

© 1986 ISIJ

CaO-MgO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶鉄間のりんの分配

技術報告

曹 定\*・片山 博\*<sup>2</sup>・田中 章彦\*<sup>2</sup>Phosphorus Distribution between Molten Iron and Slags of the System CaO-MgO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub>

Tsao TING, Hiroshi G. KATAYAMA and Akihiko TANAKA

## Synopsis :

Experiments were made to obtain phosphorus distribution ratio between molten iron and CaO-MgO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub> slag in a magnesia crucible at the temperatures of 1 550°C and 1 600°C. The results showed that the phosphorus transfer between iron and slag was so fast that the phosphorus equilibrium was maintained with the dissolution of magnesia from the crucible into the slag. The equations for phosphorus partitions obtained in this study are as follows.

$$\log [(\%P_2O_5) / [\%P]^2 \cdot (\%Fe_tO)^5] = 0.143 [(\%CaO) + 0.55(\%MgO)] + 13\,980/T + 16.08$$

$$\log [(\%P) / (\%P) \cdot (\%T.Fe)^{5/2}] = 0.065 [(\%CaO) + 0.55(\%MgO)] + 12\,230/T - 10.80$$

These equations could be applied to CaO-MgO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub> slags which were not saturated with magnesia as well as those saturated. The variation of the activity coefficients of Fe<sub>t</sub>O and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with the theoretical optical basicity of slags was also discussed.

## 1. 緒 言

スラグと溶鉄との間のりん分配反応は製鋼における基本反応の一つとして重要であり、その分配平衡についても従来多くの研究がある。その場合、完全な平衡状態を達成するにはるつぼ材質の制約上 MgO または CaO 飽和の下で長時間の溶解実験を行う必要があるが、転炉、電気炉等における実操業では MgO はスラグ中に飽和していないので、多くの研究では比較的短時間の溶解の MgO 不飽和の条件においてりん分配を検討している。しかしながら、るつぼまたは炉壁からスラグへ MgO の溶解が進行中でも、りんの分配反応が平衡に到達するかどうか、また飽和系で得られた脱りん平衡式が不飽和系に対しても適用可能かどうかを検討した研究は見当たらない。

本研究では MgO のスラグ中への溶解速度に比較してりんの分配反応が著しく速いことに着目し、CaO-MgO-Fe<sub>t</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグと含りん鉄とをマグネシアるつぼ中で 1 550°C および 1 600°C において比較的短時間溶解した。得られた分配データは従来諸研究者により提案された方法によつて解析し、主に水渡らりの MgO 飽和スラグ-溶鉄間のりん分配平衡データと比較することに

より MgO の溶解が進行中でもりんの分配反応は平衡に到達すること、ならびに MgO の飽和、不飽和に関係なく、同一の脱りん平衡式が適用可能なことを明らかにした。また、DUFFY ら<sup>2)3)</sup>により提案された理論的光学塩基度を用いて脱りん平衡ならびに P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および Fe<sub>t</sub>O の活量係数を検討した。

## 2. 実験方法

メタル試料は電解鉄あるいはあらかじめ Ar 雰囲気中で高周波電気炉により溶製した 0.1% りんを含む鉄の丸棒を用いた。スラグは特級 CaCO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ならびに純石英粉末から溶製した三種類の母スラグを配合し、目的組成のスラグを得た。三種類の母スラグの調合組成を Table 1 に示す。母スラグ 1 は CaCO<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> の所定比混合物を高周波電気炉により黒鉛るつぼ中で溶解し、

Table 1. Chemical compositions of master slags (wt%).

No.	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO
1	55	45	
2	30		70
3		30	70

昭和 59 年 11 月本会北海道支部講演会にて発表 昭和 60 年 6 月 14 日受付  
(Received June 14, 1985)

\* 室蘭工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology)

\*<sup>2</sup> 室蘭工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

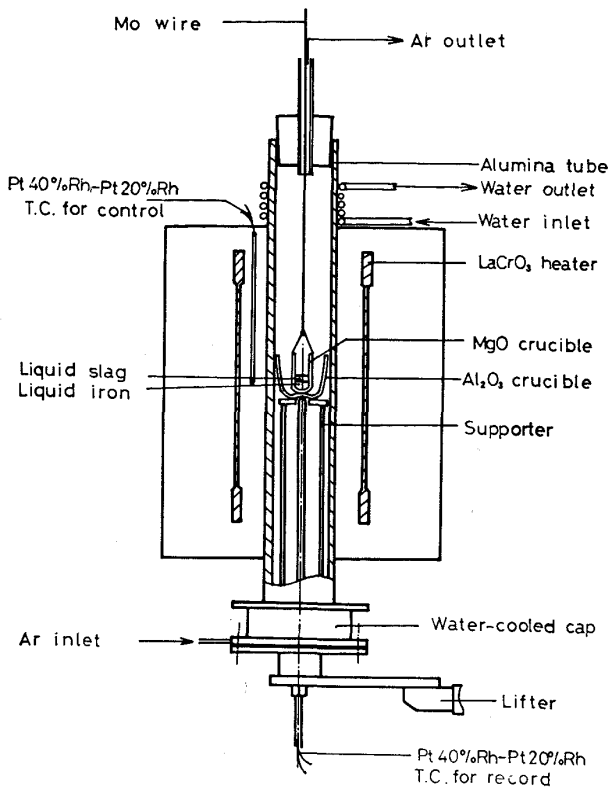


Fig. 1. Arrangement of apparatus.

