

論 文

MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグと
溶鉄間の硫黄の平衡

沈 載 東*・萬 谷 志 郎**

Equilibria of Sulphur between Liquid Iron and
Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO Slags Saturated with MgO

Jae-Dong SHIM and Shiro BAN-YA

Synopsis :

A study has been made of the distribution equilibria between liquid iron and the slags of Fe_tO-MgO, Fe_tO-SiO₂-MgO and Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO systems saturated with MgO in the temperature range of 1550° to 1650°C by using magnesia crucible to clarify the influence of magnesia in the slags. The distribution ratio, S-O ratio and the sulphide capacity of these slags were determined as the function of the slag composition. The order of the desulphurization power of the basic oxides was CaO < FeO < MgO, and SiO₂ remarkably decreased the distribution ratio of sulphur. The results obtained are summarized as follows :

1. Fe_tO-MgO_(sat) binary slags

$$\log \{ (\%S) [a_0] / [a_S] \} = -4560/T + 2.22$$

2. Fe_tO-SiO₂-MgO and Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO slags

$$\log (N_{S^{2-}} [a_0] / N_{O^{2-}} [a_S]) = -1.47N'_{Ca^{2+}} - 1.92N'_{Fe^{2+}} - 3.15N'_{Mg^{2+}}$$

$$\log (N_{S^{2-}} P_{O_2}^{1/2} / N_{O^{2-}} P_{S_2}^{1/2}) = -2.35N'_{Ca^{2+}} - 2.79N'_{Fe^{2+}} - 4.03N'_{Mg^{2+}}$$

$$\log C'_s = \log \{ N_{S^{2-}} (P_{O_2} / P_{S_2})^{1/2} \} = -2.35N'_{Ca^{2+}} - 2.79N'_{Fe^{2+}} - 4.03N'_{Mg^{2+}} + \log (1 - N_{SiO_4^{4-}})$$

$$\log (N_{S^{2-}} / [a_S]) = -936/T + 1.375 + \log C'_s - \log [a_0]$$

Where N_i and N'_M are ionic fraction and electrically equivalent fraction in the slags respectively, and C'_s is the sulphide capacity of slags expressed with mole fraction.

1. 緒 言

製鋼過程における脱硫反応は重要な製鋼反応の一つとしてこれまで多くの研究^{1)~10)} がなされており、溶融スラグの脱硫効果を表示する種々のパラメータが提案されてきた。

製鋼過程における脱硫反応は主としてスラグ-メタル間反応で進行し、スラグ-メタル間の硫黄の分配は一定温度では系の硫黄ポテンシャル、酸素ポテンシャルおよびスラグ組成によつて変化する。しかし、スラグ組成の変化による影響を定量的に表示することは今日においても困難であるため、単に塩基度 (CaO/SiO₂) または (SiO₂) 濃度の関数として近似的に示すことが一般に行われている。

この場合塩基性酸化物は等価の塩基として取り扱われ、おのおのの単独酸化物による脱硫力の相違よりみ

て、かなり粗い近似であると言える。特に最近の LD 転炉では炉床耐火材料の保護を目的として MgO 系造滓剤を積極的に添加するため、スラグ中の MgO 含有量はほぼ飽和に近い状態で操業されており、脱硫反応における CaO と MgO の相違を明らかにすることは重要である。

著者らは先に、Fe_tO-MgO 系、Fe_tO-SiO₂-MgO 系および Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系の 3 種類のスラグにおける MgO 飽和溶解度¹¹⁾ と、スラグ-メタル間の酸素の分配¹²⁾ について測定して報告したが、このとき同時にごく少量の硫黄を添加して、スラグ-メタル間の硫黄の分配についても 1550°~1650°C の範囲で測定を行った。スラグ-メタル間の硫黄の分配では系の酸素ポテンシャルを無視して論ずることはできないから、これは有効な方法であると言える。本報告はこれらの結果をまとめ、脱硫反応におよぼすスラグ組成の影響、および塩基

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 3 月 30 日受付 (Received Mar. 30, 1981)

* 韓国科学技術研究所 工博 (Korea Institute of Science and Technology)

** 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

性スラグの脱硫効果を検討すると共に、それらの結果に FLOOD ら⁹⁾ のモデルを適用して、スラグ-メタル間の硫黄の分配平衡を定量的に表示する方法につき考察したものである。

2. 実験方法

実験装置および方法は、著者らの前報¹¹⁾¹²⁾で詳細に述べたので、ここではその概略を記述する。

実験装置はアルゴン製精装置、反応管および加熱溶解炉よりなる。反応管 (42×53×1000mm) はアルミナ製であり、8kVA 垂直型 KERAMAX 電気抵抗炉を加熱炉として使用した。

温度測定は2組の熱電対を使用し、1組は反応管内試料近傍に設置して実験温度を測り、他は炉体側面より炉内に挿入し、PID 温度自動調節器に連結した溶解用をつぼは市販の純マグネシアをつぼ (20×26×45mm) であり、これに純鉄試料 25g、予備溶解した人工スラグ 5.5~7.0g、および硫黄源として硫化鉄 (35%S) を全試料重量に対して約 0.1 wt% になるよう約 0.07g を装入した。

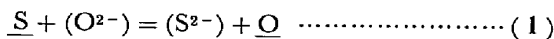
試料を装入したるつぼは Mo 線で吊して反応管内の均熱帯に設置し、100 ml/min のアルゴン気流中で十分平衡に達するまで実験温度に保持する。実験温度は 1550°~1650°C の範囲である。平衡到達時間はスラグ中の MgO 濃度が飽和溶解度に達するまで、Fe_tO-MgO 系スラグでは 5h、Fe_tO-MgO-SiO₂ 系および Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグでは 3h とした。

平衡到達後は試料を炉外に取り出し急冷凝固した後、鉄およびスラグ試料を採取してそれぞれの組成分析を行う。硫黄分析は電量滴定法 (クーロマチック S) と標準的な方法である重量法を併用したが、両者の結果は良く一致していた。

3. 実験結果

MgO で飽和した Fe_tO-MgO 系、Fe_tO-SiO₂-MgO 系および Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄の分配平衡に関する測定結果は著者らの前報¹¹⁾ の Table 中に記述した。ここではその結果に従い、硫黄の分配平衡について整理する。

スラグ-メタル間の硫黄の分配平衡はイオン式で示せば次式のように書ける。



$$K_1 = (a_{S^{2-}}) \cdot [a_0] / (a_{O^{2-}}) \cdot [a_S] \dots\dots\dots (2)$$

