

(38) オートラジオグラフィーによる脱硫過程の解析

住友金属中央技術研究所 中谷 文忠
○羽田野 道春

緒言：炭素飽和鉄から $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグへの S の移動機構を知る一つの手段として、 RI^{35}S を用いて autoradiography を行ない、スラグ-メタル間の界面状況と S 移動状況を直接的に観察した。一方液体シンチレーションカウンタを用いることにより S 定量の精度を上げて、次数解析を行ない、律速問題について二三の考察を行なった。

結果：脱硫実験はタンマン炉中グラファイト炉ツボにより 1500°C 一定で行なった。スラグ成分及び粘性は表に示す。

1. autoradiography の結果、スラグの塩基度及び粘性に対応してそれぞれ S の移動状況に特有のパターンが認められた。

a) 酸性スラグ(A, B)では、スラグ側界面において平衡分配比を満足させるような境界層の存在が認められない。

b) 塩基性スラグ(E, F)、融点近傍で高粘性のため、スラグ側界面に非常に濃度の高い S の境界層がある。その中には、脱硫に伴ない CO ガス気泡が少量に発生して、それを内包している。(写真1参照)

c) 低粘性スラグ(G, H, I)では、発生した CO ガスが直ちにスラグ中を通過して攪拌するため、スラグ中 S の輸送が極めて容易であり、且スラグ中 S の分佈は極めて短時間で均一となる。(写真2参照)

d) 中性スラグ(C, D)でも、低 Al_2O_3 の場合粘性が低いため、かなり早いガス攪拌が見られる。

2. 次数解析 S 移動過程が n 次で規制されると仮定して、(1)式より次数解析を行なった。結果は表中に示した。

$$\log\left(-\frac{dS}{dt}\right) = n \log S + \log \frac{100A}{M} K \quad \text{----- (1)}$$

S : 銑鉄中 S M : 銑鉄量 A : 界面積 K : 見掛けの速度常数
($\log S$ 対 $\log -\frac{dS}{dt}$ のプロットをして、その直線の勾配から、 n を求める)

考察：1. 酸性スラグの場合には、autoradiography の結果及次数が1より小さいことと併せて、反応律速と考えられる。

2. 粘性の高い塩基性スラグでも、次数解析の結果は1よりやや大きく、 CO ガスによる攪拌効果の影響は無視出来ない。

3. Na_2O を加えた低粘性スラグでは、その傾向はさらに強く、 $n = 1.35 \sim 1.48$ となり、しかもその大きさは Na_2O 添加量及び粘性値に対応している。この場合、C. Wagner¹⁾ によって示された次式

$$J_s = \left(\frac{D}{L_s} S\right)^{1/\beta} \quad \text{----- (2)} \quad J_s: \text{移動速度} \quad D: \text{拡散係数} \quad L_s: \text{平衡分配比} \quad b, \beta: \text{常数}$$
で $1 > \beta > 0$ と考えれば、次数が1より大きいという事実と一致する。 β は乱流度に依存する量である即ち、界面に CO ガス攪拌による乱流効果がある場合には、境界層の厚みが減少し、脱硫速度が向上するものと考えられる。

4. これらの事実²⁾は、粘性低下成分の添加が脱硫効果を促進させるという既報の結果と一致する。

参考文献 1) C. Wagner: The Physical Chemistry of Steelmaking (1958) 237. Wiley & Sons

2) 中谷, 羽田野: 住友金属 vol. 19 (1967) p. 125.

スラグ	CaO SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	粘性 (ポア)	次数
A	0.67	10	—	14.8	0.8
B	0.67	20	—	20.5	0.8
C	1.22	10	—	2.75	1.24
D	1.22	20	—	4.80	1.17
E	1.50	15	—	16.5	1.07
F	1.50	20	—	23.0	1.05
G	1.22	14.4	3.8	2.4	1.35
H	1.22	13.9	7.5	2.0	1.37
I	1.22	13.4	10.0	1.6	1.48

表. スラグの性質及び次数

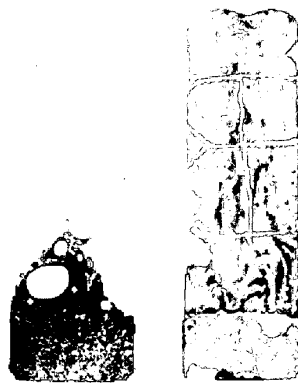


写真1. スラグE(6分) 写真2. スラグH(3分)