

CaO-Al₂O₃-MgO系ならびに CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグのサルファイド・キャパシティ

日野 光兀*・喜多川 進*²・萬谷 志郎*

Sulphide Capacities of CaO-Al₂O₃-MgO and CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slags

Mitsutaka HINO, Susumu KITAGAWA and Shiro BAN-YA

Synopsis : The sulphide capacities of CaO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-MgO and CaO-Al₂O₃-SiO₂ slags were studied at 1823 to 1923K to estimate the sulphur distribution ratio between secondary steelmaking slag and liquid steel.

From the obtained results, it was confirmed that substitution of MgO or SiO₂ for CaO at a given $N_{Al_2O_3}$ decreased the sulphide capacities in both systems of CaO-Al₂O₃-MgO and CaO-Al₂O₃-SiO₂. The evaluated maximum values of sulphur distribution ratio for both slags were higher than 1000 at 1873K on the condition of CaO-saturation if the dissolved aluminium content in steel was assumed to be 0.01mass%.

Key words : sulphide capacity ; sulphur distribution ratio ; secondary steelmaking ; slag ; physical chemistry.

1. 緒言

最近、溶鋼2次精錬時の脱りん、脱硫処理法が研究され、高純度鋼の吹錬に成果を挙げつつある。この時使用される工業用フラックスはCaO系フラックスであり、溶鋼をAlで脱酸処理することにより、基本的にはCaO-Al₂O₃系スラグを生成する。CaO-Al₂O₃系フラックスはESR(Electro Slag Remelting)法以外では、従来金属製錬にはほとんど利用されておらず、最近になってやっとLF(Ladle Furnace)法で使用され始めたばかりで、その熱力学的性質に関するデータは極めて不十分である。

著者はこのCaO-Al₂O₃系フラックスをより積極的に金属製錬に利用することを提案し、先ず本フラックスを酸化性雰囲気で使用すべく、CaO-Al₂O₃-Fe_xO_y系フラックスを溶銑、溶鋼と反応させ、本フラックスの脱りん、脱硫能を測定し、既に報告¹⁾²⁾を行なっている。そこで本研究ではこれらの研究に引続き、CaO-Al₂O₃系フラックスを還元性雰囲気で使用することを目標に、先ずその主製錬反応と考えられる脱硫反応に注目し、CaO-Al₂O₃系並びにCaO-Al₂O₃系に製鋼用炉材が溶解したCaO-Al₂O₃-MgO系と、製鋼スラグの混入を想定したCaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグのサルファイド・キャパシティを測定した。

これらの測定結果を基にして、溶鋼をAlで脱酸することを想定し、これらのスラグ系と溶鋼間の硫黄分配平衡につ

いて考察したので、以下に報告する。

2. 実験方法

実験装置の概略をFig. 1に示す。実験装置は、ガス精製装置、アルミナ製反応管(0.07×0.06×1 m)、試料加熱溶解用垂直型ケラマックス電気抵抗炉、及び試料急冷部より成立っている。温度測定は2対のPt・6%Rh-Pt・30%Rh熱電対で行なった。1対の熱電対は電気炉発熱体と反応管の間隙に挿入して温度制御用とした。他方の熱電対は反応管内溶解するつば直上に設置して実験温度の測定に使用した。

試料溶解用つばとしては、厚さ5×10⁻⁵mの白金箔から自製した直径0.01m、深さ0.01mの白金、または市販のCaOるつば(0.015×0.013×0.015m)を使用し、1回の実験で白金るつばの場合は3個、CaOるつばの場合は2個、MgO保護るつば(0.035×0.030×0.01m)中に装入する。るつば中に約1×10⁻³kgのCaO-Al₂O₃系、CaO-Al₂O₃-MgO系、またはCaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグを装填し、約3.33×10⁻⁶m³/sでArを導入している反応管内の均熱帯に、下部よりMo線で保護るつばごと吊り上げる。

次に雰囲気流量2.5×10⁻⁶m³/sのCO-CO₂-SO₂-Ar混合ガスに切換え、スラグと1823K、1873K、1923Kで4-6h反応させ、十分に平衡に達せしめる。反応ガスとしてはAr-1.987

平成4年5月19日受付 平成4年9月4日受理 (Received on May 19, 1992; Accepted on Sep. 4, 1992)

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

* 2 東北大学大学院 (現: 日新製鋼(株)) (Graduate School, Tohoku University, now Nisshin Steel Co., LTD.)

