

# 特別講演

□西山賞受賞記念

## 溶鉄の脱りんの熱力学

佐野信雄

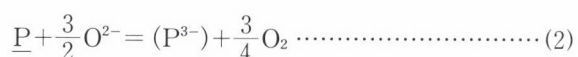
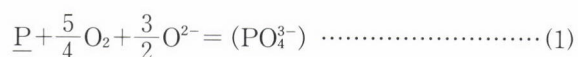
Nobuo Sano

新日本製鐵(株) 顧問  
東京大学 名誉教授

### Thermodynamics of Dephosphorization of Molten Iron

#### 1 脱りんの原理

図1はカルシウムとバリウムのりん化合物の温度、酸素分圧に関する熱力学的安定領域を示したもので、製銑、製鋼条件では $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ のようなりん酸塩が安定であることがわかる<sup>1-3)</sup>。りんよりも酸化しやすいクロム、マンガン等を含む合金鋼を脱りんするためには、 $\text{Ca}_3\text{P}_2$ のようなりん化合物の生成条件を選ばばよい。図2は $P_{\text{P}_2}=2.46 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 、1823Kに置いた41mass%CaO-59mass% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中のりん濃度と酸素分圧の関係を示したもので<sup>4)</sup>、 $P_{\text{O}_2}=10^{-17.6} \text{ atm}$ を境にして、酸素分圧を上げれば $\text{PO}_4^{3-}$ として、下げれば $\text{P}^{3-}$ の形でりん濃度が増加している。これをまとめればりんは酸化脱りん〔(1)式〕と還元脱りん〔(2)式〕の2つの原理に従い除去できることがわかる。



(1)式に基づきりん酸塩キャパシティー  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ が(3)式で定義されている。

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{(\text{wt}\% \text{PO}_4^{3-})}{P_{\text{P}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{5}{4}}} = \frac{a_{\text{O}_2}^{\frac{3}{4}}}{f_{\text{PO}_4^{3-}}} \cdot K_1 \quad \dots\dots\dots (3)$$

これは雰囲気からスラグが吸収できるりん酸塩の量を示すもので、第2項から明らかなように、酸化物イオンの活量、 $a_{\text{O}^{2-}}$ が大、すなわちスラグが塩基性であるほど、また $K_1$ が大、すなわち(1)式が酸化反応であるために、低温ほど大きな値となる。図3に代表的なスラグの $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ を示した。

#### 2 溶鉄脱りんの熱力学

酸化鉄を含むスラグと炭素飽和溶鉄を実験室で直接接触させることは、COが激しく発生するために難しい。このため溶鉄温度では固体である $\gamma$ 鉄とスラグ間のりんの分配平衡を測定し、炭素飽和溶鉄を対象とした値に換算する方法を採用した<sup>5)</sup>。図4の上2本の直線は2つのスラグを対象とした測定値、下の2本は換算値を示す。図5はこの方法で測定した1573KにおけるCaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグと炭素飽和溶鉄のりんの分配平衡値を示す<sup>6)</sup>。2CaO・SiO<sub>2</sub>飽和組成を用いれば、このような単純なスラグで十分脱りん

