

論 文

© 1983 ISIJ

冶金用スラグからの気化脱硫

盛 利貞*・諸岡 明*・国分 春生*²

Gaseous Desulphurization from Metallurgical Slags

Toshisada MORI, Akira MORO-OKA, and Haruo KOKUBU

Synopsis :

Gaseous desulphurization from molten synthetic CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags some of which contain CaF₂ and iron oxides was examined under the gas atmosphere the oxygen content of which was 100, 30, 10 or 0.1%, the total pressure being 1.1 to 1.2 atm. The basicity of the slags was 1, 2 or 3, and sulphur was contained as sulphide, sulphate or both in the initial slags. Each of these slags weighing 2 to 12 g was put in a platinum or alumina boat and heated to 1550°C for 20 to 120 min under the gas flow of ca. 2 l/min. Initial desulphurization rate of sulphide sulphur was higher in a higher oxygen pressure of the atmosphere and about 80% of sulphur was removed in 10 min under a pure oxygen atmosphere. Ferric iron accelerated the desulphurization of sulphide sulphur, and its effect was evident in the atmosphere of a low oxygen pressure. Desulphurization rate of sulphide sulphur showed the trend to be enhanced with the increase in basicity. The rate of desulphurization from sulphate bearing slag was high under the atmosphere of low oxygen pressure and was enhanced by the addition of ferrous iron. Chemical equations for the gaseous desulphurization were presented both for the acidic and basic slags separately. It was found that sulphide sulphur was gradually oxidized to sulphate under an oxidizing atmosphere. Fundamental knowledge was suggested for the effective gaseous desulphurization by the injection of oxygen, neutral or reducing gas into slags.

1. 緒 言

冶金用スラグ中の S と気相の酸素圧との平衡関係に関する従来の文献¹⁾²⁾によると、酸素圧が 10⁻⁵~10⁻⁶ atm 以下の場合 S は S²⁻ として存在し、酸素圧が 10⁻⁴ atm 以上では SO₄²⁻ への酸化が顕著となり、10⁻²~10⁻⁵ atm の範囲では両者が共存するといわれている。したがって LD 転炉吹錬末期のスラグ中では S の一部は SO₄²⁻ として存在する可能性があるのではないかと考え、吹錬末期の転炉スラグについて S の形態別分析を行った結果を例示すると Table 1 のとおりで、SO₄²⁻ 型の S が存在することがわかった。しかしスラグからの気化脱硫について S の形態別に研究した文献³⁾ はほとんどなく、速度論的研究は 3 件⁴⁾⁻⁶⁾ にあるが、いずれも S²⁻ のみを扱っており、律速段階に関する解釈は異なっている。SO₄²⁻ については、CaSO₄ 試薬について行った結

果が報告³⁾ されているだけで速度論的検討は見当たらない。

本研究は S²⁻、SO₄²⁻ を単独又は同時に含有する合成スラグについて、気化脱硫率や脱硫速度を求め、気化脱硫反応について検討したのでその結果を報告する。

2. 実験方法

スラグの合成方法は各試薬 (1 級) を所定量混合し、S²⁻ 系スラグではアルミナタンマン管に入れ Ar 雰囲気中で、また SO₄²⁻ 系スラグでは白金蒸発皿に入れ大気中でそれぞれエレマ炉にて溶解し 1450°C に 20~30 min 保持した後水冷銅板上に流し出し急冷凝固させた。これらのスラグの化学組成を Table 2 に示した。M 系スラグは高炉型で塩基度約 1, S²⁻ 約 1% で B1~B3 は塩基度を 1, 2, 3 と変化させ、S 約 0.3% で大部分が S²⁻ で CaF₂ 約 4% を含む。B3α~B3γ は B3 に酸化鉄を 3

Table 1. Chemical composition of final slags in LD process.

No	CaO %	SiO ₂ %	MnO %	P ₂ O ₅ %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	CaF ₂ %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	T.S %	S as S ²⁻ %	S as SO ₄ ²⁻ %	%S as SO ₄ ²⁻
1	39.7	12.8	7.6	2.21	6.6	0.58	0.095	18.4	9.4	0.054	0.007	0.047	87
2	47.3	17.0	6.7	2.12	3.6	0.76	0.070	12.7	5.8	0.053	0.006	0.047	89

