

© 1986 ISIJ

MgO 飽和 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグ と溶鉄間の硫黄の分配平衡

論 文

曹 定*・片 山 博*²

Sulphur Distribution between Liquid Iron and CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ Slags Saturated with MgO

Tsoo TING and Hiroshi G. KATAYAMA

Synopsis :

Experiments were made to examine the sulphur distribution between liquid iron and CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (SiO₂=0~20 wt%) slags in a magnesia crucible at the temperatures of 1 575, 1 600 and 1 650°C. The results showed that the transfer of sulphur between liquid iron and slag was slower than the dissolution of magnesia from the crucible into the slag. The main equations obtained in the present study are as follows:

$$\log C_S = 3.44(N_{CaO} + 0.1 N_{MgO} - 0.8 N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}) - 9894/T + 2.05$$

$$\log L_S = 3.59(N_{CaO} + 0.1 N_{MgO} - 0.8 N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}) - 0.905 \log N_{FeO} - 4640/T + 0.385$$

The validity and the applicability of these equations have been examined by comparison with the data of other investigators.

1. 結 言

近年、溶鋼の取鍋精錬において極低硫および低酸素の清浄鋼の製造を目的としてスラグを用いる還元精錬法^{1)~4)}が開発されている。その場合、スラグとしてはCaO-CaF₂ または CaO-Al₂O₃ 2元系が用いられているが、取鍋耐火物および溶鋼から MgO, Al₂O₃, SiO₂ などが入り、結局は多元系スラグとなる。この方面の従来の研究は主としてスラグによる溶鋼の清浄化効果および速度論的検討に関するものが多く、平衡論的研究はあまり行われていない。

本研究では 1 575°, 1 600° および 1 650°C の各温度において低 FeO の MgO 飽和 CaO-MgO-Al₂O₃ 系および CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグと含硫黄溶鉄とを平衡させた。ついで得られた平衡分配データについて Sulphide capacity および酸素の分配平衡を評価し、それらのスラグ組成および温度依存式を導き出した。最後に得られた各実験式により従来の研究データを解析し、比較、検討した。

2. 実験方法

メタル試料は電解鉄とあらかじめ作製した FeS (33.8 %S) とを Ar 雰囲気中で高周波誘導炉により溶解し、

少量の Al により脱酸した 0.12~0.15% S を含む丸棒である。スラグは特級試薬の MgO, CaCO₃, Al₂O₃ および石英ガラスの碎片から溶製した 4 種類の母スラグを種々の割合に配合し、組成を変化させた。

溶解実験には LaCrO₃ 製発熱体の抵抗炉を用いたが、その構成、温度制御法および測定法は前報⁵⁾と同じであるので省略する。メタル試料 25 g とスラグ試料 7 g を電融マクネシアるつぼ (内径 21 mm, 高さ 45 mm) に入れ、反応管上端に Mo 線で吊り下げた。ついで希ガス精製装置で十分に精製した Ar ガスを流し、反応管内を Ar 雰囲気とした後試料を徐々に降下させ、炉の中心の保護るつぼ内に位置させた。所定時間経過後試料を反応管上部より速やかに吊り上げ、るつぼの底部を水中に浸し急冷、凝固させた。

採取したメタル試料については [S], [O], スラグ試料については全成分を分析した。分析法は JIS 法に準じた。

3. 実験結果

初めに平衡到達時間を決めるため、同一組成のメタルとスラグを同一条件で 1~5 h 等温保持し、両相の各成分の経時変化を検討した。その結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。図示されるようにるつぼ材料の MgO

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 9 月 5 日受付 (Received Sep. 6, 1985)

* 室蘭工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology)

*² 室蘭工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

Table 1. Chemical composition of metal and slag.

Temp. (°C)	No.	Metal		Slag					
		S	O	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	S
1600	1	0.0415	0.0095	1.59	38.20	0.67	49.80	9.07	0.432
	2	0.0491	0.0082	1.35	41.30	0.64	46.30	9.32	0.414
	3	0.0614	0.0076	1.20	43.70	0.77	43.50	10.01	0.378
	4	0.0766	0.0074	1.12	45.90	0.95	40.30	10.80	0.320
	5	0.0808	0.0055	1.10	47.90	0.86	36.80	12.30	0.307
	6	0.1082	0.0048	0.75	57.40	0.47	33.60	7.06	0.284
	7	0.0237	0.0042	0.40	39.90	0.42	48.00	9.58	0.512
	8	0.0500	0.0156	3.28	36.20	0.43	50.63	8.93	0.434
	9	0.1450	0.0205	2.89	54.58	0.77	34.21	7.95	0.075
	10	0.0560	0.0157	2.48	40.80	7.53	36.10	12.30	0.050
	11	0.0480	0.0224	2.73	22.20	17.60	47.00	10.30	0.096
	12	0.0660	0.0156	2.22	29.60	17.50	36.50	14.40	0.060
	13	0.0480	0.0175	2.55	31.70	12.70	40.30	12.10	0.077
	14	0.0570	0.0183	2.42	35.60	12.80	34.40	14.50	0.029
	15	0.0470	0.0164	2.20	35.80	7.73	42.10	12.30	0.086
1650	16	0.0560	0.0428	5.46	43.61	3.97	32.92	13.73	0.026
	17	0.0640	0.0250	2.90	49.55	3.96	26.16	16.84	0.025
	18	0.0220	0.0159	1.98	36.62	1.17	47.45	10.43	0.132
	19	0.0310	0.0185	2.59	39.56	0.95	45.09	11.56	0.127
1575	20	0.0530	0.0137	1.50	48.27	3.92	32.65	10.76	0.036
	21	0.0270	0.0149	2.58	37.96	0.64	47.28	8.88	0.118
	22	0.0300	0.0128	2.53	40.64	0.58	46.71	9.32	0.121

