

寄 書

溶銑処理温度における $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系
スラグと炭素飽和溶鉄間のりの分配平衡伊 藤 公 久*・佐 野 信 雄*²Phosphorus Distribution between $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ Slag and
Carbon-saturated Iron at Hot Metal Temperatures

Kimihsa ITO and Nobuo SANO

Synopsis :

The equilibrium distribution of phosphorus between $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ melts and carbon-saturated iron was indirectly measured at 1300°C using a solid iron strip.

The results are summarized as follows:

- 1) The logarithm of the phosphate capacity increases from 19.5 to 24.8 with increasing the basicity index ($X_{\text{Na}_2\text{O}}+X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/X_{\text{SiO}_2}+X_{\text{PO}_{2.5}}+X_{\text{FeO}_{1.5}}$) from 0.7 to 1.2.
- 2) Iron oxide decreases the phosphate capacity of the slags like in the case of CaO -bearing systems.
- 3) The phosphate capacity of the slag practically used in the soda-ash treatment is confirmed to be very high, and the $\log C_{\text{PO}_4^{3-}}$ is estimated at 31.
- 4) The P_{O_2} at the slag-metal interface in the practical treatment is estimated at $10^{-15}\sim 10^{-16}$ atm which would be much lower than when CaO -base slag is used.

1. 結 言

近年、ソーダ灰 (Na_2CO_3) を用いた溶銑処理法が開発、実用化されており、 CaO 系に比べて鉄、マンガン、炭素の損失が少なく、しかも非常に脱硫率が高いという利点が見出されている。ソーダ灰処理により $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{PO}_{2.5}$ を主成分としたスラグが形成されるが、このスラグと炭素飽和溶鉄間のりの分配平衡についての測定は、ほとんどなされていない。そこで本研究では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{PO}_{2.5}-\text{FeO}$ 系スラグと炭素飽和溶鉄との平衡りん分配比を 1300°C において測定し、その組成依存性について検討した。

2. 実験方法

前報¹⁾と同様、純鉄るつば中で鉄飽和スラグと固体純鉄薄板とを平衡させ、後に計算により炭素飽和溶鉄との平衡りん分配比を求めた。スラグは試薬特級 Na_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, SiO_2 , Fe_3O_4 を所定組成になるように混合したものを用いた。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 は、 $X_{\text{Na}_2\text{O}}=0.4$, $X_{\text{FeO}}=0.1$, $X_{\text{SiO}_2}+X_{\text{PO}_{2.5}}=0.5$ (X_i : i 成分のモル分率) の条件で $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{PO}_{2.5}-\text{FeO}$ 系スラグの $\text{PO}_{2.5}$ 濃度を増加させた場合の

スラグ-炭素飽和溶鉄間の平衡りん分配比 (L_P) の変化を示したものである。図より、 SiO_2 をより酸性の酸化物である $\text{PO}_{2.5}$ で置換すると、むしろ L_P が増大していることがわかる。これは $\text{PO}_{2.5}$ がスラグ中の FeO の活量係数を増大させ、スラグの持つ酸化力を上げているためであると考えられる。この $\text{PO}_{2.5}$ が FeO の活量係数 (γ_{FeO}) を増大させるという効果は、 1300°C , $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{PO}_{2.5}-\text{FeO}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系スラグにおいて佐野²⁾によ

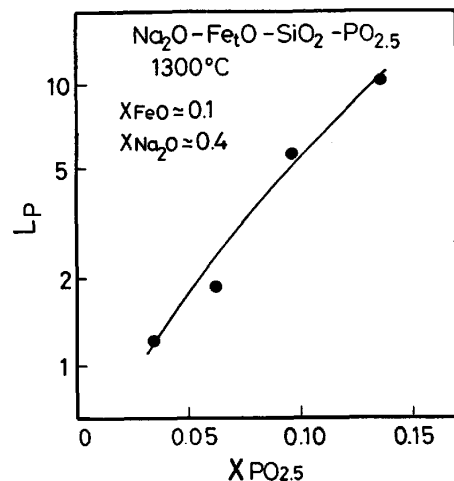


Fig. 1. Relation between L_P and $X_{\text{PO}_{2.5}}$ (L_P : phosphorus distribution ratio between slag and carbon saturated iron).