作製したものである。母スラグ2は  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の所定比混合物をマッフル炉中で加熱分解し、 $\text{CO}_2$  ガスを除去したのち、ニッケルるつぼに移し、 $\text{CO-CO}_2$  (1:1) 混合ガス雰囲気中  $1000^\circ\text{C}$  で還元し、 $1300^\circ\text{C}$  で溶解したものである。母スラグ3は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の所定比混合物を母スラグ2と同じように還元し、溶解したものである。

溶解実験には  $\text{LaCrO}_3$  製発熱体の抵抗炉を用いた。その概略図を Fig. 1 に示す。反応管は内径 50 mm の高純度アルミナ管である。温度は PID 自動温度調節装置を用いて発熱体と反応管の中間に挿入した Pt-40%Rh/Pt-20%Rh 熱電対により実験温度の  $\pm 2^\circ\text{C}$  に制御した。実験温度は反応管下部よりアルミナ製保護るつぼ底に接するように挿入した Pt-40%Rh/Pt-20%Rh 熱電対を用いて測定すると共に、時々反応管上部から試料るつぼ内に同種の熱電対を挿入して測定し補正した。

メタル試料 25 g と所定組成のスラグ試料 7 g を電融マグネシアるつぼ (内径 21 mm, 高さ 45 mm) に入れ、反応管の上端に Mo 線で吊り下げた。ついで高純度 Ar ガスを流し、反応管内を Ar 雰囲気とした後、試料るつぼを徐々に降下し、保護るつぼ内に静置した。実験温度に所定時間保持した後、試料を吊り上げ、水中に浸して急冷した。

急冷した試料はるつぼとの接触面およびメタルとスラ

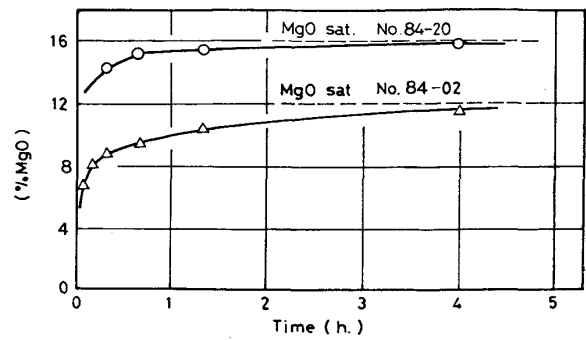


Fig. 2. Change of the content of MgO with time at  $1600^\circ\text{C}$ .

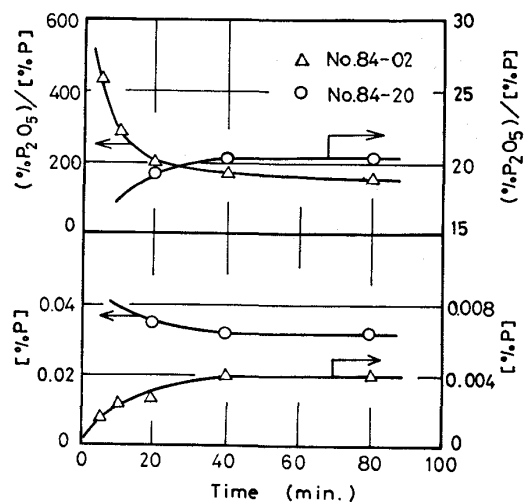


Fig. 3. Change of phosphorus distribution and the content of phosphorus in metal at  $1600^\circ\text{C}$  as a function of time.

グとの接触面を削りとり、分析に供した。分析方法は JIS 法に準じた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 溶融保持時間の検討

本実験において MgO 不飽和の状態でのりんの分配平衡データを得るには、るつぼからスラグへの MgO の溶解に追従して、りんのメタル-スラグ間の分配反応が進行する、いわゆる移動平衡の条件を確立する必要がある。

Fig. 2 は代表的な組成のスラグ (No. 84-02 (35%  $\text{CaO} + 25\% \text{SiO}_2 + 40\% \text{FeO}$ ) と No. 84-20 (48%  $\text{CaO} + 42\% \text{SiO}_2 + 10\% \text{FeO}$ )) に対するるつぼからの MgO の溶解経過を示す。本実験条件においては MgO は約 20 min までは速やかに溶解するが、その後はおそくなり、飽和するには 4 h 以上を要することがわかる。つぎにメタル中のりん濃度ならびにりんの分配比の溶解時間に対する変化を Fig. 3 に示す。試料 84-02 の場合は電解鉄に所定量の Fe-26.6%P 合金を添加して、

溶解したため、初期に Fe-P 合金が溶解してそのりんがスラグに移行し、電解鉄の溶解後は復りん反応が進行した。一方、試料 84-20 の場合は 0.1% りんを含む鉄をあらかじめ溶製して用いたため、りんの移動はメタルからスラグへの方向に進行した。[%P]および(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/[%P] は溶解初期に急激に変化するが、40 min 以後は上記のいずれの場合もほとんど変化しなくなる。しかしその後も MgO が徐々に溶解しスラグ組成が変化するので、Fig. 3 からは平衡の到達を確認できない。そこでとりあえず 60~80 min の溶解実験を行い、後述のように脱りん平衡式に基づいて検討し平衡の到達を確認した。

