

© 1990 ISIJ

論 文

CaO-CaCl₂ 二元系溶融フラックスの
サルファイドキャパシティー坂 井 敏 彦*・前 田 正 史*²Sulfide Capacity of CaO-CaCl₂ Molten Fluxes

Toshihiko SAKAI and Masafumi MAEDA

Synopsis:

The sulfide capacity ($C_{S^{2-}} = (\%S^{2-}) \cdot (P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2}$) of CaO-CaCl₂ fluxes for compositions up to $X_{CaO} = 0.2$ has been determined at 1000°C to 1250°C by equilibrating the molten fluxes, molten silver and CO-CO₂-Ar mixtures. The sulfide capacity ranged from -4.5 to -2.7 and increases with increasing both CaO content and temperature. A linear relationship between the carbonate capacity and the sulfide capacity was observed on a logarithmic scale.

The sulfur partition between carbon saturated iron and the fluxes has been calculated as 1800 at $X_{CaO} = 0.2$ by extrapolating temperature to 1300°C.

Key words: thermodynamics; slag; CaO-CaCl₂ fluxes; sulfide capacity; desulfurization; steelmaking.

1. 緒 言

最近の製鋼においては、P、S等の不純物をごく低濃度まで除去することが望まれており、溶銑予備処理工程においてこれまで以上に高塩基度のフラックスが使用されている。したがってフラックスの精製能力についての知見を得ることは、溶銑予備処理用フラックスの選択ばかりでなくプロセス改善のために必要であり、熱力学的性質に関する基礎的データを得ることが重要である。

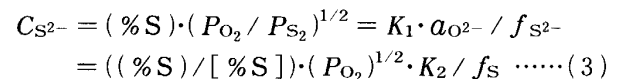
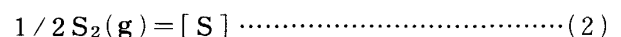
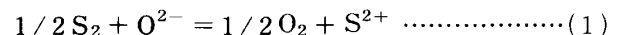
フラックスの不純物に対する“キャパシティー”という概念を用いると、フラックスの精製能力を容易に評価することができ、脱硫についてはサルファイドキャパシティー ($C_{S^{2-}}$)¹⁾ が用いられる。

高塩基度フラックスである CaO-CaCl₂、あるいは CaO-CaF₂-CaCl₂ 系フラックスの脱硫脱りんに関して数多くの報告²⁾³⁾ がなされている。しかし、脱硫に関する基本的な数値である $C_{S^{2-}}$ の測定値は非常に少ない。

本研究では、CaO-CaCl₂ 二元系フラックスの均一融体になる組成域を選び、1000°C から 1250°C までの温度範囲の $C_{S^{2-}}$ を測定した。

2. 実験原理

サルファイドキャパシティー ($C_{S^{2-}}$) は、本来(1)式 of ガス-フラックス反応から定義される¹⁾。メタル中の S とフラックス中の S との平衡を考えると、(2)式のメタルへの S 溶解を考慮して、 $C_{S^{2-}}$ は(3)式で示される。(3)式の第二項でわかるように、 $C_{S^{2-}}$ は温度とフラックス組成にのみ依存する。



(%S), [S] はそれぞれフラックスおよびメタルの S 濃度 (wt%), $a_{O^{2-}}$ はラウール基準のフラックスの酸素イオンの活量, $f_{S^{2-}}$, f_S はそれぞれ 1 wt% ヘンリー基準のフラックスおよびメタルの S の活量係数, K_1 , K_2 はそれぞれ(1), (2)式の平衡定数を示す。

本研究では、フラックスの $C_{S^{2-}}$ をガス-フラックス-メタル三相平衡により求めた。実験ではメタルとして炭素飽和鉄のかわりに銀を用いた。この理由は① $C_{S^{2-}}$ がメタルの種類には依存しないこと、②実験温度域で溶解

平成 2 年 3 月 14 日受付 (Received Mar. 14, 1990)

