

メタル量 (g)	7 cmの落下時間 (sec)	硫黄移行速度 (g/cm <sup>2</sup> sec)	脱硫率 (%)
0.1	2.5	0.62 × 10 <sup>-3</sup>	38.4
0.4	1.0	1 × 10 <sup>-3</sup>	18

移行速度は粒の大きいほうが早いですが、脱硫率に換算すると小さい粒のほうが脱硫がよくなる。高炉の場合の流滴サイズの調節は、スラグと溶鉄の界面張力が関係してくると考える。

### 講演 Autoradiography による脱硫過程の解析\*

住金中研 羽田野 道春

【質問】 東北大選研 工博 大谷正康

1. 脱硫反応は実験的に次式で示されている。

$$-\frac{dC_M}{dt} \cdot \frac{W_M}{100A} = K_M C_M^m - K_S C_S^n \dots\dots(1)$$

$C_M, C_S$ : メタル, スラグ中の硫黄の濃度 (wt%)

$W_M, W_S$ : メタル, スラグの重量 (g)

次数解析では比較的初期反応を取り扱うものとして

(1) 式の逆反応を無視している。  $C_S=0$  (条件 I)

$$\therefore -\frac{dC_M}{dt} = \frac{100A}{W_M} \cdot K_M \cdot C_M^m \dots\dots(2)$$

$$\therefore \log\left(-\frac{dC_M}{dt}\right) = \log \frac{100A}{W_M} \cdot K_M + m \log C_M \dots\dots(3)$$

(3) 式で適用できるのは条件 I を満足する範囲、すなわちスラグ中の硫黄濃度が非常に小さい領域でなければならない。ところが実際の次数解析に利用されるデータは 40~60 min 程度まで用いられ、条件 I 以外の領域まで適用している危険性がある。

ここでは川合らが行なったように(1)式の反応次数を一次と仮定し

$$\therefore -\frac{dC_M}{dt} \cdot \frac{W_M}{100A} = K_M C_M - K_S C_S \dots\dots(4)$$

$K_M, K_S$  に川合らのデータ (CaO/SiO<sub>2</sub>=0.7 で  $K_M=0.0007, K_S=0.0008, CaO/SiO_2=1.4$  で  $K_M=0.0025, K_S=0.0006$ ) を代入し、メタル中の初期硫黄濃度を 0.8 wt% とし、S の濃度  $C_H$  の時間変化は Table 1 のよ

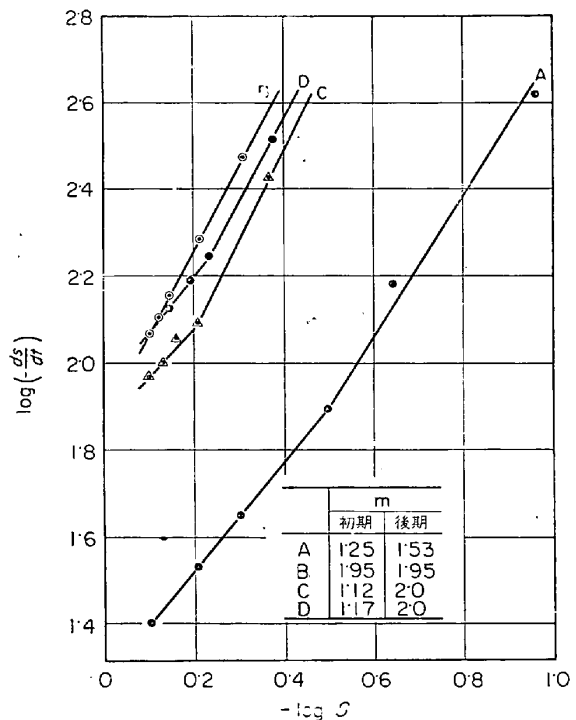


図1 見かけの反応次数

うになる。

Table 1 のデータを(3)式で処理し、見かけの反応次数  $m$  を計算し、それに対するスラグ、メタル重量の影響を求めたのが図1である。図1より明らかなように(4)式を満足するような反応次数は一次であるにもかかわらず、逆反応を無視して(3)式で処理すると  $m$  は 1.12~2.0 へと変化する。

