

# Na<sub>2</sub>O-CaO系フラックスによる溶銑の脱硫速度

務川 進\*・水上 義正\*<sup>2</sup>

The Rate of Hot Metal Desulfurization by Na<sub>2</sub>O-CaO Flux

Susumu MUKAWA and Yoshimasa MIZUKAMI

**Synopsis :** Study was made on the effect of Na<sub>2</sub>O content and phosphorus content of hot metal on the desulfurization rate by Na<sub>2</sub>O-CaO mixed flux at 1623K under argon gas atmosphere.

In the case of high phosphorus content of hot metal, the optimum Na<sub>2</sub>O content was observed. Na<sub>2</sub>O may act not only as a desulfurization material but also as an oxidizer at slag-metal interface by decomposition reaction. The optimum Na<sub>2</sub>O content appeared as a compromise between oxygen activity and sulfide capacity. Higher degree of desulfurization was obtained when hot metal of higher phosphorus content was treated. This result was ascribed to lowered oxygen activity at slag-metal interface caused by reduction of Na<sub>2</sub>O activity and suppression of Na<sub>2</sub>O decomposition by P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, formed by dephosphorization reaction. The highest degree of desulfurization could be achieved by Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> flux, and this result support the mechanism described above.

Through the experiment, large amount of unknown sulfur was observed and the rate of unknown sulfur increased with increase in Na<sub>2</sub>O content in flux. To reveal this reaction mechanism, coupled reaction model calculation was performed. Although no evidence of gas formation at slag-metal interface could be obtained directly from this analysis, thermo-dynamic considerations suggested the possibility of SO<sub>2</sub> gas formation reaction in slag bulk phase.

**Key words :** hot metal treatment ; desulfurization ; sodium oxide ; soda ash ; lime ; vaporization.

## 1. 緒言

溶銑予備処理においては溶銑の脱りん処理のみならず脱硫処理が行われている。スラグ-溶銑間の脱りん反応については平衡論、あるいは速度論的検討が詳細になされている<sup>1,2)</sup>。しかし、脱硫反応については脱りん処理時の副次的反応として、あまり詳細な検討は行われていない<sup>3-9)</sup>。実操業を考慮した時、脱りん反応は次工程である転炉でもある程度可能であるのに対し、脱硫反応は転炉ではあまり期待できず、溶銑予備処理の機能としては脱りん処理よりもむしろ脱硫処理の方が重要とも言え、高効率で安定的な脱硫処理技術の確立が望まれる。脱硫反応の効率化を行う上では、フラックス-溶銑間の脱硫反応機構を明らかとすることは重要であると考えられる。

実操業においては脱りん処理後の脱硫フラックスとして炭酸ナトリウムを主成分とするソーダ灰あるいはソーダ灰と生石灰の混合フラックスが利用される。本報告ではソーダ系フラックスによる溶銑脱硫の反応機構を明らかとすため、Na<sub>2</sub>OとCaOの混合フラックスと溶銑間の脱硫反応速度について検討した。なお、実操業ではソーダ系フラックスとしNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が使用されるが、熱分解で生じるCO<sub>2</sub>が何ら

かの作用を生じることが考えられる。本実験では単純化のためNa<sub>2</sub>Oを用いた実験を行った。

## 2. 実験方法

実験は抵抗加熱炉を用いて行った。Table 1に示すようにあらかじめ黒鉛るつぼを用いて電解鉄を溶解して作成した銑鉄0.3kgを誘導加熱炉で内径0.04mのマグネシアるつぼ内に溶解した。1350°C一定温度に達した後、硫黄、りんを添加してTable 2の目標値に調整し、600~1200s保持した。次に、Table 2に示す脱硫フラックスを上方から添加して脱硫処理を開始した。脱硫処理時間は2400sとし、その間、所定時間ごとに石英管にて溶銑試料を採取し、分析に供した。脱硫処理後、溶銑、及びスラグをるつぼごと炉外に取り出

Table 1. Experimental condition.

Temperature	1350°C	
Weight of hot metal	0.3kg	
Atmosphere	Ar	
Crucible	Material	MgO
	Diameter	0.040m

平成8年2月19日受付 平成8年4月12日受理 (Received on Feb. 19, 1996; Accepted on Apr. 12, 1996)

\* 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaimachi Tokai 476)

\*<sup>2</sup> 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部(現:(財)金属系材料研究開発センター) (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp., now Japan R&D Center for Metals)

Table 2. Composition and weight of fluxes.

