

論 文

UDC 669.046.58 : 669.046.546.2 : 541.127

CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグによる溶鉄の脱硫速度と界面現象*

竹内栄一**・岸本 誠***・森 克巳****・川合保治****

Rate of Desulfurization of Liquid Iron by CaO-SiO₂-Al₂O₃ Slag and Interfacial Phenomena

Ei-ichi TAKEUCHI, Makoto KISHIMOTO, Katsumi MORI, and Yasuji KAWAI

Synopsis:

The rate of desulfurization of liquid iron in an alumina crucible by CaO40%-SiO₂40%-Al₂O₃20% slag was studied at about 1550°C. At the same time, the change of interfacial tension during desulfurization was examined by the X-ray photography.

The rate of desulfurization increased in order of pure iron, iron containing silicon, and iron saturated with carbon. From the analysis of experimental results by the rate equation of the mixed-controlled reaction model, it was found that the partitioning of sulfur between liquid iron and slag at the interface reached its equilibrium one in the case of liquid iron without carbon and not in the case of liquid iron containing carbon. This indicates that the rate controlling step is the mass transfer in the former and the chemical reaction in the latter.

The overall rate constants ranged from 9.2×10^{-6} to 4.9×10^{-4} cm/sec.

The interfacial tension increased monotonously with the progress of desulfurization and showed no abnormal change. It decreased remarkably with increase of the activity of sulfur in liquid iron.

1. 緒 言

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグによる溶鉄の脱硫反応については、これまでに数多くの研究がなされてきたが、脱硫速度についての見解は必ずしも明確になつていないと言えない。

スラグによるC飽和溶鉄の脱硫速度が物質移動律速であるとする研究者は、脱硫速度に対して攪拌の影響があること、反応の活性化エネルギーが拡散の活性化エネルギーに近いことなどを根拠にしている。その場合、溶鉄側におけるSの移動律速とする見解¹⁾、スラグ側におけるSの移動律速とする見解^{2)~5)}、さらには同時に進行するSiの移動の影響が大きいとの見解⁵⁾など様々である。

一方、溶鉄にSi, Alのような脱酸元素を添加すると脱硫速度が促進されること⁶⁾、酸性スラグの場合に反応次数が1より小さいこと⁷⁾などより化学反応律速を支持する報告もある。最近、芦塚ら⁸⁾は脱硫反応の速度定数がスラグ中の a_{CaO} に比例することなどを見出し、溶鉄中にSi, Alが少ない場合にはCOガス発生反応が律速

であり、Si, Alが多いとスラグ中のSの拡散律速になると報告している。

スラグによるC飽和溶鉄反応の機構に関する研究として著名なのはRAMACHANDRANら⁹⁾の研究で、彼らはCaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグによるSiあるいはAl含有C飽和溶鉄の脱硫反応は水溶液における金属の腐食反応と同様な電気化学的反応として進行することを示した。すなわち、脱硫反応に伴う他の成分の変化(溶鉄中のSi, スラグ中のFeなど)、COガス発生量を測定し、陰極反応($\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$)、陽極反応($\text{C} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2e$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$, $\text{Si} \rightarrow \text{Si}^{4+} + 4e$ など)が系全体として電気的中性を保ちながら同時に進行していることを明らかにした。その際、律速段階と見なしうような特定の素過程は認められなかつたと述べているが、Si, Alを含まない溶鉄のCaO-Al₂O₃スラグによる脱硫実験のデータについての検討結果より $\text{C}(\text{C}_{gr.}) + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2e$ の陽極反応に支配されている可能性が強いと推定している。

RAMACHANDRANらの実験結果についてHEMPTINNEら¹⁰⁾はイオンの拡散と不可逆化学反応のcoupling現象

* 昭和51年6月本会九州支部講演大会にて発表 昭和52年10月24日受付 (Received Oct. 24, 1977)
 ** 九州大学大学院(現:新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Graduate School, Kyushu University, Now Hirohata Works Nippon Steel Corp.)

*** 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

**** 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 813)

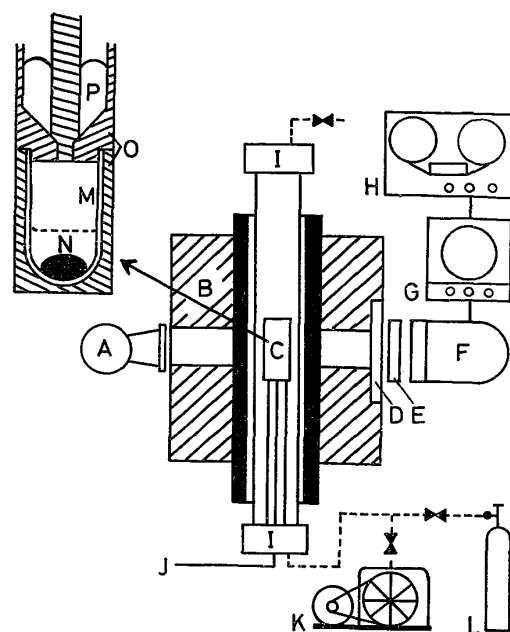
と見なし、反応の駆動力はCOガス発生反応であるとして解析した。Lu¹¹⁾は不可逆過程の熱力学における同時反応の現象論方程式にもとづく解析法を提出している。また、徳田¹²⁾は電気化学的反應の速度の解析における混成電位の概念の重要性を強調し、反応速度式を示している。しかしながら、これらの速度式を利用するには各素反応の化学反応速度定数や多成分系における拡散係数、さらには分極曲線が必要であるが、そのようなデータが不足している現状では、これらの速度式の利用は困難であり、より単純化された表現の速度式を使用せざるを得ない。

ところで、従来のCaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグによる溶鉄の脱硫反応の実験のほとんどがC飽和溶鉄についての実験であつて、必然的にCOガス発生を伴い、現象が複雑なため結果の解析を困難にしている。よつて本研究では炭素を含まない溶鉄の脱硫速度を測定し、その解析結果と炭素を含有する場合の脱硫速度との比較検討を試みた。またスラグによる脱硫反応あるいは複硫反応の際、スラグ-溶鉄の界面状態が異常になる（界面張力の著しく低い状態がつづく）ことが報告^{13)~16)}されているので、本研究においても、このことを確かめるため透過X線による写真撮影あるいはX線テレビ観察により脱硫反応の進行時における界面状態の観察を行なつた。

