

討8 千葉製鉄所における取鍋溶銑の脱硫について

川崎製鉄 技術研究所○別所永康 工博 中西恭二 江島彬夫

千葉製鉄所 石坂邦彦 数土文夫 香月淳一 川名昌志

1. 緒言

近年、製銑原材料の低品位（高硫黄銑）化が避けられない反面、高品位の極低硫鋼の需要が増加し、高炉、転炉の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。このため脱硫効率の向上、脱硫コストの減少を図るべく種々の炉外脱硫プロセスが考案され実用化に至っている。当千葉製鉄所では取鍋溶銑の脱硫法として、当社が独自開発したNP法と、既に混銑車脱硫装置として実績のあるATH-SKW法（以下AS法と略称する。）を併用し効果をあげている。本報では、取鍋溶銑脱硫における両プロセスの原理、設備を紹介し、脱硫実績を述べるとともに、それぞれの溶銑脱硫反応機構について考察を加えた。

2. NP法

2.1 NP法の原理および設備

NP法のモデル実験については前報¹⁾に譲る。本法の原理は、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 N_2 ガスを回転方向と逆向きに吹き込むもので、その特長は1)溶銑中の脱硫剤の分散を強化し、2)浴面上雰囲気の不活性に保持し、脱硫剤の劣化、および復硫を防止するところにある。NP式インペラーの形状を写真1に示す。これは60t溶銑鍋を対象にしたもので、取鍋内径2600mmに対して、インペラー径は、

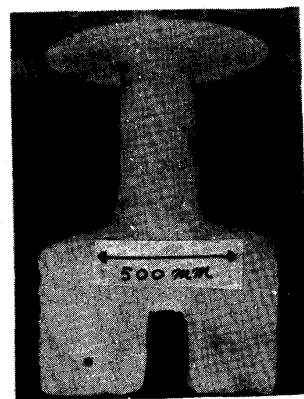


写真1 NP式インペラー

840mm、高さ600～800mmである。インペラー両端部には25mmφのガス吹き込み口があり、ここから回転方向と逆向きに、毎分3～4 Nm^3 の N_2 ガスを浴面より約400mm下へ吹き込む。インペラー材質は鉄骨部に高アルミナ・プラスチックをはりつけたものである。脱硫処理中、インペラー回転速度は77rpmで肩口が浴面から露出する程度に浸漬する。

表1 NP法の操業条件

処理溶銑	60～70t (4.5% C, 0.5% Si, 0.5% Mn)
脱硫温度	1360 ± 40℃
脱硫剤	組成; 75% CaC_2 , 少量の CaF_2 粒径; 0.5～3mm
脱硫時間	12 min

2.2 NP法の操業と脱硫実績

NP法の脱硫操業条件をまとめて表1に示す。前報²⁾モデル実験の高炉スラグ混入による脱硫効率低下の知見に基づき、実操業では徹底した排滓を行なっている。60t溶銑鍋を対象に、NP法を実施した際の CaC_2 利用効率と処理前S濃度の関係を図1に示す。これより高炉スラグ除滓後NP法を適用したヒートが最も優れ、ついで高炉スラグ存在下でのNP法、最も劣るのが排滓もせず N_2 インジェクションも実施せず、単に門型インペラーを使用したヒートとなる。

3. AS法

3.1 AS法の概要および設備

AS法とは溶銑中に N_2 ガスとともに脱硫剤を吹き込むものである。脱硫剤（MD剤と称す。）の主成分は CaC_2 、副成分はジアミドライム（ $CaCO_3 + C$ ）であり、両者の混合比率に応じてMD7525（主成分75%、副成分25%）などと呼ばれる。ジアミドライムは溶銑中への添加により