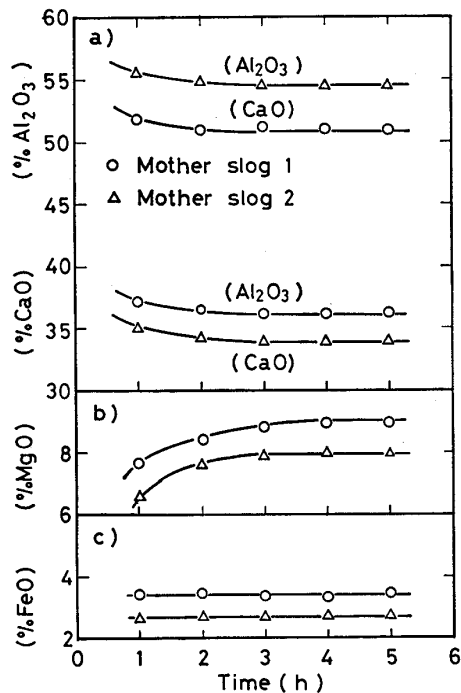


Fig. 1. Change of the composition of slags with time.

がスラグ中に溶解し、飽和状態に到達するのに約3hを要し、またこれに対応してスラグ中の主な成分も3h以後はほとんど変化しない状態に至る。なお(FeO)は溶解初期からほとんど変化しない。

一方、Fig. 2において[O]は溶解初期にいく分減少し、スラグ組成が変化しなくなる3h以後はおよそ一定となるが、[S]、(S)はその後も変化しつづける約4

† △印で示される5h溶解の[O]は異常に高い値を示したが、分析試料に気泡が形成されていたので分析誤差であると考えられる。

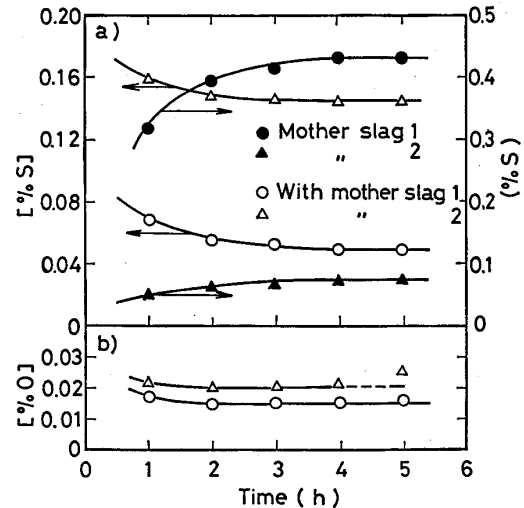


Fig. 2. Changes of the sulphur and oxygen content with time.

h後に一定となった。したがって、平衡実験においては等温保持時間を4h30minとした。

平衡到達試料の分析結果をTable 1に示す。

4. 考 察

4.1 CaO-MgO-Al₂O₃ 3元系スラグのMgO飽和溶解度

3元系スラグの各温度におけるMgOの飽和溶解度について、FeOおよびSiO₂などの少量成分を無視し、(%CaO)+(MgO)+(Al₂O₃)=100%に換算してCaO-MgO-Al₂O₃組成図上にプロットするとFig. 3の各点にて示すようである。この結果はRANKINらの状態図⁶⁾とよく一致している。しかしNo. 6および9のスラグは他のスラグよりMgO濃度が低く、X線回

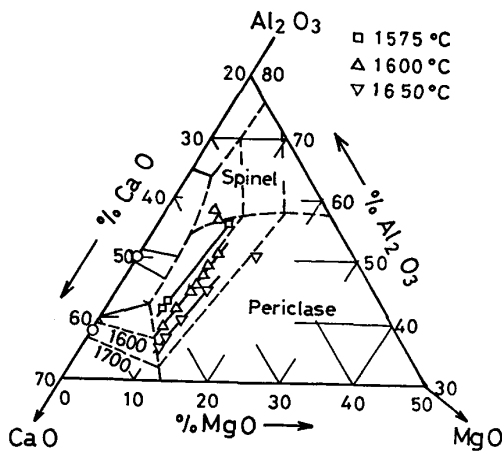


Fig. 3. Saturated solubility of MgO in CaO-MgO-Al₂O₃ slags.

