

論 文

669,046,546,2
669,041,497

70522

揺動鉄浴における脱硫機構の研究

塩見 純雄**・佐野 信雄***・松下 幸雄***

Study on the Mechanism of Desulphurization of a Molten Iron Stirred by Rocking Motion

Sumio SHIOMI, Nobuo SANO, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

By the use of laboratory scale rocking furnace, carbon saturated liquid iron ($[\%S]=0.5\sim 0.7$) was desulphurized by calcium carbide powder in the temperature range from 1250 to 1450°C with rocking speed of 0 to 36% c/min, and mechanism of the reaction was investigated.

The mass transfer coefficient K obtained by the experimental results may be expressed by the following equation.

$$K = (1.6 \times 10^{10} \cdot R_C + 1.1 \times 10^{10})^{1/2} \exp(-40000/RT)$$

where R_C is rocking speed, R and T are gas constant and temperature (°K), respectively.

However, it could not be definitely determined whether the chemical reaction or the diffusion controls the desulphurization process from the value of apparent activation energy obtained.

(Received June 2, 1969)

1. 緒 言

製鋼過程における脱硫率にはおのずからある制限があつて、事前の過程での脱硫が望まれることがあり、近年固体脱剤を用い、鉄浴と脱硫剤の反応界面状況を人為的に変え、脱硫効果を上げるいろいろの試みが数多くなされている。すなわち、横型廻転炉にて溶鉄に N_2 ガスにより CaO 粉末を吹込む Domnarfvet 法¹⁾、 CaC_2 粉末を使用した各種 shaking ladle 法²⁾³⁾⁴⁾ など短時間に大きな脱硫効果を上げている。

著者らは、以前から小型ロッキング炉による CaO あるいは CaC_2 粉末を使用した脱硫の速度論的研究を続けてきたが、当初は炉内壁ライニングに MgO を使用したため、炉内壁表面状況の各実験における均一性に問題があつた。最近炉内壁部に黒鉛円筒を設置し、その問題点除去につとめ、引続き CaC_2 粉末による脱硫実験を行ない、同一条件での実験結果に再現性が得られたので、脱硫機構の検討を行なつた。

2. 実験方法

Fig. 1 に示すロッキング炉の中心部に Fig. 2 の黒鉛円筒を挿入固定し、予備溶解で得た鉄 ($[\%C]_{sat.}$, $[\%S]=0.5\sim 0.7$) 4 kg を溶解、十分所定実験温度 (1250, 1350, 1450°C) に保持し、第1回試料採取 (9 mm ϕ 不透明 SiO_2 管の一端を封じ、底から 15 mm の点に穴をあけたバケツで 7~8 g 採取) 後 CaC_2 粉末 240 g (14~30 mesh 150 g, 30~48 mesh 90 g) を均一に鉄浴表面に浮べ、ただちにロッキング運動 (ロッキング速度は 0, 13, 25, 36 c/min) を与え、以後一定時間ごとに試料採取を行ない、脱硫速度を求めた。

鋼中イオウ分析は JIS 燃焼容量法を用い、測温は炉底黒鉛円筒部に設置した Pt-PtRh (13%) 熱電対および適時炉口より浸漬した Pt-PtRh (13%) 熱電対を併用して行なつた。

鋼中イオウ分析は JIS 燃焼容量法を用い、測温は炉底黒鉛円筒部に設置した Pt-PtRh (13%) 熱電対および適時炉口より浸漬した Pt-PtRh (13%) 熱電対を併用して行なつた。

3. 実験結果および考察

(1) 静止状態で上記各実験温度で行なつたものについて $[\%S]_{vs. t}$ (時間) 関係を求めたものを Fig. 3, (2) ロッキング速度を一定 (13 c/min) にして前記関係を求めたものを Fig. 4, (3) 温度一定 (1350°C) で上記

