

論文

MgO 飽和 CaO-Fe_tO-SiO₂-MnO-P₂O₅ 系
スラグ-溶鉄間のマンガン平衡

© 1984 ISIJ

水 渡 英 昭*・井 上 亮*²Manganese Equilibrium between Molten Iron and MgO-saturated
CaO-Fe_tO-SiO₂-MnO-P₂O₅ Slags

Hideaki SURTO and Ryo INOUE

Synopsis:

Manganese distribution between liquid iron and MgO-saturated CaO-Fe_tO-SiO₂-MnO slags containing P₂O₅ or S has been obtained in the temperature range from 1 550° to 1 650°C by use of magnesia crucibles. The manganese distribution ratio was found to increase with increasing SiO₂ content and decreasing temperature. The close relationship between activity coefficients of MnO or equilibrium quotient $k_{Mn}(= (\%MnO)/\{[\%Mn] \cdot (\%Fe_tO)\})$ and the slag basicity $B(= [(\%CaO) + 0.3(\%MgO)]/[(\%SiO_2) + (\%P_2O_5)])$ value was observed.

1. 結 言

近年、溶銑予備処理と上底吹き精錬法とを組み合わせたプロセスが製鋼精錬の主流となりつつある。従来のプロセスと比較して、スラグ量の減少および攪拌力の増大により、スラグの滓化性が向上し、スラグ、メタル相間の温度差が減少する傾向が認められている。その結果、転炉内のスラグ/メタル間反応がほぼ平衡に達していると推察される。

著者らは MgO 飽和 CaO-Fe_tO-SiO₂ 系スラグ-溶鉄間のりん¹⁾、またはバナジウム²⁾の分配平衡に関する研究を 1 550°~1 650°C 間で行った。その結果、従来の WINKLER と CHIPMAN³⁾ による同系スラグ-メタル間の実験結果と比較して Fe²⁺/Fe³⁺ 比および MgO 溶解度が異なっていた。マンガンの分配比は Fe_tO の活量と共に転炉内の精錬反応をコントロールする上で、重要な指針を与えるパラメータの一つである。本研究の目的は前報と同じ実験方法を用いて MgO 飽和 CaO-Fe_tO-SiO₂-P₂O₅ (≤3 wt%) -MnO (2~5 wt%) 系スラグ-溶鉄間のマンガンの分配比を 1 550°~1 650°C 間で求めることである。

2. 実 験 方 法

用いた実験装置方法および化学分析法は前報¹⁾²⁾で述べたとおりであるので省略する。マンガンはスラグ中の

MnO 濃度が 5%、10% になるようにスラグ中に MnO₂ 特級試薬で添加した。しかし、本実験はマンガン以外にりんまたは硫黄の分配比も求める目的で行った。そのためりんをメタル側より平衡に到達させた場合は Mn 歩留りは約 80~100% であつたが、りんをスラグ側に添加した場合および硫黄をメタル側に添加した場合には Mn 歩留りは約 30~50% であつた。メタル中のマンガンは過よう素酸ナトリウム酸化吸光度法 (JIS G 1213) により、またスラグ中のマンガンも同様の方法 (JIS M 8215) により分析を行つた。

3. 結 果

Table 1 に 1 550°, 1 600°, 1 650°C における実験後のスラグ、メタルの化学組成を与える。1 600°C の実験の一部では硫黄がスラグ相中に 0.4~0.08 wt% 含まれている。その実験でのスラグ、メタル組成については別報の硫黄の分配に関する論文中に与える。それ以外の実験では P₂O₅ 濃度が約 0.1~3 wt% 含まれている。一方、一部の 1 600°C の実験では、MnO 濃度は 3~4 wt% であり、りんをメタル側から移行させた実験では MnO 濃度は 4~5.3 wt% であつた。その他の実験では MnO 濃度は 2~3 wt% である。メタル中の Mn 濃度は 0.05% 以下である。

Fig. 1, (a)~(c) は本研究から得られた 1 550°, 1 600°, 1 650°C のマンガン分配比 ($L_{Mn} = (\text{wt}\% \text{ MnO}) /$

昭和 58 年 7 月 1 日受付 (Received July 1, 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)

*² 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_{sat.}-FeO_x-SiO₂-MnO-P₂O₅

(1650°C)

No.	P	O	Mn	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
471	0.0280	0.176	0.0100	32.34	3.55	16.37	20.94	23.38	0.582	2.27
472	0.0076	0.153	0.0192	25.38	3.82	31.68	12.94	22.75	0.776	2.10
473	0.0132	0.191	0.0129	36.85	4.09	23.52	13.14	18.85	0.791	2.35
474	0.0377	0.197	0.0094	45.71	3.60	9.32	23.34	14.92	0.470	2.35
475	0.0049	0.146	0.0244	32.11	6.28	33.88	8.41	15.64	0.902	2.21
476	0.0056	0.155	0.0228	38.49	8.53	29.41	8.51	10.98	0.874	2.39
477	0.0146	0.199	0.0132	49.26	6.12	18.27	11.79	11.02	0.763	2.40
478	0.0172	0.195	0.0029	64.15	9.88	12.71	10.35	0.78	0.633	0.555
479	0.0313	0.205	0.0117	63.94	8.21	10.46	11.87	2.06	0.645	2.50
480	0.128	0.226	0.0084	74.35	6.59	0.39	13.80	1.94	0.124	2.56
481	0.0984	0.209	0.0064	57.08	3.76	0.42	25.24	10.91	0.236	2.56
482	0.0311	0.211	0.0090	55.05	5.20	10.29	16.98	9.32	0.529	2.31
561	0.0419	0.190	0.0078	40.01	2.86	8.76	24.74	20.15	0.419	2.32
562	0.0614	0.209	0.0067	50.33	3.53	4.28	24.89	14.45	0.325	2.40
563	0.0189	0.185	0.0150	61.72	10.56	14.89	7.85	2.05	0.707	2.50
564	0.0760	0.205	0.0097	70.68	8.37	4.43	12.01	1.57	0.351	2.51
565	0.120	0.228	0.0066	64.77	5.21	0.18	20.45	6.58	0.190	2.39
566	0.0934	0.210	0.0063	48.93	4.15	0.25	28.60	14.59	0.244	2.32

(1600°C)

