

討11

スラグとメタル中の酸素分圧と成分の化学ポテンシャルおよび非平衡度

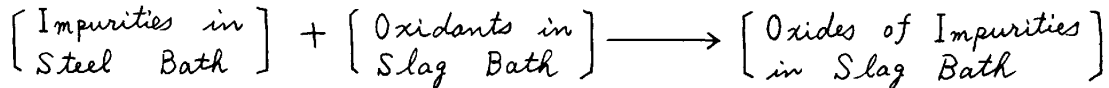
東京工業大学

後藤和弘,
永田和宏, 山口周

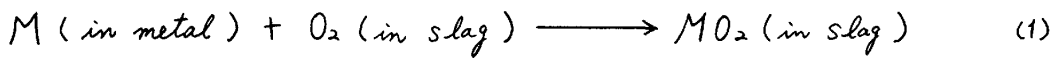
(1) スラグ/メタル間の非平衡度の定義と本報告の目的

高温において液体スラグと液体メタルの中に含まれる全ての成分の化学ポテンシャルが等しくなったときのみスラグ/メタル間が完全に熱力学的平衡に到達したという。

故にスラグ中の酸素の化学ポテンシャルがメタル中のそれより大きい場合には次のような精錬反応がおきる。



これを反応式で示せば,



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_{MO_2}}{a_M P_{O_2}(\text{in slag})} \quad (2)$$

$$= \mu_M^{(\text{in slag})} - \mu_M^{(\text{in metal})} = RT \ln \frac{a_M^s}{a_M^m} \quad (3)$$

ここで a_M^s はスラグ中での不純物Mの活量で, その値はスラグ中の P_{O_2} の実測値と MO_2 の活量より推定出来る。スラグ/メタル間の非平衡の度合はこの式で示される $\mu_M^s - \mu_M^m = \Delta \mu_M^{s-m}$ で定義される。

本報告の目的はまずいろいろな精錬炉のスラグとメタル中の酸素の化学ポテンシャルの実測値と総括して示し, つづいて各種転炉末期におけるスラグとメタル中のP, Mn, Fe, O, などの化学ポテンシャルを計算し比較検討し, 各反応容器の特性をあらかじめしようとするものである。

(2) スラグとメタル中の酸素の化学ポテンシャルに関する測定結果

化学ポテンシャルは $\mu_i \equiv \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$ で示される通り μ_i° の絶対値がきまらないので, 図1に

