

© 1983 ISIJ

炭酸ナトリウムによる炭素飽和溶鉄中の シリコン, りん, バナジウムの酸化挙動

論文

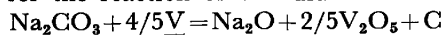
井上 亮*・水渡 英昭*²

Oxidation Behavior of Silicon, Phosphorus and Vanadium in Carbon-saturated Iron Melt by Sodium Carbonate

Ryo INOUE and Hideaki SURTO

Synopsis :

From an experiment that Na_2CO_3 reacted with solid Fe-54% V alloy at 1100°C, the following equation was derived for the reaction of vanadium oxidation by soda ash.



Vanadium valencies in the soda flux (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeO}$) reacting with carbon-saturated iron melt have been examined as a function of time. The V_2O_5 produced by the above equation was found to gradually reduced by carbon and/or silicon, changing to the valency $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+}$. The reduction rate of vanadium oxide was reduced by the addition of iron oxide.

The oxidation behavior of phosphorus, vanadium, and silicon in carbon-saturated iron melt has been studied by use of soda flux (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) at 1300°C. The oxidation of phosphorus and vanadium were initially retarded if a small amount of flux was added by installments and after the end of flux addition the reversion of phosphorus and vanadium occurred. In comparison with the results obtained in the addition of soda flux by a lump, the retardation of initial oxidation was explained by the fact that the reversion rate of phosphorus and vanadium was considerably fast. The effect of Fe_2O_3 addition to the flux was found to be significant in both experiments using a lump and installment additions. The extensive removal of vanadium was observed in the addition of Fe_2O_3 by installments, while neither dephosphorization reaction nor the vanadium reversion took place. The same oxidation behavior found in the $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ flux was obtained in an experiment using the $\text{CaO-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ flux.

1. 緒 言

ソーダ灰による溶鉄予備処理により, りん, 硫黄が同時に除去される以外に脱珪, 脱バナジウム反応が生じることは以前から知られていた。また溶鉄からのバナジウム回収に関する研究も 1930~1940 年頃, ドイツでなされている^{1)~5)}。近年, 我が国においてソーダ灰による新製錬プロセスが注目されるにつれて, これに関連した研究も活発になされてきている。この新しい製鋼プロセスでのバナジウム回収率を高めるためには, 脱珪処理およびソーダ灰精錬(脱りん, 脱硫)の2つの処理でのバナジウムの挙動について考察する必要がある。

著者らは先にこの脱珪処理でのバナジウムの挙動を明らかにするための基礎的研究として, MgO 飽和 CaO-MgO-FeO_x-SiO₂ 系スラグ-溶鉄間のバナジウムの分配比を 1550°~1650°C で求め⁶⁾, りんの分配比のデータと比較して, 脱珪処理でのりん, バナジウムの挙動につ

いて検討を行つた。その結果, バナジウムの分配比 (V)/[V] はりんの分配比 (P)/[P] と比べて約1桁大きい値を示したが, 炭素飽和溶鉄-スラグ系での (V)/[V] 比は (P)/[P] より小さいことがわかつた。

本研究ではソーダ灰精錬でのシリコン, りん, バナジウムの酸化挙動に注目した。ソーダ灰焙焼により含バナジウム磁鉄鉱またはバナジウムを含むスラグからのバナジウム回収に関する研究報告が数多くみられる。また直接, 含バナジウム溶鉄にソーダ灰を添加してバナジウムを回収する方法については EICHHOLZ と OELSEN⁷⁾ および VOROBEV ら⁸⁾の報告がある。後者ではソーダ灰を添加することによつて, $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ 脱バナジウム生成物の周囲にソーダ系の化合物(易溶性珪酸ナトリウム)が形成され, 水溶性になつてバナジウム回収率が高くなると述べている。一方, 前者では脱りん, 脱硫と同じくソーダ灰を添加することにより, 直接バナジウムを水溶性の脱バナジウム生成物 (NaVO_3) として回収している。

昭和 57 年 7 月 8 日受付 (Received July 8, 1982)

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

*² 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)

近年、ソーダ灰による溶銑予備処理の一連の研究で、丸川ら⁹⁾、BAOKUI ら¹⁰⁾¹¹⁾ はソーダ灰による溶銑中のバナジウムの回収に関する研究を報告している。しかし、丸川らの結果と BAOKUI らの結果はシリコン、りん、バナジウムの酸化挙動が異なっている。すなわち BAOKUI らの結果は脱珪、脱りん、脱バナジウムが同時に進行しているが、丸川らの結果では脱珪が進行した後、脱りんが、脱りんが進行後、脱バナジウムが進行している。本研究ではこの反応停滞に注目して炭素飽和溶鉄中のシリコン、りん、バナジウムの酸化挙動について Na_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CaO-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスを用いて調べた。また Na_2CO_3 とバナジウムとの反応機構を調べる実験も行った。処理後のソーダ系スラグ中の脱バナジウム生成物が水溶性となるためにはスラグ中のバナジウムが 5 価となる必要があるためにスラグ中のバナジウムの価数の経時変化を調べる実験も行った。

2. 実験方法

2.1 Na_2CO_3 とバナジウムの反応機構

Na_2CO_3 とバナジウムの反応機構を調べるために用いた方法は著者らが先に報告¹²⁾ したのと同じである。すなわち、アルミナるつぼにて Na_2CO_3 特級試薬 (3.0 g) と Fe-2.74%C-2.11%V (24.7 g) を 5 min 間、1400°C で反応させた後、るつぼごと炉外に取り出した。スラグ相中の全バナジウム、 V^{5+} 、遊離炭素、全鉄およびメタル相中のバナジウム、炭素を化学分析により求めた。同様の方法にてアルミナるつぼで Na_2CO_3 (5.4750 g) と Fe-54.31%V 合金 (1.5261 g) を 1100°C で 4.5 min 反応させた後、るつぼごと炉外に取り出しスラグ全量について全ナトリウム、 CO_3^{2-} 、全バナジウム、遊離炭素、全鉄を、またスラグ中に存在する未反応の Fe-V 合金の全 V を分析により求めた。

