

© 1985 ISIJ

炭素飽和溶鉄と Na₂O-SiO₂ 融体間のバナジウム, ニオブおよびアンチモンの分配平衡

論文

月橋 文孝*・アンデルス ヴェルメ*²・笠原 章*³
 岡田 政道*⁴・佐野 信雄*

Vanadium, Niobium and Antimony Distribution between Carbon-saturated Iron and Na₂O-SiO₂ Melts

Fumitaka TSUKIHASHI, Anders WERME, Akira KASAHARA,
 Masamichi OKADA and Nobuo SANO

Synopsis:

The vanadium, niobium, antimony distribution between Na₂O-SiO₂ melts and carbon-saturated iron were measured in the temperatures range from 1 200°C to 1 350°C. Those for vanadium and niobium increased with increasing the Na₂O content in melts. Their temperature dependencies for the typical basic composition are expressed as follows; $\log \frac{(\%V)}{[\%V]} = \frac{2410}{T} + 0.187$, $\log \frac{(\%Nb)}{[\%Nb]} = \frac{2360}{T} + 1.34$

The predominant species of vanadium under these conditions changed from V²⁺ to V⁵⁺ with increasing the Na₂O content, while those for niobium were Nb⁴⁺ and Nb⁵⁺.

The distribution of antimony decreased with increasing the Na₂O content up to 57 mol%, beyond which it decreased. Antimony species changed from Sb²⁺ to Sb⁴⁺ as melts became more basic. Since the distribution ratio is too small in this case, it would be impossible to remove antimony from carbon-saturated iron by the soda ash treatment.

The activity coefficient of SbO_{1.5} in Na₂O-SiO₂ melts was calculated by measuring the activity coefficient of antimony in carbon-saturated iron in equilibrium with molten Cu-Sb alloys, which was 0.45 at 1 200°C.

1. 緒 言

ソーダ系スラグを使用することにより, 溶鉄中のバナジウム, ニオブ等の有価金属の回収が可能であることは広く知られているが, この間のこれら微量不純物元素の熱力学的挙動は明らかにされていない。また, スクラップ等から混入するアンチモン, 砒素, ビスマスのようなV族元素は, 同族のりんと同様にソーダ系スラグによつて除去される可能性もあり, 最近は溶銅中のこれら元素の除去が話題になっている。本報では, 前報¹⁾に引き続きソーダ系スラグ-炭素飽和溶鉄間のこれら元素の分配平衡を調べ, ソーダ系スラグによる精錬能とその限界について検討した。

2. 実験方法

2.1 分配比の測定方法

分配比の測定の実験方法は, 前報¹⁾のりん, マンガンの分配比測定と全く同じである。各元素を炭素飽和溶鉄からスラグへ移動する方向およびその逆方向で実験を行い, 平衡到達を確認した。分析方法は, スラグ中, 鉄中ともにバナジウムは N-BPHA 吸光光度法, スラグ中ニオブはスルホクロロフェノール S 吸光光度法 (分析精度 3 桁), メタル中ニオブはスルホクロロフェノール S 抽出吸光光度法 (分析精度 3 桁), アンチモンはローダミン B 吸光光度法 (分析精度 3 桁) である。他の元素については前報と同じである。また鉛中アンチモンもローダ

昭和 58 年 10 月・59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 8 月 22 日受付 (Received Aug. 22, 1984)

* 東京大学工学部 工博 (The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

*² スウェーデン王立工科大学 (Royal Institute of Technology, Sweden)

*³ 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

*⁴ 東京大学工学部 (現: トヨタ自動車(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Toyota Motor Co., Ltd.)

ミンB法によつて分析した。

2.2 価数別定量法

スラグ中のバナジウム、ニオブ、アンチモンは種々のイオン形態で存在するので、各価数のイオンの定量を行った。バナジウムを例としてその方法を述べる。バナジウムはスラグ中では V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} で存在している。このうち異なるイオン種は二種類のみ、かつ連続した価数のイオンがスラグ中に存在すると考える。 $(V^{2+}$ と V^{3+} , または V^{3+} と V^{4+} または V^{4+} と $V^{5+})$ 。平衡論的に考えると、もし3種の異なるイオン種が存在すれば、主な2種のイオンとごく少量の第3のイオン種の存在する方向へ平衡が移動するので、イオン2種のみが存在すると考えることは妥当である。

全バナジウム量は吸光光度法により求まる。これを V_{total} と表す。また別に、アルゴン雰囲気中で酸化しないように溶解したスラグを過マンガン酸カリウムにより滴定を行い、すべてのバナジウムを5価へ酸化する。この酸化したバナジウム量を V_{obs} と表す。酸化前のスラグ中の各イオンの量を V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} で表す。スラグ中のバナジウムイオン種により次のように分類できる。

(1) V^{4+} と V^{5+} を含む場合

$$V^{4+} + V^{5+} = V_{total} \quad (1), \quad V^{4+} = V_{obs} \quad (2)$$

(2) V^{3+} と V^{4+} を含む場合

$$V^{3+} + V^{4+} = V_{total} \quad (3), \quad 2V^{3+} + V^{4+} = V_{obs} \quad (4)$$

(3) V^{2+} と V^{3+} を含む場合

$$V^{2+} + V^{3+} = V_{total} \quad (5),$$

$$3V^{2+} + 2V^{3+} = V_{obs} \quad (6)$$

各連立方程式を解き、正の解が得られる組み合わせが、その場合のバナジウムの価数とその含有量となる。ニオブ、アンチモンの価数別分析も同様にして行つた。分配比測定の実験では、スラグ中の酸化第一鉄、および酸化第二鉄に比べてニオブ、アンチモン量が少ないので、過マンガン酸カリウム滴定に酸化鉄の影響が大きくなり価数別の正確な定量ができない。そこで、この場合は、分配比測定の実験とは別に、炭素飽和鉄を用いず、スラグのみをグラファイトのつぼ中に入れ平衡させ、酸化鉄を含まないスラグ中のニオブ、アンチモンの価数別分析を行つた。

