

炭酸ナトリウムによる高炭素溶鉄の 脱りん，脱炭反応

竹林康博*・篠崎信也*²・森 克巳*²・川合保治*³

Dephosphorization and Decarburization of High Carbon Iron Melts by Sodium Carbonate

Yasuhiro TAKEBAYASHI, Nobuya SHINOZAKI, Katsumi MORI and Yasuji KAWAI

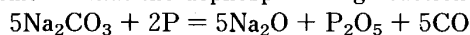
Synopsis :

In order to get a basic knowledge concerning dephosphorization of hot metal by soda ash, the behavior of phosphorus and carbon in metal and gases evolved during the reaction was examined.

Sodium carbonate explosively reacted with liquid iron containing 3 ~ 5% carbon. Gaseous material evolved by the reaction was only carbon monoxide.

When sodium carbonate was added to liquid 4%carbon-0.2%phosphorus-iron, dephosphorizing reaction rapidly occurred within the first few minutes. While, decarburizing reaction began at around the period when dephosphorization was almost completed. Only a small amount of carbon dioxide gas evolved early in the experiment, gaseous material evolved over a run was mainly carbon monoxide.

It was presumed from the relation between the amounts of carbon monoxide gas evolved and phosphorus removed that the dephosphorizing reaction of high carbon iron melt can be expressed as follows ;



The reactions of dephosphorization and decarburization were retarded by the addition of sodium disilicate together with sodium carbonate.

It was found that the phosphate capacity of high sodium carbonate flux was very low compared with those of Na₂O-SiO₂ fluxes.

Key words : dephosphorization; decarburization; sodium carbonate; high carbon iron melt; phosphate capacity.

1. 結 言

溶鉄の脱りん材としてソーダ灰はすでに広く実用化されており、熱力学的性質^{1)~8)}や実操業のプロセスへの適用結果^{9)~12)}について多くの報告がなされている。

これらの研究結果によれば、ソーダ灰による溶鉄処理時には脱りん反応以外にも炭酸ナトリウム自体の解離反応や、炭酸ナトリウムと溶鉄中の炭素、スラグ中のSiO₂などとの副反応が避けられない。炭酸ナトリウムおよびそのシリカ化合物の分解反応についての中村らの研究¹³⁾や炭酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムによる脱りん反応機構についての井上らの研究¹⁴⁾があるが、反応系が非常に複雑であるため反応機構は十分には解明

されていない。

本研究では、溶鉄脱りん機構を解明するための基礎的な資料を得る目的で、炭酸ナトリウムあるいはソーダ系フラックスとFe-C系、Fe-C-P系、さらには炭素の存在しない比較実験としてCu-P系メタルとの反応挙動をメタルおよびガス成分の変化から調べた。そして、炭酸ナトリウムの解離反応、脱りん反応、脱炭反応の挙動および炭酸ナトリウムの脱りん能力について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置および手順

実験には Fig. 1 に示すような SiC 電気抵抗炉を用い

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 1 月 16 日受付 (Received Jan. 16, 1990)

* 九州大学大学院 (現: 日本航空(株)) (Graduate School, Kyushu University, Now Japan Air Lines)

*² 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*³ 九州大学工学部 (現: 新日本製鉄(株)) (Faculty of Engineering, Kyushu University, Now Nippon Steel Corp.)

た。実験用つぼとして内径 30 mm または 34 mm のアルミナるつぼを用いた。

本実験装置では反応中に炉内雰囲気を乱さずにメタル試料の採取ができないので、メタル成分の変化を調べる実験と排ガス成分を調べる実験は、条件を揃えたうえで別々に行った。

メタル成分の変化を調べる実験では、メタル試料をるつぼ中で溶解した後、炉上方の試料添加孔よりフラックス

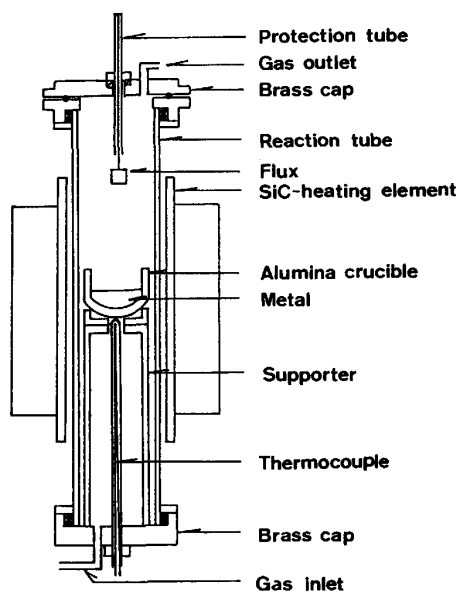


Fig. 1. Experimental apparatus.

