

それにはまず溶銑[S]の偏析および溶銑スラグの(S)の分析方法, それに炉内鋼浴[S]の偏析などがその疑問に答えるものとして残されているが, それにしても今回の実験により得られた結果を大きく変えるとは考えられない。したがって現段階では一応燃料から入ってくるSが全体のSパランスの36%を占めるものと考えたい。

5. ま と め

以上考察したことをまとめると次のようになる。

1. 溶銑スラグから入ってくる(S)は少く, 鋼浴中に還元されたとしても0.002~0.003%にしかならない。したがって溶銑のろかきは余り意味がなく, 余程の低[S]鋼に限って行なつた方がよい。

2. 多少疑問は残るが, 燃料から入ってくるSの方は非常に多く, 鋼浴中の[S]%を0.013~0.016%アップすることが判つた。

3. したがって低[S]鋼を精錬する場合はch~MDの時間をなるべくみじかくするほうが良いと思われる。すなわち高溶銑および多量O₂使用によるch~MD, time短縮が考えられる。

4. また, 溶銑中の[S]%が低ければ, 溶鋼中の[S]%は比較的高くなり, したがってfuel Sの溶鋼への吸収率は高くなるものと思われる。

5. 実験7ヒートの平均SパランスシートはFig. 4に示すものとなつた。

文 献

- 1) 山田, 杉野, 中川, 佐々木, 吉井: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1787, 1788
- 2) 中川: 鉄と鋼, 10 (1952), p. 760
- 3) 下川, 田上: 鉄と鋼, 10 (1952), p. 762
- 4) 村田, 前, 鶴野, 本間: 鉄と鋼, 10 (1952) p. 766, 769
- 5) W. O. PHILBROOK, M. B. BEVER; Basic Open Hearth Steelmaking, p. 233, 234

(55) 転炉鋼滓中に含まれる燐化合物と強磁性鉱物のX線回折について

九州大学, 工学部 ○坂田 武彦
On the X-Ray Diffraction of Phosphor-Compounds and Ferro-Magnetic Minerals in the Converter Slag

Takehiko SAKADA

1. 緒 言

現在の製鉄工学においては, 溶鋼や溶滓の物性について研究が行なわれている。しかし事実としては, 固体の転炉滓中に含まれる燐化合物が化学組成など明らかにされていない。

筆者は, 海底砂鉄中に含まれる燐化合物の研究を行ないすでに報告した。これら転炉鋼滓中に含まれる燐化合物も海底砂鉄表面の燐化合物の研究に準じて研究を行なつた結果, フッ素燐灰石として存在し, 強磁性鉱物は

Table 1. Chemical analysis of sample. (wt%)

SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃
13.33	1.33	10.23	12.93	1.95
MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	
5.92	47.20	4.53	3.89	

ヤコブサイトであることが判明した。これまで行なつた2~3の実験および結果について報告する。なお実験試料としてはTable 1に示す純酸素転炉滓を用いた。

2. 転炉鋼滓中に含まれる燐化合物について

2.1 実験(A) (燐化合物)

転炉鋼滓を150~200メッシュに粉碎し各粒子中に含まれる燐化合物の存在状態を確かめるために径10cmのシャーレの中に鋼滓を粉碎した微粒子を数十粒散布し, さらに容器の中に, ゼラチン入りモリブデン酸アンモニウムの試薬を約30cc加え各粒子中に含まれる燐化合物の反応を確かめた結果, 各粒子はのこらず球状の黄色反応を示していた。転炉滓をさらに粉末とし, X線回折によつて同定を試みたが, これが燐化合物であるという鮮明なるピークは得られなかつた。

2.2 実験(B) (燐化合物の化学的抽出法)

前回の実験で燐化合物が全粒子に含まれていることは確認されたが, 鋼滓をそのまま砕いてX線で判定しても正しい解析は困難である。したがって, 燐化合物を鋼滓中より化学的に抽出して燐化合物がなんであるかを確かめることにした。

