

## 論 文

UDC 669.162.267.646.6 : 661.842.62 : 669.046.546.2

ガス吹き込みを併用したインペラーによる溶銑の  
取鍋内脱硫について\*中西恭二\*\*・別所永康\*\*\*・高田至康\*\*\*・江島彬夫\*\*\*  
久我正昭\*\*\*\*・香月淳一\*\*\*\*・川名昌志\*\*\*\*On the Desulfurization of the Molten Metal in an Open  
Ladle Stirred by an Impeller Modified by Gas InjectionKyoji NAKANISHI, Nagayasu BESSHO, Yoshiyasu TAKADA, Akio EJIMA,  
Masaaki KUGA, Junichi KATSUKI, and Masashi KAWANA

## Synopsis:

In order to enhance the dispersion of desulfurizing agents into hot metal, the injection of nitrogen gas has been used together with the revolutionary stirring by an impeller of a gate type. At the both ends of the impeller, a nozzle is embedded and used for the injection of nitrogen gas into hot metal toward the direction opposite to the movement of the impeller.

Water model experiments show that the gas injected efficiently breaks up a cone shaped agglomerate of desulfurizing agents at the bottom of the rotational vortex formed around the impeller shaft and makes it disperse homogeneously into the bath. This suggests that the chemical efficiency of desulfurization will be improved to a greater extent than that without the gas injection.

The plant scale equipment has been constructed to desulfurize 60t of hot metal in a ladle. Under the condition of 77 rpm in revolution rate and 3 Nm<sup>3</sup>/min of nitrogen gas, sulfur content of 0.05% is reduced to 0.012% after the treatment of 11min with calcium carbide of 3kg (75% in purity) per ton of hot metal.

The observed rate of desulfurization is reasonably interpreted in terms of the rate controlled by sulfur transfer in hot metal.

## 1. 緒 言

快削鋼、珪素鋼などの特殊鋼を別にすれば、不純物として鋼に含まれる硫黄は、品質を損う有害元素である。とくに近年、ライン・パイプ材の水素誘起割れ、あるいは厚板材のラメラ・テアー (lamellar tear) など硫化物系介在物に起因した欠陥が問題視されており、極低硫材の要求はますます厳しくなっている。

かかる趨勢から、高炉と転炉による大量生産プロセスでは、高炉溶銑の炉外脱硫設備が不可欠となっている。このような脱硫設備として、今日まで種々のプロセスが開発されている<sup>1)~4)</sup>。当社、千葉製鉄所においても、取鍋溶銑を対象にした脱硫装置として NP 法 (Nitrogen

Propeller Process) を開発し、カルシウム・カーバイド (CaC<sub>2</sub>) 系脱硫剤を用いて、実用化している。

NP 法の原理は、従来の門型インペラーによる回転攪拌に加えて、溶銑中に浸漬したインペラー両端部から窒素ガスを回転方向と逆向きに吹き込むものであり、つぎの2つの特長を有する。

(1) インペラーの回転攪拌により、浴面中央部には凹みを生じる。固形脱硫剤は、この凹み部に集積した後、溶銑中に巻き込まれるが、その分散の度合は必ずしも十分とはいえない。NP 法では窒素ガスによる攪拌の併用により、脱硫剤の分散を強化することができる。

(2) 攪拌に使用した窒素ガスは、溶銑中から離脱した後、浴面上の雰囲気をも不活性に保持するのに役立つ。

\* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 11 月 22 日受付 (Received Nov. 22, 1977)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

\*\*\*\* 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.)

つ. すなわち大気との反応による  $\text{CaC}_2$  の酸化, あるいは脱硫生成物,  $\text{CaS}$  の再酸化による復硫などを防止することができる.

本論文では, まず混合特性の把握を目的に実施した水モデル実験の結果を述べ, つぎにこれにもとづいて製作した実機の特長を述べる. つづいて現場規模での脱硫性能を明らかにした後, それらの結果を速度論的に検討する.

## 2. 水モデル実験

60 t 溶銑鍋を対象にした実設備を約 1/5 に縮尺した水モデル実験装置を試作して, NP プロセスにおける混

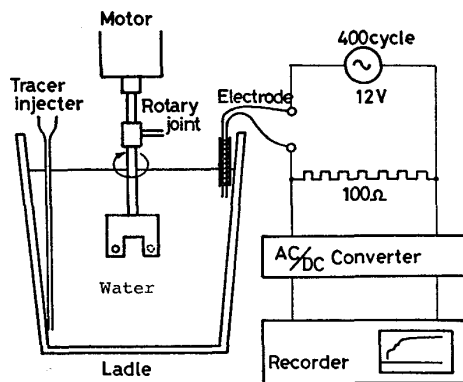


Fig. 1. The setup of the water model together with the measuring system of the tracer dispersion.

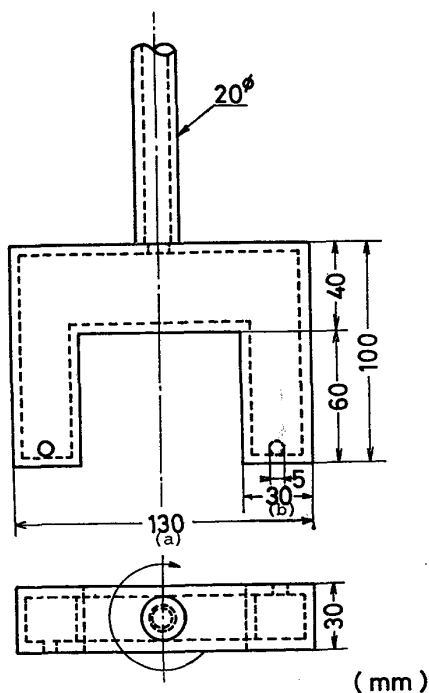


Fig. 2. NP impeller user for the cold model experiment.

合特性および浴のフローパターンを調べた.

### 2.1 混合特性

Fig. 1 に実験装置の概略を示す. 取鍋は塩化ビニール製で底部内径 400 mm, 上部内径 438 mm および高さ 465 mm である. これに溶銑を想定して, 深さ 340 mm の位置まで 45 l の水を満たした. 実験に供したインペラーの代表例を Fig. 2 に示す. 形状は門型であり, 両端部に径 5 mm の窒素ガス吹き込み口を有する. 窒素ガスはロータリー・ジョイントを介して, シャフト内部の管路に吹き込まれ, 上述の開孔部より水中に吹き出す.

