

© 1991 ISIJ

/////////
論 文
/////////

FeS フラックスと炭素飽和溶鉄間の銅分配 に及ぼすアルカリ及びアルカリ土類金属 硫化物添加の影響

王 潮*・長坂徹也*²・日野光元*²・萬谷志郎*²

Effect of Alkaline and Alkaline Earth Metal Sulfide Addition on the Copper Distribution between FeS Flux and Carbon Saturated Liquid Iron

Chao WANG, Tetsuya NAGASAKA, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA

Synopsis:

Measurements have been made to study the effect of the addition of alkaline or alkaline earth metal sulfide such as Li_2S , K_2S , MgS , CaS , SrS or BaS to FeS flux on the copper distribution ratio between FeS flux and carbon saturated liquid iron at 1 673 K. Since each solubility of MgS and CaS in liquid FeS was limited, no apparent effect of MgS or CaS on the copper distribution ratio was observed. Similar to the effect of Na_2S studied in our previous work, the addition of Li_2S , K_2S , SrS or BaS to FeS increased the copper distribution ratio, $L_{\text{Cu}} = (\text{mass}\% \text{Cu})_{\text{flux}} / [\text{mass}\% \text{Cu}]_{\text{Fe}}$, and L_{Cu} reached maximum value at certain content of these additives in each flux. The maximum values of L_{Cu} measured in each flux were 30, 20, 22 and 19 in FeS- $\text{LiS}_{0.5}$, - $\text{KS}_{0.5}$, - SrS and - BaS fluxes, respectively. The sulfur content in liquid iron also decreased by the addition of these sulfides to FeS.

Key words: tramp elements; recycling of steel scrap; alkaline metal sulfide; alkaline earth metal sulfide; copper removal; physical chemistry; steelmaking.

1. 緒 言

日本における鉄スクラップ発生量は年々 100 万 t 単位で増加しており、最近では年間約 4 000 万 t に達している。この大量に発生する鉄スクラップは、大部分が電炉メーカーによって棒鋼、形鋼として再生されているが、低品位市中屑の発生割合が増加している最近の状況から考えると、鉄スクラップを原料として高級鋼を製造するためには、発生過程でスクラップ中に混入する不純物の除去技術確立する必要がある。このような有効な除去技術が確立されていない不純物のうち、将来的に最も問題になるとされている元素が銅である¹⁾²⁾。

本研究は、溶鉄からの脱銅法として硫化物系フラックスによる処理法^{3)~10)}に注目し、この方法による溶鉄からの脱銅限界を熱力学的に明らかにすることを目的として行ったものである。まず、スクラップ中の銅を硫化除去する上で基本系となる Fe-S-C 三元系融体の熱力学

的性質を明らかにした¹¹⁾。次に前報¹²⁾では、鉄を硫化して生成する FeS に Na_2S を添加したフラックスと炭素飽和溶鉄間の平衡銅分配比を主に 1 673 K で測定した。フラックスとして FeS を単独で使った場合、銅分配比は約 9 であったが、FeS へ Na_2S を添加することによって銅分配比は最大約 24 まで向上でき、溶鉄中の硫黄濃度も $X_{\text{NaS}_{0.5}}$ が 0.8 の時約 0.04 mass% まで低減できることを示した。このように Na_2S が銅分配比を向上させ、かつ溶鉄中の硫黄濃度を減少させる理由は、 Na_2S が $\text{CuS}_{0.5}$ や FeS の活量を低下させるためであることを明らかにした。

K_2S や Li_2S を含む溶融 FeS の物理化学的性質はあまり明確ではないが、これらアルカリ金属硫化物を FeS 中に添加しても、 Na_2S と同様にフラックスの脱銅能を向上できるものと思われる。そこで本研究では、前報に引き続き、炭素飽和溶鉄-溶融 FeS 間の銅の分配平衡に及ぼす FeS 中へのアルカリ金属硫化物、 K_2S 、

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1990)

* 東北大学選鉱製錬研究所特別研究生 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

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

Li₂S 添加の影響について測定した。また、アルカリ金属と化学的性質が類似しているアルカリ土類金属の硫化物についても注目し、フラックス中への MgS, CaS, SrS, BaS 添加の影響についても研究した。前報で得られた Na₂S に関する結果も含めて、これら FeS 中への添加硫化物の影響を系統的に考察し、硫化物系フラックスによる溶鉄からの脱銅限界について検討した。なお、以下本論文では、アルカリ金属硫化物、アルカリ土類金属硫化物を、単純に MS_{0.5}, MS と記述することにする。

2. 実験

実験に用いた装置、方法は本質的に前報¹²⁾と同じなので、ここではその概略を述べる。

2.1 実験試料

MS_{0.5}, 及び MS は、試薬の K₂S, Li₂S (三津和化学薬品社製, 純度 99.9%), 及び試薬の MgS, CaS, SrS, BaS (添川理化学社製, 純度 99%) を用いた。これら

を前報と同様の方法で作成した FeS と目的組成になるように均一混合してフラックス試料とした。なお、MS_{0.5} を含むフラックス試料は、鉄るつぼ中で予備溶解し、急冷後粉碎して実験に供した。鉄試料は前報で用いたものと同じである。

2.2 実験方法

鉄とフラックス試料を約 10 g ずつ黒鉛るつぼに装入し、高周波誘導炉によって試料を 1673 K で溶解保持して溶鉄とフラックスを平衡させる。平衡到達時間は、予備実験より 30 min から 2 h で十分であることを確認した。所定時間経過後、炉の電源を切り、He を吹き付けてるつぼごと冷却し、鉄、フラックス中の各成分を分析した。

鉄中の炭素、硫黄、フラックス中の鉄、両相中の銅の定量法は前報と同じである。フラックス中のアルカリ金属 (K, Li) は原子吸光法、フラックス中のアルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba) は ICP 発光分光法で定量した。

Table 1. Experimental results of copper distribution between FeS-MS_x (M: K, Li, Mg, Ca, Sr, Ba) flux and carbon saturated liquid iron at 1673 K.

