

複分解反応利用によるフランノーベーク鑄型の
亜硫酸ガス低減

群栄化学工業(株) 永 井 康 弘
同 馬 場 和 明
(株)宇部スチール 糸 藤 春 喜
同 清 中 海 舟

研究論文

複分解反応利用によるフランノーベーク鑄型の
亜硫酸ガス低減永井康弘* 馬場和明*
糸藤春喜** 清中海舟**

Research Article

J. JFS, Vol. 83, No. 11 (2011) pp. 618~621

Reduction of Sulfurous Acid Gas in Unbaked Furan Mold
by Double DecompositionYasuhiro Nagai*, Kazuaki Baba*,
Haruki Itofuji** and Kaisyu Kiyonaka**

A new type of furan-resin has been developed to improve the working environment and casting quality in foundries. Calcium chloride is added to conventional furan resin, and catalyst containing sulfuric acid is used. The formation of calcium sulfate and hydrochloric acid during the hardening process by the double decomposition between calcium chloride and sulfuric acid is anticipated. Since calcium chloride is sometimes relatively stable and hard to decompose in the temperature ranges of pouring and solidification, significant reduction of sulfurous acid gas is looked forward to. Hydrochloric acid may also additionally work as a superior catalyst for hardening.

In foundry trials, the newly developed furan resin was able to reduce sulfurous acid gas by about 50% compared with conventional ones during and after pouring heavy cast steel and iron. The hardening time and compressive strength of the molds using the newly developed furan binder were also better than that of conventional ones.

Keywords : furan, sulfurous acid gas, sulfuric acid, hydrochloric acid, calcium chloride, calcium sulfate

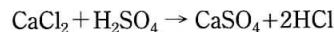
1. 緒言

フランノーベーク鑄型は鑄型強度に優れ、砂再生性も良好であることから鑄物製品全般に広く使用されている。しかしながら、硬化触媒に硫酸 (H_2SO_4)、キシレンスルホン酸 $[(CH_3)_2(C_6H_3)SO_3H]$ などの強酸が必要であるため、注湯時に亜硫酸ガス (以下、 SO_x と称す) の発生が避けられず作業環境を悪化させている。また、鑄型によっては注湯時に SO_x が環境基準 $\leq 2 \text{ mass ppm}^1$ を上回る場合もある。その対策として、リン酸 (H_3PO_4) を硬化触媒に用いれば、 SO_x の発生は無い。しかし、再生砂中への蓄積により、リン酸アンモニウム $[(NH_4)_3PO_4]$ が生成し、これに起因するガス欠陥が問題とされている²⁾。

酸価の観点からすると、塩酸 (HCl) が最も硬化速度の高い触媒と成り得る。そして、硫黄 (S) も含有しない。しかし、常温で気体を呈しているために安全、環境において好ましくない。

そこで、複分解反応を利用して、硬化触媒として最適な硫酸を使用しつつ、 SO_x の発生を防止あるいは大幅に削減させることを目的に、新しいフラン樹脂を開発した。開発樹脂には、塩化物を添加し、 SO_x と発生源である硫酸を高耐熱性の硫酸塩に変換する機能を持たせた。下記反応式のとおり樹脂中の塩化物と硬化剤中の硫酸とが複分解反応

し、硫酸カルシウム (石膏) と塩酸 (HCl) を生成するこの塩酸は硬化反応の過程で生成し、直ぐに触媒としてフラン樹脂の硬化に作用する。



本研究では大型鑄鉄・鑄鋼鑄型に開発樹脂を適用して、注湯後の SO_x 発生量を測定し、効果の確認を行った。

2. 実験方法

2.1 SO_x の測定

2.1.1 鑄型および鑄込み条件

肌砂に再生クロマイト砂 1.2PHS、裏砂に再生珪砂 0.8PHS を用いて従来樹脂と開発樹脂を用いて主型及び中子を造型した。

この鑄型を用いて鑄込み重量 3,500~237,700kg、鑄込み温度で鑄鉄鑄物 1593 ± 20 (K)、鑄鋼鑄物 1823 ± 10 (K) で鑄込んだ。

2.1.2 SO_x 発生量測定方法

SO_x 発生量の測定は鑄型の直上及び側面から 500~1000mm 離れた任意の箇所で、鑄込み終了から約 1 分後より 5 分間隔を目安にサンプリングし測定した。 SO_x 発生量の測定は予備試験を参考に 2 種類の検出範囲の異なる北川式ガス検出器を用いた。一つは 0.4~60 mass ppm、もう一つは 20~30 mass ppm の範囲のものとした (Fig. 1, Fig. 2)。