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(現: 東北大学選鉱製錬研究所) 工博 (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)

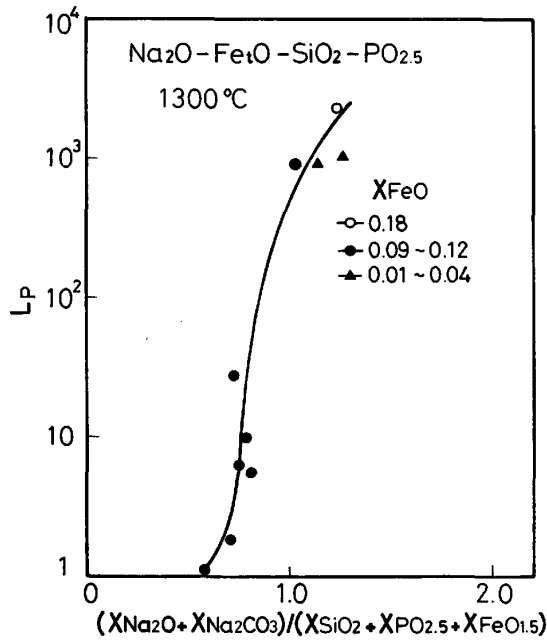


Fig. 2. Relation between L_P and basicity index at 1300°C (L_P : phosphorus distribution ratio between slag and carbon saturated iron).

つて確認されている。

Fig. 2 は、塩基度の尺度としてとつた $(X_{Na_2O} + X_{Na_2CO_3}) / (X_{SiO_2} + X_{PO_{2.5}} + X_{FeO_{1.5}})$ と、 L_P の関係を示したものである。図には、種々の FeO 濃度のスラグをいっしょにプロットしてあり、各スラグの持つ酸化力が異なっているので直接的な比較はできないが、塩基度の増加に伴って L_P が急激に増大していることがわかる。

これらのスラグの脱りん力を定量的に比較するために phosphate capacity³⁾ ($C_{PO_4^{3-}} \equiv (\%PO_4^{3-}) \cdot P_{P_2}^{-1/2} \cdot P_{O_2}^{-5/4}$) に基づいて考察を進める。 $C_{PO_4^{3-}}$ は前報¹⁾ で示したように次の(1)式で計算される。

$$C_{PO_4^{3-}} = 4.18 \times 10^4 \times L_P \times P_{O_2}^{-5/4} \quad \text{(at 1300°C)} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで P_{O_2} は、スラグ組成から佐野²⁾ の測定した Na₂O-SiO₂-PO_{2.5}-FeO-Na₂CO₃ 系スラグの FeO の活量データを用いて推定した。

Fig. 3 に $\log C_{PO_4^{3-}}$ と塩基度の尺度としての $(X_{Na_2O} + X_{Na_2CO_3}) / (X_{SiO_2} + X_{PO_{2.5}} + X_{FeO_{1.5}})$ との関係を示したものである。図より、スラグが塩基性になるにつれて $C_{PO_4^{3-}}$ は増加し、しかも FeO 濃度の低いスラグのほうが高い値になっていることが示される。これは FeO がスラグの phosphate capacity, すなわち本組成スラグの塩基度を低下させていることを示している。また、図中に月橋ら⁴⁾ の測定した 1200°C における $C_{PO_4^{3-}}$ の値を示す。この実験は、 $P_{O_2} = 7.59 \times 10^{-18}$ atm (C-CO (1 気圧) 共存下) で行われたのでスラグ中 FeO 濃度は非常に低く、 $X_{FeO} \approx 0.001$ である。 $X_{FeO} = 0.01 \sim 0.04$ のスラグの 1300°C での $C_{PO_4^{3-}}$ と比べると、 $\log C_{PO_4^{3-}}$ は 3 程度

