

(280) 低酸素分圧下における CaO-CaF<sub>2</sub> 系スラグ中のリンの挙動

東京大学工学部 田端 敏 佐野 信雄

1. 緒言 従来の還元精錬による高Cr-Fe合金等の脱りんは、Crの優先酸化を伴うため、Crの損失なしに脱りんする事は困難であった。最近、これと反応機構の異なる還元脱りん法の原理が報告され、その応用が広く研究されている<sup>1),2)</sup>。株川ら<sup>3)</sup>は、広い酸素分圧に亘り、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグ中のリンの挙動について報告している。本研究では、低酸素分圧下でのりん酸塩、りん化合物の熱力学的性質を調べるため、CaO-CaF<sub>2</sub>系スラグとAg-P合金を平衡させ、スラグ中のりん酸塩(P<sup>5+</sup>)とりん化合物(P<sup>3+</sup>)を分別定量し、スラグ-メタル間のリンの挙動について検討を行った。

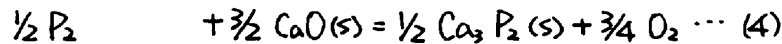
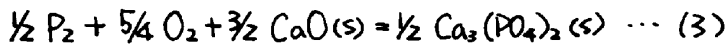
2. 実験方法 SiC電気抵抗炉を用い、1500°C、P<sub>CO</sub>=0.5atm、P<sub>Ar</sub>=0.5atmの条件下(P<sub>O<sub>2</sub></sub>=4.56×10<sup>-19</sup>atm)でAg-P合金1gとCaO-CaF<sub>2</sub>系スラグ2gをグラファイトポートに入れ、9時間保持して式(1)、(2)の反応を  

$$P + 3/2(O^{2-}) + 5/4 O_2 = (PO_4^{3-}) \dots (1)$$

$$P + 3/2(O^{2-}) = (P^{3-}) + 3/4 O_2 \dots (2)$$

平衡に到達させた後、炉より取り出してAr気流中で冷却した。冷却後、スラグ中のりんを(P<sup>5+</sup>)、(P<sup>3+</sup>)に分別定量し、さらに銀中のりん分析を行った。なお、CaF<sub>2</sub>濃度は、イオン電極法を用いて求めた。

3. 実験結果および考察 Fig. 1はCaO飽和領域における(P<sup>5+</sup>)、(P<sup>3+</sup>)の濃度と銀中のりん濃度の関係を示したものである。式(1)の平衡で、りん濃度が低いとの理由で、f<sub>P</sub>、f<sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub>を一定と考えると、 $\log(\%PO_4^{3-}) = \log(\%P_{inAg}) + C'$ の関係が得られる。同様に式(2)より $\log(\%P^{3-}) = \log(\%P_{inAg}) + C''$ 。この両式より理論的にグラフの傾きは1となり、実験結果とほぼ一致している。Fig. 2は実験結果を用いて計算したphosphate capacity (≡(%PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)·P<sub>2</sub><sup>-1/2</sup>·P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>-5/4</sup>)とphosphide capacity (≡(%P<sup>3-</sup>)·P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>3/4</sup>·P<sub>2</sub><sup>-1/2</sup>)のa<sub>CaO</sub>に対する変化を示したものである。a<sub>CaO</sub>の増加と共に(P<sup>5+</sup>)、(P<sup>3+</sup>)の両者について、capacityは増加している。又、phosphate capacityについて、f<sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub>一定と考えa<sub>O<sup>2-</sup></sub>=a<sub>CaO</sub>と仮定すると、 $\log C_{PO_4^{3-}} = 3/2 \log a_{CaO} + C'''$ の関係が得られる。同様に(P<sup>3-</sup>)についても $\log C_{P^{3-}} = 3/2 \log a_{CaO} + C''''$ の関係が得られる。この両式より理論的にグラフの傾きは3/2となり、実験結果とほぼ一致している。さらにCaO飽和領域における1400°C~1550°Cの実験結果より(1)、(2)式に類似する(3)、(4)式に対する



ΔH°としてそれぞれ-250 kcal/mol, +100 kcal/mol が得られた。

4. 結言 本スラグ中(P<sup>5+</sup>)、(P<sup>3+</sup>)の挙動の塩基度および温度依存性が明らかになった。

文献

- 1) 徳光ら, 鉄と鋼, 63(1977)13, P2172
- 2) 中村ら, 鉄と鋼, 63(1977)14, P2287
- 3) 株川ら, Metall. Trans., 13B(1982)4,

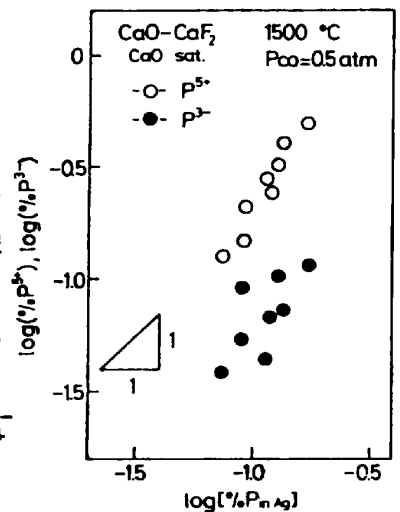


Fig.1 (P<sup>5+</sup>) and (P<sup>3+</sup>) concentrations in the CaO-CaF<sub>2</sub> melt as a function of log[%P<sub>inAg</sub>]

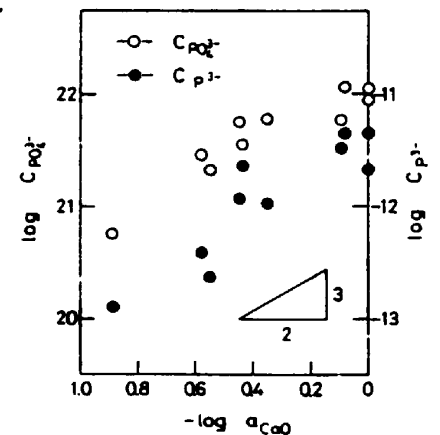


Fig.2 Phosphate and phosphide capacities of the CaO-CaF<sub>2</sub> system at 1500 °C