

# マグネシウムを用いた溶銑脱硫におよぼす 加圧の効果と反応機構

細原 聖司\*・加藤 嘉英\*・中戸 参\*<sup>2</sup>・反町 健一\*<sup>3</sup>

The Effect of Pressure in the Atmosphere on Desulfurization of Hot Metal and Reaction Mechanism with Magnesium

Seiji HOSOHARA, Yoshiei KATO, Hakaru NAKATO and Ken-ichi SORIMACHI

**Synopsis :** Experimental and theoretical studies were carried out to clarify the effect of pressure in the atmosphere on desulfurization of hot metal and reaction mechanism with magnesium (Mg). Desulfurization rate and the efficiency of Mg supplied for desulfurization were increased with the increase in the pressure. The pressurization from 0.098 MPa to 0.294 MPa improves the efficiency of Mg supplied for desulfurization by 13%.

The rate determining steps for desulfurization were theoretically analyzed and compared with the experimental data. At the early stage of treatment in the region of low [Mg] and high [S], desulfurization rate is controlled by diffusion of Mg. At the final stage of treatment in the region of high [Mg] and low [S], the rate determining step for desulfurization changes to the diffusion of sulfur in hot metal.

**Key words:** hot metal; desulfurization; magnesium; pressure; rate determining step.

## 1. 緒言

マグネシウム（以下Mg）は沸点が1380Kと低温で、溶銑温度では気体状態が安定である。Mgを溶銑脱硫剤として使用する場合にはMgとCaOの混合粉を溶銑中にインジェクションするが、溶銑中でMgは気体として反応する。このため、Mgの気化による損失が無視できない。そこで、例えばMgを多孔質のコークス中に含浸させたMg-Coke法<sup>1,2)</sup>や、Mgをワイヤーで溶銑中に装入するワイヤーフィード法<sup>3,4)</sup>などMgの利用効率を向上させる研究が行われてきたが、必ずしも十分な成果が得られているとは言えない。

蒸発しやすい元素であるMgの気化損失を抑制する方法として加圧雰囲気下での処理が考えられる。しかし、従来Mgを用いた脱硫反応におよぼす雰囲気圧力の効果について実験、検討された報告はほとんどない。また、Mgによる脱硫反応機構を詳細に検討した例もほとんどみられない。

そこで、本報では小型溶解炉を用いて加圧下でのMgによる溶銑脱硫実験を行い、脱硫反応におよぼす雰囲気圧力の影響ならびに反応機構について考察した。

## 2. 実験方法

実験に用いた溶解炉の概要をFig. 1に示す。高周波電源

は出力300kW、周波数1kHzである。本実験に用いた溶解炉は加減圧が可能で、圧力は±0.0049MPaで制御可能である。

溶銑の脱硫実験に用いた溶銑の組成はC=4.3 mass%、Si=0.03 mass%、Mn=0.10 mass%、P=0.040 mass%、S=0.030 mass%とし、溶銑温度1673K、溶銑量は300kgとした。Mg添加速度および加圧条件をTable 1に示す。タンク内圧

Table 1. Experimental conditions.

	Rate of Mg addition (kg/(t·min))	atmospheric pressure (MPa)
1	0.02	0.098
2	0.02	0.294
3	0.02	0.490
4	0.03	0.490
5	0.04	0.294
6	0.04	0.490

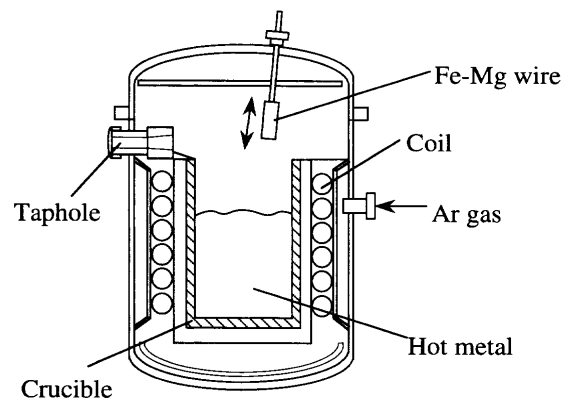


Fig. 1. Schematic view of 300kg induction furnace.

平成13年4月5日受付 平成13年11月22日受理 (Received on Apr. 5, 2001; Accepted on Nov. 22, 2001)

\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Labs., Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260-0835)

\* 2 川崎製鉄(株)技術研究所 (現:川鉄テクノリサーチ(株)) (Technical Research Labs., Kawasaki Steel Corp., now Kawasaki Steel Techno-Research Corp.)

