

CaO-Al₂O₃系スラグのサルファイドキャパシティに 及ぼすCaF₂, MgO, SiO₂の影響

太田 光彦*・久保 貴富*・森田 一樹*

Effects of CaF₂, MgO and SiO₂ Addition on Sulfide Capacities of the CaO-Al₂O₃ Slag

Mitsuhiko OHTA, Takatomi KUBO and Kazuki MORITA

Synopsis : The sulfide capacities of the CaO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-CaF₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slags were determined at 1873K to estimate sulfur distribution ratios between these slags and molten steel in the secondary refining process.

In prior to the sulfide capacity measurement, equilibrium constant for the reaction of sulfur dissolution into molten copper was investigated at 1673-1873K.

Substitution of MgO for CaF₂ was found to be effective for desulfurization when CaO content of the slags was high, but the sulfide capacity considerably decreased when SiO₂ was calculated with added slightly in the slags. In addition, the relationship between the sulfur distribution ratio and oxygen content in steel was calculated with the sulfide capacity.

Key words: sulfide capacity; sulfur distribution ratio; secondary refining process; desulfurization; slag.

1. 緒言

従来の鉄鋼製造プロセスにおいて、精錬スラグに対してCaF₂の添加が行われてきた。これらのスラグのうち、製鋼工程で用いられたスラグの多くは、路盤材等、土木用途に再利用されている。近年、スラグからのフッ素の流出による環境汚染が問題となっており、スラグ中CaF₂の利用に対する規制も行われつつある。そのため、現在では溶銑予備処理スラグ、および転炉スラグに添加されるCaF₂は大幅に削減、あるいは使用を停止されている。しかし、極低硫鋼製造のための二次精錬プロセスでは、CaF₂を用いずに要求される品質を達成させることは困難な状況となっている。そこで、これまでに用いてきたスラグと同程度の精錬能を持ち、かつフッ素を含有しないスラグの開発が急務となっている。

CaF₂が精錬能向上に及ぼす役割としては、主にスラグ中のCaOの滓化性向上、スラグの流動性向上に伴う反応速度の増大が考えられている。一方、平衡論的観点から、スラグ-メタル間の硫黄の分配比を増大させる効果も考えられる。CaF₂の代替となりうる成分を明らかにし、精錬能の高いスラグを開発するためには、以上の要因のうち、CaF₂が精錬能を向上させる機構を明確にする必要がある。CaF₂がスラグの脱硫能に及ぼす影響を調査した熱力学的研究としてHinoら¹⁾による報告が挙げられるが、新たな精錬用フラックスの模索のためには更に広範な測定が必要となる。そこで、本研究では、サルファイドキャパシティ

(C_{S₂})を指標として、CaF₂がスラグの脱硫能に与える影響を調査した。

C_{S₂}の組成依存性の調査は、酸素分圧を制御した雰囲気下でスラグと溶銅を平衡させ、両相での硫黄濃度を測定して行ったが、この手法でC_{S₂}を求めるためには、銅中への硫黄の溶解反応の平衡定数が必要となる。この値に関しては、銅精錬の観点から多くの研究者により測定がなされているが、本実験で対象とする製鋼プロセスの温度に近い高温での報告例はない。そこで、スラグのC_{S₂}の測定に先立ち、これまでに報告されている最も高い温度の一つである1673Kから溶銅温度である1873Kまでの温度依存性を測定した。

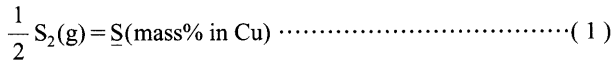
本研究では、代表的な二次精錬スラグであるCaO-Al₂O₃系、および製鋼スラグの混入を想定したCaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグに対してCaF₂を添加した場合のC_{S₂}を測定した。また、同様にCaF₂の代替としての作用が期待できるMgOを添加した場合についても調査を行った。更に、実験結果を基に、実操業における各スラグ系の硫黄分配比を試算した。

2. 実験原理・方法

本研究では、スラグの脱硫能の指標としてサルファイドキャパシティ(C_{S₂})²⁾を用いた。スラグのC_{S₂}は、銅とスラグを平衡させ、銅-スラグ間の硫黄の分配比を測定することにより求めた。この手法により、硫黄を含むガスを用い

ることなく硫黄分圧を制御することが可能となる。

銅中への硫黄の溶解反応は、(1)式で表される。



$$K_1 = \frac{a_s}{P_{S_2}^{1/2}} = \frac{f_s \cdot [\text{mass\%S}]}{P_{S_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (2)$$

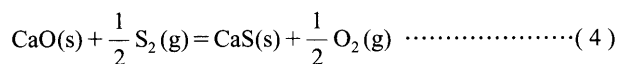
スラグ-銅間の硫黄分配比 L_s 、酸素分圧および銅中硫黄の溶解反応の平衡定数を用いて $C_{S^{2-}}$ は(3)式のように表すことができる。

$$C_{S^{2-}} = \frac{(\text{mass\%S}^{2-}) \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{S_2}^{1/2}} = \frac{(\text{mass\%S}^{2-})}{f_s \cdot [\text{mass\%S}]} \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot K_1 \dots\dots\dots (3)$$

(mass%S²⁻), [mass%S]はスラグ、メタル中の硫黄の重量百分率、 P_{O_2} , P_{S_2} は、酸素および硫黄分圧、 f_s は銅中硫黄の活量係数である。従って、スラグおよび銅中の硫黄濃度を定量することにより $C_{S^{2-}}$ を求めることができる。

一方、銅中硫黄の溶解反応の平衡定数に関しては、銅精錬が行われる1373-1673Kにおける報告は多くの研究者によりなされているが、溶銅温度に近い温度でのデータは報告されていない。しかし、溶銅の精錬が行われる温度より低い温度域で報告されている平衡定数の値を直接溶銅温度に適用することによる誤差は無視できない。そこで、本研究では、CaO-CaS混合粉末を銅と共存させ、これを種々の酸素分圧下で平衡させ、銅中硫黄濃度を測定することにより、溶銅温度に至る温度域での平衡定数の温度依存性を求めた。

