

論 文

UDC 669.046.546 : 669.721 : 621.694

Mg 吹き込みによる溶鉄の脱硫速度*

中 西 恭 二**・江 島 彬 夫***

鈴 木 宰***・数 土 文 夫****

On the Desulfurization Rate of Hot Metal by Magnesium Injection

Kyoji NAKANISHI, Akio EJIMA, Tsukasa SUZUKI, and Fumio SUDO

Synopsis:

Cold and hot model experiments have been made to investigate the kinetics of desulfurization of hot metal by magnesium granules injected with carrier gas. The followings are the major remarks obtained :

- (1) The desulfurization rate is remarkably enhanced when the bath surface is covered with inert gas.
- (2) It is theoretically predicted that a magnesium particle of 2 mm in diam. detaches from the gas jet of 200 m/sec in linear velocity and penetrates into molten iron.
- (3) By assuming the mass transfer of S as a rate controlling step, a theoretical prediction is made for the rates of desulfurization. The immersion depth of a lance significantly influences the rate of desulfurization; it is preferable to release magnesium bubbles from the bottom of the bath.
- (4) The validity of the present model is shown by the plant scale experiments of 60 t in heat size.

1. 緒 言

近年高炉溶鉄の炉外脱硫は、低硫鋼溶製上の定石となってきた。従来この目的の脱硫剤として、 CaC_2 系脱硫剤が広く用いられてきたが、最近になつて、Mg 系脱硫剤も注目されてきた^{1)~8)}。これは従来の CaC_2 系脱硫剤に比較して高価であるが、S, 1 mol 当りの理論消費量でみれば、Mg は CaC_2 の約 1/2 以下の分量ですみ、生成スラグ量も少なくしかもいわゆるカーバイト臭の問題がないなど、脱硫後の排滓工程に利点が多く、脱硫剤原価の増分を十分吸収し得る可能性があるからである。

Mg 系脱硫剤による溶鉄の脱硫方法には、つぎの 2 通りがある。一つはマグ・コーク (Mg-Coke) 法と呼ばれ、コークスの空孔部に Mg を含浸させた脱硫剤を、溶鉄中に浸漬して脱硫するものである^{6)~8)}。この場合浴の攪拌力が比較的弱いので脱硫後も微粒の MgS が溶鉄中に分散し、これらの浮上分離のためにひきつづいて N_2 バブリングが必要なこと、および処理時間が 15~20 min と比較的長いことなどの問題点が指摘されている³⁾⁸⁾。

一方、今一つは、粒状あるいは粉状の Mg 系脱硫剤

をキャリアー・ガスとともに溶鉄中に吹き込むものである。水野ら¹⁾は 145 t の溶鉄中に種々の Mg 系脱硫剤を N_2 ガスにより吹き込み、マグ・コーク法に匹敵する脱硫成績を得ている。草川ら²⁾は同様の実験を 5 kg の溶鉄で行ない、脱硫速度が一次反応に従い、見掛けの反応速度定数が脱硫剤の添加速度に比例すると述べている。ASHTON ら³⁾は Mg ワイヤとマグ・コークを比較し、Mg ワイヤの方がマグ・コークよりも良好な結果を得た。VORONOVA ら⁴⁾はランス先端部に気化室を設けることにより、高炉溶鉄の Mg 吹き込み脱硫が経済的に行なえるとしている。KURZINSKI⁵⁾は Mg の突沸に伴う溶鋼飛散のため、Mg の供給量には限界があり、工業規模での Mg 吹き込みは経済的でないと述べている。

このように Mg 吹き込みによる溶鉄の脱硫が工業的規模で試みられるようになってきたものの、Mg 吹き込みによる脱硫反応を速度論的に研究した例²⁾は少ない。そこで著者らは、この問題に対して明確な知見を得るためホットとコールドモデルを、併用した予備実験を行なった。これらを基礎に、実用規模に適用し得る脱硫速度の理論式を導出し、各種操作変数の影響を議論した。

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 10 月 4 日受付 (Received Oct. 4, 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.)

2. 予 備 実 験

2.1 ホット・モデル実験

2.1.1 実験方法

30 kVA 高周波溶解炉を用いて実験した。装置の概略を Fig. 1 に示す。加熱コイル内に内径 145 mm の市販のマグネシヤるつぼをセットして約 15 kg の鉄鉄 (4.5 %C, 0.5% Si, 0.7% Mn, 0.04~0.06% S) を溶かし 1450°C に保持する。浴の深さは 130 mm である。これに 8 mmφ×12 mmφ のムライト質アルミナ管を浴面下 70 mm の深さに浸漬し、所定のガスにより Mg 系粒状脱硫剤を吹き込んだ。吹き込みにはガラス製手動式粉体供給装置を用いた。実験中の S 濃度の変化を知るため、内径 8 mm のシリカ・チューブにより汲上サンプルを採取し分析に供した。S の分析は燃焼法によった。

2.1.2 結果と検討

実験は 6 ヒート行なった。使用した脱硫剤は、約 3×1×0.2 mm³ のチップ状金属 Mg (純度 95%以上) および表面がカーボンで被覆された 0.5 から 5 mmφ の粒状 Mg (純度 50%Mg-50%C) の 2 種類である。

実験条件と脱硫成績をまとめて Table 1 に示す。Fig. 2 は代表的ヒートについて、S 濃度の経時変化を示したもので、脱硫が最もよく進行したヒートは N1 である。

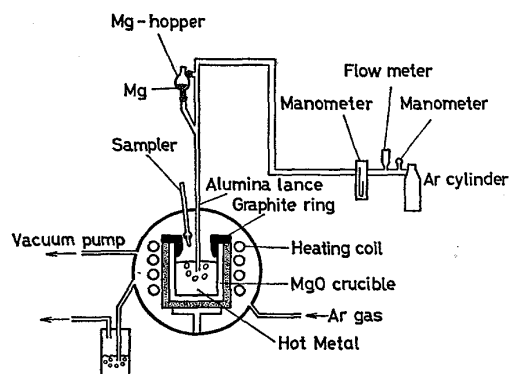


Fig. 1. Apparatus for hot model study of magnesium-injection into hot metal.

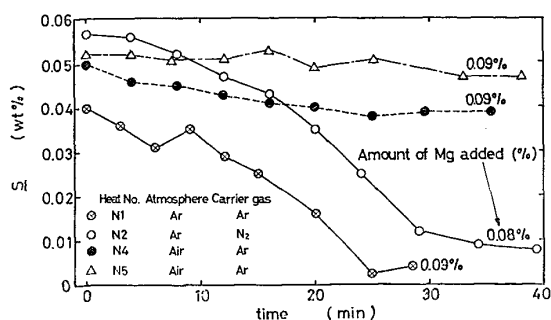
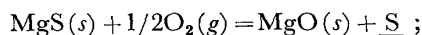


Fig. 2. Change of S content in the course of magnesium injection.

