

寄 書

2CaO·SiO₂ と CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ スラグ間のりんの分配伊藤 公久*・柳沢 正和*²・佐野 信雄*³Phosphorus Distribution between Solid 2CaO·SiO₂ and Molten CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ Slags

Kimihisa ITO, Masakazu YANAGISAWA, and Nobuo SANŌ

Synopsis :

The equilibrium distribution ratio (Lp) of phosphorus between solid 2CaO·SiO₂ and molten CaO-SiO₂-Fe₂O₃ and CaO-SiO₂-FeO slags were determined in the temperature ranging from 1350°C to 1450°C.

It was found that Lp increased with increasing total iron content, regardless of the valency of iron. No dependence of Lp on temperature and CaO/SiO₂ in slags was observed.

These findings indicate that the ferrous and ferric oxides increase the activity coefficient of 3CaO·P₂O₅ in slags in the composition range studied. The data obtained by the present work confirmed that about 80% of phosphorus be removed from LD slags to 2CaO·SiO₂ which primarily precipitates on solidification.

1. 緒 言

転炉スラグ中には FeO, Fe₂O₃, MnO, MgO など有用な成分が多く含まれている。これらの成分を製鉄原料として経済的にリサイクルさせて利用するためには、転炉スラグ中の P₂O₅ を除去することが必要である。転炉スラグが凝固する際に、スラグ中の P₂O₅ の大部分が、ダイカルシウムシリケート (2CaO·SiO₂) 中に固溶して晶出することは広く知られており¹⁾、この原理を用いて P₂O₅ を濃化した 2CaO·SiO₂ 粒子を浮上分離させ、転炉スラグの脱りんを行う方法が提案されている²⁾。しかし、2CaO·SiO₂ とスラグ間のりん分配に関する熱力学データは、定量的には知られていないのが現状である。本研究では、2CaO·SiO₂ 粒子と、CaO-SiO₂-Fe₂O₃ および CaO-SiO₂-FeO 系スラグ間のりんの分配平衡を、EPMA を用いて測定した。

2. 実験方法

CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系 1350°C, 1400°C, 1450°C 各液相線上で 2CaO·SiO₂ 初晶域の組成のスラグ 3g になるように、試薬 CaCO₃, SiO₂, Fe₂O₃ を精秤、混合し、SiC 抵抗炉を用いて大気雰囲気、20%Rh-Pt りんつば中で溶解した。スラグが十分に溶解した後、あらかじめ作製した P₂O₅ を 5 wt% および 16 wt% 固溶させ

た³⁾ 2CaO·SiO₂ 粉末 (100~200 mesh) 3g を投入し、所定温度で 6h 保持し、添加した 2CaO·SiO₂ 固相とスラグとを十分平衡させた後急冷した。また、CaO-SiO₂-FeO 系スラグについても、スラグ 1g と、16 wt% P₂O₅ を固溶させた 2CaO·SiO₂ 粉末 1g を用いて、同様の実験を鉄るつば (10mmφ×40mm), Ar 気流中、1350°C, 1400°C で行った。平衡実験によつて得られた試料を EPMA 測定に供し、スラグ相と、固体 2CaO·SiO₂ 粒子は均一に混合しており、かつ析出相が存在しないのを確認したのちに組成既知の CaO-SiO₂-FeO-P₂O₅, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅ 系スラグ、および 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ より作製した検量線を用いて、スラグ中およびダイカルシウムシリケート相中の T. Fe, P₂O₅, SiO₂, CaO を定量した。実際には Fe₂O₃ 系スラグ中には全鉄量の一割前後の FeO が、また FeO 系スラグ中には Fe₂O₃ が存在しているので、平衡実験終了後の試料中の Fe²⁺/Fe³⁺ の値を、化学分析 (O-フェナントロリン吸光光度法) により求め、Fe₂O₃, FeO 濃度を求めた。以上の方法により、全成分の和で 100±2% 以内の精度を得ることができた。

3. 結果および考察

Fig. 1, 2 は CaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅ 系の 1350°C, 1400°C における結果を、3元系状態図上に示したもの

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 5 月 13 日受付 (Received May 13, 1981)

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

*² 東京大学工学部 (現: 小松製作所) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Komatsu Co., Ltd.)

*³ 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

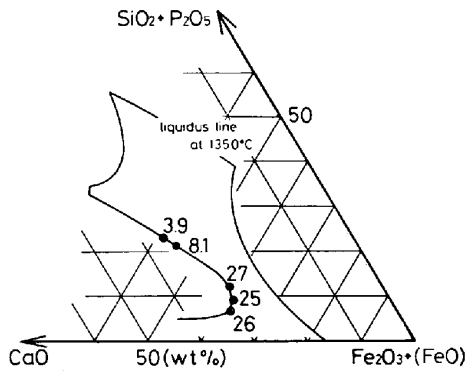


Fig. 1. L_p for the CaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅ system at 1350°C.

