

© 1990 ISIJ

 ////////////////
 論文
 ////////////////

Fe_tO-(CaO + MgO)-(SiO₂ + P₂O₅) 系 りん酸塩スラグと溶鉄間の硫黄分配平衡

長林 烈*・日野 光元*²・萬谷 志郎*²

Distribution of Sulphur between Liquid Iron and Fe_tO- (CaO + MgO)-(SiO₂ + P₂O₅) Phosphate Slags

Retsu NAGABAYASHI, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA

Synopsis :

Equilibrium sulphur distribution between slag and liquid iron has been studied at the temperature range from 1573 to 1953 K. The slag systems studied were of Fe_tO-P₂O₅-M_xO_y (M_xO_y = CaO, MgO, SiO₂) ternary and of Fe_tO-P₂O₅-CaO-M_xO_y (M_xO_y = MgO, SiO₂) quaternary. The data were obtained in our previous works concerning the effect of additives on the phosphorus equilibrium and the approximate validity of the regular solution model for the phosphate slag.

The distribution ratios, (% S)/a_S, and the sulphide capacities, C_S, of those slags were determined as the function of the slag composition. The results obtained were summarized as follows :

$$\log C_S = -4.210 + 3.645(BI)$$

$$(BI) = N_{CaO} + N_{FeO} + 0.5N_{MgO} - 0.5N_{P_2O_5}$$

$$\log\{(\%S)/a_S\} = \log C_S - \log a_{Fe_tO} + 5685/T - 1.430$$

It was confirmed that these equations were applicable to all the experimental results, not only on the phosphate slags, which was obtained in the present work and were reported by the others, but also on the silicate slags by the other investigators.

Key words : steelmaking ; slag ; physical chemistry ; sulphur distribution ; desulphurization ; phosphate slag ; modelling ; sulphide capacity ; regular solution model.

1. 緒 言

重要な製鋼反応の一つである脱硫反応は主としてスラグ-メタル間で進行し、硫黄の分配比は系の温度、硫黄ポテンシャル及び酸素ポテンシャルにより変化する。しかし、これらのポテンシャルの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。そこで、多くの研究がなされた製鉄製鋼スラグについてのメタル間との硫黄分配比は単に塩基度 (CaO/SiO₂) または SiO₂濃度の関係として近似的に示すことが一般に行われている。

著者の1人は最近の製鋼炉スラグ系に着目し、その基礎系となる Fe_tO-MgO_{sat} 系、Fe_tO-SiO₂-MgO_{sat} 系及び Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO_{sat} 系の3種類の珪酸塩スラグと溶鉄間の硫黄分配平衡を測定し¹⁾、脱硫反応に及ぼす塩基性スラグ成分の脱硫効果を検討すると共に、それら

の結果に FLOOD らのモデル²⁾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を報告している。

著者らは先に、1573-1953 K の温度範囲で、溶鉄と平衡する CaO 飽和 Fe_tO-P₂O₅-CaO 系、(Mg, Fe)O 飽和 Fe_tO-P₂O₅-MgO 系、SiO₂飽和 Fe_tO-(P₂O₅+SiO₂)系、2CaO·SiO₂飽和 Fe_tO-(P₂O₅+SiO₂)-CaO 系及び (Mg, Fe)O 飽和 Fe_tO-P₂O₅-(CaO+MgO) 系スラグにおける CaO, MgO, SiO₂, 2CaO·SiO₂ の溶解度と Fe³⁺/Fe²⁺平衡³⁾、並びにこれらのスラグと溶鉄間の酸素⁴⁾とりん⁵⁾の分配を測定し報告したが、このとき同時に極く少量の硫黄を添加して、りん酸塩スラグ-溶鉄間の硫黄の分配についても測定を行った。そこで本論文では前報¹⁾と異なり、脱硫反応に及ぼす塩基性のみならず酸性スラグ成分の種類、すなわち珪酸塩とりん酸塩の脱硫効果の違いを比較検討した。これらの結果と前報¹⁾での結

平成元年4月本会講演大会にて発表 平成元年5月8日受付 (Received May 8, 1989)

* 東北大学工学部 (現:日新製鋼(株)) 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

*² 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

果とを総合して、スラグ-溶鉄間の硫黄分配平衡をスラグ組成と温度で定量化することを試みた。

2. 実験方法

実験方法は著者の前報³⁾で詳述したので本報では概略を記す。本研究ではそれぞれの目的スラグ系により、CaO, MgO 及び SiO₂ るつば中に純鉄試料約 1.5 × 10⁻² kg と自作した目的組成の人造スラグ (6-8) × 10⁻³ kg, 及び硫黄源として自製の硫化鉄 (35 mass% S) を全試料重量に対して硫黄量として約 0.1 mass% になるよう装入した。この試料を電気抵抗炉にて実験温度 1573-1953 K に保持した反応管内へ導入し、Ar 気流 (1.67 × 10⁻⁶ Nm³/s) 中で溶解した。平衡到達後は試料を外部に引き出し急冷凝固後、メタルとスラグの分析試料を採取しそれぞれの組成分析を行った。硫黄分析は、鉄中の硫黄については高周波加熱赤外線吸収法により、スラグ中の硫黄については加熱分解 KIO₃ 滴定法により定量した。

3. 実験結果

本研究はるつば成分で飽和した鉄りん酸塩系スラグと溶鉄間の酸素⁴⁾, りん⁵⁾, 硫黄分配平衡について報告したものであるが、その化学分析結果は前報³⁾の Table 中に記述した。本報では測定した各スラグ系についての硫黄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式はイオン式で示せば次式のようになる。

$$\underline{S} + (O^{2-}) = (S^{2-}) + O \dots\dots\dots (1)$$

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

ここで [a_S], [a_O] 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。

しかしイオン活量を定義することが困難であることより、従来次のような指標によりスラグの脱硫力を示すことが行われてきた。ただしこの場合溶鉄中の諸溶解元素の濃度が小さいので f_O ≃ 1, f_S ≃ 1 と近似している。

