

論 文

UDC 669.14-122.2-415 : 669.293 : 539.22

固体石灰による溶鉄の脱硫速度に関する基礎的研究*

川合 保治**・森 克巳**・三宮 好史***

Fundamental Study on the Rate of Desulphurization of Pig Iron by Solid Lime

Yasuji KAWAI, Katsumi MORI, and Yoshifumi SAN-NOMIYA

Synopsis:

The rate of desulphurization of pig iron by solid lime was measured by the chemical analysis of sulphur content of metal samples taken from a liquid Fe-C-S alloy in a lime crucible under CO gas atmosphere.

The experimental result was interpreted by a rate equation derived from the reaction model that the reaction proceeds with the growth of a reaction product layer and the rate-determining step is the transport of sulphur through this layer.

The effect of temperature on the rate was small, the apparent activation energy of the reaction being about 14 kcal/mole.

An addition of silicon to the alloy, contrary to the results of previous investigators, was harmful for desulphurization and this was ascribed to the formation of calcium silicate on the surface of lime.

(Received April 1, 1974)

1. 結 言

製鋼過程においてはそれほど多くの脱硫は期待できないために、溶鉄中のS濃度が高い場合には炉外脱硫処理が行なわれている。CaOはこのような炉外処理における脱硫剤の一つであり、還元性雰囲気下では平衡論的には溶鉄中のS濃度を著しく低下させることが知られている^{1)~5)}が、実際操業に使用するためには反応速度を明らかにしておく必要がある。また溶鉄炉内でもCaOによる脱硫が起こっている可能性があるが、この問題を考えるためにも反応速度について研究しておく必要がある。

CaOによる溶鉄の脱硫速度に関する基礎的研究は少ない。溶鋼の場合についての研究³⁾⁶⁾では脱硫速度におよぼす酸素の影響が大きいことなどが報告されているが、速度については定性的な議論しかなされていない。溶鉄の場合については酸化性雰囲気の下では脱硫が著しく阻害されること、脱硫速度は溶鉄のS濃度についての1次式で表わされること、Siなどの脱酸剤の添加は脱硫を促進させることなどが報告⁷⁾⁸⁾されているが、反応

速度の律速過程については明確な結論は得られておらず、粉状あるいは粒状のCaOの使用のため反応面積も不明瞭であり再検討の余地があるように思われる。

そこで著者らはCaOるつぼ中でFe-C-S合金を溶解する方法で脱硫速度の測定を試みたが、従来の報告とは異なる結果が得られたのでここに報告する。

2. 実 験 方 法

実験装置は反応炉とガス清浄系からなっている。Fig. 1に反応炉の概略を示す。反応管は内径55mm、長さ500mmの不透明石英管で、その上下両端に水冷キャップを取付けてあり、反応管内の雰囲気調整が可能である。

溶解に使用したCaOるつぼは内径24mm、深さ60mmで、試薬のCaOを粉砕し34mesh以下の粉末を金型で圧縮成型し、タンマン炉にて少量のArを流しながら1600°Cで焼成したものである。気孔率40~50%であるが溶鉄が滲透するようなことはない。

あらかじめ電解鉄を黒鉛るつぼ中で溶解して作成したFe-C合金をCaOるつぼにいれ、炉内をCOガスで置

* 昭和48年10月本会講演大会にて発表 昭和49年4月1日受付

** 九州大学工学部 工博 (Kyushu University, Hakozaki-cho, Higashiku Fukuoka 812)

*** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Kawasaki Steel Corp.)

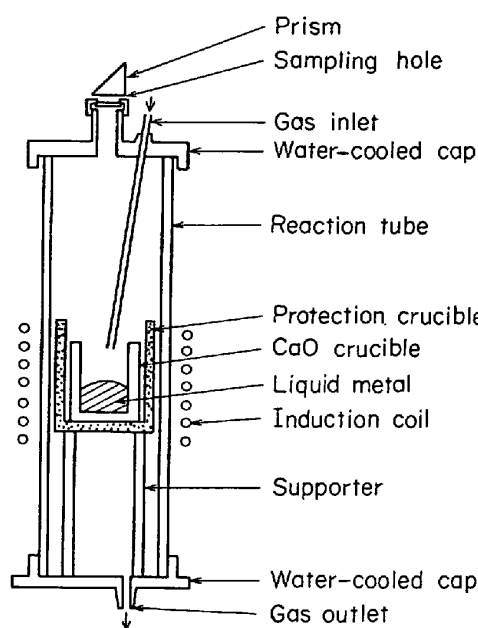


Fig. 1. Reaction furnace.