* 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

*² 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106)

していること、③るつばに使用した Ni の溶解度が非常に小さいこと、④銀中の S の熱力学的性質が既知であることによる⁴⁾。

平衡実験から、フラックスおよび銀中の S 濃度は化学分析により求め、酸素分圧は CO-CO₂-Ar 混合ガスを用いて制御した。硫黄分圧は武津と幸塚の結果⁵⁾ から計算により求めた。これらの値を(3)式に代入すると、 $C_{S^{2-}}$ が得られる。

実操業に必要な溶鉄とフラックスの硫黄分配比 ($L_{S_{Fe}} = (\%S)/[\%S]_{Fe}$) は、 $C_{S^{2-}}$ が既知である場合、(4)式で示すように酸素分圧の関数として容易に計算される。この分配比については最後に考察する。

$$L_{S_{Fe}} = (C_{S^{2-}} \cdot f_S / K_2) \cdot (P_{O_2})^{-1/2} \dots\dots\dots (4)$$

3. 実験方法

フラックス試料は、試薬特級炭酸カルシウム、塩化カルシウムおよび硫化カルシウムを 130°C の真空乾燥器内で十分乾燥した後調合し、Ar 雰囲気、1000°C の黒鉛るつば内で予備溶解した。メタルは市販の銀 (99.9%) および硫化銀を用いた。

実験装置は横型 SiC 抵抗炉を用い、反応管は気孔質アルミナ管を内装した二重構造とした。また試料取出し側には、急冷用の銅管を装入した。炉内に導入したガスは硫酸、塩化カルシウムおよび五酸化りんにて脱水し、CO ガスは CO₂ をソーダライムで除去した。

実験手順は次のとおりである。

Ni るつば (内径 19 mmφ×17 mm) にメタル 5 g、フラックス 1.5 g を装入し、反応管内の銅管部に装入した。反応管内の残留酸素を Ar ガスで十分置換した後、CO-CO₂-Ar 混合ガス 200 ml/min に切り替え、試料を均熱部 (±2°C) に移動し溶解した。混合ガスはフラックスへの CO₂ 溶解を考慮し、CO₂ 分圧を 0.1 atm 一定とした。

平衡到達を確認するため、 $X_{CaO} = 0.12$ 、1000°C にてメタル側 (Ag₂S を配合) およびフラックス側 (CaS を配合) から S を平衡に到達させ、硫黄分配比の経時変化を測定した。この結果、いずれも 3 h で平衡に達したと判断した。したがって、平衡実験はあらかじめメタルおよびフラックスに S を配合し、保持時間は 1000°C、1050°C の実験は 5 h、1100°C 以上は 3 h とした。所定時間保持後、試料を銅管部に移動し急冷した。

メタルの分析試料は、ドリルでボーリングした後希塩酸で洗浄し、硝酸および過塩素酸を加え加熱溶解した。フラックスの分析試料は、吸湿を避けるため炉からとりだした後、速やかに硝酸 (1+1) を加え溶解した。メ

タルおよびフラックス中の S の分析は、ICP 発光分光分析法を用いた。メタルはイットリウムを用いた内標準法、フラックスは分析試料と同量の CaCl₂ および硝酸を含んだ標準試料を用い、他の元素の干渉のないスペクトル線を用いた。

4. 実験結果および考察

4.1 硫黄分配比の酸素分圧依存性

理論的にはフラックス組成、温度が一定で f_S が一定値をとるとすれば、 $C_{S^{2-}}$ は一定値を示し、(4)式で示したように L_S は酸素分圧の -1/2 乗に比例する。

$X_{CaO} = 0.12$ 、1100°C にて酸素分圧が変化した場合の $C_{S^{2-}}$ を測定した。この結果を Fig. 1 に示した。CaO-CaCl₂ 二元系フラックスの $C_{S^{2-}}$ は、酸素分圧に依存しないことが確認された。Fig. 2 には、酸素分圧と $L_{S_{Ag}}$ の関係を示したが、測定値を回帰した直線の傾きは -0.47 であり、 f_S のフラックス組成依存性は小さいものと考えられる。

