

論 文

UDC 669.046.546 : 669.046.582.3 : 541.123.28

還元性雰囲気下における熔融スラグの気相からの硫黄吸収*

佐々健介**・安藤道英***

長隆郎****・井上道雄****

Absorption of Sulphur from Gas Phase to Liquid Slags under Reducing Atmosphere

Kensuke SASSA, Michihide ANDO,
Takao CHOH, and Michio INOUE

Synopsis:

The rates of sulphur transfer from gas to liquid slags were studied under reducing atmosphere. Ar-H₂S gas mixture was introduced over those liquid slags, such as CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃, and CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags at 1550°C.

The results are as follows:

- 1) The rates of sulphur transfer from Ar-H₂S gas mixture were proportional to the partial pressure of hydrogen sulphide, and also to the flow rate of the gas mixture.
- 2) If those slags were melted in a graphite crucible, the rates of sulphur absorption of binary slags CaO-SiO₂ were higher than those of CaO-Al₂O₃ system.
- 3) The rate of sulphur absorption of ternary slags of CaO-SiO₂-Al₂O₃ system in a graphite crucible could be represented as a function of the activities of CaO and SiO₂. A linear relationship was obtained between the rate of sulphur absorption and the activity of CaO, with the activity of SiO₂ as a parameter. In addition, it was generally observed that the rates increased by increasing the activity of SiO₂ with the constant activity of CaO.
- 4) In view of other experimental results, it was also clear that the interfacial reaction between a graphite crucible and liquid slags would have some influences on the rates of sulphur transfer. Although the reduction of SiO₂ by graphite accelerated the sulphur transfer, the dissolution of graphite into liquid slag retarded it.

1. 結 言

近時、高炉炉内反応の解析が一段と進み Si, S の挙動についても、従来のスラグ-メタル間反応のみならず、ガス-メタル間反応の重要性が改めて注目を集めている。高炉内の硫黄の挙動については、数多くの研究が発表されているが、気相による硫黄の移行に関しては、これまで必ずしも十分な知見が得られているとはいえない。最近の2, 3の高炉炉内調査の結果¹⁾からも明らかのようにスラグも、また、還元鉄もボッシュ部に達するまでに、かなり気相から硫黄を吸収していることが認められている。炉内の脱硫反応の主役がスラグ-メタル間反応であることは、今更、疑問の余地はないが、反応の詳細

な解析にあつては、一方において、これらの気相からの硫黄吸収速度や硫黄移行の機構を明らかにする必要があると思われる。本研究は高炉炉内反応の立場から還元雰囲気下における、熔融スラグの気相からの硫黄移行に関して、2, 3の実験的研究を試みた結果の一部である。

2. 従 来 の 研 究

熔融スラグと気相との反応の平衡論的な研究の代表的なものは、F. D. RICHARDSON ら²⁾³⁾による、Sulphide Capacity: C_S および Sulphate Capacity: C_{SO_4} を定義したもので、気相と平衡するスラグ中の硫黄濃度は、硫黄ガス分圧 p_{S_2} と酸素分圧 p_{O_2} とにより決まることを明らかにした。すなわち、 $p_{O_2} < 10^{-6}$ 気圧では、 $C_S = \%$

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表 昭和52年2月9日受付 (Received Feb. 9, 1977)

** 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 (現: 新日本製鉄(株)君津製鉄所) (Faculty of Engineering, Nagoya University)

**** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

$S \cdot (p_{O_2})^{1/2} / (p_{S_2})^{1/2}$ また、 $p_{O_2} > 10^{-4}$ 気圧では、 $C_{SO_4} = \%S / (p_{S_2})^{1/2} \cdot (p_{O_2})^{3/2}$ で表わされ、スラグ内の硫黄の存在形態は p_{O_2} により変る。

これに対し、ガス-スラグ間の硫黄の移行に関する速度論的研究には、E. T. TURKDOGAN ら⁴⁾および A. S. ALWAN ら⁵⁾のものが知られている。

E. T. TURKDOGAN らは⁴⁾、 $CO_2-CO-SO_2$ 混合ガスを用い白金、あるいはイリジウム坩堝中の熔融スラグへの硫黄移行速度を測定し、浴の深さが 10~15 mm の時には、物質移動が律速過程となるが、1~4 mm では、物質移動でも、化学反応でも律速過程となり得ることを明らかにした。さらに $FeO-SiO_2(60-40)$ スラグでは、硫化反応が酸化反応に優先して進行するため、スラグ内の硫黄濃度の経時変化に極大値を示すことを見出した。

一方、A. S. ALWAN ら⁵⁾は、 $FeO-CaO-SiO_2$ 、 $FeO-CaO$ および $FeO-SiO_2$ 系スラグの $CO_2-CO-SO_2$ 混合ガス ($p_{SO_2} = 2.8 \times 10^{-2}$ atm, $p_{O_2} = 10^{-8}$ atm) からの硫黄吸収に関する研究を行ない、メルト内の自由酸素イオン濃度が吸収速度と平衡濃度を支配すること、つまり、自由酸素イオン濃度の減少は、吸収速度と平衡濃度の低下を来すこと、また、吸収速度は、シリカのネットワーク内を通る S^{2-} イオンの拡散により律速されると結論した。

これらは、いずれも製鋼過程を念頭においた熔融スラグへのガスからの硫黄吸収を取扱つたものといえる。しかしながら、高炉内におけるような強い還元性雰囲気下での硫黄吸収機構を明らかにしたものはほとんど見当たらない。

3. 実験装置および方法

本研究に用いた実験装置は Fig. 1 に示したように、ガス洗浄系と反応炉から成り立っており、反応炉の詳細は Fig. 2 に示す。ガスとしては、主としてアルゴン-硫化水素混合ガスを用いた。

実験方法は、内径 40 mm の黒鉛坩堝に合成スラグを 100 g 装入し、高周波誘導電気炉で Ar 雰囲気下に溶解した。一定温度に保持したのち、黒鉛製の二葉攪拌子でスラグを攪拌しつつ内径 8 mm のガス吹込管を通しスラグ面上 30 mm の所から Ar- H_2S 混合ガスを吹付けた。この間、直径 5 mm の鉄棒にスラグを付着させて試料を採取した。試料中の硫黄の分析は燃焼容量法を用いた。