No.	P	O	Mn	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
381	0.0916	0.0967	0.0279	15.48	1.65	25.21	20.27	30.84	1.81	4.11
382	0.0508	0.0808	0.0459	12.35	1.72	34.99	14.48	29.25	2.61	4.08
383	0.0202	0.127	0.0358	26.05	3.72	31.39	10.34	19.62	3.35	5.06
384	0.0448	0.131	0.0185	34.14	3.42	21.52	13.67	18.67	2.89	5.29
385	0.0174	0.113	0.0334	22.24	3.25	34.96	9.99	22.01	2.98	4.47
386	0.0189	0.141	0.0280	31.49	4.26	29.07	9.54	17.78	2.77	4.49
387	0.0473	0.168	0.0181	38.75	3.72	18.73	14.58	16.55	2.54	4.63
388	0.106	0.170	0.0138	46.02	4.07	10.00	17.32	15.29	2.03	4.84
389	0.0088	0.120	0.0474	27.38	5.47	36.53	7.89	14.58	3.37	4.11
390	0.0127	0.135	0.0365	38.81	8.22	29.03	6.74	9.34	3.17	4.43
391	0.0293	0.158	0.0219	48.17	6.49	19.11	9.11	9.36	2.89	4.69
392	0.0859	0.168	0.0136	54.92	5.25	10.86	13.17	8.44	2.28	4.65
393	0.0191	0.131	0.0282	54.09	9.75	18.16	9.17	0.54	2.77	4.86
394	0.0572	0.185	0.0232	65.71	8.87	11.25	6.26	0.48	2.17	4.83
395	0.345	0.188	0.0135	75.96	7.52	0.16	10.19	1.04	0.326	4.66
396	0.294	0.185	0.0107	64.90	4.83	0.15	16.69	7.50	0.736	4.75
397	0.245	0.175	0.0086	54.44	3.59	0.18	21.94	13.97	1.02	4.67
501	0.0143	0.131	0.0083	29.95	4.46	21.47	15.91	25.00	0.685	2.29
502	0.0301	0.139	0.0063	39.77	3.07	10.89	19.56	23.26	0.512	2.48
503	0.0477	0.140	0.0054	47.78	3.33	4.29	23.29	18.06	0.376	2.44
504	0.0440	0.162	0.0058	56.19	3.78	5.27	18.26	12.69	0.394	2.52
505	0.0032	0.127	0.0177	35.23	6.47	32.81	7.14	14.21	0.950	2.30
506	0.0824	0.156	0.0053	49.66	4.40	0.34	24.65	17.68	0.314	2.48
581	0.0133	0.124	0.0150	26.50	3.36	23.75	16.09	25.52	0.672	3.27
582	0.0306	0.149	0.0083	34.43	4.30	12.99	19.41	24.39	0.541	3.41
583	0.0443	0.146	0.0073	44.37	3.12	5.85	23.41	18.74	0.399	3.42
584	0.0082	0.139	0.0150	34.27	4.36	25.03	12.58	19.05	0.761	3.45
585	0.0182	0.162	0.0112	42.03	4.26	15.01	16.68	17.31	0.628	3.43
586	0.0070	0.150	0.0151	45.21	6.81	20.56	11.57	10.73	0.757	3.57
587	0.0275	0.164	0.0105	55.76	5.12	8.73	16.67	9.22	0.529	3.60
588	0.0146	0.165	0.0174	60.47	9.08	13.33	9.91	3.07	0.679	3.74
589	0.122	0.196	0.0103	72.20	6.77	0.21	14.30	2.48	0.137	3.61
590	0.0829	0.162	0.0068	52.90	3.96	0.26	24.92	13.92	0.280	3.40

(1550°C)

No.	P	O	Mn	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
451	0.0162	0.111	0.0056	33.05	3.97	17.74	15.66	25.64	0.658	2.45
452	0.0052	0.112	0.0093	28.82	4.52	29.23	10.83	23.26	0.832	2.26
453	0.0100	0.124	0.0060	43.64	4.23	17.06	14.07	17.20	0.701	2.54
454	0.0295	0.139	0.0055	52.56	3.91	7.50	18.10	14.13	0.460	2.60
455	0.0031	0.105	0.0103	35.04	5.56	31.35	7.77	15.91	0.982	2.55
456	0.0039	0.115	0.0097	44.30	7.69	26.03	7.17	11.16	0.977	2.15
457	0.0118	0.130	0.0056	53.31	6.46	14.32	12.18	10.30	0.765	2.48
458	0.0077	0.128	0.0110	59.12	9.71	15.73	8.97	2.15	0.811	2.57
459	0.0322	0.162	0.0076	68.36	7.77	6.52	12.03	1.93	0.564	2.60
460	0.116	0.184	0.0061	77.52	7.29	0.42	9.92	1.84	0.153	2.63
461	0.0791	0.154	0.0042	62.42	4.43	0.41	18.33	10.80	0.272	2.51
462	0.0043	0.121	0.0070	38.66	5.69	25.48	9.69	16.77	0.795	2.25
531	0.0333	0.122	0.0045	45.66	3.95	7.78	17.99	20.72	0.529	2.52
532	0.0492	0.143	0.0040	52.86	3.70	3.23	20.80	16.56	0.378	2.47
533	0.0307	0.134	0.0048	61.37	5.31	6.47	14.84	8.62	0.486	2.48
534	0.0048	0.126	0.0116	53.17	9.29	20.64	7.20	6.41	0.842	2.46
535	0.101	0.149	0.0047	70.11	5.31	0.12	15.23	6.07	0.215	2.58
536	0.0810	0.142	0.0040	56.32	4.29	0.18	20.51	15.07	0.332	2.50

[%Mn] を (CaO+MgO)-(FeO+Fe₂O₃+MnO)-(SiO₂+P₂O₅) 擬 3 成分系に重量パーセント基準で図示した結果である。Fig. 1 に示した等 Mn 分配比曲線から L_{Mn} の値は (FeO+Fe₂O₃+MnO)-(SiO₂+P₂O₅) 擬 2 成分

