

© 1983 ISIJ

溶銑処理温度における石灰系スラグと炭素飽和溶鉄間のりんの分配平衡

論文

伊藤 公久*・佐野 信雄*²

Phosphorus Distribution between CaO-containing Slag and Carbon-saturated Iron at Hot Metal Temperatures

Kimihisa ITO and Nobuo SANO

Synopsis :

In order to thermodynamically understand the dephosphorization behavior of hot metals, the equilibrium distribution of phosphorus between a solid iron strip and CaO-bearing slag was measured in the temperature from 1 200°C to 1 400°C as a function of slag composition, avoiding the possible violent CO evolution if carbon-saturated iron were used. The obtained result was then converted to the value for the hot metal system using available thermodynamic data of phosphorus in solid and liquid irons.

The results are summarized as follows :

- 1) The CaO-SiO₂-FeO system has very high dephosphorizing capacity when it is saturated with 2CaO·SiO₂.
- 2) The CaO-CaF₂-FeO system containing a large amount of CaO and CaF₂ has high L_p values, where L_p denotes the distribution ratio of phosphorus between slag and carbon-saturated iron.
- 3) When FeO content is low, the CaO-SiO₂-CaF₂-FeO system containing a large amount of CaO has very high phosphate capacity.
- 4) Iron oxide decreases the phosphate capacity of basic slags.
- 5) From the laboratory equilibration test of the CaO-bearing slags used in the practical hot-metal treatment, the partial pressure of oxygen at the slag-metal interface is estimated at 10^{-14} ~ 10^{-15} atm, which is ten times as high as that in the soda-ash treatment. This lies between the one determined by the reaction $Fe+1/2O_2=FeO$ and the one by $C+1/2O_2=CO$.

1. 緒 言

近年、鋼の使用条件が厳しくなり、鋼材材質の向上のために P, S 等の不純物元素の濃度をできるだけ低減することが望まれている。このため、従来の転炉のみの脱りに代わつて、溶銑段階で脱りんを行うことにより容易に低りん鋼を溶製し、さらにプロセス全体の CaO 原単位およびスラグ総量を低減させるという技術が、我が国の鉄鋼各社で開発されており、従来脱りん温度として考えられなかつた低温 (1 200~1 400°C) における脱りん平衡の情報が必要となつてきた。しかし、溶銑と FeO を含むスラグとを直接接触させたときに起きる CO ボイリングのために平衡実験が困難なこともあつて、溶銑脱りんの平衡論的研究は、ほとんどなされていないのが現状である¹⁾。

本研究では、このような事情を念頭に、溶銑の代わりに固体鉄を用いて平衡実験を行い、後に熱力学計算から

スラグ-溶銑 (炭素飽和溶鉄) 間のりんの平衡分配比を求めるといふ手法を用いて、1 200~1 400°C の温度範囲で CaO-SiO₂-FeO 系、CaO-CaF₂-FeO 系、CaO-SiO₂-CaF₂-FeO 系スラグについて平衡りん分配比の組成、温度依存性を測定し、検討を加えた。さらに後述の phosphate capacity (C_{PO_3}) を考えることにより、CaO 系スラグの脱りん力の統一的な評価を試みた。

2. 実験方法

2.1 実験原理

りんについて固体鉄と平衡するスラグは、その固体鉄と同じりん化学ポテンシャルを持つ炭素飽和溶鉄とも平衡するはずである。本実験で測定した固体鉄-スラグ間のりんの分配比を同一化学ポテンシャルにある固体鉄と炭素飽和溶鉄間のりん濃度比で除すことにより、炭素飽和溶鉄-スラグ間のりん分配比 (L_p) を求めることができる。固体鉄 (γ -Fe) と炭素飽和溶鉄のりん化学ポテン

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 16 日受付 (Received Mar. 16, 1983)

* 東京大学工学部 工博 (現: 東北大学選鉱製錬研究所) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

シャルが等しい場合、次の (1) 式が成立する。

$$\ln(x_P^s/x_P^l) = \Delta\mu_P^0/RT - \ln \gamma_P^* \quad \dots\dots\dots (1)$$

x_P^s : 固体鉄 (γ -Fe) 中のりんモル分率

x_P^l : 炭素飽和溶鉄中のりんモル分率

γ_P^* : 炭素飽和溶鉄中のりんの活量係数

ここで $\Delta\mu_P^0 = \mu_P^s - \mu_P^l(x)$ である。

μ_P^s : 固体鉄 (γ -Fe) 中のりん化学ポテンシャル

$\mu_P^l(x)$: Fe-P-C 合金中モル分率による無限希釈状態でのりん化学ポテンシャル

$\Delta\mu_P^0/RT$ は(2)式で与えられる¹⁾。

$$\Delta\mu_P^0/RT = 16.598 + 2.403 \times 10^{-5}T - 9.537T^{-1} - 12.505T^{-2} - 0.9836 \ln T \quad \dots\dots\dots (2)$$

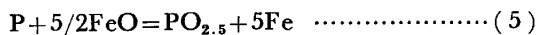
1600°C において FROBERG ら²⁾ によつて求められた $\ln \gamma_P^* = 1.80$ を、正則溶液モデルに基づき溶銑温度に外挿して求めた $\ln \gamma_P^*$ を (1) 式に代入することによつて、各温度における x_P^s/x_P^l を求めることができる。なお、911°C~1392°C の Fe-P 二元合金の安定相は、りん濃度が増加すると γ 相から α 相に変化する³⁾。固体鉄が α 相の場合は (3), (4) 式を用いて x_P^s/x_P^l (x_P^l : α -Fe 中のりんのモル分率) を求めることができる。

$$\ln(x_P^s/x_P^l) = \Delta\mu_P^0/RT - \ln \gamma_P^* \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta\mu_P^0/RT = 16.842 + 2.403 \times 10^{-5}T - 10.969T^{-1} - 12.505T^{-2} - 0.9836 \ln T \quad \dots\dots\dots (4)$$

