

70578

論 文

カルシウムカーバイド回転円柱による溶鉄の脱硫速度の研究*

大井 浩**小口 征男***・南 参***

The Desulphurization Velocity by the Rotating Cylinder of Calcium Carbide in Molten Carbon-Saturated Iron

Hiroshi OOI, Yukio OGUTI, and Hakaru MINAMI

Synopsis:

The desulphurization velocity of molten iron saturated with carbon by rotating calcium carbide cylinder has been investigated in temperature from 1250° to 1450°C.

Results obtained are as follows:

1) The mass transfer coefficient for the desulphurization reaction may be written by the following equation,

$$J_D = \frac{k}{U} (S_C)^{0.28} = 0.038 (R_e)^{-0.49}$$

which is quite similar to the mass transfer coefficients for the dissolution of rotating benzoic acid cylinder into the water.

2) The activation energy for the desulphurization reaction obtained from this experiments was 13.4 ± 7.4 kcal/mol. This agrees well with $6.5 \sim 18.4$ kcal/mol calculated from the equation of mass transfer coefficient using activation energies of sulphur diffusion and viscosity of molten iron saturated with carbon.

(Received Nov. 22, 1969)

1. 緒 言

溶鉄脱硫には脱硫剤が溶融スラグのように液体の場合とカルシウムカーバイド(以後 CaC_2 と略記する)のように固体の場合があり、後者は炉外脱硫の際に取り扱いが容易であり、取鍋耐火物の侵食が少なく、復硫が起りにくいなどの利点があり近年多く使用されている。

脱硫反応の速度論的解析は溶融スラグ-溶鉄のような液-液系反応の場合は反応界面積の変動や溶融スラグ内の対流など変動する要因が多く、定量的解析には困難が多い。一方 CaC_2 -溶鉄のような固-液系反応の場合は反応界面積はほぼ一定しており、固体内には液体におけるような流動がないので反応速度の解析は液-液系より容易である。

脱硫剤としての CaC_2 の脱硫限界は沢村¹⁾らの計算によれば約 $10^{-7}\%$ S (1300~1500°C) と非常に低い水準にあり、実際の炉外脱硫に応用されて高い脱硫率が得られている。

しかしながら CaC_2 による脱硫反応の機構の研究は少

なく、わずかに松下²⁾らのロッキング炉による実験が知られているにすぎない。この実験によれば粉状 CaC_2 を使用して溶鉄の脱硫速度を求め、それがロッキングサイクルに対応する攪拌依存性をもつことから、溶鉄側の境界層における拡散律速であると推定している。しかしながら粉末を用いているために反応界面積が明らかでなく、脱硫反応の活性化エネルギーは 27.4 kcal/mol と拡散律速の活性化エネルギーよりも高い値が得られている。

筆者らは反応界面積の変動を避けることを目的として CaC_2 を円柱状に加工して溶鉄中で回転する方法を考案し、これを用いて脱硫実験を行ない脱硫反応の律速過程の解析を試みた。

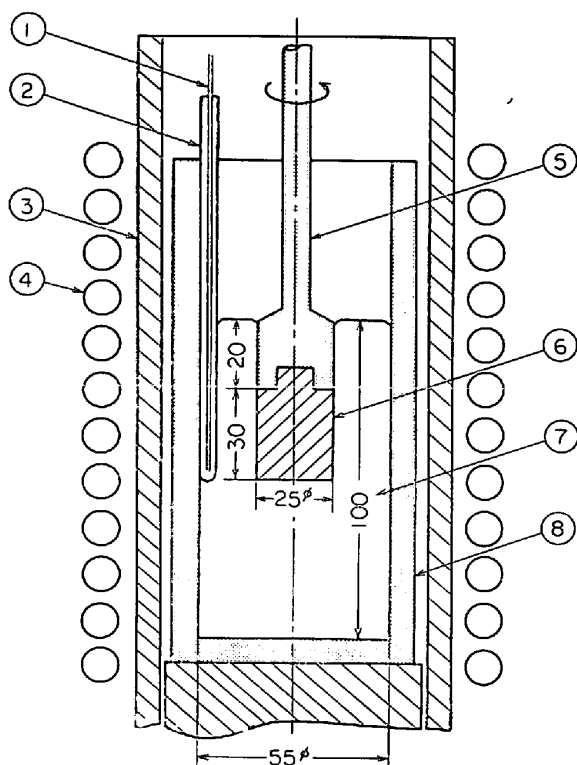
2. 実験装置と方法

脱硫実験に使用した装置の略図を Fig. 1 に示した。

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表
昭和44年11月22日受付

** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博

*** 川崎製鉄(株)技術研究所



- ① Thermo-couple
- ② Alumina sheath
- ③ Alumina tube
- ④ Induction coil
- ⑤ Graphite shaft
- ⑥ Calcium carbide cylinder
- ⑦ Carbon-saturated molten iron
- ⑧ Graphite crucible

Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of materials.