150~200メッシュに粉碎した試料をステンレス製の箱に入れ厚さ約1cmに散布し, これをマッフル型電気炉中で, 約900°Cで3hr焼き, 鋼滓中に含まれる金属鉄などの酸化を完全に行なつて後試料を冷却して, これから約20gを使用し3lのビーカー中に装入しさらに1%のHNO₃溶液2lを加え, 常温のままこれを電動式攪拌機で攪拌し鋼滓中に含まれる燐化合物の希酸による溶解抽出を行なつた。残渣中の燐分は, この残渣をビーカー中からパペットで取り出し, これを蒸留水にて数回洗浄して後ゼラチン入り試薬反応を行ない残渣中に燐反応を示さなくなるまで燐化合物の溶解抽出を行なつた。なお200メッシュ以下の試料に含まれる燐分の抽出はほぼ20minで完了した。抽出完了の残渣については, 日本標準規格にしたがつて燐分の定量を行なつたが残留燐としての値を求めることは痕跡であつたので不可能であつた。これより鋼滓中に含まれている燐化合物のほとんどは1%の希酸に溶出する化合物であることが確認された。抽出完了の滓液をNo. 5Cの滓紙で吸引滓過を行ない, 残渣は強磁性鉱物の判定試料として保存し滓液にはConcのNH₄OHを滴下し, 溶液に燐化合物の白色沈澱をつくりこれをNo. 5Aの滓紙で滓過し再び沈澱をビーカー中にうつし, これにHNO₃を加えて燐化合物の溶解を行なつた。鋼滓中にCaO·SiO₂の化合物が存在すればこれは容易に1%のHNO₃に溶解しCaOはCa(NO₃)₂となつてSiO₂を解離する。この解離したSiO₂はNo. 5Cの滓紙を通過して

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ とともに溶液中にくるので、 NH_4OH で中和すると溶液中の SiO_2 は燐化合物と共沈する。しかしながら conc の HNO_3 で再び沈澱の溶解を行なうことによつて SiO_2 は HNO_3 に溶けずに燐化合物は HNO_3 に溶けるので、沈澱中の両者を分離することができる。この母液に NH_4OH 水を滴下（燐化合物の再沈を行ない、母液を十分洗浄したのち母液よりはらずして白沈を 900°C で焼結し、さらにこれを粉末にして X 線で同定した結果フッ素酸カルシウムとしての解析値を示した。この実験方法は海底砂鉄の表面に吸着している燐化合物の抽出法とほぼ同一の操作によつて鋼滓中の燐化合物を化学的に分離抽出したものである。鋼滓中に含まれる燐化合物の化学抽出によつて得られた X 線回折の結果から判断して、鋼滓中に含まれる燐化合物も化学抽出の燐化合物に等しいものであろうと推定することができた。

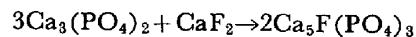
2.3 実験 (C) (燐化合物の機械的分離法)

鋼滓中に含まれている燐化合物も砂鉄表面の燐化合物のように両者がうまく沈降差によつて分離されるものと思ひ何度か実験を行なつたが、遊離した CaO が水溶液中で $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の反応で CaCO_3 を析出し水中分離は不可能であることが判明した。鋼滓中の燐化合物らしいものは顕微鏡観察によると非常に微細であるので鋼滓中よりそのまま機械的に分離することは不可能であると思われる。これは鋼滓が転炉より出滓されるさいに急冷されたためであろうと考えられる。したがつて、鋼滓の再溶解を行ない炉中の徐冷によつて鋼滓の結晶化を行なうことにした。転炉滓を砕き 3 kg を溶解できる黒鉛ルツボにこれを装入しクリプトルの電気炉中で溶解して後鋼滓の徐冷を行なつた。鋼滓をルツボから取り出し鋼滓の破面を肉眼で調べた結果、炉内が還元性雰囲気だつたためにルツボに一部金属鉄の析出が認められた。しかし試料は再溶解と炉中の徐冷によつてその結果は成長ルツボの中心上部にカルシウムの化合物らしい偏析を見ることができた。これを 50~150 メッシュに粉碎し水洗を行なつて超微粉

を除去したのちに鉍石用の電磁分離器にかけて非磁性の粒子を得ることができた。この非磁性の粒子をシャーレ中に 20~30 粒散布し顕微鏡の下で試薬反応を行ない燐化合物の存在を確かめたところ、ほとんどの粒子が燐反応を示した。しかしながらそのなかに燐化合物らしい透明の結晶が多量含まれていることが顕微鏡観察によつて認めることができた。それで非磁性粒子をそのまま粉末にして X 線で同定して Fig. 1 の結果を得た。ルツボの上部に偏析している灰白色の集合体のみを砕き X 線にて判定した結果からもまったく同様の解析値を得ることができた。この X 線回折の結果は 2.2 の結果とまったく一致しフッ素燐灰石としての解析値を示した。2.2 および 2.3 の結果により転炉鋼滓中に含まれる燐化合物の形体を確認することができた。

2.4 考察

銑鉄中に含まれている燐分が純酸素製鋼反応によつて P_2O_5 を生じ溶銑の表面に存在する $\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2$ と結合を行ない次の配位によつて次の燐化合物を生成したものと考えられる。



