

© 1983 ISIJ

Na₂O-SiO₂ 系スラグによる溶鉄の脱りん

論文

国定京治*・岩井彦哉*²Dephosphorization of Liquid Iron by the Slag of Na₂O-SiO₂ System

Kyoji KUNISADA and Hikoya IWAI

Synopsis :

As one of fundamental research on the refining of molten iron by sodium carbonate, the experiments were made of the dephosphorization of liquid iron by the flux added Fe₂O₃ or sodium carbonate (Na₂CO₃) to sodium silicate having various ratio of Na₂O and SiO₂ at temperature of 1 550, 1 600, and 1 650°C.

The results of these experiments indicated clearly the effects of addition of Fe₂O₃, slag basicity, temperature, and initial phosphorus content in liquid iron on the dephosphorization by the slag of Na₂O-SiO₂ system, and investigation also showed the refining actions of Na₂CO₃ in the slag.

Furthermore, a discussion was made on the equilibrium relationship of dephosphorization reaction by the slag of Na₂O-SiO₂ system, and a following expression was obtained;

$$2P + 5(FeO) = (P_2O_5) + 5Fe$$

$$\log k_p = \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2(\%T.FeO)^5} = 8.67 \log(\%Na_2O) - 14.55 \quad (1600^\circ C)$$

From the comparison of this expression with that of the slag of CaO system reported previously, it became clear that the dephosphorization by the slag of Na₂O system is more effective than by that of CaO system.

1. 緒 言

古くからソーダ灰に脱りん、脱硫の精錬作用があることは報告されていたが^{1)~3)}、その使用は近年まで脱硫に限られてきた。しかし、スラグ廃棄やエネルギーの問題、製錬の高効率化、極低りん化など種々の要請を背景に同時脱りん脱硫を目的とした溶銑予備処理の必要性が問われるに至って再びソーダ灰の有効性が注目されてきた。また、これにともないソーダ灰による溶銑の脱りん脱硫の研究もいくつか報告されている^{4)~10)}。これらによればソーダ灰を単味で用いた場合急激な脱りん、脱硫反応と同時にソーダ灰自体の融解、蒸発、解離反応、および溶銑中の C, Si との反応等が起こり反応系は非常に複雑なものになっていることが予想される。本研究ではこのような複雑な反応系を極力簡単なものにするためソーダ灰精錬の基礎となる Na₂O 系スラグによる溶銑の脱りん反応を取り上げた。すなわち、ソーダ灰は活性ではあるが不安定なため製鋼温度においても比較的安定に存在すると考えられる Na₂O-SiO₂ 系フラックスを用いて実験を行うことにした。さて、ソーダ灰 (Na₂CO₃) に SiO₂ を混合溶解して作成した Na₂O のけい酸塩は主にメタけい酸ナトリウム (Na₂O·SiO₂) からなつて

おり、これは製鋼温度においても気化しにくく比較的安定に存在することを確かめた。また、このけい酸塩は実際のソーダ灰精錬においてソーダ灰による Si の酸化により当然この場合のスラグ中に含まれている成分であると考えられる。このような Na₂O 系スラグによる溶銑の脱りん反応では従来の CaO 系スラグの場合と同様、スラグ-メタル間反応として個々の影響を定量的に把握することができる。そこで本研究では酸化剤としての Fe₂O₃ 添加量、塩基度、温度、溶銑の初期りん濃度の各影響を調べた。また、安定な Na₂O·SiO₂ に Na₂CO₃ を添加したフラックスについても実験を行い、Na₂CO₃ 量の影響とその精錬作用について検討した。さらに、このような Na₂O 系スラグによる脱りん反応の平衡関係についても明らかにすることができた。

2. 実験方法

本実験は底付きのアルミナ反応管を有するタンマン炉を用いて行つた。実験はあらかじめ電解鉄とフェロりんを真空溶解して作成した Fe-P 合金 (りん濃度は約 0.1%) 250 g をアルミナ反応管内の電融マグネシアるつぼ (40 mmφ×60 mmH) 中に装入し、アルゴン雰囲気下で加熱溶解した。なお、炉内に導入したアルゴンガスは

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 12 月 24 日受付 (Received Dec. 24, 1982)

* 鉄鋼短期大学 (Iron and Steel Technical College, 1-1 Ishida Nishikoya Amagasaki 661)

*² 鉄鋼短期大学 工博 (Iron and Steel Technical College)

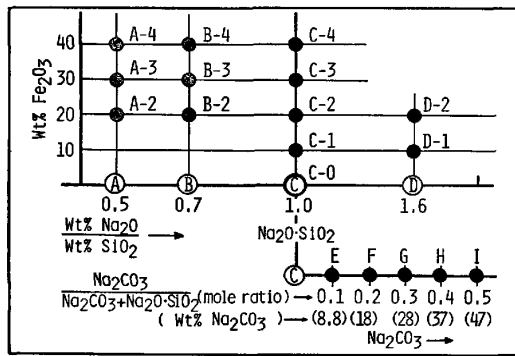


Fig. 1. Composition of flux used on this experiment.

