

## 論 文

UDC 669.046 : 545.2 : 669.15'779'782-198 : 669.049.517

## 転 炉 ス ラ ッ グ の 脱 磷\*

塩見 純雄\*\*・佐野 信雄\*\*\*・松下 幸雄\*\*\*

## Removal of Phosphorus in BOF Slags

Sumio SHIOMI, Nobuo SANO, and Yukio MATSUSHITA

## Synopsis:

In the reduction of BOF slag with carbon, for the purpose of its reclamation, not only  $P_2O_5$  but also FeO are reduced to form Fe-P-C alloy from which phosphorus should be removed later for the utilization of by-products. According to this concept, firstly, experiment has been made of the reduction of synthetic and BOF slag (I), secondly, the evaporation of phosphorus (the species is  $P_2$ ) from the alloy obtained at the first stage, adding silicon in order to increase the activity of phosphorus by use of levitation technique (II).

The results of two type of experiments are summarized as follows:

A large amount of iron oxide is reduced until the reduction of  $P_2O_5$  starts (I-1).

The dephosphorization of iron free slags by carbon is controlled by the chemical reaction (I-2).

The vacuum treatment significantly enhances the dephosphorization of Fe-Si-P alloys and the minimum content of phosphorus, 0.005%, is obtained in 7 minutes (II-1).

The evaporation rate of phosphorus from Fe-Si-P alloys increases with increasing silicon content and the rate determining step is the transport of  $P_2$  in gas phase with some exceptions (II-2).

## 1. 結 言

転炉スラッグからリンのみを除去できれば、多量の同スラッグを高炉へ再装入して CaO、鉄を有効利用することが可能となる。炭素あるいはシリコンのような還元剤を用い脱リンを行なうと、スラッグが熔融状態であればかなり短時間で目的は達成されるが、同時にスラッグ中の有用成分である鉄の還元は避け難く、炭素を用いた場合は、還元されたリンのほぼ 100% が還元生成された金属鉄中に入ってくる。本研究は同スラッグから鉄およびリンを回収することに主眼をおき、還元剤に炭素を用い、鉄およびリンを一度 Fe-P-C 系合金としてスラッグと分離後、同合金にシリコンを添加しリンの活量の増大を計り、リンを気化分離し、鉄は Fe-Si 合金として回収するというプロセスを念頭に置いて行なつたものである。Fe-Si-P 系合金からのリンの除去には容器を用いた場合はかなり遅い過程であるので、もつとも効果的な条件を備え、しかも実用面でも真空流滴処理等に適用できると思われるレピテーション法を採用した。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 炭素によるスラッグの還元

使用した試料の組成を Table 1 に示す。試料 No. P-

1~3 は合成スラッグで実験温度 1500~1600°C で融体を保つように塩基度 ( $(\%CaO)/(\%SiO_2)$ ) を 1.1~1.2 に設定し、転炉スラッグは FeO 還元後も融点が前記実験温度以下になるよう、 $SiO_2$  を添加し塩基度を 1.2 にした。試料は 100 メッシュ以下に粉碎し実験に供した。使用坩堝は Fig. 1 に示す黒鉛製の 3 種類である。試料重量が 2.66 g の場合、坩堝 (II) は内壁の試料との接触面積が坩堝 (I) の約 1.4 倍にしてある。これら坩堝を Ar 気流中で十分空焼き後試料を装入して、Fig. 2 に示す所定温度に保持された反応管内に設置し、一定流量の Ar 気流中で還元する。試料 P-1, 2 の場合は生成したリンガスはリントラップで捕集し、発生した CO ガス量を赤外線吸収 CO ガス分析計で連続定量した。実験後の試料については蛍光 X 線法、容量法で鉄およびリンの分析を行なつた。

## 2.2 Fe-Si-P 合金からのリンの蒸発

使用した試料は 4 種類で黒鉛坩堝を用い製造した。その組成を Table 2 に示す。実験温度は 1600, 1700°C である。精秤した重量約 0.7 g の試料を所定流量の Ar、あるいは真空 ( $\approx 1.8$  Torr) 中で、Fig. 3 に示す石英管 (内径=13 mm) を用い所定時間浮遊融解後、下の銅モールドに落下させ急冷後リンの分析に供した。真空中の実験は、Ar 気流中で試料融解後ただちにコック操作で

\* 昭和 50 年 4 月, 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 24 日受付 (Received Sept. 24, 1976)

\*\* 東京大学工学部 (The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

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

Table 1. Chemical compositions (wt%) of samples.

Element Sample No.	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
P-1	48.56	43.61	7.83					
P-2	53.15	44.43	2.42					
P-3	33.97	29.18	3.26	33.59				
BOF slag	44.61	14.27	2.27	19.55	6.02	1.92	2.47	1.04

Table 2. Chemical compositions (wt%) of mother alloys (Fe-Si-P).

Elements Sample No.	P	Si	C
1	4.450	28.80	0.103
2	0.931	15.04	0.823
3	1.122	32.56	0.253
4	1.019	49.22	0.288

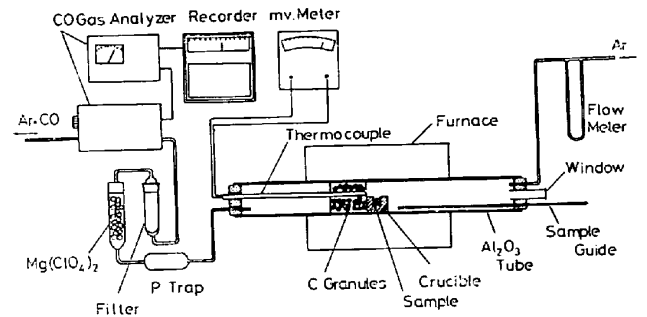


Fig. 2. Experimental apparatus.

