

## 論 文

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-  
溶鉄間のりん分配におよぼす Na<sub>2</sub>O, BaO の  
影響

水 渡 英 昭\*・井 上 亮\*\*

Effects of Na<sub>2</sub>O and BaO Additions on Phosphorus Distribution between  
MgO-saturated CaO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Slags and Liquid Iron

Hideaki SURTO and Ryo INOUE

## Synopsis :

Experiments have been made to study the effect of Na<sub>2</sub>O (7-13 wt%) and BaO (4 wt%) additions on the phosphorus distribution between liquid iron and MgO-saturated CaO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\leq 1$  wt%) slags at 1 550 °C. The effect of Na<sub>2</sub>O or BaO on the logarithms of the equilibrium quotient,  $k_p (= (\%P_2O_5) / ([\%P]^2 \cdot (\%Fe_tO)^5))$ , was found to be 1.2 and 0.9 times as large as that of CaO on weight percent basis, respectively. The values for  $\log k_p$  can be expressed as

$$\log k_p = 0.145 [ (\%CaO) + 0.3 (\%MgO) - 0.5 (\%P_2O_5) + 1.2 (\%Na_2O) + 0.9 (\%BaO) ] + 22810/T - 20.506$$

The effect of Na<sub>2</sub>O or BaO on the activity coefficients of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was also studied by the TURKDOGAN and PEARSON's treatment. The following expression for the  $\log \gamma_{P_2O_5}$  is obtained for the Na<sub>2</sub>O- or BaO-containing slags.

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.02 (23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{Fe_tO} - 26N_{P_2O_5} + 33N_{Na_2O} + 42N_{BaO}) - 22990/T + 9.490$$

## 1. 結 言

Na<sub>2</sub>O, BaO 等の強塩基性酸化物を含むフラックス-溶鉄間のりん分配比に関する研究は極低りん鋼を溶製するために重要である。著者らは先に MgO 飽和 CaO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\leq 1$  wt%) 系スラグ-溶鉄間のりん分配比を 1 550°~1 650°C で求めた<sup>1)</sup>。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> (1~4 wt%) 添加の影響を調べる実験<sup>2)</sup>を行った。また MgO 飽和 CaO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO (2~5 wt%) -P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\leq 3$  wt%) 系スラグ-溶鉄間のりん分配比を 1 550°~1 650°C 間で求め<sup>3)</sup>、りん分配比におよぼす MnO 添加の影響を調べた<sup>4)</sup>。これらの実験結果に基づいて、著者らは脱りん反応の見掛けの平衡濃度比がスラグ成分の一次関数として近似されることを明らかにした。

本研究では上記スラグ-溶鉄間のりん分配比におよぼす強塩基性酸化物である Na<sub>2</sub>O (7~13 wt%) または BaO (4 wt%) 添加の影響を前報<sup>1)~4)</sup>と同様の実験方法により調べた。GASKELL<sup>5)</sup>は著者らの脱りん平衡のデータ<sup>1)</sup>を用いて、光学的塩基度 (optical basicity) と脱りん平衡との関係を検討し、それをパラメータとする脱り

ん関係式を導出している。本研究でも、この光学的塩基度と脱りん反応の平衡濃度比との関係について著者らの前報<sup>1)2)4)</sup>および本実験結果を用いて検討を行ったので報告する。

## 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。添加物としてはあらかじめ作製した Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> および BaO 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なくメタル側に Fe-26%P 合金を添加して平衡に到達させた。実験後のスラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が約 1 wt% となるようにりんを配合し、実験は 1 550°C で行った。予備実験の結果 Na<sub>2</sub>O についての実験ではスラグ組成によつては、ナトリウム損失が認められたので実験時間は 30 min から 60 min までとしたが、BaO の実験ではスラグ組成により 3.5 h~5 h とした。ナトリウム損失量は添加ナトリウム量の 0~24% であつた。前報の実験<sup>1)</sup>での飽和 MgO 濃度を参考にしてその約半分の MgO をあらかじめ添加したが、Na<sub>2</sub>O (7~13 wt%) をスラグに含む実験ではナトリウムの蒸発損失による組成変動を抑えるため、実

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 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, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

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

験時間を短くしたので MgO 濃度は未飽和であると思われるが、りんについては平衡に達していると思われる<sup>6)</sup>。メタル中の P, O, スラグ中の CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Fe<sup>2+</sup>, 全鉄, 金属鉄についての分析方法は別報<sup>2)7)</sup> に述べてある。スラグ中の Na<sub>2</sub>O は原子吸光光度法 (JIS-M-8204), BaO は硫酸バリウム重量法<sup>8)9)</sup> により定量した。

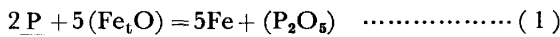
### 3. 実験結果

実験後のスラグ, メタル組成を Table 1 に示す。

### 4. 考察

#### 4.1 脱りん平衡式

著者らは前報<sup>4)</sup> において (1) 式の見掛けの平衡定数  $k_p$  ((2)式)が(3)式で表されることを 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-溶鉄間の実験<sup>1)4)</sup> から求めた。



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

$$\log k_p = 0.145 \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5)\} + 22810/T - 20.506 \dots\dots (3)$$

Na<sub>2</sub>O, BaO を含まない CaO-MgO<sub>sat</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグについて前報<sup>1)</sup>の実験から求めた  $\log k_p$  の値と  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5)\}$  項との関係を小さい黒丸印で Fig. 1 に示す。図中の直線は(3)式から求めたものである。●, ▲印の各点は, Na<sub>2</sub>O, BaO をそれぞれ 7~13 wt% および 4wt% 含むスラグより求めた  $\log k_p$  を  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5)\}$  に対して図示したものである。  $\log k_p$  におよぼすこれらの添加物の wt% 基準の CaO 当量はこれら

Table 1. Equilibrium slag and metal compositions.