硫黄分配比

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

$$S-O \text{ ratio}^6) R_S = (\% S) \cdot [\% O] / [\% S] \\ = K_1 \cdot (a_{O^{2-}}) / (f_{S^{2-}}) \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{Sulphide Capacity}^{6)7)} C_S = (\% S) (P_{O_2} / P_{S_2})^{1/2} \\ = K_S (a_{O^{2-}}) / (f_{S^{2-}}) \dots\dots\dots (5)$$

ここで, K_S は次の反応の平衡定数である。

$$1/2 S_2(g) + (O^{2-}) = (S^{2-}) + 1/2 O_2(g) \dots\dots\dots (6)$$

3.1 CaO 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO 系スラグと溶鉄間の硫黄分配比

本研究で得られた CaO 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO 系スラグと溶鉄間の硫黄分配比 L_S とスラグ中 N_{Fe₁O} との関係を Fig.1 に示す。本系での L_S はばらつきが大きいですが、1823-1953 K の本測定域では温度の影響は認められず、N_{Fe₁O} の増加と共に L_S は増加した。Fig. 1 中では、複雑になるため記述を省略したが、本系については 1873, 1953 K における Dolomite 飽和系での PETER ら⁸⁾, 1873 K における CaO 飽和系での KNÜPPEL ら⁹⁾ の測定があり、共に測定値のばらつきが大きいですが、本結果とよく一致した。

3.2 (Mg, Fe)O 飽和 Fe₁O-P₂O₅-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄分配比

本研究で得られた (Mg, Fe)O 飽和 Fe₁O-P₂O₅-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄分配比 L_S とスラグ中 N_{Fe₁O} との関係を、CaO 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO 系での結果と比較して、Fig. 1 に示した。本系での L_S は 1823-1953 K の本測定域では温度の影響は認められず、N_{Fe₁O} の増加と共に増加するが、同一 N_{Fe₁O} で比較すると CaO 飽和系での L_S の約 1/25 程度である。なお本系での硫黄分配の測定例は他に見当たらない。

3.3 SiO₂ 飽和 Fe₁O-P₂O₅-SiO₂ 系スラグと溶鉄間の硫黄分配比

本研究で得られた SiO₂ 飽和 Fe₁O-P₂O₅-SiO₂ 系スラグと溶鉄間の硫黄分配比 L_S とスラグ中 N_{Fe₁O} との関係を、上述の CaO 飽和系, (Mg, Fe)O 飽和系での結果と比較して、Fig. 1 に示した。本系での L_S も 1673-1873 K の本測定域では温度の影響は認められず、N_{Fe₁O} の増加と共に増加するが、N_{Fe₁O} ≃ 0.65 で極大値 L_S ≃ 3 となり、その後 N_{Fe₁O} が増加すると急激に L_S は減少する。本系での L_S 値は同一 N_{Fe₁O} で、(Mg, Fe)O 飽和系

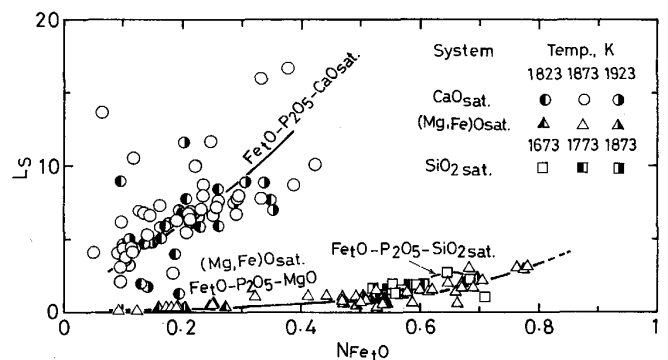


Fig. 1. Sulphur distribution ratios between liquid iron and Fe₁O-P₂O₅-M_xO_y (M_xO_y = CaO, MgO, SiO₂) slags saturated with solid M_xO_y.

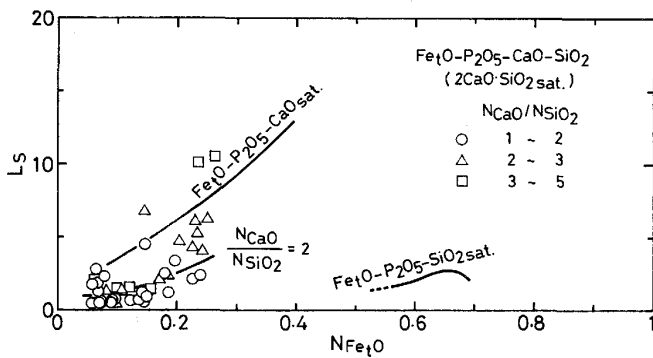


Fig. 2. Sulphur distribution ratio between liquid iron and Fe₁O-P₂O₅-CaO-SiO₂ slag saturated with solid 2CaO·SiO₂ at 1873 K.