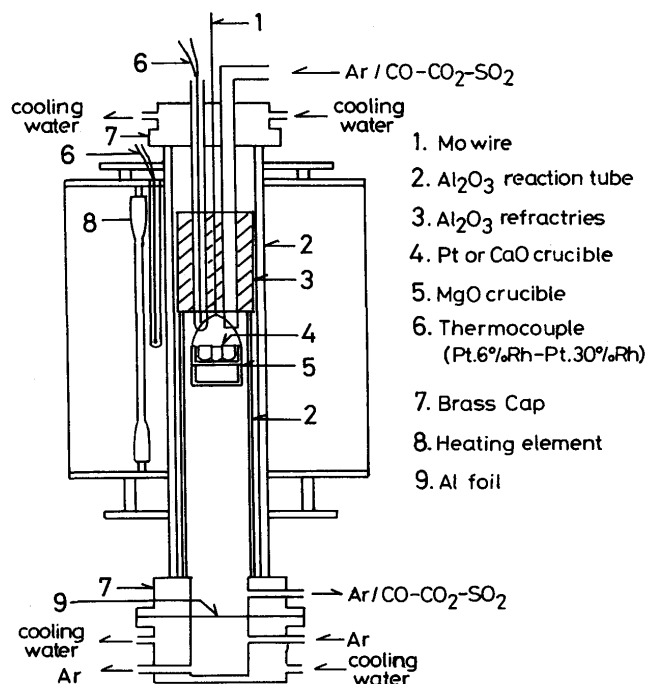


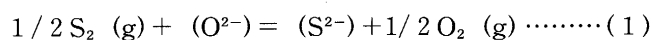
Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

vol%SO₂とCO₂-50.1vol%COの2種類の市販の混合ガスを用いた。平衡到達後、Mo線で保護するつばごと試料を降下させ、Ar雰囲気としている下部水冷銅キャップ中で急冷する。

急冷スラグを粉碎後、化学分析に供した。定量分析はCaO, Al₂O₃, MgO, SiO₂, Sについて行なった。粉碎試料に塩素酸化カリウムを添加し、王水で分解し、SiO₂はJIS重量法で、他の成分はその折のろ液を用いてアルゴン誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法により定量した。

3. 実験結果

本研究では、ガースラグ間には次の平衡関係が成立している。



Richardson³⁾はスラグ中への硫黄の溶解量が一般に低濃度であることより、スラグ中で硫黄はHenryの法則に従うものと仮定して、次式に示すサルファイド・キャパシティC_sを定義し、スラグの化学的性質を論じた。

$$C_s = (\text{mass}\%S) (P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2} \cdots \cdots (2)$$

ここで、(mass%S)はスラグ中の硫黄の質量%である。また導入ガスは実験温度で一部解離し、O₂, O, SO, SO₃, S₂, S, COS, CS, CS₂が生成するとして、これらのガス種の生成の自由エネルギー変化値により、各分圧を算出し、平衡P_{O₂}/P_{S₂}を求めた。

3・1 CaO-Al₂O₃系スラグのサルファイド・キャパシティ

本研究において得られた、均一融体、並びにCaO飽和融体の、1823K, 1873K, 1923KでのCaO-Al₂O₃系スラグのC_sをTable 1並びにFig. 2に示す。Fig. 2中には硫黄の定量誤差に起因するC_sの誤差を書入れた。本系でのC_sは高温ほど大きかった。またいずれの実験温度においても、N_{Al₂O₃}の増加と共にC_sは減少し、その減少の割合は低温ほど大きかった。

CaO-Al₂O₃系のC_sはこれまで、Fincham and Richardson³⁾が1923Kで、Ozturk and Turkdogan⁴⁾が1923Kと1873Kで、CaOまたはCaO・2 Al₂O₃飽和の条件で、Schürmann *et al.*⁵⁾が1873Kで、Cameron *et al.*⁶⁾が1823Kで、Carter and Mcfarlane⁷⁾, Sharma and Richardson⁸⁾, Kor and Richardson⁹⁾が1773Kでそれぞれ実測している。これらの結果もFig. 2中に同時に示した。本結果はこれらの既報の値と極めて良く一致した。

3・2 CaO-Al₂O₃-MgO系スラグのサルファイド・キャパシティ

CaO-Al₂O₃-MgO系スラグのC_sを1823K, 1873K, 1923Kで、均一融体、並びにCaO飽和融体の組成域で測定した。本系においてはCaOとMgOのモル分率比N_{CaO}/N_{MgO}が

Table 1. Experimental result in CaO-Al₂O₃ system.

Heat No.	Temp. (K)	Partial Pressure of Impinging Gas** (10 ⁵ Pa at room temp.)				Slag Composition (mass%)				-logC _s
		P _{CO}	P _{CO₂}	P _{SO₂}	P _{Ar}	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	
55-C1*	1823	0.250	0.249	0.010	0.489	58.17	39.93	0.14	0.526	2.238
55- 1	1822	0.248	0.247	0.010	0.485	54.16	41.86	0.04	0.365	2.399
55- 2	1822	0.248	0.247	0.010	0.483	48.90	48.50	0.03	0.155	2.769
55- 3	1822	0.248	0.247	0.010	0.485	43.79	53.63	0.04	0.072	3.105
55- 4	1823	0.167	0.166	0.013	0.652	38.56	58.21	0.04	0.019	3.748
60-C1*	1867	0.251	0.250	0.010	0.490	59.48	39.65	0.02	0.426	2.050
60- 1	1866	0.250	0.249	0.010	0.488	53.98	44.70	0.03	0.239	2.302
60- 2	1867	0.249	0.248	0.010	0.485	48.38	50.39	0.03	0.107	2.648
60- 3	1867	0.251	0.250	0.010	0.488	44.91	54.82	0.03	0.059	2.907
60- 4	1867	0.166	0.166	0.013	0.652	36.84	61.18	0.02	0.019	3.479
65-C1*	1928	0.168	0.167	0.013	0.658	57.61	37.03	—	0.326	1.869
65- 1	1923	0.249	0.248	0.010	0.487	53.41	41.38	0.40	0.167	2.093
65- 2	1922	0.249	0.248	0.010	0.488	48.65	46.13	0.05	0.076	2.444
65- 3	1922	0.250	0.249	0.010	0.490	41.71	54.71	1.49	0.033	2.808

* CaO crucible was used.