スを溶融メタル上に添加した。この時を反応開始時間として、以後適当な間隔で 7~20 min まで石英管吸引法によってメタル試料の採取を行い、りんおよび炭素の濃度を分析した。

ガス成分を調べる実験では、Fig. 1 に示したように試料採取孔を開けることなく、フラックスを吊した耐火物のチューブを下げて溶融メタル上にフラックスを添加した。以後、適当な時間ごとに炉上部のガス出口部の排ガスを採取し、排ガス中の CO 濃度および CO₂ 濃度の分析をガスクロマトグラフにより行った。実験終了時には、メタル試料を採取して分析に供した。

いずれの実験においても、炉内雰囲気はアルゴン気流中とした。

2.2 メタル試料およびフラックス試料

実験に使用したメタル試料およびフラックス試料を Table 1, 2 に示す。Fe-C 系および Fe-C-P 系メタル試料は電解鉄、黒鉛、Fe-P 合金粉末を所定の組成になるように配合し、予備溶製した。Cu-P 系では、実験ごとに純度 99.9% の電気銅および 15.2% P のりん銅合金を所定量に配合したものを用いた。

フラックス試料としての Na₂CO₃ は、試薬の Na₂CO₃ を白金るつぼで予備溶製したものを、また Na₂O-SiO₂ 系フラックスでは、試薬の Na₂CO₃ および SiO₂ をモル比 1:2 で配合した後、黒鉛るつぼで溶製したものと Na₂CO₃ を混合して用いた。

Table 1. Experimental conditions, the minimum contents of phosphorus and the final contents of carbon in metal for metal sampling tests.

Run No.	Temp. (°C)	Initial metal		Initial flux		[%P] _{min}	[%C] _{final}
		Composition	Weight(g)	Composition	Weight(g)		
M11	1 300	Fe-4%C	133	Na ₂ CO ₃	8.1	—	3.46
M12	1 400	Fe-4%C	133	Na ₂ CO ₃	7.8	—	3.37
M13	1 400	Fe-4%C	140	Na ₂ CO ₃	12.2	—	3.47
M14*	1 400	Fe-5%C	160	Na ₂ CO ₃	5.8	—	4.06
M15*	1 400	Fe-5%C	164	Na ₂ CO ₃	10.6	—	4.00
M16*	1 400	Fe-5%C	121	Na ₂ CO ₃	8.1	—	4.03
M17*	1 450	Fe-3%C	187	Na ₂ CO ₃	3.9	—	2.85
M18*	1 450	Fe-4%C	199	Na ₂ CO ₃	5.1	—	3.49
M19*	1 450	Fe-5%C	163	Na ₂ CO ₃	4.8	—	4.69
M21*	1 300	Fe-4%C-0.2%P	167	Na ₂ CO ₃	9.5	0.002	3.19
M22*	1 400	Fe-4%C-0.2%P	161	Na ₂ CO ₃	9.0	0.010	3.16
M23*	1 400	Fe-4%C-0.2%P	157	Na ₂ CO ₃	5.1	0.080	3.58
M24*	1 400	Fe-4%C-0.2%P	158	Na ₂ CO ₃	15.2	0.018	2.32
M31	1 400	Fe-4%C-0.2%P	147	Na ₂ CO ₃ Na ₂ O·2SiO ₂	8.9 15.6	0.098	3.74
M41	1 300	Cu-0.2%P	169	Na ₂ CO ₃	9.6	0.002	—
M42	1 300	Cu-0.2%P	169	Na ₂ CO ₃	18.1	0.003	—
M43	1 400	Cu-0.2%P	169	Na ₂ CO ₃	9.0	0.004	—

*: Inner diameter of crucible; 34 mm others; 30 mm

Table 2. Experimental conditions for gas sampling tests.

Run No.	Temp. (°C)	Metal		Flux	
		Composition	Weight(g)	Composition	Weight(g)
G12	1400	Fe-4%C	162	Na ₂ CO ₃	9.6
G21	1300	Fe-4%C-0.2%P	180	Na ₂ CO ₃	9.9
M22	1400	Fe-4%C-0.2%P	183	Na ₂ CO ₃	10.8
M23	1400	Fe-4%C-0.2%P	181	Na ₂ CO ₃	6.1
M24	1400	Fe-4%C-0.2%P	140	Na ₂ CO ₃	13.4
M31	1400	Fe-4%C-0.2%P	155	Na ₂ CO ₃ Na ₂ O·2SiO ₂	9.2 15.6
G41	1300	Cu-0.2%P	170	Na ₂ CO ₃	9.3
G42	1300	Cu-0.2%P	166	Na ₂ CO ₃	18.9
G43	1400	Cu-0.2%P	176	Na ₂ CO ₃	9.2

3. 実験結果

メタル中のりん, 炭素, 排ガス中の CO, CO₂ の濃度の経時変化を Fig. 2~6 に, 各実験での最低りん濃度および最終炭素濃度を Table 1 に示す。

Fe-4% C メタルに Na₂CO₃ 単味のフラックスを添加した場合 (実験 M11~19), フラックス添加直後爆発的に反応が起こり, 実験後にはフラックスはほとんど残っていないかった。Fig. 2 からわかるように脱炭反応は約 2 min で終了しており, フラックス添加量および実験温度を多少変えても脱炭量の違いはほとんど認められなかった。実験 G12 のガスクロマトグラフによる排ガス分析によれば, CO₂ ガスはほとんど検出されず, 発生したガスは CO であった。

