

その場製造したMg蒸気を利用した溶銑脱硫プロセスにおける復硫に及ぼす操作因子の影響

楊 健*・桑原 守*・奥村 圭二*²・佐野 正道*³

Effect of Operating Parameters on Resulfurization in Desulfurization Process of Molten Iron with *in Situ* Produced Magnesium Vapor

Jian YANG, Mamoru KUWABARA, Keiji OKUMURA and Masamichi SANO

Synopsis : The mechanism of resulfurization in the desulfurization process with magnesium vapor produced *in situ* by aluminothermic reduction of magnesium oxide was clarified in the present work. The influences of various operating parameters on the resulfurization were studied and the methods for preventing the resulfurization were proposed.

There are two kinds of mechanisms of resulfurization in the desulfurization process with magnesium. One is decomposition of the desulfurization product of MgS under the inert atmosphere. The other is oxidation of MgS under the oxidative atmosphere.

Under the present experimental conditions, lowering operating temperature and oxygen partial pressure in the atmosphere, and adding more pellets containing magnesium oxide and aluminum could effectively prevent the resulfurization. The resulfurization took place more markedly by using Al₂O₃ crucible than by using MgO or graphite crucible.

Adding CaO onto the melt surface was an effective method for preventing the resulfurization due to transformation of the desulfurization product of MgS into the more stable compound of CaS. For prevention of the resulfurization, using the CaO-Al₂O₃ mixture is less effective than using only CaO. Since addition of the activated charcoal powders greatly decreased the transfer rate of oxygen in the atmosphere to the melt surface and the oxygen partial pressure on the melt surface, it also prevented the resulfurization effectively.

Key words: desulfurization; resulfurization; magnesium vapor; pellet; magnesia; aluminothermic reduction; molten iron; ultra-low sulfur steel.

1. 緒言

近年、Mgは溶銑予備処理における脱硫剤として注目されている。Mgは溶銑中の硫黄との結合力が強く、迅速に硫黄濃度を極低濃度まで低下させることができ、さらに、発生スラグ量を大幅に削減できるため、環境負荷が低減し、しかも溶銑予備処理における温度低下を少なくすることができる。しかし、Mgは、沸点が1363Kと通常の溶銑予備処理温度より低く、溶銑への添加時に激しく蒸発するため、Mgの脱硫効率も低く、安全性にも問題が残っている。さらに、金属Mgは高価であるため、溶銑予備処理コストが高く、またMg供給の終了後、硫黄がスラグからメタル中への戻る、いわゆる復硫の問題も残っている。したがって、Mg脱硫の代わりに、通常の実操業ではCaO系の脱硫剤を用いて溶銑脱硫が行われている。

Mg脱硫に関する以上の問題点を解決するため、過去の30年間Mg脱硫について数多くの研究が行われてきた。とくに、Mgの溶銑中への添加方法については、Mag-Coke

法^{1,2)}、Salt-coated Mg法³⁾、Mg-CaO法⁴⁻⁹⁾、Mg wire法¹⁰⁾など、種々の方法が開発されている。

前報¹¹⁻¹⁴⁾において、著者らはMgOの炭素およびAl熱還元反応によりその場製造したMg蒸気を利用した溶銑脱硫の新しい方法を報告した。この方法においては、金属Mgの代わりに、廉価なMgOを還元することにより製造したMg蒸気を直接溶銑中に吹き込むため、Mg脱硫コストを大幅に削減できることを示した。さらに、著者らは、Arキャリアガスの流量を変化させ、吹き込み気泡中のMg分圧を調節し、Mgの脱硫効率($\eta_{S,Mg}$)を高める新たな方法を提案した¹⁵⁾。この方法により、極低硫黄濃度域においても $\eta_{S,Mg}$ を高く維持することが可能になった。

Mg脱硫においては、Mg供給速度が小さくなる脱硫後期あるいは供給が停止する脱硫終了後に復硫が起こる。この復硫現象については、中西ら¹⁶⁾、中村ら¹⁷⁾が報告している。著者らの脱硫実験においても^{12,13)}、Mg蒸気の生成速度が減少する脱硫後期にはメタル中のMg濃度も低下し、復硫が起こった。しかし、現在まで、Mg脱硫プロセスにおけ

原著論文：ISIJ Int., Vol. 45 (2005), No. 12, pp. 1795-1803

平成17年8月29日受付 平成17年11月28日受理 (Received on Aug. 29, 2005; Accepted on Nov. 28, 2005; originally published in ISIJ Int., Vol. 45 (2005), No. 12, pp. 1795-1803)

* 名古屋大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-8603)

* 2 名古屋工業大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology)

* 3 名古屋大学大学院工学研究科 (現：名誉教授) (Graduate School of Engineering, Nagoya University)

る復硫のメカニズムおよび復硫の防止策については研究が行われていない。

本研究では、MgOのAl熱還元によりその場製造したMg蒸気を利用した溶鉄脱硫プロセスにおける復硫のメカニズムを解明し、復硫に及ぼす温度、MgO-Alペレットの質量、雰囲気中の酸素分圧、坩堝の材質などの影響を実験的に調べ、復硫の防止策を検討する。

2. 実験装置と方法

Fig. 1に実験装置の概略を示す。高周波誘導炉(15kW, 100kHz)を用い、電解鉄(350g)を内径40mm, 高さ100mmの坩堝中に溶解した。浴表面に吹き付けるArとO₂の流量を調節して、雰囲気中の酸素分圧を制御した。混合ガスの流量は $1.33 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ とした。不活性雰囲気下ではグラファイト坩堝を使用し、酸化性雰囲気下ではアルミナあるいはマグネシア坩堝を使用した。また、溶鉄中の炭素濃度を飽和にするため、グラファイトを過剰に添加した。内径11mm, 外径15mmのグラファイト浸漬管の下部に、直径1.0mmの穴を5個開け、生成したMg蒸気をキャリアガスとともにメタル中に吹き込んだ。特別に説明しない限り、Arキャリアガス流量は $5.0 \times 10^{-7} \text{ Nm}^3/\text{s}$ とした。浸漬管に装入するペレットは、MgO粉(平均粒径0.4 μm , 純度99.99%以上)とAl粉(粒径75~150 μm , 純度99.5%)をモル比3:2で混合した後、冷間等方圧プレス(CIP)を用いて150MPa, 1時間で直径3mm, 長さ5mmに成形した。

