

論 文

UDC 669.046.545 : 669.046.582 : 541.127

酸化鉄スラグによる溶鉄の脱磷速度について*

荒谷 復 夫**・三本木 貢 治**

Kinetic Study of Dephosphorization of Liquid Iron with Oxidizing Slag

Fukuo ARATANI and Koji SANBONGI

Synopsis:

A kinetic study is made of dephosphorization reaction of liquid iron-phosphorus alloy with steelmaking slag in laboratory scale. Iron-phosphorus alloys and CaO-FeO-SiO₂ system slags are melted in fused MgO crucible at 1550°C and 1600°C in resistance furnace.

The results presented here are summarized as follows.

- 1) The dephosphorization reaction is first order reaction with chemical reaction controll.
- 2) The dephosphorization rate constants are variable with slag composition and it is considered that the optimum slag composition for dephosphorization is the "nose" composition of liquidus line of 2CaO-SiO₂ in the phase diagram of CaO-FeO-SiO₂ system.

(Received Sept. 17, 1972)

1. 緒 言

現在工業的に使用されている脱磷法については、酸性 CaO スラグが使用されているが、速度論的観点からの実験的研究は非常に少なく、わずかに Esin¹⁾ ら、川合ら²⁾ の研究があるのみで、脱磷速度ならびに機構に対する知見はほとんど得られていない現状である。これは FeO を多量に含むスラグが反応に参与するため測定が非常に困難であり、また従来実際操作において平衡データを利用して操作の解析が可能であると考えられていたことによるとと思われる。

しかしながら LD 転炉の普及した現在、脱磷に関する主要な問題の 1 つとして固体石灰の滓化の促進が挙げられるが、これに対する知見をうるためにも速度論的な研究が必要とされている。

著者らは前報³⁾ において、固体石灰による溶鉄の脱磷速度を測定し、律速段階として溶鉄への酸素の供給ならびに固体石灰中の磷の移動が考えられたが、本論文においては実用スラグの基礎系である CaO-FeO-SiO₂ 系スラグと溶融 Fe-P 合金を接触させて脱磷速度を測定し、脱磷速度式を求めるとともに、脱磷に関する最適スラグ組成についても考察を行なった。

2. 実験方法

実験は Fe-P 合金をマグネシヤるつぼ中で溶解し、

所定の温度に昇温後、あらかじめ溶解合成しておいた CaO-FeO-SiO₂ 系スラグを溶鉄面上に添加して脱磷を行なわせ、溶鉄試料を採取することにより行なうものである。

実験装置は Ar の洗浄系ならびに反応系よりなる。Ar の洗浄系は前報⁴⁾ に示した装置を用いた。反応系は Fig. 1 に示すものであり、溶解炉としては前報³⁾ に示したシリコニット抵抗炉を使用し、測温はるつぼ底に設置した熱電対 (Pt-6%Rh-Pt-30%Rh) によつた。また使用したるつぼは外径 36 mm、内径 32 mm、深さ 60 mm の電融マグネシヤるつぼで測定中にスラグへ溶解するマグネシヤの量は 1550°C で約 3% であつた。実験は Ar 雰囲気下で 103 g の Fe-P 合金を溶解し、所定の温度に到達後溶鉄試料を石英管で採取、ただちに Fig. 1-(b) に示したスラグホルダー中において溶解したスラグ 25 g を溶鉄面に添加する。実験の開始は溶融したスラグがメタル面に落下したときをもつてし ($t=0$)、以後 2~4 min ごとに約 3 g の溶鉄試料を石英管で採取し、磷および酸素の分析を行なつた。またスラグ試料は適時水冷銅棒を用いて採取し、化学分析を行なつた。実験温度は 1550°C、1600°C の 2 水準で行ない、スラグおよびホ

* 昭和46年10月本会講演大会にて発表
昭和46年9月17日受付

** 東北大学選鉱製錬研究所 (現川崎製鉄(株)技術研究所) 工博

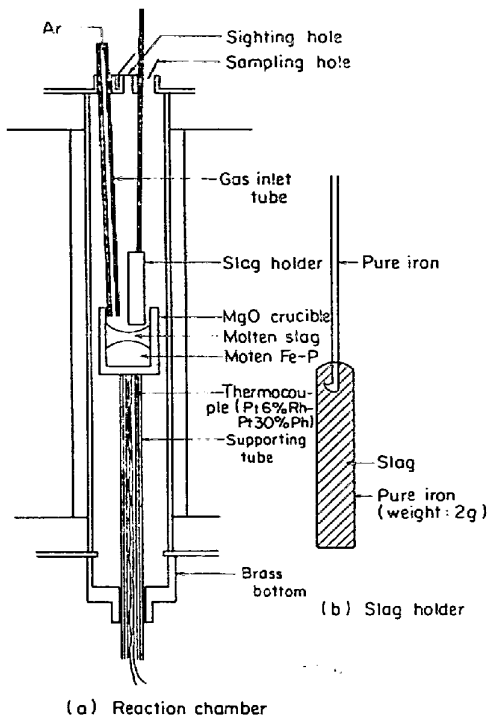


Fig. 1. Reaction chamber.

