

論 文

UDC 669.046.545.4 : 669.046.582 : 669.787

酸素含有鋼浴および落下溶鋼滴の脱硫速度*

竹之内 朋 夫**・鈴木 是 明***

Rate of Desulfurization of Oxygen Containing Steel Bath and Falling Steel Droplets

Tomoo TAKENOUCHI and Koreaki SUZUKI

Synopsis:

In order to clarify the influences of some factors on the desulfurization rates of molten steel by the slag, were performed experimental studies. The results obtained are summarized as follows:

(1) When steels containing various oxygen contents were desulfurized the rate constants decreased with the increase of initial oxygen. At the same time, oxygen decreased with time, but the rate constants were independent of the initial content. The influence of surface active oxygen on the desulfurization rate constants was explained by the decrease in the efficient reaction area due to the absorption of oxygen at the interface and by the increase in its area due to the decrease of oxygen with the reaction time.

(2) When the molten steel droplets fell down into the slag bath, desulfurization occurred very fast and the rate constants were 7~25 times larger than those of quiescent reaction.

1. 緒 言

鋼の諸性質に悪影響をおよぼす硫化物系介在物の低減は酸化物系介在物の低減と並んで製鋼における最も重要な課題の1つである。通常、脱硫は CaO を含有するスラグと鋼中の硫黄が界面で反応することにより起こり、これまでも多くの平衡論的¹⁾および速度論的研究^{2)~5)}が行なわれてきた。しかし、脱硫は硫黄の活量が高い高炭素領域で行なう方が有利であることおよびその場合にはスラグによる侵食の心配がない黒鉛ルツボにより実験できることのために、速度論的研究はほとんどが高炭素溶鉄に対して行なわれている。このように、溶鋼の脱硫速度に関する研究はほとんど行なわれていないので、溶鋼状態で低硫鋼を溶製するためには、脱硫速度におよぼす諸因子の影響を正確に把握して最適条件下で精錬する必要がある。

一般に、脱硫速度は溶鋼とスラグの熱力学的性質と物性値あるいは両者の接触状態により大きな影響をうけると考えられる。たとえば、電気炉精錬では脱硫は溶鋼中の酸素およびスラグ中の FeO が低いほど、スラグの塩基度が高く粘性が低いほどまた出鋼時の溶鋼とスラグの

攪拌が激しいほど速く起こることをしばしば経験する。また、このほかにも温度、溶鋼組成などの影響も大きいことが認められている。しかし、これらの影響についてはまだ定量的に必ずしも明らかにされておらず、その解明は製鋼過程における低硫鋼製造にとつてきわめて重要と考えられる。そこで、上述の諸因子のうちでまず酸素含有量の異なつた溶鋼の脱硫および溶鋼滴がスラグ中を落下するときの脱硫について実験したので、その結果を報告する。

2. 酸素含有溶鋼の脱硫速度

電気炉精錬では酸素吹錬を行なう酸化期には溶鋼中の酸素およびスラグ中の FeO が非常に高く、この時期には脱硫はほとんど起こらない。しかし、還元期には溶鋼に Si , Mn などの脱酸剤を添加するとともに、除滓後に CaO を添加して生成したスラグを Si , C などの粉末で還元するため、溶鋼とスラグの酸素ポテンシャルは低下して次第に脱硫が起こり始める。この現象は平衡論的にはスラグの FeO が低いほど硫黄の分配比が大きくなることにより説明できるが¹⁾、速度論的にはまだ十分に解明されているとはいえない。そこで、脱硫速度にお

* 昭和49年10月、50年10月本会講演大会にて発表 昭和52年5月30日受付 (Received May 30, 1977)

** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 (Research Center, Muroran Works, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsu-cho Muroran 051)

*** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 工博 (Research Center, Muroran Works, The Japan Steel Works, Ltd.)

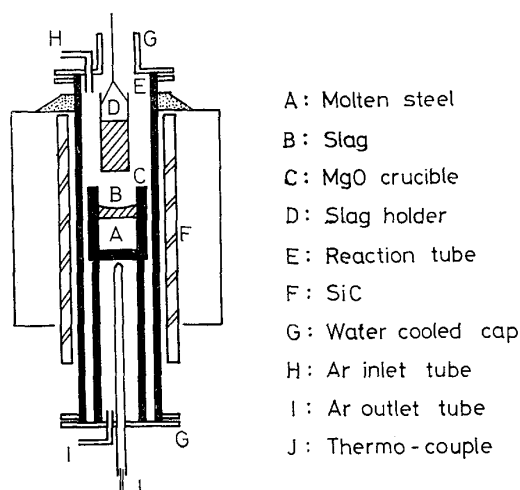


Fig. 1. Experimental apparatus.

