

고로 slag 의 탈황능력

김 영 흥 · 이 광 학
(재료공학과)
(1982.5.30 접수)

〈초 록〉

$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 및 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 slag의 탈황능력을 1500°C에서 CO, CO_2 , SO_2 및 Ar의 혼합가스를 이용하여 측정하였다.

$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 계 slag에 MnO 첨가시 slag의 탈황능력에 미치는 영향과 탄소포화渣과 slag 간의 탈황반응속도에 미치는 영향을 조사하였다. MnO를 첨가한 경우를 제외하고는 slag의 탈황능력은 slag의 노정비율, $R = \frac{\text{N}_{\text{CaO}} + \text{N}/2_{\text{MgO}}}{\text{N}_{\text{SiO}_2} + \text{N}/3_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$ (Bell식)에 밀접한 관계를 갖는다는 것이 확인되었다. 또한 slag에 MnO를 첨가하면 탈황능력은 첨가량에 비례하여 증가하여 slag에 의한 metal의 탈황반응속도 역시 반응 초기에는 빨라진다. 그러나 탈황반응이 진행됨에 따라 MnO의 첨가량이 많을수록 탈황반응속도는 급속히 감소하고 slag/metal 간의 S의 정형분배비율도 낮게 나타난다.

Sulphide capacities of Blast Furnace Slags

Y. H. Kim, K. H. Lee

Dep. of Materials Eng.

(Received May 30, 1982)

〈Abstract〉

Sulphide capacities, wt% $S\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{S}_2}}\right)^{\frac{1}{2}}$, have been measured for the systems $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ at 1500°C, using gas mixtrue of CO, CO_2 , SO_2 and Ar. and the effects of MnO addition to the slag $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ on the sulphide capacity and the rate of desulphurization of C-saturated iron by the slag have also been studied. It is conformed that sulphide capacities of the slags except MnO addition are correlated closely with the composition ratio, $R = \frac{\text{N}_{\text{CaO}} + \frac{\text{N}}{2}_{\text{MgO}}}{\text{N}_{\text{SiO}_2} + \frac{\text{N}}{3}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$ (Bell's equation). The results show that MnO addition to the slag increases the sulphide capacity and the fast initial desulphurization rate of the iron by the slag proportionally with the amount of MnO added, but after the initial period of desulphurization the rate slows down more rapidly with a higher MnO addition, giving a much lower sulphur partition ratio at the end of reaction.

I. 서 론

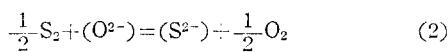
제철조업에서 고로내의 slag/metal 반응에 있어Richardson⁽¹⁾에 의하여 처음으로 언급된 sulphide

서 가장 많은 관심의 대상이 되어 온 것은 slag에 의한 탈황반응으로, 현재까지 많은 사람들에 의해 연구가 보고되어 있다. slag의 탈황능력은

capacity, Cs,로 표현되는 것이 일반화되어 있다.

$$Cs = (\text{wt\%S}) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Richardson에 의하면 slag 중의 S는 P_{O_2} 가 10^{-5} ~ 10^{-6} atm. 이하에서는 $\frac{1}{2}S_2 + (O^{2-}) = (S^{2-}) + \frac{1}{2}O_2$ 의 반응으로 sulphide로서만 존재하고, P_{O_2} 가 10^{-3} ~ 10^{-4} atm. 보다 높은 경우에는 $\frac{1}{2}S_2 + \frac{3}{2}O_2 - (O^{2-}) = (SO_4^{2-})$ 으로 반응하여 sulphate로서만 존재한다고 하였다. 고로 내의 hearth 부근의 P_{O_2} 가 10^{-16} atm.인 경우 고려하면 고로내 slag 중의 S는 sulphide로만 존재한다고 생각되어진다. 이 반응의 경로 방정식은 다음과 같이 표시 된다.



$$K_2 = \frac{(a_{S^{2-}})}{(a_{O^{2-}})} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{(f_{S^{2-}})}{(a_{O^{2-}})} (\text{wt\%S}) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$K'_2 = K_2 \frac{(a_{O^{2-}})}{(f_{S^{2-}})} = (\text{wt\%S}) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = Cs \quad (3)$$

Richardson⁽²⁾에 의하면 Cs값은 일정한 온도와 조성의 slag에서 S가 1%이하는 일정하므로, S가 적은 온도별위내에서는 일정한 slag 조성하에 있는 S의 활동도계수($f_{S^{2-}}$)는 일정하며 산소이온의 활동도는 slag의 조성에 의해 결정되는 값이라고 보고했다. 따라서 Cs값은 온도와 slag 조성의 함수로서 생각되어진다. 그러나 slag 중의 산소이온의 활동도($a_{O^{2-}}$)를 측정하기란 매우 어려우며 slag 조성에 따른 S의 활동도계수($f_{S^{2-}}$)에 관한 자료가 극히 빈약하므로 slag의 흡수 능력은 (1)식에 의하여 표시한 Cs값에 따라 일정하게 조건된 $\left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$ 의 분위기 하에 반응시킨 slag 중의 S의 평형농도를 측정하고 그 용이하게 나타낼 수 있다. (3)식의 단계로부터 Cs값은 $\frac{a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}}}$ 에 비례하며, $a_{O^{2-}}$ 는 slag 중의 염기성 산화물의 활동도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 slag의 염기도가 증가할수록 Cs값도 증가한 것으로 생각된다. 이는 Richardson^(3~6) 등이 2원계 및 3원계 slag에 대하여 측정한 Cs값으로부터 확인할 수 있다. 이들의 결과에서 알 수 있듯이 CaO, FeO, MgO 및 MnO와 같은 염기성 산화물들이 $\frac{a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}}}$ 에 미치는 영향은 서로 다르며, 이와 같은 현상은 SiO_2 및 Al_2O_3 와 같은 산성 산화물들의 경우에는 그 영향이 서로 다르게 나타나는 것 이 확인되었다. 즉, 일정한 염기도에서 2원계 silicate인 MgO-SiO₂계의 Cs값은 CaO-SiO₂계의 Cs

값보다 약간 적지만 FeO-SiO₂계 및 MnO-SiO₂계의 Cs값은 MgO-SiO₂계 및 CaO-SiO₂계의 Cs값보다 훨씬 높은 값을 보여주고 있으며, 2원계의 CaO slag에서도 CaO-SiO₂계 보다는 CaO-Al₂O₃계의 Cs값이 높게 나타난다. 더욱 흥미 있는 사실은 Al₂O₃의 거동으로서 예를들면, MgO-SiO₂-Al₂O₃ 3원계에서 SiO₂의 조성이 일정할 경우 MgO 대신에 Al₂O₃를 마치 친구 따라 $N_{Al_2O_3} < N_{MgO}$ 의 범위내에서는 Cs값이 감소하나 $N_{Al_2O_3} : N_{MgO}$ 가 1.5 : 1 이상일 경우에는 Cs값이 증가하며 이는 Al₂O₃가 slag 조성에 따라 산성 또는 염기성 산화물로 작용하는 것으로 생각되고 있다. 따라서 염기성 산화물과 산성 산화물들로 구성된 이들 3원계 및 4원계 slag의 Cs값과 slag 조성과의 관계는 단순히 2원계 slag에서의 거동으로부터 열역학적인 계산에 의하여 추정할 수 없으며 단지 실험적으로 측정할 수 밖에는 없다.

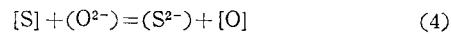
이는 slag 중에 공존하는 산화물들이 $a_{O^{2-}}$ 에 미치는 복합적인 영향을 계산하는 방법이 아직까지는 제시되지 않았으며, $f_{S^{2-}}$ 에 대한 측정치도 매우 부족하고 단순한 2원계 및 3원계 slag에서 보고된 $f_{S^{2-}}$ 값마저도 연구자들마다 서로 일치하지 않고 있음을 미루어 볼 때 충분히 이해할 수 있는 것으로 생각된다.

고로 slag의 대표적 성분인 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 4원계 slag에 대한 Cs값과 slag 조성과의 관계를 나타내는 실험적인 관계식을 유도하기 위한 많은 시도가 행하여져 왔다.