CaO-MgO-FeO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O (1550°C)									
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>	Na <sub>2</sub> O
701	0.0039	0.0851	23.56	4.23	25.61	10.05	28.10	0.764	8.82
702	0.0063	0.0934	29.08	4.46	18.38	10.30	26.60	1.27	11.2
703	0.0040	0.0900	26.21	5.53	29.86	6.93	22.15	1.40	8.37
705	0.0016	0.1025	38.93	8.56	26.93	5.07	13.02	0.800	7.24
706	0.0037	0.1116	35.16	6.73	17.28	8.50	21.67	0.963	10.5
707	0.0063	0.1252	42.26	5.92	9.61	9.45	21.38	1.01	11.5
709	0.0016	0.1043	32.23	7.23	28.30	6.26	17.82	0.856	7.99
710	0.0031	0.1190	37.65	7.42	20.83	6.69	17.05	1.15	9.48
711	0.0026	0.1214	43.83	8.21	13.03	6.66	16.23	0.761	10.9
712	0.0033	0.1289	49.88	8.05	6.65	6.38	15.11	0.753	12.8
713	0.0016	0.1242	45.36	8.99	16.52	5.28	12.47	0.764	11.0

CaO-MgO <sub>sat</sub> -FeO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> -BaO (1550°C)									
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>	BaO
801	0.0084	0.0996	21.68	2.20	27.12	14.20	29.42	0.726	3.98
802	0.0109	0.1130	33.14	2.79	19.02	14.84	24.77	0.707	4.19
803	0.0036	0.1121	28.95	4.69	30.05	9.30	21.96	0.858	4.12
804	0.0067	0.1153	41.99	4.89	20.30	9.83	17.42	0.783	4.16
805	0.0026	0.1201	38.22	6.98	29.21	6.23	14.14	0.803	4.14
806	0.0032	0.1250	44.64	10.44	24.61	5.80	9.29	0.817	4.06
807	0.0128	0.1404	58.06	7.29	12.78	7.06	9.32	0.758	4.26
808	0.0067	0.1260	60.65	12.18	16.26	5.10	0.50	0.854	3.72
809	0.103	0.1876	80.14	8.38	0.19	6.02	0.59	0.309	3.40
810	0.0858	0.1690	68.95	5.72	0.19	12.15	8.24	0.409	3.57
811	0.0687	0.1463	58.25	4.39	0.29	17.81	15.11	0.422	3.83
812	0.0074	0.1259	45.92	5.82	18.99	8.85	15.18	0.801	3.99

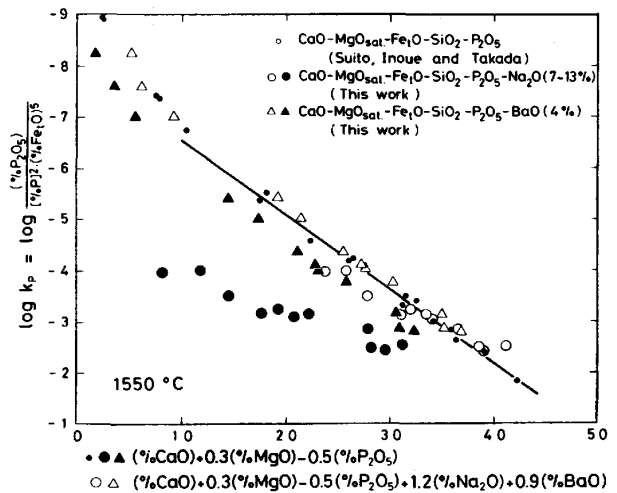


Fig. 1. Logarithms of the equilibrium quotient  $k_p$  as a function of  $[(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5) + 1.2(\%Na_2O) + 0.9(\%BaO)]$  for Na<sub>2</sub>O or BaO-containing and -free slags.

の●, ▲印の各点の  $\log k_p$  の値と直線との差 ( $\Delta \log k_p$ ) をその時の Na<sub>2</sub>O または BaO 濃度 (wt%) に対して図示した直線の傾きから求めることができる。この方法は前報<sup>2)</sup>の CaF<sub>2</sub> 添加の実験で用いた方法と同じである。その結果, Na<sub>2</sub>O, BaO の CaO 当量はそれぞれ  $1.2 \pm 0.2$  および  $0.9 \pm 0.2$  であつた。図中の○, △の各点は Na<sub>2</sub>O, BaO の CaO 当量を用いた  $\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5) + 1.2(\%Na_2O) + 0.9(\%BaO)\}$  に対して図示したものである。これらの各点は小さい黒丸印で与える Na<sub>2</sub>O, BaO を含まないスラグ系について求められた各点のばらつき内にあり、直線上に良くのつていることがわかる。

著者らが先に求めた BALAJIVA らの脱りん関係式<sup>10)~12)</sup>は次式で与えられる<sup>4)</sup>。

$$\log k_p = 7.87 \log \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%Fe_tO) - 0.5(\%P_2O_5)\} + 22240/T - 27.124 \dots\dots\dots (4)$$

Fig. 1 と同様に Na<sub>2</sub>O, BaO を含むスラグの実験から求めた  $\log k_p$  を  $\log \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%Fe_tO) - 0.5(\%P_2O_5)\}$  項に対して ●, ▲印で図示した結果を Fig. 2 に示す。図中の直線は Na<sub>2</sub>O, BaO を含まないスラグから求めた一般式である (4) 式の 1550°C の結果である。○, △印の各点は Na<sub>2</sub>O, BaO の CaO 当量が wt% 基準でそれぞれ 1.2 および 0.9 とした  $\log \{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%Fe_tO) - 0.5(\%P_2O_5) + 1.2(\%Na_2O) + 0.9(\%BaO)\}$  項に対して  $\log k_p$  を図示したものである。これら○, △印の各点が直線に良くのつていることがわかる。碓井らは<sup>13)</sup>MgO

