

(301)

粉体底吹き時の脱硫反応の速度論的考察

新日本製鐵株式會社 八幡技術研究部 大河平和男 ○樋口満雄
八幡製鐵所 佐藤宣雄 稲富実

1. 緒言：粉体上吹脱硫法では、パーマネント反応が主体的であるとの報告がある。今回実施した底吹法では、CaF₂含有量の異なる二種類の脱硫剤で、脱硫率に大きな差が認められた。CaO-CaF₂状態図によると、1600°CにおいてCaF₂ 40% (Aフラックス) はほぼ液相、8% (Bフラックス) は固相率の高い固液混相と考えられる。したがって両者の物質移動係数やサルファイドキャパシティーに大きな差がある。これらを考慮して脱硫剤の影響を速度論的に検討した。

2. 考察：底吹きでは脱硫反応はトランジトリー反応が主体で進行すると考え、次の前提の下に考察を進めた。

(1)前提条件：①ノズル吐出口近くでCaO-CaF₂系球型フラックス粒となり、浮上とともに脱硫が進行する。粒径は40μとする。

②Aフラックスは浮上過程での物質移動現象において、内部循環流の影響を受ける。 ③脱硫反応は物質移動で律速される。

(2)脱硫反応の基本式とk_m, k_sの算定：基本式は(1)式で、メタル側(k_m)、スラグ側(k_s)はフラックス粒内の内部循環流の有無を考慮し、フラックスA、B各々についてTable1の式で評価した。

$$-d[\%S]/dt = \hat{k} \left(\frac{A}{V} \right) \{ [\%S] - (\%S)/L_s \} \dots\dots (1) \quad \hat{k} = \frac{1}{k_m + \rho_m / (\rho_s \cdot k_s \cdot L_s)} \dots\dots (2)$$

(3)硫黄の分配比(L_s)の評価：1600°CでのL_sをG.J.Korらの実測値と宮下らの温度補正式より求めた。

(4)粒の浮上速度(U_s)、溶鋼上昇流平均速度(U_{LP})、反応時間(τ)：U_sはストークス則より、0.1cm/sec。U_{LP}は均一混合時間からと佐野らの式の二通りで評価し、各々2.1、2.3m/secを得た。したがってτは浴深Hよりτ=H/U_{LP}=0.9秒とした。

(5)反応の律速段階の特定： \hat{k} を構成する成分を計算してTable 2にまとめた。本実験条件下では、フラックスAではメタル側の、Bではメタルとスラグ側の混合拡散律速と考えられる。

(6)実験値との対比：1ヶのフラックス粒による脱硫速度 \dot{n}_s (mol/s)を(3)式で求め、脱硫剤原単位m(kg/T)と[%S]の関係式(4)の速度定数を理論的に求めFig. 1に点線で示した。Bでは実績値をほぼ説明するのに対し、Aは実績の方が脱硫が速い。

$$\dot{n}_s = 4\pi a^2 \cdot k_m \cdot \rho_m \cdot [\%S] / (100 \cdot M_s) \dots\dots (3)$$

$$-d[\%S]/d_m = 3 \times 10^3 \rho_m \cdot k_m \cdot \tau \cdot [\%S] / (a \cdot \rho_s) \dots\dots (4)$$

また、フラックス粒が浴上面に到達した時のL_sの計算値はAで128であり、実測値(900以上)文献値(768)より非常に小さいのに対し、Bではほぼ実測値に近い。さらにU_{LP}がU_sに対し極端に大きいことを考慮すると、フラックス粒の大半は、溶鋼面近くまで浮上しても浮上分離せず、再循環しこの間にAでは脱硫がさらに進行するとともに、凝集肥大化が進んだ粒が浮上分離していくと考えればトランジトリー反応主体で脱硫挙動が説明できる。

参考文献1)例えば城塚ら：「化学技術者のための移動速度論」

2)G.J.Kor et al: Trans. AIME245('65) P 325, 3)宮下ら: 学振19委-10445 4)佐野、森ら: 鉄と鋼68 (1982) P 2451

Table 1 Evaluation of k_m and k_s.

Flux	k _m	$\sqrt{D_m U_s / (\pi \cdot 2a)}$
A	k _s	$-\frac{3}{8} \tau^{-1} \ln \{ 1 - (1 - \exp(-2.25 \pi^2 D_s \tau^2 / a^2))^{1/2} \}$
B	k _m	$D_m / 2a^2 (2 + 0.6 R_o^{1/2} \cdot S_c^{3/8})$
	k _s	$-\frac{3}{8} \tau^{-1} \ln \left\{ \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D_s \tau^2 / a^2) \right\}$

D_m, D_s: Diffusion coefficient of S in liquid steel or slag
a: Radius of flux particle

Table 2 Rate Controlling Step

Flux	L _s	$\alpha = 1/k_m$	$\beta = \rho_m / \rho_s k_s L_s$	$\alpha : \beta$	R.C.S
A	768	27.2	0.785	1 : 0.029	M
B	173	9.52	7.46	1 : 0.78	M+S

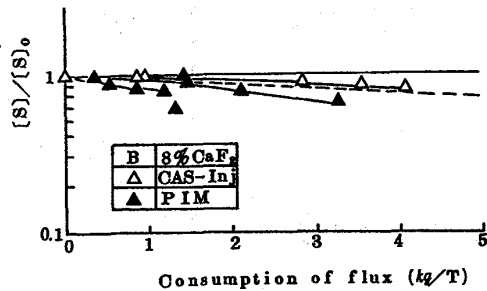
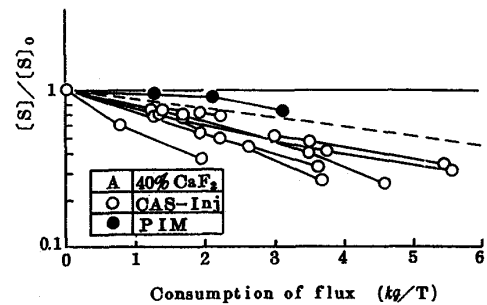


Fig.1 Comparison of desulfurization behavior with theoretical estimation