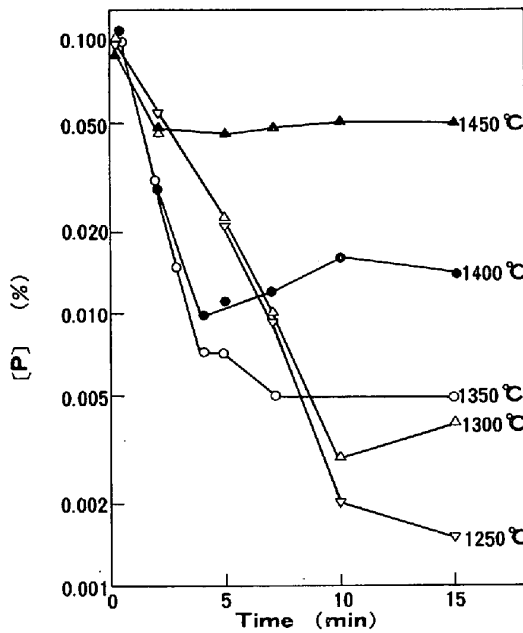


Fig. 7. Changes in [P] with time at various temperature. ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30 g/kg·HM,  $[\text{Si}]_{\text{HM}}=0.15\%$ )

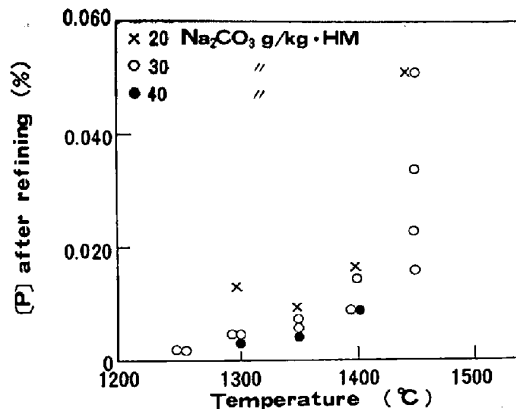


Fig. 8. Relation among [P] after refining, temperature and consumption of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . ( $[\text{Si}]=0.15\%$ )

まで、同じく 40 g/kg·HM で 0.28% [P] の溶銑を 0.010% [P] まで、低減できることがわかった。また、実験温度の影響が大きく、低温 (たとえば 1350°C 以下) での精錬が適切であることも確かめられた。

### 3.3 脱硫反応におよぼす実験条件の影響

本実験での脱硫反応は、酸化条件下でおこなわれていること、および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位が大きいことで、溶銑予備脱硫の操業条件と異なっている。脱りん反応の場合と同様に、実験条件の影響を調査した。

Fig. 1 に示したように、実験後半に復硫現象がみられる。復硫が一般的な現象としておこるならば、それを前提とした操業条件を選定しなければならない。実験開

始後 15 min 時点の [S] を各実験の特性値として、解析に用いた。

#### 3.3.1 溶銑 [P] の影響

溶銑 [P] が高くなると、精錬後 [S] は高くなる。一定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位のもとで、[P] の異なる溶銑での精錬後 [S] を示すと、Fig. 9 のようになる。0.28% [P] の高りん銑では、精錬後 [S] は 0.010% と高くなり、高りん銑の精錬では脱硫のためにも、操業条件を変更することが必要になる。

#### 3.3.2 実験温度の影響

同一  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位のもとで、実験温度を変更した際の [S] 推移の例を示すと、Fig. 10 のようになる。実験温度が高いと、脱硫反応は早期に停滞し、しかも復硫量も大きく精錬後 [S] は高くなる。

精錬後 [S] と実験温度、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位との関係を示すと、Fig. 11 のようになる。実験温度の影響の大きいことがわかる。

以上の実験から、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位 30 g/kg·HM で精錬後 [S] < 0.007% まで、精錬できることが確かめ

