

## 論 文

UDC 669.162'.263.45 : 669.046.546

## 高炉内での気相を介したS移行に関する研究\*

樋谷 暢男\*\*・大谷 正康\*\*\*・岡部 俠児\*\*\*\*

## An Investigation of Sulphur Transfer via Gas Phase in a Blast Furnace

Nobuo TSUCHIYA, Masayasu OHTANI, and Kyoji OKABE

## Synopsis:

As one of a series of investigations designed to establish the mechanisms of mass transfer via gas phase at the melting zone in the blast furnace, thermodynamic and kinetic investigations of S transfer from or into molten iron via gas phase has been carried out.

It is clarified from the thermodynamic considerations that the molten iron is desulphurized not only by slag-metal reaction in the hearth, but also by gas-metal reaction when the molten iron is descending through the melting zone. S in metal is removed from the molten iron to gas phase as  $S_2$  or  $CS_2$  etc, and to slag phase as sulphides by gaseous alkali or alkaline earth metals produced at high temperature zone.

From the experimental results on the desulphurization kinetics of the molten iron by Mg gas, it is observed that the rate of desulphurization is considerably rapid.

(Received Mar. 10, 1972)

## 1. 緒 言

高炉内におけるSの移行については、Siの場合と同様に主として炉床におけるスラグ-メタル反応を中心に取扱われてきた。しかし、操業中の高炉、あるいは休炉中の高炉から、さらに窒素などによつて吹止めした試験高炉からの試料採取などにより、炉内でのSの挙動が現象的に明らかにされるに伴い、炉内におけるS移行についてスラグ-メタル反応以外の反応経路についても考察する必要が生じてきた。

高炉で使用されているコークスには一般に0.5%のSが含有されており、羽口先でのコークス燃焼により、コークス中のSは気化して $H_2S$ 、 $COS$ 、 $CS_2$ および $S_2$ などのガスになるものと推測される。さらに、炉床部の高温、低酸素分圧の領域ではアルカリ金属、アルカリ土類金属などの気化が考えられる。したがつて、向流反応器である高炉内においては降下する溶融物などは、当然、これらのガスと接触する。以上の理由から炉内のS移行に対する気相の寄与に関して考察する必要があり、本報告ではとくに溶融帯から炉床までの領域における溶鉄と、上記の諸ガスとの反応を主眼として熱力学的に検討し、さらに気相を介した溶鉄の脱硫反応速度をCO-ArおよびMg-CO-Ar気流中で測定した。その結果を考慮し、

高炉におけるS移行経路に関して若干の考察を加えた。

## 2. 高炉溶融帯での溶鉄中Sの推移ならびに熱力学的検討

高炉内からの採取試料によると、金属鉄中のSは炉内溶融帯のたて軸方向に関しておよそFig. 1のように変化している。Fig. 1は試験高炉からの採取試料にもとづく3例であるが<sup>1)</sup>、現行高炉でもこのような傾向を示すものが多い<sup>2)</sup>。とくに、試験高炉から試料は現行高炉からの採取試料のように、スポット的でないことから注目する。Fig. 1によれば、第一に、溶融帯にある金属鉄中のS濃度はその金属鉄が存在する場所に降下してくる還元鉱石中のS濃度に依存していること、第二に、溶鉄が羽口水準に達するまでの間に溶鉄の脱硫の大半が終了しており、炉床湯だまり部で溶鉄がスラグ静止層を滴下する過程での脱硫は“仕上げ”の脱硫であることがわかる。スラグ層を滴下する際の脱硫の割合があまり大きくないことは、操業中の現行高炉の羽口前から採

\* 高炉内における物質移動に関する研究—Ⅳ  
昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和47年3月10日受付

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所

\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 工博

\*\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博

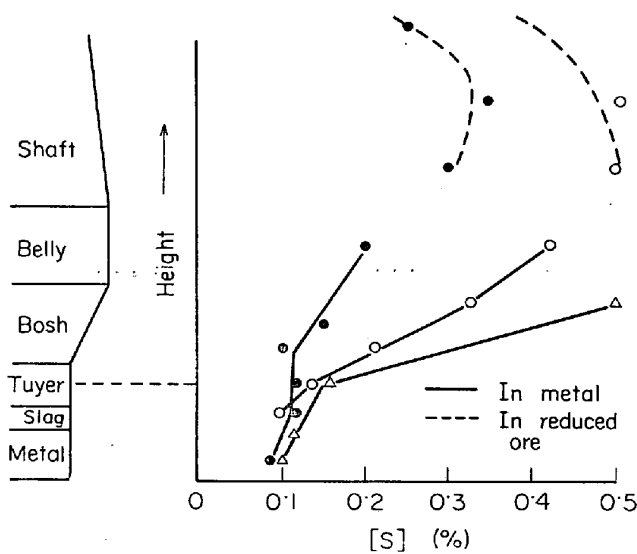


Fig. 1. The variation of S in burden along the longitudinal axis in a small experimental blast furnace<sup>1)</sup>.

取された金属鉄中の S 濃度が、出鉄口から排出された銑鉄中の S 濃度と大差がないことによつても裏づけられる<sup>3)</sup>。

本報告では 炉床湯だまり部での スラグ-メタル反応による脱硫にも若干ふれるが、主としてベリー、ボッシュ部から羽口水準までの領域における脱硫について考察する。この領域での脱硫を考える場合、第一に問題になるのは溶融帯を降下する過程におけるスラグとメタルの反応であるが、この反応だけでは脱硫は十分行なわれないと考えられる。すなわち、ベリー、ボッシュ部を滴下するスラグには通常数%以上の FeO が含まれており<sup>4)</sup>、この FeO を含んだスラグの脱硫能はかなり低いことが知られている。(S)/ $a_s$  と sulfide capacity,  $C_s = (\%S) \cdot \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_s}}$  との関係性を FeO の水準別に Fig. 2 に示す<sup>5)6)</sup>。さらに、ベリー、ボッシュ部の温度は炉床より低温であり、これはスラグ-メタル反応による脱硫反応速度を遅くする一要因になる。しかし、炉内から採取された試料によると、S のスラグとメタルへの分配比が平衡値よりも高い例が認められている<sup>1)</sup>。これが高炉内における現実の現象であるとすれば、炉内における金属鉄中の S の脱硫経路として、スラグ-メタル反応以外の経路も考慮する必要がある。以上の理由から、以下ベリー、ボッシュ部においてガス-メタル反応による脱硫が可能か否かに関して熱力学的考察を加える。

2.1 溶鉄中 S の平衡濃度の計算

考察の対象とする温度領域は鉄が吸炭して十分溶融すると考えられる 1350~1500°C とし、高温部にむかつ

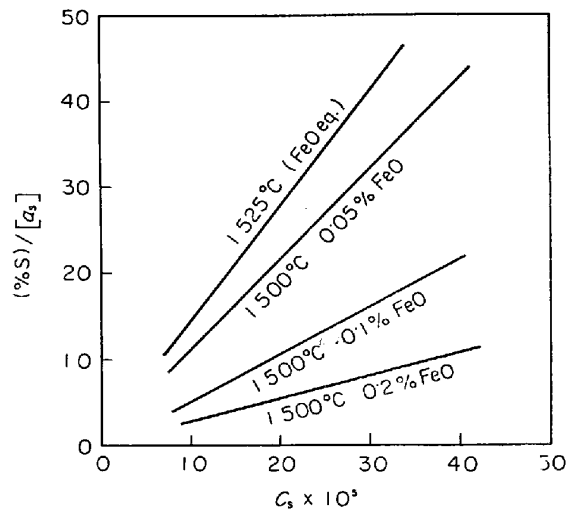
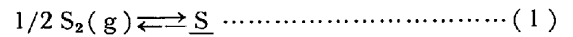


Fig. 2. The effect of FeO in slag on sulphur partition between metal and slag<sup>5)</sup>.

$$(C_s = (\%S) \sqrt{p_{O_2}/p_{S_2}})$$

て滴下する溶鉄中の S の平衡濃度変化を計算する。すなわち、上記温度領域での S<sub>2</sub> ガスの平衡分圧を求め、これと平衡する溶鉄中 S 濃度を (3) 式より求める。



$$\Delta C^\circ = -3/520 + 5 \cdot 27 T^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

$$\log [\% S] = 1/2 \log p_{S_2} - \log f_s + \frac{6890}{T} - 1.15 \dots\dots\dots (3)$$

