

討2 Autoradiographyによる脱硫過程の解析

住友金属 中央技術研究所 羽田野 道春

I. 緒言 ; 炭素飽和鉄からスラグへのSの移動機構を知る一つの手段として、放射性同位元素 ^{35}S を用いて autoradiography を行ない、スラグ-メタルの界面状況と、S移動状況を直接的に観察した。一た、Liquid Scintillation Counterを用いることにより、メタル中のS定量の精度を上げて、次数解析を行ない、autoradiographyの結果と併せて、脱硫速度に関して二三の考察を行なった。

II. 実験装置及び方法 ; 加熱は、均熱部250 $^{\circ}\text{C}$ のタンマン炉を使用した。ルッポはすべてグラファイトを使用した。図1にそれを示す。実験手順を順次記述すると、(1). 図1の③の中に、30 grの銑鉄を予じめ溶解する。一方、同時に①の中に60 grのスラグを予じめ溶解しておく。(2). 1500 $^{\circ}\text{C}$ で20 min 放置後②のストッパーを抜き③中で、熔融銑鉄とスラグを接触させる。この時点を実験開始温度とする。(3). 所定の時間経過後、直ちにルッポをなるべく静かに持ち上げ、0 $^{\circ}\text{C}$ の水を流した銅製の冷却装置内に置く。脱硫実験後は、各試料につき autoradiography を行なう。即ち、試料断面にX-ray film または Contact 用原子核乾板を置き、 ^{35}S の β 線に露出黒化させて界面状況を観察した。

autoradiographyの結果は、顕微鏡観察とともに、局部的な濃度変化を見るため、microphotometerにより、黒化度の変化を連続的に測定した。さらに、銑鉄中Sの経時的变化は、Liquid Scintillation Counterにより、特に精度を上げて定量することによって求めた。

III. 実験結果 ; スラグ成分は表1の如く、

標準スラグ、塩基性スラグさらに低粘性スラグとして Na_2O , CaF_2 を添加したものを加えた。実験は全て1500 $^{\circ}\text{C}$ で行なう。

以上、三種類のスラグについて、各々に特有なS分布を示すこと、またそれに対応して銑鉄中Sの経時变化に特有なパターンがあることがわかった。以下に、その三種類のスラグについての脱硫実験の結果をまとめる。

1. 攪拌しない場合

この場合の、各スラグにおける銑鉄中Sの経時的变化を図2に示す。

a. 塩基性スラグ ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.50$ の場合)

このグループのスラグは、融点が高く、従って粘性も高い。一般に界面のスラグ側に非常に厚いSの拡散層が存在している。この場合の autoradiography の結果を界面部分について microphotometryを行なうとスラグ側界面について、ほぼ拡散曲線に近い濃度曲線が得られる。

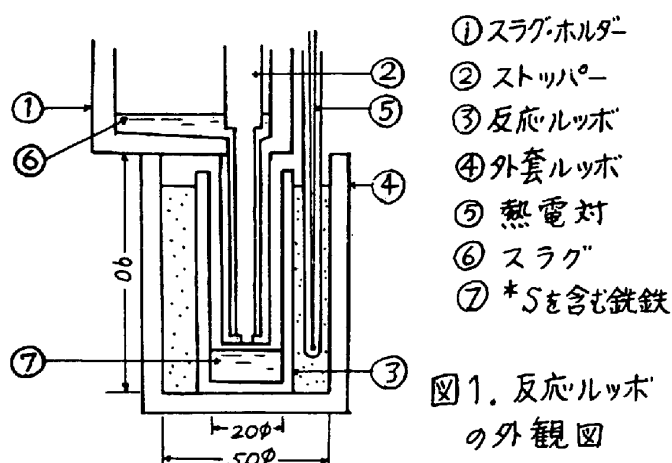


図1. 反応ルッポの外観図

表1. スラグ試料の化学成分

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaF ₂	CaO/SiO ₂	
1	49.5	10.0	40.5			1.22	標準スラグ
2	44.0	20.0	36.0			1.22	
3	51.0	15.0	34.0			1.50	
4	48.0	20.0	32.0			1.50	塩基性スラグ
5	46.0	14.4	36.8	3.8		1.22	
6	44.2	13.9	35.4	7.5		1.22	低粘性スラグ (Na ₂ O添加)
7	46.6	14.4	36.8		3.8	1.22	低粘性スラグ (CaF ₂ 添加)
8	42.6	13.4	34.2		10.0	1.22	

このスラグは、初めに述べたように、粘性が高いため脱硫に伴うCOガスの気泡を界面近傍に内包しやすい。その例を写真1に示す。b. 低粘性スラグ このスラグでは、低粘性のため、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、スラグ中のS輸送が極めて容易に行われる。この傾向はNa₂O添加量に伴って増大する。一例としてNa₂O 8%添加(Al₂O₃ 15%)のスラグに付き autoradiography の界面部分の拡大写真を写真2に示す。また、microphotometryの結果を図3に示す。