五酸化りんで脱湿した後、500°CのMgチップを通して脱酸した。測温は初め上部に設けた熱電対(Pt-6%Rh/Pt-30%Rh)により溶鉄の温度を測定し、所定温度(1550, 1600, 1650°C)に到達後は上部熱電対を取り除き下部に設けた熱電対により温度制御を行った。フラックス(30g)は鉄製ホルダーに装入しておき溶鉄試料が所定温度に30min以上保持された後これを反応管上部からゆつくり下げ、その底面を溶鉄に接触溶解させることにより添加した。その後、所定の時間間隔で溶鉄試料を石英管により吸引採取した。また、実験の最終段階で溶融スラグを数本の鉄棒によりサンプリングし分析に供した。分析については、鉄中のりん濃度をモリブデン青吸光光度法、酸素濃度を不活性ガス溶融熱伝導度測定法、炭素濃度を赤外線吸収測定法により、またスラグをガラスビードによる蛍光X線分析法および標準定量法により分析した。

実験に用いたフラックスの組成をFig. 1に示す。図中のA, B, Cに相当するけい酸ナトリウムは試薬のNa₂CO₃とSiO₂をモル比でそれぞれ1/2, 2/3, 1/1の割合で混合溶解して作成し、Dには試薬のオルトけい酸ナトリウム(wt%Na₂O/wt%SiO₂=1.6)を用いた。溶鉄に添加したフラックスはこれらのけい酸ナトリウムA~Dに試薬Fe₂O₃を混合して作成した。一方、flux E~Iはあらかじめ合成したNa₂O·SiO₂(flux C)と試薬Na₂CO₃を目的組成に混合して作成した。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe₂O₃ 添加フラックスの場合

けい酸ナトリウムA~DにFe₂O₃を添加したフラックスを用いた場合、40minの脱りん実験の間スラグは溶鉄上に比較的安定に存在し蒸発も少なかった。これら

† これらけい酸ナトリウムのNa₂O/SiO₂比については、Na₂O, SiO₂の分子量がそれぞれ62, 60と近く、モル比と重量比がほぼ一致した値となる。Fig. 1では便宜上重量(wt%)比を用いた。

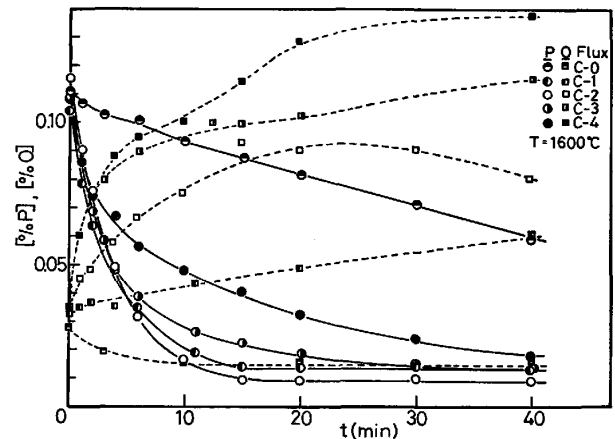


Fig. 2. Changes of phosphorus and oxygen content during runs in case of Fe₂O₃ addition.

のスラグは実験終了時にサンプリングし分析を行った。その結果をTable 1-Iに示す。また同表に実験初期のP濃度および最終時のP, O濃度も示した。なお、スラグ成分中MgOはるつぼの溶解によるもので実験終了時においてはMgO飽和溶解度まで達していると思われる。

3.1.1 Fe₂O₃ 添加量の影響

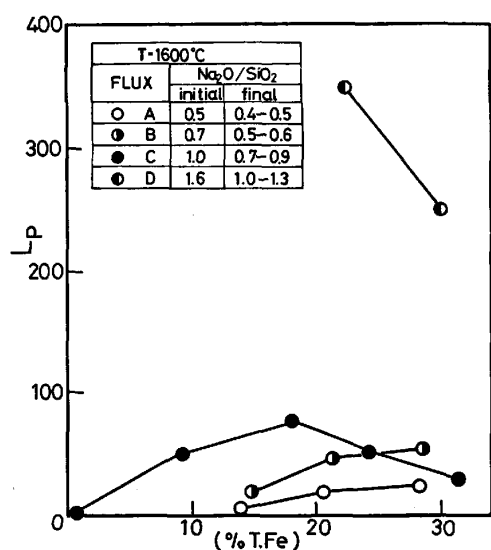
Na₂O-SiO₂系スラグによる脱りんにおよぼすFe₂O₃の影響を調べるためにけい酸ナトリウムA~Dに0~40%の範囲でFe₂O₃を添加したフラックスを用いて脱りんの実験を行った。このうちflux Cのシリーズ(C-0, C-1, C-2, C-3, C-4)の場合について1600°Cにおける脱りんの進行状況をFig. 2に示す。同図中にはそれぞれのO濃度の変化も破線で示した。Na₂O-SiO₂にFe₂O₃を10~40%添加したフラックスの場合はいずれも脱りんがよく進行しており、とくに20%添加の場合脱りん速度は大きく最終りん濃度も低くなっている。また、O濃度の変化はFe₂O₃添加量の多い場合ほど高い値で推移しており、Fe₂O₃量に対応して強い酸化作用が起こっていることは明らかである。

これらの結果も含め脱りんにおよぼすFe₂O₃添加量の影響として実験最終時点におけるりん分配比L_P((%P)/[%P])とスラグ中total Fe濃度(%T.Fe)との関係をFig. 3に示す。なお、同図中には各スラグの実験前後の塩基度((%Na₂O)/(%SiO₂))の値を示した。塩基度は実験中に若干低下しており、Na₂Oの気化損失率はflux A, B, C, Dについてそれぞれ7~12%, 8~17%, 12~30%, 27~44%であった¹²。

†² 実験初期と最終のSiO₂のマスバランスより求めたスラグ量からTable 1の(%Na₂O)を用いて残存Na₂O量を求め、添加のNa₂O量に対して気化損失率を計算した。

Table 1. Initial content of phosphorus in liquid iron, and chemical composition of slag and content of phosphorus and oxygen in liquid iron after run.

