熔融鑛滓による熔鐵の脱硫速度 (II)
熔鐵中の珪素およびマンガンの影響*

川 合 保 治**

Yasuji Kawai: Rate of Desulphurization of Molten Iron by Slag under Reducing Condition (II). Influence of Silicon and Manganese. The influence of silicon and manganese on the rate of sulphur transfer across a slag-metal interface has been studied at a temperature range from 1490 to 1560° in graphite crucibles. The experimental method was the same as in the previous report. The rate of sulphur-transfer from metal to slag increases with increasing silicon and manganese in metal, while that from slag to metal does not

** 東北大學選鑛製鍊研究所

* 1955年10月本會金澤大會に發表

change appreciably. Therefore, the rate of desulphurization of molten iron by slag increases with increasing silicon and manganese. The consideration of sulphur activity does not account for the increase of the rate of desulphurization. The mechanism of sulphur transfer and the influence of silicon and manganese are discussed.

(Received November 30, 1955)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾においては $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系熔滓による炭素飽和熔鐵の脱硫速度を測定し、高温、高塩基性熔滓ほど脱硫され易いのは熔滓から熔鐵への硫黄の移動速度は早くなるのに、逆方向の熔滓から熔鐵への移動速度は殆んど変化しないからであることを明らかにした。本報においては鉄鐵の普通成分である珪素およびマンガン脱硫速度に及ぼす影響について実験した結果を報告する。

II. 実験方法

実験装置および実験操作は前報と同じである。すなわち黒鉛坩堝（内径 4 cm, 深さ 10 cm）中で高周波電気爐により Si 或いは Mn を含有する鐵約 300 g を熔解し、所定温度に保持した後人工熔滓 20 g を添加し、適當時間間隔で熔滓試料を採取してその硫黄含量を測定して脱硫曲線を求めた。鐵試料は電解鐵を黒鉛坩堝で熔解し、これにフェロシリコン（75% Si）或いはフェロマンガ（85% Mn）を添加、ついで硫化鐵（23% S）を添加してしばらく保持した後急冷凝固させ、表面を綺麗にしたものである。人工熔滓は Table 1 に示した 2 種類（前報の実験に使用したものと同じ）である。前報と同様に（1）熔滓量に比べ熔鐵量を多くし実験中の S 濃度の減少を少くし、（2）熔滓試料の採取量を少くして熔滓量の減少を可及的に少くしたなお本実験では放射性硫黄は使用しなかつた。

Table 1 Composition of slags.

	Composition (%)				$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	
A slag	44.0	45.5	10.4	0.08	0.97
B slag	53.0	36.2	10.7	0.08	1.46

III. 実験結果

先ず熔鐵に Si 1.8% 程度まで添加しその影響を調べた。約 1500° における A 熔滓および B 熔滓による脱硫の模様を Fig. 1, 2 に示す。いずれの熔滓の場合も Si 含量の増加と共に脱硫は早くなっている。0.92~1.0% Si 含有熔鐵の A 熔滓による脱硫の温度変化の模様を Fig. 3 に示したが高温ほど脱硫は早くなっている。なお熔鐵中の Si は A 熔滓の場合は実験中に増加（すなわち熔滓より SiO₂ が還元された）したが、B 熔滓の場合は減少（すなわち熔鐵中の Si が酸化）した。

Mn については熔鐵に 0.6% 程度まで添加しその影響を調べた。1500° における脱硫の状況を Fig. 4, 5 に示した。A, B 熔滓いずれの場合も Mn 含量の増加と共に脱硫が早くなっているが、その程度は Si の場合より著しい。

(1) 齋藤, 川合, 本誌, 19(1955), 170.

