

論 文

MgO 飽和 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系および CaO 飽和 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ-溶鉄間のりんの分配平衡

関 野 一 人*・佐 野 信 雄*²

Phosphorus Distribution between MgO-saturated $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ Melts or CaO-saturated $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ Melts and Molten Iron

Kazuto SEKINO and Nobuo SANO

Synopsis:

In order to meet the recent demand for low phosphorus steels, highly basic slags must be used to increase the refining efficiency. The purpose of this study is to obtain the information of the thermo-dynamic property of phosphorus in basic slag melts.

In this study, the equilibrium distribution ratio of phosphorus (L_P) between MgO-saturated $\text{Na}_2\text{O}(-\text{CaO})-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ slags and molten iron was measured as a function of temperature, slag composition and partial pressure of oxygen. As a result, the CaO equivalent of Na_2O in basicity was found to be 2.3 in terms of mole fraction.

Since CaO-saturated $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ slags are also expected to have great capacity of dephosphorization, the distribution ratio of phosphorus between slags and molten iron was measured at 1600°C together with the influence of additional Na_2O or MgO on the phosphorus distribution. As expected, both components did slightly enhance dephosphorization within the concentration range used in this study.

Key words: low phosphorus steel; phosphorus distribution; Na_2O based slags; CaO-saturated slags; the CaO equivalent of Na_2O ; thermodynamic property.

1. 緒 言

最近の鋼材使用環境の苛酷化, 特殊用途品に対する鋼の高純度化の要求に応えるため, 極低りん鋼溶製技術の開発が重要となっている。現在では, 脱りん工程も従来の主として転炉のみによる方法から, 溶銑段階での予備処理や転炉出鋼後の溶鋼処理を組み合わせる方法等に多様化している。

脱りんの原理としては, 塩基性スラグによる酸化反応を利用するので, 極低りん鋼溶製のためには, 高塩基性スラグの開発が重要である。溶銑脱りん処理に関する多くの研究によつて, Na_2O 系スラグが CaO 系スラグに対して優れた脱りん能を有することが報告されている。

しかし, 最近利用され始めている溶鋼脱りん処理用の強塩基性スラグ中のりんの熱力学的性質はあまり明らかになつていない。現在行われている溶鋼脱りん処理にお

ける基本的なスラグ組成は, ライニング材を考慮すると, MgO 飽和 $\text{CaO}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグである。水渡ら¹⁾²⁾ は, 上記スラグ-溶鉄間の平衡りん分配比を測定し, さらに, そのスラグ系への Na_2O 添加の影響を調べ Na_2O が CaO に比べ優れた脱りん能を有することを報告している。

しかし, 彼らの研究は, CaO 系スラグへ Na_2O を添加した実験で, Na_2O 濃度も 7~13 wt% と比較的狭い範囲で実験を行つており, Na_2O 系スラグ及び Na_2O が高濃度の時のスラグ中のりんの熱力学的な性質は, まだ, 明らかになつていない。

以上の経緯から, 本研究では Na_2O 系スラグ中のりんの熱力学的性質を広範囲な Na_2O 濃度 (6~34 wt%) にわたり調査するため, MgO 飽和 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ-溶鉄間のりん分配比のスラグ組成依存性, 温度依存性, 酸素分圧依存性を酸素分圧を制御

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 7 月 3 日受付 (Received July 3, 1986)

* 東京大学工学部 (現: 住友金属工業(株)鹿島製鉄所) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Oaza-Hikari Kashima-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314)

*2 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

して化学平衡法により測定した。同時に、上記スラグ中の FeO の活量係数のスラグ組成依存性、Fe²⁺ と Fe³⁺ との間の平衡についても考察を加えた。また、上記スラグ中の Na₂O の一部を CaO と置換した時の平衡りん分配比を測定し、Na₂O と CaO の脱りん能を比較検討した。

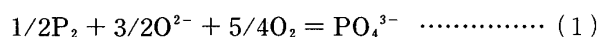
さらに、高脱りん能が期待される CaO 飽和 Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ 系スラグの脱りん能力のスラグ組成依存性を同様に測定し、そのスラグ系へ Na₂O 及び MgO を添加した時の平衡りん分配比に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 実験原理

本研究では、製鋼条件下におけるスラグ-溶鉄間の平衡りん分配比 (L_P) を測定した。

ガス-スラグ間の脱りん反応式は(1)式のように書き表せる。



ここで、単位りん分圧、単位酸素分圧あたりのスラグのりんの吸収能を表すパラメーターであるフォスフェイトキャパシティ ($C_{PO_4^{3-}}$) が WAGNER³⁾ により(2)式のように定義されている。

$$C_{PO_4^{3-}} \equiv \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} = \frac{K_{PO_4^{3-}} \cdot a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$K_{PO_4^{3-}}$: (1)式の反応の平衡定数

$a_{O^{2-}}$: スラグ中の酸素イオンの活量

$f_{PO_4^{3-}}$: スラグ中のりん酸イオンの活量係数

系内のりん分圧は、(3)式を用いて鉄中のりん濃度より求めることができる。

$$1/2P_2(g) = \underline{P}(\%) \quad \dots\dots\dots (3)$$

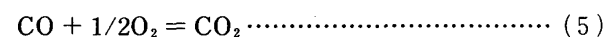
$$\Delta G^\circ = -29200 - 4.6T^{(4)} \quad \text{cal/mol}$$