純粋な固体CaOとCaS、および気相中酸素、硫黄の反応は以下の式で示される。



$$\begin{aligned} \Delta G_4^\circ &= \Delta G_{CaS,f}^\circ - \Delta G_{CaO,f}^\circ \\ &= -RT \ln \frac{a_{CaS} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{CaO} \cdot P_{S_2}^{1/2}} \\ &= -RT \ln K_4 \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

ここで、CaOとCaSは1673Kから1873Kの温度範囲において、ほとんど互いに固溶しない³⁾ため、CaOおよびCaSの活量は1とみなすことができる。このとき、(2)式は以下のように表される。

$$K_1 = K_4 \cdot \frac{f_s \cdot [\text{mass\%S}]}{P_{O_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (6)$$

従って、銅中硫黄の溶解反応の平衡定数 K_1 は、(4)式の平衡定数 K_4 、銅中硫黄濃度、銅中硫黄の活量係数および酸素分圧により表すことができる。ここで、設定した実験条件から硫黄分圧を求めるために(4)式の反応のギブスエネルギー変化が必要になるが、これはCaOおよびCaSの標準生

成ギブスエネルギーにより算出される。このうち前者は、研究者間のばらつきが大きく(Fig. 1)、採用する値により K_1 の値が大きく変化する。しかし、これらの温度依存性、すなわちCaOの標準生成エントロピーに関しては研究者間で大きな差は見られない。そこで本研究では、佐野ら¹⁴⁾により報告されている1673Kにおける銅中硫黄の溶解反応の平衡定数を基準とし、Wakasugiら⁶⁾により求められたCaOの標準生成エントロピー(-628 kJ/mol·K)およびJANAF⁹⁾によるCaSの標準生成エントロピー(-0.104 kJ/mol·K)を用いて以下の方法により各温度での硫黄分圧を求めた。

(4)式の平衡定数 K_4 は、CaOとCaSそれぞれの標準生成エントロピーおよび標準生成エンタルピーを用いて(7)式のように表される。

$$K_4 = \exp\left(-\frac{\Delta H_{CaS,f}^\circ - \Delta H_{CaO,f}^\circ}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{CaS,f}^\circ - \Delta S_{CaO,f}^\circ}{R}\right) \dots\dots\dots (7)$$

ここで、1673Kにおける K_4 は、(6)式より佐野らにより報告されている K_1 の値、銅中硫黄濃度、銅中硫黄の活量係数および設定した酸素分圧を用いて表される。従って、CaOとCaSそれぞれの標準生成エントロピーを用いると、(7)式に $T=1673K$ を代入することにより $\Delta H_{CaS,f}^\circ - \Delta H_{CaO,f}^\circ$ の値、すなわち K_4 の温度依存性を明らかにすることができる。そこで、この値と実験条件の P_{O_2} を(5)式に代入することにより、任意温度における硫黄分圧が得られる。

実験に用いた炉は二珪化モリブデンを発熱体とする丸型高温炉である。実験温度は炉の側面より挿入したPt/6%Rh-Pt/30%Rh熱電対で測定し、PID自動温度制御装置を用いて実験温度±1Kの範囲で制御した。また、実験の前後に、空のつぼを炉心管に入れ、試料挿入位置における温度をPt/6%Rh-Pt/30%Rh熱電対により測定し、実験

- 1: Turkdogan⁴⁾, 2: Sata et al.⁵⁾, 3: Wakasugi et al.⁶⁾, 4: Min and Sano⁷⁾,
5: Rai and Gregory⁸⁾, 6: JANAF⁹⁾, 7: Tago et al.¹⁰⁾, 8: Tanahashi et al.¹¹⁾,
9: Han et al.¹²⁾, 10: JSPS¹³⁾

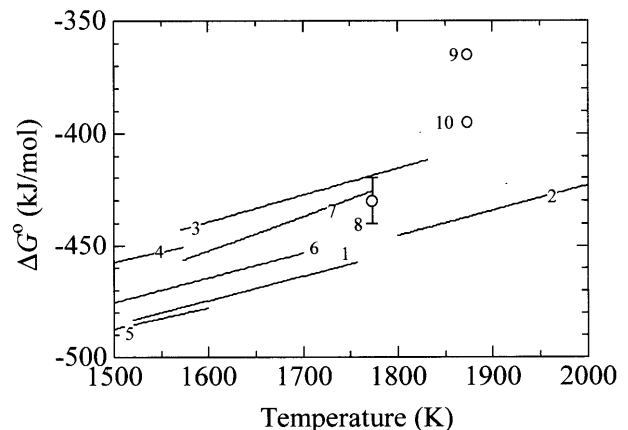


Fig. 1. Gibbs energy of formation for CaO investigated by several researchers.

中の温度制御が適切に行われていることを確認した。雰囲気制御はガス混合器を用いてCO/CO₂ガスを混合して流通させることにより行った。反応管はムライト製炉芯管（内径52 mm, 外径60 mm, 高さ1000 mm）を使用した。

銅中硫黄の溶解反応の平衡定数を測定する実験では、50mass%CaO-50mass%CaS混合粉末と銅約20 gをモリブデン坩堝に入れ、電気抵抗炉中に保持し、平衡させた。実験温度は1673K, 1773Kおよび1873Kとした。炉内にはCOガスとCO₂ガスを所定の混合比で流通させ、酸素分圧を制御した。実験時間は24時間以上とした。実験終了後、試料を急冷し、銅中硫黄濃度を定量した。

一方、各種スラグのサルファイドキャパシティを測定する実験においては、銅約10 gとCaO, Al₂O₃, SiO₂, CaF₂, CuSを所定の組成に混合したスラグ約2 gをモリブデン坩堝に入れ、CO-CO₂混合ガス雰囲気下(CO:CO₂=50:1, P_{O₂}=6.88×10⁻¹¹ atm), 1873Kに制御した電気炉内に約16時間保持し平衡させた。実験終了後、試料を炉外に取り出してアルゴン気流で急冷した後、各相の組成を定量した。