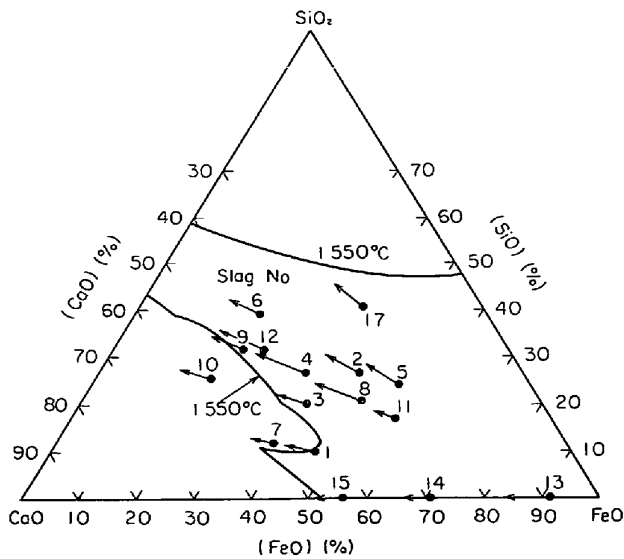


Fig. 2. Slag composition prepared for measurements (\leftarrow (FeO) change during the measurement).

ホルダーの溶解に要した時間は 1550°C で約 4 min, 1600°C で約 2 min である。また使用したスラグはあらかじめ所定の組成に溶解合成したもので、その組成は Fig. 2 に示すものである。また同図には 1550°C の測定におけるスラグ中の FeO 濃度の変化も示した。

スラグの添加にあたってはスラグの溶解ならびに昇温による測定誤差を少なくするため、溶融したスラグをメタルと同一温度で添加することが必要である。このため本測定においては厚さ 0.1 mm の純鉄箔で内径 19 mm,

深さ 100 mm, 重量 1.8 g のスラグホルダーを作成し、この中にあらかじめ所定の組成に溶解合成したスラグ 25 g を入れ、溶鉄面直上に保持して、ホルダーの溶解とともに溶融したスラグが添加される装置とした。

3. 実験結果

実験の再現性について検討した結果を Fig. 3 に示す。同図より明らかなごとく良好な再現性がえられたので、測定はサンプリング法で行なうこととした。CaO-FeO 系スラグによる 1600°C での測定結果を Fig. 4 に示す。同図において脱磷反応は約 10 min 程度で終了しており、その後 40 min まで測定を継続したが変化は認められなかった。このとき最終磷濃度はスラグ組成により変化し、CaO 濃度の高い方が低値である。これは CaO

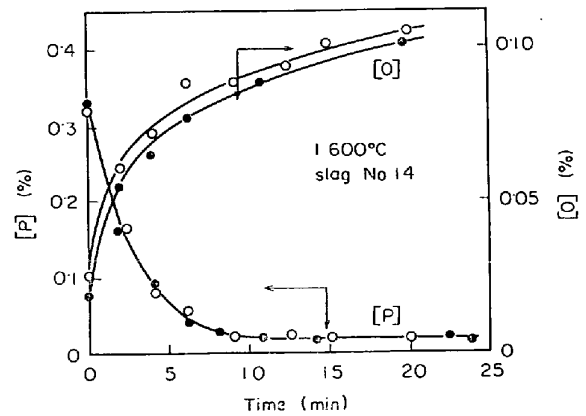


Fig. 3. The change of contents of oxygen and phosphorus in liquid iron during dephosphorization.

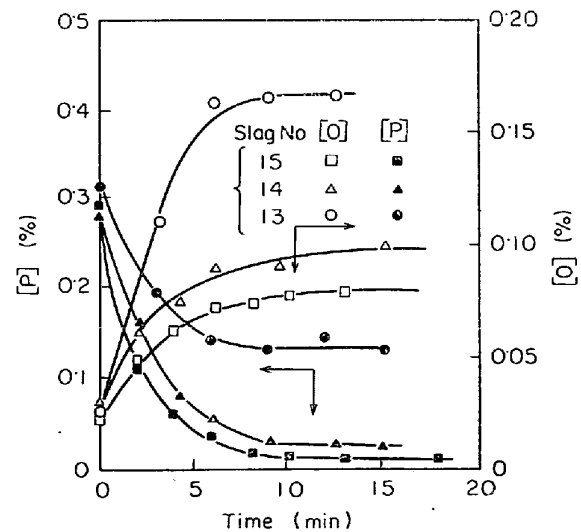


Fig. 4. The change of the contents of oxygen and phosphorus in liquid iron during dephosphorization with CaO-FeO binary slag at 1600°C.

