

(19) 焼結脱硫剤による溶銑脱硫機構について (溶銑炉外脱硫剤の開発—II)

川崎製鉄 技術研究所

大井 浩 ○江島彬夫
中戸 参

1. 緒言 L S P 円柱による溶銑脱硫の際の溶銑から脱硫剤への S の移動速度, ならびに脱硫剤中の S の分布状況を観測し, その脱硫反応の機構について考察した。

2. 実験方法 前報に述べた結果より脱硫剤組成を CaO 90%, CaF₂ 10% にした。前報と同様に回転円柱法を用いて脱硫速度を測定し, 溶銑温度や円柱の回転速度などの影響を調査した。また, 実験を終了した一部の円柱試験片について表面から中心にかけての S の分布状況を光学および電子顕微鏡, E P M A, ならびに段削り試験により調査した。

3. 実験結果

(i) 脱硫速度は, (i) 溶銑温度が高くなると増大する, (ii) 円柱の回転速度の影響をほとんど受けない, (iii) L S P の焼結温度が高くなると増大する。

(2) 脱硫後の L S P 円柱中の S の分布について; (i) L S P 円柱表面から溶銑側へ成長したと見られる多孔質の脱硫生成物 (CaS) 層が存在する, (ii) L S P 円柱表面から中心へ CaO - CaF₂ 共晶相を通り S が拡散しているのが認められた, (iii) マスバランス計算によれば, 溶銑から L S P へ移動した S 量の約 93% が脱硫生成物層に存在している, (iv) 脱硫生成物層の厚さ d (cm) と時間 t (sec) との間には図 1 に示すように放物線関係が認められた, (v) 脱硫生成物層の成長速度は温度が高くなると増大する。

4. 考察 本実験の結果から L S P による溶銑脱硫の速度が L S P 表面から溶銑側への脱硫生成物の成長速度に依存することが明らかである。さらに, この層の成長が放物線則に従うことは, 金属の酸化における酸化物層成長の放物線則との類似性から, 脱硫反応の律速過程が脱硫生成物層中の反応に参与する物質 (O, S, Ca など) の拡散であることを示唆している。脱硫生成物層が多孔質 (気孔率 49%) を多結晶体であることから, 脱硫生成物層中で, L S P 側への S の拡散 ≒ 溶銑側への O の拡散 > 溶銑側への Ca の拡散 を仮定すれば, L S P 表面から溶銑-脱硫生成物層界面への Ca の見掛けの拡散定数は (1) 式で与えられる。

$$D_{ca,app} = \frac{K}{2 \left\{ \sqrt{1 + 2 \frac{C_i}{C^*}} - 1 \right\}} \quad \text{----- (1)}$$

ここで, K は脱硫生成物層の成長速度定数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$), C_i は脱硫生成物層と L S P 層の界面における L S P 側の Ca の濃度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), C^* は脱硫生成物層中の Ca の平均濃度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) である。今, K とし実測値 $4.6 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ を, C^* とし $1.77 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ を, C_i としは前報に示したように脱硫速度定数が L S P の組成および不純物の影響を明らかに受けることより, (i) L S P 中にフリーの CaO として存在する Ca の濃度 $3.15 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; (ii) L S P の CaO - CaF₂ 共晶相にフリーの CaO として存在する Ca の濃度 $2.95 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ を用い (1) 式により見掛けの D_{ca} を計算すると (i) の場合 $3.2 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ が, (ii) の場合 $4.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ が得られた。これらの値は同温度における CaO 単結晶中の $D_{ca} \approx 5 \times 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ¹⁾ と比較すると $10^5 \sim 10^6$ 倍大きい。

1) Gupta Y.P. et al, J. phys. Chem. Solids, 28 (1967), 811

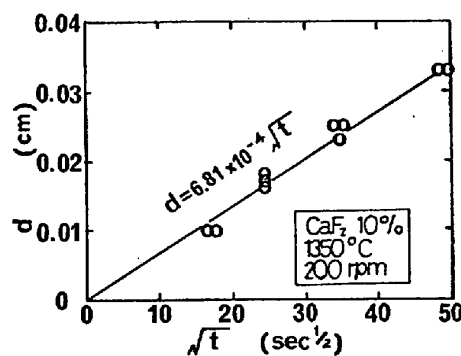


図 1 脱硫生成物層の厚さと時間との関係