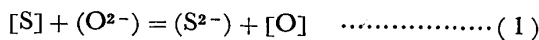
折により MgO·Al₂O₃ 相が同定された。これらのスラグは RANKIN らの状態図によれば MgO 相と平衡するはずであるが、実際は MgO·Al₂O₃ 相で飽和しているわけであり、したがって、各温度における MgO·Al₂O₃ 飽和溶解度線は Fig. 4 より高 CaO 側にずれているものと思われる。ただしこのずれが少量の FeO および SiO₂ の含有によるものかどうかは未検討である。

Fig. 3 から知られるように CaO-MgO-Al₂O₃ 系スラグの MgO の飽和溶解度は CaO 濃度の増加にとともに、わずかに減少する傾向を示し、1600°C では 8~12% の範囲内で変化する。2 元系および 3 元系スラグの CaO および Al₂O₃ の飽和溶解度は未検討である。

4.2 硫黄の分配平衡

4.2.1 脱硫反応

スラグ-メタル間の硫黄の分配反応および平衡定数はそれぞれ (1), (2) 式で表すことができる。



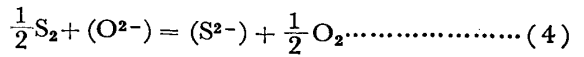
$$K_1 = a_{S^{2-}} \cdot a_O / a_{O^{2-}} \cdot a_S \quad (2)$$

ここで a_S , a_O はメタル中の硫黄と酸素の活量であり、 $a_{S^{2-}}$, $a_{O^{2-}}$ はスラグ中の硫黄および酸素イオンの活量である。上式より硫黄の分配比は (3) 式で表され、温度、スラグ組成、酸素ポテンシャルおよびメタル中の硫黄の活量係数などにより決定される複雑な関数である。

$$L_S = (\%S) / [\%S] = K_1 \cdot a_{O^{2-}} \cdot f_S / a_O \cdot f_{S^{2-}} \quad (3)$$

ここで $[\%S]$ および f_S はメタル相の硫黄の wt% および活量係数であり、 $(\%S)$ および $f_{S^{2-}}$ はスラグ相の硫黄イオンの wt% および活量係数である。

K_1 , $f_{S^{2-}}$ および $a_{O^{2-}}$ は測定できないので、これらの困難を回避するために Sulphide capacity C_S を利用して考察する。



$$K_4 = a_{S^{2-}} \cdot P_{O_2}^{1/2} / a_{O^{2-}} \cdot P_{S_2}^{1/2} \quad (5)$$

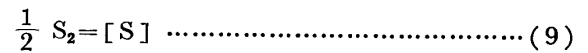
$$C_S \equiv \frac{(\%S) \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{S_2}^{1/2}} = K_4 \cdot \frac{a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}}} \quad (6)$$

上式において K_4 は (4) 式の反応の平衡定数であり、温度のみの関数である。一方 $a_{O^{2-}}$, $f_{S^{2-}}$ は温度およびスラグ組成の関数であり、したがって C_S も温度およびスラグ組成の関数になる。

C_S は次の反応 (7), (9) の平衡定数⁷⁾⁸⁾ および相互作用助係数の値^{9)~11)} を用いて計算することができる。



$$\log K_7 = \log a_O / P_{O_2}^{1/2} = 6120/T + 0.1517 \quad (8)$$



$$\log K_9 = \log a_S / P_{S_2}^{1/2} = 7056/T - 1.2248 \quad (10)$$

(8), (10) 式を (6) に代入すると (11) 式になる。

$$\log C_S = \log \frac{(\%S) \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{S_2}^{1/2}} = \log \frac{(\%S) \cdot a_O}{a_S} + \frac{936}{T} - 1.375 \quad (11)$$

4.2.2 CaO-MgO-Al₂O₃ 系スラグ

初めに、CaO-MgO-Al₂O₃ 3 元系スラグを用いた場合について、 $\log C_S$ と塩基度 ($B = (\%CaO) / (\%Al_2O_3)$) との関係を検討した。Fig. 4 は 1600°C における $\log C_S$ 対 B のプロットで、良好な直線関係を示し、最小二乗法により次式が得られた。

$$\log C_S = 1.37 (\%CaO) / (\%Al_2O_3) - 3.62 \quad (12)$$

次に $\log C_S$ とスラグ組成との間には次の形の一次関係式が成り立つものと考え解析を試みた。

$$\log C_S = A (\sum K_i \cdot N_i) + B \quad (13)$$

ここで、 A , B : 定数, N_i : 各成分のモル分率, K_i : 各成分のライム当量係数。

試行錯誤法により解析し、最も良い相関を示すライム当量係数として $K_{MgO} = 0.1$, $K_{Al_2O_3} = -0.8$ を得た。そ

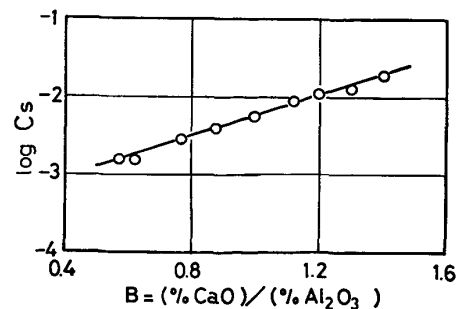


Fig. 4. Plot of the $\log C_S$ against the basicity of CaO-MgO-Al₂O₃ slags at 1600°C.