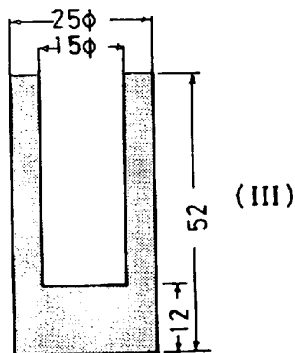
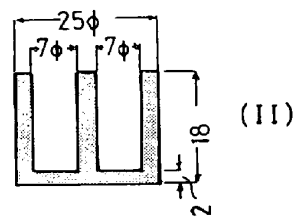
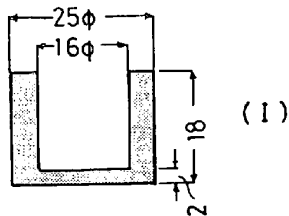


Fig. 1. Dimensions of graphite crucibles (mm).

真空中に切替えてから行なつた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 合成スラッグおよび転炉スラッグの還元

##### 3.1.1 CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラッグの還元について

Fig. 4に試料 P-1, 2 をそれぞれ 2.66 g 用い 1500 °C で, Ar 流量, 反応界面積変化の反応速度に及ぼす影

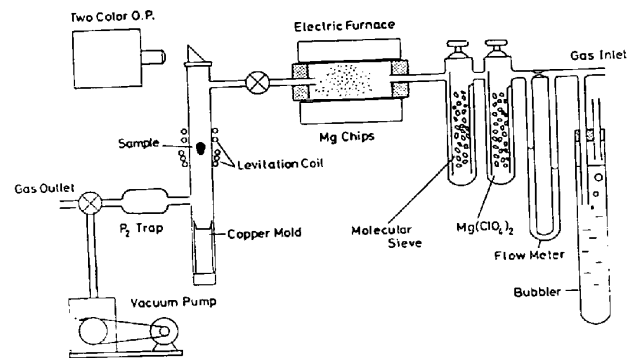


Fig. 3. Experimental apparatus.

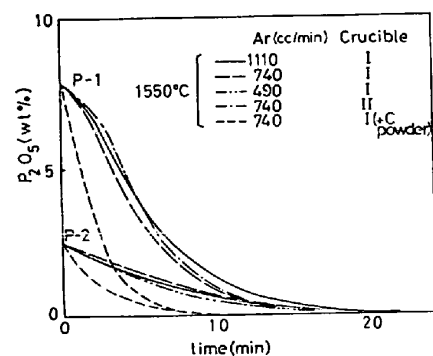


Fig. 4. Relation between concentration of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (wt%) and time in the iron oxide free synthetic slags.

響を調べた結果を示す。縦軸の (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) は発生 CO ガスの経時変化から P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のみから CO が発生するとして換算した。なお, CaO, SiO<sub>2</sub> 量の変化はこの実験時間内ではみられなかつた。反応界面積を一定にし (坩堝 (I) 使用), Ar 流量比を 1:1.5:2.25 (490, 740,

1100cc/min) にした場合, また Ar 流量を一定 (740 cc/min) にし反応界面積を 1:1.4 に変えたもの (坩堝 (I), (1) 使用), いずれも反応速度に大きな変化は見られないが, 炭素粉末を混合した場合は同じ Ar 流量で混合しないものに比べかなり反応速度は増大している. これらの実験では還元生成されたリンはすべてガス化し, 炉外のリントラップで黄リンまたは赤リンとして捕集された. 以上の実験結果によれば (1) 式で示されるこの系のスラッグの脱リン反応の律速過程は, 反応生成物 CO あるいは P<sub>2</sub> ガスの拡散ではないと思われる.



この反応の律速過程をさらに明確にするために試料 P-2 2.66 g, 坩堝 (I) を用い, Ar 流量を一定 (740cc/min) にし温度変化の影響を見ると Fig. 5 のごとく顕著な差が現われている.

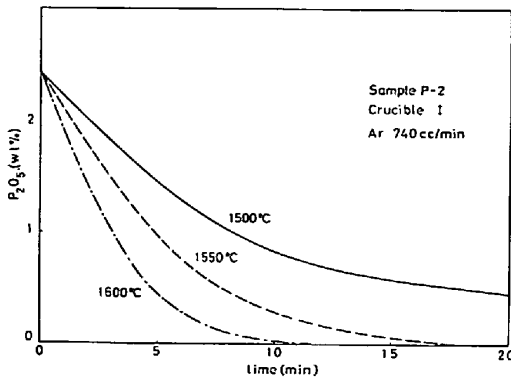


Fig. 5. Relation between concentration of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (wt%) and time in the iron oxide free synthetic slag.

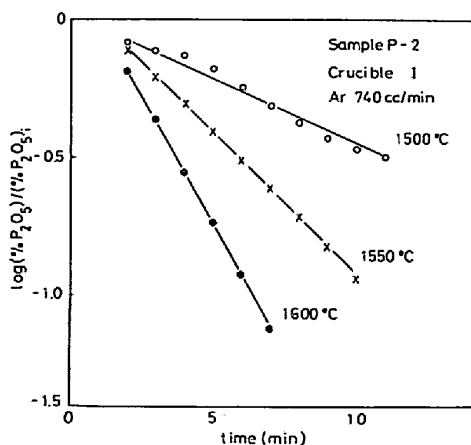


Fig. 6. Linear relationship between  $\log(P_2O_5)/(P_2O_5)_i$  and time in the iron oxide free synthetic slag.