電解鉄を溶解後、FeSパウダーを浴表面へ添加して初期硫黄濃度を調節し、ペレットを装入した耐火物製管を溶鉄中に浸漬した。MgOのAl熱還元反応により製造したMg蒸気をキャリアガスとともに直接溶鉄中に吹き込み、溶鉄の脱硫実験を行った。

一部の実験では、CaO, CaO+Al₂O₃, 活性炭パウダーを浴表面へ添加して復硫に対する防止効果を調べた。浴表面に添加するCaOの役割を検討するために、Mg蒸気を吹き込まずに浴表面にCaOパウダーのみを添加した実験も行った。

所定の時間間隔で採取した鉄試料の硫黄濃度を炭素・硫

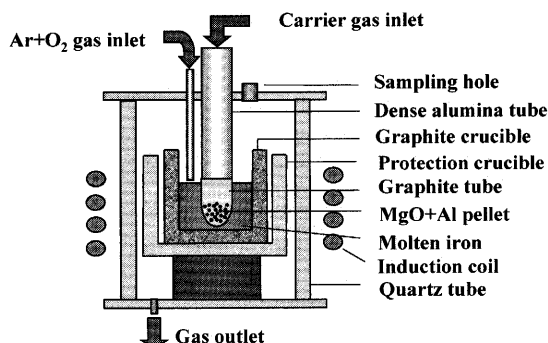


Fig. 1. Experimental apparatus.

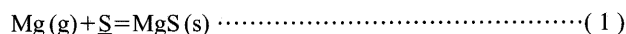
黄分析装置により分析した。硫黄の分析結果は2種類の標準試料(15 \pm 5ppmと300 \pm 10ppm)を用いて校正した。試料中のMg濃度は誘導結合高周波プラズマ発光分光分析装置(ICP)により分析し、相対誤差は5%以内であった。

3. MgOのAl熱還元反応によるその場製造したMg蒸気を利用した溶鉄脱硫と復硫反応

3.1 脱硫反応

AlによるMgOの還元は2段階で起こる¹⁸⁾。第1段階では、MgOが還元され、Mg蒸気とスピネル(MgO \cdot Al₂O₃)を生成する。第2段階では、スピネルがAlによりさらに還元され、Mg蒸気とアルミナを生成する。

生成したMg蒸気を直接溶鉄中に吹き込むことにより、脱硫反応が起こる。



$$\Delta G_1^\circ = -404.07 + 0.16921T \text{ (kJ/mol)}^{19)} \dots\dots\dots (2)$$

本実験では脱硫スラグを使用していないため、MgSの活量は1である。また、炭素濃度([%C])が他の元素の濃度に比べてはるかに高いため、硫黄のHenry基準の活量係数は $\log f_S = 0.11 [\%C]$ ¹⁹⁾より表され、Mg-Ar気泡中のMg分圧(P_{Mg} (atm))と溶鉄中の硫黄濃度([ppmS])との平衡関係は次式で与えられる。

$$P_{\text{Mg}} \cdot [\text{ppmS}] = 10^{4-0.11[\%C]} \exp\left(\frac{-404070 + 169.21T}{8.314T}\right) \dots\dots\dots (3)$$

したがって、気泡中のMg分圧が高く、反応温度が低いほど、平衡硫黄濃度は低下する。

実験結果を検討するために、最大脱硫率($\xi_{S,M}$)および最終脱硫率($\xi_{S,F}$)が次式により定義される。

$$\xi_{S,M} = ([\text{ppmS}]_i - [\text{ppmS}]_m) \times 100 / [\text{ppmS}]_i (\%) \dots\dots\dots (4)$$

および

$$\xi_{S,F} = ([\text{ppmS}]_i - [\text{ppmS}]_f) \times 100 / [\text{ppmS}]_i (\%) \dots\dots\dots (5)$$

ただし、 $[\text{ppmS}]_i$, $[\text{ppmS}]_m$, $[\text{ppmS}]_f$ は、各々初期硫黄濃度、最低硫黄濃度、最終硫黄濃度である。

復硫の程度を評価する復硫率($\xi_{S,R}$)は次式により定義される。

$$\xi_{S,R} = ([\text{ppmS}]_f - [\text{ppmS}]_m) \times 100 / ([\text{ppmS}]_i - [\text{ppmS}]_m) (\%) \dots\dots\dots (6)$$

3.2 MgSの解離による復硫

不活性雰囲気下では、Mg脱硫の生成物であるMgSの解離により復硫が起こることが考えられる。

SpeerとParleeによると²⁰⁾, Mg蒸気の炭素飽和溶鉄中へ

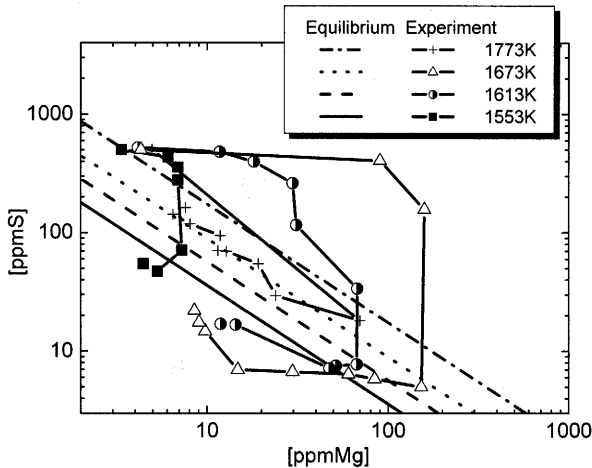


Fig. 2. Relation between [ppmS] and [ppmMg] at various temperatures.

