

Na₂O-SiO₂ 系スラグ-炭素飽和溶鉄間の硫黄の分配

論 文

井上 亮*・水渡 英昭*²Sulfur Distributor between Carbon-Saturated Iron Melt and Na₂O-SiO₂ Slags

Ryo INOUE and Hideaki SUITO

Synopsis :

The sulfur partitions between carbon-saturated iron melt and Na₂O-SiO₂ slags with the Na₂O/SiO₂ molar ratio of 3/2, 1/1, 2/3, and 1/3 have been measured at 1250°C and 1350°C. The sulfide capacities $C'_S [= (wt\%S) \cdot (a_O/a_S)]$ calculated from the sulfur partitions were found to be in the range 10^{-2} to 10^{-4} and their temperature dependence was not observed. These values were lower than the previous measurement obtained from the gas-slag equilibrium study at the basic slag compositions above Na₂O/SiO₂=0.5~0.7, but were higher than the previous measurement at the slag composition below this ratio. The sulfur partitions between carbon-saturated iron melt and Na₂O-CaO-SiO₂ melts at the constant silica content were also measured at 1250°C. The effect of lime on the sulfur distribution was compared with that of Na₂O in the plot of $\log(S)/[S]$ versus $(Na_2O+mCaO)/SiO_2$ ratio, thus resulting $m=0.3$. The significant amount of iron was observed in the slag phase after equilibration and the ratio of sulfur as FeS against the total sulfur in slag was found to be maximum at the composition with the Na₂O/SiO₂ molar ratio of 0.9. Desulfurization and dephosphorization of the carbon-saturated iron melts (0.1%P, 0.05%S) by the sodium vapor produced by the reaction of NaCl with CaC₂ were investigated at 1300°C. Desulfurization was found to occur but no dephosphorization was found.

1. 緒 言

ソーダ灰による溶鉄の炉外脱硫に関する基礎的研究は古くから行われており^{1)~5)}, Na₂O-SiO₂系スラグと炭素飽和溶鉄間の硫黄の分配について KÖRBER と OELSEN²⁾³⁾, OELSEN⁴⁾ および DOMALSKI ら⁵⁾の報告がある。またソーダ灰を吹き込むことによりソーダ灰上置き法よりも効率よく脱硫できることが 200 t 取鍋の実験で報告されている⁶⁾。近年、ソーダ灰による溶鉄の予備処理において脱りん脱硫が同時に起こることが報告され実用化の可能性について検討がなされている^{7)~12)}。ソーダ系スラグは還元性雰囲気下において容易に Na ガスを発生するため、Na₂O 濃度の高いスラグと炭素飽和溶鉄間の硫黄の分配比を求めることは実験上、スラグ組成および温度の制限を受ける。NAGASHIMA と KATSURA¹³⁾ は温度 1100~1300°C, Na₂O/SiO₂=1/3~1/1 (モル比) の組成で (CO₂+H₂+SO₂) 混合ガスを用い、ガス-スラグ間の硫黄の分配を求め、RICHARDSON ら¹⁴⁾が定義した(1)式の sulfide capacity を求めている。

$$C_S = (wt\%S) \cdot (P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

DENIER¹⁵⁾ も同様に sulfide capacity を温度 1200~

1350°C, Na₂O/SiO₂=1/2~1/1 のスラグ組成で (CO₂+CO+SO₂) 混合ガス-スラグ間で求めている。

NAGASHIMA ら¹³⁾および DENIER¹⁵⁾の求めた C_S を比較すると、1250°C, Na₂O/SiO₂=0.5 (モル比) において、 $\log C_S = -5$ とよく一致するが、Na₂O/SiO₂=1 (モル比) では NAGASHIMA らは $\log C_S = -4$, DENIER は $\log C_S = -3$ となり異なっている。この相違について、NAGASHIMA らの実験時間は Na₂O/SiO₂=1/2 (モル比) のスラグ組成で約 10 h におよび、Na の気化損失があると思われ、NaOH としての気化損失も無視できないと考えられる。一方、DENIER は乾燥した (CO₂+CO+SO₂) 混合ガスを用いているので NaOH としての気化損失を考える必要はないが、実験後のスラグの化学分析は両者とも行つておらず、この点に問題があると RIBOUD¹⁶⁾ は指摘している。本研究では炭素飽和溶鉄と黒鉛るつぼを用い、Na₂O/SiO₂=1/3~3/2 のスラグ-炭素飽和溶鉄間の硫黄の分配比を実験温度 1250°C, 1350°C で求めた。スラグ-メタル間での sulfide capacity C'_S を(2)式で定義することにより、ガス-スラグ間で求められた C_S との比較が容易にできる。この点については後で詳しく述べる。

昭和 56 年 3 月 3 日受付 (Received Mar. 3, 1981)

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

*² 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)

$$C'_s = (\text{wt}\%S) \cdot (a_O/a_S) \dots\dots\dots (2)$$

2. 実 験

2.1 試 料

メタル試料は市販の電解鉄 (C, S, Si, Mn=0.005%, P=0.004%) を黒鉛るつぼで溶解し, FeS (一級試薬) を所定量加えて硫黄濃度を 0.25, 0.5, 1.0% としたものを使用した。

特級試薬 Na_2CO_3 と SiO_2 をあらかじめ混合し, 白金るつぼ中で溶解して CO_2 を分解させることにより, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2/3$ と $1/3$ については再度溶解することにより均質なスラグ試料を作製した。また, Na_2CO_3 , SiO_2 , $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の混合物をアルゴン雰囲気中で溶解し完全に CO_2 , H_2O を除去することにより, 2% Na_2S を含む母スラグを作製した。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグは $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 母スラグに所定量の CaO と SiO_2 の混合物を加えて溶解し, 冷却後粉碎して再び溶解させることにより得た。スラグ試料は吸湿を防ぐため, 真空デシケータ中に保存した。

2.2 実験方法

溶解には縦型 SiC 抵抗炉を用い, PID 自動温度制御装置により実験温度 1250°C , 1350°C で $\pm 2^\circ\text{C}$ に保持した。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3/2$ と $1/1$ の実験でスラグとメタルが溶解した後の保持時間が短い (10 min 未満) 場合には $\pm 4^\circ\text{C}$ の変動が認められた。実験温度は反応管下部より保護のつぼ底部に接するように挿入した Pt/Pt-13%Rh 熱電対により測定した。炉内雰囲気は $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1/3, 2/3$ の実験では P_2O_5 で脱水, Cu 網で脱酸したアルゴンガス気流 (200 ml/min) および CO ガス気流 (100 ml/min) とした。CO ガス気流中で行った実験における硫黄分配比はアルゴンガスを用いた場合と実験誤差内でよく一致したので, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3/2, 1/1$ の短時間の実験はアルゴンガス気流中で行った。

