

# 論文 MgO 飽和 CaO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO 系 スラグ-溶鉄間のりん分配

水 渡 英 昭\*・井 上 亮\*<sup>2</sup>

## Phosphorus Distribution between MgO-saturated CaO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO Slags and Liquid Iron

Hideaki SURTO and Ryo INOUE

### Synopsis :

The phosphorus distribution ratios between CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(≤3 wt%)-MnO (2~5 wt%) or CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4~5 wt%) slags and liquid iron have been obtained in the temperature range from 1 550 to 1 650°C. The dephosphorization quotients can be expressed by the following three different equations.

- i)  $\log (P_2O_5)/([P]^2(Fe_tO)^5) = 0.145[(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5) + 0.6(\%MnO)] + 22\ 810/T - 20.506$
- ii)  $\log (P_2O_5)/([P]^2(Fe_tO)^5) = 7.87 \log [(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%Fe_tO) - 0.5(\%P_2O_5) + 0.6(\%MnO)] + 22\ 240/T - 27.124$
- iii)  $\log (P)/([P](T.Fe)^{5/2}) = 0.0720[(\%CaO) + 0.3(\%MgO) + 0.6(\%P_2O_5) + 0.6(\%MnO)] + 11\ 570/T - 10.520$

The activity coefficient of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by TURKDOGAN and PEARSON's treatment can be expressed as follows :

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.02(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{Fe_tO} - 26N_{P_2O_5} + 13N_{MnO}) - 22\ 990/T + 9.490$$

In the plot of logarithms of activity coefficient of Fe<sub>t</sub>O against mole fraction of SiO<sub>2</sub>, the values for log  $\gamma_{Fe_tO}$  tend to increase with increasing the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content.

## 1. 緒 言

製鋼過程で脱りんは最も重要な反応にもかかわらず、製鋼スラグ-溶鉄間のりん分配平衡に関する実験的研究は今まで数多くは行われていない。著者らは先に広いスラグ組成範囲にわたり温度 1 550°~1 650°C 間で MgO 飽和 CaO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん分配比を求めた<sup>1)</sup>。従来発表されている脱りん関係式<sup>2)~5)</sup>にそれらの値を適用しその妥当性について検討を行い、修正した脱りん関係式を報告した。さらに上記スラグ-溶鉄間のりん分配比におよぼす CaF<sub>2</sub> 添加 (1~4 wt%) の影響を調べる実験を行い、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数におよぼす CaF<sub>2</sub> 添加の影響は CaO とほぼ同程度であるが、FeO の活量係数は CaF<sub>2</sub> 添加により増加することを明らかにした<sup>6)</sup>。

本研究では MgO 飽和 CaO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん分配比におよぼす製鋼スラグの重要な成分の一つである MnO (2~5 wt%) 添加の影響について調べる実験を行った。前報<sup>1)6)</sup> のスラグでは P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が 1 wt% 以下であったが、脱りん平衡におよぼす

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度 (4~5 wt%) の影響を調べる実験も合わせて行つたので報告する。

## 2. 実験方法

本研究で用いた実験装置、方法は前報<sup>1)</sup>と同じであるので省略する。添加物として MnO<sub>2</sub>, 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>3</sub>HPO<sub>4</sub> 各特級試薬を用いた。いくつかの実験ではりんはスラグ側からのみではなく、Fe-26%P 合金を用いてメタル側からも平衡に到達させた。MnO をスラグに含む実験 (1 550°, 1 600°, 1 650°C) では実験後のスラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が約 1 wt% または 2~3 wt% となるように配合した。高濃度の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4~5 wt%) をスラグに含む実験は 1 600°C のみで行つた。マンガンはスラグ側より平衡に到達させたが、りんをメタル側より平衡に到達させた場合にはマンガン歩留りは約 80~100% であつた。一方、りんをスラグ側より平衡に到達させた場合はマンガンの歩留りは約 30~50% 程度であつた。実験時間はスラグ組成、温度に依存して 3~5 h とした。メタル中の P, O, スラグ中の CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sup>2+</sup>, 全鉄, 金属鉄の各分析方法は前報<sup>6)7)</sup> と同じなの

昭和 58 年 4 月 15 日受付 (Received Apr. 15, 1983)

\* 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 1-1 Katahira Sendai 980)

\*<sup>2</sup> 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Equilibrium slag and metal compositions.  
CaO-MgO<sub>sat.</sub>-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1600°C)

(wt%)								
No.	P	O	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
901	0.0690	0.1276	21.48	2.25	28.33	15.50	26.67	4.94
902	0.0575	0.1281	27.57	2.94	27.03	13.40	23.16	5.39
903	0.0346	0.1553	33.63	4.90	27.39	10.51	17.91	5.33
904	0.0879	0.1666	40.92	3.90	18.69	13.60	16.90	5.01
905	0.182	0.1718	48.76	3.77	10.99	15.97	15.71	4.22
906	0.0256	0.1636	37.53	5.99	27.53	8.56	14.09	5.41
907	0.0315	0.1610	46.88	7.21	24.29	6.72	9.39	5.35
908	0.0804	0.1645	54.78	5.85	15.85	9.35	9.11	4.97
909	0.243	0.1679	60.59	4.88	7.80	13.59	8.59	4.01
910	0.0594	0.1875	68.12	9.10	11.90	5.97	0.48	4.24

で省略する。メタル中の Mn, スラグ中の MnO はそれぞれ過よ素酸ナトリウム酸化吸光光度法 (JIS G 1213, JIS M 8215) により分析した。

### 3. 実験結果

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 4~5 wt% 含む CaO-MgO<sub>sat.</sub>-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグの実験後のメタル, スラグ組成を Table 1 に示す。MnO を 2~5 wt% 含む CaO-MgO<sub>sat.</sub>-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグの実験結果については別報<sup>8)</sup> のマンガンの分配比に関する論文に与えた。