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表
昭和44年6月2日受付

** 東京大学工学部

*** 東京大学工学部 工博

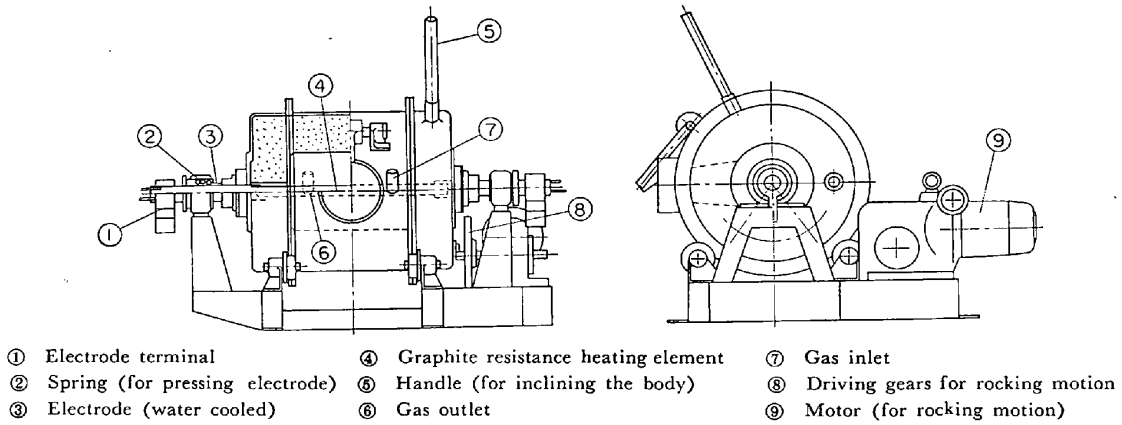


Fig. 1. 10 kg rocking furnace using graphite resistance heating element.

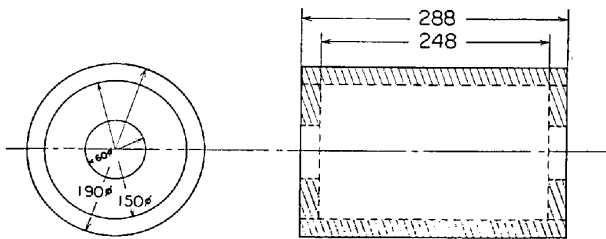


Fig. 2. Schematic representation of graphite cylinder (unit: mm).

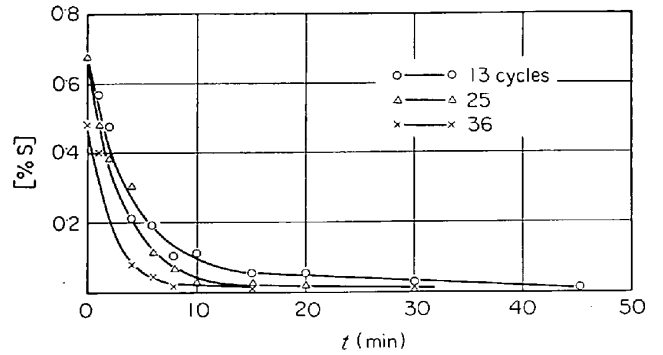


Fig. 5. Relation between [%S] and time at 1350°C (13, 25 and 36 c/min).

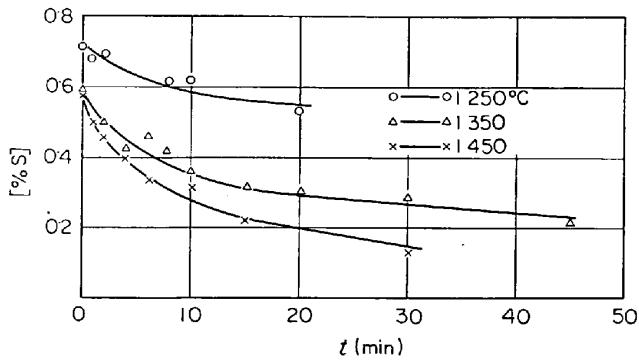


Fig. 3. Relation between [%S] and time at 1250, 1350 and 1450°C (0 c/min).

