

論 文

溶鉄中のりん-酸素間の相互作用ならびに反応;

$4\text{CaO(s)} + 2\text{P} + 5\text{H}_2\text{O(g)} = 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{(s)} + 5\text{H}_2\text{(g)}$ の平衡定数について*

荒谷 復夫**・大森 康男***・三本木貢治***

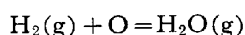
Equilibrium Study on the Reaction; $4\text{CaO(s)} + 2\text{P} + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{(s)}$
 $+ \text{H}_2\text{(g)}$, and Interaction between Phosphorus and Oxygen in Liquid Iron

Fukuo ARATANI, Yasuo OMORI and Koji SANBONGI

Synopsis:

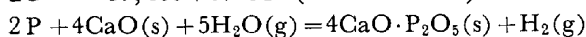
The activity of oxygen in liquid iron-phosphorus alloy and equilibrium of phosphorus-oxygen in liquid iron in contact with a mixture of solid tetracalciumphosphate and calcium oxide was studied in a controlled atmosphere of $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ gas mixture.

The results obtained were summarized as follows;



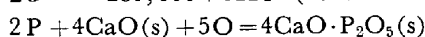
$$\log K = 8,180/T - 3.83$$

$$\Delta G^\circ = -37,400 + 17.5T \quad (1550 \sim 1650^\circ\text{C})$$



$$\log K = 61,300/T - 26.7$$

$$\Delta G^\circ = -281,000 + 122T \quad (1540 \sim 1600^\circ\text{C})$$



$$\log K = 96,600/T - 42.9$$

$$\Delta G^\circ = -442,000 + 196T \quad (1540 \sim 1600^\circ\text{C})$$

$$e_{\text{O}}^{\text{P}} = 0.03 \quad (0.05 \sim 2.0\% \text{ P}), \quad e_{\text{P}}^{\text{O}} = 0.05$$

$$e_{\text{P}}^{\text{P}} = +0.01 \sim -0.04 \quad (0.05 \sim 2.0\% \text{ P})$$

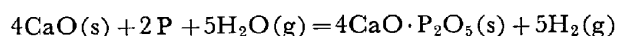
(Received 11 Nov. 1967)

1. 緒 言

鉄鋼材料においてりんは特殊な用途を除いて最も有害な元素とみなされ製鋼過程において除去することが不可欠である。製鋼過程における脱りん反応はメタルスラグ反応で進行し、その動力学的解明が重要で現在その焦点は固体 CaO の滓化速度に向けられているがこれらに関する研究の基礎として CaO と溶鉄中のりん-酸素間の反応の平衡関係を知ることが重要である。従来脱りん反応に関しては分子論的見地およびイオン説より多くの報告がなされているが溶鉄相およびスラグ相中において反応に参与する各成分の熱力学的諸関数については必ずしも十分な一致を見ていない。

これに対して本実験では酸素分析精度の向上をはじめ種々の測定精度の向上を考え、脱りん反応に対するさら

に多くの基礎資料を得る目的でつぎの反応;



の平衡定数ならびに溶鉄中のりん-酸素間の相互作用を求めた。

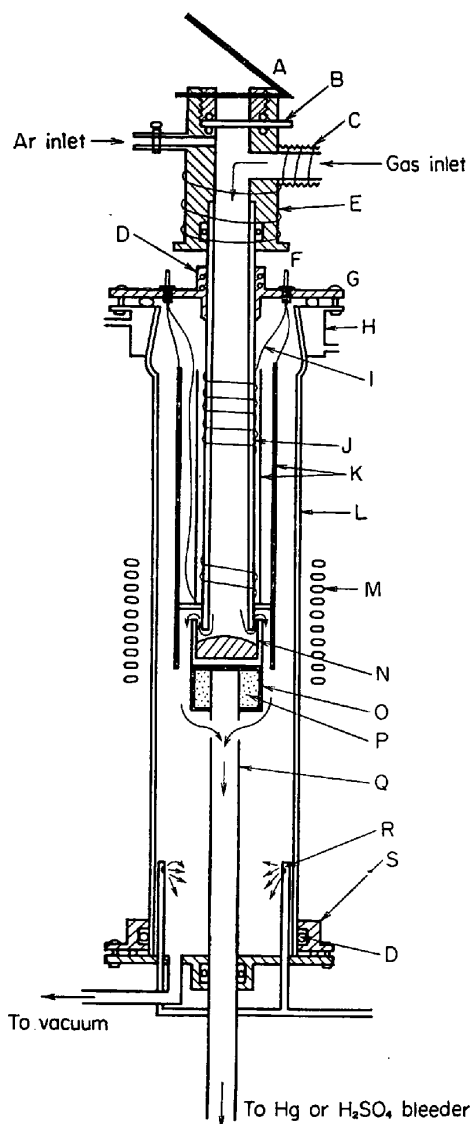
このような基礎反応については還元側より測定した BOOKEY, RICHARDSON and WELCH¹⁾の報告および CO-CO_2 混合ガスを用いた万谷, 的場²⁾の報告があるが溶鉄中の成分活量について十分な検討がなされておらず、またりん-酸素間の相互作用については三本木, 小泉³⁾の報告をはじめ数多くの報告^{4)~10)}があるがその結果は必ずしも一致を見ていない現状である。

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年11月11日受付

** 東北大学大学院

*** 東北大学選鉱製錬研究所 工博



- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| A: Mirror | K: Insulate tube (Alundum) |
| B: Glass plate | L: Quartz tube |
| C: Brass bellows | M: Induction coil |
| D: O-ring seals | N: CaO crucible |
| E: Brass tube | O: Supporting tube(Alundum) |
| F: Preheater terminals | P: Alumina powder |
| G: Brass top | Q: Supporting tube(Alundum) |
| H: Brass top (water cooled) | R: Quenching tube |
| I: Mo-wire | S: Brass bottoms |
| J: Alundum tube | |

Fig. 2. The reaction chamber.