2.3 炭素飽和溶鉄中のアンチモンの活量係数の測定

方法

溶銅中アンチモンの活量係数は既に報告されている²⁾。そこで、Fig. 1 に示したように、炭素飽和溶鉄と溶銅とを接触しないようにグラファイトのつぼ中に保持し、1200°C で $Na_2O-SiO_2-SbO_n$ 系スラグを介して CO 1

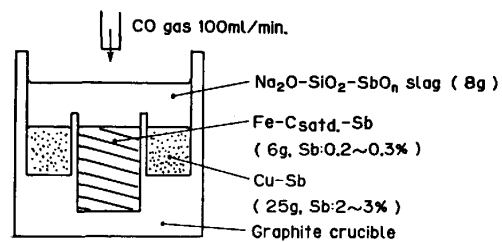


Fig. 1. Schematic system for the measurement of activity coefficient of antimony in carbon-saturated iron.

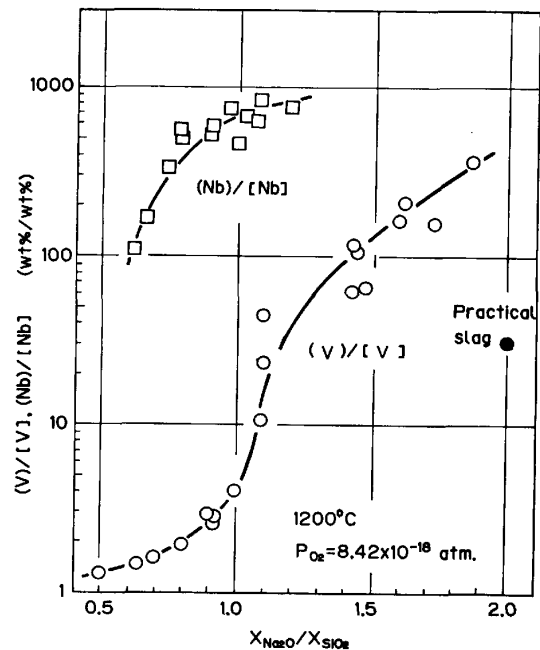


Fig. 2. Relation between distribution for vanadium and niobium and X_{Na_2O}/X_{SiO_2} at 1200°C.

atm 下で平衡させた。1回の測定に使用した試料は銅約 25 g (Sb: 2~3%), 炭素飽和鉄約 6 g (Sb: 0.2~0.3%), スラグは Na_2O 55%, SiO_2 45% で約 8 g である。銅中アンチモンはローダミンB吸光光度法で分析した。

2.4 試料

試薬特級炭酸ナトリウム、二酸化けい素、五酸化バナジウム、五酸化ニオブ、三酸化アンチモンを所定量混合しスラグ試料とした。炭素飽和鉄は前報³⁾と同様に作り、それぞれバナジウム、ニオブ、アンチモンを加え溶解し、各元素を含む炭素飽和溶鉄を作製した。鉛-ナトリウム合金も前報³⁾と同様に作った。

3. 実験結果および考察

3.1 バナジウムの平衡分配

1200°C での $Na_2O-SiO_2-VO_n$ 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のバナジウムの分配比を Fig. 2 に示す。スラグが

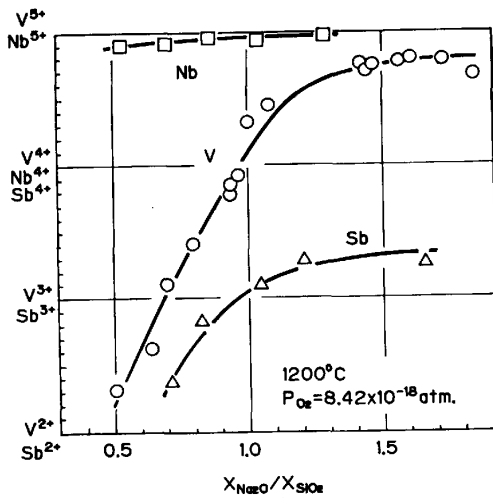


Fig. 3. Change in valency of vanadium, niobium and antimony with the composition of the Na₂O-SiO₂ system at 1200°C.

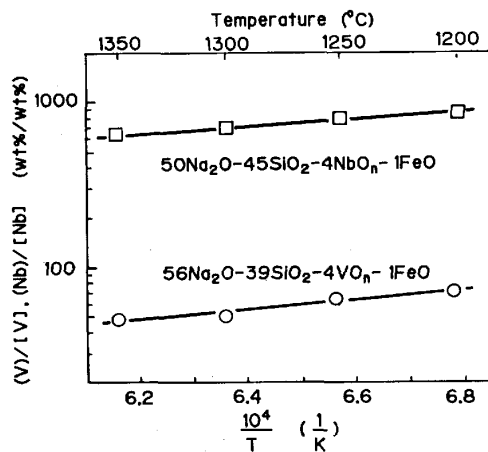


Fig. 4. Temperature dependencies of vanadium and niobium distribution for the Na₂O-SiO₂ system at temperatures from 1200°C to 1350°C.

