

寄 書

NaOH-NaCl による固体高炭素フェロマンガ
粒の脱りん金子 恭二郎*・佐野 信雄*²Dephosphorization of Solid High-carbon Ferromanganese
by NaOH-NaCl

Kyojiro KANEKO and Nobuo SANO

Synopsis :

Solid ferromanganese particles ranging from 0.59 to 2.38 mm in diameter were dephosphorized using NaOH-NaCl melts at temperatures of 900 to 1 000°C. Thermodynamically, the oxidation of phosphorus from ferromanganese without oxidation loss of manganese is very difficult, and hence sodium hydroxide was chosen from the consideration that sodium has strong tendency to form the phosphate. The dephosphorization of 60 to 70% was attained at best with 10g of ferromanganese and 1gNaOH-2gNaCl mixture at 950°C by 2 hours treatment. Dephosphorization did not proceed when sodium chloride was not added to sodium hydroxide, in which case only manganese was oxidized.

1. 結 言

高濃度のマンガンあるいはクロムを含む鉄合金の脱りんは通常の酸化精錬では非常に困難であるが、著者らは高クロム合金の脱りんについて固体高炭素フェロクロム粒の場合は Na_2CO_3 あるいは K_2CO_3 によつて¹⁾、溶融 18% クロム合金では K_2CO_3 -KCl あるいは K_2CO_3 -KF の各フラックスによつて²⁾、それぞれほとんど酸化損失なくそれが可能であることを報告した。本報告は、上述の結果を背景に最近非磁性オーステナイト鋼として注目されている高マンガン鋼の原料である高マンガン鉄合金の脱りんを試みた若干の実験結果を述べたものである。

マンガン鉄合金を酸化精錬によつて脱りんする場合、クロム合金の場合と比較すると同一温度 (~1 300°C)、同一酸素ポテンシャルで酸化物が生成するときの合金中のマンガンおよびクロムの活量の比は $(a_{\text{Cr}})^{2/3}/a_{\text{Mn}} \approx 9$ になり³⁾、マンガンの酸化損失なく脱りんするためには、酸素ポテンシャルがクロム合金の場合よりも約一桁低い状態でりん酸塩化合物が生成しなければならない。この条件を満たし得る陽イオン種としてナトリウムに注目し、かつ酸素ポテンシャルが高くなりすぎないようにするために水酸化ナトリウムを利用した。しかし水酸化ナトリウムは融点 (328°C) および沸点 (1 388°C) がともに低く、高温では気化しやすいため、塩化ナトリウムと

混合融解して気化を抑えることにし、温度も低くして固体の高炭素フェロマンガ粒を処理した。

2. 実験方法および結果

実験方法はフェロクロム粒の脱りん¹⁾と同様である。反応管内をアルゴン雰囲気にして蓋つきのニッケルのつぼ (3 cmφ×4 cmH) 中に 10 g の高炭素フェロマンガ (C=6.8%, P=0.13%, Mn=74.5%, Si=0.08%) と所定量の NaOH と NaCl をそれぞれ混合して加え、一定時間処理した。りんと炭素分析は標準法によつたが、処理後の高炭素フェロマンガ試料中酸素量は 1 000°C の酸素気流中で同試料を恒量になるまで酸化して次式によつて酸素量を算出し、同様の酸化操作をした処理前の高炭素フェロマンガの酸素量との差として求めた。

酸素量 (%)

$$= \frac{(\text{酸化による重量増}) \times 100}{\{\text{試料重量} \times (1 - (\text{炭素}\%)) / 100\} + (\text{酸化による重量増})}$$

実験結果は Fig. 1 に 1gNaOH-3gNaCl のフラックスによる粒子直径 0.84~1.19 mm の各温度における脱りん率、処理後フェロマンガ中の炭素量および酸素量を時間の変化とともに示した。脱りん率 (D_p) および酸化量は 950°C で最適になつており、炭素量は実験したいずれの温度でも大差ない。処理後のフェロマンガは肉眼観察では粉化した様子もなく、粒子表面が酸化マン

昭和 57 年 3 月 5 日受付 (Received Mar. 5, 1982)

* 東京大学工学部 (現: (株) 茨木研究所) 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Ibaraki Lad. Co., Ltd., 16-24 Gakuenminami-cho Ibaraki 567)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