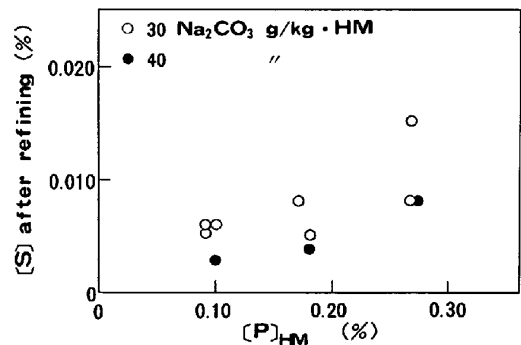


Fig. 9. Relation among [S] after refining, [P] of hot metal and consumption of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . ( $[\text{Si}]_{\text{HM}}=0.15\%$ , 1350°C)

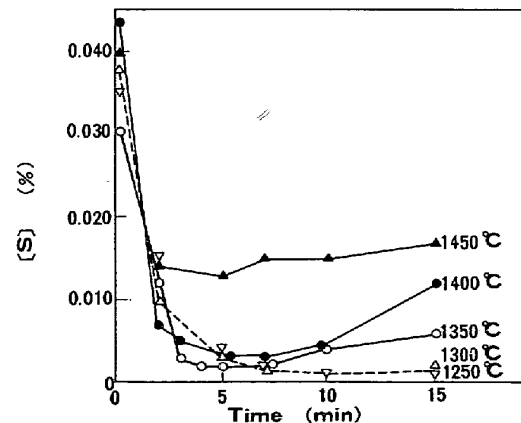


Fig. 10. Changes in [S] with time at various temperature. ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30 g/kg·HM,  $[\text{Si}]_{\text{HM}}=0.15\%$ )

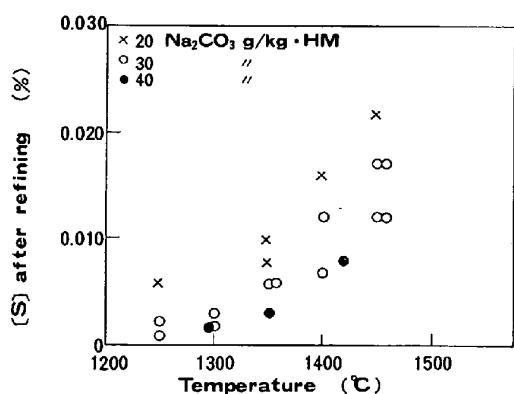


Fig. 11. Relation among [S] after refining, temperature and consumption of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . ( $[\text{Si}]_{\text{HM}} = 0.15\%$ )

られた。(溶銑 0.10% [P], 実験温度 1350°C 以下) また、高りん銑および高温精錬 (たとえば 1400°C 以上) の際には、精錬後 [S] は低減されにくいことがあきらかになった。

#### 3.4 [Mn] 推移におよぼす実験条件の影響

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  による溶銑精錬での、[Mn] 酸化量は 0.1~0.2% である。実験初期および後期に [Mn] 低下がみられる (Fig. 1)。溶銑 [Mn] が 0.3~0.6% と変動しているため、精錬後 [Mn] を特性値として用いることができない。Mn 残留率 (実験前後の溶銑 [Mn] の比率) を特性値とした。Mn 残留率は各実験で 70~90% と変動しているが、実験温度、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位の影響はみられなかった。

## 4. 考 察

前章で脱りん、脱硫反応などにおよぼす、実験条件の影響をのべた。本章では、溶銑-スラグ間の各分配比を、スラグ組成、実験温度との関係で、経験的に表示することをこころみる。

#### 4.1 スラグ組成の特性値

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグ下での精錬反応が、溶銑-スラグ間のみかけの平衡に支配されているとすると、そのみかけの平衡状態はスラグ組成との関係で表示される。スラグ組成を特性づける特性値として、CaO 系スラグでは塩基度 ( $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ ,  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) + (\text{P}_2\text{O}_5)$  など) が知られている。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグについては、その特性値が十分に検討されているとはいえない。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグの主成分として、Na, Si, P, Al, V, Fe などの酸化物があり、塩基性酸化物としての  $\text{Na}_2\text{O}$  以外は、すべて  $\text{Na}_2\text{O}$  と比較すると酸性酸化物とみなされる。変動の大きいスラグ成分は、(Na), (Si), (P),

(Al) である。その他の (T.Fe), (V) は本実験条件下では、それぞれ 6, 2% 以下と低い (Table 1)。この点から、本検討では上記 4 成分に対応する酸化物を対象として、スラグ組成を特性値化することにした。