よって、1600°C における $C_{PO_4^{3-}}$ は(4)式より L_P と酸素分圧を知ることにより求めることができる。

$$C_{PO_4^{3-}}^I = 7.92 \times 10^4 \times \frac{L_P}{P_{O_2}^{5/4}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

従って酸素分圧の異なつた条件下での L_P の測定結果を $C_{PO_4^{3-}}$ を通じて比較することが可能である。

一方、本実験では、系内の酸素分圧は CO-CO₂ 混合ガスにより制御しており、(5)式の反応より求めることができる。



$$\Delta G^\circ = -67150 + 20.37T^{(5)} \quad \text{cal/mol}$$

L_P の酸素分圧依存性を調べる実験では、CO-CO₂ 混合ガスの流量比を変えることにより、系内の酸素分圧を制御して測定を行った。

2.2 実験方法

MgO 飽和 Na₂O 系スラグを用いた実験では、試薬 MgO, Fe₂O₃, Na₄P₂O₇, SiO₂, 空气中、700°C で 5 h 焼成し脱水した 2Na₂O·SiO₂ 及び試薬 CaCO₃ を焼成して得た CaO を所定組成となるよう混合しスラグ原料を得る。この原料 3.5 g と Fe-P 合金約 2 g を内径 18 mm の MgO るつば中に入れ、これをタンマン炉内で所定の温度 (1550~1650°C)、所定の平衡時間 (30~120 min) 保持し、スラグとメタルを平衡させる。

なお、予備実験により、脱りん、復りん両方向より実験を行い、上記所定の時間でりん分配比が平衡に到達していることを確認している。

炉内の雰囲気は、CO-CO₂ 混合ガス (流量比: 230/7~15/2) によつて制御した。

実験開始時の鉄中りん濃度は、電解鉄に、Fe-26.8% P 合金を加えることによつて調節した。また、実験後の鉄中りん濃度が 100 ppm 以下となる場合には電解鉄をそのまま使用した。

実験後、試料を取り出し、アルゴンガス気流中で急冷し、スラグと鉄を分離した後、鉄中のりん濃度及びスラグの全成分を分析した。スラグ中に懸濁している鉄粒は磁選により取り除いた。

スラグ中の Na₂O が、特に高濃度の場合は、Na₂O が、Na ガスとなつて蒸発するのを補うため、Pb-4% Na 合金約 10 g を併用し、系のナトリウムポテンシャルを制御した。

CaO 飽和系スラグを用いる実験では、市販の CaO 単結晶 (約 10 mm 角) を穿孔し作製したるつば中に、予備溶融した、CaO-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ 系スラグ約 1 g を入れ、これを、タンマン炉内で、所定の温度 (1600°C) に昇温後、粒状の電解鉄約 1 g をるつば内に装入し、CO-CO₂ 混合ガス (流量比 26/1) によつて制御した雰囲気中で、所定の平衡時間 (30 min) 保持しスラグとメタルを平衡させた。その後の操作は、MgO 飽和系スラグを用いた実験と同様である。

MgO, Na₂O 添加の実験では、試薬 MgO, Na₂CO₃ を予備溶融したスラグに加えることによつて、添加量を調節した。

なお、鉄中及びスラグ中のりんは硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光光度法、Na₂O は原子吸光光度法、MgO, CaO は EDTA 滴定法、FeO, Fe₂O₃ は O-フェナントロリン吸光光度法、SiO₂ は重量法を用いてそれぞれ分析した。

3. 実験結果及び考察

3.1 MgO 飽和 Na₂O-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ 系

MgO 飽和 Na₂O 系スラグ-溶鉄間の平衡りん分配比 (L_P) を測定した時の実験終了時におけるスラグ組成範囲を Table 1 に示した。

Fig. 1 は、1600°C, $P_{O_2} = 4.74 \times 10^{-10}$ atm の条件下

で測定した MgO 飽和 Na₂O 系スラグ-溶鉄間の L_P 及び $C_{P_{O_4^{3-}}}$ と塩基度の関係を示している。

ただし、塩基度はモル分率を用い以下のように定義する。

$$\text{塩基度} = \frac{X_{Na_2O}}{X_{SiO_2} + X_{P_{O_2.5}}} \quad (X: \text{モル分率})$$

L_P 及び $C_{P_{O_4^{3-}}}$ は塩基度とともに大幅に増大し、塩基

Table 1. The range of chemical composition of MgO-saturated Na₂O-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ slags used in this study.

(1) Dependence of slag composition on the phosphorus distribution for the MgO-saturated Na₂O-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ system at 1600°C. $P_{O_2} = 4.74 \times 10^{-10}$ atm.

(wt% Na ₂ O)	(wt% MgO)	(wt% FeO)	(wt% Fe ₂ O ₃)	(wt% SiO ₂)	(wt% P ₂ O ₅)	L_P	Basicity
7.62	42.9	9.10	1.90	36.8	1.68	2.25	0.193
14.6	40.1	8.29	1.44	32.4	3.11	7.86	0.404
16.4	44.4	14.9	1.15	21.1	2.08	40.4	0.696
15.4	37.4	7.95	2.06	34.3	3.03	7.87	0.404
6.09	63.5	14.2	4.46	10.4	1.44	19.5	0.510
20.1	36.2	15.9	3.14	22.7	1.87	132	0.805
18.6	41.9	15.6	4.29	17.7	1.90	281	0.934
22.4	33.3	17.5	4.29	20.7	1.78	340	0.978
19.4	40.8	20.1	2.35	15.2	2.15	450	1.11
24.2	33.7	13.4	3.09	24.4	1.34	300	0.919
28.7	25.8	17.7	4.57	20.7	2.47	551	1.22
33.6	17.9	15.8	4.77	25.7	2.29	480	1.18
25.0	27.2	22.7	3.68	18.7	2.69	440	1.16
18.4	32.8	26.2	5.16	15.9	1.47	278	1.04
13.1	35.8	8.56	1.17	38.6	2.69	3.48	0.309

(2) Dependence of slag composition on the phosphorus distribution for the MgO-saturated Na₂O-CaO-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ system at 1600°C. $P_{O_2} = 4.74 \times 10^{-10}$ atm.