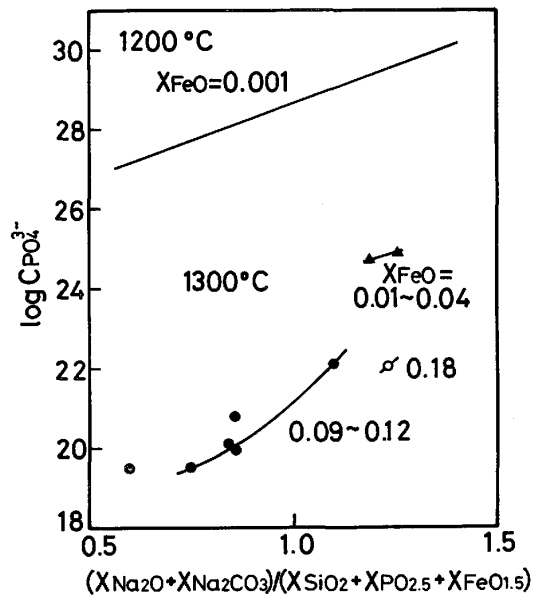


Fig. 3. Relation between the phosphate capacity and the basicity index for soda-slags.

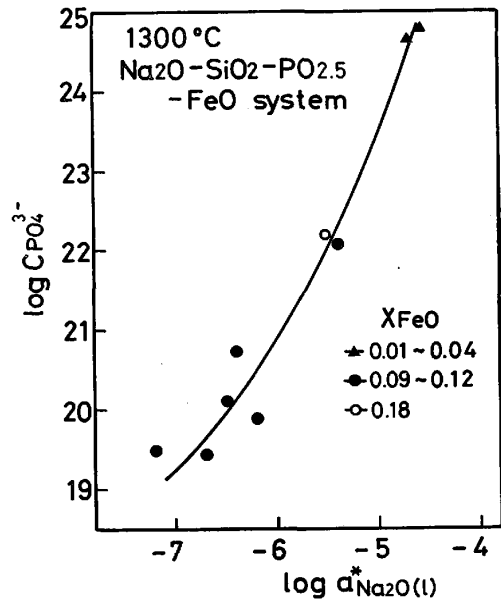


Fig. 4. Relation between the phosphate capacity and the activity of Na₂O (* : estimated).

大きな値となり、低温、低 FeO が phosphate capacity を大きく増大させていることがわかる。

Fig. 4 は、本実験のスラグ系を Na₂O- ΣM_xO_y 系と仮定して、 $X_{Na_2O} (+X_{Na_2CO_3})$ の値を用い、山口ら⁵⁾ の測定した Na₂O-SiO₂ 系の Na₂O の活量データから 1300°C での Na₂O の活量 (a_{Na_2O}) を求め、 $C_{PO_4^{3-}}$ との関係を表したものである。Na₂O, Na₂CO₃ 以外のすべての成分を SiO₂ と等価と考えるという大胆な仮定にもかかわらず、二元系から推定した a_{Na_2O} と $C_{PO_4^{3-}}$ の間には、かなりよい相関が認められる。

Table 1 に現場のソーダ処理スラグの分析値の一例と

Table 1. Composition of plant hot-metal treatments with equilibrated measurements.

	a_{FeO}	FeO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Na ₂ CO ₃	V ₂ O ₅	SiO ₂	P ₂ O ₅	[P] ppm	(P)/[P]	L_P	γ_{FeO}
Initial	—	0.64	0.03	64.0	3.67	3.80	15.6	12.2	—	—	—	—
Equilibration I	0.0902	12.3	0.59	43.4	6.03	5.66	18.8	13.2	1>	$>5 \times 10^4$	$>10^4$	0.805
Equilibration II	0.210	17.7	0.85	33.5	7.88	2.97	23.0	14.1	29.9	2 120	648	1.27

このスラグを用いて 1300°C で CO-CO₂ 混合ガスにより系の P_{O_2} を制御し、平衡実験を行つた結果を示す。I は、 $P_{\text{O}_2}=1.32 \times 10^{-13}$ atm ($P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}=73/2$)、II は、 7.15×10^{-13} atm ($P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}=47/3$) の混合ガスを用いたものである。表より、いずれの場合も FeO が初期値よりも大幅に増加し、その分だけナトリウムが減少したためスラグ組成がかなり変動したが、 γ_{FeO} の値は I で 0.805 II で 1.27 であつた。現場処理における溶銑-スラグ界面の酸素分圧は少なくとも 1.32×10^{-13} atm より、かなり低いことが予想される。