の溶解平衡定数は次式で表される。

$$\text{Mg (g)} = \underline{\text{Mg}} \dots\dots\dots (7)$$

$$\log K_7' = \log \frac{[\text{ppmMg}]}{10^4 \cdot P_{\text{Mg}}} = -7.82 + \frac{11839}{T} \dots\dots\dots (8)$$

反応(1)と(7), 式(2)と(8)とを組み合わせれば, $\underline{\text{Mg}}$ と $\underline{\text{S}}$ による MgS 生成の反応式, および炭素飽和溶鉄中の $\underline{\text{Mg}}$ と $\underline{\text{S}}$ の溶解度積は次式で表すことができる。

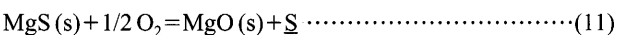
$$\underline{\text{Mg}} + \underline{\text{S}} = \text{MgS (s)} \dots\dots\dots (9)$$

$$[\text{ppmMg}] \cdot [\text{ppmS}] = 10^{0.18 - 0.11[\%C] + 11839/T} \cdot \exp\left(\frac{-404070 + 169.21T}{8.314T}\right) \dots\dots\dots (10)$$

温度 1553, 1613, 1673, 1773K における [ppmMg] と [ppmS] との平衡関係の計算結果を Fig. 2 に示す。比較のため, 後述する実験結果も同図に示す。温度 1553, 1613, 1673, 1773K において, 飽和炭素濃度は 4.5, 4.7, 4.8, 5.0% であり, 計算した [ppmMg] と [ppmS] の溶解度積は各々 360, 570, 890, 1740 となる。温度が一定の場合, 平衡硫黄濃度は Mg 濃度の減少に伴って増加する。また, 一定の Mg 濃度の場合, 温度が高いほど平衡硫黄濃度が高いため, 温度の増加によって復硫が促進されることが分かる。

3.3 MgS の酸化による復硫

酸化性雰囲気下では, MgS の酸化による復硫が考えられる。MgS の酸化反応は次式で与えられる。



$$\Delta G_{11}^\circ = -326.48 + 0.03594T \text{ (kJ/mol)}^{19)} \dots\dots\dots (12)$$

本実験では脱硫スラグを使用していないため, MgS と MgO は固体状態であり, MgS と MgO の活量は 1 である。そのため, メタル中の硫黄濃度 ([ppmS]) と雰囲気中の酸素分圧 (P_{O_2}) との平衡関係は次式により表される。

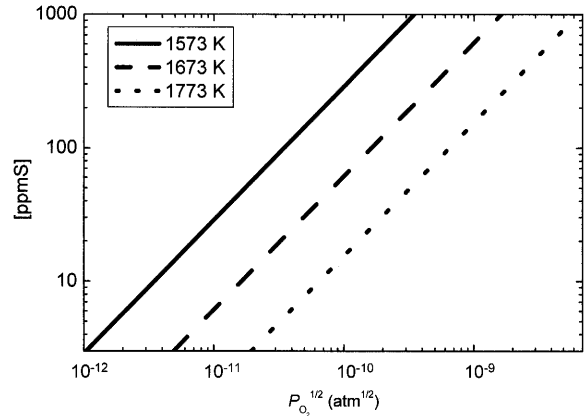


Fig. 3. Equilibrium relation between [ppmS] and $P_{\text{O}_2}^{1/2}$.

$$[\text{ppmS}] = 10^{4 - 0.11[\%C]} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{326480 - 35.94T}{8.314T}\right) \dots\dots\dots (13)$$

硫黄濃度 ([ppmS]) と酸素分圧 (P_{O_2}) との平衡関係を Fig. 3 に示す。図において, 温度が一定である場合, 酸素分圧の増加とともに平衡硫黄濃度は増加する。雰囲気中の酸素分圧が一定である場合, 温度を増加すると, 平衡硫黄濃度は減少する。したがって, 上述の2種類の復硫機構において復硫に及ぼす温度の影響が異なる。すなわち, MgS の解離による復硫においては, メタル中の Mg 濃度が一定である場合, 温度が高いほど, 復硫が促進される。しかし, MgS の酸化による復硫では, 雰囲気中の酸素分圧が同じ場合, 高い温度では復硫が抑制される。

4. 実験結果と考察

4.1 復硫に及ぼす温度の影響

Fig. 4 には, 不活性雰囲気下で, 温度 1553, 1613, 1673, 1773K における硫黄と Mg の濃度の経時変化を示す。温度 1553K において, 硫黄濃度は 90 min で初期濃度の 500 ppm から 47 ppm に減少し, 120 min では 55 ppm に逆に増加した。この温度における脱硫速度が遅いのは, MgO の Al 熱還元反応速度が遅いことによると考えられる。このような低温でも, 90 min 以後には硫黄濃度の上昇がみられた。図において, 120 min 間の実験中, 溶鉄の Mg 濃度はかなり低かった。これは生成した Mg 蒸気がメタル中へあまり溶解せず, 主に脱硫に消費されたことを意味する。

より高い温度 1613K と 1673K では, MgO の還元速度が増加するため, 脱硫速度は速くなった。1613K と 1673K においては, 硫黄濃度はそれぞれ 30 min と 10 min で初期濃度の 500 ppm から 10 ppm に減少し, その後 120 min で 17 ppm と 22 ppm に上昇した。一方, 1613K と 1673K の場合, Mg 濃度は最初迅速に上昇し, 各々 30 min と 10 min でピーク値 67 ppm と 159 ppm に到達し, その後メタル表面からの Mg の蒸発によって, ゆっくりと減少した。反応温度が高いほ