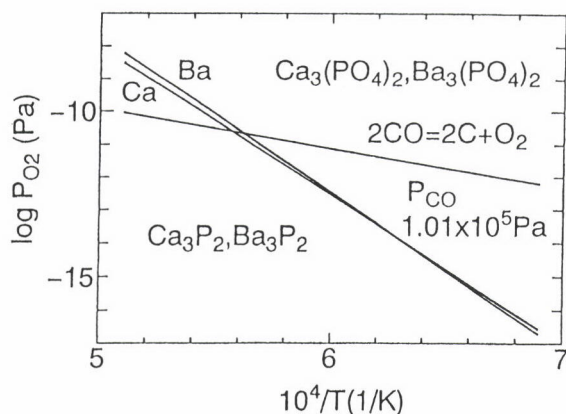


図1 りん酸塩とりん化合物の安定領域

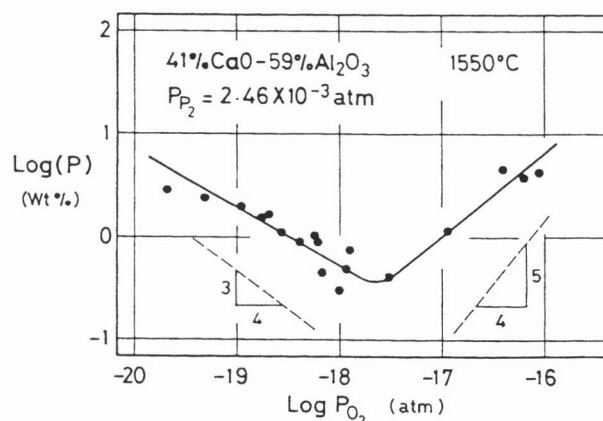
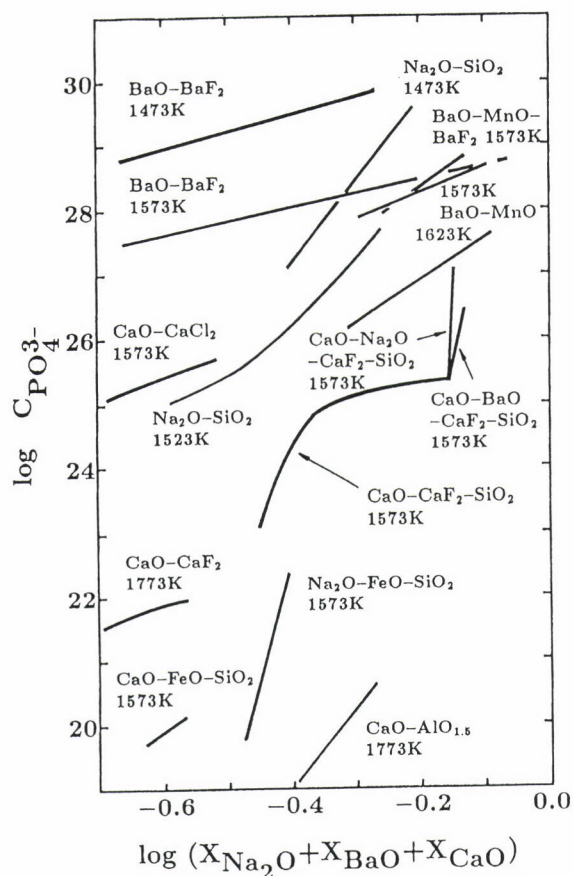


図2 CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 融体のりん含有量と酸素分圧の関係

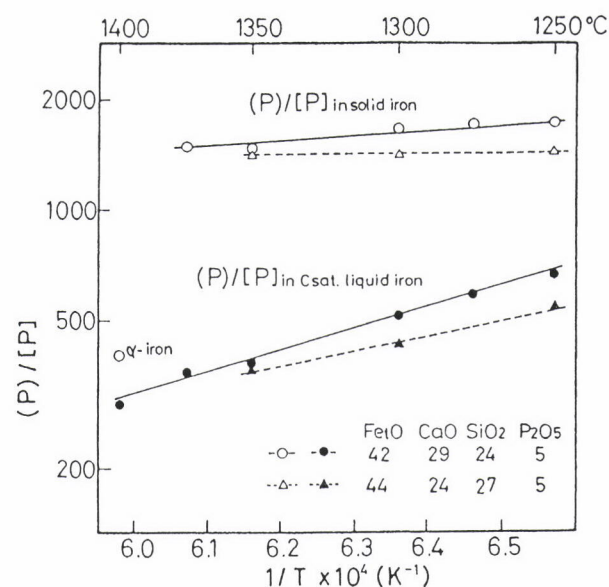
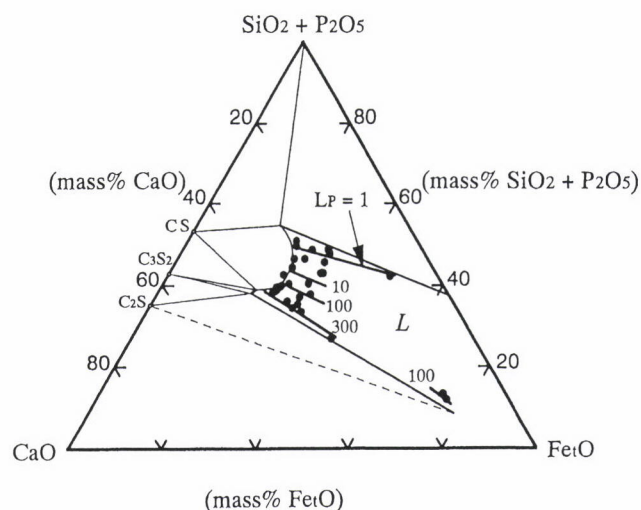
表1 現場溶銑処理スラグの平衡実験の結果