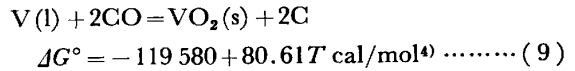
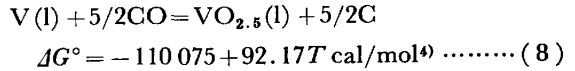
塩基性になるに従って分配比は急激に増大する。

Fig. 3 には、1200°C でのスラグ中のバナジウムの存在形態の塩基度による変化を示す。X_{Na₂O}/X_{SiO₂}=0.5 では V²⁺ が主として存在するが、X_{Na₂O}/X_{SiO₂}>1.3 では主に V⁵⁺ として存在する。すべて同一の酸素分圧 (8.42×10⁻¹⁸ atm) であるにもかかわらず、スラグの塩基度により酸化状態がこのように非常に大きく異なることは興味深い。なお、この温度で炭素と平衡する V-O 二元系の安定相は VO, すなわち 2 価である。

Fig. 4 はバナジウム分配比の 1200°C から 1350°C の間での温度依存性を示す。スラグ組成は 56%Na₂O-39%SiO₂-4%VO_n-1%FeO と一定にした。これよりバナジウム分配比の温度関数は(7)式で表せる。

$$\log \frac{(\%V)}{[\%V]} = \frac{2410}{T} + 0.187 \quad \dots\dots\dots (7)$$

次に、スラグ中でのバナジウム酸化物の活量係数を考える。スラグ中のバナジウムがモノマーで存在すると考えると、各バナジウム種の反応はそれぞれ(8), (9)式となる。



それぞれ活量係数は(10), (11)式で表される。

$$\gamma_{VO_{2.5}} = \frac{(\gamma_V \cdot X_V) \cdot P_{CO}^{5/2} \cdot K_1}{X_{VO_{2.5}} \cdot a_C^{5/2}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\gamma_{VO_2} = \frac{(\gamma_V \cdot X_V) \cdot P_{CO}^2 \cdot K_2}{X_{VO_2} \cdot a_C^2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$\gamma_{VO_{2.5}}$: ラウール基準の VO_{2.5} の活量係数, γ_{VO_2} : ラウール基準の VO₂ の活量係数, γ_V : ラウール基準の V の活量係数, X_{VO_{2.5}}: VO_{2.5} のモル分率, X_{VO₂}: VO₂ のモル分率, X_V: V のモル分率, K₁, K₂: (8), (9)式の平衡定数

P_{CO}=1 atm, グラファイトをつぼ中の反応であるので a_C=1 である。 γ_V は前報¹⁾の Appendix で述べた方法により 1200°C で 5.33×10⁻⁴ と見積もった。X_{VO_{2.5}}, X_{VO₂} はスラグ中全バナジウム量の分析値および Fig. 3 に示した V⁵⁺ と V⁴⁺ の割合とから求めた。(10), (11)式より求めたスラグ中の VO_{2.5}, VO₂ の活量係数を Fig. 5 に示す。その値はスラグが塩基性になるに従い小さくなり、VO_{2.5}, VO₂ が酸性酸化物として挙動することを意味する。なお VO, VO_{1.5} の活量係数につい

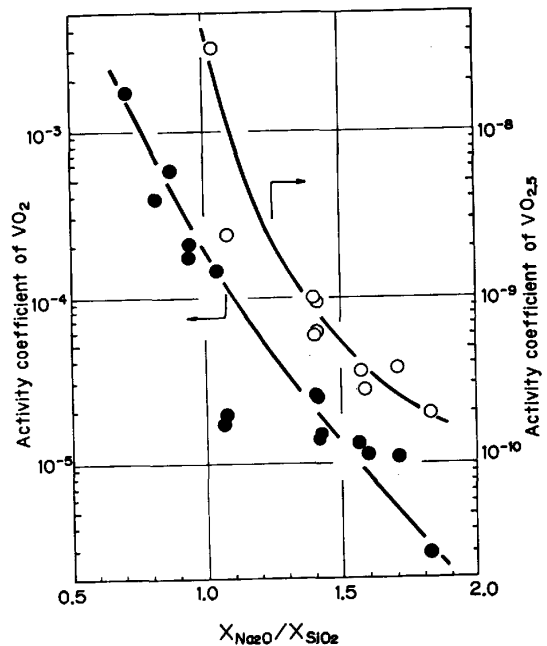
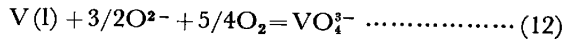


Fig. 5. Activity coefficients of VO₂ and VO_{2.5} for the Na₂O-SiO₂-VO_n system at 1200°C.

ては測定結果が少ないので図示していない。

上記の結果より 5 価のバナジウムの反応は

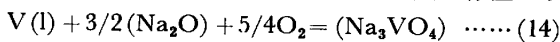


と考えられるので、バナデイトキャパシティを(13)式のように定義する。

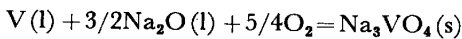
$$C_{VO_4^{3-}} \equiv \frac{(\%VO_4^{3-})}{a_V \cdot P_{O_2}^{5/4}} = \frac{a_{O_2}^{3/2} \cdot K}{f_{VO_4^{3-}}} \dots\dots\dots (13)$$

a_{O_2} : 酸素イオンの活量, $f_{VO_4^{3-}}$: VO_4^{3-} イオンの活量係数, $(\%VO_4^{3-})$: スラグ中 VO_4^{3-} の濃度 (wt%), K : (12) 式の平衡定数。