スラグおよび銅中硫黄は高周波燃焼赤外吸収法、スラグ中Ca, Al, MgはICP発光分光分析法, Siは重量法, フッ素はイオン電極法により定量した。

3. 実験結果および考察

3.1 銅中硫黄の溶解反応の平衡定数

1673K, 1773Kおよび1873Kにおいて、種々の酸素分圧下でCaO-CaS混合粉末を銅と共存させ、銅中硫黄濃度を測定した。また、銅中硫黄の活量係数として、Sigworthら¹⁵⁾により報告されている自己相互作用より導かれる値を用いた。実験結果をTable 1に示す。このとき、得られたK₁と温度との関係を、佐野らの値とあわせてFig. 2に示す。ここで、佐野らの1673Kにおける値を基準として得られた各温度の硫黄分圧を用いると、(2)式からK₁が求まり、その温度依存性から銅中硫黄の溶解反応の平衡定数として、

$$\log K_1 = \frac{9047(\pm 1192)}{T} - 2797(\pm 0.670) \quad (1673\sim 1873\text{K}) \quad (8)$$

が得られた。

(8)式で得られた値を用いると、(6)式からK₄の値が求まり、1873Kにおける平衡定数K₄の値は2.34×10⁻³となる。従って(7)式から1873KにおけるCaSの標準生成ギブスエネルギーとしてJANAFの値(-341 kJ/mol)を用いると、同温度におけるCaOの標準生成ギブスエネルギーの値は

$$\Delta G_{\text{CaO},f}^{\circ} = -435300(\pm 5900) \quad (\text{kJ/mol})$$

と見積もることができる。この結果を各研究者の結果と比較すると、Sataら⁵⁾により示されている値に最も近くなっ

Table 1. Relationship between oxygen partial pressure and activity of sulfur in copper.

Sample Number	Temp. (K)	CO/CO ₂	P _{O₂} (atm)	S in Cu (mass%)	a _S
101	1873	30	1.92×10 ⁻¹⁰	0.557	0.490
102	1873	30	1.92×10 ⁻¹⁰	0.550	0.485
103	1873	50	6.92×10 ⁻¹¹	0.439	0.397
104	1873	20	4.32×10 ⁻¹⁰	0.791	0.659
105	1773	30	2.51×10 ⁻¹¹	0.745	0.622
106	1773	20	5.65×10 ⁻¹¹	1.126	0.858
107	1773	15	1.00×10 ⁻¹⁰	1.472	1.031
108	1673	10	2.31×10 ⁻¹¹	1.759	1.122
109	1673	15	1.03×10 ⁻¹¹	1.079	0.819
110	1673	20	5.78×10 ⁻¹²	0.769	0.632

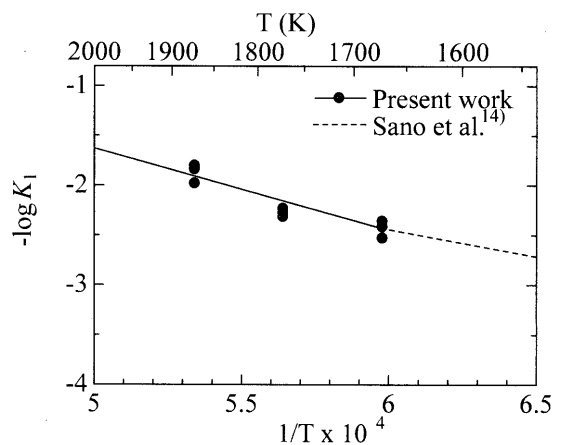


Fig. 2. Relationship between the equilibrium constant of sulfur dissolution into copper and temperature.

Table 2. Sulfide capacities of the CaO-Al₂O₃ system.

Sample number	CaO (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	S in Cu (mass%)	S in slag (mass%)	Ls	C _{S₂} ²⁻ (×10 ⁻³)	logC _{S₂} ²⁻
201	58.9	41.1	0.0241	0.0698	2.9	2.262	-2.65
202	49.3	50.7	0.0218	0.0176	0.8	0.624	-3.21
203	39	61	0.0656	0.0275	0.42	0.326	-3.49

た。

3.2 CaO-Al₂O₃系スラグのC_{S₂}²⁻

前節の結果を用い、酸化物と溶銅の平衡によりC_{S₂}²⁻を測定した。この際、以下のすべての実験において、銅中硫黄濃度は0.07 mass%以下と非常に小さいため、ヘンリー則が成立していると仮定し、(3)式における銅中硫黄の活量係数は1として計算を行った。

CaO-Al₂O₃二元系スラグにおけるC_{S₂}²⁻の測定結果をTable 2に示す。また、C_{S₂}²⁻とCaO濃度の関係を、これまでに報告されているHinoら¹⁾, Ozturkら³⁾の結果とあわせてFig. 3に示す。

この結果、CaO濃度が約40 mass%付近では、本実験で得られたC_{S₂}²⁻は、既往の報告値と良く一致した。しかし、CaO濃度の上昇に伴いC_{S₂}²⁻が増大する傾向は一致しているものの、高CaO濃度では本実験結果とHinoら, Ozturkら

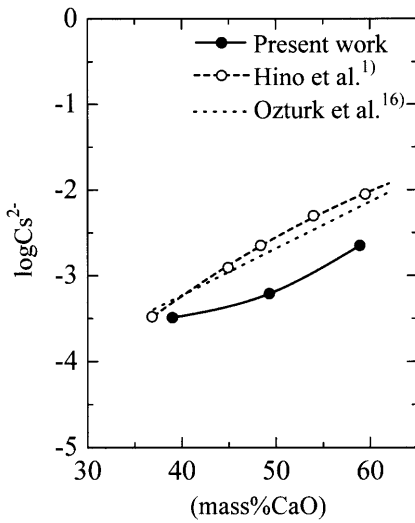


Fig. 3. Sulfide capacity of the CaO-Al₂O₃ binary system at 1873K.