I Case of Fe ₂ O ₃ addition									
Flux	Temp. (°C)	[%P] _i	[%P] _f	[%O] _f	Slag composition				
					Na ₂ O	SiO ₂	T.Fe	MgO	P ₂ O ₅
A-2	1550	0.125	0.051	0.072	18.5	39.0	13.6	22.0	1.01
A-2	1600	0.123	0.056	0.082	16.0	39.2	14.2	23.6	0.83
A-2	1650	0.120	0.058	0.119	17.9	37.2	13.4	24.5	0.72
A-3	1600	0.116	0.025	0.122	16.9	33.9	20.6	19.1	1.16
A-4	1600	0.107	0.023	0.147	13.2	29.1	28.3	16.5	1.23
B-2	1550	0.122	0.017	0.076	23.5	36.9	14.7	17.6	1.25
B-2	1600	0.105	0.023	0.098	21.3	37.1	14.8	19.6	1.14
B-2	1650	0.105	0.033	0.128	20.9	35.9	15.2	20.6	1.14
B-3	1600	0.110	0.013	0.123	18.4	32.2	21.4	16.1	1.36
B-4	1600	0.114	0.012	0.162	17.0	27.8	28.7	13.5	1.45
C-0	1600	0.111	0.060	0.015	36.3	40.0	0.8	15.1	0.43
C-1	1550	0.121	0.006	0.080	31.3	35.9	11.0	13.0	1.38
C-1	1600	0.105	0.012	0.060	30.7	37.0	9.2	15.7	1.38
C-1	1650	0.113	0.018	0.105	26.5	35.5	13.3	17.1	1.30
C-2	1550	0.109	0.009	0.079	27.6	31.5	15.8	12.9	1.79
C-2	1600	0.055	0.007	0.119	22.7	31.4	20.0	14.9	0.47
C-2	1600	0.116	0.010	0.081	25.1	32.3	18.0	13.8	1.77
C-2	1600	0.280	0.015	0.093	28.2	31.5	14.0	13.1	3.11
C-2	1650	0.107	0.013	0.118	23.8	30.8	18.2	15.8	1.49
C-3	1550	0.122	0.012	0.110	23.5	28.5	24.1	9.2	1.39
C-3	1600	0.111	0.013	0.117	21.8	27.3	24.2	12.9	1.54
C-3	1650	0.113	0.012	0.123	20.1	27.7	25.9	13.1	1.24
C-4	1600	0.109	0.018	0.143	19.8	23.4	31.4	14.5	1.18
D-1	1600	0.112	0.003	0.118	25.4	26.5	22.5	9.6	2.72
D-2	1550	0.097	0.003	0.121	25.9	20.8	30.4	4.9	2.44
D-2	1600	0.105	0.003	0.139	24.3	21.0	29.7	7.1	1.70
D-2	1650	0.117	0.007	0.140	21.7	20.9	32.2	7.6	1.79
II Case of Na ₂ CO ₃ addition									
E	1600	0.110	0.020	0.018	40.9	39.5	2.3	17.5	1.95
F	1600	0.122	0.014	0.034	38.8	38.5	6.5	18.5	2.84
G	1600	0.111	0.010	0.063	32.3	32.2	13.9	23.2	3.90
H	1600	0.113	0.008	0.087	29.7	29.9	18.0	22.3	4.80
I	1600	0.118	0.006	0.109	23.8	29.4	22.4	14.5	4.94

Fig. 3. Relation between L_p and (%T.Fe).

L_p の値は、概略的には初期の塩基度の大きい場合に高くなっているが、(%T.Fe) に対する傾向は各スラグで若干相違しており、高塩基度の場合は小さい酸化度で、低塩基度の場合は大きい酸化度で高 L_p 値が得られる傾向にある。これは (%T.Fe) に対して L_p のピークが存在することを示しており、flux C の場合明確に現れている。すなわち、C では Fe₂O₃ 添加量 20% の場合に (%T.Fe) が 18% となり L_p 値は 77 と最も高く、図の形から考えて塩基度が 0.8 程度の時 L_p のピークはこの近傍にあることは確かである。従来、CaO 系スラグによる脱りん反応においてもこのようなピークが存在することが報告されている^{11)~13)}。そのピーク位置 (CaO/SiO₂=2.5, (%FeO)=28%)¹²⁾ は、本結果とスラグ塩基度が異なるため直接比較はできないが、本結果 (flux C の場合) より (%T.Fe) の高値側にあることは

確かであり、 Na_2O 系スラグの場合の方が CaO 系スラグに比し弱い酸化力で最適な高 L_P 値を得ることができると判断される。ただし、このようなピークの生じる理由については両者とも同様であることが考えられ、Fig. 3 においてピーク位置より左側ではスラグの酸化力が不足しているため L_P は低下し、逆に右側ではスラグの酸化力は十分であるが、($\%T.\text{Fe}$) の増加は相対的に ($\%\text{Na}_2\text{O}$) を減少させるため L_P は低下するものと考えられる。実際に本結果では flux C の場合、C-1 から C-4 まで Fe_2O_3 添加量を増すと実験終了時の ($\%T.\text{Fe}$) は 9% から 31% まで増加し、($\%\text{Na}_2\text{O}$) は 31% から 20% まで減少していた。