\* 3 川崎製鉄(株)技術研究所 (現:川崎炉材(株)) (Technical Research Labs., Kawasaki Steel Corp., now Kawasaki Refractories Co., Ltd.)

力は0.098, 0.294, 0.490 MPaの3条件とし、雰囲気ガスはアルゴンとした。タンク内を所定の圧力にした後、1本9 mmφ×長さ150 mmのFe-Mgワイヤー (Mg: 50 mass%) の所定量をサンプリング口より約3分ごとに添加した。ワイヤーの先端が浴表面から150 mmの深さになるように浸漬し、5 s間静止した後引き上げた。その際、ワイヤーはすべてなくなったことを確認した。投入速度 (上記添加方法で便宜上1 minあたりの速度に換算) は0.02~0.04 kg/(t·min)とした。

### 3. 実験結果

#### 3.1 脱硫速度におよぼす加圧の影響

Mg投入速度を0.02 kg/(t·min)一定とし、雰囲気圧力を変えた場合の硫黄濃度の化学分析値と処理前硫黄濃度の化学分析値の比、 $[S]_t/[S]_0$  と時間の関係を Fig. 2 に示す。雰囲気圧力が高くなるにつれ脱硫は速く進行し、到達硫黄濃度も低くなる。Mgの投入速度  $Q_{Mg}$  が等しいので同じ  $[S]_t/[S]_0$  比を得るのに必要なMg原単位は加圧するほど少なくなる。

Fig. 2 と同一実験での溶銑中Mg濃度 [Mg] (mass%) の経時変化を Fig. 3 に示す。Mg濃度は当初時間とともに増加するが、その後、増加割合は低下する。また、雰囲気圧力が高くなるにつれて到達Mg濃度が高い。例えばワイヤー添加終了時において、雰囲気圧力、 $P$  が0.098 MPaでMg濃度が0.002 mass%に対し、 $P=0.294$  MPaで[Mg]が0.003 mass%、 $P=0.490$  MPaで[Mg]が0.006 mass%となり、雰囲気圧力が増加すると同一Mg原単位でもMg濃度は高くなっている。

#### 3.2 脱硫速度におよぼすMg投入速度の影響

雰囲気圧力が0.294 MPa一定でMg投入速度を0.02~0.04 kg/(t·min)に変化させた場合の、 $[S]_t/[S]_0$  比の経時変化を Fig. 4 に、雰囲気圧力が0.490 MPa一定の場合のそれを Fig. 5 にそれぞれ示す。雰囲気圧力が0.294 MPaの Fig. 4 では、Mgの投入速度が大きいくほど、同じ時間で比べると  $[S]_t/[S]_0$  比が小さくなり、脱硫速度が大きくなる。雰囲気圧力が0.490 MPaの Fig. 5 の場合にも同様の傾向はみられるものの、圧力が0.294 MPaの場合ほど顕著ではない。また、 $[S]_t/[S]_0=0.1$  程度までは時間とともにほぼ直線的に減少するが、それ以降では直線からずれて脱硫速度が低下する。

Fig. 6 に雰囲気圧力が0.490 MPaの場合の脱硫速度、 $-d[S]/dt$  (mass%/min) と平均硫黄濃度、 $[S]_{ave}$  (mass%) の関係を示す。ここで、脱硫速度は各サンプリング2点間の脱硫量をその間の経過時間で除したものであり、平均硫黄濃度はその2点の硫黄濃度の算術平均である。これによると、 $[S]_{ave}$  が0.005 mass%よりも高い範囲で脱硫速度はほぼ一定であるが、0.005 mass%以下になると脱硫速度が低下する。この付近を境に律速段階が変化しているためと推定される

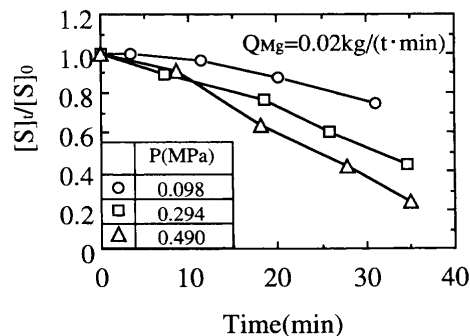


Fig. 2. Effect of atmospheric pressure on the changes of normalized sulfur content with time ( $Q_{Mg}=0.02$  kg/(t·min)).

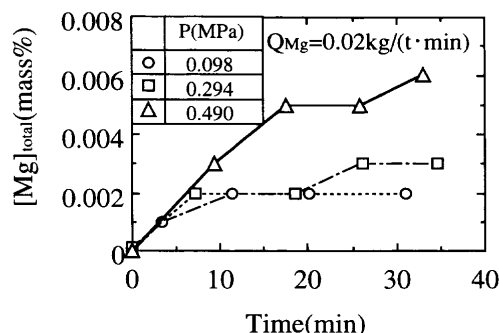


Fig. 3. Effect of atmospheric pressure on the changes of magnesium content with time ( $Q_{Mg}=0.02$  kg/(t·min)).