ここで、スラグ中全  $\text{Na}_2\text{O}$  量の、酸性酸化物と結合していると仮定した  $\text{Na}_2\text{O}$  量に対する比を、塩基度と定義する。この定義は、すでに S 分配比を説明するのに用いられている<sup>31)</sup>。またさらに、中村ら<sup>29)</sup>は同様な考え方から塩基度:  $(\text{Na}_2\text{O})/1.03(\text{SiO}_2) + 1.31(\text{P}_2\text{O}_5) + 1.94(\text{S}) + 1.02(\text{V}_2\text{O}_5)$  を定め、P, V の分配比を表示するのに用いている。

この定義から、次の 3 種の塩基度が導かれる。

(1)  $B_1: (\text{Na}_2\text{O})/1.03(\text{SiO}_2)$  代表的な酸性酸化物のみを対象とした。最も単純な表示である。

(2)  $B_2: (\text{Na}_2\text{O})/1.03(\text{SiO}_2) + 1.31(\text{P}_2\text{O}_5)$   
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグでの精錬は、少量スラグのもとで行われる。しかも P 分配比が大きい (ため  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) が高く、16% におよぶこともある。この点から、 $(\text{SiO}_2)$  と同様にその含有量も、考慮する必要がありと導かれた。

(3)  $B_3: (\text{Na}_2\text{O})/1.03(\text{SiO}_2) + 1.31(\text{P}_2\text{O}_5) + 0.61(\text{Al}_2\text{O}_3)$  本実験ではアルミナるつぼを用いており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量 (1~12%) は実験温度が高いほど大きくなる傾向を示している。その含有量を考慮して導かれた。

各塩基度表示で、酸性酸化物濃度 (重量%) に定数がついているが、これは次の仮定による。スラグ中の  $\text{Na}_2\text{O}$  量と  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  量との関係は、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  の存在を仮定すると説明できる<sup>32)</sup>。これをもとに、上記化合物組成で  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  とが結合するとし、両酸化物と結合する  $\text{Na}_2\text{O}$  量を算定すると、それぞれの含有量の 1.03, 1.31 倍となる。なお  $\text{Al}_2\text{O}_3$  については  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の存在を仮定し、同様に計算した。

これら 3 種の塩基度を用いて、各分配比を経験的に表示するとともに、各分配比表示に共通して相関の高い塩基度を求めてみる。

#### 4.2 脱りん反応

スラグ中の P は、スラグの ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 含有量との関係から、分子論的にみると  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  として存在すると推定される<sup>32)</sup>。

Fig. 1 にみられるように、実験開始後 5 min でほぼ一定の [P] となっている。実験後半 (10, 15 min) では、溶銑-スラグ間でみかけの平衡に到達しているとし、溶銑-スラグ間の P 分配比:  $(\text{P}_2\text{O}_5)/[\text{P}]$  と塩基度との関係を求めた。

塩基度として前記の 3 式で求めた値をそれぞれ用い、P 分配比と塩基度、実験温度との関係を重回帰分析で求

めると、おのおのの重相関係数はそれぞれ 0.75, 0.78, 0.83 となる。P 分配比については、塩基度  $B_1, B_2, B_3$  の間に有意差はなく、いずれの表示でもスラグ特性を表している。P 分配比と  $B_2$  との関係を示すと、Fig. 12 のようになる。図中の・印は、 $[P] < 0.020\%$  の溶銑を  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  との混合副材料で、精錬した実験 (Fig. 3 など) での P 分配比を示している。このように実験初期条件が異なっても、実験結果がほぼ同一に整理できることから、実験後半の脱りん反応はほぼみかけの平衡状態にあると、判断できる。

P 分配比と塩基度 ( $B_2$ )、実験温度との関係は、1) 式で示される。

$$\log (P_2O_5)/[P] = 0.64B_2 + 1.14(1/T \cdot 10^4) - 4.98 \dots (1)$$

実験温度：1250°~1450°C  $B_2$ ：1.2~2.4

同一  $B_2$  のスラグのもとで、実験温度が 1350°C から 1400°C と高くなると、P 分配比は 1070 から 660 と小さくなる。 $(B_2 = 1.5)$  実際は実験温度が高くなると Na 揮発が激しくなり、さらに  $B_2$  が小さくなる効果に加えられるため、実験温度の影響はより大きくなると考えられる。