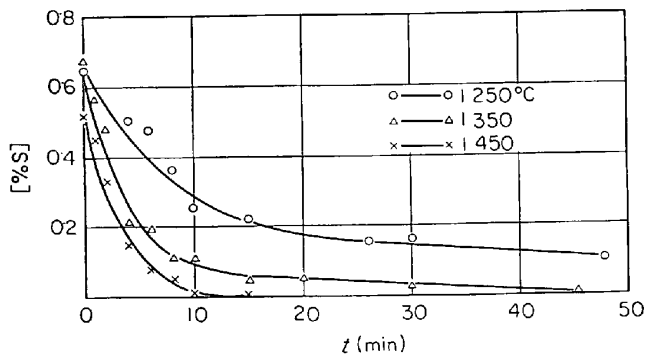


Fig. 4. Relation between [%S] and time at 1250, 1350 and 1450°C (13 c/min).

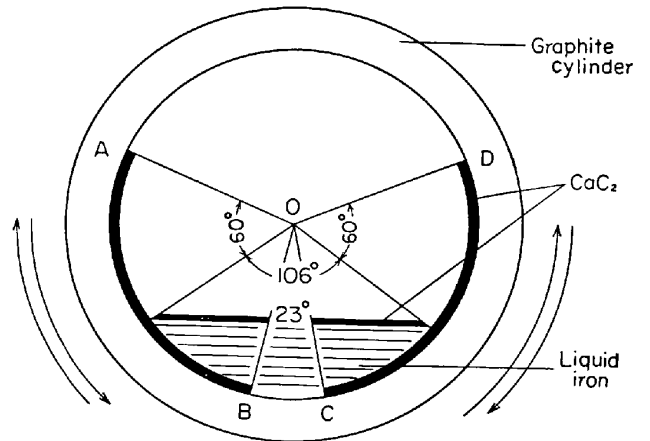


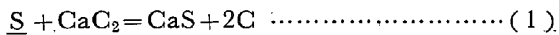
Fig. 6. Model of the motion of liquid iron inside the rocked furnace.

ロッキング速度で行ない前記関係を求めたものをFig. 5に示す。

脱硫速度は (1), (2) の場合高温ほど大きく、(3) の場合はロッキング速度が大きいほど大きくなっており、ロッキング運動を与えた (2), (3) の場合は、いずれも実験開始後 15 min の間に 1250°C, 13 c/min の一例を除き 90% 以上の脱硫率を示している、実験開始

後15 minまでの脱硫について考察を進めることにする。

ロッキング運動を与えた場合の炉内状況は Fig. 6 に示すように炉壁が0点を中心として矢印の方向に廻転角60°で左右に動くが、鉄浴の動きは各ロッキングサイクルとも小さい。また鉄浴表面に浮んでいたCaC₂粉末は短時間の中にかかなりの量が中心角23°を除くAB, CD部分に付着し、残量は溶鉄をバインダーにして付着し合い、各種サイズの球状になり溶鉄表面に浮いているが、炉内壁へのCaC₂粉末の付着状況は(2)の実験条件では高温ほど付着しやすく、(3)の実験条件ではロッキングサイクルの小さいほど付着しやすい。なお、 $\overline{AB} \cdot L + \overline{CD} \cdot L$ (L:黒鉛筒内部長さ)=270cm², 静止浴面積=300cm²である。この実験における脱硫反応は(1)式によるとすると、脱硫の律速段階は以下のごとくである。



すなわち、①溶鉄側拡散膜中のSの拡散、②溶鉄-CaC₂界面での化学反応、③脱硫生成物CaS中のSの拡散の3つが考えられる。③についてのデータはないが、たとえば他の硫化物NiS中のSの拡散係数を参考にすれば3.1×10⁻⁷cm²/sec⁵⁾ (1250°C), 1.7×10⁻⁶cm²/sec⁵⁾ (1350°C), 8.7×10⁻⁶cm²/sec⁵⁾ (1450°C)で[C]_{sat.}溶鉄中のS拡散係数、2.3×10⁻⁵~7.1×10⁻⁶cm²/sec (1250°C), 2.7×10⁻⁵~1.1×10⁻⁵cm²/sec⁶⁾ (1350°C), 3.2×10⁻⁵~1.6×10⁻⁵cm²/sec⁶⁾ (1450°C)に比べかなり遅い過程であるので、一度表面をCaSで被われたCaC₂粒子はもはや15minまでは脱硫に寄与しないと考えた。したがって、本実験開始後15minまでのフレッシュなCaC₂表面が存在する期間の脱硫反応の律速段階は①あるいは②とみなせる。