### 4. 考察

#### 4.1 脱りん平衡式

a) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (≤1 wt%) 系スラグ

著者らは前報<sup>1)</sup>において酸化鉄成分として FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を区別して脱りん関係式の検討を行ったが, 本研究ではスラグ中の全鉄濃度から求めた FeO(Fe<sub>t</sub>O として表示する) を用いて再度脱りん関係式を検討した。

(1) 式の脱りん反応の見掛けの平衡定数  $k_P$  は (2) 式で表され, その対数は前報<sup>1)</sup> で発表したデータを用いて求めると (3), (4) 式で表される。(3), (4) 式の一般式の導出方法は前報<sup>1)6)</sup> で詳しく述べたので省略する。

$$2P + 5(Fe_tO) = 5Fe + (P_2O_5) \dots\dots\dots (1)$$

$$k_P = (\%P_2O_5) / \{[\%P]^2(\%Fe_tO)^5\} \dots\dots\dots (2)$$

$$\log k_P = 0.141 \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\} + 21110/T - 19.546 \dots\dots\dots (3)$$

$$\log k_P = 7.93 \log \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\} - 0.05(\%Fe_tO)\} + 21660/T - 26.929 \dots\dots\dots (4)$$

(3), (4) 式の係数が前報<sup>1)</sup> の (16), (14) 式および続報<sup>6)</sup> の (3), (2) 式の係数と若干異なっているのは FeO を Fe<sub>t</sub>O としたためである。

HEALY<sup>4)</sup> はスラグ/メタル間のりん分配比  $(\%P)/[\%P]$  をイオン論の立場から (5) 式のように求めている。

$$\log (\%P) / \{[\%P] \cdot (T \cdot Fe)^{5/2}\} = 0.08(\%CaO)$$

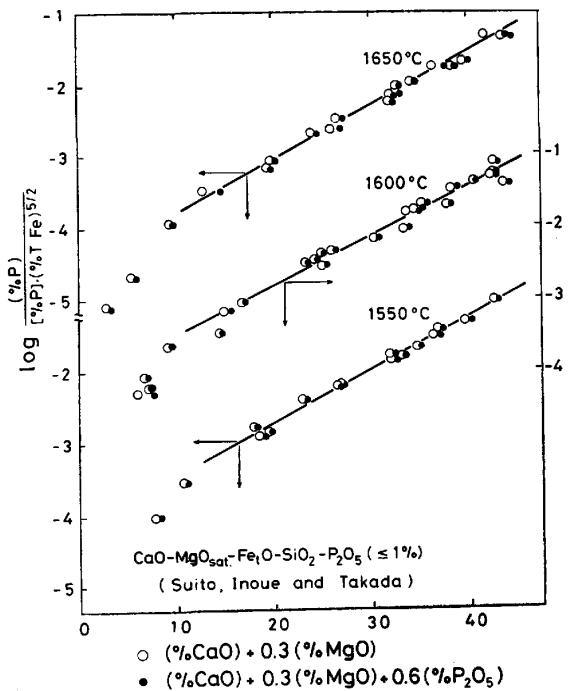


Fig. 1. Revised HEALY's relationship<sup>4)</sup> at 1650°, 1600° and 1550°C.

$$+ 22350/T - 16.0 \dots\dots\dots (5)$$

前報<sup>1)</sup> のデータを用いて, (5) 式の左辺と  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\}$  項との関係を○印で Fig. 1 に図示する。図中に示した各温度における直線は  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\} \geq 10$  wt% のデータについて一次回帰により求めた直線である。各温度についての回帰直線の傾きと切片を求めこの傾きの平均値を用いて切片の温度依存性を求めた一般式を (6) 式に与える。

$$\log (\%P) / \{[\%P] \cdot (\%T \cdot Fe)^{5/2}\} = 0.0720 \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\}$$

$$+ 11690/T - 10.554 \dots\dots\dots (6)$$

(5) 式で与えた HEALY の式と比べて本研究で求めた (6) 式の温度依存性は約半分である。

b) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4~5 wt%) 系スラグ

Table 1 に与えた高濃度の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4~5 wt%) を含むスラグの実験結果から求めた  $\log k_P$  と  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\}$  項の関係を Fig. 2 に▲印で示す。同時に前報<sup>1)</sup> の 1 wt% 以下の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含むスラグについてのデータから求めた  $\log k_P$  と  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\}$  項の関係を●印で図示する。 $\log k_P$  におよぼす P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の wt% 基準の CaO 当量は次の方法で求めた。本研究の高濃度の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含むスラグの実験結果と前報<sup>1)</sup> のそれについて,  $\log k_P$  と  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) + \alpha P_2O_5 (\%P_2O_5)\}$  項との関係を求め相関係数が最も良い, すな

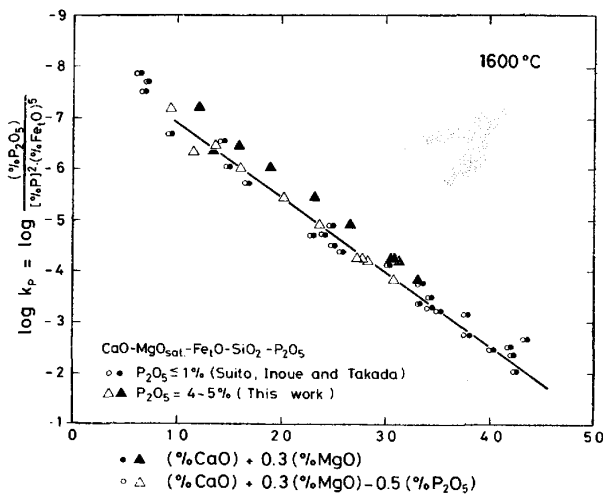


Fig. 2. Logarithms of the equilibrium quotient  $k_P$  as a function of  $[(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5)]$  for slags containing high- and low-content of  $P_2O_5$ .

