熔融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 鑛滓中の硫黄の擴散*

齋 藤 恒 三** 川 合 保 治**

Tunezô Saitô and Yasuji Kawai: Diffusion of Sulphur in Molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Slags.

As the first step in the study on the kinetics of desulphurization of iron by slag, the rate of diffusion of sulphur in molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag was determined by the use of radioactive sulphur S^{35} . Iron sulphide powder made from barium sulphide containing S^{35} was mixed with slag powder and after melting, it was poured into a graphite tube to form a radioactive sample. Then, it was coupled with a graphite crucible containing a non-radioactive sample the composition of which was nearly the same as the former. This couple was heated in a high frequency induction furnace in nitrogen atmosphere for a definite time. After cooling in the furnace, small pieces were cut off successively from the top to the bottom and the radioactive intensities of polished surfaces of the remainder were measured by a Geiger-Müller counter. From these measurements, the diffusion coefficient of sulphur in molten basic slag was determined as follows: $D = 1.4 e^{-\frac{49000}{RT}}$. The value of diffusion coefficient in acid slag at 1440° was nearly the same as in basic slag, but values at higher temperatures could not be determined owing to the gas evolution by the reaction, $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$. As shown from the results, the rate of diffusion of sulphur in molten slag is so slow that it seems to be the rate controlling factor governing the desulphurization of iron by slag.

(Received April 27, 1953)

I. 緒 言

熔鐵，熔鋼の脱硫に関する研究は数多いが，平衡論的立場よりの研究が大部分で，反應速度論的研究は少い。最近の研究⁽¹⁾によれば熔滓による脱硫速度はかなり遅いよう

である。

熔滓による脱硫は：(i) 熔鐵中の硫黄の擴散，(ii) 熔鐵—熔滓界面における硫黄の移動，(iii) 熔滓中の硫黄の擴散，に解析して考えることが出来る。熔鐵中の硫黄の擴散恒数は Holbrook など⁽²⁾によると $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度であり，熔滓中の擴散恒数は Derge など⁽³⁾によると $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

** 東北大學選鑛製鍊研究所

* 1952 年 11 月本會福岡大會に發表；選鑛製鍊研究所報告，第 160 號

(1) G. Hatch, J. Chipman, Tr. AIME., **185** (1949), 274.

(2) W. F. Holbrook, C. C. Furnas, T. L. Joseph, Ind. Eng. Chem., **24** (1932), 993.

(3) G. Derge, W. O. Philbrook, K. M. Goldman, Tr. AIME., **188** (1950), 1111.

以下と報告されており、熔滓中の擴散は熔鐵中の擴散に比べかなり遅いようである。従つて熔滓中の擴散が脱硫速度を支配する重要な因子と考えられる。このように擴散の遅いものゝ擴散恒數の決定には擴散時間を非常に長時間にするか、あるいは境界面附近の濃度分布を特別の方法で精測しなければならない。しかるに Derge などは化學分析による通常法を用いたから擴散恒數の大體の値は判明したが、その温度、組成による變化などは測定出来なかつた。よつて著者等は脱硫反應速度の研究の第一歩として、熔滓中の硫黄の擴散恒數の正確なる測定を試みた。最初に豫備實驗として Derge などと同様な方法で化學分析によつて擴散試料の硫黄の濃度分布を調べたところ、擴散恒數は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度であることが確められた。そこで放射性硫黄 S^{35} を使用し擴散試料の境界面附近の濃度分布を精確に測定する方法により擴散恒數を決定した。

II. 試料 調整

1. 放射性硫黄 S^{35}

使用した放射性硫黄 S^{35} は米國製のもの 3 mC で、最初 1 mC 次に 2 mC の 2 回に入手したもので、共に BaS の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.203 N の溶液であつた。濃度は約 4 mC/mL であつたので、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液を carrier として添加した。 S^{35} は β 線 (最大エネルギー 0.17 MeV) のみを放射して原子崩壊をし Cl^{35} になる。その半減期は 87.1 日とされているが、本實驗に使用した S^{35} について測定した所では 81 日で幾分短くでた。

2. 硫化鐵の製造

熔融鑄滓中においては硫黄は多く CaS として存在する

Fig. 1 Apparatus for Preparing FeS^* .