VI. 考 察

1. 脱硫反應の機構

熔滓による C 飽和熔鐵の脱硫速度に及ぼす Si, Mn の影響については Goldman, Derge, Philbrook⁽²⁾, Turkdogan, Hancock, Pearson⁽³⁾ 等の研究があるが、その結果は本実験の結果と一致している。すなわち Si, Mn 共に脱硫速度を増大せしめ、かつ Mn の影響の方が Si の影響より大きい。

Si, Mn が脱硫速度を増大せしめる原因としては (i) 熔鐵および熔滓中の S の活量の變化, (ii) 脱硫反應そのものに及ぼす Si, Mn の影響が考えられる。

熔鐵中の Si は S の活量係数を増大させ、Mn は減少させる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。一

Fig. 1 Effect of silicon on sulphur transfer with A slag at about 1500°.

Fig. 2 Effect of silicon on sulphur transfer with B slag at about 1500°.

- (2) K. M. Goldman, G. Derge and W. O. Philbrook, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **200** (1954), 534.
- (3) E. T. Turkdogan, R. A. Hancock and J. Pearson, J. Iron Steel Inst., **179**(1955), 338.
- (4) J. P. Morris and A. J. Williams, Jr., Trans. Amer. Soc. Metals, **41** (1949), 1425; J. P. Morris and R. C. Buehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **188** (1950), 317. J. P. Morris, Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng., **194**(1952), 939.
- (5) C. W. Sherman and J. Chipman, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **194**(1952), 597.

Fig. 3 Effect of temperature on sulphur transfer with A slag.

Fig. 4 Effect of manganese on sulphur transfer with A slag at about 1500°.

Fig. 5 Effect of manganese on sulphur transfer with B slag at about 1500°.

方 Si は熔鐵中の C (S の活量係数を増大させる作用をもつ) の飽和溶解度を減少させ, Mn は増大させる⁽⁶⁾. 従つて C 飽和熔鐵に Si 或いは Mn が添加された場合 S の活量係数は殆んど變化しない. 本實驗結果について S の活量係数を計算した結果も Si 或いは Mn 濃度の相違による差異が小さいことを示した.

熔滓中の S の活量係数についてはこれまで研究されていないが, 脱硫初期におけるわずかの熔滓組成の變化によつて S の活量係数が急激に變化するとは考えられない. よつて Si, Mn による脱硫速度の増大は S の活量係数の變化に基くものではない.

Goldman, Derge, Philbrook⁽²⁾ は熔滓による C 飽和熔鐵の脱硫を (1), (2)

(3) の 3 段階の反

應によると考え Mn は主として S の carrier として (1) 反應の段階を促進することにより, また Si は (3) 反應の (FeO) 除去に關與することにより脱硫速度を増大させると説明している. 一方 Turkdogan, Hancock, Pearson⁽³⁾ は脱硫反應は次式 (4) 反應に支配され, 脱硫の進行に伴い熔鐵中の [O] が増大するが, その

除去反應である (5) 反應が遅いため Si, Mn のような脱酸元素が存在すると脱硫速度が増大すると説明している.

兩者とも熔滓による C 飽和熔鐵の脱硫をうまく説明しているが, 脱硫速度に及ぼす Si の影響に關してはさらに考察を必要とするようである. 前項で述べたように熔鐵中の Si が減少する場合 (Si の酸化, 塩基性熔滓の場合) のみならず増加する場合 (熔滓よりの SiO_2 還元, 酸性熔滓の場合) にも脱硫速度は増大している. この點について簡単に考察するが, 順序として熔鐵中に Si 或いは Mn が含有されない場合の脱硫の機構から述べる. 熔鐵中の S は次の反應 (6) で熔滓中に移るが, S と同時に移つた (Fe++) は坩堝の C 或いは熔滓中に懸濁する C と次の如く反應する.

(7) 反應は遅い反應であるため⁽³⁾, 熔滓中に増加した (Fe++) は次の分配反應 (8) により熔鐵中へ戻る.

従つて脱硫の進行と共に熔鐵中の [O] が増大するが [O] 除去の (5) 反應は還元性條件 (CO 雰囲気) の下では遅くそのため脱硫速度が遅い.

