

論 文

UDC 669.046.582 : 669.046.546

MgO 飽和 CaO-MgO-FeO_x-SiO₂ 系スラグ-溶鉄間のりん分配水渡 英昭*・井上 亮*²・高田 稔*³Phosphorus Distribution between Liquid Iron and MgO Saturated Slags of the System CaO-MgO-FeO_x-SiO₂

Hideaki SUITO, Ryo INOUE, and Minoru TAKADA

Synopsis :

Experiments have been made to study the phosphorus distribution between liquid iron and the CaO-MgO-FeO_x-SiO₂ slag equilibrated in a magnesia crucible in the temperature range 1550°—1650°C. The phosphorus distribution ratio (P₂O₅)/[P] increased with increasing CaO content and decreasing temperature. The maximum values of the distribution ratio were found to be present near the slag composition saturated with the tricalcium silicate and the magnesio wustite phases. The experimentally determined phosphorus content in metal disagreed with the phosphorus content estimated from the treatments proposed by Balajiva et al., Turkdogan and Pearson, and Healy over the present range of slag compositions, except by Flood and Grjotheim.

1. 緒 言

転炉では炉体保護の立場から高 MgO 操業が行われているため、スラグは MgO 飽和になっているものと考えられる。転炉スラグの MgO の溶解度は明らかではないし、また溶鉄と平衡する CaO-FeO_x-SiO₂ 系スラグの MgO の溶解度は従来の研究結果¹⁾²⁾ 間で異なっている。スラグ-メタル間の脱りんの関係式は分子論、イオン論の立場から実験的、理論的に導出されているが^{1)3)~8)}、おのおのの脱りんの関係式の導出に用いたりん分配のデータが異なっており、同一の実験室データを用いたおのおのの脱りんの関係式の比較検討は今までなされていない。近年、攪拌力を強化する点から LD 転炉の機能が見直され、上下吹併用の複合吹錬技術が開発されてきている。LD 転炉の精錬限界を知る上で、冶金反応のうち、特に脱りん反応のりん分配比をスラグ組成、温度の関数として求めることは重要であると考えられる。

2. 実 験 方 法

溶解には LaCrO₃ 製発熱体の抵抗炉を用いた。試料溶解用るつぼは電融マグネシア (内径 21 mm, 高さ 45

mm) を使用した。メタル試料 (25 g) は電解純鉄棒を切削加工によりるつぼ型にして用いた。スラグ (7~9 g) には試薬 CaO, SiO₂, MgO および FeO を使用した。りんは主にりん酸三カルシウム (Ca₃P₂O₈) としてスラグに添加したが、一部の実験ではりん酸二水素アンモニウム (NH₄H₂PO₄) または鉄-りん合金 (Fe-26%P) を用いた。装入スラグ中の初期 MgO 濃度は従来の研究²⁾ より予想される MgO の溶解度の約 70% に選んだ。スラグ中の P₂O₅ 濃度を分析精度内でできる限り低くすることにし、1 wt% 以下となるようにした。

五酸化りんで脱湿した高純度アルゴンガス (O₂ 濃度 1 ppm 以下) を、750°C に加熱した Ti, 500°C に加熱した Mg を通して脱酸した後、反応管下部より 200 ml/min で導入した。温度制御は PID 自動温度制御装置を用いて発熱体と反応管の間に挿入した Pt-40%Rh/Pt-20%Rh 熱電対により行つた。実験中 (3~6 h), ±2°C の範囲で実験温度を一定に保つことができた。実験温度は反応管下部よりマグネシア製保護るつぼ底に接するよう挿入した Pt-30%Rh/Pt-6%Rh 熱電対を用いて測定した。その結果、保護るつぼ内部底より高さ 3 cm におよぶ ±1°C の均熱帯が得られた。平衡到達後、反応

Trans. ISIJ Vol. 21 (1981) No. 4 に掲載 昭和 56 年 1 月 21 日受付 (Received Jan. 21, 1981)

* 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

*³ 東北大学選鉱製錬研究所 (現: (株)神戸製鋼所) (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Now Kobe Steel, Ltd.)

管上部より試料を Mo線に取り出し直ちに水中に急冷した。凝固スラグ層の厚さは中央部で 3~5 mm であることが認められ、未溶解マグネシアが懸濁していないことを顕微鏡観察により確かめた。

分析は JIS 法に準じて行つた。ただし、メタル中のりんはモリブデン青吸光度法 (JIS G 1214) によつて定量した。低濃度域 (0.01% 以下) のりん分析については他の方法⁹⁾¹⁰⁾ もそれぞれ試みたが定量結果に JIS G 1214 法と相違は見られなかつた。

3. 実験結果

Table 1 に本研究で得られたスラグ、メタル組成を示す。平衡到達時間を調べた結果、SiO₂ を含まない系では約 3 h、SiO₂ 濃度がより高く、FeO 濃度がより低い組成では約 5 h で平衡に達した。従つて本実験の溶解時間はスラグ組成にあわせて 3~5.5 h とした。

4. 考 察

4.1 りんの分配比

(i) スラグ組成

Fig. 1 に 1550°, 1600° および 1650°C における

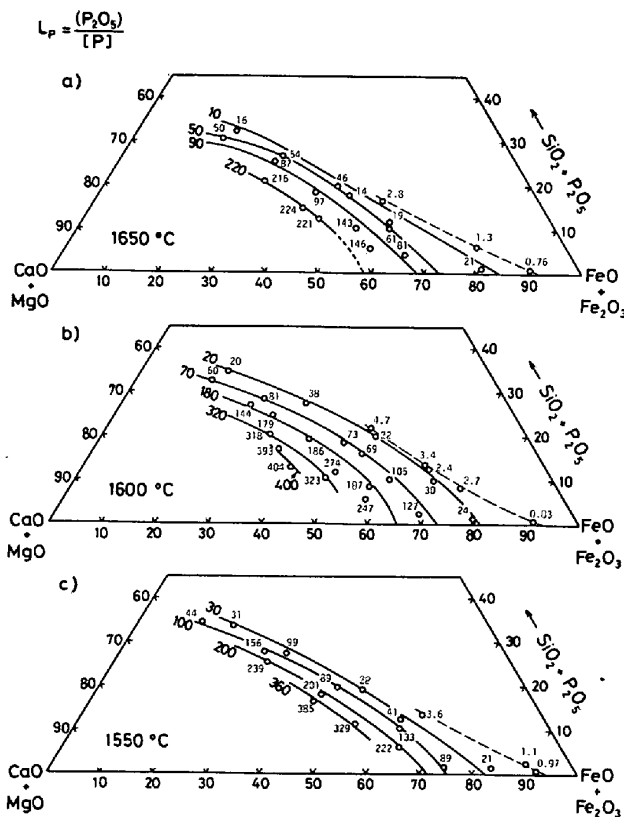


Fig. 1. Phosphorus distribution ratio $L_p = (P_2O_5)/[P]$ in $(CaO+MgO) - (SiO_2+P_2O_5) - (FeO+Fe_2O_3)$ system at (a) 1650°C, (b) 1600°C and (c) 1550°C plotted on a weight percent basis.