受付日:平成23年3月14日, 受理日:平成23年9月7日 (Received on March 14, 2011; Accepted on September 7, 2011)

* 群栄化学工業(株) Gunei Chemical Industry Co., Ltd

** (株)宇部スチール Ube Steel Co., Ltd

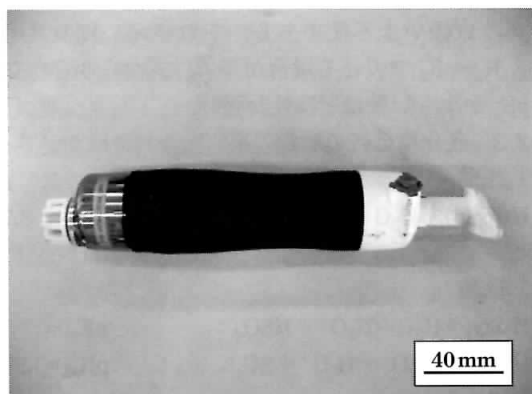


Fig. 1 Kitagawa air sampling pump.



Fig. 2 Kitagawa precision gas detector tube.

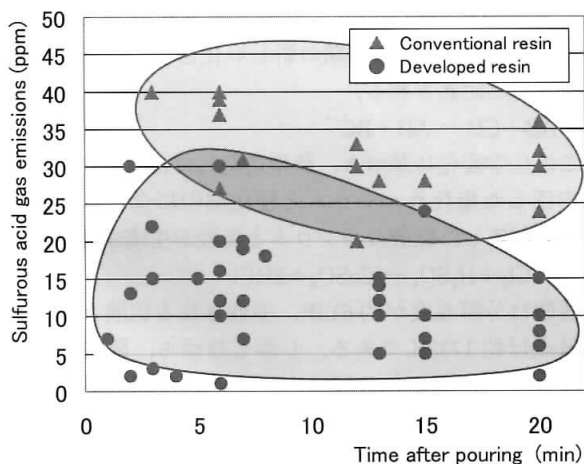


Fig. 3 Sulfurous acid gas emissions in same products.

SO_x 発生量の測定は雰囲気ガスのガスクロマトへの吸引により実施するが、一回の測定時間を約 60 秒とした。

2.2 鋳型の強度測定

鋳型サイズ 50φ×50mm テストピース作製用木型に、従来樹脂と開発樹脂を珪砂新砂 1.0PHS で配合し、可使時間 5 分、温度 298 (K)、湿度 50% の条件下にて鋳型強度測定を実施した。

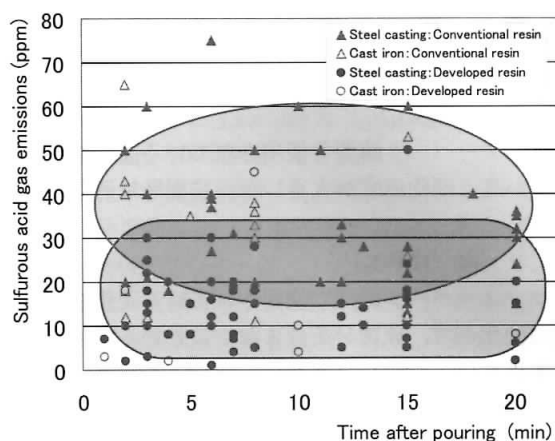


Fig. 4 Sulfurous acid gas emissions in different products.

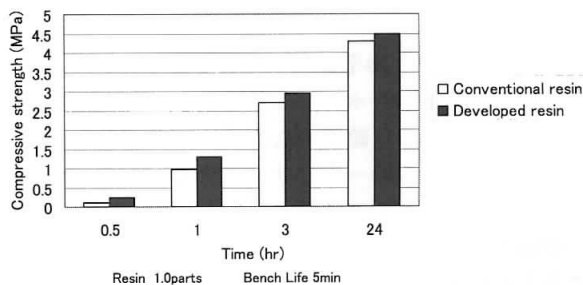


Fig. 5 Effects of conventional and newly developed resin on compressive strength of non-baked furan molds.