次に①、②の場合の脱硫速度式を求めてみる。溶鉄バルクから反応界面への移動S量は(2)式で表わすことができる。

$$\begin{aligned} \dot{n} &= -(D_S A / \delta) (C_S - C_S^0) \\ &= -(D_S A / \delta) ([\%S] - [\%S]^0) \cdot \rho / 100 \cdot M_S \end{aligned} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 \dot{n} : 移動S量 (mol/sec·cm²), D_S : Sの拡散係数 (cm²/sec), A : 反応界面積 (cm²), δ : 溶鉄側拡散膜の厚さ (cm), $C_S, [\%S]$: 溶鉄バルク中のS濃度, それぞれ (mol/cm³), (w/o), $C_S^0, [\%S]^0$: 反応界面のS濃度, それぞれ (mol/cm³), (w/o), ρ : 溶鉄密度, M_S : Sの分子量。

反応界面で反応してCaSになったS量は(3)式で表わすことができる。

$$\begin{aligned} \dot{n} &= -kA(C_S^0 - C_S^*) = -kA([\%S]^0 - [\%S]^*) \cdot \\ &\rho / 100 \cdot M_S \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ここで、 k : 反応速度定数, $C^*, [\%S]^*$: CaC₂と平衡するS濃度, それぞれ (mol/cm³), (w/o)。

ここで、 $[\%S]^*$ の値をCaC₂, CaS, 1/2S₂= \underline{S} のそれぞれの標準自由エネルギー変化 ΔG^0 および f_S (活量係数)=7.1(気相の混合比H₂S(g)/H₂(g)=0.0025におけるFe-C-S系の[C]_{vs.}[S]関係図⁸⁾に $[\%C]_{\text{sat}} = 1.30 + 2.57 \times 10^{-3} t$ (°C)⁹⁾を入れて求めた $[\%S]$ と $\underline{S} + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 反応の平衡定数 $\log K = -2150/T^\circ\text{K} - 1.43^{10)}$ から得た活量 a_S より求めた値)を用いて求めてみると1.63×10⁻⁸(1200°C), 6.65×10⁻⁷(1415°C)ときわめて小さいので、 $[\%S]^* = 0$ とし、(2), (3)式より(4)式を得る。

$$\dot{n} = -(D_S k A / \delta k + D_S) \cdot [\%S] \rho / 100 \cdot M_S \dots\dots\dots (4)$$

この場合に、拡散律速であれば $\delta k \gg D_S$ より(5)式が得られる。

$$\dot{n} = -(D_S A / \delta) \cdot [\%S] \rho / 100 \cdot M_S \dots\dots\dots (5)$$

化学反応律速の場合は $\delta k \ll D_S$ から(6)式が得られる。

$$\dot{n} = -kA \cdot [\%S] \rho / 100 \cdot M_S \dots\dots\dots (6)$$

したがって、拡散、化学反応律速の場合の脱硫速度式はそれぞれ(7), (8)式となる。

$$d[\%S] / dt = -(D_S A / \delta) V \cdot [\%S] \dots\dots\dots (7)$$

$$d[\%S] / dt = -(kA / V) \cdot [\%S] \dots\dots\dots (8)$$

ここでVは溶鉄体積 (cm³)である。(7), (8)式をそれぞれ積分すると(9), (10)式となる。

$$\log [\%S] = -(D_S A / 2.3 \delta V) \cdot t + \log [\%S]^i \dots\dots\dots (9)$$