Run No.	Iron phase			Flux phase			L_{Cu}
	[%Cu]	[%S]	[%C]	[%Cu]	[%Fe]	[%M]	
FeS-K ₂ S							
K- 6	0.058	0.53	4.71	1.07	41.66	24.34	18.45
K- 7	0.048	0.93	4.58	0.93	50.66	17.02	19.38
K- 8	0.054	1.13	4.51	0.96	59.15	10.10	17.78
K- 9	0.057	1.45	4.41	0.84	67.64	3.58	14.74
K-11	0.050	0.60	4.69	0.99	45.92	20.48	19.80
K-12	0.053	0.73	4.64	1.01	50.50	16.00	19.06
K-13	0.052	0.82	4.61	1.05	48.83	18.39	20.19
K-15	0.046	0.35	4.77	0.83	35.67	30.33	18.04
K-16	0.19	0.88	4.58	3.89	46.56	15.70	20.47
K-17	0.25	1.12	4.50	4.84	49.33	13.91	19.36
K-18	0.31	1.25	4.45	5.54	51.59	10.50	17.87
K-19	0.25	1.23	4.46	4.39	55.91	7.23	17.56
K-20	0.37	1.38	4.40	5.58	60.53	3.12	15.08
K-22	0.24	0.63	4.66	4.56	40.55	23.34	19.00
K-23	0.25	0.65	4.65	4.98	40.85	19.27	19.92
K-24	0.25	0.37	4.75	4.27	35.10	25.96	17.08
K-25	0.35	0.83	4.58	6.93	43.62	14.50	19.80
K-26	0.22	1.02	4.53	4.48	49.16	11.77	20.36
K-27	0.26	1.19	4.47	4.66	53.19	8.84	17.92
FeS-Li ₂ S							
Li- 7	0.026	1.55	4.38	0.35	57.21	3.42	13.46
Li- 8	0.034	1.86	4.27	0.39	61.32	2.29	11.56
Li- 9	0.028	1.84	4.28	0.29	64.76	1.33	10.39
Li-10	0.033	0.15	4.84	0.95	34.98	13.98	28.70
Li-11	0.027	0.28	4.80	0.86	46.14	9.64	31.85
Li-12	0.030	0.26	4.80	0.89	45.26	9.79	29.67
Li-13	0.079	1.63	4.34	0.98	61.41	3.19	12.41
Li-14	0.096	1.97	4.23	0.95	64.64	1.92	9.90
Li-15	0.081	2.05	4.21	0.92	69.90	1.04	11.36
Li-16	0.029	0.44	4.74	0.88	48.30	7.09	30.35
Li-17	0.028	0.60	4.69	0.78	50.14	6.08	27.86
Li-18	0.058	1.19	4.49	0.85	55.83	4.72	14.66
Li-19	0.277	0.11	4.83	6.02	27.74	15.11	21.74
Li-20	0.224	0.21	4.80	5.59	33.27	11.86	24.94
Li-21	0.210	0.34	4.76	5.43	39.42	9.03	25.88
Li-22	0.206	0.50	4.71	5.81	42.18	7.78	28.20
Li-23	0.321	1.07	4.51	5.22	45.20	5.22	16.26
Li-24	0.469	1.88	4.23	5.35	53.70	3.23	11.40
Li-26	0.207	0.62	4.67	5.35	44.98	6.11	25.86
Li-27	0.338	1.30	4.43	5.49	48.98	4.74	16.25
Li-28	0.556	1.49	4.35	5.59	54.68	2.79	10.06

* Concentrations are in mass%

Run No.	Iron phase			Flux phase			L_{Cu}
	[%Cu]	[%S]	[%C]	[%Cu]	[%Fe]	[%M]	
FeS-MgS							
Mg-2	0.136	1.52	4.38	1.15	64.21	2.90	8.46
Mg-3	0.098	1.65	4.34	0.94	67.72	1.13	9.57
Mg-5	0.071	1.27	4.46	0.59	62.40	3.76	8.27
Mg-10	0.038	1.42	4.42	0.38	63.33	3.25	9.90
FeS-CaS							
Ca-4	0.088	1.14	4.51	0.77	58.33	7.82	8.75
Ca-6	0.033	1.66	4.35	0.30	63.75	4.15	8.94
Ca-7	0.072	1.46	4.41	0.67	62.04	4.45	9.31
Ca-9	0.035	1.22	4.48	0.36	58.34	6.50	10.17
FeS-SrS							
Sr-1	0.070	1.52	4.38	0.83	56.66	10.47	11.86
Sr-2	0.069	1.39	4.43	0.74	61.63	6.39	10.73
Sr-3	0.067	1.78	4.30	0.70	66.39	3.03	10.45
Sr-4	0.042	1.24	4.48	0.63	48.37	18.83	15.00
Sr-7	0.027	0.75	4.65	0.60	42.00	24.53	22.22
FeS-BaS							
Ba-1	0.044	1.64	4.34	0.49	66.82	3.22	11.14
Ba-2	0.012	1.73	4.32	0.11	63.91	7.08	9.50
Ba-3	0.009	1.65	4.34	0.10	58.92	10.97	10.67
Ba-4	0.029	1.08	4.53	0.49	43.47	25.74	16.79
Ba-6	0.026	0.67	4.67	0.54	36.56	33.71	20.65
Ba-9	0.065	0.49	4.72	1.16	30.41	39.99	17.85
Ba-10	0.052	0.45	4.74	0.97	29.60	41.13	18.65
Ba-12	0.087	0.56	4.74	1.57	32.13	37.96	18.05
Ba-13	0.084	0.61	4.68	1.64	34.89	34.23	19.52
Ba-14	0.097	0.87	4.59	1.66	41.83	27.76	17.11

* Concentrations are in mass%

3. 実験結果

本実験で得られた結果を一括して Table 1 に示す。なお前報¹²⁾と同様に、硫化物に関する濃度、活量はカチオン1個あたりを基本単位として表示し、フラックス中の硫化物濃度は各カチオン分率と等しいとおいた。またフラックス-溶鉄間の銅分配比は次式で定義した。

$$L_{Cu} = (\text{mass\% Cu})_{\text{flux}} / [\text{mass\% Cu}]_{\text{Fe}} \cdots \cdots (1)$$