3. 実験結果

3.1 SO_x 発生量に及ぼす開発樹脂の影響

同一材質・同一製品において、樹脂の違いが SO_x 発生量に及ぼす対比結果を Fig. 3 に示す。従来樹脂鋳型の平均値が約 30 mass ppm であるのに対して、開発樹脂鋳型の平均値は約 15 mass ppm であった。開発樹脂を使用することにより、SO_x 発生量が大幅に低減することを確認した。

次に、製品の材質と種類が異なる場合の樹脂の違いが SO_x 発生量に及ぼす対比結果を Fig. 4 に示す。SO_x 発生量は開発樹脂を使用することで、鋳鉄および鋳鋼のいずれにおいても低減した。材質から見ると、鋳鋼よりも鋳鉄の方が顕著に低減した。この現象は鋳鉄の注湯温度が鋳鋼に比べて低く、より硫酸カルシウムが分解されにくい条件となることが原因として考えられる。

3.2 鋳型の強度に及ぼす開発樹脂の影響

従来樹脂と開発樹脂の鋳型強度試験を実施した結果を Fig. 5 に示す。従来樹脂と比較して、同一可使時間の場合であっても、開発樹脂は特に初期強度に優れ、最終強度でも従来樹脂よりも高いことを確認した。この効果はフラン樹脂に内添された塩化カルシウムと硬化剤中の硫酸が複分解反応により塩酸が生成され、この塩酸が硫酸よりも硬化性に優れた触媒であることが、その要因として考えられる。

4. 考 察

4.1 硬化触媒の概要

(1) 硫酸 (H_2SO_4)

フランノーベーク鑄型で使用されている硬化触媒中、最も酸価が高く硬化速度が大きいのが、注湯時に硫酸の分解による SO_x が発生する。

(2) リン酸 (H_3PO_4)

フランノーベーク鑄型で使用されている硬化触媒中、中速域の硬化剤で、硫黄分を含まないことから注湯時に SO_x の発生はない。しかし、リンの影響による鑄物欠陥や再生砂中のリン蓄積がある。

(3) キシレンスルホン酸 [$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_3)\text{SO}_3\text{H}$]

フランノーベーク鑄型で使用されている硬化触媒中、低速域の硬化剤で、硫酸と同様に硫黄分を含み、注湯時に SO_x の発生がある。

フランノーベーク鑄型に用いられる硬化触媒は、硫酸、リン酸、キシレンスルホン酸などである。この中で、最も硬化特性に優れるのは硫酸である。硫酸は注湯時熱分解し、 SO_x を発生する。その一方でリン酸を用いれば、 SO_x は発生しないものの、リンの影響による鑄物欠陥や再生砂中のリン蓄積等を誘発する。

こうした状況の中で、解決策を新たに模索した結果、硫酸よりも硬化特性が優れ、かつリンの蓄積もない硬化触媒として、塩酸が最も適した触媒と考えた。塩酸を使用すれば、硫酸よりも強力な触媒効果を発揮し、リン蓄積も防止可能である。しかし、塩酸は常温で気体であるため揮発性や腐食性が高く、鑄物工場で使用するには適さない。

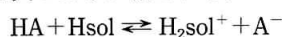
そこで、フラン樹脂内に予め塩化カルシウムを添加し、硬化反応時に複分解反応により、硫酸カルシウムと塩酸を生成させ、硬化特性向上と注湯時の SO_x 低減の両立を狙い、その効果を検証した。

4.2 酸解離定数

4.2.1 定義

酸解離定数は酸の強さを定量的に表すための指標のひとつであり、酸性度定数とも言われる。酸から水素イオンが放出される解離反応を考え、その平衡定数 K_a またはその負の常用対数 $\text{p}K_a$ によって表される。 K_a が大きいほど、または $\text{p}K_a$ が小さいほど強い酸であることを示している。