での L_S 値に比べやや大きい程度である。なお本系でも硫黄分配測定例は他に見当たらない。

3.4 2CaO·SiO₂ 飽和 Fe₁O-P₂O₅-SiO₂-CaO 系スラグと溶鉄間の硫黄分配比

1873 K での実験で得られた 2CaO·SiO₂ 飽和 Fe₁O-P₂O₅-SiO₂-CaO 系スラグと溶鉄間の硫黄分配比 L_S とスラグ中 N_{Fe₁O} との関係を、N_{CaO}/N_{SiO₂} 比をパラメーターとして Fig. 2 に示した。同図中には CaO 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO 系、SiO₂ 飽和 Fe₁O-P₂O₅-SiO₂ 系についての本測定結果も比較のため示した。本系での L_S は N_{CaO}/N_{SiO₂} 一定では N_{Fe₁O} 増加と共に増加する。また同一 N_{Fe₁O} で比較すると、L_S は N_{CaO}/N_{SiO₂} 増加と共に SiO₂ 飽和 Fe₁O-P₂O₅-SiO₂ 系から CaO 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO 系での L_S へと漸近する。本系での L_S の測定例も他に見当たらない。

3.5 (Mg, Fe)O 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄分配比

1873 K での実験で得られた (Mg, Fe)O 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO-MgO 系スラグと溶鉄間の硫黄分配比 L_S とスラグ中 N_{Fe₁O} との関係を、N_{CaO}/N_{MgO} 比をパラメーターとして Fig. 3 に示した。同図中には本実験で得られた CaO 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO 系、並びに (Mg, Fe)O 飽和 Fe₁O-P₂O₅-MgO 系での L_S の N_{Fe₁O} 依存性も示した。本系での L_S は N_{CaO}/N_{MgO} 比が増大すると CaO 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO 系での、N_{CaO}/N_{MgO} 比が減少すると (Mg, Fe)O 飽和 Fe₁O-P₂O₅-MgO 系の L_S にそれぞれ漸近した。Fig. 1, 3 の結果より、硫黄分配比に及ぼす CaO と MgO の影響は全く等価でないことがわかる。本系での L_S の測定例も他に見当たらない。

4. 考 察

以上の実験結果で示したように、L_S は (3) 式からも

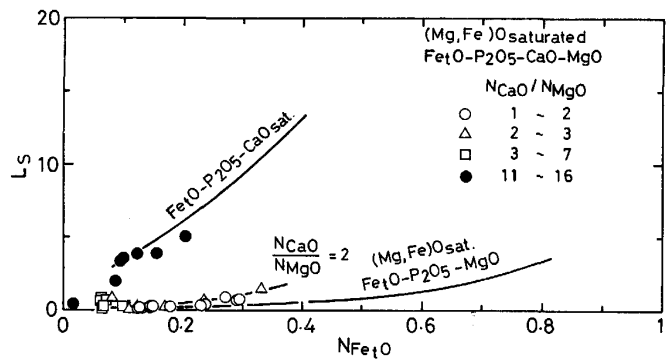


Fig. 3. Sulphur distribution ratio between liquid iron and Fe₁O-P₂O₅-CaO-MgO slag saturated with solid (Mg, Fe)O at 1873 K.

わかるように温度とスラグ組成、とりわけ陽イオンの種類、並びに系の酸素ポテンシャルに大きく依存していることがわかる。これを定量的に取り扱うために、従来一般に使用されている Optical basicity¹⁰⁾、FLOOD らのモデル²⁾、並びに著者らがこれまで鉄珪酸塩系^{11)~15)}、鉄りん酸塩系^{3)~5)16)17)}で整合性を認めた正則溶液モデル¹⁸⁾を用いて、鉄りん酸塩系スラグ-溶鉄間、並びに既報の鉄珪酸塩系スラグ-溶鉄間^{1)19)~21)}の硫黄分配平衡の定化式を試みる。

4.1 Sulphide Capacity

RICHARDSON ら⁷⁾は L_S が温度、スラグ組成並びに系の酸素ポテンシャルの関数となってしまうことから、(1)式と(7)~(10)式を組み合わせて、ガス-スラグ間の硫黄分配平衡を示す(6)式を得て、これを展開して得た(5)式で Sulphide capacity, C_S, を定義した。

$$\underline{O} = 1/2 O_2(g) \dots\dots\dots(7)$$

$$\log \{Po_2^{1/2} / [a_o]\} = -6070/T - 0.210^{22)} \dots\dots(8)$$

$$\underline{S} = 1/2 S_2(g) \dots\dots\dots(9)$$

$$\log \{Ps_2^{1/2} / [a_s]\} = -6535/T + 0.964^{22)} \dots\dots(10)$$

スラグ中で硫黄は Henry の法則に従うと言われているので、(5)式から明らかなように C_S はスラグ組成と温度のみの関数であり、系の酸素ポテンシャルに依存しない値であることがわかる。

そこで本研究で得られた CaO 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO 系、(Mg, Fe)O 飽和 Fe₁O-P₂O₅-MgO 系、SiO₂ 飽和 Fe₁O-P₂O₅-SiO₂ 系スラグと溶鉄間の硫黄分配平衡値を例に取り上げ各系スラグの C_S を算出し、比較して Fig. 4 に示した。本研究では溶鉄中の P 濃度が 10% 以上にも達する試料も存在し、また引用した論文中には溶質元素濃度が数%にも達する測定結果もあるので、次に示す相互作用係数を用いて C_S を正確に算出した。e₀^o = -1750/T + 0.76²²⁾, e₀^{si} = -0.131²³⁾, e₀^o = -0.421²²⁾²³⁾,

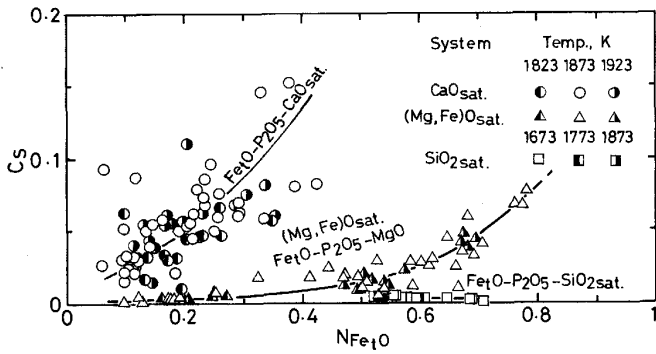


Fig. 4. Sulphide capacities of $Fe_tO-P_2O_5-M_xO_y$ ($M_xO_y = CaO, MgO, SiO_2$) slags saturated with solid M_xO_y .