| Slag | Temp.<br>(K)        | log P <sub>O2</sub><br>(atm.) | FeO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | CaF <sub>2</sub> | CaCl <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | MnO  | Lp   | log C <sub>PO4</sub> <sup>3-</sup> | γ <sub>FeO</sub> | γ <sub>MnO</sub> |
|------|---------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------------------------------------|------------------|------------------|
| I    | 1479                | (-14.6)                       | 1.10 | —                              | 42.4 | 17.3             | —                 | 12.5             | 8.21                          | 1.84                           | 0.89 | 2.75 | 326  | —                                  | —                | —                |
|      | after equilibration | 1473                          | 1.10 | 0.01                           | 48.2 | 16.6             | —                 | 13.5             | 10.4                          | 2.28                           | 2.07 | 2.24 | 1400 | 25.2                               | 8.34             | 14.7             |
| II   | 1529                | (-14.9)                       | 2.37 | 2.76                           | 65.6 | 5.1              | 5.9               | 8.0              | 7.84                          | 0.4                            | 0.5  | 1.23 | 156  | —                                  | —                | —                |
|      | after equilibration | 1573                          | 0.13 | —                              | 68.0 | 7.0              | 5.0               | 9.2              | 3.60                          | 0.7                            | 0.5  | 1.11 | 1.24 | 25.6                               | 0.68             | 1.0              |

図3 各種塩基性スラグのC<sub>PO4</sub><sup>3-</sup>

が可能であることを示す。現実によく使われているCaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系スラグの場合はスラグ組成が固液共存域にあるので、CaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>のそれぞれと共存する液体スラグと炭素飽和溶鉄とのりんの分配平衡値をCO雰囲気中で測定し、C<sub>PO4</sub><sup>3-</sup>を算出した。図6に示すように実際のスラグ組成に対応するCaOと3CaO·SiO<sub>2</sub>の両固相と共存する本系スラグのC<sub>PO4</sub><sup>3-</sup>の値は1573Kで10<sup>25.3</sup>である<sup>7)</sup>。

次に2箇所の製鉄所で使われているスラグの平衡値を測定した<sup>5)</sup>(表1)。Iの場合は1479K, Lp=326という現場データのスラグで、これを1473K, P<sub>O2</sub>=10<sup>-14.1</sup>atmの雰囲気中で平衡させたところ、Lp=1400, C<sub>PO4</sub><sup>3-</sup>=10<sup>25.2</sup>を得た。現場でりんの分配平衡が成立していると仮定してスラグとメタ

図4 CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O系スラグと固体および炭素飽和溶鉄間のりんの分配平衡値と温度の関係図5 1573KにおけるCaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O系スラグと炭素飽和溶鉄間のりんの分配平衡値

ル界面の酸素分圧を逆算すると10<sup>-14.6</sup>atmとなった。IIの場合は10<sup>-16.6</sup>atm(C-CO平衡)で平衡実験し、Lp=1.24, C<sub>PO4</sub><sup>3-</sup>=10<sup>25.6</sup>, P<sub>O2</sub>=10<sup>-14.9</sup>atmを得た。これらの事実は両製