No	Pig iron composition		Flux composition(mass%)			total amount(g)
	Initial [%P]	aimed [%S]	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	
1	0.100	0.050	0~100	0~100	-	10.0
	0.015	0.050	33.3	66.7	-	10.0
2	0.015	0.050	100.0	0	-	10.0
	0.015	0.050	71.4	-	28.6	14.0
3	0.015	0.050	48.3	-	51.7	20.7

し、Arガス雰囲気中で空冷し、スラグを回収して分析した。溶解から実験終了に至るまで、炉内にはArガスを供給し、不活性ガス雰囲気とした。

Table 2のNo. 1, および2の上段はCaOとNa<sub>2</sub>Oの混合フラックスによる脱硫実験であり, No. 1とNo. 2は, 溶銑重量0.3kgに対し, CaOとNa<sub>2</sub>Oの重量和を10g一定とした。また, No. 1は溶銑の初期の目標りん濃度を0.10%とした。一方, No. 2の実験では初期の目標りん濃度が0.015%と低い条件の実験とした。No. 3では, モル比で2:1あるいは1:1の化学当量となるようNa<sub>2</sub>OとSiO<sub>2</sub>を混合したフラックスでの実験を行った。この時Na<sub>2</sub>Oの添加量は10gとしているので, Na<sub>2</sub>OとSiO<sub>2</sub>の混合比によりフラックス総量は異なる条件である。なお, 本実験で用いたフラックスはNa<sub>2</sub>O, CaO, SiO<sub>2</sub>とも特級試薬粉末を予め機械的に混合したものである。

### 3. 実験結果

CaOとNa<sub>2</sub>Oの混合フラックスで高りん濃度溶銑の脱硫処理を行った際の硫黄の挙動をFig. 1に示す。CaOのみの場合には脱硫速度が著しく小さく, 40minという本実験時間では硫黄濃度の変化はほとんど見られなかった。これに対し, Na<sub>2</sub>Oを含むフラックスの実験では, 初期10min以内に大きな脱硫反応を生じ, 10min以降はむしろ硫黄濃度が上昇する傾向が見られた。40min経過後の脱硫率とNa<sub>2</sub>O混合比との関係をFig. 2に示す。CaOとNa<sub>2</sub>Oの混合フラックスでの脱硫率はフラックスへのNa<sub>2</sub>O混合比が50%で最大値を示した。しかし, Na<sub>2</sub>O混合比が33.3%の実験では, 初期りん濃度が低い条件では初期りん濃度が高い実験より低い脱硫率しか示さなかった。一方, 比較のため行ったNa<sub>2</sub>OとSiO<sub>2</sub>の混合フラックスでは同一Na<sub>2</sub>O混合比でもより高い脱硫率を示した。実験後のスラグ量をCaO添加量と実験後スラグのCaO濃度から推定し, 実験後のスラグのNa<sub>2</sub>O濃度からNa<sub>2</sub>Oの残留率を求め, Fig. 3に実験前のNa<sub>2</sub>O混合比と実験後スラグ中へのNa<sub>2</sub>O残留率の関係として示す。Na<sub>2</sub>O-CaO系でNa<sub>2</sub>O混合比が50%以上のフラックスでは残留スラグの量が少なく, 定量分析は不可能であったためスラグ量を求めることができなかった。高りん濃度溶銑の場合にはNa<sub>2</sub>O残留率はNa<sub>2</sub>O混合比の増加とともに低下する傾向を示した。Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系ではNa<sub>2</sub>O-CaO系に比べて高い残留率を示した。Na<sub>2</sub>O

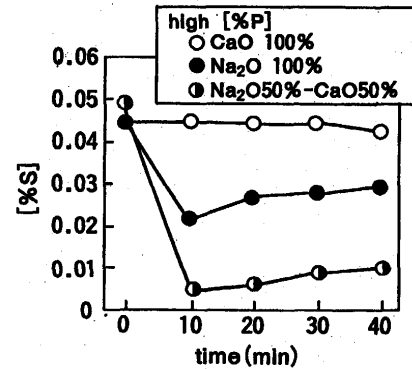
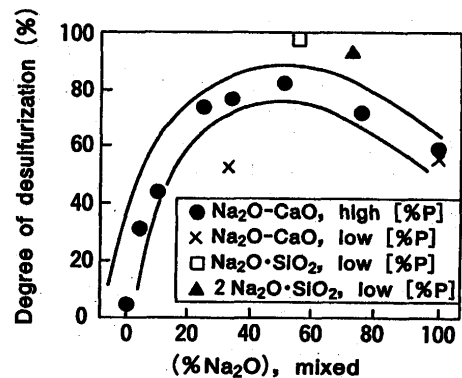


Fig. 1. Behavior of sulfur content during treatment.