2.2 実験方法

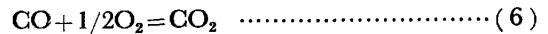
試薬特級 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , Fe_3O_4 , CaF_2 および特級 CaCO_3 を焼成して作製した CaO を混合予備溶解したスラグ約 50 g を、SiC 抵抗炉を用いて所定温度 (1200~1400°C) で純鉄るつぼ (内径 28 mm, 高さ 130 mm) 中に溶解した後、厚さ約 100 μ の純鉄薄板試料をスラグ中に浸漬し、脱水した Ar ガスもしくは CO-CO_2 混合ガス気流中で保持した。Ar ガスの場合は 60 ml/min, CO-CO_2 混合ガスの場合は、水分, CO_2 を除いた CO ガスと、脱水した CO_2 を分析用精密ガス混合器 (西独 Wösthoff 社製) を用いて混合し 180 ml/min の流量で、スラグ上約 10 mm に置いた内径 4 mm のアルミナ管の先端から吹きつけた。平衡時間は、いずれの場合も 12 h で十分であることを予備実験により確認した。



(5) 式の反応が平衡に達した後、固体鉄薄板試料をスラグ中より取り出し急冷する。鉄薄板に付着したスラグをクエン酸溶液中で超音波洗浄して完全に除去したものをりん分析に供した。りん分析には、硫酸ヒドラジン還元りん-モリブデン青吸光々度法を用いたが、 $\text{P} < 20$ ppm の試料については溶媒抽出モリブデン青吸光々度法によ

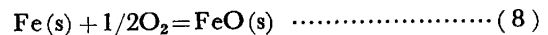
る微量りん分析法を用いることで、 $\text{P} > 1$ ppm までの定量を行つた。スラグは粉碎し磁選した後、全成分の化学分析を行つた。

混合ガスを用いた場合 P_{O_2} は (6), (7) 式で計算される。



$$\Delta G^\circ = -67500 + 20.75T \text{ cal/mol} \quad \dots\dots\dots (7)$$

FeO の活量は、仮想的な化学量論的固体 FeO を標準状態として (8), (9) 式より求めた。



$$\Delta G^\circ = -63310 + 15.62T \text{ cal/mol} \quad \dots\dots\dots (9)$$

3. 実験結果

3.1 CaO-SiO₂-FeO 系

Fig. 1 は CaO-SiO₂-FeO 系スラグの平衡りん分配比の温度依存性を 2 種類のスラグについて測定した結果である。図中白ヌキの印はスラグ-固体鉄間の平衡りん分配比であり、黒印はそれを炭素飽和溶鉄との分配比に換算したものである。どちらのスラグについても、平衡りん分配比の対数は絶対温度の逆数 (1/T) に対して直線的に増加している。1400°C でのスラグ-固体鉄間の分配比が直線から外れているのは、固体鉄が α 鉄に変態しているためであり、炭素飽和溶鉄との間の分配比に直すと直線上にのる。42%Fe₁O-29%CaO-24%SiO₂-5%P₂O₅ スラグの炭素飽和溶鉄との平衡りん分配比 (L_P) の温度依存性は (5) 式の反応を考えた場合、 $\Delta H^\circ = -26$ kcal/mol と求められるが、これは製鋼温度におけるさまざまな脱りん平衡式の温度依存性に比べて小さな値であり (例えば HEALY⁵⁾ は $\Delta H^\circ = -102$ kcal/mol と報告し

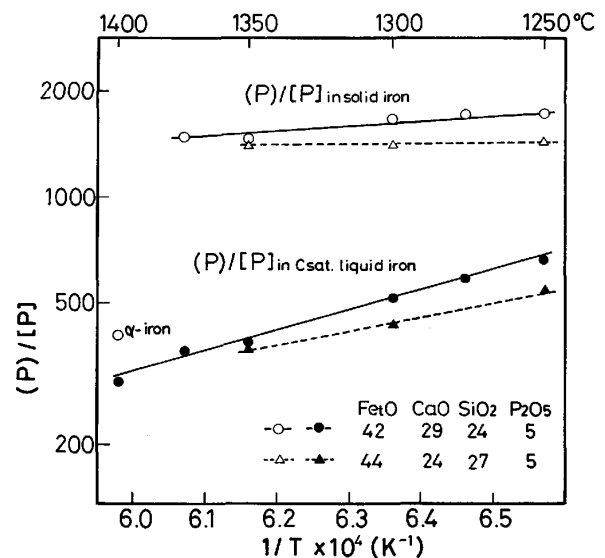
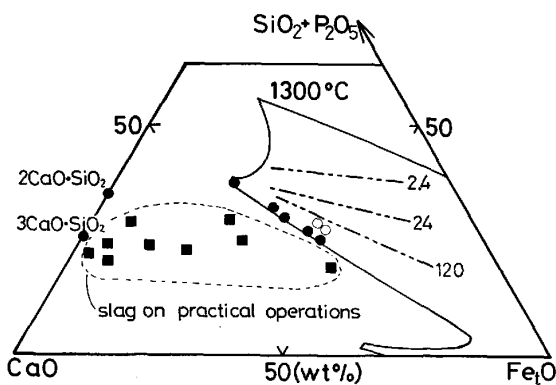


Fig. 1. Temperature dependency of (P)/[P] in CaO-SiO₂-FeO system.

