

## 論文

# Na<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO-FeO<sub>1.5</sub> 系スラグの酸化鉄の活量

佐野 信雄\*

## Activities of Iron Oxides in the Na<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO-FeO<sub>1.5</sub> System

Nobuo SANO

## Synopsis :

The activities of FeO and FeO<sub>1.5</sub> in the Na<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO-FeO<sub>1.5</sub> system in contact with solid iron were measured, equilibrating with CO-CO<sub>2</sub> gas mixtures. The isoactivity contours of FeO were shown to be similar to those in the CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO system, having the noses approximately at the line joining the compositions of FeO and 0.4Na<sub>2</sub>O-0.6SiO<sub>2</sub>. The addition of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to this system enhances the activities of both iron oxides. The activity of FeO<sub>1.5</sub> was observed to have a maximum at the same composition as the basicity varies.

These results were interpreted qualitatively by the regular solution model for FeO and the amphoteric property for FeO<sub>1.5</sub>.

The result indicates that the significantly low oxygen potential prevailing at the metal-slag interface rather than the possibly singular thermodynamic property of FeO in this system accounts for the relatively small oxidation loss of iron on the soda ash treatment of hot metals for simultaneous removal of sulphur and phosphorus.

## 1. 緒 言

炭酸ナトリウムによる溶銑の同時脱硫脱りん作用は近年実験室的にも現場的にも再検討され、一部では実操業に利用されようとしている。この場合に挙げられている多くの利点の一つは鉄、マンガ、炭素の損失が少ないことである<sup>1)</sup>。この理由として、強塩基性である同フラックス中の FeO や MnO の活量係数が非常に大きいためなのか、実際にフラックス-メタル界面の酸素ポテンシャルが石灰系フラックスの場合よりも低く、そのような低酸素分圧下でもフラックスが強い脱りん力を持っているためなのかは明らかではない。

このために本研究ではガス平衡法を用いて Na<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO-FeO<sub>1.5</sub> 系スラグの酸化鉄 (FeO および FeO<sub>1.5</sub>) の活量を測定してソーダ灰処理の熱力学的側面を検討することを目的とした。

## 2. 実験方法

あらかじめ予備溶製したスラグ約 5g を入れた純鉄るつぼ (内径 10mm, 高さ 50mm) を 3~5 個まとめて

大型の鉄るつぼに入れ、1300°C における CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気下での平衡実験に供した。スラグ調製用の試薬 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は試薬特級を用い、ウスタイトだけは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 比 1/1 の雰囲気中で 900°C で平衡調製したものを用いた。CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの流量は 180 ml/min とし、小るつぼ上 10mm に置いた内径 4mm のアルミナ管の先端から試料上に吹きつけた。CO-CO<sub>2</sub> ガスの混合比は分析用精密ガス混合器 (西独 Wösthoff 社製) により制御した。ガスの清浄法については、CO は市販の高純ボンベガスからシリカゲル、過

Table 1. Comparison between the calculated and measured oxygen potentials of CO-CO<sub>2</sub> gas mixtures at 1300°C.

$P_{CO_2}/P_{CO}$	Log $P_{O_2}$ (calcd.)	E. M. F. (calcd.)	E. M. F. (measd.)	$1-t_e^*$
9/41	-11.023	396 mV	326 mV	0.823
7/43	-11.282	415	344	0.829
5/45	-11.614	442	359	0.812
3/47	-12.095	478	390	0.816
2/73	-12.830	538	436	0.815
				Av. 0.819

\* $t_e$ : transport number of electron

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 4 月 9 日受付 (Received Apr. 9, 1982)

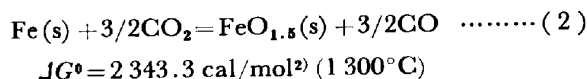
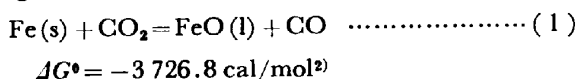
\* 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

塩素マグネシウム、ソーダライムで水分と炭酸ガスを除き、CO<sub>2</sub> は同様に水分のみを除去した後混合に供した。CO-CO<sub>2</sub> の混合比から決まる P<sub>O<sub>2</sub></sub> の値を検定するためにジルコニア電解質で電気化学的に実測した結果を Table 1 に示す。起電力の計算値と実測値の比から求められるイオン電導の輸率は Table 1 に示すとおり、測定酸素分圧の範囲では一定であることから、その差は使用した電解質が完全なイオン電導体ではないなど、実験的要因によるものと考え、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスが計算どおりの酸素ポテンシャルを与えるものとして以下の FeO, FeO<sub>1.5</sub> の活量を計算した。

