

(149) 還元条件下におけるCaO-CaF₂融体中のすず, アンチモンの熱力学

東京大学工学部

井澤 智生

野口 計(日新製鋼), 佐野 信雄

〔緒言〕一貫製鉄プロセスが主流の今日、全粗鋼生産に対してスクラップの使用量は30%程度である。銜石を還元するには莫大なエネルギーが必要なので、省エネルギー、省資源の立場からすれば、今後スクラップ使用の割合が増加することが予想される。その際、技術的に解決しなければならない問題の一つにスクラップ中の不純物の問題がある。溶鉄や含クロム溶鉄から、すず、アンチモンなどのトランプエレメントを除去することは、従来、酸化精錬プロセスでは、鉄が特にクロムの優先酸化を伴ったために原理的に不可能である。このため還元条件下での除去法が開発されてきたが、その熱力学的データはほとんど測定されていない。本研究ではフラックスとしてCaO-CaF₂系スラグを用い、スラグ中平衡すず、アンチモン濃度の組成依存性、酸素分圧依存性、温度依存性を還元性条件下で調べ、その前記フラックス中の両元素の熱力学的性質について知見を得た。

〔実験方法〕黒鉛のつぼ中で金属すず、あるいは熱力学的性質が既知の5wt%Sn-Cu合金と所定成分のCaO-CaF₂フラックスを接触させ、所定の温度(1370~1550°C)に制御された均熱帯中に平衡に達するのに十分な18時間保持する。系の酸素分圧は、CO/Ar比を変えることによりC+1/2O₂=COの反応を利用して10⁻¹⁶~10⁻²⁰ atmの間に設定した。実験後試料をAr気流中で急冷し、ただちにスラグ組成、Xタリ組成を分析した。Sn, Sb, Caは原子吸光法、スラグ中Caは希酢酸選択溶解EDTA滴定法を用いた。

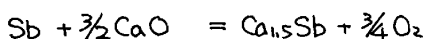
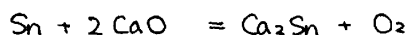
〔結果及び考察〕本研究のスラグ系では除去の反応式を



と表すことができる。y<0であれば還元性条件下で除去が期待できる。Fig.1 Dependence of Sn content in CaO-CaF₂ melts in contact with tin and Sb distribution ratio between Cu and CaO-CaF₂ melts on the CaO activity at 1500°C

$$\log L_M \left(\equiv \frac{[M]}{[M]} \right) = x \log a_{CaO} + y \log P_{O_2} + \log \frac{K_1 \cdot f_M \text{ in metal}}{f_M \text{ in slag}}$$

と分配比L_Mは表される。右辺第三項を定数と考えると右辺第一項、第二項をそれぞれ固定することにより反応式(1)の係数を決定できる。1500°C, 酸素分圧P_{O₂}=4.98×10⁻¹⁹ atmにおけるlog(%Sn), P_{O₂}=1.99×10⁻¹⁸ atmにおけるlogL_{Sb}とlog a_{CaO}の関係はFig.1に示した。log(%Sn)に対しては傾き2.8, logL_{Sb}に対しては0.85を得た。これは式(1)にあたる。Fig.2に1500°Cにおける酸素分圧との関係を示した。なおSnについては、CaO濃度12.6wt%一定, SbについてはCaO飽和(a_{CaO}=1)のスラグ組成である。図の傾きとして、Snではyの値として-0.99, Sbでは-0.52を得た。還元状態での安定な原子価がSnで-4価, Sbで-3価であることを考えるとSn, Sbのこの還元条件下での反応は、



と表すことができるが、これは実験結果と定性的に一致する。また温度依存性の実験によりCa_{1.5}Sb_(s)の標準生成エンタルピー変化とスラグ中への溶解のエンタルピー変化の和が求められ文献値と比較し溶解のエンタルピー変化として約-10 kcal/molが得られた。

〔参考文献〕O.Kubaschewski et al.: Metallurgical Thermochemistry 5th edition, Pergamon Press, Oxford, 1979

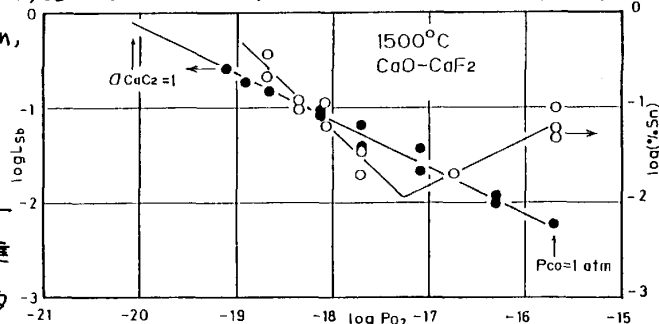
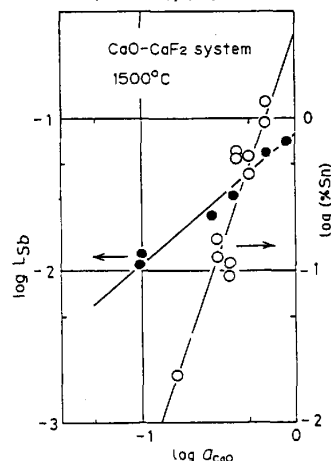


Fig.2 Dependence of Sn content in 12.6wt%CaO-CaF₂ melts in contact with tin and Sb distribution ratio between Cu and CaO saturated CaO-CaF₂ melts on the oxygen partial pressure at 1500°C