わち直線性が最も良い  $\alpha_{P_2O_5} = -0.5$  を  $P_2O_5$  の wt% 基準の CaO 当量とした。  $P_2O_5$  を 4~5 wt% 含むスラグの実験結果および前報<sup>1)</sup>の 1 wt% 以下の  $P_2O_5$  を含むスラグの実験結果を  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5)\}$  項に対してそれぞれ  $\Delta$ ,  $\circ$ 印で図示した。 Fig. 2 において、横軸の値が 10 wt% 以上の 1600°C のデータ ( $\circ$ ,  $\Delta$ ) および 1550°C, 1650°C の前報のデータを用いて(7)式で与える一般式を導出した。

$$\log k_P = 0.145 \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5)\} + 22810/T - 20.506 \dots (7)$$

この一般式による 1600°C での直線を Fig. 2 中に実線で示す。

$\log k_P$  におよぼす  $P_2O_5$  添加の効果は CaO の半分程度で、CaO と逆の効果があることが明らかとなった。従って、 $P_2O_5$  濃度が無視できない場合、(3)式で与える一般式よりも  $P_2O_5$  濃度を考慮した(7)式で与える一般式の方が実測値を精度よく表す。

同様に前報<sup>1)</sup>の結果および Table 1 の結果について、 $\log k_P$  を  $\log \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%Fe_tO) - 0.5(\%P_2O_5)\}$  項に対してそれぞれ  $\circ$ ,  $\Delta$ 印で Fig. 3 に図示した。  $P_2O_5$  を 4~5 wt% 含むスラグのデータを  $\log \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%Fe_tO)\}$  項に対して図示した点を  $\blacktriangle$ 印で図中に示す。横軸の値が 1.2 以上の  $\Delta$ ,  $\circ$ 印で示す 1600°C のデータおよび前報<sup>1)</sup>の 1550°C, 1650°C のデータから(8)式で与える一般式を導出した。

$$\log k_P = 7.87 \log \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%Fe_tO) - 0.5(\%P_2O_5)\} + 22240/T - 27.124 \dots (8)$$

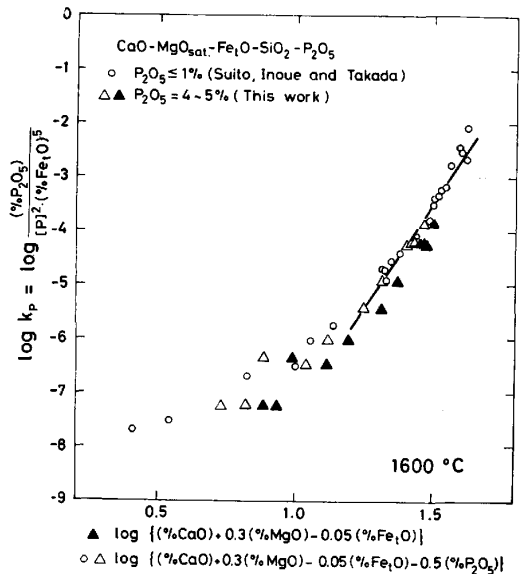


Fig. 3. Revised BALAJIVA et al's relationship<sup>2)</sup> for slags containing high- and low-content of  $P_2O_5$ .

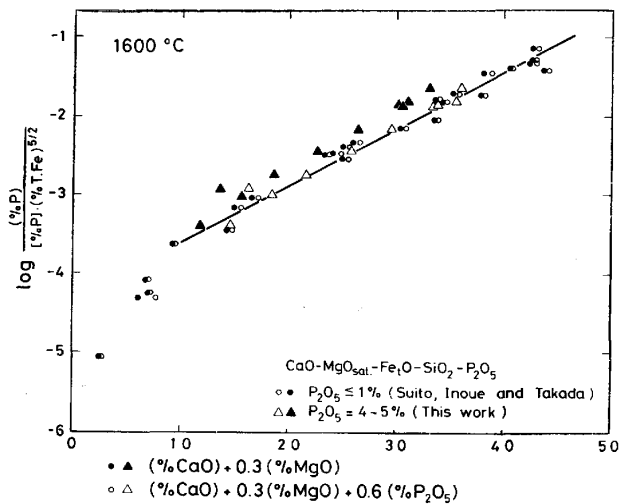


Fig. 4. Revised HEALY'S relationship<sup>4)</sup> for slags containing high- and low-content of  $P_2O_5$ .

この一般式による 1600°C の直線も図中に示す。

同様に前報<sup>1)</sup>の  $P_2O_5$  濃度が 1 wt% 以下のスラグ結果および、Table 1 に与える  $P_2O_5$  濃度が 4~5 wt% のスラグの結果について、 $\log (\%P) / \{[\%P] \cdot (\%T.Fe)^{5/2}\}$  の値を  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) + 0.6(\%P_2O_5)\}$  項に対して図示した結果を  $\circ$ ,  $\Delta$ 印で Fig. 4 に示す。ここで(6)式の右辺の第一項の  $(\%P_2O_5)$  に対応する係数 0.6 は前述の方法により求めたものである。 Fig. 1 に前報<sup>1)</sup>の  $P_2O_5$  濃度が 1 wt% 以下の結果について、 $\log (\%P) / \{[\%P] \cdot (\%T.Fe)^{5/2}\}$  を  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) + 0.6(\%P_2O_5)\}$  に対して  $\bullet$ 印で図示する。 Fig. 4 中の  $\blacktriangle$ ,  $\bullet$ 印の各点は  $P_2O_5$  濃度が 4~5 wt% および 1 wt% 以下の実験値を  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\}$  項に対して図示