(wt% Na ₂ O)	(wt% CaO)	(wt% MgO)	(wt% FeO)	(wt% Fe ₂ O ₃)	(wt% SiO ₂)	(wt% P ₂ O ₅)	L_P
7.87	4.13	43.8	8.99	1.10	31.9	2.22	6.42
6.70	12.8	43.4	13.8	1.41	19.3	2.56	20.3
8.32	6.10	44.0	10.2	2.04	27.0	2.33	8.68
7.22	17.2	42.2	11.1	1.54	18.2	2.44	46.5
7.53	11.1	45.7	13.5	2.03	17.6	2.67	45.6
5.84	12.9	42.9	9.03	1.03	25.9	2.31	4.74
6.38	12.0	39.7	9.05	0.71	29.9	2.28	4.56
4.56	18.4	25.7	29.0	5.41	14.5	2.34	119
11.1	23.6	9.43	27.1	7.53	19.3	2.10	480
6.40	27.2	10.5	32.7	5.30	15.7	2.16	376
8.48	15.4	30.0	25.9	4.04	14.0	2.21	298

(3) Temperature dependence of phosphate capacity for the MgO-saturated Na₂O-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ system. $P_{CO}/P_{CO_2} = 19/1$.

(wt% Na ₂ O)	(wt% MgO)	(wt% FeO)	(wt% Fe ₂ O ₃)	(wt% SiO ₂)	(wt% P ₂ O ₅)	$\log C_{P_{O_4^{3-}}}$	Temp. (°C)
14.6	40.1	8.29	1.44	32.4	3.11	17.45	1600
15.4	37.4	7.95	2.06	34.3	3.03	17.45	1600
10.2	50.2	7.92	4.86	25.1	1.71	16.54	1650
13.9	37.8	9.14	1.62	34.8	2.81	17.98	1570
15.9	34.9	8.65	0.61	37.2	2.81	18.39	1550
13.2	40.5	8.20	1.43	33.9	2.78	17.02	1623

(4) Dependence of oxygen partial pressure on the phosphorus distribution for the MgO-saturated Na₂O-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ system at 1600°C.

(wt% Na ₂ O)	(wt% MgO)	(wt% FeO)	(wt% Fe ₂ O ₃)	(wt% SiO ₂)	(wt% P ₂ O ₅)	L_P	P_{O_2} (atm)	Basicity
12.6	41.2	5.93	0.538	37.7	2.02	1.61	3.23E-10	0.310
13.1	35.8	8.56	1.17	38.6	2.69	3.48	4.74E-10	0.309
11.5	39.1	10.8	1.53	34.8	2.28	4.22	9.68E-10	0.304
12.9	38.4	10.2	1.27	35.0	2.22	5.12	9.68E-10	0.340
10.9	38.1	13.3	4.56	31.2	2.07	12.3	1.90E-9	0.321
13.0	36.7	10.0	3.66	34.5	2.11	9.45	1.90E-9	0.347
13.6	34.5	11.0	1.60	37.1	2.17	9.19	1.90E-9	0.339
12.5	33.8	11.8	2.29	37.4	2.21	14.8	3.04E-9	0.309
15.9	41.5	4.58	0.320	35.2	2.53	2.24	1.58E-10	0.413
16.5	34.5	5.58	0.948	39.8	2.67	3.37	3.23E-10	0.380
15.4	37.4	7.95	2.06	34.3	3.03	7.87	4.74E-10	0.404
14.6	40.1	8.29	1.44	32.4	3.11	7.86	4.74E-10	0.404
15.8	31.9	9.97	1.57	38.3	2.43	10.4	9.68E-10	0.379
19.6	41.4	13.5	1.85	21.8	1.87	27.1	1.58E-10	0.813
16.2	39.9	21.0	2.14	19.2	1.56	63.1	2.03E-10	0.765
16.4	42.9	18.1	2.32	18.7	1.60	64.7	2.53E-10	0.793
20.6	38.3	11.7	2.76	25.5	1.25	74.7	3.23E-10	0.752
20.1	36.2	15.9	3.14	22.7	1.87	132	4.74E-10	0.805
17.3	41.1	16.2	4.54	19.1	1.74	160	9.39E-10	0.815
23.2	33.8	11.1	2.87	27.4	1.64	194	1.29E-9	0.781

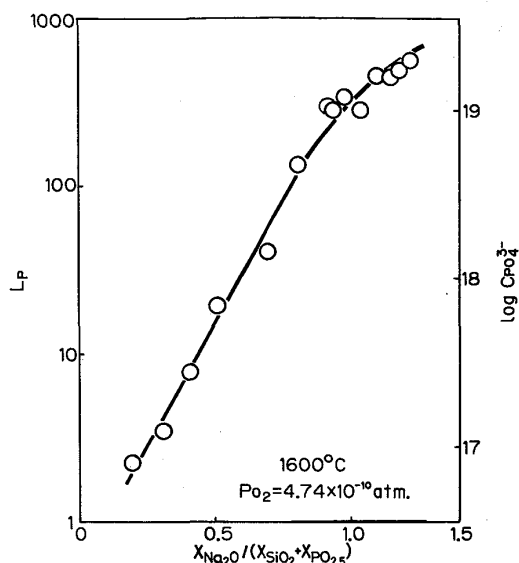


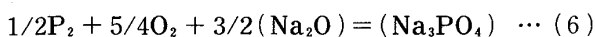
Fig. 1. Effect of basicity of slag on the distribution of phosphorus for the MgO-saturated Na₂O-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ system.

