

(302) 固体鉄飽和 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ 系および $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ 系スラグの熱力学

東北大学 工学部

萬谷 志郎
○長林 烈

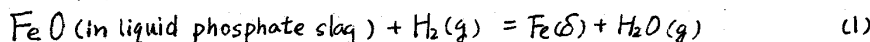
1. 緒言 スラグ-メタル間のりん分配を十分解析するためには、反応に関与する各成分の活量に関するデータが必要である。本研究はこれまで行なってきた $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 2元系, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系スラグに引き続き, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ 系 および $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ 系スラグについて $\text{Fe}(\text{solid})-(\text{phosphate slag})-\{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}\}$ 間の化学平衡の測定を行ない, スラグ中の $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を求めた。また熱力学的関係式より, Lumsdenの正則溶液モデルを適用してスラグ中の各成分の活量を計算した。

2. 実験方法

適当な割合に混合した調合スラグを純鉄るつぽに装入し, モリブデン抵抗炉にて 1400°C で溶解する。これに $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスを作用させて炉温, 混合ガス比を一定に保ちながら約7時間保持する。十分に平衡に達した後, Ar 気流中で急冷する。この急冷スラグを粉碎し, 2価の鉄, 全鉄, P_2O_5 , CaO , MgO について化学分析を行なう。

3. 実験結果 および考察

固体鉄と平衡する溶融りん酸スラグと $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス間の平衡関係は次式で示される。



$$K = (\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2}) / a_{\text{Fe}_t\text{O}} \quad (2)$$

(2) 式の K を決めれば $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を求めることができる。萬谷-渡部¹⁾ は $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 2元系の測定より $\log K$ として次式を得ている。

$$\log K = 1588/T - 1.007 \quad (3)$$

(3) 式から 1400°C では $\log K = -0.0578$ となる。この値を用いて計算した $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の等活量線を $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ 系について図1に, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ 系については図2に示す。両系とも等活量線はりん酸カルシウムあるいはりん酸マグネシウムに向かって, 理想状態より著しく偏倚していることが分かる。このことはりん酸カルシウム, りん酸マグネシウムの生成自由エネルギーが負でかなり大きな値であることから予想された結果と一致する。

測定結果に Lumsdenの正則溶液モデルを適用して計算したところ, FeO が極端に高い範囲を除けば本モデルがよく満足され, 相互作用エネルギーとして次の値が得られた。

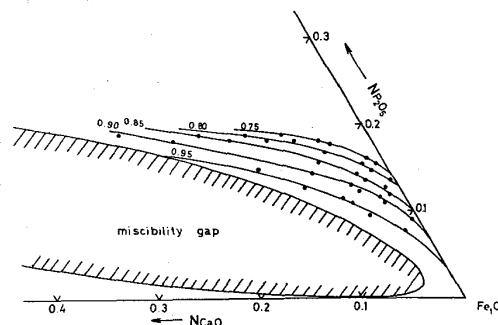
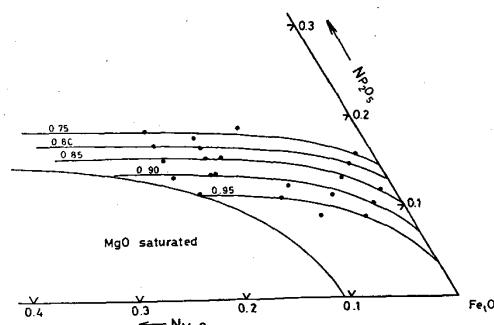
$$\alpha_{34}(\text{P}^{5+} \sim \text{Ca}^{2+}) = -50900 \text{ cal}$$

$$\alpha_{35}(\text{P}^{5+} \sim \text{Ca}^{2+}) = -32200 \text{ cal}$$

これらの結果から, りん酸を含むスラグについても本モデルが適用できる可能性があることが分かった。

文献

- (1) 萬谷-渡部 : 鉄と鋼, 63 (1977), P27

図1 Fe_tO の等活量線図 (1400°C)図2 Fe_tO の等活量線図 (1400°C)