ている.), 製鋼温度での測定値を単純に溶銑脱りに適用できないことを意味している。

Fig. 2 は 1300°C の CaO-SiO₂-FeO 3元状態図上に, 従来報告されている実験炉および実炉における溶銑脱りん試験で, 高いりん分配比 ($L_P \geq 200$) が得られたスラグを■印でプロットしたものである。脱りん試験は 1250~1380°C の温度範囲で行われたものであるが, これらのスラグは単一液相ではなく, 2CaO·SiO₂ や 3CaO·SiO₂ 相と共存したスラグであることがわかる。図中の2点鎖線は, 岩崎, 佐野¹⁾による 1300°C でのスラグ-炭素飽和溶鉄間の等りん分配比線であり, スラグの塩基度が高く FeO 濃度が高いほど, りん分配比が高くなることがわかる。しかし, 実際の溶銑脱りんでの高い分配比を与える 2CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂ 相共存域のスラグについては測定値がない。

Fig. 3 は, 1300°C における 2CaO·SiO₂ 飽和スラグ (●印) および同じ FeO 濃度で 2CaO·SiO₂ 飽和スラグより CaO 濃度が 3 wt% 低いスラグ (○印) の, スラグ-炭素飽和溶鉄間の平衡りん分配比 (L_P) を示している。Fig. 2 中に分析組成を Fig. 3 と同じ印で示すが, 飽和組成のスラグの分析結果は, 液相線によく



(●: 2CaO·SiO₂ sat., ○: not saturated)

Fig. 2. Slag composition of practical hot-metal treatment and those investigated in Fig. 3 at 1300°C plotted on the CaO-SiO₂-FeO ternary diagram.

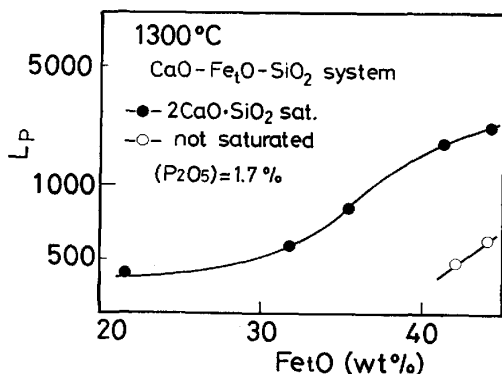


Fig. 3. Relation between L_P and Fe_tO (wt%).

のついている。2CaO·SiO₂ 飽和スラグの L_P は Fe_tO (=FeO+Fe₂O₃) の増加とともに増大しており, しかも同じ Fe_tO 濃度で CaO 濃度が 3 wt% 低いスラグの L_P と比べると約 2.8 倍になつている。これは, スラグの CaO の活量 (a_{CaO}) が 2CaO·SiO₂ 飽和線近傍で急激に増大しているためであると考えられる⁶⁾。

なお, スラグと共存している 2CaO·SiO₂ 粒子中には, 既に報告したとおり液相の 3~5 倍の P₂O₅ が固溶しており, 2CaO·SiO₂ と炭素飽和溶鉄間の平衡りん分配比は 5000~8000 という極めて高い値に達する。

3.2 CaO-CaF₂-FeO 系

スラグへの CaF₂ の添加が脱りに効果的であることは数多く報告されている。そこで, CaO-CaF₂-FeO 系スラグと炭素飽和溶鉄間の平衡りん分配比の組成依存性について 1300°C で測定を行った。

Fig. 4 は 1300°C における実験結果を CaO-FeO (+Fe₂O₃+P₂O₅)-CaF₂ 擬3元状態図上に示したものであり, CaO-CaF₂-FeO 系の状態図から推定した 1300°C での CaO, CaF₂ 飽和線および2液相領域を併記した。なお, P₂O₅ 濃度はすべてのスラグで 3~4 wt% に保つた。図中の各点の横に記入してある数字は, スラグ-炭素飽和溶鉄間の平衡りん分配比である。図より, Fe_tO (FeO+Fe₂O₃) 濃度が高く CaF₂ 濃度が低い左側の領域のスラグに比べて, Fe_tO 濃度が低く CaF₂ 濃度が高い右側のスラグのほうが高いりん分配比 ($L_P > 1400$) を示していることがわかる。本スラグ系は酸性成分が P₂O₅ だけであり, 非常に高塩基度のスラグであるように見えるが, このような場合 Fe₂O₃ は酸性酸化物としてふるまうことが知られている。図の左側のスラグでは, 同一雰囲気下で Fe₂O₃ ≈ 20 wt% であるのに対して, 右側のスラグでは 10 wt% 以下であり, 実際の塩基度は図の右側のスラグのほうが高く, しかも後に述べるように FeO, Fe₂O₃ がスラグ中の P₂O₅ の活量係数を増大させるため, Fe_tO 濃度の低い右側の領域のほうが高い分配

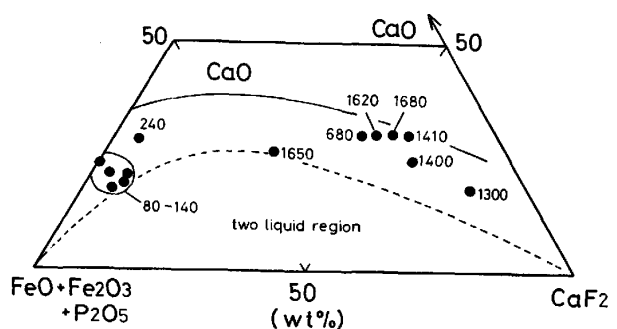


Fig. 4. L_P plotted on CaO-CaF₂-FeO ternary diagram at 1300°C.

比を示しているものと考えられる. なお, $\text{CaF}_2=48 \text{ wt}\%$ のスラグは $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}=41/9$ ($P_{\text{O}_2}=9.48 \times 10^{-12} \text{ atm}$, $a_{\text{FeO}}=0.72$) の混合ガスを用いて行つたものであるが, $\gamma_{\text{FeO}}=8.1$ という高い FeO の活量係数を示し CaF_2 の添加が γ_{FeO} を増大させていることがわかる.

