

論 文

UDC 669.046.582 : 669.046.546.2

Na₂O-SiO₂ 系スラグ中の硫黄の状態および硫黄と鉄の相互作用岩本 信也*・巻野勇喜雄*²・西村 泰輔*³State of Sulphur and Sulphur-iron Interaction in Na₂O-SiO₂ Slags

Nobuya IWAMOTO, Yukio MAKINO, and Taisuke NISHIMURA

Synopsis :

From the standpoint of external desulphurization, state of sulphur and sulphur-iron interaction in Na₂O-SiO₂ slags were investigated by optical absorption, electron spin resonance (ESR) and S K_α X-ray emission spectroscopies. An optical absorption was observed near 24 000 cm⁻¹ in the slags produced in the intermediately ($P_{O_2}=10^{-5.1}$ atm.) and strongly ($P_{O_2}=10^{-6.7}$ atm.) reducing atmospheres. The absorption was assigned to polysulphide ions consisting of several sulphurs. Fe³⁺-S²⁻ interaction was suggested from the increase of the intensity of ESR absorption near $g=6.0$ in the slags produced in the strongly reducing atmosphere. Chemical shift study of S K_α X-rays in the slags indicated that sulphur atoms are in the form of S⁶⁺ ions in oxidizing condition ($P_{O_2}=0.21$ atm.) and in the mixed state of S⁶⁺ and S⁰ in the reducing conditions. It was concluded from these results that, in Na₂O-SiO₂ slags, polysulphide ions such as S₇⁻ are formed as intermediate stage with reducing partial oxygen pressure of atmosphere. Further, it was indicated that Fe³⁺-S²⁻ interaction begins to occur in the vicinity of $P_{O_2}=10^{-6}\sim 10^{-7}$ atm.

1. 緒 言

近年、高品質の鉄鋼材料の要請から低硫黄のものが望まれている。しかしながら、低品位の鉄鉱石などを使用する場合には溶銑中の硫黄量は高くなる。このような原材料の制約から引き起こされる鋼の硫黄量の上昇のために、在来の転炉製鋼法で溶鋼の低硫黄化を計ることは次第に困難になりつつある。このため、種々の炉外脱硫法により溶銑の低硫黄化を計ることが試みられている¹⁾²⁾。現在、脱硫剤として Na₂CO₃ や Na₂O を含むスラグがよく使用されているが、その有効性に関する基礎的な見解は十分に得られていない。Na₂O 系スラグの脱硫剤としての有効性は Na₂O 系スラグにおける硫黄の状態と密接に関係すると考えられる。本研究では、Na₂O-SiO₂ 系スラグにおける硫黄の状態および鉄イオンと硫黄の相互作用を光学吸収法(可視・近赤外吸収)、電子スピン共鳴法 (ESR) および硫黄の K_α 蛍光 X 線の化学シフト法を用いて研究した。

2. 実験方法

スラグは化学試薬特級の SiO₂, Na₂CO₃, Na₂SO₄ および Fe₂O₃ を用いて作製した。これらの試薬を所定の比に正確に秤量し、メノウの乳鉢中でアセトンに浸漬しながら十分に混合した。十分に乾燥した後、白金るつぼ中で 1600°C に加熱して溶融を行った。Na₂O/SiO₂=1/9 のスラグを作製する場合には白金ロジウム (13% Rh) 合金のるつぼを用い、溶融温度を 1700°C とした。雰囲気酸素分圧の制御は CO/CO₂ 混合ガスを用いて行った。本研究では炉外脱硫におけるスラグ中で非平衡にある硫黄の状態分析を目的としているので、溶融時間を 1 h に固定してスラグを作製した。これらのスラグを溶融状態で 1 h 保持後大気中あるいは雰囲気ガス中で室温にもちかたして冷却した。本研究では低酸素分圧下におけるスラグ中の非平衡下にある硫黄の状態および硫黄と鉄イオンの相互作用に注目している。したがって、出発物質として硫化物を選択することは低酸素分圧下で生じると予想される S²⁻ イオンと区別できない。それ故、本研究では原子価の高い硫黄を含む化合物、すなわち、硫酸

昭和 55 年 7 月 11 日受付 (Received July 11, 1980)

* 大阪大学溶接工学研究所 工博 (Welding Research Institute, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

*² 大阪大学溶接工学研究所 (Welding Research Institute, Osaka University)*³ 大阪大学大学院(現: 本田技研工業(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Honda Motor Co., Ltd.)

塩の形で添加した。また、非平衡下の硫黄の状態研究であるので、硫黄分圧は制御しなかつた。

光学吸収測定用の試料は SiC (最小粒径約 30 μ) および Al₂O₃ (最小粒径 0.5 μ) を用いて円板状に研磨したスラグを用いた。光学吸収測定においては、一般に、ある特定イオンの吸光係数で吸収強度を表現する。本研究においては硫黄の吸光係数で光学吸収スペクトルの強度を表現しなければならない。しかしながら、過去の研究結果を考慮すると³⁾、スラグ中の硫黄の状態は2種類以上存在する場合が考えられる。さらに、異なる状態にある硫黄がすべて着色イオンであるとは限らない。それゆえ、本研究では便宜上吸収ピークの帰属の明らかな鉄イオン濃度を用いて吸光係数を求めた。

ESR 測定用の試料にはスラグをメノウの乳鉢中で粉碎し、石英管中に真空封入したものを用いた。SK_α 蛍光 X 線の化学シフトの測定には光学吸収測定に用いたスラグをそのままあるいは粉末にして使用した。以下に光学吸収、ESR および SK_α 蛍光 X 線の測定条件を示す。

〈光学吸収測定〉

波長域 340 nm~2 600 nm, 方法 透過法
試料形状 円板 (試料厚さ 1 mm~2 mm),
分光器 日立 323 型

〈ESR 測定〉

磁場範囲 0~7 000 ガウス, 方法 X-バンド
変調磁場・変調周波数 20 ガウス×100 kHz
分光器 バリアンE-109 型

Table 1. Substantial contents of sulphur in soda silicate slags.