系に近づくにつれて大きくなっていることがわかる。また、同一組成下で L_{Mn} を比較すると、高温ほど L_{Mn} の値は小さくなっている。

Table 1 に示した分析値と (1) 式で与える反応の $4G^\circ$

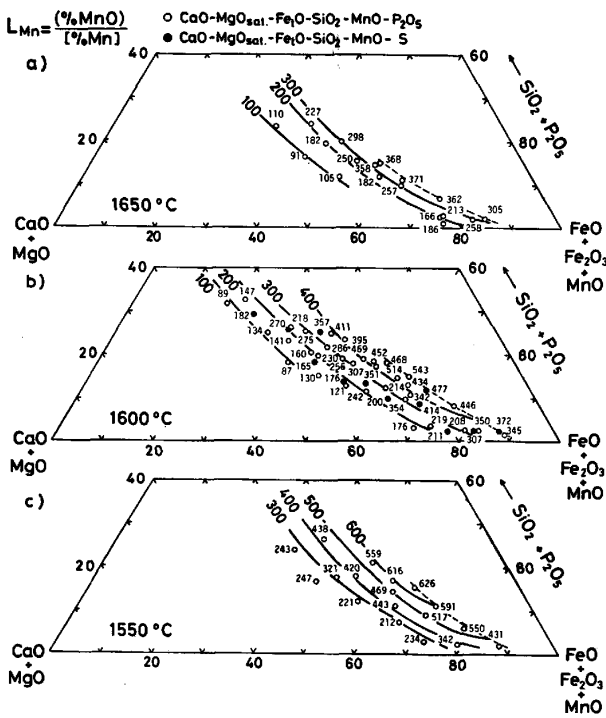


Fig. 1. Manganese distribution ratio $L_{Mn} = (\%MnO)/[\%Mn]$ for $(CaO+MgO) - (FeO+Fe_2O_3+MnO) - (SiO_2+P_2O_5)$ system at (a) 1650°C, (b) 1600°C, and (c) 1550°C plotted on a weight percent basis.

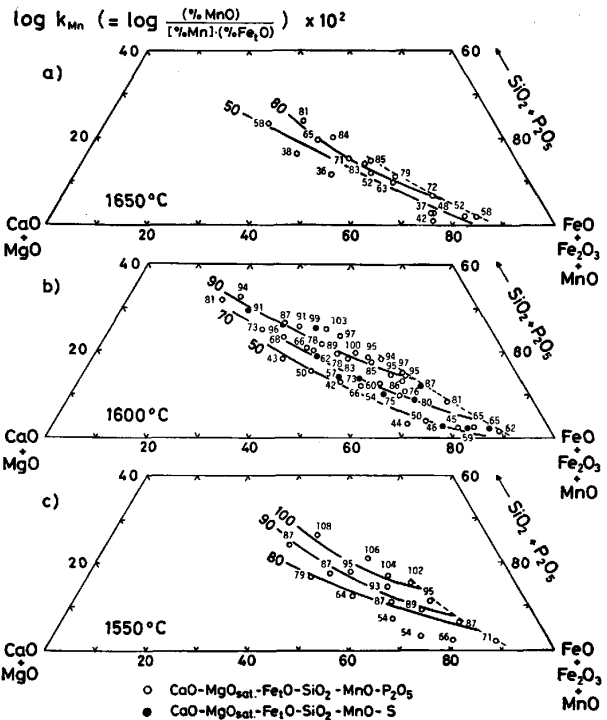


Fig. 3. Logarithms of $k_{Mn} = (\%MnO)/\{[\%Mn](\%Fe_tO)\}$ for $(CaO+MgO) - (FeO+Fe_2O_3+MnO) - (SiO_2+P_2O_5)$ system at (a) 1650°C, (b) 1600°C, and (c) 1550°C plotted on a weight percent basis.

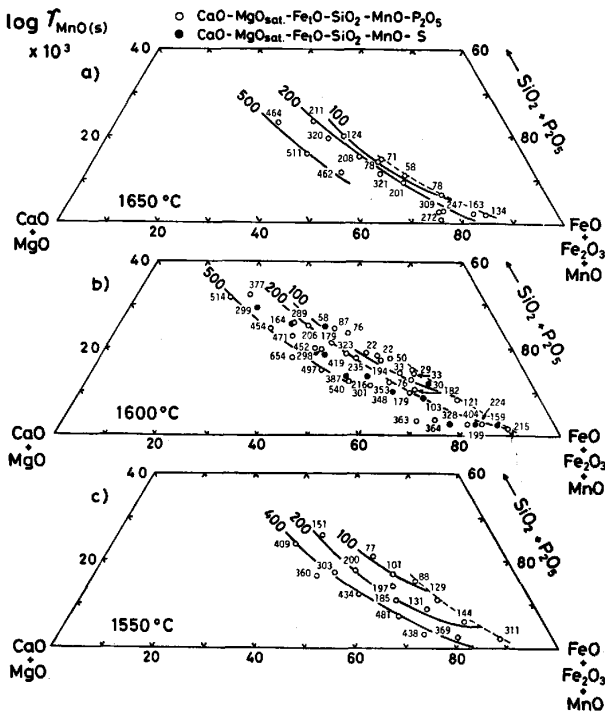


Fig. 2. Logarithms of activity coefficient $\gamma_{MnO(s)}$ for $(CaO+MgO) - (FeO+Fe_2O_3+MnO) - (SiO_2+P_2O_5)$ system at (a) 1650°C, (b) 1600°C, and (c) 1550°C plotted on a weight percent basis.

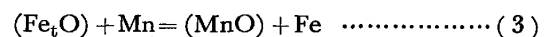
の値⁴⁾を用いて、固体基準の MnO の活量係数 $\gamma_{MnO(s)}$ を求めた。ただし、計算には $e_0^{(O)} = -1750/T + 0.734$, $e_0^{(Mn)} = -0.021$, $e_0^{(P)} = 0.07$, $e_0^{(S)} = -0.133$, $e_{Mn}^{(O)} = -0.083$, $e_{Mn}^{(Mn)} = 0$, $e_{Mn}^{(P)} = -0.0035$, $e_{Mn}^{(S)} = -0.048$ の各値⁵⁾を用いた。その結果を Fig. 2 (a)~(c) に図示する。

$$Mn + O = MnO(s) \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta G^\circ = -68820 + 29.95 T^4 \quad (cal) \dots\dots\dots (2)$$

本実験条件下 ($a_{Mn} = [\%Mn]$, $a_O = [\%O]$) では L_{Mn} と $\gamma_{MnO(s)}$ のスラグ組成依存性は、ほぼ等しいとみなされるため、MnO の等活量係数の曲線の傾向は Fig. 1 の等 Mn 分配比曲線と同様に $(FeO+Fe_2O_3+MnO) - (SiO_2+P_2O_5)$ 擬 2 成分系に近づくにつれて小さくなっている。同一スラグ組成下では温度が高くなるほど $\gamma_{MnO(s)}$ の値は大きくなっている。