(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) : Concentration of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(wt%) at time *t*  
 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>i</sub> : Initial concentration of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (wt%)

この結果を  $\log (\%P_2O_5)/(\%P_2O_5)_i$  ((%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>i</sub>: 初期濃度 (wt%)) と時間の関係で整理すると Fig. 6 が得られ, 両者間にはかなりよい直線性が得られる. したがって (1) 式の反応は (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 濃度について一次と考えられ, Fig. 6 の直線の勾配は化学反応律速の場合は  $kA/2.3V$  (*k*: 反応速度定数 (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>), *A*: 反応界面積 (cm<sup>2</sup>), *V*: スラッグ容積 (cm<sup>3</sup>)), スラッグ中のリンの拡散律速の場合は  $D_p A/2.3V\delta$  (*D<sub>p</sub>*: (P) の拡散定数 (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>),  $\delta$ : 拡散膜の厚さ (cm)) のいずれとも考えられる. この点を検討するためアレニウスプロットにより活性化エネルギーを求めて見ると,  $E=90.55 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  となる. この値は 1550°C, (%CaO)=39.4, (%SiO<sub>2</sub>)=38.8, (%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=21.2 スラッグ中のリンの拡散の活性化エネルギー値  $E=44.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  よりも, PO<sub>4</sub> の single bond エネルギー値  $E=84.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  3) にかかなり近いので, (1) 式の反応は化学反応によつて律速されると推測される.

3.1.2 CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系および転炉スラッグの還元について

試料 P-3, 転炉スラッグをそれぞれ 1.33 g (転炉スラッグについては 1.08 g に SiO<sub>2</sub>=0.25 g を添加し, 塩基度=1.2 にしたもの), 坩堝 (I) を用い Ar 流量を一定 (740cc/min) にし, P-3 については 1500, 1600°C, 転炉スラッグについては 1500°C で還元を行なった結果を Fig. 7 に示す. 縦軸は (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), (FeO) 還元により生成した CO の総量である. 試料重量は FeO を含まない系の実験の 1/2 であるがほぼ同じ速さで還元は進行している. 1500°C における P-3 と転炉スラッグの脱リン曲線の立ち上りの差異は, それぞれの初期 (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)=3.26, 1.85 (SiO<sub>2</sub> 添加後) の脱リンに及ぼす駆動力の差で説明できよう. この FeO を含む系では還元

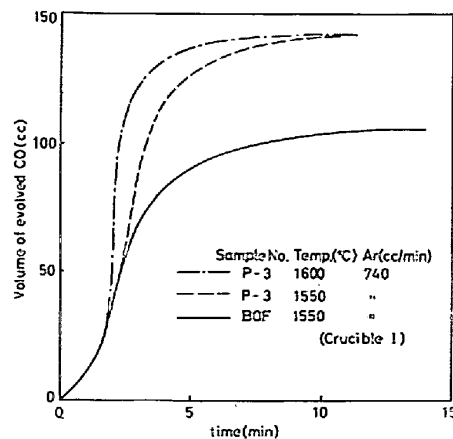


Fig. 7. Relation between total volume of evolved CO and time in the slags containing iron oxide.

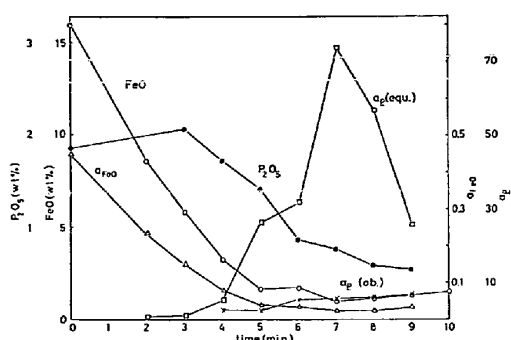
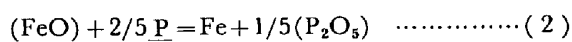


Fig. 8. Relation between  $P_2O_5$ ,  $FeO$ (wt%),  $a_{FeO}$ ,  $a_p$  and time in the BOF slag at  $1550^\circ C$ .

生成されたリンのほぼ 100% が、同時に生成された Fe-C 系合金中に吸収され、この Fe-P-C 合金はスラッグと分離する。Fig. 7 からは ( $P_2O_5$ ), ( $FeO$ ) 個々の挙動の経時変化は把握できないので、転炉スラッグ中のこれらの挙動を調べるため、同スラッグ 1.84 g ( $SiO_2$  添加、塩基度 = 1.2 にした後の重量) を (Ⅲ) 型坩堝を用い Ar 雰囲気 (740cc/min),  $1550^\circ C$  で、バッチ形式により 10 min まで 1 min 間隔で還元後、急冷したものから (%  $P_2O_5$ ), (%  $FeO$ ) を求め Fig. 8 に示す。同図には ( $FeO$ ) の活量、実測 P 濃度に対応する P の活量 ( $a_p$ (ob.)), このスラッグの還元において  $P_2O_5$  還元開始後成立する (2) 式の反応の平衡 P 活量 ( $a_p$ (equ.)) を併載した。これら熱力学諸数値は下記の諸式、数値により求め、実測 P 濃度は (%  $P_2O_5$ ), (%  $FeO$ ) の初期濃度と各時間の濃度との差から求めた。



$$\Delta G^\circ = -4805 + 14.097 T^{5/3} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$a_{FeO} = 0.45 \sim 0.034$$

$$a_{Fe} = 0.597 (Fe-C = 5.2 \text{ wt}\%)$$

$$\log \gamma_P = 1.85 N_P + 1.85 N_P^2 + 3.21 N_P^3 + 2.05 C + 2.05 N_C^2 + 234 N_P^3 + 7.33 N_P \cdot N_C^2$$