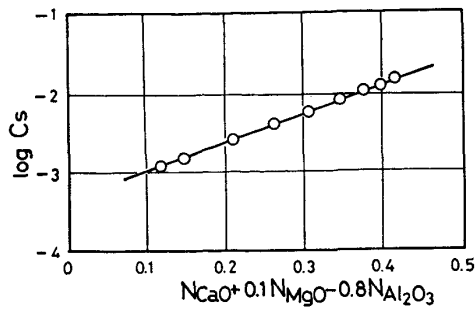


Fig. 5. Plot of the $\log C_S$ against $N_{CaO} + 0.1N_{MgO} - 0.8N_{Al_2O_3}$.

ここで、これらの係数値を(13)式に代入し、最小二乗法により回帰直線を求めた結果を次式に示す。

$$\log C_S = 3.70 \sum K_i \cdot N_i - 3.30 \quad (\text{at } 1600^\circ\text{C}) \dots (14)$$

ここで、 $\sum K_i \cdot N_i = N_{CaO} + 0.1N_{MgO} - 0.8N_{Al_2O_3}$

上式にしたがって実験データをプロットした結果を Fig. 5 に示す。相関係数 $R=0.993$ 、標準偏差 $\sigma=0.044$ とよく適合する。

一方、 L_S は(3)、(6)および(14)式より次式で表すことができる。

$$\log L_S = A' \sum K_i \cdot N_i + B' - \log [\%O] \dots (15)$$

上式にしたがって実験データを解析し、 $\log L_S$ の実験式として次式を得た。

$$\log L_S = 3.70 \sum K_i \cdot N_i - \log [\%O] - 2.47 \dots (16)$$

ここで、 $\sum K_i \cdot N_i = N_{CaO} + 0.1N_{MgO} - 0.8N_{Al_2O_3}$

4.2.3 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグ

まず、補正塩基度 B' は次の一般式で表されるとし、

$$B' = \frac{(\%CaO) + \alpha(\%MgO)}{(\%SiO_2) + \beta(\%Al_2O_3)} \dots (17)$$

1600°C のすべての実験データについて $\log C_S$ と B' の関係を試行錯誤法により解析した結果、 $\alpha=0.05$ 、 $\beta=0.6$ を得た。これらの係数を用いて(17)式により求めた B' と $\log C_S$ の関係は Fig. 6 に見られるように良好な直線関係を示し、(18)式が得られた。

$$\log C_S = 0.86B' - 3.66 \quad (\text{at } 1600^\circ\text{C}) \dots (18)$$

また $\log L_S$ については次式が得られた。

$$\log L_S = 0.86B' - \log [\%O] - 2.98 \quad (\text{at } 1600^\circ\text{C}) \dots (19)$$

次に、(14)式に SiO₂ の作用係数を含めるため、1600°C の3元系および4元系のすべてのデータを再度試行錯誤法により解析し、次の回帰直線式を得た。

$$\log C_S = 3.44 \sum K_i \cdot N_i - 3.20 \dots (20)$$

ここで、

$$\sum K_i \cdot N_i = N_{CaO} + 0.1N_{MgO} - 0.8N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}$$

上式は $R=0.977$ 、 $\sigma=0.077$ と良好な相関関係を示し、また CaO-MgO-Al₂O₃ 3元系の(14)式と比較して、勾

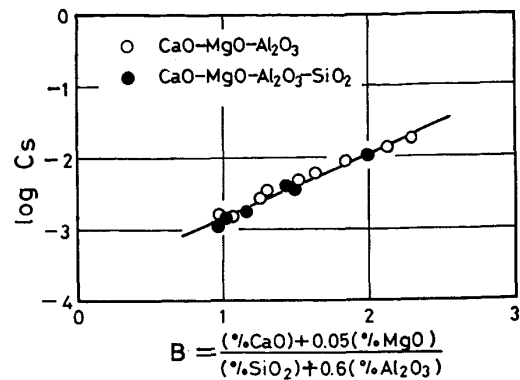


Fig. 6. Plot of the $\log C_S$ against $B' = \frac{(\%CaO) + 0.05(\%MgO)}{(\%SiO_2) + 0.6(\%Al_2O_3)}$ of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ slags at 1600°C.

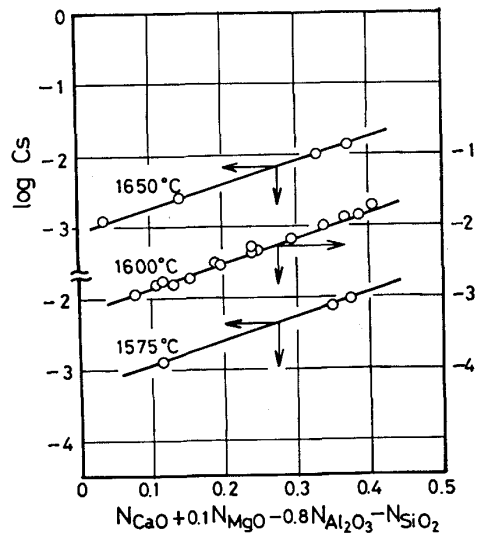


Fig. 7. Plot of the $\log C_S$ against $N_{CaO} + 0.1N_{MgO} - 0.8N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}$ at 1575, 1600 and 1650°C.