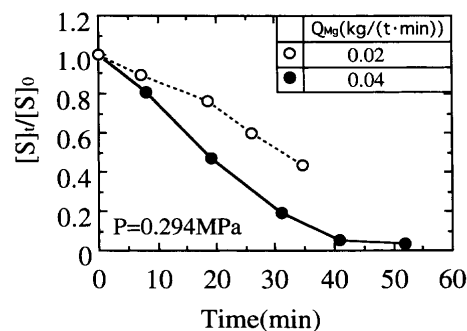


Fig. 4. Changes of  $[S]_t/[S]_0$  with time during desulfurizing treatment (atmospheric pressure = 0.294 MPa).

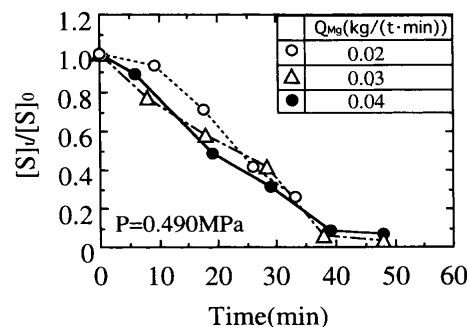


Fig. 5. Changes of normalized sulfur content with time during desulfurizing treatment (atmospheric pressure = 0.490 MPa).

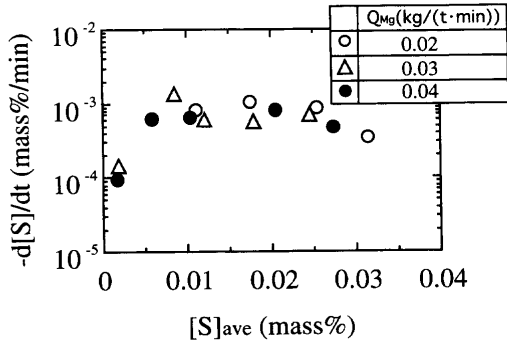


Fig. 6. Relation between desulfurization rate and sulfur content (atmospheric pressure=0.490 MPa).

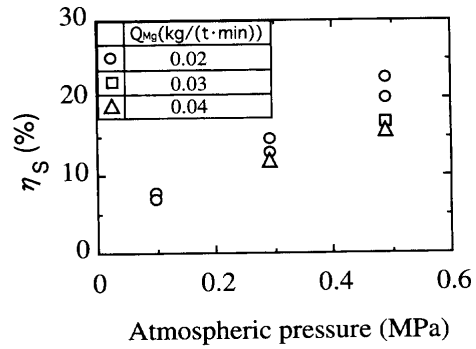
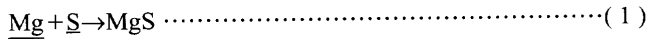


Fig. 7. Relation between efficiency of magnesium for desulfurization and atmospheric pressure.

が、詳細は後に検討する。また、Mg供給速度による脱硫速度の差異はないこともわかる。

### 3.3 Mgによる脱硫反応効率

Mg原単位が0.87kg/tにおけるMgの脱硫反応効率、 $\eta_S$  (%)と雰囲気圧力の関係をFig. 7に示す。ただし、脱硫反応効率は投入したMgのうち脱硫反応に消費されたものの割合を表し、脱硫反応がすべて



により進行するものとして次式より求めた。

$$\eta_S = \Delta[S] \cdot (1000) \cdot (24) / 32 / \xi_{Mg} \dots\dots\dots (2)$$

ここで $\Delta[S]$ は脱硫量 (mass%),  $\xi_{Mg}$ はMg原単位 (kg/t)である。Mgの投入速度が0.02 kg/(t·min)の時に圧力を0.098 MPa, 0.294 MPa, 0.490 MPaと加圧するにつれて脱硫反応効率がそれぞれ8%, 14%, 21%と向上している。また、同一圧力でのプロットを比較すればわかるように、Mgの投入速度が小さいほど脱硫反応効率は大きくなる。

## 4. 考察

### 4.1 熱力学的検討

加圧によるMg脱硫促進の効果を平衡論的に検討する。Speerら<sup>5)</sup>によると溶銹中のMg溶解度、 $[\text{Mg}]_{eq}^*$ は

$$\begin{aligned} \text{Mg}(g) &= \text{Mg} \\ \log([\text{Mg}]_{eq}^* / P_{Mg}) &= 11840/T - 7.8 \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