Giedroyc⁽⁷⁾, Chou Yuanhsia⁽⁸⁾, Bell⁽⁹⁾ 및 Schenck⁽¹⁰⁾등은 slag 조성의 표시방법으로 여러 가지 형태의 염기도에 대한 계산식을 제시하고 있으나 이들식은 각기 저한된 범위내에서 단 유동하게 사용될수가 있는 실정이다.

이 밖에도 slag의 구성성분과 조성에 따른 sulphide capacity를 단순한 염기성 산화물들의 mole비율⁽³⁾과의 상호 관계로 표시하거나 특정한 보정 염기⁽¹¹⁾로서 표시하여 일정한 관련성을 보여주고 있는 애도 있다.

한편 slag-metal 사이의 탈황반응은 일반적으로 다음과 같이 표현된다.



$$K_4 = \frac{(a_{S^{2-}})[a_O]}{[a_S][a_{O^{2-}}]} = \frac{(\text{wt\%S})(f_{S^{2-}}) \cdot [a_O]}{[\text{wt\%S}][f_S] \cdot (a_{O^{2-}})}$$

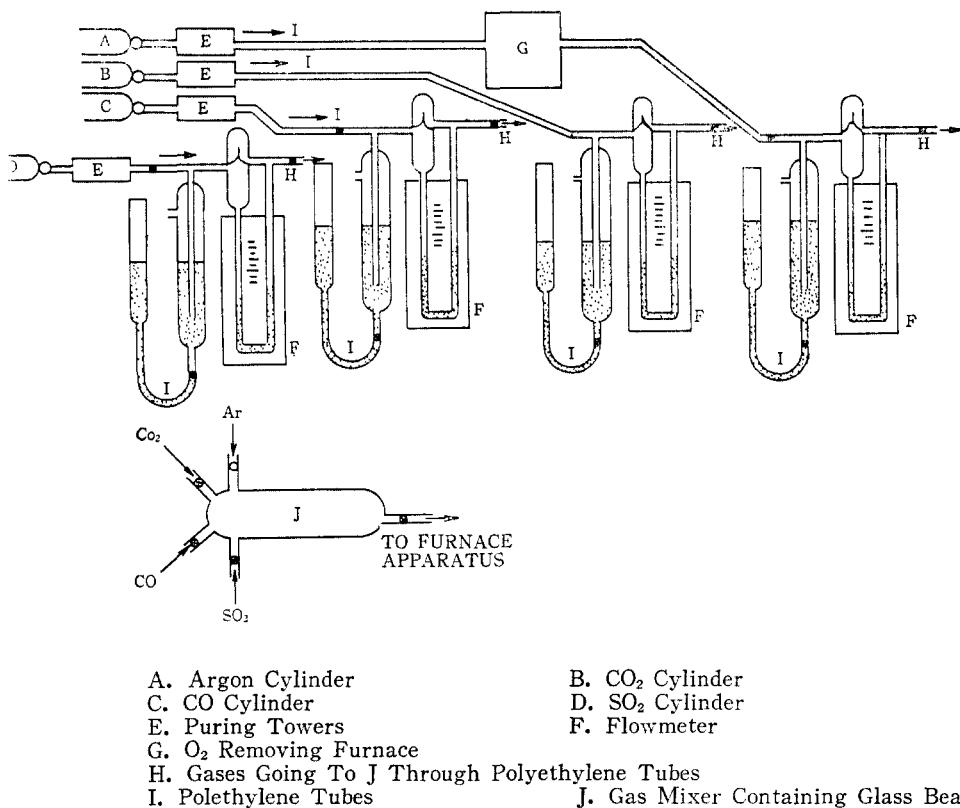


Fig. 1: Gas Mixing Apparatus

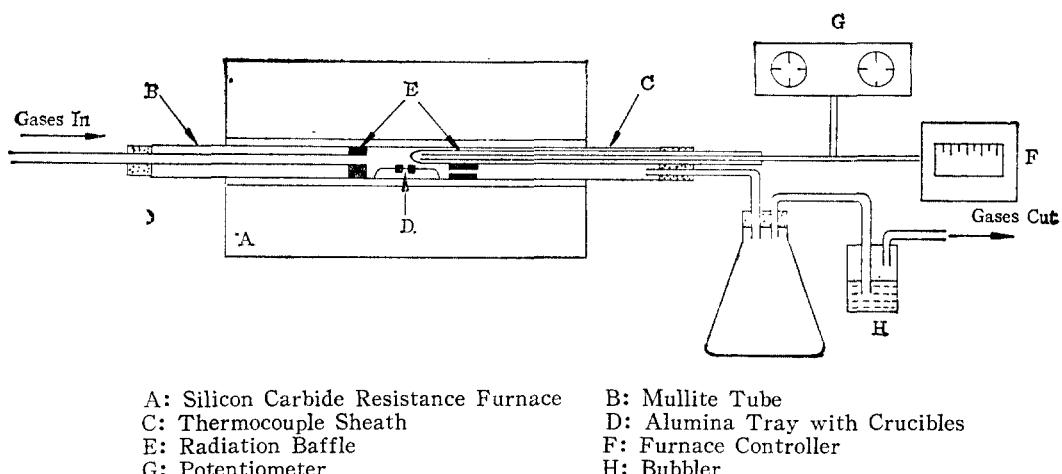


Fig. 2: Furnace Apparatus

slag-metal 사이의 S의 평형분배는

$$\frac{(\%S)}{[\%S]} = K_4 \frac{(a_{S^{2-}})}{[fs]} \cdot \frac{[fs]}{[a_0]}$$

로 표시되며, (3)식에 의한 Cs 값을 도입하면

$$\frac{(\%S)}{[\%S]} = K_4 \frac{Cs}{K_2} \cdot \frac{[fs]}{[a_0]} = K'_4 \cdot Cs \cdot \frac{[fs]}{[a_0]} \quad (5)$$

로 된다.

따라서 일정한 온도에서 S의 평형분배 비율은 [fs]에 의해서도 좌우되지만 균형적으로 slag 조성에 따른 Cs와 [a₀], 즉 slag와 평형하여 있는 metal의 산소활동도에 의해서 결정될 수 있다. FeO 및 MnO와 같이 확산하기 쉬운 염기성 산화물들은 [a₀]를 증가시킬 때 동시에 slag의 Cs값은 증가시키는 상반된 조과를 나타내므로 S의 분배 비율은 이들의 상대적인 조과에 의해서 결정될 것으로 생각되며 이와 같은 예는 slag metal 사이의 탈황반응에 대한 많은 연구^{9, 10, 12}에 통해서 확인되었다. 따라서 본 실험에서는 CaO-MgO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ 및 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃계 고로형 slag를 1500°C의 액상영역범위내에서 조성변화에 따른 Cs를 측정하여 sulphide capacity와 관련된 slag 조성을 어떠한 염기도 계산식으로 표시하는 것이 가장 합리적인가를 고찰하고, CaO-MgO-SiO₂계 slag에 MnO의 첨가에 따른 Cs의 변화를 조사하여 이미 보고된¹³ slag/metal간의 탈황반응에 미치는 MnO의 영향을 비교 검토하고자 한다.

II. 실험장치 및 방법

Sulphurizing potential인 $(\frac{Ps_2}{Po_2})^{\frac{1}{2}}$ 을 조절하기 위하여 CO, CO₂ 및 SO₂와 이를 gas의 균질한 혼합과 희석을 위하여 Ar gas를 사용하였으며, 청제장치를 거친 후 Fig. 1과 같은 capillary 형의 gas 유량 조절 장치 및 mixer를 통하여 일정한 비율의 혼합가스를 Fig. 2와 같이 1500°C로 유지된 반응관에 흘려 보낸다.

반응관은 mullite tube(50mmφ)로서 반응관 내부의 Hot zone부에 Alumina 재질의 radiation baffle을 설치하였다.