1. Carbon-saturated iron (%)

C	Si	Mn	P	S	Al
4.5 ~5.2	~0.01	~0.01	0.002	0.07 ~0.08	0.001

2. Calcium carbide (%)

Ca	C	Si	Al	Mg	S
55.6	26.4	1.5	0.94	0.41	0.58

約 30 000 Hz の高周波誘導加熱コイル内に黒鉛ルツボ (内径 55 mm, 高さ 150 mm) を設置し, この中に C 飽和鉄 1.5 kg を溶解する. Pt/Pt-13% Rh 熱電対を溶銑中に浸漬して温度を連続的に測定して変動を $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内におさえた.

CaC_2 は塊状のものを Fig. 1 に示すような寸法に切削加工して黒鉛シャフトに取り付けており, その表面積は 28.5cm^2 である. 回転実験中に溶銑に接触する CaC_2 の表面積が変化しないように円柱全体が溶銑に浸漬する

ようにした.

実験に使用した C 飽和鉄と CaC_2 の化学組成を Table 1 に示した. 前者は電解鉄に C と S を添加したものである. 後者は CaC_2 純度約 80% の市販品でありおもな不純物は CaO と C であり, ほかに Si, Al, Mg, S が検出されている.

溶銑試料の採取は Fig. 2 に示すような石英ガラス製採取管を使用してルツボ底面より上方 40 mm の位置の溶銑を常に採取するようにしている.

実験は C 飽和鉄を溶解して実験温度に保持したのち予熱した CaC_2 円柱を所定の回転速度 (1000~400 rpm) で回転させつつ溶銑中に垂直に浸漬し, 40 min 保持する. この間 4~10 min おきに溶銑試料を採取し, S 含有量を燃焼容量法で定量する. 円柱浸漬の際の溶銑の温度降下は 5°C 以下であった.

40 min 回転した後 CaC_2 円柱を引き上げ冷却後, 合成樹脂に埋め込み流動パラフィン中に保存して表面および水平断面を光学顕微鏡および XMA で調査した.

なお本実験の加熱方法を高周波コイルの代わりに炭化珪素発熱体を使用して実験してみたが 100~400 rpm においては両者の脱硫速度の間には差がなかった.

ほかに CaC_2 円柱の代わりに 1 mm 前後の粒状の CaC_2 を添加して攪拌したのち, 粒子の接着状況を調べる実験を数回行なった.

3. 実験結果および考察

3.1 実験結果

3.1.1 脱硫速度

溶銑温度 1350°C , 回転速度 100, 200, および 400 rpm における脱硫曲線を Fig. 3 に示した. また回転速度 200 rpm 溶銑温度 1250°C , 1350°C および 1450°C における脱硫曲線を Fig. 4 に示した. S 濃度の対数と時間の間には多少のバラツキはあるがよい直線関係が認められる.

この直線の傾きは Fig. 3 においては回転速度の増加 Fig. 4 においては温度の上昇とともに大きくなってお

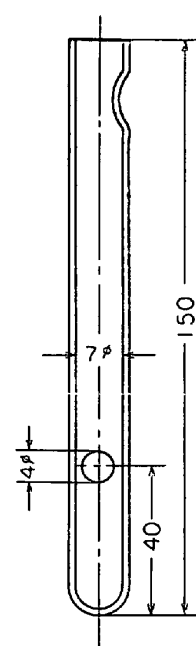


Fig. 2. Fused silica sampler.

