

© 1985 ISIJ

固体 CaO 化合物で飽和した CaO-CaF₂-SiO₂ 系 スラグと炭素飽和溶鉄間のりんの分配平衡

村木 峰男*・福島 裕法*²・佐野 信雄*³

Phosphorus Distribution between CaO-CaF₂-SiO₂ Melts Saturated with Solid CaO Compounds and Carbon-saturated Iron

Mineo MURAKI, Hironori FUKUSHIMA and Nobuo SANO

Synopsis :

The information of thermodynamic properties of phosphorus in lime bearing slags at low temperatures is required in connection with the recent progress of hot metal treatment.

In the present study, the equilibrium distribution ratio of phosphorus (L_P) between CaO-CaF₂-SiO₂ melts saturated with CaO, 3CaO·SiO₂ and/or 2CaO·SiO₂ and carbon-saturated iron was measured under CO atmosphere at temperatures ranging from 1 200 to 1 400°C, keeping in mind that the industrial flux always contains some undissolved solids.

The results are summerized as follows :

- (1) L_P increases with increasing CaO content and has a maximum when the slag is saturated simultaneously with CaO and 3CaO·SiO₂.
- (2) Phosphate capacity was confirmed to be independent of the oxygen partial pressure by using iron-carbon melts equilibrated with austenite and CO at 1 300°C. The phosphate capacity in basic regions of this system is much greater than other lime bearing slags.
- (3) CaF₂ is more effective for dephosphorization than CaCl₂, probably because the interactions between fluorine and phosphorus and between fluorine and calcium are stronger than those between chlorine and phosphorus and between chlorine and calcium, respectively.
- (4) L_P increases significantly with a small Na₂O addition to the CaO-CaF₂-SiO₂ system. This result indicates that the costly soda ash treatment can be replaced by using lime based fluxes containing a little soda ash.

1. 緒 言

近年、銑鋼一貫過程の合理化及び機能分割、プロセス全体のスラグ総量の低減などを目的として溶銑予備処理法が発展している。極低りん鋼溶製の要求に伴って、石灰系フラックスを用いた溶銑脱りん法も、当初の CaO-SiO₂-FeO 系のように酸化剤として酸化鉄を多量に添加したフラックス系から、酸化鉄をハロゲン化合物等に置換した高塩基性のフラックス系を用いて、より低酸素分圧下で処理することにより同時にかなりの脱硫をも伴うような処理へと変化をとげてきている。

以上の経緯から、本研究では現在の石灰系フラックスを用いた溶銑脱りん処理末期スラグ組成の主成分系である CaO-CaF₂-SiO₂ 三元系を基本対象とし、その脱りん力の 1 300°C における固相飽和線上での組成依存性と溶銑温度範囲 (1 200~1 400°C) における温度依存性

を化学平衡法により測定した。なお現場スラグ組成の多くが CaO などの固相飽和領域にあるために、上述のような組成を選んだ。

実際の操業においては処理末期スラグには、上記の三成分の他にも無視できない量の P₂O₅、時には CaCl₂ が含まれる。このため CaO と 3CaO·SiO₂ の両固相共存下で CaO-CaF₂-SiO₂ 系の CaF₂、SiO₂ をそれぞれ CaCl₂、P₂O₅ で置換した時の平衡りん分配比 (L_P) の変化を測定し、検討を加えた。また CaO に比べると、耐火物の侵食やコストの面で難点はあるものの強い塩基性の酸化物である Na₂O を少量添加した時に、 L_P がどのように変化するかも併せて検討した。さらに同一のスラグを用いて酸素分圧を変化させた時の L_P の変化を測定して、後に定義するフォスフェイト・キャパシティが酸素分圧に依存しないことを確かめた。これにより操業時のスラグ-メタル相界面の酸素分圧について考察を加え

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 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

*² 東京大学工学部 (現: 日本鋼管(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Nippon Kokan K. K.)

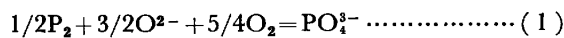
*³ 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

た. 一部の実験では炭素飽和溶鉄と溶銅をスラグを介して平衡させてりん分配比を測定した. その結果を用いて他の研究者による溶銅-スラグ間の平衡分配の結果を溶鉄-スラグ間のそれに変換し, 本実験結果と比較した.

2. 実験方法

2.1 実験原理

本研究では, スラグ-炭素飽和溶鉄間の平衡りん分配比の測定を行つたが, この結果から, スラグの定量的なりんの吸収能を評価することができる. 気相からスラグ相への脱りんイオン反応式は, スラグ中のりんの形態を PO_4^{3-} と考えると(1)式のように書き表される.



ここで, りん分圧, 酸素分圧によらないスラグの脱りん力の定量的な尺度としてフォスフェイトキャパシティ ($C_{PO_4^{3-}}$) が WAGNER¹⁾ により提唱されている.