Hot zone부에는 alumina tray에 약 0.5g의 slag를 담은 Pt crucible(10mm³ × 0.4mm³ × 13

mm³) 2개를 사용하였다. gas와 slag의 고정반응의 소요되는 시간을 측정하기 위하여 각 실험을 한 결과 약 3시간정도에서 평균에 고정되어서 사용된 모든 slag는 1500°C에서 200ml/min., 과 유속으로 4시간동안 반응시켰다. 반응 관은 Ar와 산소로의 전원을 차단하면서 Ar gas를 끄면서 동시에 slag를 굽는 시킨 후 slag 중의 S을 측정하였다.

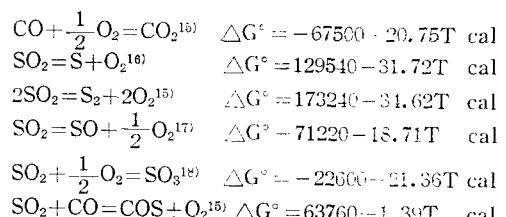
시료는 연산으로 친저히 세워한 silicon sand와 풍금 서약용인 CaCO₃(CaO 65%)와 함께 MgO 및 Al₂O₃를 적정량으로 균일하게 혼합하여而成한 합성 slag를 사용하였다.

slag에 MnO의 첨가는 Manganese Oxalate를 900°C 및 1100°C에서 열분해하여 얻은 MnO를 사용하였다. slag 중의 Mn은 더 높아지면 Pt crucible에 흡수되므로 반응 종료 후 slag 중의 Mn은 추적하여 MnO의 조성을 확인하였다. slag 중의 S 분석은 CO₂에 의한 염소방법¹¹을 택하였다. Mn과 slag 중의 다른 성분들은 atomic absorption spectrometry에 의하여 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

유입 gas의 조성과 측정된 slag 중의 S 농도로부터 sulphide capacity를 산출하기 위해 시 먼저 반응로의 hot zone에서 나타나는 Po₂와 Ps₂, 즉 sulphurizing potential, $(\frac{Ps_2}{Po_2})^{\frac{1}{2}}$ 을 계산하여야 한다.

Po₂와 Ps₂ 계산은 1500°C에서 CO, CO₂, SO₂ 및 Ar gas의 혼합반응으로부터 파악되어 존재하는 SO₂, SO₃, SO, S₂, S₈, COS, CO, CO₂, O₂ 및 Ar 등의 여러 가지 gas 성분에 대한 열역학적 data로부터 계산하였다. 이 계산방법은 Appendix에 수록하였으며, 계산에 사용된 열역학 data는 다음과 같다.



본 연구에서 발생한 실험오차 한계는 일정한 gas 조성을 유지하기 위한 유량계 판독도, 유량계의 보정 및 slag 중의 분석에서 ±2%의 오차가 인정되

Table 1. Experimental results for CaO-MgO-SiO₂ slags

Slag no.	Composition wt%			$(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}})^{\frac{1}{2}}$	(S)wt%	Cs×10 ⁴
	CaO	SiO ₂	MgO			
$R_M = 1.3$						
(1)	50.7	44.3	5	1462	0.254	1.74
(2)	46.4	43.6	10	1462	0.263	1.80
(3)	42.0	43.0	15	1462	0.252	1.73
(4)	37.7	42.3	20	1462	0.244	1.67
$R_M = 1.2$						
(5)	48.7	46.3	5	1855	0.232	1.25
(6)	44.4	45.6	10	1855	0.223	1.20
(7)	40.1	44.9	15	1855	0.245	1.25
(8)	35.8	44.2	20	1855	0.225	1.21
$R_M = 1.1$						
(9)	46.6	48.4	5	1855	0.178	0.96
(10)	42.3	47.7	10	2092	0.220	1.05
(11)	38.0	47	15	2092	0.184	0.95
(12)	33.8	46.2	20	2992	0.190	0.91
$R_M = 0.9$						
(13)	41.6	53.4	5	2323	0.135	0.58
(14)	37.5	52.5	10	2323	0.108	0.46
(15)	33.3	51.7	15	2466	0.128	0.51
(16)	29.1	50.9	20	2466	0.111	0.48
$R_M = 0.7$						
(17)	35.6	59.4	5	2466	0.079	0.32
(18)	31.5	58.5	10	2466	0.064	0.26
(19)	27.4	57.6	15	2663	0.074	0.28
(20)	23.3	56.7	20	2663	0.067	0.25

$$\therefore R_M = \frac{N_{CaO} + \frac{N_{MgO}}{2}}{N_{SiO_2}} = \frac{wt\% CaO + 0.7wt\% MgO}{0.94wt\% SiO_2}$$

며 MnO를 첨가한 경우를 제외하고는 slag 조성의 분석치와 목표한 조성과의 오차는 무시할 수 있었다. 그러나 P_{O₂} 및 P_{S₂}의 계산과 Cs값의 계산은 사용한 열역학 data의 다양성 때문에 정확한 실험오차를 산정할 수는 없었으나 대략 ±8%^[19]의 오차가 인정되고 있으며, 본 실험결과에서 얻어진 Cs값은 이미 보고된 자료들과 이를 오차 범위내에서 거의 일치함을 알 수 있었다.

1. CaO-MgO-SiO₂계 slag

1500°C의 액상영역 내에서 MgO를 각각 5, 10, 15, 20wt%로 변화시키면서

$$R_M = \frac{N_{CaO} + 0.5N_{MgO}}{N_{SiO_2}} = \frac{wt\% CaO + 0.7wt\% MgO}{0.94wt\% SiO_2}$$

의 비를 일정하게 유지하는 여러 가지 조성의 slag를 만들어 측정한 Cs값은 표 1에 나타냈으며 isosulphide capacity line을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 일정량 SiO₂에서 CaO가 MgO에 의하여 대체될 으로서 Cs값은 감소하며 이러한 경향은 $\frac{CaO}{SiO_2}$ 의 비가 클수록 심하다. 따라서 MgO가 탈황능력에 미치는 영향은 CaO와 등가로 취급될 수 없음을 알 수 있으며 Richardson^[3]에 의한 CaO-SiO₂계 및 MgO-SiO₂계의 Cs의 비교에서도 확인되었다.

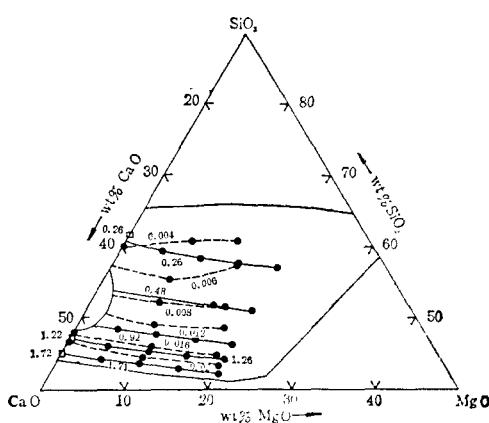


Fig. 3: Sulphide Capacities(wt%) $\times 10^{-4}$ at 1500°C in melts of CaO-MgO-SiO₂. Dotted line; isoactivities of CaO from Henderson et al. (20) Square; Abraham et al. (21)

표 1에서 알 수 있는 사실은 slag 조성에 관한 R_M 비율이 일정한 slag는 거의 동일한 Cs 값을 갖는다 는 점이다. 따라서 $R_M = \frac{N_{CaO} + \frac{N}{2}MgO}{N_{SiO_2}}$ 로 표시되므로 MgO와 CaO를 mole 비로서 비교할 때 MgO가 Cs 값에 미치는 효과는 CaO의 0.5 배에 상당하는 것으로 해석될 수 있다. Bell⁽⁹⁾등은 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계 slag의 열기도를

$$R = \frac{N_{CaO} + \frac{N}{2}MgO}{N_{SiO_2} + \frac{N}{3}Al_2O_3}$$

로 표시하여 log Cs 값이 R에 직선적으로 비례함을 보여주었다. 따라서 본 실험의 결과로부터 Al₂O₃가 포함되어 있지 않는 CaO-MgO-SiO₂계 slag에서도 $R = \frac{N_{CaO} + \frac{N}{2}MgO}{N_{SiO_2}}$ 로 slag 조성을 표시 할 때 Bell 식을 그대로 만족함을 알 수 있었다. Fig. 3에서의 점선은 Henderson⁽²⁰⁾등이 1500°C에서 측정한 CaO-MgO-SiO₂계에서의 CaO에 대한 isoactivity line으로 본 실험에서 측정한 isosulphide capacity line과 비교하여 나타낸 것이다. 두 곡선은 고 열기도의 slag 영역에서는 조성과 더불어 거의 같이 변화하며 저열기도 영역에서는 약간의 편차를 보여주고 있다. 이것은 CaO-MgO-SiO₂계 slag에서의 Cs 값이 전적으로 a_{CaO} 에 의하여 변하는 것 같이 보인다.