The other samples were melted in Pt crucibles.

** P_{CO} + P_{CO₂} + P_{SO₂} + P_{Ar} = P_r (Atmospheric pressure)

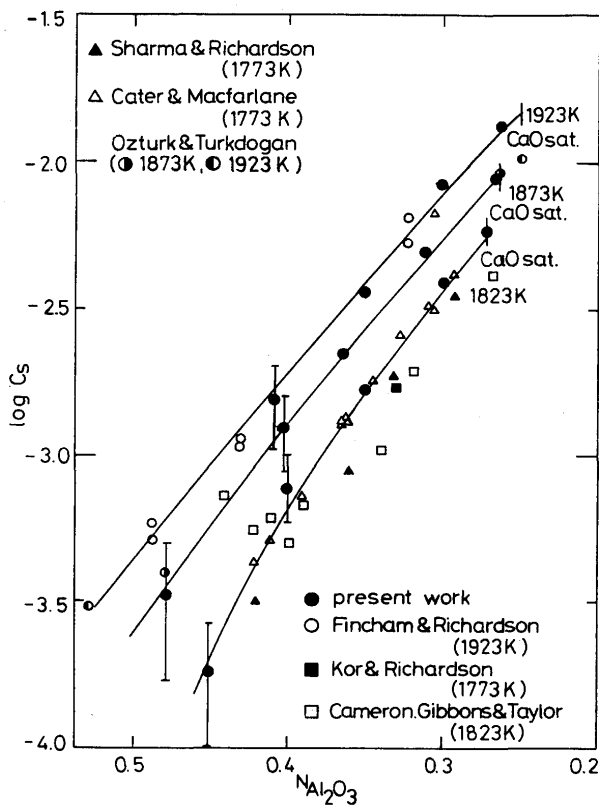


Fig. 2. Sulphide capacities of CaO-Al₂O₃ slag.

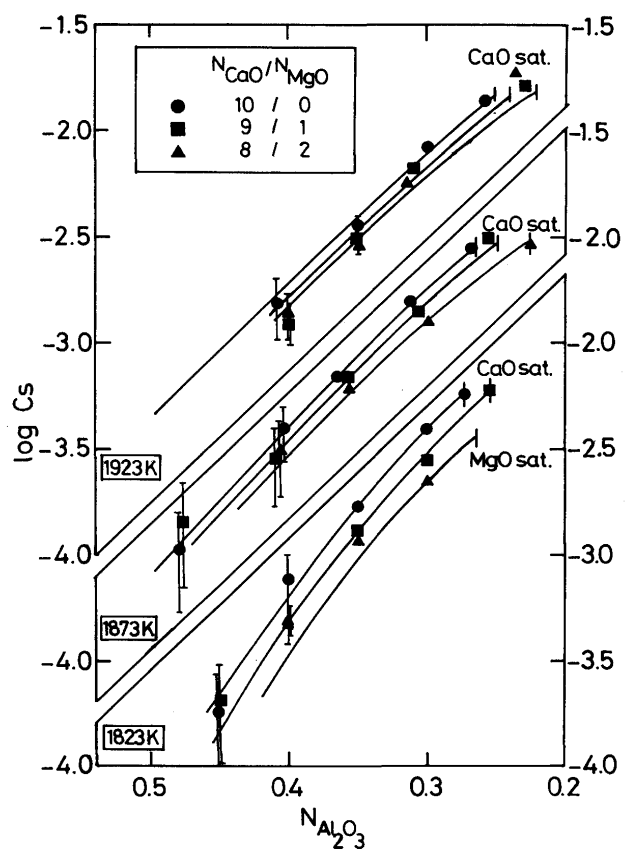


Fig. 3. Sulphide capacities of CaO-Al₂O₃-MgO slag.

10/0, 9/1, 8/2の条件下で測定した。10/0というのは当然CaO-Al₂O₃ 2元系である。測定結果をTable 2並びにFig. 3に示す。Fig. 3中にも硫黄の定量誤差に起因するC_Sの誤差を書入れた。Fig. 3より、各温度においてN_{CaO}/N_{MgO}比

が一定の時、N_{Al₂O₃}の減少と共にC_Sは単調に増加することがわかる。また、N_{Al₂O₃}一定の時、N_{CaO}/N_{MgO}比が減少すると、すなわちCaO-Al₂O₃系スラグ中のCaOをMgOで置換すると、

Table 2. Experimental result in CaO-Al₂O₃-MgO system.