$$\log [\%S] = -(kA / 2.3 V) \cdot t + \log [\%S]^i \dots\dots\dots (10)$$

$[\%S]^i$: 最初の溶鉄バルク中のS濃度 (w/o) したがって、拡散律速、化学反応律速の場合とも $\log [\%S]$

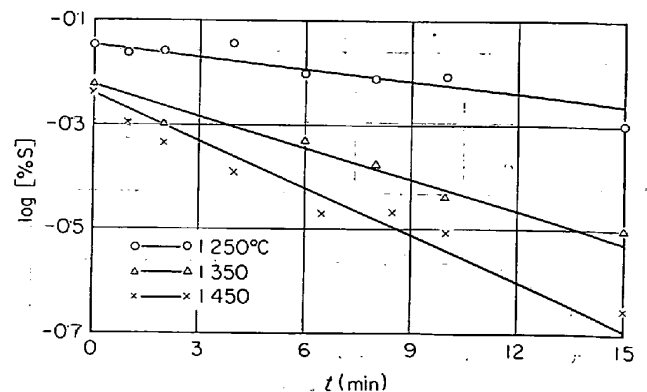


Fig. 7. Relation between log [%S] and time at 1250, 1350°C (0 c/min).

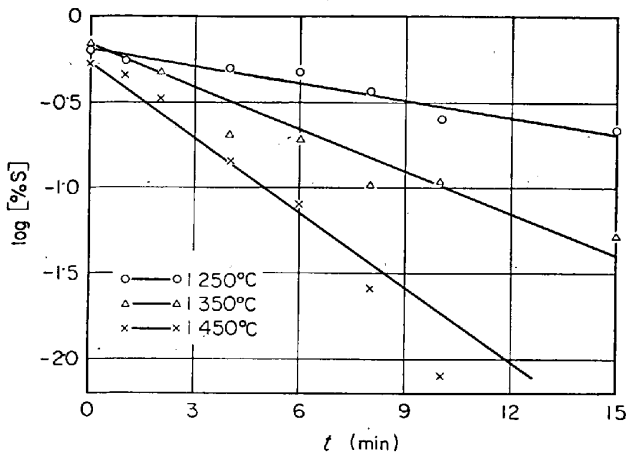


Fig. 8. Relation between log [%S] and time at 1250, 1350 and 1450°C. (13 c/min).

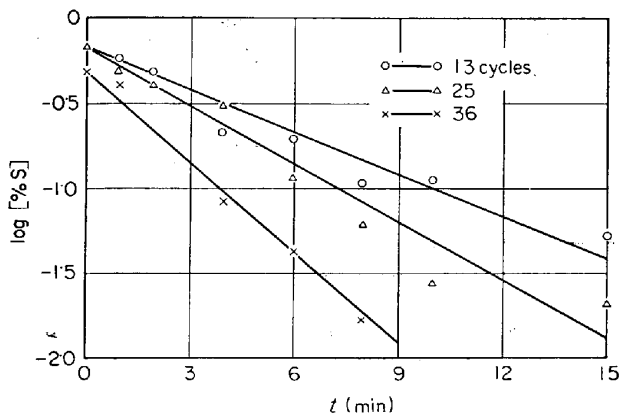


Fig. 9. Relation between log [%S] and time at 1350°C (13, 25 and 36 c/min).

S] vs. t (時間)が直線関係にあるはずである。

前記(1), (2), (3)の各条件での実験結果を log [%S] vs. t でプロットしてみると Fig. 7, 8, 9 となり、ほぼ両者間には前記関係が成立するので、拡散、化学反応のいずれかが律速段階といえるわけである。そのいずれが律速過程であるかを拡散係数および反応速度定数の活性化エネルギーを求め検討してみる。まず、拡散係数の活性化エネルギーであるが、 δ とレイノルズ数 R_e の間にはこの実験条件で(11)式の¹¹⁾関係がある。

$$\delta = \gamma / \sqrt{Re}, \quad Re = ru\rho / \eta \quad \dots\dots\dots (11)$$