3.1 銅分配比に及ぼすフラックス中へのアルカリ金属硫化物添加の影響

前報¹²⁾で、フラックス中の Cu_2S 濃度をあまり高くすると、 Na_2S 添加による銅分配比の向上効果が阻害されることを示した。そこで本研究でも、 $\text{FeS-MS}_{0.5}$ 擬二元系とみなせるような $X_{\text{CuS}_{0.5}}$ が 0.01 以下の場合と、 $X_{\text{CuS}_{0.5}}$ が約 0.05 とやや高い二つの組成領域に分けて実験を行い、フラックスの脱銅能に及ぼす K_2S 、 Li_2S 及び Cu_2S の影響を明らかにした。

3.1.1 銅分配比に及ぼすフラックス組成の影響

炭素飽和溶鉄と $\text{FeS-MS}_{0.5}$ 系フラックス間の銅分配比 L_{Cu} とフラックス中の $\text{KS}_{0.5}$ 、 $\text{LiS}_{0.5}$ 濃度の関係を $\text{CuS}_{0.5}$ 濃度をパラメーターとしてそれぞれ Fig. 1(a), Fig. 2(a)に示す。なお、 $\text{KS}_{0.5}$ を添加した系では、実験

中フラックスからの $\text{KS}_{0.5}$ の蒸発が激しく、銅分配の正確な測定は $X_{\text{KS}_{0.5}} = 0.55$ までが限度であった。今井と佐野⁹⁾¹³⁾は、1473 K で炭素飽和溶鉄と $\text{KS}_{0.5}\text{-FeS}$ フラックス間の平衡銅分配比を測定している。彼らは、 Pb-K 合金を共存させて系に K を供給することによって高 $\text{KS}_{0.5}$ 濃度での測定を可能にしている。彼らの結果を Fig. 1 中に同時に示す。Fig. 1(a), 2(a) より、フラックス中の $X_{\text{CuS}_{0.5}}$ が 0.01 以下の場合、 $\text{MS}_{0.5}$ 添加量の増加とともにいずれも L_{Cu} は徐々に大きくなり、 $X_{\text{KS}_{0.5}}$ が約 0.3, $X_{\text{LiS}_{0.5}}$ が約 0.6 の組成でそれぞれ約 20, 約 30 の最大値を示す。すなわち、 FeS への $\text{KS}_{0.5}$ 及び $\text{LiS}_{0.5}$ の添加は、 $\text{NaS}_{0.5}$ 添加の場合と同様に L_{Cu} を向上させる。しかしこれ以上 $\text{MS}_{0.5}$ を添加しても、 $\text{MS}_{0.5}$ 濃度の増加に対して L_{Cu} は逆にやや減少傾向を示し、 $\text{MS}_{0.5}$ による L_{Cu} の向上効果には限界がある。また $\text{FeS-KS}_{0.5}$ 系では、 L_{Cu} に及ぼす $\text{CuS}_{0.5}$ 濃度の影響は本実験範囲では有意差は認められないが、 $\text{FeS-LiS}_{0.5}$ 系では、 $\text{FeS-NaS}_{0.5}$ 系と同様にフラックス中の $\text{LiS}_{0.5}$ 濃度が高いほど $\text{CuS}_{0.5}$ は L_{Cu} を低下させる。

Fig. 3 は、前報¹²⁾で測定した $\text{NaS}_{0.5}$ の結果も含めて銅分配比に及ぼす $\text{MS}_{0.5}$ の影響を比較したものであ

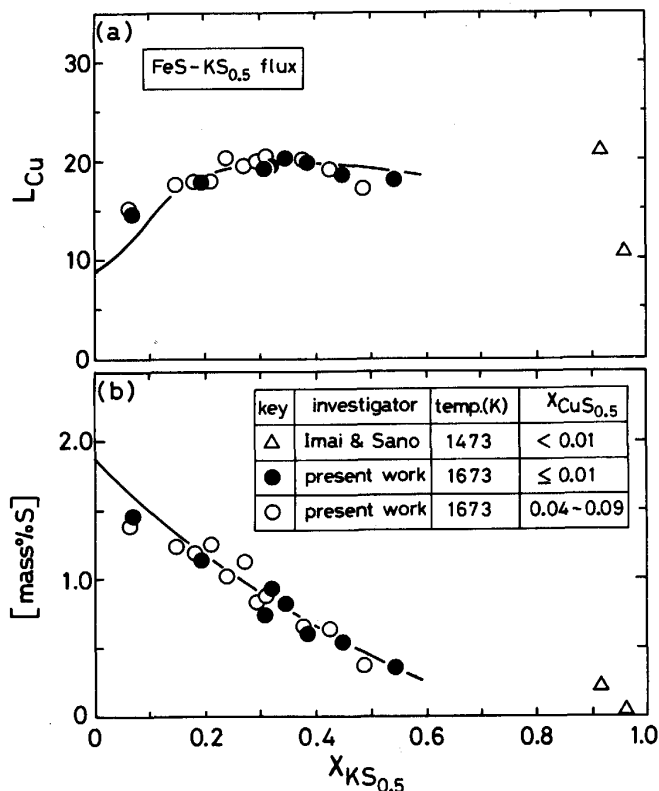


Fig. 1. Variations of (a) L_{Cu} and (b) sulfur content in carbon saturated liquid iron with $\text{KS}_{0.5}$ content in $\text{FeS-KS}_{0.5}$ flux.

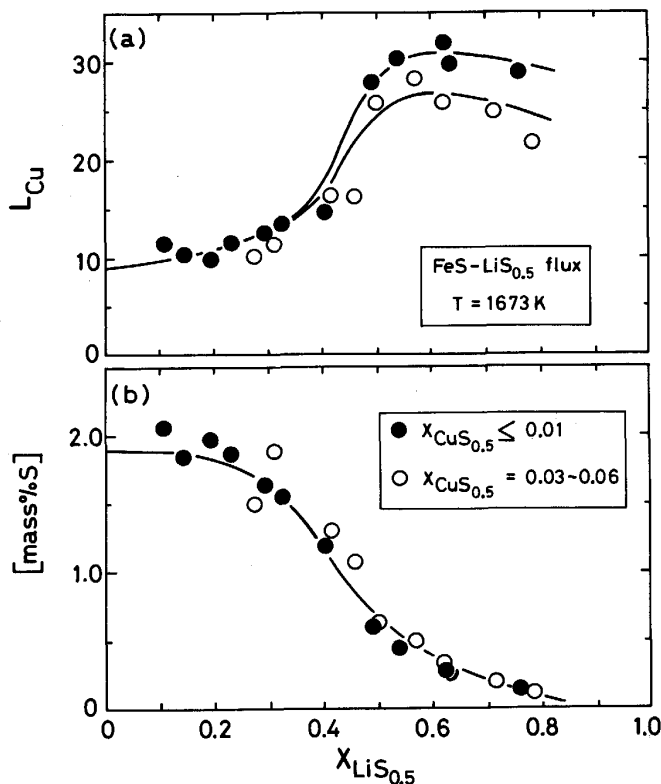


Fig. 2. Variations of (a) L_{Cu} and (b) sulfur content in carbon saturated liquid iron with $\text{LiS}_{0.5}$ content in $\text{FeS-LiS}_{0.5}$ flux.

