

MgO 飽和 $\text{Fe}_t\text{O-SiO}_2\text{-NbO}_x\text{-MnO}$ 系スラグ- 溶鉄間の Nb, P, Mn の分配

© 1988 ISIJ

技術報告

井上 亮*・張 顕鵬*²・李 宏*³・水渡英昭*⁴

Distribution of Nb, P, Mn between Liquid Iron and MgO-saturated $\text{Fe}_t\text{O-SiO}_2\text{-NbO}_x\text{-MnO}$ Slags

Ryo INOUE, Zhang Xian PENG, Li HONG and Hideaki SUITO

Synopsis :

Experiments have been conducted to study the niobium, phosphorus, and manganese distribution between MgO-saturated $\text{Fe}_t\text{O-MnO-SiO}_2\text{-NbO}_x$ slags and liquid iron at 1600°C. It is shown that the niobium distribution ratio increases with the iron oxide content in slag, whereas the phosphorus and manganese distribution ratios remain almost constant. Also, the thermodynamic criteria governing the selective oxidation of niobium, phosphorus and manganese in the extractive process of niobium from hot metal are discussed.

Key words : distribution ; niobium ; phosphorus ; manganese ; selective oxidation ; iron ; slag ; thermodynamics.

1. 緒 言

中国内モンゴル自治区の Baiyunebo 地方には Nb を含む鉄鉱石が豊富に存在し、包頭製鉄所ではつきに述べるプロセス¹⁾で Nb を Nb-Mn-Fe 合金として回収している。すなわち平炉で溶銑を処理した際の平炉スラグを小型高炉で還元して 0.4~1.3% Nb を含む溶銑を得た後、空気横吹き転炉において 1310~1385°C で吹錬して含 Nb スラグを得る。このスラグをアーク炉で還元して Nb-Mn-Fe 合金 (10~16% Nb, 40~60% Mn, 1~3% P, 6~7% C) を製造している。

このプロセスは複雑である上に Nb の回収率が低く、合金中のりん濃度が高い。

一方、近年含 Nb 溶銑からの Nb 回収を目的とし、Nb, Mn の Si, P に対する選択酸化を利用した新しい連続溶銑処理プロセスの開発研究もなされている²⁾。

従来の基礎研究として種々のフラックスを用いた P, Mn, Si, Nb を含む炭素飽和溶銑の優先酸化の研究³⁾が報告されているが、前述した包頭プロセスおよび連続溶銑処理プロセスでの Nb, P および Mn の優先酸化を検討するための熱力学データはない。本研究では MgO 溶

つばを用いて $\text{Fe}_t\text{O-SiO}_2\text{-NbO}_x\text{-MnO}$ 系スラグと溶鉄間の Nb, P, Mn の分配比を 1600°C で求め、前記のプロセスにおいて、りん濃度が低く Nb, Mn 濃度の高いスラグを得るための精錬条件の検討を行った。

2. 実験方法

溶解には LaCrO_3 製発熱体の縦型抵抗炉を用い、MgO りんづば (内径 21 mm, 高さ 45 mm) 中にスラグ (7~8 g), メタル (25 g) を装入して 1600°C, 脱酸アルゴン気流中で実験を行った。実験時間は予備実験結果をもとに、スラグ組成に応じて 3~5 h と定めた。スラグには Nb_2O_5 , Fe_tO , MnO_2 , SiO_2 , MgO の特級試薬の粉末を用いた。メタルは純鉄に Fe-26% P 合金を加え初期りん濃度 0.3% としたものを用いた。また Fe_tO を含まないスラグ系を用いた実験では Mn を加えて初期 Mn 濃度 2% とした。

分析方法は JIS 法に準じて行った。スラグ中の全鉄は重クロム酸カリウム滴定法 (JIS-M-8212), スラグ中の Si, Mg は重量法 (JIS-M-8214) および EDTA 直接滴定法 (JIS-M-8222) をそれぞれ用いた。スラグおよびメタル中の Mn は過よう素酸ナトリウム酸化吸光

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 6 月 9 日受付 (Received June 9, 1987)

* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

*² 東北工学院 (Northeast University of Technology)

*³ 北京鋼鉄学院 (Beijing University of Iron and Steel Technology)

*⁴ 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

光度法 (JIS-M-8215 および JIS-G-1213), Nb は重量法 (JIS-M-8407) とスルホクロロフェノール S 抽出吸光度法 (JIS-G-1237) を用いた. スラグ, メタル中の P はモリブデン青吸光度法 (JIS-M-8216, JIS-G-1214), メタル中の O は不活性ガス気流中燃焼-熱伝導度測定法 (HORIBA-EMGA-1130) により求めた.

