

討 8 製鋼スラグ-溶鉄間のりん, 硫黄, マンガン, 酸素の分配平衡

東北大学 選鉱製錬研究所 水渡 英昭, 井上 亮

1. 緒 言

CaO-SiO₂-Fe_tO 3成分系スラグ-溶鉄間の, 例えはりん分配比と多成分系である実操業の (CaO+MgO+MnO)-(SiO₂+P₂O₅+Al₂O₃)-Fe_tO 擬3成分系スラグのそれとを上記3成分系図で比較するためには, MgOまたはMnOの分配比におよぼす影響がCaOと等価である必要がある。一方, 分配比をスラグ組成の関数として表示した実験式は基礎データと実操業データとを比較する上で重要である。MgO飽和製鋼スラグ-溶鉄間のりん, 硫黄, マンガン, 酸素の分配平衡から求めた実験式がどの程度の精度で実測値と対応できるかについて以下に検討を行った。

2. 分配比および活量係数のスラグ組成, 温度依存性

2-1 りん

著者らはMgO飽和CaO-Fe_tO-SiO₂-MnO-CaF₂-P₂O₅系スラグ-溶鉄間のりん分配比を求め, 以下の3つの脱りん平衡の実験式を導出した。^{1~3)}

$$\log k_P \left(= \log \frac{(\%P_2O_5)}{[P]^2 \cdot (\%Fe_tO)^5} \right) = 7.87 \log \{ (\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%Fe_tO) - 0.5(\%P_2O_5) + 0.6(\%MnO) + 1.2(\%CaF_2) \} + 22240/T - 27.124 \quad (1)$$

$$\log k_P = 0.145 \{ (\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5) + 0.6(\%MnO) + 1.2(\%CaF_2) \} + 22810/T - 20.506 \quad (2)$$

$$\log \frac{(\%P)}{[P] \cdot (\%T.Fe)^{2.5}} = 0.0720 \{ (\%CaO) + 0.3(\%MgO) + 0.6(\%P_2O_5) + 0.6(\%MnO) + 1.2(\%CaF_2) \} + 11570/T - 10.520 \quad (3)$$

著者らのデータ^{1~4)}を用いて(1), (3)式から計算した結果をFig. 1, 2に示す。(2)式を用いた場合もFig. 2と同程度に

実測値と計算値は良く一致する。ただし, Fe_tO濃度が高い場合には(1)~(3)式は適用できない。従来の研究者らの脱りんのデータ^{5~9)}を用いて(3)式から求めた計算値と実測値との比較をFig. 3に示す。

(4)式は著者らの

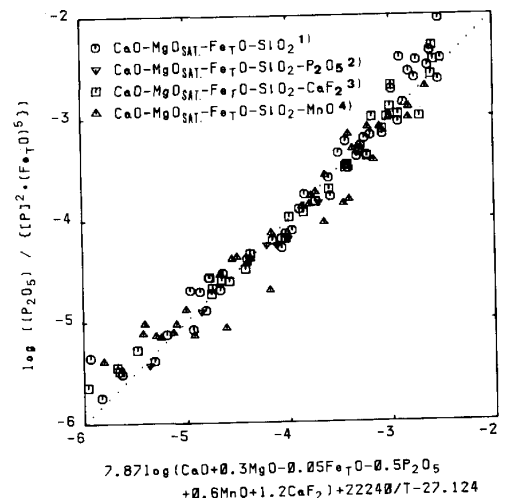
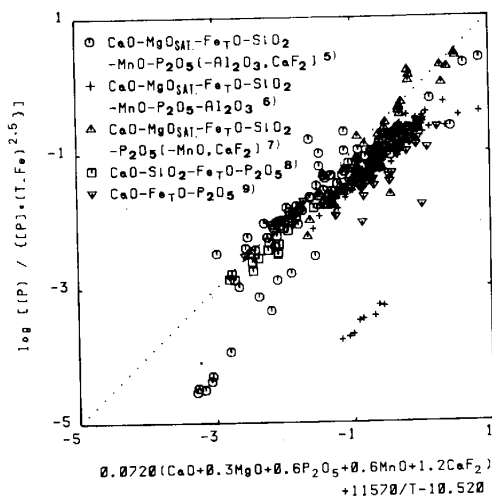


Fig. 1 Comparison of present authors' data¹⁻⁴⁾ with calculated data from Eq. (1).