2.2 スラグ中のバナジウムの価数

1270°C において 0.16%Si, 0.18%P, 0.09%V を含む炭素飽和溶鉄 (420 g) に Na_2CO_3 (40 g/5) を 30 s ごとに 5 分割で添加した。メタル相中のシリコン、りん、バナジウムおよびスラグ相中の V^{5+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} の経時変化を求めた。実験中は黒鉛棒で攪拌し、メタル、スラグのサンプリングにはそれぞれ黒鉛および石英製のものを用いた。スラグ中のバナジウムの価数に及ぼす種々の因子を調べるためにフラックス中の酸化鉄濃度および初期シリコン濃度を変えた実験を行った。0.35%Si, 0.20%P, 0.09%V を含む炭素飽和溶鉄に Na_2CO_3 (40 g)-FeO (20 g) を 30 s ごとに 5 分割で添加した。

2.3 シリコン、りん、バナジウムの経時変化

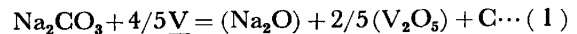
実験装置、方法は前報¹³⁾ と同じである。20 g, 40 g のフラックス量添加の実験ではフラックスをタブレット状に成形し、1 min ごとに 5 分割で添加したが、6 g, 12 g のフラックス量添加の実験では薄いビニール袋にフラックスを入れて 30 s ごとに 10 分割で添加した。前報¹³⁾ と同様にフラックス添加終了以後も復りん、復バナジウム現象をみるために攪拌を行った。6 g, 12 g の実験の終了後にはスラグの存在は認められたが、サンプリングできる量でなかつたので分析は行っていない。

本実験で用いた化学分析の方法は前報¹²⁾¹³⁾ で述べてあるので省略する。ただし、 Na_2CO_3 とバナジウムの反応機構を調べる実験ではメタル中のバナジウム濃度 1% 以上では硫酸第一鉄アンモニウム滴定法 (JIS-G-1221)、それ以下では N-BPHA 抽出吸光光度法 (JIS-G-1221) を用いた。スラグ中のバナジウムの価数を求める方法はスラグ中のバナジウムが V^{5+} と V^{4+} または V^{4+} と V^{3+} の対として存在し、 V^{5+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} の共存はないと仮定して過マンガン酸カリウム滴定法^{14)~16)} によつた。 V^{5+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} の分析値はスラグ中の全鉄を原子吸光光度法 (JIS-M-8204) で求め、それがすべて FeO であると仮定して補正を加えた。

3. 結果および考察

3.1 Na_2CO_3 とバナジウムとの反応

Na_2CO_3 と Fe-C-V 合金とを反応させたときの反応前後のスラグ、メタル組成を Table 1 に与える。反応前の Fe-C-V 合金中の炭素濃度 (2.74%) は反応後 3.15% まで増加し、バナジウム濃度は 2.11% から 0.276% まで減少している。反応後のスラグ中のバナジウムはほとんど V_2O_5 として存在している。以上の事実および実験中に Na_2CO_3 と炭素との反応以外の CO ガス発生が全くなかつたと仮定すれば Na_2CO_3 とバナジウムとの反応は次式で与えられる。



(1) 式の反応は著者らが以前に Na_2CO_3 とりんとの反応で求めた式と同じく、炭素析出反応である¹²⁾。溶鉄

Table 1. Reaction of Na_2CO_3 with Fe-2.74% C-2.11% V melt in an Al_2O_3 crucible. (In Argon at 1400°C after 5 min)

initial		final					
Metal		Metal		Slag			
V	C	V	C	T.V	V^{4+}	free C	T.Fe
2.11	2.74	0.276	3.15	13.3	0.33	0.016	0.043

Table 2. Reaction of Na_2CO_3 with Fe-54% V alloy in an Al_2O_3 crucible. (In Argon at 1100°C after 4.5 min) (wt%)

initial		final											
Metal (1.5261 g)		Metal (1.2354 g)		Powder (0.1907 g)		Slag (1.958 g)				Filtered Solution			
V	C	V	C	V	C	T. Na	CO_3^{2-}	T. V	V^{4+}	T. Fe	free C	T. Na	T. V
54.31%	0.131%	54.06%	0.150%	3.69%	23.3%	42.7%	51.64%	2.56%	0.04%	0.044%	0.086%	1.54 g	0.104 g

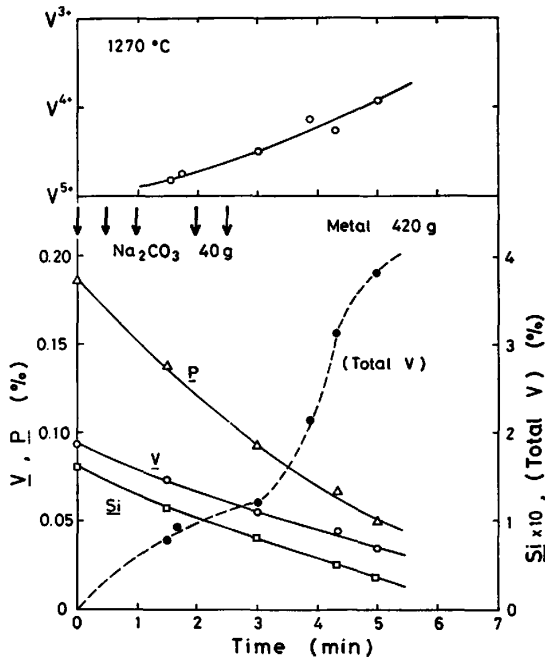
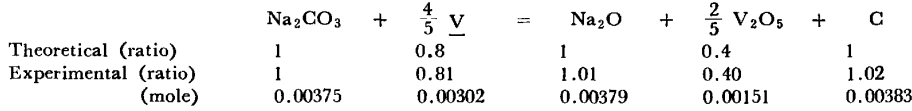


Fig. 1. Variation of Si, P and V in metal, and content and valency of V in slag with time for Na_2CO_3 flux.