Fig. 2. Relationship between Na<sub>2</sub>O mixing ratio and degree of desulfurization.

O-CaO系で低りん濃度溶銑を脱硫した場合は2%程度とかわめて低い残留率であった。Fig. 4にはスラグ中のNa<sub>2</sub>O濃度と硫黄分配比の関係を示す。ここで, Na<sub>2</sub>O-CaO系, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系ともにNa<sub>2</sub>O濃度増加とともに分配比は増加しているが, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系の方がNa<sub>2</sub>O-CaO系に比べてはるかに高い硫黄分配比となった。

以上のように, Na<sub>2</sub>O-CaO系フラックスによる高りん濃度溶銑の脱硫実験においては脱硫率が最大値を示すNa<sub>2</sub>O混合比が存在した。また, 同一混合比では高りん濃度溶銑の方が, 脱硫率及びNa<sub>2</sub>Oの残留率ともに高い傾向があった。更に, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系の方がNa<sub>2</sub>O残留率, 脱硫率ともに高い値が得られた。

上述の方法で処理後のスラグ量を推定し, 処理前後の硫黄の物質バランスを推定した。脱硫処理後の溶銑, 及びス

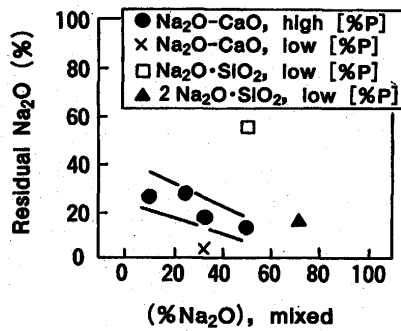


Fig. 3. Relationship between Na<sub>2</sub>O mixing ratio and Na<sub>2</sub>O residual ratio.

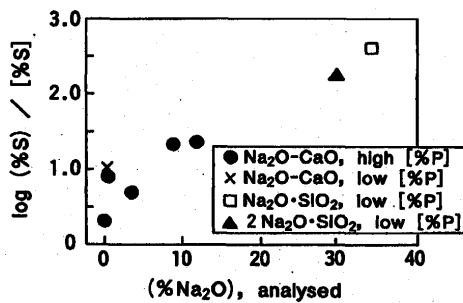


Fig. 4. Relationship between sulfur partition ratio and Na<sub>2</sub>O content of slag.

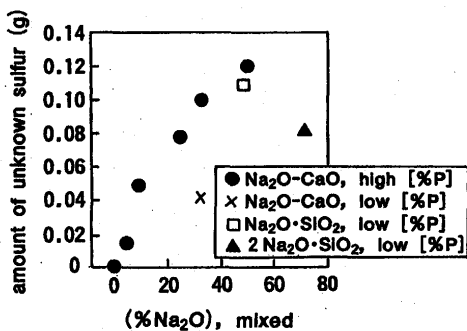


Fig. 5. Relationship between unknown sulfur and Na<sub>2</sub>O mixing ratio.

ラグ中の硫黄量を算出し、初期溶銑中の硫黄量から差し引いた不明な硫黄量を算出した結果をFig. 5に示す。Na<sub>2</sub>O混合比が大きい程、不明硫黄量が増加し、Na<sub>2</sub>O50%-CaO50%の条件では約70%が不明硫黄となっていることが推定された。さらに、同一Na<sub>2</sub>O混合比ではりん濃度の低い条件で不明硫黄量が少ない傾向が見られた。

脱硫率 $\eta_s$ 、と硫黄分配比 $L_s$ 、溶銑量 $W_m$ 、スラグ量 $W_s$ の関係は酸化反応が生じない時、(1)式で示される。

$$\eta_s = L_s W_s / W_m / (1 + L_s W_s / W_m) \quad (1)$$

(1)式を用いて酸化脱硫反応が生じていないと仮定した時の見かけのスラグ量の計算値と実験値を比較してFig. 6に示す。例えば高りん濃度溶銑をNa<sub>2</sub>O-CaOフラックスで脱硫処理した時の見かけのスラグ量は60gの計算値とほぼ一致