溶銑成分、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  原単位などの実験条件は、塩基度を変動させることで精錬後  $[P]$  に影響する、として説明できる。

### 4.3 脱硫反応

$\text{Na}_2\text{O}$  の脱硫能の大きいことはすでに知られ、CaO の 1000 倍にもなるとされている<sup>33)</sup>。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグ中の (Na) は 30~40% と低いが、精錬後  $[S]$  は 0.002% まで低下している。(1300°C 以下)

スラグ中 S の形態分析により、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  が検出されている。 $\text{S}^{2-}$  の量比率は 30~80% と実験ごと

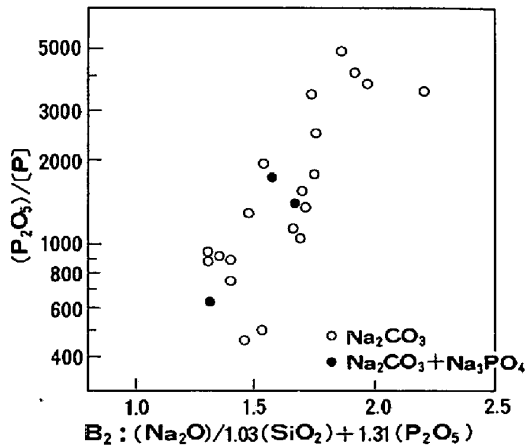
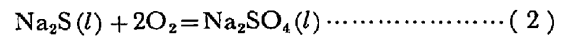


Fig. 12. Relation between  $(P_2O_5)/[P]$  and slag basicity index,  $B_2$ . (1350°C)

に変動しているが、 $\text{S}^{2-}$  がその大半を占めている例が多い。NAGASHIMA ら<sup>34)</sup>は、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  融体の一定  $P_{O_2}$ 、 $P_{S_2}$  雰囲気と平衡する (S) 濃度を測定している。S イオン種が酸素分圧 ( $P_{O_2}$ ) の影響をうけ、 $10^{-9} \sim 10^{-7}$  atm より高分圧側では  $\text{SO}_4^{2-}$  となり、それ以下では  $\text{S}^{2-}$  となることを、溶解度変化および化学分析から見出している。また、Fig. 5 にみられるように、副材料として  $\text{Na}_2\text{S}$  のみを用いた実験で、 $\text{SO}_4^{2-}$  の存在が確かめられている。この結果から、 $\text{SO}_4^{2-}$  は  $\text{S}^{2-}$  の酸化により生成されたと推定される。

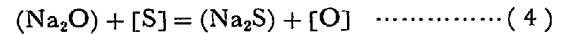
この酸化反応を 2) 式のように考えると、同反応での平衡  $P_{O_2}$  を計算できる。



$$\Delta G^\circ_{[cal]} = -226100 + 67.0T^{(35)} \dots \dots \dots (3)$$

$\text{Na}_2\text{S}$  および  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の活量をそれぞれ 1 と仮定すると、 $P_{O_2} = 1.3 \times 10^{-8}$  atm と計算される。NAGASHIMA ら<sup>34)</sup>の実験結果に近い値となる。この検討から、スラグの一部は  $10^{-8}$  atm 以上の高酸素雰囲気と接していると推定される。しかし、酸素ガスが直接接しないスラグ部分やスラグ-溶銑界面は、より低い  $P_{O_2}$  と平衡していることが、前述  $\text{S}^{2-}$  の存在から推定される。

上記の検討から、スラグ-溶銑界面での脱硫反応は、次式のように考えられる。



$(S)/[S]$  を溶銑-スラグ間の S 分配比とした。井上<sup>30)</sup>は、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系スラグの Sulfide Capacity ( $C_S$ ) を定義し、同値とスラグ  $(\text{Na}_2\text{O})/(\text{SiO}_2)$  との間に直線関係のあることを、報告している。しかし、本実験では酸素を上吹きしており、酸素ポテンシャルの評価が難しく、同特性値をとることができなかつた。