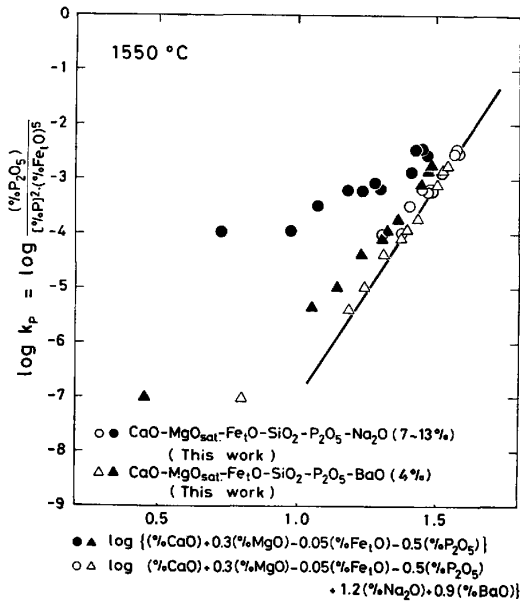


Fig. 2. Revised BALAJIVA et al's relationship<sup>10)~12)</sup> for Na<sub>2</sub>O- or BaO-containing slags.

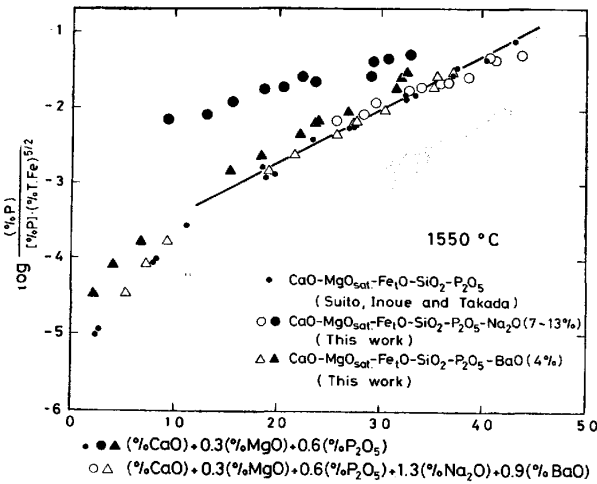


Fig. 3. Revised HEALY's relationship<sup>14)</sup> for Na<sub>2</sub>O- or BaO-containing and -free slags.

るつばを用いて 1600°C で CaO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 系スラグ-溶鉄間のりん分配比を求め、(4)式に対応する Na<sub>2</sub>O の係数として 1.58 を導出している。彼らのスラグ中の Na<sub>2</sub>O の濃度は本研究より高い。

一方、前報のデータ<sup>14)</sup>から HEALY の式<sup>14)</sup>に対応する  $\log (\%P) / \{[\%P] (\%T \cdot Fe)^{5/2}\}$  は (5) 式で表される<sup>4)</sup>。

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

Na<sub>2</sub>O, BaO を含まないスラグの実験から求めた (5) 式の左辺と  $\{ (\%CaO) + 0.3 (\%MgO) + 0.6 (\%P_2O_5) \}$  との関係を示す。図中の直線は 1550°C について (5) 式から求めたものである。Na<sub>2</sub>O,

BaO を含む本研究のスラグから求めた (5) 式の左辺を  $\{ (\%CaO) + 0.3 (\%MgO) + 0.6 (\%P_2O_5) \}$  に対して ●, ▲印で図示した。  $\log (\%P) / \{[\%P] \cdot (\%T \cdot Fe)^{5/2}\}$  におよぼす Na<sub>2</sub>O, BaO の影響について前述の方法により求めた結果, CaO 当量はそれぞれ  $1.3 \pm 0.2$  および  $0.9 \pm 0.1$  となった。○, △印の各点は, Na<sub>2</sub>O, BaO の CaO 当量を考慮した  $\{ (\%CaO) + 0.3 (\%MgO) + 0.6 (\%P_2O_5) + 1.3 (\%Na_2O) + 0.9 (\%BaO) \}$  に対して図示したものである。これらの○, △印の各点はほぼ小さい黒丸印のばらつき範囲内にあり直線上にのっていることがわかる。

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

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数  $\gamma_{P_2O_5}$  におよぼす Na<sub>2</sub>O, BaO の添加の影響を調べるために著者らが求めた次式<sup>4)</sup>の TURK-DOGAN と PEARSON の関係式<sup>15)</sup>を用いて検討を行った。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.02 (23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{Fe_2O} - 26N_{P_2O_5} + 13N_{MnO}) - 22990/T + 9.490 \dots (6)$$

前報の Na<sub>2</sub>O, BaO を含まないスラグの実験から求めた  $\log \gamma_{P_2O_5}$  と  $(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{Fe_2O} - 26N_{P_2O_5})$  項との関係を Fig. 4 に小さい黒丸印で示し、(6)式から求めた 1550°C の直線も同時に示す。一方, Na<sub>2</sub>O, BaO を含むスラグから求めた  $\log \gamma_{P_2O_5}$  の値を  $(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{Fe_2O} - 26N_{P_2O_5})$  項に対して図示した結果をそれぞれ ●, ▲印で示す。  $\log \gamma_{P_2O_5}$  におよぼす Na<sub>2</sub>O, BaO の添加の影響を調べるために、前報<sup>2)</sup>と同様に ●, ▲印の各点と直線との差 ( $\Delta \log \gamma_{P_2O_5}$ ) を -1.02 で割った値と  $N_{Na_2O}$  または  $N_{BaO}$  との関係から、(6)式におけ

