

© 1985 ISIJ

BaO-BaF₂ 融体中のりん酸塩および
りん化合物の熱力学

論 文

田 淵 敏*・佐 野 信 雄*²Thermodynamics of Phosphate and Phosphide in BaO-BaF₂ Melts

Satoshi TABUCHI and Nobuo SANO

Synopsis :

The thermodynamics of phosphate and phosphide in BaO-BaF₂ melts was studied by equilibrating the melts in a graphite boat with CO-Ar mixtures and Ag-P alloys between 1 200°C and 1 450°C.

The concentration dependence of both constituents on the partial pressure of phosphorus and oxygen, the melt composition and temperature was determined.

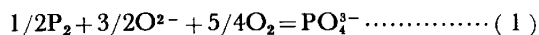
Comparing with the CaO-CaF₂ system previously reported by the authors, BaO-BaF₂ melts were found to have a larger capacity for phosphate by an order of magnitude but nearly the same one for phosphide.

It is concluded that BaO-BaF₂ melts are very effective in removing phosphorus from other systems under either oxidizing or reducing conditions.

1. 緒 言

従来の酸化精錬による高 Cr-Fe 合金の脱りんは、Cr の優先酸化を伴うため、原理的に困難であった。近年、これを可能とするために、特殊な高塩基性フラックスを用いて酸化脱りんする方法と、還元脱りん法の二つの方向で検討がなされている。前者のフラックスとしては、BaO 系¹⁾²⁾、LiCO₃ 系³⁾、ソーダ系⁴⁾、CaO-CaF₂ 系⁵⁾、K₂CO₃、Na₂CO₃-ハロゲン化合物系⁶⁾等、後者のフラックスとしては、Ca-CaF₂ 系⁷⁾⁸⁾、CaC₂-CaF₂ 系⁹⁾¹⁰⁾、CaC₂ 系¹¹⁾が報告されている。

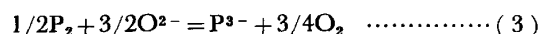
酸化精錬における脱りん反応のイオン式は(1)式で表される。



$$K_1 = \frac{P_{P_2}^{1/2} \cdot a_{O_2}^{-3/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}}{a_{PO_4^{3-}}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで K_1 は(1)式の平衡定数、 P_{xi} 、 a_i はそれぞれ xi 成分の分圧と活量を表す。

強還元雰囲気下では、スラグ中のりんはりん化合物として挙動するので、脱りん反応のイオン式は(3)式で表される。



$$K_3 = \frac{P_{P_2}^{1/2} \cdot a_{O_2}^{-3/2}}{a_{P^{3-}} \cdot P_{O_2}^{3/4}} \dots\dots\dots (4)$$

ここで K_3 は(3)式の平衡定数を表す。

おのおののイオンの活量や活量係数は、実験的に求めることができないので、上述のような反応式の熱力学的関数を評価することは、不可能であるが、理論的に話を進めていく利便さから、本報告では、分子式でなくイオン式による表現を用いることにする。

上述の式から、スラグ中のりん濃度は、りん分圧、塩基度、酸素分圧、そして温度に依存することがわかる。著者らは、すでに CaO-Al₂O₃ 系¹²⁾、CaO-CaF₂ 系¹³⁾を用い、酸化脱りん、還元脱りんの基本的な性質を調べるため、上記の依存性について調べてきた。本報告では、さらに高塩基性で、高脱りん能力を持つと予想される BaO-BaF₂ 系フラックスを用い、脱りんの基本的な性質を調べ、脱りん能力について上記フラックスとの比較、検討を行うことを目的とした。

2. 実験方法

2.1 実験原理

ある温度でのフラックスの脱りん能力を調べるには、フラックス中のりん濃度を定量すると同時に、それと平衡するりん分圧、酸素分圧を測定しなければならない。本平衡実験ではメタルとして Ag-P 合金を用い、Ag 中のりん濃度から計算によりりん分圧を求めた。また、ガスとして CO-Ar 混合ガス、るつぼとしてグラファイトを用い、平衡する酸素分圧を計算した。