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12 \sum A_i N_i - 44600T + 23.809$$

$$(\sum A_i N_i = 22 N_{CaO} + 15 N_{MgO} + 13 N_{MnO} + 12 N_{FeO} - 2 N_{SiO_2}) \quad N_i: \text{モル分率}$$

同図からわかるように ( $FeO$ ) は 3 min 間で  $\approx 60\%$  還元される一方、( $P_2O_5$ ) の還元はこの間進行していない。7 min 以後の一度還元されて生成した Fe の再酸化による ( $FeO$ ) の増加は、 $a_{FeO}$  の減少にともなう  $a_p$ (equ.) と  $a_p$ (ob.) の変化の差が原因と思われる、したがって  $a_p$ (equ.) と  $a_p$ (ob.) が一致した時点以降は、当実験時間内には入っていないが、再び (2) 式の反応の平衡を保ちつつ ( $FeO$ ) は減少していくものと思われるが、初期における (2) 式の反応はかなり平衡から右辺に偏っている。すなわち ( $FeO$ ) が ( $P_2O_5$ ) に優先して還元される

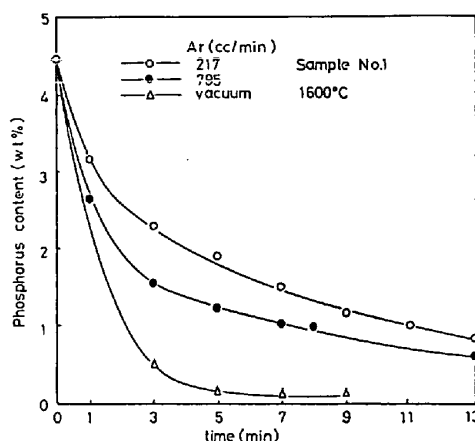


Fig. 9. Relation between phosphorus content (wt%) and time.

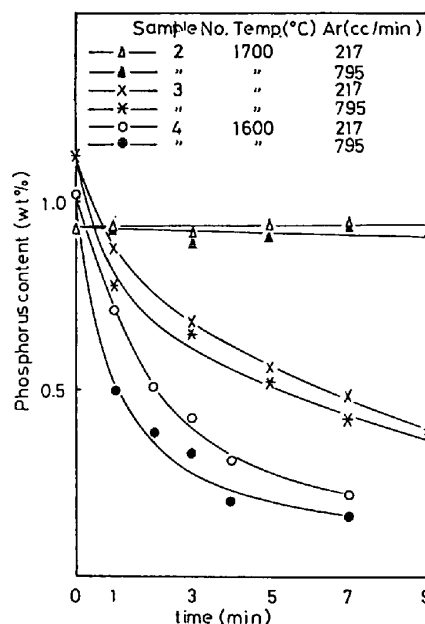


Fig. 10. Relation between phosphorus content (wt%) and time.

ことがわかる。

### 3.2 Fe-Si-P 合金からのリンの蒸発について

Fig. 9 は試料 No. 1 の  $1600^\circ C$  における Ar 雰囲気および真空中での結果で、脱リン速度におよぼす雰囲気、Ar 流量の差が顕著に現われている。Ar 流量 217, 795 cc/min ではそれぞれ 13 min で P は 0.826, 0.617%, 真空中では 9 min で 0.108% まで下つている。次に試料 No. 2, 3 については  $1700^\circ C$ , No. 4 については  $1600^\circ C$  で Ar 流量を変えた結果が Fig. 10 である。試料 No. 2 ([%Si] = 15.04), Ar 217cc/min では、各実験時間後の試料中の P の絶対量は時間とともに減少しているが、Fe-P-C 系合金の同条件下の実験結果同様、鉄の蒸発により試料重量が減少するため、P の重量パーセントの変化はほとんど見られない。これは Ar 795cc/

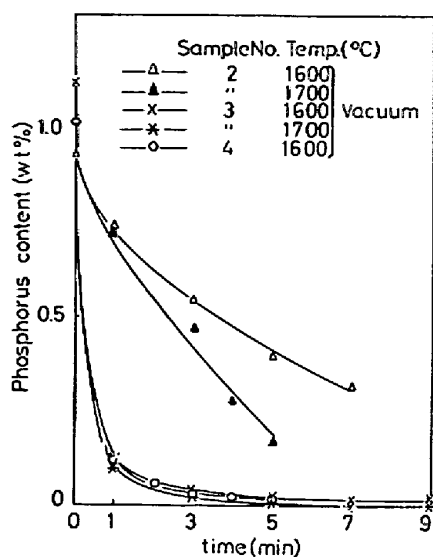


Fig. 11. Relation between phosphorus content (wt%) and time.

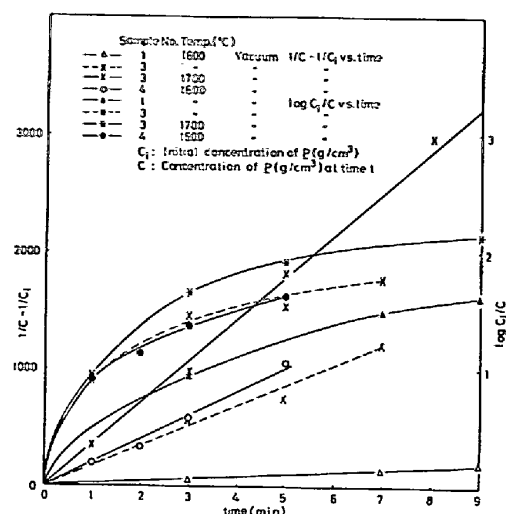


Fig. 13. Relation between  $\log C_t/C$  or  $1/C - 1/C_i$  and time.