なお、以上のような考察は脱りん率と Fe_2O_3 添加量

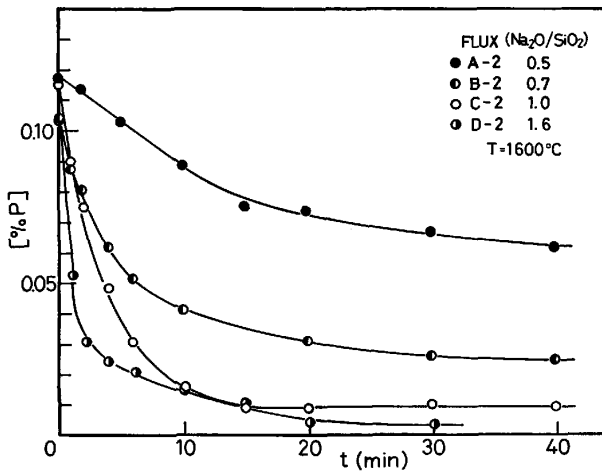


Fig. 4. Effect of slag basicity on the dephosphorization in case of 20% Fe_2O_3 addition.

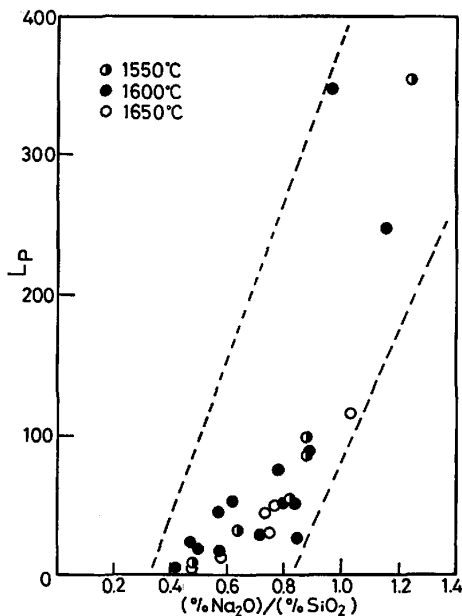


Fig. 5. Relation between L_P and slag basicity.

との関係について検討してもほぼ同様な結果を導くことができた。

3.1.2 塩基度の影響

Fe_2O_3 添加量を 20% 一定としてスラグ塩基度を変えた場合の脱りん結果を Fig. 4 に示す。塩基度が 1 以下の flux A-2, B-2 の場合でも脱りんが起り、塩基度の増加にともなつて脱りん速度は大きくなり最終りん濃度も低くなつてゐる。Fig. 5 は実験終了時における塩基度と L_P との関係を示したものであり、その概略的な傾向をある程度の範囲を設けて破線で表している。本実験の場合は低塩基度の条件下においても L_P の塩基度に対する依存性は大きく、その傾向はソーダ灰による溶銑脱りんの結果^{7)~10)} とほぼ同様である。しかし本結果の特徴として、彼らの結果では塩基度が 1 以下の場合 L_P は 0 であり全く脱りん反応が生じないことになるが、本結果ではこのような領域でも L_P は有限の値となつて脱りんが起ることである。これは実験温度が異なるため直接比較はできないが、主に C 濃度の差によるものと思われる。すなわち、本実験の場合は溶鉄中にほとんど C が存在していないため Fe_2O_3 添加量に応じて O は高位に保たれ、 Na_2O の活量の低い条件下においても脱りん反応が進行したものと思われる。なお、Fig. 5 においては 1600°C の結果が過半数を占めており、これらの中には Na_2O 量、 Fe_2O_3 添加量、初期りん濃度などの実験条件が 1550, 1650°C と異なる場合の結果も含まれているため同図の温度依存性は明確に現れていない。

3.1.3 温度の影響

Fe_2O_3 添加量、塩基度の異なる 6 種類のフラックスを用いて 1550, 1600, 1650°C の各温度で脱りん実験を行った。この場合温度の上昇にともなつて脱りんの反応速度は大きくなるが最終りん濃度は高くなる傾向を示し

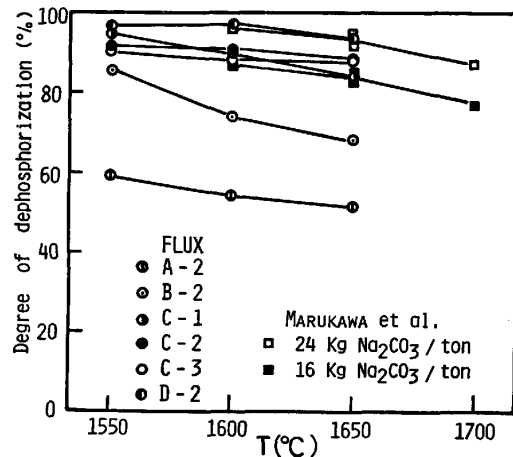


Fig. 6. Effect of temperature on the degree of dephosphorization.