度=1.22 においては $L_P=551$, $\log C_{PO_4^{3-}}=19.3$ という高い値が得られた。また、塩基度が1を超えるあたりから、 L_P の増大の傾向がややゆるやかになっている。

なお、塩基度 0.8 以上の実験においてはスラグ中の Na₂O が Na ガスとなつて蒸発するので、Pb-Na 合金を併用して、合金からスラグへ Na が絶えず補給されるようにした。

Fig. 2 は、MgO 飽和 Na₂O 系スラグの $C_{PO_4^{3-}}$ と温度の関係を示したものである。すなわち塩基度一定とした MgO 飽和 Na₂O 系スラグ ($X_{Na_2O}/(X_{SiO_2} + X_{PO_{2.5}}) = 0.353 \sim 0.389$) を用いて、 $P_{CO}/P_{CO_2}=19/1$ の条件下で、温度を 1550°C~1650°C へ段階的に変化させ実験を行った。

$C_{PO_4^{3-}}$ の温度依存性は大きく、 $\log C_{PO_4^{3-}}$ は絶対温度の逆数に対し直線的に増加し、温度が 100°C 下がると $C_{PO_4^{3-}}$ は 2 桁上昇した。グラフの傾きより、(6)式で表した脱りん反応のエンタルピー変化として $\Delta H^\circ = -295$ kcal/mol を得た。



ここで、(6)式の分子式にて現れる陽イオン種は形式上系に存在するいずれ (Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+}) でも理論的にはかまわないが、ここでは便宜上、最も安定なりん酸塩を形成する Na^+ を採用した。また、 ΔH° の値は、スラグ中の Na_3PO_4 , Na_2O の部分モルエンタルピーを含むものである。

一方、CaO 系スラグにおいては、TURKDOGAN らの実

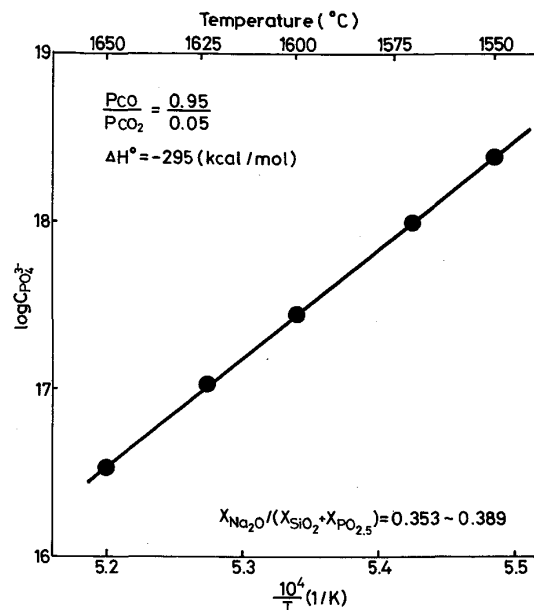
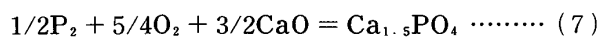


Fig. 2. Effect of temperature on phosphate capacity for the MgO-saturated Na₂O-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ system.

験データ^{6)~8)} および、また、水渡ら⁹⁾ が実験室的に求めた $\log \gamma_{P_2O_5}$ の温度依存性より、(7)式で表した脱りん反応のエンタルピー変化を計算するとそれぞれ -140 kcal/mol, -120 kcal/mol が得られた。



この値は、本実験における MgO 飽和 Na₂O 系スラグによる脱りん反応のエンタルピー変化に比べ、絶対値がかなり小さい値になっている。

また、溶鉄処理温度においては、月橋ら¹⁰⁾ は Na₂O 系スラグについて測定し -182 kcal/mol, 村木ら¹¹⁾ は CaO 系スラグについて測定し -117 kcal/mol としている。ここでもやはり Na₂O 系スラグのほうが CaO 系スラグに比べ、脱りん反応のエンタルピー変化の絶対値はかなり大きい。

以上のことより、Na₂O 系スラグでは、CaO 系スラグに比べ、スラグの脱りん能の温度依存性が大きく、また、温度の低下に伴い両者の脱りん能の差は増大する。これはそれぞれのりん酸塩の安定度に対応するものである。

Fig. 3 は、MgO 飽和 Na₂O 系スラグ-溶鉄間の平衡りん分配比 L_P と酸素分圧の関係を示したものである。

塩基度一定 ($X_{Na_2O}/(X_{SiO_2} + X_{PO_{2.5}}) = 0.725 \sim 0.815$, $0.379 \sim 0.413$, $0.304 \sim 0.347$) とした 3 種の MgO 飽和 Na₂O 系スラグについて、酸素分圧を $P_{O_2} = 1.58 \times 10^{-10} \sim 3.04 \times 10^{-9}$ atm の範囲内で変化させ、それぞれの L_P を 1600°C で測定した。