したものである。1600°C の△, ○印のデータおよび前報りの 1550°C, 1650°C のデータのうち {(%CaO)+0.3(%MgO)+0.6(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)} の値が 10 wt% 以上のデータを用いて求めた一般式を(9)式で与える。

$$\begin{aligned} \log(\%P) / \{[\%P] \cdot (\%T.Fe)^{5/2}\} \\ = 0.0720 \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) \\ + 0.6(\%P_2O_5)\} + 11570/T - 10.520 \dots (9) \end{aligned}$$

図中の直線は 1600°C について(9)式から求めたものである。

(7)式と(9)式の関係について以下に考察する。(7)式より次式が得られる。

$$\begin{aligned} \log(\%P_2O_5) / \{[\%P]^2 \cdot (\%Fe_tO)^5\} \\ = 0.145 \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) \\ - 0.5(\%P_2O_5)\} + \log(\%P_2O_5) \\ + 22810/T - 20.506 \dots (10) \end{aligned}$$

(10)式の左辺を変形すると、

$$\begin{aligned} \log(\%P_2O_5) / \{[\%P]^2 \cdot (\%Fe_tO)^5\} \\ = \log(\%P)^2 / \{[\%P]^2 \cdot (\%T.Fe)^5\} + 0.173 \end{aligned} \dots (11)$$

(10), (11)式より

$$\begin{aligned} \log(\%P) / \{[\%P] \cdot (\%T.Fe)^{5/2}\} \\ = 0.0727 \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) \\ - 0.5(\%P_2O_5)\} + 1/2 \log(\%P_2O_5) \\ + 11405/T - 10.340 \dots (12) \end{aligned}$$

(12)式において P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> についての項は 6.88 log(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) - 0.5(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), (9)式では 0.6(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)であり、両者は異なっているが(9)式, (12)式いずれを用いても同程度の精度で実測値を表す。

(7), (8), (9)式を用いて計算したメタル中のりん濃度と実測値との比較を前報<sup>1)</sup>の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度 1 wt% 以下のデータにおいてはりん濃度 0.024wt% 以下, 本研究の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が 4~5 wt% のものにおいては 0.24wt% 以下について行つた。(7), (9)式を用いて求めたメタル中のりんの計算値と実測値との比較をそれぞれ Fig. 5, Fig. 6 に示す。図中の●印で示した点は 1600°C における P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度 4~5 wt% を含むスラグの実験点である。□ (1650°C), △ (1600°C), ○ (1550°C)印で示した各点は前報<sup>1)</sup>の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が 1 wt% 以下のスラグについての結果である。(8)式を用いて求めた計算値と実測値との比較は(7), (9)式ほどよくなかつた。

((8)式を用いた場合 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度 1 wt% 以下については σ=0.0021, 4~5 wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> については σ=0.020 である。)

c) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(≤3 wt%)-MnO (2~5 wt%) 系スラグ

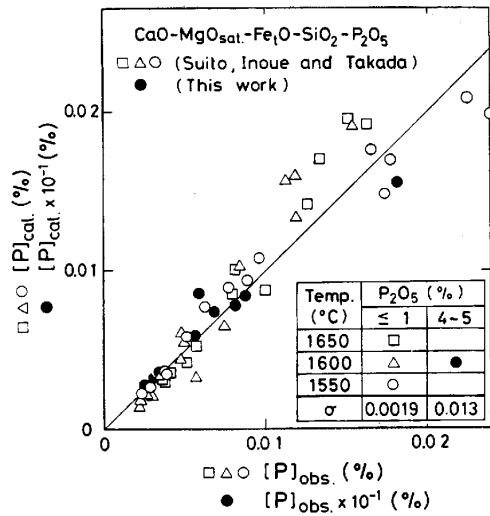


Fig. 5. Comparison of the phosphorus content in metal between observation and calculation from Eq.[7].

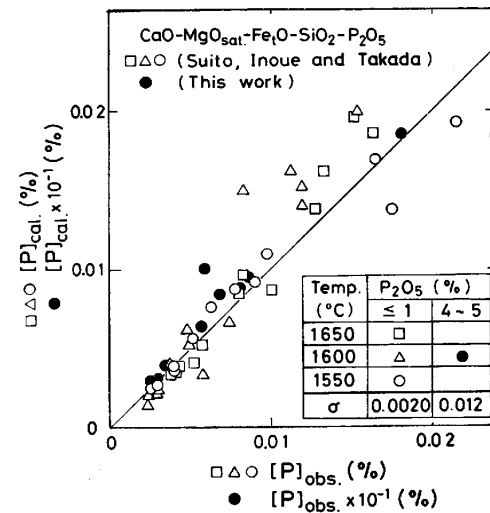


Fig. 6. Comparison of the phosphorus content in metal between observation and calculation from Eq.[9].