りんの分配比 ($L_p = (P_2O_5)/[P]$) をスラグ組成に対して図示した。スラグ組成の表示として本研究では平行投影法²⁾を用いて $(CaO+MgO) - (SiO_2+P_2O_5) - (FeO+Fe_2O_3)$ 擬三成分系で与える。本研究において上記擬三成分系表示は $(CaO+MgO) - SiO_2 - \Sigma FeO$ 系とほぼ等しくなる。Fig. 1 に示した破線上の点は MgO 飽和 $MgO - (SiO_2+P_2O_5) - (FeO+Fe_2O_3)$ 系スラグについての結果であり実線は本実験より得られた MgO 飽和 $(CaO+MgO) - (SiO_2+P_2O_5) - (FeO+Fe_2O_3)$ 系スラグのりんの等分配値曲線である。同一温度ではスラグ組成が CaO 固溶体、Ca₂SiO₄、および Ca₃SiO₅ と (Mg, Fe)O との各二重飽和組成に近づくほど L_p の値が大きくなつていく。1600°C における L_p の等値曲線から L_p の最高値は Ca₃SiO₅ と (Mg, Fe)O との二重飽和線付近で得られると推測される。これに対して、 L_p の値の最低値は各温度とも、MgO-P₂O₅-(FeO+Fe₂O₃) 系スラグを用いた場合に得られる。従来の研究¹¹⁾¹²⁾ におけるりんの分配を本研究結果と比較すると両者はよく一致しなかつた。この相違は従来の研究における MgO の溶解度と Fe₂O₃ 濃度が本研究結果と異なつていくことによると思われる。

(ii) マグネシア

温度の上昇により MgO の溶解度は増加する。Fig. 1 (a), (b), (c) に示したスラグ組成図中の同一点の L_p の値は温度の増加と共に減少していることがわかる。この理由は脱りん反応に及ぼす温度の影響と、図中の同一点における MgO 濃度の増加に伴う CaO 濃度の低下の影響の 2 点が考えられる。本研究の MgO 飽和 $CaO-MgO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ 系スラグと MgO 飽和 $MgO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ 系スラグでのりんの分配の結果を比較することにより MgO と CaO のりんの分配比に及ぼす違いが明らかとなる。Table 1 に与えた 1600°C における No. 9 と No. 32 の分配比はそれぞれ $L_p = 22$ と 4.7 である。さらに、No. 13 と No. 30 の分配比はそれぞれ $L_p = 30$ と 2.4 である。両スラグ組成において、SiO₂ 濃度と (FeO+Fe₂O₃) 濃度はほぼ等しいとみなすことができるので、 L_p の値は CaO が MgO に置き換わることによつて著しく低下することがわかる。この点は後述する各脱りん平衡式の検討結果と一致する。しかし、スラグ組成 (塩基度 $(CaO+MgO)/SiO_2$) によつてこの影響がどの程度変化するかは本研究結果から明らかではない。

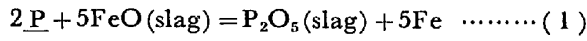
4.2 脱りん平衡式の検討

(i) BALAJIVA, QUARRELL および VAJRAGUPTA³⁾ の関係式

Table 1. Equilibrium slag and metal composition.

1650°C									
No	P	O	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Total
202	0.0364	0.117	27.7	31.68	16.5	1.34	21.6	0.586	99.4
203	0.0152	0.108	36.9	30.08	14.3	1.19	16.0	0.755	99.2
204	0.0134	0.154	28.0	25.69	27.2	2.59	15.7	0.717	99.9
207	0.0080	0.195	29.1	17.72	35.7	4.24	12.3	0.777	99.8
208	0.0164	0.186	22.5	19.13	39.3	3.43	14.1	0.747	99.2
209	0.0389	0.191	13.2	17.41	43.4	2.67	22.1	0.547	99.3
210	0.0038	0.138	37.1	14.06	33.3	6.26	8.30	0.852	99.9
211	0.0058	0.152	29.8	9.54	43.4	8.25	7.73	0.831	99.6
212	0.0127	0.195	21.0	9.31	51.8	6.61	10.2	0.770	99.7
213	0.0312	0.198	14.5	11.00	53.0	4.07	16.1	0.606	99.3
214	0.0101	0.179	23.6	3.49	51.8	11.9	7.67	0.816	99.3
215	0.0314	0.198	12.5	0.48	68.7	11.5	5.85	0.671	99.7
216	0.156	0.213	0.59	0.61	81.9	7.30	9.00	0.118	99.5
217	0.0999	0.201	0.87	16.36	49.9	2.80	29.0	0.283	99.2
218	0.0082	0.152	32.6	24.95	25.8	2.90	13.0	0.711	100.0
220	0.0043	0.141	40.8	20.05	23.3	5.58	8.78	0.927	99.4
224	0.0040	0.136	36.0	11.36	35.3	7.77	7.91	0.883	99.2
225	0.0054	0.142	29.6	4.77	45.1	11.1	8.09	0.787	99.4
236	0.148	0.218	0.90	5.88	70.8	5.51	16.1	0.186	99.4
1600°C									
No	P	O	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₃ O ₂	MgO	P ₂ O ₅	Total
2	0.0374	0.090	27.7	33.85	15.1	0.90	22.0	0.741	100.3
3	0.0154	0.079	38.0	31.68	12.6	0.86	15.1	0.920	99.2
4	0.0120	0.118	30.8	27.55	23.6	2.19	14.8	0.971	99.9
5	0.0225	0.120	20.7	26.50	30.8	2.83	17.5	0.857	99.2
6	0.0058	0.122	34.7	23.82	25.0	3.20	11.2	1.04	99.0
7	0.0049	0.124	29.8	18.16	34.3	4.74	12.0	0.910	99.9
8	0.0120	0.145	20.6	17.54	42.0	4.20	14.7	0.877	99.9
9	0.0348	0.178	11.5	19.22	48.0	2.93	17.4	0.757	99.8
10	0.0029	0.102	39.7	15.84	28.5	5.73	8.78	1.14	99.7
11	0.0039	0.117	32.0	10.73	39.7	7.19	8.56	1.07	99.3
12	0.0084	0.159	21.3	9.43	51.4	6.92	9.50	0.880	99.4
13	0.0256	0.174	11.7	9.20	60.6	5.64	11.2	0.763	99.1
14	0.0075	0.138	23.1	1.07	53.9	14.2	6.38	0.952	99.6
15	0.0298	0.164	12.2	0.51	69.3	9.67	7.34	0.709	99.7
16	0.157	0.189	0.24	0.63	81.5	9.07	8.10	0.130	99.7
17	0.105	0.180	0.20	13.41	59.3	4.32	22.0	0.353	99.6
18	0.0050	0.105	36.9	26.33	21.6	2.72	11.6	0.722	99.9
20	0.0026	0.120	39.8	19.48	26.8	4.40	8.44	0.828	99.7
23	0.0113	0.160	18.9	15.34	45.7	4.43	14.3	0.780	99.5
24	0.0024	0.116	35.7	9.70	38.2	8.23	7.14	0.775	99.7
25	0.0030	0.104	31.6	4.87	43.8	12.2	6.32	0.741	99.5
26	0.0049	0.146	28.2	7.59	47.0	8.37	7.31	0.914	99.4
30	0.107	0.183	0.73	12.59	60.8	3.87	21.4	0.254	99.6
31	0.0024	0.101	41.8	11.92	30.2	8.09	6.39	0.970	99.4
32	0.0844	0.166	0.92	21.52	46.3	2.34	27.9	0.399	99.4
40	0.0950	0.185	1.19	7.90	68.3	4.97	17.1	0.259	99.7
1550°C									
No	P	O	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Total
102	0.0216	0.077	28.9	33.02	16.3	1.24	19.2	0.679	99.3
104	0.0078	0.103	27.8	26.49	28.1	2.64	13.8	0.774	99.6
106	0.0038	0.106	36.9	24.39	24.9	3.34	9.11	0.910	99.6
107	0.0040	0.118	30.3	17.35	36.1	5.80	9.19	0.806	99.5
108	0.0090	0.114	22.5	18.97	39.4	4.25	13.3	0.798	99.2
109	0.0240	0.121	14.4	18.45	45.6	3.55	16.7	0.662	99.4
111	0.0029	0.108	30.2	10.12	44.8	7.50	6.27	0.953	99.8
112	0.0063	0.130	20.5	9.62	53.0	7.80	7.89	0.839	99.6
113	0.0175	0.140	14.9	11.45	54.8	5.63	12.2	0.719	99.7
116	0.165	0.178	0.38	2.21	81.1	7.60	7.99	0.177	99.5
117	0.0925	0.155	1.36	13.00	59.7	3.91	21.4	0.330	99.7
119	0.0052	0.100	33.2	27.00	23.7	2.89	11.9	0.813	99.5
122	0.0025	0.094	34.2	15.36	35.0	6.23	7.69	0.963	99.4
126	0.0039	0.114	25.2	5.14	52.3	10.6	5.41	0.866	99.5
128	0.0097	0.128	15.2	0.97	63.4	10.6	8.97	0.860	100.0
129	0.0314	0.146	8.58	0.48	74.1	8.70	7.20	0.648	99.7
133	0.0166	0.064	37.8	33.91	10.6	0.60	16.1	0.727	99.7
136	0.154	0.187	0.47	0.54	83.2	8.31	6.90	0.149	99.6