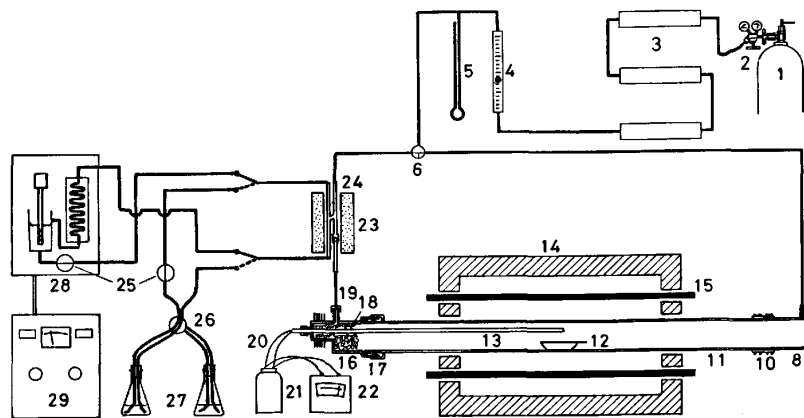
昭和 54 年 4 月本会講演大会特別講演に一部発表 昭和 57 年 3 月 29 日受付 (Received Mar. 29, 1982)

* 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

*² 京都大学大学院 (現: 川崎製鉄(株)) (Graduate School, Kyoto University, Now Kawasaki Steel Corp.)

Table 2. Chemical composition of synthetic slags.

Samples	CaO %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaF ₂ %	MnO %	MgO %	T. Fe %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	T. S %	S as S ²⁻ %	S as SO ₄ ²⁻ %	Basicity
M	43.4	41.5	9.1	—	—	—	—	—	—	1.04	98	2	1.01
	~	~	~	—	—	—	—	—	—	~	~	~	~
B1	47.8	43.7	9.3	—	—	—	—	—	—	1.14	94.6	5.4	1.15
B2	35.1	35.1	23.3	4.4	—	—	<0.01	—	—	0.26	87.6	12.4	1.00
B3	47.6	22.5	23.3	4.4	—	—	<0.01	—	—	0.25	88.7	11.3	2.12
B3 _α	51.0	17.5	30.3	4.4	—	—	<0.01	—	—	0.28	82.5	17.5	2.91
B3 _β	45.4	14.9	27.9	4.7	0.3	0.6	2.0	1.1	1.6	0.40	71.4	28.6	3.05
B3 _γ	42.5	14.0	30.6	5.1	0.3	0.8	4.0	3.2	2.2	0.35	26.7	73.3	3.02
H	39.4	12.8	31.9	4.9	0.3	0.5	6.0	4.6	3.5	0.35	—	—	3.08
	~	~	~	—	—	—	—	—	—	~	7	93	0.91
	44.1	46.4	10.9	—	—	—	—	—	—	0.18	—	—	0.98



1. Gas cylinder 2. Gas gauge 3. P₂O₅
 4. Rotor meter 5. Mercury manometer
 6. Magnetic valve 7. Gas inlet 8. Brass cap
 9. Charging port with sight glass 10. Silicon gum plate 11. Alumina reaction tube 12. Pt or alumina boat 13. Thermocouple sheath
 14. Heating furnace 15. SiC heater 16. Brass cap 17. Wilson seal 18. Silica wool 19. Gas outlet 20. Pt-Pt-Rh couple 21. Cold junction 22. Pyrometer 23. Nichrome heater 24. Silica tube 25. Circulating pump 26. Double-path glass cock 27. Absorbent vessel 28. Coulomatic 'S' cell 29. Coulomatic 'S' counter

Fig. 1. Experimental apparatus.

水準に変えて添加したものでS約0.35% 大部分S²⁻である。H系はM系と同じく高炉型スラグであるが、Sは大部分SO₄²⁻型でS約0.2%である。

実験装置を Fig. 1 に示した。スラグ試料 2~12g、粒度 -24~+48 メッシュを白金（一部はアルミナ）ポートに入れ、O₂+Ar ガス（全圧1.1~1.2 atm、100%、30%、10% O₂ および 100% Ar†）を流量 1.7~2.8Nl/min で流入し、1550 ± 2°C にエレマ炉で加熱し、20~120 min の間保持してこの間に気化するS量および脱硫速度を測定した。脱硫速度が小なる場合はSをクロマチックSで、また脱硫速度が大なる場合は三角フラスコ中の吸収液にSO₂を吸収させ、2min ごとに吸収瓶へのガスの経路を切り替えて滴定した。吸収液は1% Na₂SO₄ 100 ml + 濃 H₂O₂ 水 1 ml または 1.5% HCl 水溶液⁷⁾を用いた。前者は 1/50N NaOH 標準溶液で、また後者は 0.2~0.4N KIO₃ 標準溶液で滴定した。CaF₂を含むB系のスラグはF⁻の影響を受けない後者の方法を用いた。

試料中のS²⁻ およびSO₄²⁻の形態分析はつぎのようにして行つた。すなわちS²⁻は試料を-200メッシュに粉碎後1gを秤取、これに(1+1)HCl 30mlを添加、発生したH₂SガスをJIS K0108 (1967)⁸⁾に準じて

† Ar中のPo₂は約10⁻³ atmであつた。以下この場合をAr雰囲気下と書く。

分析した。SO₄²⁻分析は上記で得たH₂S発生後の分析試料2回分を合わせて1回分の試料とし、これを150°Cの熱板上で蒸発乾固させ、さらにHClを加えて蒸発乾固、その後の操作はJIS G1215⁹⁾に準じ重量法により行つた。