그러나 이에 관한 열역학적인 설명은 어려운 실정이다. (3)식에서 Cs 값은 일정한 온도에서 slag 중의 a_{O_2} -와 f_{S_2} -에 의해서 결정됨을 알 수 있다. 그러나 CaO-MgO-SiO₂ 3원계에서는 a_{O_2} -가 a_{CaO} 와 a_{MgO} 의 합과 밀접한 관계가 있을 것이므로 isosulphide line의 변화를 CaO의 isoactivity만으로서는 해석할 수 없다. 또한 a_{O_2} -와 a_{CaO} 및 a_{MgO} 의 관계에 관한 열역학 data는 아직까지 제시되어 있지 않는 실정이다. 아울러 3원계에서 조성에 따른 f_{S_2} -의 변화 역시 불명한 상태이다. 다만 Sharma 와 Richardson⁽⁴⁾에 의하여 CaO+SiO₂ 및 MgO+SiO₂ 2원계 slag에서의 CaS와 MgS의 활동도 계수가 조성에 따라서 현저하게 변한다는 사실만이 보고되고 있다. logCs와 R과의 관계는 다음에 설명하게 될 Fig. 5에서 다른 slag 계와 함께 종합적으로 나타내었다.

2. CaO-Al₂O₃-SiO₂계 slag

이 3원계 slag는 1500°C의 액상영역내에서 Al₂O₃를 5, 10, 15, 20wt%로 각각 첨가량을 달리 하면서

$$R_A = \frac{N_{CaO}}{N_{SiO_2} + \frac{N}{3}Al_2O_3}$$

$$= \frac{wt\%CaO}{0.94wt\%SiO_2 + 0.18wt\%Al_2O_3}$$

가 일정하도록 하여 slag의 조성 변화에 따른 Cs 값을 측정하였다. 그 결과는 표 2와 같다. 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 이 3원계 slag에서도 R_A 의 비율이 동일한 slag들은 거의 같은 Cs 값을 가지는 것으로 나타났으며, 이는 Cs 값이

$$R_A = \frac{N_{CaO}}{N_{SiO_2} + \frac{N}{3}Al_2O_3}$$

와 밀접한 관계를 갖는 것으로 해석된다.

일정한 R_A 값에 대응하는 Cs 값과 표 1에서의 CaO-MgO-SiO₂ slag 계의 R_M 및 이에 대응하는 Cs 값을 서로 비교해보면 R_A 와 R_M 값이 같을 경우 두 slag 계의 Cs 값도 서로 일치함을 알 수 있다. 따라서 CaO-MgO-SiO₂계 및 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 slag의 Cs값은 다같이

$$R = \frac{N_{CaO} + \frac{N}{2}MgO}{N_{SiO_2} + \frac{N}{3}SiO_2}$$

로 표시되는 Bell⁽⁹⁾식의 조성비율과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 이와 같은 사실은 CaO-

Table 2 Experimental results for CaO-Al₂O₃-SiO₂ slags

Slag no.	Composition wt%			$\left(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}}\right)^{\frac{1}{2}}$	(S)wt%	Cs×10 ⁴
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			
R _A = 1.3						
(1)	52.8	42.2	5	1627	0.299	1.82
(2)	50.5	39.5	10	1647	0.285	1.73
(3)	48.3	36.7	15	1647	0.280	1.72
(4)	46.1	33.9	20	1857	0.305	1.64
R _A = 1.2						
(5)	50.9	44.1	5	1857	0.220	1.19
(6)	48.7	41.3	10	1857	0.240	1.29
(7)	46.6	38.4	15	1857	0.232	1.22
(8)	44.4	35.6	20	1857	0.219	1.18
R _A = 1.0						
(9)	46.5	48.5	5	2166	0.154	0.71
(10)	44.5	45.5	10	2166	0.144	0.67
(11)	42.6	42.4	15	2166	0.171	0.70
(12)	40.6	39.4	20	2320	0.142	0.61
R _A = 0.9						
(13)	44.0	51.0	5	2330	0.119	0.51
(14)	42.1	47.9	10	2330	0.107	0.46
(15)	40.3	44.7	15	2330	0.093	0.47
(16)	38.4	41.6	20	2330	0.120	0.48
R _A = 0.7						
(17)	38.1	56.9	5	2367	0.064	0.27
(18)	36.5	53.5	10	2367	0.061	0.26
(19)	34.9	50.1	15	2367	0.062	0.26
(20)	33.3	46.7	20	2367	0.056	0.24
R _A = 0.5						
(21)	30.7	64.3	5	2663	0.035	0.13
(22)	29.4	60.6	10	2663	0.027	0.13
(23)	28.1	56.9	15	2663	0.037	0.14
(24)	26.8	53.2	20	2663	0.040	0.15

$$\therefore R_A = \frac{N_{CaO}}{N_{SiO_2} + \frac{N}{3}Al_2O_3} = 0.94 \text{wt\% SiO}_2 + 0.18 \text{wt\% Al}_2O_3$$

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 4원계 slag의 Cs 값 측정에서도 확인되었다.

Fig. 4에서는 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 계 slag에 대한 각 조성에 따른 Cs 값을 isosulphide capacity line으로 나타낸 것이다. 이 곡선에 나타낸 Cs 값은 R_A가 일정한 조성을 갖는 slag들의 평균 Cs값이며 Abraham⁽²¹⁾ 등이 측정 보고한 값들과 거의 일치하

고 있다.

그러나 1500°C에서 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 계 slag에 대한 a_{CaO} 의 비교자료가 없어 Cs 값과 a_{CaO} 와의 관계를 해석치 못했으나 CaO를 일정량으로 하고 SiO₂를 Al₂O₃로 대체함에 따라 Cs 값은 현저하게 증가하고 있다. 이러한 현상은 일정량의 CaO에서 CaO-Al₂O₃ 계 slag 가 CaO-SiO₂ 계 slag 보다 Cs

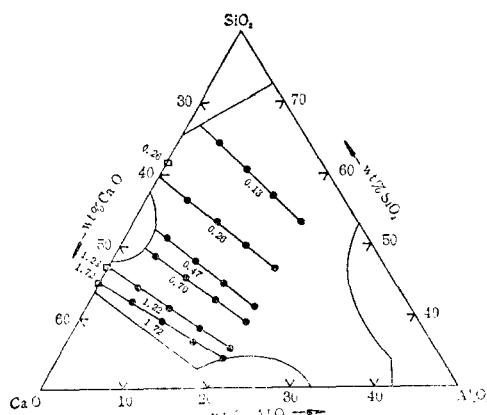


Fig. 4: Sulphide capacities(wt%) $\times 10^{-4}$ at 1500 °C in melts of CaO-Al₂O₃-SiO₂. Square; Abraham et al.⁽²⁾

[이 그림은 사실⁽²⁾로 이루어 예측할 수 있는 바와 같다.

3. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계 slag

CaO-SiO₂ slag의 대표적 성분을 가진 이 4원계 slag에 대한 Cs 용융 Bell⁽³⁾ 등이 넓은 조성범위에 걸쳐서 이미 보고 하였으므로 본 실험에서는 이를 결과치를 확인해보기 위하여

$$R = \frac{N_{\text{CaO}} + \frac{N_{\text{MgO}}}{2}}{N_{\text{SiO}_2} + \frac{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{3}}$$

이 때 0.6~1.5 범위인 일련의 slag에 대하여 Cs 용융 투과하였으며, 표 3의 그 결과를 나타내었다. 이들 slag에 대한 Cs₂⁺은 전술한 CaO-MgO-SiO₂ 및 CaO-Al₂O₃-SiO₂의 slag 분의 Cs 용과 함께

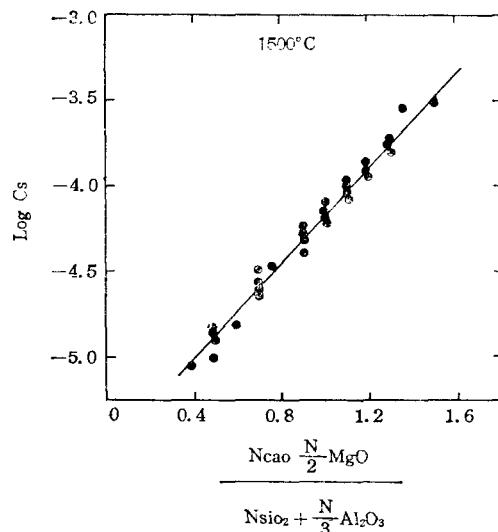


Fig. 5: Relation between sulphide capacity and slag composition ratio

Fig. 5에 logCs 와 slag 조성비율 R 간의 관계로 표시하였다. Fig. 5에서 직선은 1500°C에서 Bell 등이 실증한 결과들의 평균치를 나타낸다. 이들의 실험에서도 본 실험의 방법과 같이 Po₂ 및 Ps₂ 조절을 위하여 CO, CO₂, SO₂ 및 Ar gas를 사용하였다. Fig. 5.에서 알 수 있는 바와 같이 각종 slag에 대한 Cs 용운 slag의 조성비율을

$$R = \frac{N_{\text{CaO}} + \frac{N_{\text{MgO}}}{2}}{N_{\text{SiO}_2} + \frac{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{3}}$$

Table 3. Experimental results for CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ slags

slag no.	Composition wt%			MgO	$(\frac{Ps_2}{Po_2})^{\frac{1}{2}}$	(S)wt%	Cs $\times 10^{-4}$
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃				
(1)	40	45	10	5	2330	0.149	0.64
(2)	37.7	47.7	5	10	2330	0.163	0.70
(3)	25	55	10	10	2330	0.035	0.15
(4)	30	50	10	10	2330	0.079	0.34
(5)	45	35	10	10	1647	0.502	3.05
(6)	44	36	13	7	1647	0.462	2.81

$$\therefore R = \frac{N_{\text{CaO}} + \frac{N_{\text{MgO}}}{2}}{N_{\text{SiO}_2} + \frac{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{3}}$$

Table 4. Experimental results for CaO-MgO-SiO₂ (added MnO) slags.

Slag no.	Composition wt%			$(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}})^{\frac{1}{2}}$	(S)wt%	$Cs \times 10^4$
	CaO	MgO	SiO ₂			
(1)	49	6	45	1462	0.221	1.51
(2)	Slag no. (1)	+2%MnO	add	1462	0.322	2.20
(3)	Slag no. (1)	+4%MnO	add	1462	0.497	3.40
(4)	Slag no. (1)	+8%MnO	add	1462	0.833	5.70

로 표시할 때 Bell의 직선에 거의 수렴하고 있음을 알 수 있다. 따라서 CaO-MgO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ 및 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 계 slag 들에 대한 Cs 값은 본 실험에서 사용된 slag 조성 범위 ($R=0.6-1.5$) 내에서 R로 표시되는 조성비율과 밀접한 관계가 있으며, $R=\frac{N_{CaO}+\frac{N_{MgO}}{2}}{N_{SiO_2}+\frac{N_{Al_2O_3}}{3}}$ 로 표시되는 Bell 식이 상기 3가지 slag 계에 적용될 수 있음을 확인하였다.

4. CaO-MgO-SiO₂ 계 slag에 MnO의 첨가효과

고로내의 slag-metal 사이의 반응 중 Mn은 탈황반응과 밀접한 관계를 가지고 있다. slag 중에 MnO의 증가는 ($a_{O_2^-}$)를 크게 하여 slag의 탈황능력, Cs, 를 증가시키지만 $MnO=Mn+\frac{1}{2}O_2$ 의 반응으로 산소 potential을 증가시켜 줌으로서 탈황반응을 억제할 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 일정

한 조성의 CaO-MgO-SiO₂ 계 slag에 MnO를 첨가함에 따른 Cs 값의 변화를 측정하여 이것을 기초로 하여 slag-metal의 탈황반응^[13]에 영향을 주는 Mn의 거동을 고찰하였다. 사용한 slag는 49 wt%CaO-6wt%MgO-45wt%SiO₂의 slag로 여기에 MnO를 각각 2, 4, 8wt%씩 첨가하여 만든 것이며, 측정된 Cs 값은 표 4와 같다. 본 실험 하에서 MnO 첨가량의 약 2%가 Pt-crucible에 Mn으로 흡수되었으나 MnO의 첨가비율이 Cs에 미치는 상대적인 영향은 이정도의 MnO 변동으로는 큰 변화가 나타나지 않으므로 MnO 첨가량에 따른 Cs 값 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 MnO의 첨가에 따라 Cs 값은 직선적으로 증가하고 있으며, 이러한 사실은 Abraham^[21] 등의 결과와 일치하고 있다.

Abraham 등은 CaO-SiO₂-MnO-SiO₂ Pseudo-binary 계에서 전조성 범위에 걸쳐 MnO의 증가에 따라 Cs값이 거의 직선적으로 증가한다고 보고하였다.

5. Slag-metal 간의 탈황반응과 Mn 반응

Slag-metal 사이의 탈황반응과 Mn 반응을 조사하기 위하여 저자는 CaO-MgO-SiO₂ 계 slag에 MnO를 첨가했을 때 slag-metal 간의 탈황반응에 Mn이 미치는 영향을 연구한바가 있다.^[13] 이 실험에서는 일정량의 S가 용해된 탄소포화철과 전향에서 사용된 것과 같은 49wt%CaO-6wt%MgO-45wt%SiO₂ slag 및 여기에 2, 4, 8wt%씩 MnO를 첨가한 slag들을 1460°C에서 CO 분위기 하에서 반응시켜 slag 중의 S 증가속도를 측정해 보았던 것으로 자세한 실험 방법은 저자가 발표한바 있는 논문^[22]에 기술한바와 같다.

Fig. 7은 상기 실험의 결과를 나타내고 있다. 여기서 흥미로운 사실은 MnO의 첨가량이 증가함에 따

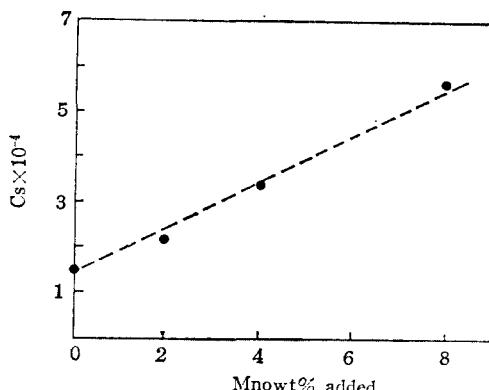


Fig. 6: Change of sulphide capacity

$$Cs = (\text{wt}\%) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ of CaO-MgO-SiO}_2 \text{ slag by addition of MnO (1500 } ^\circ\text{C}) \text{ CaO 49\%, MgO 6\%, SiO}_2 \text{ 45\%}$$

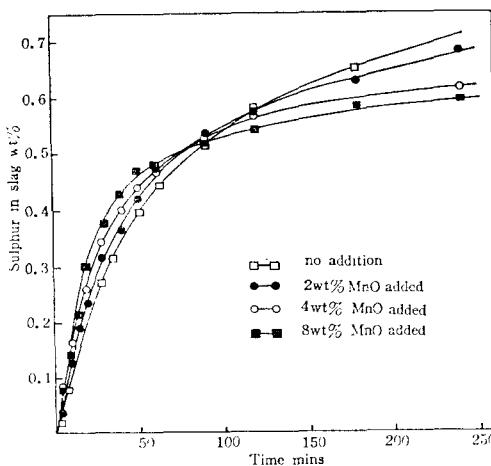


Fig. 7: Effect of MnO additions on sulphur transfer rate

Slag; 45% SiO₂, 6% MgO, 49% CaO
Metal: 0.251% S, Carbon saturated iron

라 탈황반응의 초기인 약 100분동안은 탈황속도가 증가하지만 그 이후는 MnO의 첨가량이 증가할수록 탈황속도는 더 완만해지고 slag 중에 존재하는 S량은 MnO 첨가량에 반비례하여 낮은 값을 나타낸다. 결과적으로 반응이 평형에 도달될 때 탈황 평형비율 $\frac{[S]}{[S]_0}$ 은 작아질 것으로 사료된다.