ここで [a_S], [a₀] は溶鉄中硫黄と酸素の活量, (a_{S²⁻}), (a_{O²⁻}) はスラグ中硫黄と酸素のイオン活量である。

上式において溶融スラグ中硫黄と酸素のイオン活量 a_{S²⁻} と a_{O²⁻} は一定温度では硫黄濃度とスラグ組成の関数である。しかし、現状においても何らかの仮定を設けない限りこれらを定量的に表示できない。それ故 (2) 式の真の平衡定数は不明の値であり、次に示すような硫黄の分配比, S-O ratio⁶⁾⁷⁾, sulphide capacity¹³⁾ のような値が定義され、スラグの脱硫能を表示することが行われてきた。すなわち、溶鉄中酸素と硫黄の活量を wt% で表示すれば、(2) 式より次の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \text{硫黄の分配比 } L_S &= (\%S) / [\%S] \\ &= K_1(a_{O^{2-}}) / [\%O] \cdot f_{S^{2-}} \dots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{S-O ratio } R_S &= (\%S) \cdot [\%O] / [\%S] \\ &= K_1(a_{O^{2-}}) / f_{S^{2-}} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{sulphide capacity } C_S &= (\%S) \cdot (P_{O_2} / P_{S_2})^{1/2} \\ &= K_2(a_{O^{2-}}) / f_{S^{2-}} \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

ただし、K₂ は 1/2S₂(g) + (O²⁻) = (S²⁻) + 1/2O₂(g) 反応の平衡定数である。

上式の関係より、硫黄の分配比は温度、スラグ組成および系の酸素ポテンシャルによつて変化するのに対して、S-O ratio と sulphide capacity は温度とスラグ組成の関数で示されることがわかる。以下に本研究でもこれらの値を基にして脱硫反応を整理することにする。

3.1 MgO 飽和 Fe_tO-MgO 系スラグの硫黄分配比

スラグ-メタル間の脱硫平衡に関する前述 (2) 式の平衡定数を変形すれば次式を得る。

$$K_1^{\ddagger} = (\%S) \cdot [a_0] / [a_S] = K_1(a_{O^{2-}}) / f_{S^{2-}} \dots (6)$$

(6) 式の K₁[‡] はメタル中成分につき活量を使用した S-O ratio ((4)式) である。ところで MgO 飽和 Fe_tO-MgO 系スラグにおける測定範囲 1550°~1650°C では、(MgO) 量は 8~12 wt% であまり大きいスラグ組成の変化はなく、また本測定におけるスラグ中硫黄量は最大 0.2 wt% である。したがつて (a_{O²⁻}) ≈ 1, f_{S²⁻} ≈

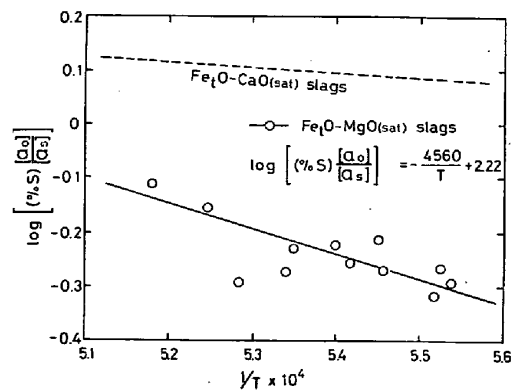


Fig. 1. Effect of temperature on the desulphurization constant of Fe_tO-MgO slags saturated with MgO.

1を仮定して, Fig. 1 に $\log K_i$ と温度の関係を図示した. 測定値にばらつきはあるが, これより次式を得た.

$$\begin{aligned} \log K_i &= (\%S) \cdot [a_0] / [a_S] \\ &= -4560/T + 2.22 (\pm 0.05) \text{ (Fe}_t\text{O-MgO}_{(\text{Sat.})}) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (7)$$

また図中には BISHOP⁷⁾ らによる CaO 飽和 Fe_tO-CaO 系 ($N_{\text{CaO}}=0.40\sim0.43$) の値を比較のため示したが, MgO 飽和 Fe_tO-MgO 系 ($N_{\text{MgO}}=0.15\sim0.21$) の $\log K_i$ の値は低い値である. また上式に著者らの MgO 飽和 Fe_tO-MgO 系スラグの酸素溶解度と活量係数を組み合わせることにより, 本系における硫黄の分配比を示す実験式として次式が得られる.

$$\begin{aligned} \log L_S &= (\%S) / [\%S] = 960/T \\ &\quad - 0.07 \text{ (Fe}_t\text{O-MgO}_{(\text{Sat.})}) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式より 1600°C における硫黄の分配比は L_S (1600°C, Fe_tO-MgO_(Sat.)) = 2.8 である. ところで後述するように純酸化鉄の硫黄分配比は L_S (1600°C, pure Fe_tO) = 3.6, また BISHOP⁷⁾ らによる CaO 飽和 Fe_tO-CaO 系スラグのそれは L_S (1600°C, Fe_tO-CaO_(Sat.)) = 10.7 である. これより塩基性酸化物の脱硫効果は CaO > Fe_tO > MgO の関係にあることが推測される.

また(7)式よりスラグ-メタル間の脱硫反応(1)式に関する反応熱の概数値を求めると $\Delta H^\circ = 21$ kcal/mol の吸熱が得られる. これに対し CHIPMAN と CHANG¹⁴⁾ は $\Delta H^\circ = 19$ kcal/mol, 既述の BISHOP⁷⁾ らは $\Delta H^\circ = 17$ kcal/mol, また HERASYMENKO と SPEIGHT¹⁵⁾ はイオン説の立場より $\Delta H^\circ = 30$ kcal/mol を提出している.

3.2 MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグの硫黄分配比

MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄の分配比とスラグ中 (Fe_tO) 濃度の関係を Fig. 2 に示す. MgO 飽和では MgO 溶解度の関係で, 大部分の測定が MgO/SiO₂ (モル比) = 1.4~2.2 の弱塩基性の範囲に限られるが, この測定範囲では硫黄分配比 L_S は Fe_tO 量の減少により減少する. また温度の影響について見ると, 温度の低いほど硫黄分配比 L_S は大きくなる傾向はあるが, その影響は極めて小さく, 測定誤差の範囲に入る程度である. また (mol% Fe_tO) → 100 への延長は純酸化鉄の L_S の値であり, 本研究の結果は L_S (1600°C, pure Fe_tO) = 3.6~3.8 程度の値であり, BARDENHEUER と GELLER¹⁾ による L_S (1600°C, pure Fe_tO) = 3.6 とほぼ一致している.

なお Fig. 2 中には MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-MgO 系

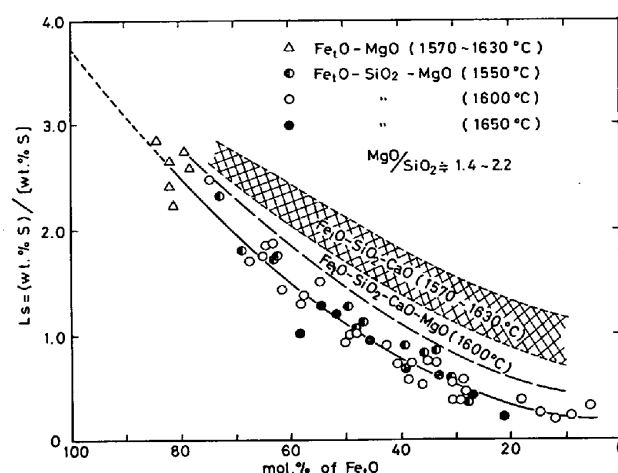


Fig. 2. Desulphurization ratio in Fe_tO-SiO₂-MgO slags saturated with MgO.