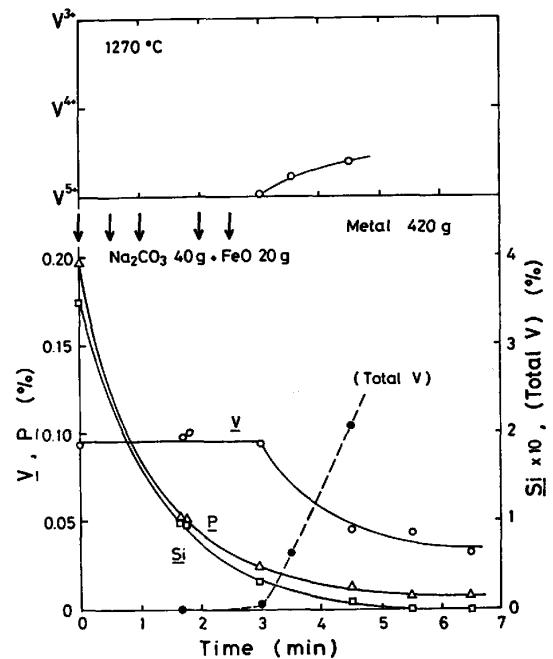


Fig. 2. Variation of Si, P and V in metal, and content and valency of V in slag with time for Na_2CO_3 -FeO flux—Effect of FeO addition and initial content of Si.

中の炭素濃度は Table 1 に与えるごとく増加していたが、この増加量と(1)式の反応で生じたと考えた炭素量とは一致しなかつた。この理由は(1)式の反応で生じた炭素が Na_2CO_3 または V_2O_5 の還元に使われたためと考えられる。

つぎに Na_2CO_3 (5.4750 g) に Fe-54.31%V (1.5261 g) を 1100°C, 4.2 min 反応させたときの反応前後のスラグ，メタルに組成を Table 2 に示す。これらの結果を用いて(1)式で与えた反応の反応物，生成物のモル数を求めた。その結果も Table 2 に与える。Table 2 中の powder はスラグを水で溶かした時の残渣である。また filtered solution はそのときのろ液を意味する。Table 2 から明らかなように、(1)式の反応の化学量論係数と本実験結果から求めたそれらとは非常によく一致していることがわかる。この事から Na_2CO_3 とバナジウムとの反応は(1)式で生じていると結論づけられる。

3.2 スラグ中のバナジウムの価数

0.16%Si, 0.18%P, 0.09%V を含む炭素飽和溶鉄(420 g) に Na_2CO_3 (40 g) を 5 分割で添加した実験結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から明らかなようにシリコン，りん，バナジウムは時間と共に減少し、フラックス添加終了後も減少し続けている。Fig. 1 中の V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} の目盛は V^{4+} - V^{5+} 間は $\text{V}^{4+}/(\text{V}^{4+} + \text{V}^{5+})$ 比， V^{3+} - V^{4+} 間は $\text{V}^{3+}/(\text{V}^{4+} + \text{V}^{3+})$ 比を表したものである。スラグ中の V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} 濃度は添加中に $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ に変化している。添加終了後、脱珪，脱りん，脱バナジウムが起こっているが、 $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ としたいにバナジウムの価数は減少している。バナジウムを水溶性として回収する立場からスラグ中のバナジウムの価数はできる限り V^{5+} とすることが望ましい。

この目的のために FeO を加えた Na_2CO_3 (40 g)-FeO

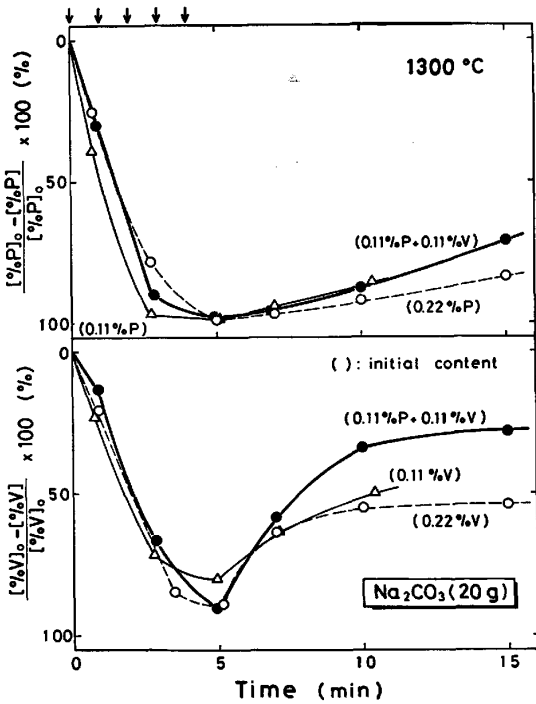


Fig. 3. Variation of P and V in metal with time by installments addition of Na_2CO_3 flux—Effect of initial content.