MnO を 2~5 wt% 含む CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO 系スラグ-溶鉄間のりん分配比を求めた実験値から求めた log k<sub>P</sub> と {(%CaO)+0.3(%MgO)-0.5(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)} 項との関係を □ (1650°C), ○ (1550°C) 印で Fig. 7 に図示する。これらは MnO 濃度が 2~3 wt%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が 1 wt% 以下の実験点である。一方, 1600°C の実験点については△印 (MnO=4~5.3 wt%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>≤3 wt%), ▲印 (MnO=3~4 wt%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>≤1 wt%), および▲印 (MnO=2~3 wt%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>≤1 wt%) で示す。また各温度での直線は MnO を含まない実験から求めた(7)式による。MnO を含むスラグの実験から求めたこれらの点と直線との差 (Δlog k<sub>P</sub>) を

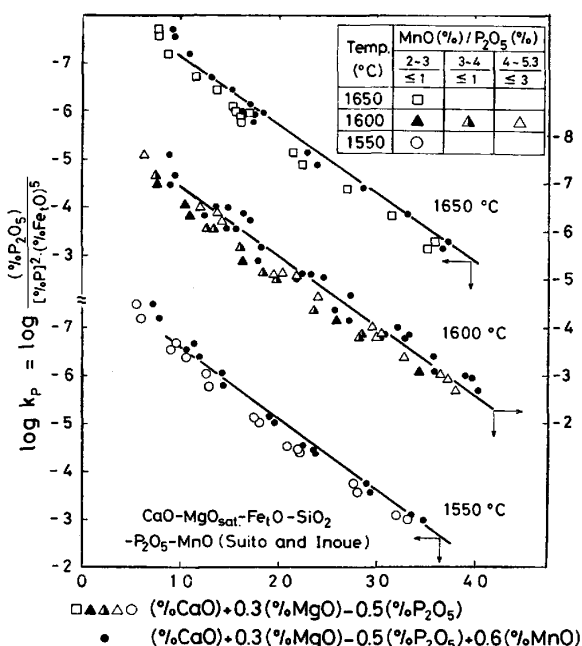


Fig. 7. Logarithms of the equilibrium quotient as a function of [(%CaO)+0.3(%MgO)-0.5(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)+0.6(%MnO)] for MnO-containing slags.

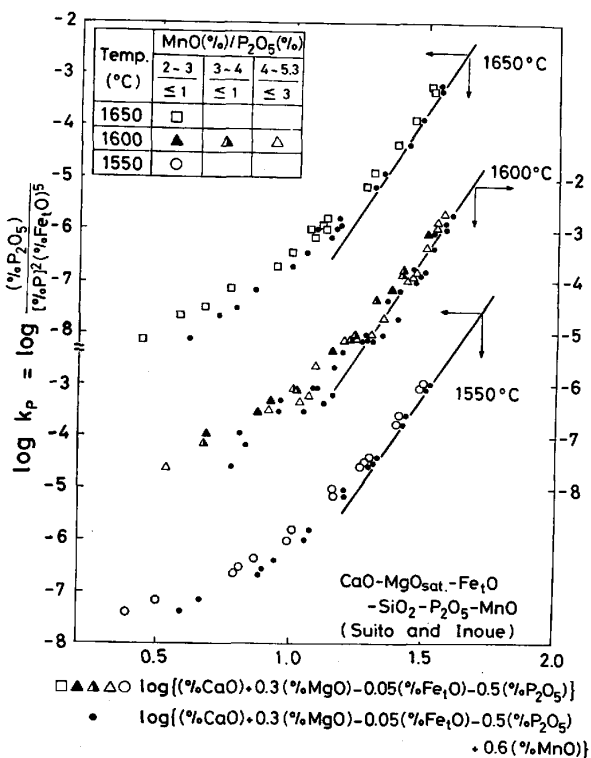


Fig. 8. Revised BALAJIVA et al's relationship<sup>2)</sup> for MnO-containing slags.

(wt%MnO) に対して図示し、その直線の傾きから、log k<sub>p</sub> におよぼす MnO の wt% 基準の CaO 当量は 0.6 ± 0.5 であることがわかった。MnO を 2 ~ 5 wt% 含むスラグについての実験値から各温度について log k<sub>p</sub> と

{(%CaO)+0.3(%MgO)-0.5(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)+0.6(%MnO)} 項との関係を Fig. 7 に●印で示す。

MnO を含むスラグについて求めた log k<sub>p</sub> と log {(%CaO)+0.3(%MgO)-0.05(%Fe<sub>1</sub>O)-0.5(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)+0.6(%MnO)} 項との関係を ●印で Fig. 8 に示す。さらにこれらの log k<sub>p</sub> の値を log {(%CaO)+0.3(%MgO)-0.05(%Fe<sub>1</sub>O)-0.5(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)} 項に対して □ (1650°C), △, ▲ (1600°C), ○ (1550°C) 印で図示する。各記号は Fig. 7 と同一である。図中の各温度の直線は MnO を含まないスラグについて求めた(8)式による。前報<sup>1)</sup>でも論じたが、Fig. 7 と Fig. 8 を比較すると直線で回帰できるスラグ組成範囲は Fig. 8 の方が狭いことが明らかであり、また(4), (8)式の BALAJIVA らの関係式は広いスラグ組成範囲では下に凸の曲線であることがわかる。

MnO を含むスラグについて log(%P)/{[%P]·(T·Fe)<sup>5/2</sup>} と {(%CaO)+0.3(%MgO)+0.6(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)} 項の関係を □ (1650°C), △, ▲ (1600°C), ○ (1550°C) 印で Fig. 9 に示す。各記号は Fig. 7 と同一である。また、(9)式による各温度についての直線も示す。各実験点と直線との差 Δlog(%P)/{[%P]·(T·Fe)<sup>5/2</sup>} から前述の方法により求めた(%MnO)の係数は 0.6 ± 0.5 であつた。log(%P)/{[%P]·(T·Fe)<sup>5/2</sup>} を {(%CaO)+0.3(%MgO)+0.6(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)+0.6(%MnO)} に対して ●印で Fig. 9 に示す。