配および切片はいく分相違するが、MgO および Al₂O₃ のライム当量係数は変化しなかつた。

1575°C および 1650°C についても(20)式と同様の $\log C_S$ の回帰直線式を求めた。ついで、実験データの最も多い 1600°C の回帰直線式の勾配を用いて、切片の温度依存性を決定し、次の各式を得た。

$$\log C_S = 3.44 \sum K_i \cdot N_i - 9894/T + 2.05 \dots (21)$$

$$\log L_S = 3.44 \sum K_i \cdot N_i - \log [\%O] - 10980/T + 3.50 \dots (22)$$

ここで、

$$\sum K_i \cdot N_i = N_{CaO} + 0.1N_{MgO} - 0.8N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}$$

Fig. 7 は各温度の C_S を(21)式にしたがってプロットした結果であり、いずれも良好な直線関係を示す。

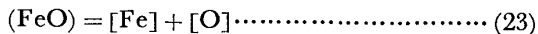
(18)および(19)式に温度依存項を含ませるための検も行つたが、十分な精度を有する式を誘導することがで

きなかつた。これは 1575°C および 1650°C の実験データが足りないためと思われる。

以上より、本スラグ系においては MgO は脱硫反応に対して弱塩基性酸化物と見なすことができ、モル分率で表示する場合そのライム当量係数は 0.1 であり、wt % を用いた塩基度で表示する場合は 0.05 である。一方 Al₂O₃ の作用係数はそれぞれ -0.8, 0.6 であり、予想外に酸性の作用が強い。

4.3 酸素の分配平衡

硫黄のメタル-スラグ間分配に対して酸素ポテンシャルは大きな影響を及ぼすが、従来の研究では [%O] を分析した例が少ない。たとえば VENKATRADI ら¹²⁾ は溶鉄と CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグ間の硫黄の分配実験を行い、 $a_{\text{FeO}} = N_{\text{FeO}}$ を仮定して、 C_s を求めたので、誤差が大きいものと思われる。そこで次の反応により酸素の分配平衡を検討した。



$$\log K_{23} = \log \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{FeO}}} = -\frac{6150}{T} + 2.604^{\text{a)}} \dots (24)$$

$$\log [\% \text{O}] = \log N_{\text{FeO}} + \log \gamma_{\text{FeO}} - \log f_{\text{O}} - 6150/T + 2.604 \dots \dots \dots (25)$$

上式の右辺第 2 項は温度とスラグ組成の関数であるので、 $\log [\% \text{O}]$ は $\log N_{\text{FeO}}$ を含む式により表すことができる。本研究のすべてのデータを用いて前述のような解析法により次の各式を得た。

$$\log [\% \text{O}] = 0.905 \log N_{\text{FeO}} - 0.15 \sum K_i \cdot N_i - 6340/T + 3.115 \dots \dots \dots (26)$$

ここで、 $\sum K_i \cdot N_i = N_{\text{CaO}} + 0.1N_{\text{MgO}} - 0.8N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2}$

$$\log [\% \text{O}] = 0.905 \log N_{\text{FeO}} - 0.027B' - 6340/T + 3.135 \dots \dots \dots (27)$$

ここで、 $B' = [(\% \text{CaO}) + 0.05(\% \text{MgO})] / [(\% \text{SiO}_2) + 0.6(\% \text{Al}_2\text{O}_3)]$

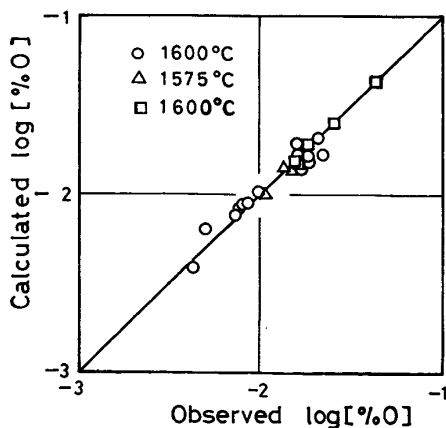


Fig. 8. Comparison of the observed $\log [\% \text{O}]$ with $\log [\% \text{O}]$ calculated from equation (27).

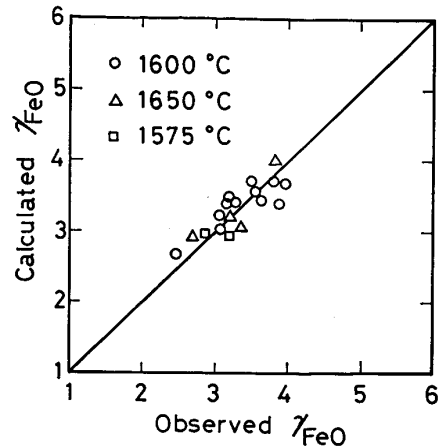


Fig. 9. Comparison of the observed γ_{FeO} with the γ_{FeO} calculated from equation (29).