このヒートでは炉内雰囲気 gas を Ar とし、Mg 吹き込みにも Ar ガスを使用した。吹き込んだ Mg はチップ状金属であり、その添加量 14 g は溶銑重量の 0.093% に相当する。これを流量が 1.5 Nl/min の Ar ガスにより 27 min 間で吹き込んだ。脱硫剤供給速度、 G_{Mg} (g/min) とガス供給速度、 G_{gas} (g/min) の比を固気比と定義すれば、ヒート N1 でのそれは、0.23 と比較的小さな値である。N1 の S 濃度は 0.040% から 0.003% まで低下し、脱硫率は 95% と高かった。

脱硫成績を評価する場合、つぎの二つの量が重要になる。一つは上述の脱硫率であり、これは脱硫前後の S 濃度の変化量を初期 S 濃度で除した量である。今一つは、Mg 利用率であり、これは脱硫反応に有効に寄与した Mg 量を添加した全量で除した量として定義される。

Table 1 より明らかなように、脱硫率におよぼす炉内雰囲気の影響は大きい。すなわち Ar 雰囲気下での脱硫率は 86~95% と高いが、炉内雰囲気が大気となると脱硫率は 10~15% と著しく低下し、かつ、ばらつきも大となる。これは、いつたん生成した MgS が大気の酸素と (1) 式の反応を起こし、浴は復硫するためであろう。



$$\Delta G_1^0 = -73730 + 7.12T^{10}) \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 ΔG_1^0 は反応の標準自由エネルギー (cal/mol)、 T は絶対温度 (K) である。

ΔG_1^0 は 1673 K で -62 kcal/mol と負に著しく大きく上述の推論と矛盾しない。本実験で得られた Mg 利

Table 1. Experimental results of desulfurization of hot metal by magnesium injection.

Heat No.		N1	N2	N3	N4	N5	N6
Spec. of Mg		Met*	Met	Met	Met	C**	Met
Carrier gas (Nl/ min)		1.5Ar	1.5N ₂	1.5Ar	1.5Ar	1.5Ar	1.5Ar
Atmosphere		Ar	Ar	Air	Air	Air	Air
Temp.(°C)		1 400~ 1 450					
S (%)	initial (S ₀)	0.040	0.056	0.043	0.050	0.052	0.051
	final (S ₁)	0.002	0.008	0.037	0.039	0.047	0.026
(1-S ₁ /S ₀)×100(%)		95	86	14	22	10	49
Treating time(min)		25	35	49	35	34	40
Solid to gas ratio		0.23	0.21	0.09	0.15	0.37	0.12
Mg-efficiency(%)***		30.6	45.0	7.2	10.3	8.0	28.0

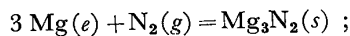
* metallic magnesium

** coated with carbon

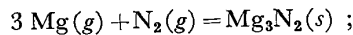
*** fraction of magnesium reacted with S

用率は、Table 1 にみるように、おしなべて低い。すなわち大気下では 7~28%，また Ar 雰囲気下では 31~46% であった。これより吹き込んだ Mg のうち約 40% が S と反応し、残り 60% が気相中へ逃散したことになる。

実験中の浴面状況は、雰囲気によつて異なり以下のものであった。大気下の実験では、浴面上で激しい発光を伴つて Mg 蒸気が酸化する。一方 Ar 雰囲気下では発光は全くなく、Mg 蒸気が黒煙として吹き上げる。Mg のキャリアガスとして N₂ を使用すると、浴面は Mg₃N₂ とみられる薄膜状スラグでおおわれる。Mg₃N₂ の生成は以下の熱力学的数値からも妥当な推論と考えられる。



$$\Delta G^\circ = -115750 + 54.09T^{10}) \dots\dots\dots (2)$$



$$\Delta G^\circ = -207500 + 121.25T^{10}) \dots\dots\dots (3)$$

(2) 式は 1061~1300K について、また (3) 式は、1500~2000K の温度範囲について、それぞれ成り立つ。これらの反応式より、1440°C 以下の温度で Mg₃N₂ が生成し得ることが明らかである。Table 1 に示す以外の実験ヒートで、キャリア・ガスに N₂ を使用してランス詰まりを生じたものがある。この時のランス内閉塞物を X 線回折により同定したところ、Fig. 3 に示すように、Mg₃N₂、MgO、Mg などが検出された。この閉塞物を大気中に放置すると、アンモニア臭を発生することから Mg₃N₂ は湿分と反応して容易に MgO になるようである。以上の事柄から、先の薄膜状スラグが Mg₃N₂ であることは確かであろう。しかしキャリアガスに、Ar と N₂ を用いた場合の脱硫速度がほぼ等しく (Fig. 2)、浴面からの黒煙発生程度にも差異は認められなかったことから、脱硫速度を考える場合に Mg₃N₂ の影響は無視し得るであろう。

結局、本予備実験を通して粒状 Mg 吹き込みによる脱

硫反応の様相は以下のごとく要約されよう。吹き込まれた粒はガスバブルとして浮上し、途中その一部が溶銑中の S と結びつき、一部は未反応のまま気相へ放出される。浴面に分離した脱硫生成物、MgS は、気相中の酸素分圧が例えば大気のそれのように高いと、容易に酸化され S は再び浴中へ戻される。この場合脱硫と復硫反応が競合して進むので脱硫速度は著しく低下すると同時に反応機構自体複雑となる。

上記の反応モデルにより現場での脱硫速度を理論的に組立てることができるが、その際重要となるのは吹き込んだ Mg 粒が、キャリアガスから離脱し得るか否かである。この問題を明らかにするため、コールド・モデル実験を行なった。

2.2 コールド・モデル実験

2.2.1 実験方法

実験に使用したガラス製ランスの形状は L 型で、固気流の噴出口となる水平部の寸法は内径 5.8 mm、長さ 31 mm である。これを水を張った塩ビ製水槽 (100 mm 幅 × 470 mm 長 × 600 mm 高) に、吹き込み口が水槽の長辺方向と平行になるよう垂直に浸漬した。所定流量の N₂ ガスにより水中に吹き込んだ固体粒子は、発泡アルミナ粒、スチロール粒などであり、それらは Table 2 に示すサイズと比重を有する。吹き込みに際しては前節で使用したと同じガラス製の手動ホッパーを用い水槽の長辺面からガス・ジェットと吹き込み粒子の軌跡を写真撮影により観測した。

2.2.2 結果と考察

N₂ ガス流量を 10 Nl/min とし撮影した結果の 2 例を Photo. 1 に示す。Photo. 1 (a) は 2~2.8φ の中空アルミナ粒を吹き込んだ場合の粒子とガス・ジェットの軌跡を示している。これより明らかなように、アルミナ粒子はガス・ジェットの前方の液中に押出されている。このアルミナ粒の比重は、表面の殻が破れていなければ、Table 2 に示すように 0.51 と水より軽い。破砕すればアルミナの比重、4 に近づき水中で落下する。ガ

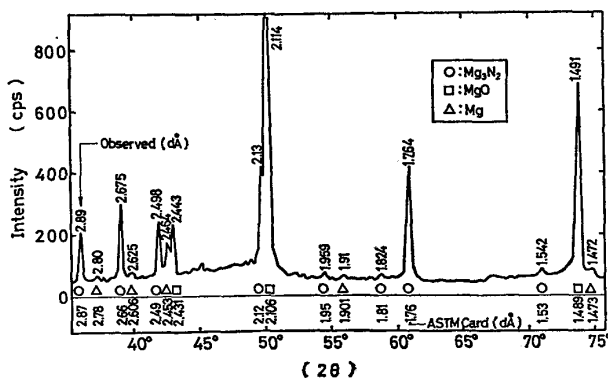


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the material clogged in the lance.