平衡するりん分圧については、以下の式から求めるこ

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 8 月 10 日受付 (Received Aug. 10, 1984)

* 東京大学工学部 (現: 新日本製鉄(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Nippon Steel Corp.)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

とができる。

$$1/2P_2 = P \text{ (in silver)} \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_P}{P_{P_2}^{1/2}} = 15\,000 + 3.87T \text{ (J/mol)} \dots\dots\dots (6)$$

ΔG° の値は URBAIN¹⁴⁾ と 萬谷ら¹⁵⁾ のデータから計算したものである。ここで、Ag 中のりん濃度は、希薄であるので (実験では 0.1% 以下で行った)、ヘンリーの法則に従うと考えられる。よつてりん分圧は、

$$\ln P_2 = \frac{2}{RT} \cdot (\Delta G^\circ + RT \ln X_P^{\text{Ag}}) \dots\dots\dots (7)$$

X_P^{Ag} : Ag 中のりんのモル分率

酸素分圧については以下の式から計算される。



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_{CO}}{a_C \cdot P_{O_2}^{1/2}} = -112\,000 - 87.6T \text{ (J/mol)} \dots\dots\dots (9)$$

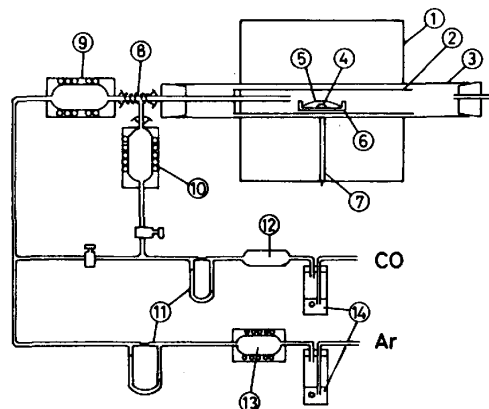
本実験ではグラファイトボートを用いているので $a_C = 1$ である。また、CO 分圧を変えると、酸素分圧を変化させることが可能であることから、Ar と CO の混合比を変えて、さまざまな酸素分圧について実験を行った。

2.2 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概要を示す。実験装置は、主にガス精製装置、りんガス発生炉、実験炉よりなる。

使用したガスは Ar-CO 混合ガスであるが、Ar ガス中の水分と酸素は、それぞれ硫酸と 550°C に加熱した Mg 切削屑を通して、また、CO ガス中の水分と CO₂ は、硫酸とソーダライムを通して除去した。

りんガス発生炉は、石英管中に充填した約 40 g の赤りんを、300 W のニクロム線を用いて加熱し、PID 制御により一定の温度に保つ構造になっており、実験炉内



1. SiC electric resistance furnace 2. Porous alumina tube
3. Mullite tube 4. Ag-P alloy 5. BaO-BaF₂ 6. Graphite boat
7. Thermocouple 8. Ribbon heater 9. Phosphorus vapor generator
10. Preheating furnace 11. Flow meter 12. Soda lime
13. Magnesium turnings 14. Sulfuric acid

Fig. 1. Experimental apparatus for equilibration.

のりんポテンシャルを高めるよう、補助的に使用した。すなわち、気相を含む全系のりんポテンシャルを精確に制御することが望ましいが、気体が CO の場合は赤りんへのガス吸着が著しく、気相中のりん分圧を制御することが困難であつたため、りんガス発生炉はフラックスとメタル両相からのりん蒸発を抑える程度の役割を果たしている。したがって、本研究では、厳密にはフラックスとメタル間の平衡関係のみを考慮することになる。

実験炉には横型の SiC 電気抵抗炉を用いた。反応管として外径 50 mm、内径 42 mm、長さ 1000 mm のムライト管を使用し、その内側には保護管として外径 37 mm、内径 30 mm、長さ 500 mm の多孔質アルミナ管を使用した。温度は、反応管の中央部の外側に、Pt/6% Rh-Pt/30% Rh 熱電対を挿入して測定した。なお実験温度において、均熱帯 (±2°C) は 80 mm であることをあらかじめ確かめた。

