

(46) ロッキング炉による溶鉄の脱硫反応について

(製鋼反応の速度論的研究—I)

東京大学工学部 ○塩見純雄  
工博 後藤和弘・工博 松下幸雄

On the Reactions of the Desulphurization of Liquid Iron by Using a Rocking Furnace.

(Kinetic study on the steelmaking reactions—I)

Sumio SHIOMI, Ph., D. Kazuhiro GOTŌ and Dr. Yukio MATSUSHITA.

1. 緒 言

従来溶鉄の脱硫に関しては、平衡論、速度論の観点から数多くのすぐれた研究が行なわれているが、スラグ-メタル界面状況を種々変化させ、脱硫機構を考察した研究はあまりない。著者らはロッキング炉を設計製作し、ロッキング運動によりスラグ-メタル界面状況を変化させ、その溶鉄の脱硫速度におよぼす影響をしらべ脱硫機構を解明する目的で、まず本研究では含S溶鉄上に固体CaOを浮べ、界面静止状態およびロッキング運動状態で脱硫を行ない、脱硫反応速度の律速段階について2, 3の検討を試みた。

2. 実験装置および方法

Fig. 1 に示すロッキング炉中に電解鉄 5kg を挿入しアルゴンガスにて炉内雰囲気置換後溶解する。温度を1600°Cに保持しFeSを投入、[S]を所定%にした後固体CaO 200gを溶鉄上に浮かべ、実験条件を①静止状態、②静止状態後ロッキング運動、③最初からロッキング運動の3種におさえ、一定時間(約0, 2, 5, 10, 20, 30, 40min)ごとに石英管を用い溶鉄約10gづつを吸い上げ[S]分析試料とする。[S]分析は燃焼容量法(JIS, 学振法)により、滴定に用いたNaOH標準溶液の力価は、日本鉄鋼協会標準試料第1号d(S=0.030%)を用い決定した。CaOは一級試薬CaCO<sub>3</sub>を1000°Cで十分焼いたものを用いた。

3. 実験結果とその考察

Fig. 2 に静止状態、静止状態後ロッキング運動および最初からロッキング運動を与えた実験結果を示す。(1)は静止状態 35min 後ロッキング運動(13 cycle/min)を与えたもの、(2)は30min後にロッキング運動(11.5 cycle/min)を与えたもの、(3)は静止状態のみ、(4)は最初からロッキング運動(36 cycle)を与えたものである。(1)はロッキング運動開始後[S]が一時増加しているが、これは最初FeS投入時に[S%]を均一にする意味でロッキング運動を加えた結果、炉壁に付着したSによるものと思われるが、ロッキング開始後の脱硫速度は開始直前の静止状態での速度と比べ顕著な差が見られる。これは(2)についても言える、(2)は脱硫反応を  $CaO + S = CaS + O$  と考え反応促進のため鉄浴を  $C_{sat.}$  にしたものであるが、反応速度には影響がみられなかった。(3)は終始なだらかな勾配で脱硫速度は下つている。(4)は最初の[S%]を(1)にほぼ合わせ初めからロッキング運動を与えたものであるが(1)と比較して脱硫速度は大分大きくなつている。さて上記(1), (2), (3), 実験の反応S量  $([S]^i - [S])$ ,  $([S]^i$ : 実験開始時の鉄浴のS量 (wt.%), [S]: 各試料採取時のS量) と  $\sqrt{t}$  (min<sup>1/2</sup>) の関係を静止状態での実験範囲内で図示すると Fig. 3 に示すように直線関係が得られる。