Table 2. Density and diam. of the particles used for the cold model experiment.

Material	Diam.	Density	Apparent density***
Alumina	1 mm	1.95*	0.83
	1-1.4	3.09*	0.91
	2-2.8	0.51**	0.56
Styrene	3.5	0.02	

* the weight of 3 cc was measured both in water and in air.
 ** the particles with sound surface were selected and measured.
 *** the weight of 100 cc was measured in air.

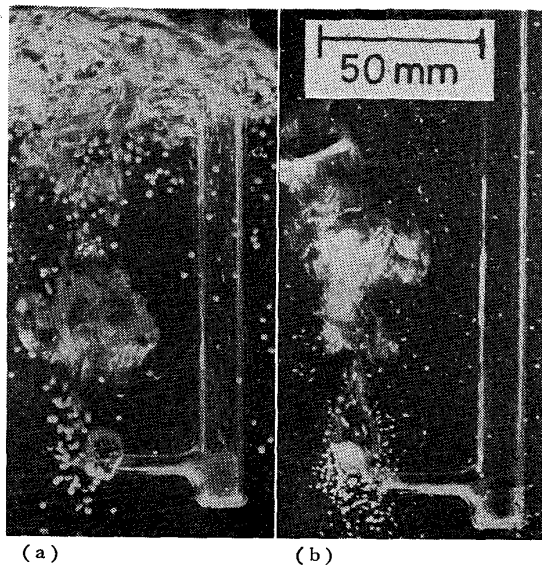


Photo. 1. Behavior of pored alumina particles injected into water with nitrogen gas.

ス・ジェットからの粒子の離脱は、比重が 0.51 と軽いものについても、10 l/min 以上のガス流量で起こっている。

Photo. 1 (b) は 1~1.4 mm ϕ のアルミナ粒を吹き込んだ場合を示している。先と同様にアルミナ粒子はガスジェットをつき破って前方の液中へ押出されている。一方、径が 3.5 mm の発泡スチロール粒を吹き込んだ場合は、粒子は軽すぎて、ガス気泡にくるまれたまま浮上した。

このような写真を吹き込み条件別に、それぞれ 5~15 枚撮影し、これから Fig. 4 に示す粒子離脱距離 (x_1) を測定した。 x_1 はガスジェットの先端から噴出粒子群先端までの水平距離である。結果を Fig. 5 に示した。たとえば 2~2.8 mm ϕ のアルミナ粒子の x_1 は、10 l/min のガス流量で 10~20 mm、また 30 l/min のガス流量では 20~60 mm とガス流量とともに増加する。

さて、ここでガスとともに吹き込んだ固体が、ガス・ジェットから離脱する条件を理論的に検討してみよう。すでに ENGH ら¹¹⁾ は固体の有する運動エネルギーが界面エネルギーの変化に打勝つて、なお残余の運動エネルギーを有するための条件として理論式を導いた。そこで本実験の一例を想定して、10 l/min のガス流量で比重が 0.51 のアルミナ粒子を吹き込む場合について試算すれば、径が 0.06 mm を越える粒子はすべてガス・ジェットをつき破り、液中へ飛び出すことになる。このことは実際に使った半径が 1 から 1.4 mm のアルミナ粒の場合、界面エネルギーの変化による粒子の減速効果は著しく小さく、無視できることを示している。したがって、

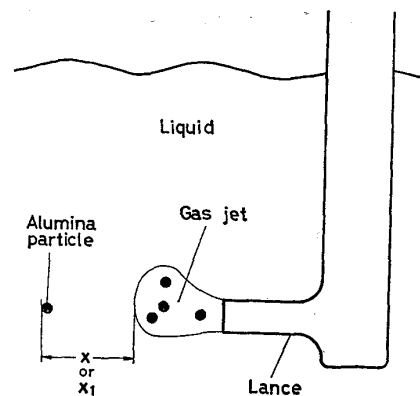


Fig. 4. Distance of detachment of alumina particles from the leading edge of gas jet.

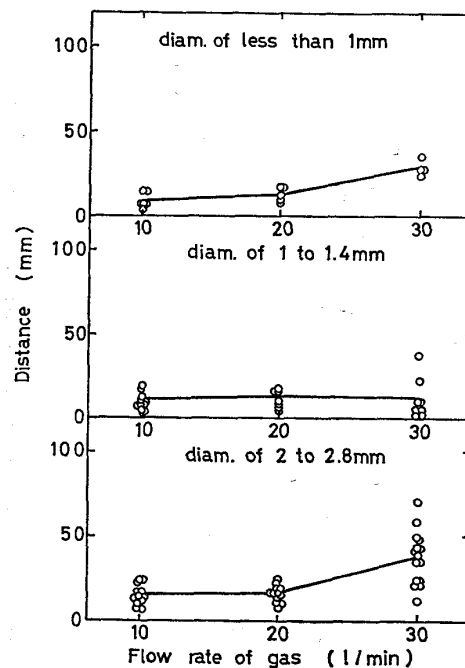


Fig. 5. Distance of detachment of alumina particles measured from the leading edge of gas jet.