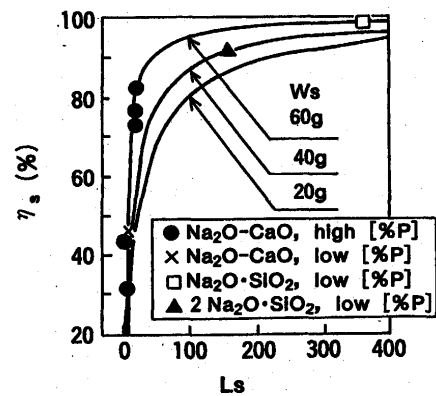


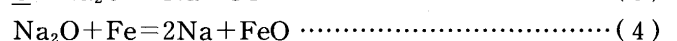
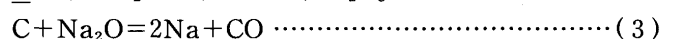
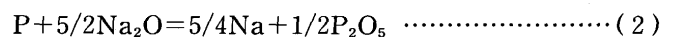
Fig. 6. Relationship between sulfur partition ratio and degree of desulfurization.

する。本実験のフラックス添加量は10g一定としており、かつNa<sub>2</sub>Oが気化反応で消失するので、脱りん反応、鉄の酸化反応で生成するP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、FeOおよび、るつぼのMgOの溶出によるスラグ増加を考慮しても60gのスラグが存在することは考え難い。また、MgOの定量も併せて行ったが、Na<sub>2</sub>O33%-CaO67%の時、スラグ中のMgO濃度はわずか0.8%であったのでるつぼ材の溶出による影響は小さいものと考えられた。また、実験後のるつぼの目視観察から、るつぼへのスラグの吸収も少ないと考えられた。従って、Fig. 5の不明硫黄は気化反応による損失であると推定される。

## 4. 考察

### 4.1 溶銑側のりん濃度の影響

Fig. 7, 8にNa<sub>2</sub>O-CaOフラックスで高りん濃度溶銑、低りん濃度溶銑を脱硫処理した時の溶銑組成の経時変化の例を示す。Fig. 8では4.2に示すモデル計算結果もあわせて示した。溶銑のりん濃度にかかわらず、脱炭反応が生じ、りん濃度が高い場合には脱りん反応も顕著に進行している。Table 3に本実験のスラグ組成の例を示す。高りん溶銑を脱硫処理した場合、スラグ中には4.3%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が含まれていた。一方、低りん濃度溶銑を脱硫処理した場合、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度は低く、FeO濃度が高い。本実験では酸化剤を添加していないことから、次の反応によりNa<sub>2</sub>O自身が酸化源として作用し、脱りん反応、脱炭反応を生じ、FeOを生成したと考えられる。



なお、1350°CにおけるO<sub>2</sub>1molあたりのNa<sub>2</sub>O、FeO、COの標準生成自由エネルギー変化<sup>12)</sup>はそれぞれ-260、-320、-519J/molであり、Na<sub>2</sub>Oによる鉄、炭素の酸化反応は十分生じ得る。

No. 1の実験でNa<sub>2</sub>O混合比とスラグ中のFe<sub>t</sub>O濃度の関係をFig. 9に示す。高りん濃度の場合にはNa<sub>2</sub>O混合比が高い

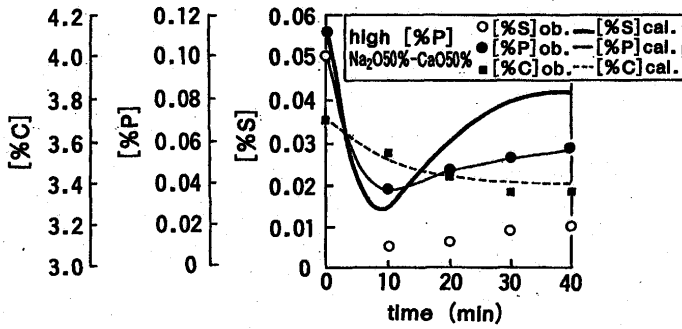


Fig. 7. Behavior of elements in hot metal during treatment. (High phosphorus content)