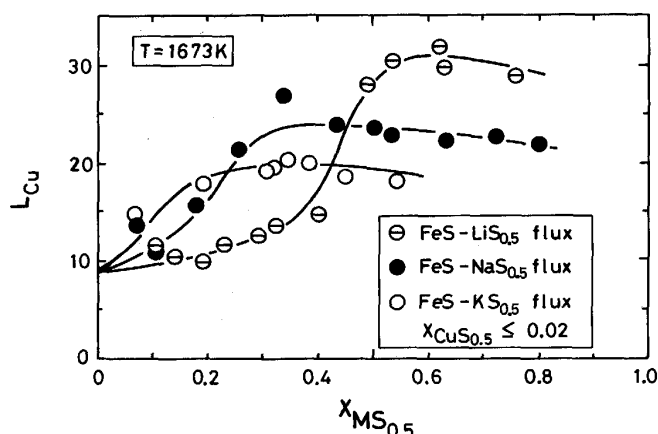


Fig. 3. Effect of alkaline metal sulfide, $MS_{0.5}$, on L_{Cu} in $FeS-MS_{0.5}$ fluxes.

る。なおここでは、工業的な意味を考慮して、フラックス中の $CuS_{0.5}$ 濃度が 0.02 以下の結果のみを比較検討の対象にしている。Fig. 3 より、 L_{Cu} が最大値に到達するまでの $MS_{0.5}$ の組成範囲では、 $KS_{0.5}$ 、 $NaS_{0.5}$ 、 $LiS_{0.5}$ の順、すなわちカチオンの原子番号が大きいものほど L_{Cu} を大きくする作用があることがわかる。しかし、各フラックス系で得られる L_{Cu} の最大値は、添加した $MS_{0.5}$ のカチオン原子番号が小さいほど大きい。すなわち、 $MS_{0.5}$ の中では $LiS_{0.5}$ が最も L_{Cu} を大きくし、最大値約 30 が得られる。次いで $NaS_{0.5}$ で約 24、 $KS_{0.5}$ で約 20 である。また、最大銅分配比が得られる時の $MS_{0.5}$ 濃度も、 $LiS_{0.5}$ 、 $NaS_{0.5}$ 、 $KS_{0.5}$ の順で高くなっている。

3.1.2 炭素飽和溶鉄中の硫黄濃度に及ぼすフラックス組成の影響

硫化物フラックスによる脱銅の基礎反応は銅の硫化反応であるので、系の硫黄ポテンシャルが高いほど脱銅反応にとって有利である。しかしその反面、硫黄は銅にとって有害不純物なので、その濃度は当然低いほど好ましい。Fig. 1(b), 2(b) は、フラックス中 $KS_{0.5}$ 、 $LiS_{0.5}$ 濃度と溶鉄中の硫黄濃度の関係を $CuS_{0.5}$ 濃度をパラメータとして示したものである。図より明らかなように、溶鉄中の硫黄濃度は FeS への $MS_{0.5}$ の添加によって著しく減少する。例えば、 $X_{MS_{0.5}}=0$ の時の硫黄濃度は約 1.9 mass% であるが、 $X_{LiS_{0.5}}$ が 0.75 の時の硫黄濃度は約 0.1 mass% まで低下している。なお、本実験範囲では、溶鉄中硫黄濃度に及ぼすフラックス中の $CuS_{0.5}$ 濃度の影響は $KS_{0.5}$ 、 $LiS_{0.5}$ 系とも有意差が認められない。

Fig. 4 は、前報で測定した $NaS_{0.5}$ の結果も含めて $FeS-MS_{0.5}$ 系フラックス中の $MS_{0.5}$ 濃度と溶鉄中の平

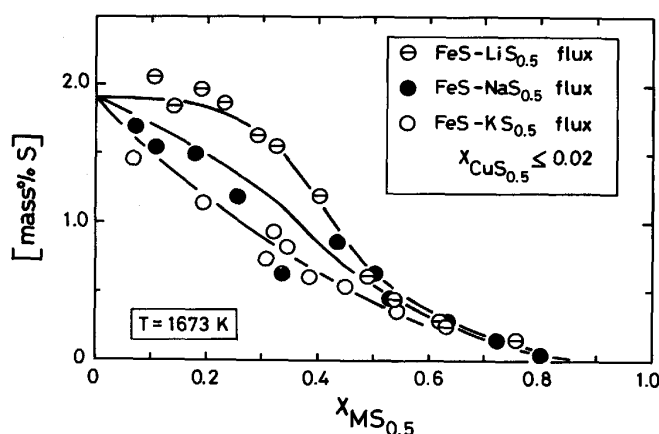


Fig. 4. Effect of alkaline metal sulfide, $MS_{0.5}$, on sulfur content in carbon saturated liquid iron in $FeS-MS_{0.5}$ fluxes.