先に実験で求めた粒子離脱距離、 x_1 は運動エネルギーの摩擦損失のみを考えれば理論的にも推定し得ることになる。

半径 r 、密度 ρ_p の固体粒子が、初速度 v_0 でガス・ジェットの先端から、Fig. 4 に示す距離 x だけ液中へ飛び出した時、速度 v は (4) 式により与えられる。

$$\frac{4\pi r^3}{3} \frac{\rho_p}{2} v_0^3 - \frac{\pi r^2 \rho_p k_f}{2} \int_0^x v^2 dx = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{\rho_p}{2} v^2 \dots \dots \dots (4)$$

ここに、 ρ_e は液体の密度、 k_f は摩擦係数である。

k_f は液体中での粒子のレイノルズ数、 N_{Re} に応じて以下の値をとることが知られている¹²⁾。

$$k_f = 0.44; N_{Re} = 2rv\rho_p/\mu_e \geq 10^3 \dots\dots\dots (5)$$

$$k_f = 18.51(2rv\rho_p/\mu_e)^{3/5}; N_{Re} < 10^3 \dots\dots\dots (6)$$

ここに、 μ_e は液の粘度である。

(6) 式では $k_f > 0.44$ が成り立つので、 $k_f = 0.44$ とおけば、(4) 式より粒子離脱距離の最大値が求まる*。

(4) 式を積分すれば (7) 式を得る。

$$v = v_0 \exp \left[-\frac{3\rho_e k_f}{8\rho_p r} x \right] \dots\dots\dots (7)$$

N_{Re} が 1 となる v 、 0.8 mm/sec で粒子は事実上静止するので、この条件のもとで (7) 式より粒子最大離脱距離を算出すれば、径が 2.8 mm で比重が 0.51 のアルミナ粒を 10 l/min のガスで吹き込むとして $x = 33 \text{ mm}$ を得る。一方、これに相当する実測値は Fig. 5 にみるように $8\text{--}25 \text{ mm}$ の間にあり、両者の値は互に近い。今一つの例として、発泡スチロール ($2r = 3.5 \text{ mm}$, $\rho_p = 0.02 \text{ g/cm}^3$) の場合は、 10 l/min のガス流量において $x = 0.9 \text{ mm}$ と粒子径よりも小さな値が得られ、ガス・ジェットからの離脱が不可能なることを示す。これらは実験結果とよく一致する。(7) 式に $N_{Re} = 1$ なる条件を代入し、粒子離脱距離、 x について解けば (8) 式を得る。

$$x = (61.4\rho_p r / \rho_e k_f) \log(2v_0\rho_p r / \mu_e) \dots\dots\dots (8)$$

元来、このような理論式は、絶対的な信頼性には乏しいので、式の構造を理論式から決め、その補正係数は実験的に求めるべきであるが、上述のごとく、理論式は実測値をオーダー的によく説明しているの、ここでは粒子離脱距離の目安を得る目的で、(7)、(8) 式を近似的に用いることにする。

たとえば、後述する現場設定条件の一例として、内径が 25.4 mm の逆 Y 型 2 孔ランスを溶鉄中に浸漬して、 $2 \text{ mm}\phi$ の Mg 粒を $3 \text{ Nm}^3/\text{min}$ の N_2 ガスとともに吹き込んだ場合、(8) 式より x は 18 mm と求まる。ただし $\rho_e = 6.9 \text{ g/cm}^3$, $\rho_p = 1.74 \text{ g/cm}^3$, $v_0 = 195 \text{ m/sec}$ および $\mu_e = 0.05 \text{ poise}$ などの数値を用いた。これより明らかなように、現場の吹き込み条件のもとでも、適当な粒径であれば、Mg 粒はガス・ジェットから離脱して溶鉄中に侵入すると結論づけられる。

さてこのようにして吹き込まれた Mg 粒は、周囲の溶鉄から熱を受け、短時間で Mg 蒸気となるはずであるがこのためにどの程度の時間を要するかを明らかにしなければ、Mg による脱硫反応モデルを組立てることができない。そこで次章では Mg 粒の蒸発速度を解析する。

3. Mg 粒の気化速度

3.1 Mg の熱的性質

前述のように、かりに径 2 mm の Mg 粒を吹き込んだ場合を想定して計算する。この Mg 粒が浴面から 700 mm 深さの溶鉄中に吹き込まれ、完全に気化すればその体積は 26.3 cm^3 、半径が 18.4 mm の気泡となる。

Mg の相変態 (融点 923 K , 沸点 1390 K) に伴うエンタルピー変化は以下のようなものである¹⁰⁾。標準状態の固体を 1000 K の液体とするのに 7.01 kcal/mol 、また同様に 1400 K の気体とするのに 40.7 kcal/mol を要する。このように、蒸発の潜熱に比較して室温から融点までの昇温に要する熱は小さいので、溶鉄中の Mg 粒は粒中心までが沸点温度に達してから蒸発を開始すると考えて大過なからう。すなわち、Mg 粒は溶鉄と直接接した状態で、粒中心まで沸点温度に達し、それから沸とう伝熱機構により気化するものとする。このモデルに従って以下計算を進めるが、その際必要となる Mg の熱的性質を Table 3 にまとめた。

3.2 沸とう伝熱による気化速度

溶鉄との直接接触のもとで Mg 粒の中心までが沸点温度 1117°C になるまでの所要時間、 τ_1 は CARSLAW¹⁴⁾ に従って以下のごとく求まる。通常、現場における脱硫処理時の溶鉄温度は 1300°C 程度であるので、Mg 粒の外面を 1300°C の熱源に接触したものと仮定する。この時、Mg 粒の中心温度が表面温度の 0.86 倍となる時間を求めれば、それが求める τ_1 である。

$$\tau_1 = 0.3r^2 C_p' \rho_L / k \dots\dots\dots (9)$$

ここに、 r は粒半径、 C_p' は融解の潜熱も含めた定圧比熱、 ρ_L と k は Mg 液体の密度と熱伝導率である。

Table 3 の諸数値より、 $\tau_1 = 0.01 \text{ sec}$ となる。また中心が融解するまでの時間、 τ_2 も同様に計算されるが、それは 0.005 sec と与えられる。これらの値は Mg 粒の熱伝導度を液体のそれで近似し、Mg 粒内には強制対流がないものとして得られたので、実際はこれらより短いであろう。

さて、これに引続いて Mg 粒は Mg 気泡の底で溶鉄と接しながら沸とう伝熱機構により、高速度での気化を開始する。この時の熱伝達係数、 h は次式で与えられる¹⁵⁾。

$$h = 512 \left[f_s f_p^2 \frac{1}{M^2 P} \frac{C_p k^2 \rho_L^2}{\sigma \lambda \rho_V} \right] \Delta T^2 \dots\dots (10)$$

ここに、 h は熱伝達係数 ($\text{kcal/m}^2 \cdot \text{h}^\circ\text{C}$)、 C_p は Mg 液体の比熱 ($\text{kcal/kg}^\circ\text{C}$)、 σ は Mg 液体の表面張力 (kg/m)、 M は 900 m^{-1} 、 P は 1.699 kcal/h 、 f_p は圧力比でここでは 1.5 をとる、 f_s は起泡度と呼ばれ、溶鉄

* 径が 2.8 mm 、比重が 0.51 のアルミナ粒を 10 l/min のガス流量で吹込んだ際、アルミナ粒の初速度、 v_0 は 6.31 m/sec と計算される。この時 N_{Re} は 10^4 のオーダーと評価され (5) 式を満足する。ジェット前面からの離脱距離の大部分は v が大なる時の変位であることを考慮すれば、 $k_f = 0.44$ の近似は許されよう。

Table 3. Thermo-physical properties of magnesium

Properties	Designation	Values	References
Mean value of specific heat including latent heat of vaporization	C_p	0.408 kcal/kg $^{\circ}$ C	(10) p. 543
Thermal conductivity of liquid	k	72 cal/m $\cdot$ h $^{\circ}$ C	(13) p. 985
Density of liquid	ρ_L	1740 kg/m 3	(10) p. 539
Surface tension	γ	0.058 kg/m	(15) p. 335
Latent heat of gas vaporization	λ	1250 kcal/kg	(10) p. 537
Density of gas at 1.5 atm. and 1300 $^{\circ}$ C	ρ_V	0.283 kg/m 3	
Specific heat of gas*	C_p	0.533 kcal/kg $^{\circ}$ C	(20)
Thermal conductivity of gas	$\bar{k}$	0.04123 kcal/m $\cdot$ h $^{\circ}$ C	(20)
Viscosity of gas**	μ	0.114 kg/m $\cdot$ h	(20)
Enthalpy of vapor	ΔH	1690 kcal/kg	(10)
Specific heat of liquid	C_p	0.33 kcal/kg $^{\circ}$ C	(10)

* assumed to be equal to that of sodium.