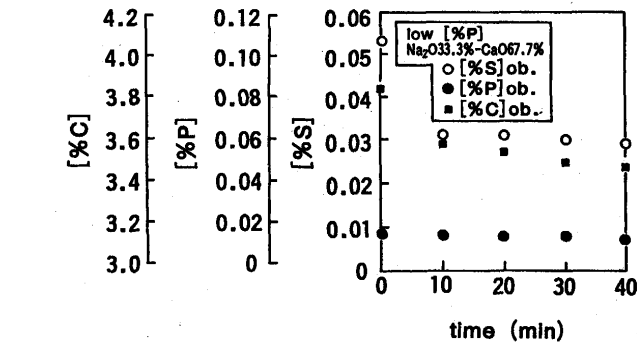


Fig. 8. Behavior of elements in hot metal during treatment. (Low phosphorus content)

Table 3. Example of slag composition after treatment.

Added flux (mass%)		Initial Aimed	Slag composition after treatment (mass%)			
Na <sub>2</sub> O	CaO	[%P]	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O
33.3	66.7	0.100	8.4	71.3	4.32	2.2
		0.015	0.3	75.5	0.11	16.9

ほど、FeO濃度が高い傾向が見られた。高りん濃度の場合、生成したP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はNa<sub>2</sub>Oの活量を低下させることになる。その結果、その後のNa<sub>2</sub>Oの蒸発反応速度が低下する。一方、りん濃度の低い場合、初期のNa<sub>2</sub>Oの分解過程でFeOを多量に生成するものと思われる。しかし、FeOとNa<sub>2</sub>Oの相互作用は弱く、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ほどにはNa<sub>2</sub>Oの活量を低下させないために蒸発反応が比較的速やかに進行するものと思われる。即ち、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は酸性酸化物としてNa<sub>2</sub>Oの活量を低下させると考えられるが、Na<sub>2</sub>Oの蒸発反応を抑制し、スラグ-溶銑界面の酸素分圧を低下させる結果、本実験条件下ではむしろ脱硫反応を有利にしていると考えられる。

一方、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系では低りん濃度溶銑であったにもかかわらず同一Na<sub>2</sub>O混合比のNa<sub>2</sub>O-CaO系で高りん濃度溶銑を処理した場合に比べて大きな脱硫率が得られたが、この系ではSiO<sub>2</sub>の共存によりNa<sub>2</sub>Oの活量は低値に抑制され、スラグ-溶銑界面の酸素活量も低値にとどまったと考えられる。更に、Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>と2Na<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>での実験結果を比較

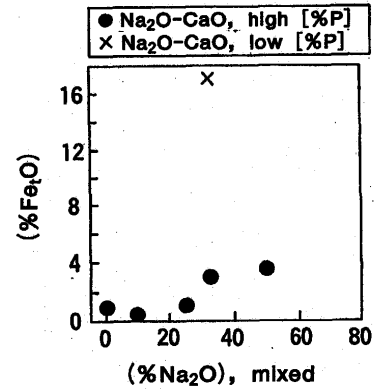


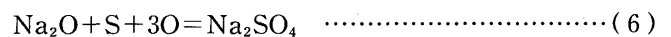
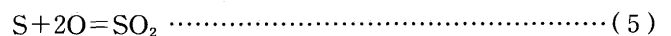
Fig. 9. Relationship between Na<sub>2</sub>O mixing ratio and Fe<sub>2</sub>O content after treatment.

すると脱硫率、硫黄分配比、酸化反応量のいずれもNa<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>の方が高い値を示した。これはNa<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>の方がNa<sub>2</sub>Oの活量が低く、酸素活量が低く抑えられ、脱硫反応に有利であったと考えられる。

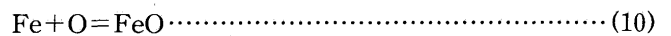
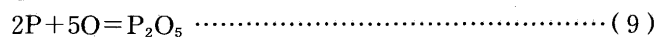
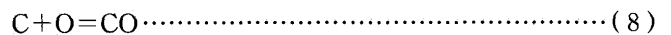
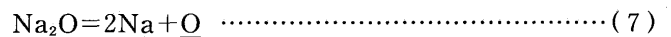
以上のようにNa<sub>2</sub>Oを脱硫剤として用いる場合にはその共存成分、溶銑のりん濃度などの条件によって脱硫効率が大きく変化し得る。Na<sub>2</sub>Oは塩基性な酸化物としてスラグ中に安定に留まるならば、脱硫反応に有効に寄与し得るが、分解反応、及びそれに伴う酸素活量上昇によりかえって脱硫効率を低下させることも考えられることを本実験結果は示している。