2. 実験方法

純鉄（電解鉄）、Si 0.16~0.96% 含有の鉄およびC 3.3~4.8% 含有の鉄にSを0.1~1.14% 添加した試料を1545~1570°Cにおいて、CaO 40%-SiO₂ 40%-Al₂O₃ 20% スラグより脱硫した場合の速度ならびに脱硫に伴う界面張力の変化の測定を行なつた。またC飽和溶鉄の脱硫速度についても若干の実験を行なつた。

実験装置をFig. 1に示す。試料の加熱溶融にはシリコニット抵抗炉（均熱帯±3°C、50mm）を使用した。X線の透過をよくするため炉体の中央部に径50mmの孔をあけた。反応管はアルミナ管（内径60mm、長さ1000mm）で、その上下に真鍮製水冷キャップを取付け雰囲気調整できるようにした。水冷キャップには試料採取用窓、ガス導入および排出管、熱電対挿入管、遠隔操作のためのピンなどが取付けてある。鉄およびスラグ溶解るつぽをFig. 1の左上に示す。アルミナるつぽ（内径30mm、高さ50mm）中で鉄試料（10g前後）を溶解、実験温度に保持しておき、上部の黒鉛るつぽ中で溶解したスラグ（30あるいは40g）を、遠隔操作によりストッパーを引きあげ溶鉄上に滴下させた。適当時間間隔で溶鉄試料0.5~1gを石英細管中に吸引採取した。ま



A: X-ray source B: SiC furnace C: Assembly of crucible D: Water-cooled plate E: X-ray film F: X-ray TV camera G: TV monitor H: V.T.R. I: Water-cooled cap J: Thermocouple K: Rotary pump L: Ar gas M: Alumina crucible N: Liquid metal drop O: Graphite P: Li-liquid slag

Fig. 1. Experimental apparatus.

た2, 3の実験ではスラグ試料を銅棒に付着採取した。

実験はすべてArガス気流中で行ない、実験時間は約1h、実験温度1540~1570°Cで反応管の下方からるつぽ底部に挿入した熱電対により温度調節をした。

溶鉄滴の形状は医療用X線発生装置により撮影した。X線源と試料間の距離は1200mm、試料とフィルム間の距離は200mmで炉体とフィルムカセット間に水冷銅板を挿入してフィルムカセットの加熱を防いだ。撮影条件はX線出力120kVP、150mAで露出時間(1.0+1.0)sである。フィルムカセットを遠隔操作により移動させ1枚のフィルム（富士X線フィルム400IX）に6コマ撮影した。撮影以外の時にはX線テレビカメラにより溶鉄滴の形状変化、気泡発生状況を観察した。

界面張力の値はX線フィルムに撮影した溶鉄滴の最大直径および最大直径までの高さを読取顕微鏡により測定し、BASHFORTHおよびADAMSの表¹⁷⁾を利用して算出した。

鉄試料は電解鉄にFeS、SiあるいはCを配合し、アルミナるつぽにいれ、Arガス雰囲気中で高周波電気炉により溶製したもので、1回の実験に約10g使用した。スラグは試薬級CaCO₃、SiO₂、Al₂O₃を40%:40%:20%配合、黒鉛るつぽ中タンマン炉により溶製したもので、1回の実験に30gあるいは40g使用した。

採取試料の化学分析法としては、鉄中のSは燃焼中和

Table 1. Experimental results of desulfurization.

Exp. No.	Temp. (C)	Time (min)	wt (g)	Metal		[O], [Si], [C]	Remarks
				[% S] ₀	[% S] _f		
A-1	1 570	67	13.49	0.15	0.13	[ppmO]=1 420→10 [%C] ₀ =0.05 [ppmO]=950→50	(%S) _f =0.019, (%Fe) _f =0.16
2	1 570	58	12.51	0.42	0.36		(%S) _f =0.027, (%Fe) _f =0.21
3	1 555	60.4	16.37	0.48	0.42		(%S) _f =0.08, (%Fe) _f =0.23
4	1 550	70	5.40	0.70	0.44		
5	1 550	69	7.93	0.71	0.48		
6	1 560	69	17.97	0.30	0.26		(%S) _f =0.05, (%Fe) _f =0.25
B-1	1 570	70.5	15.53	0.37	0.30	[%Si] ₀ =0.16→0.26 [%Si] ₀ =0.26→0.34 [%Si] ₀ =0.26→0.32 [%Si] ₀ =0.27→0.33 [%Si] ₀ =0.28→0.38 [%Si] ₀ =0.43→0.42 [%Si] ₀ =0.86→0.79 [%Si] ₀ =0.86→0.82 [%Si] ₀ =0.96→0.95	(%S) _f =0.028, (%Fe) _f =0.19
2	1 565	61.5	8.16	0.47	0.30		
3	1 550	70	10.66	0.47	0.32		
4	1 560	62.3	9.60	0.81	0.58		
5	1 555	61	9.08	0.82	0.49		
6	1 555	61.8	11.74	0.13	0.074		
7	1 560	65	9.80	0.68	0.39		
8	1 555	65	8.40	0.68	0.31		
9	1 550	65	12.06	0.13	0.091		
C-1	1 555	62.5	9.57	1.14	0.34	[%C] ₀ =3.27 [%C] ₀ =3.41 [%C] ₀ =4.79 [%C] ₀ =3.19 [%C] sat. [%C] sat.	Graphite crucible Graphite crucible
2	1 542	69	6.57	1.14	0.26		
3	1 550	72	10.2	0.095	0.013		
4	1 565	52.5	39.4	0.23	0.11		
5	1 560	61	64.5	0.39	0.20		
6	1 570	57	42.7	0.23	0.093		

滴定法, Siはモリブデン青吸光度法, Oは高Sの場合 LECO He ガスキャリアー法, 低Sの場合真空溶融法を用いた. スラグ中のSはカーボニル鉄粉添加の燃焼中和滴定法, Feは吸光光度法によった.