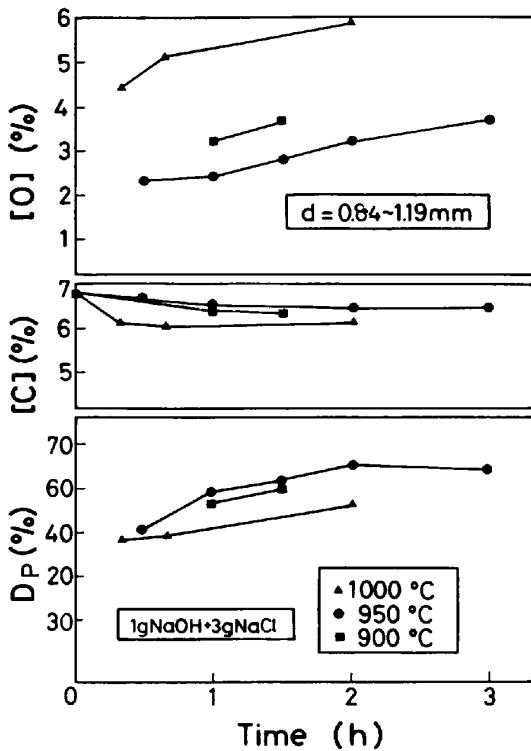


Fig. 1. Changes in the dephosphorization degree (D_p), oxygen and carbon contents in high-carbon ferromanganese particles (10g) with time at various temperatures.

ガンで覆われているが破碎すると破面は金属光沢をしていた。しかし金属 Ca あるいは Mg をそれらの金属の塩化物と融解して、高炭素フェロマンガンを還元脱りんした池田ら⁴⁾が示したように、りんはフェロマンガンの一次晶の粒界近傍に共晶りん化合物 ($(Mn, Fe)_3P$) として局所的に存在するので、本実験での脱りんもフラックスがき裂よりフェロマンガ粒子内に侵入して脱りんを有利にしていると考えられる。またフェロマンガ中の酸素量は 950°C で 2.3~3.7% に達し、時間の経過とともに漸増している。添加した NaOH が $2NaOH = 2Na + O + H_2O$ の反応で分解するとすれば、1g の NaOH から 0.2g の酸素が生じる。この全量の酸素が 10g のフェロマンガを酸化するとすれば、フェロマンガ中の酸素量は約 2.0% になる。このことから処理後のフェロマンガに付加した酸素は後述する (Fig. 3) ように NaOH および NaCl 中に含まれる水分に由来するものが無視できないと考えられる。

Fig. 2 は 950°C での 3 種類の粒径についての時間に対する脱りん率およびフェロマンガ中の酸素量を示した。フラックスは 1gNaOH-3gNaCl である。粒径が小さくなるほど脱りん率および酸素量は上昇するが、ある時間以後はわずかながら復りんしている。

Fig. 3 は 950°C, 処理時間 2 時間に一定して、1g の

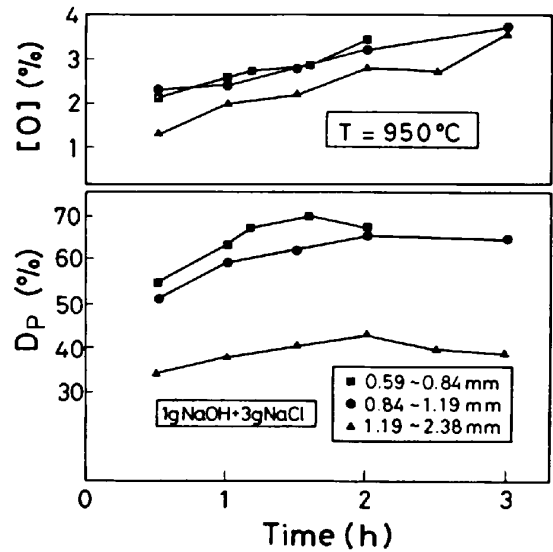


Fig. 2. The effect of the particle size on the dephosphorization degree (D_p) and oxygen contents in high-carbon ferromanganese particles (10g) at 950°C.