混合特性はトレーサー応答曲線を求めることにより測定したが, その添加方法は目的に応じて, つぎの 2 方法を用いた.

(1) 均一混合時間の測定に際しては, 20% KCl 水溶液を約 5cc 注入器より取鍋底に添加し, 均一濃度に至る応答曲線を, 浴面直下に浸漬した電極により, 電気伝導度の変化として捉えた.

(2) 混合時間におよぼす窒素ガス併用効果を観察する場合は, 固形脱硫剤  $\text{CaC}_2$  と溶銑中の S との反応を想定し, トレーサーとして KCl を付着した発泡アルミナ (径 2~2.8 mm, 比重 0.51) を浴面上に添加し, 濃度検出位置を鍋底とした.

均一混合時間,  $\theta$  はトレーサー応答曲線が均一混合後の濃度の  $\pm 5\%$  のバンド内に収束するまでの時間と定義した.

インペラーの回転速度, 浸漬深さなどを変えて, 一連のトレーサー実験を行ない, それぞれの混合時間を求めた. KRAMERS<sup>5)</sup> は混合時間  $\theta$  がインペラーの回転速度  $N$  (rps) に反比例することを見出し, 両者の積  $N\theta$  を

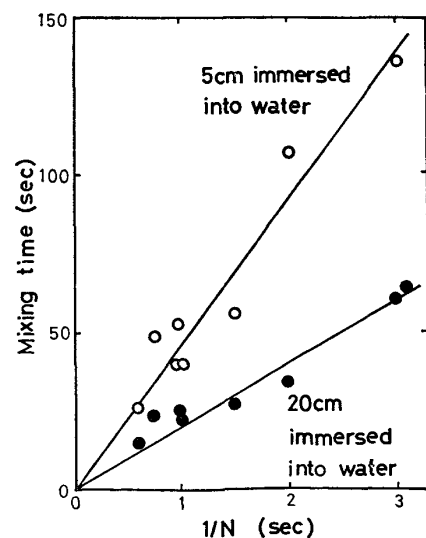


Fig. 3. Relationship between mixing time and inversed values of revolution rate.

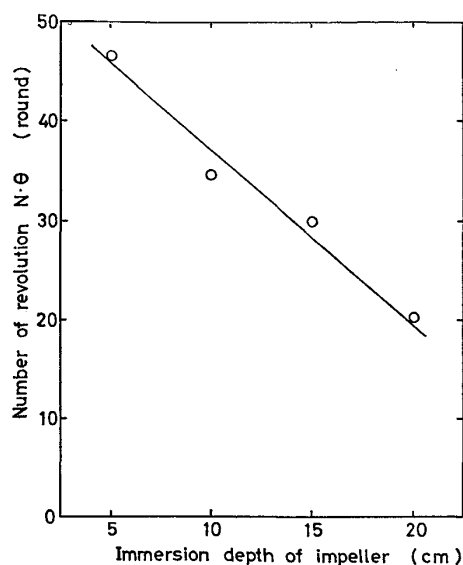


Fig. 4. Relationship between number of revolution required for perfect mixing and immersion depth of the impeller.

混合に必要な回転数とし、攪拌器の特性値と定めた。  $N\theta$  が小さいほど効率のよい攪拌器といえる。

本実験結果の 2 例について上述の関係を検証すれば Fig. 3 となり、 $\theta$  と  $1/N$  の直線関係がよく成立っている。そこで所定浸漬深さで行なった一連の実験から  $N\theta$  を求め、これと浸漬深さの関係をみれば Fig. 4 となる。インペラー浸漬深さが増すにつれ  $N\theta$  は減少するが、これは浸漬深さの増大に伴い、取鍋上部と下部の液がインペラーに同等に吸い込まれ、混合しながら吐出されるた

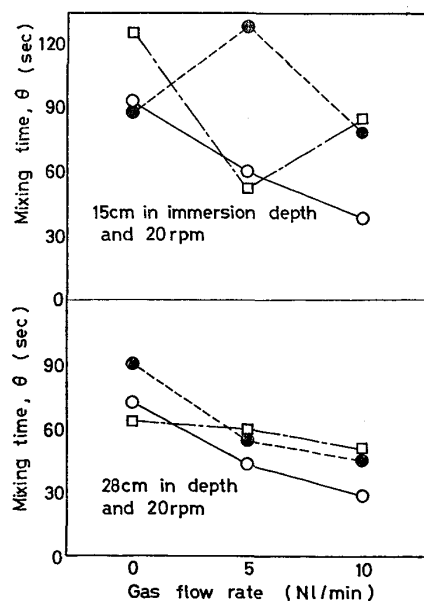


Fig. 5. Time required for perfect mixing of KCl coated on hollow alumina balls which are floating on the surface of the bath and are assumed as desulfurizing agents.

め攪拌効率が向上するものと考えられる。

## 2.2 混合時間におよぼす窒素ガス併用効果

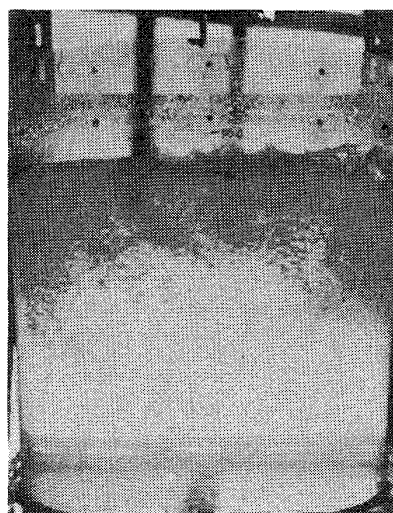
ガス吹き込みを伴う場合も、2.1 と同じ実験を行なつてみたが混合時間におよぼすガス吹き込みの効果はほとんど認められなかった。

そこで、ここでは溶銑と  $\text{CaC}_2$  間の反応を想定して、2.1 で述べたトレーサー添加法 (2) によつた。発泡アルミナは、KCl 飽和水溶液中に数時間浸した後、引上げ乾燥させて実験に供した。

予備実験によれば、インペラー回転速度が大の時、あるいはインペラーがスラグ-メタル界面にまたがる時に



(a)



(b) 30Nl/min of  $\text{N}_2$

Photo. 1. Influence of gas injection on the dispersion of liquid paraffin, where the impeller is rotated at the rate of 80rpm and is immersed into the depth of 5cm; a fine dispersion of the slag agent is attained by the injected gas (b), which shows a remarkable change compared with (a) without gas injection.