もし酸素イオンの活量, VO_4^{3-} の活量係数が一定であるならば、バナデイトキャパシティの温度依存性より、



(14) 式のエンタルピ変化が, $\Delta H^\circ = -84.3 \text{ kcal/mol}$ と求まる。(15) 式の反応と(14) 式の反応のエンタルピ変化の差 $\Delta H^\circ = 205 \text{ kcal/mol}$ は $Na_3VO_4(s)$ と $1.5 Na_2O(l)$ のスラグ中への溶解熱の差 $\Delta \bar{H}_{Na_3VO_4(s)} - 1.5 \Delta \bar{H}_{Na_2O(l)}$ によつて生じる。



$$\Delta G^\circ = -289475 - 15.6T \text{ cal/mol}^{(4)} \dots\dots\dots (15)$$

前報で述べたように、山口ら⁵⁾の結果から得られる $\Delta \bar{H}_{Na_2O(l)}$ は -30 kcal/mol であるので $Na_3VO_4(s)$ のスラグ中への溶解熱, $\Delta \bar{H}_{Na_3VO_4(s)}$ は 160 kcal/mol と推算される。

本実験では前報³⁾と同様に、ナトリウムポテンシャルを一定に保つために鉛-ナトリウム合金を用いている。前報³⁾に示した Na_2O-SiO_2 2 元系における Na_2O 濃度と鉛中ナトリウム濃度の関係を用いて、本系の鉛中ナトリウム量より $Na_2O-SiO_2-VO_n$ 系での Na_2O の活量を求めたところ、スラグ中の酸化バナジウムが 3~4% まででは本系の Na_2O の活量は同一の Na_2O/SiO_2 組成で、 Na_2O-SiO_2 2 元系の Na_2O の活量とほとんど変わらなかつた。

前報¹⁾に示した、実操業後のソーダ系スラグの平衡実験を行つた結果得られたバナジウムの分配比 (32.6) を Fig. 2 に併せて示す。その値は $Na_2O-SiO_2-VO_n$ 純粋系の塩基度 $X_{Na_2O}/X_{SiO_2} = 1.2$ に相当する。

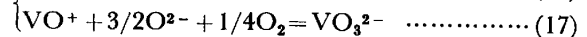
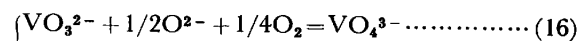
丸川⁶⁾は 1300°C , 黒鉛またはマグネシアるつぼ中に溶解した 30 kg の溶銑をソーダ灰添加処理し、バナジウム分配比と塩基度の関係を得ている。 $X_{Na_2O}/(X_{SiO_2} + X_{PO_2}) = 1.5$ で分配比は 80 くらいであり、本実験結果に比べ小さい。またその値は塩基度の上昇とともに増大している。

中村ら⁷⁾は 1350°C , 大気中で 4% C-Fe 合金に Na_2CO_3 を添加し、バナジウムの分配を調べた。分配比は log

$(\%V)/[\%V] = 2.71B - 0.67$ と表され ($B = (\%Na_2O)/(1.03(\%SiO_2) + 1.31(\%P_2O_5) + 1.94(\%S) + 1.02(\%V_2O_5))$), 本実験結果よりその値が高いことから、スラグ-溶銑界面の酸素分圧がより高いと推定される。

バナジウムの分配比と前報¹⁾のりんの分配比を比較すると、約 1 桁、バナジウムの分配比の方が小さい。井上ら⁸⁾は、MgO 飽和 $CaO-MgO-Fe_xO-SiO_2$ 系スラグ-溶銑間のバナジウムの分配を $1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ で測定し、バナジウムの分配比はりん分配比より 1 桁以上大きいと報告した。しかし、その中で 1350°C での溶銑- $CaO-MgO-Fe_xO-SiO_2$ 系スラグ間の分配を推定し、逆にバナジウム分配比がりん分配比に比べ 1 桁以上小さいとしている。これには外挿のときの相互作用助係数の見積もり誤差の影響が大きいとしているが、前述のソーダ系の本実験結果と傾向が一致している。さらに、バナジウムイオンの存在割合について、 CaO/SiO_2 が 1 以下では V^{3+} , V^{4+} , 1 以上では V^{4+} , V^{5+} が混在し、 CaO/SiO_2 が増えると V^{5+} が増えると言っている。この結果は $X_{Na_2O}/X_{SiO_2} > 1$ で V^{4+} と V^{5+} が存在し、 X_{Na_2O}/X_{SiO_2} が増えると V^{5+} が増すという本実験の結果と一致する。

Fig. 5 の結果より V^{5+} , V^{4+} は酸性酸化物として挙動することから、陰イオンの VO_4^{3-} , VO_3^{2-} を想定し、 V^{3+} については井上らと同様に VO^+ として存在すると考えれば、(12) 式のイオン反応を考慮し、各イオン種間の反応は、



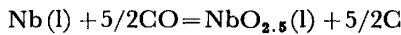
となる。

3.2 ニオブの平衡分配

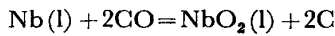
1200°C での $Na_2O-SiO_2-NbO_n$ 系スラグと炭素飽和溶銑間のニオブの分配比のスラグ組成依存性を Fig. 2 に示す。スラグが塩基性になるに従つてニオブの分配比は大きくなり、その絶対値もりん、バナジウムに比べてはるかに大きい。従つて、ニオブはソーダ系スラグによつて溶銑から容易に除去可能である。

Fig. 3 には、分配比測定とは別の実験で求めた、スラグ中ニオブの価数のスラグ組成依存性の結果を示す。本実験条件下ではスラグ中のニオブは 4 価および 5 価として共存しており、5 価が大部分を占めている。山崎ら⁹⁾は Fe-2.5% Nb 合金と $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系スラグ間のニオブの分配比を 1550°C , 1600°C , 1650°C で調べ、溶銑中酸素の活量と分配比の関係からスラグ中のニオブは 4 価と 5 価が混在すると仮定している。