よばす酸素の影響を主として速度論的に検討した。

2.1 実験方法

実験装置は Fig. 1 に示した SiC 抵抗炉である。実験は内径 34 mmφ、外径 40 mmφ、高さ 50 mm の電融マグネシアルツボ中に入れた 150 g の母材を Ar 雰囲気中で溶融して 1595°C に保持したのち、約 0.06 mm の厚さの軟鋼板から作製したスラグホルダーにより 20 g の溶融スラグを溶鋼表面上に添加して所定時間ごとに内径約 3 mmφ の石英管で一度に 3~4 g の試料をルツボ底部から採取した。また、所定時間ごとに鉄棒の先端に付着させることによりスラグを採取した。実験中の温度は溶鋼温度に対してあらかじめ補正されたルツボ直下にセットした Pt-Pt-18%Rh 熱電対により制御した。

実験に使用した鋼とスラグの組成を Table 1 と Table 2 に示す。母材のうち、高酸素鋼 (E) は電解鉄を高アルミナルツボ中で大気溶解したのち Fe_2O_3 試薬を添加することにより、また低酸素鋼 (B) は電解鉄を真空溶解して若干の炭素を添加することにより溶製した。さらに、その中間の酸素量の (C) と (D) は (B) と (E) を所定量ずつ配合することにより、極低酸素鋼 (A) は (B) に Al を添加することにより得た。(A) の溶解酸素量は 1 ppm 以

Table 1. Chemical composition of the steel.

	A	B	C	D	E
[%O]	≅ 0	0.0092	0.0192	0.0484	0.0920
[%S]	0.080	0.055	0.060	0.055	0.061
[%sol Al]	0.047	—	—	—	—

Table 2. Chemical composition of the slag.

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	FeO
55.2	21.1	9.4	4.1	10.0	0.06

下と非常に低い⁶⁾と考えられる。なお、Table 1 の組成はスラグ添加前の採取試料の分析値である。一方、スラグは黒鉛ルツボ中で各試薬の混合物を溶融して溶製した。

実験は溶鋼中の初期酸素量を変化させた場合およびスラグに FeO を 3% および 5% 添加した場合について行なった。そして、母材の採取試料は硫黄と酸素について、スラグの採取試料は硫黄と FeO について分析した。なお、硫黄は燃焼法により、酸素はアルゴンキャリアークロマトック法により、また FeO は学振法により分析した。

2.2 実験結果および検討

溶鋼中の初期酸素量を変化させたときの硫黄と酸素含有量の経時変化を対数目盛りで Fig. 2 に示す。このように、初期酸素量が高いほど硫黄の経時変化は小さいが、酸素の経時変化は初期酸素量に依存せず、ほぼ一定であることがわかる。次に、初期酸素量を約 200 ppm と一定に保つて、スラグ中 3% と 5% の FeO を添加したときの硫黄の経時変化を Fig. 3 に示す。これより、FeO の添加量が増加するにつれて経時変化が小さくなること

Fig. 2 に示したように、硫黄含有量の経時変化が一次式で表わされることが考えられるので (1) 式が成立し、これ

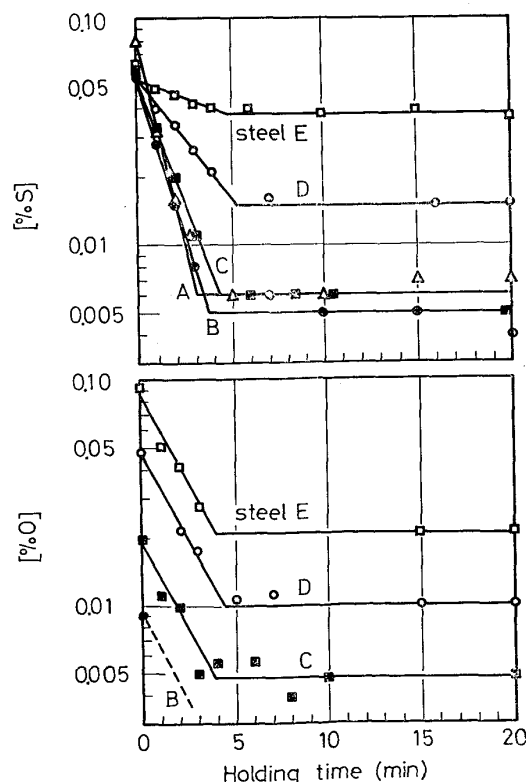


Fig. 2. Change of sulfur and oxygen with the holding time in case of various initial oxygen content.

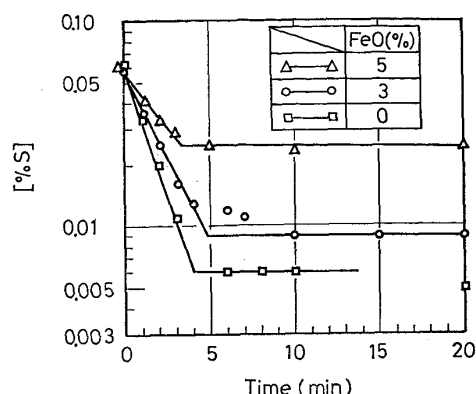


Fig. 3. Change of sulfur content with the holding time in case of FeO addition to the slag.