Table 3. Sulfide capacities of the CaO-Al₂O₃-CaF₂ system.

Sample number	CaO (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	CaF ₂ (mass%)	S in Cu (mass%)	S in slag (mass%)	Ls	Cs ²⁻ (×10 ⁻³)	logCs ²⁻
301	58.9	41.1	0	0.0241	0.0698	2.9	2.262	-2.65
302	56.8	40.9	2.4	0.0185	0.0568	3.06	2.378	-2.63
303	58	38.8	3.2	0.0257	0.0978	3.81	2.97	-2.53
304	57.9	35.3	6.8	0.0407	0.1737	4.26	3.318	-2.48
305	51.3	35.4	13.3	0.0091	0.0399	4.37	3.399	-2.47
306	45.3	29.4	25.3	0.0125	0.0552	4.41	3.434	-2.47
307	49.3	50.7	0	0.0218	0.0176	0.8	0.626	-3.21
308	48.7	48.4	3	0.0844	0.0871	1.03	0.8	-3.1
309	45.9	45.3	8.8	0.0173	0.0286	1.65	1.288	-2.89
310	44.7	42.1	13.2	0.0141	0.0259	1.83	1.415	-2.85
311	40.5	37.7	21.8	0.0523	0.0935	1.79	1.392	-2.86
312	39.9	37.3	22.9	0.0218	0.0394	1.81	1.404	-2.85
313	39	61	0	0.0656	0.0275	0.42	0.325	-3.49
314	38.2	52.9	8.9	0.0290	0.0191	0.66	0.51	-3.29
315	33	45.7	21.4	0.0237	0.0267	1.12	0.87	-3.06

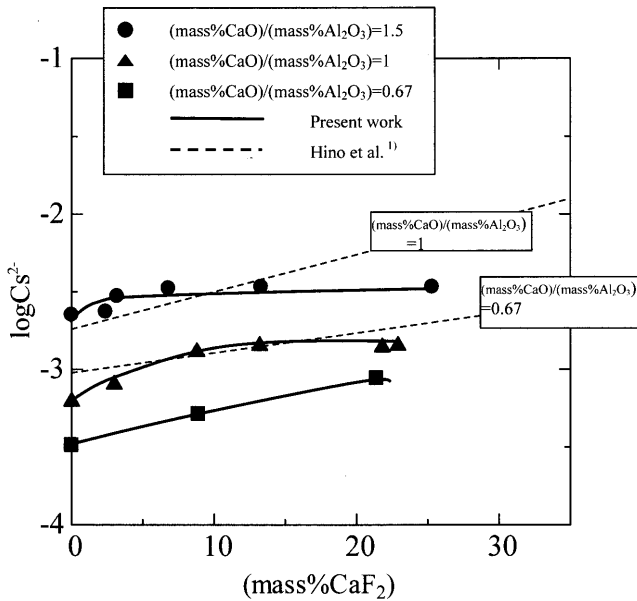


Fig. 4. Effect of CaF₂ addition on the sulfide capacity for the CaO-Al₂O₃-CaF₂ system at 1873K.

の結果は異なる結果となった。

3.3 CaO-Al₂O₃系スラグのC_{S²⁻}に及ぼすCaF₂添加の影響

スラグの脱硫能力に及ぼすCaF₂の影響を調べるため (mass%CaO)/(mass%Al₂O₃)=1.5, 1, 0.67の組成のスラグに種々の量のCaF₂を添加し、C_{S²⁻}を測定した。結果をTable 3, Fig. 4に示す。Hinoらの報告¹⁾と同様にCaF₂添加によりすべての組成でC_{S²⁻}は上昇した。このことからCaF₂は流動性のみならず脱硫能を熱力学的に向上させていることが確認された。しかしながらHinoらの結果がCaF₂添加に伴い一定の傾きでC_{S²⁻}が増加するのに対して、本実験結果はあるCaF₂濃度からC_{S²⁻}は一定の値を示した。更に、スラグ中

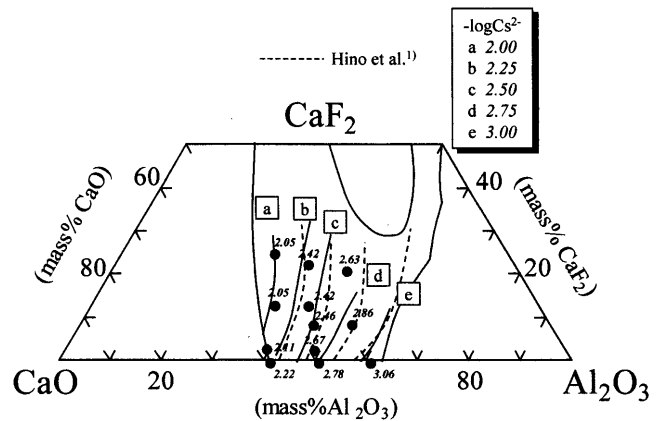


Fig. 5. Iso-sulfide capacity curves in the CaO-Al₂O₃-CaF₂ system at 1873K.

(mass%CaO)/(mass%Al₂O₃)比が小さいほど一定値に至るまでのCaF₂添加量は多く、CaF₂添加によるC_{S²⁻}の上昇も大きい結果となった。この理由の一つとして、(mass%CaO)/(mass%Al₂O₃)比が小さいスラグでは、多くの酸素はネットワークフォーマーであるAlと結合しており、このようなスラグにCaF₂を添加するとAl-Oのボンド構造が切断され、酸素イオンを遊離し易くなる、すなわち塩基度の増大効果が大きくなるというメカニズムが考えられる。

次にCaO-Al₂O₃-CaF₂三元系状態図上に描いた等C_{S²⁻}曲線をFig. 5に示す。また、Hinoら¹⁾により報告されている結果を破線で図中に示した。Hinoらの結果と本実験結果は比較的良く一致している。更にAl₂O₃濃度を一定にしたとき、高Al₂O₃領域ではCaOとCaF₂の置換によるC_{S²⁻}の変化は見られないが、低Al₂O₃領域では重量割合のベースでCaF₂によりCaOを置換するとC_{S²⁻}は減少することが分かる。この事実もまた(mass%CaO)/(mass%Al₂O₃)が小さいス

Table 4. Sulfide capacities of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂ system.