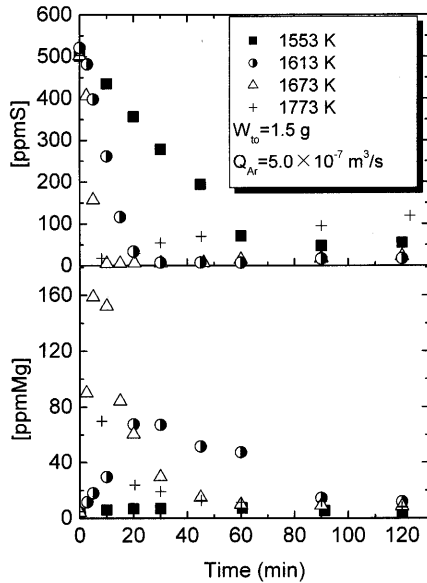


Fig. 4. Effect of temperature on changes in [ppmS] and [ppmMg] with time.

ど、MgOのAl熱還元反応速度が増加するため、Mgのメタル中への溶解は加速する。しかし、実験後期には、還元反応がほぼ終了し、Mg蒸気の生成が非常に減少するため、復硫反応は起こり易くなる。

さらに高い温度1773Kでは硫黄濃度がわずか8minで500ppmから18ppmまで減少した。しかし、その後硫黄濃度がゆっくりと60minで71ppmに、120minで119ppmに上昇し、復硫はかなり起こった。この場合、Mg濃度は最初迅速に上昇し、最大値になった後減少した。1773KにおけるMgの最大濃度が1673KにおけるMgの最大濃度より低い、この原因としては、1773KではMg蒸気の生成速度が非常に速く、Mg濃度が最大となる試料が採取できなかったこと、あるいは浴表面からのMgの蒸発速度が速かったこと、などが考えられる。

Fig. 4に示した[ppmS]と[ppmMg]の変化をFig. 2にプロットし、平衡関係と比較した。硫黄濃度の減少期において、すべての実験データは[ppmMg]・[ppmS]の平衡線より上であり、[ppmMg]と[ppmS]の関係は平衡に向かって推移していることがわかる。

一方、硫黄濃度が最低値に到達した後の復硫期においては、実験値は平衡線より下にある。これは次のように説明される。実験後期ではMg蒸気の生成速度が非常に遅くなり、浴表面からのMg蒸発速度や気泡による脱Mg速度が相対的に大きくなり、浴中のMg濃度が減少する。したがって、式(9)において逆反応が起こり、硫黄濃度は上昇するはずである。しかし、この逆反応速度が遅いか、あるいは浴表面からメタル中への硫黄の移動速度が遅いため、復硫段階において浴中のMg濃度と平衡する硫黄濃度より実際の硫黄濃度は低くなると考えられる。

温度1553, 1613, 1673, 1773Kにおいて、最終脱硫率($\xi_{S,F}$)

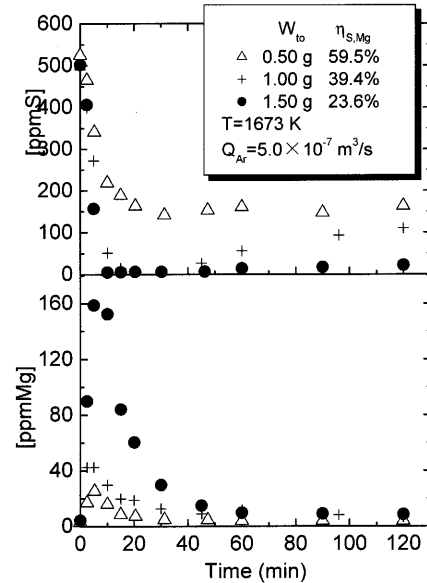


Fig. 5. Effect of pellet mass on changes in [ppmS] and [ppmMg] with time.

はそれぞれ89.1, 96.7, 95.6, 76.3%, 復硫率($\xi_{S,R}$)はそれぞれ1.7, 1.9, 3.4, 20.7%となった。MgOの還元速度、浴表面からMgの蒸発速度、および脱硫生成物のMgSの解離速度が温度に依存するため、Fig. 4に示したように、メタル中のMg濃度は温度に依存する。そのため、温度が復硫に与える影響を厳密に議論することは困難であるが、本実験条件下で温度が高いほど、復硫率が高くなるのは、溶解度積[ppmMg]・[ppmS]が大きくなることも影響していると考えられる。

4.2 復硫に及ぼすペレット質量の影響

ペレット質量が0.5, 1.0, 1.5gの場合、Fig. 5に硫黄濃度とMg濃度の経時変化を示す。初期硫黄濃度が500ppm、電解鉄質量が350g、MgOの還元率とMgの脱硫効率が100%である場合、完全に脱硫するために必要なペレットの理論量は0.317gである。しかし、実験において、すべてのMgOが還元されず、生成した一部のMg蒸気は硫黄と未反応のまま浴表面から離脱するため、実際にはMgの脱硫効率は100%にはならない。

ペレット質量が0.50gの場合、硫黄濃度は30minで524ppmから142ppmに減少し、その後120minで163ppmに上昇した。したがって、ペレット量が0.5gでは、硫黄濃度が10ppm以下なるまで脱硫することができず、140ppm前後の高い硫黄濃度域でも復硫が進行することが分かる。ペレット質量を1.0gに増加すると、硫黄濃度は20minで490ppmから10ppmに減少し、その後60minで56ppmに、120minで110ppmに上昇し、復硫は顕著に起こった。さらにペレット質量を1.5gに増加すると、脱硫速度は一層速くなり、硫黄濃度はわずか10minで10ppm以下まで減少し、しかも復硫はかなり抑制され、硫黄濃度は60minで15ppm、120minで22ppmであった。ペレット質量の増加が