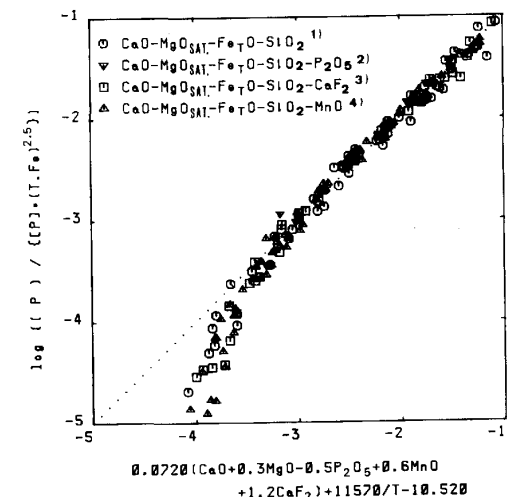


Fig. 2 Comparison of present authors' data¹⁻⁴⁾ with calculated data from Eq. (3).

Fig. 3 Comparison of previous workers' data⁵⁻⁹⁾ with calculated data from Eq. (3).

データを用いて導出したTurkdoganらの関係式¹⁰⁾である。その結果をFig.4に示す。

$$\log r_{P_2O_5} = -1.02(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{Fe_tO} - 26N_{P_2O_5} + 13N_{MnO} + 20N_{CaF_2}) - 22990/T + 9.490 \quad (4)$$

2-2 硫黄

著者らの1600°Cの硫黄の分配平衡のデータ¹¹⁾から次式を求めた。ただし、温度依存性については沈らのデータ¹²⁾を用いた。(5)式から求めた結果をFig.5に示す。

$$\log \frac{(\%S)}{[S]} = 0.035[(\%CaO) + 0.66\{(\%Fe_tO) + (\%MnO)\} + 0.59(\%MgO) - 0.37(\%SiO_2)] + 1430/T - 2.426 \quad (5)$$

2-3 マンガン

著者らのマンガンの分配平衡のデータから $\log k_{Mn} (= \log (\%MnO)/([Mn] \cdot (\%Fe_tO)))$ はスラグ組成の関数として(6)式で与えられる。⁴⁾

$$\log k_{Mn} = 0.0044[(\%CaO) + 3.6\{(\%Fe_tO) + (\%MnO)\} + 4.2(\%MgO) + 8.4\{(\%SiO_2) + (\%P_2O_5)\}] + 7517/T - 5.014 \quad (6)$$

実測値との比較をFig.6に与える。

3. Phosphate(C_P), Manganate(C_{Mn}), Sulfide(C_S) Capacity のスラグ組成依存性

C_P, C_{Mn}, C_S は第2章と同様にスラグ組成の関数として表示できるが、ここではスラグ組成から計算により求められる optical basicity, A_{th} ¹³⁾の関数として表示した。

$$\log C_P = \log(\%P) / (a_{P^-} \cdot a_{O^{2-}}^{2.5}) = 22.09A_{th} + 30790/T - 28.574 + \log(\%P) / N_{PO_4}^{3-} \quad (7)$$

$$\log C_{Mn} = \log(\%Mn) / (a_{Mn^{2+}} \cdot a_{O^{2-}}) = -2.816A_{th} + 13760/T - 4.284 + \log(\%Mn) / N_{Mn}^{2+} \quad (8)$$

$$\log C_S = \log(\%S) \cdot a_{O^{2-}} / a_{S^{2-}} = 7.28A_{th} + 0.023(\%Fe_tO) - 3500/T - 5.953 + \log(\%S) / N_S^{2-} \quad (9)$$