と考えられている。よつて入手した BaS^* (*印を附して放射性硫黄を含有することを示す) より CaS^* を製造し、これを鑄滓に添加するのが妥當と考えられたがその操作が面倒で、かつ損失も大きいと豫想されたので FeS^* を製造することにした。 BaS^* より FeS^* 製造の操作は次の如くである。

Fig. 1 の B のフラスコに FeSO_4 溶液を入れて置き、これに A のフラスコより NH_4OH を滴下させて $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈澱を造る。引續いて BaS^* および carrier である $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の混合溶

液を同じく A のフラスコより滴下させる。この際 BaS^* が完全に FeS^* になるように FeSO_4 溶液が $\text{BaS}^* + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ 混合溶液に對して過剰になるようにした。B のフラスコをよく振盪して

反應を充分進ませた後、溶液、沈澱を一緒にフラスコの下部のコックよりグラスフィルターに滴下させ水流ポンプで吸引しながら濾過した。沈澱生成および濾過の操作は N_2 氣流中で行い沈澱の酸化を出来るだけ防いだ。生成した沈澱 (FeSO_4 過剰のため $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ をも含む) を真空中で約 50° に加熱乾燥した後、磁製乳鉢で粉碎しガラス瓶に入れデシケーター中に保存した。 BaS^* の入手時期が 2 度に分れたので、最初は 1 mC 次に 2 mC の BaS^* 溶液について以上の操作を行った。 FeS^* 粉末の製造量は始めの 1 mC を使用した場合約 4 g、後の 2 mC を使用した場合約 3.2 g で共に約 28 % S であつた。

3. 鑄滓試料

鑄滓原料には石灰 (CaO 99 %), 石英 (SiO_2 99.5 %), アルミナ (Al_2O_3 98.5 %) の粉末を使用した。これらを所要割合に混合して黒鉛坩堝で高周波電氣爐により約 1600° で攪拌しながら熔解した。冷却後粉碎、さらにもう一度熔解して充分組成を均一にしたものゝ半分を粉末にし、半分を小塊にした。その組成は Table 1 に示す如くで、鹽基性のもの 1 種類、酸性のもの 2 種類であつた。粉末の方には

Table 1 Composition of Slags.

	$\text{CaO}(\%)$	$\text{SiO}_2(\%)$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\%)$	CaO/SiO_2
Basic slag	50.3	39.3	10.4	1.28
Acid slag	37.5	53.9	8.6	0.69
"	42.5	47.9	9.6	0.89

FeS^* および CaS (約 23 % S) の粉末を混合して (FeS^* のみでは S 量が不足なので CaS も添加した約) 1.5 % S になるようにし、これを黒鉛坩堝 (内徑約 30 mm, 深さ約 90 mm) に入れ密閉高周波電氣爐 (Fig. 3) で熔解、時々坩堝を廻轉させて攪拌効果を與え試料の均一化を促進させた後、爐冷し、坩堝から取出し S^* 分布が均一であることを確めた後、擴散實驗の S^* 含有鑄滓試料に供した。なおこの熔解の際鑄滓中の鐵分は小粒となつて分離した。

Fig. 2 Graphite Crucible for Diffusion Run.

III. 擴散實驗方法

擴散實驗には Fig. 2 に示す如き黒鉛容器を使用した。まず圖の下部の黒鉛坩堝を高周波電氣爐で加熱し、 S^* を含有しない鑄滓の小塊を氣泡が出来ないように徐々に溶かし込み冷却後上端を平滑に研磨しておく、一方同圖の上部の黒鉛筒に S^*

含有鑛滓を鑛込む。しかる後兩者を接着せしめ對となし Fig. 3 の高周波電氣爐で所定温度で所定時間（鹽基性鑛滓の場合 5 時間，酸性鑛滓では短時間）擴散を行わせた。圖示の如く試料の温度の均一性をよくするために黒鉛坩堝を二重にし黒鉛の蓋をかぶせた。そして S* が大氣中に蒸發すると有害であるから爐をアスベストランパーで密閉し

Fig. 3 Induction Furnace for Diffusion Run.

Müller 計數管は神戸工業株式会社製の 100 進法のもので雲母窓の厚さ 1.58 mg/cm² であつた。測定の際の幾何學的條件を一定にするため鑛滓試料面に徑 7 mm の孔のある眞鍮板を接觸させ、その孔の位置が Geiger-Müller 管の雲母窓に對し常に同じ位置にくるようにし、孔を通つてくる放射性の強さを測定した。擴散界面附近の放射性の強さの變化は重要なので、微量づつ研磨して研磨量をマイクロメーターで 1/100 mm まで読みとつて放射性の強さを測定した。かくして試料の各斷面の放射性の強さを測定することにより次に述べる方法で擴散恒數を求めた。