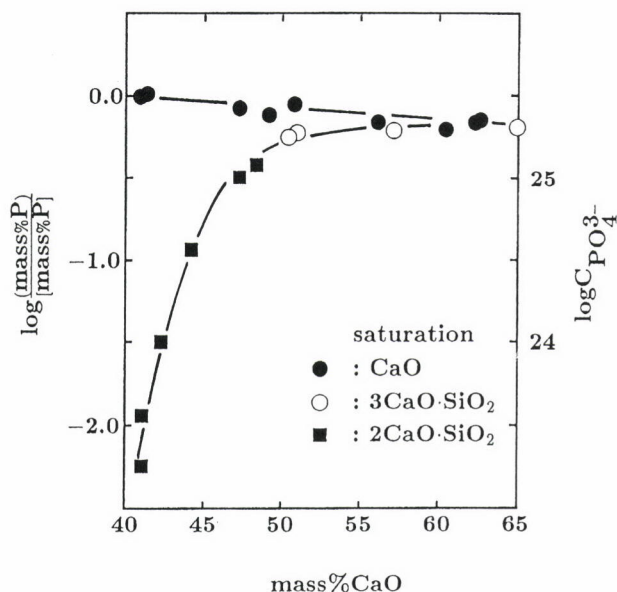


図6 1573K,  $P_{O_2}=10^{-16.6}$ atmにおける各化合物と共存するCaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系スラグと炭素飽和溶鉄間のりんの分配平衡値と $C_{PO_4^{3-}}$

鉄所の溶鉄処理法が多少異なるにしても、ほとんど脱りん能が同じスラグを使い、同じような条件で処理していることを示唆している。また $C_{PO_4^{3-}}$ の値も前述の平衡値に極めて近いことから、スラグ・メタル間ではりん分配は平衡値にほぼ達していると考えられる。界面の酸素分圧はFe-FeOおよびC-CO平衡で決まる値の中間にあり、溶鉄脱りんが安定な平衡条件下で進んでいるものではないことがわかる。この酸素分圧を任意に制御できるような技術開発が望まれるところである。

上記スラグの脱りん能改善を目的に、強塩基性酸化物であるNa<sub>2</sub>O添加の影響を調べた<sup>7)</sup>。実験としてはCaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>飽和スラグにNa<sub>2</sub>Oを添加して炭素飽和溶鉄を接触させるとNa<sub>2</sub>Oの還元反応のため、Naの著しい揮発損失が観察されたので、Pb-Na浴を共存させNaの損失と供給が絶えず進むような動的平衡条件下でりんの分配を測定した。結果は図7に示す通り2.3mass% Na<sub>2</sub>O添加でLpは1桁上昇し、別の測定からCaO飽和条件では、この濃度のNa<sub>2</sub>Oでも50mass% Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>スラグと同じ活量を持つことが判明した。このNa<sub>2</sub>O添加の著しい精錬効果はS, Ti, V, Nbの除去とMnの歩留まりの向上にも観察された。

表1に見られるように溶鉄処理にはCaF<sub>2</sub>を併用することが多いので、これが単に媒溶剤なのか熱力学的にも脱りんに寄与するののかを知るために、フルオロアパタイト3(3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)·CaF<sub>2</sub>の生成エネルギーを測定し(4)式を得た。

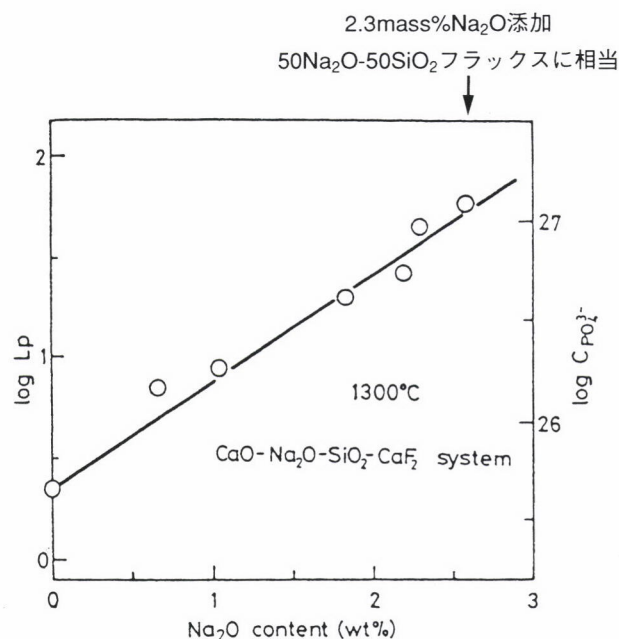
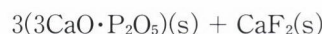