とほぼ同一組成の (Fe_tO) と (SiO₂) を含む Fe_tO-SiO₂-CaO 系 (BISHOP⁶⁾, 1570~1630°C, 少量の MgO, MnO, Al₂O₃ を含む) と Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系 (本研究, 1600°C, MgO 飽和) の硫黄分配比を比較のため示した. Fig. 2 によれば Fe_tO-SiO₂-MgO 系の硫黄分配比が最も低い値を示し, 脱硫反応に対して CaO と MgO を等価の塩基として取り扱い得ないことを示している. また前述(3)式によれば一定温度における硫黄分配比はスラグ組成と酸素ポテンシャルに左右される. Fig. 2 によれば (Fe_tO) 量の減少は [%O] の減少となり, L_S が大きくなると考えられるにもかかわらず逆に小さくなっている. これより本測定範囲では, 酸素ポテンシャルの低下よりもスラグ組成の変化, すなわち (Fe_tO) 量の減少による (MgO+SiO₂) 量の相対的增加が, L_S により大きい影響をあたえていると考えられる.

3.3 MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグの硫黄分配比

既述のように脱硫反応に関して CaO と MgO を等価の塩基として取り扱いえないが, 4元系を平面表示できないため, MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグの等硫黄分配比線を Fe_tO-SiO₂-(CaO+MgO) 擬3元系図上に示せば Fig. 3 のようである. L_S の等高線は orthosilicate-Fe_tO 頂点を結ぶ直線の両側で幾分分配は異なるが, 大体この直線に平行に変化し, 酸性側に行くほど L_S の値は小さくなっている. この傾向は既に 2, 3の研究者²⁾⁶⁾ により示されているものと一致する. GRANT と CHIPMAN⁴⁾ は脱硫反応を表示するパラメータとして過剰塩基を導入しているが, 過剰塩基の値は orthosilicate-Fe_tO 頂点を結ぶ直線に大略平行になることより, その妥当性がわかる.

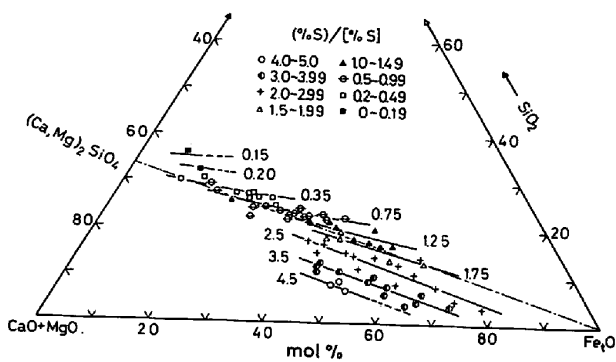


Fig. 3. Iso-Sulphur-distribution lines in $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$ slags saturated with MgO at $1600^\circ C$.

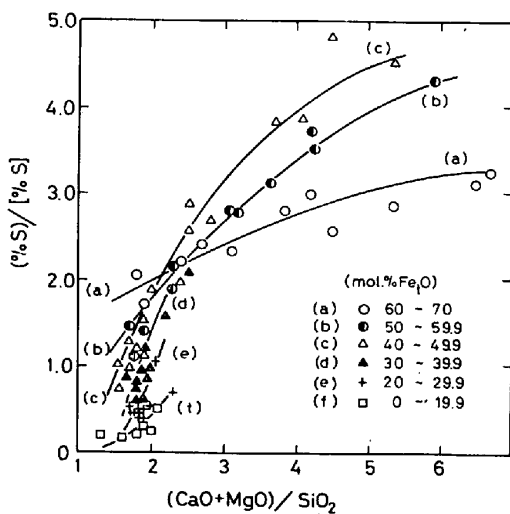


Fig. 4. Desulphurization ratio in $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$ slags saturated with MgO at $1600^\circ C$.

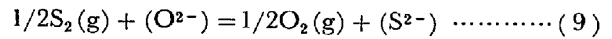
同様の結果を (Fe_tO) 濃度をパラメータとして L_s と塩基度 $(CaO+MgO)/SiO_2$ (モル比) の関係で図示すれば Fig. 4 のようである。硫黄分配比 L_s の値は塩基度と共に増大するが、 (Fe_tO) の影響は塩基度 2 付近を境として逆転し、これより強塩基性側では (Fe_tO) 濃度の高いほど L_s の値は小さくなるが、これより弱塩基性側では (Fe_tO) 濃度の高いほど L_s の値は大きくなる。同様の傾向は著者らの前報¹¹⁾における Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡や MgO 飽和溶解度にも見られる。これは Fe_tO が比較的弱い塩基性酸化物であるため、強塩基性側で (aO^{2-}) の値の変化に大きい影響を示さないのに、弱塩基性側では相対的に強い塩基として作用し、 (aO^{2-}) の値を大きくするためと考えられる。

ところで高炉作業は $CaO/SiO_2=1.0\sim 1.4$ の弱塩基性で操業され、スラグ中 (Fe_tO) 濃度が高くなると L_s は大きく低下する⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ ことが知られている。これはスラグ中 (Fe_tO) 量が増加しても、高炉操業条件下ではスラグ組成の変化は極めて小さいが、酸素ポテンシャルは

大きく増大するためである。このようにスラグ中 (Fe_tO) 量は系の酸素ポテンシャル (a_O) とスラグ塩基度 (aO^{2-}) の両者に影響するため、その挙動は複雑であり、スラグ自体の脱硫能は次に述べる sulphide capacity で比較した方が便利である。

3.4 酸化鉄を含むスラグの sulphide capacity

RICHARDSON と FINCHAM¹³⁾ は $P_{O_2} < 10^{-6}$ の範囲におけるガス-スラグ間の脱硫反応として次式を示し、sulphide capacity, C_s を (5) 式のように定義した。



$$K_2 = a_{O^{2-}} \cdot P_{O_2}^{1/2} / a_{O_2} \cdot P_{S_2}^{1/2} \\ = (\%S) \cdot (P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2} \cdot (f_{S^{2-}}/a_{O^{2-}}) \dots\dots\dots (10)$$

$$C_s = (\%S) \cdot (P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2} = K_2 (a_{O^{2-}}/f_{S^{2-}}) \dots (5)$$