3. 実験結果と検討

3.1 S²⁻を含むスラグからの硫化脱硫

M系スラグについての実験結果をFig. 2に例示した。同図は試料6gを種々の酸素圧中で20min間脱硫した結果である。S²⁻は酸素圧が大なるほど脱硫速度が大となり、100%O₂中では10min間で80%以上が脱硫されるが、Ar中では20min間で約10%しか脱硫されない。図中の記号は実験のヒート番号で繰り返しを示している。試料12gの場合も傾向は同じであつた。

Fig. 3に硫化脱硫率あるいは脱硫速度に及ぼす塩基度の影響を示した。斜線の範囲内にそれぞれ3本の脱硫曲線が含まれている。100%O₂中における初期脱硫速度はB2, B3の方がやや大となつている。Ar中における脱硫速度についてはB2, B3がB1に比較して初期にはかなり大となつているが、試料装入時に混入した空気中のO₂の影響が初期には避けられなかつた。

脱硫速度に及ぼす塩基度の影響について中村ら¹⁰⁾はS濃度の高い(0.2%以上)場合は塩基度が0.88~1.69

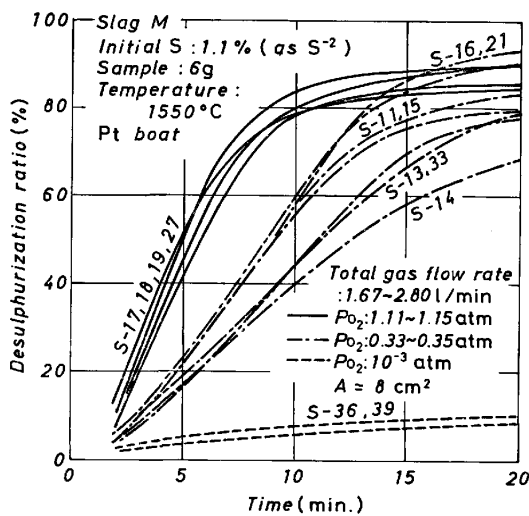


Fig. 2. Desulphurization curves of slag M at different oxygen partial pressure.

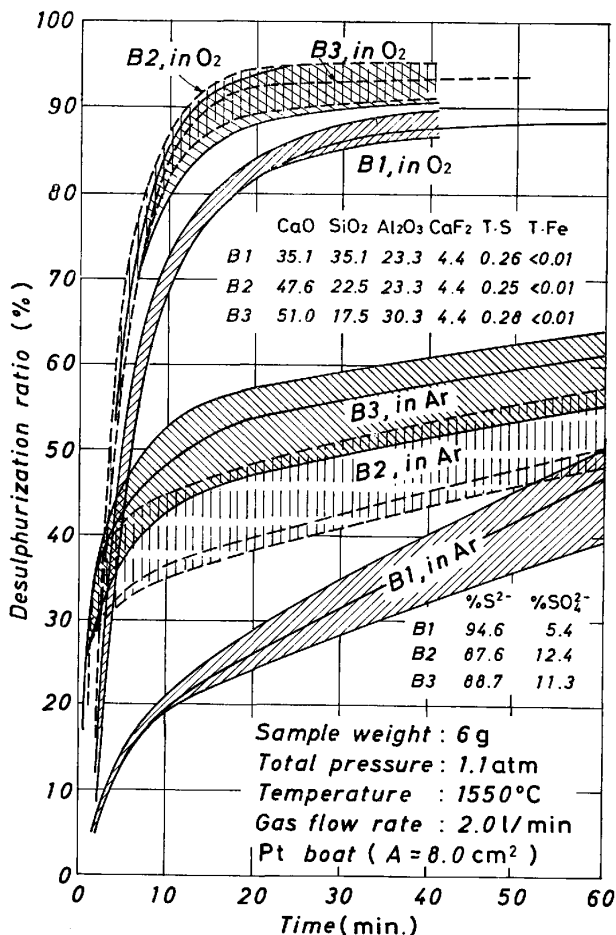


Fig. 3. Desulphurization curves of various slags under the flow of oxygen or argon.