Heat No.	Temp. (K)	Partial Pressure of Impinging Gas** (10 ⁵ Pa at room temp.)				Slag Composition (mass%)				-logC _s
		P _{Co}	P _{Co2}	P _{So2}	P _{Ar}	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	
55-C2*	1823	0.250	0.249	0.010	0.489	54.71	37.66	4.13	0.560	2.211
55- 5	1822	0.248	0.247	0.010	0.483	50.17	44.06	3.88	0.025	2.567
55- 6	1822	0.249	0.248	0.010	0.487	44.06	47.90	3.48	0.120	2.885
55- 7	1822	0.248	0.247	0.010	0.483	41.35	53.89	3.10	0.042	3.335
55- 8	1823	0.167	0.166	0.013	0.652	35.55	57.69	2.80	0.022	3.693
55- 9	1822	0.248	0.247	0.010	0.485	45.96	44.14	7.97	0.203	2.653
55-10	1822	0.249	0.248	0.010	0.487	41.36	48.06	7.26	0.110	2.921
55-11	1822	0.249	0.248	0.010	0.487	37.69	53.84	6.41	0.044	3.318
60-C2*	1873	0.165	0.164	0.013	0.642	56.48	39.30	3.92	0.560	2.007
60- 5	1867	0.251	0.250	0.010	0.490	50.93	45.77	4.28	0.217	2.344
60- 6	1868	0.249	0.248	0.010	0.478	45.53	51.19	3.44	0.105	2.642
60- 7	1867	0.251	0.250	0.010	0.490	39.91	55.49	3.19	0.042	3.044
60- 8	1867	0.166	0.166	0.013	0.652	33.53	61.72	2.76	0.027	3.340
60-C3*	1868	0.251	0.250	0.010	0.490	53.73	34.63	8.56	0.425	2.038
60- 9	1868	0.250	0.249	0.010	0.485	45.66	45.01	9.20	0.189	2.405
60-10	1867	0.249	0.248	0.010	0.485	39.61	53.08	9.56	0.093	2.706
60-11	1868	0.249	0.248	0.010	0.487	35.38	56.26	7.18	0.046	3.004
65-C2*	1928	0.168	0.167	0.013	0.658	53.87	32.09	3.65	0.400	1.780
65- 5	1923	0.251	0.250	0.010	0.489	49.33	45.06	3.91	0.141	2.169
65- 6	1924	0.249	0.248	0.010	0.486	43.42	45.83	3.55	0.065	2.497
65- 7	1922	0.249	0.248	0.010	0.488	39.80	52.10	3.17	0.025	2.918
65-C3*	1923	0.164	0.164	0.013	0.643	53.57	36.66	8.97	0.492	1.713
65- 9	1924	0.250	0.249	0.010	0.488	42.77	44.23	7.13	0.108	2.264
65-10	1924	0.249	0.248	0.010	0.486	40.87	47.15	7.05	0.060	2.533
65-11	1924	0.249	0.248	0.010	0.486	35.96	52.08	6.22	0.028	2.857

* CaO crucible was used.

The other samples were melted in Pt crucibles.

** P_{Co}+P_{Co2}+P_{So2}+P_{Ar}=P_T (Atmospheric pressure)

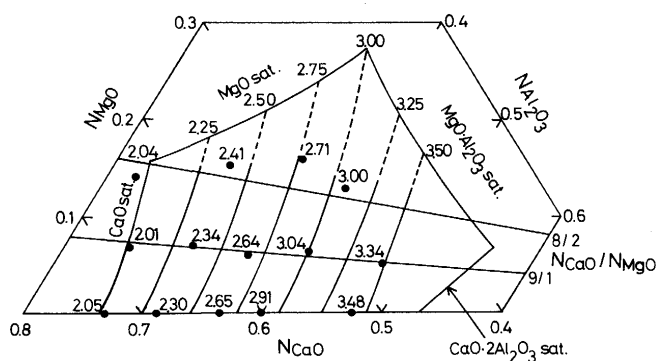


Fig. 4. Iso-sulphide capacity curves in CaO-Al₂O₃-MgO slag at 1873 K. ●: experimental composition. Numerical values show $-\log C_s$.

C_s は減少した。著者らによる既報での、スラグ・メタル間の酸素の分配¹⁰⁾¹¹⁾や、りん分配¹²⁾¹³⁾に及ぼすCaOとMgOの影響が異なっていたように、本結果からもCaOとMgOは C_s に関しても決して等価でないことがわかり、この結果はやはり著者らによるスラグ・メタル間での硫黄分配実験¹⁴⁾から得た結果とも一致した。

なお本系に関する C_s 測定の結果は全く見当らない。

Fig. 3 に示した本結果を基に、1873Kを例に取り上げ、CaO-Al₂O₃-MgO系スラグの等 C_s 線図を描けばFig. 4 のようになる。図中には、実測組成を●印で示しており、これらに付記した数値は $-\log C_s$ の実測値である。Fig. 4 によれば、本系の等 C_s 線はほぼCaO飽和線に平行になっており、CaO飽和線に向って増大している。ここには図示していないが、1823K並びに1923Kにおいても全く同様の傾向が認められた。