なお、合成スラグは試薬特級、または、一級の CaO, SiO_2 および Al_2O_3 の各粉末を所定量配合し、黒鉛坩堝中で溶解して作つた。2, 3 のスラグについて分析したところ、 $CaO-SiO_2(55-45)$ では (55.20-43.88), $CaO-$

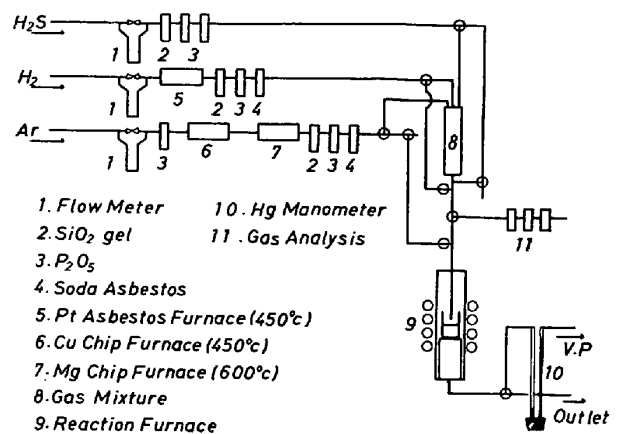


Fig. 1. Experimental apparatus.

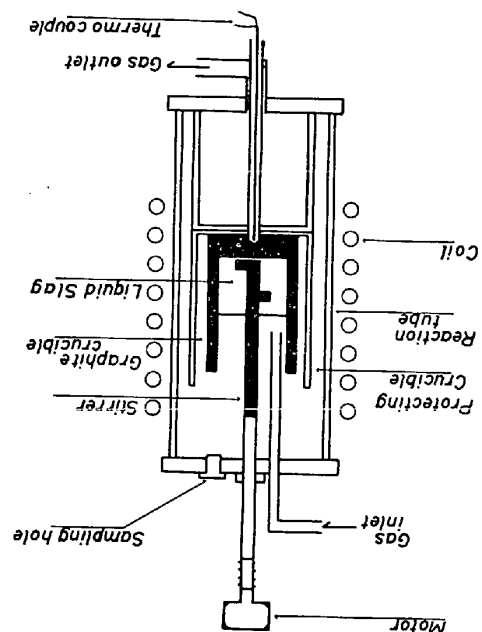


Fig. 2. Reaction furnace.

$SiO_2(45-55)$ については (44.05-53.16), また、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3(50-35-15)$ では (49.78-35.03-15.19) となり、ほぼ配合どおりであつた。以後示すスラグ組成は配合値である。

4. 実験結果

4.1 ガス流量の影響

まず、熔融スラグへの硫黄移行に及ぼすガス側の条件を明らかにするため、標準的な二元系スラグとして $CaO-SiO_2(55-45)$ スラグを用い、攪拌速度 800rpm、温度 1550°C の下で、Ar- H_2S ($p_{H_2S} = 0.01$ 気圧) 混合ガスの流量を 250~1500cc/min の範囲で変化させ、硫黄吸収速度を測定した。その結果、すべての測定において見られたと同様に、いずれの場合も硫黄濃度は時間とともに直線的に増加し、吸収速度とガス流量の関係を示

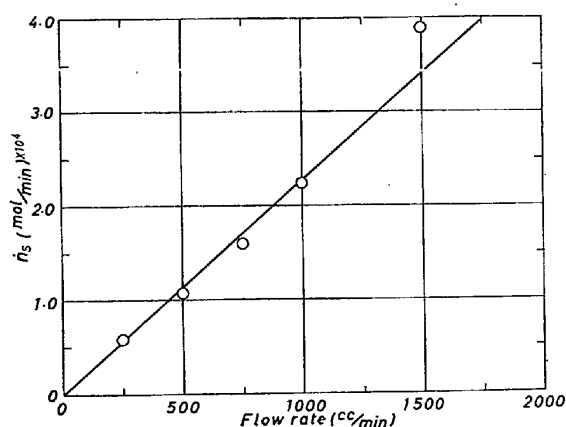


Fig. 3. Effect of flow rate of Ar-H₂S gas on the rate of sulphur absorption into slag at 1550°C.

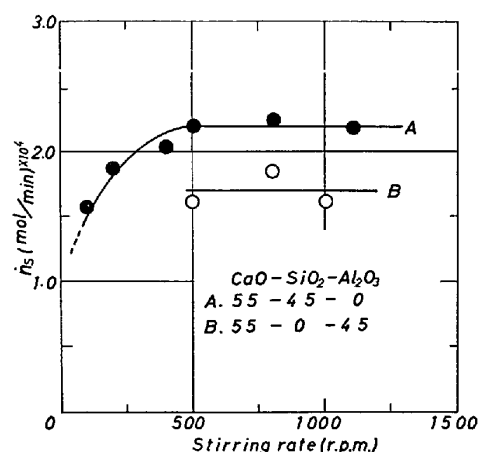


Fig. 5. Effect of stirring rate on the rate of sulphur absorption into slags at 1550°C.

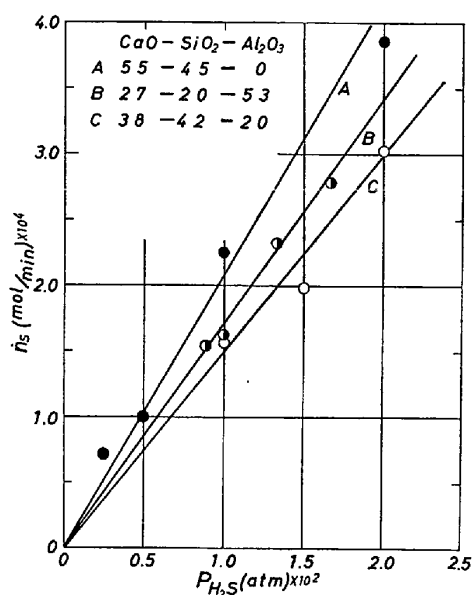


Fig. 4. Effect of p_{H_2S} on the rate of sulphur absorption into liquid slags at 1550°C.