た。これらの結果を脱りん率との関係で示すと Fig. 6 のようになり、高温ほど脱りん率は低下する。しかし、その依存性は小さく、丸川ら⁷⁾の行つた低炭未脱酸溶鋼のソーダ灰脱りんの結果(同図中の□■印)とよく一致している。

本実験の場合、最終りん濃度あるいは脱りん率におよぼす温度の影響は次の二点に起因するものと考えられる。

①本実験に用いた Na₂O·SiO₂ を主成分とするスラグは安定なものではあるが、実験終了時における(% Na₂O)は同一スラグにおいても高温ほど減少しており(cf. Table 1), 温度上昇にともなう(Na₂O)の気化減少に基づく要因

②本実験ではスラグ-溶鉄間ではほぼ平衡関係が得られていることから、CaO 系スラグの場合と同様脱りん反応の熱力学的要因

3.1.4 初期りん濃度の影響

flux C-2 を用い初期りん濃度を 0.28, 0.12, 0.05% と変えて実験を行つた。この場合、初期りん濃度の大小にかかわらずフラックス添加 15 min 後にはほぼ一定値となり、その最終りん濃度はそれぞれ 0.015, 0.010, 0.007% であつた。本実験の場合、添加するフラックス量が一定であるため初期りん濃度の増加は(P₂O₅)濃度の上昇を招き(cf. Table 1 flux C-2), りん分配の点から最終りん濃度は上昇するが、脱りんに対するスラグ利用率(単位スラグ量当たりの P₂O₅ 吸収量)の面からは初期りん濃度の高い場合の方が有利であるといえる。

3.2 Na₂CO₃ 添加フラックスの場合

Na₂O·SiO₂ に Na₂CO₃ を添加したフラックスを用いて脱りん実験を行い Na₂CO₃ の脱りん効果を調べた。この場合、脱りん反応が急速に進行したので実験時間を 15 min 間に短縮した。また、Na₂CO₃ 添加量が多い場合ほど激しく反応し、白煙を伴つた気化現象も著しくなつた。なお、Table 1-II に実験初期の P 濃度、終了時の P、O 濃度およびスラグ組成を示す。

3.2.1 Na₂CO₃ 添加量の影響

温度 1600°C で flux E~I を用いて脱りん実験を行つた場合の P 濃度の経時変化を Fig. 7 に示す。なお、同図中には Na₂O·SiO₂+Fe₂O₃ flux の場合に最も脱りん効果の良かった flux C-2 の結果も比較のため破線で示した。Na₂O·SiO₂ に Na₂CO₃ を添加したフラックスによる場合は Fe₂O₃ を添加した flux C-2 の結果と比較して初期の脱りん速度が極めて大きくなつている。また、Na₂CO₃ 量の増加とともに大きくなり、モル比で 0.5Na₂CO₃を含む flux I の場合は実験開始から 5 min

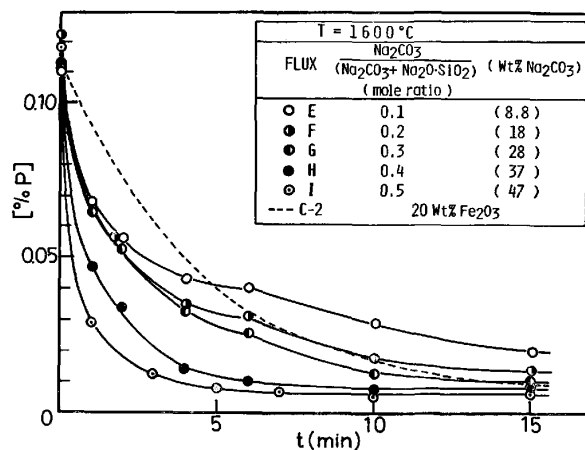


Fig. 7. Change of phosphorus content in liquid iron during runs in case of Na₂CO₃ addition.

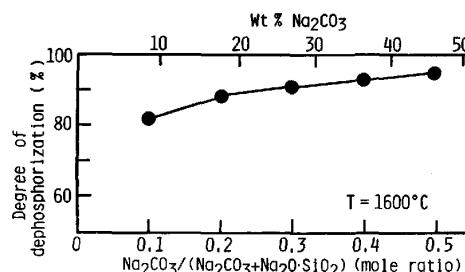


Fig. 8. Effect of Na₂CO₃ content added to Na₂O·SiO₂ on the degree of dephosphorization.

後には脱りん反応がほぼ終了している。これらの脱りん速度を脱りん初期の 1 min 間におけるスラグ-溶鉄間単位界面積当たりの脱りん量 ($\Delta[\%P]/\text{min}/\text{cm}^2$) で表せば flux E~I の場合では $3.3\sim 7.2\times 10^{-3}$ となり、flux C-2 の場合の脱りん速度 2.1×10^{-3} と比較して 1.5~3.5 倍速い。フラックス中の Na₂CO₃ は、後述するようにスラグ塩基度の増大や直接脱りん反応に寄与するなど脱りんに対して非常に有利に作用する[反応の Driving Force の増大]と同時に溶鉄の酸化に基づく CO ガス発生(後述の(2)式)によつて反応界面を乱し[攪拌作用]脱りん速度を増加させるものと考えられる。

また、最終りん濃度はいずれの場合も 0.02% 以下と低い値となつており、Na₂CO₃ 添加量の多い場合の方がより低下する傾向がみられる。Na₂CO₃ 添加量と脱りん率との関係を Fig. 8 に示す。脱りん率はいずれも 80% 以上であり、Na₂CO₃ の増加とともにほぼ直線的に上昇している。本実験では添加フラックス量を一定にしているため Na₂CO₃ 量の多い場合は相対的に Na₂O·SiO₂ 量が減少しフラックス中に含まれる SiO₂ 量は少なくなつている。したがつて、結果的には Na₂CO₃ の多い場合の方がより高塩基度の条件が得ら

