

(97)

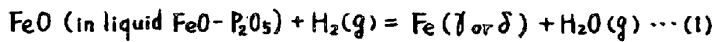
固体鉄飽和'FeO'-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系スラグの熱力学

東北大学 工学部 金属工学科 工博 藁谷志郎  
住友金属 鹿島製鉄所 〇渡部忠男

I 緒言 : 製鉄過程における脱りん反応を十分解析するためには、反応に関係する各成分の活量についての熱力学的資料が必要である。しかし、これまでりん酸塩スラグについての資料は極めて乏しい状態にある。本研究は Fe(solid)-(phosphate slag)-{H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O} 間の化学平衡の測定より、スラグ中の a'<sub>FeO</sub> を求め、これより各成分の活量を求めようとするものであり、今回はその第1報として'FeO'-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2元系の結果について報告する。

II 実験方法 : 溶解用ろつぼは純鉄を加工した内径15~17mmの純鉄ろつぼを、溶解用試料は実験室にて作製した'FeO'およびフェロりん酸 FeO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を適宜に配合して使用した。これらの配合試料約3.5~4.0gを純鉄ろつぼに入れ、モリブデン電気抵抗炉中に装入して加熱溶解し、一定混合比の H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合ガスを流して一定温度にて十分平衡に達せしめる。平衡時間は予備実験の結果、約9時間で十分であることがわかった。溶解後はろつぼごと試料を反応管下部に下げて急冷する。急冷後鉄ろつぼより凝固スラグを取り出し、粉碎して化学分析により、Fe<sup>++</sup>、全Fe、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の各成分を定量した。測定範囲は温度 1200~1450°C (wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) = 0~31、P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.60~0.88 である。

III 実験結果および考察 : 固体鉄と平衡する溶融 FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 間の平衡関係は次の(1)式で示される。



$$K = (P_{H_2O}/P_{H_2}) / a'_{FeO} \dots (2)$$

図1に 1200~1450°C の範囲で測定した結果を log P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> と (wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の関係で図示した。これからスラグ中 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の平衡濃度は P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> の減少とともに増加することがわかる。

1. 平衡定数 : 図1における (wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) = 0 への延長は、純粋な'FeO'すなわち a'<sub>FeO</sub> = 1 における平衡関係を示しており、この値より(1)式の平衡定数として次の(3)式を得た。

$$\log K (= P_{H_2O}/P_{H_2}) = 1636/T - 1.046 \dots (3)$$

(3)式の結果は J. Chipman と S. Marshall および L. S. Darken と R. W. Gurry らの値とよく一致している。

2. 'FeO'の活量 : (2)式および(3)式の関係より'FeO'の活量は次式より求められる。

$$\log a'_{FeO} = \log (P_{H_2O}/P_{H_2}) - 1636/T + 1.046 \dots (4)$$

図2に(4)式より求めた a'<sub>FeO</sub> を図示した。これより a'<sub>FeO</sub> の値はラウールの法則より著しく負変位をすることがわかる。

3. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量 : 本系は純粋には FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3元系であるが、(wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は10%以下であるので、'FeO'-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 擬2元系として Gibbs-Duhemの式より a<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> を求めると図2のように、a<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> はヘンリーの法則より著しく正変位をすることがわかる。

4. Lumsdenの正則溶体モデルの応用 : 測定結果に Lumsden の正則溶体モデルを応用した結果は、N<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> = 0.1~0.36 の範囲では、大略この溶体モデルに適合することがわかった。

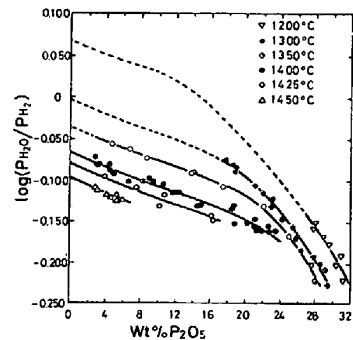


図1. Fe(s)-(FeO'-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>) 間の平衡関係

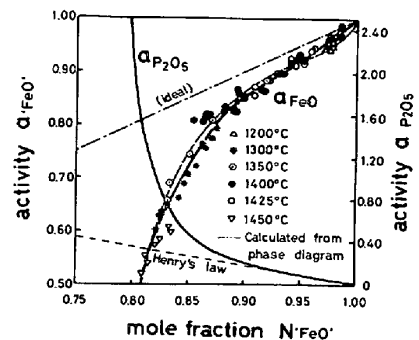


図2. 'FeO'-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2元系スラグの活量