(3) 式において log f<sub>s</sub> は、

$$\log f_s = 0.24[\% C] - 0.025[\% Mn] + 0.045[\% P] - 0.028[\% S] + 0.066[\% Si] \dots\dots\dots (4)$$

であるが<sup>7)</sup>、近似的に、

$$\log f_s = 0.24[\% C] \dots\dots\dots (5)$$

と仮定する。なお、溶鉄が羽口上方の高温部に接近すると、SiO ガスから Si が溶鉄中に還元される可能性が生じるが、この Si の影響については後述する。(5) 式を用い、(3) 式は (3)' 式に書き換えられる。

$$\log [\% S] = 1/2 \log p_{S_2} - 0.24[\% C] + \frac{6890}{T} - 1.15 \dots\dots\dots (3)'$$

溶鉄中の炭素濃度の変化は Table 1 のように仮定する。

Table 1 の %C を (2)' に代入し、各温度について求めた %S の式を Table 1 に併記した。

さて、(3)' 式中の p<sub>S<sub>2</sub></sub> は溶融帯における平衡分圧とし、NEUHAUS ら<sup>8)</sup> の方法で計算した。

高炉の一般的な操業条件として、全圧 P<sub>T</sub> = 3.00 atm, p<sub>CO</sub> = 1.0 atm, p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.04P<sub>T</sub> = 0.120 atm とおき、また、

Table 1. Variation of C in molten iron and log [%S] with temperature.

Temp. (°C)	C (%)	log [% S]
1 350	3.5	$1/2 \log p_{S_2} + 2.13$
1 400	3.9	$1/2 \log p_{S_2} + 2.03$
1 450	4.2	$1/2 \log p_{S_2} + 1.84$
1 500	4.5	$1/2 \log p_{S_2} + 1.66$

$P_T$  は 1 350~1500°C の領域では一定と仮定する。コークス中 S 含有量が装入時でのコークス中では 0.5 wt%, 羽口前に達したコークス中では装入時の 70% と考えると,  $S=0.65 \text{ g/Nm}^3$  となる。さらに,  $p_{CO_2}$  は考察の対象とする温度領域において, ガス成分に関し Boudouard 平衡が成立していると仮定して計算した。

以上の仮定にしたがって求めた  $p_{S_2}$  と, この  $p_{S_2}$  と平衡する溶鉄中の S 濃度を Table 2 に示した。

なお, 各温度領域における気体 S 化合物の存在割合を Fig. 3 に示す。

さて, Table 2 から [S%] と温度との関係を図示すると, Fig. 4 が得られる。同図から溶鉄中 S の平衡濃度は羽口水準に接近するにしたがって低値になり, この傾向は炉内から採取した金属鉄中の S 濃度変化の傾向と類似している。このことはシャフト部で金属鉄中に吸収された高濃度の S は<sup>1)2)</sup>, ベリー, ボッシュを通過する

Table 2. Partial pressure of CO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub> and S content in metal in equilibrium with S<sub>2</sub> gas.

Temp. (°C)	$p_{CO_2}$ (atm)	$p_{S_2}$ (atm)	$\underline{S}$ (%)
1 350	$2.24 \times 10^{-4}$	$9.36 \times 10^{-6}$	0.42
1 400	$1.41 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^{-5}$	0.39
1 450	$1.00 \times 10^{-4}$	$1.82 \times 10^{-5}$	0.30
1 500	$7.08 \times 10^{-5}$	$2.33 \times 10^{-5}$	0.22

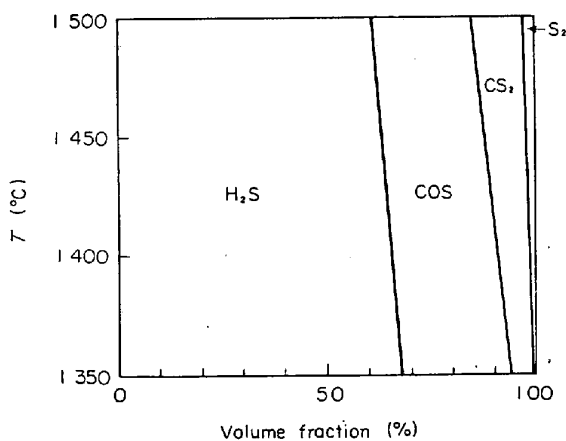


Fig. 3. Existence range of gaseous sulphur compounds.

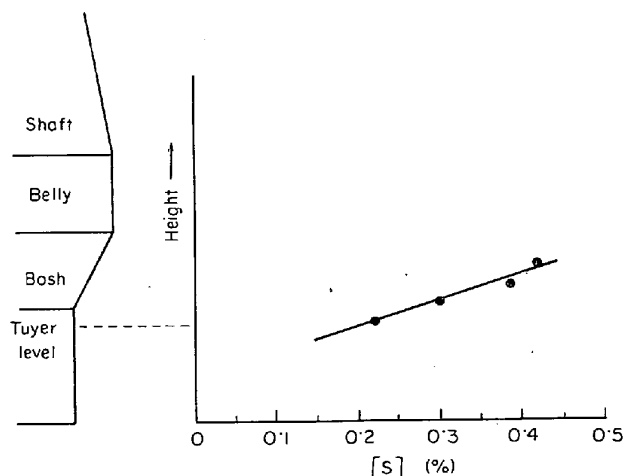


Fig. 4. Equilibrium value of  $\underline{S}$  along the longitudinal axis in blast furnace.

過程で脱硫作用を受けることを示唆している。炉内からの採取試料が炉内現象を正しく反映しているとするれば, 脱硫はきわめてすみやかに進行していることになり, 気相反応が関与する可能性を示唆している。

## 2.2 考察

### 2.2.1 溶鉄中 Si の影響

2.1 で行なつた計算においては溶鉄中の Si 濃度の影響を考慮しなかつたが, 溶鉄が羽口水準に到達するまでに数%の Si が溶解しているとする<sup>1)~3)</sup>, (5) 式は (5)' 式に書き換えなければならない。

$$\log f_S = 0.24 \times [\%C] + 0.066 \times [\%Si] \dots (5)'$$

1 450°C および 1 500°C における溶鉄中 Si 濃度をそれぞれ 3% と仮定すれば, 溶鉄中 S 濃度を表わす式として,

$$\begin{aligned} \log [\% S] &= \frac{1}{2} \log p_{S_2} + 1.69 \quad (1 450^\circ\text{C}) \\ &= \frac{1}{2} \log p_{S_2} + 1.46 \quad (1 500^\circ\text{C}) \end{aligned} \dots (6)$$

が得られる。たとえば, 1 450°C と 1 500°C において  $P_T=3.0 \text{ atm}$ ,  $p_{CO}=1.0 \text{ atm}$  および  $p_{H_2}=0.12 \text{ atm}$  とした場合の S 平衡濃度はそれぞれ 0.21% と 0.14% になる。Fig. 5 に S 平衡濃度に対する Si の影響を示した。同図から明らかなように, 溶鉄中の Si 濃度が高くなると S 濃度は低値側に移行するから現行の高炉内では Fig. 4 に示した値よりも低値になるはずである。

### 2.2.2 気相が関与する溶鉄の脱硫

シャフト部で FeS の形<sup>3)</sup>で鉄に吸収された S は, 鉄が溶融した時点では  $\underline{S}$  としてかなり高濃度になると考えられる<sup>1)</sup>。

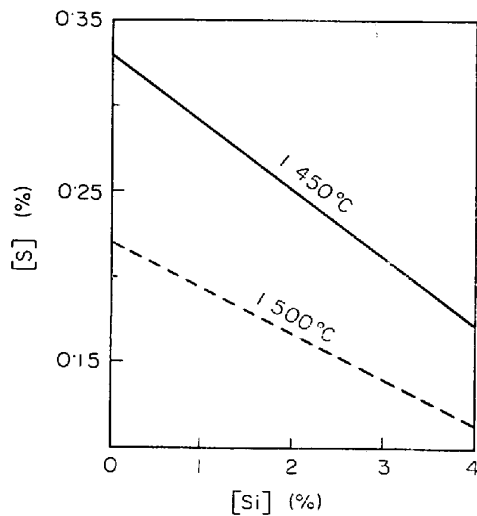
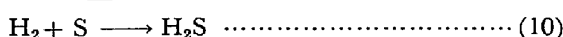
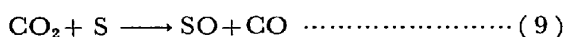
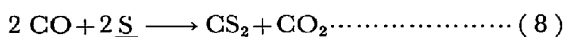
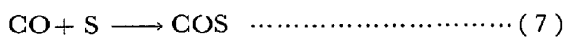


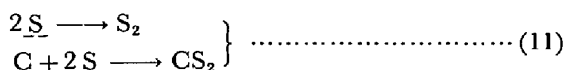
Fig. 5. The effect of  $\underline{\text{Si}}$  on sulphur content in metal.