3.2 スラグおよびメタルの平衡組成

種々の組成のスラグとりんを含む鉄を 1550°C および 1600°C に 60~80 min 保持し移動平衡状態に達したと推定される両相を分析した結果を Table 2 に示す。各実験におけるスラグ中の MgO 含有量は CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 4 元系状態図における MgO 飽和曲線<sup>4)</sup> から推定すると飽和量の 70~90% である。

4. 考 察

4.1 脱りん平衡式

4.1.1 BALAJIVA ら<sup>5)</sup> の式による検討  
BALAJIVA らは MgO 炉材を用いた容量 600 kg の

間接加熱式アーク電気炉中で CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の多元系スラグと溶鉄とを溶解し、(1)式の脱りん反応式によりりんの分配平衡を検討した。そして log (%CaO)=1.5~1.8 の範囲で(3)式が成立することを見出している。

$$2[P] + 5(FeO) = (P_2O_5) + [Fe] \dots\dots\dots (1)$$

$$K_P = \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2 \cdot (\%FeO)^5} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、(%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), (%FeO) はスラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と FeO の重量パーセントであり、[%P] はメタル中のりんの重量パーセントである。

$$\log K_P = 11.80 \log (\%CaO) + C \dots\dots\dots (3)$$

ここで、C は定数であり、温度により変化する。

本実験の結果についての log K<sub>P</sub> と log (%CaO) の関係を Fig. 4 に示す。同図には BALAJIVA らの回帰直線と水渡ら<sup>6)</sup>が MgO 飽和 CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグについて求めた回帰直線をそれぞれ破線および一点鎖線で示した。本研究の結果は、log (%CaO) < 1.4 の範囲では水渡らの回帰直線によく乗るが、log (%CaO) > 1.4 では実線で示される回帰直線が得られ、むしろ BALAJIVA らの直線に近似した勾配となる。要するに本研究で得られたすべての log K<sub>P</sub> を log (%CaO) のみの関数として表現するのは無理であり、他のスラグ成分の影響を考慮する必要がある。

Table 2. Compositions and temperatures of slags and metals in the present study (wt%).

Temp.	No.	Metal		Slag					
		P	O	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1600°C	84-01	0.0046	0.1441	34.06	27.30	22.45	2.64	12.61	0.581
	84-02	0.0039	0.1623	30.99	22.60	30.90	4.11	10.37	0.614
	84-03	0.0042	0.1653	27.06	9.00	48.21	8.58	6.23	0.622
	84-05	0.0467	0.0486	44.14	35.15	5.32	0.52	13.91	0.837
	84-07	0.0421	0.0885	32.61	32.40	12.57	1.32	18.05	1.146
	84-08	0.0125	0.1151	25.39	28.50	24.36	3.13	17.31	0.547
	84-09	0.0458	0.0434	42.09	35.40	5.10	0.40	15.36	0.435
	84-10	0.0470	0.0533	43.43	34.40	6.57	0.84	13.14	0.683
	84-11	0.0064	0.0853	38.41	30.90	15.38	2.36	11.64	0.649
	84-12	0.0067	0.1548	25.25	7.45	45.70	10.42	8.29	1.641
	84-13	0.0060	0.1719	30.40	14.15	38.28	9.24	6.79	1.090
	84-14	0.3088	0.0051	50.87	41.20	1.15	0.00	4.68	0.017
	84-17	0.0359	0.1648	13.75	25.54	35.28	2.20	21.24	0.620
	84-18	0.0176	0.1906	15.94	17.54	48.21	4.63	12.88	0.727
	84-19	0.0484	0.1841	7.16	22.84	45.84	2.71	20.73	0.487
	84-20	0.0322	0.0486	40.68	35.70	6.50	0.28	15.38	0.663
	84-04	0.0077	0.1447	23.91	26.75	30.18	3.32	14.70	0.316
	84-06	0.0297	0.1098	22.07	28.55	27.52	2.00	18.38	0.955
1550°C	84-51	0.0084	0.0762	35.72	27.25	21.73	2.32	11.19	1.650
	84-52	0.0063	0.0908	32.26	23.38	30.36	4.07	8.59	1.011
	84-53	0.0045	0.1369	27.52	9.70	49.40	6.15	5.39	1.745
	84-54	0.0070	0.1040	24.19	27.26	30.28	2.32	14.80	0.725
	84-55	0.1037	0.0441	44.28	37.20	6.61	0.16	8.49	1.068
	84-57	0.0179	0.0770	33.60	34.08	13.11	0.84	17.28	0.793
	84-59	0.0538	0.0372	42.87	37.16	5.25	0.00	13.85	0.547
	84-60	0.0561	0.0404	41.10	36.78	6.14	0.20	14.67	0.958
	84-61	0.0088	0.0717	39.80	31.80	13.58	1.52	11.46	1.241
	84-62	0.0048	0.1238	29.69	7.49	47.89	6.47	5.71	2.478
	84-63	0.0054	0.1444	30.75	16.50	40.80	4.75	6.37	1.107
	84-64	0.1163	0.0067	51.80	42.43	1.15	0.00	4.23	0.027
	84-67	0.0367	0.1076	14.31	27.92	36.57	2.40	17.98	0.690
	84-68	0.0171	0.1513	16.51	17.62	49.79	4.55	10.29	0.866
	84-69	0.0446	0.1077	7.94	24.10	45.80	2.75	18.74	0.602
	84-56	0.0238	0.1045	20.79	29.00	27.45	2.36	18.86	1.220
	84-58	0.0106	0.1106	26.10	30.40	23.71	3.55	15.43	0.838