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

$K_{PO_4^{3-}}$: (1)式の反応の平衡定数

a_{O_2} : スラグの酸素イオンの活量

$f_{PO_4^{3-}}$: りん酸イオンの活量係数

(2)式から明らかのように $C_{PO_4^{3-}}$ は系内のりん分圧, 酸素分圧が評価されれば, スラグ中りん濃度を求めることにより得られ, 一定の温度ではスラグが塩基性になるほど増加し, りん酸イオンの活量係数に反比例する. このような $C_{PO_4^{3-}}$ という尺度を用いれば, 異なる酸素分圧条件下での実験や鉄以外の金属を用いた, スラグ-メタル間のりんの分配平衡実験の結果と直接比較することが可能である.

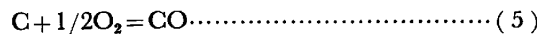
実験中の系内のりん分圧, P_{P_2} は 1600°C において FROBERG ら²⁾ によつて求められた炭素飽和溶鉄に対する $\ln \gamma_P = 1.8$ を正則溶液近似を用いて 1300°C に補正して求めた $\gamma_P^* = 8.53$ と, (3)式の反応の変化を考えることにより, (4)式で与えられる.

$$1/2P_2 = P (\%) \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta G^\circ = -29\,200 - 4.60 T^3$$

$$P_{P_2} = 5.37 \times 10^{-9} [\%P]_{in Fe-C satd.}^2 \text{ atm} \dots\dots\dots (4)$$

一方酸素分圧は, L_P の酸素分圧依存性を調べた実験を除いては, るつばにグラファイトを用い, 雰囲気を $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ に保持するので, (5)式の反応から 1300°C では $P_{O_2} = 2.76 \times 10^{-17} \text{ atm}$ と一定である.



$$\Delta G^\circ = -27\,340 - 20.50 T \text{ cal/mol}^4)$$

以上からりん分配比 $L_P (= (\%P) / [\%P])$ を実験的に求めることにより, 1300°C では $C_{PO_4^{3-}}$ は(6)式で求

められることになる.

$$C_{PO_4^{3-}} = 2.09 \times 10^{26} \times L_P \dots\dots\dots (6)$$

その他の温度でも(6)式と同様の式が得られる.

溶鉄脱りん処理中のスラグ-メタル相界面の酸素分圧は(5)式の反応 ($a_C = 1, P_{CO} = 1$) で決まる値よりも大きいとの報告が多い⁵⁾ ので, 操業条件下でのデータとの比較のために, 酸素分圧を上げて L_P の酸素分圧依存性を調べることにした. 酸素分圧を上げるのに, $a_C = 1$ の条件下で CO 分圧を 1 atm 以上に制御するのは実験手法上困難なので, 1300°C でのつぼのオーステナイト鉄 ($[\%C] = 1.2$) と平衡する溶融 Fe-C 合金 ($[\%C] = 3.0, a_C = 0.341$)⁶⁾ と Ar-CO の混合ガスの P_{CO} によつて決まる酸素分圧下でスラグとの平衡実験を行つた. この時の酸素分圧は(7)式で計算される.

$$P_{O_2} = 2.76 \times 10^{-17} \times (P_{CO})^2 / 0.341^2 \\ = 2.37 \times 10^{-16} \times (P_{CO})^2 \text{ atm} \dots\dots\dots (7)$$

次に銅中りん濃度とりん活量の関係を調べるために溶銅と炭素飽和溶鉄を平衡させた実験では, 炭素飽和溶鉄中のりんのりん活量に及ぼす影響を考慮して, 1600°C における炭素飽和溶鉄での相互作用係数²⁾ を正則溶液モデルに従つて 1300°C の値に換算して, りんの活量を(8)式のように表した.

$$a_P = [\%P]_{in Fe-C satd.} \times 100.062 \times [\%P]_{in Fe-C satd.} \dots\dots\dots (8)$$

ここで a_P は炭素飽和条件下での無限希釈状態を規準にした活量である.

2.2 実験方法

試薬特級 $Ca_3(PO_4)_2, SiO_2, CaF_2$, 一級 $CaCl_2$ 及び特級 $CaCO_3$ を焼成して得た CaO を所定組成に混合したスラグ原料約 1.5 g を, あらかじめ内径 10 mm のグラファイトるつば中で溶融した約 1.5 g の炭素飽和溶鉄上にのせ, 所定温度に保持された炉内に装入する. 炉内を速かに Ar ガスで置換し, その後水分, CO_2 を除いた CO ガスを試料直上にセットした内径 4 mm のアルミナ管の先端から毎分約 100 cc の流量で吹きつけ平衡実験を行つた. 予備実験により, 1300°C では(9)式の反応は左向きに約 6 h で平衡に到達することが確認されたが, 安全のためにほとんどの実験は 12 時間以上行つた.