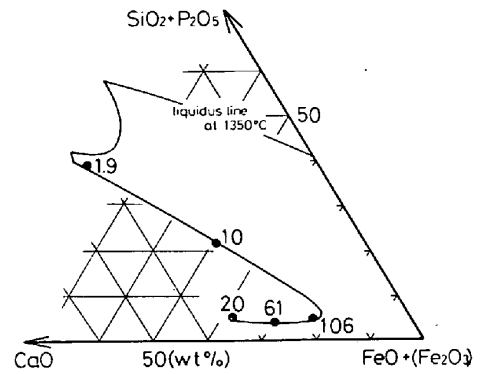


Fig. 3. L_p for CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ system at 1350°C.

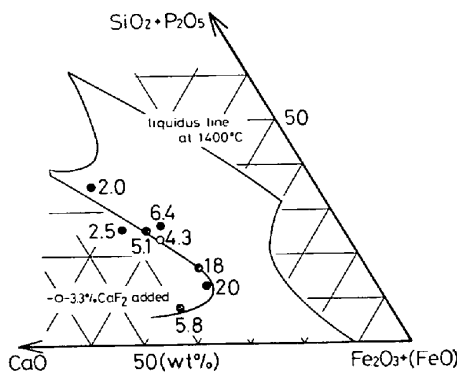


Fig. 2. L_p for the CaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅ system at 1400°C.

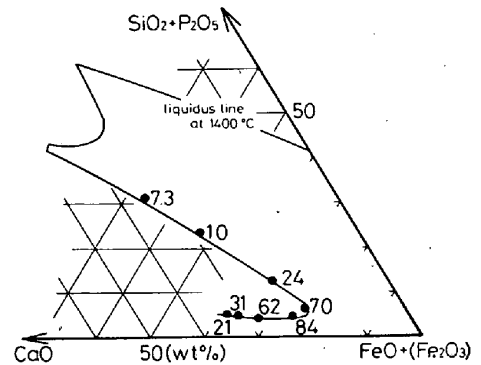


Fig. 4. L_p for CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ system at 1400°C.

である。なお P₂O₅ は SiO₂ に、FeO は Fe₂O₃ に加えて示した。図中の黒丸は、各スラグの EPMA による分析より得られた組成を示しており、各点の隣には、 P_2O_5 in 2CaO·SiO₂/P₂O₅ in slag で定義されるりん分配比 (L_p) の値が記入してある。また実線は、CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系スラグの各温度における液相線⁴⁾である。

Fig. 1, 2 から、どの温度においても、スラグの Fe₂O₃ (+FeO) 濃度が増加するとともにりん分配比が高くなっており、液相線のノーズの部分で最大値を示すことがわかる。低温の場合ほど、ノーズの部分でのりん分配比が高くなっているのは、液相線が高 Fe₂O₃ 側へシフトし、スラグ中 Fe₂O₃ (+FeO) 濃度が増加するためである。なお 1450°C の場合も同様の結果が得られた。Fig. 2 中の白丸は、スラグに 3.3 wt% の CaF₂ を添加した結果であるが、無添加のものとは比べて、さほど大きな差はない。

Fig. 3, 4 は 1350°C, 1400°C における CaO-SiO₂-FeO-P₂O₅ 系での実験結果を、Fig. 1, 2 と同様の形で示したものである。1350°C, 1400°C いずれの場合でも、スラグ中 FeO (+Fe₂O₃) 濃度が増加するとともに、りん分配比は高くなっており、CaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅ 系と同様の傾向が認められる。さらに、液相線のノーズの部分で最大のりん分配比を示している。

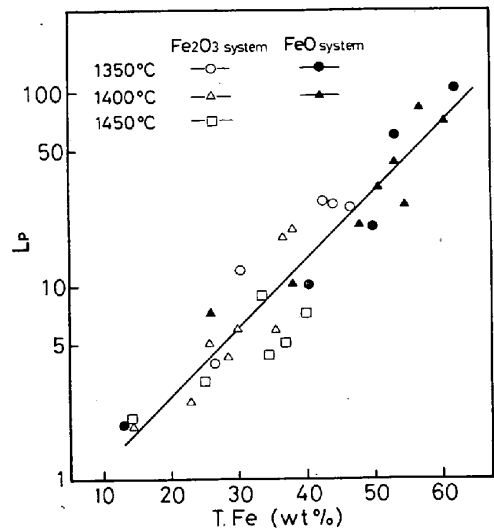


Fig. 5. Relation between L_p and T.Fe (wt%) in slags.