$$e_o^s = -0.17^{24}, e_o^p = 0.006^{25}, e_o^{Mn} = -0.021^{22)23), e_s^s = -120/T + 0.018^{22), e_s^o = -0.34^{24), e_s^{Si} = 0.075^{22), e_s^C} = 0.111^{22)23), e_s^p = 0.035^{22), e_s^{Mn} = -0.026^{22)23)}$$

Fig. 4 において SiO_2 飽和 $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2$ 系での C_S に注目すると, N_{Fe_1O} の増加に伴い C_S は, Fig. 1 中に示した L_S とは異なり, 単調に減少する. この系では 1673 K で $N_{Fe_1O} \approx 0.56$ で Fe_tO-SiO_{2sat} . 2 元系に, $N_{Fe_1O} \approx 0.69$ で $Fe_tO-P_2O_{5sat}$. 2 元系に漸近する³⁾ こと, 並びに C_S が系の酸素ポテンシャルに依存しないことを考慮すると, Fig. 4 より C_S を大きくするスラグ成分の順位は $CaO \gg MgO > SiO_2 > P_2O_5$ の順であることがわかる.

ところで TURKDOGAN⁶⁾ は CHIPMAN ら^{26)~28)} の製鋼スラグ-溶鉄間の硫黄分配に関する実験値を整理したところ, Sulphide capacity (ただしこの場合, $C_S = N_S \cdot (P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2}$ と定義している) はスラグ中の塩基性成分濃度によらず, 酸性成分の濃度と温度のみの関数として次式で表示できたと報告している.

$$\log C_S = -2660/T - 2.68/(\lambda + 0.4) - 1.166 \dots \dots \dots (11)$$

ここで,

$$\lambda = 1 / (N_{SiO_2} + 1.5 N_{P_2O_5} + 1.5 N_{Al_2O_3}) \dots \dots \dots (12)$$

また, SL PIERRE ら²⁹⁾ は $CaO-SiO_2-Fe_tO$ 系スラグの C_S を測定し, C_S は CaO/SiO_2 比に全く依存せず N_{SiO_2} のみの関数になっており, TURKDOGAN 同様, C_S はスラグ中の酸性成分濃度だけに依存すると報告している.

そこで本研究で得られた CaO 飽和 $Fe_tO-P_2O_5-CaO$ 系と $(Mg, Fe)O$ 飽和 $Fe_tO-P_2O_5-MgO$ 系スラグを例に取り上げ, 本系での酸性成分である P_2O_5 の濃度と C_S の関係を Fig. 5 に示した. Fig. 5 より測定値にばらつきはあるものの, 同一 $N_{P_2O_5}$ に対して CaO 飽和系と

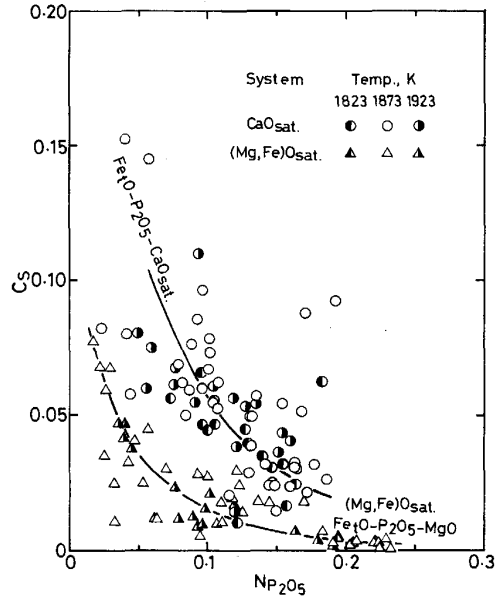


Fig. 5. Relation between $N_{P_2O_5}$ and sulphide capacities of $Fe_tO-P_2O_5-M_xO_y$ ($M_xO_y = CaO, MgO$) slags saturated with solid M_xO_y .

$(Mg, Fe)O$ 飽和系とでは明らかに C_S に有意差が認められる. すなわち C_S はスラグ中の酸性成分のみならず塩基性成分の濃度の関数にもなっていることがわかる.

4.2 Optical basicity

DUFFY と INGRAM¹⁰⁾ は電子雲膨張効果を利用した Optical basicity を定義し, これが Pauling の電気陰性度と良い相関があることから数種のスラグの Optical basicity を算出し, 実測値と一致することを示した. 以来, Optical basicity を用いて Sulphide capacity^{21)30)~32)}, Phosphate capacity^{33)~37)} を表示することが試みられており, いずれの研究も各 Capacity はスラグの種類に依存せず Optical basicity の一次関数となっていると報告している.

中村ら³⁶⁾ は Pauling の電気陰性度の代わりに平均電子密度をパラメーターとすると Fe_tO などの遷移金属酸化物やハロゲン化合物を含んだ系で, Optical basicity の計算値と Sulphide capacity がより良い直線関係を示すと報告している. そこで本研究で得られた CaO 飽和 $Fe_tO-P_2O_5-CaO$ 系, $(Mg, Fe)O$ 飽和 $Fe_tO-P_2O_5-MgO$ 系, 並びに SiO_2 飽和 $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2$ 系各スラグの C_S を, 中村らのパラメーターを用いて算出した Optical basicity に対して図示したところ Fig. 6 を得た. Fig. 6 より, C_S は明らかに CaO 飽和系, $(Mg, Fe)O$ 飽和系, SiO_2 飽和系でそれぞれ有意差が認められ, かつ各系の C_S とも Optical basicity とは直線関係にないことがわかった. このように本研究の場合, 諸家の結果と異なっ