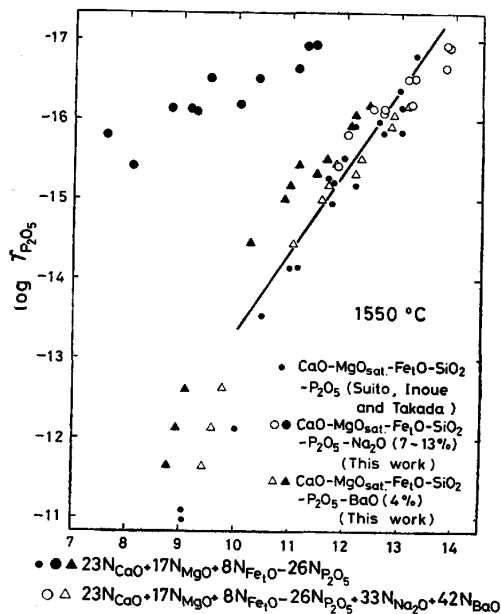


Fig. 4. TURKDOGAN and PEARSON's relationship<sup>15)</sup> for Na<sub>2</sub>O- or BaO-containing and -free slags.

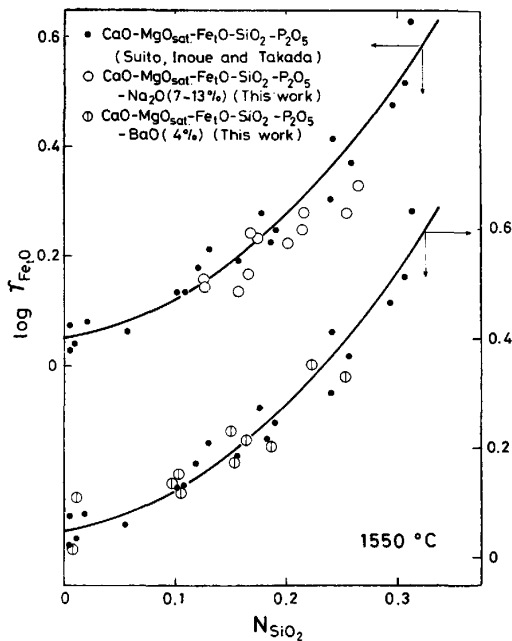


Fig. 5. Logarithms of the activity coefficients of Fe<sub>t</sub>O plotted against N<sub>SiO<sub>2</sub></sub> for Na<sub>2</sub>O- or BaO-containing and -free slags.

る Na<sub>2</sub>O, BaO の各係数を求めた。その結果、33±3および 42±12 となった。そこでこれらの係数を用いて Na<sub>2</sub>O, BaO を含むスラグの実験から求めた 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>+33N<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>+42N<sub>BaO</sub>) 項との関係を○, △印で示す。これらの各点は回帰直線の近くにばらついているが小さい黒丸印で与える各点のばらつき内にあることがわかる。また log γ<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> におよぼす CaF<sub>2</sub> 添加の影響を調べた前報<sup>2)</sup>において、N<sub>CaF<sub>2</sub></sub> の係数を 21 としたが、FeO を Fe<sub>t</sub>O として整理すると 20±7 となった。

#### 4.3 Fe<sub>t</sub>O の活量係数におよぼす Na<sub>2</sub>O または BaO 添加の影響

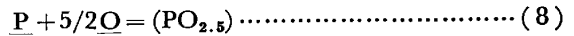
前報の Na<sub>2</sub>O, BaO を含まない CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (≤1 wt%) 系スラグ中の Fe<sub>t</sub>O の活量係数のスラグ組成依存性を調べるために、スラグ成分のモル分率について重回帰解析を行つたところ log γ<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> は SiO<sub>2</sub> のモル分率 (N<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) のみに依存することが明らかとなった<sup>4)</sup>。1550°C における CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (≤1 wt%) 系スラグ中の log γ<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> を N<sub>SiO<sub>2</sub></sub> に対して●印で Fig. 5 に図示した。図中の曲線は●印の各点を二次回帰したものである。Na<sub>2</sub>O (7~13wt%), BaO (4 wt%) を含む本研究のスラグについてそれぞれ log γ<sub>Fe<sub>t</sub>O</sub> を N<sub>SiO<sub>2</sub></sub> に対して○, ⊙印で図示する。Na<sub>2</sub>O の添加により Fe<sub>t</sub>O の活量係数は小さくなつてゐるが BaO はほとんど変化がないことが Fig. 5 からわかる。

#### 4.4 Phosphate Capacity のスラグ組成依存性

Phosphate capacity, C<sub>p</sub> を (7) 式で定義する。

$$C_p \equiv (\%P) / (a_P \cdot a_O^{5/2}) \quad (7)$$

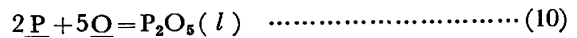
この C<sub>p</sub> の値は (8) 式で与える脱りん反応の平衡濃度比に対応し、一定温度で PO<sub>2.5</sub> の活量係数に比例する。



$$\log C_p \{ \equiv \log (\%P) / (a_P \cdot a_O^{5/2}) \} \propto \log \gamma_{PO_{2.5}} \quad (9)$$

RICHARDSON ら<sup>16)</sup> の定義した sulfide capacity, C<sub>s</sub> と同様に phosphate capacity, C<sub>p</sub> は温度, スラグ組成により一義的に決まるパラメータである。

(10) 式の脱りん反応の標準自由エネルギー変化を ΔG° とすれば (11) 式の関係が成立する。



$$\log C_p = -\Delta G^\circ / (2RT) - 1/2 (\log \gamma_{P_2O_5}) + \log (\%P) / N_{P_2O_5}^{1/2} \quad (11)$$