実験開始時の炭素飽和溶鉄中のりん含有量は, P_2O_5 の影響を調べた実験を除いては, ほとんどの試料で約 0.04% であり, 同じくスラグ中りん濃度は 0~0.2% の範囲であつた. 温度はるつばの直下に設置された Pt-Pt-Rh 熱電対と PID 自動温度制御装置で $\pm 2^\circ C$ の範囲に制御した. 試料は実験終了後 Ar 気流中で急冷し, ス

スラグとメタル相を分離した後粉碎し、メタルはりんを、スラグは全成分を定量した。鉄るつぼを用いて行つたりん分配比の酸素分圧依存性の実験もほぼ同様の操作で行つた。スラグ試料は鉄棒を、メタル試料は石英管を用いて採取した。鉄るつぼは、本実験に必要な炭素濃度(1.2%)の鋼が切削困難であるために次のような方法で作製した。すなわち、電解鉄とグラファイト粉末を高周波炉を用い内径約 30 mm の MgO るつぼ中に溶解、攪拌し、試料を採取して [%C]=1.2 であることを確認する。次に、電源を切つて冷却を始め、凝固直前に直径約 20 mm の多孔質アルミナの丸棒を溶鉄に垂直に浸漬しそのまま凝固させた。凝固後アルミナ棒を取り除いてるつぼとした。

スラグに Na₂O を含む場合は、Na₂O がグラファイトにより還元されて気相中に離散するので、これを補う目的でメタル相と相互溶解度の小さい鉛-ナトリウム合金約 20 g を共存させ系のナトリウムポテンシャルを制御した。

銅中りんと鉄中りんの関係を調べた実験では、内径 26 mm のグラファイトるつぼの底部に掘つた内径 12 mm、深さ 7 mm の二つの穴にそれぞれ炭素飽和鉄と純銅を約 1.0 g ずつ予備溶融した。その後銅及び鉄の両相に接触するように CaO-CaF₂-SiO₂-P₂O₅ 系スラグをかぶせて 1300°C で約 16 h 平衡実験を行つた。実験終了後急冷し、分離後それぞれのメタル中のりん含有量を定量し、比較した。

なお鉄中及びスラグ中りんは硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光々度法、銅中りんはりんバナドモリブデン酸吸光々度法、CaF₂ はふつ素選択性イオン電極法、CaO は EDTA 滴定法、SiO₂ は重量法、CaCl₂ はチオシアン酸水銀吸光々度法、Na₂O は原子吸光々度法、炭素は CO₂ 赤外線吸収法を用いてそれぞれ分析した。

3. 実験結果

3.1 CaO-CaF₂-SiO₂ 系

Fig. 1 は CaO-CaF₂-SiO₂ 三元系の 1300°C における液相線⁷⁾と脱りん平衡実験を行つた CaO, 3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂ の各固相飽和領域を表したものである。Fig. 2 は各固相飽和域におけるスラグのりん分配比および C_{PO₄³⁻} を、スラグ組成が少量の固相を生成する範囲にあるため状態図に基づいて槓桿則により液相線に補正して求めたものである。L_P, C_{PO₄³⁻} は塩基性酸化物である CaO の増加とともに増大し、CaO, 3CaO·SiO₂ 両飽和組成で最大値の 10^{25.7} に達している。Fig. 3 は Fig. 2 で最高の C_{PO₄³⁻} を得た CaO と 3CaO·SiO₂ 共

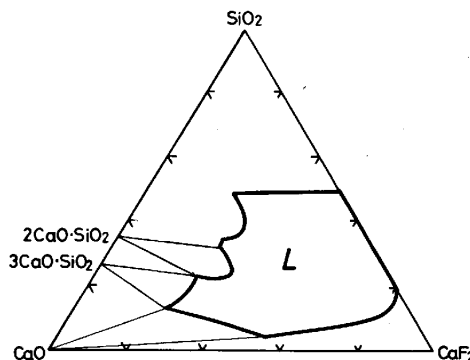


Fig. 1. Liquidus at 1300°C for the CaO-CaF₂-SiO₂ system.

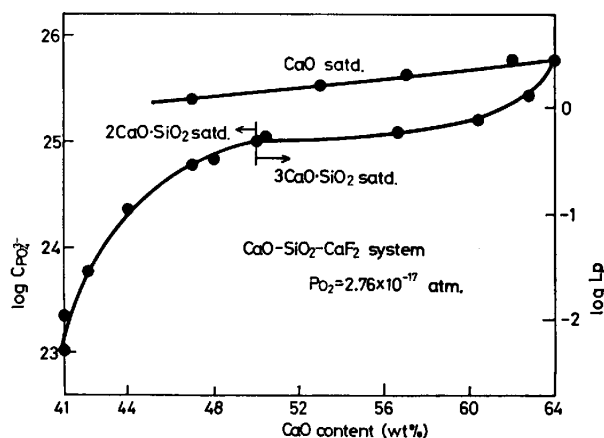


Fig. 2. Composition dependency of C_{PO₄³⁻} at 1300°C for the CaO-CaF₂-SiO₂ system.