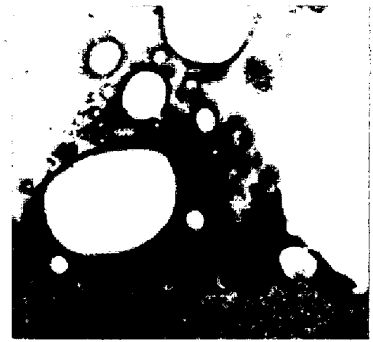


写真1. 攪拌しない場合の界面におけるガス気泡（人字クマ）

C. 標準スラグ (CaO/SiO₂ = 1.22) このスラグの場合にも低Al₂O₃のときには、かなり著しいCOガスの上昇に伴う攪拌が見られる。しかし、比較的初期で且つAl₂O₃が高く、従って粘性の高いものについては、乱されにくい拡散層の存在が見られる。

2. スラグ中で強制攪拌を行なった場合

各スラグについて、回転粘度計の回転体を使用してスラグ中の強制攪拌を行なった。二三の例におけるSの経時的变化を図4に示す。特に興味あるのは、塩基性スラグの場合である。microphotometryの結果を図5に表す。この結果は、攪拌しない場合の結果とは著しく異なり、むしろ低粘性スラグの攪拌しない結果(図3)

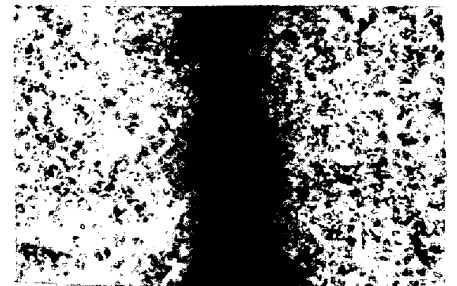


写真2. 界面部分の拡大写真x50 (右側メタル左側スラグ、スラグ6)

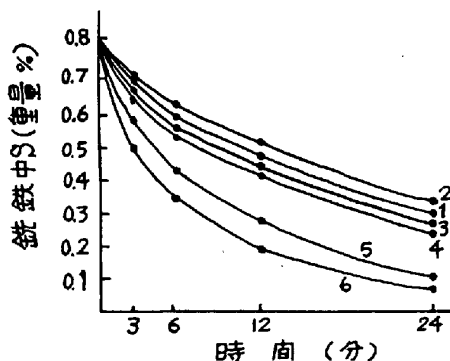


図2. 銑鉄中Sの経時的变化 (攪拌しない場合)

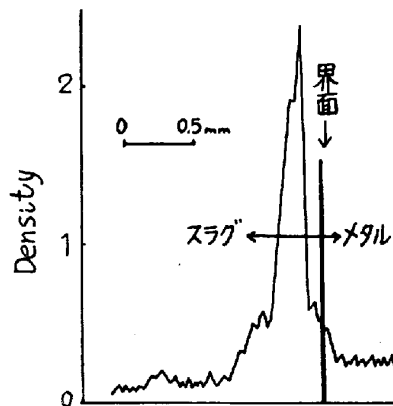


図3. 写真2に対応する microphotometry の結果

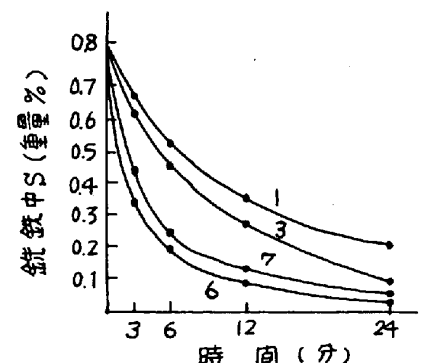


図4. 銑鉄中Sの経時的变化 (攪拌した場合)

と非常に良く似た結果を示している。このことは、低粘性スラグのCOガス発生による対流の効果と、強制攪拌の効果とは、界面状況に与えられる影響については本質的に類似していることを示している。

