

Mg 溶銑脱硫プロセスにおける復硫速度

楊 健*・桑原 守*・勅使河原 孝行*²・佐野 正道*³

Resulfurization Rate in Magnesium Desulfurization Process of Molten Iron

Jian YANG, Mamoru KUWABARA, Takayuki TESHIGAWARA and Masamichi SANO

Synopsis : During magnesium desulfurization of molten iron, the desulfurization product of MgS floats up to the melt surface. After magnesium supply terminates, resulfurization tends to take place because of the transfer of sulfur from MgS into the melt. In the present study, a simplified experiment was designed to clarify this resulfurization mechanism. With MgS powders added onto the melt surface, the transfer rate of sulfur from MgS into the melt was measured.

Two kinds of mechanisms are revealed to be responsible for the resulfurization in the magnesium desulfurization process. One is decomposition of MgS under the inert atmosphere; the other is oxidation of MgS under the oxidative atmosphere.

It is also found that increasing temperature and oxygen partial pressure in the atmosphere increased the transfer rate of sulfur into the melt and the resulfurization ratio. But the increase in the added amount of MgS did not change the resulfurization ratio largely under the present experimental conditions. The resulfurization rate was smaller by using MgO crucible than that by using Al₂O₃ crucible. Addition of CaO and the activated charcoal powders onto the melt surface could significantly prevent sulfur of MgS on the melt surface from transferring into the melt.

With a simplified first-order rate equation, the calculated capacity coefficient for transfer of sulfur from MgS to the melt is increased with increasing the temperature and the oxygen partial pressure in the atmosphere, but does not change very much with adding different amounts of MgS onto the melt surface.

Key words: desulfurization; resulfurization; magnesium; MgS; ultra-low sulfur steel; molten iron.

1. 緒言

Mg系脱硫剤による溶銑脱硫について数多くの研究が行われている¹⁾。マグネシウム（以下Mg）は沸点が1363Kであり、溶銑予備処理温度よりかなり低い。したがって、金属Mgを溶銑中に添加する際にMgが激しく蒸発するため、Mgの脱硫効率が低下し、操作の安全性にも問題が生じる。さらには、Mgが高価であることもあり、通常の溶銑予備処理においてはCaO系の脱硫剤が用いられている。

Mg系脱硫剤の実際プロセスでの使用を目指し、過去30年間に種々のMgの添加方法が開発されてきた。例えば、Mg-Coke法^{2,3)}、Salt-coated Mg法⁴⁾、Mg-CaO法⁵⁻⁹⁾、Mg wire法¹⁰⁾などがある。これらの方法によって、Mgの激しい蒸発を抑制し、Mgによる溶銑脱硫を制御することが可能になった。

一方、コスト面から考えると、金属Mgを使うのではなく、安価なMgO、ドロマイトなどを効率的に還元し、生成したMg蒸気を脱硫に直接利用すれば、脱硫コストを削減することができる。著者らはMgOの炭素およびアルミ

ニウム熱還元反応により、その場製造したMg蒸気を用いた新たな溶銑脱硫法を提案した¹¹⁻¹⁴⁾。MgO-CあるいはMgO-Alペレットを装入した耐火物製管を溶銑中に浸漬し、溶銑からの熱伝導により加熱することにより、ペレット中のMgOが炭素あるいはAlにより還元されてMg蒸気が生成する。このMg蒸気をArキャリアガスと共に溶銑中に直接吹き込むことにより、効率的かつ低コストで溶銑脱硫を行うことができ、しかも反応操作が簡便で、安全であることを明らかにした。また、ガス側と液側物質移動の混合律速モデルに基づき、Mg脱硫プロセスを解析して、脱硫のメカニズムを解明した。

Mg脱硫の場合、Mgの脱硫効率($\eta_{S,Mg}$)をいかに向上させるかという非常に重要な課題があった。たとえば、米澤ら¹⁵⁾は、10~25%のMgパウダーを含むCaO系フラックスを使用し、溶銑中の硫黄濃度を0.012%から0.002%まで低下させる場合、 $\eta_{S,Mg}$ は10%程度と非常に低いことを報告した。著者らは¹⁶⁾は、Arキャリアガスの流量を調節し、吹き込んだ気泡中のMg分圧を最適値に維持することにより、 $\eta_{S,Mg}$ を高める新たな方法を提案した。

原著論文：ISIJ Int., Vol. 45 (2005), No. 11, pp. 1607-1615

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. 11, pp. 1607-1615)

* 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 Japan)

* 2 名古屋大学工学部 (現：(株)神戸製鋼所) (Faculty of Engineering, Nagoya University, now Kobe Steel Ltd.)

* 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)

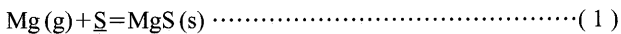
Mgの供給終了後、溶鉄中の硫黄濃度はある程度増加することが中西ら¹⁷⁾と中村ら¹⁸⁾によって報告された。著者らの実験^{12,13)}においても、Mg蒸気の生成速度が顕著に減少し、メタル中のMg濃度が低下した脱硫の後期では、復硫が起こった。Mg脱硫プロセスを工業的に応用するためには、この復硫現象を検討する必要がある。

本研究は、Mg脱硫プロセスにおける復硫のメカニズムの解明を目的とする。復硫に及ぼす温度、雰囲気中の酸素分圧、初期硫黄濃度、つぼ材質の影響を実験的に調べ、復硫現象を速度論的に明らかにし、復硫を抑制する新たな方法を提案する。

2. 溶鉄のMg脱硫における復硫現象

MgOのAl熱還元反応は2段階で起こる¹⁹⁾。第1段階では、MgOが還元され、Mg蒸気とスピネルMgO・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。