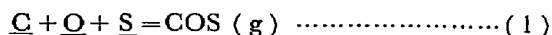
換し、CO 気流中で加熱溶解する。CO ガスはギ酸と硫酸の反応で発生させてタンクに貯めたものをシリカゲルおよび五酸化燐により脱水して使用した。試料の加熱溶解には高周波誘導炉 (15 kW, 200 kHz) を用いた。実験温度に達すると、あらかじめ電解鉄と硫化鉄を黒鉛るつぽ中で溶製した Fe-C-S (~2%) 合金を添加し攪拌する。試料全量は 100 g で、Fe-C, Fe-C-S 合金の配合割合を変えることで S 濃度を調整した。固体 Fe-C-S 合金添加による温度降下の回復、S の分布の均一化のため 2~3 min 保持したのち石英管吸上法で第 1 回目の試料採取を行ない、以後適当な時間間隔で試料採取を行なつて、採取試料の S 分析より脱硫速度を調べた。試料採取量は 1 回につき 2~3 g で分析は JIS の熱焼容量法によつた。測温は Pt-Pt-Rh 熱電対で補正した光高温計によつた。

実験は主として 1420°C で S 濃度を変えた場合について行なつたが、脱硫速度におよぼす温度の影響および溶銑へ Si 添加した場合の脱硫速度についても検討した。また雰囲気を Ar にした場合の脱硫速度、CaO るつぽのかわりに溶銑に浸漬した CaO 丸棒による脱硫速度などについても若干の実験を試みた。

3. 実験結果および考察

はじめに炭素含量 0.06% 程度の低炭素 Fe-S 合金を溶解してみたが、脱硫はほとんど進まず溶銑が認められた (1600°C, 50 min で 0.1% C 程度に溶銑)。また溶銑の炭素含量が低いと脱硫量が小さく実験精度が落ちる

ので、炭素含量約 4% の高炭素 Fe-S 合金試料について実験を行なつた。この場合、



上記反応による脱硫の可能性も考えられるが、平衡定数⁹⁾より計算した p_{COS} は 4% $\underline{\text{C}}$, 0.3% $\underline{\text{S}}$, 1420°C で 2×10^{-5} atm 程度であり、1 atm の下での気化脱硫は無視できる。

3.1 脱硫速度と硫黄濃度

実験温度 1420°C で溶銑中の S 濃度 (第 1 回目の採取試料の S 濃度) を 0.025~0.305% に変化させた場合の脱硫の進行状況を Fig. 2 に示す。いずれの場合にも

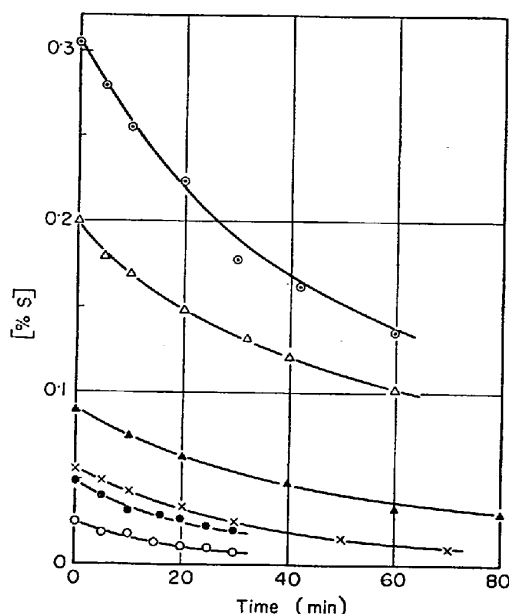


Fig. 2. Progress of desulphurization at 1420°C.