平衡到達時間を調べる実験では市販のマグネシアるつぼ (内径 21 mm, 深さ 45 mm) にスラグ 6~10 g, メタル 20 g を入れ, 反応管上部より Pt 線 (Mo 線) を用いて炉内に入れ, スラグおよびメタルが完全に溶解した時点を反応時間の開始とした。硫黄の分配比を求める実験では黒鉛るつぼ (内径 23 mm, 深さ 50 mm) 中でスラグ 8~10 g, メタル 30 g が溶解した後, 高純度アルミナ棒 (6 mm ϕ) により攪拌を行った。すべての実験において, 所定時間後るつぼごと取り出し分析まで真空デシケータ中に保存した。化学分析は JIS 法に準じた。詳細は別報¹²⁾¹⁷⁾のとおりである。

3. 結果および考察

3.1 平衡到達時間

MgO るつぼを用いて $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3/2, 1/1, 2/3, 1/3$ (モル比) の各スラグと炭素飽和溶鉄との間のメタル側からおよびスラグ側からの硫黄の移行の経時変化を 1250°C で調べた。その結果を Fig. 1 に示す。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3/2$ では 10 min 以内, $1/1$ では 20 min 以内でメタル側から硫黄を移行させた場合の硫黄の分配比 (S)/[S] とスラグ側からのそれとは一致している。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2/3$ では 120 min, $1/3$ では 240 min でも両者は一致しなかつた。そこで以後, 黒鉛るつぼを用いた実験ではスラグとメタルが完全に溶解したのを確認後, 高純度アルミナ棒 (6 mm ϕ) により攪拌を行った。攪拌時間は $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ および $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ のモル比が $3/2, 1/1, 2/3, 1/3$ の各スラグ組成において, それぞれ 10, 20, 60, 120 min とした。

3.2 硫黄の分配

(1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系

Fig. 2 に $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグと炭素飽和溶鉄間の硫黄の分配比の対数を $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (モル) 比に対して示す。Table 1 にメタル, スラグの初期と実験後の化学組成, 実験温度, 反応時間および単位時間当たりの Na 損失率を与える。黒鉛るつぼの実験ではアルミナ棒で攪拌したので Al_2O_3 が約 1% 溶解しているが, 脱硫への影響は無視できる。図中 \circ, \triangle 印はメタル側から硫黄を移行させた時の 1250°C と 1350°C の結果であり, \square, ∇ 印はスラグ側からの結果である。 1250°C と 1350°C との

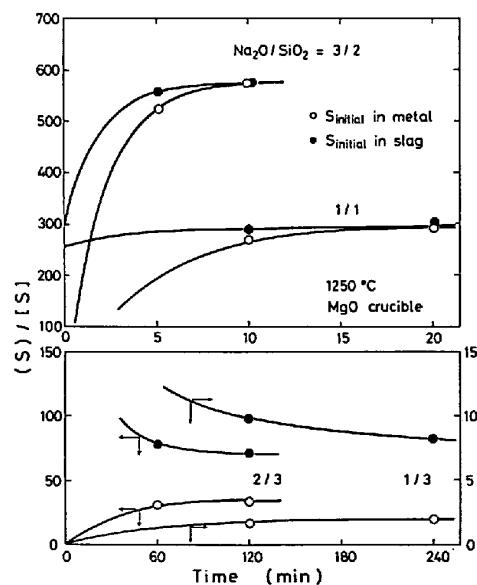


Fig. 1. Variation of the sulfur partition (S)/[S] with time in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ slag-iron melt system at 1250°C .

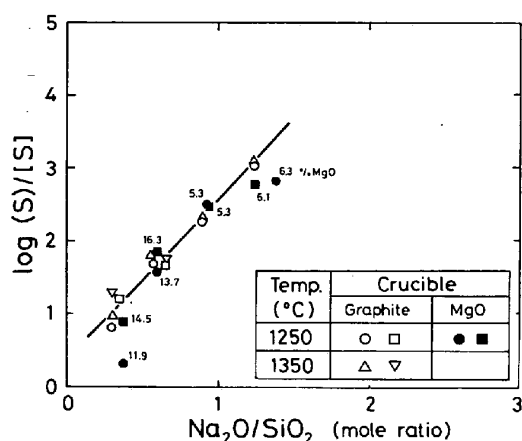


Fig. 2. Logarithm of the sulfur partition (S)/[S] plotted against the Na₂O/SiO₂ molar ratio.

間で硫黄の分配比の温度依存性はみられない。Fig. 2 に 1250°C で MgO るつばを用いて平衡到達時間を調べた実験結果をメタル側からについては●印で、スラグ側からは■印で示す。図中の数字は MgO 濃度を表わす。MgO るつばによる実験で Na₂O/SiO₂=3/2 のスラグ組成の結果が黒鉛るつばによる結果より低い。これは Table 1 の鉄中の炭素濃度が 3.88% (No. 15), 4.14% (No. 16) と低くなっていることより、スラグ/メタル界面の酸素ポテンシャルが上昇したためであると考えられる。また MgO るつばによる実験結果と黒鉛るつばによるものがほぼ一致していることより、脱硫におよぼす MgO の影響はないことがわかる。

KÖRBER と OELSEN²⁾³⁾ は本研究結果と同様に黒鉛るつばを用い、装入時の Na₂O/SiO₂=0.5~3.2 (モル比)、温度 1290~1360°C、実験時間 10~24 min で実験を行っている。彼らは実験後のスラグについて、全鉄、SiO₂、硫黄の分析値を示しているにすぎないので、全鉄を FeS、残りの硫黄を Na₂S として、Na₂O 濃度を(3)式より求めて Na₂O/SiO₂ (モル比)を算出した。

$$100 - \{(\%FeS) + (\%SiO_2) + (\%Na_2S)\} = (\%Na_2O) \dots\dots\dots (3)$$

彼らの初期硫黄濃度 0.44, 0.87, 1.43% のデータを用いて、硫黄分配比と Na₂O/SiO₂ 比との関係を求めた。その結果、黒鉛るつばを用いた本実験結果と比較して、彼らの結果の方が硫黄分配比は低い値を示した。その理由はつぎのように考えられる。酸性側では彼らの実験時間が短かすぎて平衡に達していないためと思われる。塩基性側では、彼らが Na の分析値を報告していないために(3)式で Na₂O 濃度を推定したことによると思われる。NAGASHIMA ら¹³⁾ および DENIER¹⁵⁾ がガス-スラグ間の平衡から求めた sulfide capacity C_S の値を P_{CO}=1 atm, a_C=1 で決まる酸素ポテンシャルにおける (S)/[S] に換算した結果を Fig. 3 に示す。黒鉛るつばを用いスラグ-メタル間の平衡で求めた (S)/[S] と、ガス-スラグ間の平衡から求めたものが一致しない理由については明らかではない。KOR ら¹⁸⁾ は (CaF₂+CaO+Al₂O₃) 融体について 1500°C でガス-スラグ平衡から求めた

Table 1. Chemical compositions of slag and metal in the Na₂O-SiO₂ slag-iron melt system at 1250°C and 1350°C.