γ : 定数, r : 代表長さ, u : 流体速度, ρ : 流体密度, η : 流体粘性係数。

したがって、一定温度では δ と u の関係は $\delta = K_1 / \sqrt{u}$ (ただし $K_1 = \gamma / \sqrt{r\rho / \eta}$) となり、また u がロッキングサイクル数 R_c の一次関数 ($u = aR_c + b$, a, b : 定数) とするならば(12)式の成立が必要となる。

$$\delta = K_1 / \sqrt{aR_c + b} \quad \dots\dots\dots (12)$$

したがって、前記実験観察結果から界面積 A に対する

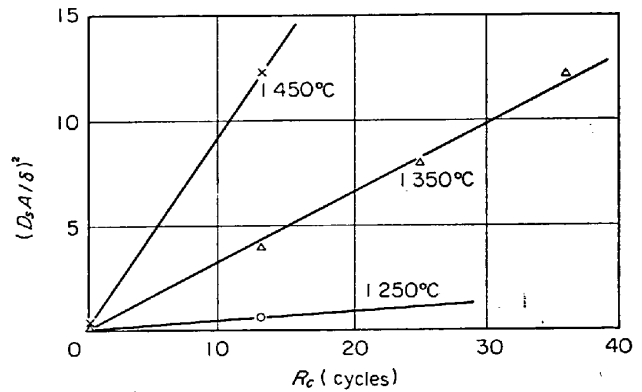


Fig. 10. Relation between $(D_S A / \delta)^2$ and R_c .

温度、ロッキングサイクルの影響がないと仮定すれば、(13)式が成立すればよいことになる。

$$(D_S A / \delta)^2 = (D_S A / K_1)^2 (aR_c + b) \quad \dots\dots\dots (13)$$

すなわち、拡散律速であるならば、log [%S] vs. t の勾配 $(D_S A / \delta)$ の2乗と $R_c (=0 \sim 36)$ の間には一次の関係が成立するはずであり、Fig. 10 はこの関係を $R_c = 0$ の場合を含めてほぼ満足していることを示す。

次に $R_c = \text{const.}$ のもとで δ と温度の関係を探してみようと、溶鉄密度 (ρ) の温度依存性が小さいとすれば、(11)式から δ と溶鉄粘性係数 (η) の間には(14)式の関係がある。

$$\delta = K_2 (\eta)^{1/2} \quad (\text{ただし } K_2 = \gamma / (ru\rho)^{1/2}) \quad \dots\dots (14)$$

(12), (14)式から(15)式が得られる。

$$\delta = K_3 \{ \eta / (aR_c + b) \}^{1/2} \quad (\text{ただし } K_3 = \gamma / (r\rho)^{1/2}) \quad \dots\dots\dots (15)$$

また η は $\eta = \eta_0 \exp(E_\eta / RT)$ (E_η : 粘性の活性化エネルギー, R : 気体定数) で表わすことができるので(15)式から δ と T の関係は(16)式となる。

$$\delta = K_3 \eta_0^{1/2} \exp(E_\eta / 2RT) / (aR_c + b)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (16)$$

したがって(17)式を得る。

$$\left. \begin{aligned} D_S A / \delta &= A D_0 \exp(-E_D / RT) \\ &\quad (aR_c + b)^{1/2} / K_4 \exp(E'_\eta / RT) \\ D_S &= D_0 \exp(-E_D / RT), \quad (E_D : \text{拡散の} \\ &\quad \text{活性化エネルギー}) \\ K_4 &= K_3 \eta_0^{1/2}, \quad E'_\eta = E_\eta / 2 \end{aligned} \right\} \dots (17)$$

(17)式の両辺を2乗すると(18)式を得る。

$$(D_S A / \delta)^2 = (\alpha R_c + \beta) \exp \{ -2(E_D + E'_\eta) / RT \} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\alpha = a(D_0 A / K_4)^2, \quad \beta = b(D_0 A / K_4)^2$$

(18)式を R_c で偏微分したものの対数をとると(19)式となる。

$$\log (\partial (D_S A / \delta)^2 / \partial R_c) = \log \alpha - 2(E_D + E'_\eta) / 2 \cdot 3RT \quad \dots\dots\dots (19)$$

したがって、log ($\partial (D_S A / \delta)^2 / \partial R_c$) vs. $1/T$ のグラフ Fig.