衡硫黄濃度の関係を比較して示したものである。ここで Fig. 4 中では、Fig. 3 と同様に $X_{CuS_{0.5}}$ が 0.02 以下の組成での結果を比較の対象にしている。同じ $MS_{0.5}$ 濃度で比較すると、溶鉄中の硫黄濃度は $KS_{0.5}$ を添加した場合に最も低く、次いで $NaS_{0.5}$ 、 $LiS_{0.5}$ の順になっている。しかし、フラックスへの $MS_{0.5}$ 添加量が多くなると、3 者の間に大きな差がなくなり、やがて同じ濃度となって単調に減少していく傾向が認められる。

このように、前報¹²⁾で報告した $NaS_{0.5}$ の結果と同様に、 $KS_{0.5}$ 、 $LiS_{0.5}$ も L_{Cu} を向上させると同時に溶鉄中の硫黄濃度を低下させる効果があることがわかった。Fig. 3 よりわかるように、 L_{Cu} が最大に達する $MS_{0.5}$ 濃度以上では、 $MS_{0.5}$ 濃度の増加による L_{Cu} の減少傾向はあまり顕著ではなく、大略一定値を示す。これに対して溶鉄中硫黄濃度は、Fig. 4 に示したように、フラックス中の $MS_{0.5}$ 濃度の増加によって連続的に減少していく。従って、フラックス中の $MS_{0.5}$ 濃度を 0.7 から 0.8 とかなり高くすることにより、溶鉄中硫黄濃度を 0.1 mass% 以下に抑えながら、20 から 30 程度の L_{Cu} を得ることも可能と思われる。

3.2 銅分配比に及ぼす FeS フラックス中へのアルカリ土類金属硫化物添加の影響

本系の実験では、工業的な意義を考えて、フラックス中の $X_{CuS_{0.5}}$ はすべて 0.03 以下になるように調整した。

3.2.1 銅分配比に及ぼすフラックス組成の影響

MS の融点是非常に高く、2300 K 以上¹⁴⁾であることが知られている。従って、本実験温度では熔融 FeS への MS の溶解度には限界があるものと予想されるが、1673 K 付近における $FeS-MS_2$ 元系の平衡状態図はほとんど知られていない。本研究では、 FeS 融体への

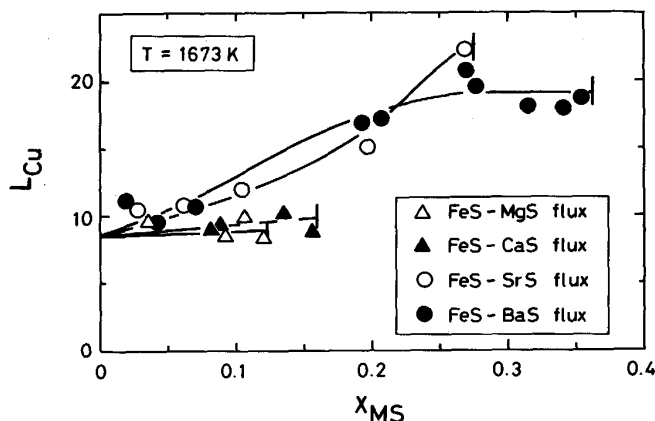


Fig. 5. Effect of alkaline earth metal sulfide, MS, on L_{Cu} in FeS-MS fluxes.

MgS, CaS, SrS 及び BaS の溶解度を後に Appendix で示す方法で評価し、フラックスの均一融体と推定される範囲内で L_{Cu} を測定した。

各 FeS-MS フラックス系で測定された L_{Cu} とフラックス中の MS 濃度の関係を Fig. 5 に示す。 L_{Cu} に及ぼす MgS, CaS 添加の影響は、均一液相範囲が狭いこともあり、あまり明確ではない。これに対して、FeS に SrS, BaS を添加すると L_{Cu} は増加する。FeS-SrS 系では、 L_{Cu} は SrS 飽和組成で最大値約 22 を示す。また、BaS の添加によって L_{Cu} は増加するが、 $MS_{0.5}$ を添加した系と同じように X_{BaS} が約 0.25 以上ではほぼ一定の最大値、約 19 を示し、BaS 飽和に至っている。SrS, BaS を添加したフラックスで得られる最大銅分配比は、前述の K_2S , Na_2S 系の結果とほぼ同じ程度である。

Fig. 5 より、 L_{Cu} が最大値を示す MS 濃度以下の組成範囲では、BaS, SrS, CaS, MgS の順、すなわちカチオン原子番号が大きいほど L_{Cu} を大きくする作用がある。また、BaS と SrS の影響を比較した場合、カチオン原子番号が小さい SrS の方が、得られる L_{Cu} の最大値は高いものと思われる。この傾向は前述の $MS_{0.5}$ を添加した系と同じである。MS 系では組成範囲が限定されているため断言できないが、 L_{Cu} に及ぼす FeS への $MS_{0.5}$, MS 添加の影響は化学的に同じであると考えられる。

3.2.2 炭素飽和溶鉄中の硫黄濃度に及ぼすフラックス組成の影響

Fig. 6 は、溶鉄中の硫黄濃度とフラックス中の MS 濃度の関係を示したものである。いずれの場合も、硫黄濃度はフラックス中の MS 濃度の増加とともに単調に減少し、MS 飽和組成以上で一定値になっている。Fig. 6 よりわかるように、均一融体範囲における溶鉄中の硫

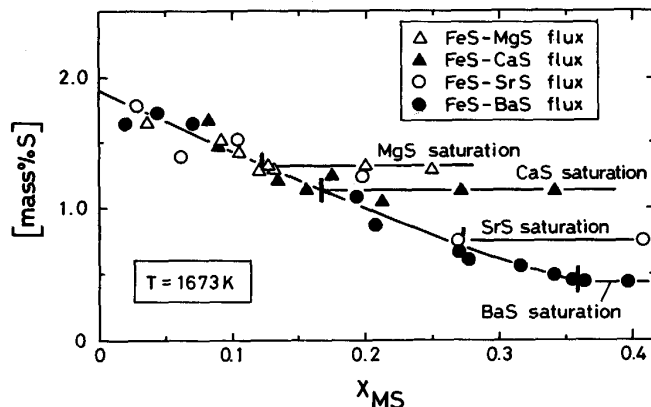


Fig. 6. Effect of alkaline earth metal sulfide, MS, on sulfur content in carbon saturated liquid iron in FeS-MS fluxes.

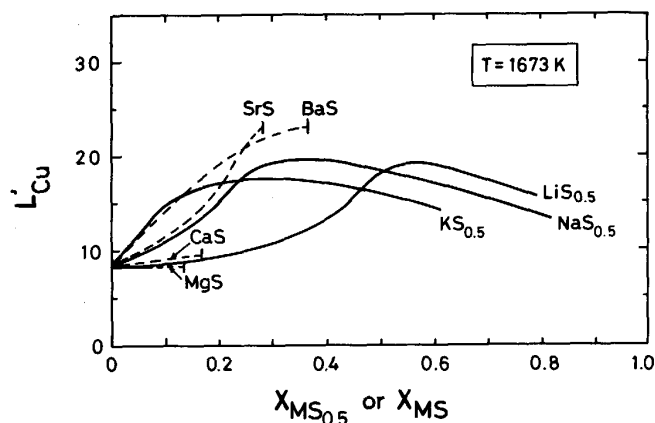


Fig. 7. Effect of $MS_{0.5}$, or MS on the molar distribution ratio of copper, L'_{Cu} in FeS- $MS_{0.5}$ and FeS-MS fluxes.