IV. 擴散恒數の算出

硫黃の擴散恒數が濃度に無關係とすると、 t 時間擴散後の濃度分布は次式で表わされる。

$$C_x = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv \right) \dots \dots \dots (1)$$

こゝに C_x は界面より距離 x における濃度、 C_0 は最初の濃度差の 1/2、 D は擴散恒數である。

本實驗においては擴散後の試料を順次切斷研磨していつて各斷面の放射性の強さを測定したのであるから、表面に

おける S* よりの β 線以外に内部より透過してきた β 線をも測定していることになる。 β 線は物質によつて吸収され、吸収物質の厚さ x と、透過してくる放射性の強さ I の間には次の關係がある。

$$I = I_0 e^{-\mu x} \dots \dots \dots (2)$$

こゝに I_0 は吸収物質のない場合の放射性の強さ、 μ は吸収係數で S* の場合 0.2~0.3 cm²/mg 程度である。従つて今界面より a の距離まで研磨し去つて斷面の放射性の強さを測つたとすると、測定している放射性の強さ I_a は次式の如く表わされる。

$$I_a = k \int_a^\infty C_x e^{-\mu(x-a)} dx \quad \text{但し } x \geq a \dots \dots \dots (3)$$

こゝに k は測定の幾何學的條件などに關係する常數である。上式に (1) 式を代入し計算すると結局次式が得られる。

$$I_a = \frac{kC_0}{\mu} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{a}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv \right) - \frac{kC_0}{\mu} e^{\mu(a+\mu Dt)} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{a}{\sqrt{Dt}} + \mu\sqrt{Dt}} e^{-v^2} dv \right) \dots \dots \dots (4)$$

$\mu = 0.2 \sim 0.3$ cm²/mg とし種々の $\sqrt{Dt}$ および a に對して上式の右邊の第 1 項、第 2 項を計算してみると、第 2 項は第 1 項に比べ無視しても差支えない程度に小さいことがわかる。すなわち本實驗の精度内で

$$I_a \div \frac{kC_0}{\mu} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{a}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv \right) = \frac{k}{\mu} C_a \dots \dots \dots (5)$$

たゞし $\sqrt{Dt}$ の小さいほど、 a の大きいほど (4) 式の右邊第 2 項を無視することによる誤差は大きい。

(5) 式より明らかな如く各斷面の放射性の強さを測定することにより試料内の S* 濃度分布が求められ、従つて常用の方法により擴散恒數が決定できる。放射性の強さ I_a が表面濃度 C_a に比例すると見なして差支えないことは鑛滓による放射線の吸収が著しいことよりも豫想される。すなわち $\mu = 0.2 \sim 0.3$ cm²/mg という値は鑛滓の比重を 3 g/cm³ とすると、600~900 cm⁻¹ になり、鑛滓の厚さの増加による透過放射線の強さの減少は著しい。たとえば 0.01 cm の厚さだと放射性の強さは吸収のない場合の 1/400~1/8000 程度になる。従つて表面の極く薄い層の S* のみが計數管に檢知されるのである。その薄い層内で S* 濃度が一定と見做せば直ちに (5) 式が得られる

V. 實驗結果

1. 鹽基性鑛滓

鑛滓組成は Table 1 に示した如きもので、S* 含有鑛滓はこの組成の鑛滓粉末に FeS* および CaS を配合したもので配合割合、S 濃度、擴散實驗條件などを一括して Table 2 に示した。

擴散を行わせた後の試料内の S* 濃度分布を Fig. 4 に示した。Derge 等の實驗では空實驗（所定擴散温度と常溫間の加熱、冷却の過程における擴散の程度を調べた實

Table 2 Data on Diffusion Runs (Basic Slag, $\text{CaO/SiO}_2=1.28$).

Experiment No.	Mixing Ratio for Radio-active Slags	S (%) Analysed	Diffusion Run
No. 13	Slag 9.2g, FeS* 0.2g, CaS 0.6g	1.78	$1515 \pm 8^\circ$, 5 hrs
No. 14	" " "	1.80	$1580 \pm 10^\circ$, 5 hrs
No. 15	" " "	1.75	1500° , 5 min (blank run)
No. 16	" 0.3g 0.5g	1.62	$1445 \pm 10^\circ$, 5 hrs
No. 17	" " "	1.61	$1580 \pm 10^\circ$, 5 hrs

Fig. 4 Distribution of S* after Diffusion in Basic Slag ($\text{CaO/SiO}_2=1.28$).