を $t=0$ で $[\%S]=[\%S]_0$ の初期条件で積分すると(2)式が得られる.

$$\frac{d[\%S]}{dt} = -\left(\frac{A}{V}\right)k_s\{[\%S]-[\%S]_e\} \quad \dots\dots(1)$$

$$\log \frac{[\%S]-[\%S]_e}{[\%S]_0-[\%S]_e} = -\frac{1}{2.303}\left(\frac{A}{V}\right)k_s \cdot t \quad \dots\dots(2)$$

ここで,

$[\%S]_0$: 溶鋼の初期硫黄濃度

$[\%S]_e$: 溶鋼の平衡硫黄濃度

A : 溶鋼とスラグの界面積 (cm^2)

V : 溶鋼の体積 (cm^3)

k_s : 脱硫速度定数 (cm/sec)

t : 時間 (sec)

である. なお, $[\%S]_e$ はスラグによる溶鋼の脱硫反応である $(\text{CaO}) + \text{S} = (\text{CaS}) + \text{O}$ および酸素の分配反応である $\text{Fe} + \text{O} = (\text{FeO})$ の平衡定数をそれぞれ k_1 および k_2 とした場合, $a_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{FeO}} / k_1 \cdot k_2 \cdot a_{\text{CaO}}$ で表わされ, その値として到達硫黄量を採用した. (2)式を使用して Fig. 2 の結果からそれぞれの k_s を計算し, 初期酸素量に対して Fig. 4 に示す. このように k_s は初期酸素量の

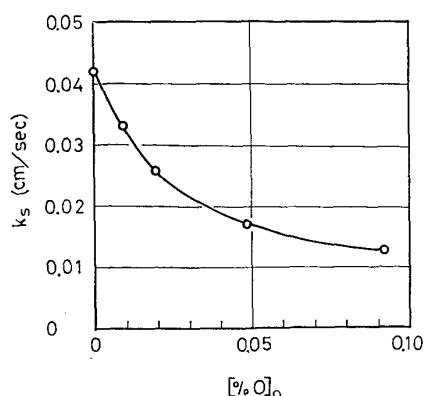


Fig. 4. Effect of initial oxygen content on the desulfurization rate constant k_s .

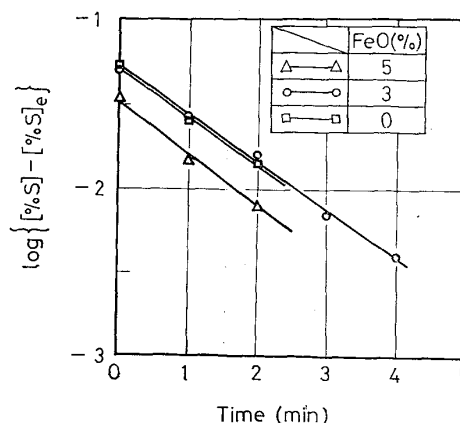


Fig. 5. Relation between $\log \{[\%S]-[\%S]_e\}$ and holding time in case of FeO addition to the slag.

増加とともに減少することがわかる. 一方, スラグ中に FeO を添加した場合の $\log \{[\%S]-[\%S]_e\}$ は Fig. 5 に示すように時間に対してほぼ一定の勾配を有するため, k_s は FeO 添加量に依存しない. このように, FeO 添加量の増加とともに脱硫速度が小さくなるにもかかわらず k_s が一定となるのは平衡硫黄濃度がしだいに増加するためと考えられる. しかし, 溶鋼中に酸素が含有される場合にもその増加とともに平衡硫黄濃度が高くなるが, k_s は減少した. したがって, この場合には単に平衡硫黄濃度の増加だけでは k_s の変化を説明することはできない. そこで, 溶鋼中の酸素が脱硫速度におよぼす影響について検討する.

一般に, 周期律表の VIb 族に属する Te, Se, O, S などの元素は強い表面活性成分⁷⁾であり, ごく少量の添加により溶鋼表面はこれらの元素で被われることが知られている. 本実験は溶鋼とスラグの反応であるが, これらの元素は同様に界面に濃化することが予想される. 表面活性成分を含有する溶鋼が気体と接する場合には溶鋼表面におけるそれらの濃度は (3) 式の Gibbs の式で表わされる.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \delta}{\partial \ln a} \quad \dots\dots(3)$$

ここで,

Γ : 表面活性元素の表面過剰濃度 (mol/cm^2)

R : 気体定数 ($8.314 \times 10^7 \text{ erg/mol/deg}$)

T : 絶対温度 (K)

δ : 表面張力 (dyne/cm)

a : 表面活性成分の活量

である. そして, 本実験のように溶鋼とスラグが接する場合には, 表面張力 δ の代わりに界面張力 $\gamma_{\text{S-M}}$ を使用すれば同様に (3) 式が成立すると考えられる. 一方, こ

れまでに界面張力におよぼす酸素と硫黄の影響に関するデータとしては Fig. 6⁷⁾ があるにすぎず、これより酸素は硫黄より界面活性の強い元素であると考えられる。これはまた酸素の原子量が硫黄のその半分のであるにもかかわらず、ほぼ同量の両元素を含有する実験において酸素の減少速度の方が硫黄のそれより大きいことから妥