復硫を抑制できることは、比較的多くのMg蒸気が生成し、Fig. 5に示したメタル中のMg濃度もかなり高くなることによると考えられる。

しかしながら、ペレットの添加量が多いほど、Mgの脱硫効率は低下する。ここで、Mgの脱硫効率($\eta_{S,Mg}$)はMgOの還元反応により生成したMg質量に対して硫黄と反応するMg質量の割合と定義される。ペレットを0.5g使用する場合、メタル中のMg濃度は最初迅速に上昇し、5minで最大値25ppmに到達した後ゆっくりと10ppm以下までに減少した。メタル中へのMgの溶解量、および硫黄と未反応のまま浴表面から離脱するMgの量が少ないので、Mgの脱硫効率は60%と非常に高い値が得られた。ペレット質量が1.0, 1.5gの場合、ペレットをかなり過剰に添加しているため、Mg濃度の最大値は43, 159ppmとなり、Mgの脱硫効率はそれぞれ39, 24%に低下した。

4.3 復硫に及ぼす雰囲気中の酸素分圧の影響

雰囲気中の酸素分圧が復硫に与える影響を調べるため、酸素分圧を変化させた実験を行った。その結果をFig. 6に示す。酸化性雰囲気のため、Al₂O₃坩堝を用い、過剰なグラファイトを添加することによって、溶鉄は炭素飽和濃度に保った。以下の実験ではペレットの量を0.45gと比較的少量使用した理由は、復硫がかなり起こり、各種操作因子の復硫に与える影響が顕著に現れることによる。

不活性雰囲気下では、硫黄濃度が10minで300ppmから118ppmまで減少し、 $\xi_{S,M}$ は61%であった。その後硫黄濃度はゆっくりと上昇し、60minに170ppmとなり、 $\xi_{S,F}$ が43%であった。雰囲気中の酸素分圧が0.05atmの場合、硫黄濃度は15minで300ppmから186ppmまで減少し、 $\xi_{S,M}$ は38%であった。その後硫黄濃度は217ppmに上昇し、 $\xi_{S,F}$ は28%に低下した。酸素分圧が0.10atmになると、 $\xi_{S,M}$ と $\xi_{S,F}$ はそれぞれ23%, 21%と減少した。これらの結果より、雰囲気中の酸素分圧の増加によって、復硫が促進されることが分かる。これは、Fig. 3に示した温度が一定の場合の計算結果と傾向的に一致している。さらに、 $\xi_{S,M}$ と $\xi_{S,F}$ の両方とも減少することより、脱硫と復硫は同時に進行していることが分かる。

4.4 グラファイト, MgO, Al₂O₃坩堝を使用した場合の復硫の比較

グラファイト, MgO, Al₂O₃坩堝を使用し、坩堝材質が復硫に与える影響を調べた。温度1673K, ペレット質量0.45g, 不活性雰囲気の場合の実験結果をFig. 7に示す。グラファイト坩堝とMgO坩堝の場合、脱硫, 復硫速度があまり変わらないが、Al₂O₃坩堝の場合には脱硫速度が顕著に減少した。グラファイト坩堝の場合、 $\xi_{S,M}$ と $\xi_{S,F}$ が90%, 70%であるのに対して、Al₂O₃坩堝の場合には各々61%, 44%で減少した。この結果はMgSの解離および酸化に起因する復硫により説明できる。

メタル中の溶解Mgは、反応(14)に表されるように、

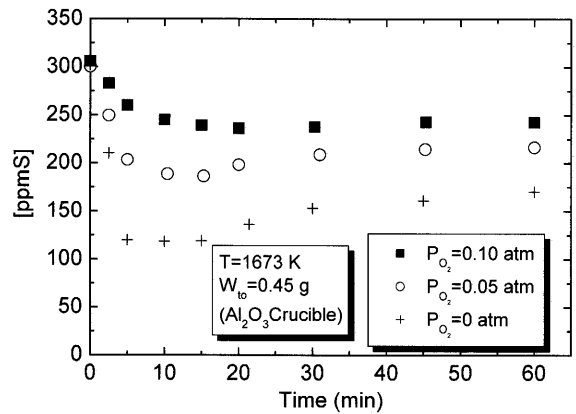


Fig. 6. Effect of oxygen partial pressure in atmosphere on desulfurization rate.

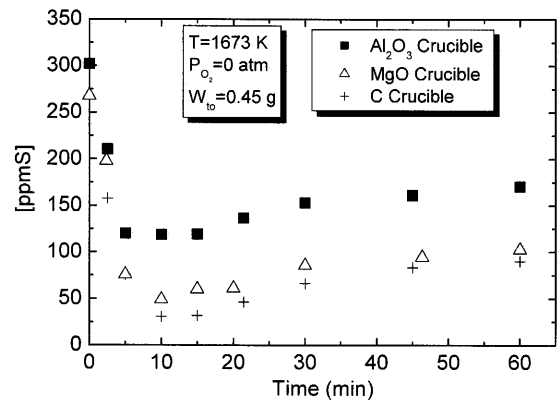
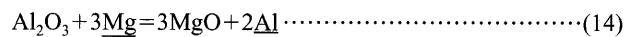


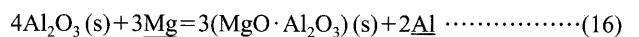
Fig. 7. Comparison of desulfurization rates among using C, MgO and Al₂O₃ crucibles.