実験時の  $[S]$  推移をみると、実験開始後約 5 min で最低  $[S]$  となり、その後  $[S]$  の上昇 (復硫) がみられる例が多い。復硫のみられる時期は、スラグ組成も変動しているため、それに追従して  $[S]$  も変動していると考えられる。すなわち、みかけの平衡状態で反応が進んでいるとし、実験開始後 10, 15 min の試料を検討に用いた。

S 分配比と、前記 3 種の塩基度、実験温度との関係を重回帰分析で求めると、重相関係数としてそれぞれ 0.63, 0.78, 0.69 が得られた。 $B_2$  を用いた場合の相関が最も強い。S 分配比と  $B_2$  との関係を示すと、Fig. 13 のようになる。図中の・印は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を添加した高 (S) スラグのもとで、復硫させた実験 (Fig. 4) での S 分配比を示している。このように脱硫または復硫させた実験結果が、同一手法で整理できるこ

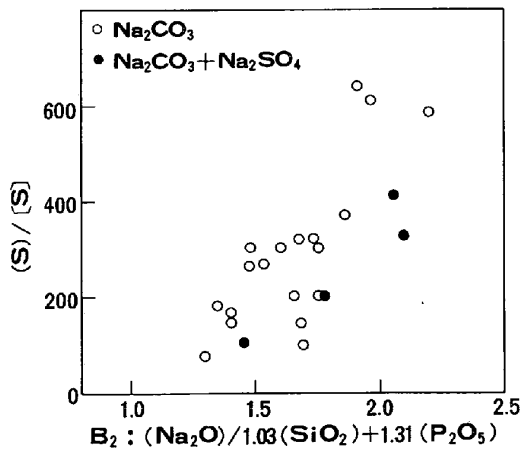


Fig. 13. Relation between (S)/[S] and slag basicity index,  $B_2$ . (1350°C)

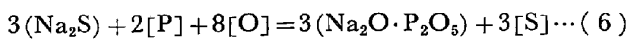
とから、脱硫反応はほぼみかけの平衡状態にあると判断される。S分配比と塩基度 ( $B_2$ )、実験温度との関係は、5) 式で示される。

$$(S)/[S] = 425B_2 + 307(1/T \cdot 10^4) - 2290 \dots (5)$$

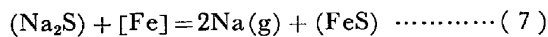
実験温度：1250°~1450°C  $B_2$ ：1.2~2.4

同式から、水渡ら<sup>24)</sup>が復硫を抑制する条件は ( $SiO_2$ )、( $P_2O_5$ ) が低いこと、としている理由が説明される。

S分配比が  $B_2$  と強い相関を示し、P分配比と相関のみられた  $B_1$  とは相関が弱いのは、次の実験結果から説明される。溶銑 [P] が高いと、精錬後 [S] が高くなる (Fig. 9)。また、溶銑に  $Na_2S$  のみを添加して浴に酸素を吹き付けると、脱りんが進み復硫がみられる (Fig. 5)。この現象は、6) 式として示した反応式で説明できる。



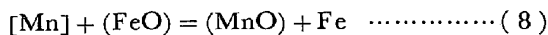
6) 式から計算される、[S] 上昇量と [P] 低下量との比は 1.55 となる。一方、Fig. 5 から測定された同比は、2.4 となっている。これは井上<sup>14)</sup>らが報告したように、7) 式として示した  $Na_2S$  の還元反応が、同時に進行しているために、6) 式から計算した比よりも大きな値になっていると考えられる。



このように、 $P_2O_5$  による  $Na_2S$  の還元反応がおこるので、脱硫反応には ( $P_2O_5$ ) を考慮した塩基度を、設定する必要のあることがわかる。脱硫反応で、 $B_2$  との相関が弱くなった理由は、あきらかでない。