図7 1573KにおけるCaO, 3CaO·SiO<sub>2</sub>両相飽和CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系スラグへのNa<sub>2</sub>O添加量と $C_{PO_4^{3-}}$ の関係



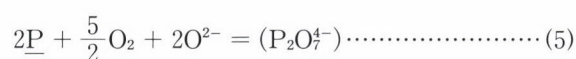
$$\Delta G^0 = -693,000 + 338T \text{ J/mol} \dots\dots\dots (4)$$

これから1573Kにおけるフルオロアパタイト中のCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の活量として0.016と1よりかなり低い値が得られた。これはCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>がCaF<sub>2</sub>と結合することにより安定化することを意味するので、CaF<sub>2</sub>は熱力学的にも脱りんに寄与すると言えよう。

表1に示すように一部の製鉄所ではCaCl<sub>2</sub>が併用されていたので、前記スラグ組成のCaF<sub>2</sub>をCaCl<sub>2</sub>に置換した際の影響を調べた<sup>8)</sup>。図8のように、CaCl<sub>2</sub>はCaF<sub>2</sub>に比べ熱力学的脱りん効果は劣るが、融点をはるかに低いために、溶媒としての効果は見逃せないだろう。しかしこのようなハロゲン化物を使用し続けることは将来の環境規制を考えた時に問題なしとは言えないので、何らかの代替技術の開発が急務と考える。

### 3 スラグの中のりんの形態

スラグとメタルのりんの分配に関する現場データについて  $\frac{(P)}{P}$  と  $\frac{(P)}{P^2}$  の2通りの表示法が散見される。これはスラグがイオン融体であると考えた時、前者は(1)式、後者は(5)式に対応する。



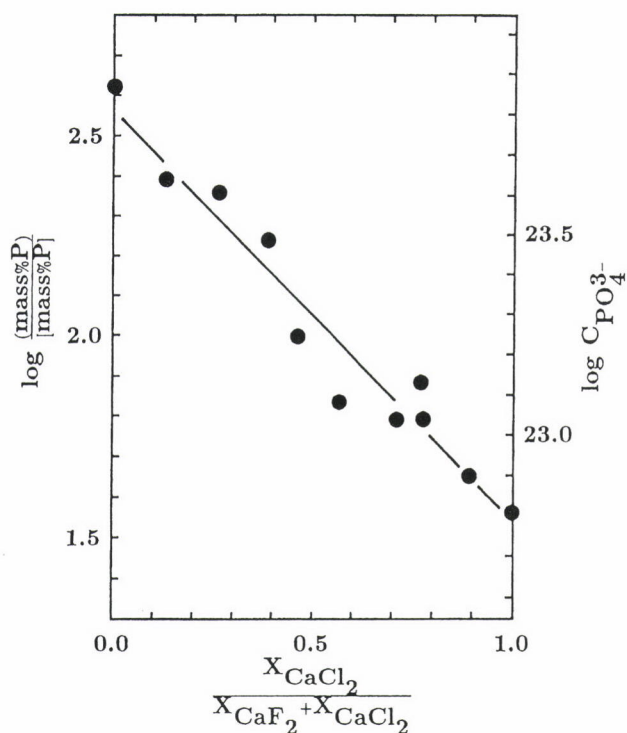


図8 1673KにおけるCaO, 3CaO・SiO<sub>2</sub>両相飽和CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系スラグ中CaF<sub>2</sub>をCaCl<sub>2</sub>に置換した際のCpo<sub>4</sub><sup>3-</sup>の変化