以上の還元反応によって生成したMg蒸気を溶鉄中に直接吹き込むことにより、脱硫反応が以下のように進行する。



$$\Delta G_1^\circ = -404.07 + 0.16921T \text{ (kJ/mol)}^{20)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

前報^{12,13,16)}に述べた実験装置を用いて、脱硫実験を行った。MgOとAlの粉末を含有するペレットを装入したグラファイトチューブを溶鉄中に浸漬し、MgOのAl熱還元反応によって生成したMg蒸気を溶鉄中に直接吹き込み、溶鉄中の硫黄と反応させた。

Fig. 1には代表的なMgOの還元率、溶鉄中の硫黄とMg

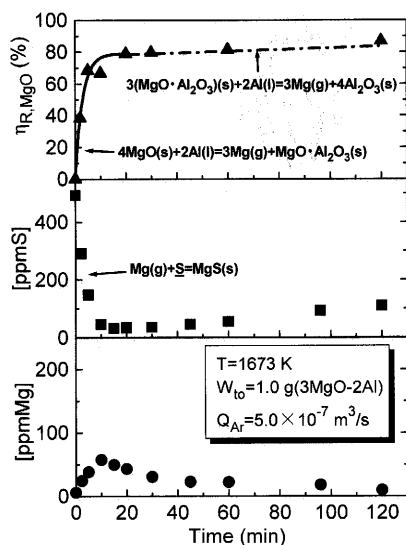


Fig. 1. Changes in $\eta_{R,MgO}$, [ppmS] and [ppmMg] with time.

の濃度の経時変化を示す。温度1673K、溶鉄質量350g、ペレットの質量1.0g、Arキャリアガス流量 $5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ の条件下で実験を行った。MgOの還元率は、最初の約10min間においては迅速に増加し、10min以後はゆっくりと増加する。最初の10minは上述のMgOのAl熱還元反応の第1段階、10min以後は第2段階に相当する。硫黄濃度は、15min間で初期濃度の494ppmから33ppmまで減少し、その後復硫が起こり、60minでは56ppmに増加し、120minではさらに110ppmに増加した。溶鉄中のMg濃度は最初迅速に増加し、10minで最大値の58ppmに到達した後、60minでは23ppm、120minでは10ppmまで徐々に減少した。

上述のように、10min以後にはMgOのAl熱還元速度が非常に遅くなるため、溶鉄中に吹き込まれるMg蒸気はごく少量になる。これが、10min以後に復硫が起こる原因であると考えられる。

3. 実験装置と方法

Fig. 2は、本実験に用いた装置の概略を示す。高周波誘導炉(15kW, 100kHz)を用い、350gの電解鉄を内径40mm、高さ100mmのアルミナあるいはマグネシアのつぼ中に溶解した。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。浴表面に吹きつける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。

溶鉄のMg脱硫プロセスにおける復硫のメカニズムを検討するため、MgOのAl熱還元反応によりその場製造したMg蒸気を用いた脱硫プロセスの代わりに、MgSパウダーを浴表面に添加して均一に分散させた後、復硫実験を行った。これは、本脱硫プロセスにおいては、脱硫生成物であるMgSが浴表面に浮上した後、Mg供給速度の低下、すなわち溶鉄中のMg濃度の低下により、MgSが解離して浴表面から溶鉄中に移動することによって復硫が起こるためである。なお、一部の実験では、CaOあるいは活性炭パウダーをMgSと一緒に浴表面に添加し、それらが復硫の抑制に与える効果を調べた。さらに、CaSパウダーのみを浴表面に添加し、MgSとCaSによる復硫速度を比較検討した。

実験条件の一覧表はTable 1に示す。復硫のメカニズムを検討するため、所定の時間間隔で採取した鉄試料について硫黄濃度を炭素・硫黄分析装置により分析し、浴表面からメタル中への硫黄の移動速度を調べた。硫黄の分析結果は2種類の標準試料(15±5ppmと300±10ppm)を用いて校正した。

4. 溶鉄のMg脱硫における復硫反応

復硫のメカニズムは、雰囲気中の酸素分圧によって、2

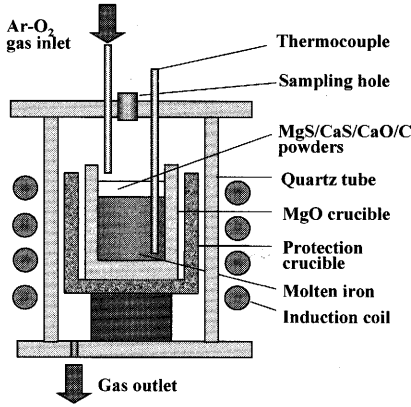


Fig. 2. Experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions.

Effects of	T (K)	P _{O₂} (atm)	W _{MgS} (g)	W _{CaS} (g)	Crucible materials	Added mass of CaO (g)	Added mass of C (g)
Temperature	1773	0.05	0.19	0	MgO	0	0
	1673	0.05	0.19	0	MgO	0	0
	1573	0.05	0.19	0	MgO	0	0
Oxygen Partial Pressure in Atmosphere	1673	0.10	0.19	0	MgO	0	0
	1673	0.05	0.19	0	MgO	0	0
	1673	0	0.19	0	MgO	0	0
MgS Mass	1673	0.05	0.065	0	MgO	0	0
	1673	0.05	0.190	0	MgO	0	0
	1673	0.05	0.320	0	MgO	0	0
Crucible Materials	1673	0.05	0.19	0	MgO	0	0
	1673	0.05	0.19	0	Al ₂ O ₃	0	0
Added Mass of CaO	1673	0.05	0.19	0	MgO	0	0
	1673	0.05	0.19	0	MgO	0.19	0
	1673	0.05	0.19	0	MgO	1.84	0
Addition of MgS or CaS	1673	0.05	0.19	0	MgO	0	0
	1673	0.05	0	0.25	MgO	0	0
Added Mass of C	1673	0.05	0.19	0	MgO	0	0
	1673	0.05	0.19	0	MgO	0	3.68