P _{O₂}	Na ₂ O/ SiO ₂	Initial additi- ve content		Sulphur content wt%	Speci- men No.
		Na ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃		
0.21 (atm)	1/9	mol%	mol%	wt%	1
	4/6	5.0	0.0	0.02	2
		5.0	0.0	0.34	
	1/9	5.0	0.2	0.02	3
	2/8	5.0	0.2	0.16	4
	3/7	5.0	0.2	0.14	5
	4/6	5.0	0.2	0.34	6
10 ^{-5.1} (atm)	1/9	2.0	0.2	0.02	7
	2/8	2.0	0.2	0.06	8
	3/7	2.0	0.2	0.14	9
	4/6	2.0	0.2	0.04	10
10 ^{-6.7} (atm)	1/9	2.0	0.0	0.04	11
	4/6	2.0	0.0	0.18	12
	1/9	2.0	0.2	0.02	13
	2/8	2.0	0.2	0.10	14
	3/7	2.0	0.2	0.07	15
	4/6	2.0	0.2	0.20	16

〈SK_α 蛍光 X 線の化学シフト測定〉

対陰極 Rh, 電流・電圧 50 kV×40 mA,
試料形状 円柱または粉末, 方法 定時法 (80 s)

3. 実験結果

3.1 Na₂O-SiO₂ 系スラグ中の硫黄の分析

Table 1 に高周波加熱法による硫黄の分析結果を Na₂SO₄ の初期添加量と共に示す。硫黄の実質含有量は酸素分圧の相違にあまり依存せず、スラグの Na₂O/SiO₂ 比に大きく依存した。とくに、Na₂O/SiO₂=1/9 のスラグでは熔融温度が高いことから、実質の硫黄含有量は最も低くて 0.02 wt% となつた。

3.2 光学吸収測定

3.2.1 硫黄のみを含む Na₂O-SiO₂ 系スラグ

本研究では鉄と硫黄を含むスラグ中の硫黄の状態を重要視したので、光学吸収スペクトルの組成依存性および酸素分圧依存性とも詳細に検討しなかつた。Fig. 1 に若干のスラグから得られた吸収スペクトルを示す。大気中で作製されたスラグでは硫黄と鉄を含まない母スラグそのものに由来する近紫外領域の吸収を除くと、全く吸収がみとめられなかつた。これに対して、酸素分圧 (P_{O₂}) が 10^{-6.7} atm と強還元性の場合には、24 000 cm⁻¹ 付近に肩あるいは弱い吸収が観測された。

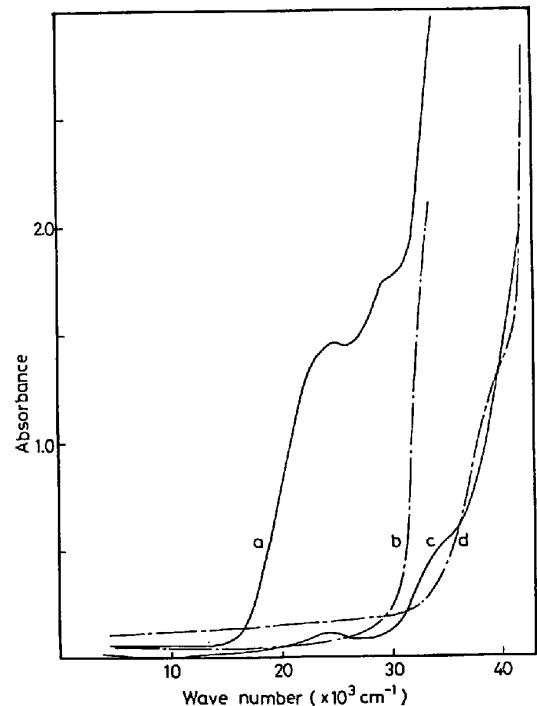


Fig. 1. Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur.
a: No. 12 slag, b: No. 2 slag, c: No. 11 slag, d: No. 1 slag.

3.2.2 硫黄と鉄を含む Na₂O-SiO₂ 系スラグ

本研究においては Na₂O/SiO₂ 比および P_{O₂} 依存性を検討した. Fig. 2 より Fig. 5 にこれらの結果を示した. 大気中で作製されたスラグでは, 上記の近紫外領域

の吸収を除くと, 10 000 cm⁻¹ 付近に一つの吸収がみとめられた. P_{O₂} を低下させていくと, 10 000 cm⁻¹ 付近

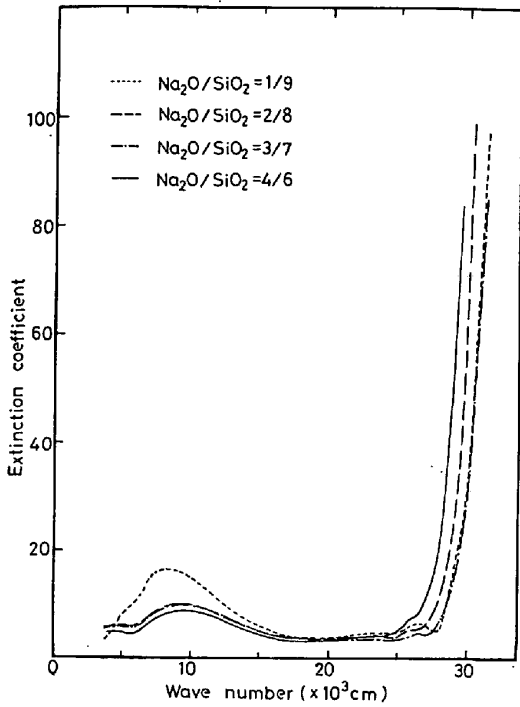


Fig. 2. Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur and iron produced in air.

