



機械攪拌式溶銑脱硫速度に及ぼす溶銑温度、 回転数の影響

菊池 直樹*・鍋島 誠司*・竹内 秀次*・山内 嵩*²・北野 嘉久*³・小倉 澄*⁴

Effect of Hot Metal Temperature and Rotation Speed on the Rate of Desulfurization Rate by Mechanical Stirring Process

Naoki KIKUCHI, Seiji NABESHIMA, Shuji TAKEUCHI, Takashi YAMAUCHI, Yoshihisa KITANO and Shigeru OGURA

Synopsis : The effect of hot metal temperature and rotation speed on the desulfurization rate in mechanical stirring process was investigated with laboratory scale (30 kg), pilot plant scale (4 ton) and commercial plant (270 ton) tests. The results obtained were summarized as follows.

- Desulfurization rate of the experiments started at 1250°C was 0.7 times lower, than that started at 1350°C.
 - Activation energy of the desulfurization rate was 43.9–143.9 kJ/mol. The observed rate of desulfurization was interpreted in terms of the rate controlled by sulfer transfer in hot metal and the entrainment of desulfurization flux into the hot metal.
 - Difference of the desulfurization rate between the experiments at 1250°C and at 1350°C was decreased by increasing the stirring energy in pilot plant scale tests.
 - In the commercial plant test, sulfer content could be reduced less than 0.001 wt% by high speed rotation (>120 rpm) in spite of low hot metal temperature below 1250°C.

Key words: desulfurization; hot metal pretreatment; mechanical stirring; flux

1. 緒言

厚板、ラインパイプ材に代表される極低硫鋼の生産量増加、他鋼材の低硫化要求により製鋼工程での脱硫負荷が増加している。脱硫負荷軽減による生産性向上、および溶製コスト低減を実現するためには溶銑段階での低硫化が必要である。

溶銑脱硫方法としてはトピードカー、溶銑鍋でのフラックス（CaO系¹⁾、ソーダ灰系²⁾、Mg系³⁾）インジェクション法、溶銑鍋での耐火物製羽根の回転による機械攪拌法⁴⁾に大別される。近年では脱硫剤の反応効率が高く、溶銑の強攪拌により低硫黄濃度域までの安定した処理が可能である機械攪拌式（以後インペラ脱硫と略記）が見直されている。

当社千葉、倉敷地区においては従来トピードカーでのCaO系脱硫剤ブラックスインジェクションによる溶銑脱硫処理¹⁾を実施していたが、2000年にインペラ脱硫設備を導入した^{5,6)}。Fig. 1に当社の溶銑予備処理のプロセスフローを示す。溶銑脱硫に先立ち、トピードカーでの溶銑脱りん処理を実施するため溶銑脱硫処理開始温度が低く、脱硫反応に対して不利である。

これまで 1350~1450°C と比較的高温領域での溶銑脱硫

反応速度に及ぼす溶銑温度の影響⁷⁾が報告されている。本研究では脱りん処理後溶銑を対象として 1250~1350°C の低温条件での温度依存性を明確にし、低温条件での攪拌力向上による脱硫反応速度向上策を提案することを目的とした。

2. 実験方法

Fig. 2に4ton低周波誘導溶解炉の模式図を示す。容器は内径0.92m×高さ1.44mであり、溶銑量4ton、溶銑深さは0.90mである。Table 1に実験条件を示す。インペラ搅拌用羽根は4枚であり、羽根径と溶銑鍋径の比を実機の条件⁴⁾と同一とした。回転数は幾何学的に相似な搅拌槽の混合状態の相似関係式である(1)式を用いて250rpmを基本とした⁸⁾。

回転数の影響を調査する実験では150~300 rpmで行った。浸漬深さ（羽根上端～溶銑静止湯面）は250 rpmにおいて中心の凹み深さが羽根上端に到達するように予備実験にて調整し、いずれの条件でも0.2 m一定とした。

脱硫剤は CaO-5%CaF₂ (平均粒度 0.15×10^{-3} m) を使用

平成 15 年 9 月 30 日受付 平成 15 年 12 月 26 日受理 (Received on Sep. 30, 2003; Accepted on Dec. 26, 2003)

* JFE スチール (株) スチール研究所 (Steel Research Lab., JFE Steel Corp., Kawasakiidori 1-chome Mizushima Kurashiki 712-8511)

* 2 JFE スチール (株) 東日本製鉄所 (千葉地区) (East Japan Works (Chiba), JFE Steel Corp.)

* 3 JFE スチール (株) 東日本製鉄所
 (千葉地区) (現: 経営企画部) (East Japan Works (Chiba), JFE Steel Corp., now Corporate Planning Dept., JFE Steel Corp.)

*4 JFE スチール（株）東日本製鉄所（京浜地区）(East Japan Works (Keihin), JFE Steel Corp.)