また、界面におけるCOガス発生の状態を写真3に示す。

IV. 考 察 ; 1. 速度式からの偏倚 従来通り、比較的脱硫初期を取扱うものとするれば、近似的に

$$-\frac{dS'}{dt} = \frac{100A}{M} KS' \quad (1)$$

(M: メタル重量 A: 界面積 K: メタルからスラグへのS移動速度常数 S': メタル中S濃度 が成立する。¹⁾

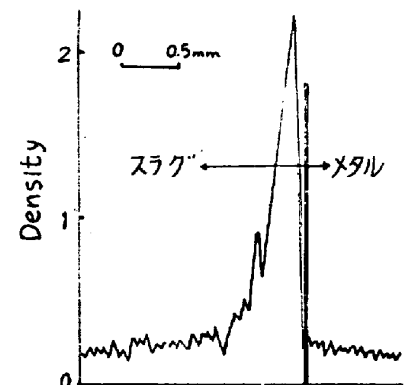


図5. 攪拌した場合の界面におけるSの濃度曲線

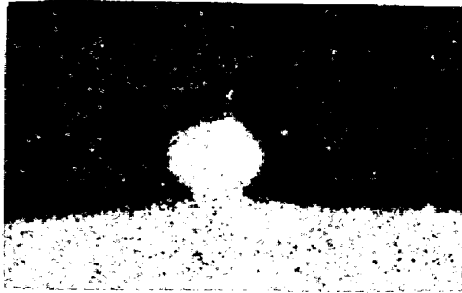


写真3. 界面におけるCOガス気泡(攪拌した場合—スラグ上)

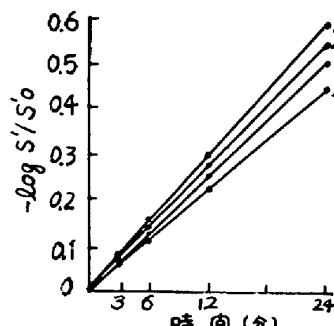


図6. $-\log S'/S_0$ 対時間 (標準スラグ 及び 塩基性スラグ)

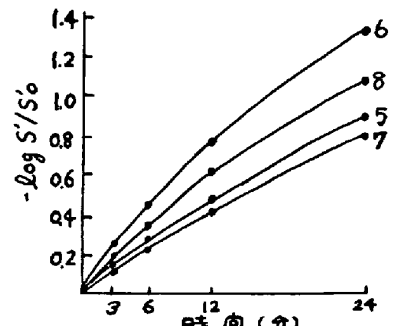


図7. $-\log S'/S_0$ 対時間 (低粘性スラグ)

$t=0$ のとき $S'=S_0$ とすれば、 $-\log S'/S_0 = \frac{100A}{M} Kt$ (2) したがって、脱硫速度

がメタル中S濃度に一次比例するという仮定が正しければ、 $-\log S'/S_0$ 対時間のplotは近似的に直線で表わされる筈である。図2のデータを、以上の方法によってplotした結果を図6、図7に示す

比較的高粘性のスラグでは殆んど直線によって近似されるが、低粘性スラグにおいては、図7に見られるように、直線に対して正の偏倚が見られる。(1)式は、脱硫過程が拡散律速であると仮定した式と本質的にequivalentであるから、スラグ中Sの拡散律速であれば、 $-\log S'/S_0$ 対時間のplotも直線になることが要求される。ところが、図7の如き直線からの偏倚が見られるということは、単純な拡散では説明出来ないことを示している。

2. 次数の解析 速度式がメタル中S濃度の一次式として表現出来ない場合があることがわかったので、 n 次と仮定した。即ち $-\frac{dS'}{dt} = \frac{100A}{M} K (S')^n$ (3) 両辺の対数をとると

$$\log \left(-\frac{dS'}{dt} \right) = n \log S' + \log \frac{100A}{M} K \quad (4) \quad -\frac{dS'}{dt} \text{ 及び } \log S' \text{ の対数}$$

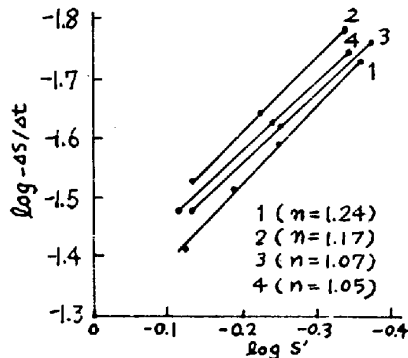


図8. $\log -dS'/dt$ 対 $\log S'$

plotによって得られた直線は図8、図9にこれを示した。各直線から求めた n の値は表2にこれを示した。特徴的に云えることは、低粘性スラグでは $n > 1$ であることである。中性スラグ、塩基性スラグはほぼ $n = 1$ で近似される。

このように比較的初期に、一次からの偏倚が見られることは既にいくつかの指摘があり、特に斎藤、川合²⁾は、MgOを含む低粘性スラグにその傾向が著しいことを示している。

また、試みにOhtani and Gokcen³⁾のデータのうち、特に電流を流していない場合においてCOガスのbubblingを行なわない場合、行なった場合について再計算を行なった。

COガスbubblingを行なわない場合は1に近い値をとるが、CO bubblingを行なった場合には、一次からの偏倚はかなり著しく、次数は約1.9とすることがわかった。