は、混合時間が安定して得られず、かつ混合に長時間を要した。これは発泡アルミナが攪拌中に破碎され、中に浸み込んでいた KCl が溶出して、トレーサー応答曲線を乱すためであつた。そこで本実験は、現場条件とは Table 1 で後述する相似性がやや異なるけれども、回転速度 20rpm、浸漬深さが 15 および 28cm の 2 水準について実施した。ガス流量は 0~10NL/min の範囲で変え、所定浸漬深さにおいてそれぞれ 3 回の測定を行なった。こうして得られた混合時間をガス流量に対して示せば、Fig. 5 のようである。これより、混合時間  $\theta$  はガス流量の増加とともに減少しており、スラグ-メタル間の反応促進のために、ガス吹き込み併用は効果があるといえる。この傾向は、インペラーの回転速度が大となり、浸漬深さが浅くなっても、変わらず維持されるとして大過なからう。

### 2.3 フロー・パターンの観察

ガス吹き込みを併用することにより、脱硫剤は溶銑中に激しく分散し、脱硫反応を促進するものと考えられる。この効果を実際に確認するため、フロー・パターンの観察を行なった。

Photo. 1 は脱硫滓を想定した着色流動パラフィンの水中への分散状況を示している。インペラー回転速度は 80 rpm であり、ガス流量が 0 と 30NL/min の場合を比較して示している。使用したインペラーは Fig. 2 より大型で、大径 (Fig. 2 の a) 240 mm、攪拌素子径 (Fig. 2 の b) 18 mm であり、これを浸漬深さ 5 cm と比較的

浅い位置にセットして回転した。Photo. 1 より明らかなように、ガス吹き込み併用により、流動パラフィンは微細な滴となり、ガス吹き込みの無い時よりも深い水中にまで分散しており、予期した効果が明らかに認められる。

つぎに、Fig. 2 のインペラーを水中深く浸漬 (浸漬深さ 20 および 29 cm) して、回転速度 61.5rpm で実験した。ガス流量は 0.5 および 10NL/min と逐次変えて、脱硫剤もしくは脱硫滓の分散状況を観察した。結果を Photo. 2 (a), (b) に示す、Photo. 2-a は脱硫滓にみため着色流動パラフィンをを用いた場合である。インペラーの回転により浴面は凹状を呈し、その凹み部に流動パラフィンがコーン状に凝集する。ガス吹き込みのない場合、このコーンは安定に存在し、水中への流動パラフィンの分散はほとんど観察されない。ところが、ガス流量を 5, 10NL/min と増していくと、ガスの浮上に伴いコーン部が攪乱され、脱硫剤が分散していく様子が明瞭である。

同様に、Photo. 2 (b) は脱硫剤として発泡アルミナを使用した場合である。ガス吹き込みのない場合には、インペラー軸部に円柱状に集積しているアルミナが、ガス吹きに伴つて円周方向へ分散していく様子が明瞭である。

これらの観察結果より、ガス吹き込みを併用したインペラー法は、脱硫剤の溶銑中への分散化に効果があり、脱硫反応は促進されるものと推論される。

### 2.4 モデル実験の総括

上述のモデル実験から得られた知見をまとめれば、

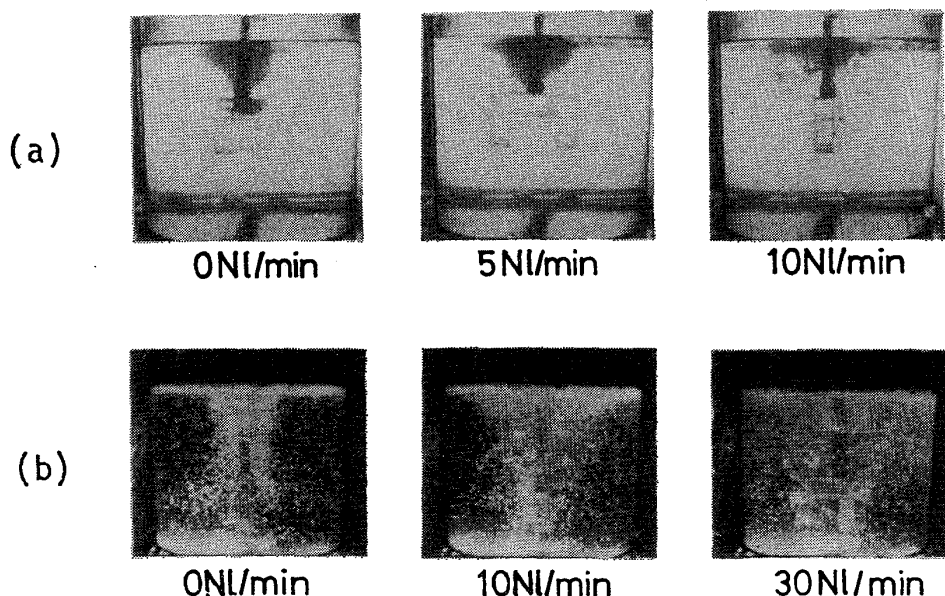


Photo. 2. Influence of gas injection on the dispersion of slag agents into the water stirred by the impeller; (a) liquid paraffin is used and the immersion depth of the impeller is 20 cm and the revolution rate is 61.5rpm, (b) hollow alumina balls are used and the immersion depth is 29 cm and revolution rate is 61.5rpm.

Table 1. Comparison of dimensionless parameters between the water model and the actual plant.

| Revolution rate<br>(rpm) | Water model       |          |                |               | Hot metal         |           |                |                            |
|--------------------------|-------------------|----------|----------------|---------------|-------------------|-----------|----------------|----------------------------|
|                          | $N_{Re}$          | $N_{Fr}$ | $N'_{Fr}$      | $N'_{Fr}$     | $N_{Re}$          | $N_{Fr}$  | $N'_{Fr}$      | $N'_{Fr}$                  |
|                          | Water             | Water    | Water-paraffin | Water-alumina | Hot metal         | Hot metal | Hot metal-slag | Hot metal-CaC <sub>2</sub> |
| 20                       | $8.8 \times 10^3$ | 0.029    | 0.316          | 0.581         | $3.7 \times 10^5$ | 0.146     | 0.238          | 0.219                      |
| 40                       | $1.8 \times 10^4$ | 0.117    | 1.267          | 2.330         | $7.4 \times 10^5$ | 0.583     | 0.952          | 0.874                      |
| 60                       | $2.7 \times 10^4$ | 0.264    | 2.846          | 5.237         | $1.1 \times 10^6$ | 1.309     | 2.140          | 1.965                      |
| 80                       | $3.5 \times 10^4$ | 0.465    | 5.057          | 9.305         | $1.5 \times 10^6$ | 2.326     | 3.803          | 3.491                      |
| 100                      | $4.4 \times 10^4$ | 0.728    | 7.909          | 14.55         | $1.9 \times 10^6$ | 3.638     | 5.948          | 5.460                      |

