

論 文

CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂-MgO および CaO-SiO₂-MnO 三元鉍滓の CaO の活量について*

(熔鉍炉系鉍滓の石灰分活量—II)

沢 村 企 好**

Activity of CaO in the Ternary System CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂-MgO and CaO-SiO₂-MnO.

(Activity of lime in blast-furnace type slags—II)

Kiyoshi SAWAMURA

Synopsis:

The e.m.f. measurement of double cells was applied to determine directly the activity of CaO in the ternary system CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂-MgO and CaO-SiO₂-MnO at 1600°C.

The e.m.f. of 54 kinds of slags was measured at 1600°C and their activities of CaO were determined in relation to the solid lime by the same method as in the previous work.

Relations between the activity of CaO and basicity ratio of the slags were found and three diagrams of constant CaO activity were plotted for the three systems.

The reduced basicity ratio (CaO/SiO₂)_R was introduced for the effect of third components on the basicity ratio CaO/SiO₂ of the slags.

I. 結 言

前報¹⁾では、CaO-SiO₂ 二元鉍滓の a_{CaO} について、電気化学的に測定した結果を報告した。本報告では三元系の熔鉍炉系鉍滓について、 a_{CaO} を報告する。

○前報で述べたように鉍滓の a_{CaO} については、従来直接的の測定法が発見されていないため、現在まで CaO-SiO₂ 二元系を除き、三元系以上で測定した報告がほとんど見当たらない。ただ計算によるものが二、三ある。

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系では、松下²⁾が CHANG および DERGE³⁾ の a_{SiO_2} の測定値を用いて計算し、大森および三本木⁴⁾らがこの三元系で測定した a_{SiO_2} 、あるいは $a_{Al_2O_3}$ の値を用いて計算している。CaO-SiO₂-MgO や CaO-SiO₂-MnO などの三元系については、未だ報告がない。

なお KALYANRAM その他⁵⁾は、CaO-SiO₂-Al₂O₃、CaO-SiO₂-MgO 三元鉍滓と SO₂ を含むガスを平衡させ、ガスの硫化ポテンシャルを定め、これと鉍滓の S 含有量から A_{CaO} なる量を求め、これは a_{CaO} に近い値をもつであろうと述べている。

II. 試 料

試料は CaO-SiO₂-Al₂O₃、CaO-SiO₂-MgO および

CaO-SiO₂-MnO の三元系を採用し、組成の基準に CaO/SiO₂ をとり、これを 0.6 から 1.4 までの 9 種類えらび、おのおのに Al₂O₃ を 10% と 20%、MgO と MnO はいずれも 5% と 10% 添加して、合計 54 個調製した。CaO には試薬 Ca(OH)₂、SiO₂ には試薬無水珪酸を脱鉄処理したもの、Al₂O₃ には Al 電解用アルミナ、MgO には試薬 MgO、MnO には試薬硫酸マンガンを使用した。試料の分析を Table 1, 2, 3 に示す。

以上のほかに、前報と同様、複電池の一方側の鉍滓として、CaO-SiO₂ 系、CaO/SiO₂=0.6 鉍滓を使用した。

III. 鉍滓の起電力測定と石灰分活量 a_{CaO}

起電力の測定方法は前報とまったく同様で、複電池の一方側の基準浴には、CaO/SiO₂=0.6 の CaO-SiO₂ 二元鉍滓を使用した。これが鉍滓の全試料のうち、電位が最も低いことを予備実験で知ったからである。起電力の測定結果を Table 4 に示す。

Table 4 の測定結果から a_{CaO} を求める方法も前同様である。固相の純 CaO を標準状態にとると、基準浴の鉍滓は $a_{CaO}=1$ の標準鉍滓に対し、483mV. であった

* 昭和 36 年 4 月本会講演大会にて発表

** 九州工業大学

Table 1. Analysis of CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag samples.