Fe-4% C-0.2% P メタルと Na₂CO₃ とを反応させた

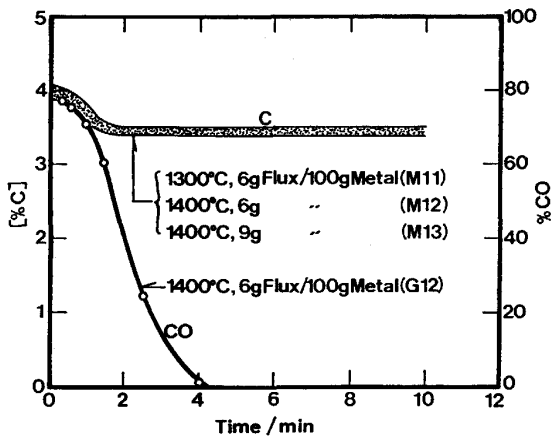


Fig. 2. Changes in the contents of carbon in metal and CO in exhaust gas during reactions between Fe-4%C metal and Na₂CO₃ flux.

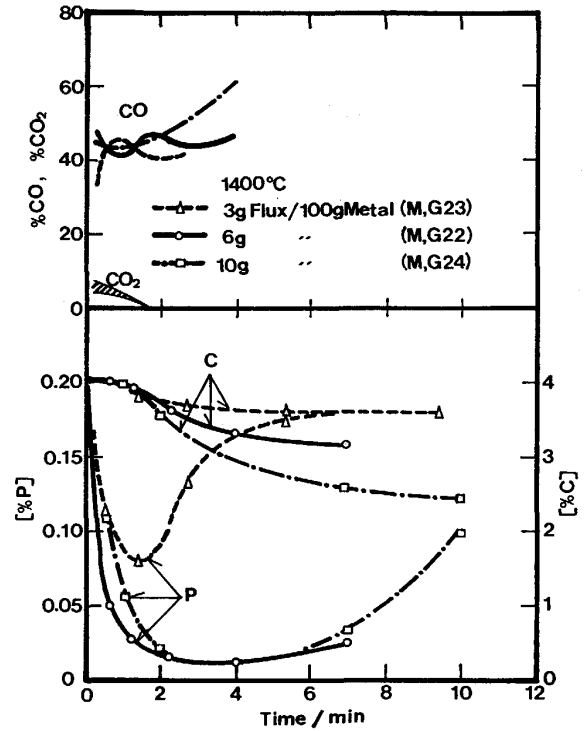


Fig. 3. Changes in the contents of phosphorus and carbon in metal, CO and CO₂ in exhaust gas during reactions between Fe-4%C-0.2%P metal and Na₂CO₃ flux.

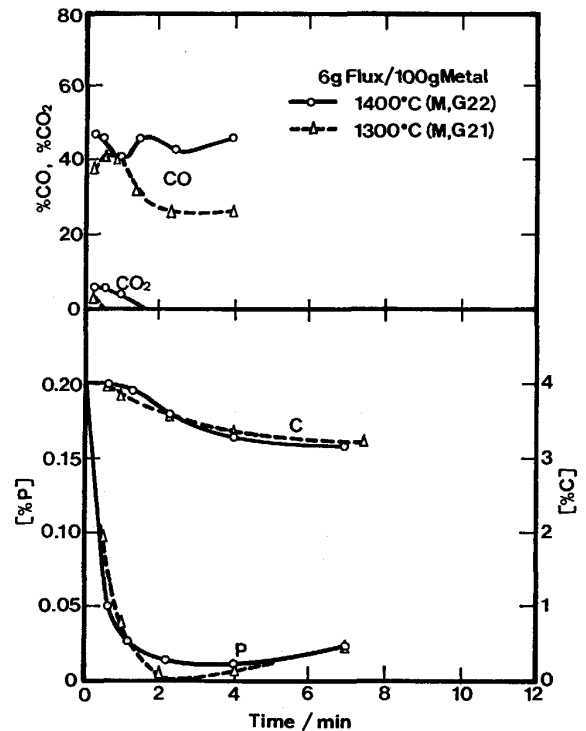


Fig. 4. Changes in the contents of phosphorus and carbon in metal, CO and CO₂ in exhaust gas during reactions between Fe-4%C-0.2%P metal and Na₂CO₃ flux (6g/100g Metal) at different temperatures.