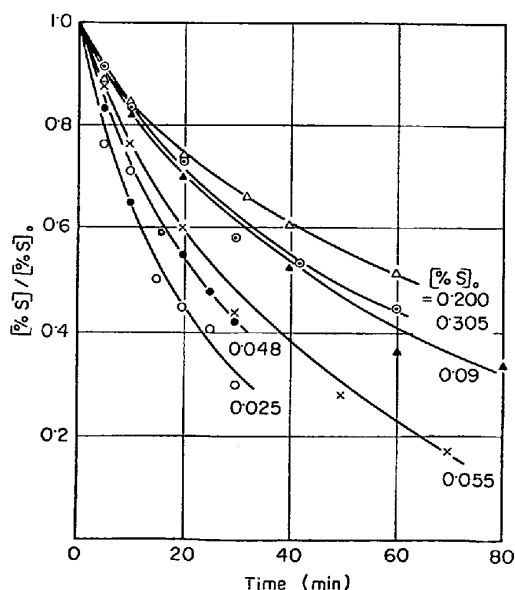
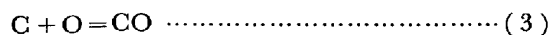
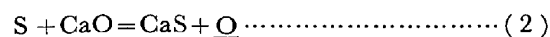


Fig. 3. Changes of desulphurizing efficiency with time at 1420°C.

S 濃度は時間とともに単調に減少している。脱硫率の変化を調べたのが Fig. 3 であるが、30 min で 40~60% 脱硫され、初期 S 濃度の低い方が脱硫率が高い。

3.2 脱硫速度式の検討

本実験のように溶鉄中に十分な炭素が存在する場合の CaO による脱硫反応は次式で表わされる。



CaO と CaS は相互溶解度はほとんどない²⁾が、CaS が分離浮上してくるような現象は認められなかった。よって脱硫反応は次のような素過程に分けて考えることができる。

- (i) 溶鉄中の S のるつぽ界面への移動
- (ii) 溶鉄-るつぽ界面での化学反応
- (iii) 固相内の S の移動
- (iv) CO の生成反応

(i) の素過程のるつぽ界面への S の移動速度は S 濃度についての 1 次式で表わされる。また (ii) の素過程の化学反応速度については反応機構は明らかではないが、平衡 S 濃度が低く逆反応が無視できるので、やはり S 濃度についての 1 次式で表わされると考えられる。したがって (i) あるいは (ii) の過程が律速である場合、速度式における反応抵抗を表わす項 k_f が物質移動係数あるいは化学反応速度定数を意味するという違いはあるが、同じ表現の速度式になる。すなわち、

$$-\frac{dn_s}{dt} = Ak_f C_s \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに n_s は溶鉄中の S 量 (g), t は時間 (min), A は界面積 (cm^2), C_s は溶鉄中の S 濃度 (g/cm^3) である。

重量%濃度を用いて書き直して積分すると、

$$\ln \frac{[\%S]_0}{[\%S]} = \frac{A}{V} k_f t \quad \dots\dots\dots (5)$$

$[\%S]_0$ は $t=0$, すなわち第 1 回目の採取試料の濃度, V は溶鉄の容積である。

(i) あるいは (ii) の素過程が律速段階であるとすれば A/V が実験中ほぼ一定であるので $\ln [\%S]_0/[\%S]$ と時間との間に直線関係が成立つことになる。この点を調べたのが Fig. 4 である。S の初濃度が低い場合には直線関係が成立っており、S 初濃度が高い場合にも脱硫量の多い実験末期を除けば直線関係が成立っている。しかしながら図に見られるように直線の傾き、すなわち速度定数が $[\%S]_0=0.025$ の場合の $0.044 \text{ cm}/\text{min}$ から $[\%S]_0=0.20$ の場合の $0.018 \text{ cm}/\text{min}$ へと $[\%S]_0$ の増大につれて減少している。当然ながら速度定数 k_f

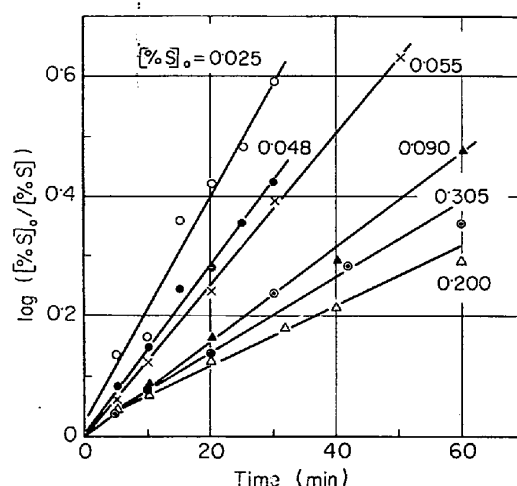


Fig. 4. Relation between $\log [\%S]_0/[\%S]$ and time.