すなわち、りん酸のスラグ中における重合の程度によって記述法が異なることを意味する。りん分配比をスラグ中のりん濃度の関数とした時、

$$(1) \text{ 式の場合} \quad \log \frac{(P)}{P} = \text{constant} \quad \cdots \cdots (6)$$

$$(5) \text{ 式の場合} \quad \log \frac{(P)}{P} = \frac{1}{2} \log(P) + \text{constant} \quad \cdots \cdots (7)$$

と表されるので  $\frac{(P)}{P}$  と  $(P)$  の対数関係を調べれば、両式のいずれが妥当であるかが判明する<sup>9)</sup>。図9は前述のCaO, 3CaO・SiO<sub>2</sub>飽和のCaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>(1573K), 20mass%CaO-35mass%Na<sub>2</sub>O-45mass%SiO<sub>2</sub>(1473K)の場合についての結果を示した。前者の場合、 $(P)$ が約2%までの低濃度では(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)が、それ以上Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>飽和までは(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>)が最も安定なイオン種であることが推定される。この臨界濃度は当然スラグの成分や温度に依存し、後者のスラグの場合は、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>飽和までのかなりの広い濃度範囲に亘ってPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>が安定種であることがわかる。図10は前者のスラグの場合、低・高濃度のりんレベルにおいて、りん分配の酸素分圧依存性が(1)、(5)式に矛盾しないことを確認したものである。

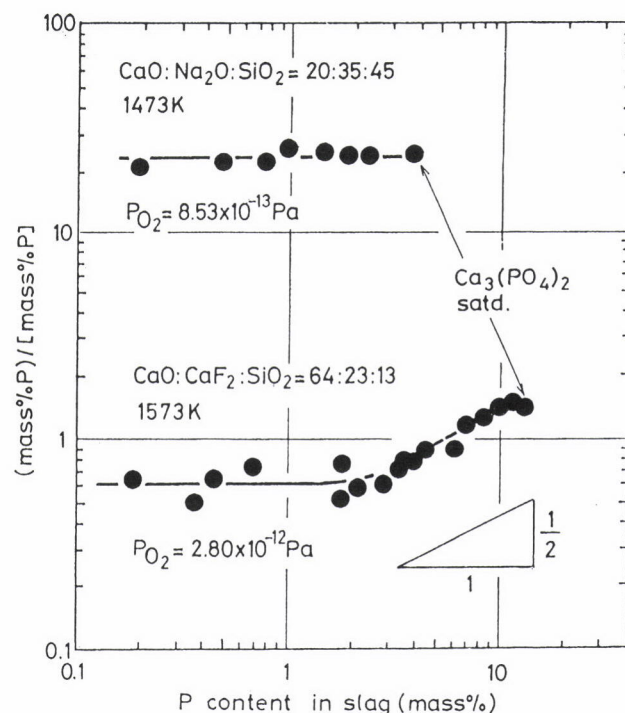


図9 りんの分配平衡値に及ぼすスラグ中りん濃度の影響

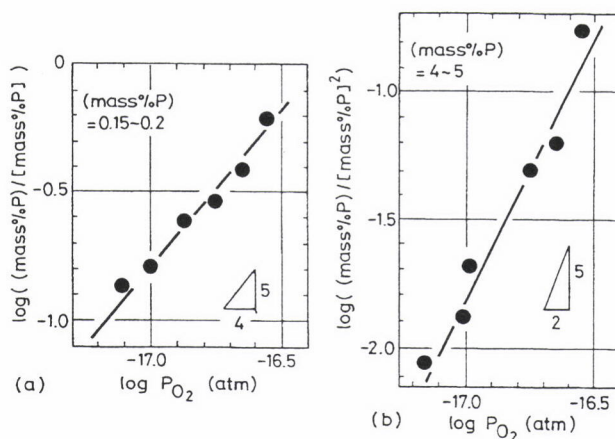


図10 2つのりん濃度レベルでのりん分配平衡値と酸素分圧の関係(CaO, 3CaO・SiO<sub>2</sub>両相飽和CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系スラグ, 1573K)