実験時間は予備実験により平衡到達に十分として、反応性の悪い SiO<sub>2</sub> 分の高い組成の場合 9~10h, 反応性のよいスラグでは 6~7h とした。実験終了後試料を粉碎し、必要な場合は金属鉄粒を除去した後、Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> は O-フェナントリン吸光光度法 (この方法は Fe<sup>2+</sup> のみを発色するので Fe<sup>3+</sup> を還元して全鉄分を定量し、別に還元せずに求めた Fe<sup>2+</sup> との差から Fe<sup>3+</sup> を決める), Na<sup>+</sup> はイオン電極法, SiO<sub>2</sub> は重量法, CO<sub>2</sub> は Warder 中和滴定法, P はモリブデン青吸光光度法により定量した。また補足的に Fe<sup>3+</sup> をチオシアン酸吸光光度法を用いて分析した。

### 3. 実験結果

本実験のように固体鉄共存下では次のような平衡が成立する。



したがって P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO</sub> の値を決めれば、(3), (4)式に従って a<sub>FeO</sub>, a<sub>FeO<sub>1.5</sub></sub> が求まる。1300°C では

$$a_{\text{FeO}} = (P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) \cdot 3.294 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$a_{\text{FeO}_{1.5}} = (P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})^{3/2} \cdot 0.4727 \quad \dots\dots\dots (4)$$

と計算される。ここで活量の規準は同温度における FeO(l), FeO<sub>1.5</sub>(s) とした。なおここでの FeO(l) とは仮定の化学量論的 FeO を指し、固体鉄と実際に平衡する液体酸化鉄ではないので、(2)式のギブスの自由エネルギー変化もそのような値を用いている。

Fig. 1 は Na<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO-FeO<sub>1.5</sub> 系の FeO の等活量曲線を示したものである。便宜上 FeO<sub>1.5</sub> を酸性成分と考えて SiO<sub>2</sub> と、また Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を塩基性成分として Na<sub>2</sub>O と合体して表示してある。Na<sub>2</sub>O 分の多いスラグでは、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+Fe=2Na(g)+FeO+CO<sub>2</sub> の反応のために反応時間中にナトリウムが揮発するので、初期配合組成を保つことができなかつた。換言すれば N<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/N<sub>SiO<sub>2</sub></sub> 比が大きく FeO 分の少ない組成を長時間保持することはナトリウムガスを外部から導入しない限り、原理的に不可能であることがわかつた。

Fig. 1 で明らかなように等 FeO 活量線は CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系と同様の挙動をしているが、後者ではよく知られているように N<sub>CaO</sub>/N<sub>SiO<sub>2</sub></sub>=2 の直線を境にして FeO の両性挙動が見られたのに対し、本系の場合は臨界 N<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/N<sub>SiO<sub>2</sub></sub> 比が約 2/3 とかなり小さい。このことは後述するように Na<sub>2</sub>O が CaO よりも塩基性が強いことによるものであろう。a<sub>FeO</sub> の値が小さくなるにつれて

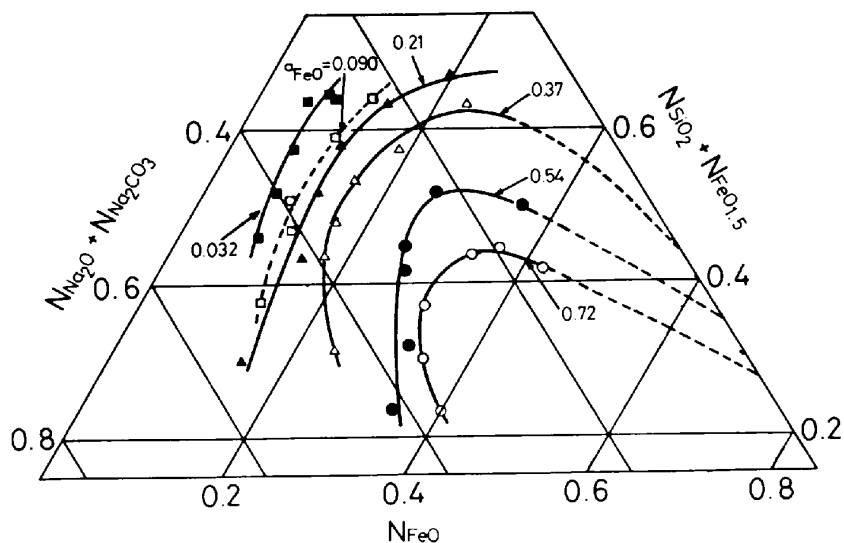


Fig. 1. Isoactivity contours of FeO in the Na<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO-FeO<sub>1.5</sub> system at 1300°C (Reference state : stoichiometric liquid FeO).