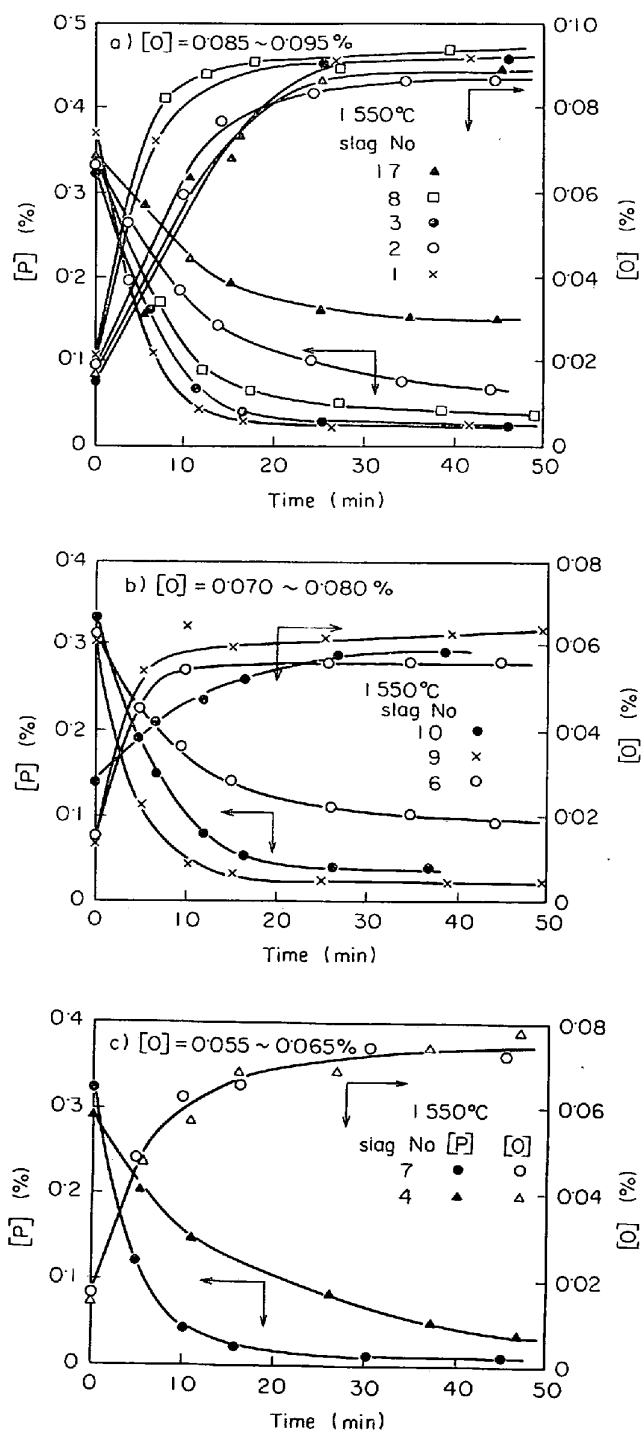


Fig. 5. The change of oxygen and phosphorus in liquid iron during dephosphorization with CaO-SiO₂-FeO ternary slag at 1550°C.

濃度が高いほど脱磷がよく進むという従来の結果⁵⁾と一致している。またこのとき酸素は速やかにメタル中に移動している。

CaO-FeO-SiO₂系スラグによる 1550°C の測定結果を Fig. 5-a), b), c) に示す。a), b), c) は溶鉄中の最終酸素濃度について 3 段階に大別したものである。同図よ

り脱磷速度はスラグ組成により大きく変化しており、脱磷終了まで 40 min 以上要するものもある。また CaO-FeO 系スラグにおける結果と同様にスラグ組成によって最終磷濃度は変化しているが、最終酸素濃度がスラグと平衡していると考え、脱磷速度はスラグの酸化ポテンシャルには直接依存しないことが推測される。また脱磷速度に対する温度の影響を示したものが Fig. 6 である。脱磷は高温のほうが速やかに進行するが、最終磷濃度は低温のほうが低値であり、これは CaO-FeO 二元系スラグによる川合らの結果²⁾と一致している。