4.2 サルファイドキャパシティーの組成依存性および温度依存性

Table 1 から Table 6 に各組成、各温度における $C_{S^{2-}}$ の測定値を示した。Fig. 3 に $C_{S^{2-}}$ とフラックス組成の関係、Fig. 4 に $C_{S^{2-}}$ と温度の関係を示した。

フラックス組成は、①S 配合に使用した硫化カルシウム (CaS : 72 wt%) に含まれる不純物としての CaO の増量、②実験前後の試料重量差から求めた、蒸発による CaCl₂ の減量を考慮し、初期組成から計算により求

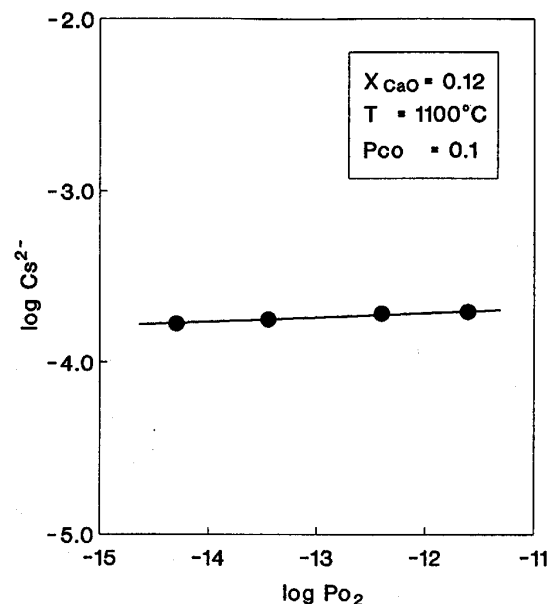


Fig. 1. Influence of oxygen partial pressure on sulfide capacity.

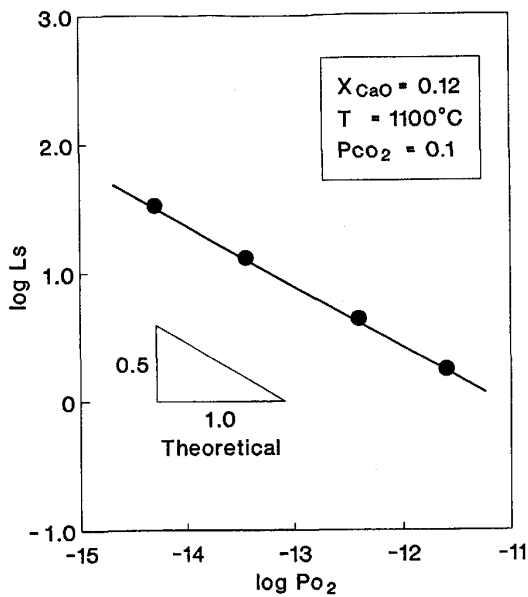


Fig. 2. Relation between sulfur partition and oxygen partial pressure.

Table 1. CaO content of fluxes in mole fraction and experimentally obtained sulfur content in silver and fluxes as well as $C_{S^{2-}}$ at 1 000°C.

X_{CaO}	P_{CO}/P_{CO_2}	(wt% S^{2-})	[wt% S] _{Ag}	log P_{O_2} (atm)	log $C_{S^{2-}}$
0.064	0.1/0.1	0.208	0.0455	-14.15	-4.38
0.124	0.1/0.1	0.299	0.0444	-14.15	-4.21
0.163	0.1/0.1	0.343	0.0408	-14.15	-4.11
0.183	0.1/0.1	0.364	0.0376	-14.15	-3.94
0.204	0.1/0.1	0.413	0.0327	-14.15	-3.85

Table 2. CaO content of fluxes in mole fraction and experimentally obtained sulfur content in silver and fluxes as well as $C_{S^{2-}}$ at 1 050°C.