3. 実験結果

本研究で得られた実験後のメタル, スラグ組成を Table 1 に与える. スラグ中の Fe, Nb 濃度に関しては全量で与えてある. MgO 飽和スラグ中の P₂O₅ 濃度は 0.27% 以下, Total Nb は 5~12% の範囲にある. その他の成分でスラグを分類すると, Fe₂O-MgO 系 (No. 1~3), Fe₂O-MgO-SiO₂ 系 (No. 10~13), Fe₂O-MgO-MnO 系 (No. 21~27), MgO-MnO-SiO₂ 系 (No. 31~33) および Fe₂O-MgO-MnO-SiO₂ 系 (No. 41~47) である.

Fig. 1 に $\log L_{Nb} (= (\%Nb)/[\%Nb])$ と T.Fe 濃度との関係を各スラグ系について示す. Fe₂O-MgO-MnO 系 (図中 No. 3) 以外は $\log L_{Nb}$ は T.Fe 濃度の増加とともに大きくなっている. 本実験のスラグ組成範囲において, T.Fe 濃度と SiO₂ 濃度との間には $(\%T.Fe) = -1.23(\%SiO_2) + 49.0 (r=0.95)$ の関係が認められるので, $\log L_{Nb}$ と SiO₂ 濃度の関係は Fig. 1 の傾向と逆の結果が得られる. $\log L_{Nb}$ に及ぼす MnO 濃度の影響については, T.Fe 濃度一定において, Fe₂O-MgO-

SiO₂ 系 (No. 2) と Fe₂O-MgO-MnO-SiO₂ 系 (No. 4) または Fe₂O-MgO 系 (No. 1) と Fe₂O-MgO-MnO 系 (No. 3) を比較すると, MnO が添加されることにより $\log L_{Nb}$ の値は減少していることが Fig. 1 よりわかる.

$\log L_{Mn} (= (\%Mn)/[\%Mn])$, $\log L_P (= (\%P)/[\%P])$ と T.Fe 濃度の関係を Fig. 2 (a), (b) に与える. $\log L_{Mn}$ は T.Fe 濃度に対してわずかに増加する傾向を示しているが, MgO-MnO-SiO₂ 系 (No.5) では T.Fe 濃度依存性が著しい. 同様に Fe₂O-MgO 系 (No.1) 以外では $\log L_P$ の値は T.Fe 濃度に対してわずかに増加する傾向を示している. しかし, $\log L_{Mn}$, $\log L_P$ いずれ

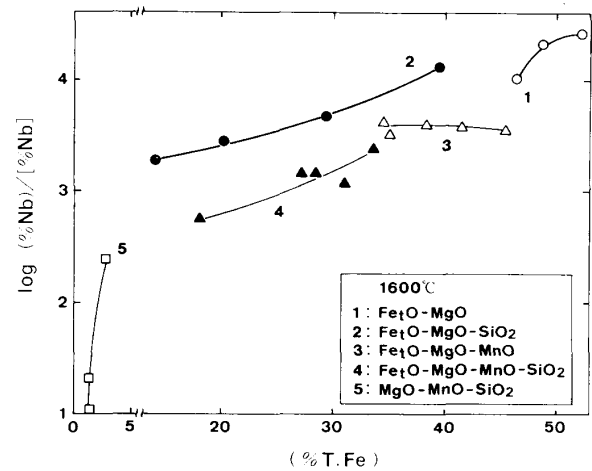


Fig. 1. Effect of slag compositions on variation of $\log L_{Nb}$ as a function of (%T.Fe).