さきに述べたように羽口水準に接近するにつれ溶鉄中 S の平衡濃度は低値にならなければならず、当然この過程で脱硫作用があるはずで、炉内現象としても認められている<sup>1)2)</sup>。この脱硫反応としてはスラグ-メタル反応とガス-メタル反応が考えられるが、さきに述べたように、ベリー、ボッシュ部でのスラグ中の FeO 濃度は数%以上にもなっており、スラグ-メタル反応のみでは有効な脱硫が行なわれないと考えられる。したがって、ガス-メタル反応による脱硫の可能性を考える必要がある。

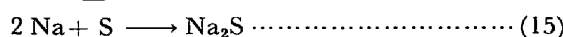
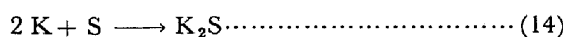
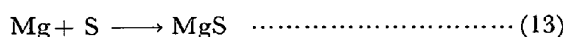
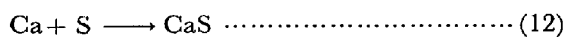
まず、CO、CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> などによる脱硫反応として、



などが考えられ、



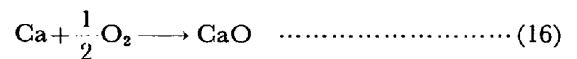
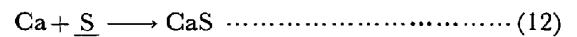
の可能性もあるが、さらに、炉床部の高温、低酸素分圧の条件下ではアルカリ土類金属、アルカリ金属などの蒸気が発生する可能性があるから (3 章以下参照)、



による脱硫も考慮する必要がある\*。したがって、ここではアルカリ金属とアルカリ土類金属による脱硫の可能性について考察する。いま、つぎの 2 つの反応を例にと

\* このほか SiO、TiO ガスによる脱硫反応も考えられるが、省略する。

ると、



(12)、(16)の反応によつて規制される Ca ガスのある温度における分圧は (17)、(18) で表わされる。

$$p_{\text{Ca}} = \frac{a_{\text{CaS}}}{a_{\text{S}} \cdot K_{\text{CaS}}} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$p_{\text{Ca}'} = \frac{a_{\text{CaO}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot K_{\text{CaO}}} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ここに  $K$  は平衡定数である。ここで、もし  $p_{\text{Ca}'} > p_{\text{Ca}}$ 、すなわち、

$$\frac{a_{\text{CaO}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot K_{\text{CaO}}} > \frac{a_{\text{CaS}}}{a_{\text{S}} \cdot K_{\text{CaS}}} \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$\therefore \frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{S}}}{a_{\text{CaS}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} > \frac{K_{\text{CaO}}}{K_{\text{CaS}}} \quad \dots\dots\dots (20)$$

が成立していれば、Ca ガスによる脱硫が可能である。同様にして

$$\frac{a_{\text{MgO}} \cdot a_{\text{S}}}{a_{\text{MgS}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} > \frac{K_{\text{MgO}}}{K_{\text{MgS}}} \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$\frac{a_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot a_{\text{S}}}{a_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} > \frac{K_{\text{Na}_2\text{O}}}{K_{\text{Na}_2\text{S}}} \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$\frac{a_{\text{K}_2\text{O}} \cdot a_{\text{S}}}{a_{\text{K}_2\text{S}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} > \frac{K_{\text{K}_2\text{O}}}{K_{\text{K}_2\text{S}}} \quad \dots\dots\dots (23)$$

が成立すれば、溶鉄中の  $\underline{\text{S}}$  は Mg(g)、K(g)、Na(g)

Table 3. Thermodynamic data<sup>7)</sup> used for the calculation of  $K_{\text{MO}}/K_{\text{MS}}$ .

$\text{Ca} + \underline{\text{S}} = \text{CaS}, \Delta G^0 = -100\,580 + 20.64T$	
$\log K_{\text{CaS}} = \frac{21\,985}{T} - 4.51$	(24)
$\text{Ca} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CaO}, \Delta G^0 = -152\,850 + 25.78T$	
$\log K_{\text{CaO}} = \frac{33\,410}{T} - 5.63$	(25)
$\text{Mg} + \underline{\text{S}} = \text{MgS}, \Delta G^0 = -100\,980 + 41.97T$	
$\log K_{\text{MgS}} = \frac{22\,072}{T} - 9.17$	(26)
$\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{MgO}, \Delta G^0 = -174\,750 + 49.09T$	
$\log K_{\text{MgO}} = \frac{38\,197}{T} - 10.73$	(27)
$2\text{Na} + \underline{\text{S}} = \text{Na}_2\text{S}, \Delta G^0 = -119\,590 + 64.73T$	
$\log K_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{26\,140}{T} - 14.15$	(28)
$2\text{Na} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}, \Delta G^0 = -148\,000 + 75T^{12)}$	
$\log K_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{32\,350}{T} - 16.39$	(29)

Table 4.  $K_{MO}/K_{MS}$  at each temperature.

Temp. (°C)	$K_{CaO}/K_{CaS}$	$K_{MgO}/K_{MgS}$	$K_{Na_2O}/K_{Na_2S}$
1 350	$8.3 \times 10^5$	$2.4 \times 10^8$	$3.8 \times 10$
1 400	$5.1 \times 10^5$	$1.2 \times 10^8$	$3.0 \times 10$
1 450	$3.2 \times 10^5$	$6.3 \times 10^7$	$2.4 \times 10$
1 500	$2.1 \times 10^5$	$3.9 \times 10^7$	$1.9 \times 10$

などにより脱硫される可能性がある。熱力学的な数値が存在するものについて検討すると以下ようになる。まず、 $K_{MO}/K_{MS}$  を Table 3 の諸式を用いて計算すると Table 4 を得る。

つぎに  $a_{MO} \cdot a_S / a_{MS} \cdot p_{O_2}^{1/2}$  の計算であるが、スラグ中の  $a_{MO}$ ,  $a_{MS}$  の評価が困難である。ここで、ベリー、ボッシュ部でのスラグ組成として CaO:~30%, SiO<sub>2</sub>:~40%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:~20% および MgO:~5% と仮定すると、 $a_{CaO}$ ,  $a_{MgO}$  は  $10^{-2}$  のオーダーである。 $a_{MgS}$ ,  $a_{CaS}$ ,  $a_{Na_2O}$ ,  $a_{Na_2S}$  などについては各成分のモル分率に等しいと仮定すると、これらも  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  程度である。したがって、 $a_{MO}/a_{MS} \approx 1 \sim 10$  となる。 $a_S$  については溶鉄中の C 濃度, S 濃度を Table 5 のように仮定して計算し、 $p_{O_2}$  は Boudouard 平衡により規制される値とする。このようにして計算した  $a_{MO} \cdot a_S / a_{MS} \cdot p_{O_2}^{1/2}$  を Table 5 に一括する。

Table 4 と Table 5 を比較すると、すべての場合について、

$$\frac{a_{MO} \cdot a_S}{a_{MS} \cdot p_{O_2}^{1/2}} > \frac{K_{MO}}{K_{MS}}$$

が成立している。したがって、炉下部の溶融帯においてはアルカリ金属とアルカリ土類金属蒸気による溶鉄の脱硫の可能性が十分ある。

2.2.3 炉床湯だまり部での S の分配

高炉での実績を例にとつて考察する。昭和 39 年 9 月に川崎製鉄千葉第 1 高炉においてドロマイト添加による高炉内脱硫試験が実施されたが<sup>9)</sup>、その際のデータを Table 6 に一括する。

ところで、一般に高炉から排出されるスラグ中には平均して 0.3%, あるいはそれ以上の FeO が含まれている<sup>14)</sup>。スラグ中に FeO が含まれている場合の (S)/ $a_S$  は (30) 式で表わされる<sup>5)6)</sup>。

Table 6. Operation data of desulphurization test with dolomite addition<sup>9)</sup>.