は溶鉄中の S 濃度には無関係に一定であるべき数値である。したがって (4) 式にもとづく解析が本実験結果に対しては妥当でないと言える。言い換えると (i), (ii) の過程は脱硫反応の律速段階ではない。

(iv) の過程である CO ガス生成反応に関し、溶鉄中の $\underline{\text{O}}$ が CO ガス発生の場所へ移動する速度が律速であるとした場合、脱硫反応が (2), (3) 式に従って進行し、(2) 式の反応が速くて平衡に達しているとすると $\underline{\text{O}}$ の移動速度は $\underline{\text{S}}$ の移動速度に変換することができて、脱硫速度式は (4), (5) 式と同じ形になる。そして Fig. 4 の直線の傾きが $\underline{\text{O}}$ の物質移動係数に対応する量になるが、このような取扱いが妥当でないことは上述の $\underline{\text{S}}$ の移動律速を考えた場合と同じである。また $\underline{\text{O}}$ よりも濃度が高く拡散係数の大きい $\underline{\text{C}}$ の移動が律速段階になるとは考えられない。 $\underline{\text{C}}$ と $\underline{\text{O}}$ の化学反応の速度が大きいことは脱炭反応に関するこれまでの研究結果から知られていることである。ただしこの点に関連があると思われる Ar 雰囲気中での実験結果に触れておく。八木および小野⁸⁾ は Ar 雰囲気中と CO 雰囲気中とでは CaO による脱硫速度に差が無かつたと報告しているが、本実験において Ar 雰囲気中で脱硫速度を測定した結果では Fig. 5 に示すように脱硫速度は CO 雰囲気中に較べて幾分遅くなるような傾向が見られる。 p_{CO} の低下が脱硫速度に影響があるとすれば化学反応速度の問題であり、この点に関してはなお検討の余地があるように思われる。

以上の検討結果より脱硫反応の律速段階は一応 (iii) の固相内の S の移動過程にあると考えられたので、この立場から速度式の導出を試みた。

CaO るつぽ界面付近の状況を調べるかわりに、るつぽ焼成と同じ条件の下で CaO の丸棒 (径 2 cm) を作

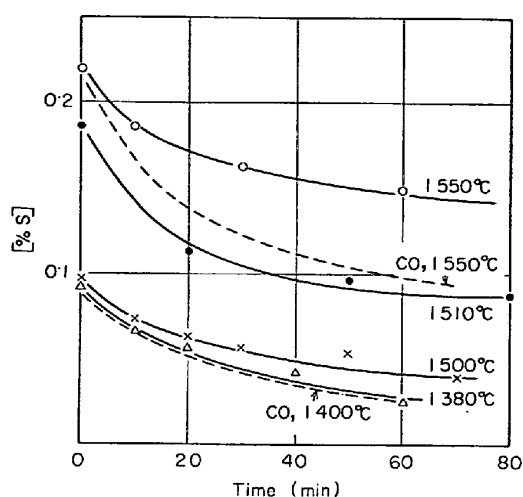
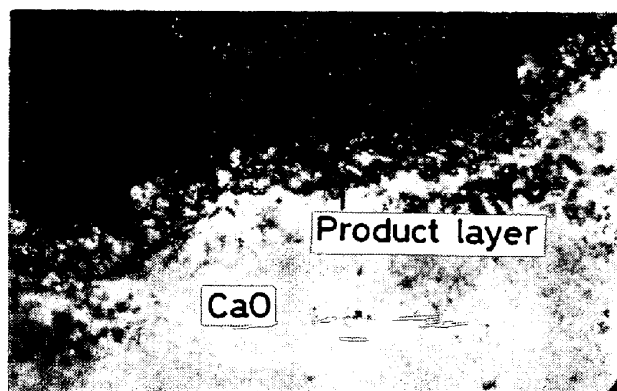


Fig. 5. Progress of desulphurization under Ar gas atmosphere.



×200 (2/3)

Photo. 1. Section of CaO bar after dipping in liquid Fe-C-S metal.