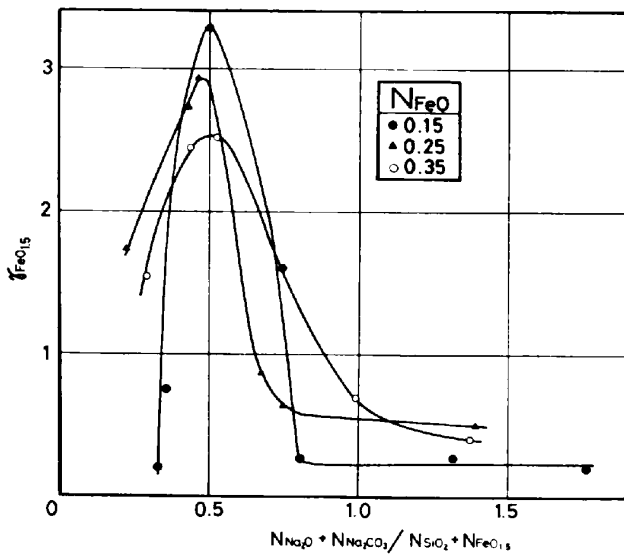


Fig. 2. The activity coefficient of  $FeO_{1.5}$  as a function of basicity with constant  $FeO$  contents at  $1300^{\circ}C$  (reference state: solid  $FeO_{1.5}$ ).

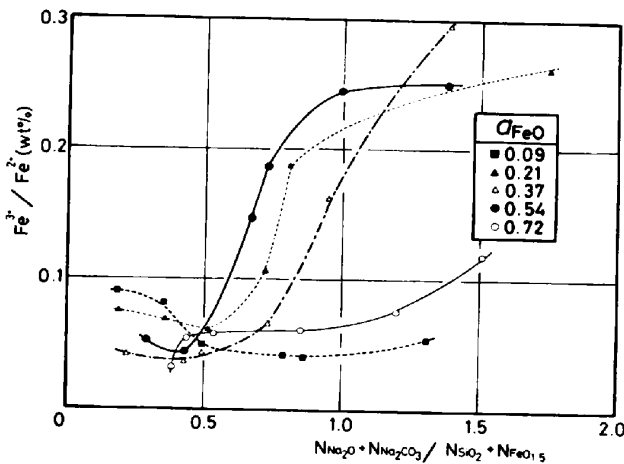


Fig. 3. The ratio of  $Fe^{3+}$  to  $Fe^{2+}$  as a function of basicity with constant activities of  $FeO$  at  $1300^{\circ}C$ .

等活量線は  $Na_2O-SiO_2$  軸に平行になるのが認められる。図中の点線は  $FeO-SiO_2$  系のデータ<sup>12)</sup> への外挿線である。

Fig. 2 は  $\gamma_{FeO_{1.5}}$  の値を便宜的塩基度  $N_{Na_2O} + N_{Na_2CO_3} / N_{SiO_2} + N_{FeO_{1.5}}$  の関数として種々の  $N_{FeO}$  ごとにプロットしたものである。 $\gamma_{FeO_{1.5}}$  の値は  $N_{FeO}$  によらず塩基度 0.5 のあたりに最大値を示し、その値は  $N_{FeO}$  が大きいほど大きい。これは  $FeO_{1.5}$  が両性酸化物であることに帰因すると思われるが、後で詳述する。

Fig. 3 は Fig. 2 で用いたものと同じ塩基度と  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  の関係をプロットしたものである。Fig. 2 の  $\gamma_{FeO_{1.5}}$  の挙動と対応して、いずれの  $a_{FeO}$  の場合とも塩基度が 0.5 の位置に最小値を持つ曲線が得られた。