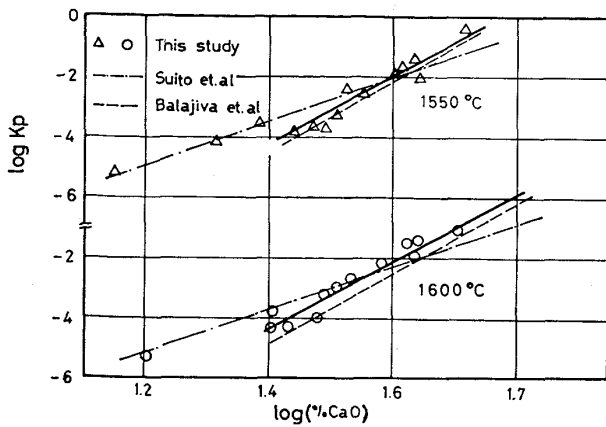
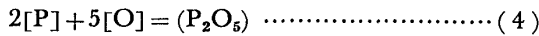


Fig. 4. Relationship between  $\log K_P$  and  $\log(\%CaO)$ .

4.1.2 水渡ら<sup>1)</sup>の方法による検討

水渡ら<sup>1)</sup>は TURKDOGAN ら<sup>7)</sup>が推算した(4)式の反応の標準自由エネルギー変化に基づき、脱りん平衡に及ぼすスラグ組成の影響を検討した。



$$\log K_4 = \log \frac{\gamma_{P_2O_5} \cdot N_{P_2O_5}}{[\%P]^2 \cdot [\%O]^5} = \frac{36850}{T} - 29.07 \dots\dots\dots (5)$$

ただし、[%P] および [%O] はそれぞれメタル中のりんおよび酸素の重量パーセントであり、 $\gamma_{P_2O_5}$  はモル分率で表したラウル基準の活量係数である。

(1)式の平衡定数  $K_1$  は(4)式の標準自由エネルギー変化と TAYLOR ら<sup>8)</sup>の溶鉄中の酸素溶解度データから求めることができ、(6)式で表される。

$$\log K_1 = \log \frac{\gamma_{P_2O_5} \times N_{P_2O_5}}{[\%P]^2 \times \gamma_{FeO}^5 \times N_{FeO}^5} = \frac{5253}{T} - 15.40 \dots\dots\dots (6)$$

上式を重量パーセント基準の  $K_P$  に換算すると(7)式になる。

$$\log K_P = \log \frac{\gamma_{FeO}^5}{\gamma_{P_2O_5}} - 4 \log \left( \sum \frac{\%i}{M_i} \right) + \frac{5253}{T} - 22.53 \dots\dots\dots (7)$$

水渡ら<sup>1)</sup>は  $4 \log (\sum (\%i)/M_i)$  の値の変化幅が小さいので、 $\log K_P$  のかわりに  $\log (\gamma_{FeO}^5/\gamma_{P_2O_5})$  を用いて、CaO 以外の成分の影響を次の一般式により検討した。

$$\log \frac{\gamma_{FeO}^5}{\gamma_{P_2O_5}} = A \log [(\%CaO) + \alpha(\%MgO) + \beta(\%FeO)] + B \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $A, B$  は定数であり、 $\alpha, \beta$  はそれぞれ MgO, FeO の CaO 当量係数である。彼らは MgO 飽和 CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグについての実験データ

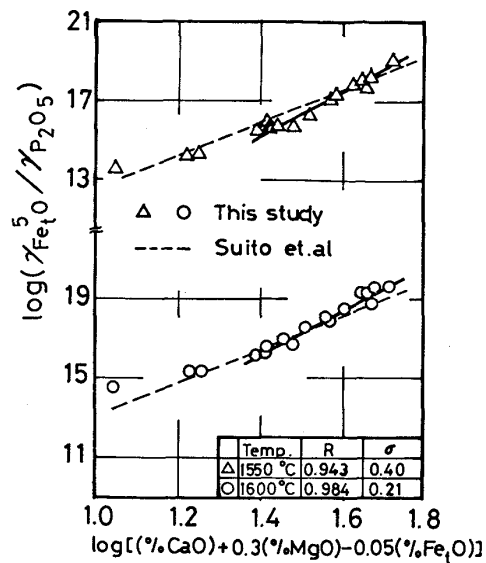


Fig. 5. Relationship between  $\log(\gamma_{FeO}^5/\gamma_{P_2O_5})$  and  $\log((\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO))$ .