Al₂O₃坩堝と反応する。



$$\Delta G_{14}^{\circ} = 44.84 - 0.21396T \text{ (kJ/mol)}^{19)} \dots\dots\dots(15)$$

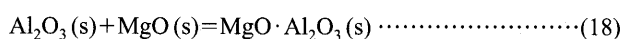
1673Kにおいて、式(15)より、 $\Delta G_{14}^{\circ} = -313.12 \text{ kJ/mol}$ 。スピネルの生成も以下のように可能である。



$$\Delta G_{16}^{\circ} = -17.43 - 0.2611T \text{ (kJ/mol)}^{19-21)} \dots\dots\dots(17)$$

1673Kにおいて、 $\Delta G_{16}^{\circ} = -454.25 \text{ kJ/mol}$ 。したがって、MgSの解離により生成した溶解MgはAl₂O₃坩堝と反応して消費されることが可能であり、MgSの解離が促進され、復硫は速く進行する。

一方、MgO-Al₂O₃間反応とその自由エネルギー変化は各々式(18), (19)により表される。



$$\Delta G_{18}^{\circ} = -20.790 - 0.0157T \text{ (kJ/mol)}^{21)} \dots\dots\dots(19)$$

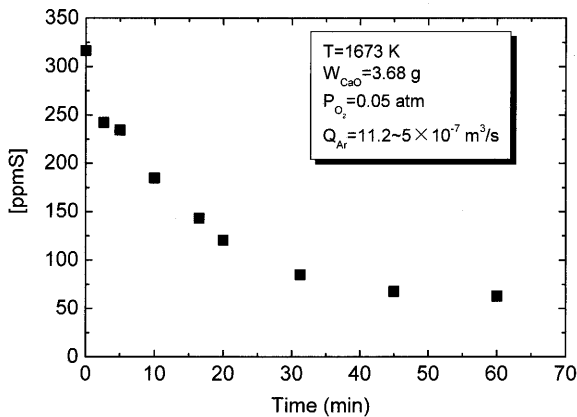
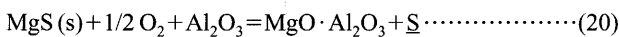


Fig. 8. Change in sulfur concentration with time by use of CaO.

式(11)と(18)を組み合わせると、 Al_2O_3 坩堝の場合、 MgS の酸化による復硫反応式およびその自由エネルギー変化は次式で与えられる。



$$\Delta G_{20}^\circ = -347.27 + 0.02024T \text{ (kJ/mol)} \dots\dots\dots(21)$$

1673Kにおいて、 $\Delta G_{20}^\circ = -313.41 \text{ kJ/mol}$ であり、 $\Delta G_{11}^\circ = -266.35 \text{ kJ/mol}$ より低いいため、 Al_2O_3 坩堝の場合、 MgS の酸化も促進され、復硫が速く進行する。

4.5 CaOの添加による復硫の抑制

溶鉄予備処理において、 CaO 系フラックスは脱硫剤としてよく使用されている。しかし、 CaO は融点が約2850Kと非常に高く、溶鉄予備処理温度においては CaO 単独では固体であるため、 CaO による脱硫速度は比較的遅い。

Mg 脱硫プロセスに及ぼす表面への CaO 添加の影響を調べるため、 CaO のみによる脱硫実験を行った。Fig. 8にその結果を示す。実験中、 Mg 脱硫の場合と同様な攪拌条件を保つため、グラファイト浸漬管を通して Ar ガスをメタル中に吹き込んだ。この流量は、ペレットが0.45g、 Ar キャリアガスの流量が $5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ の場合において、Fig. 9の Mg 脱硫において吹き込まれる Ar と Mg ガスの総流量に一致させた。したがって、 CaO 脱硫における Ar ガス流量は、 $1.12 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ から $5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ まで20min間で徐々に減少させた。添加した CaO の質量は3.68gであった。硫黄濃度は、60min間で316ppmから63ppmまでゆっくりと低下した。実験後期においても復硫は起こらなかった。これは、 CaO 脱硫の生成物である CaS の安定性が非常に高いため、あまり解離せず、また雰囲気中の酸素によって酸化されにくいことによる。

Al_2O_3 坩堝を使用した場合について、浴表面への CaO の添加が Mg 脱硫プロセスにおける復硫を抑制する効果をFig. 9に示す。実験温度は1673K、雰囲気中の酸素分圧は0.05atm、 Ar キャリアガス流量は $5.0 \times 10^{-7} \text{ Nm}^3/\text{s}$ であった。

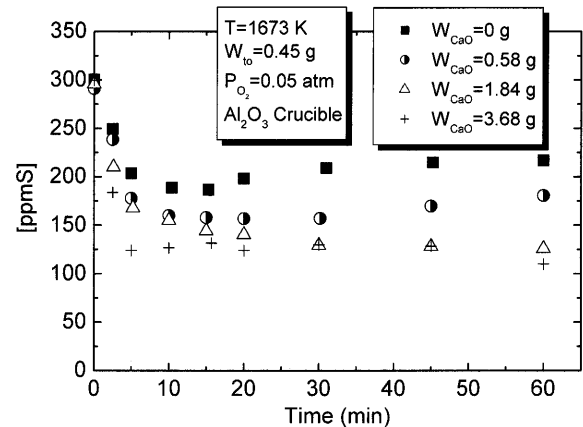


Fig. 9. Effect of lime addition on desulfurization rate using Al_2O_3 crucible.

CaO の添加量は0, 0.58, 1.84, 3.68gとした。 CaO を添加しない場合、硫黄濃度は15min間で300ppmから186ppmに減少し、以後復硫が起こり、60minでは217ppmまで上昇した。 CaO を浴表面へ0.58g添加すると、硫黄濃度は20minで157ppmとより低い濃度まで低下し、60minでは181ppmまで増加した。1.84gの CaO 添加では復硫が完全に抑制され、硫黄濃度は126ppmに単調減少した。さらに CaO の質量を3.68gに増加すると、さらに速い脱硫速度が得られ、最終の硫黄濃度は60minで110ppmに低下した。