(26)式により求めた $\log [\% \text{O}]$ と実測値とを比較した結果を Fig. 8 に示すが、 $R=0.94$, $\sigma=0.08$ と比較的よく一致する。そこで(26)式を(22)式に代入し、次式を得た。

$$\log L_s = 3.59 \sum K_i \cdot N_i - 0.905 \log N_{\text{FeO}} - 4640/T + 0.385 \dots \dots \dots (28)$$

上式を用いるとメタル中の酸素の分析値がなくても L_s を評価することができるので、他の研究データと比較検討するのに有用である。

次に(25)式を用いて γ_{FeO} を求め、前述のような解析法により次の関係式を得た^{†2)}。

$$\log \gamma_{\text{FeO}} = -0.13 \log N_{\text{FeO}} - 0.35 \sum K_i \cdot N_i + 0.39 \dots \dots \dots (29)$$

ここで、 $\sum K_i \cdot N_i = N_{\text{CaO}} + 0.1N_{\text{MgO}} - 0.8N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2}$

Fig. 9 は(29)式により求めた γ_{FeO} と測定値との比較を示す。 $R=0.8$, $\sigma=0.035$ とかなりばらつきは大きい、 $[\text{O}]$, (FeO) が低濃度のため、それらの分析誤差の影響を比較的強く受けたためと考えられる。

従来、 γ_{FeO} (または a_{FeO}) は主に FeO 濃度が比較的高い製鋼スラグについて測定され、低 FeO の製鉄スラグについては荒戸ら¹³⁾の研究しか見当たらない。彼らの 1400°C における測定データから求めた γ_{FeO} は、たとえば $N_{\text{FeO}} < 0.02$ の 0.433CaO-0.075MgO-0.089Al₂O₃-0.403SiO₂ スラグでは 2.3~3.6 であり、 N_{FeO} の増加にともなつて減少する。また沈ら¹⁴⁾は最近 MgO 飽和 FeO-CaO-MgO-SiO₂ 系スラグの a_{FeO} を 1600°C において測定しているが、それらのうち $N_{\text{FeO}}=0.07 \sim 0.3$ の範囲のデータについて γ_{FeO} を求めた結果は 2.1~4.03 であつた。これらの結果は本研究とはスラグ系およびその組成範囲が相違するため厳密な比較はでき

^{†2)} (γ_{FeO}) が約 1% 以下のデータ (No. 5~7) と No. 11, 20 のデータは、 γ_{FeO} 値のばらつきが大きかったので除外して解析した。

ないが、本研究で求めた γ_{FeO} の妥当性を支持するものである。

以上の検討結果ならびに Fig. 1 および 2 における (FeO), [O] の経時変化などから判断して、反応系の酸素ポテンシャルは反応(23)式の平衡により決められており、したがって本実験の条件下では(26)~(28)式は成立するものと考えられる。ただし、極低硫鋼の製造の場合のように (FeO) がさらに低濃度になれば気相の P_{O_2} の影響を受けやすく、また容器壁との反応も起こるので反応(23)は平衡に到達しがたくなり、その場合は当然(26)~(28)式は成立しない。

4.4 従来の研究との比較, 検討

低 FeO の CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグについての脱硫平衡の研究は従来数多くなされている。しかしその大半は製鉄過程における脱硫反応の検討を目的としたもので、本研究より温度が低く、スラグの組成範囲もかなり相違する。したがって多少比較上の問題はあがあるが、それらのうち分析データが報告されているものについて本研究で導き出した実験式により解析し、その結果を本研究の結果と比較することにより本実験式の妥当性および適用範囲を検討した。

4.4.1 L_S 値の比較

VENKATRAI ら¹²⁾は 1550°C において本研究と同様の組成のスラグと溶鉄間の硫黄の分配を測定したが、溶鉄中の酸素を分析しなかつた。そこで [%O] 項の代わりに N_{FeO} 項を含む(28)式により彼らのデータを解析し、 L_S の実測値と計算値の相関を検討した。その結果は Fig. 10 のようであり、本研究のデータは計算値と良好な相関関係を示すが、VENKATRAI らの L_S の実測

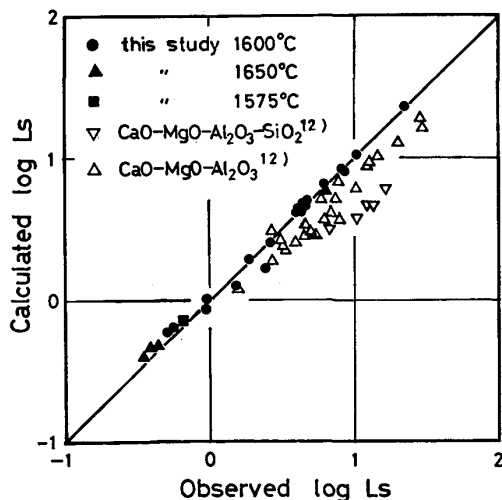


Fig. 10. Comparison of the observed $\log L_S$ with the $\log L_S$ calculated from equation (28).

