

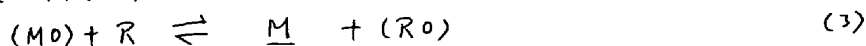
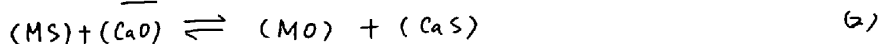
討3

スラグ-炭素飽和溶鉄間のS移行に関する一考察

東北大学鉄鋼製錬研究所 徳田昌則, ○大谷正康

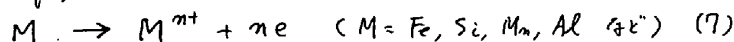
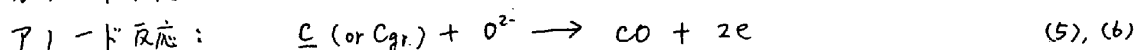
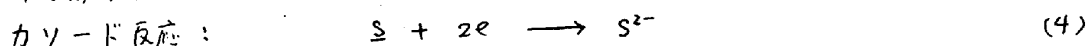
1. 緒言

鉄鋼製錬の基礎反応を解明する研究は従来から数多く行われており、それらは平衡論的研究と速度論的研究に大別される。前者は基礎反応の平衡関係、たとえば $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のSiあるいはSの分配平衡については豊富なデータが蓄積されている。一方、後者するわけ反応機構、速度などを扱う分野の研究はかなり遅れ、近年にいたり漸次活発となったが、その詳細な点についてはなお不明の点が多い。たとえば Derge¹⁾ によると脱Sはつぎの(1)~(3)が連続的に起こる反応である。



ここに $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \dots$, $\text{R} = \text{C}, \text{Si}, \text{Mn}, \text{Al}$ など。

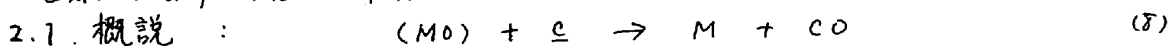
このような考え方は多元系反応を考察する場合、必ずしも十分にその機構を説明し得なかった。その後溶融スラグのイオン性を考慮し、Ramachandran²⁾はつぎのような電気化学的観点から反応機構を考察した。すなわち、



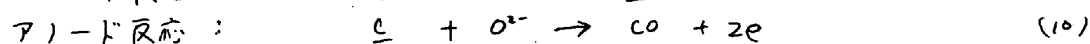
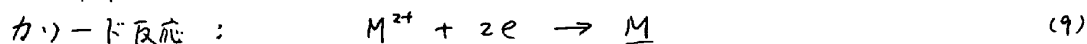
(4)~(7)に示すような反応式により、分子論的立場からは説明し得ない化学量論的關係を明解に説明した。

かかる観点から筆者らは、スラグ-メタル間の諸元素の移行過程を電気化学的に考察しており、その一環としてS移行に関する考察を行い、従来の研究結果に適用し、あわせて問題点の抽出を試みた。

2. 電気化学的研究の基礎的事項



の反応を2つの単位反応



に分解して考える場合、界面で反応が進行するということは(9), (10)の電位と系の混成電位との差の一部または全部が駆動力となり、電流が流れることに対応する。いまカルソードまたはアノード反応が進行しているときに、拡散過程が非常に早く電荷移動律速の場合にはカルソード反応電流密度 i_c と過電圧 η の関係はつぎのごとく表わされる。

$$i_c = i_0 \exp \left\{ \alpha z F / RT \cdot \eta \right\} - i_0 \exp \left\{ (1-\alpha) z F / RT \cdot \eta \right\} \quad (11)$$

$$\eta = e - E_i$$

e : 反応している電極の電位, E_i : 平衡電位, i_0 : 交換電流密度, α : 遷移係数, z : 価電数
カルソード電極が十分大きい場合、すなわち $\eta \ll -2.3 RT / z F$ のとき

$$i_c = i_0 \exp \left(- \alpha z F / RT \cdot \eta \right) \quad (12)$$

1). G. Derge, W.O. Philbrook & K.M. Goldman: Trans. A.I.M.E. 188 (1950) 1111, 200 (1954) 534.