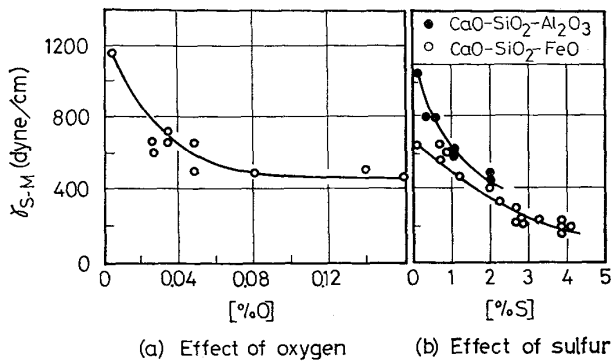


Fig. 6. Effect of oxygen and sulfur content on the interfacial tension between molten steel and slag.

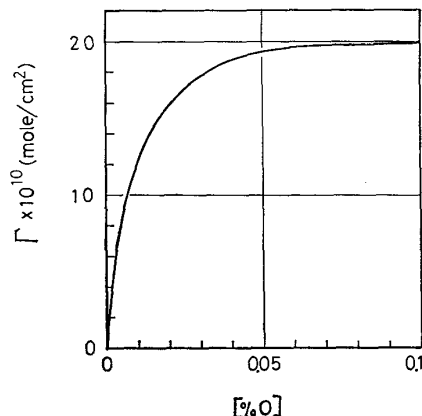


Fig. 7. Effect of oxygen content in steel on its surface excess concentration.

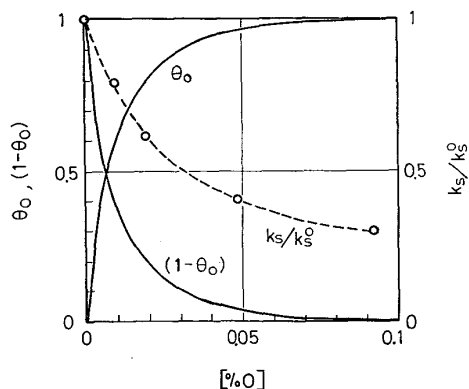


Fig. 8. Effect of oxygen content on θ_o , $(1-\theta_o)$ and k_s/k_s^0 .

当と考えられる。したがって、反応界面には酸素が優先的に吸着し、空孔に硫黄が吸着すると仮定して議論する。

(3)式を使用して Fig. 6(a) から Γ_o を計算して Fig. 7 に示す。これより、 Γ_o は酸素量の増加とともに増加し、0.1%O では飽和することがわかる。そこで、0.1%O における $\Gamma_o = 20 \times 10^{-10}$ mol/cm² のときに界面は酸素原子により完全に占められると考えると、それ以下の酸素量のときに酸素が表面に占める割合、すなわち吸着率 θ_o は(4)式により表わされ、これにより計算した θ_o を酸素量に対して Fig. 8 に示す。

$$\theta_o = \Gamma[\%O] / \Gamma[\%O]_o = 0.1 \quad (4)$$

また、図中には酸素が吸着していない割合である $(1-\theta_o)$ および Fig. 4 に示した所定の初期酸素量のときの k_s と初期酸素量が零のときの k_s^0 の比である k_s/k_s^0 を同時に目盛った。本実験結果で、酸素の増加とともに k_s が小さくなるのは吸着した酸素により有効反応界面積が小さくなったためと考えると、脱硫速度は(5)式により表わされる。

$$d[\%S]/dt = -(A/V)k_s^0(1-\theta_o)\{[\%S] - [\%S]_e\} \quad (5)$$

脱硫速度におよぼす酸素の影響が(5)式により表わされると仮定すると k_s/k_s^0 は $(1-\theta_o)$ に一致するはずであるが、両者は大きくずれており、その理由としては Fig. 2 に示したように酸素量が時間とともに減少するため $(1-\theta_o)$ が変化することが考えられる。酸素の経時変化は(6)式により表わされ、これより酸素の減少速度定数 k_o を計算すると初期酸素量に依存せず 0.0366 cm/sec となる。

$$\log([\%O] - [\%O]_e) / ([\%O]_o - [\%O]_e) = -(1/2.303)k_o(A/V)t \quad (6)$$

ここで、 $[\%O]_e$ は Fig. 2 に示した到達酸素量である。一方、 $(1-\theta_o)$ と $[\%O]$ の間には Fig. 8 から近似的に(7)式の関係があり、(5)式に(6)式と(7)式を代入すると(8)式が得られる。

$$\begin{aligned} \log(1-\theta_o) &= -33.4[\%O] \quad (7) \\ \log([\%S] - [\%S]_e) / ([\%S]_o - [\%S]_e) &= \\ &= -(1/2.303)k_s^0(A/V)t \exp[-2.303 \times 33.4 \\ &\quad \{[\%O]_e + ([\%O]_o - [\%O]_e) \exp(A/V)k_o t\}] \quad (8) \end{aligned}$$