No	Crucible	Temp. (°C)	Time (min)	Initial					Final							ΔNa Na _{init.} ·t			
				S	C	Na ₂ O	SiO ₂	Na ₂ S	S	C	T.S	FeS	Na ₂ S	Na ₂ O	SiO ₂		Al ₂ O ₃	MgO	
15	MgO	1250	10	0.290	4.45	60.0	40.02	—	0.0013	3.88	0.909	0.70	1.58	53.6	37.78	—	6.28	2.73×10 ⁻³	
16			10	0.003	4.47	54.6	43.18	2.18	0.0012	4.14	0.845	0.43	1.67	51.2	40.66	—	6.10	1.18	
20		20	0.294	4.45	50.4	49.60	—	0.0029	4.24	0.847	1.26	0.94	45.1	47.45	—	5.26	2.34		
19		20	0.003	4.47	48.9	49.20	1.86	0.0024	4.29	0.761	0.28	1.61	45.5	47.40	—	5.27	1.98		
24		120	0.574	4.43	40.7	59.27	—	0.0346	4.09	1.19	1.22	1.82	31.6	51.54	—	13.7	0.56		
22		120	0.010	4.47	39.2	59.03	1.76	0.0080	4.39	0.588	0.34	1.13	31.5	50.35	—	16.6	0.54		
29		240	0.994	4.31	26.1	73.89	—	0.511	4.04	1.08	2.27	0.61	20.8	64.23	—	11.9	0.26		
28		240	0.003	4.47	27.3	70.69	2.04	0.0386	4.07	0.308	0.43	0.36	23.6	60.95	—	14.5	0.17		
98		Graphite	1350	115	0.994	—	26.1	73.89	—	0.359	—	2.35	2.05	3.90	23.3	70.28	0.5	—	—
99				67	0.574	—	41.2	58.79	—	0.0421	—	2.03	1.84	3.31	35.2	58.93	0.7	—	1.23
100				32	0.574	—	50.8	49.23	—	0.0121	—	2.12	2.33	3.09	45.2	48.60	0.8	—	1.59
101				13	0.994	—	60.6	39.36	—	0.0034	—	3.84	1.99	7.58	50.0	39.46	1.0	—	6.01
151				175	0.003	—	27.3	70.69	2.04	0.0194	—	0.314	0.86	—	26.7	71.88	0.5	—	0.55
152				113	0.003	—	39.2	59.03	1.76	0.0113	—	0.496	0.95	0.36	39.1	58.37	1.3	—	0.18
105				87	0.574	—	26.1	73.89	—	0.164	—	1.55	1.13	2.78	23.0	72.59	0.5	—	1.63
106				36	0.574	—	41.2	58.79	—	0.0299	—	1.97	1.11	3.81	34.6	59.63	0.8	—	2.73
107	9	0.574	—	50.8	49.23	—	0.0095	—	1.85	1.54	3.15	45.4	49.12	0.8	—	5.11			
108	6	0.994	—	60.6	39.36	—	0.0032	—	3.85	1.93	7.65	50.1	39.23	1.0	—	11.7			
153	116	0.003	—	27.3	70.69	2.04	0.0196	—	0.369	0.84	0.15	26.1	72.11	0.8	—	0.99			
154	55	0.003	—	39.2	59.03	1.76	0.0093	—	0.521	0.68	0.66	38.4	59.16	1.1	—	0.58			

$$Na \text{ loss} = \frac{\Delta Na}{Na_{init.} \cdot t} = \frac{(\%Na)_i \cdot W_i - (\%Na)_f \cdot W_f}{(\%Na)_i \cdot W_i \cdot t} \quad (\text{min}^{-1})$$

(%Na)_i: initial sodium wt pct., W_i: initial slag weight, (%Na)_f: final sodium wt pct.
W_f: final slag weight calculated from SiO₂ balance, t: experimental time

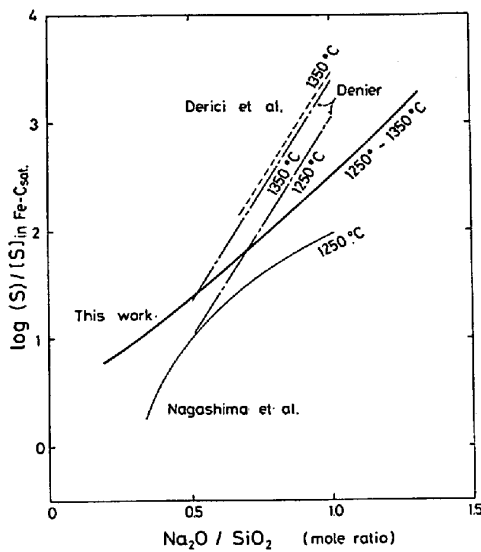
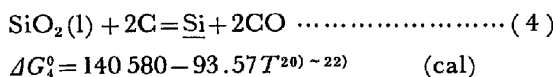


Fig. 3. Comparison of the present sulfur partition (S)/[S] in the Na₂O-SiO₂ slag-iron melt system with that obtained from the gas-slag equilibrium studies¹³⁾¹⁵⁾²⁵⁾ at 1250°C and 1350°C.

C_S が ZHMOYDIN ら¹⁹⁾が P_{CO}=1 atm 下の炭素飽和溶鉄とのスラグ-メタル間の平衡で求めた値の約 1/20 であつた理由の一つとして、CO 分圧の不適当さを挙げている。本実験結果と DENIER らの結果との不一致についてこの点を考慮すると、メタル界面での CO 分圧が 1 atm になつておらず、酸素ポテンシャルが P_{CO}=1 atm, a_C=1 の条件によつて決められていないことになる。C/CO で決まるスラグ/メタル界面の酸素ポテンシャルと、SiO₂ の還元により鉄中にはいる Si とスラグ中の SiO₂ との平衡で決まる酸素ポテンシャルとの差について以下に考察する。



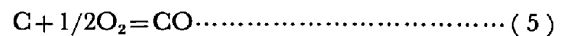
Na₂O-SiO₂ 系スラグ中の SiO₂ の活量は CHARLES²³⁾ および CALLOW²⁴⁾によつて求められている。相互作用助係数²²⁾を用い正則溶体近似によつて 1250°C, 1350°C における Si の活量係数を求め、ΔG₁^o から(4)式で平衡する場合のメタル中の Si 濃度を計算できる。黒鉛をつぼを用いた実験についてその計算値と分析値との比較を

Table 2. Comparison of the silicon contents in metal between observation and calculation.