3. 脱硫実験結果

実験条件(温度, 時間), 初期溶鉄量, S, Siの変化, ならびに一部の実験におけるスラグ中のS, Feの最終濃度などを一括して Table 1 に示した. アルミナるつぽを使用したので, 実験中にスラグの Al_2O_3 は 5% 近く増加したが, スラグの物性にはほとんど変化がないので脱硫速度の検討の際には無視した.

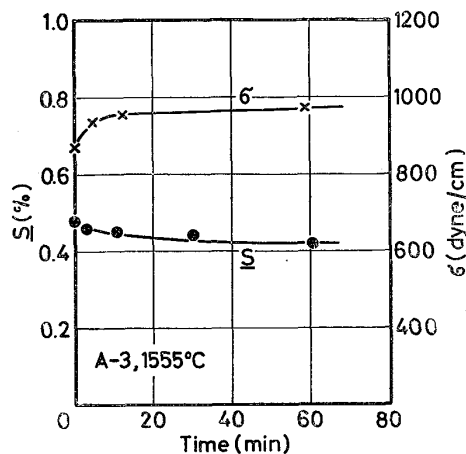


Fig. 2. Changes of sulfur content of liquid iron and interfacial tension with time in Exp. No. A-3.

脱硫の進行状況, 界面張力の変化の状況を Fig. 2, 3, 4 に示した. 図の脱硫曲線は試料採取により溶鉄量および反応界面積がともに変化している場合のデータであることに注意する必要がある. また図に対応する溶鉄滴の形状変化を Photo. 1, 2, 3 に示す.

CあるいはSiを含有する溶鉄の場合の方が脱硫が早く, 界面張力の変化も大きい. Si含有溶鉄の場合, Si含量の変化をも調べたが, Siは単調に増加もしくは減少するのみで, 異常変化は認められなかった. 最終試料のSi含量から判断して, 本実験条件下では平衡Si濃度は0.4%付近にあるように思われる.

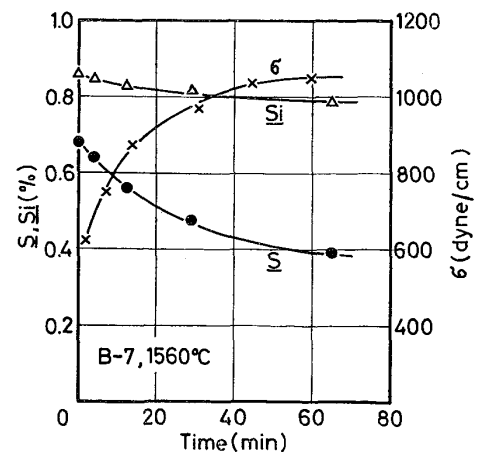


Fig. 3. Changes of sulfur, silicon contents of liquid iron and interfacial tension with time in Exp. No. B-7.

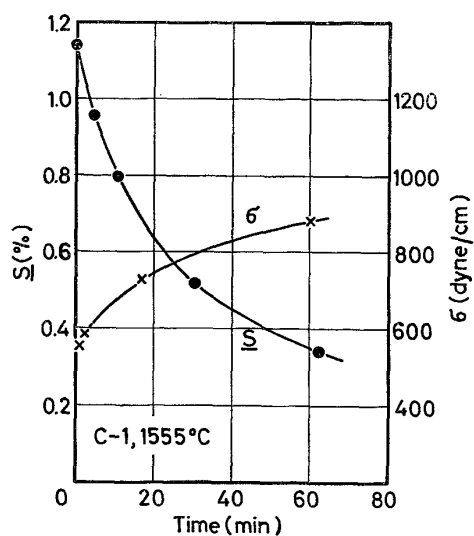


Fig. 4. Changes of sulfur content of liquid iron containing carbon and interfacial tension with time (Exp. No. C-1).

C含有溶鉄の場合にはスラグ添加直後からCO気泡の発生が認められた。脱硫反応の活発な時期には径6 mm位の気泡が14個/min程度溶鉄滴の頂点より離脱浮上した。また溶鉄-スラグ-るつぼの接する付近から時々小気泡が発生し、溶鉄面に沿って上昇、頂点に存在する気泡に合体する現象が観察された。このような場合、脱硫反応の起こる反応面積をどのように考えるかは難しい問題であるが、本研究では溶鉄とスラグ間の幾何学的界面積を用いることにした。気泡発生のある場合、溶鉄滴の形状にも変動があり界面張力の測定結果の精度は気泡発生のない場合より悪かった。(気泡発生のない場合のばらつき±5%)。

高Cの溶鉄についてCO気泡発生状況を観察するため黒鉛るつぼを使用した実験も行なった。その場合のるつぼの形状をFig. 5に示す。Exp. No. C-4ではスラグのみが黒鉛に接触するような状態で実験し、Exp. No. C

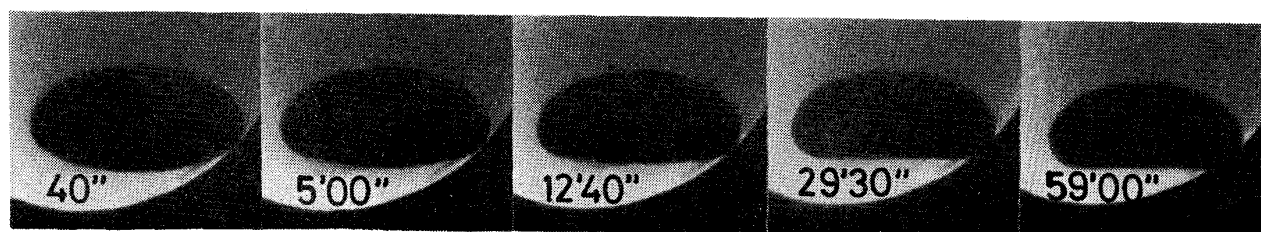


Photo. 1. Change of the shape of iron drop (Exp. No. A-3).