3.3 CaO-SiO₂-CaF₂-FeO 系

現場の溶銑脱りんスラグは溶銑中の Si が酸化されてスラグ中に入るため, 必ず SiO₂ を含み, しかも最終スラグ中の FeO 濃度が 5 wt% 以下になつている. この事実を考慮して, 低 FeO 濃度での CaO-SiO₂-CaF₂-FeO 系スラグと炭素飽和溶鉄との間の平衡りん分配比を測定した. 特に脱りん反応におよぼす CaF_2 の効果を, 1) FeO の活量係数を増大させる, 2) スラグの塩基度を増大させ, りん酸イオンの活量係数を減少させる, の 2 つに分けて明らかにするため, スラグ-メタル系を CO-CO₂ 混合ガスと平衡させることにより, 一定酸素

分圧 (一定 a_{FeO}) のもとで測定を行つた.

Fig. 5 は, $P_{\text{O}_2}=1.32 \times 10^{-13} \text{ atm}$ ($a_{\text{FeO}}=0.090$, $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}=73/2$) の条件下で SiO₂ 濃度を 5, 15, 25 wt% と一定にしたスラグ中の CaO を CaF_2 で置換した場合の L_P の変化を示したものである. なお, スラグ中 P₂O₅ 濃度はすべてのスラグで 4~5 wt% に統一してある. 図中 L_P が 3000 を超えている点は, 固体鉄中のりんが分析限界 (1 ppm) 以下であつたものである. SiO₂(+P₂O₅) の濃度が一定の場合, CaO を CaF_2 に置換することによつて L_P は急激に減少する. これは, 本実験のスラグ組成では, CaO の方が CaF_2 よりもはるかに脱りん効果が大きいということを意味している.

Fig. 6 は, 1300°C, $P_{\text{O}_2}=1.32 \times 10^{-13} \text{ atm}$ での実験結果を CaO-CaF₂-SiO₂(+P₂O₅) 3元系状態図上に整理し, 等りん分配比 (等 L_P) 線として記入したものであり, 各点は分析組成を示している. なお FeO はすべてのスラグで 5 wt% 以下なので, 状態図からは省いてある. 図中の 1300°C の液相線⁸⁾からわかるように, 本系は CaO-SiO₂-FeO 系, CaO-CaF₂-FeO 系に比べて液相領域が広く, しかも CaO 飽和条件下での組成の選択範囲が大きいという特色がある. これは, 実際に溶銑処理を行う上で非常に有利であると言える. Fig. 6 より, スラグ組成が状態図中左下の CaO 飽和線に近づくにつれて, 分配比は大きく増加している. また, CaO 濃度を一定にして SiO₂ を CaF_2 で置換すると L_P が急激に増大することがわかる. これは, SiO₂ が CaF_2 よりもはるかにスラグを酸性にする作用が大きいことを意味しており, Fig. 5 における結果と合わせると, CaF_2 は CaO のような強い塩基性物質でも SiO₂ のような強い酸性物質でもない結論できる. なお, 工業的に最も重要であると思われる Fig. 6 の CaO 飽和領域では, 脱りん力が強すぎて固体鉄中のりんが分析限界 (1 ppm) 以

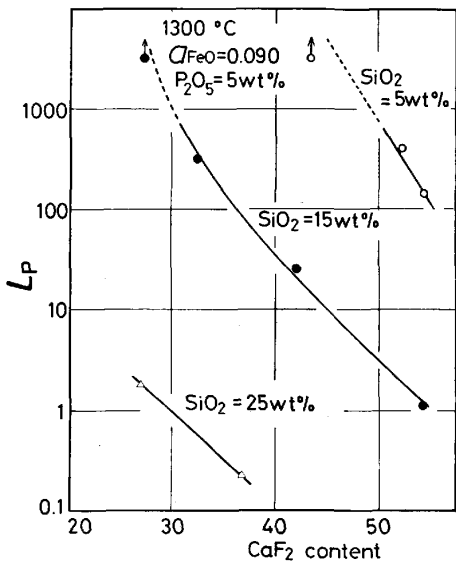


Fig. 5. Relation between L_P and CaF_2 content in slags with various SiO₂ contents at 1300°C.

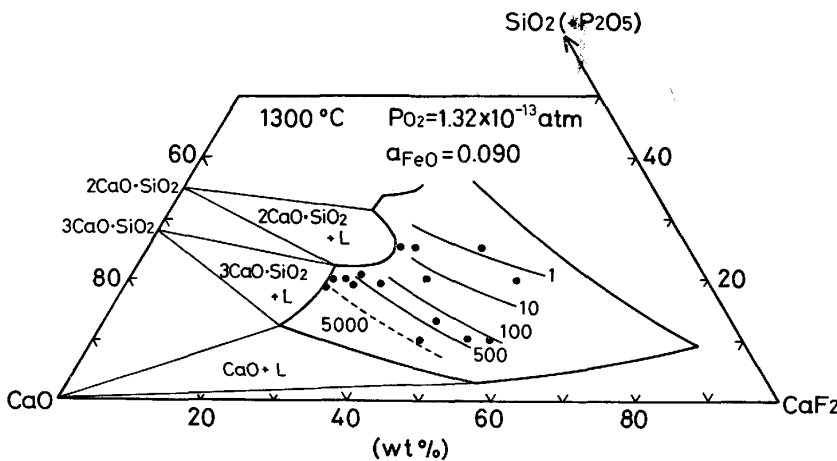


Fig. 6. Iso-phosphorus distribution curves for CaO-SiO₂-CaF₂ slags.