(5) 式の定義よりわかるように C_s は酸素ポテンシャルに関係なく温度とスラグ組成のみの関数であり、各種スラグの脱硫能を比較するパラメータとして広く使用されている。本研究はスラグ-メタル間反応を実測したものであるが、これに熱力学データ¹⁸⁾として $e_0^{(O)} = -1750/T + 0.7619$ ¹⁹⁾, $e_S^{(S)} = -0.028220$ ²⁰⁾, $e_S^{(O)} = -0.2721$ ²¹⁾, $e_0^{(S)} = -0.1222$ ²²⁾ を用いて先に示した $K_1 = (\%S) \cdot [a_0]/[a_s]$ を求め、これに次の反応式を組み合わせることにより、sulphide capacity, C_s を (13) 式より求めることができる。

$$1/2O_2(g) = O \log [a_0]/\sqrt{P_{O_2}} \\ = 6120/T + 0.15123 \dots\dots\dots (11)$$

$$1/2S_2(g) = S \log [a_s]/\sqrt{P_{S_2}} \\ = 7056/T - 1.22420 \dots\dots\dots (12)$$

$$\log C_s = \log K_1 + 936/T - 1.375 \dots\dots\dots (13)$$

K_1 は先に述べたように活量を用いた S-O ratio であり、これより sulphide capacity と S-O ratio は同一の内容をもつたパラメータであることがわかる。

これまで $Fe_tO-SiO_2-CaO-(MgO)$ 系製鋼スラグの sulphide capacity または S-O ratio は (SiO_2) 濃度のみの関数として表示⁶⁾⁷⁾²⁴⁾ されてきた。しかし $MO-SiO_2$ 2 元系スラグの sulphide capacity は塩基性酸化物 MO の種類によりかなり相違する¹³⁾ ことからみて、これは明らかな矛盾であり、塩基性酸化物濃度の関数として表示すべきである。これまで述べてきたように、本研究における塩基性酸化物の脱硫力は $CaO > FeO > MgO$ の順であり、本研究で得られた C_s を単に (SiO_2) 濃度のみの関数として示すと統一的な図面で表示できない。そこで本研究では補正塩基性酸化物濃度として $N'_{Base} = N_{CaO} + 0.8N_{FeO} + 0.5N_{MgO}$ をパラメータとして C_s の値を表し Fig. 5 に示した。Fig. 5 の結果によれば、本研究における $Fe_tO-MgO(Sat.)$, Fe_tO-SiO_2-

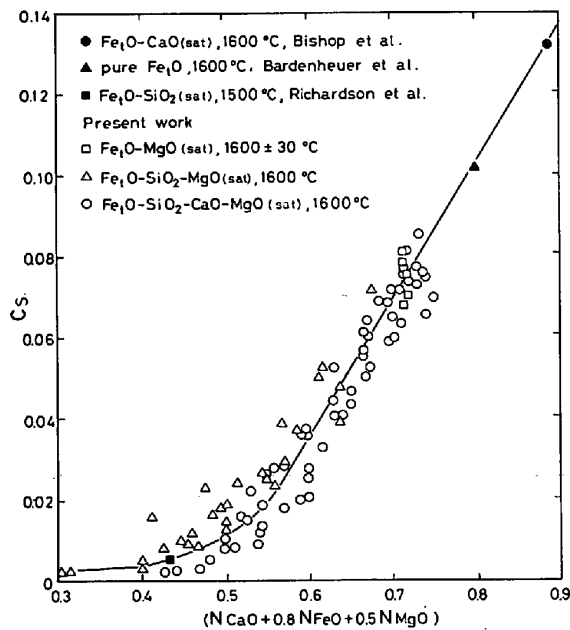


Fig. 5. Sulphide capacity of iron oxide slags in contact with metallic iron at 1600°C.

MgO(Sat.), 及び Fe₂O-SiO₂-CaO-MgO(Sat.) の C_S の値は ±0.01 の誤差範囲で N'Base の関数として統一的に表示でき、また BISHOP ら⁷⁾ の Fe₂O-CaO(Sat.), BARDENHEUER と GELLER¹⁾ による pure Fe₂O 及び RICHARDSON と FINCHAM¹³⁾ による Fe₂O-SiO₂(Sat.) など、金属鉄と平衡する酸化鉄スラグの結果を同一曲線上に示すことができるだけでなく、N'Base=0.55 以上では大略直線関係で表されることは興味深い。補正塩基性酸化物濃度の定数は (MO) + S = (MS) + O の標準生成自由エネルギーの値 (本研究, Table 1) の逆数の比 1/ΔG⁰_{CaO-CaS} : 1/ΔG⁰_{FeO-FeS} : 1/ΔG⁰_{MgO-MgS} = 1 : 0.8 : 0.5 より決めたもので、その物理化学的根拠は必ずしも十分なものとは言えないが、後述の考察の項でもデータを整理する上で有効な数値であることがわかった。また Fig. 5 中に C_S の温度変化を記入することを省略したが、本研究の温度範囲では C_S の測定誤差 ±0.01 に入る程度であった。}}}

これまでの測定結果を過去のデータと比較すると、X 軸の取り方が異なるので直接的な比較はできないが、本研究における C_S の値はほぼ BISHOP ら⁶⁾⁷⁾ の結果に一致する。FETTERS と CHIPMAN²⁾ の値は本研究と大体一致するが、ばらつきが大きく、ST. PIERRE と CHIPMAN²⁴⁾ の値は低塩基度範囲では一致するが高塩基度範囲では本研究の結果より可成り高い値である。

4. 考 察

スラグ-メタル間の硫黄の分配反応に関する定量的な取り扱い方として、これまで種々の考え方が提出されてきた。GRANT と CHIPMAN⁴⁾ は過剰塩基を導入し、L_S との間により直線関係があることを示したが、過剰塩基では FeO を中性分子とし、溶鉄中酸素量を考慮しない問題点がある。HERASYMENKO と SPEIGHT¹⁵⁾, FROHBERG²⁵⁾, TURKDOGAN¹⁰⁾ などはイオン説の立場より脱硫平衡を取り扱っているが、その内容は経験的で各種塩基性酸化物(陽イオン)の影響を十分に考慮していない。既述のように、例えば sulphide capacity は (SiO₂) 濃度に大きく影響されるが、塩基性酸化物の種類と濃度によっても変化する。それ故、本研究では脱硫反応を各種陽イオン分率の関数として表示できる FLOOD と GRJOTHEIM⁹⁾ のモデルによつて整理することを試みた。

4.1 脱硫平衡へのモデルの適用

FLOOD ら⁹⁾ のモデルによると Fe₂O-SiO₂-CaO-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄の分配平衡は次式で示される。

$$\underline{S} + ((Ca, Fe, Mg)O) = \underline{O} + ((Ca, Fe, Mg)S) \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\begin{aligned} \log K_S^0 &= \log (N_{S^{2-}} [a_O] / (N_{O^{2-}} [a_S])) \\ &= N'_{Ca^{2+}} \log K'_{Ca} + N'_{Fe^{2+}} \log K'_{Fe} \\ &\quad + N'_{Mg^{2+}} \log K'_{Mg} \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

ここで K_S⁰ は (14) 式の脱硫反応に関する平衡商 (equilibrium quotient), N'_M は電荷を考慮したイオン分率、すなわち電気当量分率 (electrically equivalent fraction) であり、次式のように示される。

Table 1. Desulphurizing power of basic oxides (1600°C).