Table 1. Results of chemical analysis of metal and slag at 1600°C (wt%).

No.	P	O	Nb	Mn	Fe ₂ O	MgO	SiO ₂	Nb	MnO	P ₂ O ₅
Fe ₂ O-MgO										
1	0.138	0.1863	0.0002	—	67.30	19.98	2.67	5.21	—	0.0652
2	0.125	0.1806	0.0004	—	62.78	19.96	1.83	8.53	—	0.181
3	0.127	0.1713	0.0009	—	59.76	19.67	1.92	11.19	—	0.192
Fe ₂ O-MgO-SiO ₂										
10	0.108	0.1571	0.0007	—	50.82	23.37	10.05	9.31	—	0.213
11	0.115	0.1314	0.0019	—	37.81	28.92	19.19	9.04	—	0.205
12	0.117	0.1228	0.0027	—	26.05	35.16	26.87	7.58	—	0.192
13	0.129	0.1077	0.0036	—	18.29	36.72	32.95	6.74	—	0.168
Fe ₂ O-MgO-MnO										
21	0.110	0.1663	0.0023	0.0086	58.44	21.52	2.22	8.09	3.02	0.164
22	0.104	0.1491	0.0020	0.0352	49.36	21.62	4.56	7.87	10.5	0.148
23	0.115	0.1309	0.0019	0.0424	44.38	23.03	6.81	7.78	13.1	0.164
26	0.108	0.1338	0.0014	0.0325	53.44	19.79	6.52	5.25	11.4	0.194
27	0.106	0.1334	0.0037	0.0377	45.17	22.25	4.81	11.74	10.4	0.130
MgO-MnO-SiO ₂										
31	0.256	0.0209	0.0223	0.0809	3.50	33.23	31.82	5.43	24.8	0.0070
32	0.257	0.0082	0.243	1.79	1.63	36.25	34.14	5.05	21.8	—
33	0.263	0.0067	0.424	1.07	1.74	36.24	36.47	4.66	20.5	—
Fe ₂ O-MgO-MnO-SiO ₂										
41	0.104	0.1394	0.0036	0.0230	43.21	22.83	14.15	8.44	7.73	0.270
42	0.102	0.1354	0.0062	0.0251	36.53	23.80	19.59	8.86	7.67	0.255
43	0.110	0.1110	0.0091	0.0308	23.19	37.57	26.33	5.12	6.11	0.139
46	0.0986	0.1403	0.0054	0.0226	39.94	22.52	19.56	6.24	8.38	0.255
47	0.108	0.1285	0.0078	0.0320	34.97	24.23	15.45	11.22	7.39	0.221

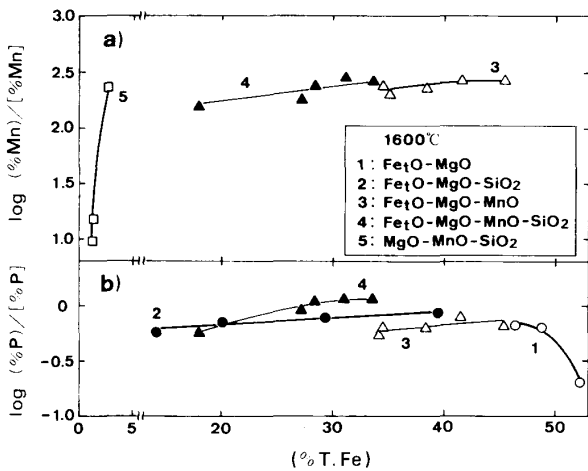


Fig. 2. Variations of log L_{Mn} (a) and log L_P (b) with (%T.Fe).