## 4 溶鋼の脱りん

製鋼スラグの典型的スラグ系であるCaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系において、CaO飽和組成のスラグと溶鉄の1873Kにおけるりん分配平均値およびCpo<sub>4</sub><sup>3-</sup>の値を図11<sup>10)</sup>に示す。CaO飽和のSiO<sub>2</sub>含有量を増加すると(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が低下する)Lpの値はかなり大きくなり、最大1250に達する。この値がなかなか実現されていないのは、実際のスラグがMgO飽和であるのと、攪拌が十分でないことに起因するのであろう。

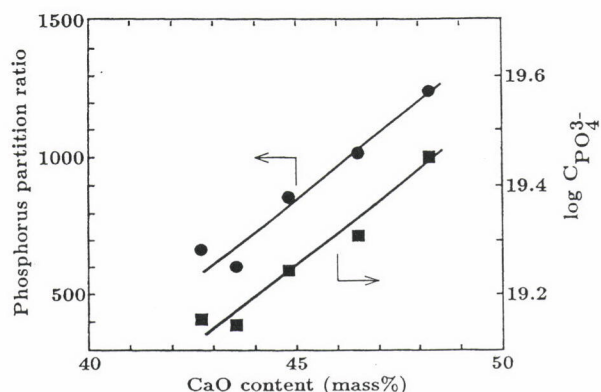


図11 1873KにおけるCaO飽和-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O系スラグと溶鉄間のりんの分配平衡値

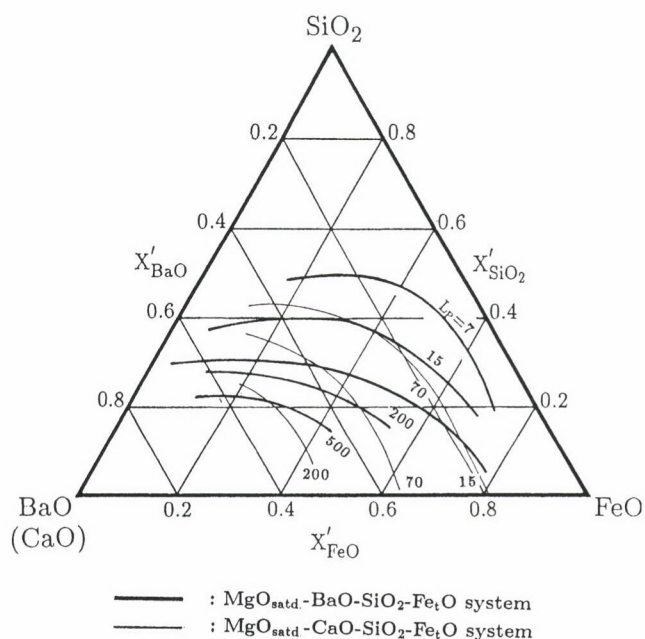


図12 MgO飽和-BaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O系及びMgO飽和-CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O系スラグと溶鉄間のりんの分配平衡値の比較(1873K)

MgO飽和スラグの脱りん能を向上させるためMgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O系のCaOをBaOで置換した結果を図12<sup>11)</sup>に、MgO飽和をCaO飽和に変えた場合のBaOの添加効果を図13<sup>10)</sup>に示す。いずれもBaOの著しい効果が確かめられたが、残念ながらBaOのコスト高および毒性の理由で実用化は難しい。また、BaOの有無に関わらずCaO飽和条件の方がMgO飽和に比べて脱りん効果はるかに大きいことがわかる。

図14には、各種のCaO飽和スラグの1873Kにおける $C_{PO_4^{3-}}$ の値を示した<sup>10)</sup>。CaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O系は、理論的にも最高の脱りんスラグであるが、CaF<sub>2</sub>をBaOで置換しても同様の効果を持つことがわかる。