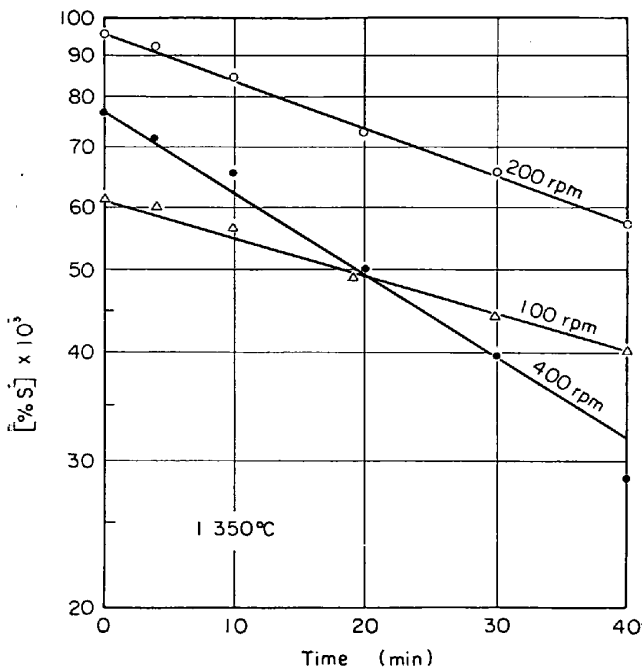


Fig. 3. Effect of rotating speed on desulphurization rate.

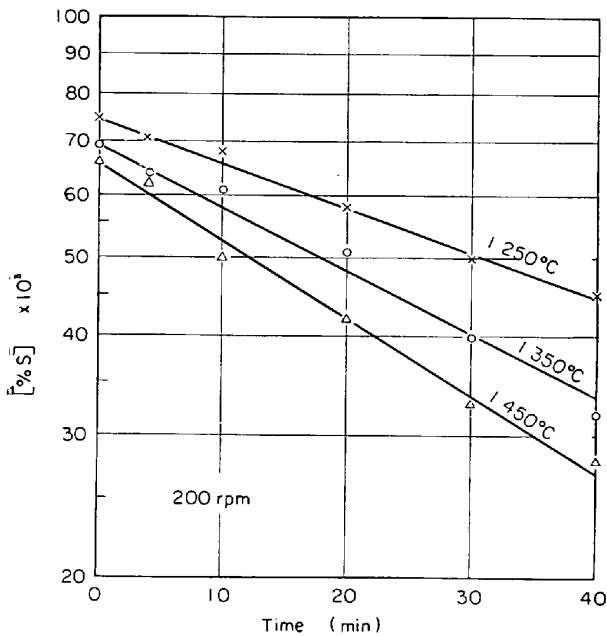


Fig. 4. Effect of temperature on desulphurization rate.

め、この2つの要因の影響が明らかになった。

3.1.2 脱硫反応層

実験終了後のCaC₂円柱の外観をPhoto. 1に、断面をPhoto. 2に示した。表面は小さい粒鉄の付着があるがその下に反応層の生成が観察され、これを拡大したのがPhoto. 3である。反応層の厚さは約0.4 mmでCaSと推測される黄白色の物質の中に黒色の粒が点在しており、あまり緻密な構造ではなかった。

反応層から試料採取を行ない化学分析およびX線回折を実施した。化学分析の結果をTable 2に示した。主成分はCa, CおよびSであるX線回折の結果をPhoto. 4に示した。検出された主要な化合物はCaSと黒鉛であり、ほかに少量のCaO, Ca(OH)₂およびCaC₂が存在している。分析結果からみて反応層は黒鉛粒子が点在するCaSから構成されているとみられた。

反応層のXMAによる分析結果はPhoto. 5のようである。ミクロ的にはCaSは粒状をなしており、この粒間にSiが分布している。X線回折で検出されなかつた



Photo. 1. Appearance of CaC₂ cylinder after experiment. ×1.3 (4/5)

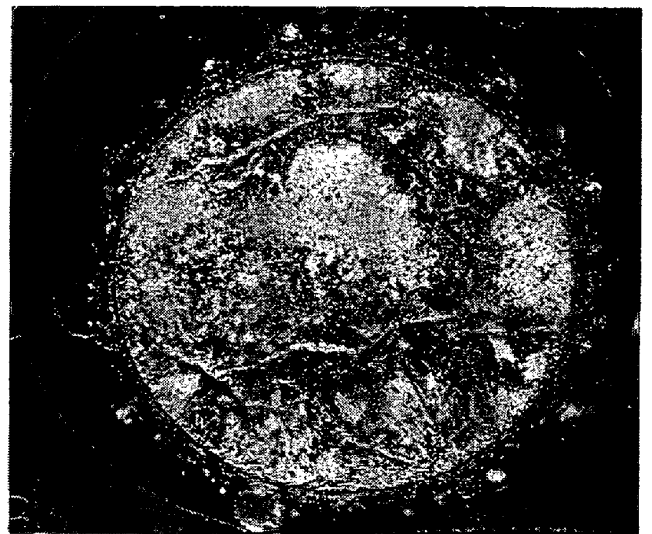


Photo. 2. Cross section of CaC₂ cylinder after experiment. ×2.4 (9/8)