X_{CaO}	P_{CO}/P_{CO_2}	(wt% S^{2-})	[wt% S] _{Ag}	log P_{O_2} (atm)	log $C_{S^{2-}}$
0.065	0.1/0.1	0.237	0.0702	-13.28	-4.16
0.127	0.1/0.1	0.337	0.0609	-13.28	-3.95
0.164	0.1/0.1	0.357	0.0564	-13.28	-3.89
0.187	0.1/0.1	0.388	0.0490	-13.28	-3.79
0.206	0.1/0.1	0.398	0.0408	-13.28	-3.70

Table 3. CaO content of fluxes in mole fraction and experimentally obtained sulfur content in silver and fluxes as well as $C_{S^{2-}}$ at 1 100°C.

X_{CaO}	P_{CO}/P_{CO_2}	(wt% S^{2-})	[wt% S] _{Ag}	log P_{O_2} (atm)	log $C_{S^{2-}}$
0.065	0.1/0.1	0.192	0.0787	-12.47	-3.98
0.124	0.1/0.1	0.298	0.0704	-12.47	-3.74
0.167	0.1/0.1	0.375	0.0641	-12.47	-3.60
0.184	0.1/0.1	0.450	0.0780	-12.47	-3.61
0.209	0.1/0.1	0.390	0.0478	-12.47	-3.46

めた。温度 1 200, 1 250°C では、ダミーるつばに純 $CaCl_2$ を入れ、実験るつばの風上に置き、試料の蒸発を抑制した。この結果、初期値の X_{CaO} との差は最大 0.01 程度であった。

Table 4. CaO content of fluxes in mole fraction and experimentally obtained sulfur content in silver and fluxes as well as $C_{S^{2-}}$ at 1 150°C.

X_{CaO}	P_{CO}/P_{CO_2}	(wt% S^{2-})	[wt% S] _{Ag}	log P_{O_2} (atm)	log $C_{S^{2-}}$
0.065	0.1/0.1	0.142	0.0579	-11.72	-3.68
0.128	0.1/0.1	0.255	0.0602	-11.72	-3.44
0.170	0.1/0.1	0.285	0.0512	-11.72	-3.33
0.185	0.1/0.1	0.372	0.0501	-11.72	-3.20
0.205	0.1/0.1	0.333	0.0467	-11.72	-3.22

Table 5. CaO content of fluxes in mole fraction and experimentally obtained sulfur content in silver and fluxes as well as $C_{S^{2-}}$ at 1 200°C.

X_{CaO}	P_{CO}/P_{CO_2}	(wt% S^{2-})	[wt% S] _{Ag}	log P_{O_2} (atm)	log $C_{S^{2-}}$
0.068	0.1/0.1	0.124	0.0650	-11.02	-3.51
0.126	0.1/0.1	0.190	0.0517	-11.02	-3.23
0.166	0.1/0.1	0.288	0.0586	-11.02	-3.10
0.187	0.1/0.1	0.275	0.0521	-11.02	-3.07
0.214	0.1/0.1	0.370	0.0457	-11.02	-2.88

Table 6. CaO content of fluxes in mole fraction and experimentally obtained sulfur content in silver and fluxes as well as $C_{S^{2-}}$ at 1 250°C.

X_{CaO}	P_{CO}/P_{CO_2}	(wt% S^{2-})	[wt% S] _{Ag}	log P_{O_2} (atm)	log $C_{S^{2-}}$
0.131	0.1/0.1	0.185	0.0553	-10.36	-3.01
0.193	0.1/0.1	0.289	0.0443	-10.36	-2.72