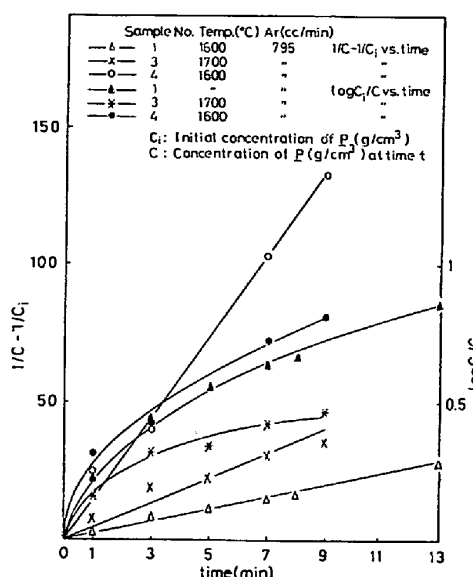


Fig. 12. Relation between  $\log C_t/C$  or  $1/C - 1/C_i$  and time.

min についてもいえる。試料 No. 3, 4 についてはそれぞれ Si 含有量, Ar 流量の脱リン速度に及ぼす影響が現われている。次に真空中で試料 No. 2, 3 については 1600, 1700°C, No. 4 については 1600°C で処理した結果を Fig. 11 に示す。No. 3 では温度差の影響がほとんど見られず, また No. 3, 4 間にも脱リン速度にその差がほとんど現われていない。

次に以上の Ar 中, 真空中での脱リン反応機構を検討するために, Fig. 9, 10, 11 に示された結果につき試料 No. 2 を除き  $\log C_t/C$  ( $C_i$ : P の初期濃度,  $C$ : 各時間における P 濃度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )) と時間,  $1/C - 1/C_i$  と時間の関係を調べたのが Fig. 12, 13 である。 $\log C_t/C$

$C$  と時間の関係が直線ならば P 濃度について反応は 1 次,  $1/C - 1/C_i$  と時間が直線関係にあれば 2 次といえるわけであるが, Fig. 12, 13 から明らかに各実験条件における各試料の実験結果とも  $1/C - 1/C_i$  と時間の間に直線関係が成立している。したがって脱リン反応は Ar 中, 真空中とも P 濃度について 2 次であることがわかる。ここで 1600°C, 真空中での試料 No. 2, 3, 4 について, それぞれ 7, 9, 5 min までの平均平衡  $P_2$  ガス分圧を (7) 式より求め, さらに  $P_1, P_4$  ガスの発生について検討して見る。 $p_{P_2}$  および  $1/2 P_2(\text{g}) = P_1(\text{g})$ , ( $\Delta G^\circ = 32796 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>10)</sup>  $2P_2(\text{g}) = P_4(\text{g})$ , ( $\Delta G^\circ = 12353 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>10)</sup> を用いた  $p_{P_1}, p_{P_4}$  の計算値は No. 2, 3, 4 で  $p_{P_1}(\text{atm}) = 1.11 \times 10^{-8}, 2.15 \times 10^{-7}, 1.31 \times 10^{-6}$ ,  $p_{P_4}(\text{atm}) = 1.09 \times 10^{-14}, 1.56 \times 10^{-13}, 2.15 \times 10^{-10}$  で, それぞれの場合の  $p_{P_2}(\text{atm}) = 5.49 \times 10^{-7}, 2.07 \times 10^{-6}, 7.71 \times 10^{-5}$  と比べてほとんど無視できること, および脱リン反応が P 濃度の 2 次式で表わされる上記の事実から, リンはほとんど  $P_2$  ガスとして蒸発するものと思われる。

また蒸発したリンは, 同定してはいないものの Si-P 系平衡状態図によれば唯一の化合物 SiP は,  $>1130^\circ\text{C}$  で安定でないこと, リントラップに付着する赤色, 黄色物質の中, 後者は室温で燃焼すること, 悪臭のあること等の事実から単体の黄リン, および赤リンであることはほぼ確実である。

メタル中のリンが  $P_2$  ガスとして蒸発するならば, いずれの実験条件でもこの反応の律速過程は, ①: P がメタル表面で  $P_2$  ガスになる化学反応か, ②: 気相中の  $P_2$  ガスの移動のいずれかであろう。(脱リン速度が P 濃度

Table 3. Comparison between  $k_{obs.}$  and  $k_{calc.}^I$ .

Temp. (°C)	Sample No.	$k_{obs.}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )			$k_{calc.}^I$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
		Ar 217 cc/min	Ar 795 cc/min	Vacuum	
1 600	1	2.32 × 10 <sup>-2</sup>	3.62 × 10 <sup>-2</sup>	3.09 × 10 <sup>-1</sup>	8.16
	2			7.64 × 10 <sup>-2</sup>	4.70 × 10 <sup>-2</sup>
	3			2.84	2.51 × 10
	4	1.31 × 10 <sup>-1</sup>	2.35 × 10 <sup>-1</sup>	3.26	8.67 × 10 <sup>2</sup>
1 700	2			2.19 × 10 <sup>-1</sup>	1.06 × 10 <sup>-1</sup>
	3	6.39 × 10 <sup>-2</sup>	7.78 × 10 <sup>-2</sup>	5.82	6.04 × 10

の 2 乗に比例することから  $\underline{P}$  の移動が律速する可能性は除外される。これは浮遊溶解したメタルがよく攪拌されていることを示唆している。) 先ず①について検討する。Fig. 12, 13 の  $1/C-1/C_i$  と時間の関係から得られる直線の勾配から速度定数の実測値を求め、計算値と比較してみる。下記(3)式の  $k$  が実測値に相当するが、メタル表面における物質の蒸発速度式(Hertz-Knudsenの式)(4)を(3)式の形に変形すると(5)式となり、(5)式の中の(6)式で示される部分が計算値となる。

$$-dC/dt = kC^2 \dots \dots \dots (3)$$

$C$  :  $\underline{P}$  の濃度 (g · cm<sup>-3</sup>)