場合の脱りんおよび脱炭の挙動を Fig. 3, 4 に示す。脱りん反応はフラックスの添加直後から進行し、1~2 min を中心に黄炎およびダストが激しく発生した。

Fig. 3 は 1400°C における脱炭、脱りん反応におよぼすフラックス添加量の影響を示したものである。実験開始後 2 min 程度でメタル中のりん濃度は最低となり、その後復りん反応がみられる。脱りん反応が起こっている初期には脱炭反応は抑制されているが、脱りん反応がゆるやかになる 1 min 以降から脱炭反応がみられる。最終的な脱炭量は Fe-C 系メタルの場合よりも増大している。フラックス添加量を 3 g/100 g メタルから 2 倍に増やすと脱りん量、脱炭量ともに増大するが、さらに 3 倍程度に増加しても脱炭量は増大するものの、脱りんへの影響はほとんどみられない。また、復りんが抑制されている様子もない。

脱りん反応、脱炭反応が起こっている間、排ガスの 40~50% は CO ガスであった。CO₂ ガスは脱りん反応の進行中に 5% 程度みられたが、1.5 min 後には検出されなくなった。ガスクロ分析用に採取したガス中にはキャリアーガスである Ar が含まれており、しかも後述のように Na ガスも発生していると思われるが、初期に反応によって発生した CO ガス、CO₂ ガスの比は平均

して 9:1 であることがわかった。

Fig. 4 より温度を 1300°C に下げるとメタルの最低りん濃度は低下し、脱炭反応が抑制されることがわかる。

Na₂O·2SiO₂ のみを添加した場合には脱りん、脱炭反応はほとんど観察されなかった。そこで、これに Na₂CO₃ を同時に添加した場合の結果を Fig. 5 に示す。Na₂CO₃ の添加量が同じであるにもかかわらず Na₂O·2SiO₂ を同時に添加すると脱りん量は半減し、またほとんど脱炭していないことがわかる。一方、排ガスの成分は逆に CO₂ ガス濃度が増大し、CO ガスは激減した。フラックス添加直後に白煙の発生がみられたが、Na₂CO₃ 単味の場合に比べて反応の進行はおだやかであり、実験終了時のメタル上のスラグ残留量も多かった。

Cu-P 系メタルと Na₂CO₃ とを反応させた場合の結果を Fig. 6 に示す。鉄系の結果と異なり、CO ガスの発生は初期だけに限られ、CO₂ ガスは長時間にわたってゆるやかに発生し続けた。脱りん反応は約 2 min で終了するが、発生ガス量に対して炉内容積が大きいため反応によって発生したガスの消失には遅れが生じ、CO ガスは 4 min 近くまで認められた。メタル 100 g 当たりのフラックスの添加量を 6 g から 12 g に倍増しても脱りん量に違いはみられなかった。

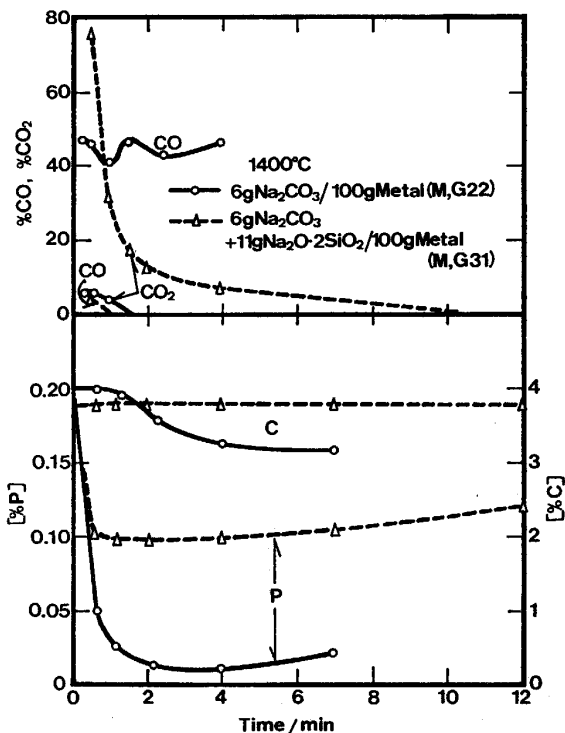


Fig. 5. Changes in the contents of phosphorus and carbon in metal, CO and CO₂ in exhaust gas during reactions between Fe-4%C-0.2%P metal and Na₂CO₃+Na₂O·SiO₂ flux.

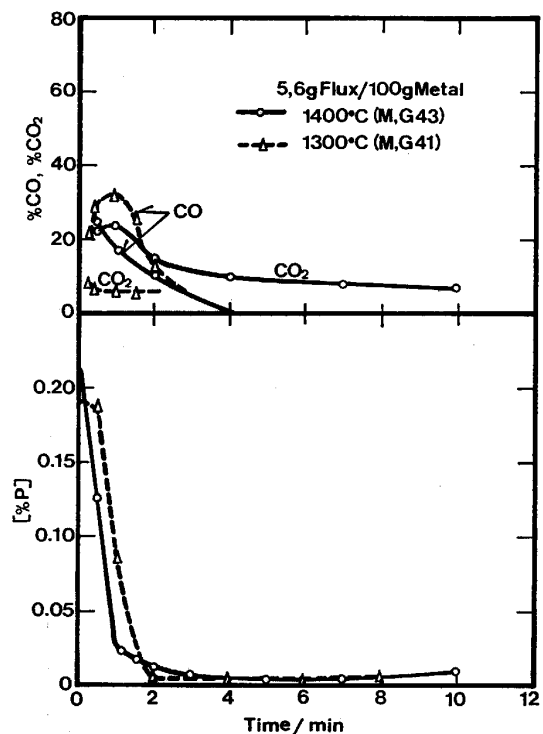
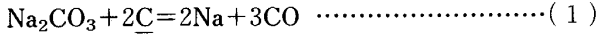


Fig. 6. Changes in the contents of phosphorus in metal, CO and CO₂ in exhaust gas during reactions between Cu-0.2%P metal and Na₂CO₃ flux.