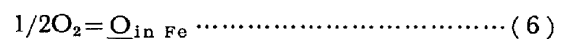
No	Na ₂ O/SiO ₂ (mole ratio)	S _i obs.	S _i calc.	
			Charles ²³⁾	Callow ²⁴⁾
98	0.32	0.079	0.19	0.15
99	0.58	0.027	0.043	0.073
100	0.90	tr.	0.004	0.031
101	1.23	tr.	0.0002	0.016
151	0.36	0.124	0.19	0.15
105	0.31	0.256	3.38	2.73
106	0.56	0.083	1.09	1.62

Table 2 に示す。表中の実験番号は Table 1 のそれに対応する。酸性スラグ側において長時間攪拌したにもかかわらず(4)式で示される平衡には達していないが平衡 Si 濃度が低いために、スラグ/メタル界面では C/CO で決まる酸素ポテンシャルが支配的であると思われる。従つて本実験では厳密に言えば界面の酸素ポテンシャルは C/CO の平衡に達していないが、硫黄をメタル側とスラグ側とから移行させており、ほぼ平衡に近い値が得られていると考える。DERICI と BELL²⁵⁾の研究結果を Fig. 3 に与えるが実験方法が不明であり比較できない。

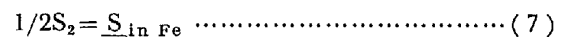
本研究で求めた (S)/[S] から sulfide capacity C_S および C'_S を(5)~(7)式の熱力学諸値を用いて求めることができる。



$$\Delta G_2^\circ = -26\,700 - 20.95T^{21)} \quad (\text{cal})$$

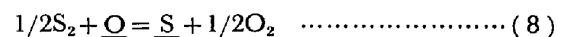


$$\Delta G_3^\circ = -28\,000 - 0.69T^{26)} \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G_4^\circ = -31\,520 + 5.27T^{26)} \quad (\text{cal})$$

(6), (7)式より



$$\Delta G_5^\circ = -3\,520 + 5.96T \quad (\text{cal})$$

(8)式と sulfide capacity C_S, C'_S の定義より

$$\log C_S/C'_S = 769/T - 1.30 \dots\dots\dots (9)$$

また(5), (6)式で P_{CO}=1 atm, a_C=1 とすると(2)式より

$$\log C'_S = \log (\%S)/[\%S] + 284/T - 4.43 - \log f_S \dots\dots\dots (10)$$

活量係数についてまとめた SCHENCK と STEINMETZ²⁷⁾の表によれば e_S^(S) = -0.028 でありまた炭素飽和溶鉄において e_S^(O) = 0.003 であるので、鉄中の硫黄の活量係数はほぼ 1 になり、(10)式の右辺第 4 項は無視できる。しかし、e_S^(O) について文献が不明でありその信頼性にも乏しい。そこで Fe-S-C_{sat.} 溶体を正則溶体とみなして SHERMAN と CHIPMAN²⁸⁾により求められている 1600°C での log f_S を 1250°C, 1350°C に換算した値を用い以後の計算を行つた。log f_S は 1250°C で 0.74, 1350°C で 0.75 とした。

(9), (10)式の関係から本実験で得られた (S)/[S] を用いて C_S および C'_S を求めた。その結果を Fig. 4 に示す。NAGASHIMA らおよび DENIER がガス-スラグ平衡から求めた結果も Fig. 4 に示す。

(2) Na₂O-CaO-SiO₂ 系

同一酸素ポテンシャル下で (S)/[S] をスラグ組成に対して比較することにより、硫黄の分配比におよぼす

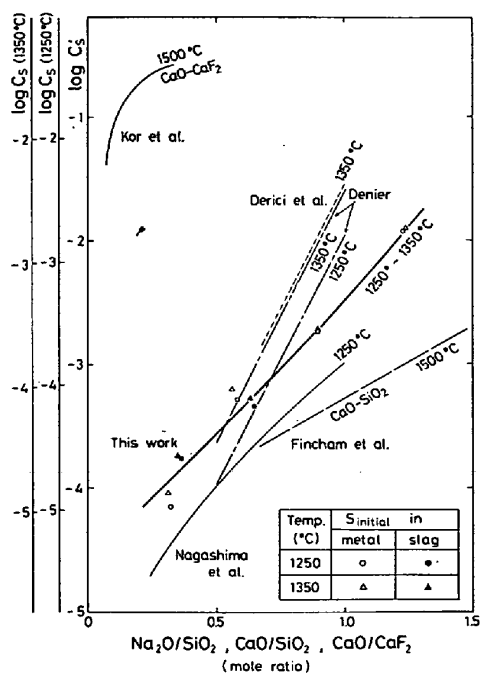


Fig. 4. Sulfide capacities of the Na₂O-SiO₂^{13),15),25)}, the CaO-SiO₂⁴⁾, and the CaO-CaF₂⁸⁾ systems.

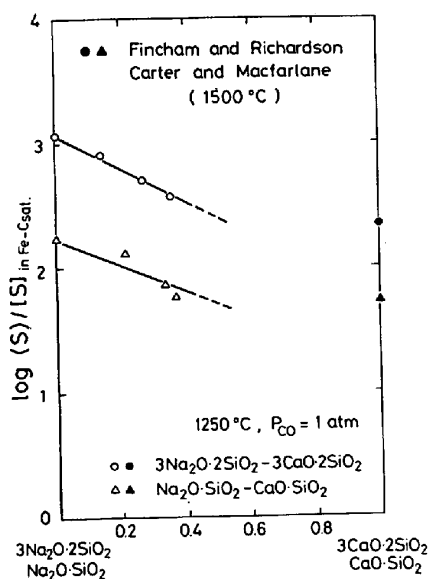


Fig. 5. Logarithm of the sulfur partition (S)/[S] at 1250°C, P_{CO}=1 atm in the 3Na₂O·2SiO₂-3CaO·2SiO₂ pseudo-binary slag-iron melt and the Na₂O·SiO₂-CaO·SiO₂ pseudo-binary slag-iron melt systems.