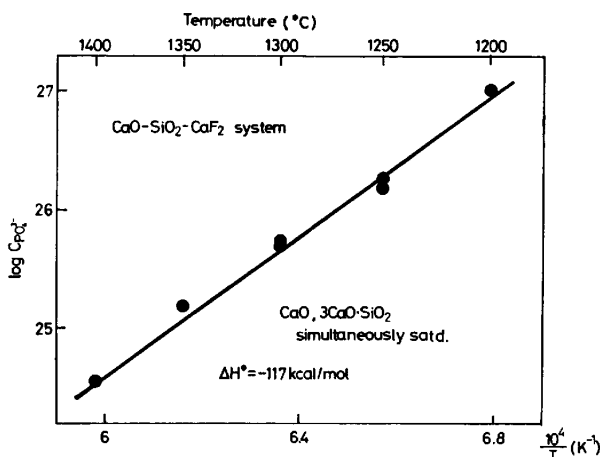


Fig. 3. Temperature dependency of C_{PO₄³⁻} for the CaO-CaF₂-SiO₂ system saturated with CaO and 3CaO·SiO₂.

存の条件を保つたまま温度を 1200°C から 1400°C まで変化させた時の C_{PO₄³⁻} の値の変化をプロットしたもので、log C_{PO₄³⁻} は絶対温度の逆数に対して直線的に増加し、温度が 50°C 下がると C_{PO₄³⁻} は約 4 倍に上昇している。グラフの傾きから(10)式の反応のエンタルピ変化は、ΔH° = -117 kcal/mol と計算される。

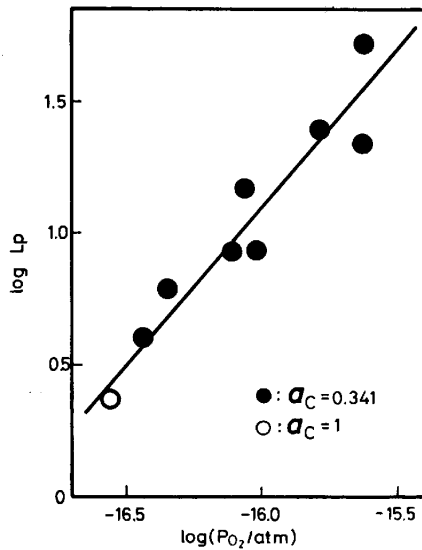


Fig. 4. Relation between $\log L_P$ and $\log P_{O_2}$ for the CaO-CaF₂-SiO₂ system saturated with CaO and 3CaO·SiO₂ at 1300°C.

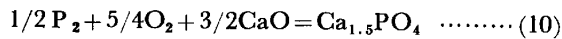


Fig. 4 は 1.2% C-鉄るつぼ中で 3% C-溶鉄を用いて 1300°C で行つた L_P の酸素分圧依存性の実験結果である。 P_{CO} は 0.39 atm から 1 atm の間で変化させた。最小自乗法による回帰直線の傾きは 1.24 であり (9) 式から予測される 5/4 によく一致した。このことから脱りん反応式の酸素分圧依存性が (9) 式のように書け、同一スラグの $C_{PO_4^{3-}}$ は酸素分圧によらず一定であることが確かめられた。なお Fig. 4 中の白丸は CaO と 3CaO·SiO₂ 両飽和の炭素飽和溶鉄を用いた Fig. 2 の実験点を比較のためにプロットしたものである。白丸はほぼ直線の延長上にあることがわかる。

3.2 CaO-CaF₂-CaCl₂-SiO₂ 系

溶鉄処理フラックスには CaF₂ と同様にスラグの融点を下げ滓化を促進する意味で CaCl₂ が添加されることがある。溶鉄脱りん処理のように高塩基性スラグを使う時に CaF₂ と CaCl₂ のどちらが熱力学的に有利であるかを調べるために、Fig. 2 で最大の $C_{PO_4^{3-}}$ を得た CaO, 3CaO·SiO₂ 両固相飽和スラグの CaF₂ の一部あるいは全部を同じ重量の CaCl₂ で置換し、 L_P , $C_{PO_4^{3-}}$ の変化を調べた。Fig. 5 に示すとおり CaF₂ の CaCl₂ への置換が進むにつれて L_P , $C_{PO_4^{3-}}$ は減少し、すべての CaF₂ を CaCl₂ で置換すると約 1/4 に低下した。すなわち平衡論的には CaCl₂ よりも CaF₂ のほうが脱りに有利であると言える。橋本らは⁸⁾ 1365°C で 15.8mol% CaO-CaF₂-CaCl₂ 系で溶銅を用いて L_P を測定している。CaF₂ を全量 CaCl₂ で置換すると L_P は約 1/5 に低下し、本実験の傾向と一致している。なお試料は実験後 X

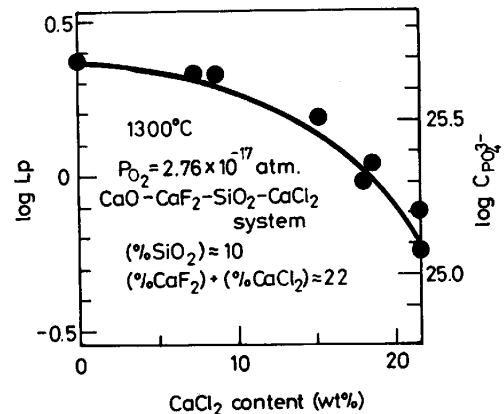


Fig. 5. Effect of replacement of CaF₂ by CaCl₂ on L_P and $C_{PO_4^{3-}}$ for the CaO-CaF₂-SiO₂ system.