(8)式を使用して Table 1 に示した酸素含有溶鋼の硫黄の経時変化を酸素の減少のある場合およびない場合について計算した結果を Fig. 2 の実験値とともに Fig. 9 に示す。このように、酸素の減少がないと仮定した場合には計算値は実験値よりもはるかにその減少速度が小さい

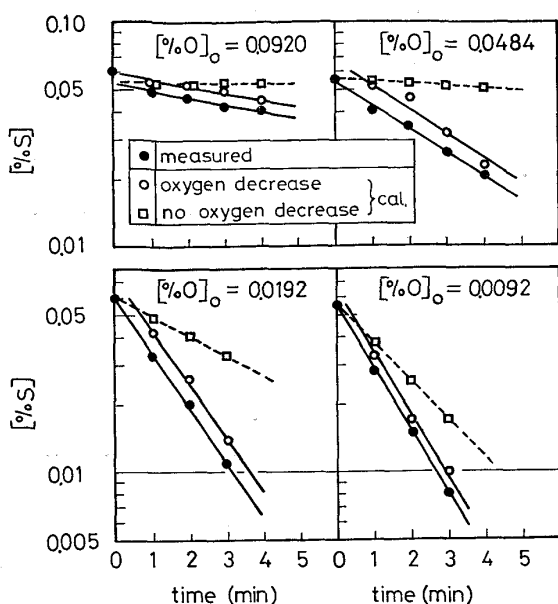


Fig. 9. Comparison of the calculated time change of sulfur concentration with the experimental value.

が、酸素の減少があると仮定した場合には両者はよく一致することがわかる。

スラグ中に FeO を添加した場合には、Fig. 3 に示したように脱硫速度が小さくなるが、(2)式を使用してその k_s を計算すると 0.0258 cm/sec となり、FeO の影響は現われない。その原因となる硫黄の分配比の FeO 濃度の増加による減少についてはこれまでに報告されている¹⁾。本実験でスラグと溶鋼の間で硫黄と酸素が平衡に達していると考えられる 10 min 以後に採反したスラグ中の (%FeO) と (%S) を分析し、硫黄の分配比 (%S)/[%S] と (%FeO) の関係を Fig. 10 に示す。このように硫黄の分配比は FeO 含有量により大きく影響され、FeO

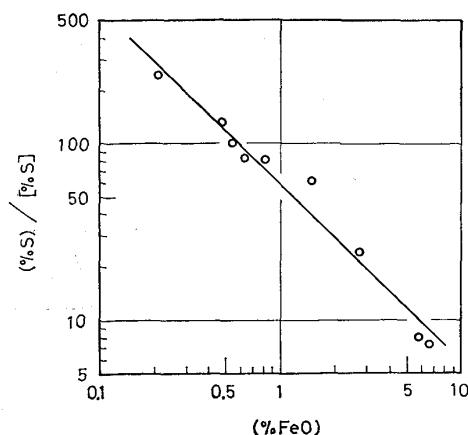


Fig. 10. Relation between sulfur partition ratio (%S)/[%S] and FeO in the slag.

の増加とともに著しく低下することがわかる。

以上の検討から次のことが明らかになった。まず、スラグに FeO を添加した場合には脱硫速度は小さくなるが、これは平衡硫黄濃度が高くなるためであり、速度定数に変化はない。しかし、溶鋼に酸素が含有される場合には、酸素の分配により生成した FeO のために平衡硫黄濃度が高くなるとともに、速度定数が減少した。溶鋼に酸素が含有されるときに速度定数が減少するのは酸素が反応界面に吸着して有効反応界面積を減少させるためであるが、定量的にはこの酸素が時間とともに減少して有効反応界面積がしだいに増加することを考慮するとよく説明できた。

3. 溶鋼滴のスラグ中落下時の脱硫速度

取鍋精錬により低硫鋼を溶製する場合には、電気炉の出鋼時あるいは ESR 時のように溶鋼とスラグが十分に混合することが望ましいと考えられる。そこで、そのような状況を実験的に再現し、その脱硫速度を通常の静止接触の場合と比較した。

3.1 実験方法

実験装置は Fig. 11 に示した高周波誘導炉であり、上下に移動が可能なコイルの内部には内径 $32 \text{ mm}\phi$ 、外径 $37 \text{ mm}\phi$ 、高さ 120 mm の黒鉛ルツボがセットされている。この黒鉛ルツボ中に入れた 200 g のスラグを Ar 雰囲気中で溶融して 1600°C に保持してから高周波コイルを所定距離だけ上昇させてルツボ底部にスラグ凝固層を