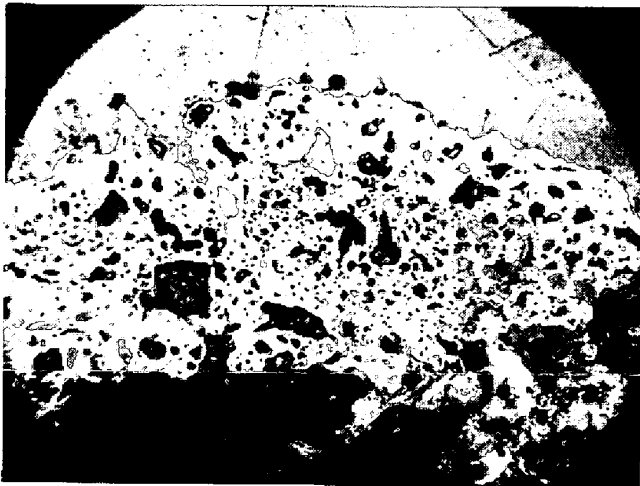


Photo. 3. Micro structure of the desulphurization product. $\times 100$ (7/9)

Table 2. Chemical analysis of the desulphurization product (%).

Ca	C	Si	Al	S
46.7	13.6	0.40	0.32	19.3

のでガラス質の珪酸塩ではないかと推測され、本実験では溶銑に Si を含有させていないので CaC_2 に本来含有されていた Si から生成したものであろうと思われる。

円柱実験とは別に 1~2 mm の粒状 CaC_2 を溶銑上に添加して、黒鉛製インペラーを浸漬し、30 min 回転攪拌したのちの CaC_2 粒子を調査した。粒子の断面を Photo. 6 に示した。

CaC_2 粒子は多くが 3~5 個接着しており、外周部は脱硫反応層を生成しているが、内部は未反応の CaC_2 や白色にみえる金属鉄を含んでいた。 CaC_2 粒子を使用して脱硫を行なう場合は溶銑の付着などが原因となつて粒

子同志が接着し反応界面積が変化する傾向が認められた。

3.2 考 察

3.2.1 実験値からの物質移動係数の計算

この実験における脱 S 反応の過程はつぎの 3 つに大別される。

- a) 溶銑側境界層における S の物質移動
- b) 反応界面における CaS 生成の化学反応速度
- c) CaC_2 側反応生成物層における S の物質移動

この中で b) は、高温反応であるため反応速度はきわめて大きいので律速過程になることはないと考えられる。c) の過程は Photo. 3 に示したように反応生成物層が CaC_2 円柱の外周に多孔質の状態で発達していることから律速段階にはなりえないようである。固体酸化物中の S の拡散係数は約 10^{-8} cm/sec のオーダーとみられており、拡散が律速過程になれば S の減少は誤差関数の曲線で表わされ、時間の経過とともに S の減少速度はほとんどゼロになるはずである。しかし実際には Fig. 3 に示すように 40 min まで S は減少を続けており固体中の S の拡散は律速過程ではないと判定して a) の過程について考察を進めた。

a) が律速過程の場合には (1) 式の数式で表わされる。

$$\frac{d[\%S]}{dt} = -k \frac{A}{V} [\%S] \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式を積分して、

$$2.303(\log[\%S]_0 - \log[\%S]) / t = k \frac{A}{V} \dots (2)$$

$[\%S]$, $[\%S]_0$: 時刻 $t = t$ および $t = 0$ における溶銑の S 含有量 (wt%)

t : 時間 (sec)

A : 界面積 (cm^2)