スラグの成分変化につき No 13 のスラグにおいて測定した結果を Fig. 7 に示す。同図には比較のため同一条件下において脱磷を行わない場合の結果 (* 印で示す) についても示した。この結果よりスラグ中の P₂O₅ の濃度は溶鉄中の磷濃度の変化にほぼ対応して増加している。またスラグ中の (T.Fe) は脱磷の進行につれて徐々に減少している。このとき初期において (Fe²⁺) が急増しているが、これはスラグを純鉄ホルダー中で溶解添加しているので溶解中にスラグ中の Fe³⁺ は大部分 Fe²⁺ に変化しているためと考えられる。また溶鉄中への酸素の供給が脱磷を行わない場合に比較して多少おくれるのは酸素が脱磷に消費されたことに起因する。川合ら²⁾は脱磷途中におけるスラグ中の Fe²⁺ の変化が脱磷反応による消費量より小さいことから、脱磷反応には Fe³⁺ も参与するとしているが Fig. 7 において脱磷が約

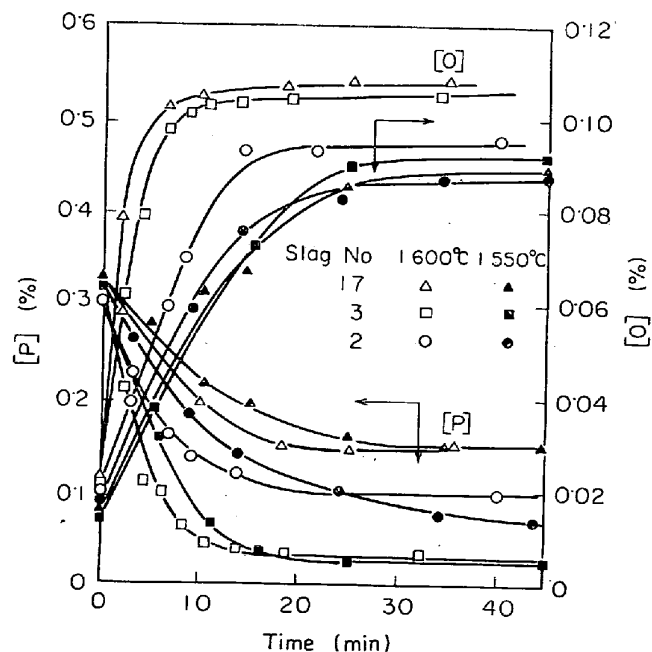


Fig. 6. The effect of experimental temperature for the change of the contents of oxygen and phosphorus in liquid iron during dephosphorization.

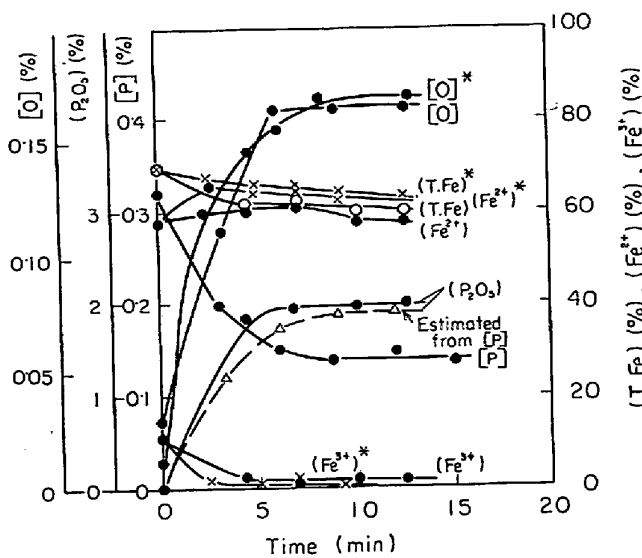


Fig. 7. The change of the composition of slag and iron during dephosphorization at 1600°C.

80% 進行した 5 min の時点で考えてみると、反応開始より溶鉄中の磷がスラグへ移動した量は約 0.15% であり、これに対する Fe²⁺ の量を“mass balance”より求めると約 2.7% である。また Fig. 7 において 5 min の時点における (Fe²⁺) と (Fe²⁺)* の差は約 3% で、スラグ中の Fe²⁺ の変化はほぼ磷の移行量に対応している。

4. 考 察

4.1 脱磷反応速度式

本測定において最終磷濃度は各スラグ組成で異なっており、その変動は [P] = 0.006 ~ 0.15% と非常に大きかった。このため本実験においては最終磷濃度を平衡に到達しているとみなし、平衡よりの偏移を反応の駆動力と考へて速度式の検討を行なった。