#### 4.4 [Mn] の酸化反応

スラグ-メタル間の [Mn] 酸化反応は、一般に次式で示される。



$$K'_{Mn} = (MnO)/[Mn](FeO) \dots (9)$$

本実験結果から得られた  $K'_{Mn}$  は、塩基度、実験温度との間に相関はみられなかった。

Mn 分配比として、 $(MnO)/[Mn]$  を用いることにした。Mn 分配比と塩基度  $B_2$  との関係を示すと Fig. 14 のようになり、実験温度の異なる実験結果をも塩基度の変化で、説明できることがわかる。実験温度の影響がみられないので、3種の塩基度と分配比との関係を回帰分析で求めると、0.42, 0.64, 0.47 の単相関係数が得られた。 $B_2$  のみに相関がみられる。Mn 分配比と  $B_2$  との関係を示すと、10) 式のようなになる。

$$(MnO)/[Mn] = -22.0B_2 + 55.5 \dots (10)$$

実験温度：1250°~1450°C  $B_2$ ：1.2~2.4

[Mn] 酸化反応では、脱りん、脱硫の場合と異なり、 $B_2$  が大きくなるほどその分配比は小さくなっている。実験中に、スラグ組成を急激に変動させた実験結果 (Fig. 2) は、スラグ (Na) の上昇すなわち  $B_2$  の上昇にともない、(MnO) が低下することを示している。同様に、精錬終了時のスラグでも  $B_2$  の上昇とともに (MnO) が低下するのがみられ、この現象のために分配比も小さくなると考えられる。荒戸ら<sup>26)</sup>は、 $Na_2O-SiO_2-FeO$  系スラグの FeO の活量が、スラグ ( $Na_2O$ )/( $SiO_2$ ) の上昇とともに、大きくなると報告している。Mn と Fe とは同族元素であるから、スラグ中での挙動も類似していると仮定すると、塩基度上昇とともに MnO の活量係数が大きくなり、(MnO) が低下すると推定される。

P, S および Mn の溶銑-スラグ間の分配比を、スラグ組成 (塩基度) との関係で、経験式として示すことをこころみた。4.1 節で定義した3種類の塩基度のうち  $B_2$ 、すなわち ( $Na_2O$ )/1.03( $SiO_2$ ) + 1.31( $P_2O_5$ ) が、各分配比を共通して表示できることがわかった。

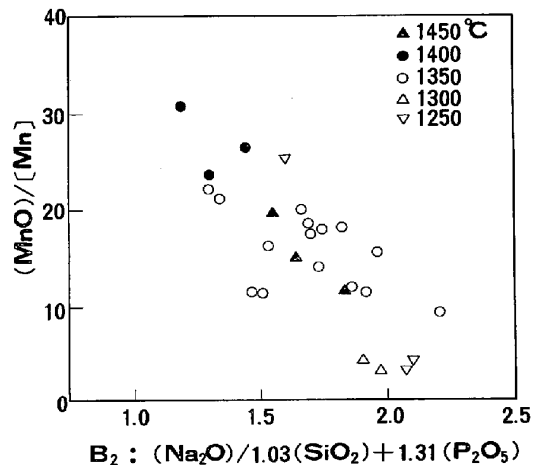


Fig. 14. Relation between (MnO)/[Mn] and slag basicity index,  $B_2$ .



## 5. 結 言

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> スラグで溶銑を精錬する実験を、純酸素を吹き付けながらおこなった。脱りん、脱硫におよぼす実験条件の影響を調査するとともに、溶銑-スラグ間の P, S, および Mn 分配比とスラグ組成、実験温度との関係を検討した。

(1) 溶銑 [P], 実験温度が低いほど、また Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 原単位が大きいほど、精錬後 [P] は低くなる。0.10% [P], 実験温度: 1350°C, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 原単位: 30 g/kg·HM の実験条件で、精錬後 [P] は 0.010% 以下となる。同条件で実験温度を 1250°C とすると、精錬後 [P] は 0.002% になる。

(2) 精錬後 [P] が低くなる実験条件で、精錬後 [S] も低くなることと、溶銑 [P] が脱硫反応に関与することが、確かめられた。(1) 項に示した実験条件で、精錬後 [S] はそれぞれ 0.007%, 0.002% 以下となる。

(3) スラグ組成を示す特性値として、塩基度 (B<sub>2</sub>): (Na<sub>2</sub>O)/1.03(SiO<sub>2</sub>) + 1.31(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) を定義すると、P, S および Mn 分配比との間に直線関係が得られる。