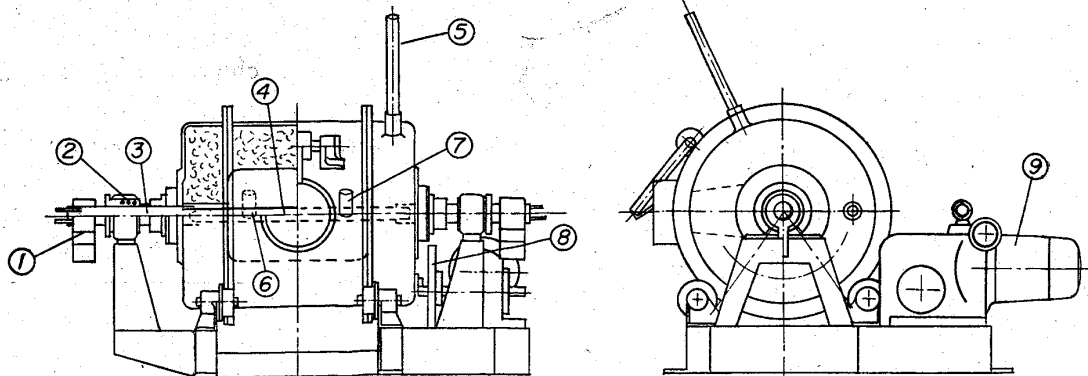
一方、この場合の脱硫反応を  $CaO + S = CaS(S) + O$  と考え、反応系物質Sの溶鉄中の拡散速度と反応生成物である固体CaS中の拡散速度を比較すると、固体CaS中の拡散速度の方が当然小であると考えられるのでOのCaS中の拡散速度も問題となつてくるが、今かりにSのCaS中の拡散速度が律速と考えるとFickの第1法則から

$$J_s = -D_s \cdot (C_s - C_s^0) / x \dots\dots\dots (1)$$

$J_s$ : Sのflux,  $D_s$ : CaS中のSの拡散係数,  $C_s$ : 溶鉄中のSの濃度,  $C_s^0$ : 反応界面のSの濃度,  $x$ : CaSの厚さ。

さて  $dt$  時間で  $dx$  の厚さにあるCaS層中のSのモル数は

$$\rho_{CaS} \cdot A \cdot (-dx) / M_{CaS} = A \cdot J_s \cdot dt \dots\dots\dots (2)$$



- ① Electrode terminal
- ② Spring (for pressing electrode)
- ③ Electrode (water cooled)
- ④ Graphite resistance heating element
- ⑤ Handle (for inclining the body)
- ⑥ Gas outlet
- ⑦ Gas inlet
- ⑧ Driving gears for rocking motion
- ⑨ Motor (for rocking motion)

Fig. 1. Rocking furnace with graphite heating element.

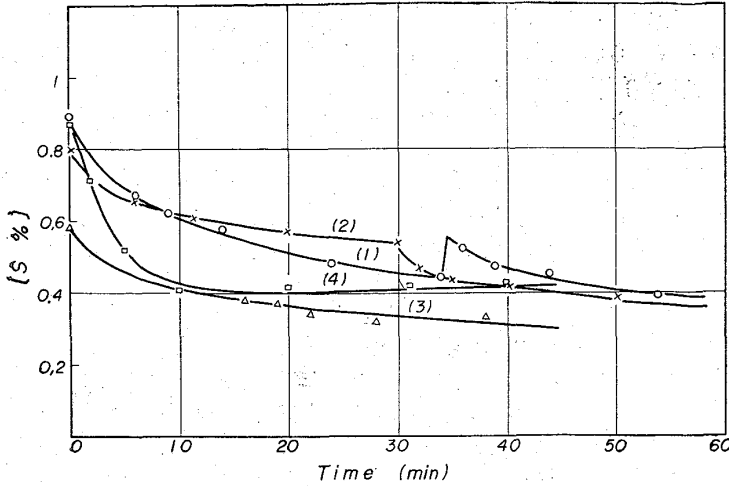


Fig. 2. Relation between [S%] and time.

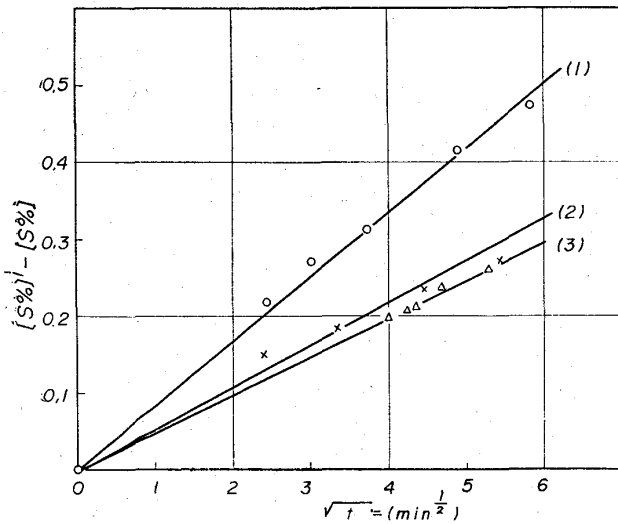


Fig. 3. Relation between  $[S\%]^i - [S\%]$  and  $\sqrt{t}$ .