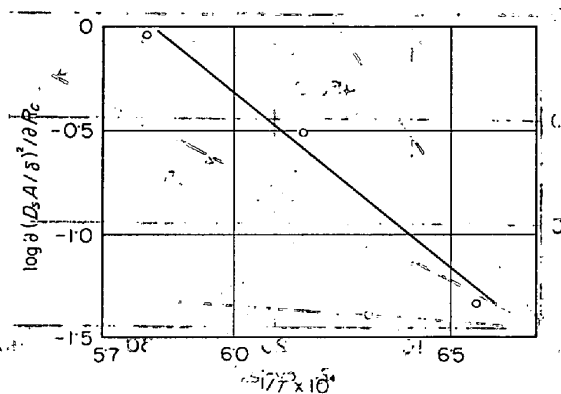


Fig. 11. Relation between $\log \delta(D_s A / \delta)^2 / \delta R_c$ and $1/T$ at 1250, 1350 and 1450°C.

Table 1. Numerical values of α and β at 1250, 1350 and 1450°C.

	1250°C	1350°C	1450°C	From Fig. 11
α	1.4×10^{10}	1.9×10^{10}	1.3×10^{10}	1.6×10^{10}
β	1.2×10^{10}	1.5×10^{10}	6.7×10^9	

11の勾配と載片から $\alpha = 1.6 \times 10^{10}$, $E_D + E'_\eta = 40$ kcal/mol を得る. 次に β の値であるが, (18) 式を変形した (20) 式の $(D_s A / \delta)^2$ vs. R_c の載片, $\beta \exp\{-2(E_D + E'_\eta) / RT\}$, すなわち Fig. 10 の各温度における $R_c = 0$ での $(D_s A / \delta)^2$ 実験値 (1250°C: 4.0×10^{-2} , 1350°C: 2.5×10^{-1} , 1450°C: 4.6×10^{-1}) と $E_D + E'_\eta = 40$ kcal/mol を使つて求めた結果を Table 1 に示す.

$$(D_s A / \delta)^2 = \alpha R_c \exp\{-2(E_D + E'_\eta) / RT\} + \beta \exp\{-2(E_D + E'_\eta) / RT\} \dots\dots\dots (20)$$

Table 1 にある各温度における α 値は, 同じく (20) 式の $(D_s A / \delta)^2$ vs. R_c の勾配, すなわち Fig. 10 の各温度における直線の勾配から求めたものである. この (20) 式から求めた各温度での α , β が厳密な意味では一定でないのは, A が T , および R_c によらないとしたこの解析モデルが完全なものでないことを意味しているが, 1450°C の β 値を除き各温度におけるそれぞれの α , β は近い値であるので, このモデルは適用できると思われる. ここで α 値としては, 前記 Fig. 11 から求めた 1.6×10^{10} (すなわち, Fig. 10 の各温度における直線の勾配の対数と $1/T$ の関係グラフから求めたもの, したがつて Table 1 の各温度における α の平均的意味を持つと考えられる), β 値としては Table 1 の平均値, 1.1×10^{10} を用いて最終的な速度式 (21) を得た. ここで, Fe-C 合金の粘性の活性化エネルギーを粘性係数 vs. T ¹²⁾ 図から求めてみると, $E_\eta = 9.6$ kcal/mol で $E'_\eta = E_\eta /$

$2 = 4.8$ kcal/mol となる.

次に反応速度定数の活性化エネルギーであるが, (9), (10) 式からわかるように $D_s A / \delta = kA$ の関係があることから, 前記の 40 kcal/mol は化学反応速度定数の活性化エネルギーであるとも言えるわけである.

この 40 kcal/mol であるが, もし $E_D = 7.5$ kcal/mol⁶⁾, $E'_\eta = 4.8$ kcal/mol を用いると $40 - (7.5 + 4.8) = 27.7$ (kcal/mol), また $E_D = 21$ kcal/mol⁷⁾ を用いると $40 - (21 + 4.8) = 14.2$ (kcal/mol) であつて, それぞれこの程度の差がこの実験から得られた値との間にでてくるわけで, この 27.7, 14.2 kcal/mol くらいの差が $E_D + E'_\eta$ の値の許容範囲ならば拡散律速と言えるわけであるが, 40 kcal/mol は拡散の活性化エネルギーの値として大きすぎるとも考えられる.