** predicted assuming $\mu \propto \sqrt{M^1 \cdot Tb/d^2}$ where M^1 is molecular weight, Tb is boiling point and d is atomic diam.

と Mg 粒との接触面積の中で気泡発生に有効な面積, また ΔT は溶銑と Mg 液体の温度差である.

Table 3 の諸数値より (10) 式は (11) 式となる.

$$h/f_s = 8.47 \times 10^9 \text{ (kcal/m}^2\text{h}^{\circ}\text{C)} \dots\dots\dots (11)$$

Mg 粒が球形として, 熱伝導式は (12) 式で与えられる.

$$-4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \rho_L \lambda = 4\pi r^2 \alpha h \Delta T \dots\dots\dots (12)$$

ここに, α は全表面積の中で, 溶銑と接触する面積の割合を意味する.

(12) 式を積分し (11) 式に代入すれば, Mg 粒の蒸発所要時間, τ_3 は, (13) 式で与えられる.

$$\tau_3 = 1.03 \times 10^{-8} / \alpha \cdot f_s \text{ [sec]} \dots\dots\dots (13)$$

f_s は伝熱面がたとえばパイプのような固体面をなし, その表面の凹凸が場所によつて異なつたり, あるいは表面の汚れが気泡発生頻度に場所によるむらをつくる場合に, 1 より小なる値をとるが, 今回のごとく伝熱面が液体面でしかも温度差が 180 $^{\circ}$ C とかなり大きい時には 1 とおける. したがって (13) 式より, 球面の 1% しか溶銑と接触していないとしても, τ_3 は 10 $^{-6}$ sec のオーダーであり, 沸とう伝熱機構が作用しはじめれば, Mg の蒸発は瞬時に完了することになる. 後述するように, 半径 18.4 mm の気泡が 700 mm の浴深さを浮上するに要する時間に比較して, 上述の蒸発所要時間は十分短く吹き込まれた粒は完全に気化した後気泡として浮上を開

始すると考えてよいであろう. ところで, Mg の吹き込みに使用したガス・ジェットも微細な気泡群**に分散するので, これらの気泡群と Mg 気泡群との間には合体の可能性が残る. しかし, Mg 粒の気化, 膨張は周囲の溶銑を排除しつつ進行するので, 周囲のキャリアー・ガス気泡もそれとともに排除され, 合体を防止する可能性も十分にあるので, ここでは Mg 気泡とキャリアー・ガス気泡の合体はないものとして以下の計算を進める.

4. Mg 吹き込みによる溶銑脱硫の反応速度式

4.1 モデルの概要

前章までの実験と理論的検討の結果, 現場スケールでの Mg 吹き込みによる溶銑脱硫の反応機構として, つぎのようなモデルが妥当であろう.

N $_2$ ガスとともに吹き込まれた Mg 粒はガスジェットから離脱して直ちにガス気泡となる. その後 Mg 気泡は浮上を開始して溶銑中の S の拡散が律速となつて脱硫が進む. この際, 溶銑中への Mg の溶解度は低いので, Mg が溶銑中を拡散して MgS を生成する機構は無視できるであろう. 溶銑浴面が空気などのような酸化性ガスでおおわれていると, いったん生成した MgS が酸化され, それに伴う復硫反応が脱硫反応と平行して進み, 反応は複雑となるので, 一応復硫はないものと仮定する. もつとも, Mg 脱硫を経済的方法として実用化するために, この条件が必須であることは, 先の実験室で行なつた実験結果からも自明といえる. 最後に, N $_2$ ガスとともに吹き込まれた Mg は熱力学的に Mg $_3$ N $_2$ を生成する可能性があるが, その程度は小さく脱硫反応の律速段階に影響をおよぼすほどのものではない.

4.2 基礎式の導出

2 mm ϕ の Mg 粒は 1300 $^{\circ}$ C で気化することにより, 浴面下 700 mm の位置で半径が 18.4 mm の気泡となる. 気泡半径 r と浮上速度, v_{∞} の間には, (14) 式の成り立つことが知られている¹⁶⁾.

$$v_{\infty} = 1.02 \sqrt{g r} \dots\dots\dots (14)$$

ここに, g は重力加速度 (980 cm/sec $^{-2}$) である.

(14) 式に $r = 18.4 \text{ mm}$ を代入すれば, $v_{\infty} = 0.433 \text{ m/sec}$, と評価される. この気泡浮上所要時間は, 約 1.6 sec である.

半径が 18.4 mm と大きな気泡は溶銑中で球形帽子状 (spherical cap) を呈することが知られている. この場合の物質移動係数, k_{BD} (cm/sec) は BAIRD ら¹⁷⁾ によ

* ランス出口でのガス・レイノルズ数が 10 4 オーダであるので, たとえば文献 (16) の 687 頁より, ガス気泡の径は 4.6 mm と見積もられる.

り (15) 式で与えられる.

$$k_{BD} = 0.82 D_i^{1/2} v_{\infty}^{1/2} r^{-1/2} \dots\dots\dots (15)$$

ここに, D_i は溶銑中の S の拡散係数である.

今, Mg 気泡 1 個に注目し, この気泡内の Mg 原子数を n とおく. n の変化速度は (16) 式で与えられる.

$$dn/dt = -4\pi r^2 k_{BD} \cdot C \dots\dots\dots (16)$$

ここに, C は溶銑バルクの S 濃度 (mol/cm³) である.

さて, 溶銑浴の攪拌は十分強く, S 濃度は脱硫処理を通して常に均一であると仮定すれば, 溶銑中の S 濃度は (17) 式により変化する.

$$W \cdot dc/dt = -(n_0 - n_H) N_0 v_0 \pi R^2 \dots\dots\dots (17)$$

ここに, W は浴の体積 (cm³), n_H は浴面を離れる直前の Mg 気泡 1 個当りの原子数で, H はガス浮上開始位置から浴面までの高さを示す. n_0 は Mg 気泡 1 個当りの初期原子数, N_0 はガス浮上開始位置での Mg 気泡の数密度 (N/cm³), v_0 はガス浮上開始位置での Mg 気泡の浮上速度 (cm/sec) で (14) 式から計算される. また R は取鍋の内半径である.