で与えられる。ここで、 $P_{Mg}$ は気相中のMg分圧 (MPa)を表す。Fig. 8に各 $P_{Mg}$ について(3)式を用いて計算した $[\text{Mg}]_{eq}^*$ と溶銹温度の逆数の関係を示す。溶銹温度が低いほど、また $P_{Mg}$ が高いほどMgの飽和溶解度は大きくなる。例えば、溶銹温度1673Kで0.098 MPaから0.490 MPaに加圧すると飽和溶解度が0.18%から0.91%へ大幅に増加し、溶銹中のMg濃度の増加が期待できる。なお、本実験条件では、ワイヤーの浸漬深さが150mmと浅く溶銹の静圧はワイヤー先端でも0.01 MPaと雰囲気圧力に比べて小さいため、これ

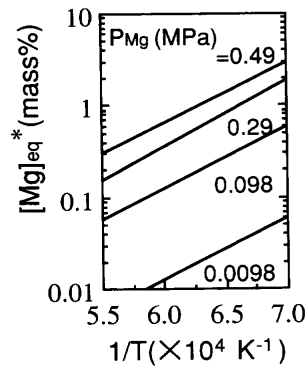


Fig. 8. Relation between soluble magnesium content and inverse of temperature.

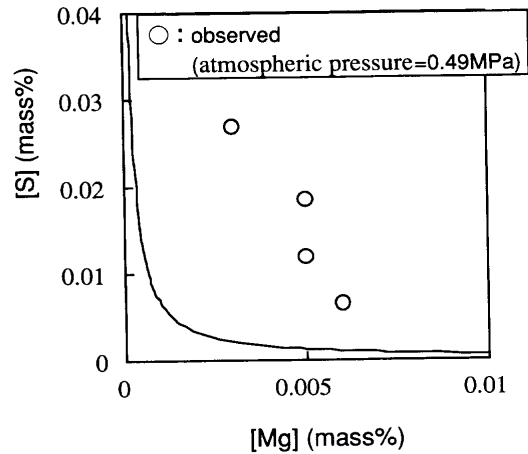
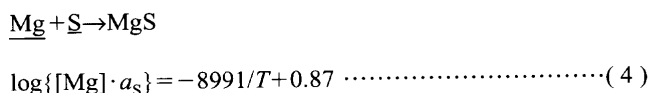


Fig. 9. Relation between contents of sulfur and magnesium.

を無視して溶解度を計算した。

また、MgとSの溶解度積は



で表される<sup>6,7)</sup>。ここで、 $a_S$ はメタル中硫黄の活量である。(4)式から算出した $[S]$ - $[\text{Mg}]$ 平衡濃度曲線を圧力0.490 MPaの場合の実験値とともにFig. 9に示す。図示していないが、処理中に採取したメタルサンプルの形態分析の結果、溶存

硫黄分と全硫黄分析値が一致したことから、Mg濃度は、平衡値より高くなったのち脱硫が進行し、平衡濃度に近づいていく。

4.2 速度論的検討

4.2.1 脱硫反応に関する速度式の導出

Mg投入開始と同時にMg濃度は上昇するが、Mg濃度が[S]と平衡する濃度、 $[Mg]_{eq}$ になる時間、 $t_{eq}$ まではMgの溶解のみが進行し、MgS生成による脱硫は起こらない。すなわち

$$\begin{aligned} d[Mg]/dt &= \alpha([Mg]_{bubble} - [Mg]) \\ &= \alpha \cdot [Mg]_{bubble} \end{aligned} \quad (5)$$

$$-d[S]/dt = 0 \quad (6)$$

ここで、 $\alpha$ は気泡から溶銑中にMgが溶解する時の容量係数(1/min)、 $[Mg]_{bubble}$ はMg気泡近傍のMg濃度である。また、本実験においては $[Mg]_{bubble} \gg [Mg]$ である。その後さらにMgを投入すると[Mg]と[S]の積がMgS生成の溶解度積以上となるのでMgSが析出し脱硫反応が起こる。