すと、Fig. 3のように単純な比例関係にありガス側の流れの影響は大きい。

4.2 p_{H_2S} の影響

次に、CaO-SiO₂(55-45)、CaO-SiO₂-Al₂O₃(27-20-53) および CaO-SiO₂-Al₂O₃(38-42-20) の3種類のスラグについて、ガス流量 1000cc/min、攪拌速度 800rpm と一定にし、Ar-H₂S 混合ガス中の p_{H_2S} を変えて測定した結果を示すと、Fig. 4のように吸収速度は p_{H_2S} に比例して大きくなり、また、スラグ組成に依存することが明らかである。

このほかに、CaO-SiO₂(55-45) スラグについて、 p_{H_2S} を一定にし、Ar-H₂S-H₂ 混合ガス中の p_{H_2} を 0~0.75 気圧と変化して測定したが、その影響は認められなかつた。

4.3 攪拌速度の影響

いま、温度 1500°C のもとでガス流量を 1000cc/min と一定にし、Ar-H₂S ($p_{H_2S}=0.01$ 気圧) 混合ガスを用いて CaO-SiO₂(55-45) および CaO-Al₂O₃(55-45) スラグの硫黄吸収速度に及ぼすスラグ浴の攪拌速度の影響を求めると、Fig. 5 のようになる。すなわち、500rpm 以下では攪拌速度の効果がみられるが、500rpm 以上の攪拌速度においては、硫黄吸収速度に及ぼすスラグ内の物質移動の影響はほぼ一定とみなすことができる。したがって以後の測定では攪拌速度を 800rpm にした。

4.4 スラグ組成の影響

次に、本研究の主要な目的であるスラグ組成と硫黄吸収速度の関係性を求めた。前述のように、吸収速度は液側の流動条件を一定にすれば、 p_{H_2S} などガス側の因子に大きく依存することが明らかであるが、いま、ガス流量、攪拌速度および p_{H_2S} をおのおの 1000cc/min、800rpm および 0.01 気圧に保ち、以下に示すようなスラグ組成の影響を調べた。

4.4.1 CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃ 二元系スラグの硫黄吸収

これらの二元系スラグについての測定結果は、Fig. 6 に示すように、吸収速度は SiO₂ あるいは Al₂O₃ 濃度の増加に伴い低下する。また、CaO 濃度の高いところでは、硫黄吸収速度は CaO-SiO₂ 系の方が CaO-Al₂O₃ 系よりも大きい。しかし、その差は CaO 濃度の減少とともに小さくなる傾向にある。

4.4.2 CaO 濃度を一定にしたスラグの硫黄吸収

いま、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系スラグについて CaO 濃度が 50% のときの硫黄吸収速度を見ると、Fig. 7 の勾配が示すように、CaO-SiO₂ 系および CaO-Al₂O₃ 系二元系スラグに比べて三元系スラグの方がいずれも吸収

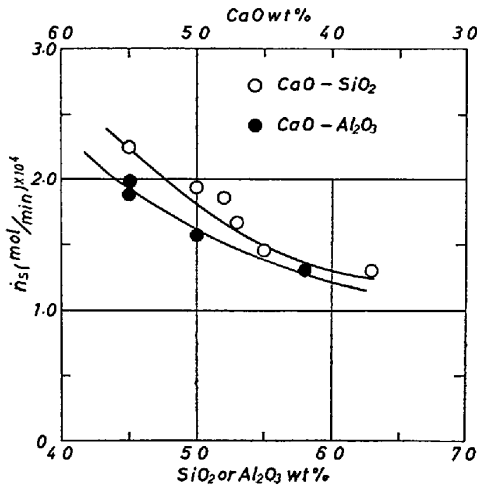


Fig. 6. Effect of binary CaO-SiO₂ and CaO-Al₂O₃ slags on the rate of sulphur absorption at 1550°C.

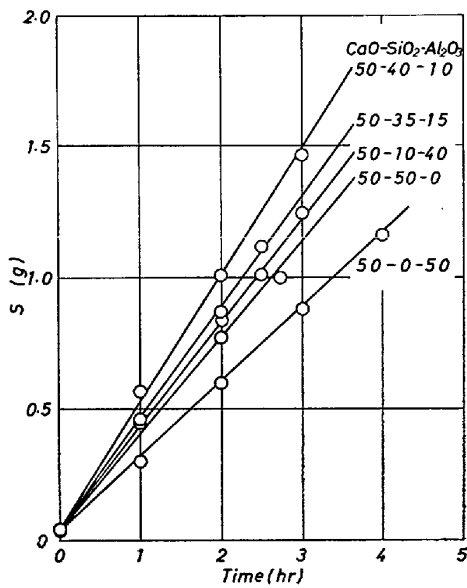


Fig. 7. Rate of sulphur absorption into ternary CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags with 50wt% CaO at 1550°C.

速度が大きいことが認められる。同様のことが CaO 濃度を 45% と一定にした場合にも見られた。

4.4.3 a_{CaO} を一定としたスラグの硫黄吸収に及ぼす a_{SiO₂} の影響

ここでは、硫黄吸収反応に直接関与すると考えられる成分 CaO の濃度を活量 a_{CaO} によつて表わし、さらに SiO₂ の濃度についても活量 a_{SiO₂} を用いる。ただし、a_{CaO}, a_{SiO₂} の値は J. CHIPMAN ら⁶⁾の値を用いた。

いま、横軸に a_{SiO₂} の対数をとつて、a_{CaO} をパラメーターとして硫黄吸収速度 (n_s) との関係プロットする

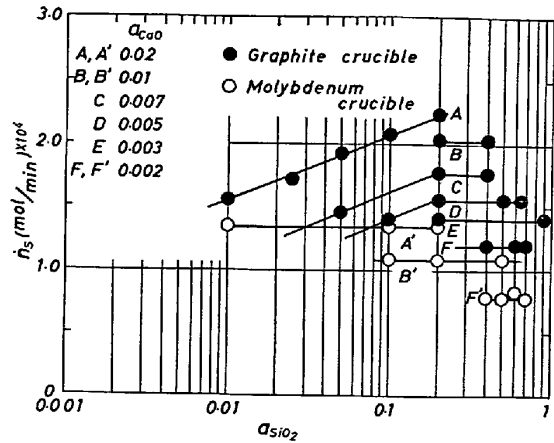


Fig. 8. Relation between a_{SiO₂} and the rate of sulphur absorption at 1550°C.