黄濃度とフラックス中の MS 濃度の関係は、4 種類の FeS-MS 系フラックスの間で有意差は認められない。このことは、フラックス中の FeS の活量に及ぼす MS の影響は等しいということを意味している。

3.3 各種硫化物系フラックスによる銅分配比の比較

本研究で測定対象とした $MS_{0.5}$, MS の分子量は広い範囲にわたる。例えば、 $LiS_{0.5}$ (22.97) と BaS (169.40) では約 7 倍の差がある。そこで、溶鉄とフラックス中の銅濃度をモル分率で表し、(2)式で定義したモル銅分配比、 L'_{Cu} を用いて Fig. 3 及び 5 の結果を再整理した。

$$L'_{Cu} = (\text{mol\% Cu})_{\text{flux}} / [\text{mol\% Cu}]_{Fe} \quad \cdots \cdots (2)$$

L'_{Cu} とフラックス中の $MS_{0.5}$ または MS 濃度の関係を Fig. 7 に示す。Fig. 3, Fig. 5 の結果と Fig. 7 を比較すると、(2)式で実験結果を整理することにより、相対的に分子量の大きな SrS や BaS 系では L'_{Cu} が大きく、分子量が小さい $LiS_{0.5}$ 系では逆に小さくなる。そ

の結果, SrS や BaS 系での最大銅分配比がやや大きく, 次に $MS_{0.5}$ 系フラックスではほぼ同じ程度の最大 L'_{Cu} が得られる。

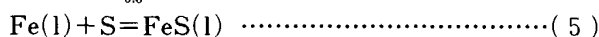
4. 考 察

4.1 FeS- MS_x フラックス中の FeS の活量に及ぼすアルカリ及びアルカリ土類金属硫化物の影響

硫化物フラックスによる溶鉄からの脱銅反応, 及び溶鉄の硫化反応は, それぞれ(3), (5)式で示される。



$$K_3 = a_{CuS_{0.5}} / a_{Cu} a_S^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$



$$K_5 = a_{FeS} / a_{Fe} a_S \dots\dots\dots (6)$$

(3)式から(6)式の平衡関係より, 溶鉄-フラックス間の銅分配比は(7)式¹²⁾のように与えられる。

$$L_{Cu} = C' \gamma_{Cu} a_{FeS}^{1/2} / \gamma_{CuS_{0.5}} \dots\dots\dots (7)$$

ここで, C' は K_3 , K_5 と溶鉄及びフラックス中の銅濃度の mass% からモル分率への換算項及び a_{Fe} を含む項であり, 本実験条件では a_{Fe} はほぼ一定¹¹⁾とみなせる値である。また, γ_{Cu} , $\gamma_{CuS_{0.5}}$, a_{FeS} は, それぞれ Raoult 基準の溶鉄中銅, フラックス中 $CuS_{0.5}$ の活量係数, 及びフラックス中 FeS の活量である。 γ_{Cu} は溶鉄組成で決定される値であり, 本実験条件ではほぼ一定である。従って, (7)式より温度一定の条件では, L_{Cu} はフラックス組成で決定される量である a_{FeS} 及び $\gamma_{CuS_{0.5}}$ の関数となることがわかる。すなわち, L_{Cu} に及ぼす FeS フラックスへの添加物の影響を理解するためには, これら二つの熱力学的量の変化を知ることが重要である。

(6)式を変形すると FeS の活量は(8)式で与えられる。

$$a_{FeS} = K_5 a_{Fe} a_S \dots\dots\dots (8)$$

前報¹¹⁾¹²⁾で詳述したように, K_5 は既知の値であり, a_{Fe} , a_S も溶鉄組成から侵入型溶体モデルを用いて決定できる値なので, 実験後の組成分析結果より(8)式を用いてフラックス中の FeS の活量を計算することができる。

Fig. 8 は, $a_{FeS}^{1/2}$ と各 $MS_{0.5}$ 及び各 MS 濃度の関係を一括して示したものである。同一濃度で $a_{FeS}^{1/2}$ に及ぼす $MS_{0.5}$ の影響を比較すると, $X_{MS_{0.5}}$ が 0.5 以下では, $KS_{0.5}$ が最も $a_{FeS}^{1/2}$ を低下させ, 次に $NaS_{0.5}$, $LiS_{0.5}$ の順になっている。しかし, $X_{MS_{0.5}}$ が 0.5 以上ではいずれの系の $a_{FeS}^{1/2}$ もほぼ等しくなり, $X_{MS_{0.5}}$ の増加と共に減少していく。

一方, $a_{FeS}^{1/2}$ に及ぼす MS の影響は実験誤差範囲内で有意差が認められない。

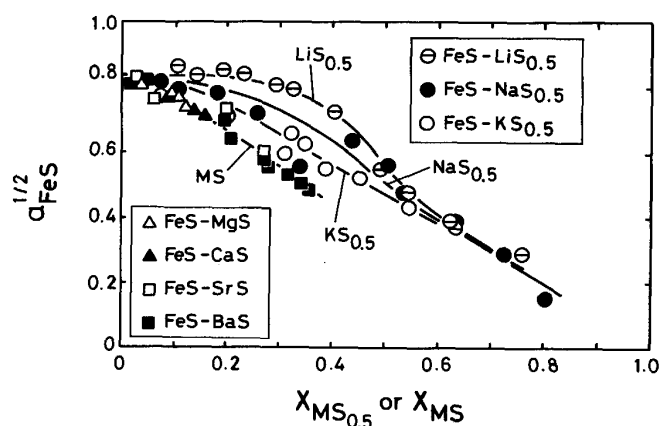


Fig. 8. Effect of $MS_{0.5}$, or MS on $a_{FeS}^{1/2}$ in FeS- $MS_{0.5}$ and FeS-MS fluxes.