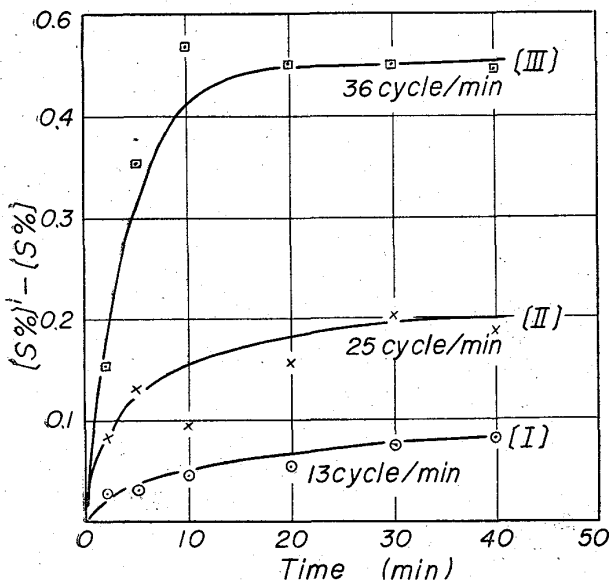


Fig. 4. Relation between  $[S\%]^i - [S\%]$  and time.

$\rho_{CaS}$ : CaS の密度,  $M_{CaS}$ : CaS の分子量,  
A: 反応界面積.

(1), (2) から

$$\rho_{CaS} \cdot x \cdot dx / M_{CaS} \cdot D_S = (C_S - C_S^0) dt \dots (3)$$

(3) 式の  $(C_S - C_S^0)$  を const. と仮定して積分すると,

$$\rho_{CaS} \cdot 1/2 x^2 / M_{CaS} \cdot D_S = (C_S - C_S^0) t$$

$$\therefore x^2 = M_{CaS} \cdot D_S \cdot 2(C_S - C_S^0) t / \rho_{CaS} \dots (4)$$

一方  $t$  秒後の溶鉄中の S は,  $W_{Fe} \cdot C_S / 100 / M_S$  モル, CaS に入つた S は,  $x \cdot A \cdot \rho_{CaS} / M_{CaS}$  モルであるので物質収支は,

$$W_{Fe} \cdot C_S^i / 100 M_S$$

$$= W_{Fe} \cdot C_S / 100 M_S + x \cdot A \cdot \rho_{CaS} / M_{CaS}$$

$$\therefore x = W_{Fe} \cdot M_{CaS} \cdot (C_S^i - C_S) / 100 M_S \cdot A \cdot \rho_{CaS} \dots (5)$$

(5) 式で  $C_S^i = [S\%]^i \cdot W_{Fe} / 100 M_S$ ,  $C_S = [S\%] \cdot W_{Fe} / 100 M_S$ ,  $W_{Fe}$ : 溶鉄の重量 (g),  $M_S$ : S の分子量, (4), (5) から  $C_S^i - C_S = k\sqrt{t}$  の関係が成立するから実験結果 (Fig. 3) と考え合わせ, 固体 CaS 中の S の拡散速度が律速段階と考えられる. 上式の  $k$  に実験結果 (Fig. 3) の勾配を入れると  $D_S$  は次式から計算できる.

$$D_S = k \cdot W_{Fe}^2 \cdot M_{CaS} / 100^2 \cdot M_S^2 \cdot A^2 \cdot \rho_{CaS} \cdot 2(C_S - C_S^0) \dots (6)$$

(6) 式に (1)~(3) のデータを代入してみると,  $D_S = 1.8 \sim 3.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ ,  $1600^\circ\text{C}$  を得る. この値は溶融スラグ中の S の拡散係数<sup>1)</sup>に近い値であり問題があると思われるが, 溶鉄中の S の拡散係数は,  $3.5 \sim 4.5 \times 10^{-5}$  位であることから, この場合はやはり CaS 中の S の拡散速度が律速するものと考えられる.