Mg の吹き込み速度を M (mol/sec) とすれば,

$$M = \pi R^2 v_0 N_0 n_0 \dots\dots\dots (18)$$

が成り立つので (17) 式は (19) 式のように書換えられる.

$$dc/dt = -\frac{M}{W} \frac{n_0 - n_H}{n_0} \dots\dots\dots (19)$$

Mg 蒸気は理想気体とみることができるので (20) 式が成り立つ.

$$(4\pi r^3/3) [P_a + \gamma(H-h)] = nRT \dots\dots\dots (20)$$

ここに, P_a は雰囲気圧で 1 atm, γ は静鉄圧係数で, 0.0067 atm cm⁻¹ なる定数, h は気泡浮上開始位置から上向きにとつた位置座標 (cm), T は溶銑温度 (°K), および R は気体定数である.

(14), (15) 式を代入して (16) 式を変形すれば (21) 式を得る.

$$dn/dh = -K r^{5/4} \dots\dots\dots (21)$$

ここに, K は (22) 式で与えられる.

$$K = 1.82 D_i^{1/2} C \dots\dots\dots (22)$$

(20) 式を (21) 式に代入して積分すれば (23) 式を得る.

$$y = (1 - \xi C)^{12/7} \dots\dots\dots (23)$$

ただし, $y = n_H/n_0$ (24) $\xi = S\zeta/n_0^{7/12}$ (25)

$S = (P_a + \gamma H)^{7/12} - P_a^{7/12}$ (26) $\zeta = KL/\gamma C$ (27)

$L = (3RT/4\pi)^{5/12}$ (28) である.

結局, (19) 式に (23) 式を代入すれば最終式として (29) 式を得る.

$$dc/dt = -(M/W) [1 - (1 - \xi C)^{12/7}] \dots\dots\dots (29)$$

(29) 式を解いて, C の値が知れたら, Mg 利用効率

Ω (%) は (30) 式より算出される.

$$\Omega = 100W(C_0 - C_\tau)/M\tau \dots\dots\dots (30)$$

ここに, τ は吹き込み所要時間 (sec), C_0 および C_τ はそれぞれ時刻 0 および τ における溶銑 S 濃度 (mol/cm³) である. また Mg 利用効率の瞬時値, φ (%) は, (31) 式から求まる.

$$\varphi = 100[1 - (1 - \xi C)^{12/7}] \dots\dots\dots (31)$$

なお便利のため, つぎのパラメータ, β を定義する.

$$\beta = H/H_0 \dots\dots\dots (32)$$

ここに, H_0 は浴の全深さであり, 以後この β のことをガス浸漬率と呼ぶ.

4.3 計算方法と結果

計算の手順は以下のとおりである. まず (29) 式を, Runge-Kutta-Gill 法により数値的に解き, ついで (30) (31) 式より Mg 利用効率を算出した.

計算時の吹き込み条件は以下のごとく設定した. 60 t 溶銑用取鍋 ($R = 1065$ mm, $H_0 = 1900$ mm) に 1300° C の溶銑 (4.5% C, 0.5% Si, 0.5% Mn, 0.05% S または $C_0 = 1.078 \times 10^{-4}$ mol/cm³) が 46.7 t ($W = 6.77 \times 10^6$ cm³) 保持されている. この浴面下に下向き 45° の逆 Y 型 2 孔ランス (それぞれ 25.4 mm ϕ) を所定深さまで浸漬する. このランスを介して, 3 Nm³/min の N₂ ガス流量 ($G_{gas} = 3.75$ kg/min) にのせて Mg 粒を吹き込む. Mg 粒の吹き込み速度は 4.17 kg/min ($M = 2.86$ mol/sec) である. なお溶銑浴面は不活性雰囲気に保持されており, 脱硫生成物, MgS の酸化は起こり得ないものとする. 溶銑中の S の拡散係数は, GRACE ら¹⁹⁾ の報告値から 1.0×10^{-5} cm²/sec とした.

操作変数として雰囲気圧力, P_a , ガス浸漬率, β および Mg 粒のサイズ, n_0 を選び, これらを以下のごとく変化させて脱硫におよぼす効果を評価した.

$$P_a = 0.1, 1 \text{ (atm)}$$

$$\beta = 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$$

$$n_0 = 3.0 \times 10^{-4} (2\text{mm}\phi), 2.40 \times 10^{-3} (4\text{mm}\phi) \text{ (mol)}$$

計算結果を Fig. 6 ~ 8 に示した. これらは β をパラメータとして, S 濃度および Mg 利用効率 φ および Ω の処理時間に伴う変化を示している.

Fig. 9 には参考までに, 不活性雰囲気下で実施したホット・モデルの実験条件として, $P_a = 1$ atm, $M = 2.92 \times 10^{-4}$ mol/sec, $n_0 = 4.3 \times 10^{-5}$ mol, $W = 2.17 \times 10^3$ cm³, $D_i = 2 \times 10^{-5}$ cm²/sec¹⁶⁾ などを用いて, 上と同様に求めた理論曲線と実測値の比較を示す. Fig. 9 には現場実験データも示したが, これらについては後述する.

5. 考 察

5.1 ホット・モデルの脱硫速度

予備実験として行なった 15 kg のホット・モデルでは Mg の切り出し速度を一定にすることができなかつたこと、黒鉛リングによりスプラッシュのるつぼ外への飛散を極力防止はしたものの、実験終了後には約 3 kg の地鉄が浴バルクから飛び出していたこと、あるいはまた、Mg 供給時のランス内線速度が小さいので、Mg はランス内で気化していた可能性が十分にあること、などのために今回設定した反応モデルが厳密には成り立たない。つまり脱硫を開始してしばらくは、浴面より上部のるつ

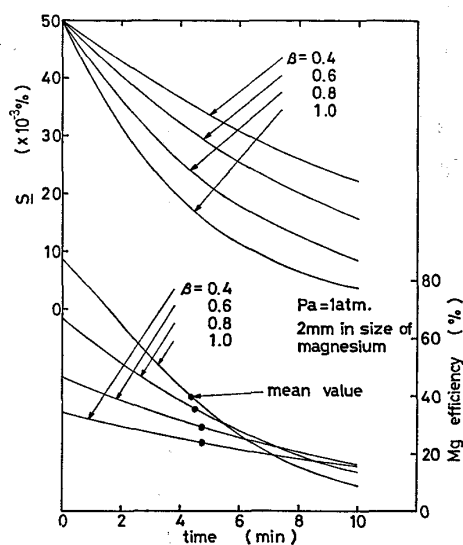


Fig. 6. Computed results of desulfurization rates by magnesium injection of 4.2 kg/min into hot metal.