Ions	Index	Present work	R. G. WARD ²⁶⁾	Thermodynamic values ^{13) 20) 23)}
Ca ²⁺	log K' _{Ca}	-1.47	-1.4	-1.54
	K' _{Ca}	3.4 × 10 ⁻²	4.0 × 10 ⁻²	2.9 × 10 ⁻²
	ΔG ⁰ (cal/mol)	12 600	12 000	13 200
Fe ²⁺	log K' _{Fe}	-1.92	-1.9	-1.55
	K' _{Fe}	1.2 × 10 ⁻²	1.26 × 10 ⁻²	2.8 × 10 ⁻²
	ΔG ⁰ (cal/mol)	16 400	16 300	13 300
Mg ²⁺	log K' _{Mg}	-3.15	-3.5	-3.65
	K' _{Mg}	7 × 10 ⁻⁴	3.2 × 10 ⁻⁴	2.2 × 10 ⁻⁴
	ΔG ⁰ (cal/mol)	27 000	30 000	31 400

$$N'_{M^{2+}} = z n_{M^{2+}} / \sum z n_{M^{2+}} \dots\dots\dots (16)$$

また K'_M は $\underline{S} + (\underline{MO}) = \underline{O} + (\underline{MS})$ なる反応の平衡定数であり、その標準自由エネルギーの値から求めることができるが、 $\log K'_S$ と N'_M の関係を図示し、 $N'_M \rightarrow 1$ における $\log K'_S$ の値より求めることもできる。本研究では後者の方法により $\log K'_M$ を求め、これと熱力学データを比較することにする。なお FLOOD⁹⁾ のモデルでは Fe^{3+} イオンを FeO_4^{2-} 錯陰イオンとして取り扱っているが、本研究では適用範囲を広げることを目的として単に Fe^{3+} 陽イオンとして取り扱った。(Fe₂O₃) 量は本研究範囲では最大で $0.03N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ であり、大部分の測定は $0.02N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 以下であるので両者の差はほとんど問題にならない。

MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄の分配に関する $\log K'_S$ と $N'_{\text{Mg}^{2+}}$ および $N'_{\text{Fe}^{2+}}$ の関係を Fig. 6 に示した。 $\log K'_S$ の値は $N'_{\text{Fe}^{2+}}$ によって増加し、 $N'_{\text{Mg}^{2+}}$ によって減少する。測定値にはばらつきはあるが、これらを通る曲線の $N'_{\text{Mg}^{2+}} \rightarrow 1$ および $N'_{\text{Fe}^{2+}} \rightarrow 1$ への延長の切片より次の値が得られた。

$$\log K'_{\text{Mg}} = -3.1 \pm 0.1$$

(Fe_tO-SiO₂-MgO_(Sat.) 系より) …… (17)

$$\log K'_{\text{Fe}} = -1.8 \pm 0.1$$

(Fe_tO-SiO₂-MgO_(Sat.) 系より) …… (18)

MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄の分配平行についても同様の計算を行うことができ、Fig. 7 に $\log K'_S$ と $N'_{\text{Mg}^{2+}}$ の関係を図示した。 $\log K'_S$ の値は $N'_{\text{Mg}^{2+}}$ の値の増加とともに直線的に単調に増加する。 $N'_{\text{Mg}^{2+}} \rightarrow 1$ への延長の切片より次の値が得られ、前述の Fe_tO-SiO₂-MgO_(Sat.) 3 元系における (17) 式とよく一致した。

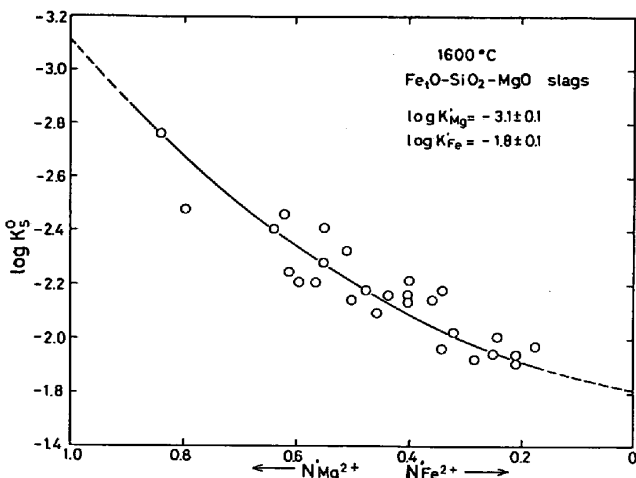


Fig. 6. Effect of cation fraction on the equilibrium quotient of sulphur in Fe_tO-SiO₂-MgO slags at 1600°C.

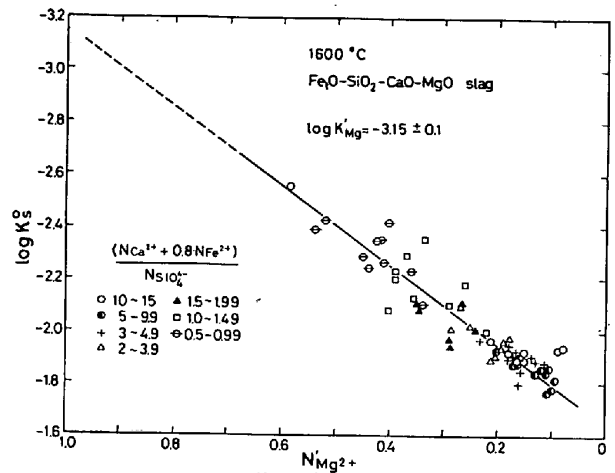


Fig. 7. Relationship between the sulphur-oxygen equilibrium quotient and the cationic fraction of magnesium.

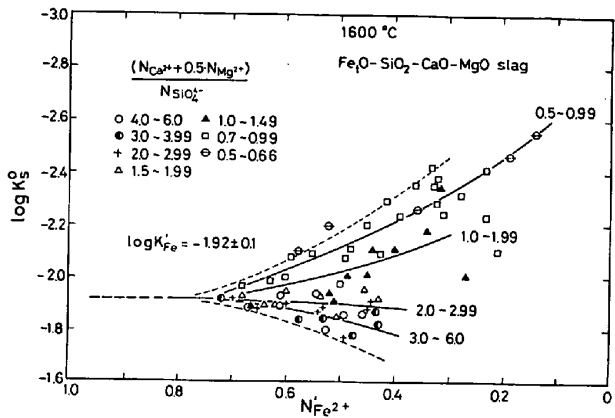


Fig. 8. Relationship between the sulphur-oxygen equilibrium quotient and the cationic fraction of ferrous iron.

$$\log K'_{\text{Mg}} = 3.15 \pm 0.1$$

(Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO_(Sat.) 系より) … (19)