이 과정에서 탈황반응의 후기 부분은 탈황반응의 기본식 $[S] + [O^{2-}] = [S^{2-}] + [O]$ 로 부터 slag 중의 MnO 활동도에 의하여 결정되는 metal 중의 산소 활동도(α_{MnO})가 률 경우 $[\alpha]$ 도 증가하여 탈황반응이 지연될 것이 예상되며, 이와 같은 사실은 Grant²³⁾등과 저자²²⁾에 의하여 이미 보고된 바 있다.

그러나 탈황반응 초기에 MnO의 첨가량이 많은 slag 가 더 큰 탈황속도를 가진다는 것은 상기 설명과는 서로 상반되는 사실이다. 그러므로 탈황반응 초기의 이러한 현상을 규명하기 위해서는 탈황에 따른 Mn의 거동을 조사해 볼 필요가 있다.

Fig. 8은 Fig. 7의 실험에서 탈황반응과 동시에 진행되는 slag 중의 MnO의 변화를 나타내고 있다. Fig. 8에서 S가 포함되어 있지 않는 탄소 조화철에 관한 실험자료는 Pomfret²⁴⁾등에 의한 것이며 탄소 조화철에 S가 함유되지 않은 것 이외에는 slag을 비롯한 모든 실험조건이 본 실험과 동일한 것이다.

이 두 실험결과에서 반응초기 5분간은 slag로부터 metal로의 Mn이동 속도 즉 MnO의 환원속

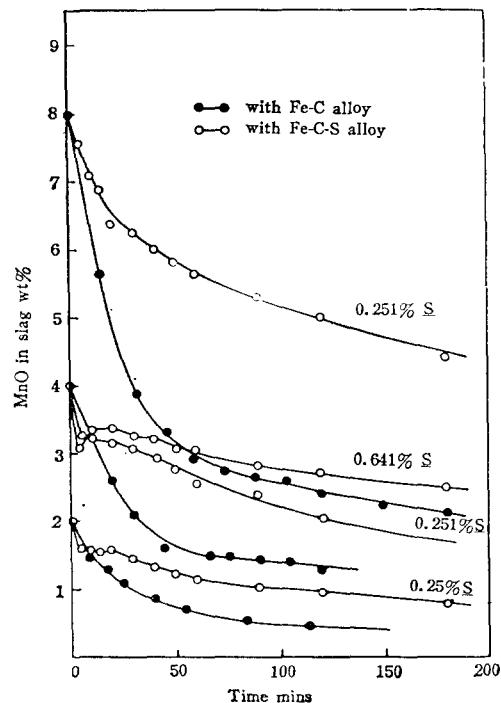
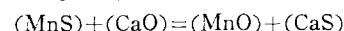
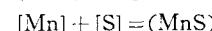
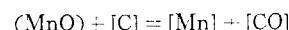


Fig. 8: Comparison of MnO reduction rates for various sulphur alloys with that of sulphur free alloy
(sulphur free data from R.J. Pomfret and P. Grieveson)⁽²⁴⁾

도가 S가 존재하는 계에서는 더욱 빠르고, metal 중에 존재하는 S량이 많을수록 MnO의 환원속도는 증가하고 있으나 5분이 경과된 후에는 slag 중의 MnO량은 탈황반응이 신속히 진행되는 40~50분동안 거의 일정한 값을 유지 한다. 그러나 이 시간이 경과한 다음부터는 S가 존재하지 않는 반응계에서의 MnO 환원속도와 비슷한 속도로 slag 중의 MnO는 감소한다. 이러한 현상은 slag 중의 Mn은 이미 산소와 결합하고 있는 것이 아니라 S와 밀접한 관계를 가지는 것을 의미하며 다음과 같은 반응에 의하여



slag 중의 S는 metal 중의 C에 의해 환원되어 metal 중에 들어간 후 metal 중의 S와 함께 MnS로 slag 중에 되돌아오며 slag 중의 CaO와 반응하여 MnO로 된다고 생각된다. 따라서 slag 중의 Mn

량은 이러한 순환 반응을 하는 동안 일정한 수준을 유지하는 것으로 해석 된다.

한편 이와 같이 탈황과 함께 진행되는 순환반응이 탈황반응 초기의 탈황속도 증가에 기여하는 것처럼 생각될 수 있지만 이러한 설명은 반응 초기 5분 사이에 MnO의 환원속도가 증가하고 있는 동안 탈황반응 역시 MnO의 존재하에서 증가하는 현상을 설명할 수 없으므로 MnO의 순환반응이 탈황속도를 증가시키는 것으로 해석될 수는 없다. 따라서 탈황속도에 미치는 MnO의 영향은 MnO 첨가시 Sulphide capacity, Cs, 를 증가시키는 사실로서 설명 될 수 있을 것이다. 앞에서 MnO 첨가량에 따라 Cs 값은 거의 직선적으로 증가함을 보였다. 그러므로, 탈황반응의 구동력, 즉 $[as]/(as)$ 가 비교적 큰 반응초기에는 MnO 첨가에 따른 Cs 값의 증가 효과는 MnO 첨가에 따른 산소 potential의 증가로 인한 탈황저해 효과를 압도함으로서 MnO 첨가는 탈황속도를 증가시키는 것으로 생각된다. 그러나 탈황반응이 진행되면서 반응의 구동력이 작아질 때 MnO가 산소 potential를 증가시켜 탈황을 저해하는 효과는 MnO 첨가가 Cs 값의 증가효과를 압도하여 탈황속도를 감소시키게 된다. 이러한 감소효과는 MnO의 첨가량에 비례하여 커짐을 Fig. 7에서 볼 수 있다.

탈황반응 시작후 20분경에 MnO를 첨가하면 탈황 속도는 약간 증가하나 120분 경에 첨가하면 순간적으로 slag에서 metal 중으로 S가 되돌아 가는

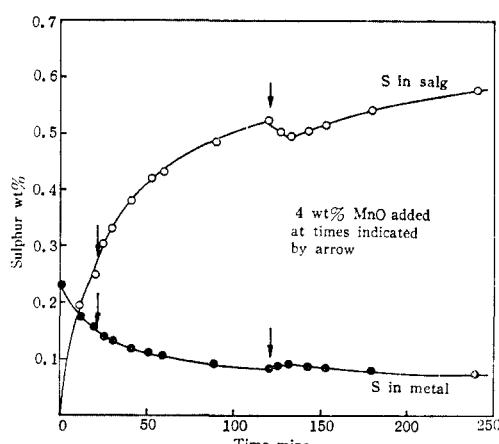


Fig. 9: Effect of MnO additions at different times on sulphur transfer

역 반응을 Fig. 9 와 같이 확인하므로서 상기 이론은 타당한 것으로 밀어진다.

IV. 결 론

(1) CaO-MgO-SiO₂ 계 slag에서 SiO₂의 량이 일정할 때 CaO를 MgO 와 대체 할 경우 탈황능력은 감소하며, MgO의 탈황효과는 조성을 mole 비로 표시할 때 CaO 탈황효과의 약 절반에 해당한다

(2) CaO-Al₂O₃-SiO₂ 계 slag에서 CaO의 량이 일정할 때 SiO₂를 Al₂O₃로 대체 할 경우 탈황능력은 증가하며, 조성을 mole 비로 표시 한 때 탈황능력을 감소시키는 Al₂O₃가 탈황능력에 미치는 효과는 SiO₂ 효과의 약 1/3에 해당한다.