を試行錯誤法により解析し、次式を得た。

$$\log \frac{\gamma_{FeO}^5}{\gamma_{P_2O_5}} = 8.42 \log [(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO)] + \frac{17490}{T} - 4.65 \dots\dots\dots (9)$$

本実験のデータについて(7)式により  $\log(\gamma_{FeO}^5/\gamma_{P_2O_5})$  を求め(9)式にしたがつてプロットした結果を Fig. 5 に示す。図中の破線は水渡らの(9)式の直線であり、本研究の結果をかなりよく表現する。しかし全体としてはわん曲しているため、実験データの多い  $\log [(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO)] > 1.3$  の範囲において回帰直線を求め同図に実線で示した。なお、その直線は次式で表され、相関係数  $R$  および標準偏差  $\sigma$  は図中に示されるとおりである。

$$\log \frac{\gamma_{FeO}^5}{\gamma_{P_2O_5}} = 11.32 \log [(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO)] + \frac{5747}{T} - 2.78 \dots\dots\dots (10)$$

水渡ら<sup>1)</sup>は伊藤ら<sup>9)</sup>の処理方法を発展させ、 $\log [(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO)]$  のかわりに  $[(\%CaO) + 0.3(\%MgO)]$  と  $\log(\gamma_{FeO}^5/\gamma_{P_2O_5})$  との関係を検討し、(11)式を得た。

$$\log \frac{\gamma_{FeO}^5}{\gamma_{P_2O_5}} = 0.152 [(\%CaO) + 0.3(\%MgO)] + \frac{15350}{T} + 4.00 \dots\dots\dots (11)$$

本実験のデータを彼らの MgO 飽和スラグ系のデータと共に上式にしたがつてプロットした結果を Fig. 6 に示す。これより広範囲のスラグ組成にわたって直線関係が成立し、また両者のデータは互いに比較的良好一致

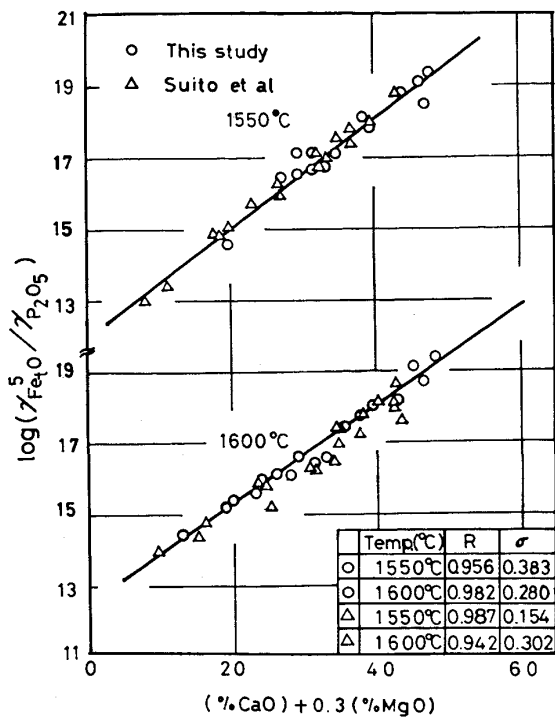


Fig. 6. Relationship between  $\log(\gamma^5_{FeO}/\gamma_{P_2O_5})$  and  $(\%CaO) + 0.3(\%MgO)$ .

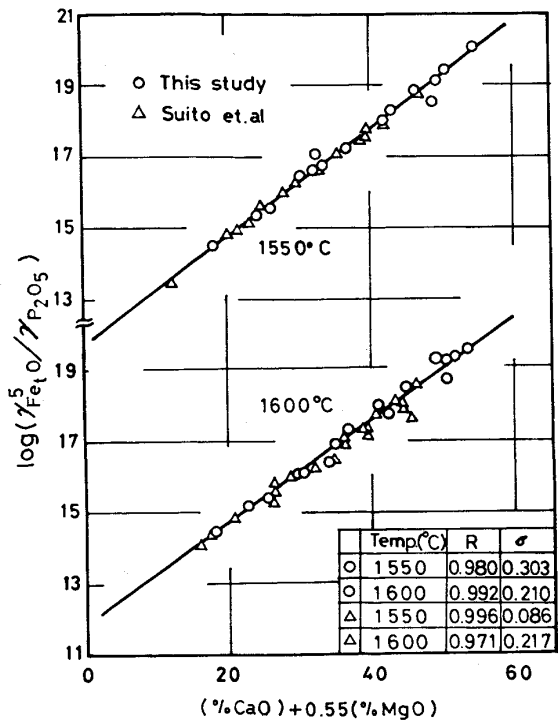


Fig. 7. Relationship between  $\log(\gamma^5_{FeO}/\gamma_{P_2O_5})$  and  $(\%CaO) + 0.55(\%MgO)$ .