2.3 実験手順

目的組成に予備熔融した BaO-BaF₂ 系フラックス 4 g と Ag-P 合金 2 g をグラファイトボートに入れ、これを実験炉の均熱帯に挿入し、所定の実験温度 (1200~1450°C)、CO-Ar 混合ガス下で (CO:Ar=1:30~3:20) 9 h 保持し、平衡に到達させた。Ag 中のりん濃度は 0.1% 以下、スラグ中のりん濃度は、BaO-BaF₂ 系の脱りん能力に与える影響の小さい範囲の 1% 以下で行った。平衡に到達後、試料を炉より取り出し、Ar 気流中で冷却しその後、直ちにスラグ中のりんをりん酸塩とりん化合物に分別し、定量した。すなわちスラグ試料をアルゴン気流中で HCl (1:1) に溶解した。この際、りん化合物は気体 PH₃ として分離され、Ar 気流により下流の臭素水に吸収される。りん酸塩は塩酸中に残留する。スラグ中、銀中のりん分析には、吸光光度法を、スラグ中の F 分析は、イオン電極法を用いた。

3. 結果および考察

3.1 りん分圧依存性と酸素分圧依存性

先ほど示した脱りん反応式 (1) の平衡定数に関する (2) 式から、りん分圧依存性について以下のように表すことができる。

$$\log \frac{(\% PO_4^{3-})}{P_{O_2}^{5/4}} = 1/2 \log P_{P_2} + \log \frac{a_{O_2}^{-3/2}}{K_1 \cdot f_{PO_4^{3-}}} \dots\dots\dots (10)$$

(10) 式について、温度、スラグ組成を一定 (a_{O_2} 一定) とし、またりん酸塩濃度が低いので活量係数一定と考えると、 $\log \{(\% PO_4^{3-})/P_{O_2}^{5/4}\}$ と $\log P_{P_2}$ の間には比例関係が成立し、そしてその定数は 1/2 であることが予想

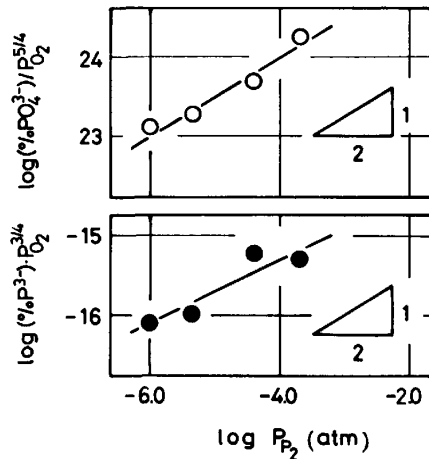


Fig. 2. $(\%PO_4^{3-})/P_{O_2}^{5/4}$ and $(\%P^{3-}) \cdot P_{O_2}^{3/4}$ for BaF_2 containing 26–28 wt% of BaO as a function of $\log P_{P_2}$ at $1350^\circ C$.

される。

同様にりん化物についても(4)式を変形し、(11)式として表すことができる。

$$\log \{(\%P^{3-}) \cdot P_{O_2}^{3/4}\} = 1/2 \log P_{P_2} + \log \frac{a_{O_2}^{-3/2}}{K_3 \cdot f_{P^{3-}}} \quad \dots\dots (11)$$

$\log \{(\%P^{3-}) \cdot P_{O_2}^{3/4}\}$ と $\log P_{P_2}$ の間にも比例関係が成立し、比例定数は 1/2 であることが予想される。

Fig. 2 に $1350^\circ C$, 26~28 wt% BaO - BaF_2 系におけるりん分圧依存性の結果を示す。式(10), (11)で予想したように、りん酸塩、りん化物両者ともりん分圧の上昇に伴い、ほぼ 1/2 の傾きで上昇した。

酸素分圧依存性についても同様に式(2), (4)を変形すると、りん酸塩については、

$$\log \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2}} = 5/4 \log P_{O_2} + \log \frac{a_{O_2}^{-3/2}}{K_1 \cdot f_{PO_4^{3-}}} \quad \dots\dots (12)$$