スラグの塩基度の影響が明らかになる。本研究では SiO₂ 濃度一定の条件下で Na₂O を CaO に置き換えることにより、Na₂O と CaO の分配比におよぼす影響について検討した。スラグ組成は 3Na₂O·2SiO₂-3CaO·2SiO₂, Na₂O·SiO₂-CaO·SiO₂ 擬二成分系を選んだ。その結果を Fig. 5 に、また分析値を Table 3 に示す。実験後には Na 損失が最大約 5% あつたので、Fig. 5 に示したスラグ組成は実験後のスラグにおける Na₂O と CaO のモル比で表したものである。Fig. 5 から明らかなように、Na₂O を CaO で置き換えることにより log(S)/[S] はほぼ直線的に減少する。3CaO·2SiO₂, CaO·SiO₂ のスラグ組成における 1500°C の sulfide capacity が FINCHAM と RICHARDSON²⁹⁾ および CARTER と MACFARLANE³⁰⁾ によつて求められており、彼らの値から 1500°C で P_{CO}=1 atm, a_C=1 の場合の (S)/[S] を求めて Fig. 5 に ●, ▲印で示す。1250°C で求めた本実験結果を直線で外挿すると、彼らの C_S からの (S)/[S] の値の約 1/3 となり、硫黄の分配比の温度依存性が小さいことを裏付けている。硫黄の分配比の温度依存性が小さいことは、CaO-MgO-FeO-SiO₂ 系スラグと溶鉄間の 1550~1650°C での実験において報告³¹⁾ されている。

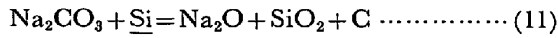
Na₂O-SiO₂ 系スラグと Na₂O-CaO-SiO₂ 系スラグによる実験結果から CaO の Na₂O 当量は 0.3 であることがわかった。OELSEN⁴⁾ は Na₂O·SiO₂ と 2Na₂O·3SiO₂ のスラグ組成に CaO を 40% まで加えた場合、脱硫率が上昇する結果を見出している。これは CaO 添加により塩基度が上昇するためである。彼の実験結果と KÖRBER と OELSEN²¹⁾ の Na₂O-SiO₂ 系スラグにおける実験結果との比較において、鉄中の任意の最終硫黄濃度 (0.05%) について単位 Na₂CO₃ 量当たりの硫黄除去量の等しくなる点を読み取ることにより、CaO の Na₂O 当量は 1.2~1.6 と計算され、本研究結果とは異なる。

DOMALSKI ら⁵⁾ も Na₂O-CaO-SiO₂ 系スラグによる脱硫について検討している。溶鉄温度を 1250°C とした場合、スラグの融点は粘性を考慮して 1150°C 以下が望ましいとしている。Na₂CO₃ を溶鉄と反応させた際に、

Table 3. Chemical compositions of slag and metal in the Na₂O-CaO-SiO₂ slag-iron melt system at 1250°C.

No	Time (min)	S	Initial			S	T.S	FeS	Final					ΔNa Na _{initial}
			Na ₂ O	SiO ₂	CaO				Na ₂ S	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	
102	34	0.574	42.2	49.51	8.33	0.0151	2.04	1.54	3.50	36.1	49.39	8.45	1.0	1.52 × 10 ⁻³
103	38	0.574	34.7	51.25	14.1	0.0294	2.19	1.70	3.82	30.5	48.93	14.1	0.9	—
104	38	0.574	28.4	56.33	15.3	0.0489	2.82	1.91	5.14	27.9	49.14	14.7	1.1	—
155	13	0.994	53.0	40.38	6.58	0.0046	3.68	2.07	7.13	43.6	39.73	6.30	1.2	4.28
156	11	0.994	47.5	40.51	12.0	0.0074	3.70	2.66	6.65	38.6	38.52	12.6	0.9	2.46
157	10	0.994	41.9	40.26	17.9	0.0096	3.41	2.58	6.01	34.5	38.61	17.4	0.9	2.38

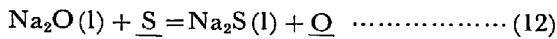
(11)式の脱珪反応で生じる $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ に CaO を加えた場合の $1\ 150^\circ\text{C}$ 以下の液相領域を状態図から2箇所求め、その脱硫の可能性について論じている。



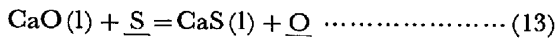
SCHENCK ら³²⁾は $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ 系スラグによる炭素飽和溶鉄の脱硫の動力学について研究し、粘性および電気化学的な面から検討を加えている。

$\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系スラグに CaO を加えた場合、スラグの塩基度が高められ、低融点領域に到達することができる。また SiO_2 が CaO と結びつくので、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が一定の組成において、 Na_2O の活量が上昇することにより、 CaO 添加の効果は期待できるが、 SiO_2 濃度一定の条件下では Na_2O を CaO で置き換えることは脱硫能を低下させる。

Fig. 4 に KOR と RICHARDSON¹⁸⁾ による $1\ 500^\circ\text{C}$ での $\text{CaO}\text{-CaF}_2$ 系、および FINCHAM と RICHARDSON²⁹⁾ による $1\ 500^\circ\text{C}$ での $\text{CaO}\text{-SiO}_2$ 系スラグの sulfide capacity を示す。 $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系スラグの sulfide capacity は両者の中間にあることがわかる。純粋な Na_2O 融体および CaO 融体の sulfide capacity は(12), (13)式から求めることができ、 $\log C'_s$ はそれぞれ $3.44(1\ 250^\circ\text{C})$, $0.23(1\ 500^\circ\text{C})$ である。



$$\Delta G_{12}^\circ = -8\ 060 - 3.06T^{2.6(33)} \quad (\text{cal})$$

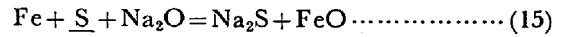
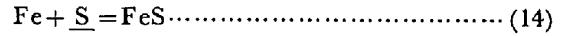


$$\Delta G_{13}^\circ = 20\ 820 - 5.64T^{2.6(33)} \quad (\text{cal})$$

3.3 脱硫反応における鉄の移行

KÖRBER と OELSEN²⁾⁹⁾ はソーダ灰および $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系スラグによつて炭素飽和溶鉄から除去される単位 Na_2CO_3 量当たりの硫黄量は鉄中の初期硫黄濃度と $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比に関係することを明らかにしている。炭素飽和溶鉄(初期硫黄濃度 3.9%)とソーダ灰とを温度 $1\ 320\sim 1\ 360^\circ\text{C}$ で反応させた場合、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$ の化学量論的な反応で除去される硫黄量は Na_2CO_3 $1\ \text{g}$ 当たり $32/106 = 0.302\ \text{g}$ にすぎないはずであるが、実際にはこの値よりもすべて高かった。さらに磁選後のスラグについての分析値ではかなりの量の鉄が存在しており、スラグ中の硫黄濃度と共に増加している。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比を種々に変えた $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系スラグと炭素飽和溶鉄とを $1\ 290\sim 1\ 360^\circ\text{C}$ で反応させた場合でも、初期硫黄濃度と $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比によつては Na_2CO_3 $1\ \text{g}$ 当たりの化学量論的な反応による硫黄除去量よりも多くの硫黄がスラグ中に移行する。同じ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比のスラグを用いた結果を比較すればスラグ中の硫黄濃度の上昇に伴つて鉄濃度も増加している。これらのことより(14)式の反応が起