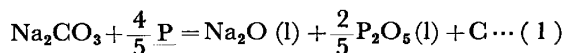
れ、脱りん率は向上したものと思われる。ただし、Table 1-II に示した実験終了時の結果ではスラグ塩基度がすべて1近傍の値となっており、これらの Na_2CO_3 を含むスラグでは脱りんの進行中は添加 Na_2CO_3 量に応じて高塩基度となるものの時間の経過とともに遊離の Na_2O は気化して最終的には $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ に近い組成になるものと考えられる。なお、このような気化現象について $\text{Na}_2\text{CO}_3(l)$ が一部 $\text{Na}_2\text{CO}_3(g)$ として蒸発すること⁴⁾や $\text{Na}_2\text{CO}_3(l)\rightarrow\text{Na}_2\text{O}(l)\rightarrow\text{Na}(g)$ として気化すること¹⁴⁾が報告されているが、本実験においても反応管上部に付着した物質を調べたところ、 Na_2CO_3 と金属ナトリウムであることが確認された。

また、添加された Na_2CO_3 は、後述するその酸化作用により添加量に応じた強い酸化力を生じることから、上記の塩基度低下の条件下においてもスラグの主成分となつている $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ による脱りんを推進し、間接的にも脱りん率の向上に寄与しているものと考えられる。

一方、Fig. 7 において flux E, F, G の脱りん曲線は実験開始から約 6 min のところでやや屈曲していることが認められ、脱りんの進行が緩慢になつていることから約 6 min 経過時を境にしてその前後の脱りん反応に若干の変化があるものと推察される。けい酸ナトリウム A~D に Fe_2O_3 を添加したフラックスによる脱りんの場合にはこのような現象は認められなかつたことや、 Na_2CO_3 を添加したフラックスによる脱りんでは初期の脱りん速度が速くなること、および後述するように直接 Na_2CO_3 と \underline{P} が反応することなどから考えれば、約 6 min までの脱りんは主に Na_2CO_3 が脱りに寄与しているものと予想される。

3.2.2 脱りん反応

本実験に用いた $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$ flux による脱りんにおける脱りん反応について検討を行った。本実験において脱りん初期には主に Na_2CO_3 が脱りん作用に寄与しているものと予想されたが、この Na_2CO_3 と \underline{P} との反応について井上ら⁴⁾は(1)式を報告している。



したがって(1)式で脱りんが進行する場合を考えると \underline{C} が生成されることになる。彼らの報告では、この \underline{C} は完全にはメタル中に溶解せず一部はスラグ中に遊離の形で存在するとしている。本実験では(1)式の脱りん反応を検証するために実験開始から 4 min 後および最終の 15 min 後における溶鉄の \underline{C} 濃度を調べた。これらの結果を添加の Na_2CO_3 量に対してプロットすると Fig. 9 のよ

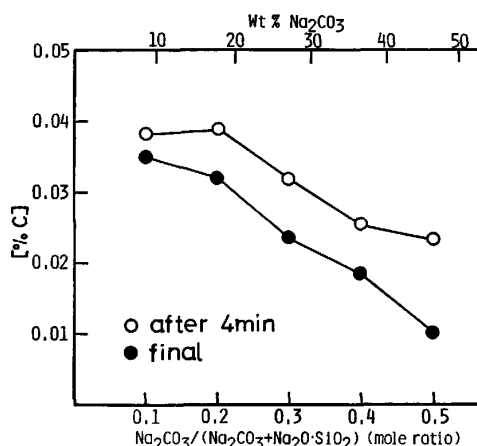
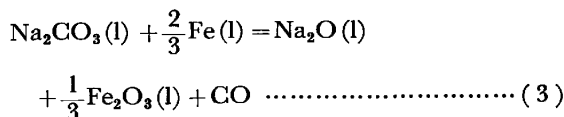
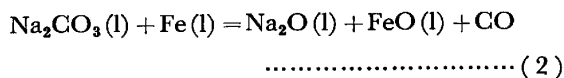


Fig. 9. Relation between content of Na_2CO_3 added to $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ and carbon content in liquid iron.

うになる。

本実験では実験初期の \underline{C} は 0.003% 以下であるからどの場合も明らかに \underline{C} が増加しており、(1)式の反応が生じていることは明らかである。ここで、モル比 0.1 の Na_2CO_3 を含む flux E による脱りんについて初期の 6 min までの脱りんが(1)式に基づき生じたものとして生成される \underline{C} 量を求めると 0.085 g となり、これがすべて試料溶鉄 (250 g) 中に溶解するものと仮定すると \underline{C} は 0.034% 増となるから実験初期の \underline{C} を含めて Fig. 9 の結果 (0.035~0.038% \underline{C}) と一致する。したがって、本実験の Na_2CO_3 を含むフラックスによる脱りんでは(1)式の反応が起こり、その際生じる \underline{C} はほぼ全量溶鉄中に入るものと考えられる。ただし、この \underline{C} 値は Na_2CO_3 添加量が増せば幾分増加すると考えられるが、Fig. 9 の結果では逆に減少している。また 4 min から最終の 15 min の間にも脱炭されている。これは後述する Na_2CO_3 の酸化作用の影響を受けて溶鉄中の \underline{O} が増加するため、脱炭反応が生じ \underline{C} は低下したものと考えられる。なお、上述の計算を試みた flux E の場合が最もこの影響は少なくなる。

一方、本実験においては実験終了時におけるスラグの分析結果 (Table 1-II) においてスラグ中に (T.Fe) が 2~22% 存在していたことから添加した Na_2CO_3 は(2)~(5)式の反応で溶鉄を酸化するものと考えられる。