4.2 FeS- MS_x フラックス中の $CuS_{0.5}$ の活量係数に及ぼすアルカリ及びアルカリ土類金属硫化物の影響

(4)式より, $CuS_{0.5}$ の活量係数は(9)式で与えられる。

$$\gamma_{CuS_{0.5}} = K_3 a_{Cu} a_S^{1/2} / X_{CuS_{0.5}} \dots\dots\dots (9)$$

前報¹²⁾で示したように, K_3 は既知の値であり, a_{Cu} も実測されているので, フラックス組成より $\gamma_{CuS_{0.5}}$ を計算することができる。このようにして求めたフラックス中の $CuS_{0.5}$ の活量係数と各 $MS_{0.5}$ 及び各 MS 濃度の関係を Fig. 9, 及び 10 に示す。 $X_{MS_{0.5}}$ が 0.5 以下の場合, 同一濃度で比較すると, $KS_{0.5}$ が最も $\gamma_{CuS_{0.5}}$ を低下させることがわかる。しかし, $X_{MS_{0.5}}$ が 0.5 以上では, 3 種のフラックス系における $\gamma_{CuS_{0.5}}$ はほぼ等しく, $MS_{0.5}$ 濃度の増加にともなって一定値, 約 0.5 に漸近していく傾向が認められる。TOPKAYA¹⁵⁾ は, $NaS_{0.5}$ - $CuS_{0.5}$ 2 元系融体の活量を実測している。彼の測定結果⁷⁾を $X_{CuS_{0.5}} = 0$ に外挿して得られる $NaS_{0.5}$ 融体中の

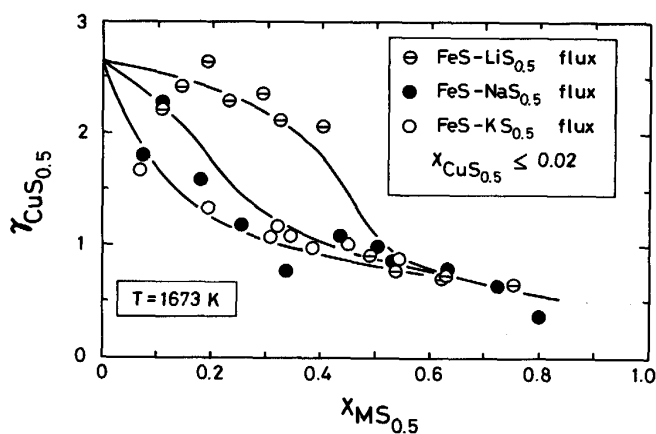


Fig. 9. Variation of $\gamma_{CuS_{0.5}}$ with $MS_{0.5}$ content in FeS- $MS_{0.5}$ fluxes.

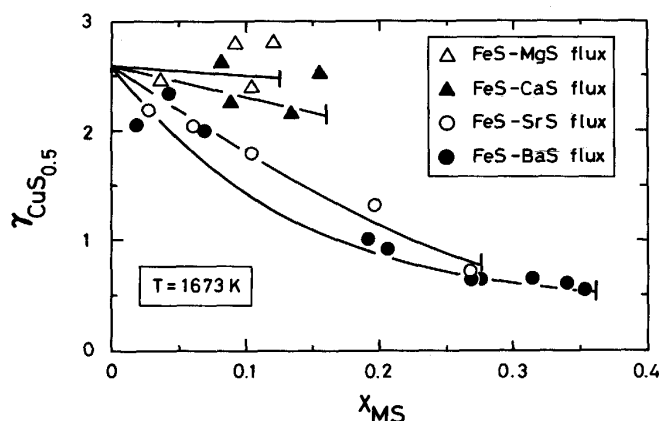


Fig. 10. Variation of $\gamma_{CuS_{0.5}}$ with MS content in FeS-MS fluxes.

$\gamma_{CuS_{0.5}}$ は約 0.6 と見積もられ、本研究で得られた高 $X_{MS_{0.5}}$ での $\gamma_{CuS_{0.5}}$ の漸近値はこれに近い値である。従って、FeS に $MS_{0.5}$ を更に添加しても、 $\gamma_{CuS_{0.5}}$ を約 0.5 以下の小さな値まで低下させることは困難であると思われる。

Fig. 10 に示した MS の影響を比較すると、 $\gamma_{CuS_{0.5}}$ に及ぼす MgS, CaS の影響はあまり明確ではないが、わずかに減少傾向があると思われる。一方、均一融体範囲が比較的広い FeS-SrS, FeS-BaS 系では、 $\gamma_{CuS_{0.5}}$ は SrS, BaS 濃度の増加とともに減少し、このために L_{Cu} は向上したものと考えられる。しかし、 $\gamma_{CuS_{0.5}}$ の減少率は、 X_{SrS} または X_{BaS} の増加にともなって低下し、SrS, BaS 飽和組成近傍で $\gamma_{CuS_{0.5}}$ は前述の $MS_{0.5}$ 添加の場合と同じように一定値に漸近する傾向を示している。すなわち、このことは MS 添加による FeS フラックスの脱銅能の向上効果にも限界があることを示唆している。

4.3 FeS 系フラックスによる溶鉄からの脱銅限界

各フラックス系における銅分配比と、その時の溶鉄中硫黄濃度の関係を Fig. 11 に一括して示す。 L_{Cu} は大きいほど、また硫黄濃度は低いほど望ましいので、実用的には Fig. 11 の左上コーナーに向かうほど優れた脱銅フラックスといえる。従ってこの見地に立てば、本研究で測定した 7 種類のフラックス系の中では FeS-Li₂S が最も優れたフラックスであると思われる。今井と佐野⁹⁾¹³⁾ は、FeS-Na₂S フラックス中の Na₂S を K₂S, Li₂S, CaS, または BaS で一部置換し、 L_{Cu} に及ぼす影響を測定している。その結果、これら置換による L_{Cu} の向上は認められなかったと報告している。また JIMBO ら¹⁰⁾ は、FeS-Na₂S フラックスに PbS, MnS, Al₂S₃ を添加し、 L_{Cu} に及ぼす影響を調べた。詳細は不

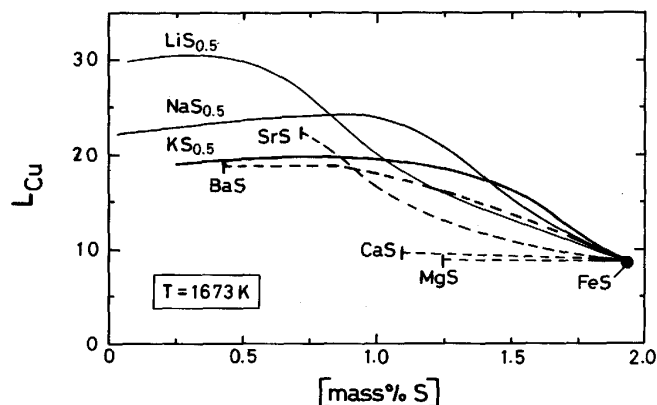


Fig. 11. Relationship between L_{Cu} and sulfur content in carbon saturated liquid iron equilibrated with FeS- $MS_{0.5}$ and FeS-MS fluxes.