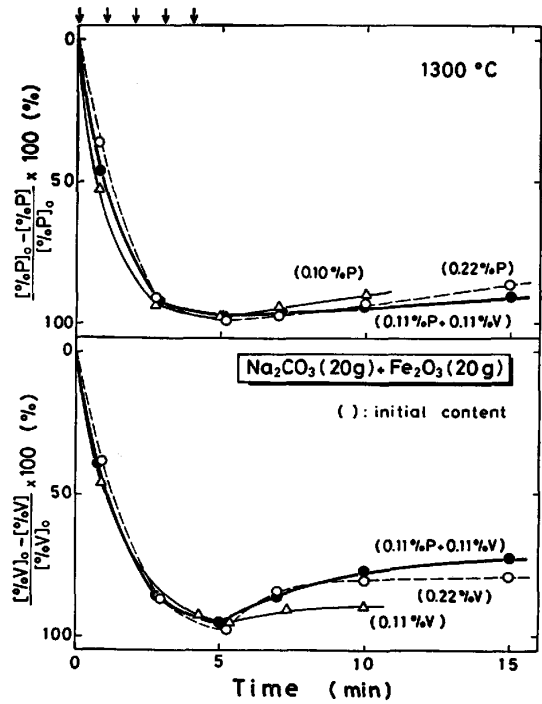


Fig. 4. Variation of P and V in metal with time by installments addition of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ flux—Effect of initial content.

(20 g) 系フラックスを用いた実験を行った。0.35%Si, 0.20%P, 0.09%V を含む炭素飽和溶鉄にこのフラックスを添加したときのメタル中のシリコン, りん, バナジウムおよびスラグ中のバナジウムの価数の経時変化を Fig. 2 に示す。酸化鉄として Fe_2O_3 でなく, FeO を添加した理由はバナジウムの価数の分析が Fe^{2+} , Fe^{3+} 共存下ではできないためである。Fig. 1 に示した結果と異なり, シリコン, りんは低下するが, バナジウムはシリコンが 0.04%, りんが 0.03% 以下になるまで低下せず停滞している。初期シリコン濃度が高いとバナジウムを酸化するに十分なスラグ/メタル界面の酸素ポテンシャルにならないために Fig. 2 に示したように停滞が現れたと思われる。このことは後述するがフラックスの分割添加ではシリコン濃度が高いとシリコンによる復バナジウム反応が生じ, 脱バナジウム反応が停滞していることと対応している。添加終了後のスラグ中のバナジウムはほぼ V^{5+} として存在しているがこれは酸化剤として FeO を添加した為である。初期シリコン濃度の他に, 添加フラックス量, フラックス添加方法 (一括, 分割添加) についてもこれらの停滞現象は関係があると思われる。これらの点について以下の章で詳細に検討する。

3.3 シリコン, りん, バナジウムの酸化挙動

a) 初期りん, バナジウム濃度, フラックス添加量
りんまたはバナジウムを 0.1, 0.2% およびりん,

バナジウムを共に 0.1% ずつ含む炭素飽和溶鉄 420 g に Na_2CO_3 (20 g), Na_2CO_3 (20 g)- Fe_2O_3 (20 g) および Fe_2O_3 (20 g) を 1 min ごとに 5 分割で添加した実験を 1300°C で行った。これらの実験での初期シリコン濃度は 0.03% である。その結果を Fig. 3~5 に示す。

Fig. 3 に与えた Na_2CO_3 の結果から初期 0.1%P, 0.2%P 濃度の場合, 共に脱りん率には大きな差が認められない。同様に脱バナジウム率についての初期バナジウム濃度の影響は見られない。しかし, 0.1%P, 0.1%V を共に含む実験の場合には脱バナジウムは初期で少し遅れて始まることが Fig. 3 からわかる。復バナジウム速度が復りん速度よりも大きく, 初期バナジウム濃度に戻らず一定値に近づく傾向を示している。これは脱バナジウム生成物を含むスラグが炭素によつて還元されて融点の高い化合物 (例えば V_2O_5 融点 2070°C, $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ 融点 1750°C¹⁷⁾) が形成されることによりスラグが固体化しメタル相中にバナジウムが戻りにくくなったためと考えられる。スラグの性状については実験中または実験後スラグが少量のため観察できなかった。従つて, バナジウムを含む酸化物の状態図を参考にしてスラグの性状を考察した。

0.1%P, 0.1%V を含む実験でりんが加わると復バナジウムがより起こりやすくなっているのはスラグ中の P_2O_5 濃度が大きくなると Na_2O がスラグ中に残存しや

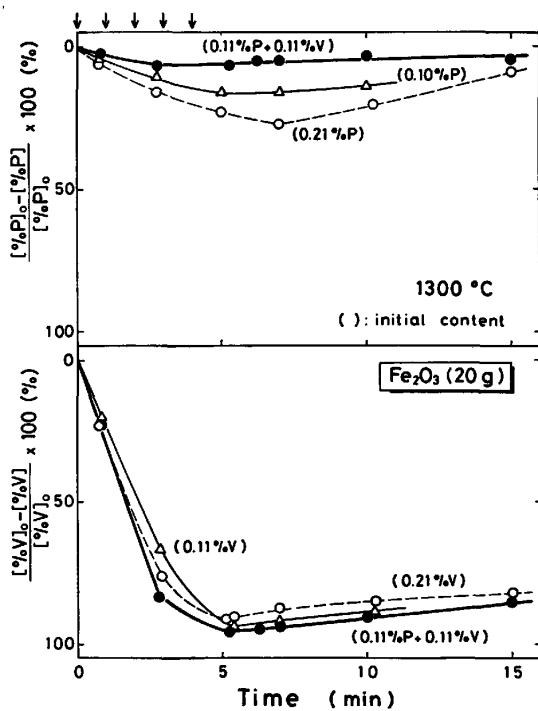


Fig. 5. Variation of P and V in metal with time by installments addition of Fe_2O_3 flux—Effect of initial content.