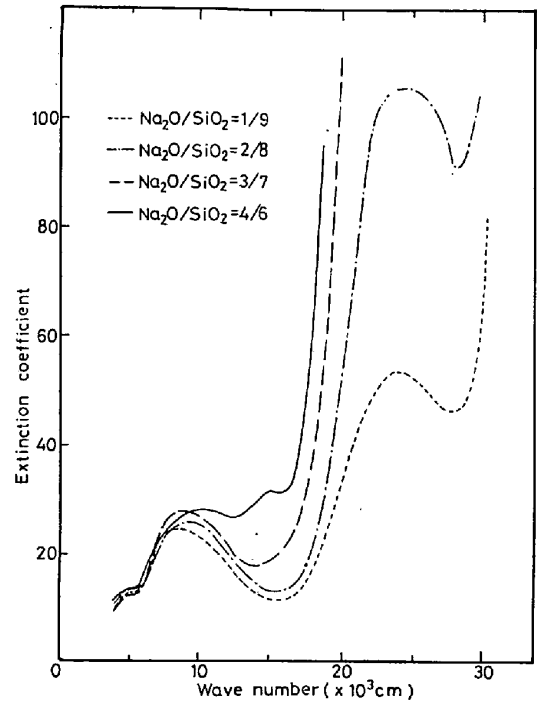


Fig. 4. Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur and iron produced in the CO/CO₂/mixed gas with P_{O₂} = 10^{-6.7} atm.

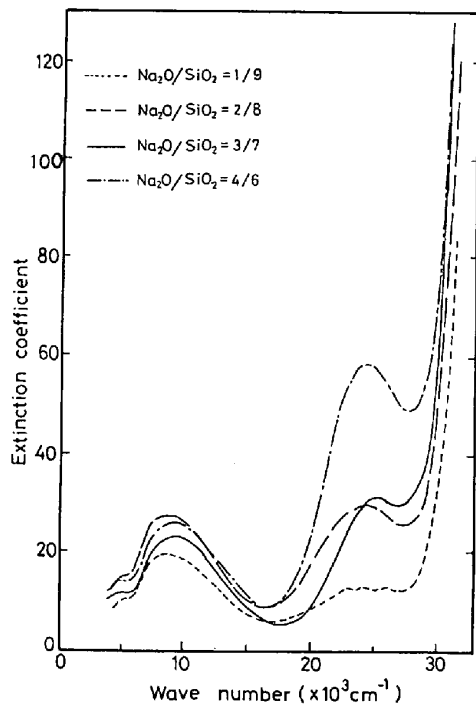


Fig. 3. Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur and iron produced in the CO/CO₂ mixed gas with P_{O₂} = 10^{-5.1} atm.

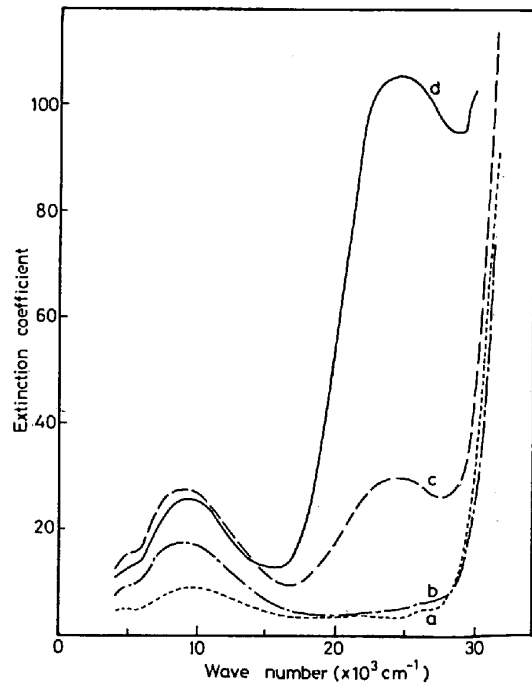


Fig. 5. Dependence of optical absorption spectra upon partial oxygen pressure in the 2Na₂O·8SiO₂ slags with sulphur and iron. a: No. 4 slag, b: Fe₂O₃ 0.2 mol%, Na₂SO₄ 5 mol%, P_{O₂} = 10^{-2.2} atm., c: No. 8 slag, d: No. 14 slag.

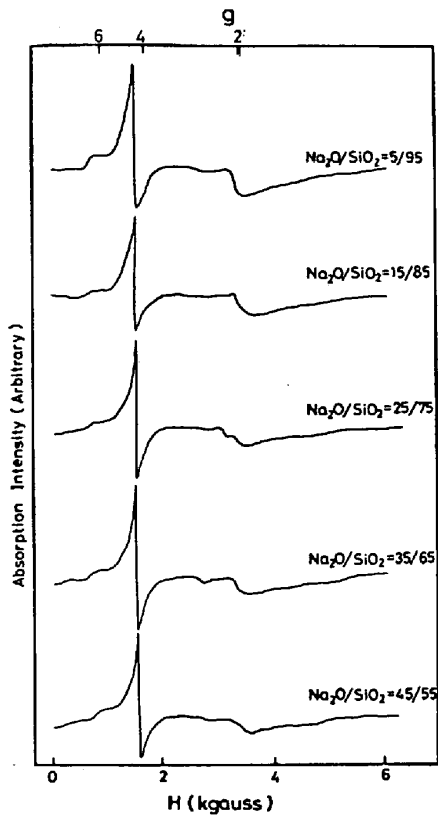


Fig. 6. ESR spectra of soda silicate slags with iron and no sulphur produced in air.