こつており、スラグ中にはかなりの割合の FeS が存在することがわかる。他の脱硫反応としては(15)式が考えられ、スラグ中の FeO の存在量は(16)式の平衡によつて決まる。



$$\Delta G_{16}^\circ = 2\ 8920 - 31.78T \quad (\text{cal})$$

スラグ中の鉄がすべて FeS として存在するのか、または FeO として存在して $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系スラグの脱硫反応の酸素ポテンシャルが Fe/FeO で決定されるのかについて以下に考察する。

(16)式において $P_{\text{CO}} = 1\ \text{atm}$ 、鉄-炭素系合金を理想溶体とみなし $a_{\text{Fe}(l)} = 0.82$, $a_c = 1$ の時の FeO の活量は $1\ 250^\circ\text{C}$ において、 $a_{\text{FeO}} = 1.30 \times 10^{-3}$ である。スラグ中の全鉄濃度が低い領域では FeO の活量係数値は変化しないとし、 $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系の FeO の活量係数³⁴⁾を用いて FeO 濃度を計算した結果を Table 4 に示す。

$P_{\text{CO}} = 1\ \text{atm}$, $a_{\text{Fe}(l)} = 0.82$, $a_c = 1$ において $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3/2$, $1/1$ では FeO の存在は無視できる。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2/3$, $1/3$ ではスラグ中の鉄濃度に依存するが

Table 4. Estimated amount of ironoxide in the $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ system at $1\ 250^\circ\text{C}$.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	γ_{FeO}	N_{FeO}
0.3	0.5	0.003
0.6	0.7	0.002
0.9	1.6	0.0008
1.3	4.3	0.0003

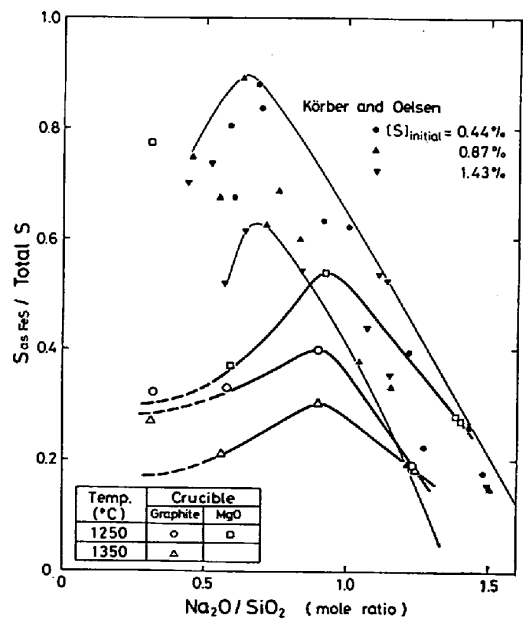


Fig. 6. Sulfur as FeS against the total sulfur in the $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ slag-iron melt system at $1\ 250^\circ\text{C}$ and $1\ 350^\circ\text{C}$.

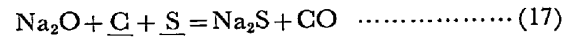
FeS に対する FeO の割合は無視することができない。

Fig. 4 において、本実験のスラグ中の全鉄を FeO とみなし、この FeO と Fe とで決まる酸素ポテンシャルが本系の脱硫反応を支配すると考えるならば、本研究結果の sulfide capacity は他者らの結果からさらに離れることになる。

第一近似として KÖRBER と OELSEN²⁾³⁾ と同様にスラグ中の全鉄を FeS とみなした。FeS として存在する硫黄の全硫黄に対する割合を Na₂O/SiO₂ モル比に対して示したのが Fig. 6 である。KÖRBER と OELSEN の結果を ●, ▲, ▼印 (それぞれ初期硫黄濃度 0.44, 0.87, 1.43%) で示すが、ある範囲でばらついており初期硫黄濃度による差異はないようにみえる。同図中にメタル側より硫黄を移行させた時の本研究結果を示す。Na₂O/SiO₂ 比が高くなるほど FeS として存在する硫黄の割合は増加し、Na₂O/SiO₂=0.9 付近で最高値に達した後減少する。塩基性側では KÖRBER と OELSEN の結果と一致するが、酸性側ほど彼らの結果とは異なつた挙動を示す。SCHENCK ら³²⁾は Na₂O-CaO-SiO₂ 系スラグによる炭素飽和溶鉄の脱硫の場合、反応初期においてスラグ中の鉄濃度が急激に増加し、その後減少して平衡値に近づくことを報告している。KÖRBER と OELSEN の実験は黒鉛棒で 10~24 min 攪拌したにすぎず、スラグは低塩基度ほどその粘性が上昇するためまだ平衡に達していないと思われる。Na₂O/SiO₂=0.3 で本研究結果による曲線と実験点が離れているのは Table 4 に示したように FeO の存在が無視できず、全鉄を FeS とみなしたことによると考える。スラグ側より硫黄を移行させた時のスラグ中の全鉄濃度はメタル側のそれよりも低い値を示すが、全鉄を FeS とみなして考えると、全硫黄に対する FeS としての硫黄の割合は Na₂O/SiO₂ 比が減少するにつれて増加した。

MgO るつぽを用いた実験について、るつぽ、メタルの重量変化、化学分析値および SiO₂ の物質収支から算出した最終スラグ重量を用いて、Na₂O-SiO₂ 系スラグ

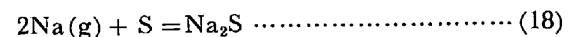
による炭素飽和溶鉄の脱硫反応について検討を加えた。計算においてメタル中の Si の存在は無視した。全鉄を FeS と仮定するならば FeO は存在しないことになるので、Na₂O による脱硫反応は (15), (16) 式より (17) 式で考えられる。



その結果を Table 5 に示す。ここで各成分のモル数の補正には Na₂O(l) + C = 2Na(g) + CO の反応と (14) 式を用いた。Table 5 で C のモル比が (17) 式の係数に合致しない理由は塩基性領域では (16) 式による炭素の消費、酸性領域では溶解初期にスラグ中に炭素が懸濁するためと思われる。