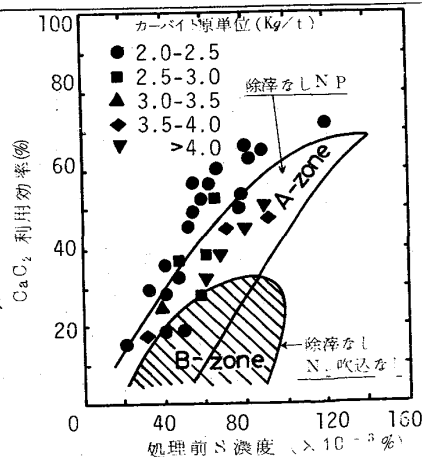


図1 NP法による脱硫実績

CO₂ガスを発生し、溶銑浴の攪拌に寄与するとともに、CO₂とCの反応で生じるCOガスにより浴面を不活性雰囲気保持し、CaC₂の劣化および復硫を防止する脱硫反応促進剤として働く。キャリアーガスとしてはN₂ガスを用いるが、攪拌を目的としないため、N₂ガス対脱硫剤の混合比を小さくとり濃厚吹き込みが可能である。AS装置の構成を図2に示す。配管は輸送ライン、フラッシングライン、加圧ラインの3系統よりなる。輸送ラインにはN₂ガス流量を調節するキャリアーガス流量調節用バルブq、加圧ラインにはディスペンサー上部圧力と輸送配管圧力との差を一定に保つ差圧調整バルブpがついている。脱硫剤切り出し量は、この差圧調整とディスペンサー下部のノズル径とで決められる。吹き込みには耐火物コーティングした内径25mmφのランスを用いた。

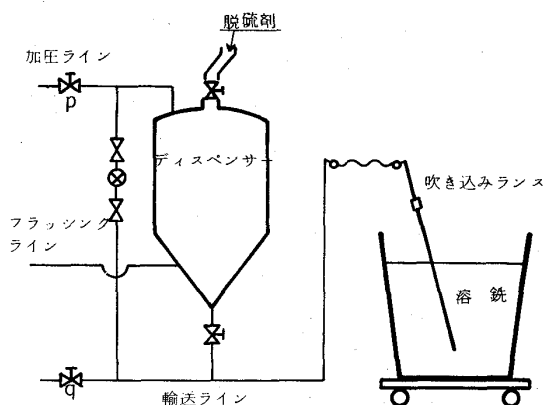


図2 AS装置の構成

表2 AS法の操業条件

脱 硫 剤	M D 7 5 2 5	
	主成分	75% CaC ₂
	副成分	ジアミドライム
	粒 径	≦0.1 mm
吹込重量	20~35 (MD Kg/min)	
吹込N ₂ 量	300~500 (N l/min)	
脱硫時間	8 min	
吹込ランス 浸漬条件	位 置	取鍋中心
	角 度	75°
	深 さ	1.54 m

3・2 AS法の操業と脱硫実績 脱硫効率、溶銑スプラッシュ、ランスのつまりなどを考慮して、60t溶銑鍋におけるAS法（処理前非排滓）の操業条件を表2のごとく設定した。AS操業での脱硫後S濃度（S_f）と処理前S濃度（S₀）の関係を図3に示す。図中、白丸実線、黒丸実線はそれぞれ普通材および極低硫材の脱硫実績である。比較のため、従来法（非排滓門型インペラー法）の結果を破線、一点鎖線にて示す。これよりAS法は従来法にくらべ、普通材を対象にした場合、0.6 Kg/t、極低硫材については1.7 Kg/tのカーバイドを節減することができる。

4. 脱硫実績のまとめ

排滓後のNP法、AS法、従来法の脱硫実績の平均値を表3に示す。脱硫初期条件がいくぶん異なるが、これより脱硫効率の優劣をおおむね論じることができる。脱硫率、CaC₂利用効率、脱硫後S濃度より、NP法、AS法は従来法にくらべ非常に優れていることがわかる。またNP法はAS法よりやや優れる。

表3 脱硫実績のまとめ

	カーバイド 原単位	脱硫温度	脱硫時間	処 理 前 S 濃 度	脱 硫 後 S 濃 度	脱硫率	CaC ₂ 利用効率
単 位	Kg/t	℃	min	%	%	%	%
NP法	2.67	1374	12	0.0531	0.0151	71.1	38.2
AS法	2.55	1394	8	0.0498	0.0183	63.5	34.1
従来法	2.97	1353	10	0.0465	0.0242	48.9	20.0