Fig. 8 には Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO_(Sat.) 系スラグに関する $\log K'_S$ と $N'_{\text{Fe}^{2+}}$ の関係を図示した。 $\log K'_S$ の値は一定 $N'_{\text{Fe}^{2+}}$ でも広く分散しているが、これは $N_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $N_{\text{Mg}^{2+}}$ および $N_{\text{SiO}_4^{4-}}$ の量比に関係するものと思われる、 $(N_{\text{Ca}^{2+}} + 0.5N_{\text{Mg}^{2+}}) / N_{\text{SiO}_4^{4-}}$ で示す経験的なパラメータで整理すると、同図に示すように比較的よい相関性が得られる。すなわち $\log K'_S$ の値は $N'_{\text{Fe}^{2+}} < 0.7$ の範囲では上記パラメータの大きいほど大きい値であるが、その差は $N'_{\text{Fe}^{2+}}$ の増加とともに減少し、 $N'_{\text{Fe}^{2+}} > 0.7$ では一定値を示す。同直線の延長より次の (20) 式の値が得られた。

$$\log K'_{\text{Fe}} = -1.92 \pm 0.1$$

(Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO_(Sat.) 系より) … (20)

(20) 式の値は Fe_tO-SiO₂-MgO_(Sat.) 系スラグで得られた (18) 式より少し低い値であるが、測定誤差を考慮すれ

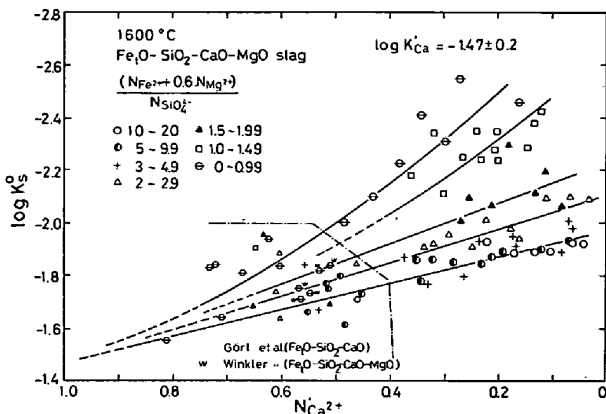


Fig. 9. Relationship between the sulphur-oxygen equilibrium quotient and the cationic-fraction of calcium.

ばよい一致であり、本研究では4元系製鋼スラグを目標としているので(20)式の値を採用することにする。

Fig. 9 に Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO(Sat.) 系スラグに関する log K'_s と N'_Ca²⁺ の関係を図示した。この場合にも log K'_s の値は広く分散するが (N_{Fe²⁺}+0.6N_{Mg²⁺})/N_{SiO₄⁴⁻} なるパラメータを用いて整理すると大体相関性が見られ、一定 N'_Ca²⁺ では上記パラメータの大きい程 log K'_s の値は大きくなるが、その差は N'_Ca²⁺ の低い程小さくなる傾向がある。なおパラメータ中 N_{Mg²⁺} の定数は N_{Fe²⁺} を 1 とし、0.5/0.8=0.6 としたものである。本研究の場合には CaO 濃度が最大でも N'_Ca²⁺ < 0.5 の範囲に限られ、N'_Ca²⁺ → 1 への内挿は困難である。それ故 GÖRL ら⁸⁾ および WINKLER と CHIPMAN³⁾ の測定値を計算した。Fig. 9 中一点鎖線内の値は彼らの値であり、ほぼ本研究結果の延長上に来ている。これらの値を総合して log K'_Ca の値として次式を得た。

$$\log K'_{Ca} = -1.47 \pm 0.2$$

(Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO(Sat.)系 より) … (21)

以上の結果より Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄の分配平衡を示す関係式として次式が得られる。

$$\log K'_s = -1.47 N'_{Ca^{2+}} - 1.92 N'_{Fe^{2+}} - 3.15 N'_{Mg^{2+}} \dots \dots \dots (22)$$

(22)式は 1600°C のデータを中心に求めたもので、温度変化による log K'_s の相違は (22)式の右辺電気等量分率 N'_m の各定数項に含まれるべきである。しかし本研究における温度範囲 1550°~1650°Cの間では log K'_s の値は温度上昇により大きくなる傾向はあるが、測定誤差の範囲に入る程度であり、(22)式は 1550°~1650°C の範囲で十分適用できる。

Fig. 10 は log K'_s の実測値と (22)式より計算した値

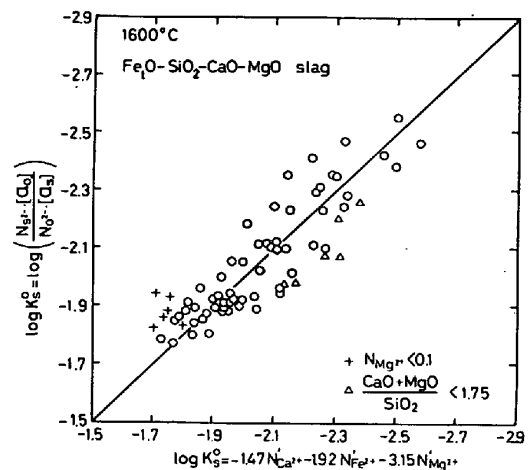


Fig. 10. Comparison of measured and calculated values on log K'_s.

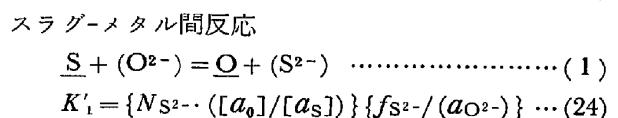
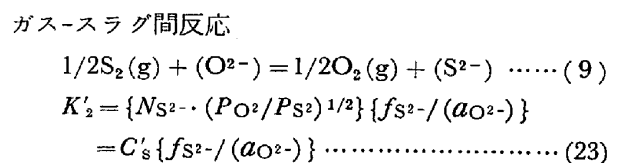
との比較を示す。大部分の測定値は log K'_s に対して ± 10% の精度で一致する。(CaO+MgO)/SiO₂ < 1.75 の組成範囲では整合性の程度が少し悪くなっている。これは弱塩基性の範囲では後述するように、SiO₂ の SiO₄⁴⁻ イオンへの解離が不完全であることに原因すると思われる。

Table 1 に本研究で得られた log K'_m、標準自由エネルギーの値、WARD²⁶⁾ の示した値、および熱力学数値¹³⁾²⁰⁾²³⁾を比較のために示したが、これらは大体一致した結果を示す。

4.2 スラグ-メタル間の硫黄の分配比と sulphide capacity

sulphide capacity は各種スラグの脱硫能を比較する有効なパラメータであるが、sulphide capacity が大きくても硫黄分配比 L_S は必ずしも大きくはならない。それは (3), (4), (5) 式の対照より明らかなように、sulphide capacity は温度とスラグ組成のみの関数であるのに対して、硫黄分配比は温度、スラグ組成および系の酸素ポテンシャルに関係するからである。ここでは硫黄分配比、sulphide capacity を定量的に示すこと、および両者の関係について述べる。