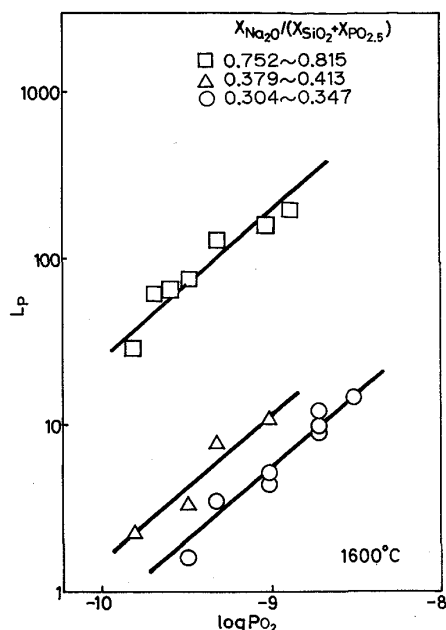


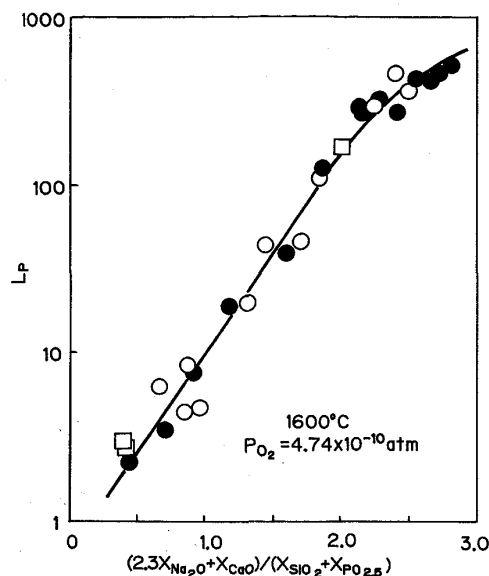
Fig. 3. Effect of P_{O_2} on the distribution of phosphorus between molten iron and the MgO-saturated $Na_2O-FeO-SiO_2-P_2O_5$ system.

$\log L_P$ と $\log P_{O_2}$ は比例関係にあり、その比例係数を最小自乗法により求めると、いずれの塩基度のスラグを用いた実験においても約 0.9 (0.81, 0.93, 0.94) となった。この値は、(1)式の脱りん反応式より予想される値 1.25 に比べ、やや小さい。これは、酸素分圧の上昇に伴いスラグ中の酸化鉄の濃度 (wt% $FeO + wt\% Fe_2O_3$) が 15.3 から 20.7 wt%, 4.9 から 14.1 wt%, 6.5 から 13.2 wt% へとそれぞれ増加するために、スラグのみかけの塩基度が一定でも、真の塩基度を表すと考えられる酸素イオンの活量 ($a_{O^{2-}}$) が下がりスラグの脱りん能が低下するためと思われる。

3.2 Na_2O と CaO の脱りん力の比較

Fig. 4 は、MgO 飽和の条件で、 Na_2O 系、 Na_2O-CaO 系及び CaO 系スラグ-溶鉄間の平衡りん分配比 L_P を $1600^\circ C$, $P_{O_2} = 4.74 \times 10^{-10}$ atm の条件下で測定することにより、 Na_2O の CaO 当量を求めたものである。なお、スラグ中の P_2O_5 濃度は $wt\% P_2O_5 = 1.44 \sim 3.11$ の範囲内で実験を行っている。

横軸に塩基度として、試行錯誤の結果 $(2.3X_{Na_2O} + X_{CaO}) / (X_{SiO_2} + X_{P_{2O_5}})$ を採ると、いずれのスラグ系でも、 $\log L_P$ は一つの線上に沿って増加する。これより、本実験の組成範囲において Na_2O の CaO 当量としてモル分率では 2.3 を得た。この値は、組成範囲は、やや異なるが、水渡ら²⁾の報告したモル分率での値 1.4、国



- : MgO-saturated $CaO-FeO-SiO_2-P_2O_5$ system
- : MgO-saturated $CaO-Na_2O-FeO-SiO_2-P_2O_5$ system
- : MgO-saturated $Na_2O-FeO-SiO_2-P_2O_5$ system

Fig. 4. Effect of modified basicity of slag, $(2.3X_{Na_2O} + X_{CaO}) / (X_{SiO_2} + X_{P_{2O_5}})$, on the distribution of phosphorus for the MgO-saturated $CaO-Na_2O-FeO-SiO_2-P_2O_5$ system.

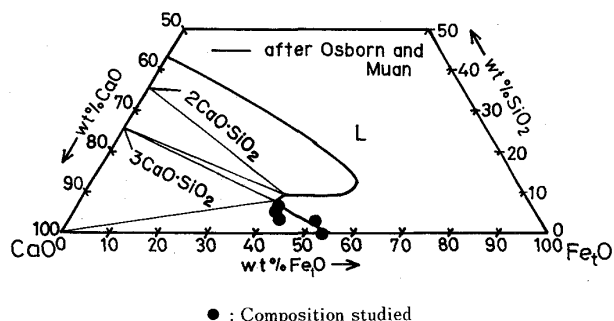


Fig. 5. Liquidus at $1600^\circ C$ for the $CaO-FeO-SiO_2$ ternary system.