Fig. 3 (a)~(c) に (3) 式の反応の平衡濃度比 k_{Mn} を図示する。



$$k_{Mn} = (\%MnO)/\{[\%Mn] \cdot (\%Fe_tO)\} \dots\dots\dots (4)$$

ここで $(\%Fe_tO)$ はスラグ中の全鉄量 (Total Fe) から求めた FeO の重量パーセントを表す。等 k_{Mn} 曲線は Fig. 1, 2 に示した L_{Mn} , $\log \gamma_{MnO(s)}$ の結果とほぼ同様に $(FeO+Fe_2O_3+MnO) - (SiO_2+P_2O_5)$ 擬 2 成分系

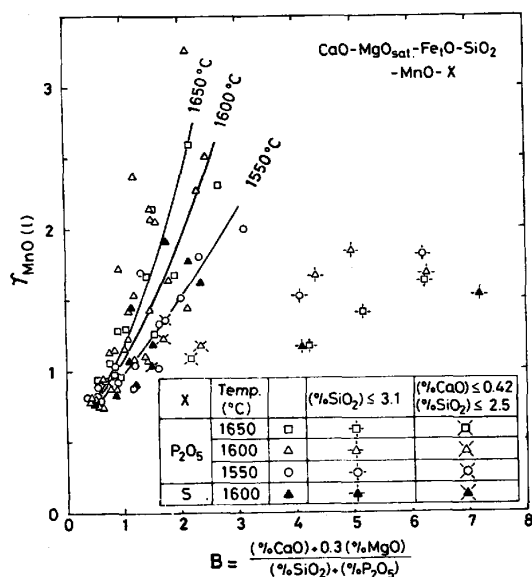


Fig. 4. Activity coefficients of MnO with respect to liquid standard state plotted against B values.

に近づくにつれて大きくなっている。また、一定スラグ組成で温度が低くなるほど k_{Mn} の値は大きくなっている。

4. 考 察

4.1 従来の研究との比較

MnO の融解の自由エネルギー $\Delta G_f = 13000 - 6.31 T$ (cal)⁶⁾ の値と(1)式の関係から液体基準の MnO の活量係数 $\gamma_{MnO(l)}$ を求めた。それを $[(\%CaO) + 0.3(\%MgO)] / [(\%SiO_2) + (\%P_2O_5)] = B$ に対して図示した結果を Fig. 4 に示す。 B 値における MgO の係数 0.3 は前報⁷⁾ の脱りん平衡の実験から求めたものである。さらに後述するが $\log k_{Mn}$ と B 値のプロットにおいて 0.3 (%MgO) を選ぶことによりよい相関が得られた。そこで本論文では B 値を用いてデータを整理した。Fig. 4 に示す○, △, □ はそれぞれ 1550°, 1600°, 1650°C のりんを含む実験点であり, ▲印の点は 1600°C の硫黄を含む実験点である。○, △, ▲, □ 印の各点は, B 値は高いが SiO₂ 濃度が 3.1% 以下の Fe₂O 濃度の高い MgO 飽和 CaO-Fe₂O-MnO 系スラグの結果である。一方, MgO 飽和 Fe₂O-MnO 系スラグ ((%CaO) ≤ 0.42, (%SiO₂) ≤ 2.5) の結果を ⊗, ⊗, ⊗, ⊗ 印で図中に示す。これらの点をのぞくと $\gamma_{MnO(l)}$ は B 値の増加と共に増加している。一定の B 値のとき, ばらつきはあるが温度の増加と共に $\gamma_{MnO(l)}$ の値は大きくなる傾向を示している。

BISHOP ら⁷⁾ は液体基準の MnO の活量係数を (CaO +

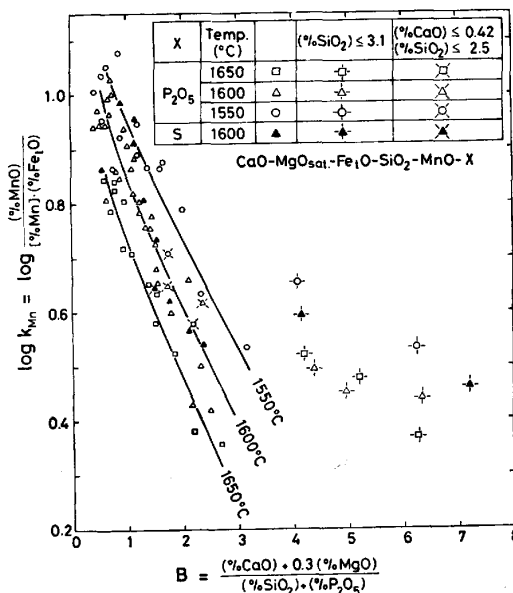


Fig. 5. Logarithms of k_{Mn} obtained from the present work plotted against B values.

MgO) - (Fe₂O + MnO) - (SiO₂ + Al₂O₃ + PO_{2.5}) 擬 3 成分系にモル%基準で図示している。彼らのスラグ中の MnO 濃度は 1~10 wt% で温度は 1530°~1700°C の範囲である。その結果, $\gamma_{MnO(l)}$ の値はモル%基準で (CaO + MgO) / (SiO₂ + Al₂O₃ + PO_{2.5}) 比が 2.3 で最大となる結果を得ている。ELLIOTT と LUERSSSEN⁸⁾ は従来の実験室³⁾ および平炉のデータから $\gamma_{MnO(l)}$ の値をモル%基準で (CaO + MgO + MnO) / (SiO₂ + P₂O₅ + Al₂O₃) 比に対して図示し, この値が約 2.5 で $\gamma_{MnO(l)}$ の値が最大値 (≒ 3) をとることを示している。しかし, 彼らの示したデータはばらつきが大きくて最大値をとる傾向はかならずしも認められない。本研究結果から求めた $\gamma_{MnO(l)}$ の値は Fig. 4 に示すように B 値の増加と共に増加するが, B 値が 2 前後で最大値をとる傾向は認められない。