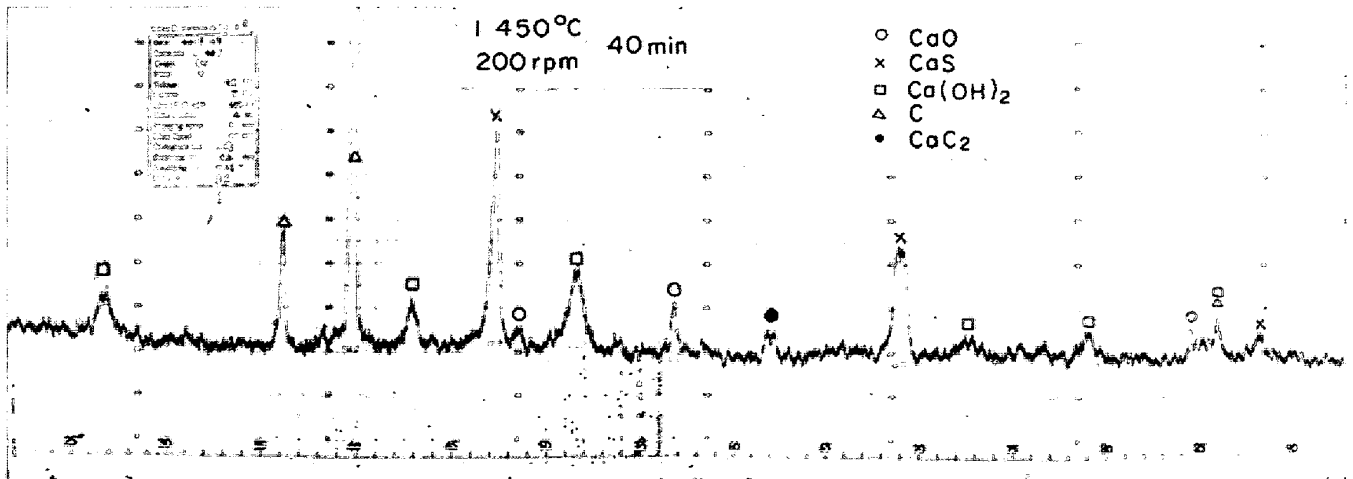


Photo. 4. X-ray diffraction pattern of the desulphurization product.

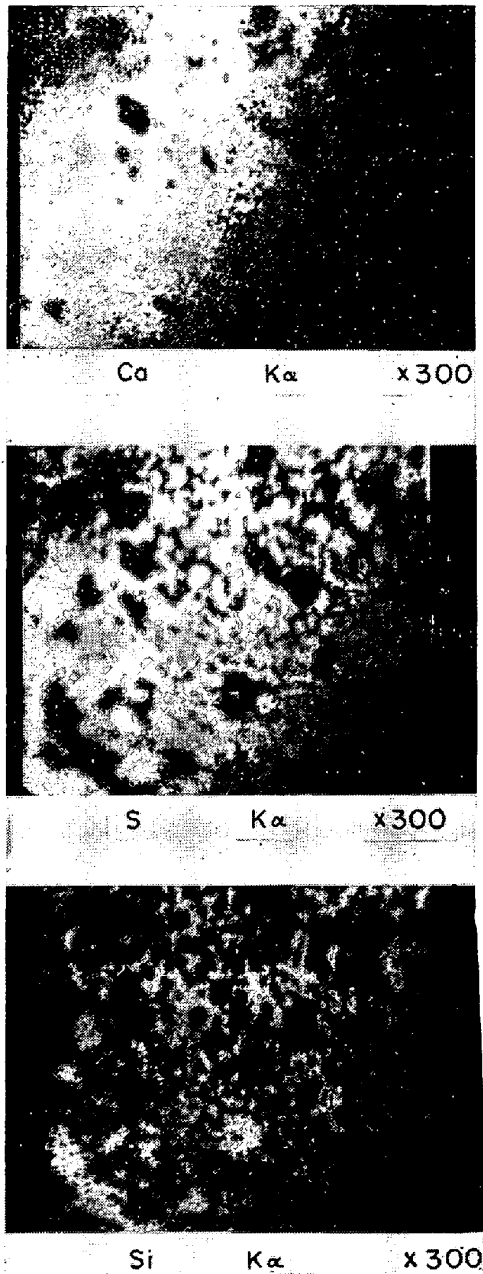


Photo. 5. Scanning image of characteristic X-ray of the desulphurization product.

V : 溶銑の体積 (cm³)

k : 物質移動係数 (cm/sec)

(2)式の左辺は実験によつて求められ、また右辺の A は CaC_2 の表面積を使用する。 A には円柱の側面と底面が含まれるが底面積は全体の面積の 17.2% である。実験の都合上底面を黒鉛にすることはできなかった。底面の周辺部は側面と周速度は近似しているが中心部付近は周速度が小さい。厳密には中心付近の部分は考慮すべきであるが、全体の面積に対する比率が小さいのと、分割して評価するのが困難のために本研究では一括して扱つた。