の範囲で塩基度が大きくなると脱硫速度は大になるとしているが、Sが0.2%以下ではその差は顕著ではない。佐々ら⁶⁾はCaO-SiO₂-Al₂O₃ 3元系スラグ3gをアルミナポートに入れ、Ar+20%O₂混合ガス800 N ml/minの流量で1550°Cにおいて気化脱硫に及ぼす塩基度およ

びAl₂O₃の影響を調べているが、塩基度が0.82または1.2ではAl₂O₃含有量(20%以下)が増加するほど初期脱硫速度、脱硫率はいずれもしだいに低下しているが塩基度の影響はほとんど認められない。本研究に用いた試料はAl₂O₃10~30%を含有しており、かつ塩基度は1, 2, 3の3水準に限定し、金白るつぼを使用し100%O₂ガス(1.1atm)を流したため、条件は異なるがFig. 2とFig. 3の該当曲線群を比較して、これをAl₂O₃の影響とみなせば佐々らの結果と同じ傾向を示している。またNEUHAUSら³⁾は塩基度が2.0~5.5の範囲で脱硫速度はP_{O₂}が大なる程また塩基度が小なる程大となる結果を示しているが、彼等の実験はP_{O₂}がほぼ10⁻⁶~10⁻⁹ atmの範囲で行われており、P_{O₂}が大なる範囲の実測値がないので直接比較はできない。またNEUHAUSらは塩基度2.57の平炉スラグの脱硫速度に及ぼすAl₂O₃の影響を調べ、Al₂O₃は脱硫速度を大にするが10%以上添加してもあまり変わらない実験結果を示している。以上の諸研究結果を比較すると脱硫速度に及ぼす塩基度およびAl₂O₃の影響は一致したとはいえない。

さて高炉スラグには冷却条件によつては単体のSやS₂O₃²⁻型Sが含まれている場合がある¹¹⁾¹²⁾ので、越田ら¹¹⁾の分析方法を参考にして本実験に使用したB1~B3スラグを600°Cに加熱し、ArおよびO₂中で発生するSO₂を定量したところ、40min後においても脱硫率は0.1~0.2%以下で空実験値に近い値であつた。したがつて単体SおよびS₂O₃²⁻型Sは含まれていないと考えてよい。

Fig. 4はS²⁻の気化脱硫に及ぼす酸化鉄の影響を示した。100%O₂中では12minまでに80%以上の脱硫率を示し、その後の脱硫速度は小となつたが、酸化鉄を含有しないB3(Fig. 3)に比較するとO₂中におけるS²⁻の脱硫速度に酸化鉄はあまり影響しない。いつぼうAr中においては酸化鉄含有量が増加するほど脱硫速度は増加し、脱硫が促進される。酸化鉄を含まないB3と比較すると酸化鉄は明らかに脱硫率を上げることがわかる。佐々ら⁶⁾はAr+20%O₂混合ガスを用いてCaO-SiO₂2元系スラグについてFeO添加の影響を調べているが傾向は全く同じである。

3.2 SO₄²⁻を含むスラグからの気化脱硫

2~3gのH系スラグ試料を白金るつぼ中で40min間気化脱硫させた場合の実験結果をFig. 5に示した。同図のハッチを施した部分は図中に記入したとおり多数の繰り返しヒートの脱硫曲線を含んでいる。SO₄²⁻型Sの脱硫速度はAr中で大であり、酸素圧が0.12atm以上では脱硫速度は低下し、これ以上の酸素圧では脱硫速度

の差はほとんど認められない。試料が 6.8~8.5 g の場合についても脱硫曲線を求めたが傾向は同じであった。SO₄²⁻ 型 S の Ar 中すなわち酸素圧 10⁻³ atm のもとにおける脱硫速度は、S²⁻ 型 S の酸素圧約 1.1 atm 中における速度の約 1/2 である。

Fig. 6 は O₂ 0.35 atm 中でスラグに 1% または 10% の Fe₂O₃ を添加した場合の脱硫曲線で、比較のため

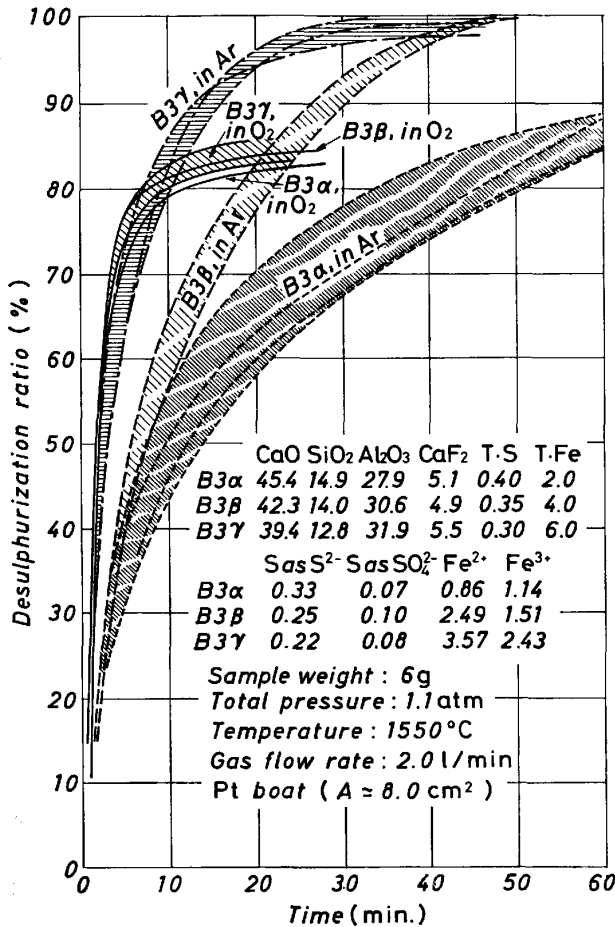


Fig. 4. Effect of iron oxide content on the desulphurization of basic slag (basicity=3) under the flow of oxygen or argon.