明であるが、いずれも L_{Cu} を増加させる効果はなかったと述べている。以上より、現在までの段階では FeS-Li₂S 系フラックスで得られる $L_{Cu}=30$ 程度の値がその脱銅限界であると推定される。

5. 結 論

FeS フラックスと炭素飽和溶鉄間の銅分配に及ぼすアルカリ、アルカリ土類金属硫化物添加の影響を 1673 K で測定し、以下の知見を得た。

(1) FeS フラックスへのアルカリ金属硫化物、K₂S, Na₂S, Li₂S 及びアルカリ土類金属硫化物、SrS, BaS の添加は、銅分配比を向上させ、しかも溶鉄中の硫黄濃度も大幅に低減させる。しかし、これら添加による脱銅能の向上には限界があり、K₂S, Na₂S, Li₂S, SrS, BaS を添加した系で得られる最大銅分配比はそれぞれ約 20, 24, 30, 22, 19 であった。

(2) これら添加硫化物が銅分配比を向上させる主な理由は、これらがフラックス中の $CuS_{0.5}$ の活量係数を大きく減少させるためであることを明らかにした。

(3) フラックスの脱銅能に及ぼすアルカリとアルカリ土類金属硫化物の影響は、化学的に同じであると推定される。

(4) FeS- $MS_{0.5}$ または FeS-MS 系フラックスによって溶鉄から銅を除去することは可能であり、溶鉄中の硫黄濃度を 0.1 mass% 以下に維持することもできる。しかし、得られる銅分配比は最大約 20 から 30 であり、現在までの段階ではこれが本系フラックスによる再溶解鉄スクラップからの脱銅限界である。

本研究の遂行に当たり、有益な御助言、御協力を賜った姉崎正治博士(住友金属工業(株))、石井不二夫博士、本津正枝官(東北大)、喜多川進(東北大院)、大瀧康宏

Table 2. Solubility of MgS, CaS, SrS or BaS in liquid FeS at 1673 K.

	MgS	CaS	SrS	BaS
Solubility	0.125	0.16	0.275	0.36

* Solubilities are in mole fraction

((株)リクルート) 両工学士に対し謝意を表します。なお、本研究は文部省科学研究費補助金(昭和63年度奨励研究(A)及び平成元年、2年度一般研究(C))の御援助を受けた。付記して感謝の意を表します。

Appendix

溶融 FeS へのアルカリ土類金属硫化物の溶解度

溶鉄中の硫黄活量は、フラックス中の FeS と溶鉄間の平衡、すなわち(6)式の関係より与えられる。フラックス中に MS が飽和した固液共存状態では、 a_{FeS} は一定に保たれる。また、本実験条件では a_{Fe} はほぼ一定¹¹⁾ なので、MS の溶解度以上では a_{S} は一定になり、従って硫黄濃度も一定になるはずである。Fig. 6 より、予想どおりある X_{MS} 以上で溶鉄中硫黄濃度は一定となっており、フラックスが MS で飽和していることを意味している。Fig. 6 で、MS が飽和していると思われるフラックス試料の状態を実験後に観察したところ、不溶融相の存在が確認された。そこで本実験では、Fig. 6 に示す結果に基づいて 1673 K における溶融 FeS への各 MS の溶解度を評価した。その結果を Table 2 に示す。本実験で求められた FeS への MS の溶解度は、MgS, CaS, SrS, BaS の順に増加している。HEUMANN¹⁶⁾ によると、1673 K での溶融 FeS への CaS の溶解度は

約 23 mol% である。本実験結果は 16 mol% であり、HEUMANN の結果よりやや低い。溶融 FeS へのその他の MS の溶解度はいまだ報告されていない。

文 献

- 1) P. V. RIBOUD and M. BOURGE: *Ironmaking Steelmaking*, **12** (1985), p. 285
- 2) 片山裕之: 第 122・123 回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編)(1988), p. 91
- 3) F. C. LANGENBERG, R. W. LINDSAY and D. P. ROBERTSON: *Blast Furnace and Steel Plant*, **43** (1955), p. 1142
- 4) H. V. MAKER and B. W. DUNNING: *J. Met.*, **21** (1969), p. 19
- 5) Y. A. TOPKAYA and W.-K. LU: *International Symposium on Metal-Slag-Gas Reaction and Processes* (1975), p. 111 [The Electrochem. Soc.]
- 6) X. LIU and J. H. E. JEFFES: *Ironmaking Steelmaking*, **12** (1985), p. 293
- 7) T. OKAZAKI and D. G. C. ROBERTSON: *Ironmaking Steelmaking*, **12** (1985), p. 295
- 8) 松尾 亨, 乾 静雄: 鉄と鋼, **73** (1987), S233
- 9) 今井 正, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 640, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), p. 999
- 10) I. JIMBO, M. S. SULSKY and R. J. FRUEHAN: *Proc. W. O. Philbrook Mem. Symp.* (1988), p. 133 [ISS-AIME]
- 11) 王 潮, 平間 潤, 長坂徹也, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 353
- 12) 王 潮, 長坂徹也, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 504
- 13) 今井 正: 東京大学工学修士論文(1988)
- 14) G. V. SAMSONOV and S. V. DROZDOVA: 硫化物便覧(1972), [日・ソ通信社]
- 15) Y. A. TOPKAYA: Ph. D. Thesis, McMaster Univ., Hamilton, Ontario, Canada (1974)
- 16) V. T. HEUMANN: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **15** (1942), p. 557