し、ほぼ同一回帰直線上に分布することが知られる。しかしながら、(11)式における MgO の CaO 当量係数は (9)式の値をそのまま用いているので、新たに決定することとした。

本実験の CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグでは組成を独立に変化できる成分数が三つしかないので、 $\log(\gamma^5_{FeO}/\gamma_{P_2O_5})$  はスラグ組成および温度の関数として (12)式の形で表すことができる。

$$\log \frac{\gamma^5_{FeO}}{\gamma_{P_2O_5}} = A[(\%CaO) + \alpha(\%MgO) + \beta(\%Fe_2O)] + \frac{B}{T} + C \dots\dots\dots (12)$$

本実験のすべてのデータを用い、偏回帰法により  $\alpha$  および  $\beta$  を 0.55, 0 と求め、さらに最小二乗法により、(13)式の一般式を得た。

$$\log \frac{\gamma^5_{FeO}}{\gamma_{P_2O_5}} = 0.151[(\%CaO) + 0.55(\%MgO)] + \frac{11460}{T} + 5.49 \dots\dots\dots (13)$$

この式を水渡らの (11)式と比較すると定数 A はほとんど同じであるが係数  $\alpha$  はかなり大きく、また定数 B, C もいく分異なっている。(13)式にしたがって本実験のデータおよび水渡らの MgO 飽和スラグ系のデータをプロットした結果を Fig. 7 に示す。この図は Fig. 6 に比べて両者のデータとも相関係数 R が大きく、標準

偏差  $\sigma$  が小さくなり、したがって CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶鉄との間の脱りん平衡式として (11)式より (13)式の方が精度が高いと言える。

以上より (11)式および (13)式のいずれを用いたにしても本研究の MgO 不飽和系のデータと水渡ら<sup>1)</sup>の MgO 飽和系のデータを同一式で表すことができる。したがって MgO の溶解が遅くなれば MgO 未飽和の状態でもりんのスラグ-メタル間分配反応は平衡に到達していると思なすことができ、また MgO の CaO 当量係数を導入すれば、完全な平衡状態の MgO 飽和系について導出された脱りん平衡式が MgO 不飽和系に対しても適用できることを示す。

$\log(\gamma^5_{FeO}/\gamma_{P_2O_5})$  は (7)式による算出が面倒で実用的ではないので、分析値から (2)式により直ちに求められる  $\log K_P$  と  $[(\%CaO) + 0.55(\%MgO)]$  との関係を検討し、次の回帰直線式を得た。

$$\begin{aligned} \log K_P &= \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2 \times (\%Fe_2O)^5} \\ &= 0.143[(\%CaO) + 0.55(\%MgO)] \\ &\quad + \frac{13980}{T} - 16.08 \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

上式にしたがって実験データをプロットした結果は Fig. 8 のようであり、良好な相関関係を示す。同図には溶解保持時間の検討実験のデータもプロットしたが、 $\log K_P$  は時間の経過にしたがって、平衡回帰直線に近

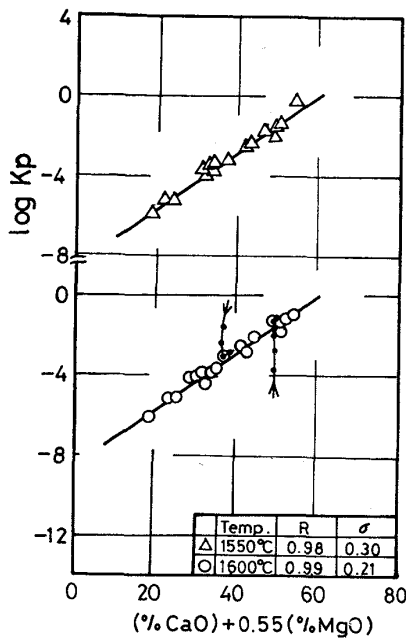
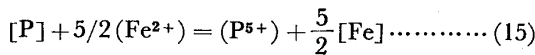


Fig. 8. Relationship between  $\log K_p$  and  $(\%CaO) + 0.55(\%MgO)$ .

づき、40 min 以後は脱りん反応が平衡に到達したことを示す。

4.1.3 HEALY<sup>10)</sup> の方法による検討

HEALY<sup>10)</sup> はイオン説の立場から(15)式の脱りん反応についての脱りん平衡式として(16)式を示している。



$$\log K_{15} = \log \frac{(\%P)}{[\%P] \times (\%T.Fe)^{5/2}}$$

$$= 0.08(\%CaO) + \frac{22\,350}{T} - 16.0 \dots\dots\dots (16)$$

これに対して、水渡ら<sup>11)</sup> は MgO 飽和スラグについて(17)式を求めている。

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] \times (\%T.Fe)^{5/2}} = 0.072[(\%CaO) + 0.3(\%MgO)] + \frac{11\,690}{T} - 10.554 \dots\dots\dots (17)$$

本実験のデータを用いて、(16)式の左辺の項と  $[(\%CaO) + 0.55(\%MgO)]$  との関係プロットすると、Fig. 9 のように良好な直線関係を示す。その回帰直線は(18)式で表され、水渡らの式と MgO の CaO 当量係数が相違する以外は近似する。

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] \times (\%T.Fe)^{5/2}} = 0.065[(\%CaO) + 0.55(\%MgO)] + \frac{12\,230}{T} - 10.80 \dots\dots\dots (18)$$

4.2 理論的光学塩基度による脱りん平衡の検討

DUFFY ら<sup>2)3)</sup> のスラグの理論的光学塩基度  $A$  は次式で

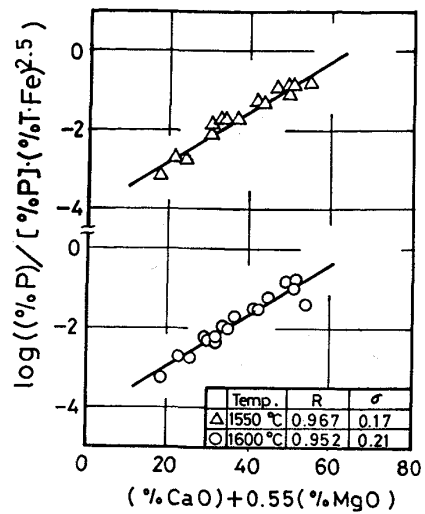


Fig. 9. Relationship between  $\log((\%P)/[\%P] \cdot (\%T.Fe)^{5/2})$  and the composition of slag.