ここで N_i は*i*イオンのイオン分率を表わす。

4. Fe_tO の活量

Fig.7に著者ら^{1,11)}および沈ら¹²⁾の1600°Cでの(CaO+MgO)-SiO₂-Fe_tO系スラグ中のFe_tOの活量をwt%表示でプロットした。Fettersら¹⁴⁾, Taylorら¹⁵⁾(Al₂O₃ ≤ 1%, MgO > 2%), Winklerら⁵⁾(P₂O₅+MnO+Al₂O₃+S ≤ 3%)のデータをモル分率表示でプロットした結果をFig.8に示す。彼らのデータ^{5,15)}

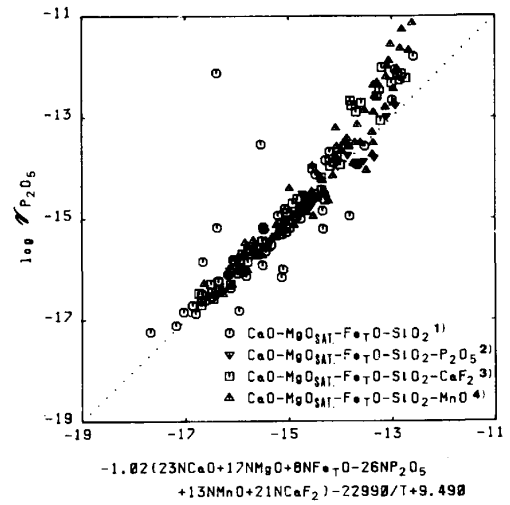


Fig. 4 Comparison of present authors' data¹⁻⁴⁾ with calculated data from Eq. (4).

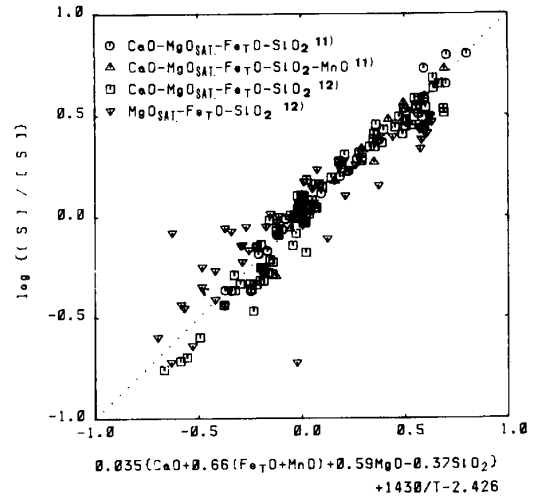


Fig. 5 Comparison of observed data^{11,12)} with calculated data from Eq. (5).

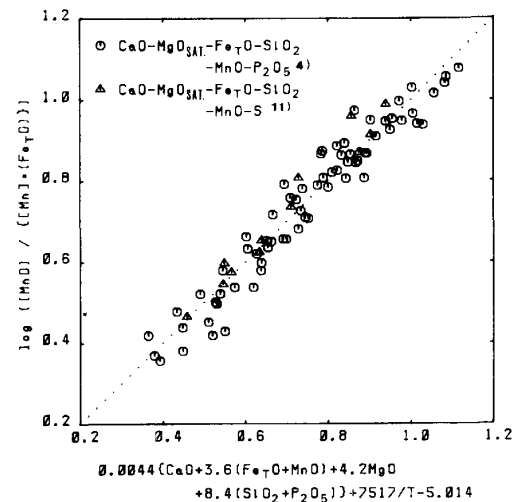


Fig. 6 Comparison of present authors' data^{4,11)} with calculated data from Eq. (6).