本実験の反応は Nb^{4+} , Nb^{5+} についてそれぞれ



$$\Delta G^\circ = -151\,270 + 96.77T \text{ cal/mol}^{(4)} \dots\dots\dots (18)$$



$$\Delta G^\circ = -117\,050 + 73.13T \text{ cal/mol}^{(4)} \dots\dots\dots (19)$$

で表される。(18), (19)式の平衡定数は

$$K_1 = \frac{a_{\text{NbO}_{2.5}} \cdot a_{\text{C}}^{5/2}}{a_{\text{Nb}} \cdot P_{\text{CO}}^{5/2}} \dots\dots\dots (20)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{NbO}_2} \cdot a_{\text{C}}^2}{a_{\text{Nb}} \cdot P_{\text{CO}}^2} \dots\dots\dots (21)$$

となり, NbO_{2.5}, NbO₂ の活量係数はそれぞれ

$$\gamma_{\text{NbO}_{2.5}} = \frac{\gamma_{\text{Nb}} \cdot X_{\text{Nb}} \cdot P_{\text{CO}}^{5/2} \cdot K_1}{X_{\text{NbO}_{2.5}} \cdot a_{\text{C}}^{5/2}} \dots\dots\dots (22)$$

$$\gamma_{\text{NbO}_2} = \frac{\gamma_{\text{Nb}} \cdot X_{\text{Nb}} \cdot P_{\text{CO}}^2 \cdot K_2}{X_{\text{NbO}_2} \cdot a_{\text{C}}^2} \dots\dots\dots (23)$$

$a_{\text{NbO}_{2.5}}$: NbO_{2.5} の活量, a_{NbO_2} : NbO₂ の活量, a_{Nb} : Nb の活量, $\gamma_{\text{NbO}_{2.5}}$: NbO_{2.5} の活量係数, γ_{NbO_2} : NbO₂ の活量係数, γ_{Nb} : Nb の活量係数, $X_{\text{NbO}_{2.5}}$: NbO_{2.5} のモル分率, X_{NbO_2} : NbO₂ のモル分率, X_{Nb} : ニオブのモル分率, K_1, K_2 : (18), (19)式の平衡定数

前報¹⁾の Appendix で述べたように, 1 200°C での炭素飽和溶鉄中のニオブの活量係数は $\gamma_{\text{Nb}} = 1.34 \times 10^{-4}$ と推算されたが, ここでは炭素飽和溶鉄中の NbC の溶解度¹⁰⁾からのより精度の高い推定値 5.56×10^{-3} を用いることにした。 $X_{\text{NbO}_{2.5}}, X_{\text{NbO}_2}$ はスラグ中全ニオブ量の分析値, および Fig. 3 に示した Nb⁵⁺ と Nb⁴⁺ の割合とから求めた。CO 分圧は 1 atm, 炭素の活量は 1 なので, それぞれの活量係数が計算できる。Fig. 6 には

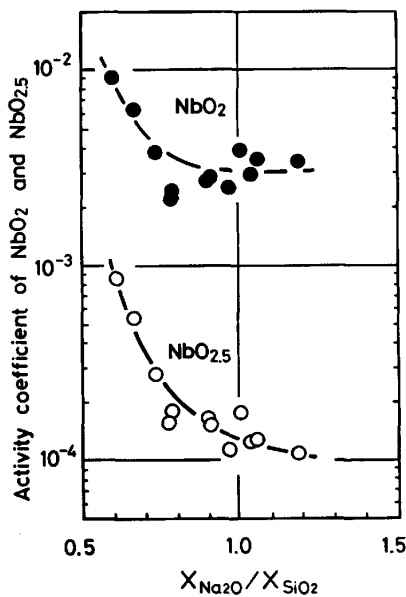


Fig. 6. Activity coefficients of NbO₂ and NbO_{2.5} for the Na₂O-SiO₂-NbO_n system at 1 200°C.

1 200°C での NbO_{2.5}, NbO₂ の活量係数を示す。スラグが塩基性になるに従って活量係数は両者とも減少しており, NbO_n が陰イオンとしてスラグ中に存在することを示唆している。

Fig. 4 には 1 200°C から 1 350°C でのニオブ分配比の温度依存性を示す。スラグ組成は 50%Na₂O-45%SiO₂-4%NbO_n-1%FeO である。ニオブの分配比の温度関数として(24)式が得られた。

$$\log \frac{(\% \text{Nb})}{[\% \text{Nb}]} = \frac{2\,360}{T} + 1.34 \dots\dots\dots (24)$$

3.3 アンチモンの平衡分配

系内のナトリウムポテンシャルを一定に保持するため鉛-ナトリウム (0~1%) 合金を用いているが, アンチモンの分配を測定する場合, 鉛合金中にアンチモンがかなりの量, 溶解する。そこでアンチモンポテンシャルも一定にするために, 本実験で測定した炭素飽和溶鉄中, およびスラグ中アンチモン量と平衡すると考えられるアンチモン量 0.3~0.6% を溶かした鉛-ナトリウム-アンチモン合金を共存させて, Na₂O-SiO₂-SbO_n 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のアンチモンの平衡分配比を測定した。Fig. 7 に 1 200°C における分配比のスラグ組成依存性を示す。Na₂O が増加するに従ってアンチモンの分配比は減少し, Na₂O が 57 wt% 以上では分配比は急激に増加する。しかし, その分配比はりん, バナジウム, ニオブと比べると非常に小さい。スラグ-鉛合金間, 炭素飽和溶鉄-鉛合金間のアンチモンの分配比を Fig. 8 に示す。スラグ-鉛合金間の分配比は, 炭素飽和溶鉄-スラグ間の分配比の組成依存性と同様の挙動を示す。当然ではあるが, 炭素飽和溶鉄-鉛合金間の分配比はスラグ組成によらず 0.58 と一定の値を示す。