溶製した 8% P の母合金である。またるつぼは炭酸カルシウム特級試薬より実験室で作成したライムるつぼを使用した。

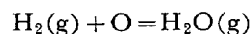
酸素分析はアルゴン送気溶融クーロン滴定法、またりん分析はモリブデン酸アンモン重量法で行なつた。それらの分析誤差は相対誤差で $\pm 1\%$ 以下である。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe-H-O 系の平衡測定

りん-酸素間の平衡実験を行なうに先立ち、その基礎と

なる溶鉄と $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガス間の平衡測定をりん-酸素の平衡測定と同じ実験条件で行なつた。この反応はつぎのように示される。



$$K_O = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot a_O$$

$$K'_O = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}]$$

$$\text{ここで } a_O = f_O \cdot [\% \text{O}] = f_O^{(0)} \cdot f_O^{(H)} \cdot [\% \text{O}]$$

ただし a_i は活量の基準を無限希釈溶液とし濃度を重量%で示したときの成分 i の活量, f_i はこのときの i の活量係数, また $f_i^{(0)}$ は溶質 i 自身による, $f_i^{(j)}$ は溶質 j による i の活量に対する影響を示す。

1550°C, 1585°C, 1600°C, 1650°Cにおける実験結果を Table 1 に示す。この結果から $\log K'_O$ と $[\% \text{O}]$ の関係を示したのが Fig. 3 である。各温度における測定点は横軸に平行な直線で示され $f_O = 1$ が得られた。溶鉄中の酸素の活量係数に対してはこの結果とは異なつた値, たとえば 1600°C において $\log f_O = -0.20[\% \text{O}]$ という値も報告¹²⁾されているが, これを詳細に検討するためにはさらに $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ 比の高い範囲での測定を必要とする。しかしつぎに行なつたりん-酸素の平衡実験の基礎としては $f_O = 1$ としてさしつかえないと考え, これ以上高い $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ 比での測定は行なわなかつた。

また Fig. 3 のグラフを $[\% \text{O}] \rightarrow 0$ に外挿して得られる $\log K_O$ と $1/T$ の関係を Fig. 4 に示した。また Fig. 4 には比較のためこれまで報告された結果^{12)~19)}を示したが本実験の結果とよく一致している。これから $\log K_O$ の温度依存性を求めると;

$$\log K_O = 8,180/T - 3.83$$

$$\Delta G_O^\circ = -37,400 + 17.5T \quad (\text{at } 1550 \sim 1650^\circ \text{C})$$

である。

3.2 溶鉄中のりんの酸化

本実験に用いた実験条件下において生成する反応生成

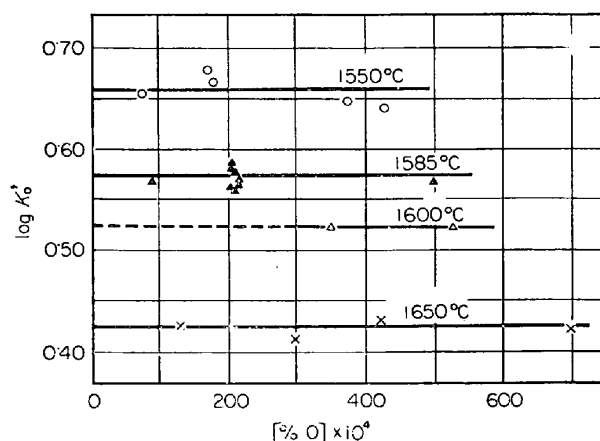
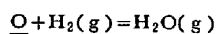
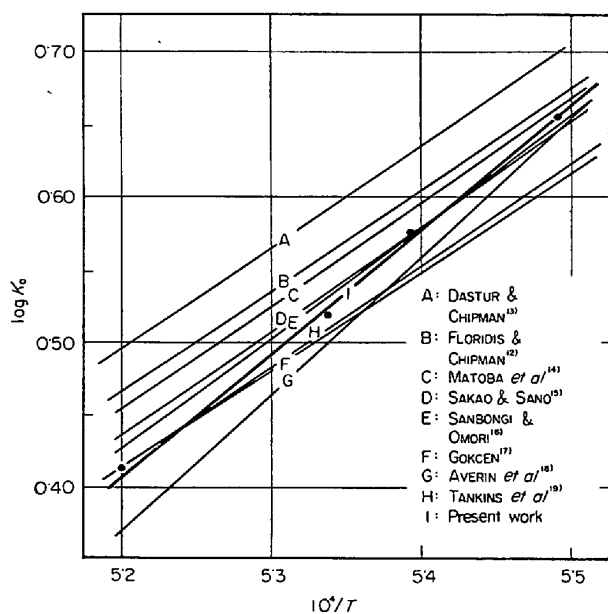


Fig. 3. Experimental values of $\log K'_O$.