種類に分類できる。復硫は、不活性雰囲気下においては脱硫生成物であるMgSの解離により起こり、一方、酸化性雰囲気下においてはMgSの酸化により進行する。

4.1 MgSの解離による復硫

Mg蒸気による脱硫反応および自由エネルギー変化は式(1)と(2)で与えられる。本実験では脱硫スラグが添加されていないため、MgSの活量は1である。また、炭素濃度は他の元素の濃度よりはるかに高いため、Henry基準の硫黄の活量係数は $\log f_S = 0.11[\%C]$ より与えられる。反応(1)の平衡式は、 $P_{Mg} \cdot a_S = \exp(\Delta G^\circ/RT)$ より表される。ただし、 $a_S = f_S[\text{ppmS}]_S$ 。したがって、浴表面におけるMg分圧($P_{Mg,S}$ (atm))と硫黄濃度($[\text{ppmS}]_S$)の平衡関係は次式で与えられる。

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

一方、SpeerとParlee²²⁾によると、炭素飽和溶鉄中へのMg蒸気の溶解に対するみかけの平衡定数は次式で表される。

$$\text{Mg (g)} = \underline{\text{Mg}} \dots (4)$$

$$\log K_4' = \log \frac{[\text{ppmMg}]_S}{10^4 \cdot P_{Mg,S}} = -7.82 + \frac{11839}{T} \dots (5)$$

式(3)および式(5)を組み合わせることにより、炭素飽和溶鉄に対する $\underline{\text{Mg}}$ と $\underline{\text{S}}$ の溶解度積が得られる。

$$\underline{\text{Mg}} + \underline{\text{S}} = \text{MgS (s)} \dots (6)$$

$$[\text{ppmMg}]_S \cdot [\text{ppmS}]_S = 10^{0.18-0.11[\%C]_S+11839/T} \cdot \exp\left(\frac{-404070-169.21T}{8.314T}\right) \dots (7)$$

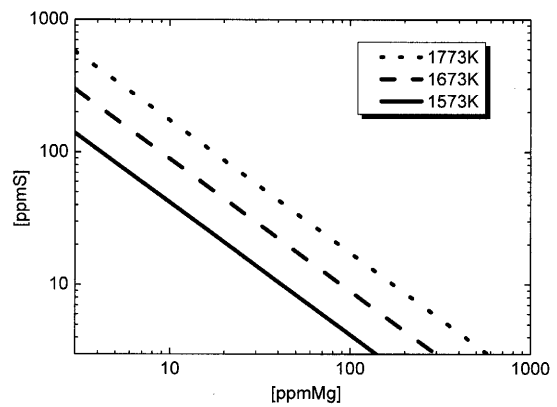
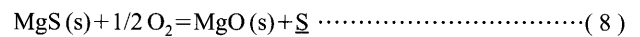


Fig. 3. Equilibrium relation between [ppmS] and [ppmMg].

この平衡関係をFig. 3に示す。図より、Mg濃度の減少と温度の増加とともに、平衡硫黄濃度が増加する。すなわち、温度の増加およびMg濃度の減少はMgSの解離、したがって復硫を促進することが分かる。

4.2 MgSの酸化による復硫

溶鉄のMg脱硫プロセスにおける復硫は、酸化性雰囲気下ではMgSの酸化により支配される。MgSの酸化は次式で表される。



$$\Delta G_8^\circ = -326.48 + 0.03594T \text{ (kJ/mol)}^{20)} \dots (9)$$

本実験では脱硫スラグが使用していないため、MgSとMgOが固体状態であり、MgSとMgOの活量は1である。したがって、浴表面における硫黄濃度 ($[\text{ppmS}]_S$)と酸素分圧 ($P_{O_2,S}$)の平衡関係は次式で与えられる。

$$[\text{ppmS}]_S = 10^{4-0.11[\%C]_S} \cdot P_{O_2,S}^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{326480-35.94T}{8.314T}\right) \dots (10)$$

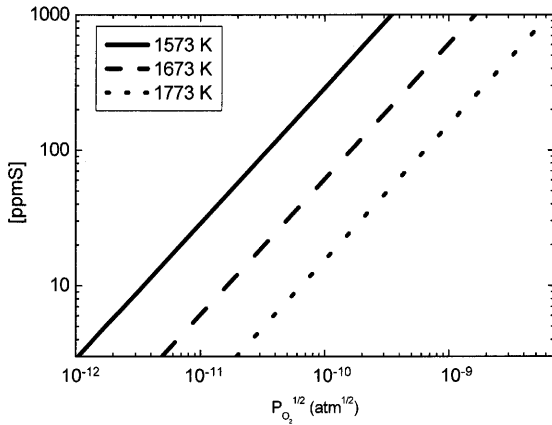


Fig. 4. Equilibrium relation between [ppmS] and $P_{O_2}^{1/2}$.

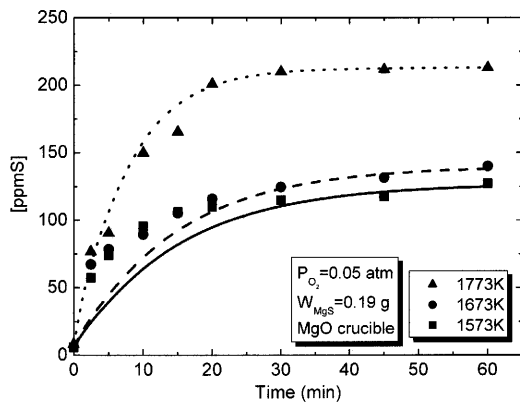


Fig. 5. Effect of temperature on resulfurization.