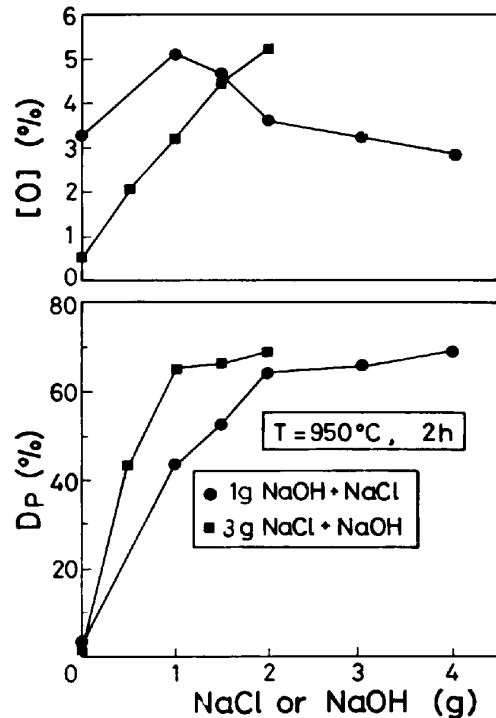


Fig. 3. The effect of the addition of NaCl to NaOH(1g) or NaOH to NaCl(3g) on the dephosphorization degree (D_p) and oxygen contents in high-carbon ferromanganese particles (10g).

NaOH に対して NaCl の量および 3g の NaCl に対して NaOH の量をそれぞれ変化させたときの脱りん率とフェロマンガ中の酸素量を示した。1g の NaOH に対して NaCl を加えた場合、脱りん率は 2g の NaCl までは増加していくが、それ以上の量ではほぼ一定になり、酸素量は 1g の NaCl まで増加したがそれ以上では漸次

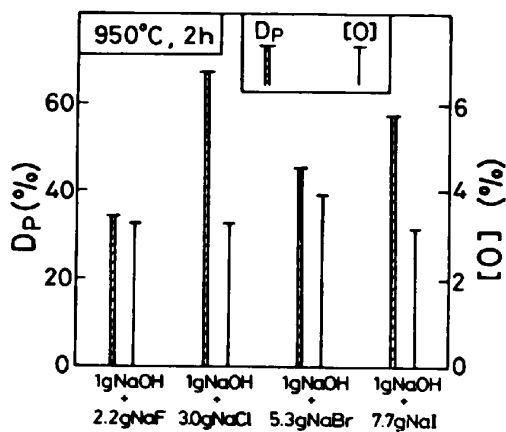


Fig. 4. The effect of the addition of 0.051 mol of various alkaline halides to 1g NaOH on the dephosphorization degree (D_p) and oxygen contents in high-carbon ferromanganese particles (10g) at 950°C.

減少した。また 3g の NaCl に対して NaOH を加えたとき、1g の NaOH の量までは脱りん率が上昇し、それ以上の添加量では横ばいになったのに対して、酸化量は NaOH の量とともに直線的に増加した。NaOH あるいは NaCl が単味るときはまったく脱りんしなかつたにもかかわらず、酸素量はそれぞれ 3.3% あるいは 0.6% に達しており、Fig. 1 で述べたように、フラックス中にあらかじめ含まれている水分が酸化の原因と考えら

れる。

Fig. 4 は 1g の NaOH に対して各ハロゲン化ナトリウムを 0.051 mol 加えて 950°C, 2 時間処理したときの脱りん率およびフェロマンガンの酸化量を示す。これは塩素と比較してハロゲン元素が脱りん率および酸化にどのように影響を及ぼすかを実験した結果である。脱りん率は実験したハロゲン化物の中で塩化物が最も大きく、次いでヨウ化物であり、周期律表の順序との相関は見られなかつた。フェロマンガンの酸化はどの元素でもほぼ同一レベルであつた。

以上の結果から NaOH 単味でフェロマンガンを処理する場合はマンガンを酸化するのみでナトリウムは蒸発損失するが、NaCl を共存させれば酸化脱りんが可能なことを示した。しかしこの場合でも、NaOH に含まれる酸素は多くはフェロマンガンの酸化に費される。

文 献

- 1) 金子恭二郎, 佐野信雄, 小野田初男, 松下幸雄: 鉄と鋼, 66 (1980) 14, p. 2095
- 2) 川河田美裕, 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982) 6, p. 618
- 3) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5 [Academic Press, New York]
- 4) 池田隆果, 松尾 亨, 村山順一郎: 鉄と鋼, 67 (1981) 4, S 129