以上の結果を、スラグ中の全鉄濃度 (T. Fe) で整理したのが Fig. 5 である。りん分配比の対数と、スラグ中の全鉄濃度間の関係は、CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系、CaO-SiO₂-FeO 系のいかに問わず、一本の回帰直線で表すことができる。すなわち、2CaO·SiO₂-スラグ間のりん分配は、スラグ中の全鉄濃度に依存していることがわかる。一方、Fig. 5 からは、りん分配比の明確な温度依存

性は認められない。

Fig. 1~4 のいずれでも、スラグの CaO/SiO_2 は、ノーズの上側では、1.2~1.6 であり、ノーズの下側では、2.3~4.8 である。一方、りん分配比は、ノーズの部分で最大値をとり、その上側でも下側でもスラグ中の酸化鉄濃度の減少とともに小さくなっていく。このことから、りん分配比は、スラグの CaO/SiO_2 の値にはあまり関係がないことがわかる。

2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -スラグ間のりん分配比が 2 価、3 価の別なく、スラグ中の酸化鉄濃度に依存すること、およびダイカルシウムシリケート相を、2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -3 $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 二元系と見なせば、2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中の 3 $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 濃度すなわちその活量および活量係数がほぼ一定であることから L_p と 3 $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の活量係数との関係を示す (1) 式を考えると、

$$L_p = \frac{\text{wt}\% (3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{in } 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2}}{\text{wt}\% (3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{in slag}}} \approx k \frac{\gamma_{3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5}(\text{in slag})}{\gamma_{3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5}(\text{in } 3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)} \quad (1)$$

$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-FeO}$ or Fe_2O_3 系スラグ中の 3 $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の活量係数は、 L_p と同様 FeO , Fe_2O_3 の増加とともに増大することがわかる。溶銑脱りん平衡の研究⁵⁾では、スラグ-メタル間のりん分配比を最大にする、最適なスラグ中 FeO 濃度が存在した。この結果と本研究の結果から考えて、スラグの脱りん力を決定する一因として、 FeO がスラグの酸化力を増大させる働きと、スラグ中の 3 $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の活量係数を増大させる働きのつり合いが挙げられる。

尾野²⁾は、2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 浮上分離法による転炉スラグの脱りんに関し、 P_2O_5 分離度 40% を達成させるための条件として、スラグの FeO'_t ($=\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}$) を 30 wt% 以上にすることを挙げており、さらに、酸素上吹きにより粒鉄を酸化し、スラグを改質する方法を提案している。これは、スラグの流動性を良くして 2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子の浮上分離を促すという効果の他に、2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -スラグ間のりん分配比があまり温度、 CaO/SiO_2 には依存せず、 FeO , Fe_2O_3 濃度に依存しているという本実験の結果から見て、平衡論的にも妥当なものであると言える。2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶出前のスラグ中 FeO'_t が ≥ 30 wt% の場合、1350°C での晶出後の残融スラグ中 FeO'_t は ≥ 60 wt% となり、 $L_p \geq 15$ である。平衡論的にはスラグ中 P_2O_5 の約 80% 以上を 2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中へ移行させることが可能である。

また尾野⁴⁾は最近、2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子を用いた溶銑脱りん法について検討を行つているが、固-液反応による脱りんは認められなかつたと報告している。そこで、2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ による溶銑の脱りんの可能性を調べるた

め、純鉄るつぼ中 1300°C, Ar 雰囲気で、50 g の $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-FeO-P}_2\text{O}_5$ 系スラグに、10 g の 2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粉末を添加し、さらに純鉄薄片を浸漬して 12 h 平衡実験を行い⁵⁾、2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -スラグ-固体純鉄間のりんの分配比を測定した。なお純鉄中りん分析には、湿式分析を用い、その他は EPMA を用いた。その結果、 FeO ; 35.7 wt%, Fe_2O_3 ; 3.6 wt%, CaO ; 30.5 wt%, SiO_2 ; 25.8 wt%, P_2O_5 ; 5.7 wt% のスラグで、2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -スラグ間のりん分配比は 2.6、スラグ-固体純鉄間の分配比は 2040 であつた。これから 2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -炭素飽和溶銑間のりん分配比を計算すると⁵⁾ 1370 となり、2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子による溶銑の脱りんの可能性が示唆される。実際には 2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子を、酸化力のあるスラグ中に懸濁させた状態で脱りんを行うのが最も効果的であろうと思われるが、固-液反応の速度論的な検討がさらに必要である。

4. 結 言

- 1) 1350°C~1450°C において、2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-FeO-P}_2\text{O}_5$ 系および $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグとの間のりんの平衡分配比を測定した。
- 2) りん分配比は、スラグ中 FeO , Fe_2O_3 の増加とともに増大し、しかも FeO 系と Fe_2O_3 系の間に差は認められなかつた。
- 3) りん分配比の、温度および CaO/SiO_2 依存性は認められなかつた。
- 4) 2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 浮上分離法により、通常の転炉スラグ中 P_2O_5 の 80% 以上を 2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中へ移行させることが可能である。
- 5) 2 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子による溶銑脱りんの可能性がある。

文 献

- 1) 水渡英昭, 林田由美子, 高橋愛和: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1252
- 2) 尾野 均, 稲垣 彰, 榊井為則, 成田 裕, 満尾利晴, 野坂詔二, 合田 進: 鉄と鋼, 66(1980), p. 1317
- 3) W. FIX, H. HEYMAN, and R. HEINKE: J. Amer. Ceram. Soc., 52 (1969), p. 347
- 4) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. MCMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (1964), p. 228 [The American Ceramic Society]
- 5) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
- 6) 尾野 均, 榊井為則, 稲垣 彰, 森 久: 鉄と鋼, 67(1981), S127