の吸収のほか、 $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近に強い吸収がみとめられた。この吸収は $P_{\text{O}_2}=10^{-5.1}\text{ atm}$ の場合には $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比の相違による影響はあまりみとめられなかったが、 $P_{\text{O}_2}=10^{-6.7}\text{ atm}$ の場合にはその強度は $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比に依存した。

3.3 ESR 測定

Fig. 6 に硫黄を含まず、鉄イオンのみを含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグの ESR スペクトルを示す。 $g \approx 4.3$ ($H \approx 1\,600$ ガウス) に強く鋭い吸収がみとめられ、また、 $g \approx 6.0$ ($H \approx 1\,050$ ガウス) および $g \approx 2.0$ ($H \approx 3\,400$ ガウス) には弱いあるいは幅の広い吸収がみとめられた。次に、大気中あるいは $P_{\text{O}_2}=10^{-5.1}\text{ atm}$ の $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス中で作製した硫黄と鉄イオンを含むスラグから得られた ESR スペクトルを Fig. 7 と Fig. 8 に示す。これらの図から明らかなように、 $P_{\text{O}_2}=10^{-5.1}\text{ atm}$ なる雰囲気で作製されたスラグの場合に $g \approx 2.0$ の吸収に少しの乱れが観察された以外、Fig. 6 の結果とほとんど同じであった。 $P_{\text{O}_2}=10^{-6.7}\text{ atm}$ の雰囲気中で作製されたスラグでは、Fig. 9 に示すように、 $g \approx 6.0$ の付近の吸収の強度の増加が観察された。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1/9$ のスラグではスペクトルの様相が非常に変化し、 $g \approx 6.0$ の吸収は消失して $g \approx 2.0$ の吸収が大きくなった。また、これらの変化に対応して $g \approx 4.3$ の吸収の強度が減少した。

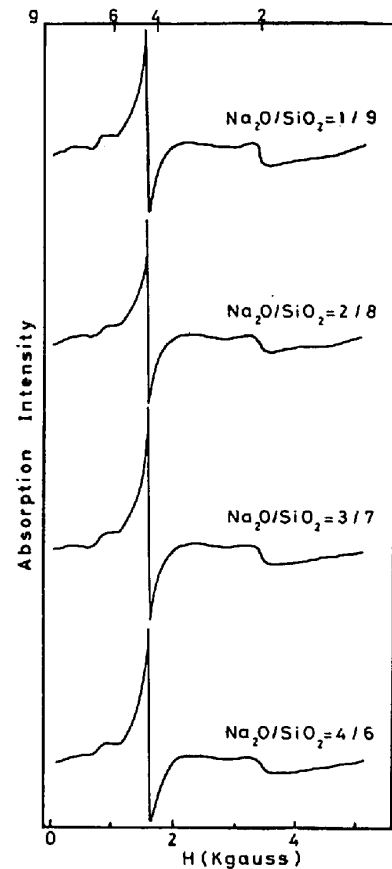


Fig. 7. ESR spectra of soda silicate slags with iron and sulphur produced in air.

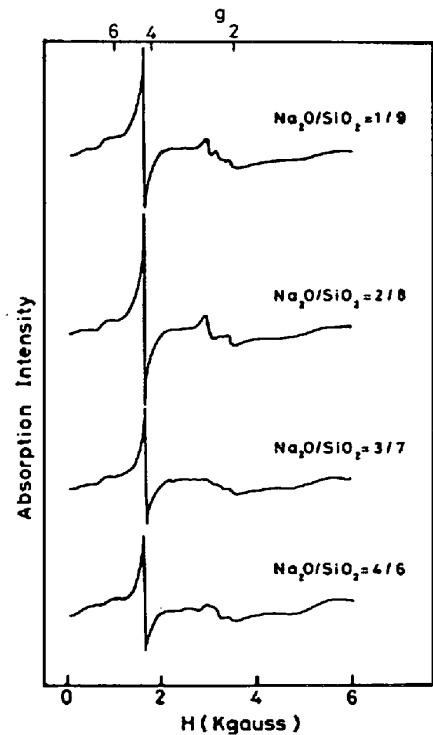


Fig. 8. ESR spectra of soda silicate slags with iron and sulphur produced in the CO/CO_2 mixed gas with $P_{\text{O}_2}=10^{-5.1}\text{ atm}$.