No.	Preparation		Analysis %			
	CaO /SiO ₂	Al ₂ O ₃ %	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO /SiO ₂
11	0.6	10	32.6	54.5	10.1	0.60
12	0.7	10	36.2	52.5	9.7	0.69
13	0.8	10	39.4	48.3	10.5	0.82
14	0.9	10	41.9	47.0	10.2	0.89
15	1.0	10	43.4	42.4	11.0	1.02
16	1.1	10	45.2	41.4	10.5	1.08
17	1.2	10	47.8	39.0	9.9	1.22
18	1.3	10	50.0	39.1	10.8	1.28
19	1.4	10	50.5	36.1	11.1	1.40
21	0.6	20	28.6	49.5	19.6	0.58
22	0.7	20	33.4	48.2	20.3	0.69
23	0.8	20	34.1	43.4	19.3	0.78
24	0.9	20	36.0	42.3	19.3	0.84
25	1.0	20	39.3	39.0	19.0	1.01
26	1.1	20	40.8	38.2	19.0	1.07
27	1.2	20	44.2	36.9	20.1	1.20
28	1.3	20	46.1	35.2	20.7	1.31
29	1.4	20	46.5	32.4	18.9	1.43

Table 2. Analysis of CaO-SiO₂-MgO slag samples.

No.	Preparation		Analysis %			
	CaO /SiO ₂	MgO %	CaO	SiO ₂	MgO	CaO /SiO ₂
31	0.6	5	34.2	56.8	4.82	0.60
32	0.7	5	38.7	55.5	4.60	0.70
33	0.8	5	41.1	50.5	4.67	0.82
34	0.9	5	44.5	50.0	4.52	0.89
35	1.0	5	45.6	46.3	4.84	0.99
36	1.1	5	50.2	44.8	4.92	1.12
37	1.2	5	48.2	41.0	5.31	1.17
37	1.3	5	53.8	41.2	4.65	1.31
39	1.4	5	57.2	41.0	4.02	1.39
41	0.6	10	33.5	55.2	9.82	0.61
42	0.7	10	36.1	52.3	9.71	0.69
43	0.8	10	41.0	50.3	9.70	0.82
44	0.9	10	41.8	46.0	9.80	0.91
45	1.0	10	44.3	43.5	9.62	1.02
46	1.1	10	46.4	41.8	9.71	1.11
47	1.2	10	49.0	40.2	9.58	1.21
48	1.3	10	50.1	38.9	10.2	1.29
49	1.4	10	51.8	38.5	11.0	1.35

から、各鉱滓の起電力を標準鉱滓に対する起電力 E° に換算し、次式を用いて a_{CaO} を求める。

$$\log a_{CaO} = -E^\circ(mV)/186$$

Fig. 1 は a_{CaO} と CaO/SiO₂ との関係を示す。なお比較のため、前報で得た CaO-SiO₂ 二元系の結果も書入れてある。結果の検討には配合成分を採用した。

a_{CaO} は後報で示すように、鉱滓の脱硫能力に関係する。Fig. 1 はまた CaO-SiO₂ 二元系の a_{CaO} に対する第三成分の影響を示すが、Al₂O₃ を添加した場合、塩基

Table 3. Analysis of CaO-SiO₂-MnO slag samples.

No.	Preparation		Analysis %			
	CaO /SiO ₂	MnO %	CaO	SiO ₂	MnO	CaO /SiO ₂
51	0.6	5	33.8	57.0	4.91	0.59
52	0.7	5	37.4	54.4	4.74	0.68
53	0.8	5	40.5	50.4	4.92	0.80
54	0.9	5	45.5	51.0	4.86	0.89
55	1.0	5	45.6	45.1	4.72	1.01
56	1.1	5	48.0	43.0	4.81	1.12
57	1.2	5	50.9	42.2	4.85	1.21
58	1.3	5	54.1	42.2	4.90	1.29
59	1.4	5	56.2	39.1	4.68	1.43
61	0.6	10	32.9	55.5	9.75	0.59
62	0.7	10	36.0	51.5	9.64	0.70
63	0.8	10	39.1	48.8	10.2	0.81
64	0.9	10	40.6	46.2	9.82	0.89
65	1.0	10	44.1	44.3	9.76	1.00
66	1.1	10	46.0	41.5	9.90	1.11
67	1.2	10	48.2	39.6	9.56	1.22
68	1.3	10	50.5	39.0	9.26	1.30
69	1.4	10	53.6	37.4	10.1	1.44

Table 4. Observed e.m.f. (mV) of the ternary system at 1600°C.