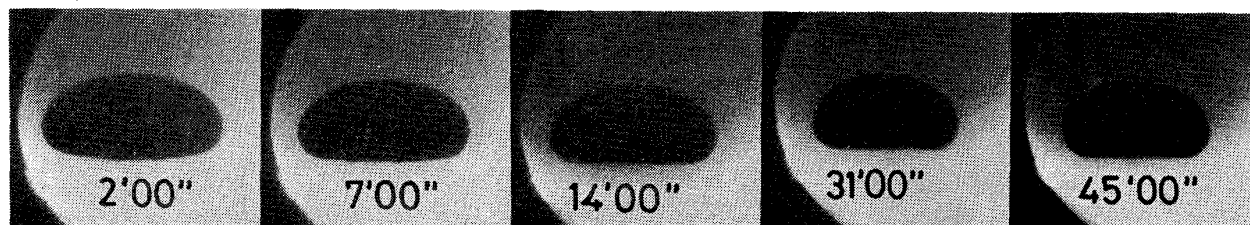


Photo. 2. Change of the shape of iron drop (Exp. No. B-7).

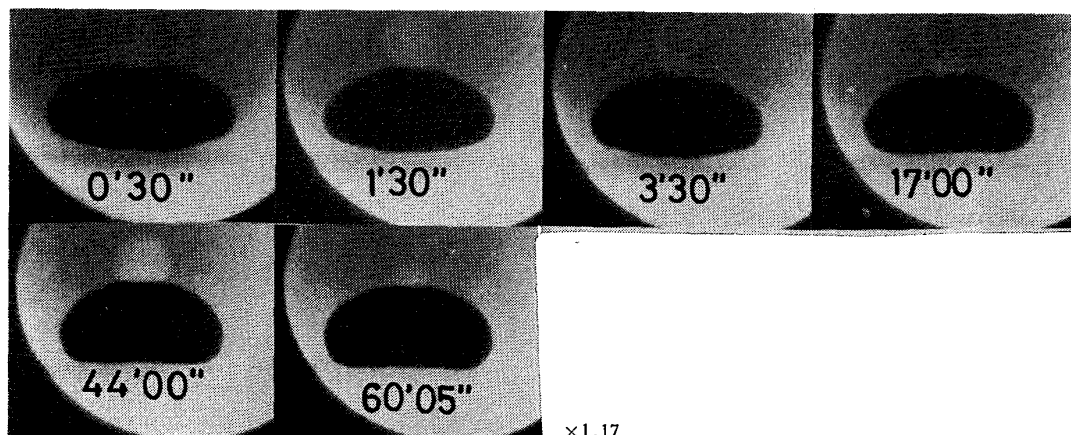


Photo. 3. Change of the shape of iron drop (Exp. No. C-1).

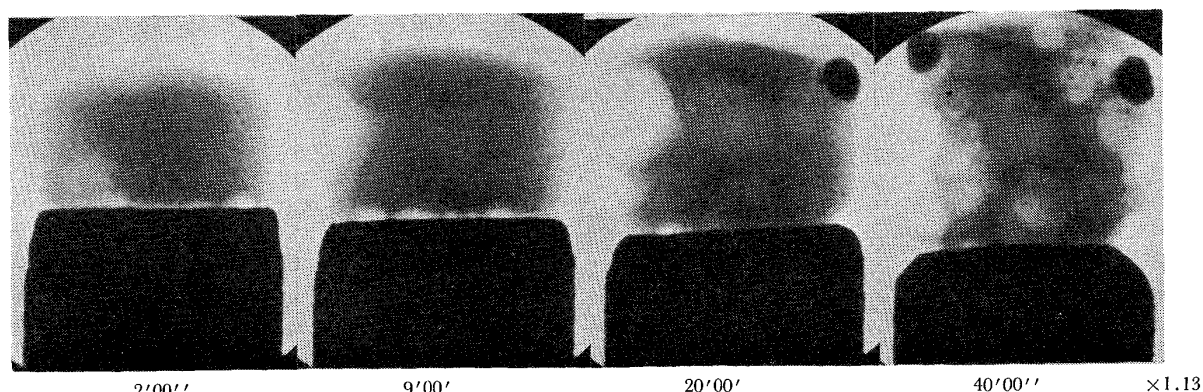


Photo. 4. Evolution of CO bubbles during desulfurization (Exp. No. C-5).

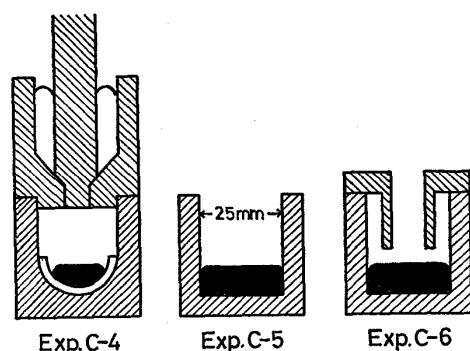


Fig. 5. Graphite crucibles used for experiment No. C-4, 5, 6.

-6 では黒鉛筒を挿入して、るつぼ壁より発生する CO 気泡の量を、より明確に区別しようと試みた。

スラグのみを黒鉛と接触させた実験の結果はアルミナるつぼを用いた実験と同様であった。黒鉛るつぼを用いた場合、スラグを添加してから数分の間は小気泡が溶鉄表面を膜状に覆うような状況で発生しているのが観察された (Photo. 4)，しばらくすると一部の小気泡が横に移動して合体成長し、ある一定の場所から離脱浮上する傾向が見られた。10 min 位経過するとるつぼ壁での気泡発生も観察されたが、発生数も少なく離脱しにくいようであった。30 min 位経過した時溶鉄-スラグ-るつぼの接する場所に大きな気泡が発生した。この頃には溶鉄表面中央付近から径 5 mm 位の気泡が 50 個/min 程度発生するのが観察された。なお Photo. 4 に見られるように 20 min 位経過した頃からスラグは泡状になり、気泡に伴って溶鉄滴が浮上する現象も見られた。黒鉛筒を挿入した実験の場合、挿入しない場合とほぼ同様で、気泡は主として溶鉄面の中央部から離脱浮上しており、るつぼ壁面から発生する気泡は少なかった。