硫黄濃度 ($[ppmS]_s$)と酸素分圧 (P_{O_2})の平衡関係を Fig. 4 に示す。図より、酸素分圧の増加、温度の減少とともに、平衡硫黄濃度が増加することが分かる。

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ことが注目される。すなわち、メタル中のMg濃度が一定である場合、MgSの解離による復硫では温度が高いほど復硫が促進される。一方、雰囲気中の酸素分圧が一定である場合、MgSの酸化による復硫では温度が低いほど復硫が促進される。

5. 実験結果と考察

5.1 復硫に及ぼす温度の影響

Fig. 5には、温度1573, 1673, 1773Kにおける復硫の実験結果と計算結果を示す。計算方法については後述する。すべての温度において、硫黄濃度は初期に急激に増加し、その後ゆっくりと増加する。高温になるほど、硫黄濃度の増加速度はより速くなり、60minで到達する硫黄濃度（ここでは最終硫黄濃度と呼ぶ）は高くなる。

0.19gのMgS中の硫黄が完全に350gの溶鉄中に移動すれば、硫黄濃度は300ppmとなる。しかし、実験では、すべての硫黄がメタル中には移動していない。ここで、復硫

の程度を表すために、復硫率 (ξ_s)を導入する。復硫率は、メタル中へ移動した硫黄の質量 (W_s)と添加したMgS中の硫黄の質量 ($W_{s,0}$)との比として次式により定義される。

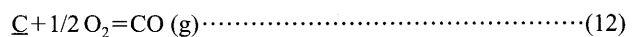
$$\xi_s = (W_s / W_{s,0}) \times 100 (\%) \quad \dots \dots \dots (11)$$

温度が1573, 1673, 1773Kと増加すると、最終硫黄濃度は127, 140, 213ppmとなるため、 ξ_s は、各々42, 47, 71%と算出され、温度とともに増加する。

これらの実験結果はMgSの解離による復硫のメカニズムにより説明できる。このメカニズムによると、Fig. 3に示したように、メタル中のMg濃度が一定の場合、平衡硫黄濃度は温度とともに増加する。本実験においては、温度が高いほどMgSの解離が促進されるため、メタル中のMg濃度は増加することが考えられる。一方、温度が高いほどメタル表面からのMgの蒸発速度が速くなるため、メタル中のMg濃度が減少する。結果的には、温度の増加によって、メタル中のMg濃度はあまり変わらないことが考えられる。したがって、MgSの解離による復硫のメカニズムでは、温度の増加によってメタル中への硫黄の移動が促進される。

しかし、MgSの酸化による復硫のメカニズムによると、Fig. 4に示すように、メタル表面における酸素分圧が一定である場合、温度の増加は硫黄のメタル中への移動を抑制する。これは、Fig. 5の実験結果と矛盾している。この点について次に検討する。

メタル表面における酸素分圧は、次式により決定される。



$$\Delta G_{12}^\circ = -235.60 - 0.16837T \text{ (kJ/mol)}^{20) \quad \dots \dots \dots (13)$$

純グラファイトを炭素の活量の基準とすると、炭素飽和鉄中の炭素の活量は1である ($a_C = 1$)²¹⁾。よって、メタル表面における酸素分圧 ($P_{O_2,S}$)は次式により表される。

$$P_{O_2,S} = P_{CO,S}^2 \times \exp\left(-\frac{2 \times (235600 + 168.37T)}{8.314T}\right) \quad \dots \dots \dots (14)$$

メタル表面におけるCOの分圧 ($P_{CO,S}$)が変化しないと仮定すると、温度が1573, 1673, 1773Kにおける $P_{O_2,S}$ には次式の関係がある。

$$P_{O_2,S}(\text{at } 1573\text{K}) = P_{O_2,S}(\text{at } 1673\text{K})/8.5 = P_{O_2,S}(\text{at } 1773\text{K})/58.2 \text{ (atm)} \quad \dots \dots (15)$$

(15)式において、温度の増加とともに $P_{O_2,S}$ は顕著に増加するため、Fig. 4より、平衡硫黄濃度が高くなる。これが、温度の増加がメタル中への硫黄の移動を促進する一つの理由と考えられる。また、温度の増加によりMgSの酸化速度が速くなるため、到達硫黄濃度も高くなる。

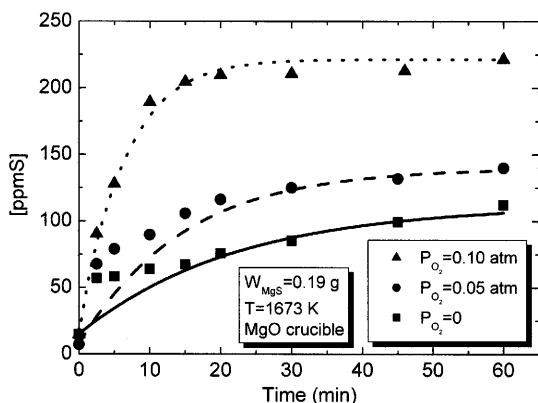


Fig. 6. Effect of oxygen partial pressure in the atmosphere on resulfurization.