CaO /SiO ₂	Al ₂ O ₃		MgO		MnO	
	10%	20%	5%	10%	5%	10%
0.6	30	55	72	113	90	130
0.7	55	73	85	125	—	—
0.8	68	87	103	143	112	158
0.9	82	100	125	160	—	182
1.0	105	116	163	197	165	220
1.1	121	123	198	224	202	—
1.2	155	133	235	270	238	280
1.3	170	165	—	—	—	—
1.4	185	158	—	—	—	—

Reference slag: CaO/SiO₂=0.6, CaO-SiO₂ slag.

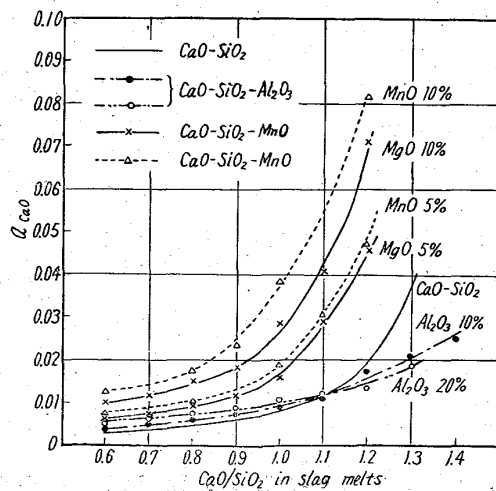


Fig. 1. Activity a_{CaO} vs. basicity ratio with various slag systems at 1600°C.

度 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.08$ を境として、塩基度の低いところでは a_{CaO} が二元系より増大しており、高いところでは減少している。換言すれば、この点を境として前者では Al_2O_3 が塩基性成分として、後者では酸性成分として作用している。MgO および MnO はいずれも全範囲にわたり、二元系の a_{CaO} を増大しているから、二元系に対し、塩基性成分として作用する。

IV. 対応塩基度

第三成分を任意量含む三元系の a_{CaO} を求める場合に Fig. 1 から直接求めようとしても不正確であり、また、 a_{CaO} 、 CaO/SiO_2 、第三成分の含有量との間の関係式を求めようとしても、複雑で容易ではない。これについて対応塩基度なる量を考えると、簡単に解決できた。

Fig. 2 は $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 二元系および $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 三元系の起電力測定結果を示す。前者は前報で得た結果であり、後者は Table 4 からとつた。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0$ の $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系鉍滓に MgO 5% を添加すると、この三元系の起電力に相当する $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 二元系の CaO/SiO_2 は、図から 1.174 となる。この値を、この三元系の対応塩基度と名付け、 $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_R$ で表わす。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0$ 、MgO=10% の場合は $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_R=1.253$ となる。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 二元系では勿論この両者はひとしい。

Fig. 2 の $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系で、 CaO/SiO_2 と $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_R$ との関係を求めると、Fig. 3 の様に MgO の各含有量について直線となり、これらの三直線は延長上の $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.57$ の点で交わる。MgO 0% とはもちろん $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 二元系である。これらの三直線は次式で表わすことができる。

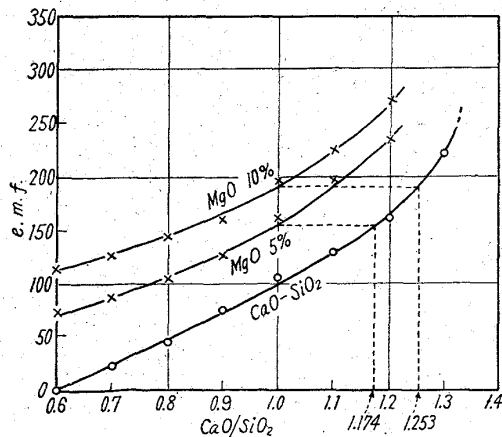


Fig. 2. Observed e.m.f. vs. basicity ratio with the systems $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ and $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ at 1600°C .