スラグ中のアンチモンの存在形態のスラグ組成依存性を Fig. 3 に示す。この実験では, 分配比を求める実験の約 10 倍のアンチモンがスラグ中に存在する条件で測定した。これはスラグ中のアンチモン量が少ないと測定

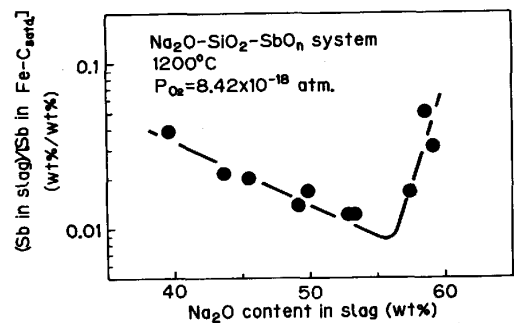


Fig. 7. Effect of Na₂O content on distribution of antimony between Na₂O-SiO₂-SbO_n melts and carbon-saturated iron at 1 200°C.

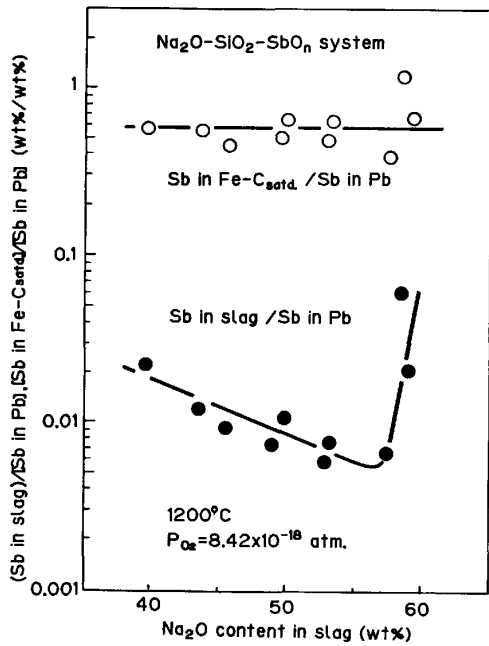


Fig. 8. Relation between Na₂O content in slag and antimony distribution at 1200°C.

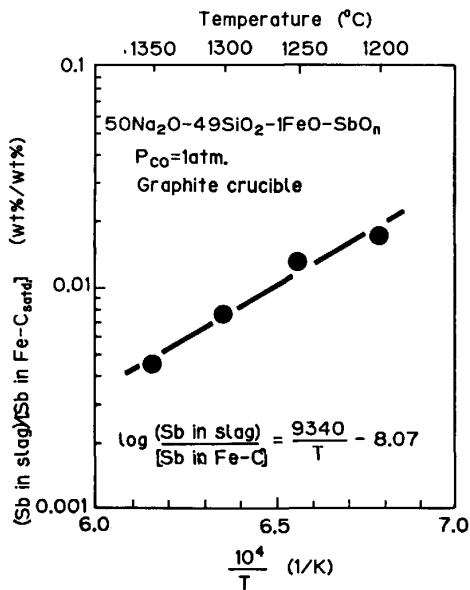


Fig. 9. Temperature dependency of antimony distribution between Na₂O-SiO₂-SbO_n melts and carbon-saturated iron.

による分析限界以下となるためである。アンチモンは本実験の酸素分圧 (1200°C で 8.42 × 10⁻¹⁸ atm) 下で Sb²⁺ から Sb⁴⁺ まで存在形態が変わり、主に Sb³⁺ で存在する。

Fig. 9 には 50%Na₂O-49%SiO₂-1%FeO スラグ-炭素飽和溶鉄間の分配比の温度依存性を 1200°C から 1350°C の範囲で示す。温度の上昇とともに分配比は減少する。また、スラグ-炭素飽和溶鉄間、炭素飽和溶鉄-鉛合金間の分配比の温度依存性を Fig. 10 に示す。各

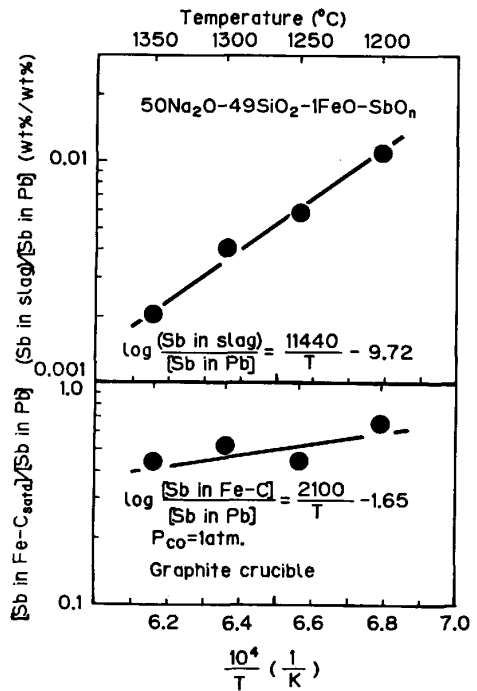


Fig. 10. Temperature dependency of antimony distribution for the 50Na₂O-49SiO₂-1FeO system.