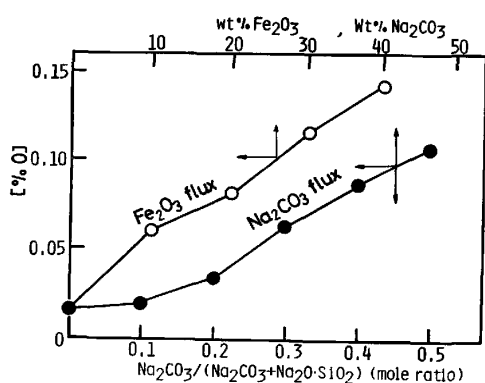
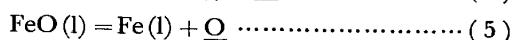
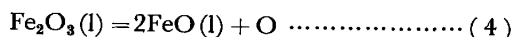


Fig. 10. Relations between content of Na₂CO₃ or Fe₂O₃ added to Na₂O·SiO₂ and oxygen content in liquid iron.

Table 2. Comparison of the FeO content in slag between calculation and experiment.

flux	(%FeO) _{calc.}	(%T.FeO) _{exp.}
E	2.9	2.9
F	7.8	8.3
G	12.4	17.8
H	18.3	23.1
I	26.8	28.8



この点を調べるために実験終了時における溶鉄中のO濃度を求めた。この結果をFig. 10に示す。O濃度は添加したNa₂CO₃量に対応してほぼ直線的に増加しておりNa₂CO₃による溶鉄の酸化作用は明らかである。また、同図中には前述のNa₂O·SiO₂+Fe₂O₃ fluxによる結果も示したが、Fe₂O₃の酸化作用と対比するとモル比0.5(47 wt%)のNa₂CO₃を含むflux Iの場合ほぼ30% Fe₂O₃添加の場合に相当している。

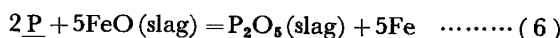
Na₂CO₃の酸化作用について次のような定量的検討を行った。すなわち、添加したNa₂CO₃は(1)式の反応で一部直接脱りに消費されるが残りのNa₂CO₃はすべて溶鉄の酸化に使われたものと考え、(2)式の反応より生成される(FeO)の濃度を算出した。この計算値(%FeO)_{calc.}と実験終了時の値(%T.FeO)_{exp.}の比較をTable 2に示す。なお計算に際して、(5)式のOの供給および(1)式の脱りん反応の結果生成されたCの脱炭反応に対して消費されるFeOの減少を考慮した。また、試料溶鉄の重量はサンプリングによつて時間とともに減少するがここでは実験初期の値を用いた。一方、スラグ重量は本実験のスラグ成分のうち実験中に変化しないSiO₂に着目し、実験前後の(SiO₂)濃度から推定した最終スラグの重量を用いて計算した。Table 2に示した結果ではflux G, Hの場合計算値は実験値よりい

くぶん小さくなつてはいるが、全体的には両者はほぼ一致しており、添加したNa₂CO₃の一部は脱りに、残りの大部分は溶鉄の酸化に使われたことが明らかである。

3.3 脱りん平衡

本実験ではNa₂O·SiO₂を主体としたスラグを用いていることやCをほとんど含まない溶鉄系で脱りんを行っていることから、スラグの気化減少や復りんが抑えられ実験最終段階でPはほぼ一定値となつている。したがつてこの段階でスラグ-溶鉄間の平衡関係が成立つていると考え脱りん平衡について検討を加えた。

これまでソーダ系スラグについての脱りん平衡はほとんど報告がないが、山本ら⁸⁾はソーダ灰による溶鉄精錬の結果から見掛けの脱りん平衡値を求めている。しかし、ここで彼らはCaO系スラグにおけるWINKLERら¹⁵⁾の考え方を参考にしfreeの(Na₂O)を取り扱つているが、本結果ではNa₂O/SiO₂ ≤ 1の場合が多く同様な整理はできない。そこで本結果の整理にあつては、取り扱いの簡単なBALAJIVAら¹⁶⁾¹⁷⁾のCaO系スラグについての脱りん平衡の考え方を参考にした。すなわち、脱りん平衡式を(6)式とし、その平衡濃度比log k_Pを(7)式で表す。



$$k_P = \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2(\%FeO)^5} \dots\dots\dots (7)$$

ここで濃度はすべて重量パーセントである。また、(FeO)濃度はtotal FeO濃度として取り扱うことも可能であり、本計算では(%T.FeO)を用いた。Table 1-I, IIに示した結果から(7)式を適用して求めたlog k_Pと(Na₂O)濃度の対数との関係を示すとFig. 11のようになる。なお同図には比較のためCaO系スラグにおけるBALAJIVAら¹⁶⁾¹⁷⁾、水渡ら¹⁸⁾の結果も示した。図よりNa₂O系スラグの場合もCaO系スラグの場合と同様にlog k_Pとlog(%Na₂O)との間に直線関係が

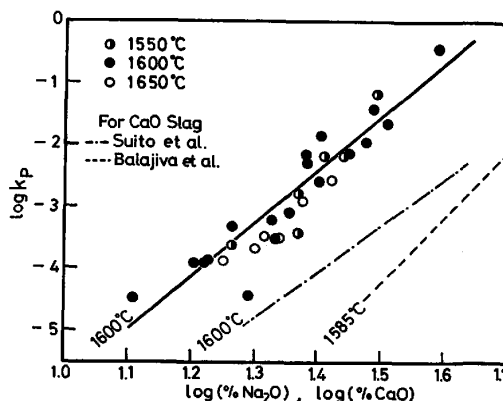


Fig. 11. Relations between log k_P and log(%Na₂O) or log(%CaO).