BALAJIVA ら^{3)~5)}は(1)式の脱りん反応式を考へて、その平衡濃度比 k_p と CaO 濃度の対数 ($\log (\%CaO) = 1.5 \sim 1.8$) との間に直線関係が成立することを見出した。



$$k_p = \frac{(\%P_2O_5)}{[P]^2(\%FeO)^5} \quad \dots\dots\dots (2)$$

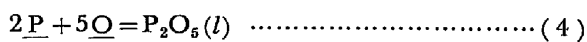
ただし $(\%P_2O_5)$, $(\%FeO)$ はスラグ中の P_2O_5 と FeO の重量パーセントである。

$$\log k_p = 11.80 \log (\%CaO) - C \quad \dots\dots\dots (3)$$

C は定数であり 1550°, 1585° および 1635°C ではそれぞれ 21.13, 21.51 および 21.92 である。MgO 飽和 CaO-MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ 系スラグの本研究結果から $\log k_p$ と $\log (\%CaO)$ の関係を求めた。各実験点のばらつきは大きかつたが、最小二乗法によつて求めた傾きは BALAJIVA らの直線の傾きと比較すると小さい。この理由は BALAJIVA らの用いたスラグ中の P_2O_5 濃度 (8~12%) および CaO 濃度 (30~57%) が本研究のそれらよりも高いためと思われる。さらに、CaO 濃度の増加と共に、その直線の傾きは大きくなる傾向を示した。

$\log (\%CaO)$ が 0.4 以上の結果について、二次回帰分析によつて整理して求めた各係数を一次回帰分析の結果と共に Table 2 に示す。回帰直線および二次曲線と実測値との標準偏差 σ を同時に Table 2 に示す。

製鋼温度では純粋な P_2O_5 液体は存在しないが、TURKDOGAN と PEARSON⁷⁾ は P_2O_5 の融解のエントロピー変化を 17.5 e.u (700K) と仮定して純粋な $P_2O_5(l)$ を標準状態とする次式の反応の標準自由エネルギー変化を求めている。



$$K_4 = \frac{\gamma_{P_2O_5} N_{P_2O_5}}{[P]^2 [O]^5} = \gamma_{P_2O_5} \cdot K_P \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\log K_4 = 36850/T - 29.07 \quad \dots\dots\dots (6)$$

[P], [O] はそれぞれメタル中のりんおよび酸素の重量パーセントであり、 $N_{P_2O_5}$ はスラグ中の P_2O_5 のモル分率を表す。 K_4 , K_P は(4)式の平衡定数および平衡濃度比である。

(1)式の平衡定数 K_1 は(4)式の標準自由エネルギー変化と TAYLOR と CHIPMAN¹²⁾の溶鉄中の酸素溶解度のデータより求まる。

$$K_1 = \frac{N_{P_2O_5} \gamma_{P_2O_5}}{[P]^2 \cdot N_{FeO}^5 \gamma_{FeO}^5} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\log K_1 = 5253/T - 15.40 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$\log k_p$ は(8)式より

$$\log k_p = \log (\gamma_{FeO}^5 / \gamma_{P_2O_5}) - 4 \log \Sigma (\%i / M_i)$$

Table 2. Parameters determined by the method of linear and quadratic form regression in a plot of $\log k_p$ against $\log (\%CaO)$.

Temp. (°C)	Linear regression			Quadratic regression			
	a	b	σ	a	b	c	σ
1650	7.51	-14.5	0.31	6.89	-11.0	-2.26	0.26
1600	7.19	-13.8	0.30	4.11	-3.86	-6.74	0.26
1550	7.24	-13.6	0.25	4.80	-5.13	-5.86	0.18

$$\log k_p = a \log (\%CaO) + b$$

$$\log k_p = a \{\log (\%CaO)\}^2 + b \cdot \log (\%CaO) + c$$

$$+ 5253/T - 22.53 \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで $\%i$ および M_i はスラグ中の i 成分の重量パーセントおよび i 成分の分子量を表す。 $4 \log \Sigma (\%i / M_i)$ 項は本実験スラグ組成範囲では 0.6~1.0 まで変化するが、この変化量は $\log k_p$ に比較するとほぼ一定とみなせる。従つて、(9)式の右辺第二項以降はスラグ組成に依存しない。(3)式と(9)式を比べると、 $\log (\gamma_{FeO}^5 / \gamma_{P_2O_5})$ は $\log (\%CaO)$ に比例することがわかる。 $\log (\%CaO)$ との関係について直線回帰を用いて一般式を求めた。

$$\log \gamma_{FeO}^5 / \gamma_{P_2O_5} = 7.60 \log (\%CaO) + 13980/T - 1.30 \quad \dots\dots\dots (10)$$

(10)式を(9)式に代入することにより次式が求まる。

$$\log k_p = 7.60 \log (\%CaO) - 4 \log \Sigma (\%i / M_i) + 19230/T - 23.83 \quad \dots\dots\dots (11)$$