$N_{Re}$ : Reynolds number,  $N_{Fr}$ : Froude number,  $N'_{Fr}$ : Modified Froude number

(1) 液バルクの均一混合時間はインペラーの攪拌エネルギーだけで十分であり、ガス吹き込みによる改善効果は小さかった。

(2) しかし脱硫剤にみたてた発泡アルミナにトレーサーを浸み込ませて行なつた実験結果によれば、スラグ-メタル間の物質移動はガス吹き込み併用により加速され、

(3) その主な理由が、ガス吹き込み併用により脱硫剤が浴中に微細かつ激しく分散することによる、などが明らかとなつた。

モデル実験の知見が、実機にも正しく反映されるためには、その現象を支配する無次元数が両者間でほぼ同じ値でなければならない。本系の場合相似条件を規定するのに、次の3つの無次元数が重要と思われる。

$$N_{Re} = \rho LV / \mu \dots\dots\dots (1)$$

$$N_{Fr} = V^2 / gL \dots\dots\dots (2)$$

$$N'_{Fr} = \rho_s V^2 / [(\rho - \rho_s) gL] \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 $N_{Re}$ 、 $N_{Fr}$  および  $N'_{Fr}$  はそれぞれレイノルズ数、フルード数および修正フルード数である。 $\rho$ 、 $\rho_s$  はそれぞれ溶鉄と脱硫剤密度、 $V$  はインペラーの周速度、 $\mu$  は溶鉄の粘度、 $L$  は装置代表長さ、および  $g$  は重力加速度である。

本モデルが実機の約 1/5 のサイズであることを考慮して、インペラー回転速度が 20~100rpm の範囲で (1) ~ (3) 式の無次元数を試算すれば、Table 1 の値を得る。

これより水モデルでの  $N_{Re}$  はおおむね  $10^4$  のオーダーであるのに対して、実機のそれは  $10^6$  と約 2 桁大きい。しかし  $N_{Re}$  が  $10^4$  を越えると、流れにおよぼす粘性の影響が無視され慣性力だけに支配されるようになるので、流れのパターンはモデルと実機でかなり類似してい

るといえる。つぎにフルード数 ( $N_{Fr}$ ) ではモデルと実機で一桁の違いがあるが、スラグ-メタル間の混合を想定する場合には、修正フルード数 ( $N'_{Fr}$ )、すなわち、浴中に分散したスラグの慣性力と浮力の比の方が重要な役割を果たすであろう。Table 1 より水-流動パラフィン、水-発泡アルミナ間の  $N'_{Fr}$  は溶鉄-スラグ、溶鉄-CaC<sub>2</sub> 間の  $N'_{Fr}$  とほぼ同じ値を示す。したがって、本モデル実験で観察されたガス吹き込みによるエマルジョン促進現象は実機でも同様に期待される。

安藤ら<sup>6)</sup> はインペラー攪拌において、ガイド・プレートと設け回転シャフト周りの渦に巻き込まれた脱硫剤の分散を強化することができたと報告しているが、これもインペラー単独の定常流に攪乱を与え、スラグ-メタル間のエマルジョンを強化した先例といえる。

### 3. 実機の概要と脱硫性能

ここでは、上述のモデル実験の知見を踏まえて設計された実機 NP プロセスの概要を述べ、つづいて本装置の脱硫性能を明らかにする。

#### 3.1 NP プロセスの概要

NP 式脱硫装置の組立概略図を Fig. 6 に示す。窒素ガスはロータリー・ジョイントを介してシャフト部を貫通する管路に供給され、2 分されてインペラー先端部の開孔部から浴中へ放出される。シャフト全長は 4 400 mm、シャフト径は 140 mm である。ベベルギヤは回転駆動力をシャフトに伝達する働きをし、インペラー上部には防熱板がとりつけられている。

Photo. 3 はインペラーの一例を示している。これは 60 t 溶鉄鍋を対象にしたもので、取鍋内径 2 600 mm に対してインペラー径は 840 mm、脚の長さは 650 mm である。インペラー両端には 25 mmφ の吹き込み口があ

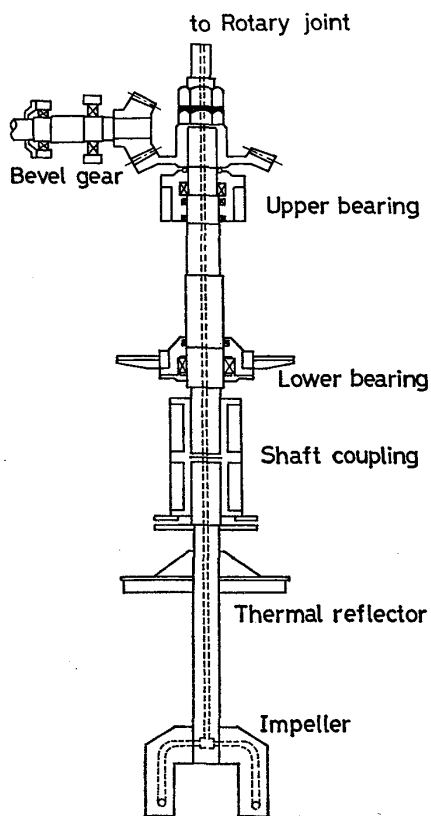


Fig. 6. A schematic view of the NP impeller used in the plant scale equipment.

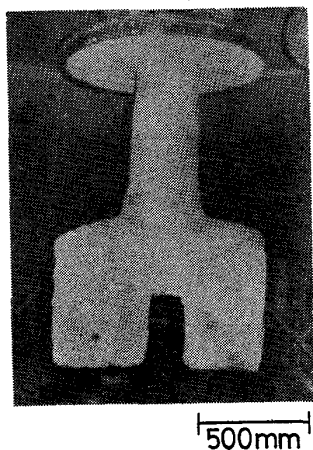


Photo. 3. NP impeller used in the plant scale equipment; the opening for the gas injection is visible at the end of the left leg.

