

(303) $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの熱力學

東京大学工学部

佐野 信雄

1. 緒言 最近の炭酸ナトリウムによる溶銑処理の結果によれば、石灰系スラグに比べて酸化鉄分が著しく低いスラグで、効果的な脱りんが可能であり、それに伴い炭素とマンガン損失も少ない。これは、ソーダ系スラグ中のりんの活量係数が非常に低いばかりでなく、酸化鉄の活量係数がかなり高いことを示唆するものである。したがって、ソーダ系スラグでは石灰系スラグよりも低酸素ポテンシャル下での脱りんが、理論的に可能であるとの予測のもとに、 $\text{CO}-\text{CO}_2$ ガス平衡法を用いて、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中の FeO の活量、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、塩基性領域では Na_2CO_3 を 1300°C で測定した。

2. 実験方法 予め作製した所定組成のスラグを入れた、内径 8.5mm 、高さ 50mm の鉄るつぼを、最大 5ヶ 、同時にまとめて、 1300°C の炉内に約 $8\sim 9$ 時間保持した。雰囲気としては、所定の $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ 比 ($=0.0267\sim 0.219$) になるよう、洗浄した各ガスを精密混合ポンプで混合し、 180ml/min の流量で、試料直上に吹きつけた。なお、平衡到達時間は、5時間以内であることを前もって確かめた。試料の分析は、 Fe^{2+} は 0-フェナントリン比色法、 Fe^{3+} はチオシアン比色法、 Na_2CO_3 はWarder中知滴定法によった。

3. 実験結果および考察 図1は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系を、 $(\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3)-(\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{FeO}$ 系と考えて、 FeO の等活量線を示したものである。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系と、ほぼ同様の形状をしているが、ノーズの位置が CaO 系では $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$ の位置にあるのに対し、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.4$ 附近にあり、 Na_2O が CaO よりもかなり塩基性であることを示している。すなわち、 Na_2O 系スラグでは、 CaO 系に比べて低塩基性の方が、 γ_{FeO} を高める効果が大きい。測定全領域で1以上である γ_{FeO} は、高 FeO 領域では、 CaO 系に比べそれほど大きくはない。図の点線で示した $a_{\text{FeO}}=0.11$ の場合は、用いた $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ から求めたものである。

$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ が低すぎて図の a_{FeO} が計算値通りか検討を要するが、少なくとも低 FeO 域での a_{FeO} の挙動を示すものである。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 > 1$ では、 $(\text{Na}_2\text{CO}_3\%)$ は無視できない。このため図2には高塩基の二組成スラグについて、 $(\text{Na}_2\text{CO}_3\%)/P_{\text{CO}_2}$ を $(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3\%)$ の関数としてプロットしたものである。この値は、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{CO}_2=\text{Na}_2\text{CO}_3$ または、 $\text{O}^{2-}+\text{CO}_2=\text{CO}_3^{2-}$ の反応を考えた時、 $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ または $a_{\text{O}^{2-}}$ の尺度となるものである。この値、すなわち塩基度が鉄分の増加とともに急激に減少することは、低 FeO 特に $(\text{FeO}\%)+(\text{Fe}_2\text{O}_3\%) < 15\%$ のスラグが脱りん効果的であることを示唆しており、実験の結果を支持している。

$(\text{Fe}^{3+}\%)/(\text{Fe}^{2+}\%)$ の値は、 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{CO}_3\%)/(\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3\%)$ の増加とともに高 a_{FeO} では単調に増加するが、低 a_{FeO} (≤ 0.43) では、一度減少した後、再び増加している。これは、3価の鉄が酸性スラグでは Fe^{3+} 、塩基性スラグでは $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ 等の錯イオンの形で存在すると考えれば、説明することができる。

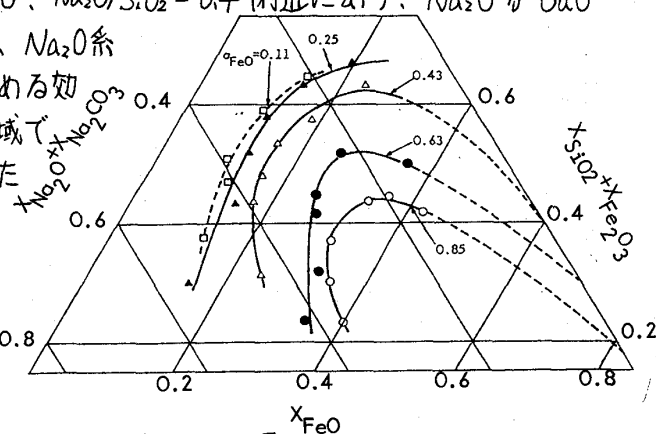


図1. 等 FeO 活量線 (1300°C)

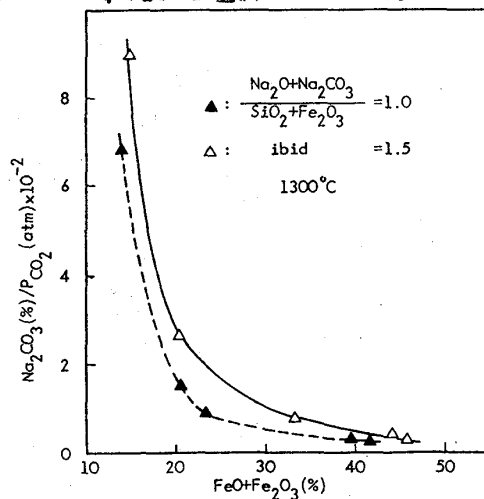


図2. $\text{Na}_2\text{CO}_3(\%)/P_{\text{CO}_2}$ とスラグ中鉄分の関係