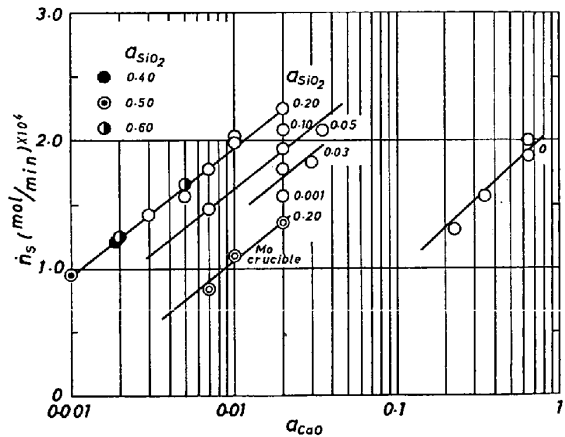


Fig. 9. Relation between a_{CaO} and the rate of sulphur absorption at 1550°C.

と、Fig. 8 となる。ここで●印は黒鉛坩堝を使用したときの硫黄吸収速度を表わす。当然のことながら a_{CaO} の増大とともに硫黄吸収速度は大きくなる。しかしながらここで注目すべきことは、a_{CaO} を一定とした場合、a_{SiO₂} ≤ 0.2 の範囲においては a_{SiO₂} の増大により硫黄吸収速度は大きくなるが、a_{SiO₂} > 0.2 では硫黄吸収速度は a_{SiO₂} に依存せず一定値を示すことである。また、同様にして a_{SiO₂} の値をパラメーターとし縦軸に硫黄吸収速度、横軸に a_{CaO} の対数をとつてプロットすると、Fig. 9 に示すように硫黄吸収速度と a_{CaO} の間にはよい直線関係が成立し、a_{SiO₂} の大きいスラグほど硫黄吸収速度が大きい。しかし、a_{SiO₂} > 0.2 の試料では、もはや a_{SiO₂} に関係なく、すべて a_{SiO₂} = 0.2 の直線上にのつてしまう。a_{SiO₂} = 0、すなわち CaO-Al₂O₃ 系スラグの a_{CaO} の値は SiO₂ を含むスラグのそれよりも 1 オーダー大きい⁷⁾が、硫黄吸収速度は同じオーダーである。

ところで、本実験においては、測定に黒鉛坩堝を使用しているため、同時におこる黒鉛-スラグ間反応の影響を無視することはできない。この点を明らかにするために、モリブデン坩堝を用いて2, 3の例について硫黄吸収速度を測定した。その結果を比較のため、 a_{CaO} をパラメーターとし、Fig. 8にプロット(○印)すると、吸収速度は a_{SiO_2} に依存せず、また黒鉛坩堝の場合と比較すると、すべての a_{SiO_2} の範囲で硫黄吸収速度は小さい。同様にFig. 9においても、 $a_{SiO_2}=0.2$ のスラグについて、モリブデン坩堝を用いた場合の結果を◎印で示した。やはり硫黄吸収速度は黒鉛坩堝を用いた場合より小さいが、 a_{CaO} への依存は黒鉛坩堝の場合と変りない。これらの事実はスラグ成分の SiO_2 と黒鉛の反応が硫黄吸収速度に影響を及ぼしていることを示すものである。熔融スラグの SiO_2 の黒鉛による還元反応速度は、既往の研究⁷⁾より明らかのように、 a_{SiO_2} に比例するが、硫黄吸収速度に SiO_2 の還元反応がどのような機構で影響を及ぼすか興味深い。この点についてはあとで述べる。

4.5 スラグ-黒鉛界面積の影響

これまでのところで明らかのように、黒鉛坩堝中の熔融スラグの硫黄吸収にスラグ-黒鉛界面反応の影響は無視できない。そこで二、三のスラグに対し黒鉛坩堝の内壁を厚さ0.3mmのモリブデン板でシールすることにより、接触面積を種々変えて実験を試みた。このさい、実験終了後のスラグと坩堝の界面を見たところ、モリブデンの金属光沢が保たれており、モリブデンの酸化あるいは硫化反応は一応ないものとみなした。

いま、 $CaO-SiO_2(55-45)$ と $CaO-SiO_2-Al_2O_3(40-40-20)$ スラグを用いて得られた硫黄吸収速度は黒鉛との接触面積の増加とともに直線的に大きくなるが、 $CaO-SiO_2(37-63)$ および $CaO-Al_2O_3(50-50)$ スラグでは、接触面積に依存せず、一定値を示す。Fig. 10はこの結果を示したものであるが、実験終了後、取り出して観察すると $CaO-SiO_2(37-63)$ スラグは(55-45)スラグと異なり、試料と黒鉛坩堝壁との接触部に SiC の生成が認められ、これがスラグ-坩堝間反応を阻害し、この系のスラグの硫黄吸収速度が接触面積に依存しない原因となっていると思われる。

一方、Fig. 9およびFig. 10によれば、実験温度1550°Cに関する限り、 $CaO-Al_2O_3$ 系スラグの硫黄吸収速度は坩堝-スラグ間反応の影響をほとんど受けないとみなすことができる。

4.6 温度の影響

ここで、二、三のスラグについて硫黄吸収速度と温度との関係を求めてみる。いま、スラグの温度を1360~

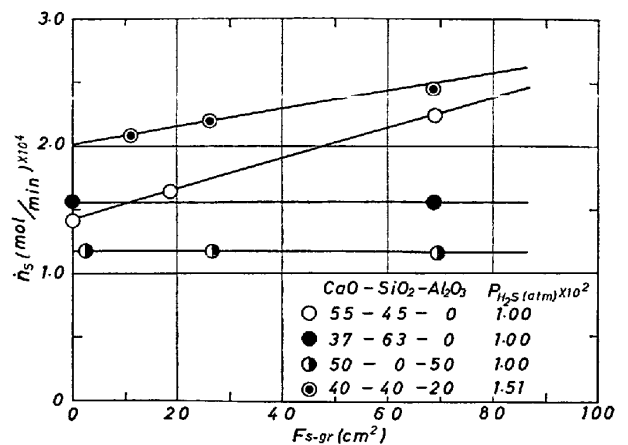


Fig. 10. Effect of interfacial area between slag and graphite on the rate of sulphur absorption into slags at 1550°C.