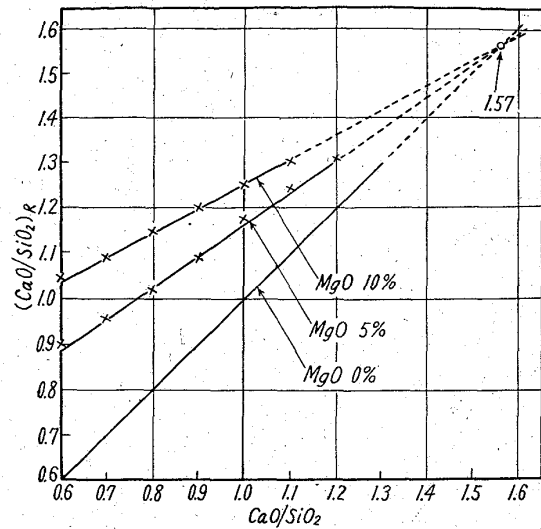


Fig. 3. $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_R$ vs. CaO/SiO_2 with $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ systems.

$$(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_R = B_{\text{MgO}}[(\text{CaO}/\text{SiO}_2) - 1.57] + 1.57$$

B_{MgO} は直線の傾きで、図から求めると、MgO 0, 5, 10% の時それぞれ 1.0, 0.70, 0.54 となる。この三つの値を用いて、MgO 含有量と B_{MgO} との関係をかき Fig. 4 に示すようになり、MgO が 0~10% 位までの任意の含有量の場合にも適用できる。

Al_2O_3 、MnO の場合も同様に直線が得られ、三直線の交点は Al_2O_3 では $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.08$ の点で、MnO では延長上の 1.49 の点である。

一般に CaO/SiO_2 と $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_R$ との関係は次式で表わすことができる。

$$(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_R = B[(\text{CaO}/\text{SiO}_2) - A] + A$$

B はこの直線の傾きで、第三成分の種類と含有量による定数、A は第三成分の種類による定数である。

Table 5 は第三成分の B, A の値を示し、Fig. 4 は各成分の含有量と B との関係をかいたものである。

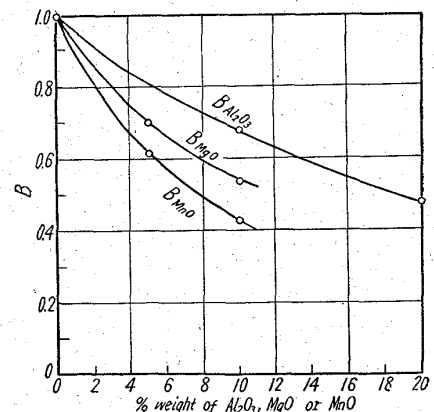


Fig. 4. Values of B vs. the contents of third components.

この式から三元系の $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)_R$ が求まり、Fig. 2 の $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 二元系の関係から起電力を求め、 a_{CaO} が求まる。

Table 5. Values of B and A in $(CaO/SiO_2)_R = B [(CaO/SiO_2) - A] + A$.

Third component	B				A
	0 %	5 %	10 %	20 %	
Al ₂ O ₃	1.00	—	0.69	0.48	1.08
MgO	1.00	0.70	0.54	—	1.57
MnO	1.00	0.61	0.43	—	1.49

V. CaO の等活量線図

対応塩基度の関係式を用い、一定の a_{CaO} について、種々の CaO/SiO₂ と第三成分含有量との関係を求めれば、三元系中の CaO の等活量線図を容易に画くことができる。Fig. 5, 6, 7 は CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂-MgO および CaO-SiO₂-MnO 各三元系の a_{CaO} 等活量線図を示す。

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系では、緒言に述べたように、松下²⁾、大森および三本木⁴⁾ による結果があり、これらはいずれも鋳滓中の他の成分の活量から計算したもので

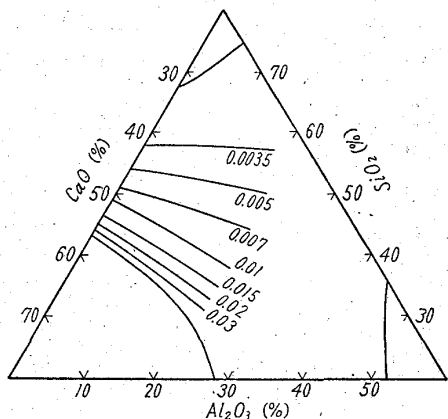


Fig. 5. Diagram of constant a_{CaO} in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃ at 1600°C.