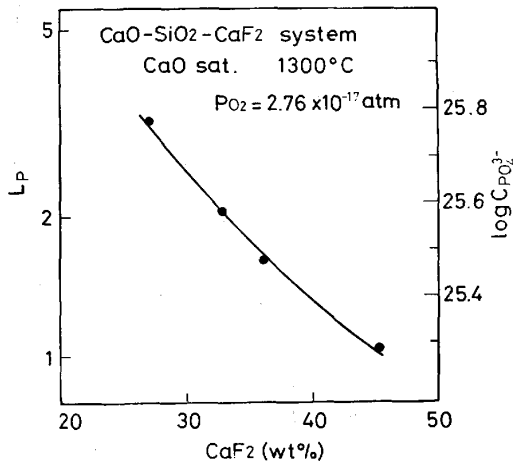


Fig. 7. L_P and $G_{PO_4^{3-}}$ along the CaO solubility line in CaO-SiO₂-CaF₂ system.

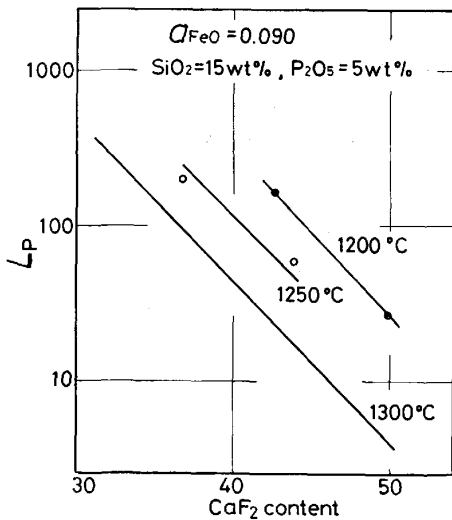
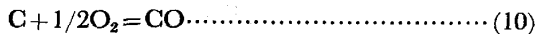


Fig. 8. Temperature dependency of L_P for the CaO-SiO₂-CaF₂ system.

下になり、スラグの L_P を測定することができなかつたため、1300°C で $P_{CO}=1$ atm, グラファイトのつぼを用いて (10) 式の反応により $P_{O_2}=2.76 \times 10^{-17}$ atm という低い酸素分圧下で、スラグと炭素飽和溶鉄とを平衡させて L_P を測定した。



$$\Delta G^\circ = -26700 - 20.95T(\text{cal/mol}) \dots \dots \dots (11)$$

Fig. 7 は CaO 飽和スラグの L_P と CaF₂ 濃度との関係を示したものである。この時、 $a_{FeO}=1.20 \times 10^{-3}$ であり、(5) 式より L_P が a_{FeO} の 5/2 乗に比例するとすれば、 $L_P=1$ は、 $a_{FeO}=0.090$ ($P_{O_2}=1.32 \times 10^{-13}$ atm) の時の $L_P=46000$ に対応している。したがって CaO 飽和スラグは、 $a_{FeO}=0.090$ の場合に換算すると 10^6 程度の L_P を示すことがわかる。また、CaF₂ 濃度が増大すると L_P は減少している。ここで脱りん反応として (5) 式を考えると、 $PO_{2.5}$ の活量係数 $\gamma_{PO_{2.5}}$ は、CaF₂

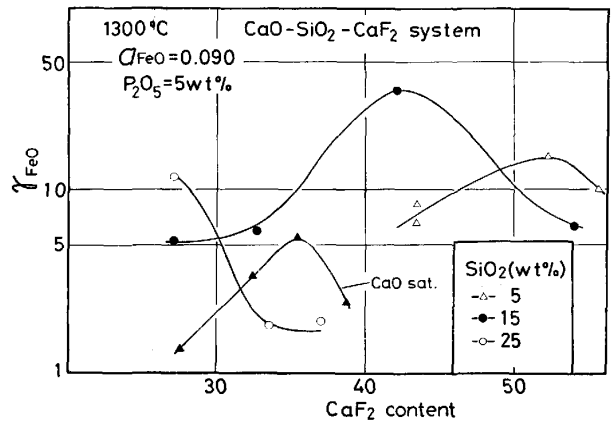


Fig. 9. Relation between the activity coefficient of FeO and CaF₂ content at 1300°C for the CaO-SiO₂-CaF₂ system.

の添加によつて増大していることがわかる。

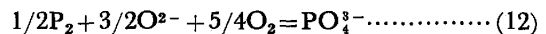
Fig. 8 は $a_{FeO}=0.090$ の条件下で 1200, 1250, 1300°C の各温度での L_P と CaF₂ の関係を表したものであるが、同一組成のスラグでは低温ほど高いりん分配比を示し、50°C 温度が下がると分配比は約 2.5 倍になり $\Delta H^\circ = -87$ kcal/mol が得られた。

Fig. 9 は、スラグ中の FeO 濃度から求めた FeO の活量係数 (γ_{FeO}) を示したものであるが、すべてのスラグで γ_{FeO} は 1 より高く、CaF₂ が γ_{FeO} を増大させていることを表している。

4. 考 察

同一分圧下におけるスラグの脱りん力を表す phosphate capacity ($C_{PO_4^{3-}}$)⁹⁾ を考えることにより、CaO 系スラグの脱りん力を統一的に比較することができる。

phosphate capacity は次の (12) 式 of ガス-スラグ反応を考え、(13) 式で定義される。



$$C_{PO_4^{3-}} \equiv \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{3/4}} = K_{PO_4^{3-}} \frac{a_{O_2}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} \dots \dots \dots (13)$$

$K_{PO_4^{3-}}$: (12) 式の平衡定数

$f_{PO_4^{3-}}$: りん酸イオンの活量係数

a_{O_2} : 酸素イオンの活量

(12) 式から、当然なこととして a_{O_2} すなわち塩基度が高く $f_{PO_4^{3-}}$ が小さいスラグほど高い phosphate capacity を持つ。

本研究で得られる、スラグ-固体鉄間の平衡りん分配比から phosphate capacity を求めることができる。(14) 式の反応を考えると、文献 3), 10) の熱力学的データを用いて固体鉄中のりんと平衡するりん分圧が求まり、1300°C, $\gamma\text{-Fe}$ では、 $C_{PO_4^{3-}}$ は (15) 式で表せる。