さて熔鐵中に Mn が存在する場合は

(9) 反應により S の移動が助けられると同時に (10) 反應により

脱硫に伴う熔鐵中の [O] の増加が妨げられる. 従つて脱硫速度は増大する. 逆に熔滓に MnO を添加 (熔鐵中には Mn が存在しない) すれば (10) 反應が左方向に進み熔鐵中の [O] が一時的に増大し脱硫反應が妨害される.

熔鐵中に Si が含有されていなければ熔滓が還元されて熔鐵中の Si 濃度は熔滓との平衡値に近づいてゆく. 還元反應は例えば次の如き反應 (11) である.

CO ガス發生を伴うこの反應は (5), (7) 反應を遅くするため脱硫速度を遅くする. 従つて熔鐵中に Si を添加しておけば (11) 反應による脱硫の妨害作用は緩和され脱硫速度は増大する. しかし熔鐵中の Si が熔滓との平衡濃度以下の場合には脱硫に伴う [O] の増大を妨げる作用はあまり期待できない (Si の酸化反應よりも (5) の C の酸化反應の方が進行する) 熔鐵中に Si を熔滓との平衡濃度以上に添加すれば (11) 反應は起らず次の酸化反應 (12) により脱

(6) J. Chipman and et. al., Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), 1215. *

* [] は熔鐵中, () は熔滓中の各成分を示す.

硫に伴う熔鐵中の〔O〕の増加が妨げられ脱硫速度は増大する。

結局熔鐵に Si を添加しておけば Si が増加する場合でも減少する場合でも共に Si を含有しない熔鐵の場合より脱硫速度は増大する。しかし Si は Mn の如き S の carrier としての作用が無いため脱硫速度に対する影響が Mn より弱い。

2. 硫黄の移動速度係数

Fig. 1~5 の脱硫曲線に対して前報と同様に脱硫反応を一次反応と考え、熔鐵中の S 濃度一定、熔滓量一定の条件の下に導いた次式 (13) を適用し S の熔鐵から熔滓への移動速度係数 K_m 、および逆方向の熔滓から熔鐵への移動速度係数 K_s 値を算出してみた。

$$C_s = \frac{K_m C_m}{K_s} \left(1 - e^{-\frac{100AK_s}{Mt}} \dots \dots \dots (13) \right)$$

ここに C_m , C_s はそれぞれ熔鐵中、熔滓中の S 濃度(%), M は熔滓量 (20 g), A は界面積 (12.6 cm²), t は時間 (min) である。

(13) 式は一定時間間隔 Δt 毎の C_s の増加量 ΔC_s の対数と t とは直線関係にあることを示しており、この直線関係より K_m , K_s が算出できる。前述の如く脱硫反応の機構はかなり複雑で脱硫反応全般を一次反応と見做すことは出来ないが、本実験で求めた脱硫初期の脱硫曲線の大部分が (13) 式で表わされ、初期の脱硫反応は近似的に一次反応と見做すことができた。よつて K_m , K_s の値により脱硫速度を検討した。

熔鐵に Si を添加した場合の脱硫曲線 (Fig. 1, 2, 3) はいずれも (13) 式で表わされ、 $\log \Delta C_s$ と t とは直線関係にあつた。それより求めた K_m , K_s の値を Table 2 に示す。約 1500° における K_m , K_s の Si 含量による変化を Fig. 6 に示したが圖から判るように Si 含量の増加と共に K_m の値が増加するにも拘らず K_s の値は殆んど變化しない (A 鑛滓の場合は幾分減少、B 鑛滓の場合は幾分増大している)。すなわち熔鐵から熔滓への S の移動速度は Si 含量の増加により増大するが、逆方向の熔滓から熔鐵への移動速度は殆んど變化しない。その結果兩者の差である

Table 2 Effect of silicon on the coefficient of sulphur transfer, K_m and K_s .