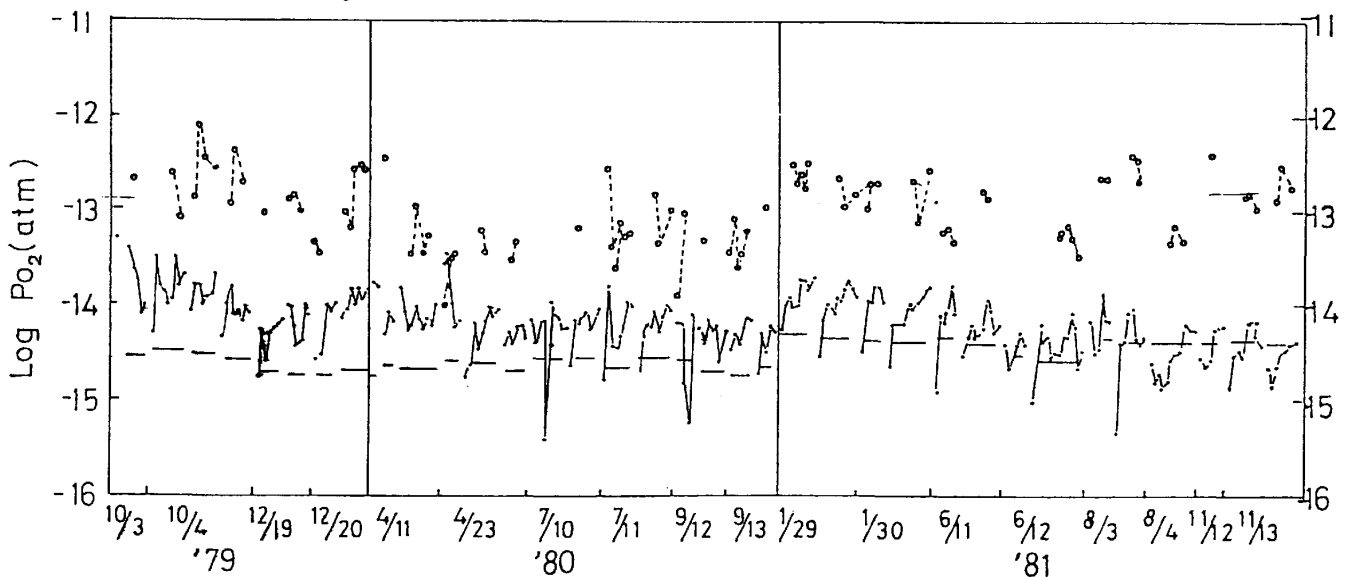


Fig. 1 Oxygen Pressures in Slag (white plots) and in Pig Iron (Black) Flowing Out of Blast Furnaces. (Horizontal Lines: Equil. values)

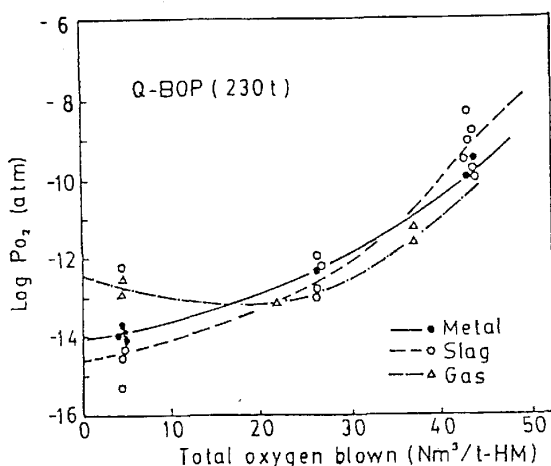


Fig. 2 Oxygen Pressures in Gas, Slag, and Iron in Q-BOP

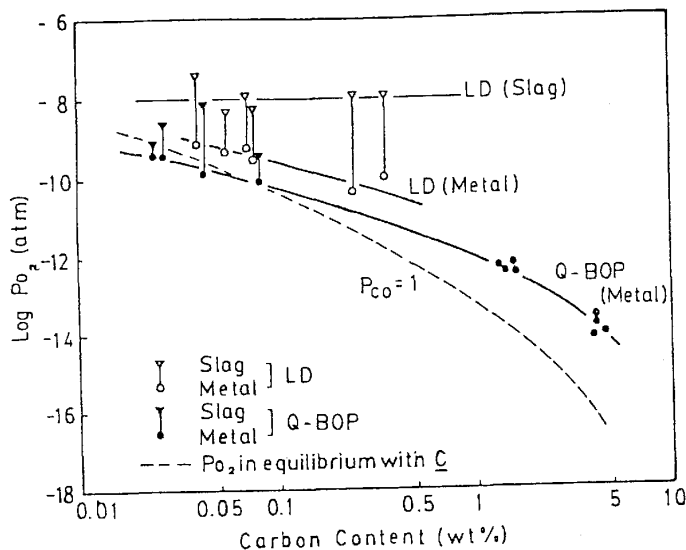


Fig. 3 Oxygen Pressures vs Carbon %.

おいては高炉スラグと溶銑中の $\log P_{O_2}$ を測定年月日に対してプロットした。⁽¹⁾
 図2には川鉄のQ-BOP炉内におけるガス、スラグ、メタル中の酸素分圧を送酸量 ($Nm^3/t-HM$) に対してプロットしてある。⁽²⁾ 図3には新日鉄・広畑のLD転炉も含めて、⁽³⁾ スラグとメタル中の酸素分圧を溶鋼中の $wt\% C$ に対してプロットしてある。以上の三図より(1)高炉々前ではスラグ中の P_{O_2} は 10^{-12} 気圧、溶銑中は 10^{-14} 気圧で明らかにスラグ/メタル間は非平衡になっている。(2)Q-BOPではガス、スラグ、メタル間がかかり平衡に近い状態で反応が進行している。(3)LDとQ-BOP共に終息ではスラグ中の P_{O_2} は 10^{-8} 気圧と高くなっていて、メタル相とは非平衡になっている、という三つのことが明らかになった。