Table 1. Experimental results for liquid iron-oxygen system.

Temperature (°C)	Heat No.	$p_{H_2O}/p_{H_2} \times 10^2$	[%O]	$\log K'_1$
1650	F-O-122	18.50	0.0693	0.425
	125	11.52	0.0424	0.433
	132	7.69	0.0299	0.410
	121	3.49	0.0131	0.426
1600	F-O-131	17.52	0.0522	0.526
	126	11.57	0.0349	0.520
1585	F-O-101	7.85	0.0212	0.568
	102	7.85	0.0217	0.559
	103	7.85	0.0213	0.566
	104	7.84	0.0203	0.586
	109	7.87	0.0208	0.577
	110	7.84	0.0208	0.575
	111	7.91	0.0205	0.585
	112	7.89	0.0204	0.588
	113	3.22	0.0088	0.565
	114	18.33	0.0496	0.568
1550	F-O-116	7.89	0.0166	0.677
	117	3.18	0.0071	0.651
	118	18.42	0.0427	0.635
	119	7.91	0.0172	0.663
	120	16.65	0.0374	0.648

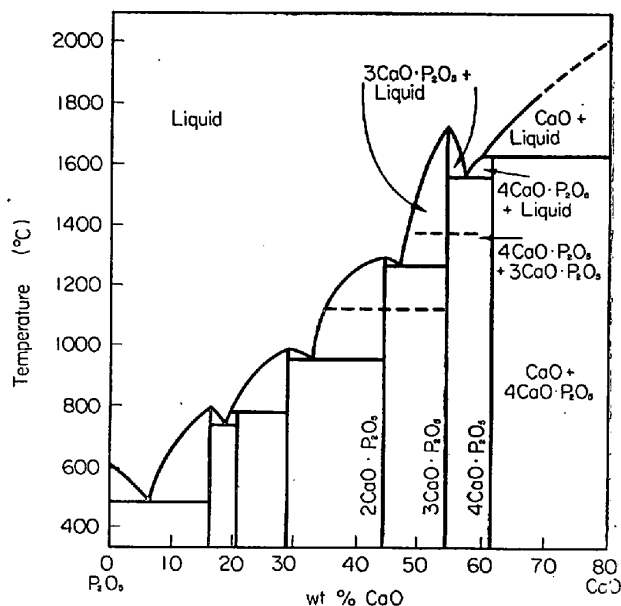


$$\log K_0 = 8,180/T - 3.83$$

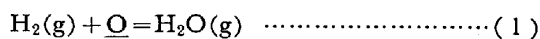
$$\Delta G_0^\circ = -37,400 + 17.57T$$

Fig. 4. Effect of temperature on the equilibrium constant for the reaction:

物は tetracalcium-phosphate ($4CaO \cdot P_2O_5$) であることが BOOKEY²⁰⁾ によつて報告されているが、本実験においても実験後のつば内壁を削りとしてX線回折を行ない、るつば内壁において CaO と $4CaO \cdot P_2O_5$ が共存していることを確認した。また Fig. 5 に示す $CaO-P_2O_5$ 系状態図²¹⁾より $1600^\circ C$ 以下では CaO と $4CaO \cdot P_2O_5$ は相互にほとんど溶解度を持たずその活量を1とすること

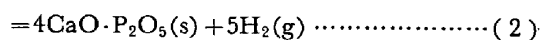
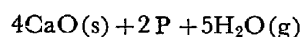
Fig. 5. Phase diagram of $CaO-P_2O_5$ system²⁰⁾.

ができる。したがつて本実験で取扱つた反応はつぎのような反応式で示される。



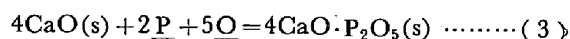
$$K_1 = p_{H_2O}/p_{H_2} \cdot a_O = p_{H_2O}/p_{H_2} \cdot f_O \cdot [\%O]$$

$$K'_1 = p_{H_2O}/p_{H_2} \cdot [\%O]$$



$$K_2 = (p_{H_2}/p_{H_2O})^5/a_P^2 = (p_{H_2}/p_{H_2O})^5/\{f_P \cdot [\%P]\}$$

$$K'_2 = (p_{H_2}/p_{H_2O})^5/[\%P]^2$$



$$K_3 = 1/a_P^2 \cdot a_O^5 = 1/\{f_P^2 [\%P]\}^2 \cdot \{f_O^5 [\%O]\}^5$$

$$K'_3 = 1/[\%P]^2 \cdot [\%O]^5$$

$$\text{ここで } f_O = f_O^{(O)} \cdot f_O^{(H)} \cdot f_O^{(P)}$$

$$f_P = f_P^{(P)} \cdot f_P^{(H)} \cdot f_P^{(O)}$$

として示される。ここで実験(3-1)の Fe-H-O 系の結果より $f_O^{(H)} \cdot f_O^{(P)} = 1$ であり、また $\frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{H}$ 反応に関する ELLIOTT-WEINSTEIN²²⁾ の結果より計算すると本実験条件においては $f_P^{(H)} = 1$ とみなせる。したがって各反応の平衡定数はつぎのように示される。

$$\log K_1 = \log K'_1 - \log f_O^{(P)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\log K_2 = \log K'_2 - 2\log f_P^{(P)} - 2\log f_P^{(O)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\log K_3 = \log K'_3 - 2\log f_P^{(P)} - 2\log f_P^{(O)} - 5\log f_O^{(P)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