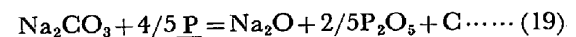
3.4 Na 蒸気による脱硫

BAHOUT ら⁶⁾は 200 t 取鍋においてソーダ灰を窒素ガスで溶鉄中に吹き込んだ脱硫実験から (18) 式の Na ガスによる脱硫も考えられるものの、むしろ (12) 式によつて脱硫が起こるとみなしている。



溶鉄中に吹き込まれたソーダ灰は主に (11) 式によつて脱珪反応を起こし、この反応の生成物である Na₂O-SiO₂ 系スラグが溶鉄浴中を浮上する過程で (12) 式の脱硫が起こるのであり、脱硫効率を向上させるためには浮上するスラグの塩基度すなわち Na₂O 濃度を増加させることが必要であると結論づけている。

溶鉄における (11) 式の脱珪反応⁵⁾、(19) 式の脱りん反応¹⁷⁾によつて、Na₂O と遊離炭素が生成される。この遊離炭素および溶鉄中の炭素は Na₂CO₃ と反応して Na 蒸気を発生する¹⁷⁾。



Na 蒸気による脱硫を調べるため、次のような実験を行った。NaCl と CaC₂ とは (20) 式の反応により Na 蒸気のみを発生し、その圧力は 1300°C で 1.32 atm, 1400°C で 2.65 atm となる。

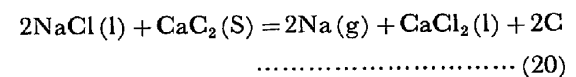


Table 5. Mass balance of the desulfurization reaction: Na₂O + S + C = Na₂S + CO at 1250°C.

No	Na ₂ O/SiO ₂ (mole ratio)		Na ₂ O	+	<u>S</u>	+	<u>C</u>	=	Na ₂ S	+	CO
	ratio		1		0.91		7.27		1.06		
M-13	1.40	mole	0.00139		0.00126		0.0101		0.00148		
	ratio		1		0.88		1.01		0.88		
M-18	0.93	mole	0.00085		0.00075		0.00086		0.00075		
	ratio		1		1.10		1.75		1.10		
M-23	0.60	mole	0.00143		0.00157		0.00250		0.00157		
	ratio		1		1.64		5.53		1.09		
M-29	0.31	mole	0.00058		0.00095		0.00321		0.00063		

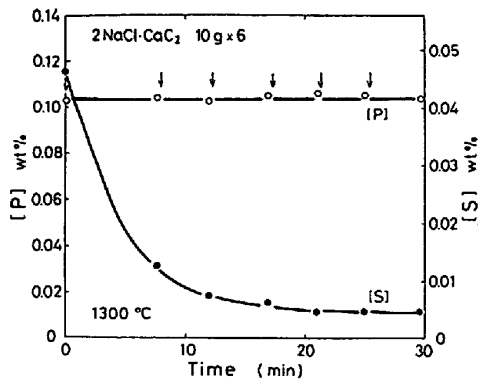
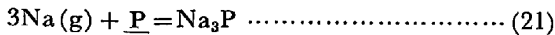


Fig. 7. Variation of the sulfur and phosphorus in metal with time in the experiment of the sodium vapor refining.

$$\Delta G_{30}^{\circ} = 72\,600 - 47.27T^{35} \quad (\text{cal})$$

黒鉛製ベルの内部のつぼに NaCl と CaC₂ をモル比で 2 になるように秤量混合したもの 10 g を入れ、炭素飽和溶鉄 (0.1%P, 0.05%S, 1 kg) に浸漬する。これを 6 回行つた。実験温度は 1300°C を選んだ。その結果を Fig. 7 に示す。発生した Na 蒸気による脱硫が生じており、BAHOUT らのソーダ灰吹き込みの場合、(18)式による脱硫反応が実際に起こることを確認できた。しかし、Fig. 7 において硫黄濃度の減少は遅く、BAHOUT らが論じたように溶鉄中に細かく分散した Na₂O-SiO₂ 系スラグによる脱硫が主であると思われる。また Na 蒸気による還元脱りんは起こっていない。これは(21)式で生成した Na₃P が不安定なことによると思われる。



3.5 ソーダ灰による溶鉄の脱硫

DOMALSKI ら⁶⁾ はトーマス銑について取鍋でのソーダ灰による脱硫実験を行つている。(11)式の脱珪反応により生成する Na₂O·SiO₂ のスラグ組成よりも高塩基度のスラグ組成はソーダ灰に CaO を添加することにより、低塩基度のスラグ組成はソーダ灰に鉄酸化物を加え FeO_x + X/2Si = X/2SiO₂ + Fe の反応で SiO₂ 量が増加することにより得ている。また溶鉄中の Si が完全に酸化した後、Na₂CO₃ を加えることによつて Na₂CO₃·Na₂O·SiO₂ の組成を得ており、このスラグで (S)/[S] = 2870 および 3720 を得ている。1200°C 前後の狭い温度範囲ではあるが、(S)/[S] の温度依存性は認められない。その結果を Fig. 8 に示す。しかし彼らは同時に生成する P₂O₅ の塩基度におよぼす影響は考慮していない。BAHOUT ら⁶⁾ の実験結果を Fig. 8 に示す。彼らも生成する P₂O₅ 濃度の影響を考えていない。

最近、YAMAMOTO ら³⁶⁾ が実験室的規模で行つた Na₂CO₃ による溶鉄処理の実験結果によると、スラグ中には P₂O₅ が 6~9% 含まれており、1300~1457°C の温度

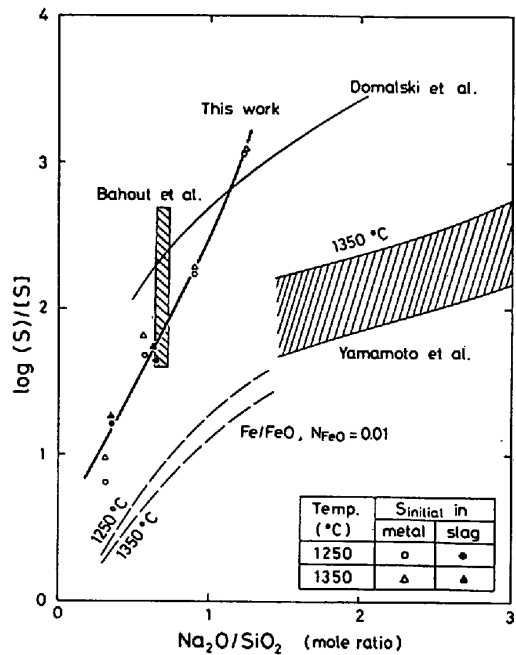
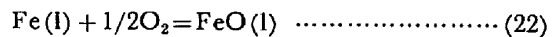


Fig. 8. Comparison of the present sulfur partition (S)/[S] with that in the practical operations.