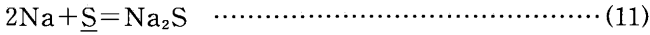
#### 4.2 スラグ-溶銑界面での脱硫反応、及び酸化反応機構

Na<sub>2</sub>O-CaO系フラックスと溶銑間の脱硫反応のみならず、脱りん反応、脱炭反応、気化脱硫反応を考慮したモデル解析を試み、反応機構について検討する。本モデルでは気化脱硫反応として(5)式の反応を考慮した。ただし、SO<sub>2</sub>の生成はスラグ-溶銑界面でのみ進行するものと仮定する。また、FeO濃度が高くなっていることから、界面での酸素分圧が相当高いことが予想され、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>生成の可能性も否定できないので(6)式の反応も考慮した。ただし、Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のスラグへの溶解度、あるいは活量については不明なため、ここではこれらの活量を1と仮定した。即ち、酸化物スラグには溶融せず、各々単独の相として存在するものと仮定した。モデルの基本的な考え方は競合反応モデル<sup>2)</sup>と同一である。



その他の反応として以下の(7)~(11)式の反応を考慮する。





酸化物スラグの各成分の活量は正則溶液モデルを用いて算出したが、本実験後のスラグ全てが液体状態ではなく、未滓化のCaOが多量に見られた。そこで、スラグの未反応CaOをエチレングリコール抽出、原子吸光分析法によって定量し、未反応のCaOは反応に寄与していないとして計算した。(5)~(11)式の反応が界面では平衡にあると仮定し、物質移動係数を実験結果に合致するよう決定する。物質移動係数は溶鉄側、スラグ側の物質移動係数(各々km, ksと表す)に更にガス生成を伴う反応に対しては気相中の物質移動係数kgを考慮する。溶鉄中のりん、炭素の挙動及び、40 min後のスラグ中のNa<sub>2</sub>O, FeO濃度の計算結果と実験結果が最も良く一致するkm, ks, kgを求めた。Fig. 7に例として高りん濃度溶鉄をNa<sub>2</sub>O50%-CaO50%のフラックスで脱硫した際の実験と計算による溶鉄組成の経時変化を示した。溶鉄中のりん、炭素濃度の経時変化は良く再現することができるが、硫黄濃度の挙動は再現し得ず、計算より実験結果の方が脱硫反応がより進行している。また、実験、及び計算によるスラグ側及び、気相側に移行した硫黄の量をFig. 10に対比して示すが、本実験での硫黄の気化反応を本モデルでは再現し得ていないことが明らかである。気化脱硫反応機構は、必ずしも明らかとなっていないが、原島<sup>10)</sup>は石灰系フラックスによる溶鉄の同時脱りん脱硫処理時にSO<sub>2</sub>の形態での気化脱硫反応を認めており、その速度が最大となる気相側の酸素分圧が存在することを示し、その反応機構をスラグ—溶鉄界面での脱硫反応とスラグ—ガス界面でのSO<sub>2</sub>生成反応の同時進行によるものとして以下のように説明している。即ち、酸素分圧が低い場合には、スラグ—ガス界面でのSO<sub>2</sub>生成は生じず、気化脱硫反応は生じないが、酸素分圧がある程度高い条件ではスラグ—ガス界面でのSO<sub>2</sub>生成反応が促進される。更に酸素分圧が高い条件下ではスラグ—溶鉄界面での酸素活量が気相側の酸素分圧の影響を受けて高まるためにスラグ—溶鉄界面における脱硫反応速度が低下する。以上の機構により気化脱硫速度が最大となる気相側の最適酸素分圧が現れるものとした。