(3) 各種転炉の吹錬末期における不純物元素の化学ポテンシャルに関する計算

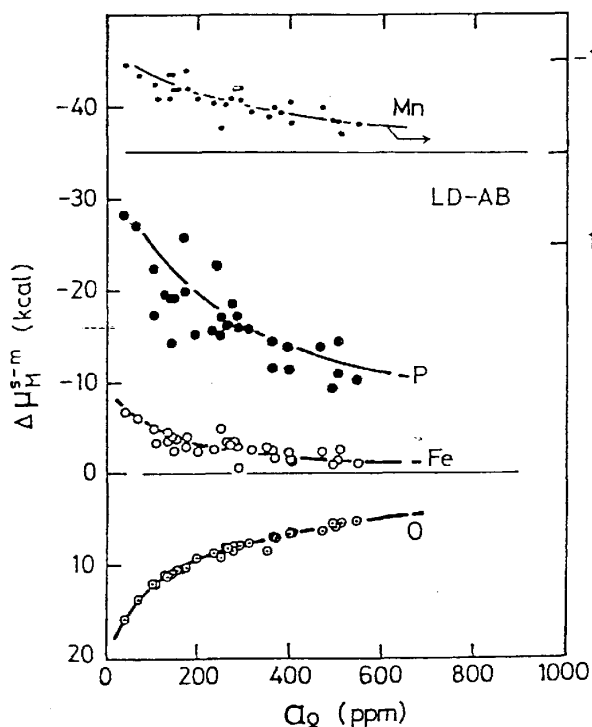


Fig. 4 Chem Pot. Difference and Activity of Oxygen in LD-AB

本報告で用いた吹錬末期のデータは鉄鋼各社に依頼して下記のような転炉について書面で送って頂いたものである。新日鉄上底吹 60ton LD-AB, およびLD-OB, 住金STB, 日新150ton LD, 川鉄230ton Q-BOP, 以上の5種である。尚、神鋼、鋼管よりデータの提供をいただいていたが今回は計算に使用しなかった。上記(1)式, (2)式, (3)式にしたがって a_M^S , すなわち ΔH_M^{S-M} の計算には各精錬反応の ΔG° の値を、メタル、スラグ中の成分の活量に関するデータが必要であるが、本報告で用いたデータの出典については文献(4)に詳細を報告した。図4は新日鉄LD-ABの終息組成の異なる溶鋼中の $ppm O$ と(3)式にしたがって計算した ΔH_M^{S-M} の関係を示している。メタル中のMnの活量は分析値より活量係数を補正し求めスラグ中の a_M^S はスラグ中の P_{O_2} を図3にしたがって $\%C < 0.5$ で常に 10^{-8} 気圧として求めた。計算にはスラグ/メタル共に一定温度とし溶鋼の各実測