験)と擴散實驗の差がほとんど検知できなかったが、放射性硫黄を使用した著者等の實驗では圖より明らかな如く空實驗との差ばかりでなく、擴散温度の相違による差も明瞭に認められた。熔融鑛滓中の硫黄の擴散は非常に遅いので空實驗を各温度について行う必要はないと考えられるので、 1500° 、5分の實驗を空實驗として各實驗温度の値より差引きして擴散恒数を求めた。その結果を Table 3 に示す。 100° の温度上昇で D の値はほぼ2倍になる。擴散恒数と温度の間には次の関係がある。

Table 3 Diffusion Coefficients of Sulphur in Basic Slag.

Temperature ($^\circ\text{C}$)	1445	1515	1580
Diffusion coefficient (cm^2/sec)	0.89×10^{-6}	1.5×10^{-6}	2.6×10^{-6}

$$D = Ae^{-\frac{Q}{RT}} \dots \dots \dots (6)$$

こゝに Q は活性化エネルギー、 A は常數である。本實驗より求めた D の對數を絶體温度の逆數に plot してみると、測定値が3點のみで不足であるがほぼ一直線上にあると見てよい (Fig. 5)。これより A 、 Q の値を概算すると次の如くである。

$$D = 1.4 \times e^{-\frac{49000}{RT}} \dots \dots \dots (7)$$

2. 酸性鑛滓

始めに Table 1 の $\text{CaO/SiO}_2=0.69$ というかなり酸性の

鑛滓について實驗を行つたが、 S^* 濃度分布は不規則異常であつた。この異常性は高温ほど、長時間の實驗ほど著しか

Fig. 5 Relation between $\log D$ and $1/T$.

つた。 SiO_2 含有量の多い場合は SiO_2 が坩堝の C と作用し

の反應によつて CO ガスが發生し、熔融鑛滓が攪亂される結果 S^* 濃度分布が異常になると考えられる。よつて酸性度の低い $\text{CaO/SiO}_2=0.89$ という鑛滓を使用し、低温度でしかも擴散時間を短かくして實驗を行つた。FeS*, CaS の配合割合、S 濃度、實驗條件を Table 4 に、擴散を行わせ

Table 4 Data on Diffusion Runs (Acid Slag, $\text{CaO/SiO}_2=0.89$).

Experiment No.	Mixing Ratio for Radio-active Slags	S (%) Analysed	Diffusion Run
No. 27	Slag 11.5g, FeS* 0.15g, CaS 0.6g	1.27	1440° , 5 min
No. 28	" " "	1.29	$1440 \pm 7^\circ$, 65 min
No. 29	" " "	1.33	1460° , 5 min
No. 30	" " "	1.33	$1435 \pm 8^\circ$, 205 min

Fig. 6 Distribution of S* after Diffusion in Acid Slag ($\text{CaO/SiO}_2=0.89$).

た試料内の S^* 濃度分布を Fig. 6 に示した。擴散時間も短かく精確な結果は求め難いが、擴散恒数を概算してみると 1440° で $0.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度であつた。高温にする

とこの組成の鑛滓でも S^* 濃度分布は異常になり、従つて擴散恒数の溫度變化を求めることは出来なかつた。しかし 1440° の値より考えて大體鹽基性鑛滓と同程度と推定される。

VI. 總 括

放射性硫黄 S^{35} を使用して熔融鑛滓中における硫黄の擴散速度を測定した。その結果からみると硫黄の擴散は熔鐵中に比べてかなり遅く、擴散恒数 D は鹽基性鑛滓においては 0.89×10^{-6} (1445°), 1.5×10^{-6} (1515°), 2.6×10^{-6} (1580°) cm^2/sec で溫度による變化は次式で表わされた。

$$D = 1.4 \times e^{-\frac{49000}{RT}}$$

すなわち 100° の溫度上昇で D の値はほぼ 2 倍になる。酸性鑛滓の擴散恒数は約 $0.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (1440°) であつた。高溫になると CO ガスが発生するため鑛滓が攪亂された濃度分布が不規則異常になり擴散恒数の溫度による變化を測定することが出来なかつた。これらの値は熔鐵中の硫黄の擴散恒数が $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度であるのに比べ著しく小さい。従つて熔滓中の硫黄の擴散が脱硫反應の速度を支配する重要な因子と考えられる。よつて熔鐵、熔鋼の脱硫をよくするには熔鐵、熔鋼と熔滓の接觸面積を大きくする(たとえば攪拌する)よう操業することが重要である。

終りに FeS^* 製造に關し有益な御助言を與えられた當研究所岡教授ならびに實驗に助力された島貫良一、伊東直哉、佐藤弘の諸君に厚く感謝する。