$k$  : 速度定数 (cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>)

$$w = A\sqrt{M_{P_2}/2\pi RT} \cdot T \cdot p_{P_2} \dots \dots \dots (4)$$

$w$  : リン蒸発量 (g · s<sup>-1</sup>)

$A$  : 試料表面積 (cm<sup>2</sup>)

$M_{P_2}$  :  $P_2$  の分子量 (g · mol<sup>-1</sup>)

$p_{P_2}$  :  $\underline{P}$  の平衡蒸気圧 (g · cm<sup>-1</sup> · s<sup>-2</sup>)

$R$  : ガス定数 (8.314 × 10<sup>7</sup> g · cm<sup>2</sup> · s<sup>-2</sup> · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>)

$$w' = A/V\sqrt{M_{P_2}/2\pi RT} \cdot K' \cdot (100/\rho)^2 \cdot C^2 \dots \dots (5)$$

$$k_{calc.}^I = A/V\sqrt{M_{P_2}/2\pi RT} \cdot K' \cdot (100/\rho)^2 \dots \dots (6)$$

$w'$  : リン蒸発量 (g · cm<sup>-3</sup> · s<sup>-1</sup>)

$V$  : 試料容積 (cm<sup>3</sup>)

$\rho$  : 試料密度 (g · cm<sup>-3</sup>)

$$K' = p_{P_2}/\underline{P} = 10^{2\Delta G^\circ/4.576 \cdot T} \cdot f_p^2 \cdot 1.0133 \cdot 10^6 \dots \dots \dots (7)$$

$$\Delta G^\circ = -29200 - 4.6T^{12} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(1/2P_2(g) = \underline{P}(\%)) \dots \dots \dots (7)$$

$$\log f_p = [\%Si] \cdot e^{(S^I)}$$

$$e^{(S^I)} = 0.118 - 0.0930 [\%Si]/100 \quad (1600^\circ\text{C})$$

$$e^{(S^I)} = 0.118 - 0.0905 [\%Si]/100 \quad (1700^\circ\text{C})$$

..... (8) (後述)

実測値 ( $k_{obs.}$ ) および計算値 ( $k_{calc.}^I$ ) を Table 3 に示す。試料 No. 2 を除き  $k_{obs.}$  は  $k_{calc.}^I$  の  $1/2.25 \times 10^2 \sim 1/6.63 \times 10^3$  (Ar 気流中),  $1/8.87 \sim 1/2.66 \times 10^2$  (真空中) で、かなり  $k_{calc.}^I$  より低い。この結果から試料 No. 2 以外については反応の律速過程は①ではないと思われる。試料 No. 2 の真空中での実験では  $k_{obs.}$  が  $k_{calc.}^I$  に近いことから、この場合の反応の律速段階はメタル表面におけるリンの蒸発であろうと思われる。次に②について Ar 気流中での  $P_2$  ガスの移動速度定数を計算で求め  $k_{obs.}$  と比較検討してみる。Ar 中の  $P_2$  ガスの移動速度は(9)式で表わせるが、この式を(3)式と同形にすると(10)式で表示され、(10)式中の(11)式で表わされる部分が計算によつて求まる。速度定数 ( $k_{calc.}^{II}$ ) である。

$$\dot{n} = A \cdot k_g \cdot P_{P_2} / R \cdot T \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}) \dots \dots \dots (9)$$

$k_g$  : ガス移動速度定数 (cm · s<sup>-1</sup>)

$P_{P_2}$  :  $P_2$  の分圧 (atm.)

$R$  : ガス定数 (82.056 cm<sup>3</sup> · atm · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>)

$$-dc/dt = \{(A \cdot k_g \cdot M_{P_2} \cdot K \cdot f^2 \cdot 10^4) / V \cdot R \cdot T \cdot \rho^2\} \cdot C^2 \dots \dots \dots (10)$$

( $P_{P_2} = K \cdot a_p^2 = K \cdot f^2 (100C/\rho)^2$ ) :  $K$  は文献 (12) による。

$$k_{calc.}^{II} = (A \cdot k_g \cdot M_{P_2} \cdot K \cdot f^2 \cdot 10^4) / V \cdot R \cdot T \cdot \rho^2 \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \dots \dots \dots (11)$$

Temp. (°C)	1 600	1 700
Sample No.	4	3
A (cm <sup>2</sup> )	1.516	1.363
V (cm <sup>3</sup> )	0.175	0.151
ρ (g·cm <sup>-3</sup> )	4.040	4.802

$k_g = 10.898$  (Ar : 217cc/ min),  
 12.760 (Ar : 795cc/ min) : 1 600°C  
 $k_g = 12.331$  (Ar : 217cc/ min),  
 14.377 (Ar : 795cc/ min) : 1 700°C

$k_g$  の値は当実験条件で適用可能な (12) 式を用い, (13) 式から得た.

$$Sh = 2 + 0.5(Gr' \cdot Sc)^{0.25} + n(Re \cdot Sc^{0.5})^{0.62} \dots (12)$$

Sh : シャーウッド数, Gr' : 平均グラシヨフ数,  
 Sc : シュミット数, Re : レイノルズ数,  $n = 0.6^{14)}$

$$Sh = k_g \cdot d / D_{12} \dots (13)$$

d : 液滴直径 (cm)

$D_{12}$  : ガス拡散定数 (2 元系ガス中の)

なお, (12) 式の計算は下記諸数値によつた.