Table 2 に実験結果を示す。また $\log K'_1$ と $[\%O]$ の関係を Fig. 6 に示す。Fig. 6 において 1540°C, 1580°C における $[\%P] = O$ のプロットは本実験の Fe-O-H 系の平衡定数より求めた計算値であるがグラフを $[\%P] = O$ に外挿した切片とよく一致している。溶鉄中の酸素の活量に対するりんの相互作用助係数 $e_O^{(P)}$ は(4)式より

$P] = O$ に外挿した切片とよく一致している。溶鉄中の酸素の活量に対するりんの相互作用助係数 $e_O^{(P)}$ は(4)式より

$$e_O^{(P)} \cdot [\%P] = \log K'_1 - \log K_1 \quad \dots\dots\dots (7)$$

として示され、Fig. 6 のグラフの勾配より直接求めることができる。これから $e_O^{(P)}$ を求めると 1540°C, 1580°C では 0.03, 1600°C では 0.02 が得られる。また Fig. 6 には酸素分析精度に起因する誤差を示している。

相互作用助係数 $e_P^{(O)}$ は SCHENCK, FROBERG und STEINMETZ²³⁾ によつて示された変換式(8式)を用いて $e_O^{(P)}$ より求められる。

$$e_i^{(j)} = e_j^{(i)} \cdot [M_i/M_j] - \frac{1}{230} \left[\frac{M_i}{M_j} - 1 \right] \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで M_i, M_j は成分 i, j の原子量である。

(8)式より $e_P^{(O)}$ を求めると 1540°C, 1580°C で 0.05, 1600°C で 0.04 が得られる。

本実験の結果 $e_O^{(P)}$ として 0.03 の値を得たがこの値についてはこれまで多くの研究者によつて取扱われ Table 3 に示すような結果が報告^{13)~10)}されている。

Table 3 によると $e_O^{(P)}$ としてこれまで正值、負値の双方が報告されているが、 $e_O^{(P)}$ が正值であることは鉄とりんの間の強い結合によつて溶鉄中における鉄と酸素の結合力が弱まる結果として説明しうる。このような鉄とりんの結合力の存在は Fe-P 合金中のりんの活量が RAO-ULT の法則より強く負に偏移しているという URBAIN²⁴⁾, PUSHKIN²⁵⁾, OLETT²⁶⁾ の結果から立証され、また DY-SON²⁷⁾ による 2.38% P 以下では溶鉄中のりんは表面不

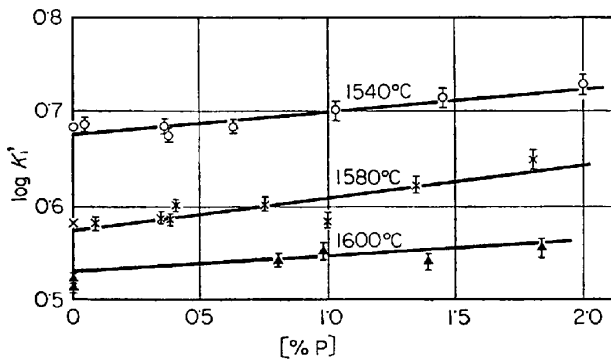


Fig. 6. Experimental values for $\log K'_1$.

Table 2. Experimental results for liquid iron-phosphorus-oxygen system.

Temp. (°C)	Heat No.	$p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \times 10^2$	$p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$	$[\%O]$	$[\%P]$	$\log K'_1$	$\log K'_2$	$\log K'_3$
1540	FPO-16	18.7	7.32	0.0181	0.048	0.688	7.06	10.39
	21	5.82	17.20	0.0120	0.344	0.685	7.11	10.53
	22	5.85	17.10	0.0123	0.355	0.678	7.07	10.45
	39	4.91	20.37	0.0102	0.637	0.682	6.90	10.35
	42	3.06	32.72	0.0057	1.992	0.730	6.98	10.65
	43	3.86	25.89	0.0077	1.036	0.700	7.04	10.54
	44	3.42	29.24	0.0066	1.445	0.714	7.01	10.58
1580	FPO-15	13.9	7.22	0.0366	0.081	0.579	6.48	9.37
	19	7.83	12.77	0.0204	0.390	0.584	6.35	9.27
	3	8.03	12.46	0.0202	0.396	0.600	6.28	9.28
	33	7.82	12.79	0.0201	0.366	0.589	6.41	9.36
	34	4.35	22.98	0.0097	1.794	0.651	6.30	9.56
	35	4.89	20.44	0.0116	1.352	0.625	6.29	9.42
	36	6.22	16.09	0.0155	0.748	0.603	6.29	9.30
	38	5.52	18.12	0.0145	1.045	0.580	6.26	9.16
1600	FO-131	17.52	5.70	0.0522	—	0.526	—	—
	126	11.57	8.64	0.0349	—	0.520	—	—
	FPO-48	6.21	16.09	0.0173	0.986	0.555	6.03	8.82
	52	7.88	14.25	0.0200	0.764	0.545	6.01	8.73
	56	4.93	20.29	0.0137	1.835	0.556	6.01	8.79
	57	5.53	18.09	0.0161	1.400	0.537	6.00	8.71

Table 3. Interaction parameter between oxygen and phosphorus in liquid iron.