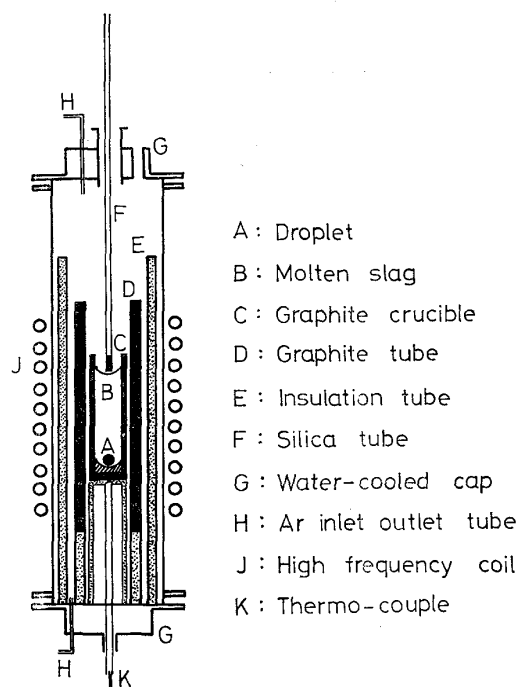


Fig. 11. Experimental apparatus.

生成させたのち、2 g の溶鋼試料をスラグ表面から落下させて直ちに電源を切り、スラグを凝固させた。このように、溶鋼滴はスラグ凝固層の上に落下して黒鉛ルツボと接触しないので、低炭素領域での実験が可能であった。溶鋼滴は 3 mmφ の棒状試料の入った内径 6 mmφ、長さ 500 mm の下端を封じた不透明石英管をスラグ表面直上に保持して試料を溶融したのち、石英管の先端をスラグ中に浸漬して溶融することによりスラグ中を落下させた。溶鋼滴が石英管を離れる時期は肉眼的な観察により判定した。なお、溶融スラグの温度は凝固層のごく近傍を除くとほぼ 1600°C に保持された。電源を切つてスラグ全体が凝固してから高周波コイルをさらに上昇させて通電し、既に落下した滴の上に所定の凝固層が生成する状態で溶融したのち新たな溶鋼滴を落下させた。このような操作を数回繰返すことによりスラグ中の種々の深さに溶鋼滴を落下させることができた。実験終了後に凝固したスラグを切断して滴の落下距離を測定するとともにその硫黄含有量を分析した。

実験に使用した母材とスラグの組成を Table 3 と Table 4 に示す。この母材は高周波炉により溶製した上記の組成の溶鋼から内径約 3 mmφ の不透明石英管により吸引したものである。また、スラグはあらかじめ溶製

Table 3. Chemical composition of the steel.

C	Si	Mn	P	S
0.30	0.50	0.77	0.018	0.030

Table 4. Chemical composition of the slag.

	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	C	S
A	72.2	25.5	1.93	0.04	0.018
B	45.4	25.7	24.9	0.17	0.032
C	20.3	28.8	44.5	0.19	0.028

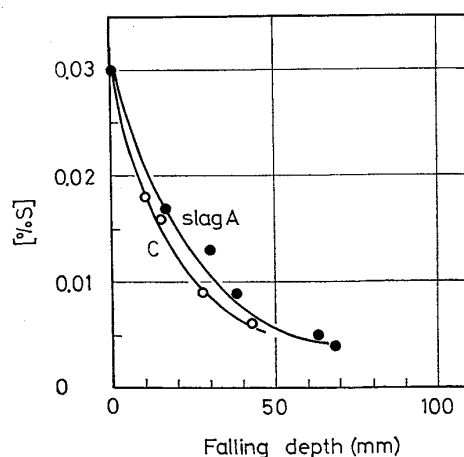


Fig. 12. Change of sulfur content of the droplet with falling depth.

しておいた 30 mmφ の円柱状のものを使用した。

3.2 実験結果および検討

Table 4 に示したスラグのうち A と C を使用して落下実験を行なった場合の滴の硫黄量と落下距離の関係を Fig. 12 に示す。これより、落下距離が大きくなるほど硫黄の低下量が大きい、スラグ組成の影響は小さいことがわかる。本実験の場合、脱硫は落下中と落下してから凝固するまでの両時期に起きると考えられるので、落下中における脱硫だけを評価する必要がある。そして、落下中の脱硫の速さは距離を時間に換算することにより求めた速度定数により評価する必要がある。ここで、溶鋼滴の落下時間を t_1 、落下時点の硫黄量を $[\%S]_1$ 、この間の反応速度定数を $k_{s,1}$ 、落下後溶鋼滴が凝固して反応を終了するまでの時間を t_2 、この時点の硫黄量を $[\%S]_2$ 、この間の反応速度定数を $k_{s,2}$ とすると、このような脱硫能の大きいスラグでは $[\%S]_0=0$ と仮定した場合、(2)式から(9)式が導びかれる。

$$\log[\%S]_2 = -(1/2.303)k_{s,2}(4/V)t_2 + \log[\%S]_1 \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $[\%S]_1$ と t_1 がわかれば落下中の速度定数を計算することができるので、次にこれらについて検討する。なお、 $[\%S]_2$ は Fig. 12 に示した硫黄量である。