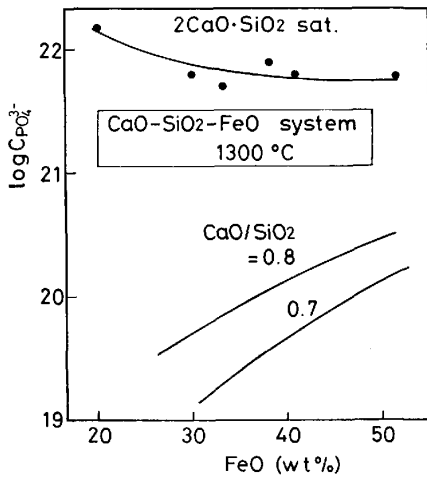


Fig. 10. Relation between the phosphate capacity and FeO (wt%) for the CaO-SiO₂-FeO system at 1300°C.

$$1/2P_2 = \underline{P} \text{ in solid iron} \dots\dots\dots (14)$$

$$C_{PO_4^{3-}} = 1.28 \times 10^4 \times \frac{(\% P)}{[\% P]_{in \gamma-Fe}} \times P_{O_2}^{-5/4} \dots (15)$$

Fig. 10 は、2CaO·SiO₂ 飽和域および岩崎ら¹⁰⁾の測定した CaO-SiO₂-FeO 系スラグの平衡分配比から計算した C_{PO₄³⁻} と FeO 濃度の関係を示したものである。なお、計算に使用した酸素分圧は、スラグの分析組成を用いて CaO-SiO₂-FeO 系スラグの FeO の活量データ¹⁰⁾から a_{FeO} を推定し、次式より求めた。

$$P_{O_2} = 1.75 \times 10^{-11} \times (a_{FeO})^2 \text{ (atm)} \dots\dots\dots (16)$$

図より、CaO/SiO₂=0.7, 0.8 のスラグの log C_{PO₄³⁻} は FeO の増加とともに 19 から 20.5 と増大していることがわかる。一方、2CaO·SiO₂ 飽和スラグ (CaO/SiO₂=1.1~1.2) の log C_{PO₄³⁻} は 22 付近の値を取り、FeO の増加とともにやや減少する傾向が見られる。

CaO-CaF₂-FeO 系の場合、Fe₂O₃≒70 wt%, CaF₂=3~6 wt% のスラグの log C_{PO₄³⁻} は、塩基度の増加とともに 20.0 から 21.0 まで増加している。また CaO≒30 wt%, P₂O₅≒4 wt% のスラグでは、CaF₂ が 45 から 54 wt% まで増加、すなわち Fe₂O₃ の減少にもなつて log C_{PO₄³⁻} は 21.4 から 21.7 に微増している。この値はまた、Fe₂O₃≒70 wt% のスラグのものよりも高くなつている。なお、スラグの P_{O₂} は HAWKINS¹¹⁾ のデータから見積もつた。

以上の結果から、比較的塩基度の高い領域では FeO は phosphate capacity を低下させていることがわかる。また著者はこの事実を Na₂O-SiO₂-FeO 系においても確認した¹²⁾。これは (13) 式で、FeO が両性酸化物であり、高塩基領域では a_{O²⁻} の増加にあまり寄与しないか、むしろ a_{O²⁻} を減少させる作用をする一方、りん酸イオ

ンとの相対的に反発的な相互作用¹³⁾により f_{PO₄³⁻} を増大させるためであると説明できる。ここで、りん分配比 L_P と C_{PO₄³⁻} との関係は (17) 式で書ける。

$$L_P = k \cdot C_{PO_4^{3-}} \cdot P_{O_2}^{5/4} \text{ (k: 定数)} \dots\dots\dots (17)$$

(17) 式からわかるように、高塩基スラグでは FeO は P_{O₂} を増加させるという面では L_P すなわち脱りんに寄与するが C_{PO₄³⁻} を低下させることで脱りに不利にも働いており、L_P の最大値を与える最適の FeO 濃度が存在することになる。

Fig. 11 は、FeO 濃度が 5 wt% 以下の CaO-SiO₂-CaF₂-FeO 系スラグの C_{PO₄³⁻} の CaF₂ 濃度との関係である。本系の測定は CO-CO₂ 混合ガスを用いて行つたので P_{O₂} は P_{CO}/P_{CO₂} の値から計算した。図より、CaO/SiO₂ が高いほど C_{PO₄³⁻} は高い値を示し、CaO/SiO₂ が一定の場合、CaF₂ の増加とともに C_{PO₄³⁻} は減少している。CaO 飽和組成のスラグでも log C_{PO₄³⁻} は CaF₂ の増加とともに 25.8 から 25.4 まで減少しているが、この値は CaO-SiO₂-FeO 系、CaO-CaF₂-FeO 系に比べてかなり高い値となつている。また、CaO/SiO₂=4 のスラグの log C_{PO₄³⁻} は 25.0 から 24.0 であり、これは CO/SiO₂=4 の CaO-SiO₂-CaCl₂ 系スラグの値¹⁴⁾ とほぼ等しくなつている。以上の比較から CaO-SiO₂-CaF₂-FeO 系スラグは高塩基度領域で、高い phosphate capacity を示し、脱りに非常に有利なスラグであると言える。しかし、CaF₂ を添加しすぎると phosphate capacity を低下させるので、必要最少限添加するのが望ましい。

現場の溶銑処理スラグを用いて 1300°C で同様の平衡実験を行つた。その結果を Table 1 に示す。なお γ_{MnO} は、スラグ-メタル間のマンガン分配比から求めた。平衡実験で得られた γ_{FeO} の値を用いて現場スラグ

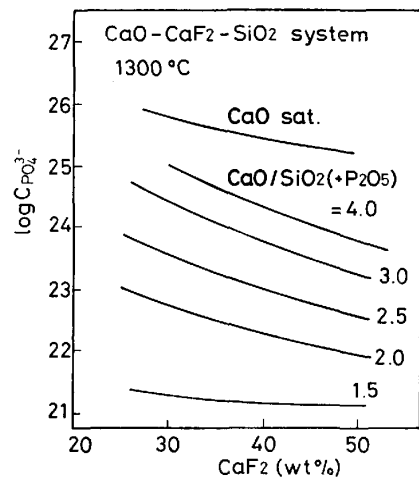


Fig. 11. Relation between log C_{PO₄³⁻} and CaF₂ (wt%) at 1300°C for CaO-SiO₂-CaF₂ system.