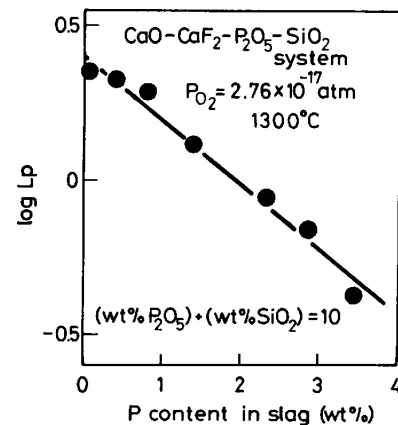


Fig. 6. Effect of P content on L_P for the CaO-CaF₂-SiO₂-P₂O₅ system at 1300°C.

線ディフラクトメーターにより CaO, 3CaO·SiO₂ の共存を確認した。

3.3 CaO-CaF₂-SiO₂-P₂O₅ 系

更に実際の溶鉄脱りん処理スラグに近い組成の脱りん力を調べる目的で、SiO₂ と同様に酸性酸化物である P₂O₅ で SiO₂ を置換し、 L_P の変化を調べた。Fig. 6 に示すようにスラグ中りん濃度が 1 wt% 程度までは L_P はほとんど変化しないが、さらにりん濃度が増すと減少し、スラグ中りん濃度約 3% で 1/5 程度に低下した。

3.4 CaO-Na₂O-SiO₂-CaF₂ 系

現在までに報告された Na₂O 系フラックスの $C_{PO_4^{3-}}$ の値は CaO 系フラックスのそれと比べると数桁大きい。Na₂O 系フラックスを脱りん処理に用いる際の問題の一つは Na₂O が高価なことにあり、CaO 系フラックスへの少量の Na₂O の添加で効果的に脱りんが進行するならば、その工業的意義は大きいと言える。成田ら⁹⁾ は CaO 系フラックスのインジェクション時に Na₂O を添加することにより脱りん能が高位に安定すると述べ

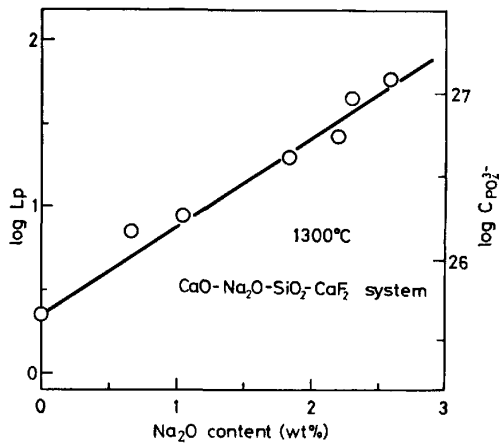


Fig. 7. Enhancement of L_P by Na_2O addition for the $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ system.

ている。本研究では Fig. 2 の CaO , $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 両飽和組成に少量の Na_2O を添加して L_P を測定した。Fig. 7 に Na_2O と L_P の関係を示す。 $\log L_P$ は Na_2O の増加に対して直線的に上昇している。約 3% Na_2O の添加で L_P は 10 倍以上増大し、少量の Na_2O の添加で効率的に脱りんが行える可能性が示されている。

3.5 銅中りん濃度とりん活量の関係

1300°C, CO 雰囲気中でスラグを介して行つた溶銅-炭素飽和溶鉄間のりん分配の結果を Fig. 8 a) に示す。横軸は先に定義した、炭素飽和溶鉄中 1 wt% 基準で表したりん活量である。グラフからわかるように銅中りん濃度約 1 wt% 以下では銅中りん濃度とりん活量はほぼ直線関係にある。低りん濃度範囲を拡大したものが Fig. 8 b) である。実験点は(11)式で表される。

$$[\%P]_{\text{in Cu}} = 0.17 \times a_P \dots\dots\dots (11)$$

渡辺ら¹⁰⁾は、銅中りん濃度とりん蒸気圧したがつてその活量との関係を石英ブルドン管を用いて直接測定している。その結果を(4)式を用いて炭素飽和溶鉄中りん活量との関係に換算すると(12)式になり、本研究結果とは大きく異なっている。

$$[\%P]_{\text{in Cu}} = 2.39 \times 10^{-3} \times a_P \dots\dots\dots (12)$$

4. 考 察

4.1 CaO を CaF₂ 置換した時のスラグ中酸素イオンの活量の変化

溶融スラグはイオン融体として扱えるので、(2)式より明らかのように、スラグ中の酸素イオンの活量 $a_{\text{O}^{2-}}$ が大きいほど、りん酸イオンの活量係数 $\gamma_{\text{PO}_4^{3-}}$ が小さいほど、脱りんは進行する。 Fig. 2 の CaO , $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の各飽和領域においては、 $\gamma_{\text{O}^{2-}}$ は評価できないものの、 CaO 濃度の増加とともに $X_{\text{O}^{2-}}$ が増加しより L_P が大きくなると考えられる。 Fig. 2 によ