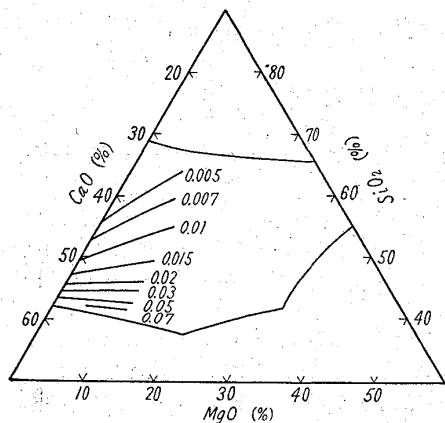


Fig. 6. Diagram of constant a_{CaO} in the system CaO-SiO₂-MgO at 1600°C.

Fig. 8 は後者を示す。前報⁴⁾ で述べたように、両氏による CaO-SiO₂ 二元系の a_{CaO} は筆者や他の研究者の結果に比べかなり高い。CaO-SiO₂-MgO, CaO-SiO₂-MnO などの三元系の a_{CaO} については、未だ報告がない。

ただ KALYANRAM, MACFARLANE ら⁵⁾ による A_{CaO} 線図は参考になる。これはもちろん a_{CaO} ではない。Fig. 9 に CaO-SiO₂-MgO 三元系の A_{CaO} を示した。これの CaO-SiO₂ 系に相当する辺は、CARTER および

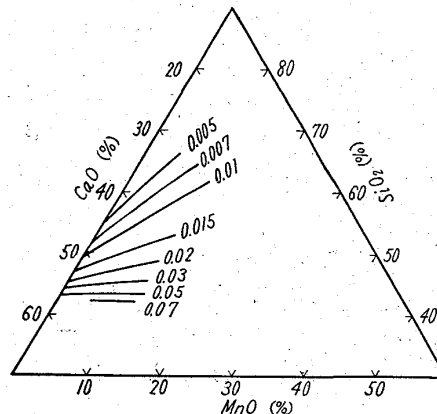
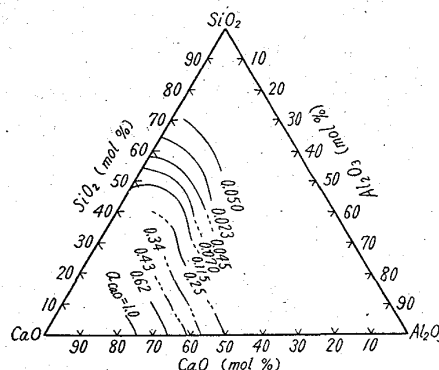


Fig. 7. Diagram of constant a_{CaO} in the system CaO-SiO₂-MnO at 1600°C.



注) 図中 0.050 とあるは 0.005 の誤り
Fig. 8. a_{CaO} in CaO-SiO₂-Al₂O₃ at 1630°C (Data by Omori and Sanbongi)⁴⁾

MACFARLANE⁶⁾ が実験した部分で、 A_{CaO} に CaS 溶解度による係数 0.75 を乗じて a_{CaO} としている。これは前報⁴⁾ で示したように、CaO の多い部分を除き、筆者の結果に非常に近い。しかし同氏らは三元系の CaS 溶解度が不明のため、