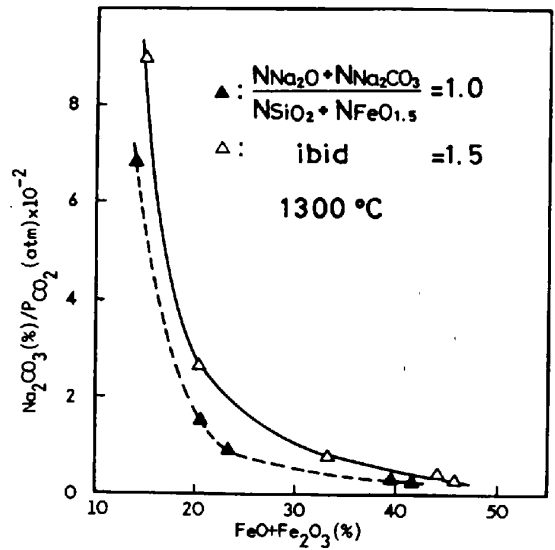
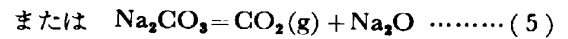
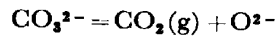


Fig. 4. Relationship between  $Na_2CO_3$  (wt%) /  $P_{CO_2}$  and iron content.

本スラグ系の塩基度の高い成分範囲では溶解  $CO_2$  または  $Na_2CO_3$  が無視できず、その量は(5)式で規制される。



したがって  $(Na_2CO_3) / P_{CO_2}$  の値は  $a_{O^{2-}}$  すなわち塩基度の尺度と見なすことができる。Fig. 4 は二つの上述塩基度レベルについてこの値を  $FeO + Fe_2O_3$  (wt%) の関数として表したものであり、鉄含有量が増すにつれてこのパラメータが急激に減少することを示している。これは鉄分(本系では大部分が  $FeO$  である)の存在が

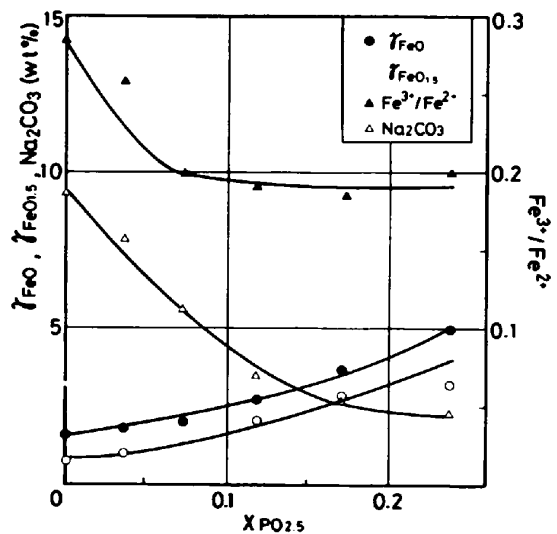


Fig. 5. The effect of additional  $P_2O_5$  on the activity coefficients of  $FeO$  and  $FeO_{1.5}$ , the  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ratio and  $Na_2CO_3$  content with  $10^{-11.6}$  atm  $P_{O_2}$  at  $1300^{\circ}C$  (I), Basicity=1.3~1.5

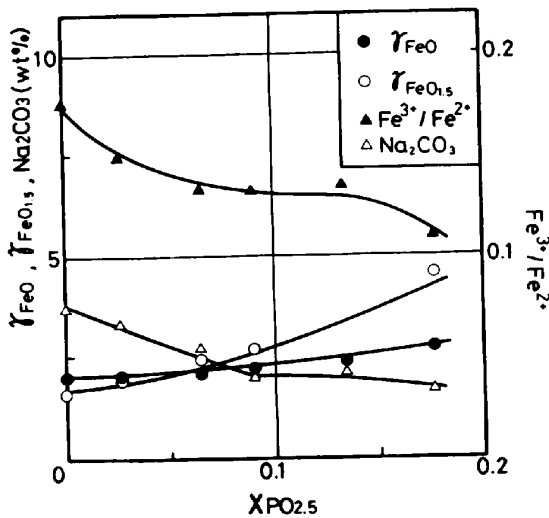


Fig. 6. The same as Fig. 5 (II), Basicity=0.9~1.1.