3・3 CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグのサルファイド・キャパシティ

CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグの C_s は1873Kで、均一融体、並びにCaOまたは2CaO・SiO₂飽和融体の組成域で測定した。本系においては、 N_{CaO}/N_{SiO_2} 比が10/0、9/1、8/2の条件下で測定した。10/0 というのはCaO-Al₂O₃ 2元系であり、 N_{CaO}/N_{SiO_2} 比が10/0、9/1の条件下では高塩基性側でCaO飽和融体となり、 N_{CaO}/N_{SiO_2} 比が8/2の条件下では高塩基

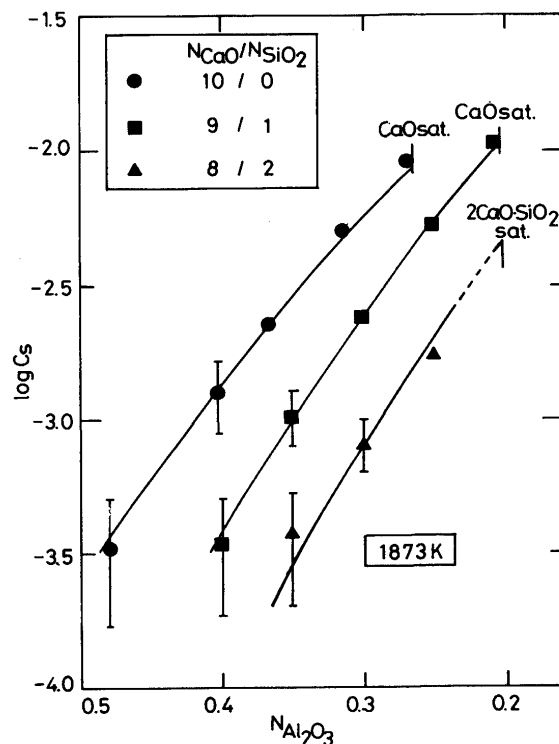


Fig. 5. Sulphide capacity of CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag at 1873K.

性側で2CaO・SiO₂飽和融体となる。測定結果をTable 3 並びにFig. 5 に示す。Fig. 5 中にも硫黄の定量誤差に起因する C_s の誤差を書入れた。本結果から次のことがわかった。 N_{CaO}/N_{SiO_2} 比が一定の時、 $N_{Al_2O_3}$ の減少と共に C_s は単調に増加することがわかる。また $N_{Al_2O_3}$ が一定の時、 N_{CaO}/N_{SiO_2} 比が減少すると、すなわちCaO-Al₂O₃系スラグ中のCaOをSiO₂で置換すると、 C_s の減少傾向は、CaO-Al₂O₃-MgO系よりも更に増大した。

本系に関する C_s 測定は、高炉スラグ組成を想定した、高SiO₂濃度領域についてはFincham and Richardson³⁾, Cameron *et al.*⁶⁾, Carter and Macfarlane⁷⁾, Kalyanram *et al.*¹⁵⁾, 並びにAbraham and Richardson¹⁶⁾により報告されているが、本研究のように溶鋼の2次精錬を想定した、低SiO₂濃度領域における報告例は全く見当らない。

Table 3. Experimental result in CaO-Al₂O₃-SiO₂ system at 1873K.

Heat No.	Temp. (K)	Partial Pressure of Impinging Gas** (10 ⁵ Pa at room temp.)				Slag Composition (mass%)				$-\log C_s$
		P _{CO}	P _{CO2}	P _{SO2}	P _{Ar}	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	
6-CS2*	1873	0.247	0.246	0.010	0.483	56.12	30.04	6.92	0.467	1.962
6- 1	1872	0.166	0.165	0.013	0.651	52.68	36.07	6.64	0.274	2.293
6- 2	1872	0.166	0.165	0.013	0.647	48.81	42.46	6.00	0.127	2.624
6- 3	1872	0.165	0.164	0.013	0.646	42.31	46.22	5.39	0.053	3.002
6- 4	1872	0.165	0.164	0.013	0.646	38.85	52.18	4.83	0.018	3.472
6-CS3*	1873	0.167	0.166	0.013	0.654	59.59	24.22	10.70	0.482	2.040
6-CSS*	1873	0.167	0.166	0.013	0.654	55.90	27.09	7.79	0.163	2.510
6- 5	1872	0.166	0.165	0.013	0.647	46.76	35.13	13.22	0.090	2.774
6- 6	1872	0.165	0.164	0.013	0.646	43.31	40.60	11.95	0.042	3.101
6- 7	1872	0.166	0.165	0.013	0.647	38.15	46.80	10.75	0.020	3.440

* CaO crucible was used.

The other samples were melted in Pt crucibles.