すくなく、スラグの固体化を防げるために復バナジウムが大きくなったものと考えられる。復バナジウム速度が小さくなつてから復りん速度が大きくなつてい。復バナジウム速度と比べれば復りん速度は小さい。初期りん、バナジウム濃度の違いによつて若干の脱りん率、脱バナジウム率、復りん率、復バナジウム率の差は見られたが、フラックス添加量が 20 g と多いために顕著な停滞現象は見られなかつた。

次に Fig. 4 に示した $\text{Na}_2\text{CO}_3(20\text{ g})-\text{Fe}_2\text{O}_3(20\text{ g})$ フラックスの実験結果について説明する。 Na_2CO_3 に Fe_2O_3 を 20 g 添加することによつて脱りん、脱バナジウム速度はわずかに大きくなつた。また Fig. 3 で見られた初期の脱バナジウムの停滞は認められなかつた。復りん、復バナジウム反応は Fe_2O_3 を添加することにより起こらなくなつた。この復りんがおさまつた理由は気化脱りんが生じたことも考えられる¹³⁾が、 Fe_2O_3 添加によりスラグ/メタル界面の酸素ポテンシャルが高くなり復りんしにくくなつたためと考えられる。復バナジウムについては高融点の $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ が形成されやすくなつて、復バナジウムがおさまつたと思われる。

Fig. 5 に示した $\text{Fe}_2\text{O}_3(20\text{ g})$ 添加の実験でも初期 0.1 %P、0.2%P では 20~30% 脱りんが生じている。フラックス添加終了後も脱りんは進行し、その後復りんして初期りん濃度までもどる傾向にある。このことから Fe_2O_3

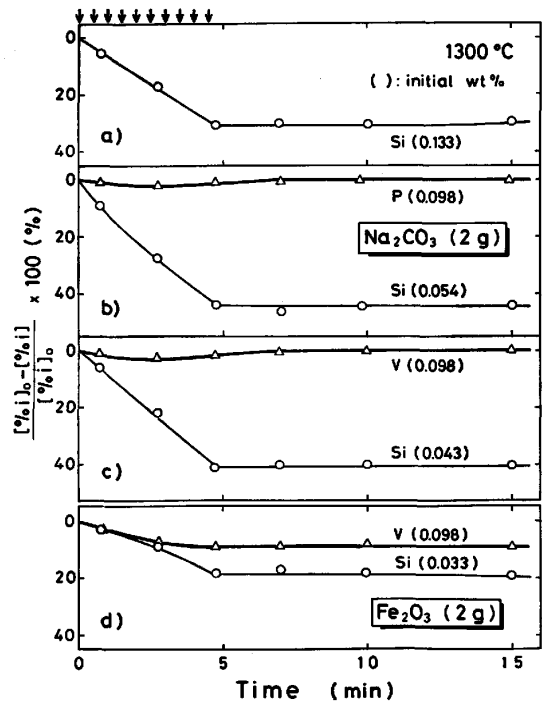


Fig. 6. Variation of Si, P and V in metal with time by installments addition of Na_2CO_3 (a~c) or Fe_2O_3 (d) flux—Effect of flux weight.

添加量が多い場合、 CaO を加えなくても気化脱りんではなく脱りんが進行することは興味ある結果である。 Fe_2O_3 添加による脱バナジウム率は、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスによるそれとほぼ同じ程度であるが、復バナジウム速度は小さい。これは先に述べた融点の高い $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ スピネルの形成による。実験後のスラグのX線粉末回折法により $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ の存在は確かめた。

シリコン、りん、バナジウムを含む炭素飽和溶鉄の停滞現象をみるために 2 g のフラックス量を分割添加した実験を行つた。その結果を Fig. 6 に示す。0.1%Si を含む炭素飽和溶鉄に $\text{Na}_2\text{CO}_3(2\text{ g})$ を 30 s ごとに 10 分割添加した結果を Fig. 6(a) に、また 0.05%Si、0.1%P を含む溶体に $\text{Na}_2\text{CO}_3(2\text{ g})$ を添加した結果を Fig. 6(b) に示す。脱珪反応は生じているが脱りん反応は起こっていない。Fig. 6(c) から明らかなごとく、0.04%Si、0.1%V の実験についても脱珪反応は生じているが脱バナジウム反応は生じていない。一方、 $\text{Fe}_2\text{O}_3(2\text{ g})$ を 10 分割添加した実験では脱珪、脱バナジウム反応が生じていることが Fig. 6(d) からわかつた。

(b) Na_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ フラックス 0.1%Si、0.1%P、0.1%V を含む炭素飽和溶鉄 (420 g) に $\text{Na}_2\text{CO}_3(6\text{ g})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(6\text{ g})-\text{Fe}_2\text{O}_3(6\text{ g})$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3(6\text{ g})$ を 30 s ごとに 10 分割添加した実験を行つ

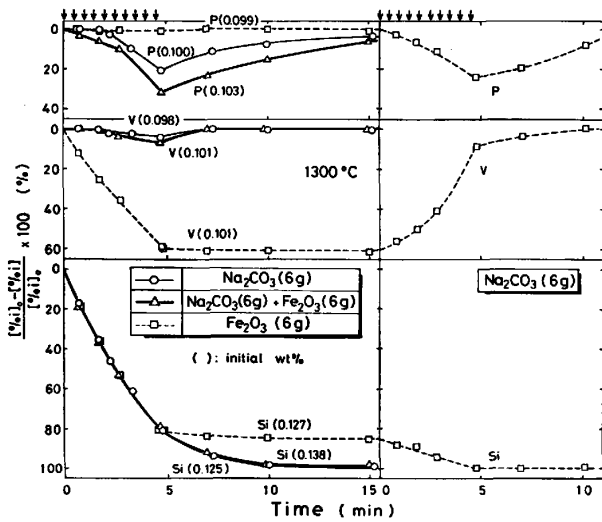


Fig. 7. Variation of Si, P and V in metal with time by installments addition of Na_2CO_3 , Fe_2O_3 or $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ flux.