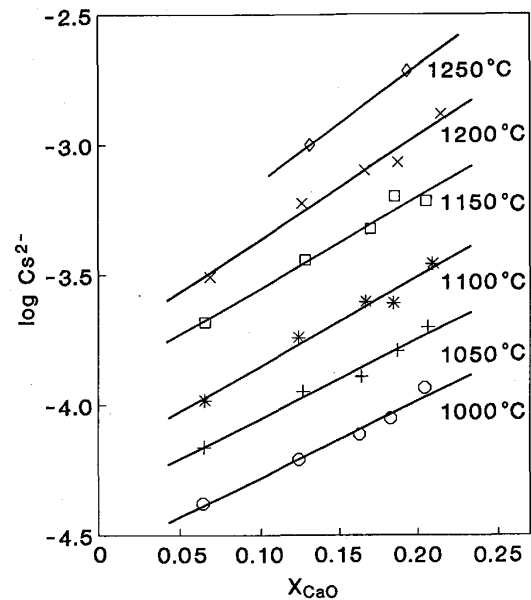


Fig. 3. Influence of CaO mole fraction on sulfide capacity.

$\log C_{S^{2-}}$ と X_{CaO} の関係は直線関係にあり、 X_{CaO} が 0.06 から 0.20 に増加すると、 $C_{S^{2-}}$ の値は約 3 倍となる。 $\log C_{S^{2-}}$ と $1/T$ の関係もよい直線関係が得られた。また組成によらず、温度依存性はほぼ一定であることが読み取れる (Fig. 4)。溶銑処理温度域 (1 300°C) の

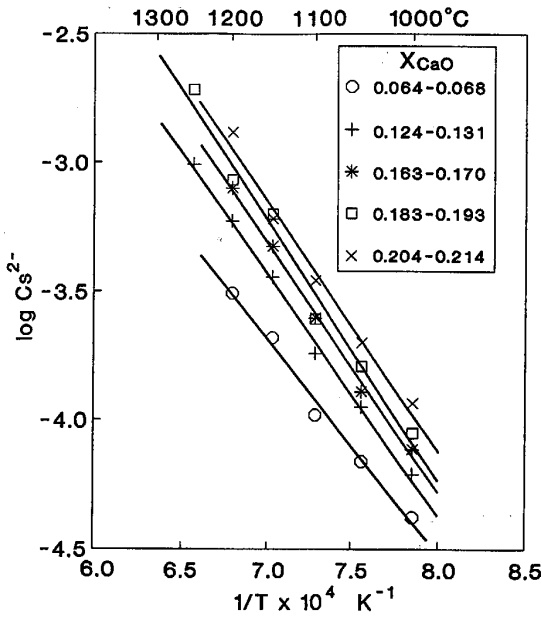


Fig. 4. Influence of temperature on sulfide capacity.

log Cs₂₋ をこの直線を外挿して求めると X_{CaO} = 0.06 で -3.16, X_{CaO} = 0.20 で -2.53 の値である。

4.3 硫黄分配比の温度依存性

(5)式で示すフラックス-メタル間の脱硫反応は、吸熱反応であることが知られており、温度の上昇とともに L_{S_{Ag}} は大きくなると予想される。

$$\left. \begin{aligned}
 [S]_{Ag} + (CaO) &= (CaS) + 1/2 O_2(g) \\
 K_5 &= (P_{O_2})^{1/2} \cdot a_{CaS} / (h_{S_{Ag}} \cdot a_{CaO}) \\
 &= \frac{(P_{O_2})^{1/2} \cdot \gamma_{CaS} \cdot X_{CaS}}{(f_{S_{Ag}} \cdot [\%S]_{Ag} \cdot \gamma_{CaO} \cdot X_{CaO})}
 \end{aligned} \right\} \dots\dots(5)$$

$$\left. \begin{aligned}
 \partial(\ln(L_{S_{Ag}} \cdot \gamma_{CaS} / (f_{S_{Ag}} \cdot \gamma_{CaO}))) / \partial(1/T) \\
 = -\Delta H_5^\circ / R \dots\dots\dots(6)
 \end{aligned} \right\}$$