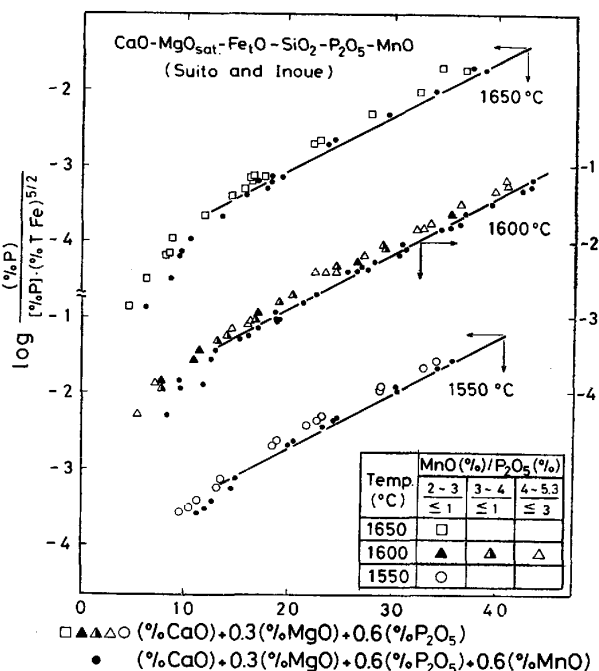


Fig. 9. Revised HEALY's relationship<sup>4)</sup> for MnO-containing slags.

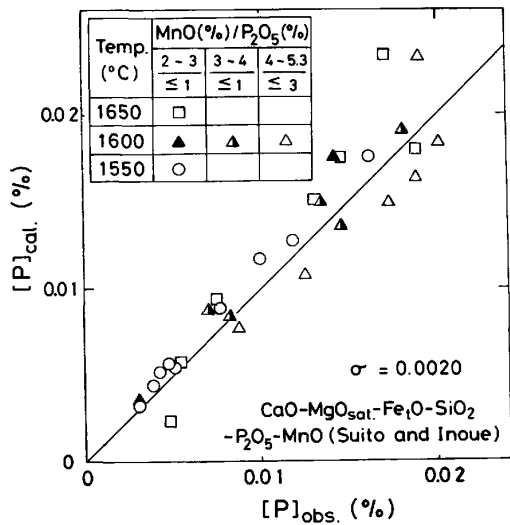


Fig. 10. Comparison of the phosphorus content in metal between observation and calculation for MnO-containing slags.

(9)式の右辺第1項に 0.6(%MnO) の項を加えた式から求めたメタル中のりん濃度の計算値と実測値とを比較した結果を Fig. 10 に示す。一方, (7)式の右辺第1項に 0.6(%MnO) の項を加えた式から求めたメタル中のりん濃度の計算値と実測値とを比較した結果, 1600 °C の△印の点は 1:1 の対応から少し偏位したがその他は Fig. 10 と同程度であつた ( $\sigma=0.0028$ )。一方, (8)式の右辺第1項に 0.6(%MnO) の項を加えた式から求めたりん濃度は Fig. 10 の結果よりも実測値と一致しなかつた ( $\sigma=0.0029$ )。

4.2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数におよぼす P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> または MnO 添加の影響

a) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(≤1 wt%) 系スラグ

TURKDOGAN と PEARSON<sup>3)</sup>は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数の対数, log γ<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> がスラグ成分のモル分率の一次関数として表されることを見出している。著者らは CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(≤1 wt%) 系スラグについて, 酸化鉄成分として FeO を考えた TURKDOGAN と PEARSON の関係式を適用した<sup>1)</sup>が本研究では前報で述べた方法により Fe<sub>t</sub>O についての関係式を (13) 式のように導出した。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -0.985(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{Fe_tO}) - 22270/T + 8.818 \dots\dots\dots (13)$$