2). S. Ramachandran, T.B. King, & N.J. Grant: ibid., 206 (1956) 1550.

または

$$\eta = a + b \lg i_c$$

が成立する。一方電荷移動過程が非常に速く無視でき、拡散律速の場合には

$$i_c = -zFD \cdot C^* - C/\delta \quad (14)$$

i_c : 限界電流密度, D : 拡散係数, δ : 拡散境界の厚さ, C, C^* : バルブ, スラッグ-メタル界面濃度
(12) 式より分極の程度が大きくなるにつれて i_c は増加するが, 反応に参与する物質は拡散により遅ばれるため, 反応速度の増加にも限度があり (14) 式で示される限界電流におちつく。以上から反応の律速過程が拡散か界面反応かは i_c に対する反応電流の割合合いを調べることによって論ずることができる。

2.2 平衡電位の算定: かかる電気化学的考察を始めるにあたっては各反応の分極曲線 (11) 式の関係) が知られていなければならないが, 現時点では実験的に明白でなく, 必要な E_i, i_0, i_c などとは推定せざるを得ない。ここでは当面必要な E_i の算定を行なう。

たとえば (9) 反応の単極電位はつぎの Nernst の式で表わされる。

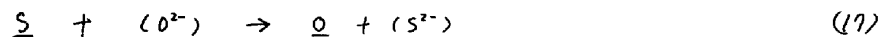
$$E_M = E_M^\circ + RT/2F \cdot \ln a_{M^{2+}}/a_M \quad (15)$$

したがって, 単極電位を求めるにはその反応の標準単極電位 E_M° と両相界面における活量比を決定しなければならない。以下酸素電極を基準にとり, 脱S反応に参与する諸元素に対する単極電位を評価する。

すなわち, $\frac{1}{2} O_2 + 2e \rightarrow O^{2-} \quad (16)$

の反応の ΔG° および標準単極電位 E° をゼロとする。

1) S の標準単極電位: Froberg³⁾ は塩基性スラッグにおける脱S反応について解析し, つぎの反応式に対する平衡定数を (18) の如く定めた



$$\lg (1/K_S) = \lg (f_{S^{2-}} \cdot N_{S^{2-}} [\%O] / f_{SO} \cdot N_{SO} [\%S]) = -6.682/T + 1.8606 \quad (18)$$

ただし $N_{SiO_2} < 0.7$ で $f_{O^{2-}}/f_{S^{2-}} \sim 1$

これが高炉系スラッグに対しても適用し得るものとし, (17) 反応の標準自由エネルギー変化を求め

る。 $\Delta G_{(17)}^\circ = -RT \ln (1/K_S) = 30,570/T - 8.512 T \quad (19)$

さらに $\frac{1}{2} O_2 = O$

$$\Delta G_{(20)}^\circ = -28,200 - 0.69 T \quad (20)$$

(16), (17), (20) 式より $S + 2e \rightarrow S^{2-} \quad (21)$

に対して $\Delta G_{(21)}^\circ = 58,570 - 7.822 T \quad (22)$

(22) 式より求められる電位が (16), (21) 反応の標準単極電位の差に等しいとすれば

$$E_S^\circ = E_S^\circ - E_O^\circ = -\Delta G_{(21)}^\circ/2F = -1.269 + 1.695 \times 10^{-4} T \quad (23)$$