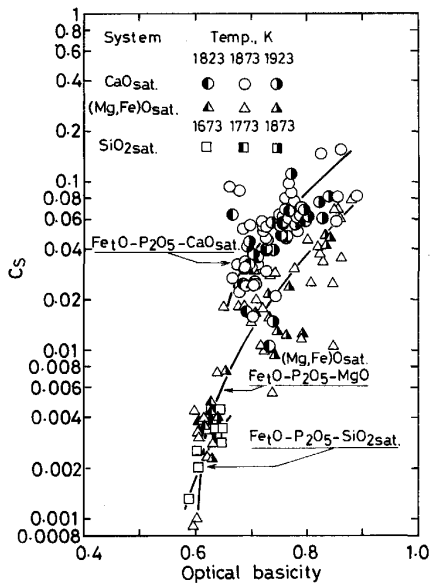
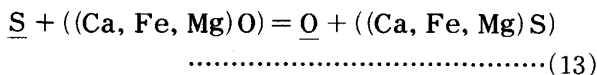


Fig. 6. Relation between optical basicity proposed by NAKAMURA, *et al.* and sulphide capacities of Fe₂O-P₂O₅-M_xO_y (M_xO_y = CaO, MgO, SiO₂) slags saturated with solid M_xO_y.

た結論が得られたのは、スラグの塩基度が SiO₂ 飽和域から CaO 飽和域まで大きく変化しており、しかも酸性成分として SiO₂ のみならず高濃度の P₂O₅ を含有するスラグを取り扱ったためと考えられ、スラグ組成域を大きく変化させた時は、各種 Capacity と Optical basicity との間には必ずしも直線関係は成立しないものと考えられる。これは Optical basicity の計算式中では単純な加成性を仮定していることに起因しているものと考えられる。また紙面の関係上割愛したが、本研究で得られた 2CaO·SiO₂ 飽和 Fe₂O-P₂O₅-SiO₂-CaO 系の C_S は同一 Optical basicity に対し、N_{CaO}/N_{SiO₂} 比により、Fig. 6 に示した CaO 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO 系と、SiO₂ 飽和 Fe₂O-P₂O₅-SiO₂ 系での C_S の間に分布し、(Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO-MgO 系の C_S は N_{CaO}/N_{MgO} 比に従い、CaO 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO 系と、(Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O-P₂O₅-MgO 系での C_S との間に分布していた。

4.3 FLOOD, GRJOTHEIM のモデル

著者の 1 人¹⁾ は Fe₂O-MgO_{sat.} 系, Fe₂O-SiO₂-MgO_{sat.} 系, 並びに Fe₂O-SiO₂-CaO-MgO_{sat.} 系スラグと溶鉄間の硫黄分配を測定し、その結果に FLOOD ら²⁾ のモデルを適用し、硫黄分配の定量化に一応成功した。その際硫黄分配は次式で定量化された。



$$\log K_S = \log [(N_S)[a_O] / \{(N_O)[a_S]\}]$$

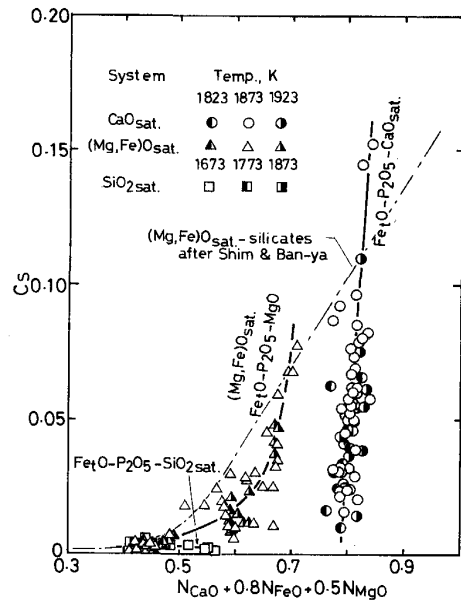
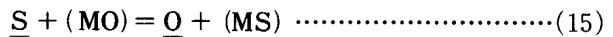


Fig. 7. Relation between basicity index proposed by SHIM and BAN-YA, and sulphide capacities of Fe₂O-P₂O₅-M_xO_y (M_xO_y = CaO, MgO, SiO₂) slags saturated with solid M_xO_y.

$$= N'_{Ca^{2+}} \cdot \log K'_{Ca} + N'_{Fe^{2+}} \cdot \log K'_{Fe} + N'_{Mg^{2+}} \cdot \log K'_{Mg} \dots\dots\dots(14)$$

ここで K_S は (13) 式の Equilibrium quotient, N'_M は Electrically equivalent cation fraction である。また K'_M は (15) 式の平衡定数である。



ところで本研究で対象としたスラグ系では酸性酸化物として SiO₂ のみならず P₂O₅ が高濃度存在している。しかし FLOOD らのモデルでは (14) 式に示すように、(1) 式で示したように陰イオン反応であるスラグ-メタル間の硫黄分配式は陽イオン濃度のみの関数で示され、陰イオンの濃度項が全く含まれず、N'_{Ca²⁺}, N'_{Fe²⁺}, N'_{Mg²⁺} の各値が等しい珪酸塩系とりん酸塩系スラグの硫黄分配比の違いは全く説明できない。

しかし、沈らは同論文¹⁾ 中で C_S と次式に示す補正塩基性酸化物濃度 N'_{base} との間に良い相関関係があることを見出している。

$$N'_{base} = N_{CaO} + 0.8 N_{FeO} + 0.5 N_{MgO} \dots\dots\dots(16)$$

ここで (16) 式右辺の各係数は (15) 式の反応の標準自由エネルギー変化 ΔG^o_{MO-MS} の逆数の比から決定された値である。すなわち、1/ΔG^o_{CaO-CaS} : 1/ΔG^o_{FeO-FeS} : 1/ΔG^o_{MgO-MgS} = 1 : 0.8 : 0.5。