値は計算値よりかなり高い。この原因としては彼らは本研究と同様に試料容器として MgO りつばを用い、抵抗炉により非攪拌の条件で溶解したのにもかかわらず、75 min の短時間しか保持しなかつたので、スラグに CaS の形で添加した硫黄の溶鉄への移行が平衡に到達しなかつたためと考えられる。

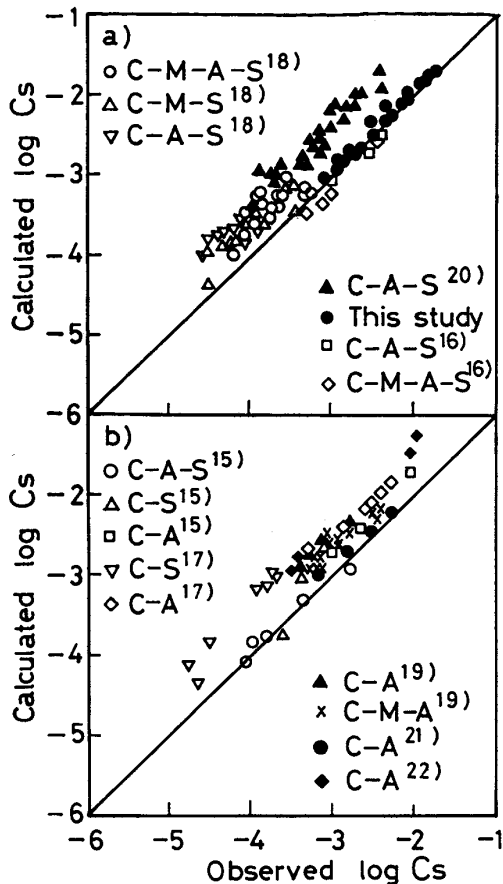
4.4.2 C_S 値の比較および本実験式の適用範囲

C_S は種々のスラグ系について多くの研究者により測定されている。ここでは CaO, MgO, Al₂O₃ および SiO₂ から成る 2~4 成分系スラグに限定して、各研究者が C_S の測定に用いたスラグの組成範囲および温度などをまとめると、Table 2 のようである。多くの研究者は H₂-CO₂-SO₂ または CO-CO₂-SO₂ 混合ガス平衡法^{15)~20)}によつて測定しているが、最近 SCHÜRMANN ら²¹⁾および OZTURK ら²²⁾は極低硫鋼製造における基礎データをを得ることを目的として含 Al 溶鉄とスラグ間の分配平衡法を採用している。

Fig. 11 は各研究者の実験データについての(21)式による $\log C_S$ の計算値と測定値との比較を示す。CaO-SiO₂ および CaO-Al₂O₃ 各 2 元系スラグの場合は SCHÜRMANN らを除くすべての研究者の測定値が本研究の結果よりかなり低いので、本研究で導いた実験式は成立しないものと考えられる。ただし CaO-Al₂O₃ 2 元系については SCHÜRMANN らの結果に信頼をおけば近似的に適用可能と言えよう。

Table 2. Chemical composition of slags used by previous investigators for the measurement of sulphide capacity.

Investigator (temperature)	Slag composition (wt%)			
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
RICHARDSON et al ¹⁵⁾ (1500, 1650°C)	37~54 35~53 32~54	—	— 47~65 18~52	46~63 — 7~41
ABRAHAM et al ¹⁶⁾ (1500°C)	42~49 43~54 43~56	— — 5~12	— 22~35 15~25	51~58 22~24 9~30
CARTER et al ¹⁷⁾ (1500°C)	42~58 35~56	— —	42~58 —	— 44~65
KALYANRAM et al ¹⁸⁾ (1500°C)	11~48 20~52 17~44	4~26 — 5~15	— 3~30 8~19	38~65 32~68 30~65
KALYANRAM et al ¹⁹⁾ (1500°C)	40~54 36~52	— 1.5~10	46~60 43~57	— —
CAMERON et al ²⁰⁾ (1550°C)	40~58 35~57	— —	42~60 16~59	— 2~34
SCHÜRMANN et al ²¹⁾ (1600°C)	32~47	—	53~68	—
OZTURK et al ²²⁾ (1600, 1650°C)	33~62	—	38~67	—



Slag component C: CaO (M: MgO, A: Al₂O₃, S: SiO₂)

Fig. 11. Comparison of the observed log C_S with the log C_S calculated from equation (21).

次に CaO-MgO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂ 各 3 元系および CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 4 元系スラグについてみると, RICHARDSON ら¹⁵⁾および ABRAHAM ら¹⁶⁾の測定値は本研究の結果とおよそ一致するが, KALYANRAM ら¹⁸⁾¹⁹⁾および CAMERON ら²⁰⁾の測定値はかなり低い. また同一スラグ系についての各研究者の測定値も相互に相違する. したがって単に C_S 測定値を比較するだけでは本研究で導いた実験式の妥当性および適用範囲を検討できない. そこでデータ数の多い KALYANRAM ら¹⁸⁾および CAMERON らの実験データについて, 本研究と同様に試行錯誤法による解析を行い, 得られた K_i 値と回帰直線の勾配 A および切片 B を Table 3 に示した. これらの結果を Table 2 に示したスラグ組成と比較, 検討すると, スラグ系およびその組成範囲によつて各成分の K_i 値が変化することがわかる. すなわち本研究の CaO-MgO-Al₂O₃ 系および (%SiO₂) < 20% の CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグと CAMERON らの (%SiO₂) < 30% の CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグで

¹⁸⁾ (%SiO₂) = 30~50% のスラグについての実験データだけを解析した.