5.2 復硫に及ぼす雰囲気中の酸素分圧の影響

メタル表面へ吹きつける Ar-O₂ 混合ガス中の酸素分圧を 0, 0.05, 0.10 atm と制御した場合における硫黄濃度の経時変化の実験値と計算値を Fig. 6 に示す。これより、雰囲気中の酸素分圧が復硫速度に顕著な影響を及ぼすことがわかる。したがって、雰囲気中の酸素分圧が高いほど、雰囲気からメタル表面への酸素の移動速度が増加するため、メタル中への硫黄の移動を促進したと考えられる。酸素分圧が 0, 0.05, 0.10 atm において、実験終了時の復硫率(ξ_s)は各々 37, 47, 74% と算出され、雰囲気中の酸素分圧とともに増加する。この結果は、Fig. 4 に示した温度が一定である場合の各酸素分圧における平衡硫黄濃度の計算結果と傾向的に一致している。したがって、酸化性雰囲気下における復硫は、MgS の酸化による復硫のメカニズムにより支配されることが分かる。

5.3 復硫に及ぼす MgS 添加量の影響

Mg 脱硫プロセスにおいて、初期硫黄濃度が高いほど、より多量の MgS が生成してメタルの表面に浮上する。したがって、復硫速度におよぼす MgS の添加量の影響を検討する必要がある。脱硫率を 100% とすれば、MgS 質量 0.065, 0.19, 0.32 g は各々初期硫黄濃度 100, 300, 500 ppm に対応している。Fig. 7 より、MgS を多量に添加すると、硫黄濃度が速く上昇することがわかる。MgS の添加量が 0.065, 0.19, 0.32 g の場合、60 min における硫黄濃度が各々 57, 140, 307 ppm に増加する。一方、実験より得られた復硫率(ξ_s)は各々 57, 47, 61% である。MgS の添加量の増加によって ξ_s が減少しないことから、本実験条件では溶鉄中の硫黄濃度が平衡値よりかなり低いことを示唆している。

式(6), (8)で示したように、MgS 中の硫黄の一部は浴表面からメタル中に移動するが、一部は次式のように酸化されて MgO と SO₂ を生成する。

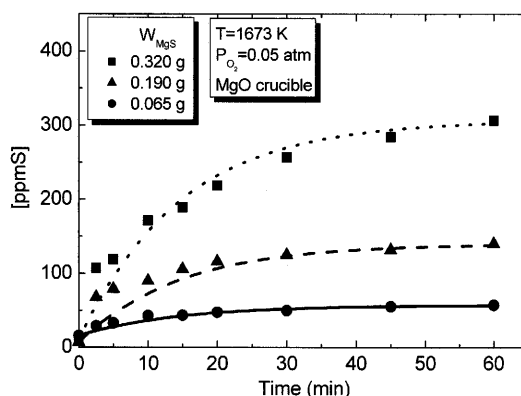
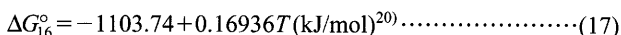
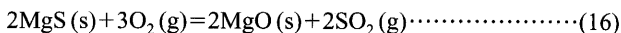


Fig. 7. Effect of added amount of MgS on resulfurization.

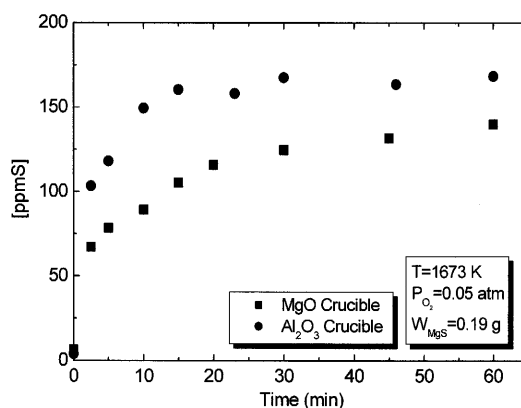


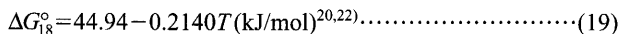
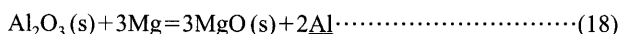
Fig. 8. Comparison of resulfurization by use of MgO and Al₂O₃ crucible.

式(17)より、1673Kにおける自由エネルギー変化は ΔG₁₆^o = -820.40 kJ/mol であるため、本実験条件下では反応(16)は起こり得ることがわかる。ξ_s の計算結果から、メタル表面における MgS 中の 47~61% の硫黄はメタル中に移動し、残りの硫黄は SO₂ として雰囲気中に除去されることが考えられる。

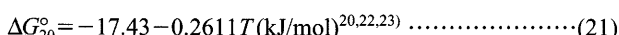
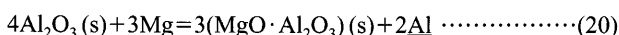
5.4 復硫に及ぼす坩堝材質の影響

復硫に及ぼす坩堝材質の影響を Fig. 8 に示す。Al₂O₃ 坩堝を用いた場合のメタル中への硫黄の移動速度は MgO 坩堝の場合より大きく、最終硫黄濃度は高くなる。実験終了時に、MgO, Al₂O₃ 坩堝を用いた場合の復硫率(ξ_s)は各々 47, 56% であった。この結果は MgS の解離および酸化による復硫のメカニズムから説明できる。

メタル中に溶解している Mg と Al₂O₃ 坩堝との反応は次式で表される。

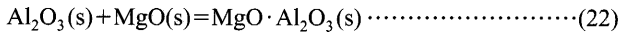


1673K では式(19)より ΔG₁₈^o = -313.08 kJ/mol。また、スピネルの生成も可能である。



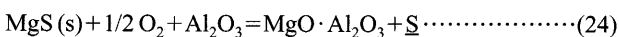
1673Kでは $\Delta G_{20}^{\circ} = -454.25$ kJ/mol。したがって、式(6)でMgSの解離により生成した溶解Mgは Al_2O_3 坩堝と反応して消費される。そのため、 Al_2O_3 坩堝の場合、MgSの解離が促進され、硫黄はメタル中に移動する。

一方、Fujiiら²³⁾が得た自由エネルギーのデータを用いると、MgOと Al_2O_3 との反応は次式で与えられる。



$$\Delta G_{22}^{\circ} = -20.790 - 0.0157T \text{ (kJ/mol)}^{23)} \cdots \cdots (23)$$

式(8)と式(22)の組み合わせることによって、 Al_2O_3 坩堝の場合、MgSの酸化による復硫反応および自由エネルギー変化は得られる。



$$\Delta G_{24}^{\circ} = -347.27 + 0.02024T \text{ (kJ/mol)} \cdots \cdots (25)$$