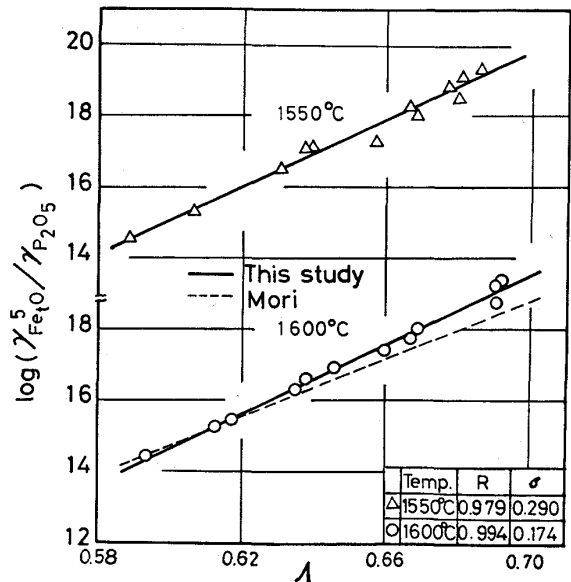


Fig. 10. Relationship between  $\log(\gamma^{5}Fe_2O/\gamma_{P_2O_5})$  and  $A$  at 1550° and 1600°C.

定義される。

$$A = \sum f_{M_i^{z+}} \times AM_i^{z+} \dots\dots\dots (19)$$

ここで、 $f_{M_i^{z+}}$  は等価陽イオン分率である。 $AM_i^{z+}$  は純酸化物の理論的光学塩基度で電気陰性度 ( $\chi$ ) との間に  $1/AM_i^{z+} = 1.36(\chi - 0.26)$  の関係があり、また  $Pb^{2+}$  等のプローブイオンを添加し紫外線領域における振動のずれを測定して求めることができる。

最近、GASKELL<sup>12)</sup>、盛<sup>13)</sup>、水渡ら<sup>14)</sup> はスラグの理論的光学塩基度を用いて脱りん平衡を検討しているが、それぞれ表示方法が異なっている。本研究では盛の方法により  $\log(\gamma^{5}Fe_2O/\gamma_{P_2O_5})$  と  $A$  との関係プロットし、その結果を Fig. 10 に示す。比較的良好な直線関係が成立し、次の回帰直線式が得られた。

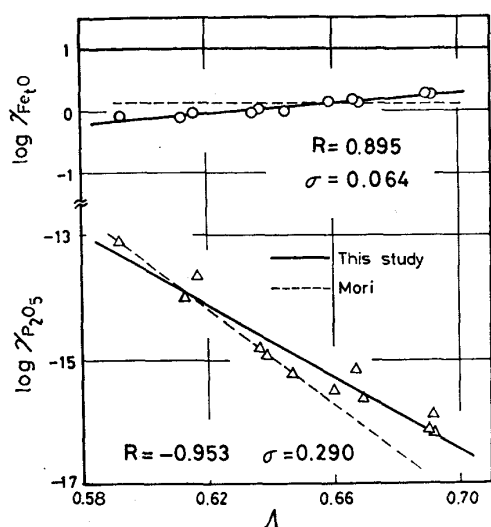


Fig. 11. Relationship between  $\log \gamma_{P_2O_5}$ ,  $\gamma_{Fe_2O}$  and  $A$  at 1600°C.

$$\log(\gamma^{5Fe_2O}/\gamma_{P_2O_5}) = 48.71 A - 14.57 \quad (\text{at } 1600^\circ\text{C}) \quad \dots\dots\dots (20)$$

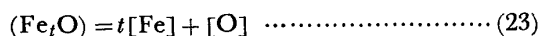
$$\log(\gamma^{5Fe_2O}/\gamma_{P_2O_5}) = 46.88 A - 13.08 \quad (\text{at } 1550^\circ\text{C}) \quad \dots\dots\dots (21)$$

なお、同図には盛<sup>13)</sup>が他の研究者のデータ<sup>1), 15) ~ 18)</sup>に基づいて、求めた回帰直線も破線で示した。本研究の結果と比較して、その勾配がかなり小さいが、各  $A$  値についての  $\log(\gamma^{5Fe_2O}/\gamma_{P_2O_5})$  値は近似する。

次に  $\gamma_{P_2O_5}$  および  $\gamma_{Fe_2O}$  と  $A$  の関係を検討した。 $\gamma_{P_2O_5}$  は前記の(5)式より(22)式で表される。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -\log \frac{N_{P_2O_5}}{[\%P]^2 \times [\%O]^5} + \frac{36850}{T} - 29.07 \quad \dots\dots\dots (22)$$