ここで、h は 1 wt% ヘンリー基準の活量、γ はラウール基準による活量係数、添え字は対象となる成分を示す。

Fig. 5 に L_{S_{Ag}} と温度の関係を示した。本実験では、各温度で酸素分圧が異なるため、この図では、それぞれ log P_{O₂} = -12 における L_{S_{Ag}} を計算により求め表示した。各組成で、温度の上昇とともに増大し、温度の逆数 (1/T) に比例する。

log L_{S_{Ag}} と 1/T の関係を近似した直線の傾きは、酸素分圧一定の条件で (6) 式に示す -ΔH₅[°]/R の見かけのエンタルピー変化を示し、約 235 kJ/mol の値をとる。この値と (7) 式の ΔH₇[°] (-55 kJ/mol) とを組み合わせると、(8) 式の ΔH₈[°] は 180 kJ/mol となり、(9) 式の報告値 92 kJ/mol と比較すると大きい。これは γ_{CaS} / (f_{S_{Ag}} · γ_{CaO}) の温度関数が無視できないことを示す。

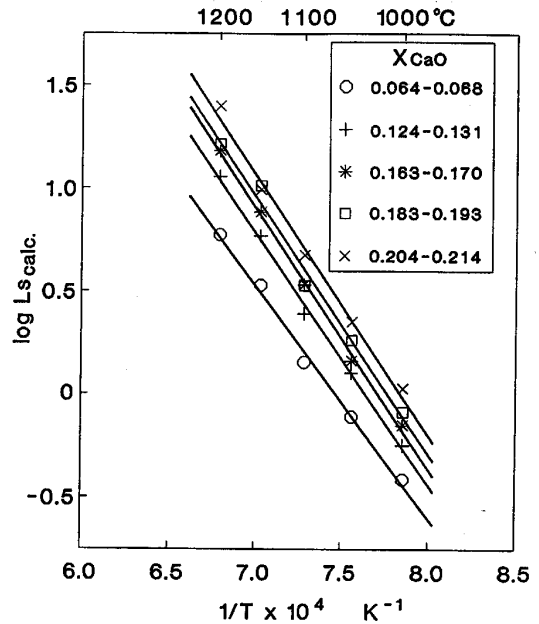
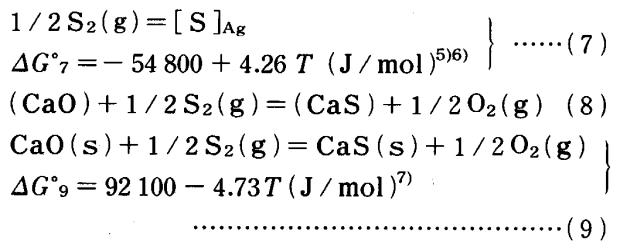


Fig. 5. Influence of temperature on sulfur partition between fluxes and silver calculated at log P_{O₂} = -12.



4.4 サルファイドキャパシティーとカーボネイトキャパシティー

フラックスに吸収される炭酸ガスの量を測定し、CO₂ + O²⁻ = CO₃²⁻ の反応を想定したカーボネイトキャパシティー (C_{CO₃²⁻})⁸⁾ との比較を行う。

$$\left. \begin{aligned}
 S^{2-} \text{ と } CO_3^{2-} \text{ の仮想的な平衡を考える。} \\
 1/2 S_2 + CO_3^{2-} &= S^{2-} + CO_2 + 1/2 O_2 \\
 K_{10} &= \frac{(a_{S^{2-}} \cdot P_{CO_2}) \cdot (P_{O_2})^{1/2}}{(P_{S_2})^{1/2} \cdot a_{CO_3^{2-}}} \\
 &= \frac{(\%S) \cdot (P_{O_2} / P_{S_2})^{1/2} \cdot P_{CO_2} \cdot \gamma_{S^{2-}}}{(\%CO_3^{2-}) \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}} \dots\dots(10)
 \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned}
 C_{CO_3^{2-}} &= (\%CO_3^{2-}) / P_{CO_2} \\
 &= \frac{(\%S) \cdot (P_{O_2} / P_{S_2})^{1/2} \cdot \gamma_{S^{2-}}}{\gamma_{CO_3^{2-}} \cdot K_{10}} \\
 &= C_{S^{2-}} \cdot \gamma_{S^{2-}} / \gamma_{CO_3^{2-}} / K_{10} \dots\dots\dots(11)
 \end{aligned} \right\}$$