成し、これを 0.2% S 含有の溶鉄中に 1420°C で 120 min 浸漬して脱硫を行なわせた後の断面を Photo. 1 に示す。写真より CaO 丸棒の外周部に反応生成物を含む層が存在することがわかる。この層内の S の分布の XMA による測定を試みたが、層が多孔質であるため正確な濃度分布を求めることができなかった。大井ら¹⁰⁾は CaC₂ の丸棒を S 含有溶鉄中で回転させながら脱硫を行なわせた実験の際に、CaC₂ 丸棒表面に反応生成物が層状に生ずることを認めている。試料は相違するが類似の現象である。

なお、タンマン炉を使用し、黒鉛るつぼ中で S 含有鉄を溶解し、この中に CaO 丸棒を浸漬、100 および 200 rpm で回転させながら脱硫を行なわせた実験 (1405°C, 70 min) 結果では脱硫率に差が認められなかった。この結果も溶鉄中における物質移動が脱硫反応の律速段階ではないことを支持している。

多孔質固相内の移動物質としては S²⁻、Ca²⁺、O²⁻ な

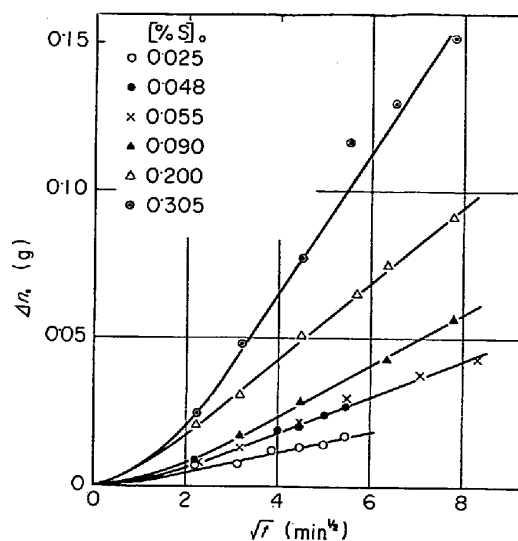


Fig. 6. Relation between the amount of desulphurization and the square root of time.

どが考えられ移動の機構も不明であつて、今後さらに研究すべき課題であるが、ここでは簡単に濃度勾配の小さい S²⁻ の移動の問題として実験結果を解析してみた。

溶鉄と接触するるつぼ界面が CaS で覆われるに必要な S 量は単分子層を形成するとした場合 10⁻⁶ g 程度の微量であるので、るつぼ界面は短時間のうちに平衡状態に達していると考えられる。よつて固相内の S²⁻ の非定常拡散により脱硫が進行すると見なして、Fick の第 2 法則の微分方程式を CaO るつぼ界面 CaO 中における S 濃度は一定 (=C_S⁰ g/cm³) として解くと次式が得られる。

$$\Delta n_s = 2A \sqrt{\frac{D_s t}{\pi}} \cdot C_s^0 = k \sqrt{t} \dots \dots \dots (6)$$

脱硫量 Δn_s と時間の間に、いわゆる放物線則が成り立つことになる。ここに D_s は見掛けの拡散定数であり、 k は定数である。

脱硫量と時間の平方根との関係を調べたのが Fig. 6 であり、反応初期を除いては良い直線関係が得られた。しかしながら、この場合にも直線の勾配は一定ではなく、S の初濃度が高いほど勾配が大きい結果になっており、この解析では実験結果を説明しえないことがわかる。

そこで、脱硫反応は厚い酸化膜が生成する場合の金属の酸化反応と同様に、反応生成物含有層を通つての拡散によつて層が成長してゆくことにより進行すると考えた。この場合の速度式は、

$$-\frac{dn_s}{dt} = A \frac{D_s}{\delta} C_s^0 \dots \dots \dots (7)$$

δ は反応生成物含有層の厚さであるが、いまの場合脱硫の進行とともに大きくなる変数である。

反応生成物含有層中の S 濃度一定 (=C_S⁰) として、 $-dn_s = AC_s^0 d\delta$ の関係を用い、(7) 式より脱硫量 Δn_s

を求めると,

$$\Delta n_s = A\sqrt{2D_s t} \cdot C_s^0 = k'\sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (8)$$

この場合も放物線則が成り立つことになるが, この関係式で実験結果を説明できないことはすでに述べたとおりである.

本実験では溶鉄中の S 濃度が脱硫の進行に伴って変化するので CaO るつば界面における S 濃度 C_s^0 も変化することが考えられる. 溶鉄中の S の移動は速くてるつば界面の溶鉄の S 濃度は溶鉄本体中の濃度 C_s に等しく, 界面においては S の分配比 C_s^0/C_s を一定 ($=m$) に保ちながら脱硫が進行すると考えると速度式は,

$$-\frac{dn_s}{dt} = A \frac{D_s}{\delta} m C_s \quad \dots\dots\dots (9)$$

溶鉄に Fe-C-S 合金を添加してから第 1 回目の試料を採取するまでの間にも脱硫は行なわれているので, δ に関してはこの点も考慮にいれる必要がある. 反応生成物含有層中の S 濃度を近似的に一定 ($=C_s^*$) と見なすと,

$$\delta = \frac{\rho V ([\%S]^* - [\%S])}{100 A C_s^*} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここに $[\%S]^*$ は Fe-C-S 合金添加時の S 濃度, ρ は溶鉄の密度である.