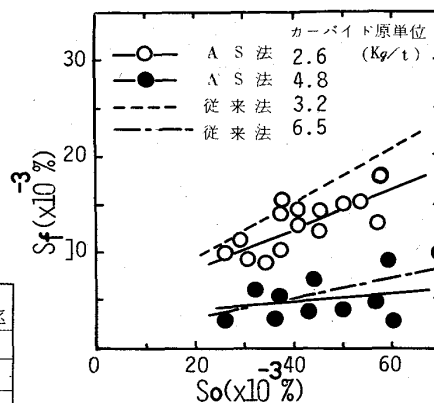


図3 AS法による脱硫実績

5. 脱硫反応の速度論的考察

次に、溶銑の脱硫反応速度を知るため数ヒートについて連続サンプリングを実施した。それらの結果に基づき、NP、AS法それぞれの反応機構を検討した。

5・1 脱硫反応の律速段階について CaC₂による脱硫反応の素過程としては①溶鉄側拡散境界膜中のSの拡散。②溶鉄とCaC₂界面での化学反応。③CaS反応生成物層中のSの拡散。の3つが考えられる。

律速段階として素過程③を仮定し、Sの拡散係数を $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ として計算したところ、脱硫速度は実測値とよい対応を示した。しかし、この場合には処理前S濃度増加につれ CaC_2 利用率が向上するという最も基本的な実験事実を説明できない。ここでは、反応生成物層は体積膨張などにより壊れ、 CaC_2 粒子はたえず新鮮な反応界面積を提供し、脱硫反応は①あるいは②の過程で律速されるものとして解析する。溶銑中Sの経時変化は(1)式で示される。

$$2.303 \log \frac{S}{S_0} = -kAt/V = -Kt \quad (1)$$

ここに、Sは溶銑中S濃度(%)、tは脱硫時間(min)、Aは有効反応界面積(cm^2)、Vは溶銑体積(cm^3)、 S_0 は処理前S濃度(%)、kは物質移動係数(cm/min)およびKは反応速度定数(min^{-1})である。

5.2 NP法での脱硫反応 NP法で得られたSとtの関係を図4に示す。処理開始後約6minまでは(1)式の関係がよく成立しているが、それ以降では CaS による CaC_2 表面層の被覆、あるいは CaC_2 粒子同士の接着により有効反応界面積が減少し、直線の勾配が小さくなる。直線の勾配から反応速度定数Kを求め、(1)式よりkを算出する際、反応界面積Aは、粒径0.05, 0.10, 0.175

cmの CaC_2 粒子が完全に浴中に分散しているものとして評価した。NP法のK, k値をGMR法の実績値³⁾および CaC_2 回転円柱脱硫の実験値⁴⁾と比較し、表4に示す。これより、NP法のK値は0.16~0.33(min^{-1})でありGMRの値とほぼ等しい。しかし、k値は他より大きく、 CaC_2 回転円柱の回転速度にして300rpm以上、GMRのk値の約2倍である。さらにk値の温度依存性を図5に示す。これより、見掛けの活性化エネルギーとして24.1 kcal/molを得た。

5.3 AS法での脱硫反応 溶銑鍋でのAS法による脱硫反応の状況を図6に示す。ここでHはランス浸漬深さ、 L_v, L_h は N_2 ガスバブル軌跡の水平、垂直距離である。脱硫反応モデル設定の前提条件として次のI)~III)を仮定する。I) 脱硫反応は①あるいは②の過程で律速される。II) 脱硫反応に寄与する CaC_2 粒子は浮上過程にある粒子のみとし、浴面上の粒子は脱硫に寄与しないものとする。III) CaC_2 粒子は N_2 ガスバブルと同じ速度で浮上するものとする。III)の仮定より CaC_2 粒子の浴内滞留時間 τ (sec)および平均浮上速度 v (cm/sec)は(2), (3)式で示される。⁵⁾

$$\tau = \{P_0^{1.167} - (P_0 - g\rho_L H')^{1.167}\} / \{29.2g\rho_L (P_0 V_0)^{0.167}\} \quad (2)$$