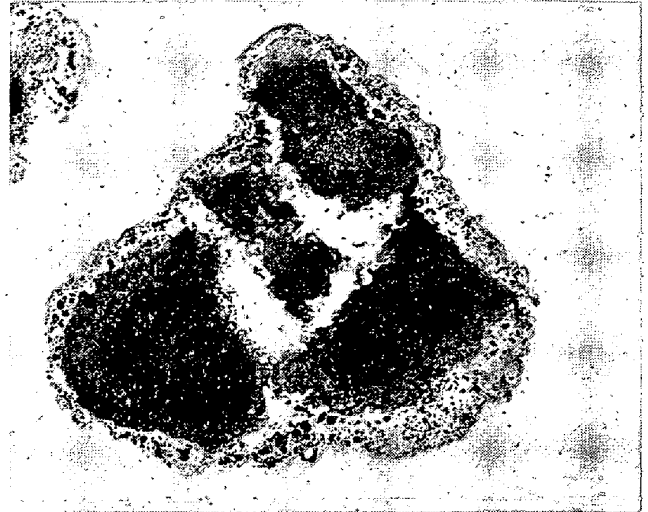


Photo. 6. Calcium carbide particles, after experiment. $\times 10$ (7/8)

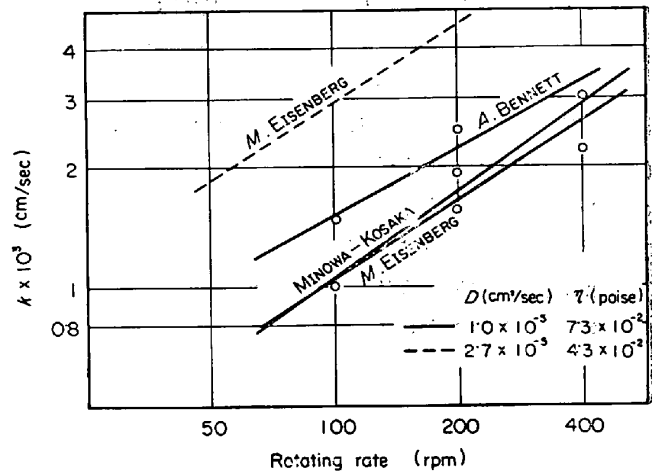


Fig. 5. Comparison of mass transfer coefficients, between experimental and calculated values (at 1350°C).

1350°C の実験温度で得られた k の値を回転速度に対して目盛ると Fig. 5 のようになり、 k の回転速度依存性が認められる。

3.2.2 回転円柱からの物質移動速度

液体中に浸漬した回転円柱表面における物質移動速度の解析は、一見して単純な系のように見えるが、円柱の回転速度がきわめて遅い場合以外は層流領域にはいないために純理論的な速度式は求められていない。しかしながら実用上の重要性から実験値を基礎にした化学工学的な無次元数を含む速度式が 2, 3 提出されている。

EISENBERG, TOBIAS, WILKE³⁾ は安息香酸円柱の水およびグリセロール中への溶解速度を Re が 150~52 000, Sc が 835~11 000 の範囲で測定して、物質移動は (3) 式で表わされるとした。

$$J_D = (k/U) (Sc)^{0.644} = 0.0791 (Re)^{-0.30} \dots\dots (3)$$

- J : 物質移動における平均 J 因子
- U : 円柱表面の回転速度 (cm/sec)
- Sc : シュミット数 (ν/D)
- Re : レイノルズ数 (dU/ν)
- ν : 動粘度係数 (cm²/sec) (η/ρ)
- D : 拡散係数 (cm²/sec)
- d : 円柱の直径 (cm)

BENNETT, LEWIS⁴⁾ も安息香酸円柱の水への溶解速度を Re が 2000~150000, Sc が 500~30000 の範囲で測定して, 物質移動は(4)式で表わされるとした;

$$k d/\nu = 0.135 Re^{0.6} Sc^{-0.6} \dots\dots\dots (4)$$

小坂, 裴輪⁵⁾は炭素鋼円柱の Fe-C 溶鉄中への溶解速度を求め物質移動は 1300~1500°C Re 100~10000 の範囲において EISENBERG に類似した(5)式で表わされることを報告している.

$$J_D = (k/U) Sc^{2/3} = 0.064 (Re)^{-0.25} \dots\dots\dots (5)$$

3.2.3 脱硫反応における物質移動係数

前述の(3)~(5)式はいずれも回転円柱自体の浸漬された液体中への溶解速度に関するものである. 本脱硫反応の場合は液体から回転円柱への S の移動であること, および化学反応を伴うといった相違点があるが, しかも前述の式が適用できるならば脱硫反応の律速過程が化学反応ではなくて溶鉄側界面における S の移動速度にあることが立証できるであろう.