また本実験においては脱硫反応における溶鉄滴の形状変化を注意深く観察したが、いずれの場合にも溶鉄滴が偏平になった状態、すなわち界面張力の低い状態が

くような現象は認められなかった。

4. 実験結果の検討および考察

4.1 脱硫反応に伴う他成分の挙動

RAMACHANDRAN ら⁹⁾は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグによる C 飽和溶鉄の脱硫の研究において、S 含量の変化の測定と同時に、Si, (Fe), CO ガス発生量などを測定し、反応が電気化学的に進行することを認めた。そして Si 含量が平衡値より低い場合でも反応初期に減少する場合があること、スラグ中の (Fe) 含量に最大値が見られることなど興味ある現象を報告している。

本研究においても、S 以外の成分の変化について若干の調査を行なった。Si 含有溶鉄についての実験データ (Exp. No. B 1~9) より、溶鉄中の Si は 0.4% 付近を境にして、これより低い場合は増加し、高い場合は減少することが知られた。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと S 含有溶鉄間の Si の分配平衡に関する研究は、C 飽和溶鉄の場合以外はないが、 Si 0.4% 程度が本実験条件下での平衡値と推定される。なお、反応途中に Si の最小値あるいは最大値が生ずるような現象は確認できなかった。

溶鉄中の O 含量の変化については高 S 試料のため分析精度に問題があるが、C, Si を含まない溶鉄の場合 (Exp. No. A-3, 6), 実験中に著しく減少していた。

反応途中におけるスラグ試料の採取は 1, 2 の実験 (Exp. No. A-1~3, B-1) についてしか行なわなかったが、(Fe) 含量は増加するのみであり、異常変化は見られなかった。そして最終スラグ試料の (Fe) 含量は 0.25% 前後であった。

脱硫反応に伴う各成分の移動量について電気化学的反應 ($\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$, $\text{O} + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}$, $\text{Si}^{4+} + 4e \rightleftharpoons \text{Si}$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$) として進行すると考え、当量関係を調べた結果を Table 2 に示す。後述するように C を含まない溶

鉄の脱硫反応は、スラグ中における物質移動が支配的であるので、スラグ試料の採取場所が問題であり、スラグ試料の分析値にもとづく検討には問題があるが、Table 2 の例からわかるように脱硫反応は電気化学的反応として進行すると考えてよいようである。

4.2 脱硫速度式

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグによるC飽和溶鉄の脱硫速度については、しばしば(1)あるいは(2)式による解析結果が報告²⁾³⁾⁵⁾⁸⁾¹⁸⁾されている。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{100A}{W_m} \{K_m[\%S] - K_s(\%S)\} \dots (1)$$

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{100A}{W_m} K_m[\%S] \dots (2)$$

ここにAは界面積、 K_m 、 K_s はそれぞれ反応速度定数である。

各研究者によつて求められた K_m の値はかなりよく一致しており、 $0.2 \sim 4.5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min} (1550^\circ\text{C})$ でスラグの塩基度が高い方が大きい。(1)あるいは(2)式による解析は、従来明示されてはいないが、暗々裏に化学反応律速を仮定している。

脱硫反応は(i)溶鉄本体から界面へのSの移動、(ii)界面における化学反応、(iii)界面からスラグ本体中へのSの移動の過程で進行し、移動の過程はそれぞれ(3)、(4)式で表わされる。

$$\dot{n}_{(i)} = Ak_m(C_s - C_s^*) \dots (4)$$

$$\dot{n}_{(iii)} = Ak_s(C_s'^* - C_s') \dots (4)$$

k_m 、 k_s は物質移動係数、 C_s 、 C_s^* は溶鉄本体および界面におけるS濃度(mol/cm^3)、 C_s' 、 $C_s'^*$ はスラグ本体および界面におけるS濃度である。

界面化学反応速度をどのように表わすべきかは明確でないで溶鉄-スラグ界面ではSの分配 $L_s = (\%S)^*/[\%S]^*$ 一定の状態を保ちながら反応が進行すると仮定する。(界面化学反応が速ければ L_s は平衡分配値 $L_{s,eq}$ に等しく、遅ければ L_s は一定値ではなく時間の経過とともに $L_{s,eq}$ に近づくはずである)。この場合の脱硫速度は次式のように表わされる。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} K \left\{ [\%S] - \frac{(\%S)}{L_s} \right\} \dots (5)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_m} + \frac{\rho_m}{\rho_s L_s k_s} \dots (6)$$

ここにVは溶鉄体積、Kは総括反応速度定数、 ρ_m 、 ρ_s は溶鉄およびスラグの密度である。

(5)式は形式的には(1)式と同じであるが意味する内容は相違している。本実験結果を(5)式に基づいて解析した。

Table 2. Quantities of transferred ions. (moles)

Exp. No.	n_s	n_o	n_{si}	n_{Fe}	
A-3	3.1×10^{-4}	14×10^{-4}	—	13×10^{-4}	$n_{Fe} = n_s + n_o$
B-1	1.7	7.9	—	13	$n_{Fe} = n_s + 2n_{si}$
B-7	2.6	—	5.2×10^{-4}	14	

n番目の試料採取から次の試料採取までの間では次の物質収支式が成立つ。

$$W_m \{[\%S]_n - [\%S]\} = W_s \{(\%S) - (\%S)_n\} \dots (7)$$

W_s はスラグ重量、 $[\%S]_n$ 、 $(\%S)_n$ はn番目の試料採取時のS濃度である。

(7)式よりの $(\%S)$ を(5)式に代入し、各試料採取間の積分の和の形で表わすと

$$\sum_n \frac{L_s W_s}{W_m + L_s W_s} \times \ln \frac{(L_s W_s + W_m)[\%S] - W_m[\%S]_n - W_s(\%S)_n}{L_s W_s[\%S]_n - W_s(\%S)_n} = -\frac{A}{V} K t \dots (8)$$

積分の和が時間に対して直線関係になることを示している。よつてSの分配値 L_s および総括反応速度定数Kを未知数とし、積分値の和と時間が直線関係になるような L_s 、Kを計算機を利用して決定した。計算に際し、試料採取による溶鉄重量の変化および界面積の変化は考慮にいれたが、スラグ重量は一定とした。溶鉄の密度の値としてはLUCAS¹⁰⁾の測定値を、スラグの密度にはKAMMELら²⁰⁾の測定値を使用した。