$v = (L_v + H) / \tau \quad (3)$ ここで、 $H' = L_v + H$ 、 P_0, V_0 は N_2 ガスバブル浮上開始位置での圧力(dyne/cm^2)と体積(cm^3)、 g は重力加速度(cm/sec^2)および ρ_L は溶銑密度(g/cm^3)である。また、I), II)の仮定より、 CaC_2 粒子の吹き込み速度をN(個/sec)、粒径を $2r$ (cm)とすれば、溶銑中S濃度の経時変化は(4)式で示される。

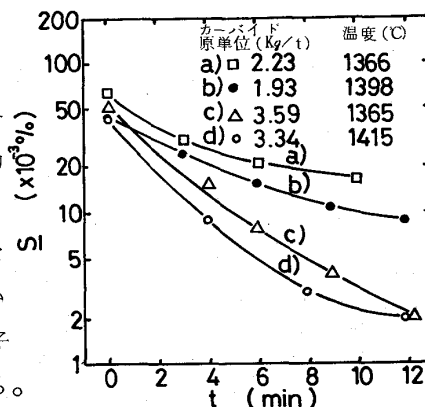


図4 Sの経時変化 (NP法)

表4 反応速度定数K、物質移動係数kの比較

	CaC ₂ 回転円柱脱硫実験			GMR		本研究		
K (min^{-1})				0.30		0.16~0.33		
k ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)	回転速度 (rpm)			CaC ₂ 粒径 (cm)		CaC ₂ 粒径 (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	0.24~0.35	0.47~0.65	0.83~1.15

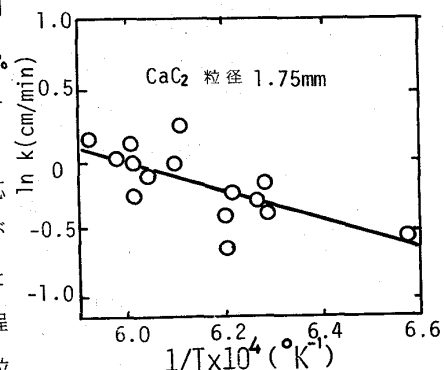


図5 kの温度依存性

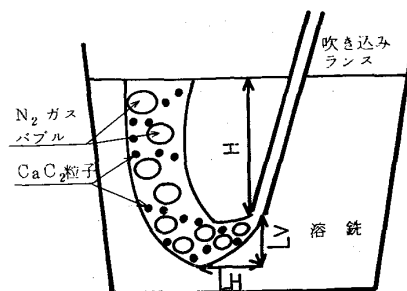


図6 AS法における固気流模式図

$$2.303 \log (\bar{S}/S_0) = -4\pi r^2 N \tau k t / V = -K t \quad (4)$$

A S 法における $\bar{S}$ と t の関係を図7に示す。N P 法と異なり A S 法の場合、 $\log \bar{S}$ vs. t の勾配 K は脱硫初期に小さく、中期で最大となる。全処理時間にわたる K 値より k を算出する際には、 CaC_2 粒径を 0.01 cm とした。ヒート e), f) について、それぞれ $K=0.17$, $0.14 \text{ (min}^{-1}\text{)}$, $k=2.07$, 1.73 (cm/min) の値が得られた。

5・4 脱硫反応界面積の再評価

5・2, 5・3 では投入

CaC_2 粒子が完全に浴中に分散し、接着がないものとして反応界面積 A を評価し、(1)式より物質移動係数 k を算出した。しかし、実際は、脱硫反応中 CaC_2 粒子同士の接着により、 A は減少し、逆に K 値は増加するものと思われる。いま、脱硫反応が①の溶鉄側拡散境膜中の S の拡散で律速されるとすれば、流れ場における物質移動係数の理論値 k_{BD} は、Baird ら⁶⁾ にしたがって、次の(5)式で与えられる。

$$k_{BD} = 0.82 D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot r^{-1/2} \quad (5)$$