そこで本研究でも (16) 式で示す N'_{base} と C_S の関係を CaO 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO 系, (Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O-P₂O₅-MgO 系, 並びに SiO₂ 飽和 Fe₂O-P₂O₅-SiO₂

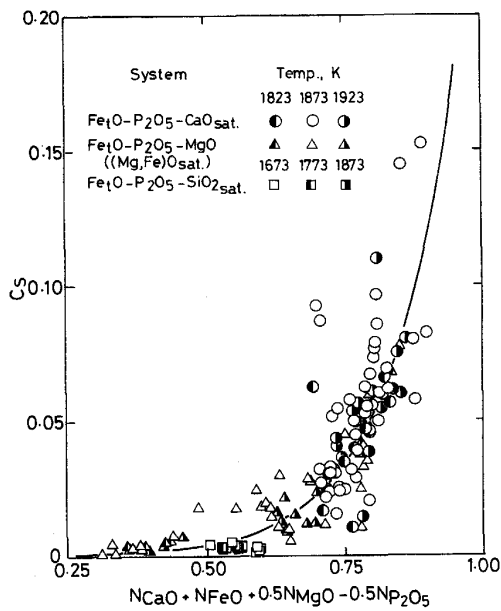


Fig. 8. Relation between new basicity index and sulphide capacities of iron-phosphate slags.

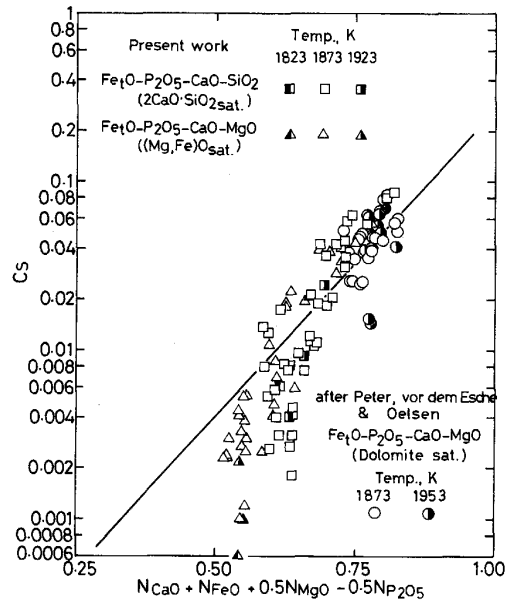


Fig. 9. Relation between new basicity index and sulphide capacities of iron-phosphate slags.

系について検討したところ Fig. 7 を得た。Fig. 7 より CaO 飽和系, (Mg, Fe)O 飽和系, SiO₂ 飽和系スラグの N'_{base} と C_S の関係はそれぞれ独自の曲線で示され, 同図中に一点鎖線で示した, 沈らが (Mg, Fe)O 飽和珪酸塩系スラグで認めた N'_{base} と C_S の関係曲線とは全く一致しなかった。従って Fig. 7 から珪酸塩系スラグへ FLOOD らのモデルを適用して沈らが得た, Electrically equivalent cation fraction のみを用いた(14)式で, りん酸塩系スラグの硫黄分配を定式化することは不可能であることがわかる。しかし C_S と ΔG_{MO-MS} との間には明らかに相関があると推定されるので, 既報の熱力学的諸数値^{7)22)38)~40)}を参考にし, 更に $N_{P_2O_5}$ をも考慮したところ, C_S は次式に示す塩基度指数 (BI) との間に多少ばらつきはあるものの Fig. 8 に示すように良い相関が認められ, 上記の3系とも一本の曲線で関係づけられ, 経験式として(18)式で定式化できた。

$$(BI) = N_{CaO} + N_{FeO} + 0.5 N_{MgO} - 0.5 N_{P_2O_5} \dots (17)$$

$$\log C_S = -4.210 + 3.645 (BI) \dots (18)$$

(18)式が本研究で C_S を測定した他の 2CaO·SiO₂ 飽和 Fe₁O-P₂O₅-SiO₂-CaO 系, (Mg, Fe)O 飽和 Fe₁O-P₂O₅-CaO-MgO 系, 並びに同様に Dolomite 飽和 Fe₁O-P₂O₅-(CaO+MgO) 系スラグの C_S を測定した PETER らの結果⁸⁾に適用できるかを検証するため, log C_S と (BI) の関係を図示すると Fig. 9 が得られた。Fig. 9 中の直線は(18)式の関係を示す。各測定ともばらつきはあるものの, ほぼ(18)式の関係満足している。

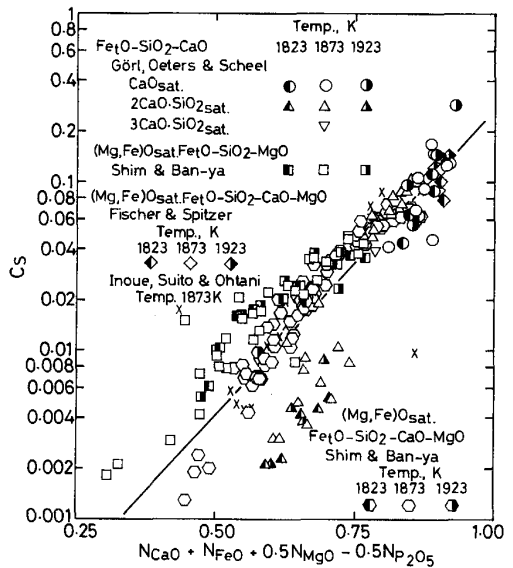


Fig. 10. Relation between new basicity index and sulphide capacities of iron-silicate slags.