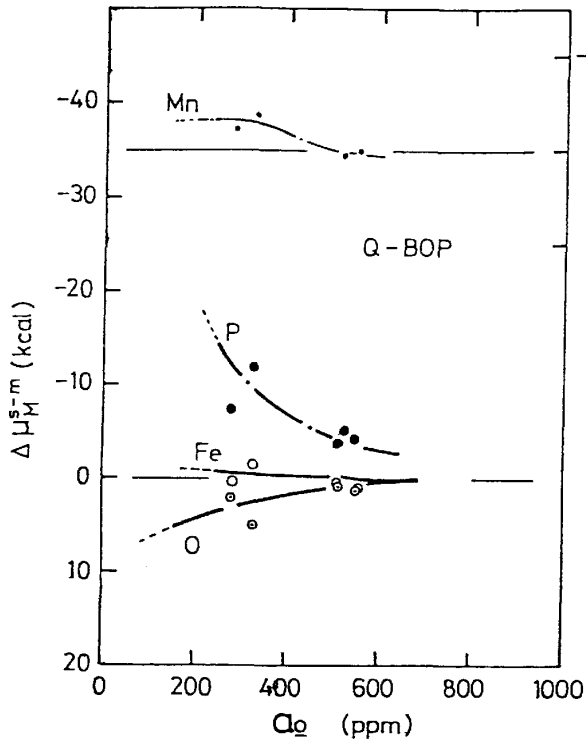


Fig. 5 Chem. Pot Diff. and Activity of oxygen in Q-BOP

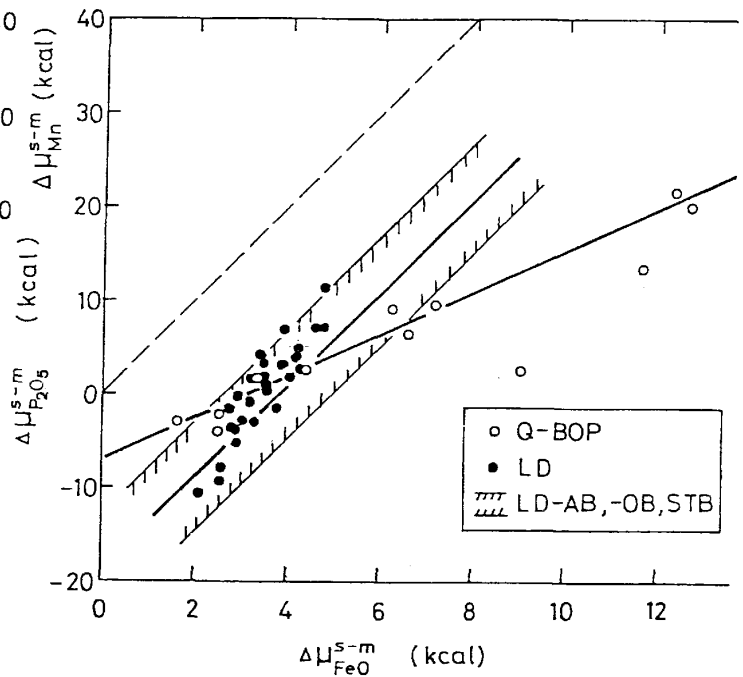


Fig. 6 Chemical Potential Differences in various converters.

値を用いている。図4中各プロットは鋼種の異なる終突のデータであるが ppm Q の増加は吹錬反応の進行度とも考えられるので、Mn, P, Fe, O のそれぞれを一本の曲線で表現した。図5は同様の計算結果を Q-BOP の場合について示してある。尚 Q-BOP 吹錬末期の P_{O_2} は図3の実測値の平均 10^{-9} 気圧を用いている。両図共に $\Delta\mu_M^{s-m}$ がマイナスを示す Mn, P, Fe は酸化をうけスラグ中へ移行する傾向を示し、O については逆にスラグからメタルへ移行する傾向を示す。図示しなかったが、日新-LD の同様の計算結果を含め図4, 5 を総合的にみると次のような結論が得られる。(1) $\Delta\mu_M^{s-m}$ で非平衡度をみるかぎり、Q-BOP は 300 ppm Q 以上で全ての成分について非平衡度が小さい。(2) LD-AB や日新 LD はほとんど同じで、Q-BOP より非平衡度が大きく 600 ppm Q 以上ではじめて Mn, Fe, O についてかなり平衡に近づく。(3) LD-AB と日新 LD の終突スラグはまだ脱リン能を大きく保持している。

(4) 成分酸化物のスラグ/メタル間化学ポテンシャル差による各種転炉の特性比較

P_2O_5 , MnO , FeO などの終突スラグ中の含有量よりスラグ中の活量がわかる。一方同時に共存する溶鋼中のこれら酸化物の活量は溶鋼中の ppm Q と平衡する酸素分圧を用いて $M + 2O = MO_2$ の反応平衡より求める。図6はこのようにして求めた $\Delta\mu_{P_2O_5}^{s-m}$ と $\Delta\mu_{FeO}^{s-m}$ の関係を示している。図中白丸は Q-BOP のデータ、黒丸は日新 LD でハッチをした範囲は LD-AB, LD-OB, STB の総計 130 点のデータの 95% が入ってしまう範囲を示している。点線は勾配 5 の直線で $2P + 5(FeO) = (P_2O_5) + 5Fe$ の平衡関係を示している。点線より実線が小さいことは脱リン反応の方向を示している。反応容器の特性をこのような $\Delta\mu_i^{s-m}$ でみると Q-BOP は特異のようにみえるが $P_{O_2} = 10^{-9}$ と仮定したためと思われる。

文 献

- (1) 永田和宏, 穂谷暢男, 角谷三男, 後藤和弘, 鉄と鋼 68(1982) PP 2271 ~ 2278
- (2) 永田和宏, 中西恭二, 数土文夫, 後藤和弘, 鉄と鋼 68(1982) PP 277 ~ 283
- (3) M. Kawakami, K.S. Goto, and M. Matsuoka, Metall. Trans. 11B(1980) P 463
- (4) 後藤和弘, 永田和宏, 山口周, 学振第19巻, 製鋼反応協議会 1984年5月16日 会議資料