(13)式に対応する前報<sup>1)</sup>の(20)式と比べて温度依存性は小さくなつている。

b) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4~5 wt%) 系スラグ

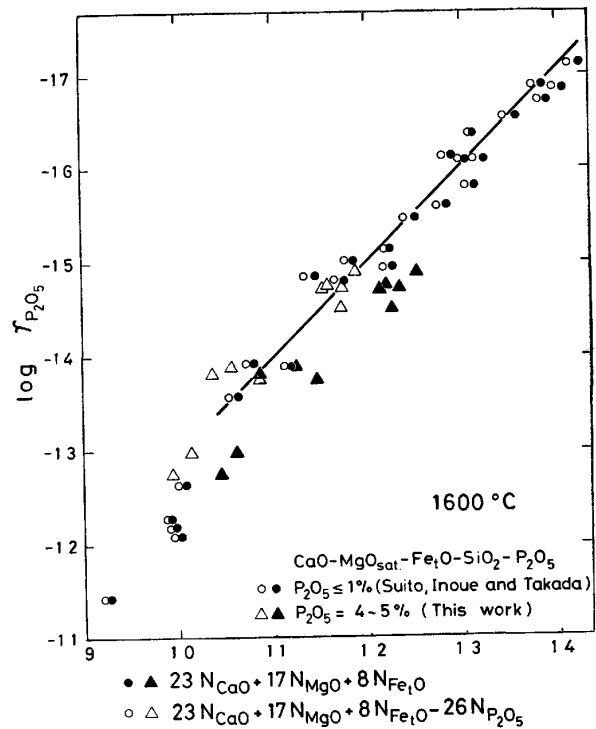


Fig. 11. TURKDOGAN and PEARSON's relationship<sup>3)</sup> for slags containing high- and low-content of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Table 1 に与える CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4~5 wt%) 系スラグのデータから, 脱りん反応: 2P + 5O = P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(l) の ΔG° = -168600 + 133.0T<sup>3)</sup>(cal) および a<sub>O</sub> = [%O], a<sub>P</sub> = [%P] を用いて求めた P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数におよぼす P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度の影響を調べた。4.1 b) の方法により (13)式における N<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> の係数を求めたところ, その値は -26 となつた。4~5 wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含むスラグおよび前報<sup>1)</sup>の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度 1 wt% 以下のスラグから求めた log γ<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> と (23N<sub>CaO</sub> + 17N<sub>MgO</sub> + 8N<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> - 26N<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub>) 項との関係をそれぞれ△, ○印で Fig. 11 に示す。▲, ●印の各点はそれらのデータから求めた log γ<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> を (23N<sub>CaO</sub> + 17N<sub>MgO</sub> + 8N<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub>) 項に対して図示したものである。図中の直線は横軸の値が 10 以上の○, △印の各点について一次回帰により求めたものである。前報<sup>1)</sup>の 1 wt% 以下の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含むスラグの 1550 °C, 1650 °C のデータおよび Fig. 11 に与える 1600 °C のデータから (14)式で与える一般式を求めた。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.02(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{Fe_tO} - 26N_{P_2O_5}) - 22990/T + 9.490 \dots\dots\dots (14)$$

c) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(≤3 wt%) - MnO(2~5 wt%) 系スラグ

MnO を含むスラグによる実験値から求めた log γ<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> の値と (23N<sub>CaO</sub> + 17N<sub>MgO</sub> + 8N<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> - 26N<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub>) 項との関係を Fig. 12 に□ (1650 °C), △, ▲ (1600

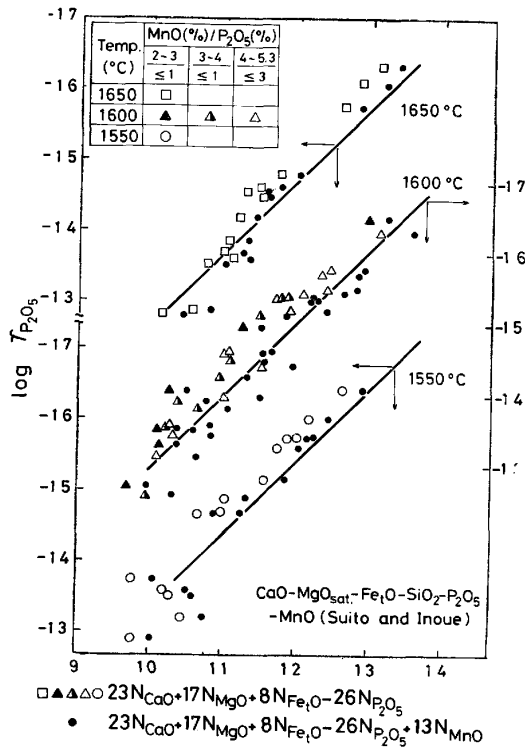


Fig. 12. TURKDOGAN and PEARSON's relationship<sup>3)</sup> for MnO-containing slags.

°C), ○ (1550°C) 印で示す. 各記号は Fig. 7 と同じである. また(14)式による各温度についての直線も示す. 4.1 c) 項と同様の方法で MnO のモル分率の係数を求めると  $13 \pm 9$  であった.  $\log \gamma_{P_2O_5}$  と  $(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO} - 26N_{P_2O_5} + 13N_{MnO})$  項との関係を ●印で Fig. 12 に示す.

### 4.3 Fe<sub>t</sub>O の活量係数におよぼす P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO 添加の影響

Fe<sub>t</sub>O の活量のスラグ組成, 温度依存性については前報<sup>1)6)</sup> の結果と合わせて別報で詳細に発表する. Fig. 13 に示した●印の各点は前報<sup>1)</sup> の 1 wt% 以下の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含むスラグについてのデータから  $Fe(l) + O = Fe_tO(l)$  の  $\Delta G^\circ = -27740 + 11.66T(\text{cal})$ <sup>8)</sup> および相互作用助係数<sup>9)</sup> :  $e_0^{(O)} = -1750/T + 0.734$ ,  $e_0^{(P)} = 0.07$  および  $e_0^{(Mn)} = -0.021$  を用いて求めた 1600°C の  $\log \gamma_{Fe_tO}$  の値である. この  $\log \gamma_{Fe_tO}$  とスラグ成分のモル分率との関係を重回帰解析によつて求めたところ  $\log \gamma_{Fe_tO}$  は  $N_{SiO_2}$  のみに相関があることが明らかとなった. 図中の曲線は●印の各点を二次回帰によつて求めたものである. ▲印の点は 4~5 wt% の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含むスラグについての Table 1 のデータを図示したものである. その結果, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は本研究のスラグ組成範囲内では Fe<sub>t</sub>O の活量係数を上げることがわかる. △印の各点は  $\log \gamma_{Fe_tO}$  を

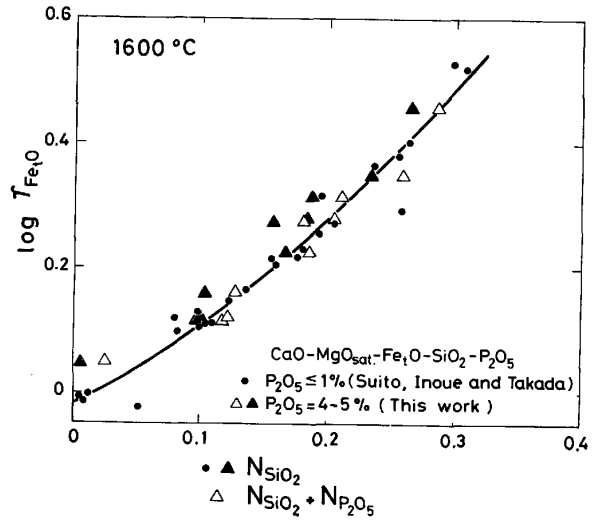


Fig. 13. Logarithms of the activity coefficients of Fe<sub>t</sub>O plotted against  $N_{SiO_2}$  and  $N_{SiO_2} + N_{P_2O_5}$  for slags containing high- and low-content of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