まず最初に、(9)式から $[\%S]_1$ を算出するのに必要な $k_{s,2}$ を求めるために、溶鋼とスラグが静止接触している場合の脱硫実験を行なった。実験は Fig. 1 に示した SiC 抵抗炉を使用して内径 34 mmφ の電融マグネシアルツボ中に Table 3 に示した組成の 100 g の母材を溶融して 1570°C に保持したのち、Table 4 に示した 15 g のスラグをスラグホルダー内で溶融して溶鋼表面上に添加した。そして所定時間ごとにルツボ底部から内径 3 mmφ の石英管により試料採取して硫黄を分析した。この場合の硫黄の経時変化を Fig. 13 に示す。このように、脱硫速度はスラグ中の CaO 濃度が高いほど大きいことがわ

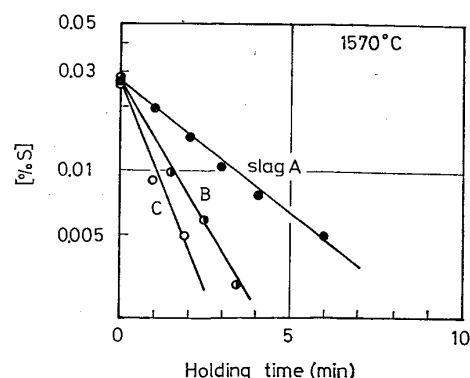


Fig. 13. Change of sulfur content of the quiescent steel bath with the holding time.

かる。(2)式で $[\%S]_e=0$ と仮定して求めた $k_{s,2}$ を Table 5 に示す。また、表には CaF_2 系スラグによる脱硫反応の活性化エネルギーを $50\text{kcal/mol}^{(8)}$ として落下実験温度である 1600°C における $k_{s,2}$ を計算して同時に示した。このようにして求めた 1600°C における $k_{s,2}$ は(9)式に使用することができる。

次に、落下した溶鋼滴が凝固を終了するまでの時間である t_2 を求めてみる。実験は 1.5mm の肉厚の黒鉛管で保護した Al_2O_3 管に入れた熱電対先端を 1600°C に保持した Fig. 11 のスラグ中の凝固層より溶鋼滴の上端に相当する 8mm だけ上の位置にセットし、電源をカットしてから溶鋼滴の融点である 1505°C になるまでの時間を測定した。その測定結果を Fig. 14 に示す。これより、溶融スラグ浴が深いほど溶鋼滴が凝固するまでの時間が長くなることがわかる。

さらに、溶鋼滴の落下時間 t_1 は落下距離を落下速度で割ることにより求められる。落下速度は Re 数が $2 \sim 500$ の場合には(10)式に示す ALLEN の式⁹⁾ を使用して計算することができる。

$$U_m = \{4g^2(\rho_p - \rho_s)^2 d_p^3 / 225\eta\rho_s\}^{1/3} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、

U_m : 落下速度 (cm/sec)

g : 重力の加速度 (980cm/sec^2)

Table 5. Desulfurization rate constant of the quiescent steel bath and the droplet (cm/sec).

Slag	$k_{s,2}$		$k_{s,1}$
	1570°C	1600°C	
A	0.00756	0.00943	0.242
B	0.0165	0.0201	—
C	0.0276	0.0337	0.244

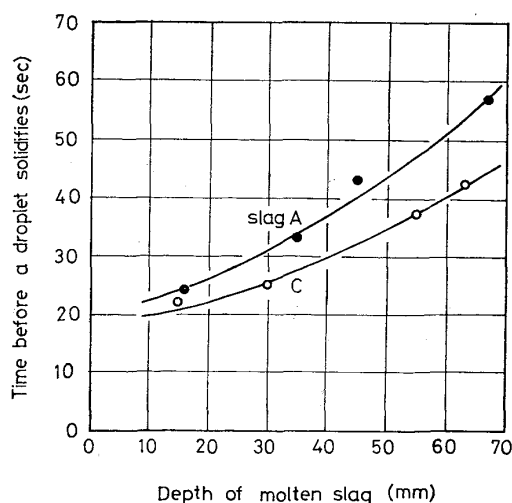


Fig. 14. Relation between the solidification time of the droplet and the depth of molten slag.

ρ_p : 溶鋼滴の密度 (g/cm^3)

ρ_s : 溶融スラグの密度 (g/cm^3)

d_p : 溶鋼滴の直径 (cm)

η : 溶融スラグの粘度 (poise)

である。(10)式に $\rho_p=7.0\text{g/cm}^3$, $\rho_s=3.0\text{g/cm}^3$, $d_p=0.8\text{cm}$, $\eta=0.1\text{poise}^{(7)}$ を代入すると, $U_m=9.75\text{cm/sec}$ となる。この場合, $Re(=\rho U_m d_p / \eta)=234$ であり, (10)式の適用が妥当であることを示す。