り、ここから回転方向と逆向きに、 $3\sim 4\text{Nm}^3/\text{min}$  の  $\text{N}_2$  ガスを浴面下 400 mm の位置で吹き込む。

インペラーは芯部が鉄骨からなり、その周囲にアルミナ系プラスチック耐火物を張りつけてある。脱硫処理中インペラー回転速度は 77rpm で肩部が浴面から露出する程度に浸漬する。

### 3.2 脱硫処理条件

実操業における処理条件をまとめれば以下のとおりで

ある。取鍋内溶銑量は  $60\sim 70\text{ t}$  であり、その平均組成は  $4.5\%\text{C}$ ,  $0.5\%\text{Si}$ ,  $0.5\%\text{Mn}$  である。溶銑温度は処理前が  $1360\pm 40^\circ\text{C}$ 、また 10 から 12 min の処理により約  $10\sim 20^\circ\text{C}$  の温度降下がある。脱硫剤として使用した工業用カルシウム・カーバイド（以下カーバイドと略記）は粒径が  $0.5\sim 3.0\text{ mm}$  の範囲にあり、純度は  $75\%\text{CaC}_2$  である。また  $5\%$  の  $\text{CaF}_2$  をフラックス成分として含んでいる。少量の  $\text{CaF}_2$  の混入が  $\text{CaC}_2$  の反応効率を向上するのに有効なことは、すでに著者らが報告した<sup>7)</sup>。

すでに基礎実験から明らかなように<sup>7)</sup>、高炉スラグの混入はカーバイドの脱硫能を著しく低下させる原因となるので、脱硫処理前にはかき出し式除滓機による徹底した取鍋排滓を行なっている。なお S の分析は燃焼容量法によった。

### 3.3 脱硫実績

脱硫性能を定量的に表わすために以下の 2 量を定義する。すなわち、カーバイド利用率、 $\eta$  と脱硫率、 $S_y$  である。 $\eta$  は使用したカーバイド中何 % の  $\text{CaC}_2$  が溶銑 S と反応したかを示し、また  $S_y$  は初期濃度、 $S_0$  (%) の中何 % が除去されたかを示す。これらはカーバイド

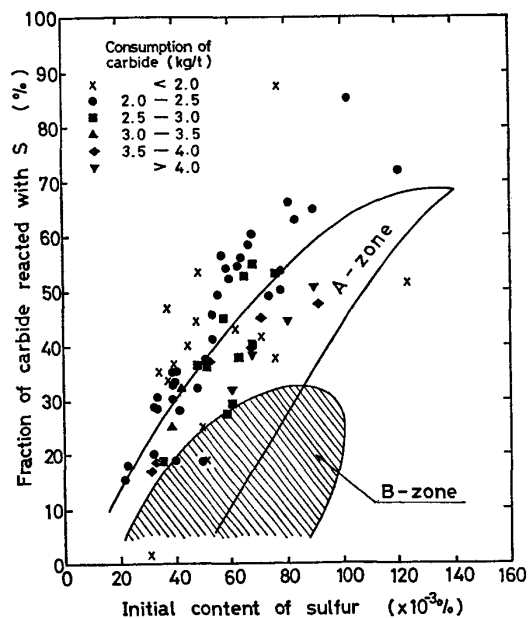


Fig. 7. Influence of the initial content of sulfur on the chemical efficiency of calcium carbide for the NP process applied after deslagging the BF slag. Though the actual data are not reproduced here, two extreme cases are depicted by zones A and B; the former corresponds to the NP process with the BF slag and the latter the NP process with the BF slag and without the injection of nitrogen gas.

原単位を  $w_{\text{CaC}_2}$  (kg/t), 脱硫後 S 濃度を  $S_f$  (%) として, それぞれ (4), (5) 式で与えられる.

$$\eta = 100(S_0 - S_f) / (0.75w_{\text{CaC}_2}/20) \dots\dots\dots (4)$$

$$S_y = 100(1 - S_f/S_0) \dots\dots\dots (5)$$

NP 法によるカーバイド利用効率と初期 S 濃度の関係を, カーバイド原単位で層別して示せば Fig. 7 のようである. 図には比較のためにゾーン A および B を示した. ゾーン A は高炉スラグの存在下で NP 法を適用した場合に, またゾーン B は高炉スラグが存在し, しかもガス吹き込みを実施しない単純門型インペラーの場合に, それぞれ対応する.

これより, たとえばカーバイド原単位が 3.0 kg/t, 初期 S 濃度が 0.05% の場合, カーバイド利用効率の平均値は, 排滓後 NP 法で 35%, ゾーン A の NP 法で 25%, またゾーン B の単純門型インペラー法で 20% である. 初期 S 濃度, カーバイド原単位が等しい条件下では, 排滓後 NP 法を適用した場合にカーバイド利用効率は最も高く, 以下高炉スラグ存在下の NP 法, 門型インペラーの順に下降していく.

Fig. 7 の NP 法のデータについて, 今一つの脱硫性能パラメータ,  $S_y$  とカーバイド原単位の関係をみれば Fig. 8 を得る. ここに, 各プロットは初期 S 濃度で層別した. 当然のことながら, カーバイド原単位の増加とともに, 脱硫率  $S_y$  は向上する. さきと同一条件, すなわちカーバイド原単位 3 kg/t, 初期 S 濃度 0.05% とすれば, NP 法の  $S_y$  は 76% となるのに対し, ゾーン A のヒートでは 56%, ゾーン B のそれは 40% と低下する. なお上記条件の下で NP 法の脱硫後 S 濃度は 0.012% に相当する.

カーバイド原単位をさらに増し 5 kg/t として初期 S 濃度 0.05% の溶銑に NP 法を適用すれば, S 濃度は 0.002% に低下し, カーバイド利用効率は 26%, 脱硫率は 96% となる.

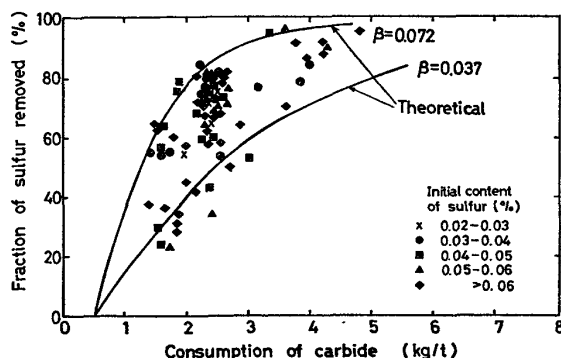


Fig. 8. Relationship between amount of calcium carbide used and fraction of sulfur removed from the bath.