の値も全鉄濃度 14~50% ではほぼ一定とみなすことができる。

4. 考 察

4.1 Nb, Mn, P の分配比の比較

メタル中の Nb, Mn, P 濃度が低い場合、一定温度下では Nb, P, Mn の分配比は酸素ポテンシャルおよびスラグ組成の関数である。スラグ中の Nb を NbO_{2.5} と仮定して Niobate capacity C_{Nb} (≡(%Nb)/[a_{Nb}·a_O^{5/2}]), Phosphate capacity C_P (≡(%P)/[a_P·a_O^{5/2}]) および Manganous capacity C_{Mn} (≡(%Mn)/[a_{Mn}·a_O]) の各値をメタル中の Nb, P, Mn のそれぞれの相互作用助係数の値⁴⁾を用いて求めた。これらの値とスラグ組成の関数、例えば [(%MgO)+(Fe₂O)+(MnO)]/[(%SiO₂)+(P₂O₅)+(Nb₂O₅)](≡B) 比の関係を求めたが、よい直線性は得ることができなかつた。この理由は、NbO_{2.5}, PO_{2.5}, MnO の各活量係数が、CaO を含むスラグ-溶鉄間の V, P, Mn の分配比の実験で得られた値^{5)~7)}と比べて、本スラグ組成では大きく変化しないためと思われる。

Fig. 3 に MnO を含むスラグ系について log L_M (M = Nb, Mn, P) と B 値の関係を図示する。Nb, Mn, P の分配比は L_{Nb} > L_{Mn} > L_P の順で減少し、L_{Nb} の値は B 値に対して依存性を示したが、L_P, L_{Mn} の値は B 値が 2 以上ではほぼ一定である。

4.2 Nb 回収プロセスにおける Nb, P, Mn の分配

先述したように含 Nb 溶鉄から Nb を回収するプロセスには包頭のプロセス¹⁾と金材技研と北京鋼鉄学院の共同研究による新しい連続選択酸化プロセス²⁾がある。

本研究で得られた Nb, P, Mn の分配比と上記プロセ

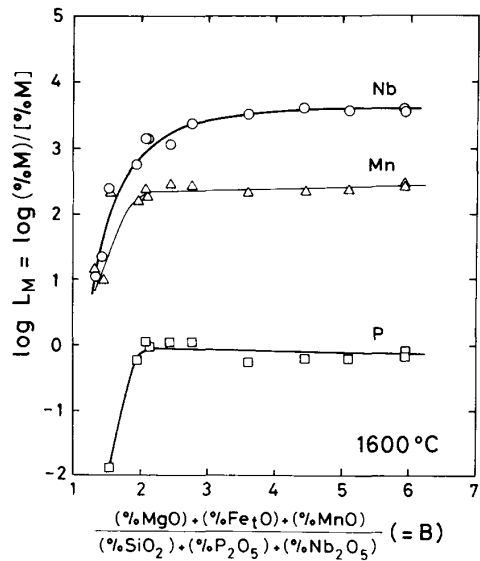


Fig. 3. Relation between log L_M (M = Nb, Mn, P) and B ratio for the slags containing MnO.

スにおけるそれらの値を比較した結果について以下に述べる。

上記プロセスで報告されている Nb, P, Mn の分配比の値¹⁾²⁾⁸⁾は 1360~1420°C で C を 2.6~3.6% 含む溶鉄-スラグ間のデータである。本実験結果とそれらの値を比較するために、つぎの方法により本実験の各分配比を 1400°C における 3% C を含む溶鉄-スラグ間の値に変換した。

Fe-C 融体中の M 成分の活量が溶鉄中のそれと等しいとすると、M 成分の活量係数 f_M を用いて (1) 式が成り立つ。

$$\log \frac{(\%M)}{[M]_{in Fe-C}} = \log \frac{(\%M)}{[M]_{in Fe}} + \log \frac{f_{M in Fe-C}}{f_{M in Fe}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで (1) 式右辺第 2 項は相互作用助係数⁴⁾を用いて (2) 式で表される。

$$\log \frac{f_{M in Fe-C}}{f_{M in Fe}} = e_M^C \cdot [\%C] + r_M^C \cdot [\%C]^2 \dots \dots \dots (2)$$