スラグの塩基度を高く保つ上に大きな障害になることを意味する。

本系のスラグを実操業に用いる時はかなり多量のりんを含むことが多い。このため  $a_{FeO}$  等に及ぼす  $P_2O_5$  添加の影響について次に調べた。Fig. 5 は  $P_{O_2}=10^{-11.6}$  atm ( $P_{CO}/P_{CO_2}=45/5$ ) において  $N_{Na_2O}+N_{Na_2CO_3}/N_{SiO_2}+N_{FeO_{1.5}}=1.3\sim 1.5$  と一定にしながら  $PO_{2.5}$  を添加した時の  $\gamma_{FeO}$ ,  $\gamma_{FeO_{1.5}}$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  の変化を示したものである。 $\gamma_{FeO}$ ,  $\gamma_{FeO_{1.5}}$  はりんの増加とともに漸増している。この場合の組成変化は  $SiO_2$  と  $PO_{2.5}$  が置換するようにしているので、後に述べるようにりん酸の方が珪酸よりも強い酸性成分であることが示唆される。

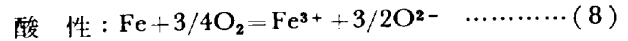
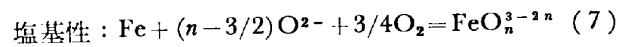
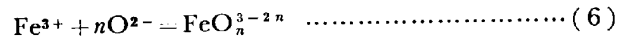
Fig. 6 は Fig. 5 同様塩基度=0.9~1.1 と一定にした場合のりんの添加の影響を図示したものである。Fig. 5 の場合よりも程度は小さいながらも  $\gamma_{FeO}$ ,  $\gamma_{FeO_{1.5}}$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  と同様の挙動をしている。

#### 4. 考 察

以上の実験結果を整理するために、以下に定性的な解釈を試みた。ただし、緒論で述べたように本研究の目的が溶液論に基づいて論議することではないので、種々の溶液モデルの本系スラグへの適用の可否について検討することは避けた。

本系では  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  とともに両性すなわちスラグが強塩基性の時は酸性、逆に酸性の時は塩基性としてふるまうことが認められた。最初に  $Fe^{3+}$  の挙動について以下に考察することにする。第二鉄イオンが塩基性スラグでは  $FeO_n^{3-2n}$  の陰イオン ( $n>1.5$ )、酸性スラグでは  $Fe^{3+}$  の陽イオンの形で存在し、両者の間には(6)式の

関係が成立すると考えれば、(7), (8)式に従って実験結果がよく説明できる。



すなわち  $a_{O^{2-}}$  を塩基度の尺度と考えれば、(7), (8)式の示すとおり、 $a_{O^{2-}}$  の増減に従って  $FeO_n^{3-2n}$  ないし  $Fe^{3+}$  量の変化の向きが平衡論的に推定される。したがって  $a_{O^{2-}}$  が小さいほど安定な  $Fe^{3+}$  と  $a_{O^{2-}}$  が大きいほど安定な  $FeO_n^{3-2n}$  が共存する中間の  $a_{O^{2-}}$  で  $\gamma_{FeO_{1.5}}$  の値が最大値を示すことになる。ここで陰イオンの形として  $FeO_n^{3-2n}$  としたが、珪酸イオンの場合と同様濃度、塩基度によつて重合している可能性もある。実際の水溶液では  $FeO_2^-$  の存在が判明している<sup>3)</sup>ので、高温のスラグ系で確認されていないとはいえ、このような錯イオンを考えるのは無理な話ではなからう。

一方  $Fe^{2+}$  については、 $Fe^{3+}$  に比べて原子半径が大きく、価数が小さいので、錯イオンを考えるのは水溶液系から推論しても考えにくい。このため以下のように考えることにした。Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-FeO 系が正則溶液であると仮定すれば、一定  $N_{FeO}$  下で  $N_{Na_2O}/N_{SiO_2}$  比を変えた時の  $\gamma_{FeO}$  は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 二元系の過剰混合自由エネルギー変化<sup>4)</sup>を表した(9)式の第3項

$$\begin{aligned} \log \gamma_{FeO} = & \frac{N_{Na_2O}}{N_{SiO_2} + N_{Na_2O}} \log \gamma_{FeO(FeO-Na_2O)} \\ & + \frac{N_{SiO_2}}{N_{SiO_2} + N_{Na_2O}} \log \gamma_{FeO(FeO-SiO_2)} \\ & - (1-N_{FeO})^2 \frac{\Delta G_M^{\circ}(Na_2O-SiO_2)}{4.575T} \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