	A, Normal operation	B, Dolomite addition operation
C (%)	4.57	4.55
Si (%)	0.71	0.72
Mn (%)	0.69	0.51
P (%)	0.15	0.17
S (%)	0.032	0.021
$f_s$	13.8	13.6
$a_S$	0.44	0.29
(SiO <sub>2</sub> ) %	35	34
(CaO) %	44	40
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	17	16
(MgO) %	4	10
log $C_S^{5)6)}$	-3.8	-3.7
(S) %	1.11	1.26
(S)/ $a_S$	2.50	4.30

\*  $C_S$ : Sulphide capacity.

$$\log \frac{(S)}{a_S} = \left( \frac{5543}{T} - 1.43 \right) + \log C_S + \log \frac{a_{Fe}}{a_{FeO}} \dots \dots \dots (30)$$

ここで  $a_{Fe} = 0.9$ , また  $a_{FeO} \approx N_{FeO}$  とすると<sup>5)6)</sup>,  $a_{FeO} = 2.5 \times 10^{-3}$  となるが、これらの値と  $T = 1773 K$  (1500°C) を (30) 式に代入すると、通常操業 A とドロマイト添加操業 B に関する (S)/ $a_S$  はつぎの値になる。

	計算 (S)/ $a_S$	実績 (S)/ $a_S$
A	2.82	2.50
B	3.55	4.30

つまり、ドロマイト添加操業の場合には S 分配平衡値を越した値としての (S)/ $a_S$  になっているとみなせば、このことは溶鉄の脱硫がスラグ-メタル反応のみによつて行われているのではないことを示唆している。すなわち、MgO 装入量が増加したことにより  $a_{MgO}$  が上昇し、高温低酸素分圧下で Mg ガスがより多量に発生して脱硫に寄与したためと考えることもできる。もちろん、炉床湯だまり部にあるスラグの粘性が低下してスラグ中の S の拡散速度が速くなるための寄与も重要な意味をもっている。

2.2.4 炉床におけるスラグ-メタル反応による脱硫の意義

これまでとくに気相が関与する脱硫にのみ重点をおいて考察したが、炉床におけるスラグ-メタル反応の意義

Table 5.  $a_{MO} \cdot a_S / a_{MS} \cdot p_{O_2}^{1/2}$  at each temperature.

Temp. (°C)	C (%)	$f_s$	S (%)	$a_S$	$p_{O_2}^{1/2}$	$a_{MO} \cdot a_S / a_{MS} \cdot p_{O_2}^{1/2}$
1 350	3.5	6.92	0.4	2.78	$4.5 \times 10^{-9}$	$6.0 \times 10^{8-9}$
1 400	3.9	8.42	0.3	2.52	$7.1 \times 10^{-9}$	$3.5 \times 10^{8-9}$
1 450	4.2	10.1	0.2	2.02	$8.9 \times 10^{-9}$	$2.2 \times 10^{8-9}$
1 500	4.5	12.0	0.1	1.20	$9.6 \times 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{8-9}$

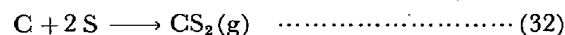
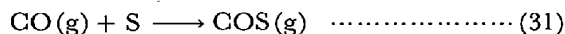
について検討する。

上述したように、溶鉄中の S は羽口水準までにその大半が脱硫されるが、その脱硫率は出銑口レベルとほとんど等しい場合と<sup>1)2)</sup>必ずしもそのレベルに達していない場合とがある<sup>1)2)10)</sup>。後者の場合には前者に比較して炉床部におけるスラグ-メタル反応がとくに重要な意味をもっている。この羽口水準以下でのスラグ-メタル反応による脱硫は銑鉄の品質を左右する意味からも重要である。これは“仕上げ”脱硫と考えることができようが、その機構は溶鉄がスラグ層を滴下する場合と、炉床でのスラグ-メタル静止層の2つである。問題はこの最終の過程でいかに脱硫率をたかめるかにある。熱力学的には sulphide capacity,  $C_S$  が高く、かつ FeO 含有量の低いスラグを得ることであり、速度論的には S の拡散速度、あるいは反応、 $\underline{S} + 2e \rightarrow (S^{2-})$  の促進である。いずれの場合にも、スラグ中の FeO 含有量はスラグ-メタル反応としての脱硫反応を左右する一因子である。現段階において明確にすべき問題点はスラグ中 FeO 濃度の正確な値である。これが明らかになれば熱力学的にも、速度論的にもより定量的な議論が可能となる。以上のようにスラグ-メタル反応としての脱硫反応についてはひきつづき研究が望まれると同時にかかる観点に立つて高炉内からのより正確な試料採取が必要である。

### 3. 炭素飽和溶鉄中 S の気相を介した脱硫反応速度

#### 3-1 CO-Ar 気流中での脱硫

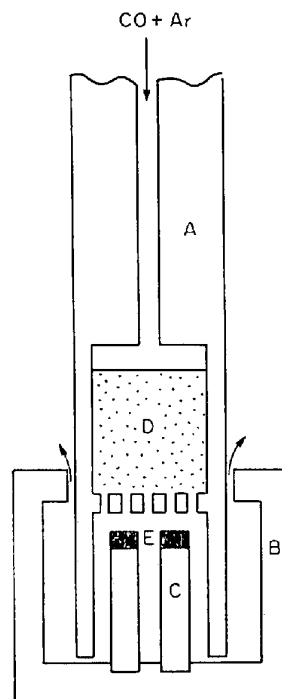
2章の熱力学的考察において気相を介した溶鉄の脱硫の可能性について述べた。その際、とくに高炉内下部の強還元性雰囲気下で発生するアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の蒸気による脱硫を強調したが、この領域において溶鉄は炭素で飽和され、かつ周囲の気体は Boudouard 平衡にあると考えられる。したがって上部金属蒸気が存在しない状態においても



などの反応による脱硫の可能性を考慮する必要がある。本節では CO-Ar 気流中における炭素飽和溶鉄の脱硫について述べる。

##### 3-1-1 実験方法

実験装置の概略を Fig. 6 に示す。内径 5 mm, 外径 8 mm, 深さ 5 mm のグラファイト・ルツボに 0.55 g の炭素飽和, S 濃度 0.82% の鉄を入れ所定温度に加熱溶融する。この溶鉄表面に CO-Ar 混合ガスを 0.4 Nl/min (9 cm/sec) の流量で吹きつける。CO 分圧は 0,



A : graphite tube  
B : graphite crucible  
C : graphite crucible  
D : graphite granules  
E : iron melt

Fig. 6. Schematic diagram of experimental apparatus.

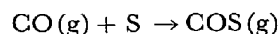
0.14, 0.50, 0.70 および 1.00 atm の 5 水準とした。なお、溶鉄表面に達するガスはグラファイト層を通過するので Boudouard 平衡に達しているものと考えた。溶鉄中 S 濃度の変化は所定時間反応させた試料を急冷し、クーロン滴定法により決定した。溶鉄表面、底面間での S の濃度差はなかつた。実験温度は 1485, 1535, 1575 および 1635°C の 4 水準とした。

##### 3-1-2 実験結果

Fig. 7 および 8 に 1535°C における CO 分圧の影響と各温度での脱硫速度の変化を示した。Fig. 8 に示した実験での CO 分圧は 1 atm である。なお、Fig. 9 に炭素を含有しない溶鉄の Ar 気流中における脱硫の状況を示したが、ほとんど脱硫現象は認められない。この場合に用いたルツボは純アルミナ・ルツボで、寸法は黒鉛ルツボと同じである。また初期 S 濃度は 0.64 と 0.24% の 2 水準とした。

##### 3-1-3 考察

まず Fig. 7 より  $p_{\text{CO}}$  は脱硫速度にほとんど影響を与えていないことがわかる。したがって CO の関与する反応、たとえば、



による脱硫反応の寄与は無視することができる。

ところで、炭素飽和溶鉄で、しかも S 濃度が低い場合

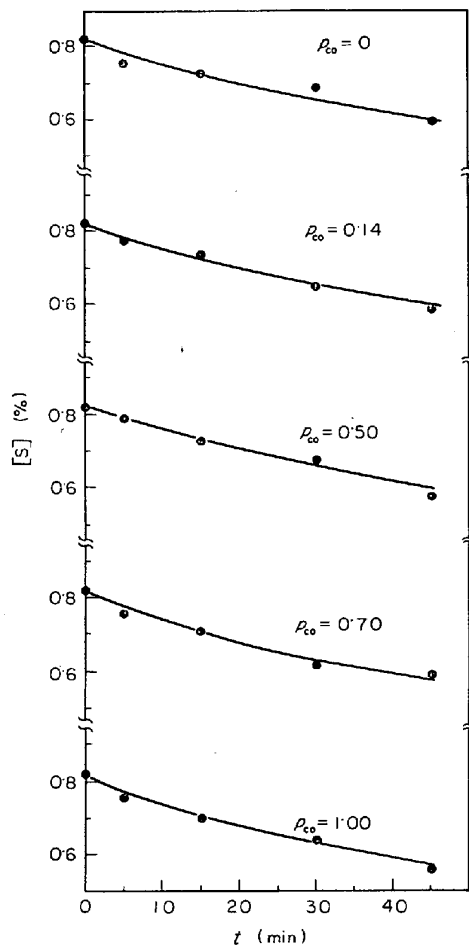


Fig. 7. The effect of  $p_{CO}$  on the desulphurization (1535°C).