CaO 以外のスラグ成分の $\log \gamma_{FeO}^5 / \gamma_{P_2O_5}$ 項に及ぼす影響を調べるために次の(12)式を考へた。

$$\log (\gamma_{FeO}^5 / \gamma_{P_2O_5}) = a \log \{(\%CaO) + \alpha_{MgO}(\%MgO) + \alpha_{FeO}(\%FeO)\} + b \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 a , b は定数であり、 α_{MgO} , α_{FeO} はそれぞれ MgO, FeO の CaO 当量である。 α_{MgO} , α_{FeO} を試行錯誤により求めた結果、 α_{MgO} , α_{FeO} の値として、0.3, -0.05 が得られた。 $(\log \gamma_{FeO}^5 / \gamma_{P_2O_5})$ と $\log \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO)\}$ の関係から各温度についての回帰直線の傾き a と切片 b を求めた。この傾きの平均値を用いて切片の温度依存性を求め次式を得た。

$$\log (\gamma_{FeO}^5 / \gamma_{P_2O_5}) = 8.42 \log \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO)\} + 17490/T - 4.65 \quad \dots\dots\dots (13)$$

(13)式を(9)式に代入することにより

$$\log k_p = 8.42 \log \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO)\} + 22750/T - 27.18 - 4 \log \Sigma (\%i / M_i) \quad \dots\dots\dots (14)$$

伊藤ら¹³⁾は BALAJIVA らの関係式において、 $\log (\%CaO)$ のかわりに $(\%CaO)$ を用いて脱りん式を導出している。本研究では $\log k_p$ が $(\%CaO) + 0.3(\%MgO)$ に比例するとして脱りん式を導出した。 Fig. 2 に \log

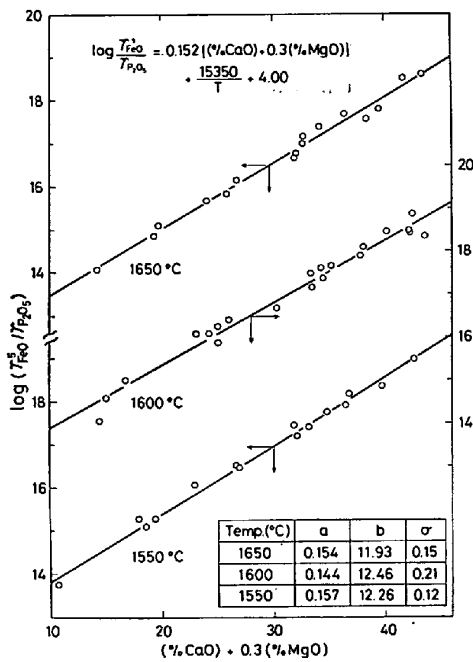


Fig. 2. Relationship between $\log(\gamma_{FeO}/\gamma_{P_2O_5})$ and $(\%CaO) + 0.3(\%MgO)$ at 1650°, 1600°, and 1550 °C. Three lines are calculated from Eq. (15).

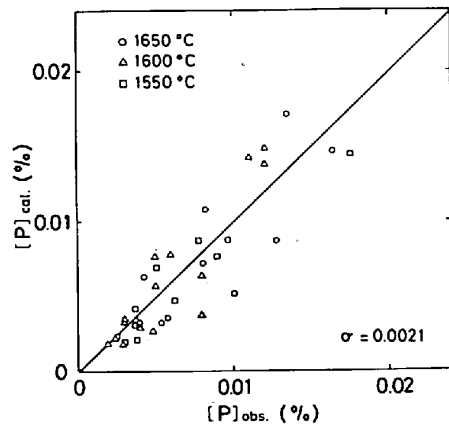


Fig. 3. Comparison of the experimentally observed phosphorus content in metal and the calculated phosphorus content from Eq. (11).

$(\gamma_{FeO}/\gamma_{P_2O_5})$ と $(\%CaO) + 0.3(\%MgO)$ との関係を示す。各温度における傾きの平均値および先に述べた方法により切片を求め次式を得た。

$$\log(\gamma_{FeO}/\gamma_{P_2O_5}) = 0.152\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\} + \frac{15350}{T} + 4.00 \dots \dots \dots (15)$$

Fig. 2 に示した各温度における直線は (15) 式より求めたものである。(15) 式を (9) 式に代入することにより

$$\log k_p = 0.152\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\} + \frac{20600}{T} - 18.53 - 4 \log \sum (\%i/M_i) \dots \dots (16)$$

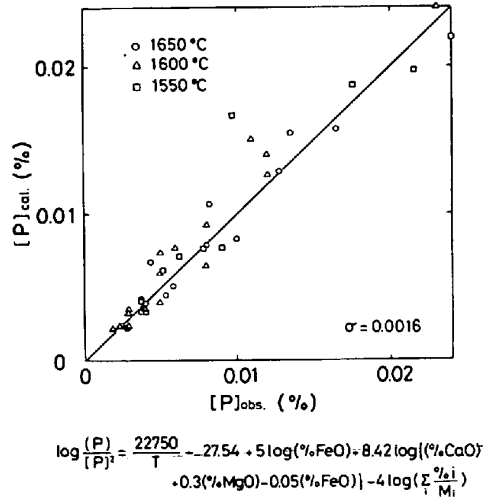


Fig. 4. Comparison of the experimentally observed phosphorus content in metal and calculated phosphorus content from Eq. (14).

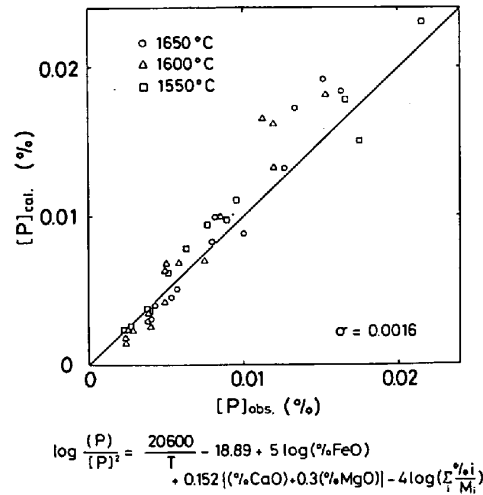


Fig. 5. Comparison of the experimentally observed phosphorus content in metal and the calculated phosphorus content from Eq. (16).