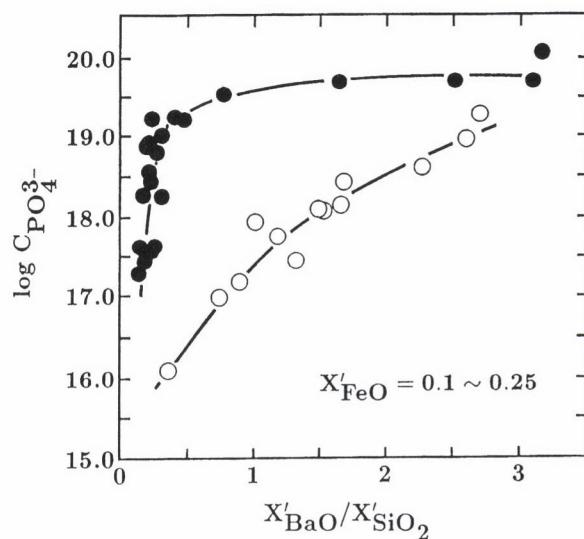


図13 MgO飽和-BaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O系スラグ及びCaO飽和-BaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O系スラグと溶鉄間のりんの分配平衡値の比較(1873K)

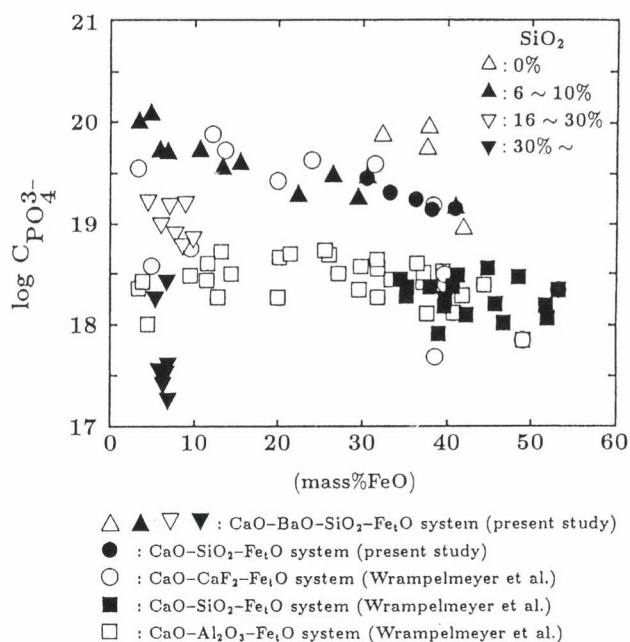


図14 各種CaO飽和スラグの1873Kにおける $C_{PO_4^{3-}}$

以上、普通鋼のかかわる脱りんに限って述べてきたが、クロム、マンガンのような酸化しやすい合金元素を含む場合は、更に高塩基性スラグを用いて酸化脱りんするか、冒頭に述べた還元脱りんが考えられる。ただし後者の場合は、りん化合物が有毒でありコスト高のため実用化はかなり難しい。

## 5 おわりに

本文は西山賞受賞講演会での講演内容をまとめたものである。著者が研究室で10数年にわたって取り上げてきた本テーマに関する研究内容の一部を紹介したもので、従事された卒業生、職員の皆さんにこの場をかりて感謝したい。

### 参考文献

- 1) D. J. Min and N. Sano : Metall. Trans. B., 19B (1988), 433.
- 2) T. Wakasugi and N. Sano : ibid., 20B(1989), 431.
- 3) A. Tagaya, Y. Nabika, T. Hashimoto, F. Tsukihashi and N. Sano : I&SM., 63(1991), 69.
- 4) H. Momokawa and N. Sano : Metall. Trans. B., 13B(1982), 643.
- 5) 伊藤公久, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 67(1981), 2131.
- 6) J. Im, K. Morita and N. Sano : ISIJ Int., 36(1996), 517.
- 7) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 71(1985), 693.
- 8) N. Sano, F. Tsukihashi and A. Tagaya : ISIJ Int., 31(1991), 1345.
- 9) A. Tagaya, H. Chiba, F. Tsukihashi and N. Sano : Metall. Trans. B., 22B(1991), 499.
- 10) S. Nakamura, F. Tsukihashi and N. Sano : ISIJ Int., 33(1993), 53.
- 11) 折本 隆, 月橋文孝, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 78(1992), 239.

(1998年4月22日受付)