同様に求めていくつもの反応に関する E_i° を表1に示した。

(2) 諸反応の単極電位: まず $A_{H_2O} = A_{M^{2+}} \cdot A_{O^{2-}} \quad (24)$

の前提が成立するものとする。これは分解電圧が標準単極電位差に等しいという仮定に対応する。つぎに $A_{O^{2-}}$ を評価する。Froberg³⁾ によれば, 塩基度の低い場合, CaO-SiO₂ 系スラッグに対して

$$\lg N_{O^{2-}} = 10,000/T + 2.18 (\sum m^+ / \sum k) - 10.88 \quad (25)$$

ここに $\sum m^+ = M_{CaO} + M_{MgO} + M_{FeO} + \dots$, $\sum k = M_{SiO_2} + 2M_{Al_2O_3} + 2M_{P_2O_5} + \dots$ である。この関係は $\sum m^+ / \sum k = 0.8 \sim 1.4$ の範囲で $f_{S^{2-}}/f_{O^{2-}} = \text{一定}$ の仮定の下で成立するとしている。ここでは, $\sum k = M_{SiO_2} + M_{Al_2O_3}$ とし一般の高炉系スラッグにも適用し得るものとし, また $A_{O^{2-}}, A_{S^{2-}}$ の代りに $N_{O^{2-}}, N_{S^{2-}}$ を各々用いる。

3). M. G. Froberg: Archiv Eisenhüttenwesen, 32 (1961) 597.

(17) 反応に関与する species について (14) 式より限界電流を推定することができ、その結果 S^{2-} に対して $300 \sim 500 \text{ mA/cm}^2$ 程度の値が得られる。

3. 電気化学的考察

3-1. Ramachandran - King の研究²⁾: 彼等の結果の 1 例を図 1 (a) に、また界面反応が律速過程になるとして、メタルおよびスラグのバルク濃度を基礎に (15) 式により算出した各反応の単極電位 E_i の変化の様相を図 1 (b) に示した。さらに同図には、界面での平衡が成立している場合 (物質移動律速) に予想される E_s の変化をも点線で示してある。これら E_i の変化に対応する界面における分極状態を schematic に示したものが図 2 である。

反応開始時にはスラグ中に殆ど S が含有されているため A_s/N_s が大きく、 E_s は極めてカソード性であり、反応電位 (反応界面におけるメタルの電極電位) e^0 も高い。このためアノード反応として (5) 式のみならず、(17) 式の諸反応も進行し、これらアノード電流の総和が脱 S 反応のカソード電流に等しくなる。10 分後には E_s は低下し、それに伴う反応電位は e^0 のように降下するため E_{Si} , E_{Fe} は相対的に高くなり逆にカソード反応が優勢となって Si および Fe がメタル化する。50 分後では、 E_s は殆ど反応電位 e^0 に一致し、 E_{Si} が僅かに e^0 よりも高く SiO_2 の還元のみが進行する。 SiO_2 の還元によるメタル中 As の漸増により E_{Si} も漸次低下する。これに伴って e^0 も低下する。

その低下に見合う程度に脱 S 反応が進行する。したがって、この段階で e^0 を急速に下げ S のカソード反応を促進するには、 SiO_2 の還元を促進せしめ E_{Si} を急速に低下させることが必要である。なお図 1 (b) では E_{Si} , E_s , E_{Fe} の関係は必ずしも図 2 と一致していないが、 E の計算に用いた諸数値の喰い違いによるものと考えられる。また反応初期に、短時間で界面において S に関する分配平衡 (最低限 $(S)/a_s = 10$ と見做った) が達成され S^{2-} の拡散が律速となる場合、 E_s の変化は図 1 (b) の点線の如く走向を取ると予想される。この場合は e^0 でさえ -0.85 V 以上になることは考えられず、 Si や Fe の動向は説明できない。したがって、この場合は拡散過程の総括反応速度に対する寄与は十分に小さいと考えられる。