た。その結果を Fig. 7 に与える。 Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ フラックスの実験においてシリコン、りん、バナジウムの順序で酸化されている。この程度のフラックス添加量では脱りん、脱バナジウム反応に停滞が生じている。また、りんが初期濃度まで戻る傾向にあることからこの程度のフラックスの分割添加では気化脱りん反応は起こっていない。酸化除去率が $\text{Si} > \text{P} > \text{V}$ の順序である理由は Na_2CO_3 とシリコン、りん、バナジウムとの反応の自由エネルギーの大小および後述する一括添加実験結果 (Fig. 8) および前述の実験結果 (Fig. 3) から明らかとなっており、復バナジウム速度が復りん速度よりも大きいため見掛け上脱りん反応が脱バナジウム反応よりも優先することから説明できる。この復りん、復バナジウム反応は Fig. 3 の結果から明らかとなっており、炭素によっても生じるが Fig. 7 に示したように添加終了後脱珪反応が進行していることからシリコンの還元による復りん、復バナジウム反応の寄与の方が大きい。なぜならば、フラックス添加終了後の脱珪量は P_2O_5 と V_2O_5 のシリコンによる還元反応式： $\text{P}_2\text{O}_5 + 5/2\text{Si} = 2\text{P} + 5/2\text{SiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5 + 5/2\text{Si} = 2\text{V} + 5/2\text{SiO}_2$ を考えた場合の復りん量と復バナジウム量の和とほぼ等しいからである。

Fe_2O_3 添加の実験結果について以下に説明する。 Fig. 5 に与えた Fe_2O_3 の結果はフラックス添加量が多かったため脱りん反応が生じたが、 Fe_2O_3 (6g) を 10 分割で添加した実験では、脱りん反応は生じていない。しかし、 Fe_2O_3 添加による脱バナジウム率は著しく高くまた復バナジウム反応は全く生じていない。脱バナジウム生成物である $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ は熱力学的には炭素またはシリコンによつて還元されるが、本実験では黒鉛棒にて攪拌

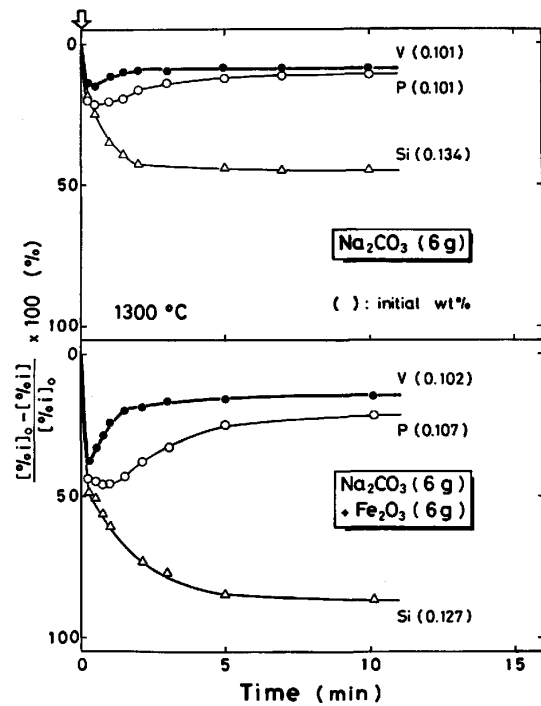


Fig. 8. Variation of Si, P and V in metal with time by a lump addition of Na_2CO_3 or $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ flux.

したにもかかわらず全くバナジウムが戻らなかったことから、スラグを固体状態にすることが極めて復バナジウム抑制に有利であることが明らかである。フラックス添加終了後復バナジウム反応は全く生じていない事から脱珪反応もそれ以上進行していない事は上記 $\text{Na}_2\text{-CO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスの場合と異なる点である。

Fe_2O_3 添加の実験後 (15.5 min), 排滓せずに Na_2CO_3 (6g) を 30s ごとに 10 分割添加した。その結果、脱りん反応は Na_2CO_3 添加により生じるが、添加終了後、初期の値に戻る傾向にある。またバナジウムについては Na_2CO_3 添加中に復バナジウム反応が生じている。これは脱バナジウム生成物が Na_2CO_3 添加により液状化してスラグ/メタル界面の接触が良くなった結果、 Na_2CO_3 による脱バナジウム反応よりも炭素、シリコンによる復バナジウム反応が促進されたためである。脱珪反応は Na_2CO_3 添加によりさらに進んでいる。

(c) フラックス添加方法 (一括, 分割添加)

フラックス添加量によりシリコン、りん、バナジウムの酸化挙動が変化し、またフラックスの種類によつても、それらの酸化挙動に特色が見られた。添加方法による酸化挙動の影響を調べるために、 Na_2CO_3 (6g), $\text{Na}_2\text{-CO}_3$ (6g)- Fe_2O_3 (6g) フラックスを一括添加する実験を行った。その結果を Fig. 8 に示す。 Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系フラックスの一括添加の場合、脱珪、脱りん、