ガス-スラグ-メタル間の硫黄の反応は次のように書ける。

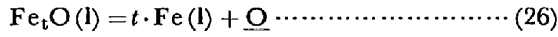


ここで K'_1, K'_2, C'_s はスラグ中硫黄濃度にイオン分率

を使用した平衡定数および sulphide capacity ($C'_s = N_{S^{2-}} \cdot P_{O_2}^{1/2} / P_{S_2}^{1/2}$) である。(23)式と(24)式より次式が得られる。

$$N_{S^{2-}}/[a_S] = (K'_1/K'_2) \cdot (C'_s/[a_0]) \dots (25)$$

また溶鉄とスラグ間の酸素の分配平衡は次式¹⁹⁾で示される。



$$\log K_0 (= [a_0]/a_{Fe_tO}) = -6150/T + 2.604 \dots (27)$$

(25)式と(27)式の組み合わせより、

$$N_{S^{2-}}/[a_S] = \{K'_1/(K'_2 \cdot K_0)\} \cdot (C'_s/a_{Fe_tO}) \dots (28)$$

上式における (K'_1/K'_2) は(11)式と(12)式の組み合わせより、 $\{K'_1/(K'_2 \cdot K_0)\}$ の値は(11)式、(12)式および(27)式の組み合わせより求めることができ、次式のようになる。

$$\log(N_{S^{2-}}/[a_S]) = (-936/T + 1.375) + \log C'_s - \log [a_0] \dots (29)$$

$$\log(N_{S^{2-}}/[a_S]) = (5214/T - 1.229) + \log C'_s - \log a_{Fe_tO} \dots (30)$$

上式は硫黄分配比と sulphide capacity の関係を示す式で、左辺 ($N_{S^{2-}}/[a_S]$) の代わりに $\{(\%S)/[a_S]\}$ を用いる場合には、右辺の C'_s の代わりに C_s を用いれば同様に成立する。Fig. 11 にスラグ中の a_{Fe_tO} をパラメータとして $\{(\%S)/[a_S]\}$ と C_s の関係を 1600°C について計算して図示した。これよりスラグ-メタル間の硫黄分配比は C_s が同一でも系の酸素ポテンシャルによつて著しく影響され、酸素ポテンシャルの低いほど硫黄分配比が大きくなることわかる。

最近実炉における気化脱硫が問題にされ、前述(9)式で示したガス-スラグ間反応を考察することは興味深い。気化脱硫を考える関係で(9)式の逆反応を取り、これに FLOOD ら⁹⁾のモデルを適用すれば次式で示される。

$$\begin{aligned} \log K_{\text{g}} &= \log \{ (NO_2^-) \cdot P_{S_2}^{1/2} / (N_{S^{2-}}) \cdot P_{O_2}^{1/2} \} \\ &= N'_{Ca^{2+}} \cdot \log K''_{Ca} + N'_{Fe^{2+}} \cdot \log K''_{Fe} \\ &\quad + N'_{Mg^{2+}} \cdot \log K''_{Mg} \dots (31) \end{aligned}$$

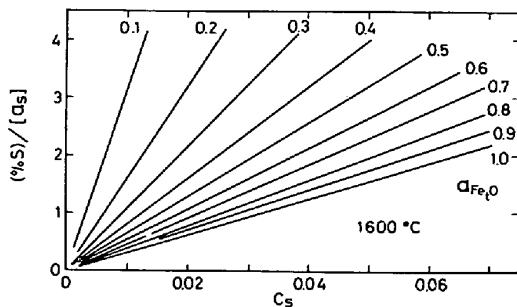


Fig. 11. Relation of $(\%S)/[a_S]$ ratio with C_s as a function of a_{Fe_tO} .

ここで K_{g} は(9)式逆反応の平衡商 (equilibrium quotient), $\log K''_{M}$ は $(MS) + 1/2O_2(g) = (MO) + 1/2S_2(g)$ なる反応の平衡定数に相当し、前述の(11)式、(12)式および(22)式の組み合わせより求めることができ、(31)式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \log \{ (NO_2^-) \cdot P_{S_2}^{1/2} / (N_{S^{2-}}) \cdot P_{O_2}^{1/2} \} &= 2.35N'_{Ca^{2+}} \\ &\quad + 2.79N'_{Fe^{2+}} + 4.03N'_{Mg^{2+}} \dots (32) \end{aligned}$$

(32)式より気化脱硫のされやすさは、スラグ-メタル間反応とは逆に $MgO > FeO > CaO$ の順であり、最近の高 MgO 操業と気化脱硫の間には何らかの関係があることが予想される。

ところで(31)式においては $\log K_{\text{g}} = \log NO_2^- / C'_s$, $NO_2^- \approx 1 - N_{SiO_4^{4-}}$ とおくことができるので、 C'_s は次式のように示すことができる。

$$\begin{aligned} \log C'_s &= - (2.35N'_{Ca^{2+}} + 2.79N'_{Fe^{2+}} \\ &\quad + 4.03N'_{Mg^{2+}}) + \log(1 - N_{SiO_4^{4-}}) \dots (33) \end{aligned}$$

また(29)式と(30)式に(33)式を代入することにより、硫黄分配比は次式で示される。

$$\begin{aligned} \log(N_{S^{2-}}/[a_S]) &= (-936/T + 1.375) \\ &\quad - (2.35N'_{Ca^{2+}} + 2.79N'_{Fe^{2+}} + 4.03N'_{Mg^{2+}}) \\ &\quad + \log(1 - N_{SiO_4^{4-}}) - \log [a_0] \dots (34) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log(N_{S^{2-}}/[a_S]) &= (5214/T - 1.229) \\ &\quad - (2.35N'_{Ca^{2+}} + 2.79N'_{Fe^{2+}} + 4.03N'_{Mg^{2+}}) \\ &\quad + \log(1 - N_{SiO_4^{4-}}) - \log a_{Fe_tO} \dots (35) \end{aligned}$$

(33)式、(34)式と(35)式は sulphide capacity と硫黄分配比を定量的に示す関係式である。Fig. 12 に 1550° ~ 1650°C で $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$ 系スラグの測定値中、 $(CaO+MgO)/SiO_2 > 1.7$ (モル比) の範囲につき、 $\log(N_{S^{2-}}/[a_S])$ の実測値と上式よりの計算値を比較のため示した。大部分の値は対角線上に均一に分布

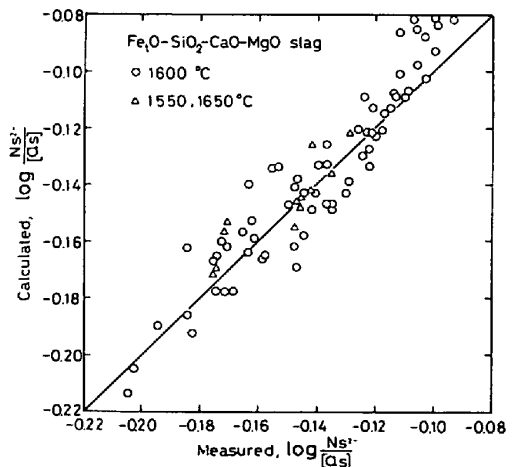


Fig. 12. Relationship between measured and calculated desulphurization ratio for $Fe_tO-SiO_2-CaO-MgO$ slag.