一方において, 化学反応速度定数の活性化エネルギーは, Ca^{2+} , C_2^{2-} 間の結合エネルギーの計算値 212 kcal/mol ($CaC_2(s) = Ca(s) + C_2(g)$; 標準エンタルピー変化 $\Delta H^\circ = 212$ kcal/mol (1600°K)) を両イオン間のボンドの数 6 で除した 35 kcal/mol であるとも考えられるが, C_2^{2-} , Ca^{2+} 間のボンドの切れる機構が明確にわかっていないので, 化学反応律速とも断定できない.

小口ら¹³⁾の報告によれば, CaC_2 廻転円柱による $[C]_{sat}$ 運動鉄浴の脱硫の律速段階は溶鉄側拡散膜中の S の拡散であるとし, 物質移動係数の活性化エネルギーを 13.4 kcal/mol と求め, CaC_2 粉末使用の場合は前記活性化エネルギーが著者らの値 (40 kcal/mol) と近い 38 kcal/mol であり, これは CaC_2 粉末が実験温度が低いほど焼結しやすかつたことから, 実際は温度の低いほど真の反応界面積が小さいので, 見かけの活性化エネルギーが大きくなつたのではないかと述べている. しかし, 著者らの実験条件での反応界面積は前記観察結果のようであり, また接触様式もはつきりしていないので, 律速段階を溶鉄側の S の拡散とした場合に適用できるか疑問である. また, 律速段階を化学反応速度と考える場合にはロッキング速度を変えたことによる反応速度の上昇は, CaC_2 -溶鉄界面積の増加により説明づけることになるがこれも接触様式がはつきりしないので断言できない.

したがつて, 本実験の物質移動係数 K の計算にとどめればつきのごとく与えられる.

$$K = (1.6 \times 10^{10} R_c + 1.1 \times 10^{10})^{1/2} \exp(-40000/RT) \dots\dots\dots (21)$$

4. 結 言

当研究室規模のロッキング炉での CaC_2 粉末による脱

硫で、大きな脱硫率を示す時間内での律速段階は、拡散、化学反応速度いずれとも断定できず、温度およびロッキングサイクル数と反応界面積の関係、また温度およびロッキングサイクル数と溶鉄側拡散膜の厚さの明りような相互関係を得ることは困難であつたが、温度およびロッキングサイクル数と物質移動係数 K の間の実験式を得ることができた。

終わりに本実験に協力された大同製鋼株式会社知多工場、小林禧樹氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) B. KALLING, C. DANIELSSON, and O. DRAGGE: J. Metals, 3(1951)9, p. 732
- 2) 大黒竹司, 森玄三, 林登, 矢倉林之助, 福島章: 鉄と鋼, 50(1964), 11, p. 1795
- 3) 若林一男, 外園章, 黒岩康, 八木次郎: 鉄と鋼, 50(1964)11, p. 1797
- 4) 大黒竹司, 友松秀夫, 飯浜宇一郎, 林登, 矢倉林之助, 自在丸二郎: 鉄と鋼, 52(1966)11, p. 120
- 5) G. C. KUCZYNSKI: Sintering and Related Phenomena(1967), p. 77, Gordon and Breach Science Publisher, New York
- 6) 川合保治: 日本金属学会誌, 20(1956), p. 514
- 7) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. AIME, 212(1958)7, p. 331
- 8) J. P. MORRIS and R. C. BUEHL: J. Metals, 2(1950)2, p. 320
- 9) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 30(1959)8, p. 477
- 10) J. E. ELLIOTT: Thermochemistry for Steel Making, (1960), p. 525, Addison Wesley Publishing Co. Inc., London
- 11) 丹羽貴知蔵, 蛭子栄昉, 山井巖, 下地光雄: 学振19委, 5429
- 12) J. F. ELLIOTT: Thermochemistry for Steel Making(1960), p. 640, Addison Wesley Publishing Co. Inc., London
- 13) 小口征男, 南参, 大井浩: 鉄と鋼, 55(1969) 3, S 158