Sample number	CaO (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	SiO ₂ (mass%)	CaF ₂ (mass%)	S in Cu (mass%)	S in slag (mass%)	Ls	Cs ² (×10 ⁻³)	logCs ²
401	60.4	29.4	10.2	0	0.0149	0.0258	1.74	1.35	-2.87
402	57.3	24	8.9	9.8	0.0362	0.0951	2.63	2.04	-2.69
403	50	22.3	8.6	19.1	0.0166	0.0590	3.56	2.76	-2.56
404	49.9	39.2	10.9	0	0.0196	0.0170	0.87	0.67	-3.17
405	49.7	37.9	10	2.3	0.0240	0.0256	1.07	0.84	-3.08
406	48.5	35.9	10.9	4.8	0.0211	0.0246	1.17	0.9	-3.05
407	45.6	34.2	10.2	10	0.0192	0.0244	1.27	0.99	-3.01
408	43.6	33.1	9.5	13.8	0.0312	0.0499	1.6	1.24	-2.91
409	34.3	55	10.7	0	0.0506	0.0097	0.19	0.15	-3.83
410	34.2	52.7	10.5	2.7	0.0800	0.0199	0.25	0.2	-3.72
411	33.3	49.9	10.1	6.7	0.0792	0.0237	0.3	0.23	-3.64
412	31.6	46.1	8.8	13.6	0.0535	0.0187	0.35	0.27	-3.57

Table 5. Sulfide capacities of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO system.

Sample number	CaO (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	SiO ₂ (mass%)	MgO (mass%)	S in Cu (mass%)	S in slag (mass%)	Ls	Cs ² (×10 ⁻³)	logCs ²
501	60.4	29.4	10.2	0	0.0149	0.0258	1.74	1.35	-2.87
502	55.4	29.7	10	4.9	0.0244	0.0589	2.41	1.87	-2.73
503	52.9	28	9.5	9.6	0.0175	0.0513	2.93	2.27	-2.65
504	50.5	26	8.7	14.8	0.0170	0.0631	3.71	2.88	-2.54
505	45.6	23.2	8.1	23.1	0.0343	0.1475	4.31	3.34	-2.48
506	49.9	39.2	10.9	0	0.0196	0.0170	0.87	0.67	-3.17
507	46.9	38.1	10.7	4.4	0.0310	0.0272	0.88	0.68	-3.17
508	45.6	35.9	9.5	9	0.0706	0.0682	0.95	0.75	-3.13
509	44.1	35.7	8.9	13.5	0.0570	0.0600	1.05	0.81	-3.09
510	42.3	33.2	8.1	16.5	0.0424	0.0471	1.11	0.86	-3.07
511	34.3	55	10.7	0	0.0506	0.0097	0.19	0.15	-3.83
512	34.3	52.6	9.4	3.7	0.0698	0.0138	0.2	0.15	-3.82
513	31.7	49.9	9.3	9.2	0.0530	0.0120	0.23	0.17	-3.76
514	30.2	48.4	10.1	11.2	0.0678	0.0171	0.25	0.2	-3.71
515	31.2	43.7	8.8	16.3	0.0907	0.0279	0.31	0.24	-3.63

ラグにおいてCaF₂はC_{S₂}を上昇させるのに効果的であることを裏付けている。

以上からCaF₂添加により脱硫能は向上し、CaF₂が熱力学的観点からも脱硫の促進に有効であることが確かめられた。

3.4 CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグのC_{S₂}に及ぼすCaF₂, MgO添加の影響

CaF₂にかわる脱硫能を向上させる添加剤として、MgOの可能性について検討した。MgO濃度の影響に関しては、CaO-Al₂O₃-MgO系においてHinoら¹⁷⁾により報告されている。また、MgOはCaOと同じアルカリ土類金属酸化物であることから、C_{S₂}を向上させる効果が期待できる。本研究では、CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグにCaF₂およびMgOを添加してC_{S₂}を測定した。結果をTable 4, 5およびFig. 6に示す。本実験において最もCaO濃度の高い61mass%CaO-29mass%Al₂O₃-10mass%SiO₂三元系スラグにMgOを添加するとCaF₂を添加した場合と同程度に上昇し、約20mass%

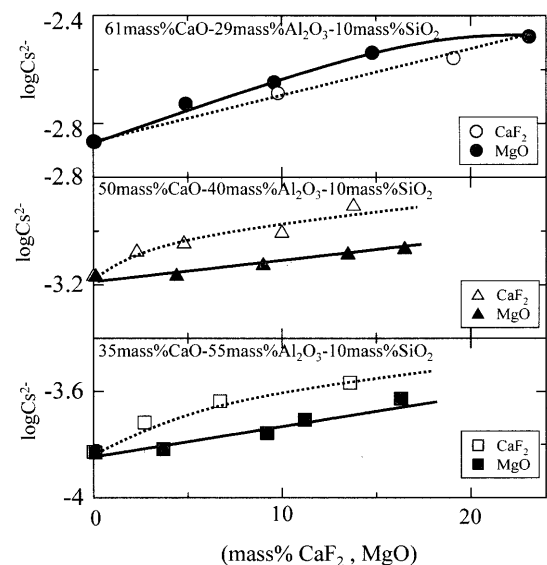


Fig. 6. Effects of CaF₂ and MgO addition on the sulfide capacity for the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system at 1873K.