し、 $\log (N_{S^{2-}}/[a_S])$ の値に対して $\pm 10\%$ 以内の精度で両者は一致していることがわかる。しかし Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系では $(CaO+MgO)/SiO_2 < 1.7$, Fe_tO-SiO₂-MgO 系では $MgO/SiO_2 < 2.0$ の組成範囲では計算値が実測値より低い側にずれる傾向がある。FLOOD ら⁹⁾ のモデルではスラグ中 SiO₂ のすべてが SiO₄⁴⁻ イオンに完全解離しているという仮定に基づいている。本研究の範囲では Σ 塩基性酸化物/SiO₂ > 2 であるが、塩基度が 2 付近で FeO や MgO のような弱塩基性酸化物量が多くなると、SiO₂ の SiO₄⁴⁻ イオンへの解離が完全ではなくなることがその理由ではないかと思われる。今後脱硫反応について、低塩基度範囲まで利用できるスラグモデルの開発が望まれる。

5. 結 言

MgO で飽和した Fe_tO-MgO, Fe_tO-SiO₂-MgO および Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄の分配平衡を 1550°~1650°C の範囲で測定して次の結果を得た。

1) Fe_tO-MgO(Sat.) 系スラグと溶鉄間の脱硫平衡比は次式で示され、1600°C における硫黄分配比として $(\%S)/[\%S] = 2.8$, および反応熱として $\Delta H^\circ = 21$ kcal/mol が得られた。

$$\log \{(\%S) [a_0]/[a_S]\} = -4560/T + 2.22$$

$$(\pm 0.05) \dots \dots \dots (7)$$

2) Fe_tO-SiO₂-MgO(Sat.) 系スラグの硫黄分配比 $(\%S)/[\%S]$ は (Fe_tO) の増加による増大する。これらの結果より脱硫反応に及ぼす塩基性酸化物の順序は CaO > FeO > MgO であることを示した。

3) Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO(Sat.) 系スラグの硫黄分配比 $(\%S)/[\%S]$ 等高線は orthosilicate-Fe_tO 頂点を結ぶ直線に大体平行に変化し、酸性側に行くほど小さくなる。またこれに及ぼす (Fe_tO) の影響は $(CaO+MgO)/SiO_2 = 2$ 付近を境として逆転する。

4) 酸化鉄を含むスラグの sulphide capacity $C_S = (\%S) (P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2}$ は補正塩基性酸化物濃度 $N'_{Base} = N_{CaO} + 0.8N_{FeO} + 0.5N_{MgO}$ により、統一的に示され、 N'_{Base} の増大により C_S は大きくなり、 $N'_{Base} = 0.55$ 以上では直線的に変化する。

5) FLOOD のモデルを本測定に適用して、脱硫平衡式として次式を得た。

スラグ-メタル間反応

$$\log \{ (N_{S^{2-}}) [a_0] / (N_{O^{2-}}) [a_S] \} =$$

$$-1.47N'_{Ca^{2+}} - 1.92N'_{Fe^{2+}} - 3.15N'_{Mg^{2+}} \dots \dots (22)$$

ガス-スラグ間反応

$$\log \{ (N_{S^{2-}}) P_{O_2}^{1/2} / (N_{O^{2-}}) P_{S_2}^{1/2} \} =$$

$$-2.35N'_{Ca^{2+}} - 2.79N'_{Fe^{2+}} - 4.03N'_{Mg^{2+}} \dots \dots (32)$$

6) イオン分率で表示した sulphide capacity および硫黄分配比として次式を得た。

$$\log C'_S = \log \{ N_{S^{2-}} \cdot (P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2} \}$$

$$= -2.35N'_{Ca^{2+}} - 2.79N'_{Fe^{2+}} - 4.03N'_{Mg^{2+}}$$

$$+ \log (1 - N_{SiO_4^{4-}}) \dots \dots \dots (33)$$

$$\log (N_{S^{2-}}/[a_S]) = (-936/T + 1.375)$$

$$+ \log C'_S - \log [a_0] \dots \dots \dots (29)$$

終わりに当たり、本研究の遂行に御協力いただきました国生秀美、五十嵐英二、三森弘之の各工学士、東北大学工学部金属工学科助手丸山信俊氏、同技官小倉勝広氏、および有益な御助言をいただきました住友金属鹿島製鉄所丸川雄浄氏、御指導を賜りました東北大学名誉教授不破祐先生に深く感謝いたします。

文 献

- 1) P. BARDENHEUER and W. GELLER: Mitt. Kai. Will. Inst., Eisenforschung, 16 (1934), p. 68
- 2) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 145 (1941), p. 95
- 3) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 167 (1946), p. 111
- 4) N. J. GRANT and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 167 (1946), p. 134
- 5) R. ROCCA, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 191 (1951), p. 319
- 6) H. L. BISHOP, H. N. LANDER, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 206 (1956), p. 862
- 7) H. L. BISHOP, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 185
- 8) E. GÖRL, F. OETERS, and R. SCHEEL: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 441
- 9) H. FLOOD and K. GRJOTHEIM: JISI, 171 (1952), p. 64
- 10) E. T. TURKDOGEN: JISI, 179 (1955), p. 147
- 11) 沈 載 東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 68 (1982) 2
- 12) 沈 載 東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 68 (1982) 2
- 13) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: JISI, 178 (1954), p. 4
- 14) J. CHIPMAN and Li CHANG: Trans. ASM, 25 (1937), p. 435
- 15) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, 166 (1950), p. 169
- 16) G. G. HATCH and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 185 (1947), p. 274
- 17) A. S. VENKATRAJ and H. B. BELL: JISI, 207 (1969), p. 1110
- 18) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Science, 8 (1974), p. 298

-
- 19) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の平衡推奨値 (1968) [日刊工業新聞社]
- 20) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc.*, 242 (1968), p. 940
- 21) H. SCHENCK: *Arch. Eisenhüttenw.*, 37 (1966), p. 545
- 22) W. A. FISCHER and W. ACKERMAN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 36 (1965), p. 695
- 23) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, 212 (1958), p. 549
- 24) G. R. St. PIERRE and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, 206 (1956), p. 1474
- 25) M. G. FROBERG: *Arch. Eisenhüttenw.*, 32 (1961), p. 597
- 26) R. G. WARD: *The Physical Chemistry of Iron and Steelmaking*, (1962) [Edward Arnold Ltd.] London
-