BALAJIRAらの求めた関係式(3)より得た計算値 $[P]_{cal}$ は実測値 $[P]_{obs}$ の約3~5倍の高い値を示した。本研究から求めた実験式(11), (14), (16)式を用いてメタル中のりん濃度を計算し、実測値との対比を行った。その結果を Fig. 3~5 に示す。(14)式, (16)式より計算したメタル中のりん濃度の方が(11)式より求めたりん濃度よりも実測値によく対応している。

(ii) TURKDOGAN と PEARSON の取り扱い⁷⁾。

TURKDOGAN と PEARSON⁷⁾ は FLOOD と GRJOTHEIM の理論⁶⁾を拡張し、(4)式の反応における P_2O_5 の活量係数を(17)式で表した。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -a \sum_i A_i N_i + b \dots \dots \dots (17)$$

ここで N_i はスラグ中の i 種の酸化物のモル分率である。 a, b, A_i は定数である。

TURKDOGAN らは実験データ^{3),5),14)}を用い切片 b の温度依存性を求めて次式を与えている。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12(22N_{CaO} + 15N_{MgO} + 13N_{MnO} + 12N_{FeO} - 2N_{SiO_2}) - 42000/T + 23.58 \dots (18)$$

TURKDOGAN らの求めた(18)式を本研究結果に適用して得られた $\log \gamma_{P_2O_5}$ の値は(5), (6)式より求めた $\log \gamma_{P_2O_5}$ の値よりも高い値を示した。さらに $\sum A_i N_i$ と $\log \gamma_{P_2O_5}$ との間の直線性も劣ることが明らかとなった。TURKDOGAN らが用いたスラグ組成の P_2O_5 濃度 ($N_{P_2O_5} = 0.01 \sim 0.2$), CaO 濃度 ($N_{CaO} = 0.4 \sim 0.78$) は本研究のそれらと比べて高い。TURKDOGAN らが述べているように(18)式の関係は限定されたスラグ組成についてのみ成立するものであると考えられる。そこで本研究結果を(5), (6)式に代入して $\log \gamma_{P_2O_5}$ を求め、(17)式の関係を満たすように試行錯誤により A_i を決定して(19)式を求めた。

$$\sum A_i N_i = 23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO} \dots (19)$$

$\sum A_i N_i$ と $\log \gamma_{P_2O_5}$ との関係を Fig. 6 に示す。最小二乗法によつて得られた回帰直線の傾き a および切片 b の値および標準偏差を Fig. 6 中の表に与える。前と同様の手法により次式を求めた。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.01 \{23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO}\} - 26270/T + 11.24 \dots (20)$$

(18)式と(20)式とを比較すると温度依存性が異なっている。Fig. 6 中に示した直線は(20)式から求めたものであり、これらの直線と実測値との間の標準偏差 σ を図

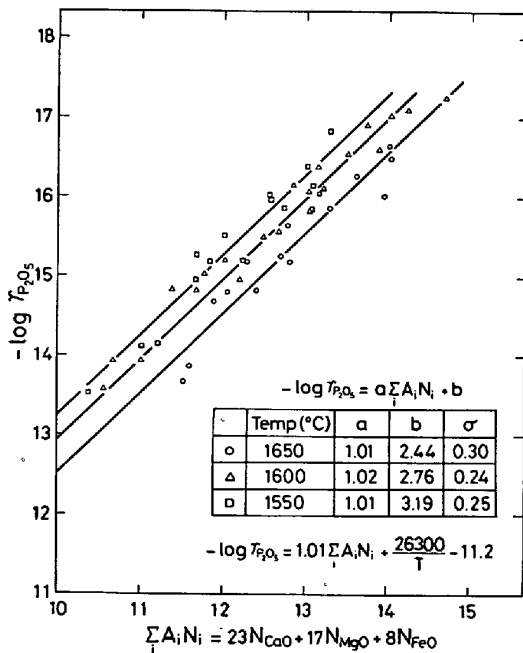


Fig. 6. Effect of slag composition and temperature on the activity coefficient of P_2O_5 .

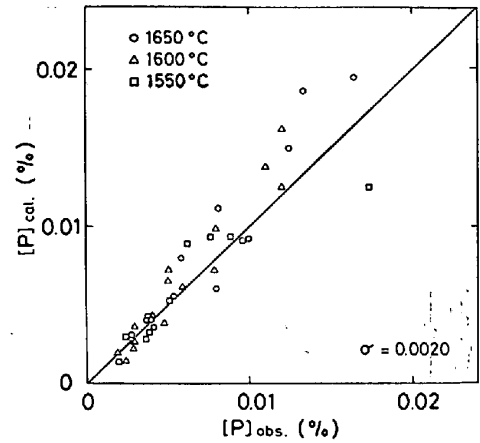


Fig. 7. Comparison of the observed phosphorus content in metal and the calculated phosphorus content from Eq.(23).

中の表に示す。

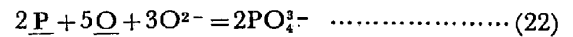
(6), (20)式より(21)式が導出される。

$$\log K_p = 63120/T - 40.31 + 23.2N_{CaO} + 17.2N_{MgO} + 8.08N_{FeO} \dots (21)$$

(21)式から求めたメタル中のりん濃度と実測値の対応を Fig. 7 に示す。計算値と実測値はかなりよく一致していることが明らかである。

(iii) FLOOD と GRJOTHEIM の取り扱い⁶⁾

溶融スラグの構成イオン種を仮定することにより、(22)式に示す脱りんイオン反応式の平衡濃度比 $K_{P_2O_5}^{1/2}$ は(23)式で与えられる。



$$K_{P_2O_5}^{1/2} = \frac{N_{PO_4^{3-}}^2}{[P]^2 [O]^5 N_{O^{2-}}^3} \dots (23)$$

ここで N はスラグ中の陰イオン分率, $[]$ はメタル相中の成分の重量パーセントを示す。

FLOOD と GRJOTHEIM⁶⁾ は平衡濃度比 $K_{P_2O_5}^{1/2}$ とイオン組成との間の関係を次式のように導出している。

$$\log K_{P_2O_5}^{1/2} = \sum_i N'_{M_i^{(+)}} \log K_{M_i^{(+)}} + f(\gamma) \dots (24)$$

ここで $N'_{M_i^{(+)}}$ はスラグ中の $M_i^{(+)}$ 陽イオンの等価イオン分率, $K_{M_i^{(+)}}$ は $2P + 5O + 3M_iO(l) = M_{13}P_2O_8(l)$ の反応の平衡定数, $f(\gamma)$ は種々の活量係数項を表す。

本研究で用いたスラグの構成イオン種として、陽イオンは Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} を、また陰イオンは O^{2-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , FeO_4^{2-} を仮定して $K_{P_2O_5}^{1/2}$ の計算を行った。3価の鉄イオンとして Fe^{3+} , FeO_2^- , FeO_3^- , $Fe_2O_4^-$ の各イオンを仮定することができるが、本研究では FLOOD ら⁶⁾の与えた値と比較するために FeO_4^{2-} イオンを仮定した。

log $K_{Ca^{2+}}$ および log $K_{Mg^{2+}}$ の値は $Ca_3P_2O_8(s)^{15)}$, $Mg_3P_2O_8(s)^{16)}$ の標準生成自由エネルギー, CaO および MgO の融点¹⁷⁾と融解熱¹⁷⁾, $Mg_3P_2O_8$ の融点¹⁷⁾と融解熱¹⁷⁾, $Ca_3P_2O_8$ の融点¹⁸⁾の各値から求めた.