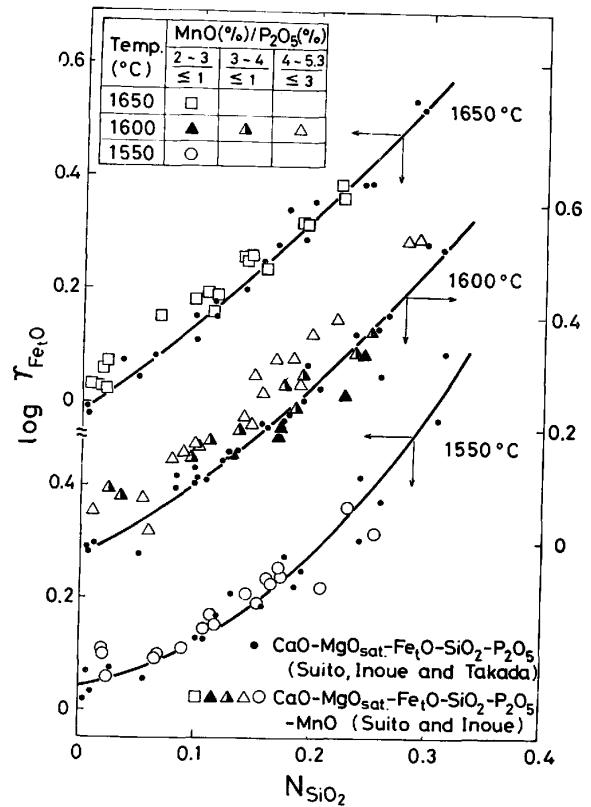


Fig. 14. Logarithms of the activity coefficients of Fe<sub>t</sub>O plotted against  $N_{SiO_2}$  for MnO-containing and -free slags.

( $N_{SiO_2} + N_{P_2O_5}$ ) 項に対して図示したものである.

Fig. 14 は Fe<sub>t</sub>O の活量係数におよぼす MnO 添加の効果を調べたものである. 図中の●印の各点は MnO を含まない前報<sup>1)</sup> の CaO-MgO<sub>sat</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (≤1 wt%) 系スラグの結果であり, 図中の曲線はこれらの点

を2次回帰して求めたものである。一方、□(1650°C), △, ▲, ▲ (1600°C), ○ (1550°C) 印は MnO (2~5 wt%) を含むスラグの結果である。□, ○印の各点は共に P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が 1 wt% 以下であり MnO 濃度が 2~3 wt% の結果である。これらの各点から  $N_{\text{SiO}_2} = 0.1$  以下では MnO は Fe<sub>t</sub>O の活量係数を高めていることがわかる。一方、1600°C における▲印の点は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が 1 wt% 以下であるが MnO 濃度が 3~4 wt% と高いために、また△の点は MnO 濃度 4~5 wt% と高く、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度はほとんどが 2~3 wt% と高いために、 $N_{\text{SiO}_2}$  の全域にわたり、Fe<sub>t</sub>O の活量係数を高めているものと思われる。

## 5. ま と め

本研究で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん分配比のデータから次の3つの脱りん関係式を導出した。

$$\text{a) } \log k_P = 0.145 \{ (\% \text{CaO}) + 0.3 (\% \text{MgO}) - 0.5 (\% \text{P}_2\text{O}_5) \} + 22810/T - 20.506$$

$$\text{b) } \log k_P = 7.87 \log \{ (\% \text{CaO}) + 0.3 (\% \text{MgO}) - 0.05 (\% \text{Fe}_t\text{O}) - 0.5 (\% \text{P}_2\text{O}_5) \} + 22240/T - 27.124$$

$$\text{c) } \log (\% \text{P}) / \{ [\% \text{P}] \cdot (\% \text{T} \cdot \text{Fe})^{5/2} \} = 0.0720 \{ (\% \text{CaO}) + 0.3 (\% \text{MgO}) + 0.6 (\% \text{P}_2\text{O}_5) \} + 11570/T - 10.520$$

2) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO 系スラグ-溶鉄間のりん分配比のデータから上記1)項の3つの式の右辺第一項の (%MnO) の係数を求めた。その結果、a), b), c) 式共その係数は 0.6 となった。

3) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグの P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数の対数は TURKDOGAN と PEARSON の関係式を用いて次式で与えられる。

$$\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = -1.02 (23N_{\text{CaO}} + 17N_{\text{MgO}} + 8N_{\text{Fe}_t\text{O}} - 26N_{\text{P}_2\text{O}_5}) - 22990/T + 9.490$$

さらに CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO 系スラグについてのデータから上記の右辺第一項の  $N_{\text{MnO}}$  の係数は 13 と求められた。

4) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグの Fe<sub>t</sub>O の活量係数の対数は重回帰解析の結果、SiO<sub>2</sub> のモル分率に相関があることが明らかとなった。log  $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$  と  $N_{\text{SiO}_2}$  との関係のプロットにおいて P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度の増加により log  $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$  は増加した。

おわりに本研究の一部は日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会(融体精錬反応部会)の昭和57年度特別研究費によるものであり記して感謝の意を表す。

## 文 献

- 1) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2645
- 2) K. BALAJIVA and P. VAJRAGUPTA: JISI, 155 (1947), p. 563
- 3) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 176 (1954), p. 59
- 4) G. W. HEALY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 5) H. FLOOD and K. GRJOTHEIM: JISI, 171 (1952), p. 64
- 6) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1541
- 7) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1532
- 8) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984) 7 掲載予定
- 9) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Science, 8 (1974), p. 298