分配比は温度の関数として (25), (26), (27) 式で表される。

スラグ-炭素飽和溶鉄間

$$\log \frac{(\%Sb \text{ in slag})}{[\%Sb \text{ in Fe-C}]} = \frac{9340}{T} - 8.07 \dots\dots (25)$$

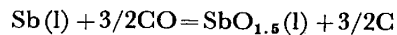
スラグ-鉛合金間

$$\log \frac{(\%Sb \text{ in slag})}{[\%Sb \text{ in Pb}]} = \frac{11440}{T} - 9.72 \dots\dots (26)$$

炭素飽和溶鉄-鉛合金間

$$\log \frac{[\%Sb \text{ in Fe-C}]}{[\%Sb \text{ in Pb}]} = \frac{2100}{T} - 1.65 \dots\dots (27)$$

スラグ中に主として存在する 3 価のアンチモンの酸化物として SbO_{1.5} を考え、スラグ中での性質を考察するため、SbO_{1.5} のラウル基準の活量を求める。反応は (28) 式で表される。平衡定数は (29) 式となり、SbO_{1.5} の活量係数は (30) 式で表される。



$$\Delta G^\circ = -37940 + 54.43T \text{ cal/mol} \dots\dots (28)$$

$$K = \frac{a_{SbO_{1.5}} \cdot a_C^{3/2}}{a_{Sb} \cdot P_{CO}^{3/2}} \dots\dots (29)$$

$$\gamma_{SbO_{1.5}} = \frac{\gamma_{Sb} \cdot X_{Sb} \cdot P_{CO}^{3/2} \cdot K}{X_{SbO_{1.5}} \cdot a_C^{3/2}} \dots\dots (30)$$

a_{SbO_{1.5}}: ラウル基準の SbO_{1.5} の活量, a_{Sb}: Sb の活量, γ_{SbO_{1.5}}: SbO_{1.5} の活量係数, γ_{Sb}: Sb の活量係数, X_{SbO_{1.5}}: SbO_{1.5} のモル分率, X_{Sb}: Sb のモル分率
ここで炭素飽和鉄中のアンチモンの活量係数はこれまでのところわかっていないので、前述の方法により活量係

数を求めた. すなわち, 銅と炭素飽和鉄を間接的に平衡させているので(31)式が成り立つ. これより炭素飽和鉄中のアンチモンの活量係数は(32)式となる.

$$a_{\text{Sb in Cu}} = a_{\text{Sb in Fe-Csatd.}} \dots\dots\dots (31)$$

$$\gamma_{\text{Sb in Fe-Csatd.}}^{\circ} = \gamma_{\text{Sb in Cu}} \frac{X_{\text{Sb in Cu}}}{X_{\text{Sb in Fe-Csatd.}}} \dots\dots\dots (32)$$

銅中アンチモンの活量係数の見積りは次のように行つた. 伊藤ら²⁾は Knudsen 流出法で銅-アンチモン合金中のアンチモンの活量を 900°C から 1100°C で測定した. そこで, これを 1200°C へ外挿し(33)式の, 銅中アンチモン濃度とアンチモンの活量係数の関係を導いた. この式により銅中アンチモンの活量係数, したがつて活量を求めた.

$$\log \gamma_{\text{Sb in Cu}} = -1.167(1 - X_{\text{Sb}})^2 - 0.289 \dots\dots (33)$$

Fig. 11 に銅中アンチモンの活量と炭素飽和鉄中のアンチモンのモル分率の関係を示す. この直線の傾きより, 炭素飽和鉄中のアンチモンの活量係数は 0.45 となる. この値を用いて(30)式に従い SbO_{1.5} の活量係数を求め, Fig. 12 にスラグ組成との関係を示す. なおここで, Fig. 3 で求めた Sb³⁺ の割合を, 分配比を決めた

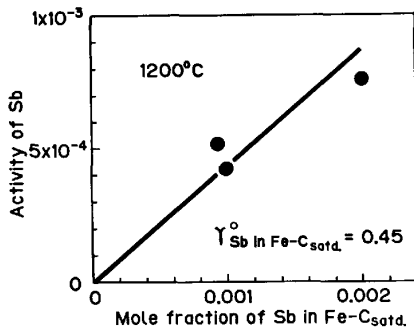


Fig. 11. Relation between activity and mole fraction for antimony in carbon-saturated iron at 1200°C.

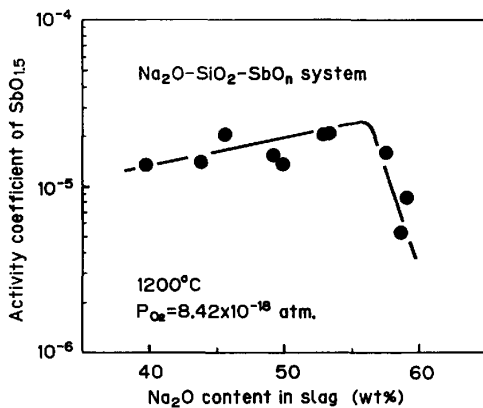


Fig. 12. Activity coefficient of SbO_{1.5} for the Na₂O-SiO₂-SbO_n system at 1200°C.

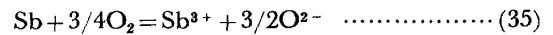
スラグ中全アンチモン量にかけて Sb³⁺ 量を計算した.

先にスラグ中のアンチモンの存在形態は主として 3 価であることを確認した. さらに JOHNSTON ら¹¹⁾は, 2% 以下の SbO_n を含む Na₂O·2SiO₂ 中のアンチモンの存在形態を, 空気雰囲気中 1085~1300°C で調べ, TURKDOGAN¹²⁾ はその結果を整理し,

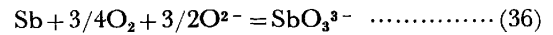
$$\log \frac{(\text{Sb}^{5+})}{(\text{Sb}^{3+})} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/2} = \frac{11475}{T} - 7.50 \dots\dots (34)$$

という関係を得た. この式は低塩基度, 高酸素分圧の条件下で得られた式であるが, この式を本実験条件 (1200°C, P_{O₂} = 8.42 × 10⁻¹⁸ atm) で適用できると仮定すると, Sb⁵⁺/Sb³⁺ = 5.68 × 10⁻⁹ となり, 主として Sb³⁺ が存在することになる. これらのことから, Fig. 8 に示すアンチモンの分配比の挙動を考察する.