そこで(18)式経験式が珪酸塩のみならず珪酸塩でも成立し得るかを検討すべく, 既報の CaO, 2CaO·SiO₂ または 3CaO·SiO₂ 飽和 Fe₁O-SiO₂-CaO 系スラグと溶鉄間の硫黄分配を測定した GÖRL らの結果²⁰⁾, 同様に (Mg, Fe)O 飽和 Fe₁O-SiO₂-MgO 系スラグについての沈らの結果¹⁾, (Mg, Fe)O 飽和 Fe₁O-SiO₂-CaO-MgO 系スラグについての FISCHER ら¹⁹⁾, 沈ら¹⁾, 井上ら²¹⁾の結果について log C_S と (BI) の関係を調べ Fig. 10 に図示した。図中の直線は(18)式の関係を示す。いずれの

珪酸塩系もばらつきは認められるものの(18)式の間係をりん酸塩系同様よく満足していることがわかる。

本研究では(17)式で N_{SiO_2} 項の係数が0であるとして取り扱っているため、(17)、(18)式より C_S を大きくするスラグ成分の順位は $CaO = FeO \gg MgO > SiO_2 > P_2O_5$ の順であることがわかる。これは Fig. 4 で得られた結果と一致する。

4.4 Sulphide capacity とスラグ-溶鉄間の硫黄分配比の関係

(1), (2), (5), (7)~(10)式より次式を得る。

$$\log \{(\%S)/[a_S]\} = \log C_S - \log [a_O] - 465/T + 1.174 \dots (19)$$

(19)式と(20)、(21)式を組み合わせると(22)式を得る。

$$(Fe_tO) = t Fe(1) + O \dots (20)$$

$$\log \{[a_O]/a_{Fe_tO}\} = -6150/T + 2.604^{22} \dots (21)$$

$$\log \{(\%S)/[a_S]\} = \log C_S - \log a_{Fe_tO} + 5685/T - 1.430 \dots (22)$$

(22)式はスラグ-溶鉄間の硫黄分配比と Sulphide capacity との関係を表している。

本研究より、本スラグ系では C_S は(17)、(18)式により、また a_{Fe_tO} は著者の製鋼スラグへの正則溶液モデルの応用の研究⁴⁾⁵⁾¹¹⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁸⁾⁴¹⁾より次式でスラグ組成から算出可能である。

$$\begin{aligned} R T \ln a_{Fe_tO} &= R T \ln X a_{FeO} - 18660 X_{FeO_{1.5}}^2 - 31380 X_{PO_{2.5}}^2 \\ &- 418450 X_{SiO_2}^3 - 31380 X_{CaO}^2 + 33470 X_{MgO}^3 \\ &- 64680 X_{FeO_{1.5}} X_{PO_{2.5}} + 45770 X_{FeO_{1.5}} X_{CaO} \\ &+ 17740 X_{FeO_{1.5}} X_{MgO} - 93140 X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} \\ &+ 188280 X_{PO_{2.5}} X_{CaO} + 39750 X_{PO_{2.5}} X_{MgO} \\ &- 156900 X_{PO_{2.5}} X_{SiO_2} + 102510 X_{CaO} X_{MgO} \\ &+ 60670 X_{CaO} X_{SiO_2} + 58570 X_{MgO} X_{SiO_2} \\ &- 8540 + 7.142 T [J] \dots (23) \end{aligned}$$

ここで X_{MO_2} はスラグ中 M^{2+} イオンの陽イオン分率である。従って更に系の温度が与えられれば、(17)、(18)、(22)、(23)式よりスラグ-溶鉄間の硫黄分配比は推算可能となる。

本法を本研究で測定した五つのりん酸塩系、並びに既述の PETER ら⁸⁾、KNÜPPEL ら⁹⁾の測定したりん酸塩系スラグへ適用して、硫黄分配比の計算値と実測値を比較して図示すると Fig. 11 のようになる。Fig. 11 より $\log \{(\%S)/[a_S]\}$ の計算値と実測値は ± 0.4 の精度で一致した。

次に本法を FISCHER ら¹⁹⁾、GÖRL ら²⁰⁾、沈ら¹⁾、並びに井上ら²¹⁾により測定された珪酸塩へ適用を試み、その結果を Fig. 12 に示した。2CaO·SiO₂ 飽和の一部の実

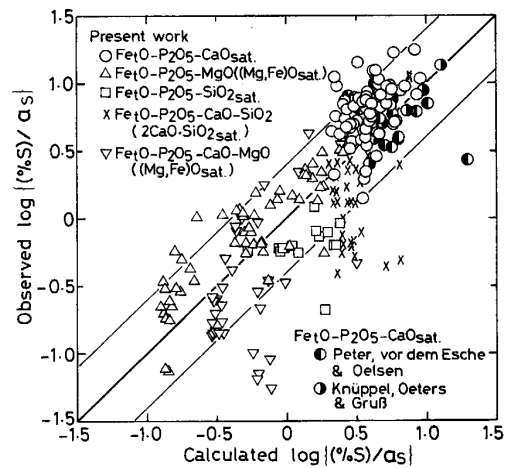


Fig. 11. Relation between the calculated and observed sulphur distribution ratios for phosphate slags.

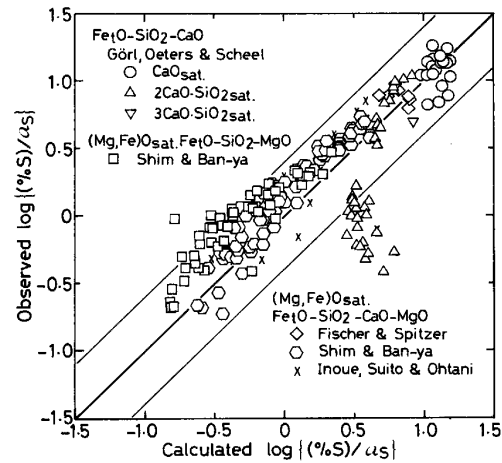


Fig. 12. Relation between the calculated and observed sulphur distribution ratios for silicate slags.