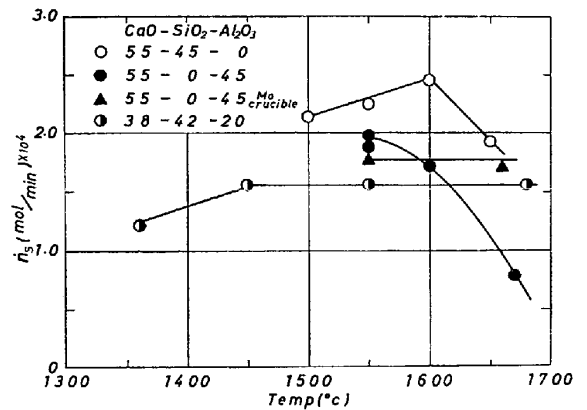


Fig. 11. Effect of temperature on the rate of sulphur absorption into slags.

1680°Cの間で変化し、吸収速度を測定した結果、Fig. 11に示すように、 $CaO-SiO_2(55-45)$ スラグの吸収速度は1600°Cまでは温度の上昇とともに大きくなるが、これをこえると逆に小さくなることが明らかである。このような速度の低下は、温度上昇に伴うスラグ成分(SiO_2)の激しい蒸発によるガス側の抵抗の増大、あるいは、坩堝壁での SiC の生成によると思われる。事実、実験終了後の SiO_2 の濃度は、例えば1650°Cにおける(55-45)スラグでは5%も低下し、また坩堝壁に SiC の析出も認められた。

一方、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3(38-42-20)$ スラグの吸収速度は1450°Cまでは若干大きくなるが、これ以上では温度の影響が認められなくなる。これは、このスラグが酸性スラグのため、この温度ですでに SiC の生成を生じたものと思われる。また、 $CaO-Al_2O_3(55-45)$ スラグについては温度の上昇とともに硫黄吸収速度は著しく低下した。これは、黒鉛坩堝中で溶解した $CaO-Al_2O_3$ 系スラグでは、特に CaC_2 の生成が著しく、また、このスラグ

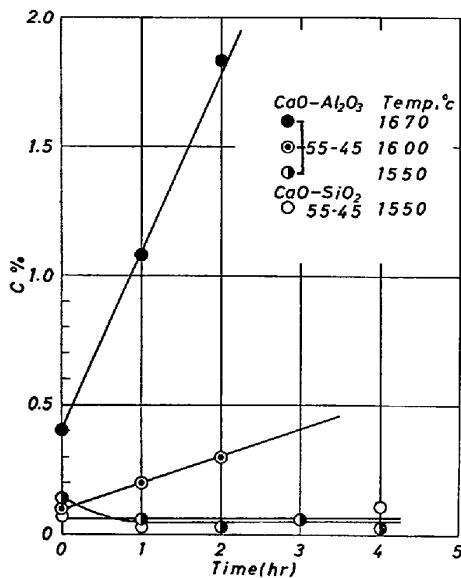


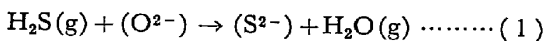
Fig. 12. Rate of carbon dissolution into binary CaO-SiO₂ and CaO-Al₂O₃ slags.

の特徴として、坩堝より炭素の溶解反応が生ずることも原因すると考えられる。すなわち、Fig. 12 によれば、CaO-SiO₂(55-45) スラグに関しては炭素の溶解をほとんど認めることはできないが、CaO-Al₂O₃(55-45) スラグはかなり炭素を溶解し、しかも、温度上昇とともに炭素の溶解速度は著しくなることが明らかである。

ちなみに、モリブデン坩堝を用いて同様の測定を試みた結果は、Fig. 11 中の▲印で示すように、温度上昇に伴う硫黄吸収速度の低下は認められない。

5. 考 察

スラグに溶解した硫黄の形態は、気相の酸素分圧(p_{O_2})によりことなるといわれ、 $p_{O_2} < \sim 10^{-6}$ では Sulphide イオン(S^{2-})、 $p_{O_2} > 10^{-4}$ では、Sulphate イオン(SO_4^{2-}) また、 $10^{-5} \leq p_{O_2} \leq 10^{-2}$ の場合には、 S^{2-} と SO_4^{2-} が混合した状態とみなされている⁸⁾。もちろん、これらは気相と完全に平衡状態にある場合を示したものであり、本研究の実験条件のもとでは必ずしも保証し難いが、一応 p_{O_2} は 10^{-6} atm 以下であるとみなして簡単に取扱えば、(1)式の反応を考えることができる。



この反応の進行は、通例のように気相内の反応成分の界面への移行、反応界面での化学反応および反応生成物の反応界面から液相および気相への移行の三つの過程を経て進行するものと考えることができる。そこで、この順序に従って検討を加える。

5.1 気相内の物質移動

硫黄吸収反応は(1)式に示した等モル反応で進行する

ため、1モルの H₂S の消費は1モルの H₂O を発生する。そして、これらの移動は互いに向流関係にある。

いま、気相内において H₂S 分子のみの移行の速度は(2)式で表される。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D_{H_2S}}{\delta_G} (p_{H_2S} - p_{H_2S}^*) \dots\dots (2)$$

ところで、スラグ面における $p_{H_2S}^*$ は、実験初期にはスラグ中の硫黄濃度が低いため、 $p_{H_2S}^* \cong 0$ とみなされ、(3)式となる。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D_{H_2S}}{\delta_G} \cdot p_{H_2S} \dots\dots (3)$$

さきに示した Fig. 4 の関係は一応気相内の H₂S ガス分子の物質移動が律速過程となりうることを表わしているの、ここで生成する H₂O 分子の影響を考えてみる。

まず、拡散係数 D_{H_2S} は、Ar-H₂S および Ar-H₂S-H₂O 系それぞれについて、HIRSCHFELDER らの式⁹⁾および WILKE の式¹⁰⁾を用いて求めたところ、いずれも 3.65 cm²/sec となり、生成 H₂O の影響は無視することができる。

次に、境界の厚さ δ_G に及ぼす生成 H₂O の影響を考えてみる。 δ_G が(4)式の関係で表わされるとみなす。

$$\delta_G \propto \sqrt{\frac{1}{Re}} = \sqrt{\frac{\nu}{v \cdot d}} \dots\dots (4)$$