3.4 SK_α 蛍光 X 線の化学シフト

本研究では鉄イオンと硫黄を含む Na₂O-SiO₂ スラグの SK_α 蛍光 X 線の化学シフトを測定した。その結果を Fig. 10 および Table 2 に示す。大気中で作製したスラグの化学シフト量は CaSO₄ の値とほぼ同じ値を示し、P_{O₂} = 10^{-6.7} atm の雰囲気中で作製したスラグの化学シフト量は元素硫黄の化学シフト量と CaSO₄ の化学シフト量の中間の値に近いことが示された。Na₂O/SiO₂ 比に対する依存性はその比が 1/9 と 4/6 のスラグしか測定しなかつたが、ほとんど変化しないことがみとめられた。

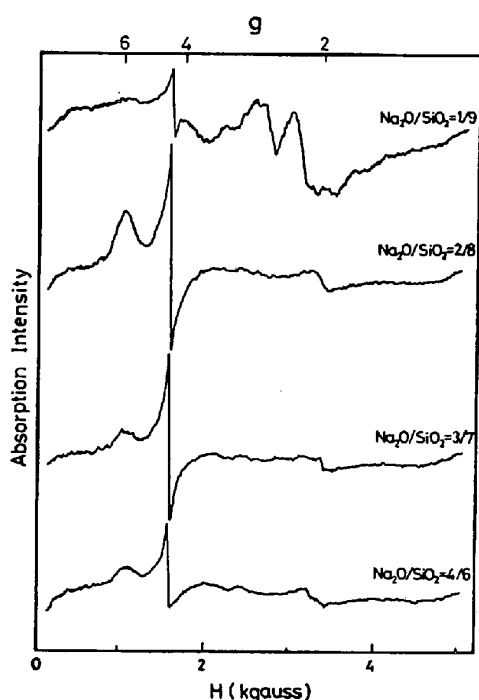


Fig. 9. ESR spectra of soda silicate slags with iron and sulphur produced in the CO/CO₂ mixed gas with P_{O₂} = 10^{-6.7} atm.

4. 考 察

10 000 cm⁻¹ 付近にみとめられた吸収は Fig. 1 の光学吸収スペクトルにおいてみとめられなかつたので、この吸収は鉄イオンに関係することがわかる。また、Fig. 5 の結果から酸素分圧が低くなるにしたがつて吸収強度が増加しているのので、この吸収は Fe²⁺ イオンに関係すると思われる。過去の研究結果を考慮すると⁴⁾⁵⁾、この 10 000 cm⁻¹ 付近の吸収は Na₂O-SiO₂ 系スラグ中の Fe²⁺ イオンによるもので、Fe²⁺ イオンと硫黄の相互作用に関係する吸収ではないと考えられる。

24 000 cm⁻¹ 付近の吸収は、Fig. 4 にみられるよう

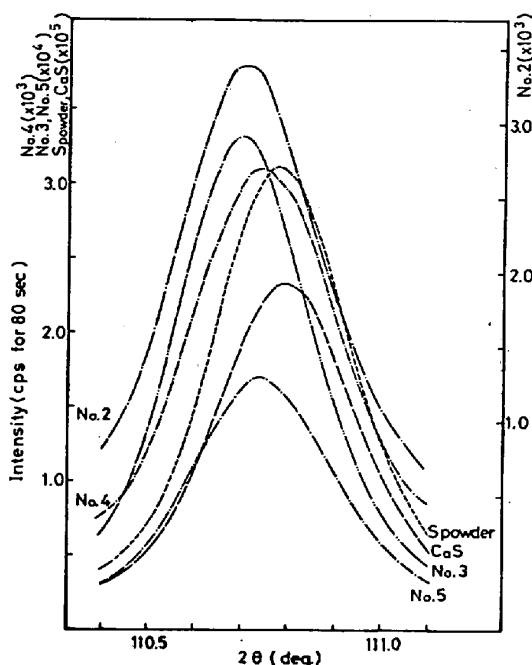


Fig. 10. S K_α X-ray emission spectra of soda silicate slags with iron and sulphur. (Specimen No. are shown in Table 2.)

Table 2. Chemical shift values of S K_α X-ray emissions in soda silicate slags with iron and sulphur.

Specimen	Peak position of S K _α (°2θ)	Δ°2θ	Na ₂ O/SiO ₂	Initial Na ₂ SO ₄ content	P _{O₂}	Fe ₂ O ₃ Content
CaSO ₄	110.703	-0.085	—	—	—	—
Elemental sulphur	110.788	0.000	—	—	—	—
CaS	110.799	0.011	—	—	—	—
No. 2 slag	110.698	-0.090	1/9	5.0 mol%	0.21 atm.	0.2 mol%
No. 3 slag	110.708	-0.080	4/6	5.0 mol%	0.21 atm.	0.2 mol%
No. 4 slag	110.751	-0.037	1/9	2.0 mol%	10 ^{-6.7} atm	0.2 mol%
No. 5 slag	110.749	-0.039	4/6	2.0 mol%	10 ^{-6.7} atm	0.2 mol%

に, Fe^{2+} イオンによる $10\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収強度がスラグの組成にほとんど依存しないにもかかわらず, 非常に強い組成依存性を示している. このことは $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が Fe^{2+} イオンに関係しないことを示唆している. また, この吸収は Fig. 1 の結果から低酸素分圧下で作製された硫黄のみを含むスラグにおいてもみとめられるので, この吸収は鉄イオンの存在に関係なくみとめられるものと思われる. しかしながら, 鉄イオンを含み, 低酸素分圧下で作製されたスラグにおいては, この吸収の強度は著しく増加している. さらに, 酸素分圧が低くなるほどその強度は増加している. したがって, $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は比較的低い酸素分圧下で安定な硫黄化合物 (またはイオン) あるいは鉄イオンと硫黄を含むイオン集団によると考えられる. また, 大気中で作製されたスラグではこの $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収はみとめられない. このことは高原子価の硫黄イオン (後述する SK_α 蛍光 X 線の化学シフトから, この硫黄イオンは S^{6+} イオンと同定される.) はこの吸収に関係しないと考えられる.