Table 1 のデータから求めた $\log k_{Mn}$ の値と B 値との関係を Fig. 5 に示す。図中の各記号は Fig. 4 と同じである。各温度での $\log k_{Mn}$ は B 値の増加と共に減少している。また, ばらつきはあるが $\log k_{Mn}$ の値は一定 B 値で温度の低下と共に大きくなっている。

○, △, ▲, □ 印等で与えた実験点は, SiO₂ 濃度が低いいため B 値は大きくなっているが, 他のスラグ組成での $\log k_{Mn}$ と B 値の関係から大きくはずれている。 B 値の増加と共に $\log k_{Mn}$ の値が低下することは $\log (\gamma_{Fe_2O} / \gamma_{MnO})$ が低下することを意味している。つまり, B 値が大きくなるにつれて Fe₂O よりも塩基性の MnO の活量係数が大きくなり, 逆に MnO よりも酸性の

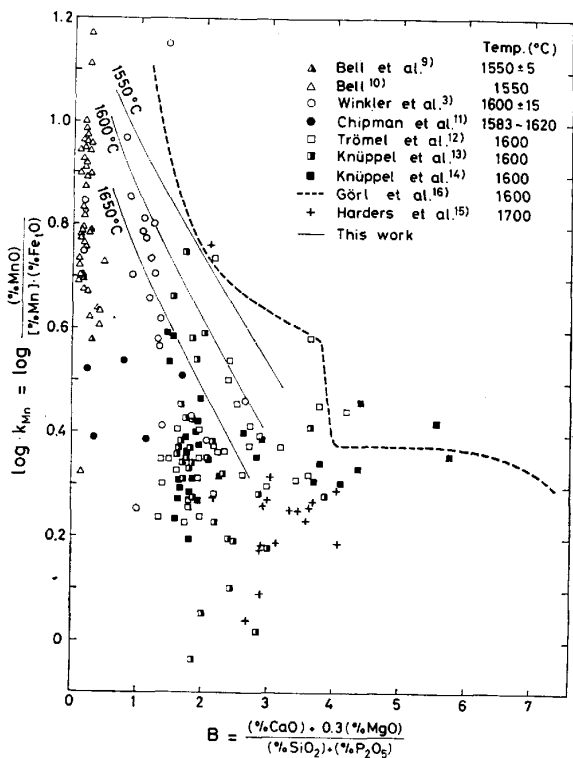


Fig. 6. Logarithms of k_{Mn} obtained from the previous works plotted against B values.

Fe_tO の活量係数が小さくなるためである。

従来の研究者らの Fe_tO - MnO - MO_x ($MO_x = PO_{2.5}$, SiO_2 , $AlO_{1.5}$, MgO , CaO) 3成分系スラグ-溶鉄間のマンガンの分配比に関する研究結果については前報⁴⁾で詳細に検討した。BELL ら⁹⁾¹⁰⁾の MgO 飽和 SiO_2 - Fe_tO - MnO 系スラグ, CHIPMAN ら³⁾¹¹⁾の MgO 飽和 CaO - Fe_tO - SiO_2 - MnO 系スラグ, CaO 飽和 Fe_tO - P_2O_5 - MnO 系スラグ^{12)~14)}および HARDERS ら¹⁵⁾によるドロマイトをつばを用いての CaO - Fe_tO - MgO - SiO_2 - MnO 系スラグ-溶鉄間のマンガン分配のデータから求めた $\log k_{Mn}$ の各値と B 値との関係を Fig. 6 に示す。比較のために, Fig. 5 で求めた本研究の各温度の曲線を与える。△, ▲, ●印で示した MgO 濃度が高く CaO を含まないスラグの実験^{9~11)}からの $\log k_{Mn}$ の値は低い B 値で大きくばらついている。 P_2O_5 濃度の高い, □, ■, ■印で示した実験点^{12)~14)}も大きくばらついている。GÖRL ら¹⁶⁾は $1600^\circ C$ で MnO を 9% または 15% 含む CaO , $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和の CaO - Fe_tO - SiO_2 系スラグ-溶鉄間の Mn 分配比を求めている。彼らの MnO 濃度 9% の実験結果から求めた $\log k_{Mn}$ と B 値との関係を点線で示す。彼らの結果は, 本研究結果よりも同一の B 値に対して $\log k_{Mn}$ の値は大きくなっている。Fig. 5 に示す各温度での $\log k_{Mn}$ と B 値とのデータと比べて他者らのデータはかなりばらついている。こ

の理由は実験精度からくるばらつきなのか, $\log k_{Mn}$ と B 値の関係がスラグ系が異なることにより成立しなくなるのか明らかではない。

4.2 $\log k_{Mn}$ および $\log k_{Mn,P}$ のスラグ組成依存性

Fig. 3 に図示したように $\log k_{Mn}$ のスラグ組成依存性は前報¹⁾で求めた $\log k_P (= \log (\%P_2O_5) / [(\%P)^2 \cdot (\%Fe_tO)^5])$ のそれと比べてほぼ逆の傾向を示している。 $\log k_P$ はスラグ成分の一次関数として(5)式で与えられることを先に報告した¹⁷⁾。

$$\log k_P = 0.145 \{ (\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5) + 0.6(\%MnO) \} + 22810/T - 20.506 \dots \dots \dots (5)$$

そこで本研究の $\log k_{Mn}$ を CaO , Fe_tO , MgO , SiO_2 成分 (wt%) に対して重回帰解したところ $\{ (\%CaO) + 3.6(\%Fe_tO) + 4.2(\%MgO) + 8.4(\%SiO_2) \}$ 項に対して相関があることがわかった。本研究のスラグは 2~5 wt% MnO , 3wt% 以下の P_2O_5 を含んでいるので MnO は Fe_tO と, P_2O_5 は SiO_2 とそれぞれ同じ係数であると仮定して $\log k_{Mn}$ を $[(\%CaO) + 3.6 \{ (\%Fe_tO) + (\%MnO) \} + 4.2(\%MgO) + 8.4 \{ (\%SiO_2) + (\%P_2O_5) \}]$ 項に対して図示した。その結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 に示した各温度での実験点を一次回帰して求めた直線の平