脱硫反応は、投入したMgが気化した後溶銑中に溶解し、[S]と反応してMgSを形成しそれが上浮分離することで進行する。Mgの気化に要する時間は中西ら<sup>8)</sup>によると $10^{-6}$ sのオーダーであり、ほぼ瞬時であるので脱硫反応の素過程として、(1)気泡中のMgガスの気-液界面への移動、(2)Mg気泡から溶銑中へのMgの溶解、(3)Mgの反応界面への移動、(4)Sの反応界面への移動、(5)反応界面でのMgとSの反応、(6)溶銑中の反応生成物であるMgSの除去を考慮すればよい。このうち(1)に関してはMgワイヤー添加のために発生ガスのすべてがMgガスとなるので律速過程とならない。(5)は、中西ら<sup>8)</sup>に倣い、反応速度は十分大きいと仮定した。また、(6)は前述の通り、メタルサンプルの形態分析において、溶存硫黄分と全硫黄分の分析値がほぼ一致したことから、MgSの溶銑中での除去はスムーズであると推定されるので律速段階として考えなくてよい。したがって、脱硫反応の律速段階として考える必要があるのは上記(2)~(4)、すなわち(A) Mg気泡の溶解律速、(B) Mgの物質移動律速、(C) Sの物質移動律速の3つである。(A)~(C)の各律速段階におけるMgとSに関する速度式を以下に記述する。なお、形態分析の結果とFig. 9とから、反応初期のMg濃度は、平衡濃度より高いところまで溶解しないと脱硫反応は進行しないが、この臨界のMg濃度については、本実験のみでは値まで確定できない。以下では、従来の種々の速度論的検討に倣い、反応界面では平衡関係が成立すると仮定し、バルク濃度と平衡値との差を駆動力として反応が進行すると考え、解析を進める。

(A) Mg気泡の溶解律速の場合

脱硫分に見合った量のMgが消費され、脱硫反応は進行するので、

$$d[Mg]/d\theta = \alpha \cdot [Mg]_{bubble} + (24/32) \cdot d[S]/d\theta \quad (7)$$

$$[Mg] \cdot [S] = K_{eq} \quad (8)$$

となる。ここで、 $\theta$ はMg濃度が初期硫黄濃度と平衡に達した後の時間(min)、 $K_{eq}$ は(4)式で与えられるMgとSの溶解度積である。

(B) Mgの物質移動律速の場合

Mgの消費速度はバルク濃度、 $[Mg]$ と反応界面でのMg濃度、 $[Mg]_e$ との差を駆動力として表される。一方、Sは脱硫に使用されたMgに見合う量だけ減少するので

$$d[Mg]/d\theta = \alpha \cdot [Mg]_{bubble} - \beta([Mg] - [Mg]_e) \quad (9)$$

$$-d[S]/d\theta = (32/24) \cdot \beta([Mg] - [Mg]_e) \quad (10)$$

$$[Mg]_e \cdot [S] = K_{eq}$$

となる。ここで、 $\beta$ はMgの物質移動の容量係数(1/min)である。また、この場合の $\theta$ もまたMg濃度が初期硫黄濃度と平衡に達した後の時間(min)である。

(C) Sの物質移動律速の場合

Sのバルク濃度、 $[S]$ と、反応界面でのS濃度、 $[S]_e$ との差を駆動力として脱硫が進行し、これに見合う量のMgが減少するので、以下ようになる。

$$d[Mg]/d\theta = \alpha \cdot [Mg]_{bubble} - (24/32) \cdot \gamma([S] - [S]_e) \quad (11)$$

$$-d[S]/d\theta = \gamma([S] - [S]_e) \quad (12)$$

$$[Mg]_e \cdot [S]_e = K_{eq}$$

$\gamma$ はSの物質移動の容量係数(1/min)、 $\theta$ はMg濃度が初期硫黄濃度と平衡に達した後の時間(min)である。

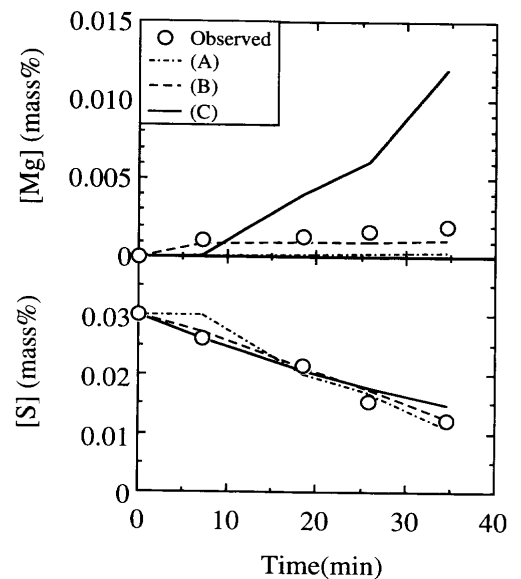


Fig. 10. Comparison of observed [Mg] and [S] with calculated ones (atmospheric pressure=0.294 MPa,  $Q_{Mg}=0.02$  kg/(t·min)).