本実験ではFeOの生成が認められ、スラグ—溶鉄界面での酸素活量はある程度高いものと推定される。しかし、モ

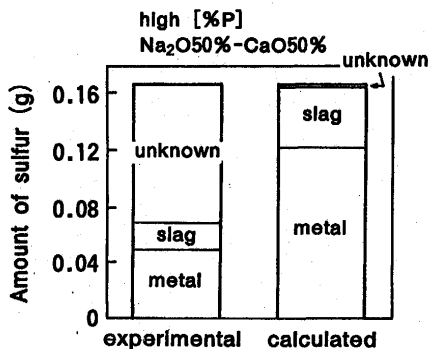
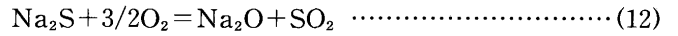
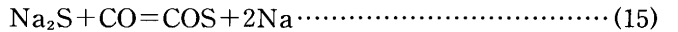
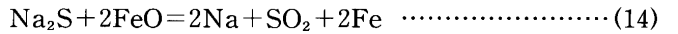
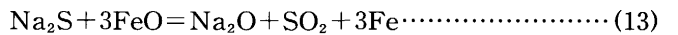


Fig. 10. Sulfur distribution.

デル計算の結果ではNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の濃度は10<sup>-8</sup>%以下であり、また、界面でのSO<sub>2</sub>の生成は無視し得る程度であった。従って、本実験条件でのスラグ—溶鉄界面での脱硫反応はNa<sub>2</sub>Sの生成が主であると思われる。本実験は不活性ガス雰囲気で行っており、たとえば次式のようなスラグ—ガス間反応によるSO<sub>2</sub>の生成も考え難い。



その他に考えられる反応として、スラグ—溶鉄界面で生成したNa<sub>2</sub>Sがスラグバルク内に移行した後のスラグ構成要素、あるいは界面で生成したCOガスとの反応がある。Na<sub>2</sub>Sとの反応でガスを生成する可能性をその生成自由エネルギー変化<sup>11)</sup>から評価したが、比較的大きな平衡分圧計算値となった。(13), (14), (15)式によるSO<sub>2</sub>及びCOSの平衡分圧の計算結果をFig.11に示す。ただし、ここではNa<sub>2</sub>Sの活量は1と仮定し、(15)式においてCO分圧は1.01325×10<sup>5</sup>Paと仮定した。FeO, Na<sub>2</sub>Oの活量は4.2の計算結果を代入した。(13)式の反応によるSO<sub>2</sub>分圧は0~5minの間は1×10<sup>4</sup>~10×10<sup>5</sup>Paと推定され、SO<sub>2</sub>が生じる可能性は十分にあると推定される。また、5min以降、急激に平衡分圧が増加する結果となり(13)式による気化反応の駆動力は十分に確保されていたものと推定される。



気化脱硫反応がスラグバルク内での反応によるとすればFig. 5に示した溶鉄側のりん濃度による気化脱硫反応量の差違も定性的には説明が可能である。即ち、りん濃度が高い場合には4.1に示した理由により、りん濃度が低い場合に比べて界面の酸素活量は低い条件となる。その結果スラグ—溶鉄界面からスラグバルクへのNa<sub>2</sub>Sの移動速度は大きい。その結果、スラグバルク側では気化反応で消失するNa<sub>2</sub>Sの量が増加するものと考えられる。

4.3 Na<sub>2</sub>O-CaOの最適混合比について

Na<sub>2</sub>O-CaO系フラックスで最適組成が見られた理由につ

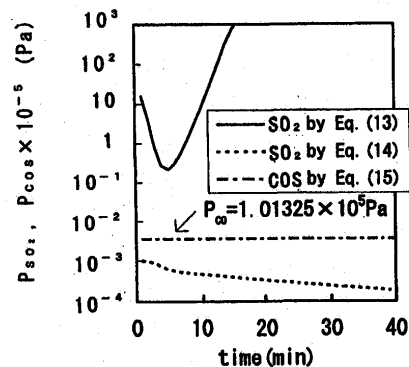


Fig. 11. Equilibrium partial pressure of SO<sub>2</sub> and COS.