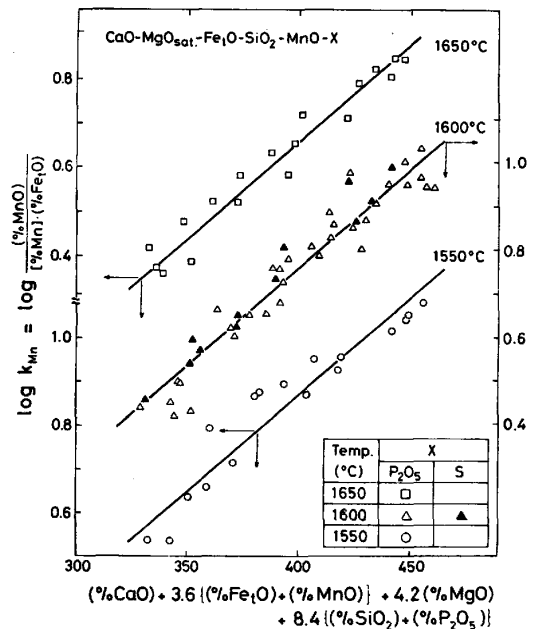


Fig. 7. Logarithms of k_{Mn} plotted against the $(\%CaO) + 3.6[(\%Fe_tO) + (\%MnO)] + 4.2(\%MgO) + 8.4[(\%SiO_2) + (\%P_2O_5)]$ term at 1550° , 1600° , and $1650^\circ C$.

† (6)式で与える $\log k_{Mn}$ の一般式と同様にして次式を求めた。
 $\log (\%MnO) / [a_{Mn} \cdot (\%Fe_tO)] = 0.0044 [(\%CaO) + 3.6 \{ (\%Fe_tO) + (\%MnO) \} + 4.2(\%MgO) + 8.4 \{ (\%SiO_2) + (\%P_2O_5) \}] + 7377/T - 4.923$

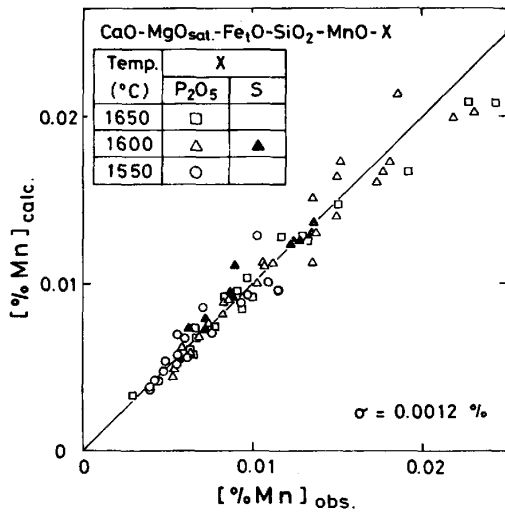


Fig. 8. Comparison of calculated and observed manganese content in metal.

均の傾き, および切片の温度依存性から $\log k_{Mn}$ のスラグ組成 (wt%), 温度依存性の一般式として次式を得た.

$$\log (\%MnO) / \{ [\%Mn] \cdot (\%Fe_tO) \} = 0.0044$$

$$[(\%CaO) + 3.6 \{ (\%Fe_tO) + (\%MnO) \} + 4.2 (\%MgO) + 8.4 \{ (\%SiO_2) + (\%P_2O_5) \} + 7517/T - 5.014 \dots (6)$$

この一般式による各温度についての直線を Fig. 7 に示す. 本研究では, [%Mn] が 0.05% 以下であるので, ほぼ $a_{Mn} = [\%Mn]$ とみなせる. しかし, 本実験では, メタル中のマンガンの活量係数は最小で 0.95 となり $\log (\%MnO) / [a_{Mn} \cdot (\%Fe_tO)]$ は最大で 0.022 だけ変化する†.

(6)式より求めたメタル中の Mn 濃度と実測値とを比較した結果を Fig. 8 に示す. [%Mn] が 0.025% 以下のデータは計算値と実測値とがよく一致している. [%Mn] が 0.025 以上のデータも含めた全データについて, 実測値と計算値との一致は少し悪かつた ($\sigma = 0.0023$).

スラグ-メタル間の P, Mn の平衡を表す式として(7)式を考えるとその平衡濃度比 $k_{Mn,P}$ は(8)式で与えられる.

$$2P + 5(MnO) = (P_2O_5) + 5Mn \dots (7)$$

$$\log k_{Mn,P} = \log (\%P_2O_5) \cdot [\%Mn]^5 / \{ [\%P]^2 \cdot (\%MnO)^5 \} = \log k_P - 5 \log k_{Mn} \dots (8)$$

(5) 式, (6) 式を (8) 式に代入することにより $\log k_{Mn,P}$ のスラグ組成, 温度依存性の一般式が求まる.

$$\log k_{Mn,P} = 0.123 \{ (\%CaO) - 0.40 (\%MgO) - 0.64 (\%Fe_tO) - 0.07 (\%MnO) - 1.50 (\%SiO_2) - 2.10 (\%P_2O_5) \} - 14780/T + 4.564 \dots (9)$$

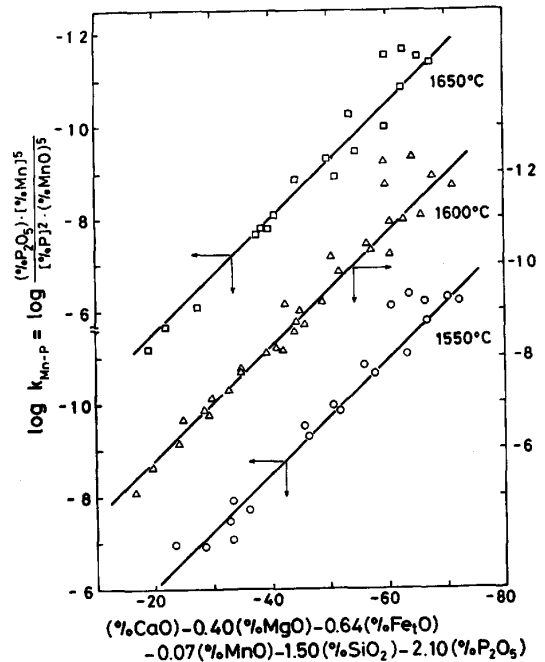


Fig. 9. Logarithms of $k_{Mn,P}$ plotted against the $(\%CaO) - 0.40 (\%MgO) - 0.64 (\%Fe_tO) - 0.07 (\%MnO) - 1.50 (\%SiO_2) - 2.10 (\%P_2O_5)$ term at 1550°, 1600°, and 1650°C.