$$\log K_{Ca^{2+}} = 81\,950/T - 34.64 \dots (25)$$

$$\log K_{Mg^{2+}} = 72\,070/T - 34.25 \dots (26)$$

ただし(25)式の導出において, $Ca_3P_2O_8$ の融解のエントロピは $Mg_3P_2O_8$ のそれと等しいと仮定した. ELLIOTT¹⁹⁾によつて求められている log $K_{Fe^{2+}}$ の値を用いると,

$$\log K_{Fe^{2+}} = 59\,320/T - 33.91 \dots (27)$$

$f(\gamma)$ 項を無視することにより, (23)~(27)式を用いて計算からメタル中のりん濃度を求めた. その計算値は実測値と比較して約 10 倍高かつた. この理由は, (25)~(27)式を求めるのに使用した熱力学数値が正しいとみなすならば, (24)式における $f(\gamma)$ 項を無視したことによる. ここで(24)式の $f(\gamma)$ 項は, 標準状態として純物質を選べば, 本研究の脱りん反応の場合, 次式で与えられる²⁰⁾.

$$-f(\gamma) = N'_{Ca^{2+}} \log \frac{\gamma_{Ca_3P_2O_8}}{\gamma_{CaO}^3} + N'_{Mg^{2+}} \log \frac{\gamma_{Mg_3P_2O_8}}{\gamma_{MgO}^3} + N'_{Fe^{2+}} \log \frac{\gamma_{Fe_3P_2O_8}}{\gamma_{FeO}^3} \dots (28)$$

ここで $\gamma_{M_3P_2O_8}$, γ_{M_1O} はスラグ $\sum [M_{13}(PO_4)_2 - M_1O]$ 中の $M_{13}P_2O_8(l)$ と $M_1O(l)$ の活量係数であり次のように定義される.

$$\gamma_{M_{13}P_2O_8} = a_{M_{13}P_2O_8} / N_{M_1^{(+)}} \cdot N_{PO_4^{3-}} \dots (29)$$

$$\gamma_{M_1O} = a_{M_1O} / N_{M_1^{(+)}} \cdot N_{O^{2-}} \dots (30)$$

$f(\gamma)$ 項はスラグ組成によつて変化する関数であり, 実験によつてのみ決定されるものである. 今, 第一近似として, $f(\gamma)$ を等価陽イオン分率の一次関係とみなし, $\gamma_{Ca_3P_2O_8} / \gamma_{CaO}^3$ などの活量係数比はスラグ組成によらず一定と仮定して $(\gamma_{Ca_3P_2O_8} / \gamma_{CaO}^3)^*$ と表す. この仮定の妥当性については後述する. 以上のことから log $K_{PO_4^{3-}}$ は次式で与えられる.

$$\log K_{PO_4^{3-}} = \alpha_{Ca^{2+}} N'_{Ca^{2+}} + \alpha_{Mg^{2+}} N'_{Mg^{2+}} + \alpha_{Fe^{2+}} N'_{Fe^{2+}} \dots (31)$$

ただし

$$\alpha_{M_1^{(+)}} = \log K_{M_1^{(+)}} - \log (\gamma_{M_{13}P_2O_8} / \gamma_{M_1O})^* \dots (32)$$

従つて, $\alpha_{Ca^{2+}}$, $\alpha_{Mg^{2+}}$, $\alpha_{Fe^{2+}}$ の各値は log $K_{PO_4^{3-}}$ と陽イオン分率の関係をプロットした図において, それぞれ $N'_{Ca^{2+}}=1$, $N'_{Mg^{2+}}=1$, $N'_{Fe^{2+}}=1$ に外挿することにより求まる. 本研究結果より得られた log $K_{PO_4^{3-}}$ と $N'_{Ca^{2+}}$, $N'_{Mg^{2+}}$ および $N'_{Fe^{2+}}$ との関係を示す Fig. 8 に示す. 図中白丸で示した点は CaO-MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ 系ス

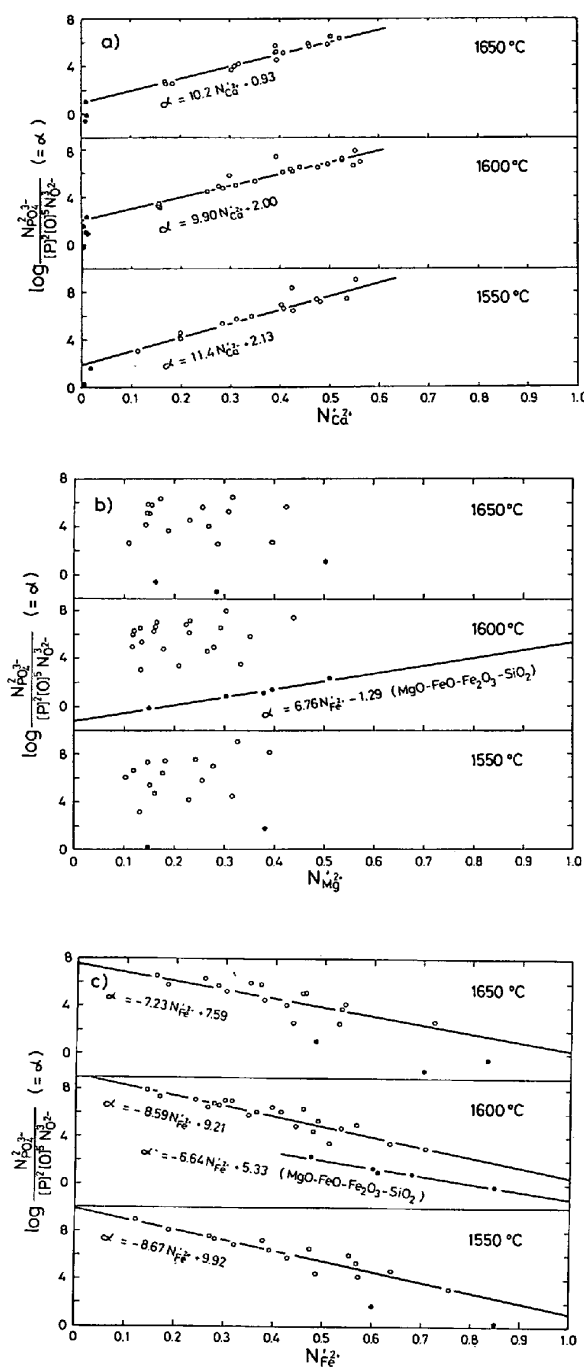


Fig. 8. The ideal equilibrium constant $K_{PO_4^{3-}}^{id}$ (on a logarithm scale) at 1650°, 1600°, and 1550°C versus the ionic fraction of (a) calcium (b) magnesium and (c) iron: ○ CaO-MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ system, ● MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ system.

ラグを用いた場合の結果であり, 黒丸は MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ 系スラグを用いた場合の結果である. CaO-MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ 系スラグを用いた場合には log $K_{PO_4^{3-}}$ と $N'_{Ca^{2+}}$ および $N'_{Fe^{2+}}$ との間にはよい直線性が得られたが, log $K_{PO_4^{3-}}$ と $N'_{Mg^{2+}}$ との間には相関が認められなかつた. 直線からのばらつきは(32)式の仮

Table 3. The values of $\alpha_{Ca^{2+}}$, $\alpha_{Mg^{2+}}$ and $\alpha_{Fe^{2+}}$.