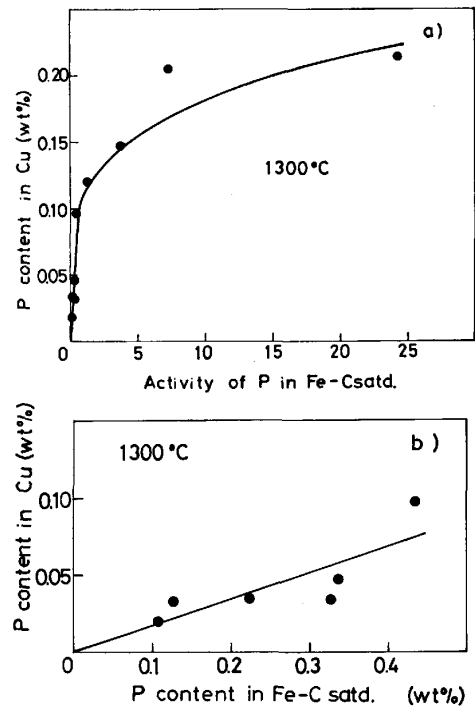


Fig. 8. P content in Cu as a function of a) activity of P (Reference state: infinitely dilute solution for phosphorus) and b) weight percent of P at dilute concentration, in carbon-saturated iron.

れば CaO 飽和域の L_P を同じ CaO 濃度の $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 及び $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和域の L_P と比べると、酸性酸化物である SiO_2 が CaF_2 で置換されただけ CaO 飽和域の方が大きい。 CaO 飽和域においては $\text{wt}\% \text{SiO}_2 = 10$ でほぼ一定であり、液相線に沿つて CaO が増加するにつれてほぼ等量の CaF_2 が減少する。すなわち CaO を CaF_2 で置換するにつれて L_P が減少する。伊藤ら¹¹⁾は 1300°C で $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-(FeO)}$ 系の広い組成範囲にわたつて $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ を測定し、同様に CaO を CaF_2 で置換すると $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ が低下することを見出している。石灰系フラックスへの CaF_2 添加の脱りに及ぼす影響についてはいくつかの報告例がある。 YOUNGら¹²⁾は 1550°C での溶銅を用いた平衡実験の結果から、スラグが低塩基性の時には CaF_2 は脱りに有効であると述べている。また KOR¹³⁾ は 1550°C で CaO 系スラグに CaF_2 を 1.5~5% 添加することにより $(\% \text{P}_2\text{O}_5) / [\% \text{P}]^2 (\Sigma \% \text{FeO})^5$ が一桁以上増大すると報告し、その理由として凝固相中にフルオアパタイト ($\text{CaF}_2 \cdot 9\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$) が存在することから、ふつ素イオンの共存下では、 Ca^{2+} イオンと PO_4^{3-} イオンの親和力が増し $\gamma_{\text{PO}_4^{3-}}$ が減少するためとしているが、本実験のような高 $\text{CaF}_2 (>25\%)$ 領域にはこの説明は適用できないことがわかる。

4.2 脱りんにおける CaF₂ と CaCl₂ の熱力学的比較
次に CaF_2 及び CaCl_2 の $a_{\text{O}^{2-}}$ に及ぼす影響を考え

る。スラグ中では CaF_2 , CaCl_2 とともに Ca^{2+} , F^- , Cl^- のイオンの形で存在する。PAULING¹⁴⁾ によれば二種の元素のイオン結合性はその電気陰性度の差が大きいほど大きい。Ca, F, Cl の電気陰性度の値はそれぞれ 1.0, 4.0, 3.0 であり、全元素中最大の電気陰性度を持つ F との化合物である CaF_2 が同じハロゲン化合物である CaCl_2 よりもより強い結合エネルギーを持つことが予想される。また CaF_2 , CaCl_2 の標準生成エンタルピー変化 (298 K) は、それぞれ -29.1 kcal/mol , -19.1 kcal/mol ¹⁵⁾ であり、このことから Ca^{2+} と F^- の親和力の方が Ca^{2+} と Cl^- のそれよりも強いことがうかがえる。Fig. 5 の実験条件下では $a_{\text{CaO}}=1$ であり、 $\text{CaO}=\text{Ca}^{2+}+\text{O}^{2-}$ の解離反応を考えれば $a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{O}^{2-}}$ は一定である。ここで他の条件を変えずに、Ca とより親和力が強いふつ素を弱い塩素で置換すると、Ca-ハロゲン間の相互作用が減少するので $a_{\text{Ca}^{2+}}$ が増大し、したがって上述の理由で $a_{\text{O}^{2-}}$ が減少し、スラグの $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ が小さくなると説明できる。