から Elliott が求めた曲線¹⁶⁾も示す。

Taylorら¹⁵⁾ ($Al_2O_3 \leq 1\%$, $MgO \leq 2\%$), Gorlら¹⁷⁾の $CaO-SiO_2-Fe_tO$ 系スラグの Fe_tO の活量を Fig. 9 に示す。この系の Fe_tO の活量は Fig. 8 に示した $(CaO+MgO)-SiO_2-Fe_tO$ 系スラグの Fe_tO の等活量曲線と比べて異っており、このことは $MgO-SiO_2-Fe_tO$ 系スラグ¹²⁾の Fe_tO の活量値と比べると明らかである。即ち Fe_tO の活量におよぼす CaO , MgO の影響が等しくないことによる。

Winklerら⁵⁾ ($P_2O_5+MnO+Al_2O_3+S > 3\%$), 水渡ら^{2,4)}のデータをプロットした結果を Fig. 10 に示す。Turkdogan¹⁸⁾による多成分系スラグの Fe_tO の等活量曲線も同時に示す。Winklerら, 水渡らの多成分系スラグの結果と $(CaO+MgO)-SiO_2-Fe_tO$ 系スラグの結果とは比較的良く一致するが Turkdoganらの曲線とは大きく異っている。

5. 実操業データへの適用

上底吹き転炉のデータ¹⁹⁾を脱りん実験式の(3)式に代入して求めた計算値と実測値との対応をメタル中の炭素濃度, $[C]$ の関数として Fig. 11 に示す。スラグ-メタル間の温度差, $[C]$ の影響がないと仮定すると平衡値からのずれは $[C]$ が低いほど大きくなる傾向を示す。Fig. 12 は(4)式を用いて求めた計算値と実測値との比較を示す。ばらついてはいるが, $[C]$ に依存せずほぼ両者は一致している。このことからメタル中のりん, 酸素とスラグ中の P_2O_5 はほぼ平衡に達しているとみなせる。Fig. 11 の平衡値からのずれはスラグが過酸化になっていることを示しており、この $T.Fe$ 濃度を $[C]$ によって補正することにより、即ち(3)式に $[C]$ 項を加えることによって実測値の説明が可能である。

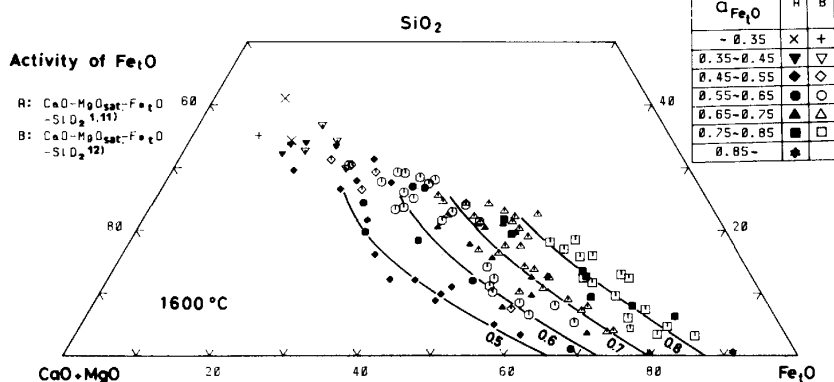


Fig. 7 Activity of Fe_tO in $(CaO+MgO)-SiO_2-Fe_tO$ system at $1600^\circ C$.^{1,11,12)}

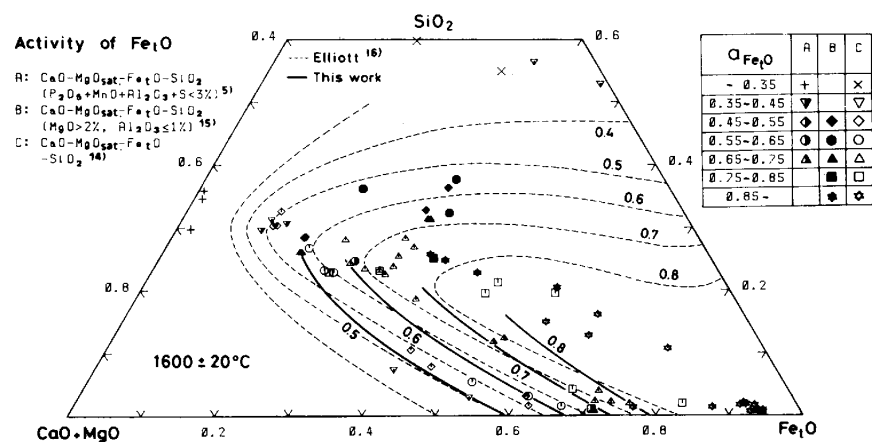


Fig. 8 Activity of Fe_tO in $(CaO+MgO)-SiO_2-Fe_tO$ system at $1600 \pm 20^\circ C$ obtained from Chipman and co-workers.^{5,14,15)}