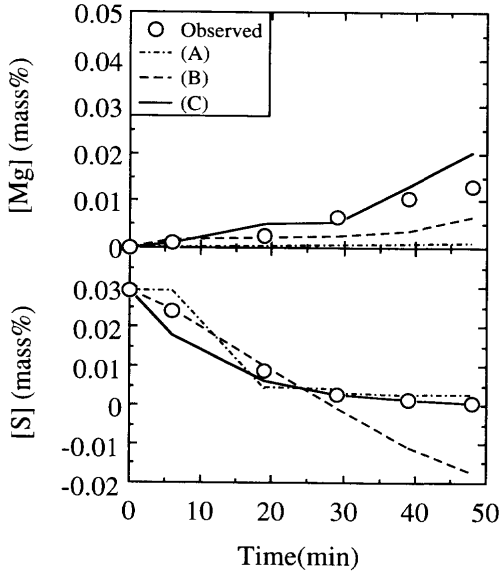


Fig. 11. Comparison of observed [Mg] and [S] with calculated ones (atmospheric pressure=0.49 MPa,  $Q_{Mg}=0.04$  kg/(t·min)).

4.2.2 脱硫反応の律速段階

上述の各律速段階(A)~(C)を仮定してMg, 硫黄の濃度の経時変化を計算し、実測値と比較した結果をFig.10に示す。ここで、Mgの投入速度は0.02 kg/(t·min)、圧力は0.294 MPaである。[Mg]と[S]の実績と計算結果が最も合致するようにパラメーター( $\alpha, \beta, \gamma$ )を選んだ。図から3つの律速段階のうち、Mgの物質移動律速と考えた場合の計算値が[Mg], [S]の実測値に最も近いことがわかる。図示していないが、Mgの投入速度が0.02 kg/(t·min)の条件では他の圧力の場合もMgの物質移動律速で整理でき、Table 2に示す $\alpha, \beta$ を得た。

一方、Fig.11に一例として $P_{Mg}=0.49$  MPa,  $Q_{Mg}=0.04$  kg/(t·min)の場合を示す。このようにMg投入速度が0.03 kg/(t·min), 0.04 kg/(t·min)の場合には、処理全般にわたって1つの律速段階で説明することはできない。すなわち律速段階を(A)と仮定すると[Mg]は実績値よりも極端に低くなり、(B)を仮定すると処理前半は実績値とよく一致するが後半は[S]の計算値が低くなる。また、(C)を仮定すると処理後半の[S]は実績値とよく一致するが前半の実績値との差が大きくなる。このことから3章で予想した通り、律速段階の遷移が起こっていると考えられる。3つの律速段階のうち、(A)については処理全般にわたって実測値とかけ離れていたため考えない。Fig.11の実験条件( $P_{Mg}=0.49$  MPa,  $Q_{Mg}=0.04$  kg/(t·min))における脱硫速度、 $-d[S]/dt$ と $[S]-[S]_e$ の関係をFig.12に示す。この図には律速段階が(B)または(C)であるとしてそれぞれ(10)式または(12)式を用いて求めた結果も合わせて示す。律速段階が(C)であれば(12)式からわかる通り $-d[S]/dt$ と $[S]-[S]_e$ の間には直線関係が成り立つ。この図から明らかのように[S]が0.009%付近を境として律速段階が(B)から(C)へ移行すると考えられる。すな

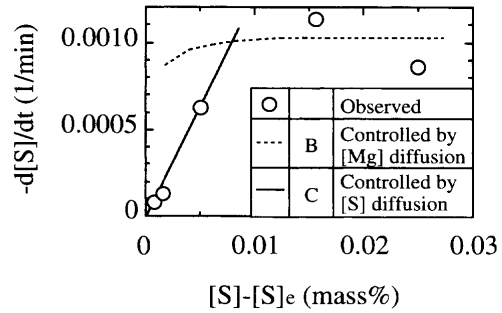


Fig. 12. Relation between  $-d[S]/dt$  and  $([S]-[S]_e)$  (atmospheric pressure=0.490 MPa,  $Q_{Mg}=0.04$  kg/(t·min)).

Table 2. Capacity coefficients for laboratory experiments.