の影響を受けることがわかる。ここで  $\Delta G_M^{\circ}(Na_2O-SiO_2)$  は三元系から FeO を除いて同じ  $N_{Na_2O}/N_{SiO_2}$  比を持つ二元系 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> の過剰混合自由エネルギーである。この値を評価するために NEUDORF ら<sup>5)</sup>が 1000°~1100°C で測定した Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系の  $a_{Na_2O}$  の値が本実験の 1300°C およびより広い濃度範囲に拡張できるとすれば、二元系の  $\Delta G_M^{\circ}$  は  $N_{Na_2O}=0.55$  で最小値をとると推測される<sup>†</sup>。Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系で最も融点の高い化合物が Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> であることもこれを支持している。従来よりよく知られているように CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系の等 FeO 活量線のノーズを示す組成と CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系の  $\Delta G_M^{\circ}$  の最小値を与える組成はほぼ一致している ( $N_{CaO}/N_{SiO_2}=2$ )。二つの珪酸塩系の  $\gamma_{FeO}$  に(9)式中の第3項のみが大きく寄与するという大胆な仮定が成立

† 本稿の執筆後本会第103回講演大会(昭和57年4月3日)において、山口周、後藤和弘(鉄と鋼, 68(1982), S 287)が 1300°C  $N_{Na_2O}=0.5$  で  $\Delta G_M^{\circ}$  が最小値をとることを実証し、発表した。

するとすれば, Fig. 1 の等 FeO 活量線のノーズ位置における  $N_{\text{Na}_2\text{O}}/N_{\text{SiO}_2}$  の値は上述の CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系のノーズの位置,  $N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2}=2$  よりも低塩基度側にずれて約 1 程度になるはずであり, Fig. 1 の結果である 2/3 に近い.

次に P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をこの系に加えた時の  $a_{\text{FeO}}$  に対する影響 (Fig. 5, 6) について上述の考え方を適用してみる. Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系で最も融点の高い化合物は 3Na<sub>2</sub>O·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であるが, 混合熱のデータ<sup>6)</sup>からは 2Na<sub>2</sub>O·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> すなわち  $N_{\text{Na}_2\text{O}}/N_{\text{P}_2\text{O}_5}=1$  で  $\Delta G_{\text{M}}^\circ$  が負で最大値を示すと推定される. Na<sub>2</sub>O·PO<sub>2.5</sub> と Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> のそれぞれの構成酸化物からの生成熱はそれぞれ -105, -56 kcal/mol<sup>6)</sup>で, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の方が SiO<sub>2</sub> よりもより酸性な酸化物であることを示唆している (これは Fig. 5, 6 で P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の添加により Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含有量が低下することでも明らかである) ので, Na<sub>2</sub>O-PO<sub>2.5</sub> 系の方が Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系に比べて当然  $\Delta G_{\text{M}}^\circ$  の絶対値が大きくなり, したがって (9) 式の第 3 項による  $\gamma_{\text{FeO}}$  を増大させる程度が大きい.

一方 FeO が弱塩基性酸化物であることから, (9) 式の第 2 項に相当する FeO-SiO<sub>2</sub> と FeO-PO<sub>2.5</sub> 間の相互作用も  $\gamma_{\text{FeO}}$  を増大する効果が考えられるが, 萬谷ら<sup>7)</sup>によれば両者の差はあまり大きくなく, むしろ前者の方がやや大きいので, PO<sub>2.5</sub> による SiO<sub>2</sub> の置換効果をこれによつて説明するのは難しい.

$\gamma_{\text{FeO}1.5}$  に対する PO<sub>2.5</sub> の添加の影響については, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が両性酸化物であり, 上述のような SiO<sub>2</sub> と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の酸性度の違いから定性的に説明が可能である.

最後に緒論で述べた溶銑のソーダ灰処理における鉄の酸化損失の少ない理由について考察を加える. 現場試験での処理後スラグの一例を分析した所, Table 2 に示すように鉄含有量は非常に低かった. このため, 本実験に用いた手法によりこのスラグを平衡実験に供した. 酸素分圧として Treatment (1)  $1.54 \times 10^{-13}$  atm ( $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}=73/2$ ) Treatment (2)  $1.79 \times 10^{-14}$  atm ( $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2}=73/2$ )

Table 2. Compositions of the operational slag before and after the treatment to determine the activity coefficient of FeO.