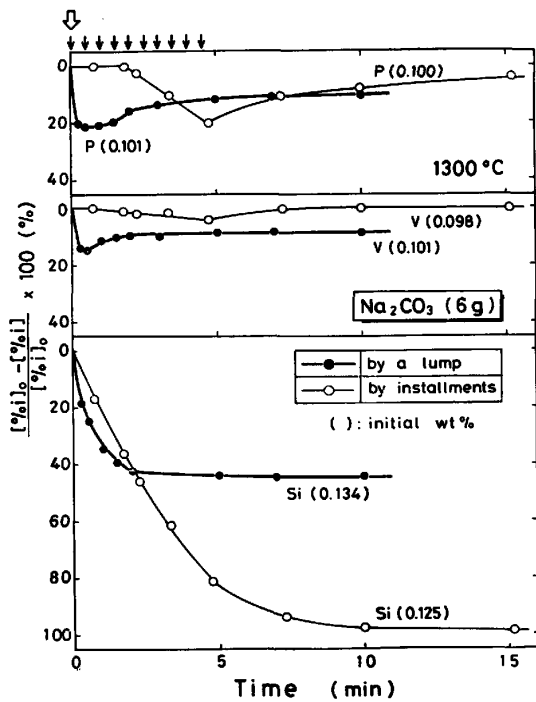


Fig. 9. Variation of Si, P and V in metal with time by installments or a lump addition of Na_2CO_3 flux.

脱バナジウム率は復りん，復バナジウム反応が生じるまでの初期ではほぼ同じ程度であることが明らかである。復バナジウム反応が最初におこり初期バナジウム濃度まで戻らずに一定値に達している。この復バナジウム反応が一定値に近づき始めてから復りん反応が生じている。分割添加の結果と異なり，りんが初期りん濃度まで戻っていないのは酸化脱りんが原因であると著者らは考えている¹³⁾。一括添加の場合でも復りん復バナジウム反応が生じている間は脱珪反応が起こっている。 Na_2CO_3 - Fe_2O_3 系フラックスの一括添加による初期の脱珪，脱りん，脱バナジウム量は Na_2CO_3 のそれらと比べて約2倍以上である。

Fig. 9, 10 に Na_2CO_3 , Na_2CO_3 - Fe_2O_3 系フラックスを用いた場合の一括と分割添加の結果を示す。両フラックス共初期の脱珪，脱りん，脱バナジウム率は一括添加の方が大きい。しかし，脱珪率は実験終期には分割添加の方がより大きい値となつている。一括添加の実験での復りん反応は初期に停滞し，分割添加では停滞していない。これは分割添加では脱バナジウム量が少ないために復バナジウム反応が速やかに終わり，一方一括添加では脱バナジウム量が多いので復バナジウム反応が遅くなり復バナジウム反応がほぼ終了してから復りん反応が開始しているためである。復りん反応については一括添加では初期りん濃度まで戻っていないが分割添加では初期の

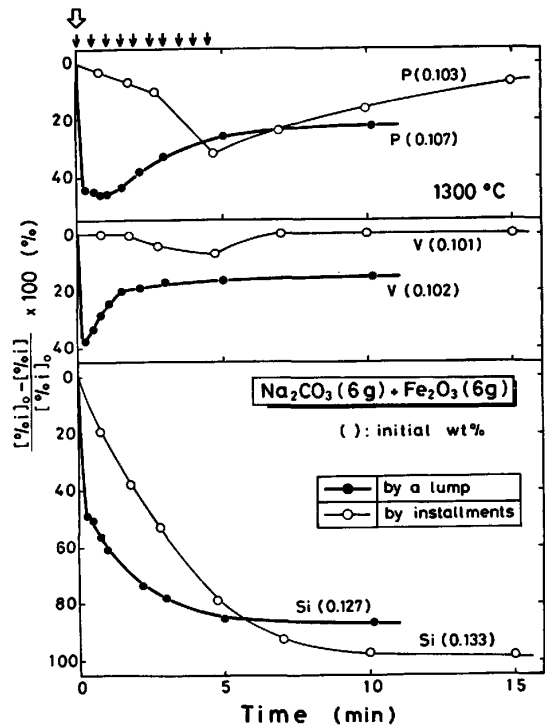


Fig. 10. Variation of Si, P and v in metal with time by installments or a lump addition of Na_2CO_3 - Fe_2O_3 flux.

値に戻っている。復バナジウム反応についても同様である。この理由はりんについては酸化脱りんが一括添加の方が生じやすいためであり，バナジウムについては，分割添加の方がナトリウムが残留しやすい為スラグが固体化しにくくなりバナジウムが元の値に戻ると考える。

以上の一括，分割添加の実験結果からつぎの結論が導かれる。分割添加ではフラックス添加量が少ないと復りん，復バナジウム反応が速いために脱りん脱バナジウム率は見掛け上少ない。そのため，脱りん脱バナジウム率を向上させるためには一括添加の方が効果的である。しかし， Na_2CO_3 を一括添加した場合， Na_2CO_3 と炭素との反応によるナトリウム損失が問題となる。一括添加の方が脱りん脱バナジウム率が高い理由は反応界面での酸素ポテンシャルの増大により復りん復バナジウム反応が生じにくいためであり，逆に分割添加が悪い理由は分割添加後直ちに反応界面の酸素ポテンシャルが C/CO または $[\text{Si}]/(\text{SiO}_2)$ で決まる低い酸素ポテンシャルになるためである。従つて 1) 酸素吹きを併用する，2) フラックス中の Fe_2O_3 量を増加する，3) 初期シリコン濃度を極力低くする，4) フラックス添加終了の攪拌を止める，等の方法により反応界面の酸素ポテンシャルを高く保てば復りん，復バナジウム反応が抑えられる。その結果，一括添加では先述したナトリウム損失があるために，最適条件を選べば分割添加により脱りん脱バナジウ