成立つているとみなすことができる^{†3}。図中に示した直線は 1600°C における結果であり、これを(8)式に示す。

$$\log k_p = 8.67 \log (\%Na_2O) - 14.55 \quad (1600^\circ C) \quad \dots\dots\dots (8)$$

なお、図によると温度変化による相違は明確に認められず、 $\log k_p$ の温度依存性はそれほど大きなものではないようである。ただし、本実験では 1550°C および 1650°C のプロットが少なく、また各温度でのばらつきが大きいいため定量的な検討はできなかつた。

また、本結果を CaO 系スラグの場合と比較すると、 $\log k_p$ の (Na_2O) 濃度による組成依存性は CaO の場合とほぼ同程度であるが、 $\log k_p$ の値は Na_2O 系スラグの方が対数値で 1.5~2.5 大きくなっている。すなわち、($\%T.FeO$) が同一で (Na_2O) と (CaO) の濃度が等しい場合 Na_2O 系スラグの分配比 $L'_P((\%P_2O_5)/[\%P]^2)$ は CaO 系スラグのその 30~300 倍大きい値となる。また、同一の ($\%T.FeO$) において (CaO) の 2/3~1/2 の濃度の (Na_2O) で同一の分配比 L'_P を得ることができることにもなる。なお、このような点について丸川ら⁷⁾ はソーダ灰精錬の特徴の一つとして、ソーダ灰系スラグは P_2O_5 の吸収能が生石灰系スラグの 2 倍以上あることを挙げており、本結果は彼らの見解とほぼ一致している。

4. 結 言

ソーダ灰精錬の基礎的研究の一つとして、あらかじめ作成した Na_2O-SiO_2 系 flux に Fe_2O_3 、あるいは Na_2CO_3 を添加したフラックスを用いて 1550, 1600, 1650°C の各温度において溶鉄の脱りん実験を行い以下に示す結果を得た。

(1) Na_2O-SiO_2 系 flux に Fe_2O_3 を添加したフラックスによる脱りんの場合塩基度が 1 以下の低い場合でも脱りん反応が起こる。また、分配比 L_P は添加 Fe_2O_3 量あるいはスラグ中の $T.Fe$ 量の一定値において最高値を示し、このピーク位置はスラグ塩基度が低い場合ほど高 Fe_2O_3 、($\%T.Fe$) 側にある。

(2) 塩基度の影響は大きく、その傾向はソーダ灰による溶鉄の脱りんの結果とほぼ同様である。しかし、1550~1650°C の温度範囲での温度の影響は、高温ほど Na_2O の気化や熱力学的要因により脱りに不利であるが、それほど著しいものではない。

(3) $Na_2O \cdot SiO_2$ に Na_2CO_3 を添加したフラックスによる脱りんの場合脱りん速度は大きい。また、添加した Na_2CO_3 は直接脱りん反応に寄与すると同時に溶鉄を酸化し (Na_2O) による脱りんも推進する。

(4) Na_2O-SiO_2 系スラグによる溶鉄の脱りん反応の平衡関係について次のように整理することができる。

$$\log k_p = \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2(\%T.FeO)^5} \\ = 8.67 \log (\%Na_2O) - 14.55 \quad (1600^\circ C)$$

(5) このような解析から、 Na_2O 系スラグによる脱りんは CaO 系スラグよりも効果的であることが判明した。

おわりに本研究の遂行にあたり試料の分析に御協力いただいた大阪大学工学部森田善一郎教授、上田 満氏、住友金属工業鋼管製造所岡 圭男氏、住友電気工業研究開発本部および神戸製鋼所神戸製鉄所技術部の関係者の各位に深く感謝いたします。また本研究は研究費の一部を昭和 55 年度文部省科学研究補助金 (奨励研究 A) によつて行われたことを記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN and W. R. MADDOCKS: JISI, 162 (1949), p. 249; 171 (1952), p. 128
- 2) A. I. VINOGRADOV et al.: Metallurg., 5 (1964), p. 9
- 3) W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenwes., 36 (1965), p. 861
- 4) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
- 5) 水渡英昭, 石坂 祥, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1848
- 6) T. MORIYA and M. FUJII: ISIJ, 21 (1981), p. 732
- 7) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 8) 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
- 9) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1896
- 10) 山田健三, 宮下芳雄, 栗山伸二, 中島龍一, 半田正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, 66 (1980), A 141
- 11) 野中 浩, 香月淳一: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1375
- 12) 中島長久, 土肥正治, 堀川 晃, 桑原達朗, 古崎宣: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 317
- 13) F. BARDENHEUER and P. G. OBERHAUSER: Stahl Eisen, 89 (1969), p. 988
- 14) 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
- 15) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 167 (1946), p. 111
- 16) K. BALAJIVA, A. G. QUARRELL, and P. VAJRA-GUPTA: JISI, 153 (1946), p. 115
- 17) K. BALAJIVA and P. VAJRAGUPTA: JISI, 155 (1947), p. 563
- 18) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2645

^{†3} 本実験では ($\%Na_2O$) が 15~40% と狭い範囲であるため $\log k_p$ と ($\%Na_2O$) との関係もほぼ同程度のばらつきで直線関係となる。その結果は $\log k_p = 0.176(\%Na_2O) - 6.90(1600^\circ C)$ で表すことができる。