(9) 式の S 濃度を重量%にし, (10) 式を代入して積分すると,

$$[\%S]^* \ln \frac{[\%S]_0}{[\%S]} = k_s t + [\%S]_0 - [\%S] \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$k_s = \frac{100 A^2 D_s C_s^* m}{\rho V^2}$$

添加 S の歩留りは 100% とは限らないので $[\%S]^*$ と k_s を未知数と考え, $\ln [\%S]_0 / [\%S]$ と $k_s t + [\%S]_0 - [\%S]$ とが直線関係になる k_s の値を求めると, Fig. 7 に示すように $k_s = 0.001 (\text{min}^{-1})$ の場合, $[\%S]_0$ の値が相違しているにもかかわらずよい直線関係が得られた.

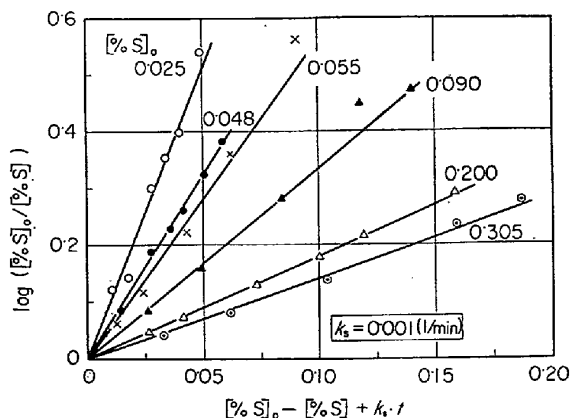


Fig. 7. Relation between $\log [\%S]_0 / [\%S]$ and $[\%S]_0 - [\%S] + k_s t$ at 1420°C .

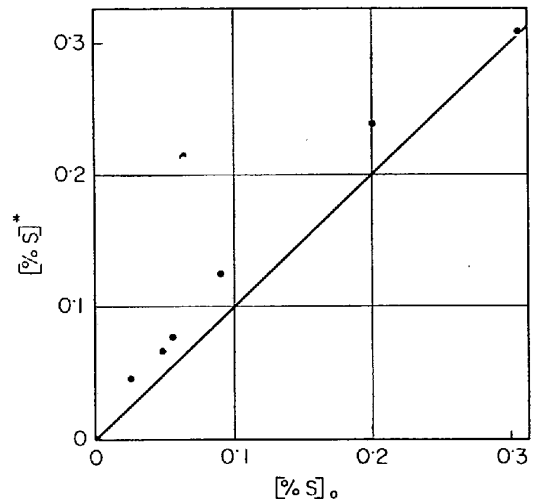


Fig. 8. Comparison of sulphur content of metal at the instant of sulphur addition, $[\%S]^*$ with that of the first sample, $[\%S]_0$.

固相内の S の移動の機構が不明であつて D_s の値がわからず, m の値も不明確なので k_s の値の妥当性を検討することはできなかった.

Fig. 7 の直線の傾きより求めた $[\%S]^*$ と第 1 回目の採取試料の S 濃度 $[\%S]_0$ との関係を Fig. 8 に示す. 当然のことながら $[\%S]^*$ は $[\%S]_0$ よりも大きく, 両者の差が第 1 回目の試料採取までの脱硫量である.

$[\%S]_0 = 0.305$ の場合には両者の差が小さいが, これは比較的多量の Fe-C-S 合金の添加による温度低下が大きかつたためであろう. なお Fe-C-S 合金の添加量より計算した $[\%S]^*$ と Fig. 7 より求めた $[\%S]^*$ とはほぼ一致していた.

以上の検討結果より, 固体 (多孔質) CaO による溶鉄 (攪拌浴) の脱硫は反応層の成長によつて進行すると導いた (11) 式により説明できることが判明した.