Researchers	$e_{\text{O}}^{(\text{P})}$	Remarks
Present work	+0.03	Equilibrium between liquid Fe-P alloy and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ gas mixture
J. PEARSON & E. T. TURKDOGAN ⁴⁾	-0.032	Equilibrium between liquid Fe-P alloy and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ gas mixture
H. SCHENCK & H. HINZE ⁵⁾	-0.14	Equilibrium between Fe-P (1) and CO/CO_2
N. P. LEVENETZ & A. M. SAMARIN ⁶⁾	-0.044	Equilibrium between Fe-P (1) and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
S. BAN-YA & S. MATOBA ⁷⁾	+0.007	Equilibrium between Fe-P (1) and CO/CO_2
W. A. FISCHER & W. ACKERMANN ⁸⁾	+0.014	EMF method using $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ solid electrolyte
K. SANBONGI & H. KOIZUMI ⁹⁾	+0.06	Equilibrium between Fe-P (1) and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
D. DUTILLOY & J. CHIPMAN ¹⁰⁾	+0.07	Equilibrium between Fe-P (1) and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON & A. J. E. WELH ¹⁾	Negative inclination (-0.8)	Reduction of $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ by H_2 gas mixture (estimated by J. CHIPMAN ¹⁰⁾)

活性であるという結果からも肯定される。また PUSHKIN は蒸気圧の測定により溶鉄中の酸素が増加するとりん の 活量が増大することを示している。これらの結果は溶鉄 中のりん-酸素間の相互作用が正であることを裏付ける ものであり、本実験結果の妥当性を示している。

また 0.03 という値はこれまで報告された値の中間に 位置しているが、最近の報告である FISCHER und ACK- ERMANN⁸⁾ および SCHENCK und HINZE⁵⁾の結果は測定法 自体にまだ検討の余地があることおよび算出過程に含ま れる誤差が考えられ、とくに本測定の精度に大きな影響 をおよぼすと考えられる酸素分析精度が向上しているこ とを考えると、本実験の測定精度はこれまでの報告に比 較して良好である。

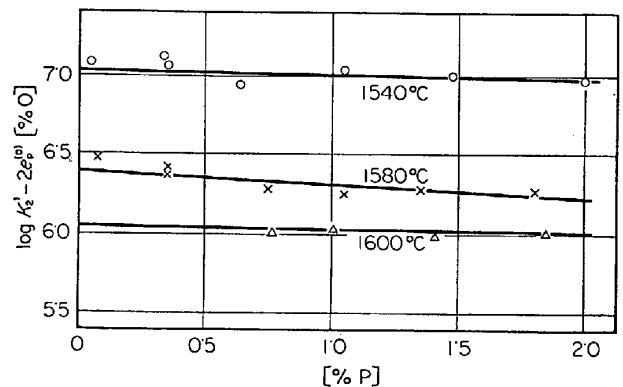
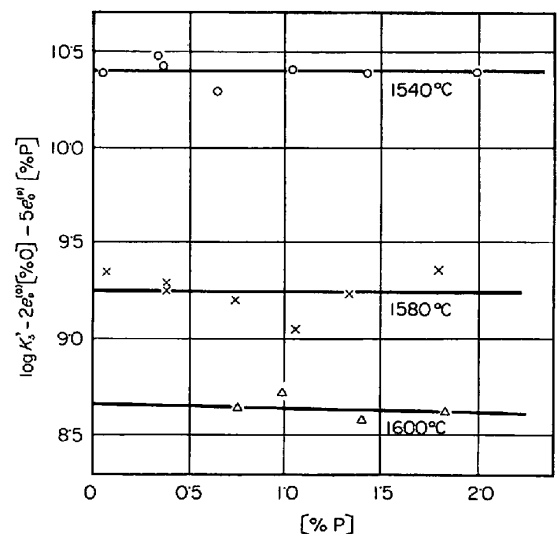
相互作用助係数 $e_{\text{P}}^{(\text{P})}$ は Fig. 6 と (8) 式から $e_{\text{O}}^{(\text{P})}$, $e_{\text{P}}^{(\text{O})}$ が評価できたので本実験結果から (9) 式または (10) 式の関係と $e_{\text{O}}^{(\text{P})}$, $e_{\text{P}}^{(\text{O})}$ の値を用いて評価することが できる。(5)式, (6)式を変形すると(9)式, (10)式が 得られる。

$$\log K_2 = \log K'_2 - 2e_{\text{P}}^{(\text{P})} \cdot [\% \text{P}] - 2e_{\text{P}}^{(\text{O})} \cdot [\% \text{O}] \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\log K_3 = \log K'_3 - 2e_{\text{P}}^{(\text{O})} \cdot [\% \text{O}] - 5e_{\text{P}}^{(\text{P})} \cdot [\% \text{P}] - 2e_{\text{P}}^{(\text{P})} \cdot [\% \text{P}] \quad \dots\dots\dots (10)$$

(9)式より実験結果を $\{\log K'_2 - 2e_{\text{P}}^{(\text{O})} \cdot [\% \text{O}]\}$ と $[\% \text{P}]$ の関係として Fig. 7 に示す。Fig. 7 のグラフの勾配 から $e_{\text{P}}^{(\text{P})}$ を求めると 1540°C で -0.01, 1580°C で -0.04, 1600°C で -0.02 である。

同様に(10)式からも評価できる。Fig. 8 に実験結 果を $\{\log K'_3 - 2e_{\text{P}}^{(\text{O})} \cdot [\% \text{O}] - 5e_{\text{P}}^{(\text{P})} \cdot [\% \text{P}]\}$ を $[\% \text{P}]$ の

Fig. 7. Experimental values of $\log K'_2$.Fig. 8. Experimental values of $\log K'_3$.