1673Kにおいて、 ΔG_{24}° は -313.41 kJ/molであり、 $\Delta G_8^{\circ} = -266.35$ kJ/molより低いため、MgSの酸化が促進され、メタル中への硫黄の移動速度が速くなると考えられる。

5.5 CaO添加による復硫の抑制

復硫を抑制する目的で、メタル表面へのCaOの添加を試みた。実験結果はFig. 9に示す。実験前に予め混合したCaOとMgSの粉末をメタル表面に添加した。CaOを添加しなかった場合、硫黄濃度は60 min間で迅速に140 ppmに上昇する。一方、CaOを0.19 g添加した場合、硫黄のメタル中への移動速度は顕著に低下し、60 minで硫黄濃度は64 ppmであった。これは、MgSがCaOと反応して、より安定なCaSに変化することによると考えられる。この反応は次式で表される。



$$\Delta G_{26}^{\circ} = -97.82 + 0.0063T \text{ (kJ/mol)} \cdots \cdots (27)$$

1673Kで自由エネルギーの変化は -87.28 kJ/molであるため、本実験条件下ではこの反応が起こり得る。式(26)によると、0.19 gのMgSが0.19 gのCaOと反応すると、理論的にはすべてCaSに変化する。CaOを1.84 g添加すると、硫黄のメタル中への移動がほぼ完全に抑制され、最終硫黄濃度は22 ppmに低下した。CaOのメタル表面への添加は硫黄のメタル中への移動を効果的に抑制できることが明らかである。

さらに、MgSあるいはCaSのみを添加し、硫黄のメタル中への移動速度を調べ、MgSとCaSの安定性を実験的に比較した。Fig.10には実験結果を示す。酸化性雰囲気下においても、CaSはMgSよりはるかに安定であることがわかる。

5.6 活性炭添加による復硫の抑制

活性炭パウダーの浴表面への添加による復硫の抑制効果を調べ、Fig.11に示した。実験では、まず0.19 gのMgSを浴表面へ添加し、次に3.68 gの活性炭パウダーを浴表面に

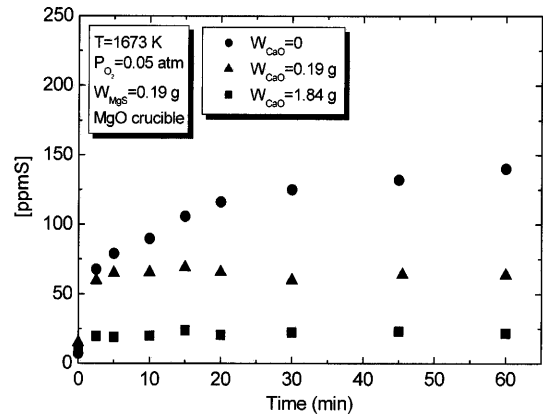


Fig. 9. Effect of added amount of CaO on resulfurization.

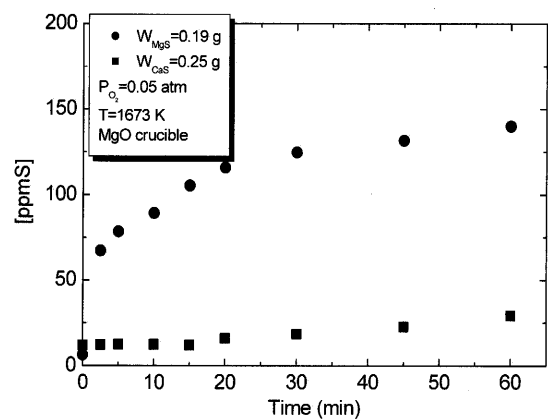


Fig. 10. Comparison of resulfurization rates between MgS and CaS.

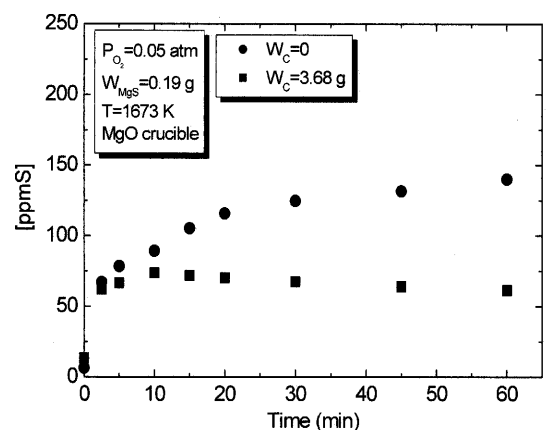


Fig. 11. Effect of addition of activated charcoal powder on resulfurization.

添加した。活性炭を添加しなかった場合の実験結果もFig.11に示し、両者を比較した。3.68 gの活性炭の添加は硫黄のメタル中への移動速度を減少させ、実験終了時の復硫率(ξ_s)は47%から20%まで低下した。復硫が抑制される原因としては、活性炭パウダーの添加によって、浴表面で活性炭層が形成され、メタル表面への雰囲気中の酸素の移動が抑制され、メタル表面における酸素分圧が低下したことによると考えられる。

6. 速度論的解析

不活性雰囲気下では、式(6)より、復硫の素過程として、スラグ中（ここで、スラグはMgSあるいはMgSと生成したMgOの混合物を意味する）のMgSのスラグ-メタル界面への移動、スラグ-メタル界面におけるMgSの解離反応、スラグ-メタル界面から硫黄とMgのメタル中への移動を考慮する必要がある。

酸化性雰囲気下の場合、式(8)より、復硫の素過程としてスラグ中のMgS、および雰囲気中の酸素のスラグ-メタル界面への移動、スラグ-メタル界面におけるMgSの酸化反応、スラグ-メタル界面から硫黄のメタル中への移動とMgOのスラグ中への移動を考慮する必要がある。