の添加で $C_{S^{2-}}$ は2~2.5倍になった。一方、より低いCaO濃度(50mass%CaO-40mass%Al₂O₃-10mass%SiO₂, 35mass%CaO-55mass%Al₂O₃-10mass%SiO₂)のスラグにMgO, CaF₂を添加した場合には、CaF₂の添加の方が $C_{S^{2-}}$ を上昇させるのにより効果的であり、すべての組成範囲でCaF₂とMgOが等価ではないことが分かる。実際の二次精錬では、よりCaO飽和に近い組成のフラックスが用いられるが、このような組成範囲でのCaF₂とMgOの影響についても今後の調査が必要と考えられる。

Fig. 7およびFig. 8に、SiO₂濃度を約10mass%一定としてCaO-Al₂O₃-CaF₂およびCaO-Al₂O₃-MgO擬三元系状態図上に描いた等 $C_{S^{2-}}$ 曲線を示す。Al₂O₃濃度を固定してMgOによりCaOを置換すると、特に高Al₂O₃領域において $C_{S^{2-}}$ は減少することが分かる。一方、低Al₂O₃濃度領域では、SiO₂濃度が0mass%のとき(Fig. 5)と同様、SiO₂を10mass%添加した場合でも、CaF₂でCaOを置換しても $C_{S^{2-}}$ はほとんど変化しないことが分かった。CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂四元系スラグでは、SiO₂, Al₂O₃はネットワークを形成している。この場合、低Al₂O₃領域においてはCaF₂がSi-Oのボンド構造を切断することにより塩基度が上昇するため、 $C_{S^{2-}}$ が増大したと考えられる。

3.5 CaO-Al₂O₃-MgO系スラグの $C_{S^{2-}}$ に及ぼすSiO₂添加の影響

高CaO, MgO濃度のスラグは高い脱硫能を有する。そこで、CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO系スラグの $C_{S^{2-}}$ に及ぼすSiO₂濃度依存性について調査した。高CaO, MgO濃度の53mass%CaO-37mass%Al₂O₃-10mass%MgOスラグに種々の量のSiO₂を添加し、 $C_{S^{2-}}$ を測定した。結果をTable 6, Fig. 9に示す。SiO₂添加により $C_{S^{2-}}$ は大きく減少し、約15mass%のSiO₂添加で、添加しない場合の4分の1程度まで減少した。これは、この組成では少量のSiO₂添加により塩基性成分の活量が著しく減少するためと考えられる。

以上から、二次精錬プロセスにおいてCaF₂を用いないCaO-Al₂O₃系スラグによる脱硫を考える場合、日野ら¹⁷⁾により指摘されている通り、スラグを高CaO濃度に保ち、MgOを添加することが有効であることが確認できた。また、製鋼スラグによるSiO₂の混入は極力少なくすることも重要である。

Table 6. Sulfide capacities of the CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ system.

Sample number	CaO (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	MgO (mass%)	SiO ₂ (mass%)	S in Cu (mass%)	S in slag (mass%)	Ls	Cs ²⁻ (×10 ⁻³)	logCs ²⁻
601	52.1	37.5	10.4	0	0.0248	0.0431	1.74	1.36	-2.87
602	51.1	33.9	9.9	5.4	0.0204	0.0250	1.23	0.95	-3.02
603	46	35.1	8.8	10.1	0.0220	0.0170	0.77	0.6	-3.22
604	44.3	32.2	8.5	15	0.0225	0.0108	0.48	0.37	-3.43
605	43.9	31.2	8.4	16.1	0.0181	0.0083	0.46	0.36	-3.45

3.6 鋼中酸素濃度と脱硫能の関係

本実験において測定した各系におけるスラグの $C_{S^{2-}}$ を用いて、鋼中酸素濃度と硫黄分配比の関係を求めた。

鋼中への酸素および硫黄の溶解反応および平衡定数は、

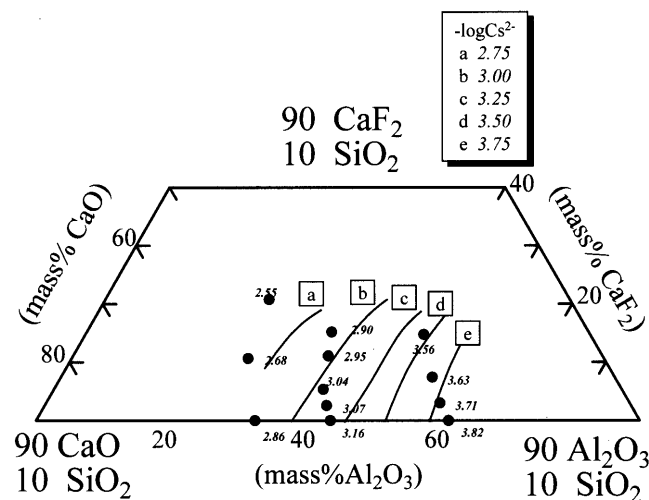


Fig. 7. Iso-sulfide capacity curves in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂ (10mass%SiO₂) system at 1873K.

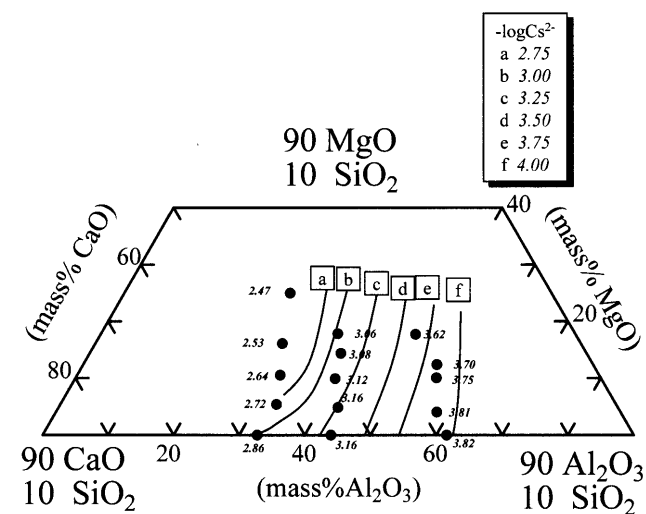


Fig. 8. Iso-sulfide capacity curves in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO (10mass%SiO₂) system at 1873K.