PAUL, WARD, GOMOLKA⁶⁾ は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス中の硫黄の状態を可視吸収法により研究し, $17\,000\text{ cm}^{-1}$ と $24\,000\text{ cm}^{-1}$ に吸収を観察した. 彼らは S_2^- イオンの形成を考え, このイオンの分子軌道の $3\text{ p}\pi \rightarrow 3\text{ p}\pi^*$ 遷移により $17\,000\text{ cm}^{-1}$ の吸収が生じるとした. しかしながら, $24\,000\text{ cm}^{-1}$ の吸収の帰属についての考察を行わなかつた. BAMFORD⁷⁾ は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいて, $0.41\text{ }\mu\text{m}$ ($24\,400\text{ cm}^{-1}$), $0.36\text{ }\mu\text{m}$ ($27\,800\text{ cm}^{-1}$) および $0.29\text{ }\mu\text{m}$ ($34\,500\text{ cm}^{-1}$) に三本の吸収の存在を指摘した. 彼の説明によると, これらの吸収は硫化イオン (sulphide ion) あるいは多硫化イオン (polysulphide ion) によるものと考えられた. しかしながら, この実験においては酸素分圧が正確に制御されていないこと, 三本の吸収が十分に分離して観察されていないことなどから, その結論には問題点がある. 以上の研究結果を考慮すると, 本研究において観察された $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は数個の硫黄からなる多硫化イオンを帰属させるのが最も妥当と考えられる. また, 低酸素分圧下で作製された硫黄と鉄イオンを含むスラグにおいて, $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収の強度が増加したことから, この吸収が鉄イオンと硫黄の相互作用に関係して生じることも想像される. しかしながら, 後に述べるように, ESR スペクトルにおいて $\text{Fe}^{3+}-\text{S}_2^-$ 相互作用を示唆する $g \approx 6.0$ の吸収の強度が増加する酸素分圧は $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が出現しはじめる酸素分圧と一致していない. したがって, $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は $g \approx 6.0$ の ESR 吸収の

増加とは異なる起源によるものと考えられる必要がある. すなわち, $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は $\text{Fe}^{3+}-\text{S}_2^-$ 相互作用に直接的に関係するとは考え難い.

硫黄の高分子は高温になるほど重合度の低いものが安定となるので⁸⁾, スラグ中でも同様のことが起こるものと予想される. スラグの処理温度を考えると, 多硫化イオンの硫黄の数は多くても数個程度であると考えられる. 硼酸ガラスに生じる S_2^- イオンの解釈⁹⁾ を考慮に入れると, $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は $3\text{ p}\pi \rightarrow 3\text{ p}\pi^*$ の遷移に帰属されることになり, 硼酸ガラス中の S_2^- イオンのそれと比べると $5\,000\text{ cm}^{-1}$ も遷移エネルギーが大きくなる. このように, $24\,000\text{ cm}^{-1}$ の吸収を S_2^- イオンに帰属させることは問題が多いが, その可能性は高いものと考えられる. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグでも硼酸ガラスにおいても S_2^- イオンの存在は直接確認されていないので, 今後の研究においてその同定が望まれる.

ガラス中の鉄イオンの ESR 吸収は SANDS⁹⁾ によって初めて報告された. その後, CASTNER ら¹⁰⁾ によつて $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ガラス中の Fe^{3+} イオンによる ESR 吸収が理論的に説明された. 彼等によると, $g \approx 2.0$, $g = 4.27$ および $g \approx 6.0$ に ESR 吸収がみとめられ, $g = 4.27$ の吸収は斜方対称場にある Fe^{3+} イオンにより, $g \approx 6.0$ の吸収は軸対称場にある Fe^{3+} イオンにより生じるとした. また, $g \approx 2.0$ の吸収は弱い結晶場あるいは軸対称場にある Fe^{3+} イオンにより生じるものと説明された. さらに, 彼等は八面体位置にある Fe^{3+} イオンは ESR 吸収に何ら寄与しないと説明した. しかしながら, この点に関しては, 後に述べるように, 誤りであり, 八面体位置にある Fe^{3+} イオンも ESR 吸収に寄与するものと考えられる. Fig. 11 には以下のような有効スピンハミルトニアンを用いて計算したエネルギー準位を示す¹⁰⁾.

$$\mathcal{H} = g_0 \beta H S_z' + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E (S_x^2 - S_y^2)$$

ただし, \mathcal{H} は有効スピンハミルトニアン, g_0 は自由電子の g 値, β は Bohr 磁子, D および E は 1 軸性, 2 軸性の結晶場異方性常数, H は静磁場, S_x, S_y, S_z は結晶軸 x, y および z 方向のスピン成分, S_z' は静磁場 H の z' 方向のスピン成分, S は注目しているイオンの合成スピン量子数をそれぞれ示している. Fig. 11(c) に示されるように, $g = 4.27$ の吸収は斜方対称場 (2 軸性結晶場) により $m_s = \pm 3/2$ と $m_s = \pm 5/2$ の波動関数が混合することによると説明される. また, $g \approx 2.0$ と $g \approx 6.0$ の吸収は, Fig. 11(a), (b) にそれぞれ示されるように, 軸対称場 (1 軸性結晶場) の効果がガラス状態