直線関係の程度をFig. 6に示す。CO気泡発生 of 激しいC飽和溶鉄の場合(Exp. No. C-5)の結果も図示の

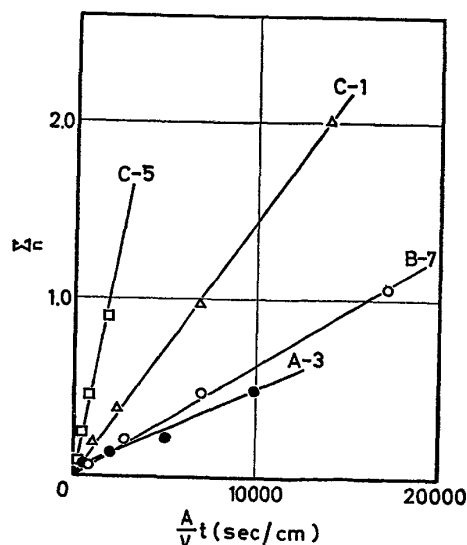


Fig. 6. Relation between integral value of equation (8) and At/V .

Table 3. Distribution ratio and mass transfer coefficient of sulfur.

Exp. No.	L_S	K (cm/sec)	k_S (cm/sec)
A-1	0.25	2.4×10^{-5}	2.6×10^{-4}
2	0.14	4.3	8.3
3	0.20	1.3	1.7
4	0.10	0.92	2.5
5	0.10	2.2	6.0
B-1	0.20	1.5×10^{-5}	2.1×10^{-4}
2	0.28	3.7	3.6
3	0.35	10	7.8
4	0.20	2.4	3.2
5	0.22	4.2	5.2
6	0.37	5.7	4.2
7	0.24	6.0	6.8
8	0.32	6.4	5.5
9	0.25	6.4	7.0
C-1	1.0	1.5×10^{-4}	
2	1.0	1.4	
3	3.0	4.7	
4	3.7	2.0	
5	3.3	4.5	
6	~4	4.9	

ように直線関係が得られた。求めた L_S , K の値を Table 3 に示す。S の分配値 L_S は 0.1~4, 総括反応速度定数 K は $0.92 \times 10^{-5} \sim 4.9 \times 10^{-4}$ cm/sec で C 飽和溶鉄の場合の値が最も大きい。

4.3 律速段階についての考察

溶鉄-スラグ間の S の平衡分配値 L_{Seq} については, C 飽和溶鉄の場合は詳しく研究されているが, C を含まない溶鉄については研究されていないので, 熱力学データより推定した平衡値と前記計算結果とを比較し, 界面化学反応が平衡に達しているかどうか検討する。

溶鉄-スラグ間の S の分配反応 ($\underline{S} + \underline{O}^{2-} = \underline{S}^{2-} + \underline{O}$ 反応) には溶鉄中の $\underline{O}$ 濃度およびスラグ中の $\underline{O}^{2-}$ 濃度, したがって雰囲気中の p_{O_2} が関係するが, 本実験においては測定していない。よって Si 含有溶鉄の実験結果より p_{O_2} を推定する。

前述のように溶鉄中の $\underline{Si}$ は約 0.4% を境にして, これより低い場合には増加し, 高い場合には減少しているので, 0.4% を本実験条件下における平衡値と見なす。

$$\underline{SiO_2} = \underline{Si} + 2\underline{O}, \Delta G^\circ = 140540 - 53.79T^{21}) \dots (9)$$

$$1/2\underline{O_2} = \underline{O}(\%), \Delta G^\circ = -28000 - 0.69T^{22})$$

$$\dots (10)$$

$a_{SiO_2} = 0.2^{23}), e_{Si}^{(S)} = 0.11^{24})$ というデータを用い, 平衡 p_{O_2} を計算すると 1550°C において 3.5×10^{-13} atm である。なおこの p_{O_2} の下の平衡 $\underline{O}$ 濃度は 8.6 ppm である。この p_{O_2} の下の S の平衡(分配)値 $(\%S)/a_S$ は次式より計算される。

$$\log \frac{(\%S)}{a_S} = \log \left(\frac{p_{S_2}^{1/2}}{a_S} \cdot \frac{p_{O_2}^{1/2}(\%S)}{p_{S_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{p_{O_2}^{1/2}} \right)$$

$$= \log \frac{p_{S_2}^{1/2}}{a_S} + \log C_S - \log p_{O_2}^{1/2} \dots (11)$$

$\log(p_{S_2}^{1/2}/a_S)$ は次の反応の自由エネルギー変化より計算される。

$$\underline{S} = \frac{1}{2}\underline{S_2}, \Delta G^\circ = 34310 - 6.79T^{25}) \dots (12)$$

CaO 40%-SiO₂ 40%-Al₂O₃ 20% スラグの sulphide capacity C_S は 1550°C では約 7.5×10^{-5} である²⁶⁾。

これらの値より計算した平衡(分配)値 $(\%S)/a_S$ は 0.29 である。

以上の計算では溶鉄-スラグ界面の p_{O_2} を支配するのは雰囲気中の p_{O_2} であるとしたが, 反応初期では溶鉄中の Si が界面の p_{O_2} を支配していることが考えられる。よって Si 含量の高い場合 (Exp. No. B9) について溶鉄中の Si 0.96% と平衡すべき p_{O_2} を計算すると 1550°C において 1.3×10^{-13} atm であり, この場合の平衡(分配)値 $(\%S)/a_S$ は 0.49 である。

$(\%S)/a_S = 0.29 \sim 0.49$ および $e_S^{(S)} = -0.037^{25}), e_S^{(Si)} = 0.063^{24})$ を用い, Si 含有溶鉄の場合 (Exp. B1~9) の初期および最終の溶鉄中 S についての平衡分配値 $L_{S,eq}$ を計算すると 0.28~0.55 で, (8) 式に基づいて求めた L_S の値 (Table 3) とほぼ一致している。このことから, 溶鉄-スラグ界面では S の分配は平衡を保ちながら言い換えると界面化学反応は十分速くて平衡を保ちながら脱硫が進行していると考えられる。Si あるいは C を含まない溶鉄の場合 (Exp. No. A1~6) についても同様に $L_{S,eq}$ を計算すると 0.27~0.29 で, この場合には L_S (Table 3) より若干大きい。しかしながら全実験を通じて雰囲気中の p_{O_2} は必ずしも同じではなかったことも考えられるので, この場合も溶鉄-スラグ界面では S の分配は平衡に達していたと見てよいであろう。なお, この場合溶鉄, スラグの最終試料の S 分析値よりの分配値は, ほぼ計算値 L_S と一致している。