いま本実験条件にかなうガスの密度および粘性の値を近似計算して求め、(4)式における ν (動粘度)を算出し、さらに、実験条件より求まる v および d の値を(4)式に代入して δ_G の値を算出すると、いずれも 0.42 cm となり、生成 H₂O の影響のないことがわかった。

5.2 界面反応

さきにスラグの硫黄吸収速度は、使用する坩堝材、あるいはスラグ成分の活量に依存することを示したが、気相側の条件を一定にして得た硫黄吸収速度を界面反応の立場より検討してみる。

いま、スラグ-ガス界面反応を(1)式で表わすと、反応速度は(5)式のようなになる。

$$\begin{aligned} \dot{n}_S &= k_1 \cdot p_{H_2S} \cdot a_{O^{2-}} - k_1' \cdot p_{H_2O} \cdot a_{S^{2-}} \\ &= k_1 \cdot p_{H_2S} \left(a_{O^{2-}} - \frac{k_1'}{k_1} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2S}} \cdot a_{S^{2-}} \right) \\ &= k_1 \cdot p_{H_2S} \left(a_{O^{2-}} - K \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2S}} \cdot a_{S^{2-}} \right) \dots\dots (5) \end{aligned}$$

(5)式において、 p_{H_2O}/p_{H_2S} は(1)式の反応が定常的に進行している場合には一定とみなすことができ、また、 $a_{S^{2-}}$ は実験初期にスラグ内の硫黄濃度が低く、 $a_{S^{2-}} \cong 0$ とおけるので(5)式は(6)式のようなになる。

$$\dot{n}_S = k_1 \cdot p_{H_2S} \cdot a_{O^{2-}} \dots\dots (6)$$

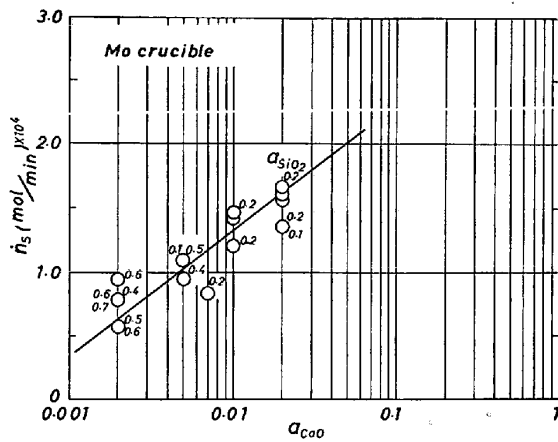


Fig. 13. Relation between a_{CaO} and the rate of sulphur absorption in molybdenum crucible at 1550°C.

ところで、モリブデン坩堝を使用し副反応を伴わない場合のスラグの硫黄吸収速度は Fig. 13 のようになる。それによれば硫黄吸収速度は a_{SiO_2} に依存せず、 a_{CaO} のみに規定され (6)' 式のような直線関係によつて表される。

$$\dot{n}_S = k_1' \cdot p_{H_2S} \cdot a_{CaO} \dots \dots \dots (6)'$$

いま、(6)' 式を基本吸収速度と考えるが、(6)式と(6)' 式を比較すると $a_{O^{2-}}$ は a_{CaO} に比例し、また、硫黄吸収速度は a_{CaO} が一定のとき p_{H_2S} に、 p_{H_2S} が一定ならば a_{CaO} に比例して大きくなる。しかしながら、黒鉛坩堝中で溶解したスラグの硫黄吸収過程においては次のような点を考慮しなければならない。

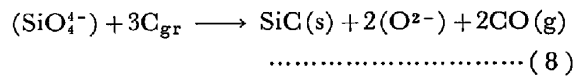
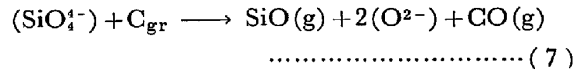
- ① CaO-Al₂O₃ 系の a_{CaO} は CaO-SiO₂ 系の値より大きいにもかかわらず、硫黄吸収速度は逆に小さい。
- ② 同じ a_{CaO} の値のもとで $a_{SiO_2} < 0.2$ のとき、硫黄吸収速度が a_{SiO_2} に比例する。
- ③ 黒鉛坩堝を用いて得られる硫黄吸収速度は、モリブデン坩堝で得られる結果より大きい。
- ④ 硫黄吸収速度がスラグ-黒鉛の接触面積の影響をうけることなどである。

ここで、これらの測定結果を説明するためには、スラグ-黒鉛間の反応を考慮しなければならない。黒鉛が関与する反応には、①スラグ成分の還元、②炭化物の生成および③炭素のスラグ内への溶解反応がある。これらの硫黄吸収反応におよぼす影響について以下検討してみよう。

(1)式に従う反応の速度は(6)式で表され、 p_{H_2S} を一定にした場合、 $a_{O^{2-}}$ の挙動が重要でありこれに注目すれば、スラグ-黒鉛の界面反応の硫黄吸収に及ぼす効果を見きわめることができる。

スラグ成分の黒鉛による還元反応の主なるものは、

SiO₂ の還元であり、反応は次の 2 とおりが考えられる。



いずれにしても SiO₂ の還元反応の進行は O²⁻ イオンの生成反応となる。また、還元反応の進行によるスラグ組成の変化は SiO₂ 濃度の低下にともない CaO 濃度の増加、つまり a_{CaO} の増加にもつながる。したがつて SiO₂ を含むスラグでは SiO₂ の還元反応の進行が硫黄吸収反応を促進することになる。

スラグ-メタル間の SiO₂ の還元速度に関する既往の研究によれば、還元速度は a_{SiO_2} およびスラグ-黒鉛の接触界面積に比例するといわれているが、本研究では、SiO₂ の還元速度 (\dot{n}_{SiO_2}) を(9)式の関係で表すことにする。

$$\dot{n}_{SiO_2} = k_2 \cdot a_{SiO_2} \dots \dots \dots (9)$$

また、SiO₂ の還元反応の寄与をも含む硫黄吸収速度式は(6)' と(9)式を組合せた(10)式に従うものとみなした。

$$\dot{n}_S = \dot{n}_S^0 + \dot{n}_r = k_1' \cdot p_{H_2S} (a_{CaO} + 3 \cdot a_{SiO_2}) \dots \dots \dots (10)$$