(4) P 分配比: (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/[P] および S 分配比: (S)/[S] と塩基度、実験温度との関係は、次の経験式で示される。

$$\log(P_2O_5)/[P] = 0.64B_2 + 1.14(1/T \cdot 10^4) - 4.98$$

$$(S)/[S] = 425B_2 + 307(1/T \cdot 10^4) - 2.290$$

(5) Mn 分配比: (MnO)/[Mn] は、塩基度が大きくなるほど小さくなり、次の経験式で示される。

$$(MnO)/[Mn] = -22.0B_2 + 55.5$$

B<sub>2</sub> が大きくなると、(MnO) が小さくなる傾向がみられるので、上記の結果となる。この傾向は、B<sub>2</sub> が大きくなるとともに、MnO の活量係数が大きくなることによると、推定される。

## 文 献

- 1) 川名昌志, 岡崎有登, 永井 潤, 香月淳一, 田中貞治, 駒村宏一, 山口純夫: 鉄と鋼, 64 (1978), S 165
- 2) 多賀雅之, 増田誠一: 鉄と鋼, 65 (1979), S 675
- 3) 甲斐 幹, 平居正純, 大河平和男, 飯田 宏, 田中新, 樋口満雄: 鉄と鋼, 66 (1980), S 233
- 4) 三枝 誠, 今井卓雄, 千葉達吉, 塚本雅彰, 朝穂隆一, 木中良次: 鉄と鋼, 66 (1980), S 236
- 5) 喜多村実, 小山伸二, 伊東修三, 広瀬 勇, 松井秀雄, 三木克己: 鉄と鋼, 66 (1980), S 826
- 6) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
- 7) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 66 (1980), A 145
- 8) 山田健三, 宮下芳雄, 栗山伸二, 中島龍一, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, 66 (1980), A 141
- 9) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), S 728
- 10) 梅沢一誠, 二杉憲造, 有馬良士: 鉄と鋼, 66 (1980), S 729
- 11) 森下 仁, 数土文夫, 今井卓雄, 三枝 誠, 中西恭二: 鉄と鋼, 66 (1980), S 730
- 12) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, 63 (1977), S 622
- 13) 平原弘章, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 64 (1978), S 639
- 14) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
- 15) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 63 (1977), S 575
- 16) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2138
- 17) 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; 山本里見, 藤掛陽蔵, 松尾輝夫, 梶岡博幸, 吉井正孝, 坂口庄一: 鉄と鋼, 65 (1979), S 732
- 18) 小久保一郎, 尾形昌彦, 小菅俊洋, 中嶋睦生, 桑原正年, 山本里見, 山口武和: 鉄と鋼, 65 (1979), S 213
- 19) ルードヴィッヒ・ベック 中沢護人訳: 鉄の歴史 No. 5 第3分冊, [たたら書房]
- 20) W. R. MADDOCKS and E. T. TURKDOGAN: JISI, 162 (1949), p. 249
- 21) W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw, 12 (1965), p. 861
- 22) たとえば W. EICHHOLZ, W. OELSEN: DBP 900458 28, Dez, 1953, 純粋な銑鉄, 銑鉄の製造法
- 23) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 24) 水渡英昭, 石坂 祥, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1848
- 25) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 徳光直樹, 山本里見: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2023
- 26) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 66 (1980), S 901
- 27) 佐野信雄: 鉄と鋼, 66 (1980), S 904
- 28) 碓井 務, 山田健三, 麦田幹雄, 宮下芳雄, 才明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, 67 (1981), S 943
- 29) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 那 宝魁: 鉄と鋼, 67 (1981), S 191
- 30) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 67 (1981), S 942
- 31) 山本里見, 藤掛陽蔵, 梶岡博幸, 坂口庄一: 鉄と鋼, 65 (1979), S 731
- 32) 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
- 33) R. G. WARD: An Introduction to the Physical chemistry of Iron and Steelmaking (1962) [Edward Arnold (Publishers) Ltd]
- 34) S. NAGASHIMA and T. KATSURA: Bull. chem. Soc. Japan. 46 (1973), p. 3099
- 35) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer Verlag]