Fe₂O₃ を添加しない場合の曲線を併示した。なおこの実験では Al₂O₃ ボートを使用した。Fe₂O₃ を添加すると脱硫速度はいちじるしく大となるが、数分後には低下してその速度は Fe₂O₃ を添加しない場合とほぼ同じになった。理由は明らかでないが Al₂O₃ ボートを使用すると白金ボートの場合よりも脱硫速度は増大する。

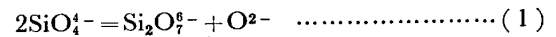
3.3 雰囲気ガスの切り替えによる気化脱硫挙動の変化

B1, B3, B3α, B3γ について雰囲気ガスを切り替えた場合の脱硫挙動の変化を検討した。その結果は Fig. 7 のとおりで、これらの試料中の S は大部分最初に S²⁻ として存在するから酸素中で初期脱硫速度は大であり、20 min 以後に Ar に切り替えても顕著な速度変化は認められないが、いつぼう Ar 中で最初に脱硫すると脱硫率はかなり低下するが、途中で酸素に切り替えると脱硫速度は図のように急増する。これらの挙動は S²⁻ と SO₄²⁻ とが共存するスラグから S を効果的に除去するのに利用できるであろう。

3.4 気化脱硫反応

3.4.1 酸性および塩基性スラグからの気化脱硫反応

酸性スラグでは SiO₄⁴⁻ またはその複合けい酸イオンが存在し、O²⁻ はきわめて少量である。たとえば CaO-SiO₂ 二元系スラグではけい酸アニオン間につぎの平衡関係が成立し、



(1) 式の平衡定数の値はきわめて小で、たとえば MAS-SON¹³⁾ のモデルを仮定すると 1600°C において 0.0016 であり、モル分率が N_{CaO}=N_{SiO₂}=0.5 の場合の O²⁻ の活量は 10⁻³ のオーダーで N_{SiO₄⁴⁻} ≃ 0.30, N_{Si₂O₇⁶⁻} ≃ 0.13 である。したがって S²⁻ が脱硫によつてスラグから除去された場合に、電気的中性を保持するために O²⁻ が S²⁻ に代わつていくからでも増加するのではなく、(1) 式あるいはこれに類する反応の平衡を保つためけい酸アニオン間で緩衝反応が起こり、これらのアニオン濃

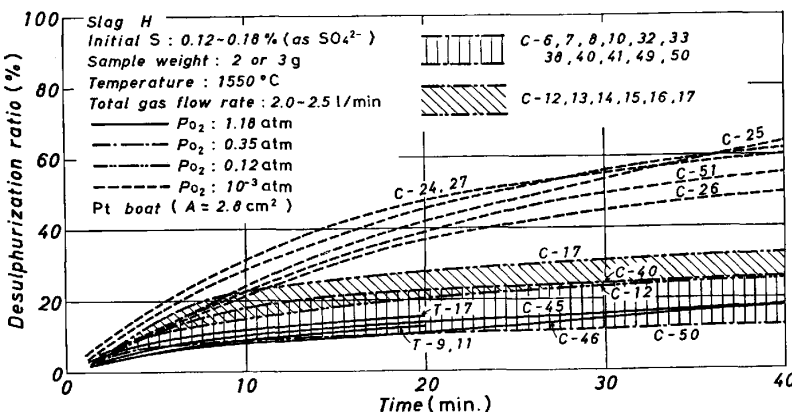


Fig. 5. Desulphurization curves of slag H at different oxygen partial pressure.

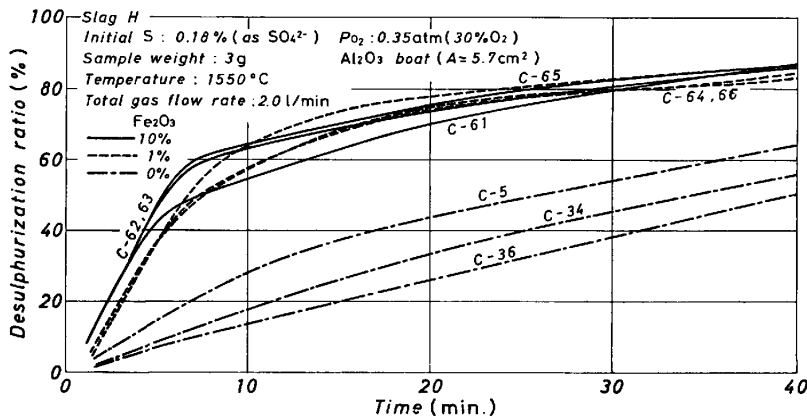


Fig. 6. Comparison of desulphurization curves of slag H with and without ferric oxide addition under 0.35 atm oxygen partial pressure.