関係として示す。Fig. 8 のグラフの勾配から $e_{\text{P}}^{(\text{P})}$ を求 めると 1540°C, 1580°C で 0.01, 1600°C で -0.03 で

ある。これらの結果のあいだには十分な一致が得られなかつたが、この結果は間接的な方法で求めたためその算出過程に含まれる誤差および水素の影響などを考えると蒸気圧測定法などのより直接的な方法で求めた結果と比較検討する必要がある。しかし本実験の結果から e_{P}^{P} は極めて 0 に近い値であることは推測できる。 e_{P}^{P} についてはこれまでほとんど報告されていないが最近 SCHENCK STEIMNETZ und GOHLKE²⁸⁾ は 1514~1540°C で $e_{\text{P}}^{\text{P}} = 0.12$ の値を報告している。しかしこれも高濃度からの外挿であり、また測定にもまだ検討の余地があると考えられる。

(2) 式で示される反応の平衡定数は Fig. 7 のグラフを $[\% \text{P}] = 0$ に外挿した点から $\log K_2$ として求められる。Fig. 7 より 1540°C, 1580°C, 1600°C, においてそれぞれ 7.02, 6.39, 6.09 が得られた。これを $1/T$ に対してプロットしたのが Fig. 9 である。Fig. 9 には比較のために従来の結果、すなわち BOOKEY, RICHARDSON and WELCH の結果、万谷, 的場による CO-CO_2 混合ガスとの平衡実験の結果を FUWA and CHIPMAN²⁹⁾ の水成ガス平衡で変換した値および FISCHER und vom ENDE³⁰⁾ のメタル-スラグ間の分配平衡に本実験の Fe-H-O の値を代入して計算した値を示したが、これらの結果はりん、酸素の活量を濃度で示しており、また変換計算に含まれる誤差を考えると厳密な比較は困難であるが一応比較すると本実験で得られた結果はわずかに高値側に存在している。この結果より $\log K_2$ の温度依存性を求めるとつぎのようである。

$$\log K_2 = 61,300/T - 26.7$$

$$\Delta G_2^\circ = -281,000 + 122T$$

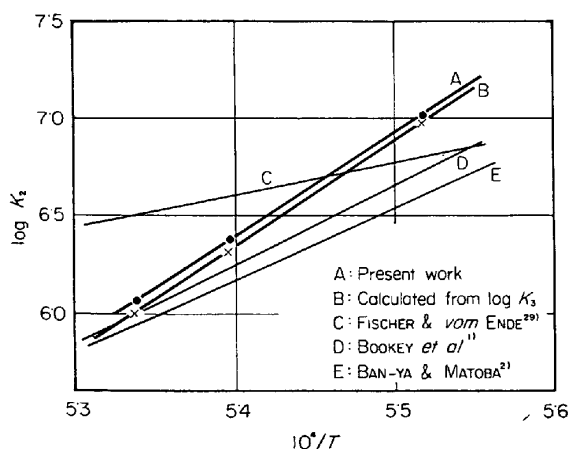


Fig. 9. Effect of temperature on the equilibrium constant for the reaction:
 $4\text{CaO(s)} + 2\text{P} + 5\text{H}_2\text{O(g)} = 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{(s)} + 5\text{H}_2\text{(g)}$ $\log K_2 = 61,300/T - 26.7$
 $\Delta G_2^\circ = -281,000 + 122T$

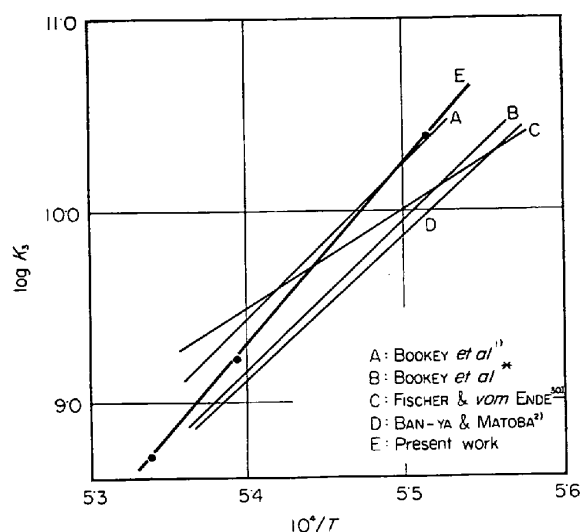
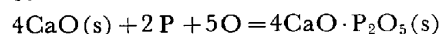


Fig. 10. Effect of temperature on the equilibrium constant for the reaction:



$$\log K_3 = 96,600/T - 42.9$$

$$\Delta G_3^\circ = -442,000 + 196T$$

(Recalculated using the data of present work
 for the reaction: $\text{H}_2\text{(g)} + \text{O} = \text{H}_2\text{O(g)}$)