りん化物については

$$\log \frac{(\%P^{3-})}{P_{P_2}^{1/2}} = -3/4 \log P_{O_2} + \log \frac{a_{O_2}^{-3/2}}{K_3 \cdot f_{P^{3-}}} \quad \dots\dots (13)$$

と表される。先ほどと同様に、温度、組成を一定と考えると、(12)と(13)式の左辺と $\log P_{O_2}$ の関係をプロットした時、りん酸塩については傾き 5/4、りん化物については傾き -3/4 となることが予想される。

Fig. 3 は Fig. 2 の結果を酸素分圧依存性について表したものである。酸素分圧の上昇に伴い、予想どおり、りん酸塩については傾き 5/4 で上昇し、りん化物については傾き -3/4 で減少した。

ここでフォスフェイト・キャパシティとフォスファイド・キャパシティの定義式を示す。フォスフェイト・キ

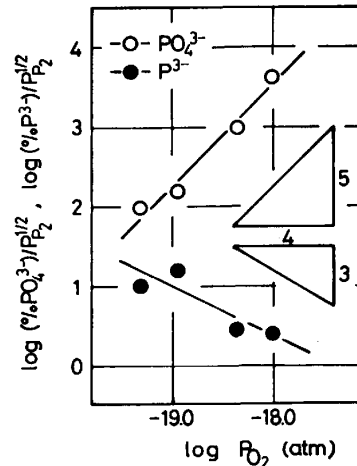


Fig. 3. $(\%PO_4^{3-})/P_{P_2}^{1/2}$ and $(\%P^{3-})/P_{P_2}^{1/2}$ for BaF_2 containing 26–28 wt% of BaO as a function of $\log P_{O_2}$ at $1350^\circ C$.

ャパシティは WAGNER によつて定義された脱りん能力を示すパラメータであり、脱りん反応式(1)より次のように与えられる¹⁷⁾。

$$C_{PO_4^{3-}} \equiv \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} = \frac{a_{O_2}^{-3/2}}{K_3 \cdot f_{PO_4^{3-}}} \quad \dots\dots (14)$$

フォスファイド・キャパシティについては、りん化物による脱りん反応式(3)から、著者の前回の報告¹³⁾で(15)式のように定義した。

$$C_{P^{3-}} \equiv \frac{(\%P^{3-}) \cdot P_{O_2}^{3/4}}{P_{P_2}^{1/2}} = \frac{a_{O_2}^{-3/2}}{K_3 \cdot f_{P^{3-}}} \quad \dots\dots (15)$$

りん分圧依存性、酸素分圧依存性について予想どおりの結果を得たということは、りん分圧、酸素分圧が変化しても、上記のキャパシティが一定の値をとることを意味している。

3.2 組成依存性

BaO - BaF_2 系、 $1350^\circ C$ におけるフォスフェイト・キャパシティ、フォスファイド・キャパシティの組成依存性の結果を Fig. 4 に示す。両キャパシティとも塩基性酸化物である BaO 濃度の上昇に伴い増加した。Fig. 4 の実験結果でりん酸塩とりん化物のプロットすべてが組成の点で必ずしも対応していないのは実験条件の違いによる。りん分圧が低く、また酸素分圧が高い条件下では、りん化物濃度が小さくなり分析限界以下となつたので、結果を得ることができなかつたためである。Fig. 4 に水波ら¹⁸⁾による測定結果を本論文で採用したフォスフェイト・キャパシティに換算して示している。プロットが 2 点しかないが、いずれも本実験よりもかなり低くなっている。

3.3 フラックス中りんの脱りん能力への影響

本実験は、 BaO - BaF_2 二元系と称しているが、実際に

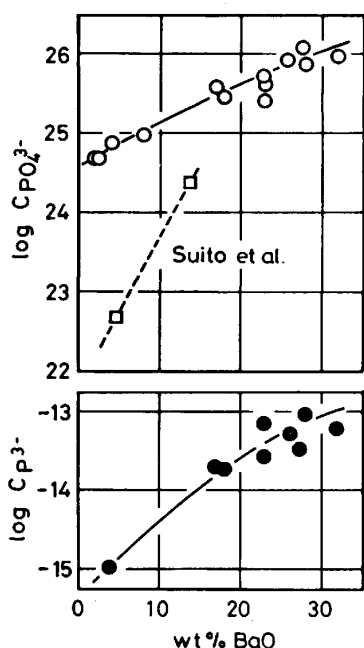


Fig. 4. Phosphate capacity and phosphide capacity against wt% BaO for the BaO-BaF₂ system at 1350°C.