3-2. 速度定数と塩基度の関係: メタル→スラグの S の移行反応を 1 次反応として扱った場合の速度定数と塩基度の関係を従来の報告を総括して図 3 に示した。塩基度には $(Na_2O + Na_2O + Na_2O)/SiO_2$ を用いた。図で両者の関係は 4 つのグループに分類される。すなわち $CaO (MgO) - SiO_2 - Al_2O_3$ 3 元素, $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ 4 元素, CaF_2 もしくは Na_2O 添加系である。図の縦軸には S の移行速度を電流値に換算した値も併示してある。 S^{2-} の限界電流値を $300 \sim 500 \text{ mA/cm}^2$ とすれば、図より $CaO -$

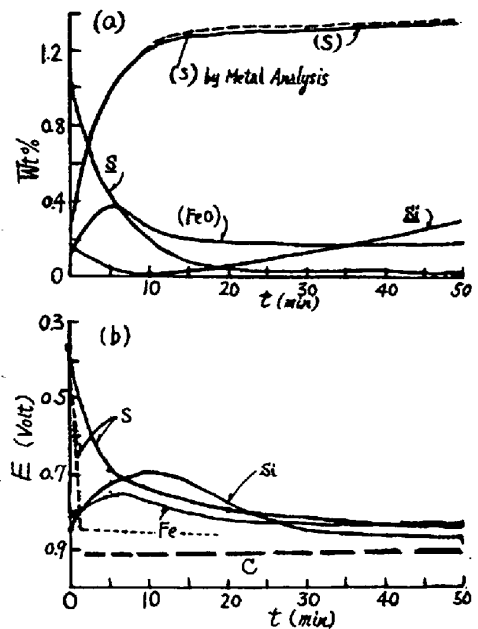


図1 各物質の濃度変化 (a) および電極電位の変化 (b) (1505°C , $CaO = 48\%$, $Al_2O_3 (21\%)$, $SiO_2 = 31\%$)

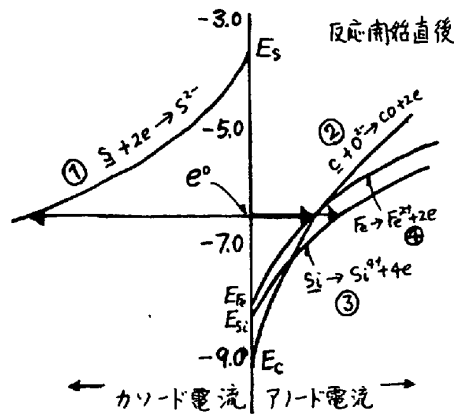
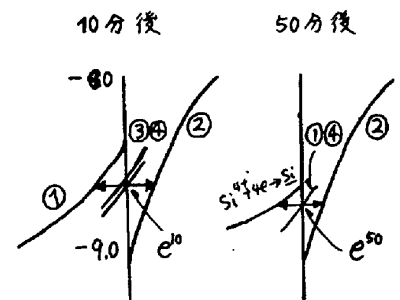


図2 脱 S 反応時のスラグ-メタル界面における分極状態 (Schematic)



$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系および塩基度 ~ 1 以下の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系では界面反応が主要な律速過程を構成し、他の系では物質移動過程が重要であると考えられる。とくに CaF_2 , Na_2O 添加系では反応電流は限界電流値をはるかに上回り、反応速度増大に伴う CO ガスによる攪拌の相乗的促進効果存続の可能性が指摘される。

4. 高炉条件への適用における問題点

出鉄時の脱鉄およびスラグ成分を ($\%\text{SiO}_2$) = 34.2, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.76$, $\%\text{Si} = 0.65$, $\%\text{S} = 0.043$, $\%\text{C} = 4.39$, $\%\text{S}^{2-} = 0.96$ として、高炉炉床における E_s , E_{Si} , E_c を計算すると各々、 -0.858 , -0.880 , -0.925 V となり、図 1(b) の末期の状態と対応させることができる。すなわち、 $a_s/a_{s^{2-}}$ の値が相対的に小さいため E_s は低く脱 S 反応に対する駆動力が小さく、反応速度は小さい。これを増大させるには前述の如く E_c の低下をはかるか、 $a_s/a_{s^{2-}}$ を上げて E_s を高めることが必要である。