ここで、 D は溶鉄中 S の拡散係数で $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とおける。 v は CaC_2 粒子運動速度 (cm/sec) である。各プロセスでの v , r 値を代入すれば、N P 法の場合、 $k_{BD}=2.214 \text{ (cm/min)}$, A S 法の場合、 $k_{BD}=1.662 \text{ (cm/min)}$ が得られ、前述の k 値の約 $1.0 \sim 50$ 倍の値となる。そこで、脱硫反応の界面積 A を再評価し、真の物質移動係数を求めることにする。接着効果を考慮した、脱硫反応中の CaC_2 粒子の実効半径を r_e とすれば、真の物質移動係数 k_e は(6)式で求められる。

$$k_e = K V r_e \rho_p / 3 X \quad (6)$$

ここで、 ρ_p は CaC_2 密度 (g/cm^3), X は CaC_2 投入量 (g) である。

さらに、(5), (6)式を等置すれば、 $r_e = (2.46 D^{1/2} v^{1/2} X / K V \rho_p)^{2/3} \quad (7)$

CaC_2 粒子の接着個数 n あるいは、反応界面積 A の減少率 B はそれぞれ(8), (9)式で求められる。

$$n = (r_e/r)^3 \quad (8),$$

$$B = (r_e/r)^2 / n \times 100 \quad (9)$$

N P 法、A S 法の代表的な操業条件および K 値より、 r_e , k_e , n , B を計算し、表5に示す。 CaC_2 を脱硫開始時に一括投入する N P 法では約 1500 個の粒子が接着し、 CaC_2 の連続吹き込みを行なう A S 法では 68 個の粒子が接着していることがわかる。こうした CaC_2 粒子の凝集程度の違いは、両プロセスの特徴をよく表わしており、本実験結果は(5)式と矛盾しない。しかも、物質移動係数 k の活性化エネルギーが 24.1 kcal/mol と化学反応のそれとしてはやや小さすぎるようであることから、溶鉄側境膜中の S の拡散は妥当な律速段階といえる。

6. 結 言

以上、千葉製鉄所が取鍋溶鉄脱硫用に開発した N P 法と、A S 法の概要を述べ、両者の脱硫速度を統一的に議論した。

文献；

- 1) 中西, 別所ら; 鉄と鋼, 63 (1977) S119
- 2) 高田, 中西ら; 鉄と鋼, 63 (1977) S118
- 3) 成田, 佐藤ら; 鉄と鋼, 62 (1976) P12
- 4) 大井, 小口ら; 鉄と鋼, 56 (1970) P3
- 5) J. Szekely et al.; Rate Phenomena in Process Metallurgy, (1970) P694 [John Wiley & Sons]
- 6) M. H. I. Baird et al.; Chem. Eng. Sci. 19 (1962) P87-93

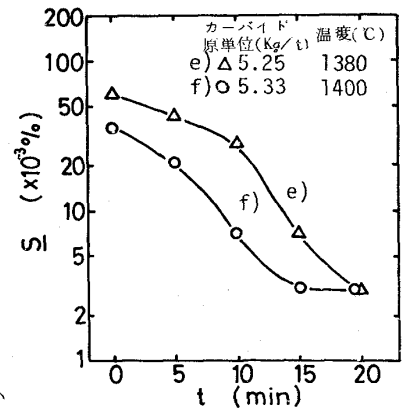


図7 $\bar{S}$ の経時変化 (A S 法)

表5 脱硫反応の再評価

	K	r	r_e	k_e	n	B
単 位	min^{-1}	cm	cm	$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$	ヶ	%
N P 法	0.245	0.05	0.575	6.54	1521	8.7
A S 法	0.155	0.005	0.0204	7.32	68	24.5