これに対し C 飽和溶鉄の場合の平衡(分配)値 $(\%S)/a_S = 3.7^{27})$, 活量係数 $f_S = 5.5^{22})$ より $L_{S,eq}$ を計算すると 20 であり, 本研究で求めた L_S 値 (Table 3) よりかなり大きく, 溶鉄-スラグ界面では S の分配は平衡に達していなかったものと判断される。界面化学反応が平衡に達していない場合, 分配値 L_S は時間とともに変化するはずであるが, 実験時間内ではほぼ一定値が得られた。これは本実験における高 C 溶鉄の場合に見られるように, かなりの速度で脱硫が進行している範囲を取扱っているためであって, L_S の変化を見るには, さらに長時間の実験が必要であろう。

総括反応速度定数 K は, C, Si を含み溶鉄の場合 $0.92 \sim 4.3 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$, Si 含有溶鉄の場合 $1.5 \sim 10 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ と若干大きくなり, C 含有溶鉄の場合には $1.4 \sim 4.9 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ と著しく増大し, CO 気泡発生が増加とともに増大する傾向が見られる. C 飽和溶鉄の場合の値 4.5×10^{-4} , $4.9 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ は (1) あるいは (2) 式にもとづく解析より求められた CaO 40%-SiO₂ 40%-Al₂O₃ 20% スラグについての値 $K_m = 1 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$ ($= 2.4 \sim 4.8 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$)²⁾³⁾⁵⁾⁸⁾¹⁸⁾ と一致している. ただし CO 気泡発生のある場合, 真の反応界面積は幾何学的な界面積より小さいと考えられるので真の総括反応速度定数は, より大きな値であろう.

CO 気泡の発生のない場合 (界面化学反応が平衡に達している場合) の脱硫反応が, 溶鉄側の物質移動律速であれば, (6) 式から判るように物質移動係数 k_m は総括反応速度定数 K に等しい. しかしながら K の値は, かなりばらついており, 溶鉄中の S の移動速度はほぼ一定値を示すべきであることを考えると, 溶鉄側の物質移動律速とは考えにくい.

スラグ側の物質移動律速として $1/K = \rho_m / \rho_s L_s k_s$ とおいて計算したスラグ中の S の移動速度係数 k_s の値を Table 3 に示した. $k_s = 1.7 \sim 8.3 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ で, ある程度のばらつきはあるが, K のばらつきよりは小さくなっており, スラグ側における S の移動速度が支配的であることを暗示している.

高 C の溶鉄の場合は, CO 気泡発生による攪拌によりスラグ中の S の移動が促進されるため, 界面化学反応の速度によつて脱硫速度が支配されるようになり, S の分配値 L_s が平衡値より低いのであろう.

高 C 溶鉄の場合には分配値 L_s が大きいので, 脱硫反応の駆動力 $\{[\%S] - (\%S)/L_s\}$ が大きいことも脱硫速度が大きいことの原因の一つである. また Si, Al のように S の活量係数を増大させる元素の添加は分配値 L_s を増大させるので脱硫速度を促進する.

4.4 CaO40%-SiO₂40%-Al₂O₃20% スラグと S 含有溶鉄間の界面張力

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグによる溶鉄の脱硫に際して反応初期に界面張力が急激に低下することが DERYABIN¹⁴⁾ により, CaO-Al₂O₃ 系スラグによる脱硫の場合に界面張力の低い状態が暫らくつづくことが萩野¹⁶⁾ により報告されている. また大井¹⁵⁾ は S の移動速度が $3 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min}$ 以上の場合に界面張力の異常低下が起こると報告している.

本実験における脱硫反応の進行に伴う界面張力の変化は Fig. 2~4 に示したように単調に増大しており, 異

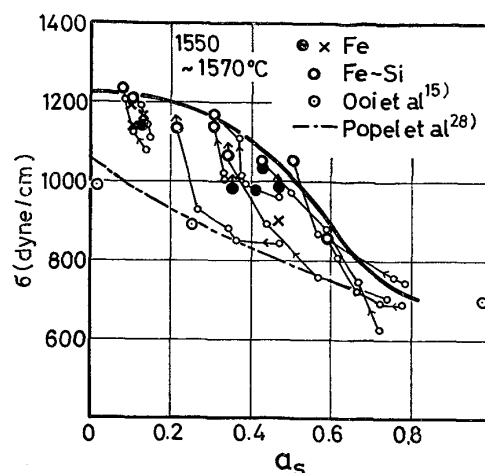


Fig. 7. Relation between interfacial tension and activity of sulfur in liquid iron.

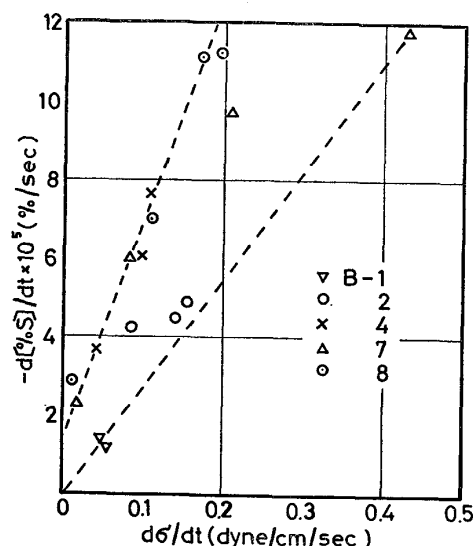


Fig. 8. Relation between rate of desulfurization and change of interfacial tension with time.