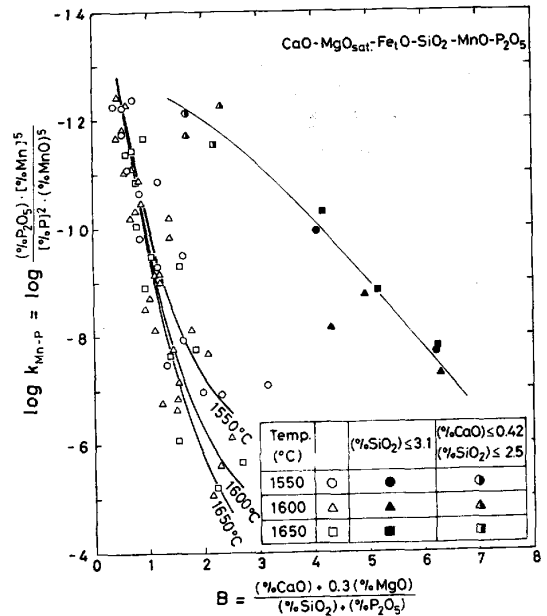


Fig. 10. Variations of $\log k_{Mn,P}$ with B values.

Fig. 9 に本研究から求めた $\log k_{Mn,P}$ の値を(9)式の右辺第1項で図示した結果を示す. 図中に示した各温度での直線は(9)式から求めたものである. 横軸の値が -50 以下の $\log k_{Mn,P}$ の値はばらついているが, それ以外の各点は直線上によくのつている.

Fig. 10 は, $\log k_{Mn,P}$ と B 値との関係を示す. $\log k_P$ と B 値の間にはそれほどよい相関が得られなかつたが, (8)式で与えるように $\log [k_{Mn,P}]$ の値は $\log k_P$

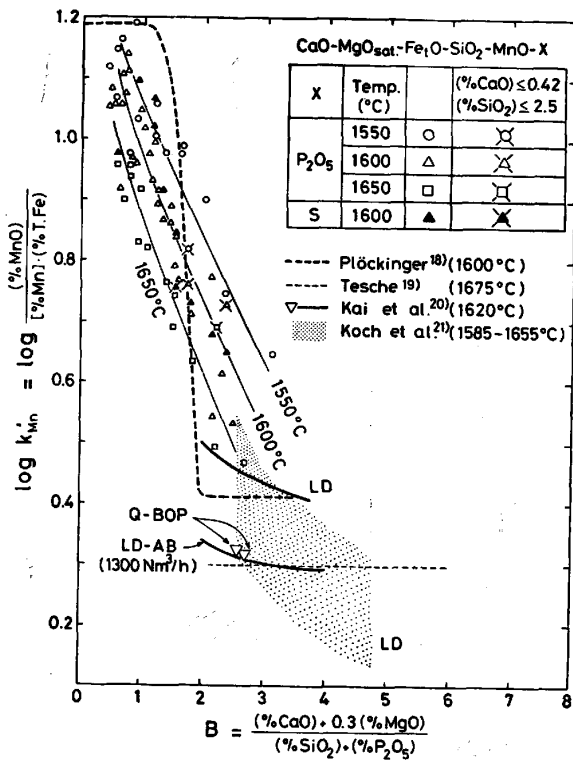


Fig. 11. Logarithms of k'_{Mn} obtained from the previous plant data plotted against B values.

$-5 \log k_{Mn}$ であるので、Fig. 10 に示すとおり比較的よい相関が得られた。 $\log k_{Mn,P}$ の値は B 値の増加と共に大きくなっているが温度依存性は明らかでない。■, ▲, ●印の各点は SiO_2 濃度が 3.1% 以下の MgO 飽和 $\text{CaO-Fe}_t\text{O-MnO}$ 系スラグおよび■, ▲, ○印の各点は CaO 濃度 0.42% 以下, SiO_2 濃度 2.5% 以下の MgO 飽和 $\text{Fe}_t\text{O-MnO}$ 系スラグ-溶鉄間のデータから求めたものである。これらの各点は異なつた傾向を示している。

4.3 実操業データとの比較

実操業のデータと比較するために $\log (\% \text{MnO}) / \{ [\% \text{MnO}] \cdot (\% \text{T.Fe}) \} = \log k'_{Mn}$ と B 値との関係を用いる。Fig. 11 に本研究結果 (ただし, MgO 飽和 $\text{CaO-Fe}_t\text{O-MnO}$ 系スラグの結果は除く) を図示したがこの結果は Fig. 5 と同じであり縦軸の値が 0.11 異なるのみである。PLÖCKINGER¹⁸⁾ および TESCHE¹⁹⁾ により $\log k'_{Mn}$ (または $\log k_{Mn}$) は CaO/SiO_2 比がほぼ 2 まで減少し、それ以上の CaO/SiO_2 比ではほぼ一定値をとることが報告されている。Fig. 11 に彼らの結果を示す。TESCHE¹⁹⁾ は、1550°~1750°C 間 (平均 1675°C) で $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$ の範囲で $\log k_{Mn}$ の値は 0.18 と報告している。一方、PLÖCKINGER による 1600°C での $\log k_{Mn}$ の値は 0.3 と少し高い。甲斐ら²⁰⁾ の最近の上吹き転炉 (LD-AB) の冶金反応特性に関する研究として、

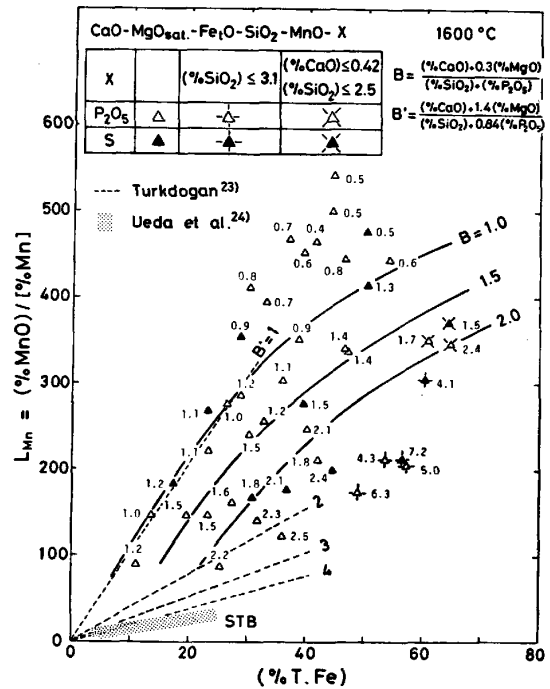


Fig. 12. Values for L_{Mn} plotted against total Fe content as a function of B values.