	Before Treatment	Treatment (1)	Treatment (2)
SiO <sub>2</sub> (wt%)	15.6	18.8	20.8
FeO	0.64	12.4	7.16
FeO <sub>1.5</sub>	0.033	0.59	0.31
PO <sub>2.5</sub>	12.2	13.2	14.8
VO <sub>2.5</sub>	3.80	5.66	5.84
balance (Na <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> etc.)	67.5	49.4*	51.1
P <sub>O<sub>2</sub></sub> (atm)	$1.43 \times 10^{-16}$ **	$1.54 \times 10^{-13}$	$1.79 \times 10^{-14}$
$\gamma_{\text{FeO}}$		0.786	0.486

\* (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wt%)=6.0 \*\* estimated

の二つのレベルを使った. これよりも低い分圧での実験はガス混合器の精度の制約上, 残念ながら不可能であった. Table 2 に示すようにいずれの場合も FeO が初値よりも大幅に増加し, その分だけ Na<sub>2</sub>O 濃度が減少したので, スラグの組成がかなり変動したが, Treatment (1), (2) で  $\gamma_{\text{FeO}}$  の値はそれぞれ 0.786, 0.486 と計算された. したがって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 Treatment (2) の  $10^{-14}$  atm よりもかなり低く, Treatment (2) で得られた  $\gamma_{\text{FeO}}$  が希薄溶液であるとの理由で現場スラグにそのまま適用できれば  $a_{\text{FeO}}=2.75 \times 10^{-3}$ ,  $P_{\text{O}_2}=1.43 \times 10^{-16}$  atm ( $\log P_{\text{O}_2}=-15.84$ ) と計算される. この  $P_{\text{O}_2}$  の値は最近水田ら<sup>7)</sup>が電気化学的に測定した  $\log P_{\text{O}_2}=-15.8$  と極めてよく一致している.

一方井上ら<sup>10)</sup>は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶銑間の硫黄の分配平衡を測定し, 現場処理による脱硫の実績を論議しているが (文献 10) 中の Fig. 8),  $\gamma_{\text{FeO}}$  として荒戸ら<sup>11)</sup>の電気化学的測定値を用いている. この値は上述の値よりもほぼ一桁大きいので, 本研究の値を用いて再計算すると, 実績よりやや高い平衡分配比が得られ, 実際の脱硫反応がかなり平衡に近いことを示している. なお荒戸らの値と特に高塩基性領域で  $\gamma_{\text{FeO}}$  の値が一致しない理由は明らかではないが, 前述したように CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系との類似性からいつて本研究の結果は少なくとも定性的には正しいと考えている.

このようにソーダ灰処理における鉄損失が少ない理由は, スラグ中 FeO の熱力学的特質よりも溶銑-スラグ界面の酸素ポテンシャルが実際に石灰系スラグのそれに比べてかなり低いことにあることがわかった. 実際の酸素ポテンシャルを決めるものは何かについては議論が別かれる所であるが, その値が C-CO 平衡よりは若干高いことから考えて, 炭酸ナトリウムが分解してナトリウムガスを発生することが石灰系スラグとは異なる何らかの作用をしているのではないかと推測される.

## 5. 結 論

Na<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO-FeO<sub>1.5</sub> 系スラグの  $\gamma_{\text{FeO}}$ ,  $\gamma_{\text{FeO}1.5}$  を測定し, 若干の熱力学的考察を行った. FeO の等活量線は CaO 系の場合と同様  $N_{\text{Na}_2\text{O}}/N_{\text{SiO}_2}=2/3$  でノーズを示した. 石灰系フラックスに比べ塩基性が強いと思われる炭酸ナトリウム系フラックスでは, 弱塩基性成分である FeO の活量係数がかかなり大きいと予想したが, 同じ理由による Na<sub>2</sub>O と SiO<sub>2</sub> との強い相互作用のために実際には  $\gamma_{\text{FeO}}$  の値はそれほど大きくなく, 実操業の鉄酸化損失の低い原因は約  $10^{-16}$  atm と推定さ

れる溶鉄-スラグ界面の低酸素分圧にあると思われる。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も FeO と同様の挙動をすることがわかったが、その両性的性質から説明される。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-FeO<sub>1.5</sub> を増大する傾向が見られた。これは実際のソーダ灰による脱りん作用の結果かなりのりんを含有することが、鉄の酸化損失を減らす方向に熱力学的に寄与していることを意味する。