とくに塩基性スラグでのデータ A, B より明らかなようにスラグ、メタルの重量比の相異が反応次数に影響している。

以上より従来行なわれているような次数解析方法はスラグ、メタル重量比の影響を受け、得られた見かけの反応次数  $m$  は実験条件により変化し、普遍的な解析方法とは考えられないように思われる。この点についてご教示いただきたい。

2. CO ガス発生速度の境膜厚さ ( $\delta$ ) に対する影響  
脱硫反応が拡散律速の場合

Table 1

	A	B	C	D
時間 (min)	CaO = 1.4 SiO <sub>2</sub> = 100 $W_S=100$ $W_M=50$	CaO = 1.4 SiO <sub>2</sub> = 100 $W_S=100$ $W_M=250$	CaO = 0.7 SiO <sub>2</sub> = 100 $W_S=100$ $W_M=50$	CaO = 0.7 SiO <sub>2</sub> = 100 $W_S=100$ $W_M=250$
0	0.800	0.800	0.800	0.800
5	0.626	0.762	0.747	0.758
10	0.494	0.762	0.700	0.719
20	0.319	0.663	0.619	0.646
30	0.219	0.609	0.554	0.580
60	0.111	0.492	0.427	0.451

\* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 704~707

$$\dot{n}_S = \frac{D_S''}{\delta_S''} L_S \cdot C_S' \dots\dots\dots (5)$$

$\delta_S'$  は CO ガスの攪拌作用により変化するので C. WAGNER の解析より

$$\delta_S' = B(\dot{n}_{CO})^{-d} \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式を (5) 式に代入して

$$\dot{n}_S = \frac{D_S'' L_S''}{B \cdot (\dot{n}_{CO})^{-\alpha}} \dots\dots\dots (7)$$

また脱硫速度と CO ガスの発生速度の関係はつぎのような関係にあるとする。

$$\dot{n}_{CO} = K(t) \cdot \dot{n}_S$$

$$\dot{n}_S = \frac{D_S'' L_S}{B \cdot \{K(t)\}^{-\alpha} \cdot (\dot{n}_S)^{-\alpha}} C_S' \dots\dots\dots (8)$$

$$\dot{n}_S^{(1-\alpha)} = \frac{D_S'' L_S}{B \cdot \{K(t)\}^{-\alpha}} C_S'$$

$$\therefore \dot{n}_S = \left( \frac{D_S'' L_S}{B} \right)^{1/1-\alpha} \cdot \{K(t)\}^{2/1-\alpha} \cdot C_S'^{1/1-\alpha} \dots\dots\dots (9)$$

a)  $K(t) = \frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_S} = \text{const.}$

すなわち脱硫速度と CO ガスの発生速度の比が常に一定の場合

$$\dot{n}_S = K \cdot C_S'^{1/1-\alpha}$$

この場合は脱硫速度とメタル中の硫黄濃度の間には反応次数  $1/1-\alpha$  を媒介として一定の関係がある。

b)  $K(t) \neq \text{const.}$

この場合は脱硫速度と CO ガスの発生速度の比は一定でなく時間により変化する。

Ramachandran and King のデータより  $K(t)$  の時間変化を求めてみる。

Temp 1505°C, Slag 48% CaO, 21% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 31% SiO <sub>2</sub> Initial Si=0.16%			
Time (min)	10	20	30
$K(t) = \frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_S}$	1.13	6.25	∞
Temp 1486°C, Slag 40% Cal, 16% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 44% SiO <sub>2</sub> Initial Si=0.16			
Time (min)	10	20	30
$K(t) = \frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_S}$	0.6	1.89	6.5

以上より明らかなように一般に  $K(t)$  は const でなく、時間とともに変化する。すなわちスラグ中の FeO の炭素飽和溶鉄による還元反応の次数解析の結果 (PHILBROOK らの実験で反応次数  $m=2$ ) の説明のために、C. WAGNER により導入された方法の脱硫反応への適用の可能性はかなり制約があるように考えられる。この点についてもご教示いただきたい。