3.3 脱硫速度におよぼす温度の影響

S 濃度 0.09% の試料について温度を変えた場合の脱硫の状況を Fig. 9 に, (11) 式の関係を示すプロットを Fig. 10 に示した. Fig. 9 では 1340°C における脱硫速度が他の温度の場合よりも速いように見えるが, (11) 式を適用して求めた k_s の値は小さい. 1340°C の場合には $[\%S]^*$ と $[\%S]_0$ の差が他の場合よりも小さく, 脱硫初期の急激な S 濃度変化が測定されているためであろう.

脱硫速度におよぼす温度の影響は小さく, k_s の値は 1340°C で $0.0008 (1/\text{min})$, 1500°C で $0.0012 (1/\text{min})$ である. $\log k_s$ と絶対温度の逆数の関係を Fig. 11 に示したが, 見掛けの活性化エネルギーを求めると約 14 kcal/mol である. 固相内の S の移動機構や, 分配

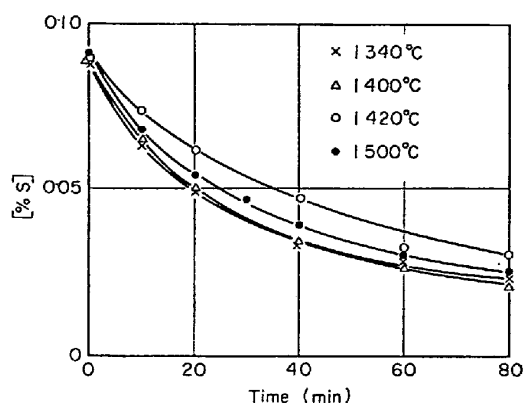


Fig. 9. Effect of temperature on the desulphurization.

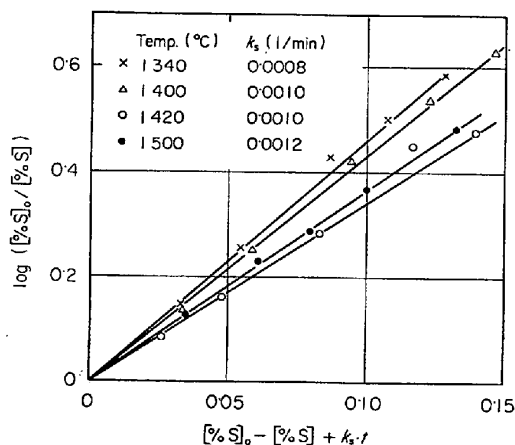


Fig. 10. Relation between $\log [\%S]_0/[\%S]$ and $[\%S]_0 - [\%S] + k_s t$ at various temperatures.

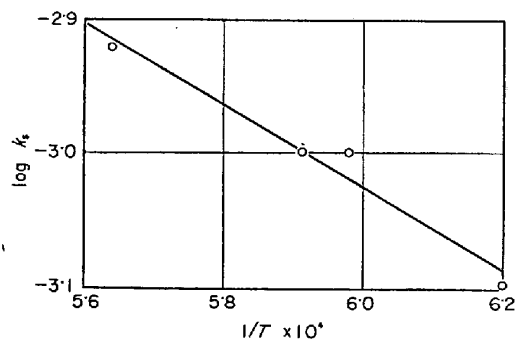


Fig. 11. Change of k_s with temperature.

比の温度変化などが不明であるので活性化エネルギーの値の妥当性を検討することは難しい。

3.4 脱硫速度におよぼす珪素の影響

従来の研究²⁾³⁾から判断して、溶鉄に Si, Al などを添加すると、その脱酸作用と S の活量係数を増大させる作用により脱硫速度は増大することが予想される。この点を確認するために Si を 0.2, 0.5, 1.0% 添加して行

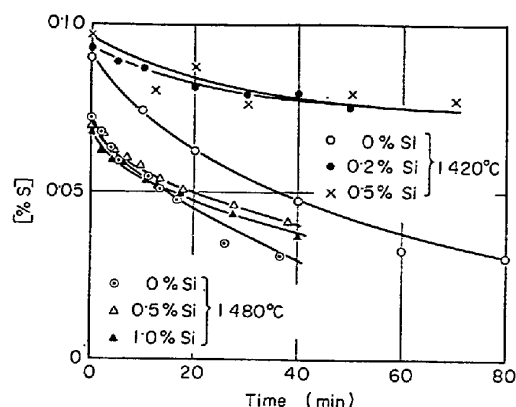


Fig. 12. Effect of silicon on the desulphurization.