4. 考 察

4.1 Na₂CO₃ による Fe-C 系メタルの脱炭反応

中村ら¹³⁾ および井上ら¹⁴⁾ は Na₂CO₃ と炭素との反応として(1)式を報告している。



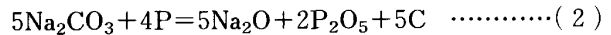
本研究の Fe-C 系メタルと Na₂CO₃ との反応では、Fig. 2 にみられるように排ガス中には CO₂ ガスは検出されなかった。ガス分析実験 (G12) から得られた CO ガスの発生モル数は脱炭量の約 1.4 倍であった。この結果は(1)式の反応が起こっていたことを支持するものである。

そこで、添加された Na₂CO₃ の脱炭反応(1)による利用効率を Fig. 7 に示す。メタル重量に対して Na₂CO₃ の添加量が増大すると、脱炭反応への利用効率は低下する傾向がみられる。これは溶鉄と Na₂CO₃ の反応が激しく進行するため、Na₂CO₃ の一部は未反応のまま発生ガスによって飛散したためと思われるが、飛散量の定量的評価は難しく、Fig. 7 にみられるようにデータのばらつきも大きい。したがって、本実験結果から Na₂CO₃ の利用効率におよぼす温度、炭素濃度などの影響を明らかにすることはできなかった。

4.2 Na₂CO₃ 系フラックスによる Fe-C-P 系メタルの脱りん、脱炭反応の機構

Na₂CO₃ による脱りん反応機構に関する従来の研究例として、井上ら¹⁴⁾、森谷ら¹⁵⁾ および HARASHIMA ら¹⁶⁾ の研究がある。井上ら¹⁴⁾、森谷ら¹⁵⁾ は Fe-P 合金と Na₂CO₃ との反応を調べ、脱りん反応はガス発生を伴わ

ずに反応(2)によって起こることを報告している。



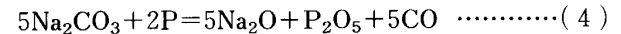
生成した炭素は、井上らによるとメタル中の溶解炭素およびスラグ中の遊離炭素として存在し、森谷らによるとメタル中の溶解炭素として存在するというのである。

一方、HARASHIMA ら¹⁶⁾ は低炭素 Fe-P 合金と Na₂CO₃ とを反応させ、実験中のガス分析や実験後のメタル、スラグ、ダストの分析を行った結果、脱りん反応を(3)式で表した。

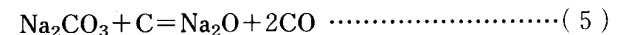


本研究のように高炭素溶鉄と Na₂CO₃ とを反応させた場合、優先脱りんがみられた初期の短い時間を除くと脱りん反応と脱炭反応とが同時に進行するため反応機構を明らかにすることは困難である。

炭素を含まない Cu-P 系合金を使用した場合にも Fig. 6 からわかるように実験初期から CO ガスが発生しており、脱りん反応は CO ガス発生を伴うことが確認できた。排ガスの分析結果から計算される CO ガスの発生モル数は、Table 3 に示すようにメタルから除去されたりんのモル数の 2.3 倍から 3.0 倍であり、三つの実験結果を平均すると 2.7 倍であった。このことから脱りんの総括反応は(4)式で表せるものと推察される。



銅中には炭素は溶解しないことから、反応(2)あるいは(3)によって生成した遊離炭素が引き続き反応(5)によって消費され、CO ガスが発生したとも考えられる。この場合も脱りんの総括反応は(4)式で表されることになる。



実験初期から末期まで安定して発生し続けた CO₂ ガスは、Na₂CO₃ の分解反応(6)によるものと思われる。



しかし、本実験での CO₂ の発生速度は中村ら¹³⁾ が Na₂CO₃ の分解蒸発に関して報告している値に比べてかなり大きいことから、脱りん反応によって生じた P₂O₅ と Na₂CO₃ とのスラグ化反応(7)も CO₂ ガスの発生が促進された理由として考えられる。

Table 3. Comparison between the quantities of phosphorus removed from Cu-P metal and CO gas evolved.