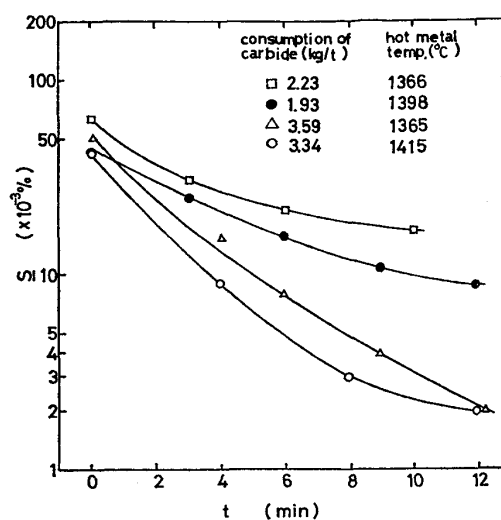


Fig. 9. Typical example of changes of sulfur content during the desulfurization treatment.

NP 法の脱硫速度を定量的に把握するため, 16 ヒートについて処理中も一定間隔でサンプルを採取した. こうして得られた S 濃度経時変化の数例を Fig. 9 に示す.

## 4. 脱硫反応速度について

### 4.1 従来の研究

本章では NP 法によつて得られた脱硫速度の律速段階について検討する. さて, カルシウム・カーバイドによる溶銑の脱硫反応において, 考えねばならない素過程は次の 3 つである.

- ① 溶銑側境膜内の S の移動
- ② 反応界面における  $\text{CaS}$  生成の化学反応
- ③ 反応生成物層中の S あるいは  $\text{Ca}$  イオンの移動

大井ら<sup>8)</sup>はブロックから切り出した円柱カルシウム・カーバイドを溶銑中に浸漬回転させ脱硫速度を調べた. その結果, 上記の素過程①が律速となり脱硫が進行すると結論づけている. 成田らの GMR 法の結果<sup>1)</sup>も大井らの結論と矛盾しないとしている. 塩見ら<sup>9)</sup>は, 粉末カルシウム・カーバイドを用いて, 小型ロッキング炉による溶銑の脱硫速度を調べ, その結果が素過程①あるいは②を律速段階として説明でき, どちらとも断定できないと報告している.

一方, 不破によれば<sup>10)</sup>, 溶銑中に浸漬したカルシウム・カーバイドをいったん引き上げ微視的に調べると, 表面から内部へ順に  $\text{CaS}$  層, キッシュ黒鉛層,  $\text{CaO}$  層, カーボン偏析層および  $\text{CaC}_2$  層となっており, キッシュ黒鉛層は溶銑の冷却に伴って析出したものであること,  $\text{CaO}$  層は浸漬前の  $\text{CaC}_2$  表面の高温酸化によつて生成したものであること, またカーボン偏析層は  $\text{Ca}$  イオン

が反応面に移動して取り残されて生成したものであることなどを指摘している。その結果不破は、上記素過程③が脱硫速度に強い影響を与えるはずと主張している。

高田ら<sup>7)</sup>は粒状カルシウム・カーバイドによる溶銑の脱硫を黒鉛製インペラーを用いて実験室的に行なつた。その際溶銑温度を 1400°C と一定に保持し、C 濃度を 3, 4 および 4.8% と 3 段階に変えてみたところ、脱硫は C 濃度が低いほど速く進行した。この事実は液側の物質移動律速とは矛盾するものであり、素過程②の化学反応律速を考慮せねば説明できない。

以上見てきたように、粒状カルシウム・カーバイドによる溶銑の脱硫反応の律速段階が、上記素過程①～③の中、どれであるかについて統一の見解は示されていない。とくに、今回のごとく粒状カルシウム・カーバイドを用いた現場実験においては、攪拌の強化に伴つて、液側 S の物質移動を促進する効果と、モデル実験でみたように、脱硫剤の溶銑中への分散による界面積増大効果が重畳する。しかも攪拌エネルギーは  $\text{CaC}_2$  表面から反応の抵抗となる  $\text{CaS}$  層を取り去る効果も無視し得ない。したがって、攪拌に伴い脱硫速度が増大するからといって、それが上記素過程①～③からいずれかを取捨選択する根拠とはなり得ない。

#### 4.2 NP 法の律速段階

ここでは上に述べた従来の研究結果を踏まえつつ、NP 法の脱硫反応の律速段階について考察する。

まず、実験事実として、もつとも重視しなければならないのは、初期 S 濃度が高い程、カーバイド利用効率が高い (Fig. 7) ということである。従来の研究では、この点に関する考慮が十分でなかつた。もしも反応生成物  $\text{CaS}$  層中の物質移動が律速となつて脱硫反応が進行するのであれば、初期 S 濃度によらない一定のカーバイド利用効率を得られるはずである。したがって先の素過程③は NP 法の律速段階の主体とはならない。

$\text{CaS}$  中の S の拡散は、例えば塩見ら<sup>9)</sup>が  $\text{NiS}$  中の S の拡散係数から類推しているように、溶銑中のそれに比較して約 2 桁も小さく、不破<sup>10)</sup>の指摘にもあるように、これが律速段階とならないのは一見不思議である。これについて著者らは次のように考える。 $\text{CaC}_2$  および  $\text{CaS}$  の室温における分子容は、それぞれ  $28.8\text{cm}^3$  および  $32.0\text{cm}^3$  と与えられる<sup>11)</sup>。したがって  $\text{CaS}$  の生成に伴つて  $\text{CaC}_2$  の格子は膨張しつつ変化することになる。つまり  $\text{CaC}_2$  から成る半径  $a$  の球が S と反応して、そのまま半径  $a$  の球体を維持し、かつ内部に反応生成物の C (分子容  $5.3\text{cm}^3$ ) をも取り込んでいるとすると、 $\text{CaS}$  の格子は 45% もの収縮状態となる。したがって  $\text{CaC}_2$  の

表面に生成した  $\text{CaS}$  は格子膨張により  $\text{CaC}_2$  表面から自発的に剝離しやすい状態にあり、しかも攪拌による機械的エネルギーがあるので、反応生成物は容易に取り除かれるであろう。

素過程③では説明できない今一つの実験事実を挙げれば、同じ初期 S 濃度でみれば、カーバイド原単位が少ないほど、カーバイド利用効率が向上することである。素過程③が律速であれば、カーバイド原単位によらず、カーバイド利用効率は一定でなければならない。一方、素過程①と②の場合には、後述するように上記実験事実と矛盾しない。