	1 600°C	1 700°C
$D_{12}^*$ : P <sub>2</sub> ガスの拡散定数 (P <sub>2</sub> -Ar 中) (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	1.410	3.219
$\eta^{**}$ : Ar ガスの粘度 (g·cm <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	5.653·10 <sup>-4</sup>	5.019·10 <sup>-4</sup>
$\rho$ : Ar ガスの密度 (g·cm <sup>-3</sup> )	4.480·10 <sup>-4</sup>	4.285·10 <sup>-4</sup>
$\kappa^{***}$ : Ar ガスの熱伝導度 (cal·cm <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	1.055·10 <sup>-4</sup>	9.364·10 <sup>-4</sup>
$C_p$ : Ar ガスの比熱 (cal·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.1244	
U : Ar ガスの線速度 (cm·s <sup>-1</sup> )	2.750 (Ar : 217 cc/min)	9.982 (Ar : 795 cc/min)
g : 重力の加速度 (cm·s <sup>-2</sup> )	980.7	

\*  $D_{12} = 1.8583 \cdot 10^{-3} \cdot T^{3/2} / P \cdot \sigma_{12}^2 \Omega^{11} \sqrt{1/M_1 + 1/M_2}^{15)}$   
 $T = (1873 + 298)/2, (1973 + 298)/2$  (K), P : 全圧 (atm.)  
 $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$   
 $\sigma_1, \sigma_2$  : Ar, P<sub>2</sub> の Lennard-Jones potential の定数 (Å)  
 $\Omega^{11}$  : 拡散定数の衝突積分 = 0.8904<sup>16)</sup> (1 600°C), 0.8832<sup>18)</sup> (1 700°C)  
 ただし,  $\epsilon_{12}/k = \sqrt{\epsilon_1/k \cdot \epsilon_2/k}$   
 $\epsilon_1/k, \epsilon_2/k$  : Ar, P<sub>2</sub> の Lennard-Jones potential の定数 (K)  
 $M_1, M_2$  : Ar, P<sub>2</sub> の分子量 (g·mol<sup>-1</sup>)  
 \*\*  $\eta = 2.6693 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{M_1 \cdot T} / \sigma_1^2 \cdot \Omega^{22}^{15)}$   
 $\Omega^{22}$  : Ar の粘度の衝突積分 = 0.8417<sup>18)</sup> (1 600°C), 0.9696<sup>18)</sup> (1 700°C)  
 \*\*\*  $\kappa = 15/4 \cdot R / M_1 \cdot \eta^{15)}$  R : ガス定数 = 1.987 cal·mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

Lennard-Jones potential の定数

	$\epsilon/k$ (K)	$\sigma$ (Å)
Ar	124 <sup>15)</sup>	3.418 <sup>15)</sup>
P <sub>2</sub>	621 <sup>16)</sup>	3.14 <sup>16)17)</sup>

$k_{calc}^{II}$  と  $k_{obs.}$  を比較してみると Table 4 の示すようになりに一致がみられるので, これら Ar 気流中の反応の律速過程は②であろう. 試料 No. 2 以外の真空中における実験については, 反応は前述のように P 濃度について 2 次であり,  $k_{obs.}$  が  $k_{calc}^{II}$  に比べかなり低いこと, および R. G. WARD による減圧 Ar 雰囲気中での高周波溶融 Fe-Mn(0.5~0.7 wt%) 合金からの

Mn の蒸発に関する研究<sup>19)</sup>における  $P_{Ar} > 10^{-1}$  mm Hg では, 反応は Ar 気流中の Mn の移動が律速するという結果と当実験における真空度 (1.8 mmHg) を考慮すれば, やはりこの場合も減圧された Ar 気相中の P<sub>2</sub> ガスの移動すなわち②が律速過程であると結論される.

3.3 相互作用助係数  $e_P^{S11}$  について

速度定数  $k_{calc}^I, k_{calc}^{II}$  の算出にはまず Fe-Si-P 合金の  $e_P^{S11}$  を知らなければならない. (8) 式の導出は [%Si] ≈ 0 の  $e_P^{S11} = 0.118^{19)}$  と計算で求めた [%Si] = 100 の  $e_P^{S11} = 0.250, 0.0275$  間を直線内挿したもので, [%Si] = 100 の  $e_P^{S11}$  は Si-P 系平衡状態図<sup>12)</sup>から 1 600, 1 700°C における  $P_{P_2} = 1$  atm. と平衡する [%P] = 13.4, 10.0 を読み, この値および (7) 式から Fe-P 系の  $P_{P_2} = 1$  atm と平衡する P の活量係数  $f_P (= f_P^{(P)} \cdot f_P^{S11})$  を求め, これに  $f_P^{(P12)}$  を代入して得た.  $k_{calc}^I, k_{calc}^{II}$  の算出に用いた, (8) 式により求めた  $e_P^{S11}$  は Table 4 に示す  $e_P^{S11}$  (I) であるが, 一方 Ar 気流中での反応の律速過程が Ar 気相中の P<sub>2</sub> ガスの移動であるとして,  $k_{obs.}$  から逆

算して求めた値は同 Table の  $e_P^{S11}$  (II) となる. 両者はかなりよく一致しているが, 1 600°C, [%Si] = 49.22 の場合は  $e_P^{S11}$  (I) よりいくらか低く, 1 700°C, [%Si] = 32.56 の場合はいくらか高く補正した値が妥当と思われる. また試料 No. 2 の真空中での反応がメタル表面における P<sub>2</sub> の蒸発で律速されるとすれば, この場合も  $k_{calc}^I$  の計算に用いた 1 600, 1 700°C [%Si] = 15.04 の  $e_P^{S11}$  (I) = 0.104 をいくらか高い値に補正 (実測値から逆算すれば  $e_P^{S11} = 0.115$  になる) した方が妥当である. いずれにしても Si の添加によるこのような著しい P の活量の上昇が本実験でのリンの蒸発除去を可能にしたの

Table 4. Comparison between  $k_{obs.}$  and  $k_{calc.}^{II}$ , and the estimation of  $e_p^{(SI)}$ .