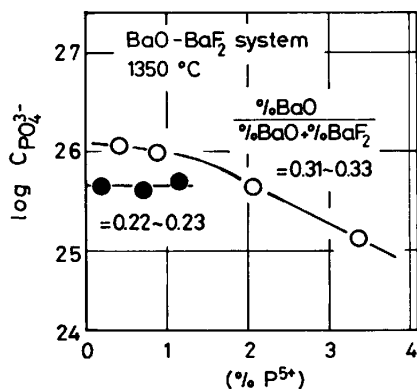


Fig. 5. Relation between (%P⁵⁺) and log C_{PO₄³⁻}.

は、フラックス中にりんが少量含まれているので、その影響を明らかにしなければならない。フォスフェイト・キャパシティの定義式(14)の右端の項について考えてみると、酸性成分であるりん酸塩の増加は、 $a_{O^{2-}}$ の低下そして $f_{PO_4^{3-}}$ の上昇につながり、フォスフェイト・キャパシティの低下を引き起こす。元来、本系のような場合、フォスフェイト・キャパシティを表すには、スラグ中のりん酸塩の含有量を0に近づけた時の値をとるのがより正確であるが、通常用いられる値はりん酸塩濃度の影響が小さい範囲でのフォスフェイト・キャパシティを代表している。これは他のキャパシティについても同様である。そこで、その範囲を明らかにするために、りん酸濃度変化によるフォスフェイト・キャパシティの変化

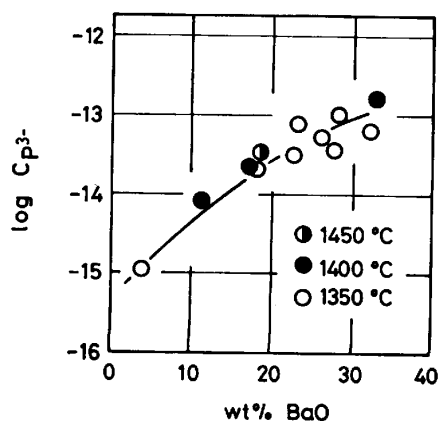


Fig. 6. Phosphide capacities for the BaO-BaF₂ system.

を調べてみた。Fig. 5に1350°Cでの結果を示す。%BaO/(%BaO+%BaF₂)の比を一定にして行つた。予想したように、りん酸塩の増加に伴いフォスフェイト・キャパシティは減少した。そして、その減少の割合は、(%P⁵⁺)が0.4%から3.3%に上昇すると対数で1となり、脱りん力が1/10になることがわかつた。また、(%P⁵⁺)が1%以内であるとフォスフェイト・キャパシティは、ほとんど変化しなかつた。以上により本項以外のすべての実験においては、スラグ中の(%P⁵⁺)を1%以内にした。

3.4 温度依存性

Fig. 6に1350°C, 1400°C, 1450°Cにおけるフォスファイド・キャパシティの測定結果を示す。この脱りん反応((3)式)は吸熱反応と考えられるので¹³⁾、温度の上昇に伴いキャパシティは増加することが予想されたが、三者ともあまり変化はみられなかつた。これは本実験条件下で、カーバイドが生成したためと思われ、実験後のスラグが黒くなつたことから傍証できる。この意味で1400°C以上のフォスファイド・キャパシティの実測は事実上難しいと判断した。

Fig. 7は、1200°Cから1450°Cにおけるフォスフェイト・キャパシティを示したものである。1200°C, 1250°Cの結果は、メタルとしてAgを用いると、Ag中のりんが分析限界以下となつたので、メタルとしてFe-C-P合金(炭素飽和)を用いて測定した。1400°C, 1450°Cの結果については、先ほど述べたように、カーバイドが生成していると考えられ、そのため、1400°C以上では温度間隔が他に比べて狭くなつている。

