

ÜBER EIN ÄTZVERFAHREN ZUR SCHNELLEN BESTIMMUNG VON  
APATIT IN PHOSPHATHALTIGEN LD-SCHLACKEN

R.EULER

(Metallurgische Abteilung der Fried.Krupp Hüttenwerke AG,  
Werk Rheinhausen)

Bei der Umstellung der Schlackenwirtschaft der beim Verblasen von phosphorreicherem Roheisen anfallenden LD-Schlacken auf gleislose Abfuhr mit schneller Abkühlung in einem Schlackenbett fiel die Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure im Thomasmehl ab. Mineralogische Untersuchungen an den Konverterschlacken und an den Bettschlacken sollten die Gründe für die schlechtere Löslichkeit aufzeigen. Röntgenaufnahmen ergaben, daß Konverter- und Bettschlacken aus den gut löslichen Phosphatträgern Silicoarnotit (S-Phase) und Nagelschmidtit (R-Phase) neben Wüstit, Dicalciumferrit und freiem Kalk bestanden. Schlecht lösliche Phasen konnten so nicht gefunden werden. Mikroskopische Auflichtuntersuchungen von Schlackenanschliffen ließen den in Zitronensäure unlöslichen Apatit erkennen, der in einigen Schmelzen in geringer Menge vorhanden war. Es zeigte sich eine Abhängigkeit der Zitronensäurelöslichkeit der Schlacke vom Apatitgehalt.

Als Schnellmethode zum Erkennen vom Apatit ist eine Ätzung der Anschliffe 15 sec mit verdünnter Salzsäure 1 : 30 geeignet. Nur Apatit und Wüstit bleiben sichtbar, alle anderen Schlackenphasen werden gelöst. Mit Hilfe dieser Ätzung sind auch Spuren von Apatit schnell und sicher in phosphathaltigen LD-Schlacken anzusprechen.

Chemische Fluorbestimmungen zeigten eine Abhängigkeit des Apatitgehaltes und damit der Löslichkeit vom Fluor-

gehalt der Schlacke. Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde ergaben, daß das in der Schlacke vorhandene Fluor im Apatit gebunden ist. Die im Apatit festgestellte Fluormasse entspricht dem stöchiometrisch errechneten Gehalt eines Fluorapatits.

Betriebliche Maßnahmen nach dieser Untersuchung sorgten dafür, daß kein Fluor mehr in die Schlacke gelangen kann und ergaben eine fast vollständige Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure in der Schlacke.

#### ON A CAUSTIC PROCESS WITH A VIEW TO QUICKLY DISCOVERING APATITE IN PHOSPHORIC LD-SLAGS

In the conversion of the management of LD-slags from blowing phosphoric pig-iron on to non-rail dispatch under quick cooling into slagbeds the citric acid solubility of the phosphoric acid in the ground Thomas slag diminished. Mineralogical tests of the converter-slag as well as the bed-slag were carried out to discover the reasons for the diminished solubility. Röntgenograms demonstrated that the converter-slags and bed-slags consisted of the easily soluble carriers of phosphates silicocarnotite (S-phase) and Nagelschmidite (R-phase) apart from Wüstite, Dicalciumferrite and free lime. Phases of poor solubility have not been found this way. Microscopic incident-light checks of polished surfaces of slags showed up apatite indissoluble in citric

acid, which was present in small quantities in some of the smelts. A dependency of the citric-acid solubility of the slag from the apatite content was discovered.

For a quick method of discovering apatite a corrosion of polished surfaces with a weak solution of hydrochloric acid 1 : 30 for 15 seconds serves best. Only apatite und Wüstite remain visible, all other slag-phases are dissolved. With the aid of this corrosion traces of apatite can also easily and quickly be detected in phosphoric LD-slugs.

Chemical determination of fluoride showed a dependency of apatite-content, and with it of solubility, from the F-contents of the slag. Tests with the electronic microprobe showed that the fluoride present in the slag is combined with apatite. The quantity of fluoride established in the apatite corresponds to the content in fluoride apatite as calculated stochiometrically.

After these tests precaution measures in the plant provided that fluoride could no longer find its way into the slag so that a nearly hundred per cent citric acid solubility of the phosphoric acid in the slag was the result.

#### A PROPOS D'UNE TECHNIQUE DE CORROSION POUR LA DETERMINATION RAPIDE DE L'APATITE DANS LES SCORIES LD PHOSPHORIQUES

Au cours du passage d'un dispositif d'évacuation du laitier LD, provenant du soufflage de fer brut riche en phosphore, à un système sans rails avec refroidissement rapide dans un lit de scories, nous avons constaté

une diminution de la solubilité citrique de l'acide phosphorique dans la scorie Thomas. Des examens minéralogiques du laitier de convertisseur et des scories du lit devaient montrer les raisons de la mauvaise solubilité. Des radiographies révélèrent que les scories du convertisseur et du lit étaient composées des supports de phosphate bien solubles silicocarnotite (phase S) et de nagelschmidtite (phase R), à côté de wustite, ferrite bicalcique et de chaux libre. La microscopie par réflexion de coupes polies de scories ont permis d'identifier l'apatite insoluble dans l'acide citrique qui était contenue en quantité réduite dans quelques fusions. Il s'avérait que la solubilité des scories dans l'acide citrique était fonction de la teneur en apatite.

Une méthode rapide pour permettre en évidence l'apatite consiste dans une application d'acide chlorhydrique dilué 1 : 30 pendant 15 secondes sur les coupes polies. Seulement l'apatite et le wustite restent visibles, toutes les autres phases des scories sont dissoutes. A l'aide de cette méthode, on peut aussi reconnaître rapidement et sûrement des traces d'apatite dans les scories LD phosphoriques.

Les déterminations chimiques du fluor montrent que la teneur en apatite, et de ce fait la solubilité, sont fonction de la teneur en fluor des scories. Les examens avec la micro-sonde à faisceau électronique ont montré que le fluor contenu dans les scories est fixé à l'apatite. La quantité de fluor constatée dans l'apatite correspond à la teneur calculée stoechiométriquement dans une fluorure d'apatite.

Les mesures prises après cet examen supprimaient la pénétration de fluor dans les scories, et conduisaient à

une solubilité citrique presque totale de l'acide  
phosphorique dans les scories.