	Rate of Mg addition (kg/(t·min))	atmospheric pressure (MPa)	$\alpha$ (1/min)	$\beta$ (1/min)	$\gamma$ (1/min)	rate determining step
1	0.02	0.098	0.00125	0.55	—	(B)
2	0.02	0.294	0.00075	0.47	—	(B)
3	0.02	0.490	0.00064	0.43	—	(B)
4	0.03	0.490	0.00073	0.48	0.082	(B)→(C)
5	0.04	0.294	0.00141	0.60	0.107	(B)→(C)
6	0.04	0.490	0.00095	0.50	0.090	(B)→(C)

わち[Mg]が低く[S]が高い処理初期の律速段階は(B)であり、処理進行とともに[Mg]が高く、[S]が低くなると、律速段階は(C)へ移行する。

Mg投入速度が0.03 kg/(t·min), 0.04 kg/(t·min)の場合は、すべて律速段階の遷移がみられた。この場合もFig.12と同様の図から律速段階が移る臨界の[Mg], [S]を求め、そこまでの実績値と律速段階が(B)の場合の計算値が合うように $\alpha, \beta$ を求めた。 $\gamma$ についても同様に臨界濃度に達した時間以降の実績値と律速段階が(C)の場合の計算値が合うように求めた。これらの値をTable 2に示す。

4.2.3 脱硫速度におよぼす加圧およびMg投入速度の効果

次に得られた $\alpha, \beta, \gamma$ の圧力、Mg投入速度に対する依存性を考察する。

$\alpha$ はMgガス気泡と溶銹間の溶解の容量係数であり、次式で定義する。

$$\alpha \equiv (A/V) \cdot k \dots \dots \dots (13)$$

ここで、 $A$ は反応界面積 ( $m^2$ )、 $V$ は溶銹体積 ( $m^3$ )、 $k$ は物質移動係数 (m/min)である。Mg気泡1個を球と仮定してその直径を $d_0$  (m)とすると単位時間あたりの気泡の個数、 $n$ はMg投入速度、圧力、 $d_0$ の関数として

$$n \propto Q_{Mg} \cdot (P + \rho \cdot g \cdot H)^{-1} \cdot d_0^{-3} \dots \dots \dots (14)$$

で表すことができる。ここで、 $H$ は浸漬深さ(m)、 $\rho$ は溶銹の密度 ( $kg/m^3$ )、 $g$ は重力加速度 ( $m/s^2$ )である。

水-空気系で求められた気泡径におよぼす要因の影響<sup>9)</sup>がMg-溶銹系にも適用できると仮定すると、

$$d_0 \propto \{Q_{Mg}/(P + \rho \cdot g \cdot H)\}^{0.289} \dots \dots \dots (15)$$

となる。一方、物質移動係数、 $k$ については、Baird<sup>10)</sup>により  $k \propto d_0^{-1/4}$ であるから(14)式、(16)式を用いて

$$\alpha \propto Q_{Mg}^{0.639} \cdot (P + \rho \cdot g \cdot H)^{-0.639} \dots \dots \dots (16)$$

となる。

$\beta$ は[Mg]の物質移動に関する容量係数であり、[Mg]の物質移動係数を流れの状態の指標の1つである攪拌動力密度、 $\dot{\epsilon}_m$  (W/t)を用いて表せば、<sup>11)</sup>

$$\beta \propto (A/V) \cdot \dot{\epsilon}_m^n \dots \dots \dots (17)$$

となる。なお、 $\dot{\epsilon}_m$ は次式で与えられる。<sup>12)</sup>

$$\dot{\epsilon}_m \propto Q_{Mg} \cdot \ln(1 + \rho \cdot g \cdot H/P) \quad (18)$$

$n$ として2.5 t炉による脱硫実験で得た石田らの値<sup>13)</sup>1/4を用いれば

$$\beta \propto Q_{Mg}^{0.25} \cdot \{\ln(1 + \rho \cdot g \cdot H/P)\}^{0.25} \dots \dots \dots (19)$$

となる。 $\gamma$ についても $\beta$ の場合と同様に考えると

$$\gamma \propto Q_{Mg}^{0.25} \cdot \{\ln(1 + \rho \cdot g \cdot H/P)\}^{0.25} \dots \dots \dots (20)$$

が得られる。

一方、解析の結果得られた容量係数も次式のように表されるとする。

$$\alpha \propto Q_{Mg}^{m_1} \cdot (P + \rho \cdot g \cdot H)^{m_2} \dots \dots \dots (21)$$

$$\beta \propto Q_{Mg}^{m_3} \cdot \{\ln(1 + \rho \cdot g \cdot H/P)\}^{m_4} \dots \dots \dots (22)$$

$$\rho \propto Q_{Mg}^{m_5} \cdot \{\ln(1 + \rho \cdot g \cdot H/P)\}^{m_6} \dots \dots \dots (23)$$

$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の実験値から求めた傾き  $m_{i,obs}$ と(16)式、(19)及び(20)式に示した計算値、 $m_{i,calc}$ の比較をFig.13に示すが、実験値と計算値が大略一致していることがわかる。これは、(21)~(23)式と(10)または(12)式を用いれば、ある圧力、Mg投入速度に対する脱硫挙動が予測できることを意味する。