定ら¹²⁾の報告した wt% での値 1.6 に比べやや高い。

この相違は、本研究では Na_2O 系スラグ ($wt\% Na_2O = 6 \sim 34$) を考慮に入れているため他の研究と組成範囲が異なることによるものと考えられる。

3.3 CaO 飽和 $FeO-SiO_2-P_2O_5$ 系

Fig. 5 は、実験終了後の組成分析から得られたスラグ組成を P_2O_5 を除く残りの成分 ($wt\% P_2O_5 = 1.1 \sim 2.0$) の合計を 100 とし、 $CaO-FeO-SiO_2$ 三元系状態図上にプロットしたものである。本実験結果では、OSBORN ら¹³⁾によって求められた $1600^\circ C$ における CaO 飽和線にほぼ一致し、30 min という短い平衡時間で十分スラグが CaO 飽和になっていることがわかる。

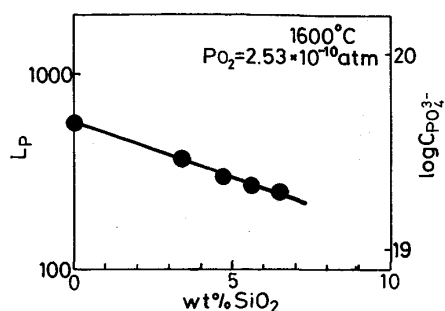


Fig. 6. Effect of SiO_2 content on the distribution of phosphorus between molten iron and the CaO -saturated $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system.

Fig. 6 は、 1600°C の CaO 飽和線上における平衡りん分配比 L_P 及び $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ を $P_{\text{O}_2} = 2.53 \times 10^{-10} \text{ atm}$ の条件下で測定し、 SiO_2 濃度の関数としてプロットしたものである。

L_P 及び $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ は、酸性酸化物である SiO_2 の増加に伴い低下しており、 SiO_2 濃度が 6.5 wt% の時には、 SiO_2 が 0 wt% の時に比べ L_P , $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ 共に、1/2 以下になっている。

長林ら¹⁴⁾ は、 CaO 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ-溶鉄間の平衡りん分配比を 1600°C 、アルゴン雰囲気中で測定している。その結果より計算した $\log C_{\text{PO}_4^{3-}}$ は 18.5 となり、本実験において得られた CaO 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ (wt% $\text{SiO}_2 = 0$) の $\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 19.6$ に比べ、かなり低い値になっているが、これは、スラグ中の酸性酸化物である $\text{PO}_{2.5}$ 濃度が、本実験では、 $X_{\text{PO}_{2.5}} = 0.018$ であるのに対し、長林らは $X_{\text{PO}_{2.5}} = 0.05 \sim 0.3$ で実験を行っているためスラグの脱りん能が低下しているのではないかと考えられる。

3.4 CaO 飽和系スラグへの MgO 添加の影響

実操業においては、ライニング材を考慮すると、スラグ中に MgO がほぼ飽和していると考えられる。そこで先に行った CaO 飽和系スラグへ MgO を添加し実験を行い、 MgO の L_P に及ぼす影響を調べた。

Fig. 7 は 1600°C 、 $P_{\text{O}_2} = 2.53 \times 10^{-10} \text{ atm}$ の条件下で CaO 飽和系スラグ (50 wt% CaO -41.5 wt% Fe_2O_3 -6.5 wt% SiO_2 -2 wt% P_2O_5) へ MgO を添加した時の L_P 及び $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ に及ぼす影響を示している。

MgO 濃度が増加するに伴い、 L_P 及び $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ は上昇し、 MgO 濃度が 8.8 wt% の時、 MgO 飽和となっている。この時スラグの脱りん能は無添加の時に比べ約 1.6 倍となり、 $\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 19.5$ となった。

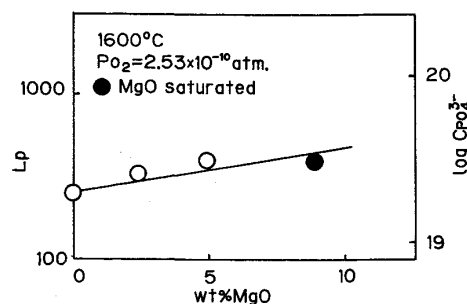


Fig. 7. Effect of the MgO addition on L_P or $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ for the CaO -saturated $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system.

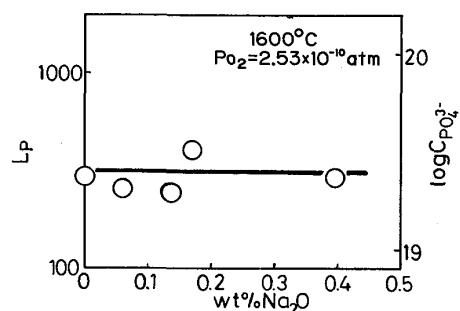


Fig. 8. Effect of the Na_2O addition on L_P or $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ for the CaO -saturated $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system.

3.5 CaO 飽和系スラグへの Na_2O 添加の影響

現在までに、 Na_2O は CaO に比べ高い脱りん能を有することが報告されており、また本研究においても、 Na_2O の CaO 当量としてモル分率で 2.3 という高い値を得ているが、 Na_2O が高価であることを考えると、 CaO 系スラグへの少量の Na_2O 添加で効率的に脱りんが行えれば、工業的に非常に有利である。そこで、先に実験した、 CaO 飽和系スラグへ、少量の Na_2O を添加しその影響を調べた。

Fig. 8 は、 1600°C 、 $P_{\text{O}_2} = 2.53 \times 10^{-10} \text{ atm}$ の条件下で CaO 飽和系スラグ (50 wt% CaO -43 wt% Fe_2O_3 -5 wt% SiO_2 -2 wt% P_2O_5) へ Na_2O を添加した時の L_P 及び $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ に及ぼす影響を示している。