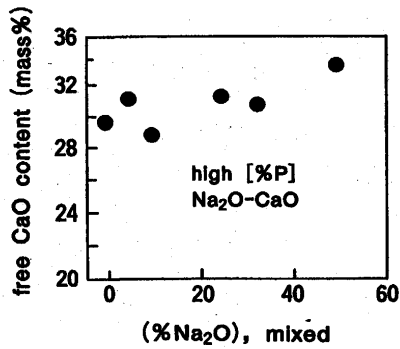


Fig. 12. Effect of Na<sub>2</sub>O mixing ratio on free CaO content. (High phosphorus content)

いて考察する。Fig.12にNa<sub>2</sub>O混合比と添加したCaOに対する未反応のCaOの割合を示した。Na<sub>2</sub>Oを添加しないCaO単体の場合は硫黄の固体CaO内拡散とCaSの析出反応によってのみ脱硫反応が進行する<sup>12)</sup>ので、反応速度は非常に遅いと考えられ、ほとんど脱硫反応が進行しなかったと考えられる。Na<sub>2</sub>O混合比を増すことによりFeOの生成速度が増加し、この事によりCaOの滓化反応が進むことも考えられるがFig.12ではその影響は少なく、脱硫反応に大きく寄与する程ではない。従って本実験の脱硫反応は主としてNa<sub>2</sub>Sの生成によるものと思われる。Na<sub>2</sub>O混合比の増加とともにNa<sub>2</sub>Sの生成速度は大きくなり、気化脱硫反応速度も増大し、脱硫反応速度は増大する。Na<sub>2</sub>O混合比を更に増してゆくとスラグバルク内での気化脱硫反応速度が増加する可能性はあるもののスラグ—溶鉄界面の酸素活量が増加することによって溶鉄—スラグ界面での脱硫反応速度が低下し、溶鉄からスラグへの硫黄の移行量が低下し、溶鉄の脱硫率は低下する。以上の反応機構によって最適Na<sub>2</sub>O混合比がみられたものと考えられる。Fig. 2 に示した脱硫率はNa<sub>2</sub>O100%の条件では溶鉄のりん濃度にかかわらず、ほぼ同一であったが、この条件では溶鉄側のりん濃度がNa<sub>2</sub>Oの活量に与える影響、即ちP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の生成によるNa<sub>2</sub>O活量低下の影響は小さく、スラグ—溶鉄界面の酸素活量は溶鉄側のりん濃度にかかわらず高

く維持されていたものと思われる。

## 5. 結論

Na<sub>2</sub>O系フラックスの上方添加による溶鉄の脱硫実験を行い、脱硫速度に及ぼすフラックス組成、溶鉄中りん濃度の影響と反応機構について検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) Na<sub>2</sub>O—CaO系での高りん濃度溶鉄を脱硫処理した時、脱硫率が最大となる最適組成が存在した。

(2) Na<sub>2</sub>O—CaO系での低りん濃度溶鉄の脱硫速度は高りん濃度の場合に比べて小さい値を示した。

(3) (1), (2)の結果はNa<sub>2</sub>Oの分解、酸素ポテンシャルの変化、酸性酸化物によるNa<sub>2</sub>Oの活量変化により定性的に説明し得る。

(4) 本実験結果においては、気化反応によると思われる不明硫黄が見られた。この傾向は脱硫率が高い程顕著となった。気化脱硫反応量は高りん濃度の方が顕著であった。

(5) スラグ—溶鉄界面でのNa<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>の生成を考慮したモデルでは(4)の気化反応速度を再現し得なかったが、気化反応の機構としてスラグバルク中でのNa<sub>2</sub>SとFeOとの反応によるSO<sub>2</sub>生成反応が考えられる。

## 文 献

- 1) 務川 進, 水上義正: 鉄と鋼, **80** (1994), 207.
- 2) S.Kitamura, T.Kitamura, K.Shibata, Y.Mizukami, S.Mukawa and J.Nakagawa: ISIJ International, **31** (1991), 1322.
- 3) 中島義夫, 向 正登, 森谷尚玄: 鉄と鋼, **69** (1983), 1863.
- 4) 丸川雄浄, 姉崎正治, 山崎 勲: 鉄と鋼, **69** (1983), 1856.
- 5) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **68** (1982), 417.
- 6) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **68** (1982), 251.
- 7) A.H.Chan and R.J.Fruhan: Metallurgical Transactions, **17B** (1986), 491.
- 8) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **76** (1990), 183.
- 9) 萬谷志郎, 日野光元, 佐藤 淳, 寺山 統: 鉄と鋼, **77** (1991), 361.
- 10) 原島和海: 昭和63年東京大学博士論文, (1987).
- 11) 非鉄金属精錬, 日本金属学会編, 仙台, (1985), 315.
- 12) 川合保治, 森 克巳, 三宮好史: 鉄と鋼, **61** (1975), 29.