常変化は見られなかつた. 本実験の場合, S の移動速度が最大 $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min}$ (Exp. No. C-2) と大井らの言っている値より小さかつたため異常変化が現われなかつたとも考えられる. さらに検討を要する問題である.

C を含まない溶鉄の脱硫反応の進行に伴う界面張力と溶鉄中の S の活量の関係を Fig. 7 に示した. 溶鉄中の Si は界面張力を低下させるが, 1% Si 程度ではその影響は無視できる²³⁾ ので, 図は溶鉄についての関係と見てよい.

界面張力は脱硫の進行とともに増大しているが, 同時に変化する O 含量の変化の影響も大きいものと考えられる. 脱硫反応の終期では O 含量はかなり低下し, 界面張力に対する影響も小さい. 平衡界面張力と a_s の関係を

表わす線を図中に太い実線で示した。低 a_s における約 1 200 dyne/cm から a_s の増大とともに急激に低下している。図には他の研究者¹⁵⁾²⁸⁾の結果も示した。高 a_s 領域ではほぼ一致しているが、低 a_s 領域ではかなりの差がある。従来のデータにはOの影響が含まれているのではないかと考えられる。

RICHARDSON²⁹⁾ が述べているように界面における吸着が速いとすれば、脱硫反応が物質移動律速と考えられる場合の界面張力の変化は脱硫速度に比例するはずである。

よつて、このことをO含量の変化が小さく、その影響が小さいと考えられる Si 含有溶鉄の場合の実験結果について調べてみたのがFig. 8である。脱硫速度はTable 3の L_s , K を用いて計算した値であり、界面張力の経時変化はグラフ上の曲線に対する接線から求めた値であり、ある程度の誤差はあるが、図示のように界面張力の経時変化は脱硫速度に比例することが知られる。

5. 結 言

CaO40%-SiO₂40%-Al₂O₃20% スラグによる溶鉄の脱硫速度の測定および透過X線を使用して界面張力の測定、界面状態の観察を 1 540~1 570°C において行なつた。得られた結果を要約すると次のごとくである。

1. Cを含む溶鉄の場合脱硫が最も速く、CあるいはSiを含まない溶鉄の場合最も遅かつた。
2. C飽和あるいは高Cの溶鉄の脱硫の際にはCO気泡が、主として溶鉄-スラグ界面の中央部付近から発生した。
3. 脱硫速度の解析の結果、Cを含まない溶鉄の場合(CO気泡発生のない場合)には界面においてSの分配平衡が成立っているが、高C溶鉄の場合には分配平衡に達していないことが判明した。
4. 上記のことより高C溶鉄の脱硫反応では界面化学反応速度が支配的であり、Cを含まない溶鉄の場合にはSの移動律速(スラグ側における移動が支配的)である。
5. 求められた総括反応速度定数は $0.92 \times 10^{-5} \sim 4.90 \times 10^{-4}$ cm/sec で、C飽和溶鉄の場合に最も大きかつた。Cを含まない溶鉄の脱硫について、スラグ側におけるSの移動律速として求めた物質移動係数は $1.7 \sim 8.3 \times 10^{-4}$ cm/sec であつた。
6. 界面張力は脱硫反応の進行に伴つて増大し、界面張力が異常に低い状態がつづくような現象は見られなかつた。
7. 溶鉄-スラグ間の界面張力は約 1 200 dyn/cm で、溶鉄中のS活量の増大とともに急激に低下する。

終りに本研究は昭和 49 年度科学研究費の援助により行われたものであること、また新日本製鉄株式会社より援助いただいたことを記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Physical Chemistry of Steelmaking, AIME, (1958), p. 113
- 2) Lo-Ching CHANG and K. M. GOLDMAN: Trans. AIME, 176(1948), p. 309
- 3) 荻野和巳, 足立 彰: 大阪大学工学部報告, 15 (1965), p. 31
- 4) 羽田野道春: 鉄と鋼, 55(1969), S 704
- 5) R. G. WARD and K. A. SALMON: JISI, 196 (1960), p. 393
- 6) K. M. GOLDMAN, G. DERGE, and W. O. PHILBROOK: Trans. Metall. Soc. AIME, 200 (1954), p. 534
- 7) O. A. ESIN and B. N. SHIKHOV: Dokl. Akad. Nauk, SSSR, (1955), No. 2, p. 105
- 8) 芦塚正博, 大谷正康: 東北大学選研彙報, 31 (1975), p. 71
- 9) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING, and N. T. GRANT: Trans. AIME, 206(1956), p. 1550
- 10) X. HEMPTINNE, H. EYRING, and T. REE: Physical Chemistry of Process Metallurgy, AIME, (1959), p. 65
- 11) W.-K. LU: Trans. ISI, 11 (1971), p. 32
- 12) 徳田昌則: 金属学会会報, 15(1976), p. 379
- 13) P. KOZAKEVITCH: Physical Chemistry of Steelmaking, AIME, (1958), p. 134
- 14) A. A. DERYABIN, S. I. POPEL, and L. N. SUBAROV: Izv. Akad. Nauk, SSSR, Metall., (1968), No. 5, p. 51
- 15) 大井 浩, 野崎 努, 吉井 裕: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 830
- 16) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, 60(1974), A 11
- 17) F. BASHFORTH and S. C. ADAMS: An Attempt to Test the Theories of Capillarity, Cambridge Univ. Press, (1883)
- 18) 斎藤恒三, 川合保治: 金属誌, 19(1955), p. 170
- 19) L. D. LUCAS: Compt. Rend., 250(1960), p. 1850; Mem. Sci. Rev. Met., 61(1964), p. 97
- 20) R. KAMMEL and H. WINTERHAGER: Erzmetall, 18(1965), Heft 1, p. 9
- 21) 学術振興会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1958), p. 39
- 22) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, (1963), p. 515
- 23) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 415
- 24) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Sci., 8(1974), p. 298
- 25) 製鋼反応の推奨平衡値: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1535

-
- 26) A. S. VENKATRAI and H. B. BELL: JISI, 207 p. 156
(1969), p. 1110
- 27) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and T. ELGAM- 29) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of
MAL: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 471 Melts in Metallurgy, Academic Press., (1974),
p. 437
- 28) 鉄鋼協会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (1971),
-