(3) 式で示される反応の平衡定数 K_3 は K_2 の評価と同様にして Fig. 8 より求められる。Fig. 8 より $\log K_3$ を求めると 1540°C, 1580°C, 1600°C でそれぞれ 10.20, 9.24, 8.78 が得られた。これを $1/T$ に対してプロットしたのが Fig. 10 である。Fig. 10 には比較のために従来の結果を示した。結果は BOOKEY, RICHARDSON and WELCH の結果とよく一致しているが、彼らは $\log K_2$ に DASTUR and CHIPMAN¹³⁾ の $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ -溶鉄間の反応の自由エネルギーを代入して求めているので本実験の Fe-H-O の値で試算してみると Fig. 10 の (B) の直線となり、本実験においては従来のものに比べてやや高い値が得られた。これを溶鉄中のりんと酸素の関係で示すと Fig. 11 のようになり従来のものより下側に位置している。またこれらの結果は脱りん反応が低温度、強酸化性なほど進行することを示している。Fig. 10 より $\log K_3$ の温度依存性を求めるとつぎのようである。

$$\log K_3 = 96,600/T - 42.9$$

$$\Delta G_3^\circ = -442,000 + 196T$$

3.3 測定誤差について

本実験で得た結果を他の結果と比較する場合、あるいは熱力学的諸関数と組合せて他の反応の平衡関係を得る場合にはあらかじめ実験値の精度を検討しておくことは重要である。このため測定値の平均値に対する最大偏差ならびに測定値の真値からのずれを検討した結果を Table 4 に示す。

Table 4. Estimation of experimental error.

Equilibrium constant	Temp. (°C)	Error from				Total error	Max. deviation
		p_{H_2O}/p_{H_2} ratio	[%O]	[%P]	Temp.		
$\log K_1^*$	1550	$\pm 1.0\%$	$\pm 1.0\%$	—	$\pm 2.0\%$	$\pm 4.0\%$	$+3.0 \sim -3.3\%$
	1585	± 1.0	± 1.0	—	± 2.2	± 4.2	$+3.2 \sim -1.5$
	1600	± 1.0	± 1.0	—	± 2.2	± 4.2	$+2.5 \sim -2.5$
	1650	± 1.0	± 1.0	—	± 2.4	± 4.4	$+3.3 \sim -2.1$
$\log K_1^{**}$	1540	± 1.0	± 1.0	$\pm 1.0\%$	± 2.0	± 5.0	$+1.5 \sim -1.4$
	1580	± 1.0	± 1.0	± 1.0	± 2.2	± 5.2	$+1.2 \sim -4.8$
$\log K_2'$	1540	± 1.0	—	± 0.4	± 1.3	± 2.7	$+1.4 \sim -1.1$
	1580	± 1.0	—	± 0.4	± 1.4	± 2.8	$+1.4 \sim -1.4$
$\log K_3'$	1540	$(\pm 1.0)^{***}$	± 0.5	± 0.4	± 1.4	± 3.3	$+0.8 \sim -0.9$
	1580	(± 1.0)	± 0.5	± 0.4	± 1.5	± 3.4	$+1.6 \sim -2.2$

* $\log K_0'$ for Fe-O system. ** $\log K_1'$ for Fe-P-O system.

***[%O] depends on p_{H_2O}/p_{H_2} ratio.

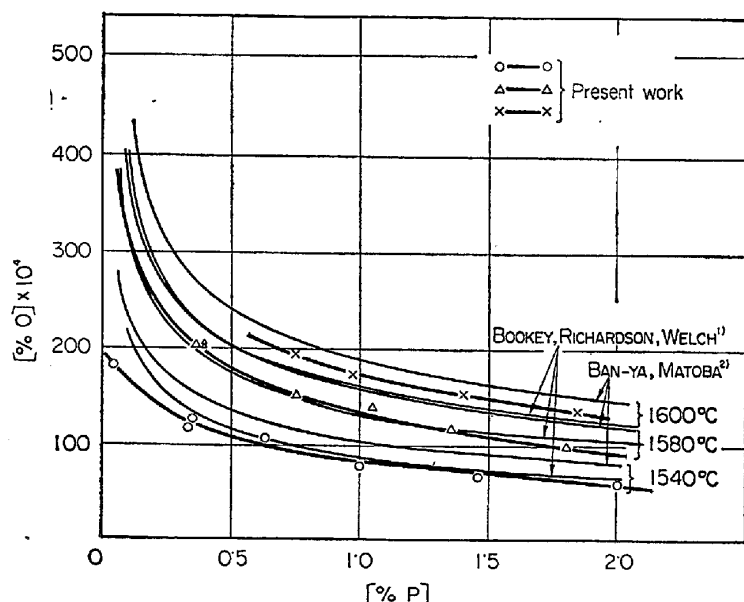


Fig. 11. Relation between content of oxygen and phosphorus in liquid iron which is in equilibrium with solid CaO.

Table 4 には各因子による $\log K_0'$, $\log K_1'$, $\log K_2'$, $\log K_3'$ の測定値の誤差を示している. この結果測定値から統計計算によつて求めた値からの最大偏差は最大見積り誤差より小さく, とくに $\log K_2'$, $\log K_3'$ では $\pm 2.2\%$ 以内にある.