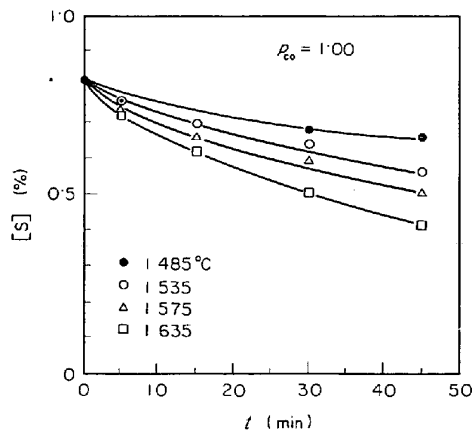


Fig. 8. The effect of temperature on the desulphurization.

のSの活量は炭素が存在しない場合の約6倍であり<sup>11)</sup>, さらに  $\%S \propto N_S$  の関係が成り立つ。したがって,

$$a_s = 6 N_S = \alpha [\%S] \dots\dots\dots (33)$$

が成立する。ここに  $\alpha$  は定数である。ここで  $a_s$  の代わりに  $[\%S]$  と時間  $t$  の関係を検討する。  $1/[\%S]$  と  $t$

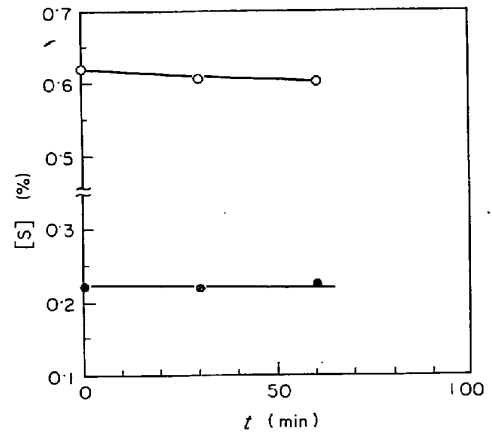


Fig. 9. The desulphurization in Ar atmosphere ( $\%C=0$ , 1615°C).

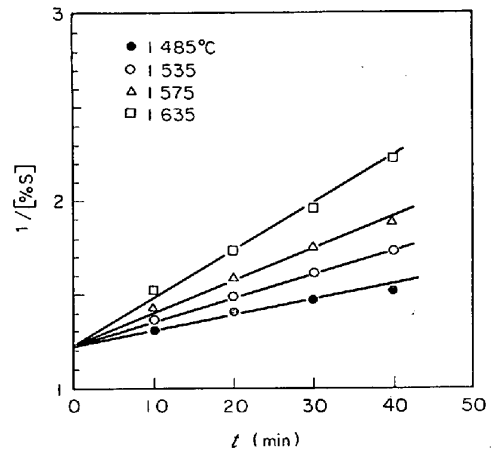


Fig. 10. The relationship between  $1/[\%S]$  and time.

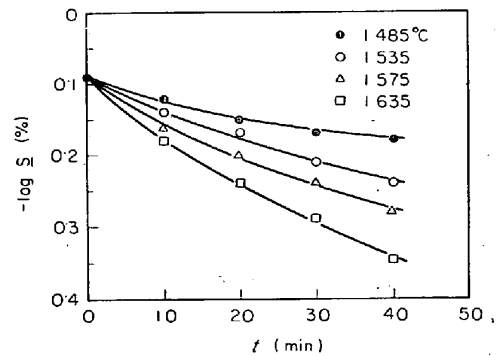


Fig. 11. The relationship between  $\log S$  and time.

との関係を Fig. 10 に,  $\log [\%S]$  と  $t$  の関係を Fig. 11 に示した. Fig. 10 によると  $1/[\%S]$  と  $t$  の間には直線関係が成立しており, この脱硫反応が2次反応として進行していることが示唆されている. またこの反応がS濃度に関して1次ではないことは Fig. 11 において  $\log [\%S]$  と  $t$  の間に直線関係で成立していないことに

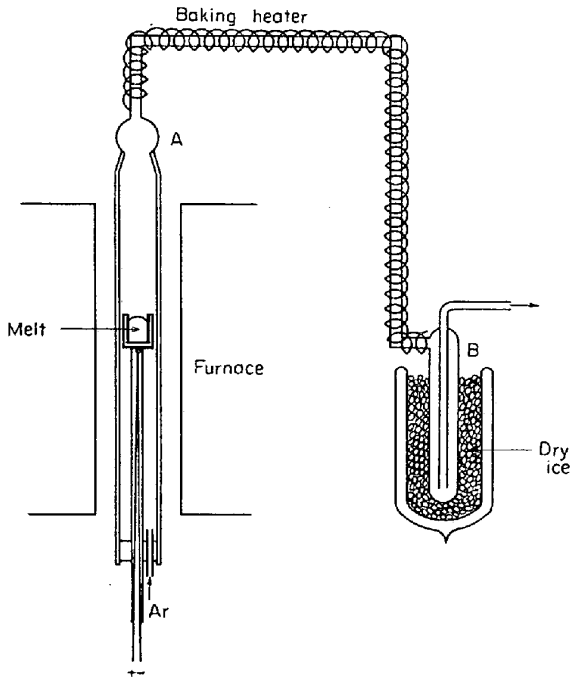
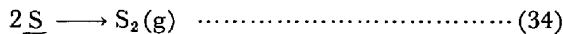


Fig. 12. Schematic diagram of condenser.

よつて裏づけられる。さて、脱硫反応が S 濃度に関して 2 次であることは S が



あるいは



により脱硫されていることを暗示している。

そこで気相に移行している物質を確認する目的で Fig. 12 に概略的に示したコンデンサーを作り、凝縮した物質を X 線回折装置と質量分析器を用いて同定した。図において A 部の温度は 70~80°C、電熱線を巻いてある部分の温度は約 120°C であるが、A 部には黄色を帯びた微粒の固相が凝縮し、ドライ・アイスで冷却した B 部には肉眼で認めることのできる凝縮相はなかつた。A 部に凝縮した物質は X 線回折により斜方晶の硫黄であることを確認した。さらに B 部にも微量の凝縮が存在することを想定し、質量分析器を用いて検討したが S 化合物を検出することはできなかつた。したがつて、本系において溶鉄から気相に移行する S 化合物の大半は S<sub>2</sub> ガスであり、CS<sub>2</sub> の寄与は小さいものと推定される。しかし、ここでは一応反応(34)および(35)の併発反応で脱硫反応が進行しているものとして考察をすすめる。

さて、この実験においては a<sub>c</sub>=1 であるから、脱硫反応速度式は(34)および(35)のいずれについても形成上同一であり、

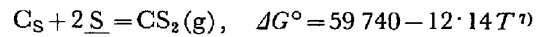
$$-\frac{d[\%S]}{dt} = k[\%S]^2 \dots\dots\dots (36)$$

Table 7. Pressure of S<sub>2</sub> and CS<sub>2</sub> gas at equilibrium with S and C.  
(S=0.82%, C=saturation)

Temp. (°C)	p <sub>S<sub>2</sub></sub> (atm)	p <sub>CS<sub>2</sub></sub> (atm)
1 485	7.2 × 10 <sup>-5</sup>	4.2 × 10 <sup>-4</sup>
1 535	1.2 × 10 <sup>-4</sup>	6.7 × 10 <sup>-4</sup>
1 575	1.7 × 10 <sup>-4</sup>	9.7 × 10 <sup>-4</sup>
1 635	3.0 × 10 <sup>-4</sup>	1.6 × 10 <sup>-3</sup>