カーバイド生成の影響のない1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°Cの結果を1/TでプロットしたのがFig. 8である。この直線の傾きから ΔH° を計算すると-1350 kJ/molと計算できる。これは(16)式の反応熱とBa₃

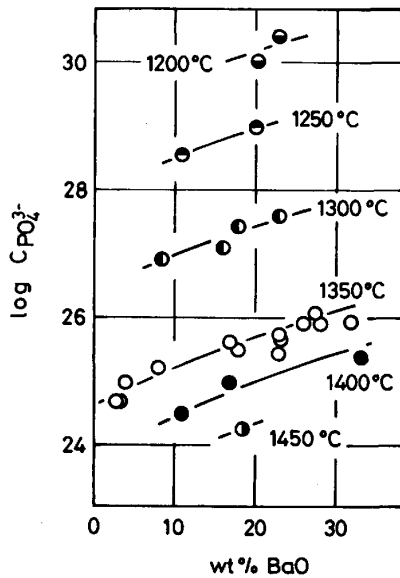
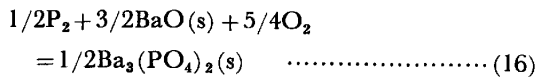


Fig. 7. Phosphate capacities for the BaO-BaF₂ system.

(PO₄)₂(s) および, BaO(s) のスラグ中への溶解熱の和に相当する。



高温における(16)式の反応 ΔH° のデータは存在しないが, 298 K での反応熱 $-1300 \text{ kJ/mol}^{10)}$ の値から考えて, この結果は妥当であると考えられる。

3.5 他の系との比較

フォスフェイト・キャパシティについて 1350°C で CaO-CaF₂ 系 (外挿値) と比較すると, 同モル分率 ($X_{XO}=0.26$) において, 対数で BaO 系では 25.8, CaO 系では 24.9 (外挿値¹³⁾ となり, BaO 系の方が分配比にして約 8 倍脱りん力が大いことがわかった。

温度が低くなると BaO 系の脱りん能力の上昇の割合は ΔH° の値からもわかるように, 非常に大きい。1200°C でのフォスフェイト・キャパシティは対数で約 30 の値を示したが, これは 1200°C での 60%Na₂O-SiO₂ 系のフォスフェイト・キャパシティの 29²⁰⁾ より大きな値であり, すぐれた脱りん能力を持つことがわかる。

4. 結 言

1. BaO-BaF₂ 系フラックスを用い, 酸化脱りん, 還元脱りんの反応式から, それらのりん分圧依存性, 酸素分圧依存性, 組成依存性, 温度依存性について調べた。

2. 本系のフォスフェイト・キャパシティは, 1350°C において対数で 25.8 ($X_{BaO}=0.26$), 1200°C において約 30 と非常に高い値を示すことがわかった。

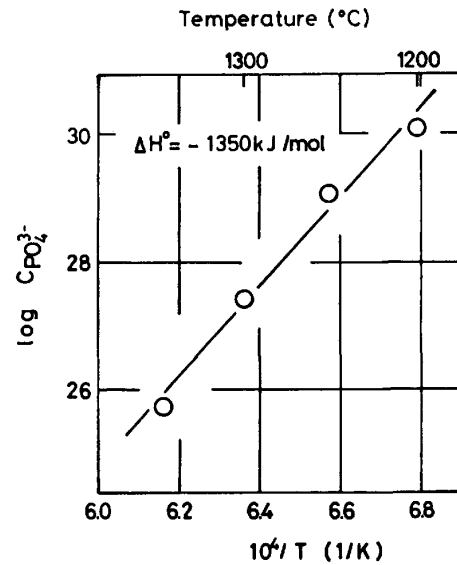


Fig. 8. Temperature dependence of phosphate capacity for the BaO-BaF₂ system.