次に Fig. 4 に最初からロッキング運動を与えた脱硫速度を示す. 明らかに  $[S]^i - [S]$  は回転速度に比例して大となる. 次に実験 [I], [II], [III] の  $\log[S]$  と  $t$  ( $t \leq 5'$ ) の関係を Fig. 5 に示してあるが両者は直線関係にある. さてロッキング運動中は絶えず CaO の新しい面が浴と接触すると考え, 鉄浴中の仮想的な拡散膜中の S の拡散が反応を律速するものと考え, 脱硫速度は次式<sup>2)</sup>によつて示される.

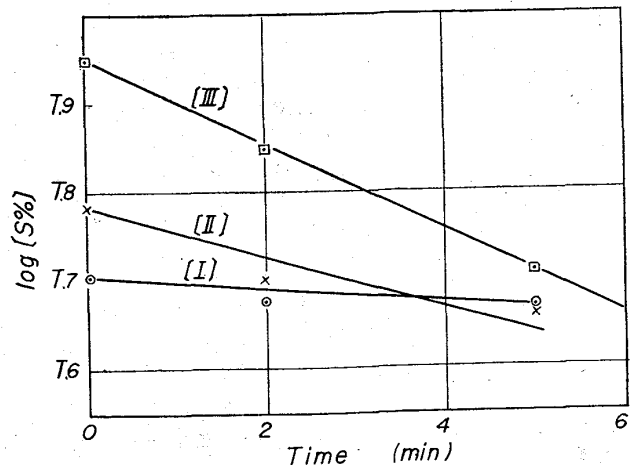


Fig. 5. Relation between  $\log[S\%]$  and time.

$$2 \cdot 303 d \log ([S\%] - [S\%]^{*}) / dt = -D'_S \cdot A / \delta'_S \cdot V \dots \dots \dots (7)$$

(7) 式で, [S]: 溶鉄の S 濃度 (wt. %), [S]\*: 溶鉄の S 平衡濃度,  $D'_S$ : 溶鉄中の S の拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec), A: 界面積,  $\delta'_S$ : 拡散膜の厚さ (cm), V: 溶鉄の容積 (cm<sup>3</sup>), t: 時間 (min).

さて  $\log ([S\%] - [S\%]^{*})$  と t の関係は勾配  $k = -D'_S \cdot A / \delta'_S \cdot V$  の直線関係にあり, 今, 本実験で [S%]\* = 0 と仮定すると,  $\log [S\%] = kt + \log [S\%]^0$  ( $[S\%]^0$ : t = 0 の [S%]) の関係が得られ実験データ (Fig. 5) と比較して, ロッキング運動初期では鉄浴の拡散膜中の S の拡散速度が律速すをと考え, 上記の式の k に実験 [I], [II], [III] のデータを入れ,  $D'_S = 4.5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec<sup>2</sup> として  $\delta'_S$  を計算してみると, [I]: 0.060cm, [II]: 0.024cm, [III]: 0.014cm を得た. したがってロッキング運動による回転速度と, 脱硫速度の関係は拡散膜の厚さに影響されるものと考えられる.

#### 4. 結 言

- 1) 固体 CaO による溶鉄の脱硫速度は浴静止状態では, CaS 中の S の拡散速度が律速すると思われる.
- 2) 固体 CaS 中の S の拡散係数の計算値は 1600°C で 10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/sec のオーダーである.
- 3) ロッキング運動を与えた脱硫速度は鉄浴の拡散膜中の S の拡散が律速すると思われ, ロッキング速度, 13 ~ 36 cycle/min で拡散膜の厚さの計算値は 0.060cm ~ 0.014cm である.

#### 文 献

- 1) 川合保治, 大谷正康: 日曹製鋼技報, 2, No. 1
- 2) J. C. FULTON & J. CHIPMAN: Physical Chemistry of Steelmaking Tech. Press M. I. T. (1958), p. 113.