一方、 $\gamma_{Fe_2O}$  は(23)式の反応についての平衡関係から求めた。



$$\log K_{23} = \log \frac{[\%O]}{\gamma_{Fe_2O} \times N_{Fe_2O}} = -\frac{6320}{T} + 2.734^{13)} \quad \dots\dots\dots (24)$$

$$\log \gamma_{Fe_2O} = \log([\%O]/N_{Fe_2O}) + 6320/T - 2.734 \quad \dots\dots\dots (25)$$

(22), (25)式に Table 2 の各分析値より計算したモル分率を代入して、 $\log \gamma_{Fe_2O}$  および  $\log \gamma_{P_2O_5}$  の値を求め、それらを  $A$  に対してプロットすると Fig. 11 が得られる。それらの回帰直線式は次の各式で表される。

$$\log \gamma_{Fe_2O} = 3.93 A - 2.13 \quad (\text{at } 1600^\circ\text{C}) \quad \dots\dots (26)$$

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -29.06 A + 3.92 \quad (\text{at } 1600^\circ\text{C}) \quad \dots (27)$$

Fig. 11 には盛<sup>13)</sup>が従来の平衡データ<sup>1), 15) ~ 18)</sup>に基づ

いて求めた  $\log \gamma_{Fe_2O}$  および  $\log \gamma_{P_2O_5}$  についての各回帰直線を比較して示した。いずれも本研究の値と近似しているが、回帰直線の勾配は相違する。なお、盛の  $\log \gamma_{Fe_2O}$  対  $A$  のプロットは相関係数が 0.13 と著しく小さく、その理由として彼は  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  を区別しないで  $Fe_2O$  として  $A$  を計算したためと推定している。

Fig. 10 および Fig. 11 に示すように  $\log(\gamma^{5Fe_2O}/\gamma_{P_2O_5})$ ,  $\log \gamma_{Fe_2O}$  および  $\log \gamma_{P_2O_5}$  と  $A$  との間に高い相関関係があり、したがって、 $A$  はスラグの熱力学的研究に有効に適用できるものと考えられる。

### 5. 結 言

本研究において得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1) 本研究の条件では脱りん反応が速やかに進行し、約 40 min で MgO の溶解に追隨して移動平衡状態に入るので、MgO 不飽和の条件の下でも CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグにおけるりんの分配平衡を検討することができる。

2) MgO 不飽和 CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶鉄間の脱りん平衡式として次の各実験式を得た。

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2 (\%Fe_2O)^5} = 0.143 [(\%CaO) + 0.55(\%MgO)] + \frac{13980}{T} - 16.08$$

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] \cdot (\%T.Fe)^{5/2}} = 0.065 [(\%CaO) + 0.55(\%MgO)] + \frac{12230}{T} - 10.80$$

3) DUFFY らが提案した理論的光学塩基度との間に次の各式を得た。

$$\log \frac{\gamma^{5Fe_2O}}{\gamma_{P_2O_5}} = 48.71 A - 14.57 \quad (\text{at } 1600^\circ\text{C})$$

$$\log \gamma_{Fe_2O} = 3.93 A - 2.13 \quad (\text{at } 1600^\circ\text{C})$$

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -29.06 A + 3.92 \quad (\text{at } 1600^\circ\text{C})$$

4) MgO の CaO 当量係数を導入すれば、完全な平衡状態の MgO 飽和系について導出された脱りん平衡式が MgO 不飽和系に対しても適用できることを確認した。

おわりに本研究の実施にあたり種々ご指導いただいた東北大学選鉱製錬研究所助教授水渡英昭博士、北海道大学理学部教授横川敏雄博士ならびに酸素分析をお引き受け下さった(株)日本製鋼所室蘭製作所研究部部長熊田有宏博士に心から感謝いたします。

### 文 献

- 1) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, 67

- (1981), p. 2645
- 2) *J. A. DUFFY and M. D. INGRAM: J. Inorg. Nuclear Chem.*, 37 (1975), p. 1203
  - 3) *J. A. DUFFY and M. D. INGRAM: J. Chem. Soc., Farad. Trans., I*, 74 (1978), p. 1410
  - 4) 沈載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1735
  - 5) *K. BALAJIVA, A. G. QURARELL and P. VAJRAGUPTA: JISI*, 153 (1946), p. 115
  - 6) *K. BALAJIVA and P. VAJRAGUPTA: B. I. S. R. A.*, 155 (1946), p. 563
  - 7) *E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI*, 175 (1953), p. 398
  - 8) *C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME*, 154 (1943), p. 228
  - 9) 伊藤幸良, 佐藤信吾, 河内雄二, 手塚英男: 鉄と鋼, 65 (1979), S 737
  - 10) *G. W. HEALY: JISI*, 208 (1970), p. 664
  - 11) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 186
  - 12) *D. R. GASKELL: Trans. ISIJ*, 22 (1982), p. 997
  - 13) 盛 利貞: 日本金属学会会報, 23 (1984), p. 354
  - 14) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 366
  - 15) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1541
  - 16) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1591
  - 17) 碓井 務, 山田健三, 麦田幹雄, 宮下芳雄, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, 67 (1981), S 943
  - 18) 尾野 均, 梶井為則: 私信