酸の一般式を HA 、溶媒を Hsol とすると、解離平衡反応は次のように表される。



このとき、酸解離定数 K_a は、溶媒濃度 $[\text{Hsol}]$ を定数内に含めた形で次のように表せる。

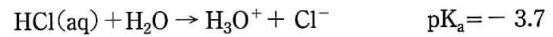
$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{sol}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_a は溶媒の種類に依存し、また平衡定数であるため温度によっても変化する。また、 K_a は物質によって大きく異なり、場合によっては非常に桁数が大きく(小さく)な

るため、取扱い上不便である。それゆえ、負の常用対数 $-\log_{10}K_a = \text{p}K_a$ で表せる場合が多い。式から明らかのように、 $\text{p}K_a$ が小さい酸ほど酸性が強い。

4.2.3 硬化反応時の触媒効果

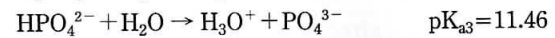
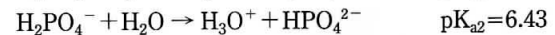
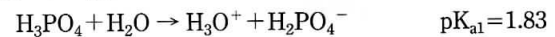
(1) 塩酸



(2) 硫酸



(3) リン酸



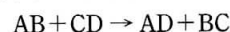
塩酸は一価の酸であるため一度のみ、硫酸は二価の酸であるため二度の解離、リン酸は三価の酸であるため三度の解離がある。それゆえに、同じ酸触媒に位置づけられるものの、酸の強さが異なり、解離が一度で $\text{p}K_a$ の値が小さい塩酸が最も触媒効果が高いことが分かる。

一方、硫酸は一度の解離での $\text{p}K_a$ の値が塩酸よりも小さいものの、二度の解離を経なければならず、結果として、触媒効果は塩酸よりも小さくなる。

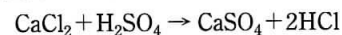
リン酸に関しては、三度の解離と $\text{p}K_a$ の値が高く、触媒効果が他の無機酸よりも小さい。

4.2.4 化学変化

二種類の化合物が、その成分である原子または原子団(基)を交換して、二種類の新しい化合物になる変化を複分解反応と定義される。



この化学変化に基づき、鑄型造型時には、フラン樹脂内に内添した塩化カルシウムと硬化剤中に含まれる硫酸が複分解反応し、硫酸カルシウムと塩酸が生成される。



硫酸は分解温度が約 613K、生成される硫酸カルシウムの融点は約 1733K である。しかしながら、硫酸カルシウムは融点到達前に熱分解反応に段階的な過程が存在しており、「脱水→相転移→共融」を経て熱分解反応が進行する。まず、1523K 付近で I 型無水セッコウへの相転移が完結し、温度の上昇に伴って徐々に熱分解反応が起こる。分解反応後に生成する酸化カルシウムと未反応の硫酸カルシウムとが 1553K~1573K 付近で共融状態 ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaO}$) を形成し、さらに温度が上昇すると、熱分解反応が急速に促進される⁵⁾。

こうした熱分解過程を経るものの、硫酸の分解温度よりも分解温度が大幅に高いことが、注湯時の SO_x 低減に効果を奏すると考えられる。

5. 結 論

本研究により、次のような成果を得ることができた。

(1) 塩化カルシウムを内添させたフラン樹脂を硫酸な

どの硬化剤で鋳型造型した場合，複分解反応により硫酸が塩酸と硫酸カルシウムに一部化学変化し，その際に生成した塩酸の効果により，初期の立ち上がり強度が20～50%も向上した。

- (2) 鋳型造型時に複分解反応により生成した硫酸カルシウムの効果により，注湯時にはSO_xを従来の1/2～1/3まで低減させることに成功した。

参考文献

- 1) 2004 ACGIH 化学物質と物理因子の TLVs & 化学物質の BELs, (Amer Conf of Governmental 出版), (2004)
- 2) R. Wootton, T. D. Law and A. Scrim Shire; The British Foundryman, **70** (1977) 4, P104
- 3) 第5版化学便覧基礎編 (丸善株式会社出版), (2004)
- 4) 第4版鋳型造型法 (日本鋳造技術協会出版) p 130 ~ 146, (1996)
- 5) 福田弘之, 大岡幸裕, 草野洋平: 第17回廃棄物学会研究発表会講演論文集 p 1154~1156, (2006)