以上の結果、ソーダ灰は石灰系フラックスに比べてかなり低い酸素ポテンシャルでも脱りん力を発揮し得る強力なフラックスであると結論される。

本研究に協力された東京大学大学院学生伊藤公久君に感謝する。

文 献

1) 例えば、丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323

2) JANAF Thermochemical Tables PB 168 370-1: (1966) [Clearing House]  
 3) 岩波理化学辞典第3版増補版 (玉虫文一ら編) (1971) [岩波書店]  
 4) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, vol. 1, p. 146 [Academic Press]  
 5) D. A. NEUDORF and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans. 11B (1980), p. 607  
 6) 文献 4) の p. 255, 259  
 7) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S 17  
 8) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809  
 9) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484  
 10) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 68 (1982), p.417  
 11) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 66 (1980), S 901  
 12) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking vol. II (1963), p. 574 [Addison-Wesley]

統 計

主要資源の対外依存度と各国の世界輸入に対するシェア (1980年)

	対外依存度 <sup>a)</sup> (%)					世界輸入に対するシェア <sup>e)</sup> (%)				
	日本	アメリカ	西ドイツ	フランス	イギリス	日本	アメリカ	西ドイツ	フランス	イギリス
エネルギー <sup>b)</sup>	85.3 <sup>e)</sup>	20.6 <sup>d)</sup>	57.7 <sup>d)</sup>	81.7 <sup>d)</sup>	9.3 <sup>d)</sup>	13.4	19.0	7.6	7.1	3.4
石炭	81.8 <sup>e)</sup>	-9.6 <sup>d)</sup>	-8.7 <sup>d)</sup>	57.0 <sup>d)</sup>	1.6 <sup>d)</sup>	26.3	0.7	3.8	12.1	2.0
石油	99.8 <sup>e)</sup>	42.3 <sup>d)</sup>	95.8 <sup>d)</sup>	99.0 <sup>d)</sup>	18.9 <sup>d)</sup>	14.1	18.8	6.4	7.3	3.5
天然ガス	90.7 <sup>e)</sup>	5.8 <sup>d)</sup>	65.8 <sup>d)</sup>	68.8 <sup>d)</sup>	19.5 <sup>d)</sup>	10.4	19.2	20.5	9.5	4.9
鉄鉱石	98.7	28.3	96.3	47.6	90.3	41.1	10.9	16.6	5.5	3.3
銅	96.0	37.4	99.8	99.9	100.0	23.4	11.3	13.4	8.8	7.2
鉛	83.9	48.6	90.6	86.4	99.3	6.6	5.8	13.4	5.6	26.2
亜鉛	68.5	54.5	70.2	88.8	97.6	9.0	18.2	12.9	10.5	7.3
すず	98.4	100.0	100.0	100.0	69.7	21.2	31.7	12.2	7.5	4.5
アルミニウム	100.0	65.1	100.0	-214.8	100.0	20.0	15.9	14.8	8.4	4.0
ニッケル	100.0	90.2	100.0	100.0	100.0	5.6	37.9	13.9	8.7	6.7
木材	68.3	2.2 <sup>d)</sup>	22.5 <sup>d)</sup>	14.2 <sup>d)</sup>	75.3 <sup>d)</sup>	21.9 <sup>d)</sup>	17.8 <sup>d)</sup>	6.7 <sup>d)</sup>	4.5 <sup>d)</sup>	7.3 <sup>d)</sup>

a) 対外依存度は数量ベースで、(輸入-輸出)/(国内生産+輸入-輸出)×100。ただし、銅、鉛、亜鉛、すず、アルミニウム、ニッケルの対外依存度は、数量ベースで {1-(国内鉱石生産中の金属純分/地金消費)}×100。b) 商業エネルギー(石炭、コークス、石油、天然ガス、水力及び原子力による電力)を石油に換算して算出(バンカー分は輸出とみなした)。c) 1980年度。d) 1979年。e) 銅、亜鉛、アルミニウムは、鉱石、地金、合金(未加工)の合計で、鉛、すず、ニッケルは、地金、合金(未加工)の合計で、それぞれシェアを算出。鉄鉱石、鉛、亜鉛、すず、アルミニウム、ニッケルは金額ベースで、他の品目は数量ベースで、それぞれシェアを算出。  
 資料 通産省「通商白書」昭和57年版  
 『Japan 1982 国際比較統計集-世界の中の日本』(『財』経済広報センター)より