以上の解析で得られた $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ およびそれらの圧力、Mg投入速度の依存性を用いて、脱硫速度の律速段階と[Mg]、[S]の関係を明らかにする。律速段階の判定はある[Mg]、[S]において(10)、(12)式により計算した脱硫速度の小さい方とした。

Fig.14に圧力0.49 MPa、Mg投入速度0.04 kg/(t·min)の場合の検討結果を示す。図中のプロットは実測値である。[S]が高く、[Mg]が低い領域ではMgの物質移動律速、[S]が低く、[Mg]が高い領域ではSの物質移動律速で脱硫が進行する。例えば初期状態が[Mg]<sub>0</sub>=0 mass%、[S]<sub>0</sub>=0.02 mass%であれば、まず主にMgの物質移動に律速されて脱硫が進む。さらにMgを投入すると律速段階の臨界となる[Mg]、[S]を示す直線を横切りSの物質移動が反応速度を

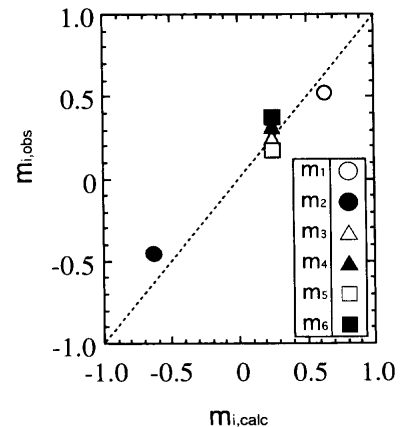


Fig. 13. Comparison of observed parameters,  $m_i$  with calculated ones.

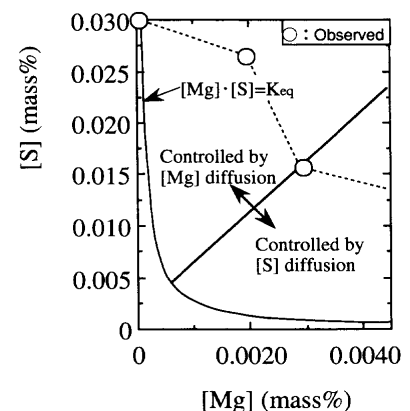


Fig. 14. Influence of [Mg] and [S] on rate determining step of desulfurization (atmospheric pressure=0.490 MPa,  $Q_{Mg}$ =0.04 kg/(t·min)).

律速するようになる。

## 5. 結言

Mgを用いた溶銑脱硫における加圧の効果と反応機構を明らかにするため、300 kg規模の実験室実験を行い、脱硫反応機構を考察した。得られた知見は以下の通りである。

- (1) 加圧することにより、Mg濃度が増加し、脱硫速度が増すとともに脱硫反応効率が向上する。
- (2) Mgによる脱硫反応の律速段階は[S]が高く[Mg]が低い処理の初期はMgの物質移動であり、[Mg]の増加、[S]の低下にとともにSの物質移動律速に変化する。
- (3) 加圧およびMg投入速度を考慮した脱硫挙動の予測式を導出した。

## 文 献

- 1) H.Nashiwa, S.Yamaguchi, M.Takano and M.Iwami: *Sumitomo Met.*, **27** (1975), 207.
- 2) T.Mizuno, M.Tagu, J.Oi, M.Sato and N.Nagao: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), S82.
- 3) M.C.Ashton, R.K.Buhr, J.G.Magney and K.G.Davis: *Ironmaking Steelmaking*, **2** (1975), 111.

- 4) M.Tateyama, M.Isobe, Y.Hiraga, T.Okimura and K.Gennai: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 868.
- 5) M.C.Speer and N.A.D.Parlee: *AFS Cast Met. Res. J.*, **8** (1972), 122.
- 6) P.V.Riboud and M.Olette: *Rev. Métall., Cah. Inf. Tech.*, (1979), 559.
- 7) H.Gaye, C.Gatellier and P.V.Riboud: *Foundry Processes: Their Chemistry and Physics*, General Motors Symposia Series, ed. by S. Katz and C.F.Landefeld, Plenum Press, New York, (1988), 333.
- 8) K.Nakanishi, A.Ejima, T.Suzuki and F.Sudo: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 1323.
- 9) L.Davidson and E. H. Amick, Jr.: *AIChE J.*, **2** (1956), 337.
- 10) M.H.I.Baird: *Chem. Eng. Sci.*, **17** (1962), 87.
- 11) 浅井滋生: 第100・101回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1984), 65.
- 12) K.Mori and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 672.
- 13) J.Ishida, K.Yamaguchi, S.Sugiura, K.Yamano, S.Hayakawa and N.Demukai: *Denki Seiko*, **52** (1981), 2.