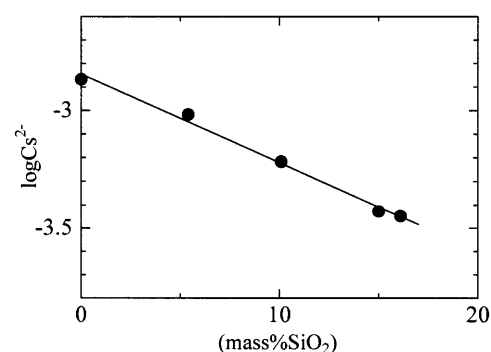


Fig. 9. Effect of SiO₂ addition on the sulfide capacity for the 53mass%CaO-37mass%Al₂O₃-10mass%MgO system at 1873K.

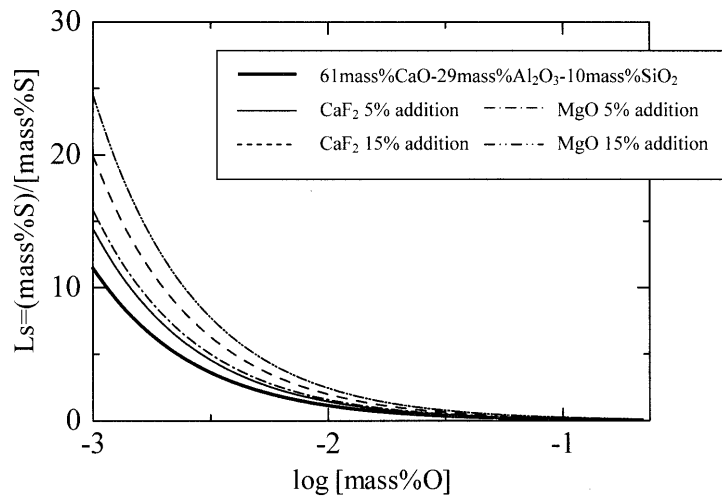


Fig. 10. Relationship between the sulfur distribution ratio and the oxygen content in steel. [CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂(MgO) system]

以下のように表される。

$$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \underline{\text{O}} \dots\dots\dots (9)$$

$$\log K_8 = \frac{a_{\text{O}}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{6070}{T} + 0.210^{(8)} \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) = \underline{\text{S}} \dots\dots\dots (11)$$

$$\log K_{10} = \frac{a_{\text{S}}}{P_{\text{S}_2}^{1/2}} = \frac{6535}{T} - 0.964^{(8)} \dots\dots\dots (12)$$

実操業においては鋼中酸素および硫黄濃度は十分に低く、他成分の影響もないものとする、以下の関係式が成り立つ。

$$C_{\text{S}^{2-}} \cdot \frac{K_8}{K_{10}} = \left[(\text{mass}\% \text{S}) \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{S}_2}} \right)^{1/2} \right] \cdot \left[\frac{[\text{mass}\% \text{O}] \left(\frac{P_{\text{S}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2}}{[\text{mass}\% \text{S}] \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{S}_2}} \right)^{1/2}} \right] = L_s \cdot [\text{mass}\% \text{O}] \dots\dots\dots (13)$$

$$\log C_{\text{S}^{2-}} = \log(L_s \cdot [\text{mass}\% \text{O}]) - 0.926 \quad (1873\text{K}) \dots\dots\dots (14)$$

(14)式より求めたCaO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂(MgO)系スラグにおける鋼中酸素濃度と硫黄分配比の関係をFig.10およびFig.11に示す。二次精錬時の鋼中酸素濃度は10ppm程度である。本実験で最もCaO濃度の高いCaO-Al₂O₃系スラグに製鋼スラグから10mass%程度のSiO₂が混入したスラグを考えた場合、15mass%のMgO添加でL_s>25となる。この脱硫能は、溶鋼1トンをスラグ50kgで処理している場合、鋼中硫黄濃度が約50ppmから23ppm以下に達することを示している。同様な条件で、CaOおよびMgO濃度共に高い53mass%CaO-27mass%Al₂O₃-10mass%MgOスラグを用いた場合、脱硫後の鋼中硫黄濃度は32ppm程度である。このスラグ中への製鋼スラグによるSiO₂混入量が5~15mass%であった場合、鋼中に硫黄は36~43ppm留まることになる。

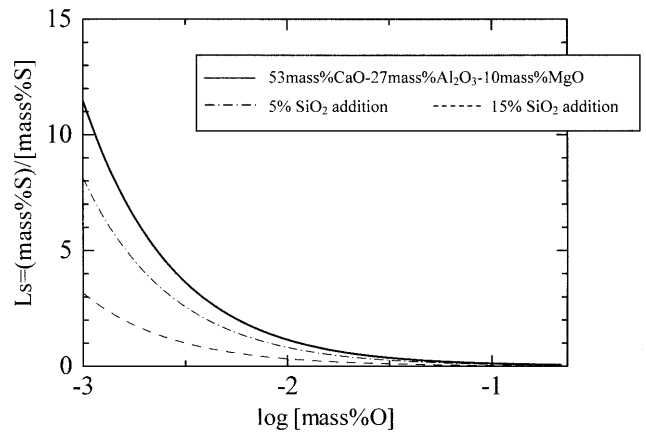


Fig. 11. Relationship between the sulfur distribution ratio and the oxygen content in steel. [CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO system]

次に、硫黄を50ppm含む1トンの溶鋼に対し、脱硫により[mass%S]<10ppmを達成するために必要なスラグ量を見積もった。結果をTable 7に示す。ただし、鋼中酸素濃度は10ppmとする。この結果より、CaO-Al₂O₃-MgO系スラグにおいて、SiO₂が15mass%混入すると、同じ脱硫効果を得るためのスラグ量は約4倍に増加する。また、61mass%CaO-29mass%Al₂O₃-10mass%SiO₂スラグでは、5mass%のMgO添加で約4分の1、15mass%のMgO添加で約半分のスラグを低減できることが分かった。

4. 結言

スラグ-メタル平衡によりCaO-Al₂O₃-CaF₂系、CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂系およびCaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO系スラグのC_{S²⁻}を測定し、以下の知見を得た。

(1) 1673~1873Kにおける鋼中硫黄の溶解反応の平衡定数として、

Table 7. Relationship between the slag composition and the slag amount when the steel is desulfurized from 50 to 10 ppm at 1873K.