Mg 脱硫プロセスにおける復硫に及ぼす CaO 添加の影響に関して、次の反応が考えられる。



$$\Delta G_{22}^\circ = -97.82 + 0.0063T \text{ (kJ/mol)} \dots\dots\dots(23)$$

1673Kにおける自由エネルギー変化は -87.28 kJ/mol であり、本実験条件では反応(22)が起こり得ることがわかる。溶鉄質量が368g、初期硫黄濃度が300ppmの場合、溶鉄を完全に脱硫すると、 MgS は0.19g生成する。したがって、式(22)によると、0.58gの CaO は化学量論的に0.19gの MgS と反応する量の3倍である。添加した CaO による直接脱硫の寄与も考えられるが、本実験における非常に速い脱硫速度から、脱硫は主に Mg との反応により起こり、生成した MgS は CaO と反応して CaS と MgO に変化し、復硫が抑制されると推定される。

坩堝の材質が復硫にかなり大きな影響を及ぼすため、 MgO 坩堝を使用し、 CaO の添加による復硫の抑制効果をさらに検討した。Fig.10にその実験結果を示す。浴表面へ CaO を添加しない場合、硫黄濃度は、5min間で270ppmから94ppmに迅速に低下したが、60minには211ppmまで上昇した。1.84gと3.68gの CaO を浴表面に添加すると、硫黄濃度はそれぞれ5minで33, 32ppmに減少し、60min後124, 94ppmに上昇した。 CaO の添加量が0, 1.84, 3.68gの場合、 $\xi_{S,M}$ は各々65.0, 87.6, 87.9%で、 $\xi_{S,R}$ は各々46.4, 39.5,

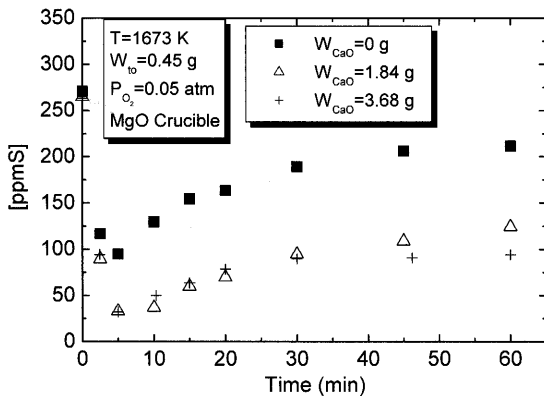


Fig. 10. Effect of lime addition on desulfurization rate using MgO crucible.

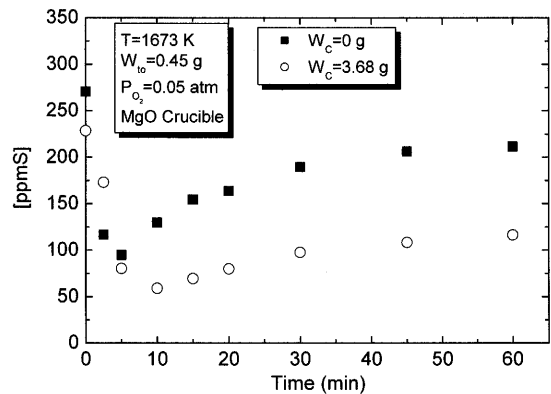


Fig. 12. Effect of addition of the activated charcoal powders on desulfurization rate.

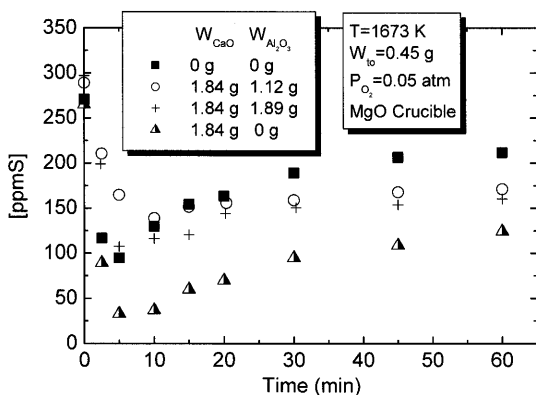


Fig. 11. Effect of addition of the lime and alumina mixture on desulfurization rate.

26.8%である。 $\xi_{S,R}$ がかなり減少したものの、MgO坩堝を使用する場合、CaOを3.68g添加しても、スラグ相からメタル中への硫黄移動を完全に抑制することができなかった。

Al₂O₃坩堝の場合の脱硫と比較して、Fig. 7の結果と同様の理由で、MgO坩堝の場合の脱硫で到達した最低硫黄濃度は顕著に低下した。一方、MgO坩堝の場合、CaOの添加により復硫が抑制されたが、Al₂O₃坩堝の場合、復硫がほぼ完全に抑制された。これはMgO坩堝の場合、より低い濃度まで脱硫が進行したため、復硫に対する推進力がAl₂O₃坩堝の場合より大きくなったことによると考えられるが、詳細はさらに今後検討する必要がある。

4.6 CaO-Al₂O₃混合物の添加による復硫の抑制

Fig.11に復硫の抑制に及ぼすCaO-Al₂O₃混合物の添加の効果を示す。坩堝はMgO製を使用した。CaO 1.84gとAl₂O₃ 1.89gが形成する3CaO·Al₂O₃+12CaO·7Al₂O₃の融点は1633Kと低温である。CaO 1.84gとAl₂O₃ 1.12gのモル比は3:1である。CaOとAl₂O₃を添加しなかった場合、および1.84gのCaOのみを添加した場合の脱硫結果と同じ図に示して、CaO-Al₂O₃を添加した結果と比較した。CaOとCaO-Al₂O₃を添加しなかった場合、硫黄濃度は5min間で271ppmから95ppmに減少し、その後60minに212ppmま

で上昇した。CaO 1.84gとAl₂O₃ 1.12gを添加した場合、硫黄濃度は10minで289ppmから139ppmに減少してから、60minに171ppmまで上昇した。CaO 1.84gとAl₂O₃ 1.89gを添加した場合、硫黄濃度は5min間で297ppmから107ppmに減少してから、60minに160ppmまで上昇した。1.84gのCaOのみを浴表面へ添加した場合、最低の硫黄濃度は33ppmで、最終の硫黄濃度は124ppmであった。