Run No.	De-P(mol)	CO gas evolved(mol)	T _{CO} /T _{De-P}
G 41	0.0112	0.0324	2.9
G 42	0.0152	0.0455	3.0
G 43	0.0126	0.0289	2.3

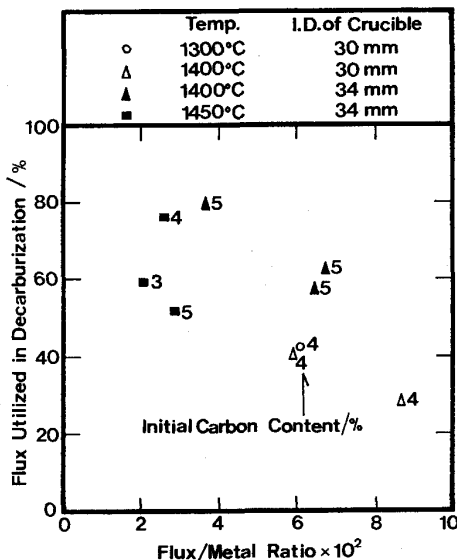


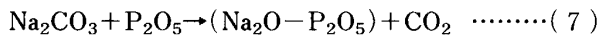
Fig. 7. Relation between Na₂CO₃ flux added and utilized in decarburization.

Table 4. Comparison between the rate of dephosphorization and CO gas evolution at the initial stage at which the rapid dephosphorizing reaction occurred.

Run No.	$\dot{n}_{\text{De-P}}$ (M-series) (mol/min)	\dot{n}_{CO} (G-series) (mol/min)	$\dot{n}_{\text{CO}}/\dot{n}_{\text{De-P}}$
21	0.011	0.024	2.2
22	0.011	0.034	3.0
23	0.0075	0.020	2.7
24	0.0076	0.033	3.3

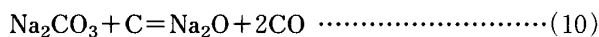
Table 5. Estimation of Na_2CO_3 utilized for dephosphorization or decarburization.

Run No.	for De-P	for De-C	
		Eq.(1)	Eq.(10)
M21	29%	40%	80%
M22	29%	47%	94%
M23	29%	40%	80%
M24	16%	46%	92%



Fe-C-P系メタルを使用した実験について, Fig. 3, 4の炭素濃度の低下がほとんどみられないごく初期の脱りん速度(実験M21~24)とCOガス発生速度(実験G21~24)とを比較したところ, その比は2.2~3.3となり(Table 4参照), 反応(2)あるいは反応(3)でなく反応(4)を支持する結果となった。

脱炭量について, 優先的に反応(4)によって生成された Na_2O および P_2O_5 がさらに(8), (9)の反応で炭素により還元されると考えるだけでは説明できなかった。したがって, 脱炭反応としては, 脱りん反応(4)とともに(1), (8)~(10)が複合して進行していたと推察される。



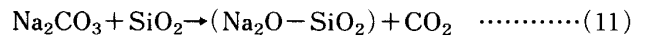
Fe-C-P系での脱りん, 脱炭反応への Na_2CO_3 の利用効率の計算結果をTable 5に示す。ただし, 脱りん反応は(4)式に基づいて推算した。脱炭反応については, 復りんが始まるまでは Na_2CO_3 との反応によって脱炭が起こっていたと仮定して, (1)式あるいは(10)式をもとに脱炭量から推定した。表より, 脱炭反応として(10)式を考える場合, 脱りんへの使用量と合わせると Na_2CO_3 の利用効率が100%を超えてしまい, 脱炭がすべて反応(10)で起こっていたとは考えにくい。そこで, 脱りんは反応(4), 脱炭は反応(1)によって起こると仮定して, Na_2CO_3 の利用効率におよぼす温度, 添加量の

影響について Fig. 3, 4に示した実験結果に基づいて検討した。

実験M21とM22とを比較すると, 1300°Cから1400°Cへの温度上昇により脱りんへの利用効率は変わらないが, 脱炭への効率は増すことがわかる。Fig. 4にこの結果がそのまま反映されている。また, M22, M23, M24より, フラックス添加量が3g/100gメタルから6gへと増えても脱りんへの利用効率に変化はないが, 10gになると脱りん効率は低下した。すなわち, Fig. 3からわかるように, 6g/100gメタル程度までは添加量を増やすことにより脱りん量の増大が期待できるが, それ以上の添加は効果がないようである。脱炭への利用効率に関してはフラックス添加量の影響が見られないことから, Fig. 3に示すように添加量とともに脱炭量は増大することになる。

以上のことから, 脱りんが主目的の場合, Na_2CO_3 の添加量には最適値が存在することが明らかになった。

フラックス中に共存する SiO_2 の影響を調べるためにFe-C-P系メタルに Na_2CO_3 と $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ とを同時に添加した場合(Fig. 5), Na_2CO_3 単味の添加の場合と異なり, 発生したCOガスおよび CO_2 ガスの割合が逆転している。これは同時に添加したフラックス中の SiO_2 の存在によって, Na_2CO_3 の解離・スラグ化反応(11)が脱りん, 脱炭反応に優先して起こったためと思われる。