素過程①と②のどちらかが律速となつて脱硫が進む場合、脱硫速度式は形式的に (6) 式で書ける。

$$-dS/dt = kAS/V = KS \dots\dots\dots (6)$$

ここに、S は溶銑 S 濃度 (%), A は反応界面積 ( $\text{cm}^2$ ), V は浴の体積 ( $\text{cm}^3$ ), k は物質移動係数および K は反応速度定数である。

さて、S 濃度が時間の指数関数となる (6) 式の関係は Fig. 9 の数例にみるように、脱硫開始後 6 min まではよく成立しているが、それ以降では直線の勾配が緩くなり、カーバイド粒同志の接着による反応界面積の減少、あるいは  $\text{CaS}$  層内の物質移動律速などの可能性が生じてくる。しかし脱硫開始後 6 min までの間に、約 80% の S が除去されており、NP 法における大部分の脱硫が素過程①と②のいずれかに律速されて進むと考えて問題なからう。

そこで、先に脱硫速度を調べた 16 ヒートの脱硫開始後 6 min までの実測値から (6) 式が成り立つとして、K および k 値を算出した。ここに、溶銑密度、 $6.9\text{g cm}^{-3}$ , カーバイド密度  $2\text{g cm}^{-3}$ , 反応界面積 A は、暫定的に、平均粒径 1 mm のカーバイドが凝集せず一様に溶銑中に分散しているものと仮定して算出した。こうして得られた k 値の温度依存性をみたのが Fig. 10 である。これより最小 2 乗法で求めた見掛けの活性化エネルギー E は  $24.1\text{kcal/mol}$  であつた。この値は化学反応の活

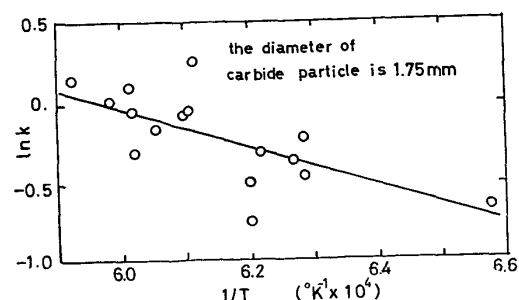


Fig. 10. Influence of temperature on the mass transfer coefficient of desulfurization.



Table 2. Rate constants and mass transfer coefficients obtained by the various investigators for the desulfurization reaction of hot metal with calcium carbide.

|                                           | Ooi, et al. <sup>8)</sup> |           |           | NARITA, et al. <sup>1)</sup> |      | This work                   |           |           |
|-------------------------------------------|---------------------------|-----------|-----------|------------------------------|------|-----------------------------|-----------|-----------|
| $K$ ( $\text{min}^{-1}$ )                 |                           |           |           | 0.30                         |      | 0.16~0.33                   |           |           |
| $k$ ( $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | Revolution rate (rpm)     |           |           | CaC <sub>2</sub> diam. (cm)  |      | CaC <sub>2</sub> diam. (cm) |           |           |
|                                           | 100                       | 200       | 300       | 0.05                         | 0.10 | 0.05                        | 0.10      | 0.175     |
|                                           | 0.06~0.09                 | 0.10~0.15 | 0.13~0.18 | 0.125                        | 0.25 | 0.24~0.33                   | 0.47~0.65 | 0.83~1.15 |

性化エネルギーとしては、かなり小さな値のようである。

本実験で求めた  $K$ ,  $k$  値などを従来の研究者らの値と比較すれば Table 2 のとおりである。これより本実験の  $K$  値は  $0.16 \sim 0.33 \text{ min}^{-1}$  と成田らの値<sup>1)</sup> とほぼ等しい。一方  $K$  値は他と比べてかなり大きく、NP 法の攪拌効果が現われている。すなわち、CaC<sub>2</sub> 回転円柱の回転速度にして、300rpm 以上に相当し、成田らの値の約倍の大きさを示す。

上述のように素過程②を採るには活性化エネルギーが小さ過ぎるきらいがある。そこで以下律速段階として素過程①を仮定して、物質移動係数  $k$  値について、理論的にも矛盾がないか否かを考察する。

半径  $r_e$  の球形粒子が溶鉄中を速度  $v$  で運動している時、粒子表面に到達する S の物質移動係数、 $k_B$  は BAIRD ら<sup>12)</sup>により (7) 式で与えられる。

$$k_B = 0.82D^{1/2}v^{1/2}r_e^{-1/2} \dots\dots\dots (7)$$

ここに、 $D$  は溶鉄中の S の拡散係数で川合ら<sup>13)</sup>により本実験温度で  $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  と与えられる。

一方、カーバイト粒の半径と密度が、それぞれ  $r_e$ ,  $\rho_P$ , およびカーバイト使用量が  $w$  の時、反応界面積、 $A$  は  $3w/r_e\rho_P$  で与えられるので、(6) 式の  $k$  と  $K$  の間には (8) 式の関係が求まる。

$$k = K \cdot V r_e \rho_P / 3w \dots\dots\dots (8)$$

(7) と (8) を等置して、 $r_e$  は (9) 式から算出される。

$$r_e = (2.46D^{1/2}v^{1/2}w/KV\rho_P)^{2/3} \dots\dots\dots (9)$$

またカーバイド粒子の接着個数  $n$ , および接着による反応界面積の減少率  $\beta$  は初期半径を  $r$  とおけば、それぞれ (10), (11) 式となる。

$$n = (r_e/r)^3 \dots\dots\dots (10)$$

$$\beta = (r/r_e) \dots\dots\dots (11)$$

そこで、 $v$  はインペラーの周速度、338 cm/sec とおけば  $r_e$ ,  $k_e$ ,  $n$  および  $\beta$  などは Table 3 のような値をとる。ここにカーバイドの初期半径  $r$  は 0.5 mm とおいた。これより、NP 法では、約 2700 個の粒子が接着し、平均径 1.3 cm の粒子になるとすれば、液側 S の

Table 3. Computed values of the rate parameters for the desulfurization of hot metal by the NP process.

| Symbol<br>dimension | $K$               | $r$  | $r_e$ | $k_e$                  | $n$         | $\beta$ |
|---------------------|-------------------|------|-------|------------------------|-------------|---------|
|                     | $\text{min}^{-1}$ | cm   | cm    | $\text{cm}/\text{min}$ | num-<br>ber | %       |
| Computed<br>values  | 0.245             | 0.05 | 0.575 | 6.54                   | 1 521       | 8.7     |