ここで、スラグの phosphate capacity を求めると、I では固体鉄中りんが分析限度の 1 ppm 以下となるため $\log C_{\text{PO}_4^{3-}} > 24.9$ II では $\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 22.6$ となる。実際に FeO 分の低い (FeO=0.64%) 現場スラグの組成から $X_{\text{Na}_2\text{O}}$ を計算し、スラグを $\text{Na}_2\text{O}-\Sigma M_x\text{O}_y$ 系とみなすと、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系 1300°C のデータから $\log a_{\text{Na}_2\text{O}}^* = -3.1$ と見積もられる。(実際には 1300°C で $X_{\text{Na}_2\text{O}} + X_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.7$ のような高塩基度スラグでの $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ の測定例はないので、山口ら⁸⁾の結果を外挿して求めた。) Fig. 4 の曲線を 2 次関数で近似して $\log a_{\text{Na}_2\text{O}}^* = -3.1$ まで外挿し、 $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ を推定すると $\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 31$ となり、現場のスラグが非常に高い phosphate capacity を持つていることが予想される。これは、CaO 飽和の $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ 系スラグの $\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 25.8$ ¹⁾ に比べ、はるかに大きな値である。

$\gamma_{\text{FeO}} = 0.805$ が、現場のスラグにそのまま適用できるとすれば、スラグの FeO によつて決まる酸素分圧は 3.93×10^{-16} atm ($\log P_{\text{O}_2} = -15.4$) と計算され、実際の界面の酸素分圧は、このスラグの持つ酸素分圧に近い値になることが推定される¹⁾。永田ら⁶⁾は、1300°C で Na_2CO_3 による溶銑脱りんの際のスラグ-メタル界面の P_{O_2} を電気化学的手法により測定し、 $\log P_{\text{O}_2} = -15.8$ と報告しているが、本実験より推定される $\log P_{\text{O}_2} = -15.4$ にかかなり近い値となつている。中島ら⁷⁾は、 Na_2CO_3 精錬時の溶銑中酸素活量の変化を、スラグ-メタル界面下 10 mm の位置で 1350°C で測定し、 $a_{\text{O}} = 1.5 \sim 2.5$ ppm

であつた。これを酸素分圧に換算すると $\log P_{\text{O}_2} = -15.5 \sim -15.1$ となり、本実験結果からの推定値にほぼ一致する。また、山田ら⁸⁾は実際のソーダ灰処理における a_{O} の変化を測定し、やはり $a_{\text{O}} = 1.0 \sim 2.5$ ppm ($\log P_{\text{O}_2} = -16 \sim -15$) の範囲にあることを報告している。

ソーダ灰による溶銑処理の界面の酸素分圧は、CaO 系に比べて低いと推測される、にもかかわらず脱りんが進行するのは、 Na_2O が CaO よりもはるかに塩基性の酸化物であり、その phosphate capacity が CaO 系スラグよりも何桁も大きいからであると言える。

4. 結 言

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{PO}_{2.5}-\text{FeO}$ 系スラグの炭素飽和溶銑との平衡りん分配比を 1300°C で測定して、以下の結果を得た。

- 1) 本系の phosphate capacity は、 $(X_{\text{Na}_2\text{O}} + X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) / (X_{\text{SiO}_2} + X_{\text{PO}_{2.5}} + X_{\text{FeO}_{1.5}})$ の値が 0.7 から 1.2 に増大するに従い $\log C_{\text{PO}_4^{3-}}$ は 19.5 から 24.8 に増大する。
- 2) FeO はスラグの phosphate capacity を低下させる。
- 3) 現場スラグの phosphate capacity は、 $\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 31$ と非常に高い値になると推定される。
- 4) 現場のソーダ灰溶銑処理におけるスラグ-メタル界面の酸素分圧は、 $10^{-15} \sim 10^{-16}$ atm 程度であると推定される。

文 献

- 1) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983) 15 p. 1747
- 2) 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 378
- 3) C. WAGNER: Metall. Trans., 6B (1975), p. 405
- 4) 月橋文孝, 松本文明, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), S 175
- 5) 山口 周, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S 287
- 6) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S 17
- 7) 中島義夫, 向 政登, 森谷尚玄: 鉄と鋼, 68 (1982), S 954
- 8) 山田健三, 岩崎克博, 中村博己, 山瀬 治, 栗山伸二, 小倉英彦: 鉄と鋼, 68 (1982), S 955