(3) CaO-MgO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 계 slag의 탈황능력 logCs는 조성비율 $R = \frac{N_{CaO} + N/2_{MgO}}{N_{SiO_2} + N/3_{Al_2O_3}}$ (Bell식)에 비례하며 이러한 slag 계의 탈황능력과 관련하여 slag 조성의 표시 방법으로서 Bell식은 유용함을 확인하였다.

(4) CaO-MgO-SiO₂ 계 slag에 MnO를 8%까지 첨가하면 탈황능력은 첨가량에 따라 직선적으로 비례하여 증가한다.

(5) slag/metal 간의 탈황반응속도는 MnO 첨가에 따라 탈황반응의 구동력 $[as]/(as)$ 이 큰 반응초기에는 증가하나 탈황이 진행됨에 따라 $[as]/(as)$ 가 감소하면 MnO는 탈황반응속도를 감소시키며 slag/metal 간의 S의 평형 분배비율도 낮아진다.

(6) Slag/metal 간의 탈황반응초기에 MnO를 첨가함에 따른 탈황속도의 증가는 MnO의 첨가가 Slag의 탈황능력을 증가시키는 효과가 MnO에 의해 산소 potential을 증대시켜 탈황을 억제하는 효과를 압도하는 결과이며 탈황반응말기의 탈황속도 감소는 후자의 효과가 전자의 효과를 압도하는 것으로서 반응이 평형에 도달될 때까지 이러한 현상은 지속된다.

〔후기〕

본 연구는 1981학년도 문교부 학술연구 조성비의 지원으로 수행되었음을 밝히고 싶은 감사를 드린다.

참 고 문 헌

- Richardson, F.D. and Fincham, C.J.B., ; J.I.S.I., Sept., p.4—5(1954)

- (2) Richardson, F.D. and Fincham, C.J.B., : Proc. Roy. Soc., Vol.223, Ser. A., p.40—62(1954)
- (3) Abraham, K.P. and Richardson, F.D., : J.I.S.I., Vol.196, p.309—313(1960)
- (4) Sharma, R.A. and Richardson, F.D., : Trans. Met. Soc., A.I.M.E., Vol.233, p.1586 (1965)
- (5) Kor, G.J.W. and Richardson, F.D., : ibid., Vol. 245, p.319(1969)
- (6) Kor, G.J.W. and Richardson, F.D., : J.I.S.I., Vol.206, p.700(1968)
- (7) Giedroyc, V., MacPhail, A.N. and Mitchell, I.H., : ibid Vol.200, p.11—21(1964)
- (8) Chcu, Yuan-Hsi, Freiberg. Forsch. H., Reihe B., : Nr.15, p.18—47(1957)
- (9) Venkatradi, A.S. and Bell, H.B., : J.I. S.I., Vol.207, p.1110—1113(1969)
- (10) Shenck, H., Frohberg, M.G. and El Gammal, T., : Arch. Eisenhiittenwes. Vol. 31, p.11—17, p.471—472(1960), Vol.32, p.6—65, p.589—91(1961)
- (11) 沈載東 萬谷志郎 : 大韓金屬學會誌, Vol.19, p.873—880(1981)
- (12) Bell, H.B., J. Sheffield Univ., : Met. Soc., Vol.8, p.39—42(1969)
- (13) Kim, Y.H., : Ph. D. Thesis, Univ. of Strathclyde, p.109—131(1978)
- (14) Fincham, C.J.B. and Richardson, F.D., : J.I.S.I., Vol.172, p.53—55(1952)
- (15) Richardson, F.D. and Jeffes, J.M.E., : Vol.163, p.397(1949)
- (16) Dewing, E.W. and Richardson, F.D., : Trans. Farad. Soc., Vol.154, p.679—684 (1958)
- (17) Kubaschewski, O. and Alcock, C.B., : Metallurgical thermochemistry, Sted.(Pergamon), p.382(1979)
- (18) Gaskell, D.R., : Introduction to metallurgical thermodynamics(McGraw-Hill), p.231 (1973)
- (19) Kalyanram, M.R., Macfarlane, T.G. and Bell, H.B., : J.I.S.I., May p.58.—64(1960)
- (20) Henderson, D. and Taylor, J., : J.I.S.I., Jan., p.39—43(1966)
- (21) Abraham, K.P. and Richardson, F.D., : ibid., Vol.196, p.313—317(1960)
- (22) 金永弘 : 大韓金屬學會誌 Vol.18, No.1, p.17 —29(1980)
- (23) Grant, N.J., Kalling, U., Chipman, J., : trans. A.I.M.E. Vol.191, p.166(1951)
- (24) Pomfret, R.J. and Grieveson, P.: Iron Making and steel Making, Vol.15, No.5 p.191 —197(1978)

Appendix I

(1) Oxygen potential control by CO-CO₂ mixture CO + $\frac{1}{2}$ O₂ = CO₂, $\Delta G^\circ = -67500 + 20.75T$, at 1500°C(1773.15°K) $\Delta G^\circ = -30700$ cal, K = 6.097×10^8 , $K = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$. In order to get P_{O₂},

$$P_{O_2} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{K} \right)^2$$

(2) From the mixture CO-CO₂-SO₂-Ar(at 1500 °C), the possible forms of sulphur; SO₂, SO, S, S₂, COS, SO₃

(3) $\Sigma S = \Sigma PPS = P_{SO_2} + P_{SO} + P_S + P_{S_2} + P_{COS} + P_{SO_3}$

(4) Possible reactions between SO₂, CO, CO₂ and O₂(←CO+CO₂)

(a) S, SO₂ = S + O₂ $\Delta G^\circ = 1295040 - 31.72T$

$$P_S = \frac{K_1 \cdot P_{SO_2}}{P_{O_2}}$$

(b) S₂, 2SO₂ = S₂ + 2O₂ $\Delta G^\circ = 173240 - 34.62T$

$$P_{S_2} = \frac{K_2 \cdot P_{SO_2}^2}{P_{O_2}}$$

(c) SO, SO₂ = SO + $\frac{1}{2}$ O₂

$$\Delta G^\circ = 71220 - 18.71T$$

$$P_{SO} = \frac{K_3 \cdot P_{SO_2}}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

(d) SO₃, SO₂ + $\frac{1}{2}$ O₂ = SO₃ $\Delta G^\circ = -22600 + 21.36T$

$$P_{SO_3} = K_4 P_{SO_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

(e) COS, SO₂ + CO = COS + O₂, $\Delta G^\circ = 63760 + 1.39T$

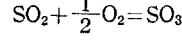
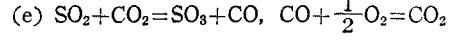
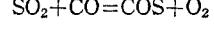
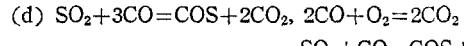
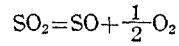
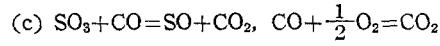
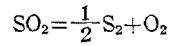
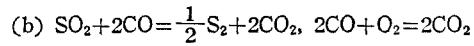
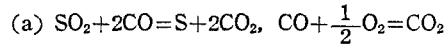
$$P_{COS} = \frac{K_5 P_{CO} \cdot P_{SO_2}}{P_{O_2}}$$

(5) $\Sigma PPS = \frac{K_1}{P_{O_2}} P_{SO_2} + \frac{K_2}{P_{O_2}^2} P_{SO_2}^2 + \frac{K_3}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} P_{SO_2}$
 $+ K_4 P_{O_2}^{\frac{1}{2}} P_{SO_2} + \frac{K_5 P_{CO}}{P_{O_2}} P_{SO_2} + P_{SO_2}$

For an arbitrarily chosen value of PPS, P_{SO₂} can be calculated using P_{O₂} and P_{CO} from

step⁽¹⁾.

(6) The following reaction must be considered.