$\log k'_{Mn}$ の値が鋼浴攪拌力、400 Nm^3/h 以上で Q-BOP の値と等しくなることを報告している。彼らの結果も図中に示す。KOCH ら²¹⁾ は上吹き転炉で未溶解 CaO を全 CaO 量から引いた CaO_w を用いた effective basicity $\text{CaO}_w/\text{SiO}_2$ 比に対して $\log k_{Mn}$ を図示している。以上の実操業の $\log k'_{Mn}$ の値は CaO/SiO_2 比に対して、かなりばらついてはいるが、本研究の MgO 飽和 $\text{CaO-Fe}_t\text{O-SiO}_2\text{-MnO}$ 系スラグ-溶鉄間のデータから求めた $\log k'_{Mn}$ の値の延長線上にあることが Fig. 11 からわかる。

本研究の 1600°C における L_{Mn} の値と T. Fe の関係を Fig. 12 に図示する。▲の各点は硫黄を含むスラグの実験点である。また ▲, △ の各点は SiO_2 濃度が 3.1 以下の MgO 飽和 $\text{CaO-Fe}_t\text{O-MnO}$ 系スラグ, ▲, △ の各点は CaO 濃度が 0.42% 以下, SiO_2 濃度が 2.5% 以下の MgO 飽和 $\text{Fe}_t\text{O-MnO}$ 系スラグの結果である。各実験点の数値は B 値を意味する。ばらつきは認められるが、一定、T. Fe 濃度下で B 値が大きくなるにつれて、 L_{Mn} の値は小さくなっていることがわかる。実験室のデータおよび実操業データ (1550°~1650°C) を用いて、TURKDOGAN²²⁾ は $B' = \{ (\% \text{CaO}) + 1.4 (\% \text{MgO}) \} / \{ (\% \text{SiO}_2) + 0.84 (\% \text{P}_2\text{O}_5) \}$ と k_{Mn} との関係を図示している。それより $k_{Mn} = 6/B'$ の関係²³⁾ を導出している。この関係より L_{Mn} が一定 B' 値で ($\% \text{Fe}_t\text{O}$) に比例することがわかる。Fig. 12 に L_{Mn} と T.

Fe の関係について $B'=1, 2, 3, 4$ の結果を示す。CaO/SiO₂ 比が 3.5~4 ($C<0.12\%$) である上底吹き精錬 (STB) の L_{Mn} と T.Fe の結果²⁴⁾ も同時に示す。

5. ま と め

MgO 飽和 CaO-Fe_tO-SiO₂-MnO 系スラグと溶鉄間のマンガンの分配比を 1550~1650°C で測定し、つぎの結果を得た。

1) マンガンの分配比 $L_{Mn}=(\%MnO)/[\%Mn]$ は (FeO+Fe₂O₃+MnO)-(SiO₂+P₂O₅) 擬 2 成分系に近づくとつれて大きくなり、また同一スラグ組成下では高温ほど L_{Mn} は小さくなる。

2) $\gamma_{MnO(l)}$ の値は MgO 飽和 CaO-Fe_tO-SiO₂-MnO 系スラグにおいて、 B 値 ($=\{(\%CaO)+0.3(\%MgO)\}/\{(\%SiO_2)+(\%P_2O_5)\}$) の増加とともに増加するが、従来の報告にあるような $B=2$ で最大値をとる傾向は認められない。また同一 B 値においては高温ほど $\gamma_{MnO(l)}$ は大きくなる。

3) 平衡濃度比 $k_{Mn}=(\%MnO)/\{[\%Mn] \cdot (\%Fe_tO)\}$ の対数は B 値の増加とともに、また温度上昇とともに低下した。 B 値が約 2 以上で k_{Mn} が一定になる従来の結果は本研究からは確かめられなかつた。 k_{Mn} の一般式として次式を得た。

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

文 献

- 1) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2645
- 2) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1532
- 3) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 167 (1946), p. 111
- 4) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 533
- 5) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
- 6) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer-Verlag, Berlin]
- 7) H. L. BISHOP, Jr., N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 212 (1958), p. 890
- 8) J. F. ELLIOTT and F. W. LUERSSSEN: Open Hearth Proceedings, AIME, 37 (1954), p. 193; Trans. Metall. Soc. AIME, 203 (1955), p. 1129
- 9) H. B. BELL, A. B. MURAD, and P. T. CARTER: Trans. Metall. Soc. AIME, 194 (1952), p. 718
- 10) H. B. BELL: JISI, 201 (1963), p. 116
- 11) J. CHIPMAN, J. B. GERO, and T. B. WINKLER: Trans. Metall. Soc. AIME, 188 (1950), p. 341
- 12) G. TRÖMEL and W. FIX: Arch. Eisenhüttenwes., 33 (1962), p. 745
- 13) H. KNÜPPEL, F. OETERS, and H. GRUSS: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959), p. 253
- 14) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Stahl Eisen, 81 (1961), p. 1437
- 15) F. HARDERS, H. GREWE, and W. OELSEN: Stahl Eisen, 71 (1951), p. 973
- 16) E. GÖRL, R. KLAGES, R. SCHEEL, and G. TRÖMEL: Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p. 959
- 17) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 186
- 18) E. PLÖCKINGER: Arch. Eisenhüttenwes., 22 (1951), p. 283
- 19) K. TESCHE: Arch. Eisenhüttenwes., 32 (1961), p. 503
- 20) 甲斐 幹, 大河平和男, 平居正純, 村上昌三, 佐藤宣雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1946
- 21) K. KOCH, T. KOOTZ, and H.-D. PFLIPSEN: Arch. Eisenhüttenwes., 52 (1981), p. 103
- 22) E. T. TURKDOGAN: BOF Steelmaking, ed. by R. D. PEHLKE, W. F. PORTER, R. F. URBAN, and J. M. GAINES, Vol. 2 (1975), p. 1 [Iron Steel Soc., AIME, New York]
- 23) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980) [Academic Press]
- 24) T. UEDA, M. TAGA, K. YOSHIDA, K. MARUKAWA, and S. ANEZAKI: Journé Sidérurgiques ATS, Paris (1980) Dec.