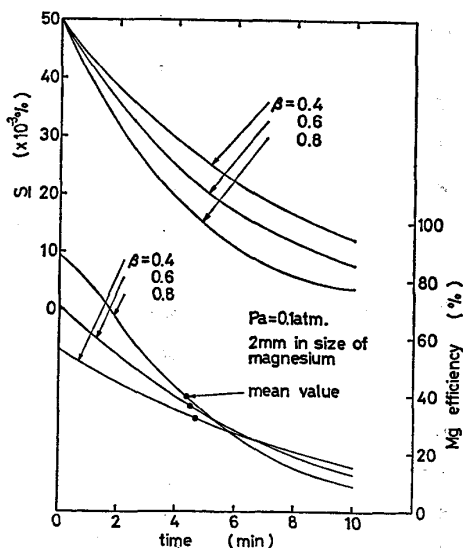


Fig. 7. Computed results of desulfurization rates by magnesium injection of 4.2 kg/min into hot metal of 47 t.

ぼ内壁にスプラッシュが付着していないため、地鉄は直接るつぼ外まで飛散する。このため初期の Mg 添加量は少量に抑えた。一方脱硫後期は付着地金のスクリーニングにより、スプラッシュがるつぼの外へ飛び出す頻度が少なくなるので、初期に比較して Mg 添加速度を増すことができた。Fig. 8 の不一致には、そのような傾向が認められる。

5.2 工業規模での脱硫速度

(1) 理論式からの推測

Fig. 6 ~ 8 から以下の事柄が明らかである。

(1) ガス浸漬率, β は脱硫速度に著しい影響をおよぼす。理想的には取鍋の底から Mg 気泡が浮上する条件で脱硫すべきである。このことは、鉄浴面から浸漬するランスの場合、ランス先端が鍋底に到達することを意味しない。すなわち、ガス・ジェット先端が鍋底に到達する位置にランスを浸漬すればよい。

IGWE ら¹⁹⁾ は広範囲のモデル実験によりジェット長さの水平成分および鉛直成分を求める経験式を、ガスのレ

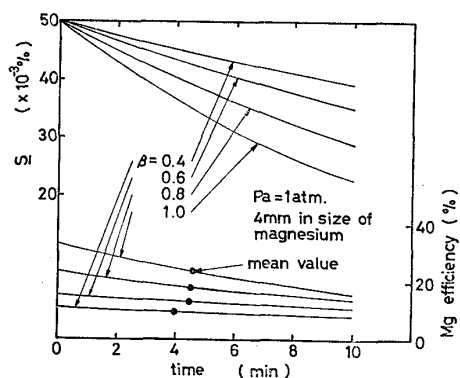


Fig. 8. Computed results of desulfurization rates by magnesium injection of 4.2 kg/min into hot metal of 47t.

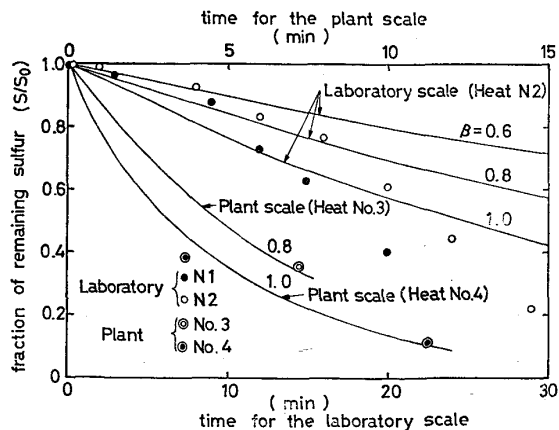


Fig. 9. Comparison of computed desulfurization rates and observed ones under inert atmosphere.

イノルズ数が 10^4 より大なる場合に、以下のごとく与えた。

$$L_V = 1.20 P_1 d_0 \cos \theta + 0.78 \dots \dots \dots (33)$$

$$L_H = 2.04 P_1 d_0 \sin \theta + 5.6 \dots \dots \dots (34)$$

ここに、 L_V 、 L_H はそれぞれジェットの垂直距離 (in.) および水平距離 (in.)、 P_1 は出口圧力 (psi)、 d_0 はノズル径 (in.) および θ はノズル中心軸が下向き鉛直軸となす角度である。4・3 で述べた設定条件にランス浸漬深さ 700 mm を加えて L_V 、 L_H を算出すれば、 β は 0.63 に相当する。これより 700 mm の浸漬深さではジェット先端は浴底部に十分届いておらず脱硫反応上好ましくない。そこでジェット先端を溶銑鍋底にまで届かせるに必要なランス浸漬深さを (33)、(34) 式より逆算すれば浴の全深さが、2 500 mm の時 1 790 mm、2 000 mm の時 1 380 mm および 1 500 mm の時 970 mm などと求まる。ところで理想的なランス浸漬深さを選択すると、他方では、ランスの溶損閉塞などのトラブルが増すであろう。したがって実際上は経済的観点から最適浸漬深さが決まるものと思われる。

(2) Mg 利用効率は溶銑 S 濃度と単調増加の関係にあり、脱硫初期には高いが、溶銑中の濃度の S 低下に伴って漸次減少する。これより現場操業においても脱硫の前期、中期、および後期と Mg 吹き込み量を漸次下げていくのが経済的に有利であるといえる。

(3) 減圧の効果をみるため、仮に雰囲気圧を 0.1 atm とすれば、気泡は膨張し反応界面積が増大するので、脱硫速度も増加する。

(4) Mg の粒径が 2 mm の場合の Fig. 6 と 4 mm の場合の Fig. 8 を比較すれば、前者の方が脱硫速度が著しく速い。これは小粒子の方が脱硫反応の界面積が増大し、かつ気泡の浴内滞留時間も、延長するからである。しかしあまり小さなサイズとすれば、Mg 粒は N_2 ガスにくるまれたままで浮上して浴面上へ逸出するといった反応効率上好ましくない事態が予想される。4・3 の設定条件の中で、ガス吹き込み流量と Mg 粒径を変えて (8) 式より粒の離脱距離を求めれば、Fig. 10 ようである。先に設定したガス流量 $3 \text{ Nm}^3/\text{min}$ は線速度にして約 200 m/sec であるので、径が 1 mm の Mg 粒なら約 10 mm 離脱するので問題ない。しかし径が 0.1 mm となると先にみたように界面エネルギー変化の効果も大となりガス・ジェットからの離脱がむづかしくなる。結局最適粒径は 0.1 から 1 mm の間にあると考えられるがそれは Mg 脱硫剤の価格、保管時の安全性などを勘案して決められるであろう。