Temp. (°C)	$\alpha_{M^{2+}}$	$\log K_{PO_4}^{id}$	Extrapolation		Multiple linear regression	by FLOOD et al.
			This work	Phosphate slag		
1 650	$\alpha_{Ca^{2+}}$	7.98	11.1	—	10.9	—
	$\alpha_{Mg^{2+}}$	3.23	—	—	1.94	—
	$\alpha_{Fe^{2+}}$	-3.06	0.36	—	0.56	—
1 600	$\alpha_{Ca^{2+}}$	9.11	11.9	10.7	11.1	10.2
	$\alpha_{Mg^{2+}}$	4.23	5.47*	5.94	5.29	7.16
	$\alpha_{Fe^{2+}}$	-2.24	0.62	1.17	0.92	1.16
1 550	$\alpha_{Ca^{2+}}$	10.3	13.5	—	12.4	—
	$\alpha_{Mg^{2+}}$	5.28	—	—	5.36	—
	$\alpha_{Fe^{2+}}$	-1.37	1.26	—	1.47	—

* MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ slag.

定および実験誤差以外に、スラグ中に3種の陽イオンが存在することによる。すなわち、ある種の陽イオンの等価陽イオン分率を定めても他の二種の陽イオンの等価イオン分率の比が変化するためにはばらつきが生じたものと考えられる。MgO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃系スラグを用いた場合にはMg²⁺, Fe²⁺イオンの二種類のみであるから、 $\log K_{PO_4}^{id}$ と $N'_{Mg^{2+}}$ (または $N'_{Fe^{2+}}$)との間に直線関係が認められる。Table 3に直線の外挿により得られたこれらの値を示す。

CaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅系^{21)~25)}、およびMgO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅²⁶⁾系スラグと溶鉄間のりん分配平衡の実験値を引用して、1600°Cでの $\log K_{PO_4}^{id}$ を求めた。その結果をFig. 9に示す。この場合、スラグは2種類の陽イオンのみを含むので、外挿により $\alpha_{Ca^{2+}}$, $\alpha_{Mg^{2+}}$, $\alpha_{Fe^{2+}}$ の各値を求めることができる。Fig. 9に示した以外に他の3つの研究結果²¹⁾²³⁾²⁴⁾を引用して各 α の値を求めた。引用した文献、スラグ組成範囲および得られた各 α の値はTable 4に示すように、 $\alpha_{Ca^{2+}}$ は比較的良好に一致した値が得られたが、 $\alpha_{Fe^{2+}}$ は0.34~5.34まで変化している。Table 3, 4に与えた $\alpha_{Mg^{2+}}$ の値を比べると、本研究から得られた $\alpha_{Mg^{2+}}$ の値は他の研究者らのデータから求めた値とよく一致しているが $\alpha_{Fe^{2+}}$ の値は異なっている。 $\alpha_{Ca^{2+}}$ の値は平均値を、また $\alpha_{Fe^{2+}}$ の値

Table 4. The values of $\alpha_{Ca^{2+}}$, $\alpha_{Mg^{2+}}$ and $\alpha_{Fe^{2+}}$ obtained from the data of other investigators^{21)~26)} and the slag compositions.

	CaO	FeO	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	$\alpha_{Ca^{2+}}$	$\alpha_{Fe^{2+}}$	$\alpha_{Mg^{2+}}$
O. PETER, et al. ²¹⁾	49~57%	3~23%	13~27%	2~4%	0.1~0.5%	3~11%	10.31	1.08	—
H. KNÜPPEL, et al. ²²⁾	37~58	0.1~42	10~41	—	4~5	0~14	10.83	2.15	—
H. KNÜPPEL, et al. ²⁴⁾	37~56	6~33	6~32	—	—	4~12	10.78	4.20	—
G. TRÖMEL, et al. ²⁵⁾	—	61~92	0.6~21	3~17	—	4~7	—	0.34	5.94
G. TRÖMEL, et al. ²⁵⁾	46~58	1.2~33	11~42	—	—	0.5~15	10.57	5.34	—
G. TRÖMEL, et al. ²³⁾	53~56	5~18	19~35	—	0.8~7	3~11	11.23	1.11	—

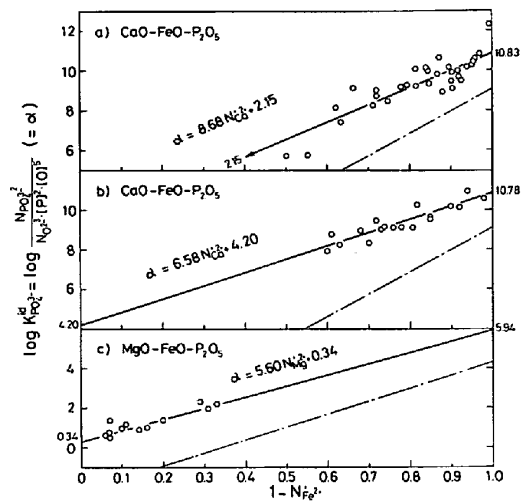


Fig. 9. The ideal equilibrium constant $K_{PO_4}^{id}$ (on a logarithm scale) at 1600°C calculated from the data of KNÜPPEL, et al. (a)²²⁾, (b)²⁴⁾, and TRÖMEL, et al. (c)²⁶⁾ versus the cationic fraction. (a dotted line represents the tie line between $\log K_{Fe^{2+}}$ and $\log K_{Ca^{2+}}$ or $\log K_{Mg^{2+}}$).

としては4.20以上の値を除いた平均値をTable 3中の5列目の欄(phosphate slag)に示す。限られたスラグ組成範囲であるが、Fig. 9に示すように直線関係が得られたのは(34)式の仮定が第一近似として成立することによる。本研究の珪酸塩系スラグから外挿により得られた $\alpha_{Ca^{2+}}$, $\alpha_{Mg^{2+}}$, $\alpha_{Fe^{2+}}$ の各値がりん酸塩系スラグのそれらの値とほぼ等しいことは興味のある結果である。このことは(22)式で与えた脱りん反応のような陰イオン反応に及ぼす他の陰イオンの影響は陽イオンに比べて二次的なものでしかないということの意味する²⁷⁾。

(31)式の各係数は本研究の $\log K_{PO_4}^{id}$ と $N'_{Ca^{2+}}$, $N'_{Mg^{2+}}$ および $N'_{Fe^{2+}}$ との関係を重回帰解析を行うことにより求めることができる。Table 3に重回帰解析により得られた $\alpha_{Ca^{2+}}$, $\alpha_{Mg^{2+}}$, $\alpha_{Fe^{2+}}$ の各値を与える。Fig. 10にそれらの値を用いて計算したメタル中のりん濃度と実測値の比較を示す。

FLOODとGRJORHEIM⁶⁾はWINKLERとCHIPMAN¹⁾の実験結果のうち1570~1638°Cで得られたものを用

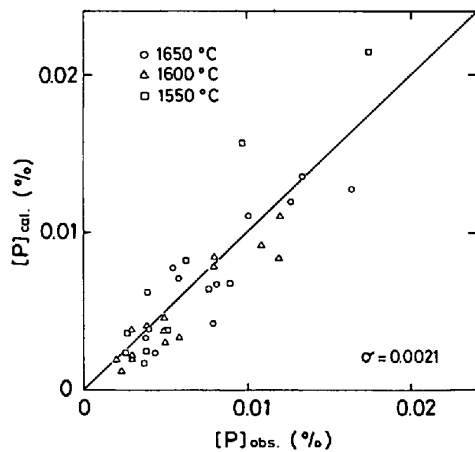


Fig. 10. Comparison of the observed phosphorus content in metal and calculated phosphorus content.