もし γ_{S²⁻} / γ_{CO₃²⁻} が組成によらず一定ならば、C_{S²⁻} と C_{CO₃²⁻} の関係は、次式で示される。

$$C_{CO_3^{2-}} = \alpha \cdot C_{S^{2-}} \quad (\alpha; \text{定数}) \dots\dots\dots(12)$$

CaO-CaCl₂ 系フラックスの C_{CO₃²⁻} 測定値⁹⁾ と、本

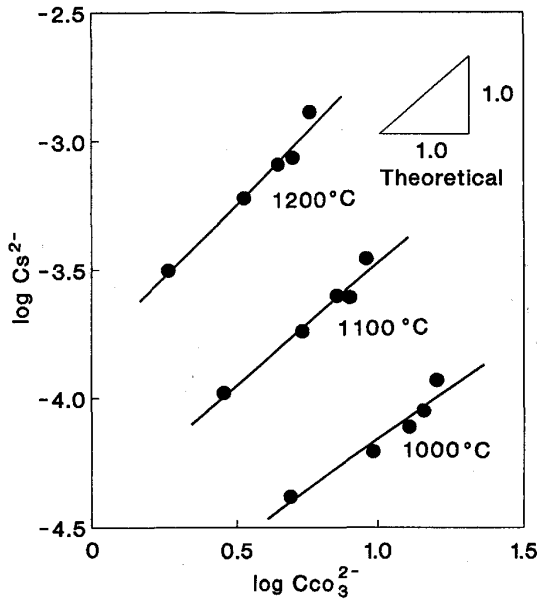


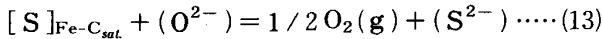
Fig. 6. Relation between sulfide and carbonate capacities.

実験値を比較した結果を Fig. 6 に示した。図中の直線は、上記の仮定において、(12)式が成立した場合の理論的傾きを示す。この比較では、本実験に対応する組成の $C_{CO_3^{2-}}$ を、文献値を回帰し求めた。

1000°C, 1100°C および 1200°C で比較した結果、 $C_{S^{2-}}$ と $C_{CO_3^{2-}}$ はよい相関を示しており、 $\log C_{CO_3^{2-}}$ と $\log C_{S^{2-}}$ は、ほぼ傾き 1 の直線関係が得られた。このことから、 $C_{CO_3^{2-}}$ により $C_{S^{2-}}$ を予測することが可能であることが確認された。

4.5 CaO-CaCl₂ 系フラックスと炭素飽和鉄との硫黄分配比

実験において有用な $L_{S_{Fe}}$ を、 $C_{S^{2-}}$ から計算した。炭素飽和鉄の脱硫反応は、(13)式で示される。



炭素飽和鉄の場合も本実験で測定した $C_{S^{2-}}$ の値が適用でき、以下の式から酸素分圧、 K_{14} および $f_{S_{Fe-C_{sat}}}$ の値を求め、(3)式で定義される $C_{S^{2-}}$ の式に代入すると、炭素飽和鉄の場合の $L_{S_{Fe}}$ が求められる。

$$\left. \begin{aligned} 1/2 S_2(g) &= [S]_{Fe-C_{sat}} \\ \Delta G_{14} &= -125100 + 18.5 T \text{ (J/mol)}^{(10)} \\ K_{14} &= 1540 \text{ (at } 1300^\circ\text{C)} \end{aligned} \right\} \dots (14)$$

$$f_{S_{Fe-C_{sat}}} = 4.75 \text{ (at } 1300^\circ\text{C)}^{(6)} \dots (15)$$

$$\left. \begin{aligned} C + 1/2 O_2 &= CO \\ \Delta G_{16} &= -RT \ln(P_{CO} / (a_C \cdot P_{O_2}^{1/2})) \\ &= -249900 \text{ (J/mol)} \text{ (at } 1300^\circ\text{C)}^{(11)} \end{aligned} \right\} \dots (16)$$