【回答】

- ご指摘のとおり、本文中(3)\*式は、厳密には、脱硫初期についてのみ適用されるべきものとする。スラグからメタルへの逆移行を考慮した場合には、定

立ら<sup>1)</sup>の報告に見られるごとく、

$$-\frac{d[S]}{dt} K_1[S] - K_2(S) \dots\dots\dots (1)$$

$$K_1 = \frac{100A}{W_M} K_M \quad K_2 = \frac{100A}{W_S} K_S$$

$W_M, W_S$ : メタル, スラグ重量 (g)

$K_M, K_S$ : メタルからスラグ, スラグからメタルへの移動速度常数

[S], (S): メタル, スラグ中の S の濃度 (wt%)

$t_1$  分後の濃度と,  $t_1 + \Delta t$  分後の濃度差を  $\Delta[S]$  とすれば,

$$\log \Delta[S] = \log \frac{K_1[S]}{K_1+BK_2} \left\{ 1 - e^{-(K_1+BK_2)\Delta t} \right\} - (K_1+BK_2) \log e \cdot t_1 \dots\dots\dots (2)$$

$\Delta t$  を一定にして時間  $t$  における濃度変化  $\Delta[S]$  の対数プロットをすれば、直線の勾配および  $t=0$  の切片から  $K_1, K_2$  を規定できる。

これと基本的に同じ方法で解析された斎藤・川合<sup>2)</sup>のデータを図 2 に示す。

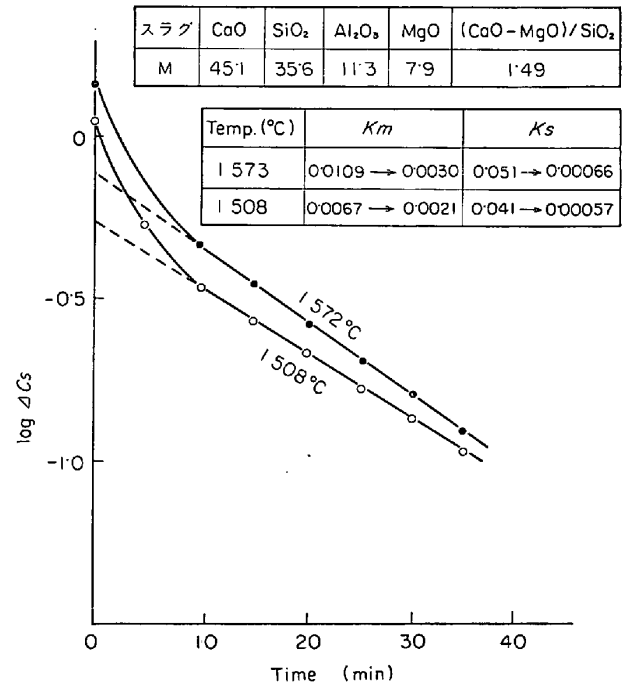


図 2 低粘性スラグにおける  $\log \Delta C_S$  と時間の関係

これによると、MgO を加えた低粘性スラグでは、速度常数  $K_M, K_S$  の値がともに初期において連続的に変化し、常数としての仮定が成立しないことがわかる。

初期におけるこの傾向は、本文中に指摘したとおり、脱硫に伴って生成する CO ガス気泡がスラグ中を上昇することによる攪拌作用が影響しているものと解釈される。

この場合、逆に  $K_M, K_S$  の変化を無視して、一定と仮定すると、見かけ上 [S] の項が分数次数を持つことになると考えられる。このような解析によれば、本文中に示したように、CO 発生速度の大きいものはスラグ中攪

\* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 706



写真1 低粘性スラグ中における局部的対流の状況 (Autoradiography による)

拌による対流の影響が大きく、したがって次数も大きくなるものと考えられる。したがって、この場合における次数は、CO ガス攪拌の影響の度合を示す1つの parameter として使うことができるものと考えられる。(スラグ中の対流の存在については、写真1にこれを示した。)