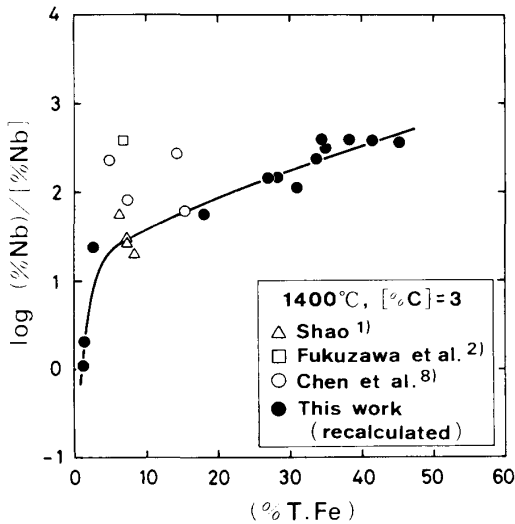
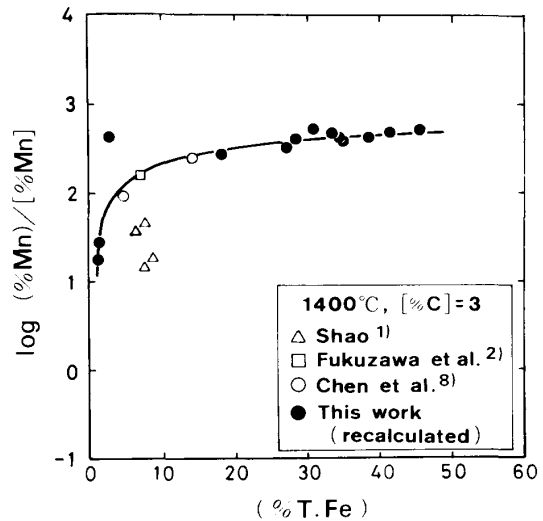
1600°C における分配比の T°C への換算は (3) 式によつた。

$$\log \frac{(\%M)}{[M]_{in Fe-C at T^\circ C}} = \log \frac{(\%M)}{[M]_{in Fe-C at 1600^\circ C}} + a \left(\frac{1}{T+273} - \frac{1}{1873} \right) \dots \dots \dots (3)$$

(3) 式の温度依存性の定数 a 値は、Nb, P, Mn について MgO 飽和 CaO-Fe₂O-SiO₂ 系スラグ-溶鉄間の V⁵⁾, P⁶⁾, Mn⁷⁾ の分配比の 1550~1650°C における温度依存

Table 2. The comparison of the experimental conditions between the present authors and the other investigators (wt %)¹⁾²⁾⁸⁾.

	Temperature (°C)	C	(Nb)	(P ₂ O ₅)	(MnO)	(T.Fe)	(SiO ₂)	(MgO)	(CaO)
SHAO ¹⁾	1 400	3.2	2.4~4.5	2.6~3.1	19~55	6~9	17~21	—	—
FUKUZAWA <i>et al.</i> ²⁾	1 390	3.1	7.3	—	42	7	22	—	—
CHEN <i>et al.</i> ⁸⁾	1 360~1 420	2.6~3.6	1.2~5.5	0.2~1.1	27~32	5~16	34~38	8	13
This work	1 600	0	4.7~12	0~0.3	3~25	1~52	2~37	19~38	0

Fig. 4. Comparison of the present recalculated results for $\log L_{Nb}$ with the other works¹⁾²⁾⁸⁾.Fig. 5. Comparison of the present recalculated results for $\log L_{Mn}$ with the other works¹⁾²⁾⁸⁾.

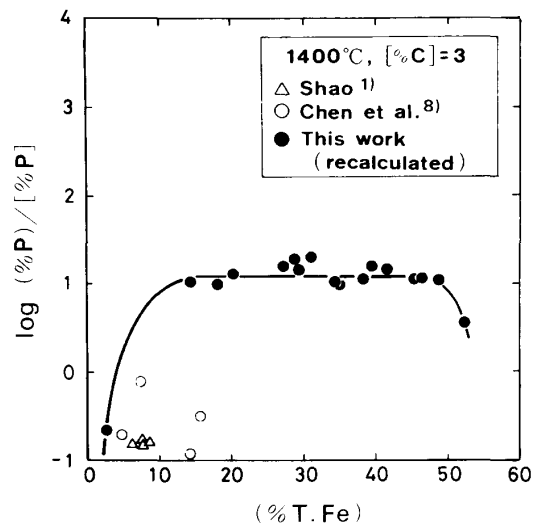
性の値を用いた。Nb, P, Mn についての a 値はそれぞれ 7 370, 11 570 および 7 517 である。