で表現できる。

S<sub>2</sub> あるいは CS<sub>2</sub> は溶鉄バルク中、溶鉄-黒鉛ルツボ界面あるいは溶鉄表面で生成すると考えられる。しかし、溶鉄バルク中あるいは溶鉄-黒鉛ルツボ界面での気泡生成は以下の考察により否定される。すなわち、上記箇所で生成した気泡が気相中に移行しうするためには S<sub>2</sub> あるいは CS<sub>2</sub> の圧力が気相圧力より大きくななければならない。ところが溶鉄中の C, S と平衡する S<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> 分圧を計算すると以下に示すよう本実験条件下での気体圧 (1 atm) よりはるかに小さい。



を用い S=0.82%, C=飽和として計算した平衡 S<sub>2</sub> および CS<sub>2</sub> 圧を Table 7 に一括した。

したがつて、溶鉄表面と底面で S 濃度差がないことから溶鉄中の S の拡散抵抗を無視すると、この脱硫反応における反応抵抗は溶鉄表面における S<sub>2</sub> あるいは CS<sub>2</sub> の生成反応抵抗と、これらの気体が気-液境膜内を移動する際の物質移動抵抗が直列に接続した形と考えることができる。

ここで、S<sub>2</sub> を例にとれば全反応抵抗は以下の 4 段階と考えることができる。

- (i) 溶鉄バルク中 S の溶鉄表面への拡散
- (ii) 溶鉄表面での S<sub>2</sub> (吸着 S<sub>2</sub>) の生成
- (iii) 吸着 S<sub>2</sub> の脱着
- (iv) 溶鉄表面で生成した S<sub>2</sub> ガスの気相バルク中への移動

いま(i)の抵抗は無視し、さらに溶鉄表面の S の溶鉄バルク中の S との間、および吸着 S<sub>2</sub> と溶鉄表面近傍にある S<sub>2</sub> ガスとの間には平衡が成立しているとすれば、

$$S_S = K[\%S] \dots\dots\dots (37)$$

$$S_{S_2} = K' p_{S_2,S} \dots\dots\dots (38)$$

が成り立つ。ここに S<sub>S</sub>: 溶鉄表面に吸着した S, S<sub>S<sub>2</sub></sub>: 溶鉄表面に吸着した S<sub>2</sub>, p<sub>S<sub>2</sub>,S</sub>: 溶鉄表面近傍の S<sub>2</sub> ガス分圧, K, K': 定数である。以上から(ii)および(iv)の抵抗のみを考えると脱硫速度は



$$-\frac{d[\%S]}{dt} = k_2 \cdot S_S^2 - k_{-2} \cdot S_{S_2} \dots (39)$$

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = k_4 (p_{S_2,S} - p_{S_2,b}) = k_4 \cdot p_{S_2,S} \dots (40)$$

で表現できる。ここに、 $p_{S_2,b}$  は気相バルク中の  $S_2$  ガス分圧である。(39)および(40)式を等しいとおき、(37)および(38)式を代入すると、

$$p_{S_2,S} = \frac{k_2 \cdot K^2}{k_4 + k_{-2} \cdot K'} [\%S]^2 \dots (41)$$

を得る。これを(40)式に代入して変形すると

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{1}{\frac{\beta}{k_2} + \frac{\gamma}{k_4}} [\%S]^2 \dots (42)$$

が成立する。ここに  $\beta = 1/K^2$ ,  $\gamma = k_{-2} \cdot K' / k_2 \cdot K^2$  である。(42)式から  $S_2$  生成抵抗と  $S_2$  のガス-溶鉄境膜内移動抵抗は直列に接続していることが明らかである。

さて、ここで見かけの速度定数  $k$  を Fig. 10 の直線の勾配から求め Table 8 に一括した。

$k$  の温度依存性を Fig. 13 に示す。図中の直線からえられた見かけの活性化エネルギーは 46 kcal/mol である。しかし  $k = 1 / (\beta/k_2 + \gamma/k_4)$  の内訳の評価はたとえば物質移動係数がえられたとしても  $K$  あるいは  $K'$  の具体的な数値が不明で困難である。

ここで RANZ-MARSHALL の式<sup>12)</sup>を用いることができるとして  $CS_2$  の物質移動係数を計算し、その温度依存性を Fig. 14 に示した。図中の直線の勾配からえられた

Table 8. Apparent rate constant,  $k$ .

Temp. (°C)	$k$ (% <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )
1 485	$8.32 \times 10^{-3}$
1 535	$1.32 \times 10^{-2}$
1 575	$1.66 \times 10^{-2}$
1 635	$2.40 \times 10^{-2}$

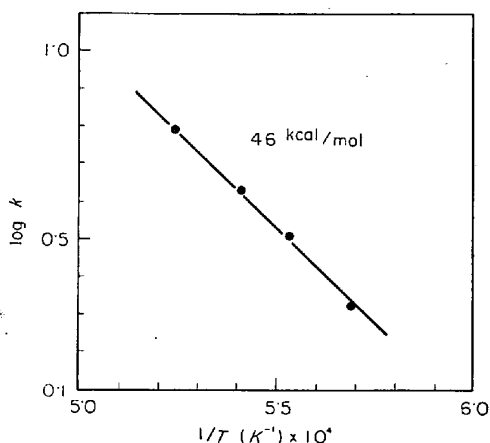


Fig. 13. The temperature dependence of  $k$ .

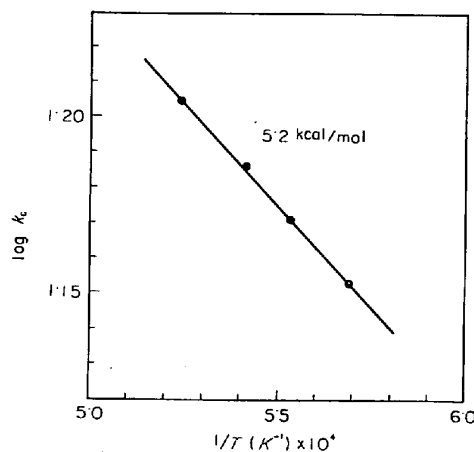


Fig. 14. The temperature dependence of mass transfer coefficient.

活性化エネルギーは約 5 kcal/mol である。この活性化エネルギーが見かけの活性化エネルギーの中で占める割合がどの程度であるかは不明だが、物質移動抵抗の寄与をまったく無視できないことは以下の実験からもうかがえる。すなわち 1 535°C においてガス流速を 0.4 および 0.8 N l/min とした場合の 15 および 30 min 後の溶液中の S 濃度は

	15 min	30 min
0.4 N l/min	0.69%	S = 0.64%
0.8 N l/min	0.67%	S = 0.63%

であり物質移動抵抗の寄与を示している。

なお、物質移動係数の評価においては  $S_2$  の物理定数が欠如しているため  $CS_2$  を用いたが、本系では  $S_2$  の寄与が大きいことに留意する必要がある。

### 3.2 Mg ガス存在下での脱硫

本節ではアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属蒸気による溶鉄の脱硫の可能性を確認する目的で、一例として Mg ガスによる脱硫実験の結果を述べる。熱力学的計算によれば高炉内下部の強還元性雰囲気では多数の金属蒸気が発生する可能性があり、なかでも Na, K, Zn, Pb および Mg などの蒸気圧はかなり大きな値になりうることをわかっている。本節では比較的容易に実験的にガスとして得やすい Mg ガスを取りあげた。

#### 3.2.1 実験方法

実験装置はほぼ Fig. 6 と同じであるが、黒鉛粒が入っている反応容器中には MgO と黒鉛粒の混合物を入れ、その上下を黒鉛粒層ではさむ形にした。MgO と黒鉛の混合物の粒度は 35~65 mesh で、混合重量比は 1:1 とした。実験方法はつぎのとおりである。Fig. 6 の場合と同一のルツボに炭素飽和、S 濃度 0.82% の鉄 0.55 g を入れ所定温度に加熱する。温度は 1 515, 1 570,

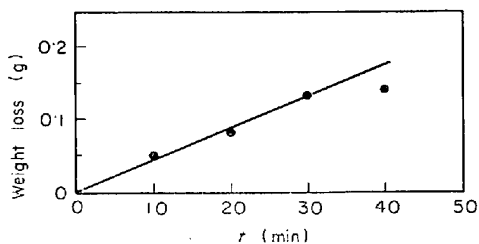


Fig. 15. The relationship between weight loss of C-MgO mixture and time (1570°C).