From the above reaction, in order to get a PPS value the proportion of SO₂ must be surplused by 1mole of P_{S₂}. Because 2moles of SO₂ produce 1 mole of P_{S₂}. In otherwords all reactions except the 2nd one(including S₂) shows the same molar vol. relation, that is 1:1, 1 mole SO₂ produces 1 mole of P_S, P_{SO}, P_{COS} and P_{SO₃}.

(7) Therefore

$$(a) \%SO_2 = 100(PPS + P_{S_2})$$

$$(b) \%CO = 100(P_{CO} + 2P_S + 4P_{S_2} + P_{SO} + 3P_{COS} - P_{SO_3})$$

$$(c) \%CO_2 = 100(P_{CO_2} - 2P_S - 4P_{S_2} - P_{SO} - 2P_{COS} + P_{SO_3})$$

$$(d) \%Ar = 100 - (\%SO_2 + \%CO + \%CO_2)$$

$$(8) A = \left(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

U.I.T COMPUTER CENTER

DIMENSION PPS(8), RATIO(16)

DIMENSION PPS(8), RATIO(16)

READ(5, 10) (PPS(I), I=1, 8)

READ(5, 11) (RATIO(I), I=1, 16)

```

10      FORMAT(8F5.3)
11      FORMAT(16F3.1)
      DO 100 I=1,8
      WRITE(6,12) PPS(I)
12      FORMAT(1H/////////, 53X, 'PPS=', F5.3, ' CAT 1500 C', //, 20X,
+PCO/PCO2     PO2      A      SO2(%)     CO(%)     CO2(%),
+    AR(%))')
      DO 200 J=1,16
      PCO2=0.131
      PCO=RATIO(J)*PCO2
      XXX=1.0/(609J*RATIO(J))
      PO2=XXX*XXX
      B=9.23E-10/PO2+2.044E-05/SQRT(PO2)+0.0131*SQRT(PO2)+6.867E-09*PCO,
-+PO2-1
      PSO2= (-1*B+SQRT(B*B+4*PPS(I)*1.631E-14/(PO2*PO2)))/(2*1.631E-14/(P
-+O2*PO2))
      PS=9.23E-10*PSO2/PO2
      PS2=1.631E-14*(PSO2*PSO2)/(PO2*PO2)
      PSO=2.044E-05*PSO2/SQRT(PO2)
      PSO3=1.31E-02*SQRT(PO2)*PSO2
      PCOS=6.867E-09*PCO*PSO2/PO2
      A=SQRT(PS2/PO2)
      SO2=100*(PPS(I)+PS2)
      CO=100*(PCO+2*PS+4*PS2+PSO+3*PCOS-PSO3)
      CO2=100*(PCO2-2*PS-4*PS2-PSO-2*PCOS+PSO3)
      AR=100-SO2-CO-CO2
      WRITE(6,20) RATIO(J), PO2, A, SO2, CO, CO2, AR
200    CONTINUE
100    CONTINUE
20      FORMAT(/22X, F5.2, E11.3, 5(F11.3))
      STOP
      END
      0.0400.0300.0200.0100.0090.0080.0070.0060.005
      0.0400.0300.0200.0100.0090.0080.0070.0060.005
      2.02.12.22.32.42.52.62.72.82.93.03.13.23.33.43.5

```

PPS=0.010 CAT 1500°C

PCO/PCO2	PO2	A	SO2(%)	CO(%)	CO2(%)	AR(%)
2.00	0.673E-08	798.968	1.429	28.375	11.017	59.178
2.10	0.610E-08	857.728	1.449	29.783	10.926	57.842
2.20	0.556E-08	915.864	1.466	31.182	10.843	56.508
2.30	0.509E-08	973.350	1.482	32.574	10.768	55.176
2.40	0.467E-08	1030.177	1.496	33.958	10.701	53.845
2.50	0.430E-08	1086.343	1.508	35.336	10.639	52.517
2.60	0.398E-08	1141.853	1.519	36.708	10.584	51.189
2.70	0.369E-08	1196.718	1.528	38.074	10.534	49.863
2.80	0.343E-08	1250.948	1.537	39.436	10.489	48.539
2.90	0.320E-08	1304.559	1.544	40.793	10.448	47.215
3.00	0.299E-08	1357.565	1.551	42.146	10.411	45.892
3.10	0.280E-08	1409.980	1.557	43.496	10.377	44.571
3.20	0.263E-08	1461.820	1.561	44.842	10.347	43.250
3.30	0.247E-08	1513.100	1.566	46.185	10.320	41.930
3.40	0.233E-08	1563.833	1.569	47.526	10.295	40.610
3.50	0.220E-08	1614.035	1.572	48.864	10.273	39.291

PPS=0.02

2.00	0.673E-08	1273.357	3.090	31.291	8.156	57.462
2.10	0.610E-08	1359.014	3.127	32.774	7.993	56.106
2.20	0.556E-08	1443.759	3.159	34.239	7.848	54.755
2.30	0.509E-08	1527.610	3.187	35.688	7.718	53.407
2.40	0.467E-08	1610.592	3.211	37.124	7.602	52.062
2.50	0.430E-08	1692.435	3.233	38.547	7.499	50.721
2.60	0.398E-08	1774.066	3.252	39.959	7.406	49.383
2.70	0.369E-08	1854.615	3.269	41.362	7.322	48.046
2.80	0.343E-08	1934.411	3.284	42.756	7.247	46.713
2.90	0.320E-08	2013.481	3.297	44.143	7.180	45.381
3.00	0.299E-08	2091.851	3.308	45.522	7.120	44.050
3.10	0.280E-08	916.5442	3.318	46.895	7.065	42.722
3.20	0.263E-08	2246.585	3.326	48.263	7.016	41.395
3.30	0.247E-08	2322.993	3.333	49.626	6.972	40.069
3.40	0.233E-08	2398.789	3.339	50.984	6.933	38.744
3.50	0.220E-08	2473.989	3.344	52.338	6.897	37.420

PPS=0.03

2.00	0.673E-08	1646.751	4.824	34.438	5.052	55.686
2.10	0.610E-08	1752.601	4.874	35.981	4.831	54.314
2.20	0.556E-08	1857.389	4.917	37.499	4.636	52.948
2.30	0.509E-08	1961.160	4.956	38.995	4.462	51.588
2.40	0.467E-08	2063.960	4.990	40.472	4.307	50.232
2.50	0.430E-08	2165.833	5.019	41.931	4.169	48.881

PCO/PCO ₂	PO ₂	A	SO ₂ (%)	CO(%)	CO ₂ (%)	AR(%)
2.60	0.398E-08	2266.817	5.045	43.376	4.046	47.533
2.70	0.369E-08	2366.956	5.067	44.808	3.936	46.189
2.80	0.343E-08	2466.284	5.087	46.227	3.838	44.848
2.90	0.320E-08	2564.835	5.104	47.637	3.750	43.509
3.00	0.299E-08	2662.642	5.119	49.037	3.671	42.173
3.10	0.280E-08	2759.733	5.132	50.429	3.600	40.839
3.20	0.263E-08	2856.133	5.143	51.814	3.536	39.507
3.30	0.247E-08	2951.867	5.152	53.192	3.479	38.177
3.40	0.233E-08	3046.658	5.160	54.564	3.428	36.848
3.50	0.220E-08	3141.427	5.167	55.931	3.382	36.520
PPS=0.04						
2.00	0.673E-08	1964.898	6.596	37.711	1.816	53.877
2.10	0.610E-08	2087.590	6.658	39.307	1.545	52.490
2.20	0.556E-08	2209.128	6.712	40.870	1.305	51.112
2.30	0.509E-08	2329.573	6.760	42.406	1.093	49.741
2.40	0.467E-08	2448.980	6.801	43.918	0.905	48.376
2.50	0.430E-08	2567.406	6.837	45.409	0.738	47.016
2.60	0.398E-08	2684.899	6.869	46.881	0.589	45.661
2.70	0.369E-08	2801.505	6.896	48.337	0.457	44.310
2.80	0.343E-08	2917.265	6.920	49.779	0.338	42.963
2.90	0.320E-08	3032.217	6.941	51.208	0.232	41.619