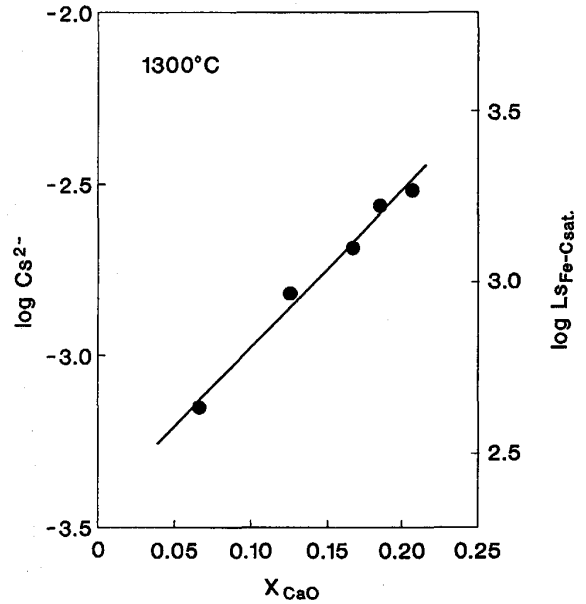


Fig. 7. Sulfide capacity and sulfur partition between fluxes and carbon-saturated iron as a function of CaO content.

1300°C, $P_{CO} = 1$ の条件でフラックスと炭素飽和鉄との $L_{S_{Fe}}$ を計算により求めると、Fig. 7 に示すように $X_{CaO} = 0.2$ で約 1800 となる。1300°C の $C_{S^{2-}}$ の値は、1200°C または 1250°C までのデータから外挿により求めた。

5. 結 言

本研究では、ガス-フラックス-メタル三相平衡を用いて、CaO-CaCl₂ 二元系溶融フラックスの $C_{S^{2-}}$ を求め、以下のことがわかった。

- (1) 1000°C から 1250°C までの温度範囲で、 $\log C_{S^{2-}}$ は X_{CaO} および温度の逆数 ($1/T$) に比例し、それぞれ直線関係が得られた。
- (2) $\log C_{CO_3^{2-}}$ と $\log C_{S^{2-}}$ は、ほぼ傾き 1 の直線関係にあり、 $C_{CO_3^{2-}}$ から $C_{S^{2-}}$ が予測されるため、 $C_{CO_3^{2-}}$ は塩基度の尺度となり得ることが確認された。
- (3) 1300°C, $P_{CO} = 1$ でフラックスと炭素飽和鉄間の $L_{S_{Fe}}$ を計算により求めると、 $X_{CaO} = 0.2$ で約 1800 となる。

文 献

- 1) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy (1977), p. 291 [Academic Press]
- 2) 例えば中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2138
- 3) 例えば井上博文, 重野義人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 210
- 4) K. SUSAKI, M. MAEDA and N. SANO: Metall. Trans. B,

-
- 21 (1990), p. 121
- 5) 武津典彦, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **45** (1981), p. 1263
- 6) M. UO, E. SAKURAI, F. TSUKIHASHI and N. SANO: Steel Research, **60** (1989), p. 496
- 7) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 7 [Academic Press]
- 8) C. WAGNER: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 405
- 9) M. MAEDA and A. MACLEAN: Trans. ISS, **8** (1987), p. 23
- 10) The 19th Committee on Steelmaking, the Japan Society for the Promotion of Science: Steelmaking Data Sourcebook (1988), p. 39 [Gordon and Breach]
- 11) JANAF Thermochemical Tables 3rd Edition, J. of Chemical Reference Data, **14** (1985)
-