実験開始時には、スラグ中へ約 4.5 wt% の Na_2O を添加したが、 Na_2O が還元されて Na ガスとなって蒸発し実験終了時には、最大 0.4 wt% しか残っていなかった。この時、前述したように Pb -4% Na 合金を共存させたが CaO るつばが小さかったため、 Pb -4% Na 合金の量が 1 g と少なかったこと及びスラグ中の Na_2O の活量が非常に大きかったために Na_2O の蒸発を補いきれなかったためと考えられる。

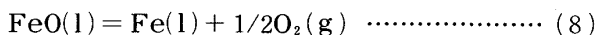
したがってこの程度の Na_2O の添加では、 L_P に及ぼ

す効果は、ほとんど見られなかった。

村木ら¹¹⁾は、1300°Cにおいて、CaO系スラグ-炭素飽和溶鉄間の平衡りん分配比を測定し、CaO-SiO₂-CaF₂系スラグのCaO, 3CaO·SiO₂両飽和組成へ、少量のNa₂Oを添加することにより、スラグの脱りん能が、著しく向上することを見出したが、本実験のNa₂O濃度範囲においては、そのような効果は見られなかった。しかし、これは実操業においてNa₂O添加方法の工夫しだいでは、Na₂Oの分解蒸発を防いで脱りん能を向上させる効果があると考えられるので、その併用効果を否定するものではない。

3・6 FeOの活量係数の組成依存性

温度一定、酸素分圧一定の条件下での実験において、スラグ中のFeOの活量(a_{FeO})は、(8)式で表したスラグ-溶鉄間の鉄の反応によって決定される。



$$\Delta G^\circ = 61\,200 - 12.83T^{15} \text{ cal/mol}$$

1600°C, $P_{\text{O}_2} = 4.74 \times 10^{-10}$ atmの条件下で実験を行ったMgO飽和Na₂O系スラグ中の a_{FeO} を計算すると0.473となり、これより、スラグ中のFeOの活量係数(γ_{FeO})が得られる。ここでFeOの活量の標準状態は化学量論組成の液体FeOである。

Fig. 9は、MgO飽和Na₂O系スラグ中の γ_{FeO} と塩基度の関係を示している。塩基度の上昇に伴い γ_{FeO} は大幅に減少している。このことから、本実験の組成範囲においてはFeOは酸性酸化物的挙動を示すことがわかる。

実操業において、酸化剤として酸化鉄を用いることは

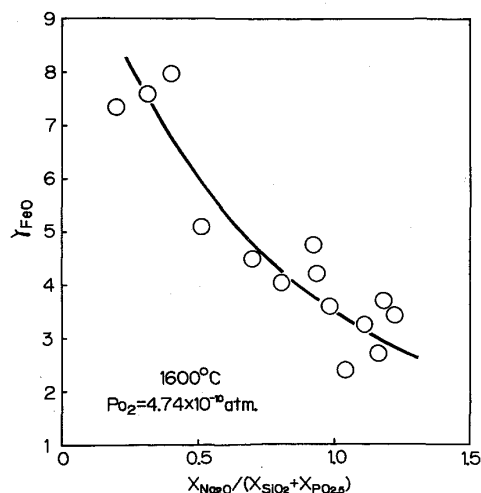


Fig. 9. Effect of basicity of slag on the activity coefficient of FeO for the MgO-saturated Na₂O-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ system.

系内の酸素ポテンシャルを高めることにより、りんの分配比を向上させるが、相対的に酸性酸化物であるFeO濃度の上昇によつてスラグのフォスフェイトキャパシティを低下し、かつ、ここで述べたようにFeOの活量係数が低下するので、酸化鉄の含有量には最適値が存在すると思われる。

本実験においては、 γ_{FeO} は8.25~2.37の値である。丸川ら¹⁶⁾が工業的規模の試験装置でのNa₂O-CaO系スラグによる溶鋼脱りん処理において報告した γ_{FeO} を本研究で採用した γ_{FeO} に換算すると1.1~1.6となり、また、伊藤ら¹⁷⁾による溶鉄処理における現場のソーダ処理スラグを用いた平衡実験では、 $\gamma_{\text{FeO}} = 0.805$ と報告されている。これらはいずれも本実験の γ_{FeO} より小さいが、これは、本実験の組成範囲が塩基度1.2以下の比較的低塩基度側で実験しているのに対し、丸川ら、伊藤らは、塩基度1.5以上の高塩基度側で実験していることに起因する。

次に、1600°C, $P_{\text{O}_2} = 2.53 \times 10^{-10}$ atmの条件下で実験を行ったCaO飽和系スラグ中の a_{FeO} を同様に計算すると0.346となり、これより γ_{FeO} を求めることができる。

Fig. 10は、CaO飽和系スラグ中の γ_{FeO} とSiO₂濃度の関係を示している。酸性酸化物であるSiO₂濃度が0から6.5wt%まで増加するに伴い、 γ_{FeO} は0.93から1.46へと増大した。

3・7 MgO飽和Na₂O系スラグ中のFe³⁺とFe²⁺との間の平衡

スラグ中の(Fe³⁺)と(Fe²⁺)の比(Fe³⁺/Fe²⁺)は、スラグの塩基度を反映すると考えられている。本実

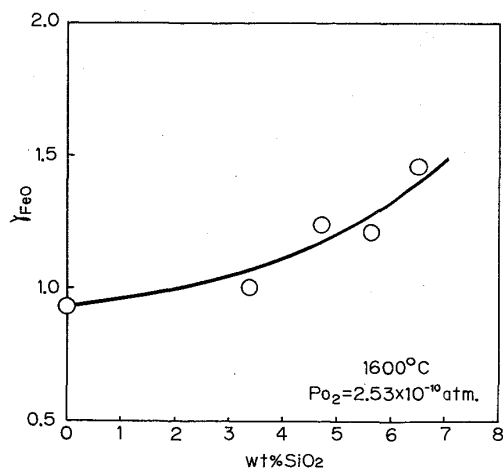


Fig. 10. Effect of wt%SiO₂ of slag on the activity coefficient of FeO for the CaO-saturated Fe₂O-SiO₂-P₂O₅ system.