ここで、凝固スラグ層上に溶鋼滴が存在する場合の反応界面積は全表面積の半分であると仮定して Table 5 と Fig. 14 の結果を使用して (9) 式により $[\%S]_1$ を計算し、落下距離を U_m で割って求めた時間 t_1 に対して目盛ると Fig. 15 になる。このように、溶鋼滴の落下中の脱硫は一次式で表わされ、(2)式からその速度定数 $k_{s,1}$ を計算すると A スラグの場合には 0.242cm/sec , C スラグの場合には 0.244cm/sec となつてスラグ組成による速度定数の差はほとんどなくなる。これを Table 5 に示した。静止接触の場合の 1600°C における $k_{s,2}$ と比較すると、それぞれ 25 倍および 7 倍と著しく大きな値となり、このような原理を適用した取鋼製錬法が脱硫にとつて極めて有効であることが予想される。

溶鉄の滴が溶融スラグ中を落下する現象は取鋼製錬だけでなく、たとえば溶鉄炉および ESR で観察される。これまでも炭素飽和鉄の滴が落下するときの脱硫速度が静止接触の場合と比較して著しく大きいことが報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。溶鋼に対して行なつた本研究では 7~25 倍であるが、炭素飽和溶鉄に対して行なつた吉井らの研究では約 30 倍、また館らの研究では 30~100 倍と報告されており、その値は大きくばらついている。その原因としては落下滴の脱硫速度は落下時間および落下してから凝固するまでの時間の評価方法、落下滴重量による形状の変化、CO 気泡発生の有無、スラグ組成などにより

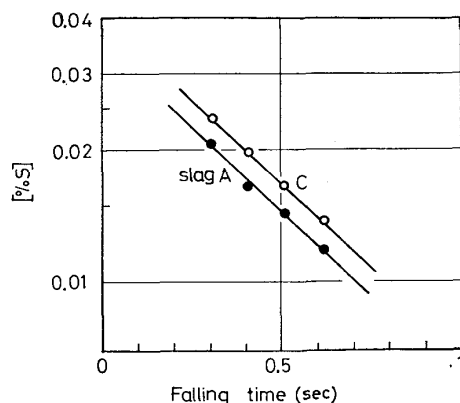


Fig. 15. Time change of sulfur concentration during the falling process of the droplet.

大きく影響されることが考えられる。また、溶鉄とスラグが静止接触している場合の脱硫の律速過程は反応生成物のスラグ中への移動⁴⁾¹²⁾あるいは化学反応³⁾⁵⁾と考えられる場合が多かった。しかし、本実験のように溶鋼滴がスラグ中を落下するような実験条件下では、静止接触の場合と比較して速度定数が著しく大きいだけでなく、スラグ組成に依存しないことから、脱硫が落下溶鋼中の硫黄の反応界面への移動により律速されることが予想される。

4. 結 言

低硫鋼溶製のための基礎的知見を得るため、酸素含有鋼浴および落下溶鋼滴の脱硫速度について実験した。得られる結果を要約すると次のようになる。

4.1 酸素含有鋼浴の脱硫

(1)スラグに FeO を添加すると脱硫速度は減少したが、平衡硫黄濃度が増加するため速度定数は変化しなかった。

(2)溶鋼の酸素が増加すると脱硫速度、速度定数とも減少した。この場合、平衡硫黄濃度が増加するにもかかわらず速度定数が減少するのは酸素が界面に吸着して有効反応界面積を減少させるためと考えられた。

4.2 落下溶鋼滴の脱硫

(3)脱硫速度定数は静止接触の場合にはスラグの CaO の増加とともに大きくなつたが、落下溶鋼滴の場合には

スラグ組成に依存せず、ほぼ一定であつた。

(4)落下溶鋼滴の速度定数は静止接触の場合の7~25倍と非常に大きな値が得られた。

終わりに臨み、本研究の発表を許可された(株)日本製鋼所室蘭製作所長常務取締役榎原昌夫氏ならびに本研究の遂行に当たり数々のご助言をいただいた研究所長渡辺十郎博士に感謝する。

文 献

- 1) R. ROCCA, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: J. Metals, (1951), April p.319
- 2) K. M. GOLDMAN, G. DERGE, and W. O. PHILBROOK: J. Metals, (1954) May, p.534
- 3) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING, and N. J. GRANT: J. Metals, (1956) November, p. 1549
- 4) R. G. WARD and K. A. SALMON: JISI, (1960) December, p. 393
- 5) M. G. FROBERG, A. NILES, and B. SCHUH: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 191
- 6) 日本学術振興会編:「製鋼反応の平衡推奨値」, 日刊工業新聞社
- 7) 日本鉄鋼協会編:「溶鉄・溶滓の物性値便覧」
- 8) 鈴木是明, 一宮義昭: 日本製鋼所研究報告第48-10号
- 9) 化学工学協会編:「化学工学便覧」 丸善出版
- 10) 吉井周雄: 鉄と鋼, 55 (1969), S701
- 11) M. CHON, A. YOSHIZAWA, and M. TATE: Trans. ISIJ, 11 (1971) Suppl. I. S. 500
- 12) 羽田野道春: 鉄と鋼, 55 (1969), S704