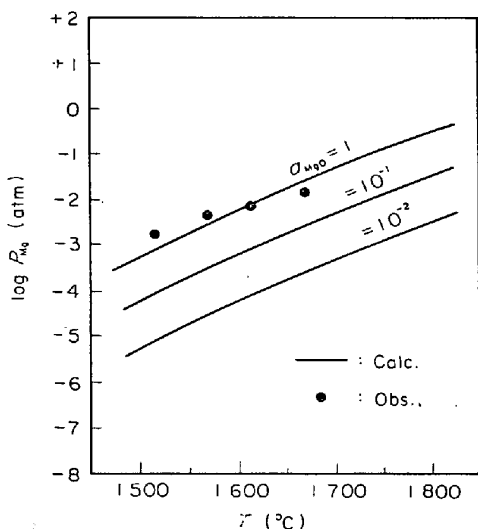


Fig. 16. The temperature dependence of  $p_{Mg}$ .

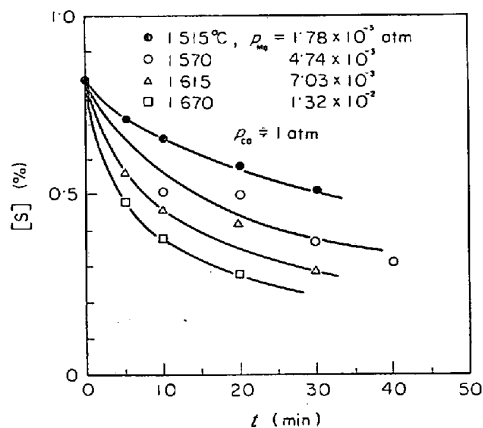
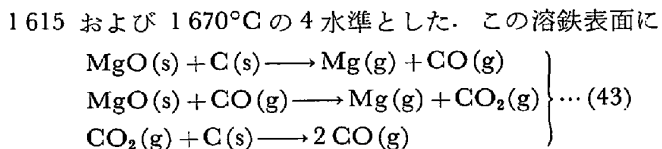


Fig. 17. The effect of temperature on the desulphurization.



の反応により発生した Mg ガスをキャリアー・ガス CO とともに吹きつける. ガス流量は 0.4 Nl/min (~9 cm/sec) である. Mg ガス分圧が実験中ほぼ一定に保たれていることは Fig. 15 から明らかである. なお, Mg ガス分圧は MgO と黒鉛粒混合物の重量減少量とガス流量とから計算した. また, Mg ガス分圧が平衡値に達していることは Fig. 16 からうかがえる. ところで MgO 生成の標準自由エネルギー変化は

$$\Delta G^\circ = -181\,600 - 7.37T \log T + 75.7T^{1/3} \quad (1\,380 \sim 2\,500\text{K})$$

で与えられ, その精度は  $\pm 3$  kcal である. 上式を用いて計算した  $\Delta G^\circ_{\text{calc}}$  と実験的にえられた  $p_{Mg}$  が平衡値であると仮定してえた  $\Delta G^\circ_{\text{obs}}$  およびその差  $|\Delta G^\circ_{\text{calc}} - \Delta G^\circ_{\text{obs}}|$  を Table 9 に一括した.

表から実験的にえられた  $p_{Mg}$  は平衡値であるとしてすることができる.

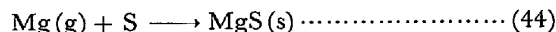
溶鉄中 S 濃度の変化は所定時間反応を行なわせた溶鉄を急冷し, クーロン滴定法により分析決定した. この場合溶鉄表面と底面間の S 濃度差は認められなかった.

### 3.2.2 実験結果

各温度における結果を Fig. 17 に示した. 所定時間反応させた試料表面を観察すると, 若干黄色味を帯びた白色の凝縮相が鉄表面上をおおっていた. この凝縮相は X 線回折の結果, MgS であることを確認した.

### 3.2.3 考察

3.1 節での実験結果および本実験において溶鉄表面に生成した凝縮相が MgS であることを考慮すると, 本実験条件下での脱硫反応は反応 (34) あるいは (35) および式 (44) に示す反応の併発によつていられる.



したがつて反応速度式は総括的には

$$-V_{S,1} = k[\%S]^2 \dots (45)$$

$$-V_{S,2} = k' \cdot p_{Mg} \cdot [\%S] \dots (46)$$

の和である (47) 式により表現できると仮定する.

Table 9. The calculated and observed value of free energy change of the MgO formation. (kcal)

Temp. (°C)	$p_{Mg,obs.}$ (atm)	$K_{obs.}$	$\Delta G^\circ_{obs.}$	$\Delta G^\circ_{calc.}$	$ \Delta G^\circ_{calc.} - \Delta G^\circ_{obs.} $
1515	$1.75 \times 10^{-3}$	$4.02 \times 10^{10}$	-86.8	-89.1	2.3
1570	$4.74 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{10}$	-84.9	-86.4	1.5
1615	$7.03 \times 10^{-3}$	$6.38 \times 10^9$	-84.7	-84.3	0.4
1670	$1.32 \times 10^{-2}$	$2.85 \times 10^9$	-84.1	-81.6	2.5

Table 10. Initial rates (%/min).

Temp. (°C)	$-V_{s,t}$	$-V_{s,1}$	$-V_{s,2}$
1 515	$2.70 \times 10^{-2}$	$8.80 \times 10^{-3}$	$1.82 \times 10^{-2}$
1 570	$5.32 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-2}$	$4.24 \times 10^{-2}$
1 615	$8.70 \times 10^{-2}$	$1.55 \times 10^{-2}$	$7.15 \times 10^{-2}$
1 670	$1.43 \times 10^{-1}$	$2.45 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-1}$

Table 11. Rate constant,  $k'$  and  $k''$ .

Temp. (°C)	$k'$ (1/min·atm)	$k''$ (%/min·atm)
1 515	12.7	10.4
1 570	10.9	8.9
1 615	12.4	10.2
1 670	10.9	8.9

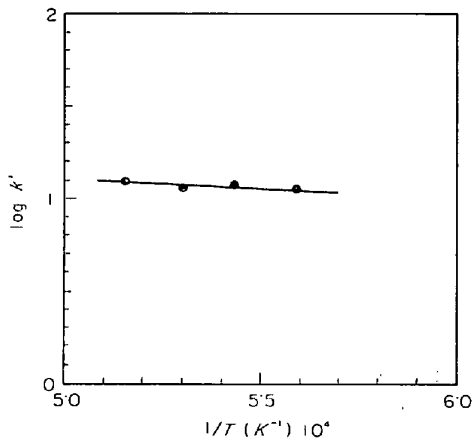


Fig. 18. The temperature dependence of  $k'$ .

$$-V_{s,t} = k[\% S]^2 + k' \cdot p_{Mg} \cdot [\% S] \dots\dots (47)$$

ここで時間とともに凝縮相が介在してくるため全時間域にわたる解析は困難であり、反応初期のみについて解析する。まず(47)式で表わされる総括の初期速度を Fig. 17 の曲線を 3 次式に近似することによつて求める。さらに 3.1 節の結果を用いて(45)式による初期速度を求め、以上 2 つの初期速度から(46)式による初期速度を算出する。結果を Table 10 に一括した。

$p_{Mg}$  と  $[\% S]$  を考慮して求めた  $k'$  を Table. 11 に一括した。

Fig. 18 に  $k'$  の温度依存性を示す。図から  $k'$  はほとんど温度に依存しないことが明らかであるが最小自乗法によつて求めた見かけの活性化エネルギーは約 5 kcal/mol である。したがつて本実験条件下においては(56)の化学反応はきわめて速く、反応は気-液境膜内の Mg の移動が律速になっているものと考えられる。したがつて、(47)式右辺の第 2 項は  $k'' \cdot p_{Mg}$  となる。 $k''$  を Table 11