Slag	Temp. (°C)	Composition of metal		K_m	K_s
		Si (%)	S (%)		
A slag	1493	0.02	0.93	0.00093	0.00051
	1503	0.32	0.96	0.0011	0.00044
	1493	0.93	0.84	0.0015	0.00038
	1500	0.98	1.00	0.0015	0.00043
	1500	1.76	0.83	0.0022	0.00049
	1512	1.00	0.91	0.0019	0.00043
	1558	0.92	0.90	0.0023	0.00045
B slag	1507	0.03	0.90	0.0023	0.00047
	1508	0.39	0.89	0.0028	0.00053
	1505	0.87	0.97	0.0032	0.00058

實際の脱硫速度は増大する。なお Si 含量の増加による K_m の値の増大の程度は B 鑛滓の場合の方が幾分大きい。Si 含量約 1% の熔鐵の A 鑛滓による脱硫の場合の K_m , K_s の対数と絶対温度の逆数の関係を Fig. 7 に示した圖から判るように $\log K_m$ および $\log K_s$ と $1/T$ の直線関係は Si を殆んど含まない場合 (前報の実験結果) に略々平行である。 K_m に対する活性化エネルギーは 45 kcal, K_s に対しては 13 kcal である。

Fig. 6 Effect of silicon on the coefficient of sulphur transfer (K_m and K_s) at about 1500°.

Fig. 7 Relation between $1/T$ and $\log K_m$ or $\log K_s$ with A slag.

Fig. 8 Relation between $\log \Delta C_s$ and t with B slag.

すなわち K_m , K_s が時間と共に減少した。丁度前報における低粘性鑛滓の場合と同様な実験結果である。実験中に熔滓の MnO 含量が増加するが、B 鑛滓の場合 MnO による粘性低下作用が著しかったものと考え

Table 3 Effect of manganese on the coefficient of sulphur transfer, K_m and K_s .

Slag	Temp. (°C)	Composition of metal		K_m	K_s
		Mn (%)	S (%)		
A slag	1493	tr.	0.93	0.00093	0.00051
	1506	0.13	0.66	0.0018	0.00058
	1502	0.18	0.69	0.0020	0.00067
	1508	0.40	0.56	0.0042	0.00082
	1510	0.62	0.47	0.0065	0.00095
B slag	1507	tr.	0.90	0.0023	0.00047
	1505	0.23	0.84	0.0059→0.0043	0.0013→0.00074
	1498	0.40	0.69	0.0198→0.0091	0.0022→0.00077

られる。よつて B 渣滓の場合は最初および約 10 min 経過した後の K_m , K_s の値を求めた。実験温度、熔鉄中の Mn S % および K_m , K_s の値を一括して Table 3 に示す。 K_m , K_s と Mn 含量の関係を Fig. 9 に示したが、圖から K_m は Mn 含量の増加と共に著しく増大するが、 K_s はわずかに増大するだけであることが判る。このことは Si 含有の場合と同じであるが、 K_m に及ぼす Mn の影響は Si に較べて著しく大きい。

V. 総 括

Fig. 9 Effect of manganese on the coefficient of sulphur transfer (K_m and K_s) at about 1500°.

0.62 % まで、実験温度は 1490~1560° であつた。

熔鉄中に Si 或いは Mn が含有されると脱硫速度は増大する。Si, Mn による脱硫速度の増大は熔鉄中、熔滓中の S の活量係数の變化に起因するものではない。脱硫反應に及ぼす Si および Mn の影響の機構を考察し脱硫速度増大の原因を説明した。

本研究に際し御懇篤な御指導を賜つた東北大學齋藤教授に厚く感謝致します。

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔滓による C 飽和熔鉄の脱硫速度に及ぼす Si および Mn の影響を調べた。熔滓は $\text{CaO/SiO}_2 = 0.97, 1.46$ の種類、Si の添加量は 1.76 % まで、Mn の添加量は