Table 3. Analysis by the method of trial and error for the data of CAMERON et al.²⁰⁾ and KALYANRAM et al.¹⁸⁾¹⁹⁾.

Slag system	K_i			A	B
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
This study	0.1	-0.8	-1.0	3.44	—
C-A-S ²⁰⁾	—	-0.8	-1.0	3.38	-4.03
C-M-A ¹⁹⁾	0.2	-1.0	—	3.94	-3.78
C-A-S ¹⁸⁾	—	-0.5	-1.0	3.36	-4.09
C-M-S ¹⁸⁾	0.7	—	-0.8	4.73	-4.84
C-M-A-S ¹⁸⁾	0.5	-0.5	-1.0	3.66	-4.04

Slag component C: CaO, A: Al₂O₃, S: SiO₂, M: MgO.

は, $K_{MgO}=0.1$, $K_{Al_2O_3}=-0.8$, $K_{SiO_2}=-1.0$ であり, また KALYANRAM らの CaO-MgO-Al₂O₃ 系スラグについての各 K_i 値も近似する. これに対して KALYANRAM らの (%SiO₂) > 30% の CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系および CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグでは, $K_{MgO}=0.5$, $K_{Al_2O_3}=-0.5$ であり, また CaO-MgO-SiO₂ 系スラグについての K_{MgO} はさらに大きい. 要するに, スラグの (%SiO₂) が上昇し (%Al₂O₃) が低下すれば, Al₂O₃ の酸性成分としての作用は弱められ, 逆に MgO の塩基性の作用は相対的に強くなるものと考えられる.

以上より本研究で導いた log C_S の実験式は CaO-MgO-Al₂O₃ 系スラグと (%SiO₂) が約 30% 以下で (%Al₂O₃) が比較的高い CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系および CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグに対して適用できるものと考えられる.

5. 結 言

MgO 飽和 CaO-MgO-Al₂O₃ 3 元系および CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 4 元系スラグと溶鉄間の硫黄の分配実験を行い, 以下の結果を得た.

1) るつばからスラグへの MgO の溶解は約 3 h で飽和するが, 硫黄の分配反応は比較的遅く, 平衡に到達するには約 4 h 以上を要した.

2) スラグの Sulphide capacity (C_S) は温度およびスラグ組成の関数であるので, 試行錯誤法によりスラグの各成分のライム当量係数を決定し, 次の実験式を導き出した.

$$\log C_S = 3.44(N_{CaO} + 0.1N_{MgO} - 0.8N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}) - 9894/T + 2.05$$

3) メタルとスラグ間の硫黄の分配比 (L_S) については次の実験式を得た.

$$\log L_S = 3.59(N_{CaO} + 0.1N_{MgO} - 0.8N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}) - 0.905 \log N_{FeO} - 4640/T + 0.385$$

ただし, $[O]/(FeO)$ 平衡が達成されない場合は上式は成立しない.

4) γ_{FeO} については次の実験式を得た.

$$\log \gamma_{FeO} = -0.13 \log N_{FeO} - 0.35(N_{CaO} + 0.1N_{MgO} - 0.8N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}) + 0.39$$

5) 従来の研究結果と比較することにより, 本研究で導き出した各実験式の妥当性および適用可能のスラグ組成範囲を検討した.

文 献

- 1) 第3版鉄鋼便覧, 製鉄・製鋼 (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 679 [丸善]
- 2) 梅沢一誠, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2034
- 3) 長谷川守弘, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2087
- 4) 森谷尚玄, 俵 正憲: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2071
- 5) 曹 定, 片山 博, 田中章彦: 鉄と鋼, 72(1986), p. 225
- 6) Verein Deutscher Eisenhüttenleute: Schlackenatlas (1981), p. 56 [Verlag Stahleisen M. B. H.]
- 7) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 549
- 8) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., 242 (1968), p. 940
- 9) 製鋼反応の平衡推奨値 (日本学術振興会製鋼第19委員会編) (1968) [日刊工業新聞社]
- 10) W. A. FISHER and W. ACKERMAN: Arch. Eisenhüttenwes., 36 (1965), p. 695
- 11) H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenwes., 37 (1966), p. 545
- 12) A. S. VENKATRAI and H. B. BELL: JISI, 207 (1969), p. 1110
- 13) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2263
- 14) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1745
- 15) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: JISI, 178 (1954), p. 4
- 16) K. P. ABRAHAM and F. D. RICHARDSON: JISI, 196 (1960), p. 313
- 17) P. T. CARTER and T. G. MACFARLANE: JISI, 185 (1957), p. 54
- 18) M. R. KALYANRAM, T. G. MACFARLANE and H. B. BELL: JISI, 195 (1960), p. 58
- 19) M. R. KALYANRAM and H. B. BELL: Trans. Brit. Ceram. Soc., 60 (1961), p. 135
- 20) J. CAMERON, T. B. GIBBONS and J. TAYLOR: JISI, 204 (1966), p. 1223
- 21) E. SCHÜRMAN, R. BRUDER, K. NÜRNBERG and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenwes, 50 (1979), p. 139
- 22) B. OZTURK and E. T. TURKDOGAN: Met. Sci., 18 (1984), p. 299