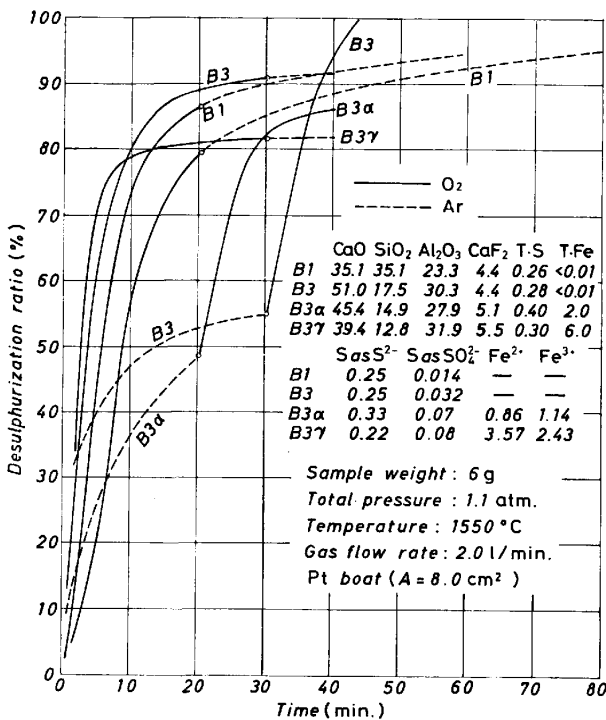
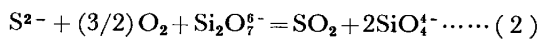
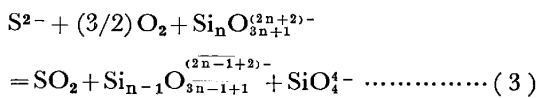


Fig. 7. Effect of changing gas from oxygen to argon or vice versa on the desulphurization of B series slags.

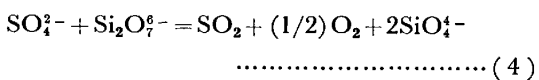
度が少し変化して O²⁻ 濃度はあまり変化しないと考えられる¹⁴⁾. 酸性スラグからの気化脱硫はそれゆえ S²⁻ については



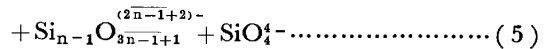
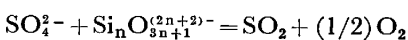
一般式で書けばつぎの(3)式で示すことができる.



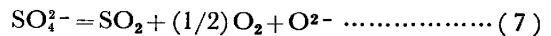
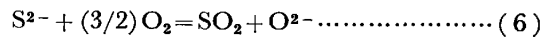
SO₄²⁻ の場合は



一般式で書けば(4)式で示される.

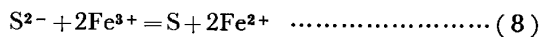


S²⁻ を含む塩基性 (B2, B3) スラグおよび SO₄²⁻ を含む塩基性スラグからの気化脱硫は次式で示される.



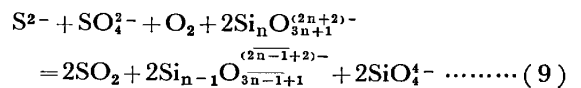
3.4.2 S²⁻, SO₄²⁻ 型 S の脱硫速度に及ぼす酸化鉄および S²⁻, SO₄²⁻ 共存の影響

S²⁻ を含むスラグ中に Fe³⁺ を添加すれば, つぎの酸化還元反応に関与するため脱硫は促進されるはずである.

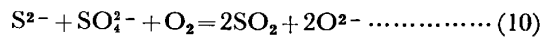


この作用は雰囲気酸素圧が小なる場合に顕著であることは Fig. 4 から明らかである.

また S²⁻ と SO₄²⁻ が共存する場合は, 酸性スラグでは (3)+(5)より



また塩基性スラグでは (6)+(7)より



すなわち両者が共存する場合は, スラグ中で(9)または(10)式反応が右へ進行して脱硫を促進することになるから, 気相中の O₂ との反応による脱硫にこれらの反応による脱硫が加算されることになる.

つぎに SO₄²⁻ 型 S の気化脱硫に及ぼす酸化鉄の影響を考えると, 添加した Fe₂O₃ は高温において分解し Fe₃O₄ を生成するから, スラグ中には Fe³⁺ のほかに Fe²⁺ が必ず含まれることになる. Fe²⁺ による SO₄²⁻ の還元反応は次式で示され, したがって Fe²⁺ は SO₄²⁻ の分解を促進するはずである.