CaOとAl₂O₃を添加しなかった場合、CaO 1.84gとAl₂O₃ 1.12gを添加した場合、CaO 1.84gとAl₂O₃ 1.89gを添加した場合、1.84gのCaOのみを添加した場合の $\xi_{S,F}$ は各々22、41、46、53%である。復硫の抑制に対しては、CaOとAl₂O₃の混合物の添加より、CaOのみの添加の方が効果的である。これは、添加したAl₂O₃がMgSの解離により生成したMg、あるいはMgSの酸化により生成したMgOと反応するため、復硫が促進されることによると考えられる。

4.7 活性炭の添加による復硫の抑制

雰囲気中の酸素分圧の増加により、復硫が促進される。したがって、メタル表面への酸素の移動を抑制して、浴表面の酸素分圧を低下させることにより復硫の抑制が可能である。本実験では、活性炭パウダーの浴表面への添加は試みた。Fig.12にその結果を示す。比較のため、活性炭パウダーを添加しない脱硫結果も同じ図にプロットする。坩堝はMgO製を使用した。活性炭パウダーを添加しなかった場合、硫黄濃度は5min間で270ppmから95ppmに減少し、その後顕著な復硫が起こり、211ppmまで上昇した。一方、活性炭パウダーを3.68gで添加した場合は、硫黄濃度は10min間で230ppmから59ppmまで減少し、その後116ppmまで上昇した。活性炭パウダーの添加により復硫が抑制されることが明らかである。これは、活性炭パウダーの添加により活性炭層が浴表面に形成されるため、雰囲気中からメタル表面への酸素の移動が阻害され、メタル表面における酸素分圧が下がり、MgSの酸化による復硫の駆動力が減少したことによる。

5. 結論

MgOのAl熱還元反応によりその場製造したMg蒸気を用いた溶銑脱硫プロセスを開発するため、本研究では、Mg脱硫プロセスにおける復硫のメカニズムを解明し、復硫に対する各種操作因子の影響を調査し、復硫の抑制法を提案した。得られた結論は以下のようにまとめられる。

(1) Mg脱硫プロセスにおける復硫は2種類のメカニズムで進行する。不活性雰囲気下ではMg脱硫により生成し、浴表面に浮上したMgSの解離により復硫が起こる。一方、酸化性雰囲気下ではMgSの酸化により復硫が進行する。

(2) AlによるMgOの還元速度は非常に速いため、脱硫の後期には生成するMg蒸気の量が非常に少なくなり、復硫が起こる。また、温度が高いほど、溶解度積 $[\text{ppmMg}] \cdot [\text{ppmS}]$ が大きくなるため、復硫率が大きくなる。使用ペレット量を多くすることにより復硫を抑制できるが、Mgの脱硫効率が低下する。また、雰囲気中の酸素分圧が高いほど復硫はより顕著に起こる。

(3) Al_2O_3 坩堝を使用する場合、脱硫が抑制される。これは、溶解Mgあるいは生成したMgOが Al_2O_3 と反応するため、MgSの解離あるいは酸化が促進されることによる。

(4) CaOのみによる脱硫速度はかなり遅いため、浴表面にCaOを添加した場合でも脱硫は主にMgとの反応により進行する。CaOを添加した場合、脱硫生成物であるMgSはより安定なCaSに変化し、復硫が顕著に抑制される。しかし、CaOと Al_2O_3 の混合物の添加による復硫の抑制効果が小さい。

(5) 浴表面への活性炭パウダーの添加により、復硫が顕著に抑制される。これは、浴表面への酸素の移動が抑制され、浴表面における酸素分圧が低下することによると考えられる。

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)16360372）により行われたことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) S.Yamaguchi, T.Uemura, H.Nashiwa and H.Sugita: *Ironmaking Steelmaking*, **5** (1977), 276.
- 2) W.H.Duquette, N.R.Griffing and T.W. Miller: *Open Hearth Proceedings*, **56** (1973), 79.
- 3) W.G.Wilson and A.Mclean: Desulfurization of Iron and Steel and Sulfide Shape Control, ISS-AIME, Warrendale, PA, (1980), 77.
- 4) P.J.Koros, R.G.Petrushka and R.G.Kerin: *Iron Steelmaker*, **4** (1977), 34.
- 5) A.Aoyagi, H.Okuda, S.Takada and S.Omiya: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 221.
- 6) T.Fujita, K.Matsuo, S.Nakajima, K.Semura and M.Endo: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 218.
- 7) K.Kimura, K.Kikuchi, S.Kodaira, Y.Komatsu, J.Fukumi and K.Toyoda: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 105.
- 8) J.Hirama, K.Gennai, Y.Hiraga and Y.Nakajima: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 104.
- 9) K.Yonezawa, S.Sasakawa, A.Niikai, S.Kitamura and S.Sato: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1070.
- 10) Y.Hiraga, K.Gennai, Y.Nakajima and J.Hirama: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 225.
- 11) J.Yang, S.Ozaki, R.Kakimoto, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 945.
- 12) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 965.
- 13) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 595.
- 14) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 685.
- 15) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (2003), 619.
- 16) K.Nakanishi, A.Enoshima, T.Suzuki and F.Kazusi: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 1323.
- 17) Y.Nakamura and N.Tokumitsu: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), S438.
- 18) L.Hong, K.Okumura and M.Sano: *Metall. Mater. Trans. B*, **30B** (1999), 1003.
- 19) Handbook of Iron and Steel, ed. by ISIJ, Maruzen, Tokyo, (1981), 14.
- 20) M.C.Speer and N.A.D.Parlee: *Cast Met. Res. J.*, **8** (1972), 122.
- 21) K.Fujii, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 1059.