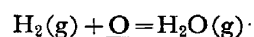
つぎに測定値の真値からの誤差は系統誤差が不明のため適正な評価は不可能であるがその主因は試料の採取を含む酸素, リン濃度の評価および反応温度の真温からの偏倚にあるものと考えられる. 前者に対しては標準試料による分析値の検討ならびに試料採取にもとづく誤差を考慮に入れると誤差範囲を少なくしても $\pm 4\%$ にとる必要がある. また温度については保持温度の変動ならびに熱電対と光高温計の測温偏差を考慮し $\pm 7^\circ\text{C}$ の偏差が

あると見て $\pm 3\%$ の誤差を生ずる. したがつて真値はおそらく測定値から $\pm 7\%$ の範囲内にあると見積られる. この値は Fig. 4 に示すように最近の測定値が本結果に対してほとんどこの範囲内にあることを考えると, ほぼ妥当であると考えられる.

4. 結 言

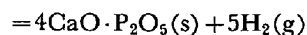
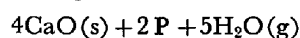
CaO りんばを用いて溶融鉄りん合金と H_2 - H_2O 混合ガス間の平衡を測定してつぎの結果を得た.

(1) 各反応の平衡定数および自由エネルギーとしてつぎの値を得た.



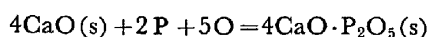
$$\log K_0 = 8,180/T - 3.83$$

$$\Delta G_0^\circ = -37,400 + 17.5T$$



$$\log K_2 = 61,300/T - 26.7$$

$$\Delta G_2^\circ = -281,000 + 122T$$



$$\log K_3 = 96,600/T - 42.9$$

$$\Delta G_3^\circ = -442,000 + 196T$$

(2) 溶鉄中のりん-酸素間の相互作用助係数としてつぎの値を得た.

$$e_P^{(P)} = 0.03 \quad (P < 2\%, \text{ at } 1540 \sim 1580^\circ\text{C})$$

$$e_P^{(O)} = 0.05 \quad (\text{at } 1540 \sim 1580^\circ\text{C})$$

(3) 溶鉄中のりんの相互作用助係数としてつぎの値を得た.

$$\text{反応 (2) より } e_P^{(P)} = -0.01 \quad (\text{at } 1540^\circ\text{C})$$

-0.04 (at 1580°C)

-0.02 (at 1600°C)

反応 (3) より $e_P^P = 0.01$ (at 1540~1580°C)

= -0.03 (at 1600°C)

また本実験の遂行にあたり多大な御助力を賜りました東北大学大学院、鈴木健一郎工学修士ならびに東北大学選鉱製鉄研究所佐藤雄孝氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON and A. J. WELCH: J. Iron Steel Inst., 174 (1952), p. 404
- 2) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 666
- 3) 三本木, 小泉: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1729
- 4) J. PEARSON and E. T. TARKDOGAN: J. Iron Steel Inst., 174 (1952), p. 61
- 5) H. SCHENCK und H. HINZE: Archiv Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 545
- 6) N. P. LEVENETZ und A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk, SSSR, 101 (1955), p. 226
- 7) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 673
- 8) W. A. FISCHER und W. ACKERMANN: Archiv-Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 695
- 9) D. DUTILLOY and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 428
- 10) J. CHIPMAN: J. Iron Steel Inst., 180 (1955) p. 97
- 11) 佐野, 坂尾: 学振報告19委-5583 (1959)
- 12) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 594
- 13) M. N. DASTUR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 185 (1949), p. 445
- 14) 的場, 郡司: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 926
- 15) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 674
- 16) 三本木, 大森: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1292
- 17) N. GOKCEN: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1558
- 18) V. V. AVERIN, A. Yu. POLYAKOV and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk, (1955) 3, p. 90
- 19) E. S. TANKINS, N. A. GOKCEN and G. R. BELTON: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 820
- 20) J. B. BOOKEY: J. Iron Steel Inst., 174 (1952), p. 61
- 21) G. TRÖMEL: Stahl und Eisen, 63 (1943), p. 21
- 22) J. F. ELLIOTT and M. WEINSTEIN: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 382
- 23) H. SCHENCK, M. FROBERG und E. STEINMETZ: Archiv Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 671
- 24) G. URBAIN: Compt rend. 244 (1957), p. 1036
- 25) Yu. D. PUSHKIN: Izv. Vuz. Charnaya Metallurgiya, (1966) No. 9, p. 23
- 26) M. OLETT: Met. Soc. Conf., 8 (1961), p. 1065
- 27) B. F. DYSON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 160
- 28) H. SCHENCK, E. STEINMETZ und R. GOHLKE: Archiv Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 775
- 29) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 887
- 30) W. A. FISCHER und H. vom ENDE: Stahl und Eisen, 72 (1952), p. 1398

純酸素上吹転炉における酸化反応の解析*

藤井毅彦**・荒木泰治***・丸川雄浄***

Analysis of Oxidizing Reactions in an Oxygen Top Blowing Converter

Takehiko FUJII, Taiji ARAKI and Katukiyo MARUKAWA

Synopsis:

The authors represented the analysis of oxidizing reactions in an oxygen top blowing converter, assuming that the carbon-oxygen reaction in the converter is the metal-gas reaction as previously reported.

The other oxidizing reaction take place in close relation with the decarburization. The decarburization process in the converter is divided into three blowing periods according to its reaction characteristics, and the other reactions can be also explained relatively with decarburization in each blowing period.

On these basis, the reactions of dephosphorization and desulphurization in an oxygen converter were discussed mainly in terms of oxygen blowing by analyzing results of laboratory work and practical experiments.

(Received 4 Oct. 1967)

* 昭和41年4月本会講演大会にて発表 昭和42年10月4日受付

** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 工博 *** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所