ただし、 $\beta = \frac{k_2}{k_2'}$ である。

ここで両辺を a_{SiO_2} で割ると(10)は(10)' 式で表される。

$$\frac{\dot{n}_S}{a_{SiO_2}} = k_3 \frac{a_{CaO}}{a_{SiO_2}} + k_4 \dots \dots \dots (10)'$$

ただし $k_3 = k_1' \cdot p_{H_2S}$ 、 $k_4 = k_1' \cdot p_{H_2S} \cdot \beta$ である。

実験結果を(10)' 式の関係でプロットすると、Fig. 14に示すように良い直線関係が得られ、その直線の勾配より $k_3 = 7.96 \times 10^{-3}$ (mol/min) および切片より $k_4 = 5 \times 10^{-4}$

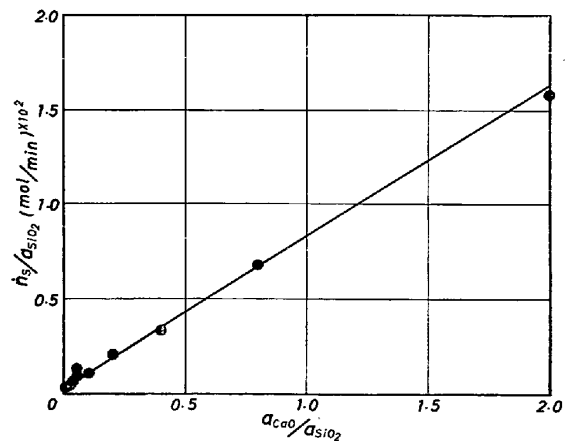
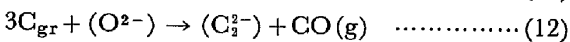
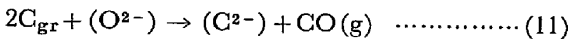


Fig. 14. Relation between a_{CaO}/a_{SiO_2} and \dot{n}_S/a_{SiO_2} at 1550°C.

(mol/min) が得られる。

次に、もう一つの副反応として炭化物析出反応の影響を取り上げるが、本実験で考えられる炭化物は CaC_2 および SiO_2 を含む系では SiC である。いま実験温度 1650°C で行なつた $\text{CaO-SiO}_2(55-45)$ および 1550°C における $\text{CaO-SiO}_2(37-63)$ スラグ試料を実験終了後、観察したところ、坩堝壁面に SiC の析出が肉眼でも観察され、これらを X線回折した結果、 SiC は同定できた。しかしながら CaC_2 は検出できなかった。

また、スラグ中への炭素溶解反応としては次式が報告¹²⁾¹³⁾されている。



これらの反応によれば、いずれも炭素溶解反応は O^{2-} イオンの消費反応であり(6)式における $a_{\text{O}^{2-}}$ の値を低下せしめ、炭素の溶解が同時に生ずれば、(1)式に従う硫黄吸収速度は低下することになる。次にこのような関係をさらに明白にしてみよう。

いま、炭素の溶解反応速度を \dot{n}_c とすると、硫黄吸収速度式は(10)式より(13)式を考えることができる。

$$\dot{n}_s = \dot{n}_s^0 + \dot{n}_r - \gamma \dot{n}_c \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、スラグ-坩堝反応の複雑さを避けるために、 SiO_2 の還元反応を伴わない場合 ($\dot{n}_r = 0$)、つまり、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3(55-45)$ スラグの測定結果を取り上げ(13)式の関係でプロットすると、測定温度(図中の数値)が変化しているにもかかわらず Fig. 15 に示すように、硫黄吸収速度と炭素溶解速度の関係は(13)式に従うことが明らかである。

このようにスラグの硫黄吸収速度に及ぼす副反応(スラグ-坩堝反応)の影響について考察したが、硫黄吸収速度は SiO_2 の還元反応により増大し、炭素吸収反応により低下するとみなすことができる。

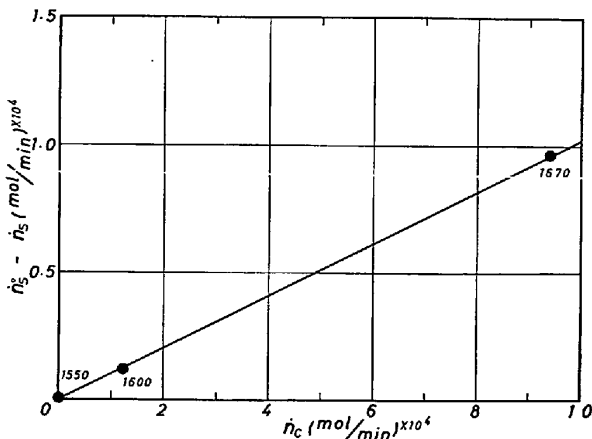


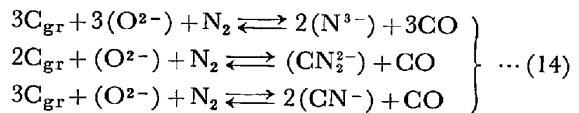
Fig. 15. Relation between \dot{n}_c and $\dot{n}_s^0 - \dot{n}_s$ for $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3(55-45)$.

5.3 スラグ相内の物質移動

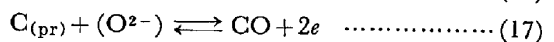
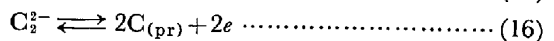
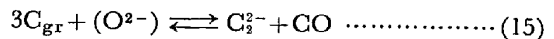
既往の研究結果⁴⁾⁵⁾では、スラグ相内の物質移動が吸収速度の律速過程とみている。本研究においても攪拌速度の影響が明らかに認められるから、一般にはスラグ相内の物質移動も律速過程となりうる。ただ、本研究においては、スラグの種類によつて硫黄吸収速度がどのように変るかを明らかにするのが目的であるから、スラグ相内の物質移動の影響を一定とみなしうる攪拌条件下において測定したものである。