Table 1. Comparisons of plant hot metal treatments with equilibrated measurements.

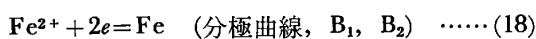
Slag	Temp.	log P _{O₂}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	CaCl ₂	SiO ₂
I after equilibration	1 206	—	1.10	—	42.4	17.3	—	12.5
	1 200	-14.1	1.10	0.01	48.2	16.6	—	13.5
II after equilibration	1 256	—	2.37	2.76	65.6	5.1	5.9	8.0
	1 300	-16.6	0.13	—	68.0	7.0	5.0	9.2

Slag	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	L _P	Log C _P O ₄ ³⁻	γ _{FeO}	γ _{MnO}
I	8.21	1.84	0.89	2.75	326	—	—	—
	10.4	2.28	2.07	2.24	1 400	25.2	8.34	14.7
II	7.84	0.4	0.5	1.23	156	—	—	—
	3.60	0.7	0.5	1.11	1.24	25.6	0.68	1.0

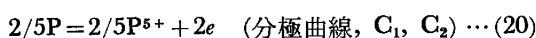
の P_{O₂} を見積り, phosphate capacity から現場スラグの平衡りん分配比を推定すると, I では 1 400, II では 3 500 と, 実績値よりはるかに高い値になる. これは, 本実験で測定した平衡りん分配比が, スラグ-溶銑界面の酸素分圧がスラグの FeO で決まる酸素分圧に等しい場合に到達しうる最大値を意味しているからである. 実際の溶銑処理の場合には, 溶銑中 C による FeO の還元反応が同時におきるため, 界面の酸素分圧は, 上記スラグ中の FeO 濃度で決まる酸素分圧より低い値になるはずである. また, C-CO 反応により, P_{O₂} = 2.76 × 10⁻¹⁷ atm に酸素分圧を制御して行つた実験 (II) では, L_P = 1.24 と, 実績値よりはるかに低い分配比を示し, 界面の酸素分圧が, 溶銑中の C で決まる値より高く, 実際には Fe-FeO 平衡で決まる値と C-CO で決まる値の間であると推定される. ここで, 現場処理におけるスラグ-金属間のりんが平衡に達していると仮定すれば, 平衡実験で得られた C_PO₄³⁻ と現場の実績 L_P を (17) 式に代入して P_{O₂} を求めると I では log P_{O₂} = -14.6, II では -14.9 と計算される. これは, 続報¹²⁾ で推定したソーダ灰処理時の界面の酸素分圧 log P_{O₂} = -15.4 より約 1 桁高い値である.

以下にこの間の事情を定性的ではあるが, 電気化学的に説明してみる.

Fig. 12 は, 炭素飽和溶鉄の脱りん概念を電位-電流図を用いて示したものである. カソード反応として



アノード反応として



を考える. 図中曲線 T₁, T₂ はアノード反応の和である. (19) 式の反応は, 核生成成長を伴いつ電極反応自身の性質から高い過電圧を必要とするので, A のような形の分極曲線になり, また, Fe, P に関する (18), (20)

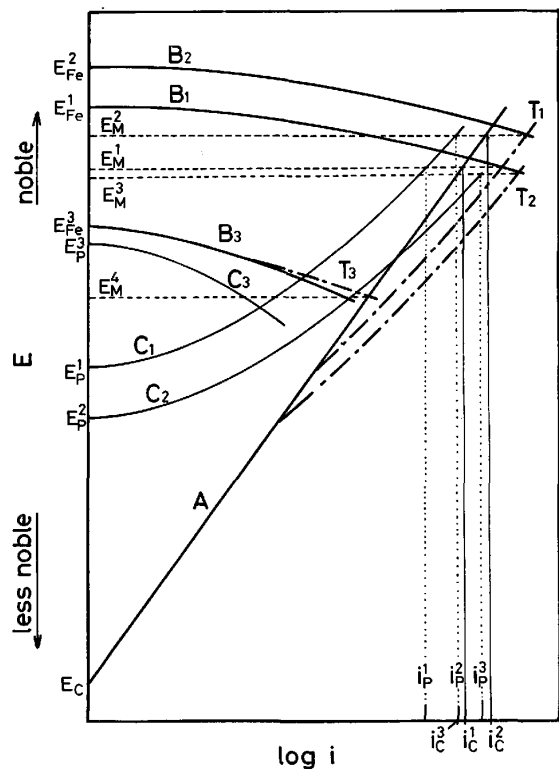


Fig. 12. Imaginary polarization curves for various electrode reactions to qualitatively interpret the behavior of phosphorus in the hot-metal treatment.