式(7)で示されるように、硫黄の総括移動速度を求めるため必要なスラグ-メタル界面における硫黄濃度は、スラグ-メタル界面におけるMg濃度に依存する。この界面におけるMg濃度は、MgSの解離速度、Mgの蒸発速度、またメタル中と雰囲気中へのMgの移動速度、酸化性雰囲気下ではMgSの酸化速度にも支配される。さらに、最終に到達する硫黄濃度は、メタル表面へのMgSの添加量にも強く依存している。この点については、界面における平衡硫黄濃度のみにより説明できず、硫黄のマスパランスに関連すると考えられる。すなわち、メタル表面におけるMgSは一部が酸化され、硫黄はSO₂として気相に逃げ、残留しているMgSは解離するか酸化され、硫黄はメタル中へ移行する。したがって、復硫に関する速度論的解析は複雑であり、厳密な速度論的解析は非常に困難である。

本研究では、復硫速度に対する操作因子の影響を定量的に示すため、厳密性には欠けるが、界面濃度を各実験の最終濃度と仮定して、硫黄のスラグ-メタル界面からメタル中への物質移動について1次速度式を適用して、容量係数を求める。

$$\frac{dn_s}{dt} = -k_{1,s}A(C - C_s) \dots\dots\dots(30)$$

ただし、 n_s (mol)はメタル中の硫黄のモル数、 t (min)は時間、 $k_{1,s}$ (m/min)はメタル中の硫黄の物質移動係数、 A (m²)はスラグ-メタルの界面積、 C と C_s (mol/m³)はそれぞれメタル中と界面における硫黄のモル濃度である。速度式を変形すると、以下の式になる。

$$\frac{d[\text{ppmS}]}{dt} = -\alpha_{1,s}([\text{ppmS}] - [\text{ppmS}]_s) \dots\dots\dots(31)$$

ここで、 $[\text{ppmS}]$ と $[\text{ppmS}]_s$ はそれぞれメタル中と界面における硫黄濃度である。 $\alpha_{1,s}$ ($\alpha_{1,s} = k_{1,s} \cdot A / V_m$)は容量係数 (min⁻¹)、 V_m (m³)はメタルの体積である。

式(31)を積分すると、以下の式が得られる。

$$\ln \frac{[\text{ppmS}] - [\text{ppmS}]_s}{[\text{ppmS}]_0 - [\text{ppmS}]_s} = -\alpha_{1,s}t \dots\dots\dots(32)$$

ここで、 $[\text{ppmS}]_s$ は各実験におけるメタル中の最終の硫黄濃度 ($[\text{ppmS}]_f$)と仮定する。

各温度における $-\ln\{([\text{ppmS}] - [\text{ppmS}]_s)/([\text{ppmS}]_0 - [\text{ppmS}]_s)\}$ と時間との関係をFig.12に示す。図において、両者の関係はよい直線性を示していない。一つの原因は、実験前にメタル表面に添加したMgSを均一に分散させるために、浴表面を軽く攪拌したため、初期に硫黄のメタル中への移動が加速されたことによると考えられる。

直線の勾配から、温度 1573, 1673, 1773Kにおける容量係数は 0.067, 0.070, 0.14 min⁻¹であり、温度とともに増加する。スラグ-メタルの界面積が坩堝の断面積と仮定すると、温度 1573, 1673, 1773Kにおける物質移動係数は 0.0047, 0.0049, 0.0099 cm·s⁻¹と算出された。これらの値は高周波炉を用いた溶鉄中の物質移動係数の通常値である 10⁻² cm·s⁻¹のオーダー^{12,24,25}より小さく、復硫の律速段階はMgSの解離あるいは酸化と、雰囲気中の酸素の界面への移動が含まれる可能性を示唆している。

同様に、雰囲気中の各酸素分圧における $-\ln\{([\text{ppmS}] -$

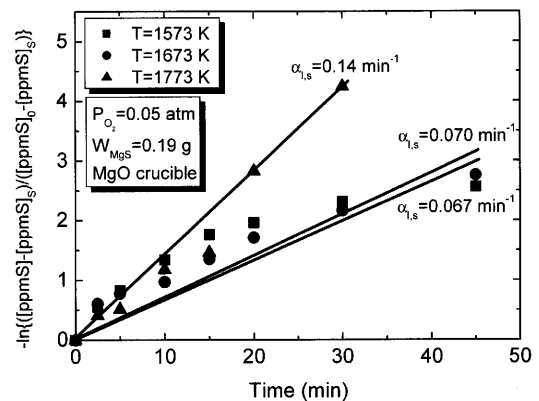


Fig. 12. $-\ln\{([\text{ppmS}] - [\text{ppmS}]_s)/([\text{ppmS}]_0 - [\text{ppmS}]_s)\}$ vs. time for various temperatures.

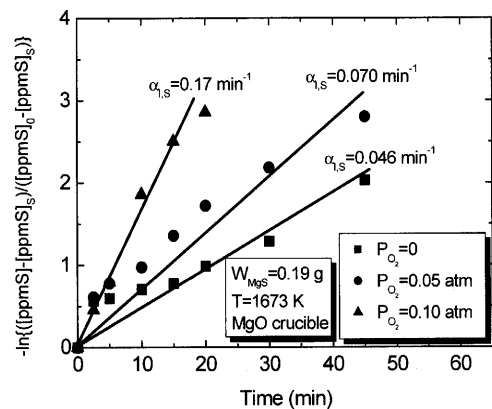


Fig. 13. $-\ln\{([\text{ppmS}] - [\text{ppmS}]_s)/([\text{ppmS}]_0 - [\text{ppmS}]_s)\}$ vs. time for various oxygen partial pressures in the atmosphere.

