

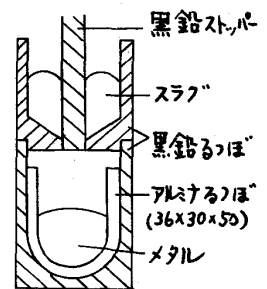
PS-11 含CaF₂スラグによる溶鉄の脱硫速度

九州大学大学院 竹内 榮一(現新日鉄) 梅田 慎治
九州大学工学部 川合 保治 森 克巳

1. 緒言 エレクトロスラグ再溶解やその他の炉外精錬用フラックスとしてしばしば用いられるCaF₂-CaO-Al₂O₃系スラグは sulfide capacity⁽¹⁾ や溶銑との分配値⁽²⁾ に関する報告からかなり強い脱硫作用を有することが推定される。(しかし、その反応速度に関しては若干の報告^(3,4) はなされているものの、この反応の速度論的研究は不十分である。

本研究ではCaF₂-CaO-Al₂O₃系スラグの脱硫作用を明らかにする目的で、実験室的にこれらのスラグによる溶鉄、溶銑の脱硫速度を調べるとともに、実験終了時のメタル-スラグ中のS濃度より、Sの分配値についても調べた。

2. 実験方法 加熱には内径60mmの炉内管をもつシリコン坩堝を使用した。試料の装入状況を図1に示す。30~80grのFe-SまたはFe-C-S合金を下部のフコぼに入れる。CaF₂, CaCO₃, Al₂O₃試薬を適量配合して予備溶融し合成したスラグ20~30grを上部のフコぼに入れ、炉内をArガスと置換したのち加熱を開始する。実験温度に達すると、ストッパーを上げ、溶融スラグを溶鉄面上に流し出す。この時を反応開始点とし、以後適当な時間間隔でメタル試料採取を数回行ない、鉄中のS分析より脱硫速度を求める。また、最終メタル試料を採取後、フコぼを炉外に取り出し、窒素気流中で急冷し、これより最終スラグの分析試料を採取した。測定は1450~1580℃で行なった。



3. 実験結果および考察 組成の異なるスラグを用いて得られた脱硫曲線の数例を図2に示す。CaF₂を多量に含むスラグは比較的粘度が低く、図に見られるように、いずれの場合にも脱硫速度は非常に大きく、スラグ投入後わずか数分以内に一定S濃度に達している。

2重境界膜理論に基づいた速度式より、溶鉄中のS濃度の時間変化は次式で与えられる。

$$\frac{L_s W_s}{L_s W_s + W_m} \ln \frac{(L_s W_s + W_m) [\%S] - W_m [\%S]_0 - W_s (\%S)_0}{L_s W_s [\%S]_0 - W_s (\%S)_0} = \frac{FK}{V} t, \quad \left(\frac{1}{K} = \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_f} + \frac{\rho_m}{\rho_s L_s k_s} \right)$$

L_sはSの分配値、K: 総括物質移動係数、F: 界面積、V: 溶鉄の体積、ρ: 密度、W: 重量、k: 物質移動係数、添字s,mはスラグ、メタルを意味する。

上式の左辺の値とFK/Vが直線関係を満たすようにL_sを定め得られた直線の傾きよりKを求める。Kの値をCaO/Al₂O₃比に対してプロットしたものが図3で、CaO/Al₂O₃が大きいほど、Kも大きくなり、反応はスラグ側のSの物質移動律速を暗示している。

参考文献 (1) G.W.Kor, F.D.Richardson; Trans AIME 245 (1969) p319
(2) G.I.Zhmoidin et al.; Izv. A.N. SSSR Metallurgy (1966) 3 p42
(3) 前川, 鈴木; 鉄と鋼 57 (1971) s60
(4) 萩野, 原; Proc. 4th Symp. ESR Process (1973) p26

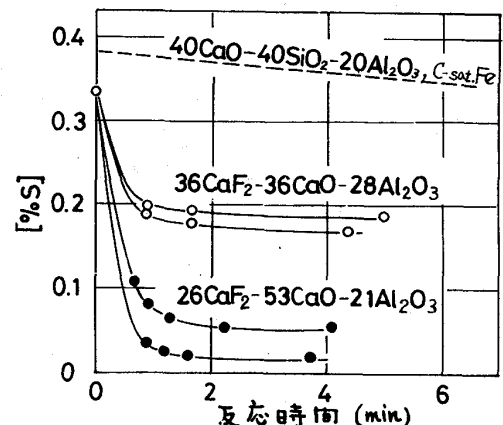


図2. 溶鉄中のS濃度の変化曲線(1580°C)

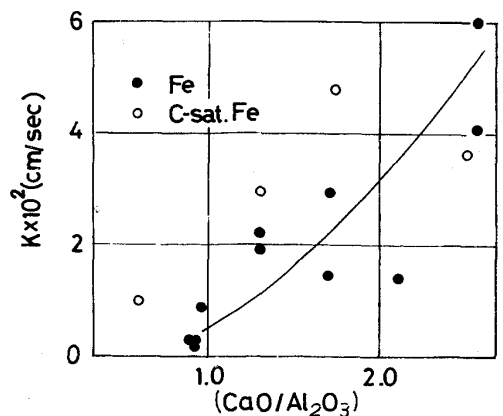


図3. 総括物質移動係数に及ぼすスラグ組成の影響