験値を除き、珪酸塩系でもりん酸塩系スラグ同様の精度で計算値と実測値は一致した。

5. 結 言

Fe₂O-(CaO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅) 系りん酸塩スラグと溶鉄間の硫黄分配平衡を測定し、硫黄分配をスラグ組成と温度により次式で定量化できた。

$$\log \{(\%S)/[a_S]\} = \log C_S - \log a_{Fe_tO} + 5685/T - 1.430$$

ここで、

$$\log C_S = -4.210 + 3.645 (BI)$$

$$(BI) = N_{CaO} + N_{FeO} + 0.5 N_{MgO} - 0.5 N_{P_2O_5}$$

であり、 a_{Fe_tO} は著者らによるスラグへの正則溶液モデルを適用し算出する。

この経験式は珪酸塩系スラグと溶鉄間の硫黄分配平衡でも有効であることを確認した。

終わりに当たり、本実験の遂行に御協力下さった飛田昌孝、山口博儀（現：共に日本発条）、種茂俊哉（現：日新製鋼周南）、恵輝之（日本 IBM）各工学士、及び向田雅一（現：東北大学大学院）工学修士に感謝致します。また有益な御助言をいただいた住友金属工業（株）丸川雄浄工学博士に深く感謝致します。

文 献

- 1) 沈載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 251
- 2) H. FLOOD and K. GRJOTHEIM: *J. Iron Steel Inst.*, **171** (1952), p. 64
- 3) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1577
- 4) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 同上, p. 1585
- 5) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 同上, p. 1770, *ISIJ International*, **29** (1989), p. 140
- 6) E. T. TURKDOGAN: *J. Iron Steel Inst.*, **179** (1955), p. 147
- 7) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: *J. Iron Steel Inst.*, **178** (1954), p. 4, *Proc. Roy. Soc. A*, **223** (1954), p. 40
- 8) O. PETER, W. vor dem ESCHÉ and W. OELSEN: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **27** (1956), p. 219
- 9) H. KNÜPPEL, F. OETERS and H. GRUB: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **30** (1959), p. 253
- 10) J. A. DUFFY and M. D. INGRAM: *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971), p. 6448
- 11) S. BAN-YA, A. CHIBA and A. HIKOSAKA: *Proc. Australia/Japan Extractive Metall. Sympo. 1980* (1980), p. 457 [Aus. I. M. M., Victoria], 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1484
- 12) 沈載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1745, *Can. Metall. Quart.*, **23** (1983), p. 319, *The Ninth Japan-USSR Joint Sympo. on Phy. Chem. of Metall. Process, Moscow* (1983), p. 29
- 13) S. BAN-YA, M. HINO and H. TAKEZOE: *Proc. Int. Sympo. on Metall. Slags and Fluxes*, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, TMS of AIME, Lake Tahoe (1984), p. 395, 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1765, p. 1903, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **25** (1985), p. 1122
- 14) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 853
- 15) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 476
- 16) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1809
- 17) 萬谷志郎, 長林 烈: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 261, S. BAN-YA, T. WATANABE and R. NAGABAYASHI: *Japan-United States Seminar (Advances in the Science of Iron- and Steelmaking)*, JSPS (1983), p. 27
- 18) J. LUMSDEN: *Phys. Chem. of Process Metall. Part I*, ed. by G. R. St. PIERRE, *Metall. Soc. Conf.*, **7** (1961), p. 165 [Interscience N. Y.]
- 19) W. A. FISCHER and H. SPITZER: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **29** (1958), p. 611
- 20) E. GÖRL, F. OETERS and R. SCHEEL: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **37** (1966), p. 441
- 21) 井上 亮, 水渡英昭, 大谷正康: 東北大学選研彙報, **42** (1986), p. 25
- 22) 製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補) (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) 学振 19 委-No. 10588 (昭和 59 年 11 月)
- 23) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: *Met. Sci.*, **8** (1974), p. 298
- 24) 不破 祐, 大沼啓明: 鉄と鋼, **64** (1978), S632
- 25) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, **49** (1963), p. 753
- 26) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, **145** (1941), p. 95
- 27) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, **167** (1946), p. 111
- 28) N. J. GRANT and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, **167** (1946), p. 134
- 29) G. R. St. PIERRE and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, **206** (1956), p. 1474
- 30) J. A. DUFFY, M. D. INGRAM and I. D. SOMMERVILLE: *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **74** (1978), p. 1410
- 31) D. J. SOSINSKY and I. D. SOMMERVILLE: *Metall. Trans.*, **17B** (1986), p. 331
- 32) D. R. GASKELL: *Metall. Trans.*, **20B** (1988), p. 113
- 33) D. R. GASKELL: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **22** (1982), p. 997
- 34) H. SUITO and R. INOUE: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), p. 47
- 35) 盛 利貞: 日本金属学会会報, **23** (1984), p. 354
- 36) 中村 崇, 植田安和, J. M. TOGURI: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 456
- 37) Å. BERGMAN and A. GUSTAFSSON: *Steel Res.*, **59** (1988), p. 281
- 38) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: *Trans. Metall. Soc.*, **242** (1968), p. 940
- 39) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, **212** (1958), p. 549
- 40) I. BARIN, O. KNACKE and O. KUBASCHEWSKI: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Suppl.*, Berlin, Heidelberg, N. Y. (1977) [Springer-Verlag]
- 41) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1701