後述するごとく、反応の駆動力として ([P] - [P]_f) ([P] は溶鉄中の磷濃度 wt%, [P]_f は最終磷濃度 wt%) をとり、脱磷が ([P] - [P]_f) の 1 次反応で進行すると仮定すると反応速度式はつぎようになる。

$$-\frac{d[P]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_s' ([P] - [P]_f) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、k_s' : みかけの速度定数 (min⁻¹), A : スラグ-メタル間の界面積 (cm²), V : 溶鉄の体積 (cm³)

(1) 式を積分するとつぎようになる。

$$-\log ([P] - [P]_f) = \frac{A}{V} \cdot k_s' t + C \dots\dots\dots (2)$$

C : 積分定数

実験結果を (2) 式に従って log ([P] - [P]_f) と t の関係として示すと Fig. 8 のごとくなり、脱磷速度式は (1) 式に示した 1 次反応として表示される。

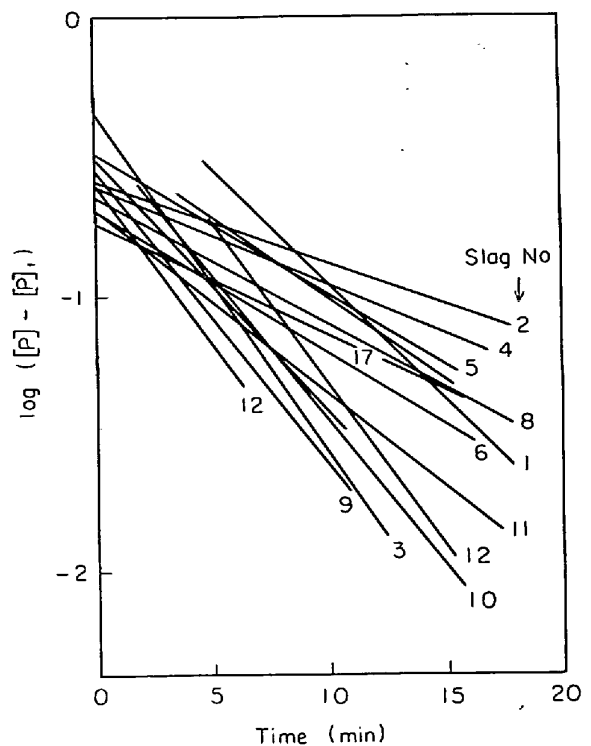


Fig. 8. The relation between log ([P] - [P]_f) and reaction time.

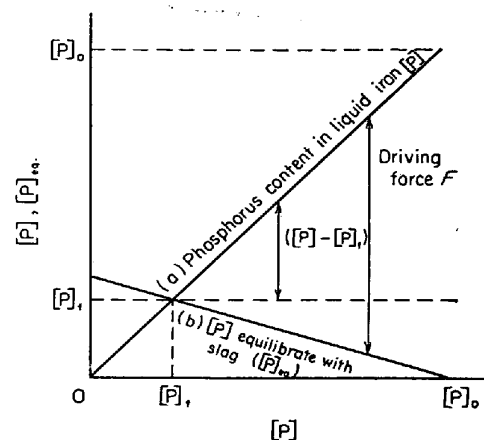


Fig. 9. The schematic sketch of the driving force.

(1) 式において駆動力 ([P] - [P]_f) を使用した点についてつぎにのべる。Fig. 9 はスラグ-メタル界面における反応の駆動力を模式的に示したもので、縦軸は [P] およびスラグと平衡する溶鉄の磷濃度 [P]_{eq} を、横軸に [P] をとつてある。同図において直線 (a) は溶鉄中の磷濃度の変化を示し、直線 (b) は [P] と [P]_{eq} の関係を 1 次近似として示している。本実験においては脱磷の進行中にスラグおよび溶鉄中の磷濃度は双方とも変化し一定とみなすことはできない。すなわちこのときの駆動力 (F) は図中の矢印で示した大きさであり、脱磷の進行につれて減少し点 ([P]_f, [P]_f) で零となる。また図中に

は比較のため(1)式で使用した駆動力 $([P] - [P]_f)$ をも示してある。

駆動力(F)は図中において点 $([P]_f, [P]_f)$ を点 $([P]_0, [P]_0)$ を通る直線(a)と点 $([P]_f, [P]_f)$, $([P]_0, 0)$ を通る直線(b)の差として示されるからつぎのようになる。

$$F = [P]_0 \cdot ([P] - [P]_f) / ([P]_0 - [P]_f) \dots\dots (3)$$

(ここで $[P]_0$ は初期磷濃度)