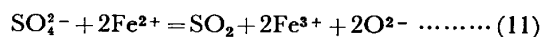
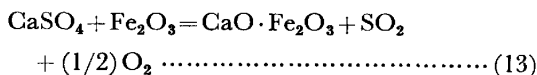
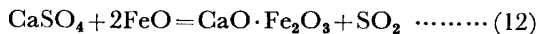
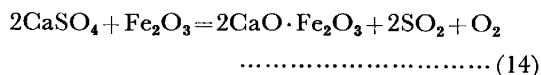


Fig. 6 に示した酸化鉄による脱硫促進作用は(11)式反応によるが, 数分後から脱硫速度が低下するのはハーンサイトの生成によつて Fe²⁺ が消費されるためと考えられ

る. NEUHAUS ら³⁾は CaSO_4 の Ar 中における気化脱硫に及ぼす酸化鉄の影響を調べ, FeO も Fe_2O_3 も同じく気化脱硫を促進する結果を得ており, その説明として次式を与えた.



(12)式はイオン反応で示した(11)式と同じであるが, (13)式では反応の前後で Fe^{3+} は変化せず, S^{6+} の還元 O^{2-} の酸化が対応することになる. (13)式反応が右に進行するかどうかは $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の熱力学的安定度によると考えられる. ところがこの化合物の標準生成自由エネルギーは見当たらないので $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が生成するものとして次式



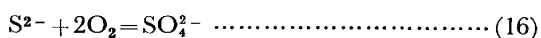
を仮定し, (14)式反応に伴う標準自由エネルギーの変化を 1550°C で概算すると, 途中の計算は省略するが

$$\Delta G^\circ \approx -3000 \text{ cal} \quad \dots\dots (15)^{16)}$$

が得られる. (14)式反応の各化合物の活量を 1 とおいて SO_2 の分圧を求めると, (15)式に 10 kcal 程度の誤差を見込んでも SO_2 圧はかなりの数値になるから, (14)式反応は右へ進行して気化脱硫は起こることになる. したがって本実験の場合 (Fig. 7) は SO_4^{2-} からの気化脱硫は(11), (14)の両式が関与したと考えられる.

3.5 スラグ中 S^{2-} の酸素による酸化反応

酸性, 塩基性スラグのいずれにおいても, 酸化性雰囲気のもとでは S^{2-} は酸化されて次第に SO_4^{2-} を生成する. その反応は酸素との反応で表わせれば次式で示される.



したがって酸化性雰囲気中での S^{2-} の気化脱硫については(16)式を同時に考慮しなければならない.

その実験例を示すと $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を 45:45:10 の割合に配合し, 初期の S が大部分 S^{2-} である 2 種類の高炉型スラグ試料各 9g を酸素中で Fig. 2 に示したと同様の実験条件下で気化脱硫させ, 実験途中でボートを引き出し放冷したのち白金ボートを破壊して試料の全量を回収し, これを破碎し化学分析によつて S^{2-} と SO_4^{2-} とを求めた結果を Fig. 8 に示した. 同図からわかるように S^{2-} は脱硫初期に急激に低下し, 時間の経過とともに漸減し, 後期では S はほとんどすべて SO_4^{2-} 型 S に酸化されており, SO_4^{2-} の分解反応すなわち(5)または(7)式が気化脱硫の主体となるようである.

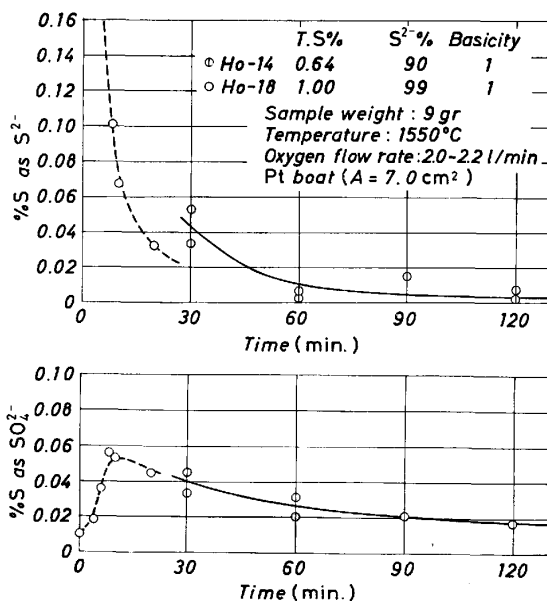


Fig. 8. Change of sulphide and sulphate sulphur during desulphurization runs under the flow of oxygen.