(2) 現場実験との比較

以下本モデルの妥当性を示す工業規模の実験結果を述べる。不活性雰囲気下での Mg 脱硫が必須であるので、60 t 溶銑鍋に耐火物で被覆した蓋を設け、Ar ガスをパージして浴面上の雰囲気を不活性にした。平均径が 2 mm の金属 Mg 粒 (純度 95% 以上) はロータリー・フイーダを使用し、先の理論計算の設定と同じ逆 Y 型 2 孔ランス (黒鉛製) を使用して溶銑中に吹き込んだ。4 ヒートの実験結果を Table 4 に示す。脱硫処理により溶銑温度は約 20°C 低下する。溶銑中の S の拡散係数は 1400°C では $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とした。Table 4 には (33)、(34) 式からガス・ジェットの浸透深さを補正したランス浸漬率、 β および脱硫速度の理論値が実測値と一致するように決めた β 値を比較して示した。Fig. 9 には、2 例について理論式と実測値を対比して示した。これらより、実験結果は本モデルによりよく説明されており、本モデルの妥当性が結論づけられる。

6. 結 言

溶銑の Mg 吹き込みによる脱硫法について、ホット・モデルとコールド・モデルによる予備実験を行なった。これらの結果をもとに、工業的規模での脱硫反応速度を与える理論式を導出し、操作変数の影響を定量的に明らかにした。60 t 溶銑を対象に実施した現場実験結果は、本モデルにより比較的良好に説明された。

得られた結論を要約すれば以下のとおりである。

(1) Mg 粒吹き込み時の浴面を Ar などの不活性ガスに置換することは脱硫率向上に著しく効果がある。大気下の場合、いつたん生成した MgS の約 60% が酸化

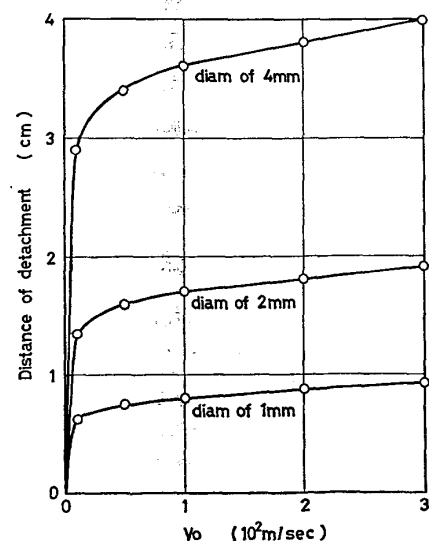


Fig. 10. Predicted distance of detachment of magnesium particles from jet front as a function of linear gas velocity.

Table 4. Plant-scale results of Mg desulfurization under inert atmosphere.

Heat No.	Heat size (t)	Temp. (°C)	Amount of Mg (kg/t)	Flow rate of N ₂ (Nm ³ /min)	Time of treatment (min)	Initial S (%)	Final S (%)	β actual	β predicted
1	60.5	1350	0.35	2.5	4.7	0.022	0.011	0.8	0.70
2	60.4	1350	0.33	2.6	5.3	0.023	0.010	0.8	0.78
3	62.1	1425	0.40	2.4	7.2	0.014	0.005	0.8	0.80
4	51.5	1310	0.68	2.0	11.3	0.048	0.007	1.0	1.0

され溶銑中に復硫した。

(2) 吹き込み ガスに N₂ ガスを使用すると Mg₃N₂ が生成し、ランス詰まりの一因となるようであるが、その量は少なく、脱硫反応の律速段階を考える上では無視できる。

(3) 固気流中の固体粒子がガスジェットからバルク液中へ離脱する距離を与える推定式を導き、コールド・モデルによりその妥当性を示した。たとえば 3Nm³/min の N₂ ガスとともに吹き込んだ径が 2 mm の Mg 粒はジェット先端から最大 18 mm 溶銑中へ飛び出す。

(4) 熱計算によれば、(3) の Mg 粒は、その後 0.01 sec 後には Mg 蒸気から成る気泡となり、浴中を浮上する。

(5) 脱硫反応の律速段階が気泡界面への S の拡散過程にあるものとして、脱硫反応速度の理論式を導出した。ガス浸漬率、 β は脱硫速度に著しい影響を与え、理想的には取鍋の底から Mg 気泡が浮上する条件で脱硫すべきである。雰囲気圧力を減圧にすれば気泡は膨張し反応界面積が増大するので、脱硫速度も増す。Mg 粒径を小さくすれば、界面積の増大と同時に Mg 気泡の浴内滞留時間が延長するので、脱硫速度は著しく増す。しかし小さ過ぎれば N₂ ガスからの離脱が不可能となり、反応効率は低下することになる。これらの結果、最適サイズは 0.1 から 1 mm の間にあるものと思われる。

文 献

- 1) 水野富行, 多賀雅之, 大井淳一, 佐藤光信, 長尾典昭: 鉄と鋼, 62 (1976), S82
- 2) 草川隆次, アルトウロ・ゴンザレス, レ・テェンティン: 鉄と鋼, 62 (1976), S83
- 3) M. C. ASHTON, R. K. BUHR, J. G. MAGNEY, and K. G. DAVIS: Ironmaking and Steelmaking

- (1975) No. 2, p. 111
- 4) I. G. POLOVCHENKO, et al.: Izvest. VUZov, Cher. Met., April 1964, p. 31
- 5) E. F. KURZINSKI: Iron and Steel Eng., (1976), April, p. 59
- 6) D. P. MALTLY: Special Conference on Desulfurization of Hot Metal, Tronto, Canada, (1975) April
- 7) 梨和 甫, 山口 進, 鷹野雅志, 岩見紀元: 住友金属, 27 (1975), p. 63
- 8) 杉田 宏, 足立隆彦, 山口 進, 永幡 勉, 辻田進: 鉄と鋼, 62 (1976), S530
- 9) N. A. VORONOVA, S. T. PLISKANOVSKII, A. F. SHEVCHENKO, M. L. LAVRENTÉV, and I Ya. EMEL'YANOV: Steel in USSR (1974), April, p. 261
- 10) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking, ed. by G. Derge, (1964), p. 678 [AIME]
- 11) T. A. ENGH, H. SANDBERG, A. HULTKVIST, and L. G. NORBERG: Scand. J Met., 1 (1972), p. 103
- 12) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), p. 192 [John Wiley & Sons.]
- 13) 日本化学会編: 化学便覧, 基礎編, (1975), p. 985 [丸善]
- 14) H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER: Conduction of Heat in Solids, 2nd ed., (1959), p. 102 [Oxford University Press]
- 15) 化学工学協会編: 化学工学便覧, (1975), p. 228, p. 35 [丸善]
- 16) J. SZEKELY and N. T. THEMELIS: Rate Phenomena in Process Metallurgy, (1970), p. 690 [John Wiley & Sons]
- 17) M. H. T. BAIRD and J. F. DAVIDSON: Chem. Eng. Sci. 17 (1962), p. 87
- 18) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 331
- 19) B. U. N. IGWE, S. RAMACHANDRON, and J. C. FULTON: Met. Trans., 4 (1973), p. 1887
- 20) N. B. VARGAFIK: 便覧, 気体と液体の熱物理的性質 (1972), p. 86 [日ソ通信社]