(11) 式に ΔG° = -168 600 + 133.0T (cal)<sup>15)</sup> および著者が前報<sup>4)</sup> および本研究で求めた log γ<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> についての (6) 式の関係式を代入することにより log C<sub>p</sub> はつぎのようなスラグ組成の関数として表示される。

$$\log C_p = 0.51 (23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{Fe_tO} + 33N_{Na_2O} + 42N_{BaO} + 20N_{CaF_2} + 13N_{MnO} - 26N_{P_2O_5}) + 29\,920/T - 19.280 + \log (\%P) / N_{P_2O_5}^{1/2} \quad (12)$$

(12) 式の最終項である log (%P)/N<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub><sup>1/2</sup> 項はスラグ組成に依存し、Fig. 6 に示すごとく特に P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度に依存する。MgO 飽和 CaO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん分配比の実験に用いたスラグ組成での log (%P)/N<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub><sup>1/2</sup> と N<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> との関係を示す領域を示す。さ

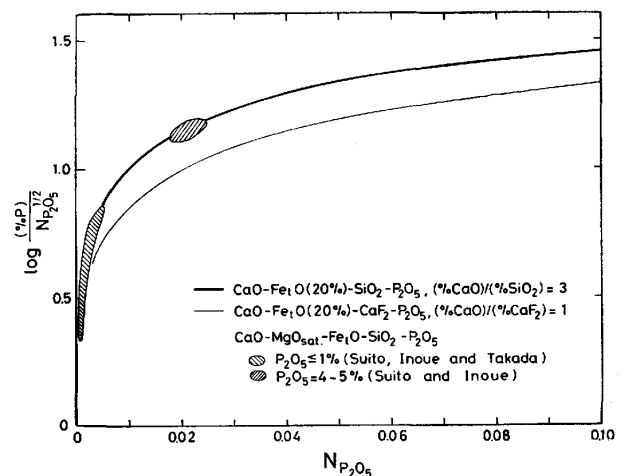


Fig. 6. Logarithms of (%P)/N<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub><sup>1/2</sup> plotted against N<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub>.

らに重要と思われる製鋼スラグまたは溶鋼取鍋処理のフラックス組成での  $\log(\%P)/N_{P_2O_5}^{1/2}$  と  $N_{P_2O_5}$  との関係を図中に実線で与える. これらの曲線は  $CaO-Fe_tO-SiO_2-P_2O_5$  系スラグにおいて  $CaO/SiO_2=3$ ,  $Fe_tO=20$  wt% のとき  $\log(\%P)/N_{P_2O_5}^{1/2}=0.478 \log N_{P_2O_5}+1.955$  ( $r=0.9996$ ) および  $CaO-Fe_tO-CaF_2-P_2O_5$  系スラグにおいて  $CaO/CaF_2=1$ ,  $Fe_tO=20$  wt% のとき  $\log(\%P)/N_{P_2O_5}^{1/2}=0.479 \log N_{P_2O_5}+1.813$  ( $r=0.9999$ ) によりよく近似できる ( $r$ は相関係数). 以上のことから本研究のスラグ組成範囲および一定の  $P_2O_5$  濃度下では, (12)式の最終項はほぼ一定とみなせる. このことは  $\log C_p$  を(12)式の右辺第1項の  $(23N_{CaO}+17N_{MgO}+\dots-26N_{P_2O_5})$  に対して図示すれば Fig. 4 に示した  $\log \gamma_{P_2O_5}$  とそれらとの関係から得られたと同様により直線性が得られるということの意味している. 著者らの前報の結果および本研究の  $Na_2O$ ,  $BaO$  を含むスラグについて求めた  $\log C_p$  を(12)式の右辺第1項の関数で図示した結果, よい直線関係が得られた.

4.5 Optical Basicity と脱りん平衡

DUFFY と INGRAM<sup>17)</sup>は光学的塩基度 (optical basicity)  $A_{th}$  を(13)式で定義した. 酸化物の塩基度は, 例えば Probe イオンとして Pb をスラグに添加して紫外線領域における振動のずれ ( $^{1}So \rightarrow ^3P$ ) から実験的に測定され, 光学的塩基度として表される. しかし, 理論的な光学的塩基度は次式で表される.

$$A_{th} = X_A/f_A + X_B/f_B + \dots \dots \dots (13)$$

ここで  $X_i$  および  $f_i$  はそれぞれ等価陽イオン分率および basicity moderating parameter である. さらにこの  $f_i$  は Pauling の電気陰性度  $x_i$  により (14)式で与えられることがいくつかの溶融塩について実証されている.

$$f_i = 1.36(x_i - 0.26) \dots \dots \dots (14)$$

DUFFY と INGRAM<sup>17)</sup>は高炉系スラグについて sulfide capacity,  $C_s$  の対数とこの optical basicity との間により相関があることを見出ししている. さらに近年, GASKELL<sup>5)</sup>は optical basicity の概念を脱りん平衡に適用し, 著者らが求めた  $MgO$  飽和  $CaO-Fe_tO-SiO_2$  系スラグ-溶鉄間のデータ<sup>1)</sup>を用いて(15)式の関係が成立することを確かめている.

$$\ln N_{PO_4^{3-}} / \{[P] \cdot [O]^{5/2}\} \propto A_{th} \dots \dots \dots (15)$$

ここで  $N_{PO_4^{3-}}$  は  $PO_4^{3-}$  イオンの陰イオン分率である.