最後に, 本研究を行うにあたり, 御助力をいただいた東京大学工学部金属工学科 塩見純雄助手, 月橋文孝助手, 井上安太郎技官に厚く感謝する。

また, 本稿の準備にあたり, 大学院学生森田一樹君に御協力いただいたことを付記して感謝したい。

文 献

- 1) 青木健郎, 松尾 亨: 鉄と鋼, 68 (1982), S 292
- 2) 山本浩太郎, 松本 洋, 牧野武久, 成田貴一: 鉄と鋼, 70 (1984), S 136
- 3) T. YAMAUCHI and S. MARUHASHI: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 752
- 4) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 69 (1983), S 186; 70 (1984), S 138
- 5) 菊地良輝, 河井良彦, 川上公成: 鉄と鋼, 70 (1984), S 134
- 6) 河原田美裕, 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 618
- 7) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA and K. SEGAWA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 623
- 8) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2172
- 9) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287
- 10) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 11) K. KITAMURA, M. FUNAZAKI, Y. IWANAMI and T. TAKENOCHI: Trans. ISIJ, 24 (1984), p. 631
- 12) H. MOMOKAWA and N. SANO: Metall. Trans., 13B (1982), p. 643
- 13) S. TABUCHI and N. SANO: Metall. Trans., 15B (1984), p. 351
- 14) G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Metall., 56 (1959), p. 529
- 15) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p.

- 2933
- 16) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition (1979), p. 378 [Pergamon Press]
- 17) C. WAGNER: Metall. Trans., 6B (1975), p. 405
- 18) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 69 (1983), A25
- 19) Lange's Handbook of Chemistry, 11th Edition, ed. by J. A. DEAN (1973), p. 9-8
- 20) 月橋文孝, 松本文明, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1983), S175

コ ラ ム

高炉屋は獣医でもあるのか?

——流高炉屋の幅の広さ——

従来より冶金屋は“何でも屋”と言われてきた。特に高炉屋はその代表であり、化学、物理学は言うに及ばず、伝熱工学、流体力学、熱力学、土質力学、粉体工学等々あらゆる学問領域に精通しておらねばならない。揚句の果てはコスト計算に長けた経済学者であることを要求されている。10000 t/D の高炉で燃料比を 1 kg/t-pig 低減すれば 1 億円/年という膨大な利益を生むことができるからだ。

また、高炉屋は最高の医者であることをも要求されている。患者の Throat (炉喉) を Materials (原料) がうまく通っているか、Stack (炉胸) で食べ物がつかえて胸やけしはしないか、内臓に出来物・はれ物 (付着物) はないか、腹 (Belly) 具合はよいか、下痢 (生鉱下り) を起こしはしないか等を常に心配し、触診だけで体調を見抜かねばならない。最近では Computer の発達により、手抜き診断をする竹の子医者が増えてきたとか、高炉はしばしば彼らの誤診に悩まされている。

高炉は“藪”医者ならまだしも、“藪”にもならぬ

“竹の子”医者にかかつては病状は悪化の一途を辿りかねない。温める所を一寸間違えば下痢を助長し、おなかを冷やし (炉熱の低下)、便秘させられてしまう。解熱の方法を間違えれば、出来物・はれ物を体内につくり、時によつては体外に吹き出すことすらある。やはり、高炉の診断医は最高の権威者であることを要求されている。

それもそのはず、高炉の中では豚 (pig iron) が飼育され、Monkey (出滓口、最近ではしばしば Cinder notch と言われる) から“クソ”(金クソ, Slag) を排出している。炉床には熊 (Ti-bear) どころか火とかげ (Salamander) まで生息しているのである。

おなかの具合を診断していたある部長級の医者が大きな生鉱下りを見て言った。「こつて牛」が下りていった。これじゃ、調子が悪いはずだ。」部長医者の診断を見守っていた竹の子医者達が驚いた。「なにつ! 牛だつて! 高炉の中には牛もいたのか!？」

高炉屋は獣医でもあるべきなのであろうか。

高炉屋ほど幅広い学問・知識を要求され、身につけている技術屋は他にはいないのである。

((株)神戸製鋼所中央研究所 稲葉管一)