一方りん-ハロゲン間の直接の化合物である PF_5 , PCl_5 の 298 K における生成エンタルピーの値はそれぞれ -381.1 kcal/mol , -87.7 kcal/mol であり⁴⁾ P-F 間の結合の方がはるかに強く、本実験スラグ中でもりん酸イオンの活量係数が塩素からふつ素への置換によつて減少することを示唆している。速度論的な研究では、脱りに及ぼす影響に関して CaF_2 と CaCl_2 の間に差が認められないとの報告¹⁶⁾ もあるが、これは、より低融点の CaCl_2 がスラグの流動性に好影響を与えるためであろう。

4.3 他の石灰系フラックスとの $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ の比較

種々の石灰系溶銹処理スラグの 1300°C における $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ を Fig. 9 に示す。酸化鉄を多量に含む系に比べて CaCl_2 , CaF_2 を含む系では $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ が大きい。このことから高塩基性スラグ中では FeO は相対的に酸性成分として作用することがわかる。なお図中の点線は寺島ら¹⁷⁾ による溶銅を用いた $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{SiO}_2$ 系の $\text{CaO}/\text{SiO}_2=4$ の線上の実験結果を、本実験の溶銅-溶鉄間のりん分配測定結果を用いて計算し直した $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ を示したものである。本研究の CaO 飽和線上では $\text{CaO}/\text{SiO}_2^2=5$ であり、 $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{SiO}_2$ 系よりもやや大きな $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ を示している。

4.4 CaO 系フラックスへの Na_2O の添加の影響

スラグに Na_2O を含む実験では前述のように鉛-ナトリウム合金を平衡させた。例えばスラグ中 Na_2O が 2.3 wt% の時、共存する鉛中の Na 濃度は 0.196 wt% であつた。月橋ら¹⁹⁾ は本実験と同じ条件下で $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグと平衡する鉛中のナトリウム濃度を測定してお

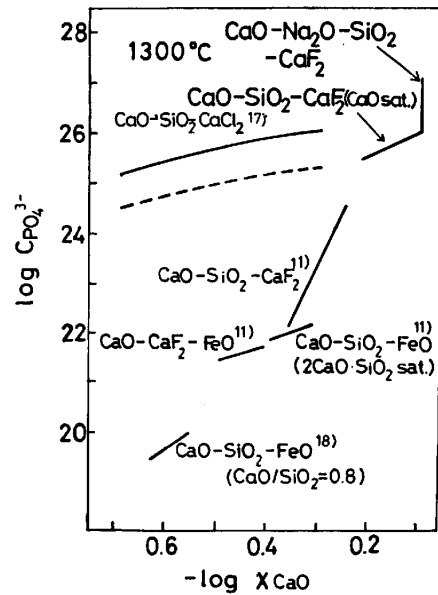


Fig. 9. Phosphate capacities of various systems containing CaO.

り、それによれば鉛中ナトリウム 0.196 wt% に相当する $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の組成は Na_2O 50 wt% である。換言すればわずか 2.3% の Na_2O を添加した CaO 飽和スラグで約 50% の Na_2O を含むソーダ系スラグと同じ Na_2O 活量を持ち、すなわちコストの安い石灰系フラックスに少量のソーダ灰を添加することにより高価なソーダ系フラックスと同等の脱りん力が得られることを意味している。

4.5 脱りに及ぼす酸素分圧の影響

Fig. 4 中の $a_{\text{C}}=1$ での実験点を表す白丸は $a_{\text{C}}=0.341$ で行われた実験点の回帰直線のほぼ延長上であり、このことから鉄中りんの活量係数は高炭素領域では炭素濃度によつて、もはやほとんど変化しないように見える。一方最近の 1400°C における萬谷ら²⁰⁾ の測定によれば $a_{\text{C}}=1$ と $a_{\text{C}}=0.341$ の時の $\log L_{\text{P}}$ を比べると前者の方が 0.18 大きい。これは Fig. 5 中の白丸がこの値だけ直線よりも上にくることを示唆しているが、実験点のばらつき ($\log C_{\text{PO}_4^{3-}}$ の標準偏差 $\sigma=0.12$) を考えると偏倚が 2σ の中に入るので、本実験の結果からはりんの活量係数に及ぼす炭素濃度の差の影響が萬谷らの測定のように明確に読みとれなかつた。さて Fig. 4 で L_{P} がほぼ $P_{\text{O}_2}^{5/4}$ に比例することが確かめられたので、操業条件下で ($\%P_2\text{O}_5$)=6, $T=1300^\circ\text{C}$, $L_{\text{P}}=200$ として²¹⁾、スラグ-メタル界面での酸素分圧を見積もると、本実験結果の ($\%P_2\text{O}_5$)=6, $P_{\text{O}_2}=2.76 \times 10^{-17} \text{ atm}$ の時の $L_{\text{P}}=0.7$ から推定して、ほぼ $P_{\text{O}_2}=10^{-14.6} \text{ atm}$ となる。竹内ら⁵⁾ は $\text{N}_2:\text{O}_2=1:4$ の混合ガスをキャリア