この次数解析の結果と、autoradiographyの結果を総合すると、次数の高いものは、COガス気泡のスラグ中上昇及び、それに伴う界面近傍の乱れが大いに関係していると考えられる。

また、スラグ中の攪拌作用も一般に次数を増加せしめ、且つ脱硫速度を向上させる傾向がある。(表2)

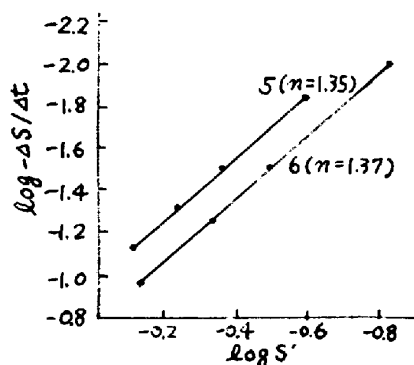


図9. $\log -dS'/dt$ 対 $\log S'$ (低粘性スラグ)

S. Ramachandran 等⁴⁾の実験データの再計算し結果も、同様の傾向があり、スラグの粘性との相関性も認められる。ガス上昇によるスラグ内対流速度が、粘性依存であるとするならば、スラグ成分の変化により次数の変化が起きるのは当然と考えられる。

即ち、C. Wagner⁵⁾の指摘しているように、境界膜厚さそのものが変化する場合、しかもそれがメタル中S濃度と関連している場合には、一次式で表現出来ない場合が生じるからである。

速度式は、近似的には、

$$J = \frac{D''}{\delta''} L s C' \quad (5) \quad \left(\begin{array}{l} J: S \text{ 移動速度}, C': \text{メタル中} S \\ \text{濃度}, \delta'': \text{スラグ側境界膜厚さ} \end{array} \right)$$

の形で表わされるが、 C' そのものがCOガスによる攪拌で変化し、その変化量が J そのものに次のような形式で関連しているものとする。

$$\delta'' = \beta (C')^{-n} \quad (6) \quad \text{これを(5)式に代入して} \quad J = \frac{D''}{\beta} L s C'^{1+n} \quad (7)$$

を得る。つまり $n > 0$ のときは、見掛けS濃度に関して $n > 1$ となり得る。従って本質的に移動律速ではあっても、界面にCOガス発生の影響が現われる場合速度式はメタル中S濃度に、一次比例しない

表2. 各スラグにおける次数

スラグNo.	静止状態	攪拌状態	
1	1.24	1.48	標準スラグ
2	1.17	—	
3	1.07	1.16	塩基性スラグ
4	1.05	—	
5	1.35	1.56	低粘性スラグ (Na ₂ O添加)
6	1.37	1.61	
7	1.36	—	低粘性スラグ (CaF ₂ 添加)
8	1.26	1.55	

こともあり得ることがわかる。このように、COガス bubbling の結果、及び強制攪拌の場合のデータ等を考慮すると何等かの原因で発生する界面の変化が脱硫効果を促進し、その原因が、メタル中S濃度に関連している場合には、一般に $n > 1$ となるという考えが成立する。従って、脱硫効果の向上という観点からすれば、このような攪拌作用を向上せしめ、スラグ中Sの輸送を容易ならしめるためには、スラグ粘性を低下させればよいということが結論出来る。

V. 結 論 ; 以上の実験及び考察の結果、次の結論を得る。

1. 塩基性スラグで、融点に近い高粘性のスラグでは、界面にCOガス気泡が内包され、界面の小さな乱れが見られるが、一般に非定常の自然拡散が行なわれている様子である。次数 n はや > 1 より大きい。
2. Na₂O等を加えた低粘性スラグでは、COガスは直ちに界面より取除かれ、スラグ中攪拌を生起し、脱硫を促進している。次数解析の結果は $n = 1.35 \sim 1.48$ となる。メタル中S濃度と関連する発生COガスによる界面への影響が、境界層の厚みを減少させて、脱硫効果を促進させているものと考えることが出来る。
3. スラグ中攪拌の効果は、一般に脱硫速度を向上させ、且つ次数をも増大させる傾向がある。また塩基性スラグについては、高粘性のため、界面の乱れが小さいことにより次数は余り増大しない。
4. スラグ中攪拌の界面に与える影響は、攪拌を行わない場合の低粘性スラグにおけるCOガス発生の影響と本質的に類似している。

参 考 文 献

- 1). R.G. Ward, et al.; JISI., 196 (1960) 392
- 2). 斎藤, 川合 ; 日本金属学会誌 19 (1955) 170
- 3). Ohtani, et al.; Physical Chemistry of Process Met., AIME, (1959) 1213
- 4). S. Ramachandran, et al.; Trans. AIME 206 (1956) 1549
- 5). C. Wagner; Physical Chemistry of Steelmaking (1958). 237 John Wiley & Sons