前報<sup>3)</sup>の  $MnO$  (2~5 wt%) を含む  $CaO-MgO_{sat.}-Fe_tO-SiO_2-P_2O_5$  ( $\leq 3$  wt%) 系スラグ-溶鉄間のりん分配の結果から求めた(15)式の左辺と optical basicity  $A_{th}$  との関係を Fig. 7 に  $\square$  (1650°C),  $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangle$  ((1600

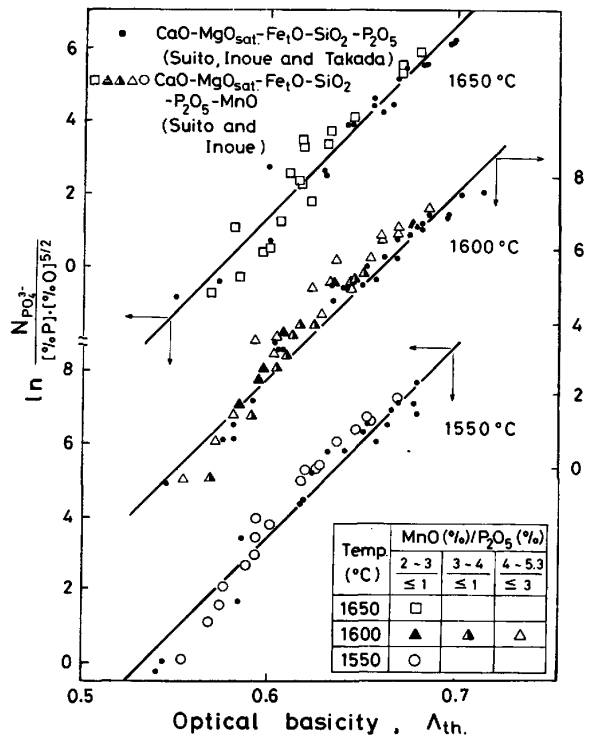


Fig. 7. Natural logarithms of  $N_{PO_4^{3-}} / \{[P] \cdot [O]^{5/2}\}$  plotted against optical basicity,  $A_{th}$ <sup>17)</sup>, for MnO-containing and -free slags.

°C),  $\circ$  (1550°C) 印で示す.  $\triangle$ 印の各点は  $MnO=4 \sim 5$  wt%,  $P_2O_5 \leq 3$  wt%,  $\blacktriangle$ 印の各点は  $MnO=3 \sim 4$  wt%,  $P_2O_5 \leq 1$  wt% であり,  $\blacktriangle$ ,  $\square$ ,  $\circ$ 印は  $MnO=2 \sim 3$  wt%,  $P_2O_5 \leq 1$  wt% である. また図中の各温度での小さい黒丸印の点は前報<sup>1)</sup>の  $MnO$  を含まない  $CaO-MgO_{sat.}-Fe_tO-SiO_2-P_2O_5$  ( $\leq 1$  wt%) 系スラグについてのものであり, これらを一次回帰することにより求めた一般式を(16)式に与える.

$$\ln N_{PO_4^{3-}} / \{[P] \cdot [O]^{5/2}\} = 51.17 A_{th} + 71.120/T - 66.205 \dots \dots \dots (16)$$

(16)式中 [ ] はメタル相中の成分の重量パーセントを示す. (16)式より求めた各温度についての直線を図中に示す. 図から明らかなように,  $MnO$  を含むスラグについての実験点 ( $\square, \triangle, \blacktriangle, \blacktriangle, \circ$ ) は  $A_{th} \geq 0.6$  では  $MnO$  を含まないスラグについての小さい黒丸印の各点と比べて  $\ln N_{PO_4^{3-}} / \{[P] \cdot [O]^{5/2}\}$  の値はわずかに大きい, ほぼ小さい黒丸印の各点のばらつき範囲内にある. 各温度における実験点は  $A_{th}$  の広い範囲において上に凸の曲線で表される傾向を示している.

$Na_2O$ ,  $BaO$  を含むスラグの実験から求めた(15)式の左辺を optical basicity に対してそれぞれ  $\circ, \triangle$ 印で Fig. 8 に図示する. これらの各点は  $Na_2O, BaO$  を含

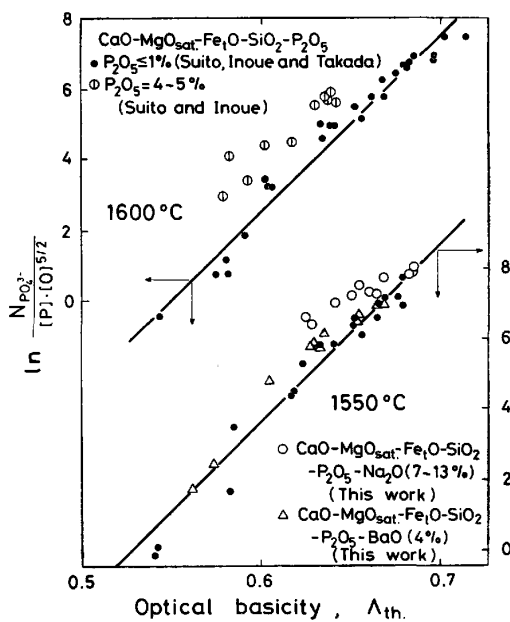


Fig. 8. Natural logarithms of  $N_{PO_4^{3-}} / \{[P] \cdot [O]^{5/2}\}$  plotted against optical basicity  $A_{th}$ <sup>17)</sup>.

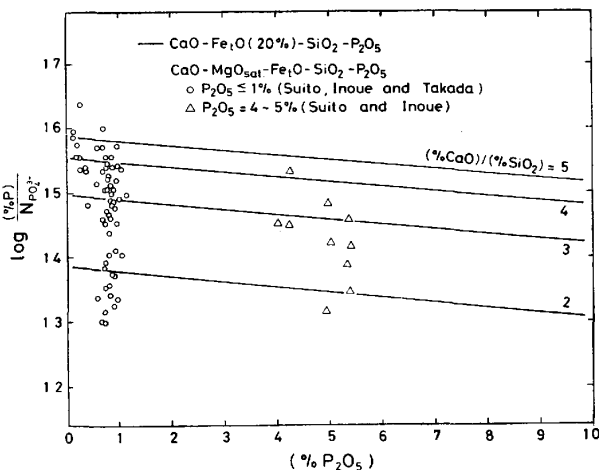


Fig. 9. Logarithms of  $(\%P)/N_{PO_4^{3-}}$  plotted against  $(\%P_2O_5)$ .