すなわち、 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の中央に 1 分子の CaF_2 が侵入して 2 分子のフッ素燐酸カルシウムをかたちづくつたものとして考えられる。

転炉鋼滓中に含まれる燐化合物は CaF_2 の投入によつてフッ素燐灰石を形成したものであると考えられる。燐化合物としてのアパタイト [$\text{Ca}_5(\text{OH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{F})(\text{PO}_4)_3$] は自然界では火成岩中に含まれていて最も安定な燐化合物であることが鉍物の本に記されている。鋼滓中に含まれる燐量に対する CaF_2 の投入は脱燐に対して燐化合物を最も安定な燐化合物としているものと考えられる。

これまで製鋼の多くの本には燐は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ または $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ として脱燐されるであろうと記されている。しかし筆者の研究によると市販の第三燐酸石灰はいずれも $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ の X 線回折値を示し、まさしく水酸

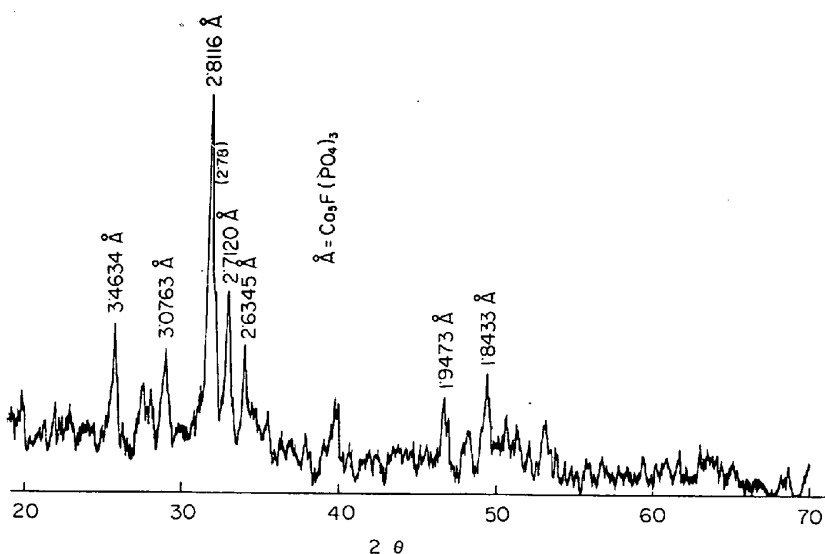


Fig. 1. The X-ray diffraction diagram of phosphor compounds in the slag of converter.

アパタイトであつて、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の正しい回折値を示す試薬は唯今のところ内外ともに製薬会社で造られていないようである。また $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ という試薬はまだ市販されていないので両者の試薬による研究はこれからの製品をまつて行なう予定である。しかし転炉鋼滓中に含まれる燐化合物の X 線回折では $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ および $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ のピークの存在は認められなかつた。以上の結果から転炉鋼滓中に含まれている燐化合物のほとんどはフッ素燐酸カルシウムと考えられる。しかし CaF_2 を加えない時の鋼滓中の燐化合物についてはさらに異なつた結果が得られるものと考えられる。