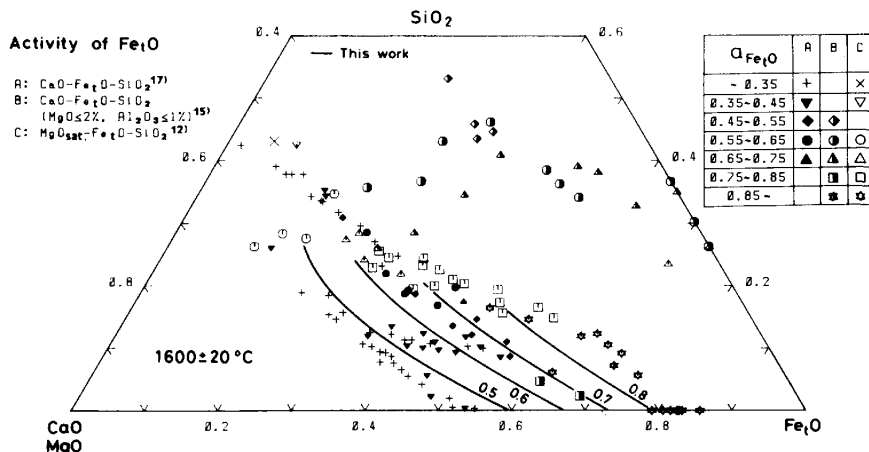


Fig. 9 Activity of Fe_tO in $CaO-SiO_2-Fe_tO$ ^{15,17)} and $MgO-SiO_2-Fe_tO$ ¹²⁾ systems at $1600 \pm 20^\circ C$.

6. 結 言

スラグ組成の関数として表示した実験式によりスラグ-メタル間のりん, 硫黄, マンガンの分配比はかなりの精度で説明することができ, 実操業に適用できることを示した。しかし, これらの実験式は製鋼スラグについての結果であり, また Fig. 7~10 で示した多成分系の Fe_tO の活量についてはその平面表示に限界がある。今後の基礎研究の方向としては精度の高いデータの蓄積と併せてモデルを適用することにより理論的に活量係数をスラグ組成の関数として求めることである。しかし精錬スラグを対象とする以上, モデルは少なくともイオン構造に合ったものでなければ結局は curve fitting 法による実験式を導出しているにすぎず, 著者らが今回示した実験式の域を超えるものではないと考えられる。換言すれば, 複雑なスラグ系の活量が説明されるモデルであれば当然単純な系, 例えば CaF_2-FeO 系スラグについても適用できなければならない。この点から著者は Conformal Ionic Solution 理論²⁰⁾ によるアプローチを行っており, 充分満足する結果が得られている。²¹⁾

参考文献: 1)水渡英昭, 井上亮: 鉄と鋼, 67(1981), p.2645 2)水渡英昭, 井上亮: 鉄と鋼, 70(1984), p.186 3)水渡英昭, 井上亮: 鉄と鋼, 68(1982), p.1541 4)水渡英昭, 井上亮: 鉄と鋼, 70(1984), p.672 5)T.B.Winkler and J.Chipman: Trans. AIME, 167(1946), p.111 6)K.Balajiva et al.: JISI, 153(1946), p.115 7)G.J.W.Kor: Met. Trans., 8B(1977), p.107 8)H.Gaye: Doctor thesis, Univ. Nancy 9)城田良康, D. Janke: 融体精錬反応部会資料 (SRR58/4-4) 10)E.T.Turkdogan and J.Pearson: JISI, 173(1953), p.217 11)水渡英昭, 井上亮: 未発表 12)沈載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 68(1982), p.251 13)J.A.Duffy and M.D.Ingram: J.Chem. Soc. Faraday Trans., 74(1978), p.1410 14)K.L.Fettters and J.Chipman: Trans. AIME, 145(1941), p.95 15)C.R.Taylor and J.Chipman: Trans. AIME, 154(1943), p.228 16)J.F.Elliott: Trans. AIME, 203(1955), p.485 17)E.Görl et al.: Arch.Eisenhüttenwes., 37(1966), p.441 18)E.T.Turkdogan and J.Pearson: JISI, 173(1953), p.217 19)姉崎正治: 私信 (1984年3月) 20)M.Blander and S.J.Yosim: J.Chem. Phys., 39(1963), p.2610 21)水渡英昭: 未発表