本研究結果から(1)~(3)式によつて [%C]=3, 1 400°C について求めた $\log L_{Nb}$ の値と従来¹⁾²⁾⁸⁾の結果との比較を Fig. 4 に示す。Table 2 に従来¹⁾²⁾⁸⁾の研究者のスラグ組成および実験条件を与える。

SHAO¹⁾ は 5 t の空気横吹き転炉, FUKUZAWA ら²⁾ は 3 t の溶銑を用いた酸素底吹き¹⁾の連続精錬炉 (50 kg/min), CHEN ら⁸⁾ は 3~6 t の酸素底吹き, 上吹きおよび空気横吹き転炉を用いている。CHEN らの実験では CaO を加えているが, C 濃度, 温度, スラグ組成について本研究との若干の違いを考慮すれば, 従来¹⁾²⁾⁸⁾の研究結果は本研究で求められた $\log L_{Nb}$ と T.Fe 濃度の関係とはほぼ一致していることが Fig. 4 からわかる。

Fig. 5 に $\log L_{Mn}$ と T.Fe 濃度の関係を示す。SHAO のデータ¹⁾ は一定 T.Fe 濃度での $\log L_{Mn}$ 値が本研究結果よりも低くなつてゐるが, 他の研究結果²⁾⁸⁾ はよく一致している。

Fig. 6 に示した $\log L_P$ と T.Fe 濃度の関係から従来¹⁾²⁾⁸⁾の研究における $\log L_P$ 値は本研究結果よりも低くなつてゐる。Fig. 4~6 において, Fe/FeO 平衡で決まる酸素ポテンシャル下での各分配比と従来¹⁾²⁾⁸⁾の研究の分配比と

Fig. 6. Comparison of the present recalculated results for $\log L_P$ with the other works¹⁾²⁾⁸⁾.

を比較することにより, 従来¹⁾⁸⁾の研究では Nb, Mn の酸化が P に優先して生じていることがわかつた。

しかし, $\log L_P$ の値は T.Fe 濃度 20% で $\log L_{Mn}$, $\log L_{Nb}$ と比べて約一桁小さいにすぎないことから平衡論的にはこの優先酸化は起こりにくいと考えられる。

一方, 溶銑中のりん濃度が包頭プロセスの場合よりも

1桁低い新しいプロセスでの溶鉄予備処理工程においては、優先酸化条件を選択することにより、りん濃度の低い MnO-NbO_x 系スラグを得る可能性があると思われる。

5. ま と め

MgO 飽和 Fe₂O-SiO₂-NbO_x-MnO-P₂O₅ 系スラグ-溶鉄間の Nb, P, Mn の分配平衡実験を 1600°C で行い以下の結果を得た。

1) スラグ-メタル間の L_{Nb} は全鉄濃度の増加とともに上昇したが L_{Mn} および L_P はほぼ一定値を示した。

2) 各分配比は同一の全鉄濃度において $L_{Nb} > L_{Mn} \gg L_P$ の順であつた。

3) 本実験結果を 1400°C, [%C]=3 の場合に換算して各分配比を求めた。従来の研究結果と比べると、一

定 T.Fe 濃度下では L_P 以外はほぼ一致した。

文 献

- 1) S. XIANGHUA: Iron and Steel, 17 (1982), p. 23, Proc. the 1st Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel, The Chinese Soc. Met., Beijing (1981), p. 183
- 2) A. FUKUZAWA, R. NAKAGAWA, S. YOSHIMATSU, L. ZONGCAI and Z. RONGZHANG: Proc. the 2nd Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel, Iron Steel Inst. Jpn., Tokyo (1983), p. 264
- 3) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1129
- 4) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
- 5) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1532
- 6) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 186
- 7) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 672
- 8) C. YONDING, D. KAIWEN and Q. GUOJUN: Iron and Steel, 16 (1981), p. 10