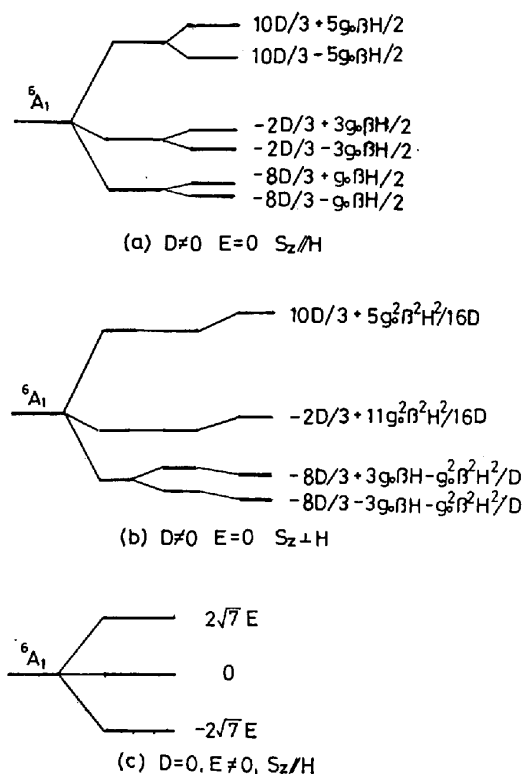


Fig. 11. Energy diagrams of ⁶A₁ term in Fe³⁺ ion⁸⁾.

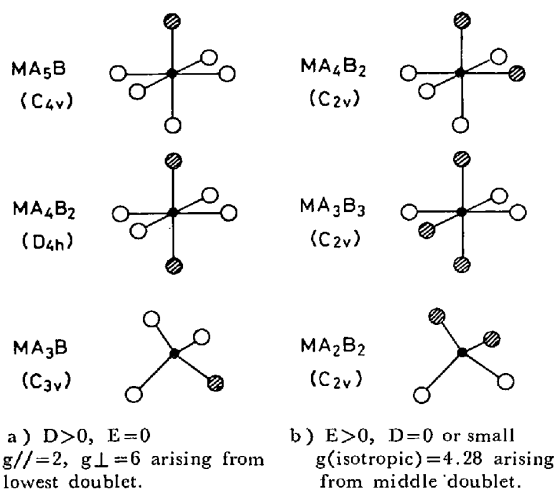


Fig. 12. Some environments associated with resonance at $g=6$ and $g=4.28$. (Symmetry of each complex is shown in each parenthesis)

の物質中の Fe³⁺ イオンに対して決められた結晶軸方向に平行に作用するか、垂直に作用するかにより生じるものと考えられる。

八面体位置にある Fe³⁺ イオンの ESR 吸収への寄与を群論を用いて説明したのは LOVERIDGE と PARKE¹¹⁾ で、彼等は結晶場の対称性が同じであれば等しい g 値をもつ ESR 吸収が観察されることを理由にして、八面体位置にある Fe³⁺ イオンと四面体位置にある Fe³⁺ イオ

ンを ESR 分光法によつて区別できないと指摘した。さらに、O_h に属する正八面体位置にある Fe³⁺ イオンおよび T_d に属する正四面体位置にある Fe³⁺ イオンでは、いずれの場合も $D = E = 0$ となるので ESR 吸収は $g = 2$ に観察され、この両者は区別できないと指摘した。また、さらに対称性の低い場合についても考察し、Fig. 12 に示すようなモデルを考えた。Fig. 12 (a) の説明における最低二重項 (lowest doublet) は Fig. 11 (b) の最低準位に、Fig. 12 (b) の中間の二重項 (middle doublet) は Fig. 11 (c) の摂動をうけたあともエネルギーが変わらない準位に相当する。

本研究の結果においては、Fig. 7 と Fig. 8 に示されるように、大気中あるいは $P_{O_2} = 10^{-5.1}$ atm で作製されたスラグ中の Fe³⁺ イオンは硫黄とは直接的に相互作用せず、Fig. 6 に示されたように、鉄イオンのみを含むスラグ中の Fe³⁺ イオンの状態と同じと考えてよい。すなわち、斜方対称場にある Fe³⁺ イオンが非常に多く、軸対称場にある Fe³⁺ イオンは少ないと考えられる。これに対して、 $P_{O_2} = 10^{-6.7}$ atm で作製されたスラグでは、 $g \approx 6.0$ の吸収が増加し、このことは軸対称場にある Fe³⁺ イオンの増加を示す。このような軸対称場にある Fe³⁺ イオンの増加は、過去の研究結果を考慮すると⁷⁾¹²⁾¹³⁾、Fe³⁺-S²⁻ 相互作用によりもたらされると説明することがもつとも妥当である。LOVERIDGE と PARKE のモデルに従うと、Fe³⁺O₅S, Fe³⁺O₄S₂ あるいは Fe³⁺O₃S なるイオン集団の形成が示唆される。このようなイオン集団において Fe³⁺ イオンに配位する硫黄の数を 1 個あるいは 2 個とすることは、スラグ中の硫黄濃度が低いこと、硫黄が多硫化イオンをつくりやすいことにより支持される。また、Fe³⁺-S²⁻ 相互作用は $P_{O_2} = 10^{-5.1}$ atm で作製されたスラグでは観察されなかつたので、 $P_{O_2} = 10^{-6.0}$ atm 付近から生じるものと考えられる。

大気中で作製したスラグの SK_α 蛍光 X 線の化学シフト値が CaSO₄ の値にほぼ一致することから、これらのスラグ中の硫黄は S⁶⁺ イオンの形で存在すると考えられる。これに対して、 $P_{O_2} = 10^{-6.7}$ atm で作製したスラグでは、それらの化学シフト値は元素硫黄の値と CaSO₄ の値のほぼ中間の値に近いことから、S⁶⁺ イオンと S⁰ に近い状態のイオン (多硫化イオン) が混在しているものと考えられる¹⁴⁾¹⁵⁾。しかしながら、ESR の結果を考えると少量の S²⁻ イオンの存在をみとめなければならない。人工高炉スラグ中の硫黄の K_α 蛍光 X 線の化学シフトの結果によると¹⁶⁾、 $P_{O_2} = 10^{-7.5}$ atm で作製したスラグ中の硫黄の化学シフト値 ($\Delta^0 2\theta = 0.013$) が CaS の化学シフト値 ($\Delta^0 2\theta = 0.011$) にほぼ一致することか

Table 3. Summary of optical absorption, ESR and S K_{α} X-ray emission measurements.