### (47) 溶融鉄合金の水素溶解度および黒鉛の水素吸着

純鉄, 鉄-炭素, 鉄-ケイ素, 鉄-炭素-ケイ素系合金, 黒鉛

早稲田大学理工学部 工博 加藤 栄 一  
 ○福田 重 美  
 東京芝浦電気 西 義 雄

#### The Solubility of Hydrogen in Liquid Iron Alloys and the Adsorption on Graphite.

(Pure Fe, Fe-C, Fe-Si alloys, Fe-C-Si alloys, graphite)

Dr. Eiichi KATO, Shigeyoshi FUKUDA and Yoshio NISHI.

#### 1. 結 言

溶融鉄合金の水素溶解度は製鋼や鑄造の基礎的資料として重要であり, 最近においても幾つかの研究結果が報告されたが, なお報告されていない分野もあり, また実験が難しい研究であるからすでに発表されている合金系についても繰り返し測定を行なうことは有意義であろうと考えられる.

そこで本研究では, まず溶融鉄合金中最も重要と考えられる鉄-炭素系および鉄-ケイ素系合金について水素溶解度を測定した. 特に鉄-炭素系合金に関しては従来ほとんど行なわれていない過共晶合金まで測定した. また実用されている鋼や鑄鉄においては炭素-ケイ素が共存しているのが一般的であり, この鉄-炭素-ケイ素系合金に関する研究も重要と考えられるので, この系についても測定を行なった.

高炭素の溶融鉄-炭素系合金においては黒鉛が析出して, これが溶融合金中の水素に大きな影響があることも考えられるので, このような合金の水素溶解度とは別に純粋黒鉛の高温における水素吸着についても測定を行なった. 黒鉛は金属中のガス分析用のルッポとして用いられ, また耐熱材料や原子炉用にも用いられているので, そのような観点からも黒鉛の水素吸着は興味ある問題であると考えられる.

#### 2. 実 験 方 法

##### 2.1. 実験装置

Sieverts 法の問題点を検討, 改善した方法で実験を行なったのであるが, とくに測定ガス中に不純ガスの混入・発生の有無を質量分析により調べられるようにした. 溶融鉄合金の水素溶解度測定の場合, 反応管は外径 52mm φ の水冷式二重壁透明石英製であり, ガス定量部との接続部は長さ 8cm にわたって水冷するようにして高温となる部分になるべく小さくなるようにした. ルッポは外ルッポにムライトルッポを, 内ルッポにMorgan社の逆円錐台状の上底外径 24mm φ, 高さ 27mm の再結晶アルミナルルッポ (炭素を含む合金では Norton 社のトリアルルッポ) を使い, その間にアルミナ粒をつめた. このように注意した結果, hot volume は測定温度において 26 ~ 29cc であつた. 黒鉛の水素吸着測定装置は上述の装置と多少異なるが, そのおもな点は反応管で, 内部に固体黒鉛の試料保持器を内臓している. 測温は光高温計にて行なった.

##### 2.2. 試 料

純鉄は真空アーク溶解した丸棒から逆円錐台状の約 45g の試料を得, これを測定前, 脱ガス後 1600°C で 1 hr 水素気流中で還元した. 合金元素として金属ケイ素 (99.16% Si) と黒鉛 (灰分 0.05% 以下) とを用いた. 水素吸着測定用黒鉛は 35mm φ × 50mm の大きさの原子炉用人工黒鉛と天然黒鉛とで, 重量は約 85g である. これらを測定前, 黒鉛粉末中 2000°C で 3 hr 真空加熱脱ガスを行なった.

##### 2.3. 実験操作

おもな操作は, 試料の脱ガス・還元処理と hot volume および水素導入量の測定であり, ふつう 1 回の測定に 6 ~ 8 hr を要する. まず, 1100°C に加熱, 真空脱ガスを行ない, 次いで水素気流中で溶解し, 水素還元を 45 ~ 60min 行なう. 還元終了後 10<sup>-3</sup>mmHg 以下に排気した反応管へヘリウムを導入し, hot volume を求める. 測定は低温より始め, 徐々に温度を上げ, 最後に低温に下げて測定値の確認を行なう. ±0.5cc 以上の差があつた場合は再測定を行なった. hot volume 測定と同じ方法で各温度における水素導入量を求め, これらの差から水素溶解度が求められる. ガス導入後の平衡は, ヘリウムで 3 ~ 5min, 水素で 5 ~ 8min で得られた. 黒鉛の