スラグ中の Na₂O が 57% 以下では



Na₂O が 57% 以上では



のように反応が進むとすれば, Fig. 12 に示す活量係数の組成依存性を説明することができる. すなわち, SbO_{1.5} が両性酸化物であることが, このような現象の観察された原因であると考えられる.

溶銅-Na₂O-SiO₂ 系融体間のアンチモンの分配について調べた朴ら¹³⁾の報告によれば, スラグ中にはアンチモンは 2 価と 3 価で存在し, またその分配比は 10⁻³ から 10² の範囲にある. この実験は, 酸素分圧が 10⁻¹⁴ から 10⁻⁶ atm で行われており, 分配比はスラグが塩基性, 高酸素分圧ほど大きい. また酸素分圧の低い領域では, 分配比が酸素分圧に依存せず, 0 価の金属状アンチモンがスラグ中に溶解していることをうかがわせると報告している. 2 価, 3 価でアンチモンが存在するという結果を本実験の低酸素分圧範囲まで外挿した場合, 本実験で得た炭素飽和溶鉄中のアンチモンの活量係数を用い, 銅系での朴ら¹³⁾の分配比を, 炭素飽和溶鉄系に換算すると, 分配比は本実験結果の約 1/50 となる.

以上の結果から, このような低酸素分圧下では, 酸化によつて溶鉄からアンチモンを除去することは難しいことがわかる. 溶鉄からのアンチモンの除去には, 中村ら¹⁴⁾の報告にあるように, カルシウム処理等が必要となる.

なお, 本実験では酸素分圧を一定に保っており (1200°C で 8.42 × 10⁻¹⁸ atm), 酸化鉄の活量は 0.00375 である. 従つて FeO の分析値から 1200°C でのバナジウム, ニオブ, アンチモンのスラグ中の FeO の活量係数を求めると, いずれの系も 0.2 から 1.1 の間にあり,

Na₂O-SiO₂-PO_{2.5} 系における値と同じオーダーであることがわかった。

3.4 ソーダ系フラックスによる精錬の熱力学的考察

本実験結果と前報¹⁾の結果を総合して、各元素の精錬の可能性を検討する。ニオブ、りん、バナジウムは、それぞれ分配比が大きく、ソーダ系フラックスにより容易に溶銑から除去可能である。各分配比は大きい順にニオブ、りん、バナジウム、アンチモンとなる。

井上¹⁵⁾は、炭酸ナトリウムによる炭素飽和溶鉄中のシリコン、りん、バナジウム、ニオブの酸化挙動について実験を行い、各元素のフラックス添加後の経時変化を調べた。そして、酸化除去量は Si ≫ Nb > P > V の順であると報告している。この順序は本実験での平衡分配比と全く一致している。

また、マンガンは塩基性酸化物としての性質をもっており、高塩基のソーダ系フラックス処理ではその酸化損失を低く抑えることができる。例えば含ニオブ溶銑ではソーダ系フラックスにより、マンガンを銑中に残して、ニオブを除去可能である。

一方、アンチモンについては、溶銑処理の酸素分圧が非常に低く、ソーダ系フラックスといえども酸化により除去することは不可能であることがわかった。

4. 結 言

ソーダ系スラグ-炭素飽和溶鉄間のバナジウム、ニオブ、アンチモンの分配比を溶銑処理温度で調べ、以下の結果を得た。

1) スラグが塩基性になるに従い、バナジウム、ニオブの分配比は増加する。アンチモンの分配比は 57 mol % Na₂O までは減少し、さらに Na₂O が増すと増加する。

2) バナジウム、ニオブ、アンチモンの分配比の温度依存性はそれぞれ

$$\log \frac{(\%V)}{[\%V]} = \frac{2410}{T} + 0.187$$

$$\log \frac{(\%Nb)}{[\%Nb]} = \frac{2360}{T} + 1.34$$

$$\log \frac{(\%Sb)}{[\%Sb]} = \frac{9340}{T} - 8.07$$

であつた。

3) 各元素の分配は大きい順にニオブ、りん、バナジウム、アンチモンである。ニオブ、りん、バナジウムの分配比は塩基性組成のとき非常に大きく、ソーダ系フラックスで除去可能であるが、アンチモンの分配比は非常に小さく、その除去は不可能である。

4) 炭素飽和鉄中のアンチモンの無限希釈の活量係数を 1200°C で測定し、その値として 0.45 を得た。

文 献

- 1) 月橋文孝, 松本文明, 兵藤達哉, 行延雅也, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 823
- 2) 伊藤 聰, 阿座上竹四: 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 405
- 3) 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 815
- 4) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5 [Academic Press]
- 5) 山口 周, 今井淳夫, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 47 (1983), p. 736
- 6) 丸川雄浄: 工学博士論文 (1982)
- 7) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 那宝 魁: 鉄と鋼, 67 (1981), S 191
- 8) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1532
- 9) 山崎 剛, 井上博文, 大谷正康: 鉄と鋼, 70 (1984), S 133
- 10) 不破 祐, 日野光元, 野間文雄: 学振 19 委-No. 10131 (昭和 53 年 9 月)
- 11) W. D. JOHNSTON: J. Am. Ceram. Soc., 48 (1965), p. 184
- 12) E. T. TURKDOGAN: Physicochemical properties of molten slags and glasses (1983), p. 252 [The Metal Society]
- 13) 朴 龍鎮, 武田要一, 矢沢 彬: 日本鋳業会春季大会要旨集 (1981), p. 417
- 14) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA and K. SEGAWA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 623
- 15) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1129