いて、 $\alpha_{Ca^{2+}}$ 、 $\alpha_{Fe^{2+}}$ を $N'_{Ca^{2+}}=1$ 、 $N'_{Fe^{2+}}=1$ まで外挿することにより求めている。 $\alpha_{Mg^{2+}}$ については、実測値に最も適合するように選んでいる。Table 3 に比較のために彼らの値を示す。FLOOD らが求めた $\alpha_{M_1^{(+)}}$ の値は $\alpha_{Mg^{2+}}$ を除いて本研究結果とよく一致している。本実験結果について FLOOD らの求めたパラメータを用いて計算したりん濃度は実測値と比較的よく一致しているが本研究の外挿または重回帰解によつて求めた方がわずかによかつた。

(iv) HEALY の取り扱い⁸⁾

HEALY⁸⁾ は $Ca_4P_2O_9(s)$ の生成自由エネルギー¹⁵⁾および P_2O_5 の活量に及ぼす CaO の影響を CaO- P_2O_5 二成分系²⁸⁾の実験結果から見積もつて、スラグ-メタル間のりんの分配比 $(\%P)/[\%P]$ をイオン論の立場から求めている。

$$\log(\%P)/[\%P] = 22\,350/T - 16.0 + 2.5 \\ \times \log(\%T, Fe) + 0.08(\%CaO) \dots\dots\dots (33)$$

本研究結果を用いて HEALY の式(33)より求めた値は実測値よりも低かつた。

5. 結 言

本研究で適用した従来のスラグ-メタル間のりん分配を表す関係式は FLOOD らの式以外は実験式である。分子論の立場からりん分配比のスラグ組成依存性を求める場合は、りん分配比は $(P)^{1/2}/[P]$ となり、一方イオン論の立場から導出される場合は $(P)/[P]$ の形で整理される。りん分配を表す関係式として、イオン論、分子論のいずれの関係式を用いても、かなりの精度でメタル中のりん濃度を予測することができることを本研究において示した。しかし、イオン成分の活量は求められないと

いう欠点はあるが、スラグ中のりんはりん酸塩イオンの形で存在しているために、脱りん式としては、(22)式で与えたイオン式で表示することが妥当であると考えられる。スラグ中のりん酸塩イオンは本実験のように P_2O_5 濃度が 1% と低い場合には PO_4^{3-} イオンを仮定できるが、 P_2O_5 濃度が高くなると $P_2O_7^{4-}$ イオン、 $P_3O_{10}^{6-}$ イオン等の重合イオンの存在も考えなければならない。第 4 章(iii)項で述べたが、りん酸塩スラグとりん濃度の低い本実験のスラグにおいて、 PO_4^{3-} イオンを仮定した(22)式の脱りん式の(32)式で与えたパラメータ $\alpha_{M_1^{(+)}}$ の値がよく一致した。これはりん酸塩スラグにおいて、重合イオンを考える必要がないということを意味するが、Fig. 10 に示した実験点のばらつきから判断して結論づけられず、今後検討すべき点である。

(22) 式の PO_4^{3-} イオンの場合は $\log(P)/[P]$ は $\log P_{O_2}^{5/4}$ に比例するが、 $P_2O_7^{4-}$ イオンの場合は $\log(P)^{1/2}/[P]$ が $\log P_{O_2}^{5/4}$ に比例することになる。スラグ中のりん酸塩イオンの形態はスラグ組成に依存するために、同一スラグ組成の下で、 P_{O_2} を変化させてりん分配を求めることにより、りん酸塩イオンの形態を求めることができる。しかし FeO を含むスラグではスラグ組成が変化するために厳密にはりん酸塩イオンの形態を決定できない。スラグ中のりん酸塩イオンの形態、すなわち各スラグ組成、温度に対して、りん分配比の P_{O_2} 依存性を求めることは phosphate capacity を求めることであり、この phosphate capacity の値はあるスラグ組成での任意の P_{O_2} のりん分配比を求めることができる点で重要なパラメータである。これらの詳細については別報で報告する。

おわりに本研究について御援助頂いた東北大学選鉱製錬研究所高橋愛和教授に心から感謝いたします。酸素分析を御引き受けいただきました住友金属工業鹿島製鉄所丸川雄浄氏、新日本製鉄堺製鉄所尾野均氏、日本鋼管福山研究所宮下芳雄氏および掘場製作所大浦政弘氏に深く感謝いたします。また本研究の一部は著者の一人(水渡)が日本鉄鋼協会より受けた昭和 54 年度石原・浅田研究助成金によるものであり記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. B. WINRLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 167 (1946), p. 111
- 2) G. TRÖMEL, K. KOCH, W. FIX, and N. GROßKURTH: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 969
- 3) K. BALAJIVA, A. G. QUARRELL, and P. VAJRAGUPTA: JISI, 153 (1946), p. 115

- 4) K. BALAJIVA and P. VAJRAGUPTA: JISI, 155 (1947), p. 563
- 5) P. VAJRAGUPTA: JISI, 158 (1948), p. 494
- 6) H. FLOOD and K. GRJOTHEIM: JISI, 178 (1952), p. 64
- 7) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175 (1953), p. 398
- 8) G. W. HEALY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 9) 前川静弥, 加藤清敏: 分析化学, 17 (1968), p. 597
- 10) 猪熊康夫, 遠藤 文: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1026
- 11) G. J. W. KOR: Met. Trans., 8B (1977), p. 107
- 12) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans.AIME, 154 (1943), p. 228
- 13) 伊藤幸良, 佐藤信吾, 河内雄二, 手塚英男: 鉄と鋼, 65 (1979), S737
- 14) W. A. FISCHER and H. vom ENDE: Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 1398
- 15) J. B. BOOKEY: JISI, 172 (1952), p. 61
- 16) J. B. BOOKEY: JISI, 172 (1952), p. 66
- 17) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer-Verlag]
- 18) W. FIX, H. HEYMANN, and R. HEINKO: J. Amer. Ceram. Soc., 52 (1969), p. 346
- 19) J. F. ELLIOTT, D. C. LYNCH, and T. B. BRAUN: Met. Trans., 8B (1975), p. 495
- 20) T. FØRLAND and K. GRJOTHEIM: Met. Trans., 8B (1977), p. 645
- 21) O. PETER, W. OELSEN, and W. von dem ESCHE: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 219
- 22) H. KNÜPPEL, F. OETERS, and H. GRUß: 同上 30 (1959), p. 253
- 23) G. TRÖMEL, W. FIX, and H. W. FRITZE: 同上 32 (1961), p. 353
- 24) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Stahl u. Eisen, 81 (1961), p. 1437
- 25) G. TRÖMEL and W. FIX: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 745
- 26) G. TRÖMEL and K. SCHWERTFEGER: 同上, 34 (1963), p. 101
- 27) K. GRJOTHEIM: JISI, 178 (1954), p. 354
- 28) K. SCHWERTFEGER and J. H. ENGELL: Arch. Eisuhüttenw., 34 (1963), p. 648