まないスラグの実験点を示す小さい黒丸印の点よりも同一  $A_{th}$  の値に対して  $\ln N_{PO_4^{3-}} / \{[P] \cdot [O]^{5/2}\}$  の値は大きい傾向を示している。特にその傾向は○印で示す Na<sub>2</sub>O を含むスラグの結果について著しい。同様に P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 4~5 wt% 含む CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグの結果<sup>4)</sup>を○印で Fig. 8 に図示する。これらの点は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が 1 wt% 以下の同系のスラグの小さい黒丸印で与える実験点よりいずれも  $\ln N_{PO_4^{3-}} / \{[P] \cdot [O]^{5/2}\}$  の値は高い値を示している。このような強塩基性酸化物 Na<sub>2</sub>O (7~13 wt%), BaO (4 wt%), 強酸性酸化物 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4~5 wt%) を含むスラグが正に偏位している理由は本研究から明らかではない。

$\log (\%P)/N_{PO_4^{3-}}$  と (wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) との関係は Fig. 9

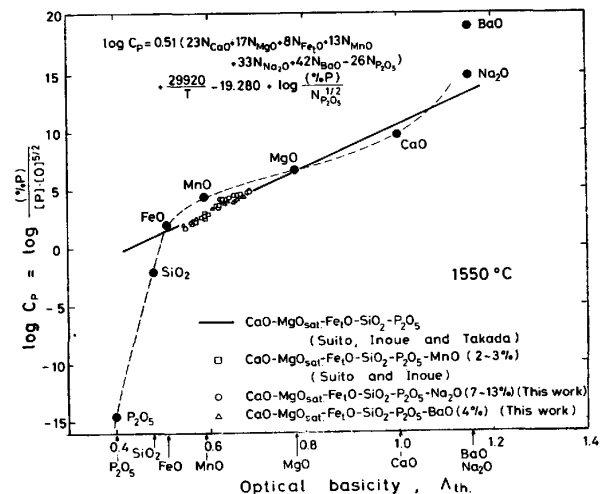


Fig. 10. Logarithms of phosphate capacity,  $C_p$ , plotted against optical basicity,  $A_{th}$  for pure oxide, Na<sub>2</sub>O-, BaO- or MnO-containing and -free slags.

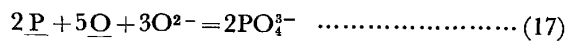
に示すように P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度よりもスラグ組成に依存していることがわかる。○印の各点は前報<sup>1)</sup>の CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (≤1 wt%) 系スラグであり△印の各点は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 4~5 wt% 含むスラグの結果<sup>4)</sup>である。また製鋼スラグで重要と思われる組成についてこれらの関係を図示する。log (%P)/N<sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub> 項がスラグ組成に依存せず、ほぼ一定とみなせるならば、(7)、(16)式より一定温度では log C<sub>p</sub> を A<sub>th</sub> の一次関数として表すことができる。

Fig. 10 に CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグについての実験<sup>1)</sup>から求めた 1550°C における log C<sub>p</sub> と A<sub>th</sub> との関係の一次回帰の結果を実線で示す。また 1550°C における Na<sub>2</sub>O, BaO, MnO を含む同系のスラグについての結果をそれぞれ○, △, □印で示す。今、純粋な酸化物 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeO, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, BaO) の A<sub>th</sub> の値は (13), (14) 式から求めることができる。これらの酸化物の A<sub>th</sub> の値を横軸に矢印で示す。また純粋な酸化物の log C<sub>p</sub> の値は (12) 式の最終項を MO-1 wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグとして計算して求めた。その結果を Fig. 10 に ●印で与える。(12) 式を用いて求めた log C<sub>p</sub> が純粋な酸化物のそれに対応し、log C<sub>p</sub> と A<sub>th</sub> の関係が Fig. 10 の点線のようになるかは今後さらに検討を必要とするが、FeO, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O の各 log C<sub>p</sub> の値が A<sub>th</sub> に対してほぼ直線上にあることは Fig. 10 からわかる。

#### 4.6 Flood-Grjotheim の脱りんイオン式による取り扱

著者らは MgO 飽和 CaO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (≤1 wt %) 系スラグ-溶鉄間のりん分配比のデータを用いて

(17)式の脱りんイオン式の平衡濃度比  $K_{PO_4}^{d_3-}$  の対数が等価陽イオン分率 ( $N_i$ ) の一次関数として(18)式で表されることを示した<sup>1)</sup>。



$$\log N_{PO_4^{3-}} / \{ [P]^2 \cdot [O]^5 \cdot N_{O^{2-}}^3 \} \quad (\equiv \log K_{PO_4}^{d_3-}) \\ = \alpha_{Ca^{2+}} N'_{Ca^{2+}} + \alpha_{Mg^{2+}} N'_{Mg^{2+}} + \alpha_{Fe^{2+}} N'_{Fe^{2+}} \\ \dots\dots\dots (18)$$

前報<sup>1)</sup>において(18)式の  $\alpha_{Ca^{2+}}$ ,  $\alpha_{Mg^{2+}}$ ,  $\alpha_{Fe^{2+}}$  の各パラメータは  $\log K_{PO_4}^{d_3-}$  を等価陽イオン分率に対して重回帰解析することにより求めた。

前報の 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<sup>4)</sup>および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<sup>3)</sup>のデータを用いて,  $\log K_{PO_4}^{d_3-}$  におよぼす P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度および MnO 添加の影響を調べた。その結果, (18)式右辺に対しての P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度の影響は無視できることがわかった。また(18)式の  $N'_{Mn^{2+}}$  の係数は約 0.6 であった。