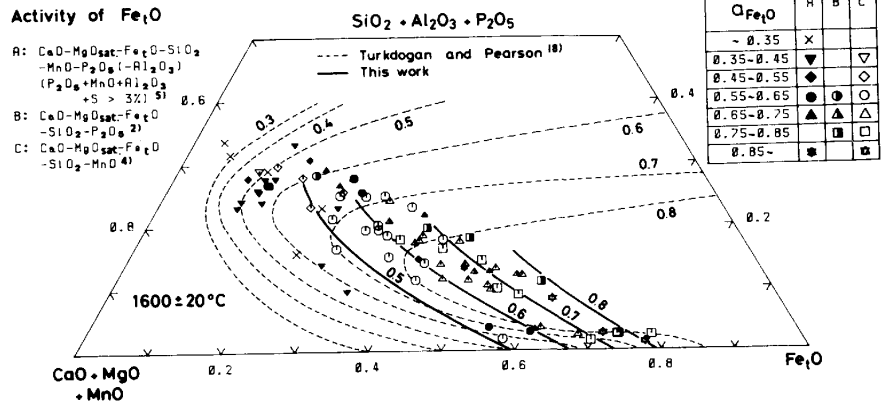


Fig. 10 Activity of Fe_tO in $(CaO+MgO+MnO)-(SiO_2+Al_2O_3+P_2O_5)-Fe_tO$ system at $1600 \pm 20^\circ C$ obtained from Suito et al.^{2,4)} and Winkler et al.⁵⁾

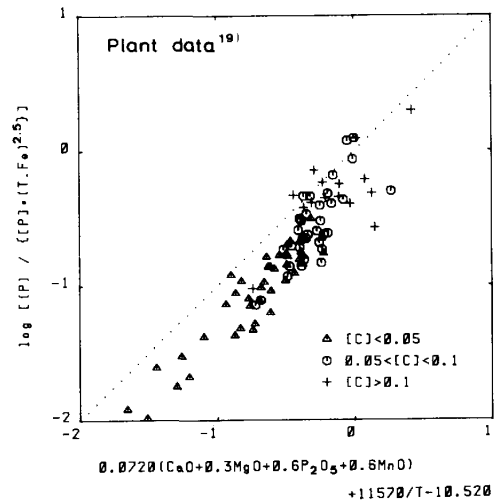


Fig. 11 Comparison of plant data¹⁹⁾ with calculated data from Eq. (3).

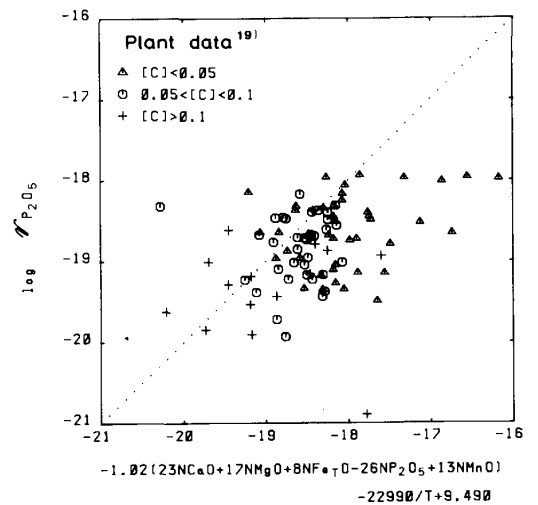


Fig. 12 Comparison of plant data¹⁹⁾ with calculated data from Eq. (4).