したがって(2)式は

$$-\log([P] - [P]_f) = ([P]_0 / ([P]_0 - [P]_f)) \cdot A/V \cdot k_s t + C \dots\dots (4)$$

$$k_s' = k_s \cdot [P]_0 / ([P]_0 - [P]_f)$$

となる。Fig. 8より脱磷反応は1次反応として示されたが、さらにこれを確認するために速度定数 k_s に対する初期磷濃度の影響について測定を行なった。この結果をFig. 10に示す。同図より k_s は初期磷濃度が0.17~0.69の間では一定とみなすことができ、一次反応の妥当性を示している。

本測定においては、脱磷ならびに溶鉄への酸素の供給に消費されるためスラグ中のFeO濃度が約5%減少する。また溶鉄相についてもサンプリングを行なっているため、実験中に溶鉄量が15%減少することになる。これについては後述するごとくスラグ中のFeOの濃度は脱磷速度にはほとんど影響を与えないこと、ならびにFeOの減少によるCaO, SiO₂の活量の変動は組成変化が等活量線に平行に移動すること、および初期段階で速度式を検討することになるので、これらの影響は無視しうるものと考えた。またここでは脱磷がスラグ-メタル界面で進行するとして取扱ったが、界面積を1.8倍にした測定結果(界面積を補正した結果)をFig. 10に併記してある。この結果より脱磷速度は界面積に比例し、脱磷はスラグ-メタル反応で進行するものと考えられる。

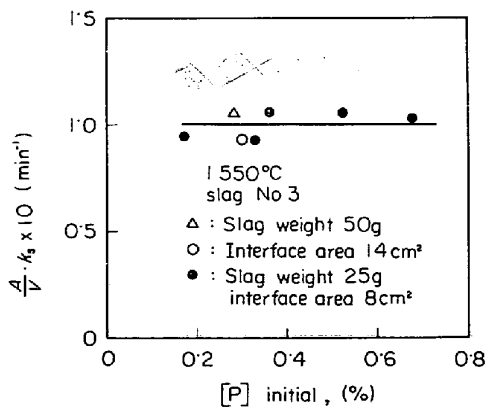


Fig. 10. The effect of initial concentration of phosphorus in liquid iron for k_s .

(4)式にしたがって実験結果より各組成のスラグの k_s の値を求めると k_s はスラグ組成によつて大きく異なる結果が得られた。このためスラグ組成と脱磷速度の関連を得るために、スラグの脱磷能との関係を検討してみた。

スラグの脱磷能に関する指標としては TURKDOGAN et al. による脱磷平衡式⁶⁾におけるスラグ中の磷酸の活量係数 $\gamma_{P_2O_5}$ がその導出過程からみてスラグの脱磷能を表わすものであり、これを使用した。 k_s と $\log \gamma_{P_2O_5}$ の関係を Fig. 11 に示す。 Fig. 11 において CaO-FeO-SiO₂ 系状態図上 2CaO·P₂O₅ の飽和面上にある組成を除いてほぼ直接とみなせる関係が得られた。 Fig. 11 よりスラグ組成と脱磷速度の関係を 1550°C において求めるとつぎのごとくなる。

$$A/V \cdot k_s = -0.011 \log \gamma_{P_2O_5} - 0.11 \dots\dots (6)$$

脱磷速度の温度依存性について Fig. 6 の結果よりみかけの活性化エネルギーを試算してみると 60kcal/mol の値が得られたが、この値は 1600°C, 1500°C の2水準の測定結果であることならびに測定誤差を考えるとさら

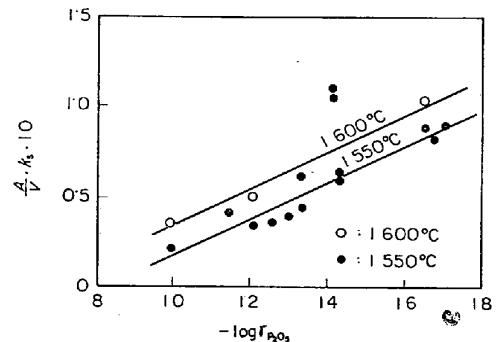


Fig. 11. The relation between k_s and $\log \gamma_{P_2O_5}$.

$$\left(\begin{array}{l} \log \gamma_{P_2O_5} : \text{estimated from the equation}^{6)} : \\ \log \gamma_{P_2O_5} = -1.12 \sum AiNi - \frac{42000}{T} + 23.58 \\ \sum AiNi = 22N_{CaO} + 18N_{MgO} + 12N_{FeO} - 2N_{SiO_2} \end{array} \right)$$

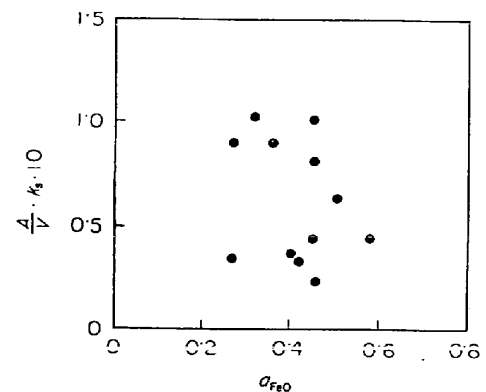


Fig. 12. The relation between k_s and a_{FeO} in slag (1550°C).