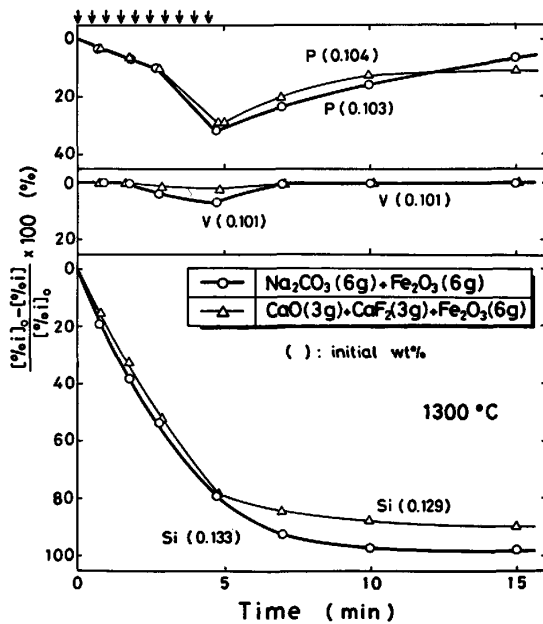


Fig. 11. Variation of Si, P and V in metal with time by installments addition of CaO-CaF₂-Fe₂O₃ or Na₂CO₃-Fe₂O₃ flux.

ム率は一括のそれらよりもよくなることが期待される。

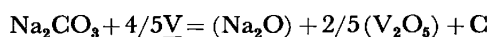
(d) ライム系フラックスとの比較

Fig. 11 に CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系フラックスと Na₂CO₃-Fe₂O₃ 系フラックスによるシリコン、りん、バナジウム反応の挙動を示す。ライム系フラックスでは脱バナジウムはほとんど起こらないが、ソーダ系フラックスでは初期に停滞した後起こっている。しかし、復バナジウム反応も速やかに起こっている。一方、脱りん反応は両フラックスとも初期の脱りん速度は小さく、その後同程度大きくなっている。脱珪反応はフラックス添加中は両フラックスともほぼ同程度に進行するが、フラックス添加終了後はソーダ系はシリコンによる復バナジウム、復りん反応があるので脱珪反応がなお進行している。ライム系も復りん反応があるので脱珪反応が進行しているが、復バナジウム反応がほとんど認められないので脱珪量はソーダ系よりもわずかに少ないことがわかる。

4. 結 言

ソーダ系フラックスによる炭素飽和溶鉄中のシリコン、りん、バナジウムの酸化挙動について実験を行い以下の結果を得た。

1) Na₂CO₃ とバナジウムとの反応は



で表される。

2) ソーダ系スラグからバナジウムを回収するためには、バナジウムは V⁵⁺ である必要があるが、Na₂CO₃ 添加によつて生成した V₂O₅ は炭素およびシリコンによ

つて還元され、V⁵⁺→V⁴⁺→V³⁺ と変化することがわかった。フラックス中に FeO を混合することにより、この還元速度は抑えられた。

3) シリコン、りん、バナジウムの酸化挙動において、ソーダ系フラックスの添加量が少ないと脱りん、脱バナジウム反応の初期に停滞現象が生じた。フラックスの分割添加において、シリコン、りん、バナジウムの順に酸化除去されるが、フラックス添加終了後は復りん、復バナジウム反応と共に脱珪反応が進行する。フラックスの一括添加において、初期の酸化除去量は Si≈P>V であり分割添加と比べて大きかった。復バナジウム反応がほぼおさまった後に復りん反応が始まり、それと共に脱珪反応が進行する。Na₂CO₃ に Fe₂O₃ を混合する効果は分割添加、一括添加とも顕著に表れた。Fe₂O₃ の分割添加によつて、脱珪反応はソーダ系フラックスと同程度、脱バナジウム反応は著しく大きくなったが、Fe₂O₃ 添加量が少ない場合、脱りん反応は起こらず、また復バナジウム反応も起こらないことがわかった。

4) CaO-CaF₂-Fe₂O₃ 系フラックスを用いた実験では Na₂CO₃-Fe₂O₃ 系フラックスとほぼ同程度、脱珪りん反応が生じたが、脱バナジウム率は劣っていた。

本研究の一部は昭和 57 年度文部省科学研究費、奨励研究(A)によるものであり記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. ZIELER: Stahl Eisen, 58 (1938), p. 749
- 2) A. HARR: Stahl Eisen, 59 (1939), p. 1145
- 3) A. HARR: Stahl Eisen, 59 (1939), p. 1174
- 4) H. ZIELER: Stahl Eisen, 62 (1942), p. 795
- 5) W. BADING: Stahl Eisen, 66/67 (1947), p. 137
- 6) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 68 (1982), p.1532
- 7) W. EICHHOLZ and W. OELSEN: Ger. Pat. 968504, Feb. 27 (1958)
- 8) Yu. P. VOROBÉV, N. A. VATOLIN, V. G. VINOKUROV, P. I. VOLKOVA, S. V. MIKHAILIKOV, and G. I. CHUFAROV: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 183 (4) (1968), p. 885
- 9) 丸川雄浄, 橋尾守規, 城田良康: 鉄と鋼, 67 (1981), S 190
- 10) N. BAOKUI: Iron and Steel, 16 (9) (1981), p. 26
- 11) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 那宝 魁: 鉄と鋼, 67 (1981), S 191
- 12) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p.1838
- 13) 水渡英昭, 石坂 祥, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1848
- 14) W. D. JOHNSTON: J. Am. Ceram. Soc., 48 (1965), p. 184
- 15) G. J. KAKABADSE and E. VASSILIOV: Phys. Chem. of Glasses, 6 (1965), p. 33
- 16) S. KUMAR: Phys. Chem. of Glasses, 5 (1964), p. 107
- 17) F. KÖRBER and W. OELSEN: Stahl Eisen, 60 (1940), p. 948