** P_{CO}+P_{CO2}+P_{SO2}+P_{Ar}=P_T (Atmospheric pressure)

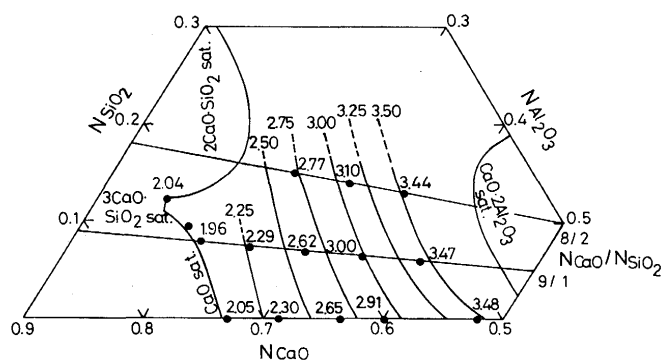


Fig. 6. Iso-sulphide capacity curves in CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag at 1873 K. ●: experimental composition. Numerical values show -logC_s.

Fig. 5 に示した本結果を基に、1873KでのCaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグの等C_s線図を描けばFig. 6 のようになる。本図でも、実測組成を●印で示しており、これらに付した数値は-logC_sの実測値である。Fig. 6 によれば、本系の等C_s線もCaO飽和線にはほぼ平行になっており、CaO飽和線に向かって増大している。

4. 考察

緒言でも述べたように、CaO-Al₂O₃系フラックスはLF法などで使用されている。しかし実操業では、炉材からMgOが混入してくることや、転炉からスラグが持込まれてくることを考慮すれば、CaO-Al₂O₃-MgO系スラグと、CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグの精錬能を考えるとそが実用上極めて重要なことである。

4・1 CaO-Al₂O₃系スラグのサルファイド・キャパシティに及ぼすMgOまたはSiO₂の影響の比較

上記の観点から、本研究で得られたFig. 4, 6 に示した等C_s線図から、1873KにおいてCaO-Al₂O₃系スラグの初期配合組成比を維持しながら、これにMgOまたはSiO₂が溶け込んだ場合のC_sの変化を考察すると、Fig. 7 のようになる。

Fig. 7 より、初期配合組成比であるN_{CaO}/N_{Al₂O₃}比を一定に保持したCaO-Al₂O₃系スラグに、MgOまたはSiO₂が溶け込んで行くと、MgOの場合は、いずれのN_{CaO}/N_{Al₂O₃}比の場合でも、N_{MgO}の増加に伴ってlogC_s値は増加する。しかし増加の割合はN_{CaO}/N_{Al₂O₃}比が大きい程減少し、CaO飽和系ではN_{MgO}が増加してもlogC_s値はほとんど変化していない。この結果はCaO-Al₂O₃系スラグにMgOが添加されると、一見logC_s値が増加するように見えるが、これはMgOの添加により相対的にスラグ中のAl₂O₃濃度の絶対値が減少したことに大きく起因している。一方、SiO₂が溶け込んで行く場合は、いずれのN_{CaO}/N_{Al₂O₃}比の場合でも、N_{SiO₂}の増加に伴ってlogC_s値は大きく減少する。その減少割合はN_{CaO}/N_{Al₂O₃}比によらずほぼ一定である。しかしCaO飽和系では、N_{SiO₂}が増加してもlogC_s値はほとんど変化せず、スラグが2 CaO・SiO₂飽和系となると急激に減少する。

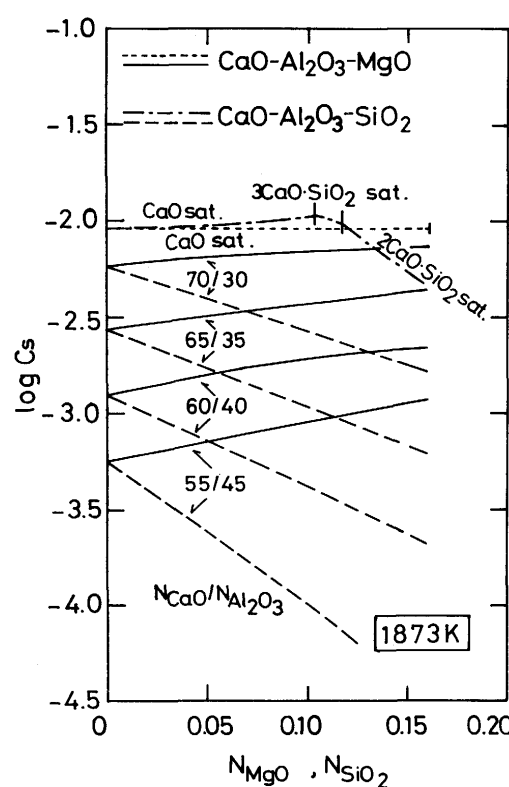


Fig. 7. Comparison of the change of sulphide capacity in CaO-Al₂O₃ slag by addition of MgO or SiO₂ at 1873K.