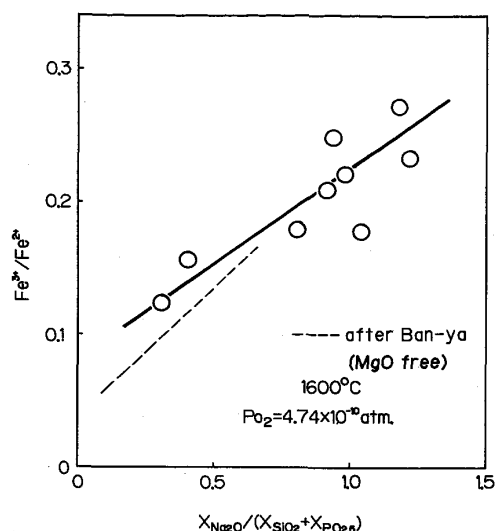


Fig. 11. Effect of basicity of slag on $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ for the MgO-saturated $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system.

験においても、スラグ中の (Fe^{3+}) と (Fe^{2+}) を分析しているのて $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ と塩基度の関係を調べた。

Fig. 11 は、 1600°C , $P_{\text{O}_2}=4.74 \times 10^{-10}$ atm において、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ と塩基度の関係を示している。

塩基度の上昇に伴い、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ は増大していく。この事実は、塩基性成分が過度に存在しても、一方で酸性挙動をする Fe_2O_3 の割合が増加するために、スラグの脱りん能には限界があることを示唆している。

萬谷ら¹⁸⁾ は、 1400°C , $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガス中において $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系スラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡を測定している。

彼らの $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}=0.482$ ($P_{\text{O}_2}=5.28 \times 10^{-10}$ atm) におけるデータを塩基度の関数として Fig. 11 中に示すとグラフ中の破線のようになり、温度、酸素分圧、MgO 飽和の条件は異なるが、本実験結果と傾向がよく一致している。

4. 結 言

温度 $1550 \sim 1650^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=1.58 \times 10^{-10} \sim 3.04 \times 10^{-9}$ atm の条件下で、MgO 飽和 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ及び CaO 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ-溶鉄間の平衡りん分配比 (L_P) を測定し、以下の知見を得た。

(1) Na_2O 系スラグ

• 塩基度 ($X_{\text{Na}_2\text{O}}/(X_{\text{SiO}_2} + X_{\text{PO}_{2.5}}))=1.22$ で最大の $\log C_{\text{P}_{0.3-}}$ として 19.3 を得た。

• $\log L_P$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の間の比例係数は約 0.9 となった。

• 脱りん反応のエンタルピー変化として -295 kcal/mol を得た。

• スラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ と塩基度の関係は実験条件は異なるが、萬谷ら¹⁸⁾ による結果とよく一致しており、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ がスラグの塩基度を反映することが示された。

• Na_2O の CaO 当量としてモル分率で 2.3 を得た。

(2) CaO 飽和系スラグ

• wt% $\text{SiO}_2=0$ において L_P 最大となり、その時の $\log C_{\text{P}_{0.3-}}$ は 19.6 であった。

• MgO の溶解度は約 9% (wt% $\text{SiO}_2=6.5$) であり、MgO の添加によつてスラグの脱りん能は約 1.6 倍まで上昇する。

• Na_2O を約 0.4 wt% 添加しても、スラグの脱りん能には、ほとんど影響がなかった。

一部の実験では、吉澤石灰(株)の御厚意により供された緻密質 CaO るつばを用いたことを付記し、ここに謝意を表する。

文 献

- 1) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2645
- 2) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 366
- 3) C. WAGNER: Metall. Trans., **6B** (1975), p. 405
- 4) G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Metall., **56** (1959), p. 529
- 5) D. R. STULL and H. PROPHET: JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS 37 (1971) [U. S. Dept. Comm., Washington D. C.]
- 6) K. BALAJIVA, A. G. QUARREL and P. VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., **155** (1947), p. 563
- 7) P. VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., **158** (1948), p. 494
- 8) W. A. FISCHER and H. vom ENDE: Stahl Eisen, **72** (1952), p. 1398
- 9) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 186
- 10) 月橋文孝, 松本文明, 兵藤達哉, 行延雅也, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 823
- 11) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 693
- 12) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **70** (1984), S1010
- 13) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase equilibria among oxides in steelmaking (1965), p. 113 [Addison-Wesley]
- 14) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学 (日本鉄鋼協会編) (1985), p. 72
- 15) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 11 [Academic Press]
- 16) 丸川雄雄, 三沢輝起, 平田武行: 鉄鋼基礎共同研究会第 14 回融体精錬反応部会提出資料「 Na_2CO_3 による溶鋼脱磷」(1983 年 10 月)
- 17) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1838
- 18) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1765