式の反応の分極曲線はそれぞれの電極反応の活性化エネルギーが低く, 交換電流密度が大きいために, 図中で比較的水平に近いと想像される. いま Fe²⁺/Fe の平衡電位を E¹_{Fe}, P⁵⁺/P の平衡電位を E¹_P とすると, 反応系の混成電位 E¹_M (すなわちスラグ-金属界面の酸素分圧に相当する) は, カソード反応の分極曲線 B₁ とアノード反応の分極曲線の和 T₁ の交点で与えられる. 図から明らかなように, 混成電位 E¹_M は (21) 式のカソード反応で決まる電位に近い値となる. すなわち実際の溶銑処理における界面の酸素分圧は, スラグの FeO によつて

決まる酸素分圧にかなり近いことが予想される。このときの脱りんおよび脱炭速度は i_p^1, i_c^1 で表される。ここで、 E_p^1 を一定にして E_p^2 を E_p^3 まで上げた場合を考える。これは、スラグ中の a_{FeO} を増大させた場合に対応しているが、このときの混成電位 E_M^2 は、 B_2 と T_1 との交点より求められ、 $E_M^2 > E_M^1$ となり、界面の酸素分圧は上昇し、脱りん速度 i_p^2 、脱炭速度 i_c^2 はともに増大する。また、 E_p^1 を一定にして、 E_p^2 を E_p^3 まで下げた場合を考える。これは、スラグ中の $a_{P^{5+}}$ を低下させることに対応しており、phosphate capacity のより高いスラグを用いた場合がこれに相当する。混成電位 E_M^3 は B_1 と T_2 との交点により求められ、 $E_M^3 < E_M^1$ となり、界面の酸素分圧は低下する。このとき脱りん速度 i_p^3 は増大し、脱炭速度 i_c^3 は減少する。すなわち、phosphate capacity の高いスラグを用いることで界面の酸素分圧は低下し、脱炭反応が抑制され、脱りん反応が優先的に進行することがわかる。

仮に溶銑処理中に酸素または酸化鉄の補給がなければ処理末期にはスラグ中酸化鉄濃度の低下に伴って、 E_p^1 は低下して E_p^2 に、また脱りんの進行によつて E_p^1 が上昇して E_p^3 となる。このため E_p^3 が混成電位 E_M^1 よりも貴になり、図のように復りんが起ることになる。

5. 結 言

溶銑処理温度である 1200~1400°C の温度範囲において種々の CaO 系スラグの平衡りん分配比の組成依存性および温度依存性を測定し、以下の知見を得た。

- 1) CaO-SiO₂-FeO 系スラグの 1250~1400°C の範囲におけるりん分配比の温度依存性は、 $\Delta H^\circ = -26$ kcal/mol であり、製鋼温度よりもはるかに小さい。
- 2) CaO-SiO₂-FeO 系スラグは、2CaO·SiO₂ 飽和域で高いりん分配比を与え、phosphate capacity は $\log C_{PO_3} = 22$ であつた。
- 3) CaO-CaF₂-FeO 系スラグでは、CaF₂、CaO の高い領域で高いりん分配比が得られ、1300°C では $\log C_{PO_3} = 21.4 \sim 21.7$ であつた。
- 4) 強塩基性スラグでは、FeO は phosphate capacity を減少させる。
- 5) FeO 濃度が 5 wt% 以下の CaO-SiO₂-CaF₂-FeO 系スラグのりん分配比の温度依存性は CaO-SiO₂-FeO 系スラグよりも大きく $\Delta H^\circ = -87$ kcal/mol であつた。
- 6) CaO-SiO₂-CaF₂-FeO 系スラグの phosphate

capacity は、スラグが塩基性になるにつれて急激に増大し、CaO 飽和領域では $\log C_{PO_3} = 25.4 \sim 25.8$ であつた。これは、CaO-SiO₂-FeO 系、CaO-CaF₂-FeO 系よりもはるかに高い値である。

7) CaO 系スラグに CaF₂ を添加することは、スラグの粘性を低下させるだけでなく、溶銑処理温度という比較的低温においてスラグへの CaO の溶解度を増大させ、塩基度の高い (phosphate capacity の高い) スラグを形成し、低い酸素分圧の下で脱炭反応を抑制しつつ脱りん反応を有利に進行させる効果がある。さらに CaF₂ の添加は、スラグ中の FeO、MnO の活量係数を増大させるため、溶銑処理中の鉄、マンガンのスラグへの酸化損失を低減させるという利点を持つ。しかし、CaF₂ 自体にスラグをより塩基性にする効果はなく、添加量が増加すると phosphate capacity が減少するので、必要最小限添加するのが望ましい。

本研究に対し、有益な御助言をいただいた川崎製鉄(株)技術研究所針間矢宣一博士に厚くお礼申し上げる。なお、本研究は昭和 57 年度日本鉄鋼協会石原、浅田研究助成金によりその一部が行われたことを付記する。

文 献

- 1) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
- 2) H. G. HADRY, M. G. FROBERG, and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans., 1B (1970), p. 1867
- 3) P. SPENCER and O. KUBASCHEWSKI: Arch. Eisenhüttenwes., 49 (1978), p. 225
- 4) O. KUBASCHEWSKY and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th edition (1979) [Pergamon Press]
- 5) G. W. HEABY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 6) 松下幸雄, 盛利貞, 不破 祐, 館 充, 森一美, 瀬川 清: 冶金物理化学 (1973), p. 63 [丸善]
- 7) 伊藤公久, 柳沢正和, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 342
- 8) The Committee for Fundamental Metallurgy: Schlackenatlas (1981), p. 64 [Verlag Stahleisen]
- 9) C. WAGNER: Metall. Trans., 6B (1975), p. 405
- 10) I. BARIN, O. KNACKE, and O. KUBASCHEWSKI: Thermochemical properties of inorganic substances Supplement-Bd (1977), p. 503 [Springer]
- 11) R. J. HOWKINS and N. W. DAVIS: JISI, 209 (1971), p. 226
- 12) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1838
- 13) 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 378
- 14) 寺島清隆, 橋本雅裕, 井上博文, 徳田正則, 大谷正康: 鉄と鋼, 68 (1982), S 960