Temp. (°C)	Sample No.	$k_{obs.}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )		$k_{calc.}^{II}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )		$e_p^{(SI)}$ (II)	$e_p^{(SI)}$ (I)
		Ar 217 cc/min	Ar 795 cc/min	Ar 217 cc/min	Ar 795 cc/min		
1600	2	$1.31 \times 10^{-1}$	$2.35 \times 10^{-1}$	$4.68 \times 10^{-1}$	$5.48 \times 10^{-1}$	0.111	0.104
	4					0.068	0.072
1700	2	$6.39 \times 10^{-2}$	$7.78 \times 10^{-2}$	$3.58 \times 10^{-2}$	$4.17 \times 10^{-2}$	0.115	0.104
	3					0.093	0.089

である。

#### 4. 結 言

(1) CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラッグ (塩基度=1.1~1.2, (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)=2.42) の炭素による脱リン反応は化学反応律速と思われる。

(2) 転炉スラッグの炭素による還元では FeO の還元が優先し、この還元がかなり進行した後 ((%FeO)≒6), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の還元反応が開始する。したがってスラッグと炭素の適当な接触方式, 接触時間, 還元温度を決めればスラッグ中の鉄分の≒60%がリンを含まない金属鉄として回収可能であろう。

(3) レビテーション法によるFe-Si-P合金の真空あるいは Ar 雰囲気での脱リン反応の律速過程は, [%Si]=15.04, 真空の場合を除き, 反応生成物 P<sub>2</sub> ガスの Ar 気相中での移動であろうと思われる, [%Si]=15.04 真空の場合はメタル表面におけるリンの蒸発反応が律速すると考えられる。

1700°C, 真空中で [%P]<sub>i</sub>=1.122, [%Si]=32.56 のものは 7 min 後 [%P]=0.005, 1600°C, Ar 気流中で [%P]<sub>i</sub>=1.019, [%Si]=49.22 のものは 7 min 後 [%P]=0.158 で, 同法による脱リンは速にかつ, 十分低い値まで達成可能なので, 還元により転炉スラッグから得た Fe-P-C 合金にフェロシリコンを添加し, 流滴処理等を利用すれば, 短時間で同スラッグ中の鉄はフェロシリコン (当然シリコン濃度は低くなっているが, 十分脱酸剤等に利用可能である。)として, またリンも高純度のものが回収可能と思われる。

(4) 以上をまとめて, 熔融転炉スラッグ中の鉄, リンをコークスで還元して Fe-P-C 合金を得, 同合金にフェロシリコンを添加後真空ないしガス吹込みにより, リンを気化除去後回収するプロセスを提案する。本法は鉄還元によるスラッグの融点の上昇を防ぐために, SiO<sub>2</sub> を加えて塩基度を下げざるをえないが, SiO<sub>2</sub> 添加は (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の活量を増大して, 脱リンを容易にしている点は長所である。また生成したスラッグは SiO<sub>2</sub> 分が高い

ため, そのまま高炉へ装入することは不可能であるが, 成分的に高炉スラッグと類似なため同スラッグと同様の方法で利用すれば, イオウによる弊害が少ないだけ得策であろう。

本研究結果の帰結として, フェロシリコンで転炉スラッグを還元し, リンを直接還元気化する実験<sup>1)</sup>を続行している。

終りに本研究に協力された東大工学部金属工学科松崎忠男君に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, p. 117
- 2) J. F. ELLIOTT: Thermochemistry for Steel-making Vol. I (1963), p. 707 [Addison Wesley Publishing]
- 3) F. A. COTTON and G. WILKINSON: Advanced Inorganic Chemistry (1962), p. 88 [Interscience Publishers]
- 4) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 221
- 5) E. T. TURKDOGAN: The Making Shaping and Treating of Steel (1964), p. 296 [U. S. Steel]
- 6) E. T. TURKDOGAN: The Making Shaping and Treating of Steel (1964), p. 347 [U. S. Steel]
- 7) 斎藤恒三, 佐野幸吉, 可知祐次: 新制金属講座, 冶金物理化学 (1957), p. 73 [日本金属学会]
- 8) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 学振第 19 委員会資料 19 委 9766
- 9) R. G. WARD: An Introduction to the Physical Chemistry of Iron and Steelmaking (1962), p. 122 [Edward Arnold]
- 10) JANAF Thermochemical Tables [Clearinghouse]
- 11) R. P. ELLIOTT: Constitution of Binary Alloys First Supplement (1965), p. 717 [McGraw-Hill Book Company]
- 12) J. F. ELLIOTT: Thermochemistry for Steel-making Vol. I (1963), p. 519 [Addison Wesley Publishing]
- 13) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy Vol. 2 (1974), p. 463 [Academic Press]
- 14) P. A. DISTIN, G. D. HLETT, and F. D. RICHARDSON: JISI 206 (1968), p. 821
- 15) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME 230 (1964), p. 744



- 
- 16) R. B. BIRD: Transport Phenomena (1960),  
p. 22 [John Wiley & Sons]
- 17) P. G. STECHER: The Merk Index (1968),  
p. 824 [Merk & Co.]
- 18) R. B. BIRD: Transport Phenomena (1960),  
p. 746 [John Wiley & Sons]
- 19) R. G. WARD: JISI, 201(1963), p. 11
- 20) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1971), p. 221  
[日刊工業新聞社]
-