物質移動係数は実測値と理論値でよい一致を示す。NP 法におけるカーバイドは処理前に一括して添加される。処理中の浴面を観察すると、3~5 cm といった塊状スラグを見つけることもまれではないので、上述のカーバイド粒径 1.3 cm はそれほど不合理な値ではない。結局 NP 法の脱硫速度を素過程①で律速されるとして、何ら矛盾はなく、実験事実をもつともよく説明できることが明らかとなった。

いま (6) 式を積分し (7)~(9) 式を用いて  $r_e$  を消去し、かつカーバイド原単位  $w_{\text{CaC}_2}$  (kg/t) が  $w/V$  に比例することを考慮すれば、(12) 式を得る。

$$S = S_0 \exp[-7.533 \times 10^{-2} \beta^{3/2} w_{\text{CaC}_2} t] \dots\dots (12)$$

ここに、 $S_0$  は初期 S 濃度 (%),  $w_{\text{CaC}_2}$  はカーバイド原単位 (kg/t), および  $t$  は脱硫時間 (sec) である。

NP 法の平均処理時間は 11 min であるので、(4), (5) および (12) 式より脱硫率  $S_y$  とカーバイド利用効率  $\eta$  は (13), (14) 式で与えられる。

$$S_y = 100(1 - \exp(-49.72 \beta^{3/2} w_{\text{CaC}_2})) \dots\dots (13)$$

$$\eta = 26.67 S_0 \cdot S_y / w_{\text{CaC}_2} \dots\dots\dots (14)$$

これらの式は先に述べた実験事実と矛盾しない。すなわち、 $S_0$  が大ほど  $\eta$  は大となり、また  $S_0$  が一定の時、 $w_{\text{CaC}_2}$  が小さいほど  $\eta$  は増大する。Fig. 8 には  $\beta$  をパラメータとして (13) 式の関係を示した。この際 (13) 式は原点を通るべきであるが、できるだけせまい幅の  $\beta$  値で実測値と理論値を一致させるべく横軸のプラス側へややずらした。これは基本となった (6) 式において、使用したカーバイドの一部が脱硫に寄与しない不純物であること

を考慮すれば当然予期されるシフトといえる。しかし実際にはこの不純物が個々のカーバイド粒の中に均一に混入している場合の方が多いので、(6)式で定量的に取り込むことは困難であろう。Fig. 8 の個々のヒートは高炉スラグの除去の程度、処理温度に違いがある。これらは、速度論的には、 $\beta$ の変動要因になるものと考えられる。そして Fig. 8 より NP 法での  $\beta$  値は、実験条件に応じて、0.04 から 0.07 の範囲で変化するものと理解される。

## 5. 結 言

取鍋用溶銑脱硫装置として、当社が開発した NP プロセスについて、混合の特徴を水モデル実験により明らかにした。この結果を踏まえて実機を製作し、現場に適用した際の脱硫性能を調べた。得られた結果を速度論的に解析し、脱硫反応の律速段階を推定した。

得られた結論は以下のとおりである。

- 1) コールド・モデル実験において、トレーサー法により調べた溶銑中の均一混合時間は、インペラーの単独攪拌でも十分速く、ガス吹き込み有無の影響は小さかった。
- 2) 一方、スラグ-溶銑間の物質移動を伴うトレーサーの均一混合時間は、ガス吹き込み併用により短縮され、スラグ-メタル間の反応促進に効果のあることが明らかとなった。
- 3) また、脱硫剤に見立てた流動パラフィンあるいは発泡アルミナの水中への分散状態の肉眼観察によれば、ガス吹き込み併用により、脱硫剤は溶銑中に激しく分散し、脱硫反応促進に効果のあることが明瞭であつた。
- 4) 60 t 取鍋溶銑を対象に製作した実機 NP では、カーバイド原単位 3 kg/t、初期 S 濃度 0.05% の条件でカーバイド利用効率 34%、脱硫率 76% の実績を示した。またガス吹き込みによる脱硫性能の向上も明らかとなった。
- 5) 脱硫が 1 次反応式に従つて進行する領域について、実験的に求めた物質移動係数の見掛けの活性エネルギーは 24.1 kcal/mol であり、物質移動係数として 0.24 ~ 1.15 cm/min なる値を得た。また反応速度定数とし

ては 0.16 ~ 0.33 min<sup>-1</sup> なる値を得た。

6) 脱硫反応の律速段階は溶銑側境膜中の S の拡散にあると結論した。

7) この時脱硫剤として一括投入した粒状 (0.5-3.0 mm $\phi$ ) のカルシウム・カーバイドは、約 1.3 cm 径の塊状スラグとなつて、溶銑中に一様分散するものと推論された。

本研究の遂行に当り協力いただいた以下の方々に深く感謝します。技術研究所製鋼研究室仲村研究員、千葉製鉄所製鋼部今井課長、同教士掛長、同柿元、石坂両技師、千葉製鉄所設備技術室丹野掛長。また討論に参加され貴重な意見を述べられた技術研究所企画室岡部室長並びに本研究の発表を許可された技術研究所長三本木専務に厚く感謝いたします。

## 文 献

- 1) 成田貴一、佐藤義智、森 隆資、伊藤孝道、久次米章：鉄と鋼，62 (1976)，p. 962
- 2) H. KAJIOKA: McMaster University Conference Proceedings, W. K. Lu, Editor, 1975
- 3) F. KRAMER, J. MOTZ and K. RÖHIG: Giesserei, 55 (1968), p. 149
- 4) W. MEICHNER, K. H. PETERS, W. ULLRICH, and H. KNAHL: J. Metals, 26 (1974), p. 55
- 5) H. KRAMERS, G. M. BAARS and W. H. KNOLL: Chem. Eng. Sci., 2 (1953), p. 35
- 6) R. ANDO and T. KAMOSHIDA: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 606
- 7) 高田至康、中西恭二、仲村秀夫、江島彬夫：鉄と鋼，63 (1977)，S. 118
- 8) 大井 浩、小口征男、南 参：鉄と鋼，56 (1970)，p. 3
- 9) 塩見純雄、佐野信雄、松下幸雄：鉄と鋼，56 (1970)，p. 14
- 10) 不破 祐：私信 1977 年 10 月
- 11) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking, ed. by G. DERGE, (1964), p. 539 [AIME]
- 12) M. BAIRD and J. DAVIDSON: Chem. Eng. Sci. 19 (1962), p. 87-93
- 13) 井上道雄、森 一美：溶鉄・溶滓の物性値便覧 (斎藤恒三編)，(1971)，p. 103 [日本鉄鋼協会]