この実験G31の場合にも, Fig. 5に見られる反応初期のCOガスの発生量と脱りん量とは脱りん反応式(4)をほぼ満足していた。

4.3 反応速度

Na_2CO_3 の解離反応については速度論的な研究¹³⁾¹⁷⁾がいくつか報告されているが, Na_2CO_3 と炭素との反応についてはその速度が速いため測定例がみられない。

反応(1)の過程として—i) Na_2CO_3 の反応界面への移動, ii) 溶鉄中の炭素の反応界面への移動, iii) 界面での化学反応, iv) 生成したNaおよびCOガスの反応界面からの移動—が挙げられる。これからわかるように, 本反応系は液-液反応によってガス相を生成し, しかもガスの成分は一種類ではないという複雑なものである。そのため脱炭速度の厳密な解析は本実験結果からは不可能である。そこで, 溶鉄中のりん, 炭素の移動過程が律速段階となる場合について考えてみる。

境界理論より脱炭速度は次式で表せる。

$$-d[\%C]/dt = Ak_m \rho_m \{[\%C] - [\%C]^*\} / W_m \quad \dots\dots\dots (12)$$

Table 6. Apparent mass-transfer-coefficients obtained from a simple rate analysis.

Run No.	$k_m \rho_m$ for C (g/cm ² s)	$k_m \rho_m$ for P (g/cm ² s)	$k_m \rho_m, ref$ (g/cm ² s)
M11	0.031	—	0.047~0.10
M12	0.036	—	0.068~0.12
M13	0.045	—	0.068~0.12
M15	0.035	—	0.068~0.12
M16	0.019	—	0.068~0.12
M17	0.055	—	0.081~0.14
M18	0.033	—	0.081~0.14
M19	0.019	—	0.081~0.14
M21	0.021	—	0.047~0.10
M22	0.039	—	0.068~0.12
M23	—	0.37	0.068~0.12
M24	0.046	0.42	0.068~0.12
M41	—	0.53	0.047~0.10
M43	—	0.53	0.068~0.12

ここで, [%C], [%C]* はそれぞれ溶鉄本体および界面での炭素濃度, A はフラックス-溶鉄界面積, W_m は溶鉄重量, k_m はメタル側物質移動係数, ρ_m はメタルの密度である. 純粋な Na₂CO₃ と平衡する炭素濃度は非常に小さいと考えられる¹³⁾ ので [%C]* = 0 と仮定して, $-d[\%C]/dt$ の実測データおよび A, [%C], W_m の実験条件よりみかけの $k_m \rho_m$ 値を求めた. その際, Fe-C 系メタルの実験 (M11~13, M15~19) については 1 min までのデータを, Fe-C-P 系メタルの場合 (M21, M22, M24) には脱りん反応がゆるやかになり, 速い脱炭反応が起こる 1~2 min のデータを採用した.

脱りん反応(4)についても物質移動律速を仮定すると, その速度は(13)式で表せる.

$$-d[\%P]/dt = A k_m \rho_m \{[\%P] - [\%P]^*\} / W_m \quad \dots\dots\dots(13)$$

Fig. 3, 4 において, 復りに転じるりん濃度から反応初期の [%P]* はバルク濃度に比べて十分に小さいと推定される. そこで, [%P]* = 0 とみなして, 実験開始後約 30 s までの実測データをもとに脱炭速度の場合と同様にして $k_m \rho_m$ の値を見積もった. 参考値として, Cu-P 系メタルを使用した実験についても $k_m \rho_m$ の値を算出した.

これらの値を, これまで著者らによって求められた溶鉄中の種々の成分の $k_m \rho_m$ 値 (1600°C で 0.13~0.17 g/cm²s¹⁸⁾~²⁰⁾ より, 活性化エネルギーを 10~20 kcal/mol として推算した $k_m \rho_m, ref$ 値と比較して Table 6 に示した. その結果, 脱炭反応についての炭素の $k_m \rho_m$ 値は従来の値より小さく, 脱りん反応についてのりんの $k_m \rho_m$ 値はより大きいという興味ある結果が得られた.

通常, あるひとつの過程が律速段階であると仮定して

速度解析を行った場合, 他の過程の抵抗も含んでいるために実際より小さい速度定数 (この場合には, 物質移動係数) が得られることになる. りんの場合, この予想とは逆に大きい値が得られたということは, なんらかの反応を促進させる作用が働いたことが考えられる. 本実験においては CO ガス発生反応が激しく, このガスは反応速度に対して相反するふたつの効果を持っている. ひとつは反応界面の乱れを大きくして反応界面積を大きくしたり界面付近を攪拌したりして, 反応速度を増大させることであり, 他のひとつはフラックスとメタルの接触を妨害し, 反応速度を低下させる作用である. 上述の計算結果および Fig. 4 にみられるように脱りん反応速度への温度の影響が小さかったことを考慮すると, 反応速度の大きい実験初期の脱りん反応は物質移動が支配的で, 速度定数の増大は前者の界面積および攪拌強度の増大によるものと考えられる.