3. 転炉鋼滓中に含まれる強磁性鉍物について

転炉や平炉の鋼滓の粉末に磁石を近づけると粉末は容易に磁石に吸引され

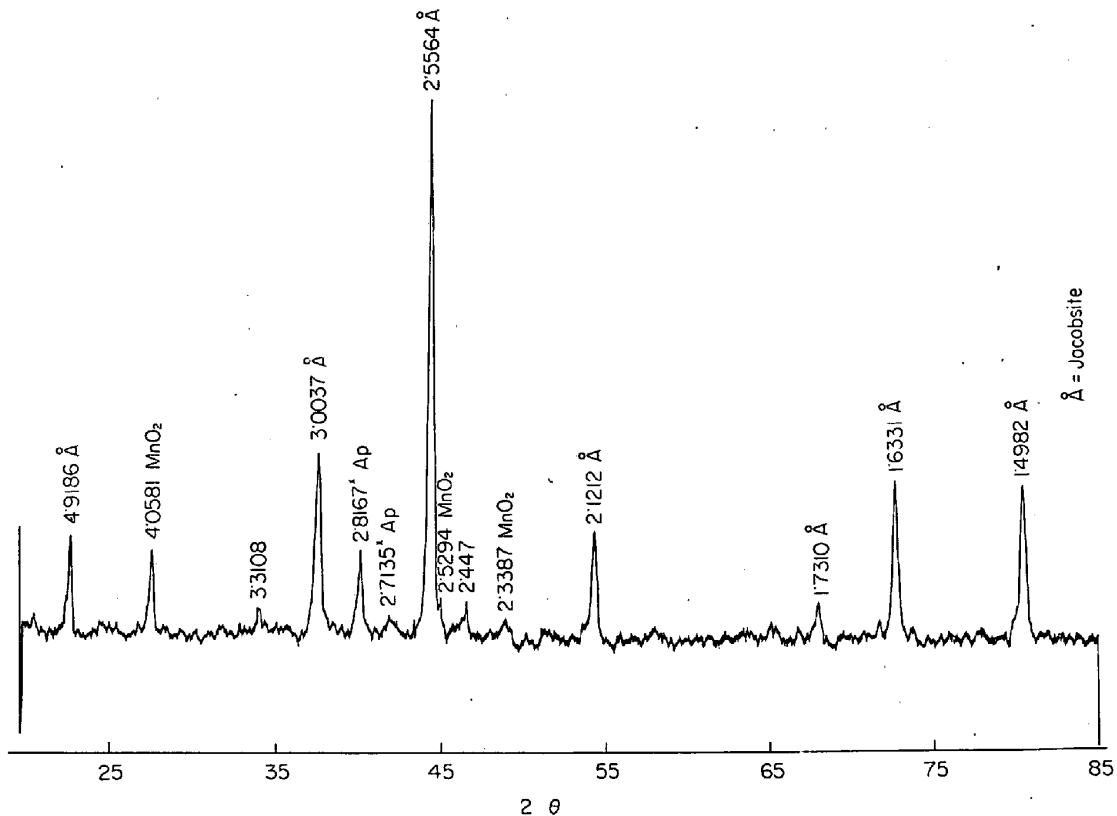


Fig. 2. The X-ray diffraction diagram of ferro-magnetic minerals in the converter-slag.

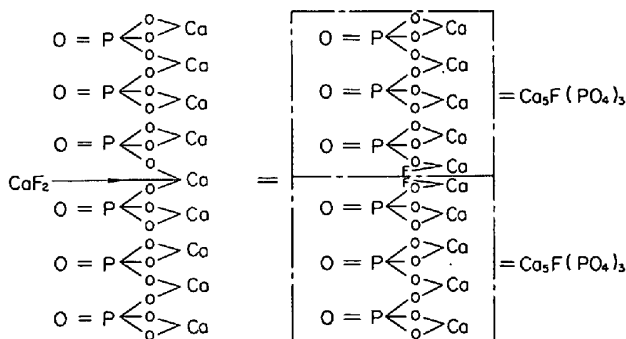


Fig. 3. $Ca_5F(PO_4)_3$. Constitutional or structural formula.

る。すなわち酸素製鋼の鋼滓中には強磁性鉱物がかたづけられている。この強磁性鉱物がなんであるかを次の方法によつて認認した。鋼滓を 150~200 メッシュに碎き燐分の抽出を行なつた残査の約 20g を使用し 2% HNO_3 2l 中にて約 30 min 電動攪拌器で攪拌し 2% HNO_3 で溶解するものを溶解して傾斜法によつて溶液中で浮遊物の除去を行なつた。強磁性鉱物は常温での 2% HNO_3 にはほとんど溶解しない。また 2% の HNO_3 で可溶性物を溶解分離することによつて色は黒褐色より多小黒色が強くなり磁石に対する吸着力も大きくなる性質を有する。これは強磁性鉱物中に含まれている非磁性物を 2% HNO_3 で解離するためであろうということが判明した。さらに試料を洗淨乾燥した後電磁分離器にかけて強磁性鉱物のみを分離してこれを X 線回折の試料と

して解析した結果 Fig. 2 に示すようにヤコブサイト $[MgO \cdot Fe_2O_3(Mn, Fe)O \cdot Fe_2O_3]$ であることが判明した。ヤコブサイトは転炉滓、平炉滓など製鋼の鋼滓中に生成されていることが判明した。

ヤコブサイトの生成については、一応次のようにして炉中で生成したものと考えられる。溶銑の酸化により、酸化生成物として $FeO \cdot MnO \cdot Fe_2O_3$ などが溶銑より遊離し炉壁の MgO の一部と反応を行ない鋼滓の冷却とともに鋼滓中に晶出して強磁性のヤコブサイトとして形ちづくられたものと考えられる。

4. 結 言

転炉鋼滓中に含まれる。燐化合物と強磁性鉱物とを各々鋼滓中より機械的に分離し、X線回折によつて、検討した結果各々これらの化学的性質が明らかとなつた。

文 献

- 1) 坂田, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1792