4・2 CaO-Al₂O₃系スラグの脱硫能に及ぼすMgO並びにSiO₂添加の比較

以上の実験結果を基にして、CaO-Al₂O₃系スラグを実操業に適用してみた場合のスラグーメタル間の硫黄分配について考察する。

O₂とS₂が溶鉄中に溶解する反応は(3) - (6)式で表わされる。

1/2O₂ (g) = $\bar{O}$ (3)

logK₃ = log {a_O/P_{O₂}^{1/2}} = 6070/T + 0.210¹⁷⁾ (4)

1/2S₂ (g) = $\bar{S}$ (5)

logK₅ = log {a_S/P_{S₂}^{1/2}} = 6535/T - 0.964¹⁷⁾ (6)

(2), (4), (6)式より次式を得る。

log {(mass%S)/a_S} = logC_s - loga_O
- 465/T + 1.174 (7)

ここで考察対象としている溶鉄中硫黄は非常に低濃度であるので、a_Sは溶鉄中硫黄の質量%, [mass%S], と考えてよい。従って、スラグと平衡している溶鉄中の酸素の活量がわかれば、本研究で得られたC_sと操業温度から、(7)式により、スラグー溶鉄間の硫黄分配比L_S = (mass%S)/[mass%S] が算出できることになる。

溶鉄中の酸素の活量は、CaO-Al₂O₃系スラグ中に少量のMgOまたはSiO₂が溶け込んだ、2次精錬を想定した、低濃度のMgOを含有するCaO-Al₂O₃-MgO系スラグと、低濃度

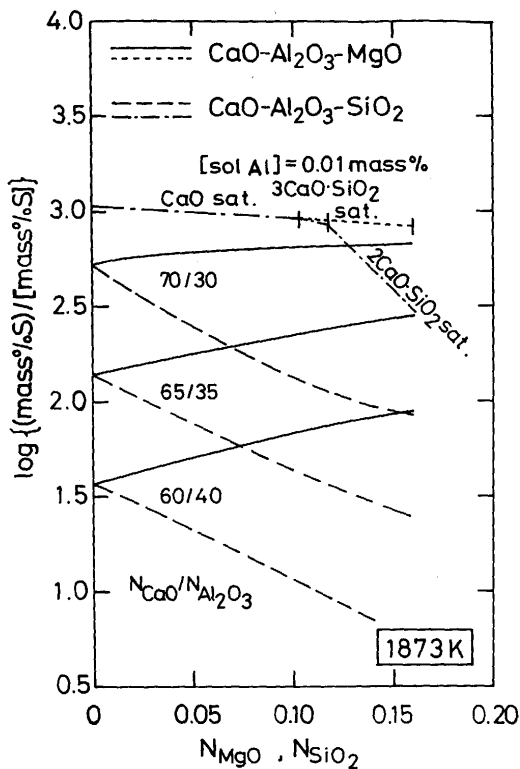
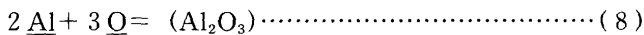


Fig. 8. Comparison of the change of sulphur distribution ratio between CaO-Al₂O₃ slag and liquid iron by addition of MgO or SiO₂ to the slag at 1873K.

のSiO₂を含有するCaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグの場合、次の反応により決まると考えてよい。



$$\log K_8 = \log [a_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \{a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3\}] = 64900/T - 20.63^{17)} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、2次精錬でのAlによる脱酸過程では、溶鉄中のAlとOとは共に極めて低濃度であるので、 a_{Al} は[mass%Al]に等しいと仮定できる。

スラグ中の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ については、CaO-Al₂O₃-MgO系について、1773KでKalyanram and Bell¹⁸⁾が求めており、CaO-Al₂O₃-SiO₂系については1823KでCameron *et al.*⁶⁾とKay and Taylor¹⁹⁾が、1823Kと1873KでRein and Chipman²⁰⁾が、1903Kでは三本木と大森²¹⁾が報告しているが、本論文では、著者がCaO-SiO₂系スラグでの a_{SiO_2} の測定値の信頼性が最も高いと考えている、Kay and Taylor¹⁹⁾のデータを引用した。なおこれら2つの報告値の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ をCaO-Al₂O₃2元系に外挿すると、Chipman²²⁾による報告値とよく一致している。

以上のように、スラグ中の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ については温度が限られた報告値しかないので、本論文ではCaO-Al₂O₃-MgO系、CaO-Al₂O₃-SiO₂系ともに、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の温度依存性は極めて小さく無視できると仮定した。この基でCaO-Al₂O₃-MgO系、CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグ中の等 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 線図から、 $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比が一定の線上で、 N_{MgO} または N_{SiO_2} が増加する場合の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の値を読み取り、溶鉄中のAl濃度を仮定することにより、1873Kに

おける溶鉄中の酸素の活量を(9)式から推算し、Fig. 7に示した C_s と組合せることにより、(7)を用いてスラグ-溶鉄間の硫黄分配比 L_s を次式を用いて算出した。

$$\log L_s = \log C_s - (1/3) \log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} + (2/3) \log [\text{mass\%Al}] + 21168/T - 5.703 \dots\dots\dots (10)$$

本研究では、溶鋼2次精錬操業で実績として認められている、溶存Al濃度と同程度の $\text{sol [Al]} = 0.01 \text{ mass\%}$ と仮定した。この計算結果を、Fig. 8に示した。スラグ-溶鉄間の L_s の計算値は、CaO-Al₂O₃-MgO系では N_{MgO} が増加すると漸増し、CaO-Al₂O₃-SiO₂系では、 N_{SiO_2} が増加すると急減する。また両系スラグ共、実験をした N_{MgO} 、 N_{SiO_2} が約0.12以下では、 $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比が増加するほど L_s は増加し、CaO飽和系で最大値約1000の値が得られる。このCaO飽和組成ではCaO-Al₂O₃-SiO₂系であっても N_{SiO_2} が増加してもほとんど L_s の低下は認められない。しかし2CaO・SiO₂飽和融体になると急激に L_s が低下する傾向が読取れる。