6. 熔融スラグの窒素吸収との比較

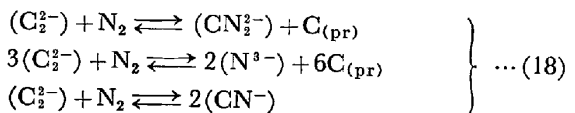
本研究と同じような還元性雰囲気下で熔融スラグは窒素を吸収することが知られており、近年、この吸収機構に関する研究が相ついで報告^{14)~16)}された。熔融スラグは還元性雰囲気においてのみ窒素を吸収し N^{3-} 、 CN_2^{2-} あるいは CN^- イオンとなつて溶解するといわれる。このときの反応は総括すれば(14)式¹⁴⁾¹⁵⁾で表される。



さきに、長ら¹⁷⁾は N 吸収速度に及ぼすスラグ-黒鉛界面における反応の寄与を、次のような素反応(15)、(16)、(17)式で考察し、



(14)式の反応以外にスラグ-ガス界面における窒素吸収反応の機構を次のように示した。



これから明らかなように窒素吸収反応には還元性雰囲気における O^{2-} イオンの還元反応が必要条件であるが、これに反し、本研究におけるような硫黄吸収反応では必ずしもそれを必要としない。しかしながら、 O^{2-} イオン濃度の上昇、あるいは CaO 濃度の増大につれ吸収速度が大きくなる点に関しては、もちろん硫黄吸収についても窒素吸収反応と同様である^{15)~17)}。一方、 SiO_2 を含む三元系スラグの窒素吸収速度は、 SiO_2 の増加とともに低下し、硫黄吸収反応とは異なっている。つまり、窒素の吸収反応はおもに O^{2-} イオンの還元反応に依存し、 SiO_2 還元反応による寄与は小さい。また、窒素吸収速度は炭素の溶解反応を伴うスラグほど大きくなる¹⁷⁾¹⁹⁾が硫黄吸収反応は、前述のごとく、炭素の溶解反応を伴う場合にはおそくなり反対の傾向を示している。

7. 結 言

高炉炉内反応の立場から、還元性雰囲気のもとで Ar-H₂S ガスから溶融スラグへの硫黄移行について、気相内の H₂S 分圧および流量、スラグ組成、スラグ-黒鉛界面積および温度の影響について検討を加え、次の結論を得た。

すなわち、気相からスラグへ移行する硫黄の量は時間とともに直線的に増加し、 p_{H_2S} およびガス流量の増大とともに硫黄吸収速度は大きくなる。また、スラグ浴の攪拌効果は 500rpm 以下では見られるが、それ以上では、攪拌効果は一定となる。

スラグ組成の影響については、CaO-SiO₂、CaO-Al₂O₃ 系二元系スラグでは、CaO 濃度の増加とともに硫黄吸収速度は大きくなるが、CaO-SiO₂ 系の方が CaO-Al₂O₃ 系に比べてより速く硫黄を吸収する。さらに、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系スラグでは、硫黄吸収速度は a_{CaO} と a_{SiO_2} の関数となり、総括反応速度は、H₂S の分圧 p_{H_2S} とスラグ組成を代表する因子 $a_{O^{2-}}$ との積で表わすことができる。

一般にスラグ-黒鉛界面積が大きくなるほど、硫黄吸収速度は増大するが、CaO-Al₂O₃ 系スラグのごとき炭素の吸収反応を伴うスラグではむしろ小さくなる。

温度の影響についてみれば、必ずしも温度上昇は硫黄吸収速度の増大を伴うものでなく、温度上昇に伴い炭素吸収反応およびスラグ成分の蒸発などの副反応が生起するためかえって小さくなる。

最後に、本研究の一部は、昭和 49 年度科学研究費により行つたことを報告し謝意を表わします。

記 号

- a_i : i 成分の活量
 $C_{(pr)}$: 析出炭素
 d : 代表長さ (cm)
 D_j : j 成分の拡散係数 (cm²/sec)
 k : 反応速度定数 (mol/min)
 K : 平衡定数
 \dot{n}_S : 硫黄吸収速度 (mol/min)
 \dot{n}_{SiO_2} : SiO₂ の還元速度 (mol/min)
 \dot{n}_r : SiO₂ の還元速度 (mol/min)
 \dot{n}_C : 炭素の溶解速度 (mol/min)
 \dot{n}_S^0 : 硫黄吸収基本速度 (mol/min)
 p_{H_2S} : ガスパルク中の H₂S の分圧 (atm)

$p_{H_2S}^*$: 反応界面における H₂S の分圧 (atm)

p_{H_2O} : ガスパルク中の H₂O の分圧 (atm)

Re : レイノルズ数 (-)

v : 速度 (cm/sec)

β, γ : 比例定数

δ_G : ガス境膜の厚さ (cm)

ν : 動粘性係数 (cm²/sec)

文 献

- 1) 例えば、下村泰人、西川潔、有野俊介、片山力、肥田行博、磯山 正: 鉄と鋼, 62(1976), p.547
- 2) F. D. RICHARDSON and J. B. FINCHAM: Pro. Roy. Soc, 223 (1954), p. 40
- 3) F. D. RICHARDSON and J. B. FINCHAM: JISI, 178 (1958), p. 4
- 4) E. T. TURKDOGAN and M. L. PEARCE: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 940
- 5) A. S. ALWAN and P. M. BILLS: JISI, 202 (1964), p. 367
- 6) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 415
- 7) 例えば、芦塚正博、徳田昌則、大谷正康: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1437
- 8) E. T. TURKDOGAN and L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 464
- 9) 化学工学協会編: 化学工学便覧改訂三版 (1968), p. 61, 丸善
- 10) 日本金属学会セミナーテキスト: 金属製錬反応速度, (1972), p. 39, 日本金属学会
- 11) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena A (1960), p. 607 John Wiley & Sons, Inc.
- 12) J. H. Swisher: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 2033
- 13) H. G. SCHUBERT and K. SCHWERDTFEGER: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), S 437, S 499
- 14) S. K. CUCMAREV, O. A. ESIN and V. M. KAMYSOV: IZV: VUZov Cher. Met, (1965), No. 25
- 15) A. MAJDIC, W. J. AMMERLING and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), S 11
- 16) 下尾聰夫、木村 弘、河合正雄, 日本金属学会誌 36 (1972), p. 723, p. 728
- 17) T. CHOH, Y. HANAKI, T. KATO and M. INOUE: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 218
- 18) K. SCHWERDTFEGER and H. G. SCHUBERT: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974), S 649
- 19) 下尾聰夫、木村 弘、河合正雄: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 1115