Slag	Ls	Slag amount(kg)
60mass%CaO-40mass%Al ₂ O ₃	18.9	211
60mass%CaO-40mass%Al ₂ O ₃ (CaF ₂ 20% addition)	28.6	140
50mass%CaO-50mass%Al ₂ O ₃	5.3	758
50mass%CaO-50mass%Al ₂ O ₃ (CaF ₂ 20% addition)	11.9	337
40mass%CaO-60mass% Al ₂ O ₃ (CaF ₂ 0% addition)	2.8	1443
40mass%CaO-60mass% Al ₂ O ₃ (CaF ₂ 20% addition)	7.0	568
61mass%CaO-29mass%Al ₂ O ₃ -10mass% SiO ₂	11.4	350
61mass%CaO-29mass%Al ₂ O ₃ -10mass%SiO ₂ (CaF ₂ 5% addition)	14.5	275
61mass%CaO-29mass%Al ₂ O ₃ -10mass%SiO ₂ (CaF ₂ 15% addition)	19.8	202
61mass%CaO-29mass%Al ₂ O ₃ -10mass%SiO ₂ (MgO 5% addition)	15.8	253
61mass%CaO-29mass%Al ₂ O ₃ -10mass%SiO ₂ (MgO15% addition)	24.6	162
50mass%CaO-40mass%Al ₂ O ₃ -10mass% SiO ₂	5.7	699
50mass%CaO-40mass%Al ₂ O ₃ -10mass% SiO ₂ (CaF ₂ 15% addition)	11.0	364
50mass%CaO-40mass%Al ₂ O ₃ -10mass% SiO ₂ (MgO15% addition)	7.0	568
35mass%CaO-55mass% Al ₂ O ₃ -10mass%SiO ₂	1.4	2933
35mass%CaO-55mass%Al ₂ O ₃ -10mass% SiO ₂ (CaF ₂ 15% addition)	2.4	1653
35mass%CaO-55mass%Al ₂ O ₃ -10mass% SiO ₂ (MgO15% addition)	1.9	2066
53mass%CaO-37mass% Al ₂ O ₃ -10mass%MgO	11.4	350
53mass%CaO-37mass%Al ₂ O ₃ -10mass%MgO(SiO ₂ 5% addition)	7.9	505
53mass%CaO-37mass% Al ₂ O ₃ -10mass%MgO(SiO ₂ 15% addition)	3.2	1263

$$\log K = \frac{9047(\pm 1192)}{T} - 2.797(\pm 0.670)$$

なる関係を得た。

(2) CaO-Al₂O₃-CaF₂系およびCaO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂系スラグ中のCaF₂は、スラグの流動性のみならず脱硫能を熱力学的に向上させていることが分かった。

(3) CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグによる脱硫を考える場合、高CaO濃度においてCaF₂のかわりにMgOを添加することは有効である。

(4) CaO-Al₂O₃-MgO系スラグは高い脱硫能が得られるが、SiO₂が混入すると著しく脱硫能は低下する。

(5) 二次精錬において、61mass%CaO-29mass%Al₂O₃-10mass%SiO₂にMgOを15mass%添加したスラグは、L_s>24の脱硫能が期待できる。

なお、本研究は、新日本製鐵(株)の援助により行われた。ここに深く感謝いたします。

文 献

- M.Hino and S.Ban-ya: Ultra High Purity Base Metals, The Japan Institute of Metals, Sendai, (1994), 390.
- C.J.B.Fincham and F.D.Richardson: *J. Iron Steel Inst.*, **178** (1954), 4.
- Slag Atlas, 2nd Ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995), 90.
- E.T.Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, (1980), 7.
- T.Sata, T.Sasamoto and K.Matsumoto: *High Temp. High Press.*, **14** (1982), 399.
- T.Wakasugi and N.Sano: *Metall. Trans. B*, **20B** (1989), 431.
- D.J.Min and N.Sano: *Metall. Trans. B*, **19B** (1988), 433.
- J.H.Rai and N.W.Gregory: *J. Phys. Chem.*, **74** (1970), 529.
- J. Phys. Chem. Ref. Data, 4th ed., NSRDS, Washington, D.C., (1998), 733.
- Y.Tago, Y.Endo, K.Morita, F.Tsukihashi and N.Sano: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 127.
- M.Tanahashi, N.Mouri, S.Iwahori, T.Fujisawa and M.Yamauchi: *Shigen-to-Sozai*, **115** (1999), 257.
- Q.Han, X.Zhang, D.Chen and P.Wang: *Metall. Mater. Trans. B*, **19B** (1988), 617.
- Steelmaking Data Sourcebook, The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Publishers, New York, (1988), 82.
- K.Sano and H.Sakao: *J. Jpn. Inst. Met.*, **19** (1955), 655.
- G.K.Sigworth and J.F.Elliott: *Can. Metall. Q.*, **13** (1974), 455.
- B.Ozturk and E.T.Turkdogan: *Met. Sci.*, **18** (1984), 299.
- M.Hino, S.Kitagawa and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 34.
- Steelmaking Data Sourcebook, The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Publishers, New York, (1988), 33, 254.