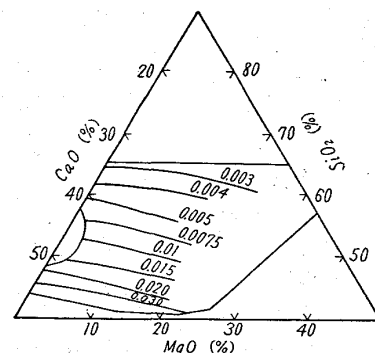


Fig. 9. A_{CaO} in CaO-SiO₂-MgO at 1500°C (Data by KALYANRAM, et alii)⁵⁾

三元系では A_{CaO} をそのまま使用し、 A_{CaO} は a_{CaO} に近い値であると述べている。同氏らの A_{CaO} は筆者の a_{CaO} に近い。ただし A_{CaO} 線図では筆者の a_{CaO} 線図に比べ、大部分の線が右下りになっている。これは鉍滓が含有する S によるものと考えられる。同氏らの CaO-SiO₂-MgO 系の実験結果を例にとると、CaO/SiO₂ が同じ鉍滓では、MgO 含有量の多いものほど、S 含有量が増加している。筆者は前報¹⁾で鉍滓中に S が少量入つても、 a_{CaO} が急速に低下することを示している。

VI. 結 言

以上 CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂-MgO および CaO-SiO₂-MnO の各三元系について、1600°C の a_{CaO} を前報¹⁾と同じ電気化学的方法で、直接測定したが、要約すればつぎのごとし。

1. 三つの三元系の各鉍滓と、CaO-SiO₂ 系、CaO/SiO₂=0.6 の鉍滓との間の起電力を測定し、これから前同様に、 a_{CaO} を求めた。
2. 鉍滓の CaO/SiO₂ と a_{CaO} との関係から、第三成分の挙動が分つた。
3. Al₂O₃ は鉍滓の CaO/SiO₂ がほぼ 1.08 を境として、両性の挙動をする。CaO/SiO₂=1.08 以下では塩基成分として、以上では酸性成分として作用する。
4. MgO, MnO は 1600°C の実験範囲全体にわたり、いずれも塩基性成分として挙動する。
5. CaO-SiO₂ 二元系に添加される第三成分の影響を

定量的に求めるため、対応塩基度 $(CaO/SiO_2)_R$ なる量を導入した。鉍滓の CaO/SiO₂ と $(CaO/SiO_2)_R$ との間にはつぎの関係がある。

$$(CaO/SiO_2)_R = B[(CaO/SiO_2) - A] + A$$

B は第三成分の種類と含有量による定数、A は第三成分の種類による定数である。これを用い、第三成分を任意量含む鉍滓の a_{CaO} を求めることができる。

6. 以上の三つの三元系について CaO の等活量線図を作製した。

終りに本実験に対して、終始御指導を載いた九州大学工学部伊藤尚先生、御助言を載いた八木貞之助先生、並びに実験や分析に協力された山口勝也、石黒幸男その他の諸氏に厚く感謝の意を表する。(昭和36年6月寄稿)

文 献

- 1) 沢村企好, 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1873~1878
- 2) 松下幸雄: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 118~121
- 3) L. C. CHANG and G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 172 (1947), p. 90~120
- 4) 大森, 三本木: 日本金属学会誌, 25 (1961) 2, p. 139~143
- 5) M. R. KALYANRAM, T. G. MACFARLANE, and H. B. BELL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 195 (1960), p. 58~64
- 6) P. T. CARTER and T. G. MACFARLANE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 185 (1957), p. 54~66

脱燐におよぼす吹錬条件の影響について*

(純酸素転炉の脱燐に関する基礎研究—I)

瀬川 清**・渡辺 司郎***・田中 徳幸***

Effects of Blowing Conditions on Dephosphorization.

(Fundamental study on dephosphorization in L-D converters—I)

Kiyoshi SEGAWA Shirō WATANABE and Noriyuki TANAKA

Synopsis:

Investigation was made on some blowing conditions of L-D converter that might finish dephosphorization earlier than decarborization, using an experimental baby converter.

The conclusions obtained were as follows.

(1) The degree of preferential dephosphorization was expressed in terms of the maximum value of $\Delta P/\Delta C$, where ΔP is % of dephosphorization and ΔC is % of decarbonization. This degree was increased in parallel with a decrease of the time required for slag formation, an increase of

* 昭和 36 年 5 月本会講演大会にて発表 ** 八幡製鉄所技術研究所, 工博 *** 八幡製鉄所技術研究所