脱炭反応についての炭素の $k_m \rho_m$ 値は従来データからの予想値の数分の 1 の小さい値である. 脱炭の速度解析に適用した実験期間においても Fig. 2, 3, 4 からわかるように多量の CO ガスの発生があり, 脱りん反応に対すると同程度の界面積の増大があったと仮定すると, $k_m \rho_m$ 値は Table 6 に示された値よりさらに小さいことになる. このことより, 脱炭反応速度に対しては界面での化学反応速度の寄与の大きいことがうかがわれる.

4.4 Na₂CO₃ の脱りん能

Na₂CO₃ と Cu-0.2%P メタルとの実験 (M41) で得られた最低りん濃度 (1300°C で 0.002%) とその時の酸素濃度 (30 ppm) より, (14)~(17)式を用いてこの系でのフォスフェイト・キャパシティー (= (PO₄³⁻) / (P₂^{1/2} · P₂O₅^{5/4})) を計算したところ, 10¹⁶ オーダーと Na₂O-SiO₂ 系フラックス⁸⁾ に比べて著しく小さかった.

$$[\%P]_{in Cu} / [\%P]_{in Fe} = 0.17^{21)} \dots\dots\dots(14)$$

$$1/2O_2 = O[in Cu];$$

$$\text{反応の } \Delta G^\circ (\text{cal}) = 20400 - 4.43(T - 273)^{22)} \dots\dots(15)$$

$$e_0^P = 6230 / (T - 273) + 3.43^{22)} \dots\dots\dots(16)$$

$$e_0^O = -414 / (T - 273) + 0.122^{22)} \dots\dots\dots(17)$$

実験開始 2 min 後までに発生した CO, CO₂ 量より推定されるフラックス中の Na₂CO₃ 濃度は約 70% である. このことは, Na₂CO₃ 自体の脱りん能は Na₂O 系フラックスに比べて非常に小さいことを暗示している.

5. 結 言

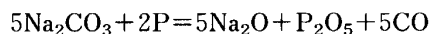
炭酸ナトリウム系フラックスによる溶鉄の脱りん, 脱炭反応および溶銅の脱りん反応について排ガスの調査も

交えて検討を行い, 以下の結果を得た.

(1) Fe-4% C メタルに Na_2CO_3 を添加すると短時間のうちに激しい脱炭反応が起こり, 多量の CO ガスの発生が確認された. この CO ガスおよび同時に発生したであろう Na ガスのために Na_2CO_3 の一部が飛散し, 脱炭反応に利用された Na_2CO_3 の利用効率は 1300~1450°C において 30~80% 程度であった.

2) Fe-4% C-0.2% P メタルに Na_2CO_3 を添加した実験では, まず速い脱りん反応が起こり, 脱炭反応が 1 min 以降に起こった. 実験初期に CO_2 ガスが発生したが, CO ガスに比べてわずかな量であった.

発生した CO ガス量および脱りん量から, 高炭素溶鉄の脱りん反応は次式で進行すると推定された.



3) Na_2CO_3 に $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ を加えて添加すると反応初期に Na_2CO_3 の分解・安定化反応が促進され, 多量の CO_2 ガスが発生した. その結果, 脱りん, 脱炭反応は Na_2CO_3 単味の場合に比べて抑制された.

4) Na_2CO_3 自体のフォスフェイト・キャパシティーは低いことがわかった.

終わりに, 本研究の一部は昭和 61 年度文部省科学研究費の援助で行われたことを記すとともに, 実験にご協力いただいた阿部智一君に感謝の意を表します.

文 献

1) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **66** (1980), S901

2) 後藤和弘: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学 (鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会編) (1985), p. 5
 3) 佐野信雄, 月橋文孝, 行延雅也: 同上, p. 14
 4) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1896
 5) R. INOUE and H. SUIITO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **22** (1982), p. 514
 6) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 831
 7) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 212
 8) 佐野信雄, 月橋文孝, 松本文明, 笠原 章, A. WERME, 兵藤達哉, 岡田政道: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学 (鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会編) (1985), p. 50
 9) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 323
 10) 山本里見, 原島和海: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 32
 11) 丸川雄浄, 姉崎正治, 山崎 勲: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1856
 12) 中島義夫, 向 政登, 森谷尚玄: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1863
 13) 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
 14) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1838
 15) 森谷尚玄, 藤井正信: 日新製鋼技報 (1979)41, p. 1
 16) K. HARASHIMA, M. MATSUO, S. MIZOGUCHI and H. KAJIOKA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), p. 172
 17) K. MOTZFELDT: J. Phys. Chem., **59** (1955), p. 139
 18) 森 克巳, 日和佐章一, 川合保治: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1282
 19) Y. KAWAI, N. SHINOZAKI and K. MORI: Canadian Metallurgical Quarterly, **21** (1982), p. 385
 20) Y. KAWAI, R. NAKAO and K. MORI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 509
 21) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 693
 22) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Canadian Metallurgical Quarterly, **13** (1974), p. 455