範囲において log (S)/[S] は (%Na₂O)/{1.03(%SiO₂) + 1.32(%P₂O₅)} で表される塩基度とよい直線関係にあると報告している。その結果を Fig. 8 に示す。同図中に本実験結果を比較のために示す。本実験値は P_{CO} = 1 atm, a_C = 1 における酸素ポテンシャル下で求められたものであり、同じ Na₂O/SiO₂ 比で比較すると彼らの分配比は低い。次に、スラグ/メタル界面での酸素ポテンシャルが Fe/FeO で決まり、メタル中の炭素濃度は飽和のままであると考え、スラグ中に FeO が N_{FeO} = 0.01 含まれるとし、Na₂O-SiO₂ 系の FeO の活量係数値³⁴⁾を用いて(22)式の ΔG₂₂ から a_{Fe} = 0.82 のときの酸素ポテンシャルを計算して、本研究による sulfide capacity C_S' と(6), (10)式から Fe/FeO で決まる酸素ポテンシャルにおける (S)/[S] を求めた。その結果を Fig. 8 に破線で示す。



$$\Delta G_{22}^{\circ} = -55\,620 + 10.83T^{21} \quad (\text{cal})$$

本研究結果から彼らの実験におけるスラグ/メタル界面での酸素ポテンシャルは 1350°C, Na₂O/SiO₂ = 1.5 (モル比) で P_{O₂} = 2.8 × 10⁻¹³ ~ 2.4 × 10⁻¹⁴ atm となり P_{CO} = 1 atm, a_C = 1 で決まる酸素ポテンシャル (4.5 × 10⁻¹⁷ atm) よりも高い。これは彼らの実験では酸素ガスをランスで上吹きしていることによると思われる。

4. 結 言

本研究で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1) 炭素飽和溶鉄と Na₂O-SiO₂ 系スラグ間の硫黄の分配比を温度 1250°C, 1350°C, Na₂O/SiO₂=3/2, 1/1, 2/3, 1/3(モル比)のスラグ組成で求めた。ガス-スラグ間平衡による従来の sulfide capacity から求めた硫黄の分配比と比較すると, Na₂O/SiO₂ 比が 0.5~0.7 以上では本研究結果が低値を示し, それ以下では高い値になった。

2) 炭素飽和溶鉄と Na₂O-CaO-SiO₂ 系スラグ間の硫黄の分配比を温度 1250°C で SiO₂ 濃度一定のスラグ組成について求めた。3Na₂O·2SiO₂-3CaO·2SiO₂ および Na₂O·SiO₂-CaO·SiO₂ 擬二成分系スラグにおける硫黄の分配比の対数は 3CaO·2SiO₂ および CaO·SiO₂ 濃度の増加に伴って直線的に減少した。硫黄の分配比に対する CaO の Na₂O 当量は 0.3 であることが明らかになった。

3) 実験後のスラグ中の全鉄量は FeO+C=Fe+CO の反応において P_{CO}=1 atm, a_C=1 で得られる FeO 濃度に比べて多く, FeS の存在が認められた。FeS としての硫黄と全硫黄との比は Na₂O/SiO₂=0.9 (モル比) において最大値を示した。

4) NaCl と CaC₂ との反応により発生した Na 蒸気と炭素飽和溶鉄との反応において, 1300°C で脱硫は起こったが脱りんは起こらなかった。

文 献

- 1) N. THEISEN: Stahl u. Eisen, 58 (1938), p. 773
- 2) F. KÖRBER and W. OELSEN: Stahl u. Eisen, 58 (1938), p. 905
- 3) F. KÖRBER and W. OELSEN: Stahl u. Eisen, 58 (1938), p. 943
- 4) W. OELSEN: Stahl u. Eisen, 58 (1938), p. 1212
- 5) W. DOMALSKI, K. FABIAN, and D. NOLLE: Stahl u. Eisen, 88 (1968), p. 906
- 6) B. BAHOUT, Y. BIENVENU, and G. DENIER: Ironmaking and Steelmaking, 4 (1978), p. 162
- 7) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, 63 (1977), S 622
- 8) 平原弘章, 丸川雄浄, 柿崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 64 (1978), S 639, 65 (1979), S 215
- 9) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
- 10) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 石川英毅, 吉井正孝, 中村 泰: 鉄と鋼, 65 (1979), S 211
- 11) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 藤浦正己, 梶岡博幸, 吉井正孝, 梶岡弘美: 鉄と鋼, 65 (1979), S 212
- 12) 水渡英昭, 石坂 祥, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1848
- 13) S. NAGASHIMA and T. KATSURA: Bull. Chem. Soc. Japan, 46 (1973), p. 3099
- 14) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: JISI, 178 (1954), p. 4
- 15) G. DENIER: IRSID, Internal Report (1971), RP. ACI. 26
- 16) P. V. RIBOUD: Private Communication to one of the authors (H. S) (1980), May.
- 17) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
- 18) G. J. W. KOR and F. D. RICHARDSON: Trans. AIME, 245 (1969), p. 319
- 19) G. I. ZHMOYDIN, O. D. MOLDAVSKIY, E. V. GLUSHKOVA, and I. S. KULIKOV: Izv. Akad. Nauk. SSSR, 3 (1966), p. 42, Russian Metallurgy, 3 (1966), p. 23
- 20) D. R. STULL and H. PROPHET: JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS37, U. S. Dept. Commer., Washington, D. C. (1971)
- 21) O. KUBASHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry 4th ed. (1967) [Pergamon Press]
- 22) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Science, 8 (1974), p. 298
- 23) R. J. CHARLES: J. Amer. Ceram. Soc., 50 (1967), p. 631
- 24) R. J. CALLOW: Trans. Faraday Soc., 46 (1950), p. 663
- 25) R. DERICI and H. B. BELL: unpublished work; H. B. BELL, International Symposium on Metallurgical Slags, Halifax (1980)
- 26) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for steelmaking, vol. II (1963), [Addison Wesley Pub. Co., Reading Mass.]
- 27) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, (1968)
- 28) C. W. SHERMAN and J. CHIPMAN: Journal of Metals, 4 (1952), p. 597
- 29) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., A223 (1954), p. 40
- 30) P. T. CARTER and T. G. MACFARLANE: JISI, 185 (1957), p. 62
- 31) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 145 (1941), p. 95
- 32) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and Z. YUN: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 759
- 33) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for steelmaking, 1 (1960) [Addison Wesley Pub. Co., Reading Mass.]
- 34) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 66 (1980), S 901
- 35) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer-Verlag]
- 36) S. YAMAMOTO, H. KAJIOKA, and Y. NAKAMURA: Australia/Japan Extractive Metallurgy Symposium, (1980), p. 363