2. ご指摘のように、境膜厚さの変化は、CO gas 発生速度のみの関数としては表現できないものと考えられます。すなわち、基本式

$$\dot{n}_S = \frac{AD_S''}{\delta_S''} L_S \cdot C_S' \dots\dots\dots (3)$$

において、

(1) A の変化、すなわち界面積が CO ガス気泡の界面における発生によって変化を受ける場合、

(2)  $\delta_S''$  の変化、

C. WAGNER<sup>3)</sup>は、この場合

$$\delta_S'' = B(\dot{n}_{CO})^{-\alpha} \dots\dots\dots (4)$$

の関係式を提示し、 $\delta_S''$  の変化を  $\dot{n}_{CO}$  のみの関数と考えたが、実際には  $\delta_S''$  を変化させる他の因子として、

a) 強制攪拌、b)  $\alpha$  の時間的变化が加えられなければならない。

a) 強制攪拌がある場合

スラグ中に強制攪拌作用を加えた場合、境膜厚さに変化が生じることは、本文に示したとおりである。この場合、強制攪拌の intensity を  $\beta$  とすると

$$\delta_S'' = B(\dot{n}_{CO} \cdot \beta)^{-\alpha} \dots\dots\dots (5)$$

のような形で表現する必要があると考えられる。したがって、 $\dot{n}_S$  は次のように表わされる。

$$\dot{n}_S = \left( \frac{AD_S'' L_S}{B} \right)^{1/1-\alpha} \{ \beta K(t) \}^{\alpha/1-\alpha} C_S'^{1/1-\alpha} \dots (6)$$

RAMACHANDRAN ら<sup>4)</sup>のデータは、スラグ・メタルを一

様に攪拌している場合であり、A、 $\beta$  の寄与率はかなり大きいものと考えられ、したがって移動速度自体も非常に大きいため、これらの項も含めて見かけ上  $K(t)$  だけで処理した場合には、ご指摘のように、特に大きなズレが見られるものと考えられる。

b)  $\alpha$  に時間的变化がある場合

本文のデータは、脱硫の比較的初期の場合のみを取扱っているが TARBY ら<sup>5)</sup>は FeO の還元過程を初期段階と後期段階に分け、比較的初期の初期段階には見かけ上次数は大きく、後期の後期段階では次数が1に近くなることを指摘している。これは CO gas 発生速度の境膜厚さへの寄与率  $\alpha$  が、時間的に変化することを示していると考えられる。

すなわち、 $\alpha$  の制限条件  $0 \leq \alpha < 1$  の範囲内で、次第に  $\alpha$  が0に近づいた場合、次数はそれにつれて変化し究極的に0になつた場合には

$$\dot{n}_S = \frac{AD_S''}{B} L_S C_S' \dots\dots\dots (7)$$

となり、この場合、 $B = \delta_S''$  であるから、これは(3)式そのものである。

十分長い時間をとれば、 $\dot{n}_{CO}$  は次第に低下し、 $\delta_S''$  変化への依存度は小さくなるので、最終的には、このような形に到着くものと考えられる。一方、脱硫の比較的初期の一定時間をとれば、ある程度平均的な値として近似的に  $\alpha$  を一定にして表現ができ、かつこれを CO gas の攪拌作用の parameter として取扱うことができるものとする。

文 献

- 1) 足立, 荻野, 西脇: 学振第54委 1125, S 44年 2月13日
- 2) 齊藤, 川合: 日本金属学会誌, 19 (1955), p.170
- 3) C. WAGNER: Physical Chemistry of Steelmaking (1958) 237 John Willey & Sons
- 4) S. RAMACHANDRAN et al.: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1549
- 5) S. K. TARBY, et al.: ibid., 239 (1967), p.1005

講演 スラグ-炭素飽和溶鉄間の S 移行に関する一考察\*

東北大選研 工博 大谷 正 康  
工博 徳田 昌 則

【質問】 住金中研 羽田野道春

1. スラッグ-グラファイト界面を増大させると、反応電位は低下するものと考えられるが、その場合、反応電流の限界電流値に対する相対的な関係は、どのようになると考えられるか。

2. スラッグの粘性が変化すると、限界電流に対する反応電流の割合はどのように変化するか。またその場合、 $a_{SiO_2}$  はどのように寄与すると考えられるか、とくに、塩基度は非常に高いが、融点近傍のため粘性が高いというような場合、どのように考えたらよいか。

\* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 708~711