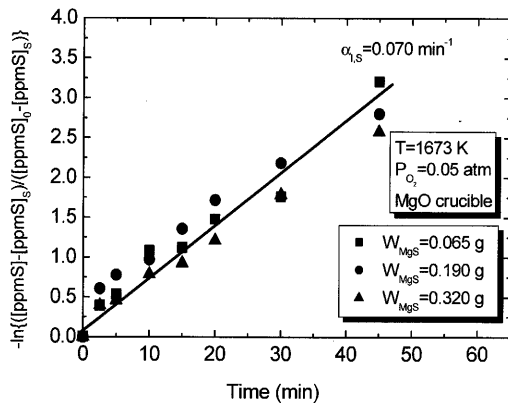


Fig. 14. $-\ln\{([ppmS]-[ppmS]_s)/([ppmS]_0-[ppmS]_s)\}$ vs. time for various added amounts of MgS.

$[ppmS]_s/([ppmS]_0-[ppmS]_s)$ と時間との関係を Fig.13 に示す。雰囲気中の酸素分圧が 0, 0.05, 0.10 atm と増加すると、容量係数は各々 0.046, 0.070, 0.17 min^{-1} に増加する。さらに、 $-\ln\{([ppmS]-[ppmS]_s)/([ppmS]_0-[ppmS]_s)\}$ と時間との関係に対する MgS 添加量の影響を Fig.14 に示す。図より、容量係数は MgS 添加量によってほとんど変化せず、ほぼ一定の 0.070 min^{-1} が得られた。以上より、硫黄のメタル中への移動の容量係数は温度と雰囲気中の酸素分圧とともに増加するが、本実験条件下では MgS 添加量によってほとんど変化しないことが分かる。

得られた容量係数と式(32)を用いて、硫黄濃度の経時変化を計算して、実験結果とともに Fig. 5, 6, 7 に示す。実験では硫黄濃度の実験値は初期に計算値より高く、浴表面からメタル中への硫黄の移動については速度論的にさらに検討する必要がある。

7. 結論

Mg 脱硫プロセスにおける復硫現象を解明するため、脱硫生成物である MgS を浴表面に添加し、簡易化した復硫実験を行い、そのメカニズムを検討した。復硫に及ぼす温度、雰囲気中の酸素分圧、初期硫黄濃度および坩堝の材質の影響を調査して、復硫の抑制法を提案し、さらに復硫速度を速度論的に解析した。以上の研究により得られた結論は以下のとおりである。

(1) Mg 脱硫プロセスにおける復硫のメカニズムには、不活性雰囲気下における MgS の解離と、酸化性雰囲気下における MgS の酸化の 2 種類がある。

(2) 温度と雰囲気中の酸素分圧が増加すると、硫黄のメタル中への移動が促進され、復硫率が増加する。本実験条件下では MgS の添加量によって復硫率はあまり変化しない。Al₂O₃ 坩堝の場合と比較して、MgO 坩堝を使用すると、硫黄のメタル中への移動速度は減少する。

(3) 浴表面への CaO の添加は、硫黄のメタル中への移

動を効果的に抑制できる。これは、MgS がより安定な硫化物である CaS に変化することに起因している。

(4) 活性炭パウダーの浴表面への添加により、雰囲気中の酸素のメタル表面への移動速度およびメタル表面における酸素分圧が低下するため、復硫を抑制することができる。

(5) 硫黄濃度の経時変化について 1 次速度式を適用し、硫黄のメタル中への移動の容量係数を求めた。得られた容量係数は、温度と雰囲気中の酸素分圧とともに増加し、本実験条件下ではメタル表面への MgS 添加量によってはほとんど変化しなかった。

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) M.Ozawa, Y.Ohtsuka, R.Hori and R.Mori: Private communication, June (1975).
- 2) S.Yamaguchi, T.Uemura, H.Nashiwa and H.Sugita: *Ironmaking Steelmaking*, **5** (1977), 276.
- 3) W.H.Duquette, N.R.Griffing and T.W.Miller: *Open Hearth Proceedings*, **56** (1973), 79.
- 4) W.G.Wilson and A.Mclean: *Desulfurization of Iron and Steel and Sulfide Shape Control*, ISS-AIME, Warrendale, PA, (1980), 77.
- 5) P.J.Koros, R.G.Petrushka and R.G.Kerin: *Iron Steelmaker*, **4** (1977), 34.
- 6) A.Aoyagi, H.Okuda, S.Takada and S.Omiya: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 221.
- 7) T.Fujita, K.Matsuo, S.Nakajima, K.Semura and M.Endo: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 218.
- 8) K.Kimura, K.Kikuchi, S.Kodaira, Y.Komatsu, J.Fukumi and T.Toyoda: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 105.
- 9) J.Hirama, K.Gennai, Y.Hiraga and Y.Nakajima: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 104.
- 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) K.Yonezawa, S.Sasakawa, A.Niikai, S.Kitamura and S.Sato: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1070.
- 16) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (2003), 619.
- 17) K.Nakanishi, A.Ejima, T.Suzuki and F.Sudo: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 1323.
- 18) Y.Nakamura and N.Tokumitsu: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), S438.
- 19) L.Hong, K.Okumura and M.Sano: *Metall. Mater. Trans. B*, **30B** (1999), 1003.
- 20) *Handbook of Iron and Steel*, ed. by ISIJ, Maruzen, Tokyo, (1981), 14.
- 21) A.K.Biswas and G.Reginald Bashforth: *The Physical Chemistry of Metallurgical Process*, Chapman & Hall Ltd., London (1962), 187.
- 22) M.C.Speer and N.A.D.Parlee: *Cast Met. Res. J.*, **8** (1972), 122.
- 23) K.Fujii, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 1059.
- 24) H.Nomura and K.Mori: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **13** (1973), 325.
- 25) K.Suzuki, K.Mori, T.Kitagawa and S.Shibayama: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 354.