に広い温度範囲での測定が必要であると思われる。また前報における固体石灰での脱磷反応では中期において酸素の供給が律速となつたが、スラグの場合について最終酸素濃度より求めた a_{FeO} と k_s の関係を図示したものが Fig. 12 である。Fig. 12 より脱磷速度はスラグ中の FeO 濃度には直接影響されないことがわかる。

4.2 反応の律速段階について

本測定において取扱つたスラグ-メタル間の脱磷反応において、反応進行の素過程としてつぎのようなものが考えられる。

- i) 反応界面への溶鉄中の磷の移動
- ii) スラグ中の Fe^{2+} および O^{2-} の反応界面への移動
- iii) スラグ-溶鉄界面における化学反応
- iv) 反応界面よりスラグ中への磷の移動
- v) Fe の反応界面よりメタル中への移動

これらの素過程に対して本実験で測定した脱磷反応の律速段階について以下検討を行なつてみる。

i) の過程が律速段階であると考えると(2)式より求めた速度定数 k_s はスラグ組成に依存せずほぼ一定の値を持つことになるが、これはスラグ組成によつて k_s が変化するという実験結果とは矛盾する。また ii) および v) の過程については脱磷速度がスラグ中の FeO 濃度と直接的な関係を持たないことから律速段階にはならないと考えられる。iii) および iv) の過程については攪拌などに関する精度のよい測定が行なえなかつたが、No 2 のスラグに P_2O_5 を 3.5% 添加したスラグによる溶鉄の復磷速度を測定した結果を Fig. 13 に示す。この結果より(4)式に従つて復磷の速度定数 $k_s(r)$ を求めると $A/V \cdot k_s(r) = 0.12$ が得られた。これは脱磷の場合の $A/V \cdot k_s = 0.032$ の約 4 倍であり、脱磷速度と復磷速度に差があることより、iv) の過程が律速段階と考えるのに無理がある。したがつて k_s がスラグの脱磷能でまとめられることも考慮すると、本実験における脱磷の律速段

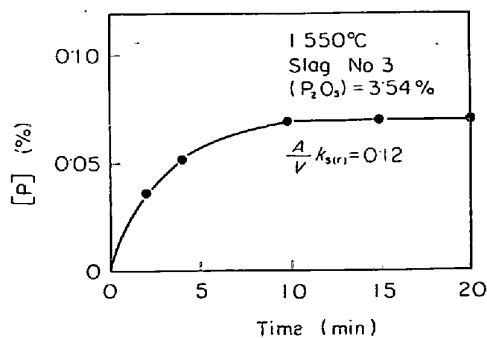


Fig. 13. The change of phosphorus in liquid iron during rephosphorization with CaO-FeO-SiO₂-P₂O₅ slag.

階は化学反応であると考えられる。

4.3 最適スラグ組成について

前項まで述べたごとく脱磷速度はスラグ組成によつて変化することがわかつた。製鋼過程においては脱磷に適したスラグを作る必要があり、最近 TRÖMEL ら⁷⁾は CaO-FeO-SiO₂-P₂O₅ 系状態図に関する研究において CaO 溶化と状態図の関連について考察しているが、ここでは従来報告されている平衡脱磷分配比ならびに固体石灰のスラグ中への溶解速度の測定結果と脱磷速度の比較を行ない最適スラグ組成に対する検討を加えた。

スラグ-メタル間の磷の分配比については従来多くの測定がなされている。最近行なわれたものとして BARDENHEAER et al.⁸⁾による 2 CaO·P₂O₅ 飽和面上の組成を中心とした詳細な研究がある。彼らは 1620°C における等分配比曲線を求め、平衡分配比 (P)/[P]² の最も大きな値を持つ組成は 2 CaO·SiO₂ 飽和面上における“nose”部分ならびに 3 CaO·P₂O₅ 飽和面に沿つた位置にあると述べており、この結果の概略を Fig. 14 の等脱磷比曲線 C に示す。また固体石灰のスラグへの溶解度については BARDENHEAER et al.⁹⁾が天秤法を用いて測定し、CaO のスラグへの溶解度は FeO 濃度の増加につれて増加するが、FeO 濃度が 35~40% (Fig. 14 の点線) 以下のスラグにおいては固体石灰の表面に 2 CaO·P₂O₅