に一括した。

以上の実験結果から Mg ガスによる脱硫速度は非常に速く、Mg ガスの分圧が大きい場合にはすみやかな脱硫が期待される。

#### 4. 炉内における S の移行経路について

前章までは気相が関与する脱硫反応の寄与の重要性を論じたが、本章では鉄の S 吸収およびスラグ-メタル反応による脱硫も含めて炉内における S の移行経路を考察する。Fig. 19 に移行経路を概念図として示した。図から明らかなように高炉内における脱硫反応には気相が重要な役割を果たしているが、CS<sub>2</sub>, S<sub>2</sub> による脱硫反応は必ずしも脱硫反応として取扱うことができない。つまり、これらのガスは再び金属鉄との反応により鉄中に S を移行させる可能性があるからである。したがつて高炉内に装入された S の一部は CS<sub>2</sub>, S<sub>2</sub> などの気体化合物として炉内を循環していると考えらるべきであろう。他方、気体金属による溶鉄の脱硫は明らかに脱硫反応の役割を果たしている。これは高炉内において MgS, CaS, K<sub>2</sub>S などから解離生成する S<sub>2</sub> 分圧がきわめて小さいことに起因する。たとえば 1 500°C において MgS から解離する S<sub>2</sub> ガス分圧は約 10<sup>-12</sup> atm である。これら硫化物はスラグ中に吸収されることによりさらに安定化して炉外に排出される。

#### 5. 結 言

(1) 高炉内からの採取試料によると、溶鉄中の S はすでにペリー、ボッシュ付近から脱硫される傾向が認められる。

(2) S<sub>2</sub> ガスとの平衡という観点から溶鉄中 S の平衡濃度を計算すると、ペリー部から羽口水準にむかつて溶鉄中 S は減少する傾向にあり、炉内の現象と傾向は一致する。

(3) ペリー、ボッシュ部におけるスラグ中 FeO 含有量は一般に数%以上に達しており、スラグの脱硫能はきわめて低下している。したがつて、この領域においての脱硫はスラグ-メタル反応のみでは効果的に進行しないものと考えられる。

(4) 熱力学的には溶鉄中の S は気相脱硫される可能性をもっており、その脱硫剤の気相としては、H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Na, K, Zn, Ca および Mg などが考えられる。

(5) スラグ中の MgO の増加は溶鉄の脱硫率の向上をもたらすが、これはスラグの粘性低下による寄与以外に Mg ガス分圧上昇による効果と考えることもできる。

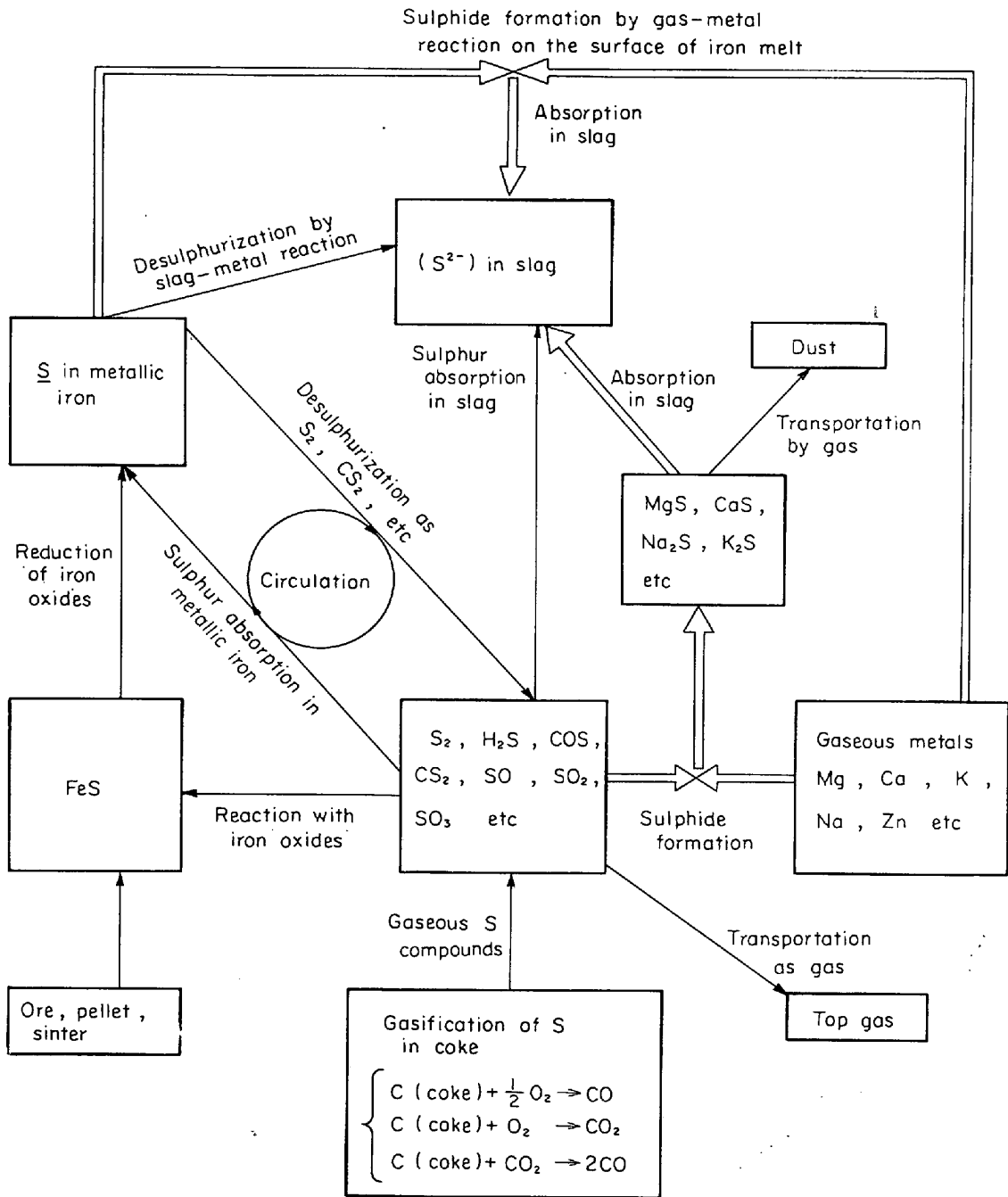


Fig. 19. The schematic diagram of sulphur transportation in blast furnace.

(6) スラグ中の FeO を考慮に入れると、現行高炉で認められる (S)/s は平衡値を越している場合があり、脱硫反応としてガス-メタル反応の存在の可能性を示唆している。

(7) 炉床湯だまり部でのスラグ-メタル反応による脱硫反応は“仕上げ”脱硫として重要な意義をもっている。

(8) CO-Ar 気流中で炭素飽和溶鉄の脱硫実験を行なった結果、溶鉄中の S は S<sub>2</sub> あるいは CS<sub>2</sub> の形で気相に移行し、とくに S<sub>2</sub> による脱硫の寄与が大きいことが

わかった。この反応の活性化エネルギーは 46 kcal/mol であつた。

(9) CO-Mg 気流中での炭素飽和溶鉄中 S は S<sub>2</sub> あるいは CS<sub>2</sub> の形で気相に移行する以外に、Mg と化合して凝縮相、MgS を生成することによつても脱硫される。MgS 生成による脱硫の活性化エネルギーは約 5 kcal/mol であり、反応の律速段階は Mg の気-液境膜内の移動と推測される。

本稿を終了するにあたり有益な討論をいただいた東北大学 選鉱製錬研究所助教授 徳田昌則博士に深謝の意

を表す.

文 献

- 1) 学振第 54 委員会提出資料 (日本鋼管, 技研), 54 委-1157 (July, 1970)
- 2) 学振第 54 委員会提出資料 (新日鉄, 技研), 54 委-1159 (July, 1970)
- 3) 学振第 54 委員会提出資料 (川崎製鉄, 技研), 54 委-1146 (Feb., 1970)
- 4) *I. P. BARDIN* (editor): "Physical and Process Metallurgy and Physicochemical Research Method" (1961)
- 5) *A. S. VENKATRADI* and *H. B. BELL*: JISI, Aug. (1969), p. 1110
- 6) *A. S. VENKATRADI* and *H. B. BELL*: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2319
- 7) *J. F. ELLIOTT*, *M. GLEISER*, and *V. RAMAKRISHNA*: "Thermochemistry for Steelmaking" Vol. II, (1963)
- 8) *H. NEUHAUS*, et al: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 1
- 9) 吉田ほか: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1736
- 10) *Yu. M. BORTS* and *I. A. KOPYRIN*: Stal in Eng., (1968), p. 462
- 11) *J. P. MORRIS* and *R. C. BUEHL*: Trans. AIME, 188 (1950), p. 317
- 12) *W. E. RANZ* and *W. R. MARSHALL*: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 173
- 13) *O. KUBASCHEWSKI*, et al: "Metallurgical Thermochemistry" 4th ed., (1967)
- 14) 学振第 54 委員会提出資料 (川崎製鉄, 技研), 54 委-1182 (Nov., 1970)