本実験におけるレイノルズ数は $2 \times 10^2 \sim 1.6 \times 10^3$ の範囲にあり, シュミット数は, 約 1×10^3 であり, いずれも(3)~(5)式の適用範囲にはいつているので上記の式と本実験値の比較を行なった.

取り扱いを容易にするために(3)~(5)式の無次元数を各物性値に還元して k についてまとめると次式が得られた.

$$(3) \text{式より, } k = 0.0791 d^{-0.30} D^{-0.664} \nu^{-0.344} U^{0.70} \dots\dots\dots (6)$$

$$(4) \text{式より, } k = 0.135 d^{-0.40} D^{0.60} \nu^{-0.20} U^{0.60} \dots\dots\dots (7)$$

$$(5) \text{式より, } k = 0.064 d^{-0.25} D^{0.667} \nu^{-0.42} U^{0.75} \dots\dots\dots (8)$$

(6)~(8)式を用いて k を計算するにあたり, 使用する物性値として, C飽和鉄中の S の拡散係数は川合⁶⁾ および GRACE⁷⁾らの測定があり, 1350°C における拡散係数および活性化エネルギー E_D は下記のようなのである.

$$D_S \text{ 1350}^\circ\text{C} \quad E_D$$

川合 2.7×10^{-5} (cm/sec) 7500 (cal/mol)

GRACE 1.0×10^{-5} (") 21000 (cal/mol)

両者の測定値間の一致はあまりよくない.

4.3% C を含む溶鉄の粘度については, 川合, 辻⁸⁾ および BARFIELD⁹⁾ のものがあり, 1350°C における粘性係数 η と活性化エネルギー E_η は下記のようなのである.

$$\eta \text{ 1350}^\circ\text{C} \quad E_\eta$$

川合, 辻 4.3×10^{-2} (poise) 9600 (cal/mol)

BARFIELD 7.3×10^{-2} (") 10200 (")

両者の測定値には拡散係数の場合ほどではないが, やはり差がある. いずれをとつたほうがよいか明らかでないので便宜上両者の測定値を用いてそれぞれ計算を行なった.

まず EISENBERG の(6)式に拡散係数および粘度として川合によるものと GRACE, BARFIELD によるものを用いて計算し, Fig. 5 に前者を破線, 後者を実線で示した. 本実験値を Fig. 5 にプロットすると実線に近い傾向を有し, 破線は高い側にはずれている. 同様にして(7)式および(8)式に GRACE, BARFIELD の D および η を用いて得られた値を Fig. 5 に実線で示した

(8)式によるものは EISENBERG の線に近く, 式(7)によるものはこれらよりやや高い位置にあるが, ともに物質系の相違があるにもかかわらず本実験値とよく一致している.

実験値の回帰直線から得られた本実験の物質移動係数は(9)式で表わされる.

$$J_D = \frac{k}{U} (Sc)^{0.28} = 0.33 (Re)^{-0.49} \dots\dots\dots (9)$$

また(7)式と同様にして k について整理すると(10)式が得られた.

$$k = 0.033 U^{0.51} D^{0.28} d^{-0.49} \nu^{0.21} \dots\dots\dots (10)$$

高温実験の性質上実験温度範囲および回転速度範囲が大きくとれなかつたが S の移動速度は(9), または(10)式で表わすことができる.

3.2.4 脱硫速度の温度依存性

回転数を 200 rpm に統一して 1250, 1350 および 1450°C における物質移動係数 k を $1/T$ に対して目盛ってみると Fig. 6 が得られた. k と $1/T$ は直線関係にあるとみられるので最小自乗法を用いて回帰直線を求めて活性化エネルギーを計算すると 90% の信頼限界で 13.4 ± 7.4 kcal/mol が得られた.

一方 k の温度依存性は別の方法で計算することができる. EISENBERG の式を変形した(6)式を用いて, 温度依存性を有する D と ν については活性化エネルギーがそれぞれすでに求められているから, これを用いて k の活性化エネルギーを算出することができる.

D と η の 2 つの測定値および(6)(7)(8)式を組み合わせて計算した結果をまとめて Table 3 に示した. 得

Table 3. Activation energies for desulphurization reaction derived from three equation (kcal/mol).