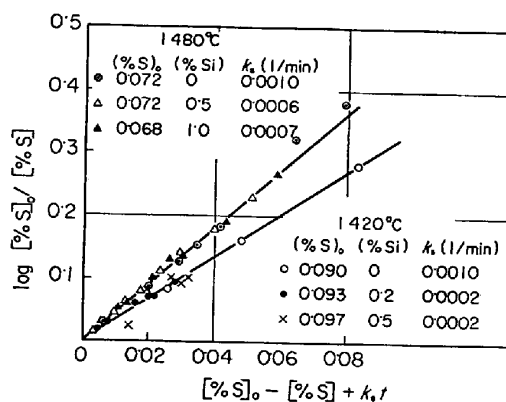
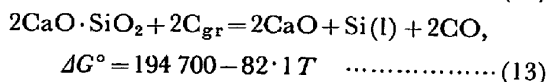
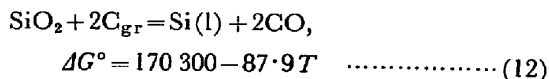


Fig. 13. Relation between $\log [\%S]_0/[\%S]$ and $[\%S]_0 - [\%S] + k_s t$ for metals containing silicon.

なつた実験結果を示したのが Fig. 12 であるが、図に見られるように予想とは逆に Si の添加により脱硫速度は低下した。Si 添加の場合の脱硫速度も (11) 式により表わされたが、Fig. 13 に示すように Si を添加しない場合に $k_s = 0.001$ であつたのが、Si 添加により 1420°C では 0.0002 に、1480°C では 0.0006~0.0007 に低下した。

脱硫実験後の Si はわずかながら (0.03~0.1%) 減少しており、実験後のるつぽ界面の反応生成物含有層中には Si が存在することが発光分析により認められた。

本実験のように 4%C の高炭素溶鉄中の Si が酸化されて SiO_2 が析出する可能性は考えられないが、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ あるいは $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ のような珪酸塩が生成する可能性がある。REIN および CHIPMAN¹¹⁾ の報告値をもとにして計算すると、



上式より $p_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$, $a_{\text{C}}=1$, 1480°C における a_{Si} (純 Si 液体基準) は SiO_2 と平衡する場合は 9.5×10^{-3} であり, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と平衡する場合は 4.7×10^{-7} である. Si% にすればそれぞれ約 6%, および約 0.01% である. したがって本実験の場合 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の生成の可能性があり, 生成した $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ により CaO の表面の一部が覆われるため脱硫速度が低下したものと思われる.

4. 結 言

CaO るつぽ中で高炭素の S 含有鉄を $p_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$ の下で溶解する方法で, 固体 CaO による溶銑の脱硫速度を測定し, 次のような結果を得た.

(1) 溶銑 (攪拌溶) の脱硫速度は脱硫反応生成物含有層を通しての S の移動律速と考えたモデルよりの速度式で説明することができた.

(2) 脱硫速度に対する温度の影響は小さく, 見掛けの活性化エネルギーは 14 kcal/mol であった.

(3) 溶鉄中に Si が含まれると, 固体 CaO 表面に珪酸塩を生成するため脱硫速度が低下する.

なお実際操業の立場から考えると, 固相中の S の移動速度は小さいので, 脱硫効率をあげるためには石灰と溶

銑の接触面積をいかにして大きくするかということが重要な問題であろう.

終りに本実験に協力された下瀬敏憲, 江藤慎一両君に感謝いたします.

文 献

- 1) 鶴野: 鉄と鋼, 37(1951) 2, p. 8
- 2) T. ROSENQVIST: Trans. AIME, 191(1951), p. 535
- 3) W. A. FISCHER and Th. COHNEN: Arch. Eisenhüttenw, 21(1950), p. 355
- 4) W. A. FISCHER and H. ENGEBRECHT: Stahl u. Eisen, 75(1955), p. 70
- 5) W. A. FISCHER and H. SPITZER: Arch. Eisenhüttenw, 29(1958), p. 535
- 6) 吉井, 島中: 鉄と鋼, 43(1957), p. 807
- 7) V. GIEDROYC and T. E. DANCY: J. Iron Steel Inst. 169(1951), p. 353
- 8) 八木, 小野: 鉄と鋼, 45(1959), p. 1236
- 9) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking Vol. II (1963), p. 560 [Addison-Wesley Publishing Co.]
- 10) 大井, 小口, 南: 鉄と鋼, 56(1970), p. 991
- 11) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 233(1965), p. 415