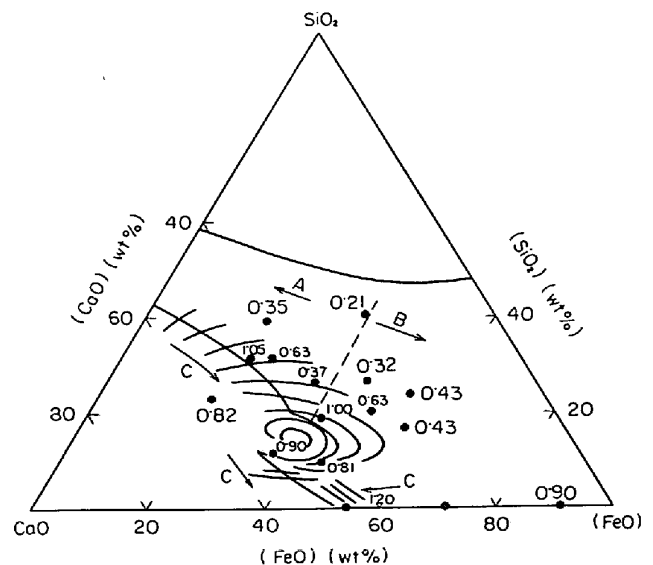


Fig. 14. The comparison between dephosphorization rate, dephosphorization ratio and solid CaO dissolving rate into liquid slag at 1550°C.

the values in figure is $\frac{A}{V} \cdot k_s \times 10$

A : decreasing CaO dissolving rate in slag⁸⁾

B : increasing CaO dissolving rate in slag⁸⁾

C : increasing $\frac{(P_2O_5)^9}{[P]}$

の被膜を生じ、溶解速度が著しく小さくなると報告している。

これらの報告と本実験で得られた脱燐速度定数を Fig. 14 で比較すると、脱燐速度は $2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 飽和面近傍において大きな値を持つが、脱燐平衡ならびに固体石灰の滓化速度より“nose”および CaO 飽和面近傍のスラグが速度論的にも、平衡論的にも、また固体石灰の滓化速度という点からも望ましいスラグであることが推察される。したがって吹錬中にスラグを作成する LD 転炉法などにおいてはスラグ中の SiO_2 濃度の低下をはかることが必要で、従来行なわれている排滓法などは最適スラグ組成という点から妥当な方法であると考えられる。

5. 結 言

CaO-FeO-SiO_2 系スラグによる溶鉄の脱燐速度を測定し、つぎのような結果を得た。

- 1) 脱燐過程におけるスラグ中の鉄の挙動を測定し、 Fe^{2+} は燐の移行量に対応してスラグより溶鉄中に移動している。
- 2) 脱燐反応はスラグ-メタル界面で進行し、1次反応(化学反応律速)として表示される。
- 3) 脱燐速度はスラグ中の FeO には直接影響されない。
- 4) 脱燐反応速度定数 k_s はスラグの脱燐能と直線的な関係を持つ。

5) 脱燐反応速度定数 k_s と従来報告されている平衡脱燐比、固体石灰の滓化速度を比較検討し、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 系状態図において $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和面の“nose”ならびに CaO 飽和面における組成が脱燐に関する最適スラグ組成と推察された。

本研究を遂行するためにあたり有益なるご助言、ご示唆を賜わった東北大学選鉱製錬研究所 大森康男教授ならびに大谷正康教授に感謝いたします。また燐の分析にご協力いただいた同所小林セツ技官に感謝の意を表します。

文 献

- 1) O. A. ESIN and V. N. SHIKNOV: *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Tech. Nauk.*, (1955), p. 79
- 2) 川合保治, 森克巳, 中島英俊: 学振 19 委 9098, (1970)
- 3) 荒谷復夫, 三本木貢治: 鉄と鋼, 投稿中
- 4) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 143
- 5) I. Yu. KOJEBNIKOV and L. A. SCHWARZMAN: *Doklady Akad. Nauk SSSR*, (1957), p. 376
- 6) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: *JISI*, 175 (1953), p. 393
- 7) G. TRÖMEL, W. FIX, and K. KOCH: *Arch. Eisenhüttenw.*, 38 (1967), p. 177
- 8) F. BARDENHEUER and P. OBERHÄUSER: *Stahl u. Eisen*, 89 (1969), p. 988
- 9) F. BARDENHEUER and H. vom ENDE: *Stahl u. Eisen*, 88 (1968), p. 1285