Activaton energies of diffusivity and viscosity	E_D^*	E_η^{**}	EISENBERG eq. 6	BENNETT eq. 7	MINOWA eq. 8
A. KAWAI	7.5	9.8	8.2	6.5	9.2
B. GRACE-BARFIELD	21.0	10.2	17.1	14.6	18.3

* E_D : activation energy for sulphur diffusion in molten carbon saturated iron

** E_η : activation energy for viscosity of molten carbon saturated iron

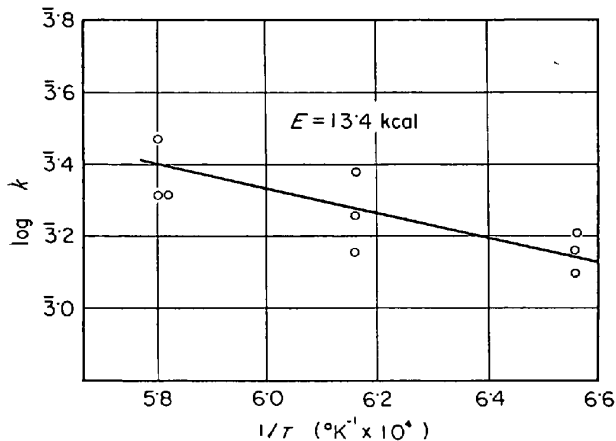


Fig. 6. Effect of temperature on mass transfer coefficient at 200 rpm.

られた活性化エネルギーは $6.5 \sim 18.3$ kcal/mol であり、実測値の 13.4 ± 7.4 kcal/mol ときわめてよい一致を示した。

実験結果と計算のよい一致は脱硫反応の律速過程が、溶銑側界面における S の輸送にあることを示すものであると考えられた。

現場における CaC_2 粒子による脱硫の場合に脱硫速度が温度の上昇とともに大きくなる傾向が強いことが知られている。 CaC_2 粒子を使用した塩見、佐野の実験¹⁰⁾によれば脱硫反応の活性化エネルギーとして 27.4 kcal/mol が得られている。これは本実験による 13.4 kcal/mol の約 2 倍であり、おそらくほかの反応機構の影響を受けたものと考えられる。

CaC_2 の粒子で脱硫すると Photo. 5 に示したように粒子間の接着がおこって反応界面積が変化し、実験温度が低いほうが界面積の減少が大になることが影響したものと解釈される。

このような結果からみて溶銑脱硫速度を大きくする条件としては溶銑中の S の移動速度を大にするために機械的に強制攪拌を行なつて脱硫剤と溶銑の接触をよくすることが第一条件であるが、補助的に溶銑温度をできるだけ高くすることは、移動速度を上げるだけでなく脱硫剤粒子の焼結による反応界面積の減少を防止する好条件を

与えるということができる。

4. 総 括

CaC_2 回転円柱を使用して溶銑の脱硫実験を温度範囲 $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$ で行ない、つぎのような結果が得られた。

1) 脱硫実験後の CaC_2 の表面には厚さ約 0.4 mm の反応層が生成しており、この層の主成分は CaS で若干の黒鉛粒子を含んでいた。

2) 本実験より得られた物質移動係数 k は回転円柱の液体への溶解速度に関して提出された物質移動式から計算した k とよい一致を示した。脱硫における物質移動はつぎの式で表わすことができる。

$$J_D = \frac{k}{U} (Sc)^{0.28} = 0.033 (Re)^{-0.49}$$

3) 脱硫反応の活性化エネルギーは 13.4 ± 7.4 kcal/mol が得られた。これは物質移動式に拡散および粘性の活性化エネルギーを用いて計算した活性化エネルギー $6.5 \sim 18.3$ kcal/mol とよい一致を示した。

脱硫剤の反応表面積を一定に保持する実験方法を使用することによつて、脱硫反応の律速過程は溶銑側界面における S の輸送にあることが、物質移動速度および反応の活性化エネルギーの両面から確かめることができた。

文 献

- 1) 沢村: 理論鉄冶金学 (1955), p. 326 [丸善]
- 2) 松下, 佐野, 塩見: 鉄と鋼, 54 (1968), S 399
- 3) M. EISENBERG, C. W. TOBIAS, and C. R. WILKE: Chem. Eng. Progr., Symposium Ser., 51 (1955), p. 1
- 4) J. A. R. BENNETT and J. B. LEWIS: A. I. Ch. E. Journal, 4 (1958), p. 485
- 5) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 983
- 6) 川合: 金属学会誌, 20 (1956), p. 514
- 7) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 331
- 8) 川合, 辻: 溶鋼溶滓部会第 4 回シンポジウム資料, (1968), p. 16 [鉄鋼協会]
- 9) R. N. BARFIELD and J. A. KITCHENER: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 324
- 10) 塩見, 佐野: 揺動鉄浴における脱硫機構に関する研究, 学振 19 委, 第 3 分科会資料