本研究の Na<sub>2</sub>O, BaO を含むスラグについての実験結果から求めた  $\log K_{PO_4}^{d_3-}$  を 1550°C についての(18)式の右辺  $(12.4N'_{Ca^{2+}} + 5.36N'_{Mg^{2+}} + 1.47N'_{Fe^{2+}})^{1)}$  に対してそれぞれ大きい●, ▲印で Fig. 11 に示す。また 1550°C の CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\leq 1$ wt%) 系スラグの実験結果<sup>1)</sup>を小さい黒丸印で示し  $\log K_{PO_4}^{d_3-} /$

$(12.4N'_{Ca^{2+}} + 5.36N'_{Mg^{2+}} + 1.47N'_{Fe^{2+}}) = 1$  の直線も示す。前報<sup>2)</sup>と同様の方法で求めた  $N'_{Na^+}$ ,  $N'_{Ba^{2+}}$  の係数は  $\alpha_{Na^+} = 19.1 \pm 3.1$ ,  $\alpha_{Ba^{2+}} = 24.0 \pm 12.6$  となった。○, △印の各点はこれらの係数を考慮して  $\log K_{PO_4}^{d_3-}$  を  $(12.4N'_{Ca^{2+}} + 5.36N'_{Mg^{2+}} + 1.47N'_{Fe^{2+}} + 19.1N'_{Na^+} + 24.0N'_{Ba^{2+}})$  に対して図示したものであり, 小さい黒丸印のばらつきの範囲内で直線上によくのつていことがわかる。

### 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) 脱りんの平衡濃度比の対数,  $\log (\%P_2O_5) / \{ [\%P]^2 \cdot (\%Fe_tO)^5 \}$  はスラグ組成 (重量パーセント) の一次関数で近似されるが, それにおよぼす Na<sub>2</sub>O, BaO 添加の影響は wt% 基準で CaO 当量がそれぞれ 1.2 と 0.9 であった。

2) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数の対数  $\log \gamma_{P_2O_5}$  は TURKDOGAN と PEARSON の関係式よりスラグ組成 (モル分率) の一次関数として表されるが, それにおよぼす Na<sub>2</sub>O, BaO 添加の影響はモル分率基準で CaO 当量がそれぞれ 33/23 および 42/23 であった。

3) CaO-MgO<sub>sat.</sub>-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグ中の Fe<sub>t</sub>O の活量係数,  $\gamma_{Fe_tO}$  におよぼす Na<sub>2</sub>O, BaO 添加の影響を調べた結果, Na<sub>2</sub>O 添加は  $\gamma_{Fe_tO}$  を下げ, BaO はほとんど変えないことが  $\log \gamma_{Fe_tO}$  と  $N_{SiO_2}$  との関係を表した図からわかった。

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-溶鉄間のデータから求めた  $\ln N_{PO_4^{3-}} / \{ [P] \cdot [O]^{5/2} \}$  と optical basicity ( $A_{th}$ ) との関係において, Na<sub>2</sub>O, BaO の添加により一定  $A_{th}$  のときの  $\ln N_{PO_4^{3-}} / \{ [P] \cdot [O]^{5/2} \}$  の値は高くなる傾向を示した。

5) Flood-Grjotheim の脱りんイオン式の  $Mn^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$  の等価陽イオン分率  $N'_{Mn^{2+}}$ ,  $N'_{Na^+}$ ,  $N'_{Ba^{2+}}$  の係数はそれぞれ 0.6, 19 および 24 となった。

### 文 献

- 1) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2645
- 2) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1541
- 3) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984) 7 掲載予定
- 4) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 186
- 5) D. R. GASKELL: Trans. ISIJ, 22 (1982), p. 997
- 6) 川合保治, 土居定雄, 森 克巳: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 391

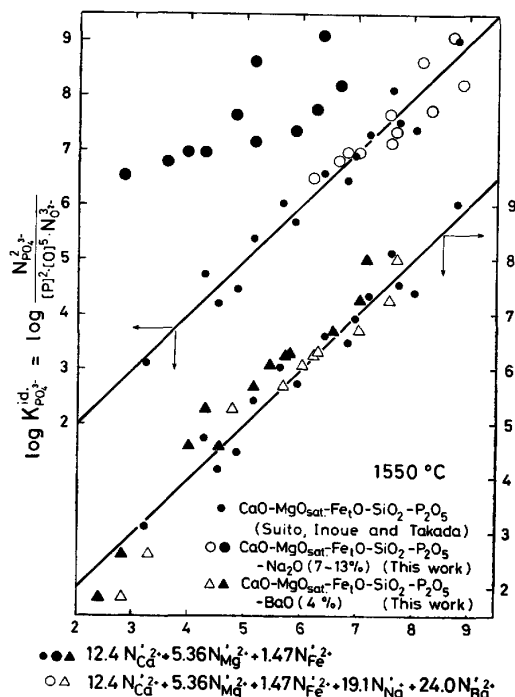


Fig. 11. Ionic treatment between  $\log K_{PO_4}^{d_3-}$  and  $\alpha_1 N'_i$  for Na<sub>2</sub>O- or BaO-containing and -free slags.

- 
- 7) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1532
- 8) 沢村 宏: 鉄鋼化学分析全書, 9 (1963) [日刊工業新聞社]
- 9) 新実験化学講座 (中埜邦夫, 吉野論吉編), 9 (1976) [丸善]
- 10) K. BALAJIVA, A. G. QUARRELL, and P. VAJRAGUPTA: JISI, 153 (1946), p. 115
- 11) K. BALAJIVA and P. VAJRAGUPTA: JISI, 155 (1947), p. 563
- 12) P. VAJRAGUPTA: JISI, 158 (1948), p. 494
- 13) 碓井 務, 山田健三, 麦田幹雄, 宮下芳雄, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, 67 (1981), S 943
- 14) G. W. HEALY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 15) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 217
- 16) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: JISI, 178 (1954), p. 4
- 17) J. A. DUFFY and M. D. INGRAM: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 74 (1978), p. 1410
-