ーガスとして 100 t の溶鉄鍋中にインジェクション試験を行い、溶鉄中の酸素分圧を固体電解質センサーを用いて測定している。それによれば、トップスラグ近傍の溶鉄中では $P_{O_2} = 10^{-14.4}$ atm であり、本研究結果と照らし合わせるとトップスラグ-溶鉄間ではりんの分配に関してほぼ平衡が成立していると考えられる。すなわち溶鉄中をフラックスが浮上中に脱りんは進行し、トップスラグによつてはもはや脱りんは進まないと推測される。

5. 結 言

溶鉄処理フラックスの基本系である固相共存下の CaO-CaF₂-SiO₂ 系融体を対象として 1200~1400°C における炭素飽和溶鉄との平衡りん分配比 (L_P) の温度依存性、組成依存性及び酸素分圧依存性を測定した。さらに CaCl₂, P₂O₅, Na₂O の脱りに及ぼす影響を調べ、以下の結果を得た。

1) CaO-CaF₂-SiO₂ 系スラグは高 CaO 領域で大きなフォスフェイトキャパシティ ($C_{PO_4^{3-}}$) を持ち、特に CaO と 3CaO·SiO₂ 両固相飽和組成で最大の $C_{PO_4^{3-}} = 10^{25.7}$ (1300°C) を得た。これは他の石灰系諸フラックスの $C_{PO_4^{3-}}$ と比べても特に大きな値である。

2) 1) に述べた組成の脱りん力の温度依存性として、 $\Delta H^\circ = -117$ kcal/mol ((10)式) が得られた。

3) L_P の酸素分圧依存性を調べ、 $C_{PO_4^{3-}}$ が酸素分圧によつて変化しないことを確かめた。このことから溶鉄脱りん処理における溶鉄-スラグ界面の酸素分圧を推定して実測値と比較すると、脱りん反応がほぼ平衡に到達していると結論できた。

4) CaO-CaF₂-SiO₂ 系の CaO, 3CaO·SiO₂ 両固相飽和スラグの CaF₂ を CaCl₂ で置換して L_P を測定した。全量 (22%) を置換した時に L_P は約 1/4 に低下することから、CaF₂ は CaCl₂ よりも熱力学的に脱りに有利である。

また、同じスラグ中の SiO₂ を P₂O₅ で置換した際にも L_P は減少した。

5) CaO-CaF₂-SiO₂ 系スラグの CaO, 3CaO·SiO₂ 両固相飽和組成に少量 Na₂O を添加して L_P を測定した。Na₂O 量の増加と共に L_P は急激に増大し、約 2 wt% Na₂O の添加で 10 倍にもなった。この時の Na₂O の活量は 50 wt% Na₂O-SiO₂ のそれとほぼ等しく、少

量の Na₂O の添加で大きな精錬能が得られることがわかった。

本研究を行うにあつて多くの御助力を頂きました伊藤公久博士 (東大工学部, 現東北大学選鉱製錬研究所) に感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. WAGNER: Metall. Trans., 6B (1975), p. 405
- 2) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 587
- 3) G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Metall., 56 (1959), p. 529
- 4) O. KUBACHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th edition (1979), p. 267 [Pergamon Press]
- 5) 竹内秀次, 小沢三千晴, 野崎 努, 江見俊彦, 大谷尚史: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1771
- 6) S. BAN-YA, J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1313
- 7) J. MUKERJI: J. Am. Ceram. Soc., 48 (1965), p. 213
- 8) 橋本雅裕, 井上博文, 大谷正康, 寺島清隆: 鉄と鋼, 68 (1982), S959
- 9) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 大西稔泰, 高木 弥: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1825
- 10) 渡辺 牧, 有田 稔, 後藤和弘, 一ノ瀬幸雄: 日本金属学会講演概要 (1983・4月), p. 215
- 11) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 51
- 12) J. H. YOUNG, Jr and T. P. FLORIDIS: Trans. Metal. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1863
- 13) G. J. W. KOR: Metall. Trans., 8B (1977), p. 107
- 14) L. PAULING: Nature of the Chemical Bond, 3rd ed. (1960), p. 90 [Cornell Univ. Press]
- 15) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5 [Academic Press]
- 16) 石坂 祥, 豊田剛治, 田口喜代美, 中村英夫: 鉄と鋼, 69 (1983), S954
- 17) 寺島清隆, 橋本雅裕, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 68 (1982), S960
- 18) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 106
- 19) 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985) 7 に掲載予定
- 20) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野伸司: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 35
- 21) 佐々木清和, 中島啓之, 奥村治彦, 山田容三, 後藤裕規, 住田守弘, 述野良二: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 122