3.6 他の研究者の実験結果との比較

3.1~3.5 節においてすでに必要の都度他の研究者の実験結果と比較検討して来たが, 言及しなかつた項目について付言する. S^{2-} 型 S の気化脱硫に及ぼす酸素圧の影響は本実験結果は NEUHAUS ら³⁾, TURKDOGAN ら⁴⁾ および佐々ら⁶⁾の結果と同じ傾向であるが, PELTON ら⁵⁾の結果とは非常に異なっている. PELTON らの用いたスラグ中の S は 94% が S^{2-} で組成は本実験の M 系スラグとほとんど同じである. ところが彼らの結果は本実験とは逆に S^{2-} スラグの脱硫速度は酸素圧が低下するほど大となつている^{†2}. また彼らは脱硫速度が S 濃度の 1/2 乗に比例する関係式を導いているが, 本実験結果は彼らの式を満足しなかつた. なぜ両者の間にこのような差異を生じたのか理由は明らかでない. つぎに SANTÉN ら¹⁶⁾が Kaldor 炉で得た雰囲気中の P_{O_2} が高くなる後期においてスラグ中の S^{2-} が SO_2 ガスとなつて気化脱硫するという挙動は本実験結果でよく説明することができる.

4. 結 言

S^{2-} または SO_4^{2-} 型 S を含む $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系合成スラグについて, 種々の酸素圧, 全ガス流量約 2Nl/min, 1550°C , 試料重量 2~12g, 主として白金ポート使用の条件下で 20~300 min の間気化脱硫挙動を調べた. 得られた結果を要約するとつぎのとおりである.

- (1) S^{2-} 型 S は雰囲気ガスの酸素圧が高いほど初期

^{†2} 文献 5) の Fig. 1 および 9 参照.

脱硫速度が大で、純酸素中では 10 min 間で 80% 程度脱硫した。

(2) Fe^{3+} は S^{2-} を酸化し気化脱硫を促進する。その効果は酸素圧が小なる場合に顕著である。

(3) 塩基度が 1~3 の範囲では、 S^{2-} 型 S の気化脱硫速度は酸性スラグよりも塩基性スラグの方が大となる傾向がある。

(4) SO_4^{2-} 型 S は酸素圧が低い条件のもとで気化脱硫しやすいが、脱硫速度は S^{2-} 型 S の酸素中における脱硫速度の 1/2 以下であった。

(5) Fe^{2+} は SO_4^{2-} 型 S の気化脱硫を促進する。また Fe_2O_3 は CaO と安定な化合物を形成するため CaSO_4 の気化脱硫を促進するであろうことを熱力学的計算によつて説明した。

(6) スラグを酸性と塩基性とに区別して気化脱硫の反応式を示した。

(7) S^{2-} は酸化性雰囲気中では次第に SO_4^{2-} に酸化されることがわかった。

(8) スラグ中の S をその形態に応じて酸素、中性あるいは還元性ガスを吹き込み効果的に気化脱硫させるための基礎的知見を明らかにした。

本研究を行うに当たつて実験の一部を担当させた真目薫、日名英司、長野誠規、星野敏之工学修士、殿尾英博工学士ならびに S 分析を担当された大脇久栄技官の諸氏に深く感謝する。またスラグ分析とくに S^{2-} および SO_4^{2-} 型 S の分析法についてご協力、ご教示を賜つた住友金属工業(株)中央技術研究所、新日本製鉄(株)堺製鉄所技術研究室および単体 S、 S_2O_3 型 S の分析について

ご教示を賜つた新日本製鉄(株)広畑製鉄所安達晃氏に厚く御礼申し上げます。本研究費の一部は文部省科学研究費一般研究 C (昭和52, 53年度) の交付を受け、また鉄鋼基礎共同研究会特殊精錬部会より援助を受けた。併せて深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: JISI, 178 (1954), p. 4
- 2) E. T. TURKDOGAN and L. S. DARKEN: Trans. Metall. Soc. AIME, 221 (1961), p. 464
- 3) H. HEUHAUS, H.-J. LANGHAMMER, H. KOSMIDER, and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenwes., 33 (1962), p. 505
- 4) E. T. TURKDOGAN and M. L. PEARCE: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 940
- 5) A. D. PELTON, J. B. SEE, and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans. 5 (1974), p. 1163
- 6) 佐々健介, 渡辺俊博, 井上道雄: 日本金属学会誌 44 (1980), p. 262
- 7) JIS M8217 (1971) 鉄鉱石中のいおう定量方法
- 8) JIS K0108 (1967) 排ガス中の硫化水素分析方法
- 9) JIS G1215 (1969) 鉄および鋼中いおう定量方法
- 10) 中村 泰, 徳光直樹: 鉄と鋼, 64 (1978), S668
- 11) 越田孝久, 小笠原武司, 畑 俊彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 443
- 12) 山口直治, 小野昭紘, 安達 晃, 黒木 弘: 鉄と鋼, 64 (1978), S809
- 13) C. R. MASSON: JISI, 210 (1972), p. 89
- 14) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, 2 (1974), p. 293 [Academic Press]
- 15) 沢村 宏: 鉄鋼化学熱力学 (昭和47年1月31日) [誠文堂新光社] 所載の図 (p. 165, 191, 194 参照) から計算
- 16) S. SANTÉN and B. ÖHMAN: Clean Steel, 1 (1971), p. 7