以上の考察より、2次精錬の実操業において、CaO-Al₂O₃系スラグによる脱硫反応を考える場合、炉材からMgOが溶け込むことは懸念する必要はない。しかし、スラグ中にSiO₂が混入することは極力防止しなければならないことがわかる。そして大きな脱硫効果を得るためには、できるだけ $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比を増加させ、CaO飽和の組成に近づけることが重要である。

5. 結言

ガースラグ間の化学平衡から、CaO-Al₂O₃系、CaO-Al₂O₃-MgO系、CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグのサルファイド・キャパシティを測定し、次の結論を得た。

1)サルファイド・キャパシティには温度依存性が見られ、高温ほどサルファイド・キャパシティは大きくなった。またスラグ中のCaO濃度が増加するほど、サルファイド・キャパシティはやはり大きくなった。

2) $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が一定の時、CaO-Al₂O₃系スラグ中のCaOをMgOで置換すると、サルファイド・キャパシティは減少する。CaOをSiO₂で置換するとサルファイド・キャパシティは更に減少する。

3) $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比が一定の時、CaO-Al₂O₃系スラグの脱硫能は、MgOが混入しても減少することではなく、むしろやや向上するが、SiO₂が混入すると大幅に減少する。また両系共、CaO飽和組成で脱硫能は最大となり、この組成ではMgO並びにSiO₂の濃度が増加してもほとんど脱硫能の低下は認められない。

最後に当り、本実験に協力して下さいました、梶 哲郎 工学修士 (現: 旭硝子株)、藤井邦彦 (現: 日新製鋼株)、保母 誠 (現: 東北大学大学院生) 各工学士に感謝致します。また本研究費の一部は平成2、3年度文部省科学研究

費に依った。記して謝意を表します。

文 献

- 1) S.Ban-ya, M.Hino, R.Nagabayashi and O.Terayama : 1988 W.O.Phibrook Memorial Sympo.Conf.Proc., ISS of AIME, Toronto, (1988), p.109 ; 萬谷志郎, 日野光元, 長林烈, 寺山統 : 鉄と鋼, **75** (1989), p.66
- 2) 萬谷志郎, 日野光元, 佐藤淳, 寺山統 : 鉄と鋼, **77** (1991), p. 361
- 3) C.J.B.Fincham and F.D.Richardson : Proc.Roy.Soc.A, **223** (1954), p.40 ; J.Iron Steel Inst., **178** (1954), p. 4
- 4) B. Ozturk and E.T.Turkdogan : Met.Sci., **18** (1984), p.299
- 5) E.Schürmann, R.Bruder, K.Nurnberg and H.Richter : Arch. Eisenhüttenwes., **50** (1979), p.139
- 6) J.Cameron, T.B.Gibbons and J.Taylor : J.Iron Steel Inst., **204** (1966), p.1223
- 7) P.T.Carter and T.G.Macfarlane : J.Iron Steel Inst., **185** (1957), p.54
- 8) R.A.Sharma and F.D.Richardson : J.Iron Steel Inst., **198** (1961), p.386
- 9) G.J.W.Kor and F.D.Richardson : J.Iron Steel Inst., **206** (1968), p.700
- 10) 萬谷志郎, 日野光元 : 鉄と鋼, **73** (1987), p.476
- 11) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎 : 鉄と鋼, **74** (1988), p.1585
- 12) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎 : 鉄と鋼, **74** (1988), p.1770
- 13) R.Nagabayashi, M.Hino and S.Ban-ya : ISIJ Int., **29** (1989), p.140
- 14) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎 : 鉄と鋼, **76** (1990), p.183
- 15) M.R.Kalyanram, T.G.Macfarlane and H.B.Bell : J.Iron Steel Inst., **195** (1960), p.58
- 16) K.P.Abraham and F.D.Richardson : J.Iron Steel Inst., **196** (1960), p.313
- 17) 製鋼反応の推奨平衡値(改定増補) (日本学術振興会製鋼第19委員会編) 学振19委-No.10588, (昭和59年11月), p.33, 38, 99
- 18) M.R.Kalyanram and H.B.Bell : Trans. Br.Ceram. Soc., **60** (1961), p.135
- 19) D.A.R.Kay and J.Taylor : Trans. Faraday Soc., **56** (1960), p. 1372
- 20) R.H.Rein and J.Chipman : Trans. TMS of AIME, **233** (1965), p.415
- 21) 三本木貢治, 大森康男 : 日本金属学会誌, **22** (1958), p.316
- 22) J.Chipman : Phys.Chem. of Process Metall., Part I, ed.by G. R.St.Pierre, Metall.Soc.Conf., **7** (1961), p.27 [Interscience Publishers, N.Y.]