最後に従来の脱 S に関する実験室的な研究成果を高炉条件の反応に適用するに際し、配慮すべき 2, 3 の問題点を指摘し、今後の研究のために考察の指針とした。

最後に従来の脱 S に関する実験室的な研究成果を高炉条件の反応に適用するに際し、配慮すべき 2, 3 の問題点を指摘し、今後の研究のために考察の指針とした。

i) シレゲルの選択 一般の実験条件では、メタル中の初期 S 値として $0.5 \sim 1\%$ が採用されており、実験終了時の S 値がほぼ $0.05 \sim 0.1\%$ である。一方高炉の出鉄時 S は最大 0.05% 程度であるから、実験室的な研究は出鉄時の約 10 倍高い S レベルで行われる。一般の化学反応で、反応物質の 10 倍程度の濃度の相違は反応機構に重大な変化を生じると考えられるが、脱 S 反応の如き、不均一反応でしかも界面化学反応速度と物質移動速度に大差がある場合、総括反応の機構(律速過程)は大きな影響を受けると考えられる。事実羽田野⁴⁾の実験によれば同一スラグ組成で S レベルの相違(12 倍)により速度定数は約 5 倍程度変化している。

ii) CO 発生速度 S レベル選択の条件と関連し、 CO 発生量の多い条件では CO 発生に伴う界面の乱れにより拡散過程の寄与が異なり、総括反応の機構が変わってくる。羽田野⁵⁾の S^{35} オートラジオグラフによる結果では $\sim 0.2\text{ cc/sec}$ の発生速度では界面に乱れは無いが 0.7 cc/sec では CO 気泡による乱れがかなり生じている。

iii) スラグ側の S 濃度の影響 一般にスラグ中の初期 S^{2-} 値はほぼゼロにとらわれているため、反応初期の E_s は極めて高く、反応速度も非常に大きいと考えられる。反応が開始すると、スラグ側に S^{2-} が急速に蓄積され、 E_s も急激に低下する。したがって反応律速として評価する場合、 E_s のこの急激な低下を考慮に入れる扱いをしなければならぬ。しかも、多くの場合、 E_s の急激な低下は他の元素(Si , Fe など)の移動をも伴うため、初期段階の速度からメタル $\rightarrow$ スラグへの真の反応速度定数を求めることは困難であり、他の研究方法を必要とする。

5. 結言

脱 S 反応に関し電気化学的考察を中心として論述したが、律速段階については一義的に論ずることはできず、実験条件により、さらには反応の進行につれても律速段階は変化すると考えられる。したがって抽出した問題点を含め、より厳密な実験条件下の研究が俟たれるところである。

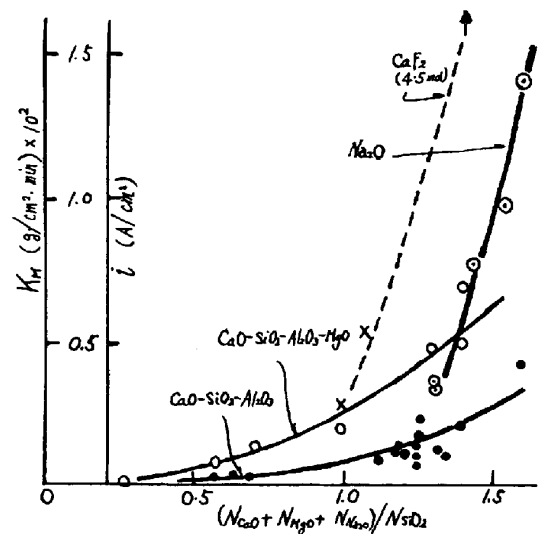


図3 脱S速度、反応電流と塩基度の関係(1500°C)

4) 羽田野 道春 : 学振第59委員会 高炉反応グループ第5回会議資料
5) 茅塚正博, 徳田昌則, 大谷正康 (1968)