Method	Noticed peak	Detectable state	Partical oxygen pressure (atm)		
			0.21	$10^{-5.1}$	$10^{-6.7}$
ESR	Peak near $g=6.0$	$Fe^{3+} - S^{2-}$ interaction	Unchanged	Unchanged	Increase
Optical absorption	Peak near $24\,000\text{cm}^{-1}$	$Fe^{3+} - S^{2-}$ interaction or polysulphude ions	Undetected	Detected	Detected
Emission S K_{α} X-ray	Chemical shift	Valency state	S^{6+}	—	S^0 , S^{6+} and small S^{2-}

ら、硫黄は S^{2-} イオンの形で存在すると結論づけられた。したがって、酸素分圧の若干の相違はあるが、 $P_{O_2} = 10^{-6.7}$ atm で作製されたスラグ中における S^{6+} イオンの存在は出発物質が SO_4^{2-} イオンの形で添加されていることによらないものと思われる。 S^{6+} イオンの存在は Na_2O-SiO_2 系スラグでは原子価の高い硫黄がより安定化されやすいこと、あるいは、硫黄分圧を制御していないことによると考えられる。

以上の結果から、炉外脱硫における Na_2O を含むスラグの効果は Na_2O が高原子価の硫黄をより安定にするためと考えられる。このような解釈は、 $CaSO_4$ に比して Na_2SO_4 珪酸塩ガラスにおいてより安定であること、あるいは、珪酸塩ガラスでは Na_2O 量が増加すると共に SO_3 の溶解度が増加することとよい一致を示している¹⁷⁾。今後の研究においては、 $CaO-SiO_2$ 系スラグ中の硫黄の状態との比較あるいは実用スラグ中の硫黄の状態と脱硫の関係について検討することが肝要と考える。

5. 結 言

炉外脱硫の基礎的研究として Na_2O-SiO_2 系スラグにおける硫黄の状態および硫黄と鉄の相互作用が光学吸収、電子スピン共鳴および SK_{α} 線の化学シフトの測定により研究された。本研究で得られた結果の総括を Table 3 に示す。 Na_2O-SiO_2 系スラグ中の硫黄の状態は微量の鉄イオンの存在とは無関係に、酸素分圧が低くなるに従って、 $S^{6+} \rightarrow$ 多硫化イオン S_x^- (X は7~8程度まで) $\rightarrow S^{2-}$ の順に形成されると考えられる。すなわち、 Na_2O-SiO_2 系スラグでは S^0 に近い状態の硫黄が中間段階として形成される。 Fe^{3+} イオンは S^{2-} イオンが形成されはじめると $Fe^{3+}-S^{2-}$ 相互作用が生じ、その相互作用は Na_2O-SiO_2 系スラグでは $P_{O_2} = 10^{-6} \sim 10^{-7}$ atm で生じはじめると考えられる。

SK_{α} 蛍光 X 線の化学シフト測定に御助力をいただいた理学電機工業(株)の諸氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 64(1978), p. 1133
- 2) V. W. DOMALSKI, K. FABIAN, and D. NOLLE: Stahl u. Eisen, 88 (1968), p. 906
- 3) F. D. RICHARDSON: "Physical Chemistry of Melts in Metallurgy", Vol.2, Chapter 8 (1974), p. 291 [Academic Press]
- 4) 伊藤威安, 後藤和弘: 鉄と鋼, 60(1974), p. 184
- 5) C. R. BAMFORD: "Colour Generation and Control in Glass", Chapter 2 (1977), p. 35 [Elsevier Sci. Pub.]
- 6) A. PAUL, A. WARD, and S. GOMOLKA: J. Mater. Sci., 9 (1974), p. 1133
- 7) C. R. BAMFORD: J. Phys. Chem. Glasses, 2 (1961), p. 163
- 8) A. F. WELLS: "Structural Inorganic Chemistry", Chapter 10 (1962), p. 412 [Oxford University Press, London]
- 9) R. H. SANDS: Phys. Rev., 99 (1955), p. 1222
- 10) T. CASTNER, G. S. NEWELL, W. C. HOLTON, and C. P. SLICHTER: J. Chem Phys., 32 (1960), p. 668
- 11) D. LOVERIDGE and S. PARKE: J. Phys. Chem. Glasses, 12 (1971), p. 19
- 12) R. W. DOUGLAS and M. S. ZAMMAN: 同上 10 (1969), p. 125
- 13) L. L. BELYAKOVA and N. R. YAVAEV: Inorganic Mater., 7 (1971), p. 1458
- 14) B. W. CHAPPELL and A. J. R. WHITE: Amer. Mineral., 53 (1968), p. 1735
- 15) J. W. D. CONNOLLY and D. R. HAUGHTON: 同上 57 (1972), p. 1515
- 16) 岩本信也, 巻野勇喜雄: 未発表データ
- 17) K. PAPADOPOULOS: Phys. Chem. Glasses, 14 (1973), p. 60