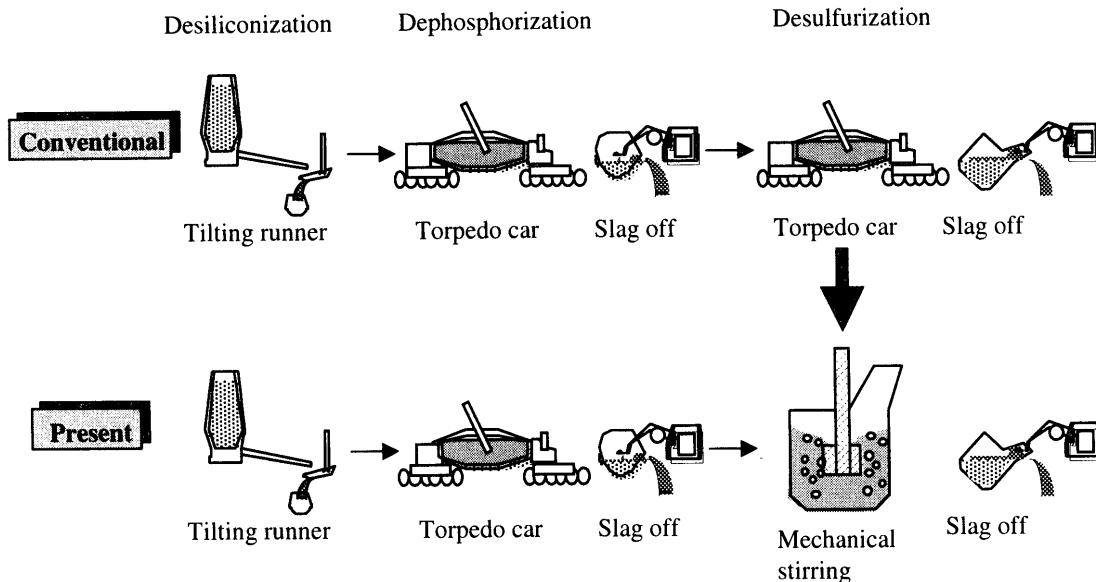


Fig. 1. Change of process flow of hot metal pretreatment.

Table 1. Experimental conditions of 4 ton-scale test.

Hot metal	Weight	4 ton
		1250, 1350°C
	Initial conditions	C/4.5, Si/Tr., Mn/0.15, P/0.050, S/0.030 (wt%)
Flux	Composition	CaO - 5%CaF ₂
	Weight	7.5 kg/t
	Rotation time	20 min

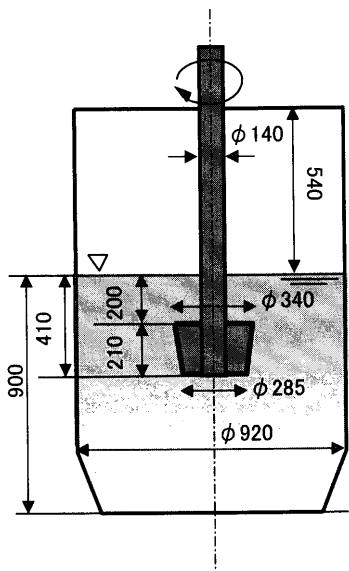


Fig. 2. Experimental apparatus of 4 ton-scale test.

し、添加量は7.5 kg/t一定とし、初期に目標の回転数到達後3分間にわたり10分割添加した。あらかじめ浴面上のスラグは完全に取除き、実験開始の溶銑温度は±3°Cで調整し、実験中は誘導攪拌なしの条件とした。処理中に適時メタルサンプリングより溶銑成分を分析し、脱硫速度を評価した。

一部小型溶解炉での実験も行ったが、この時のインペラ羽根による攪拌条件は4ton炉実験と同様に羽根形状、回転数、浸漬深さを決定した。

3. 実験結果

Fig. 3に実験開始温度1250, 1350°Cでの[S]の経時変化を示す。Fig. 3のデータを[S]_e=0と仮定し、1次反応として

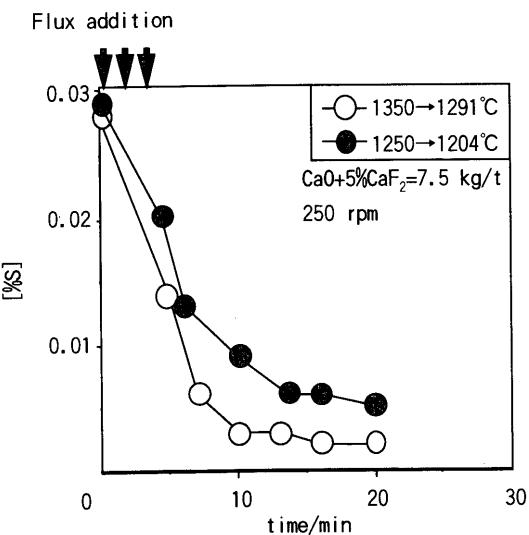


Fig. 3. Effect of hot metal temperature on desulfurization behavior.

整理した結果をFig. 4に示す。同図中太線区間のデータを回帰して得た傾きから見掛けの脱硫反応速度定数、 K_t 、を求めた。1250°Cでの K_t は1350°Cでの値に対し、0.7倍であった。次に1250, 1350°Cの条件において回転数を変化する実験を行った。Fig. 5に回転数と脱硫速度の関係を示

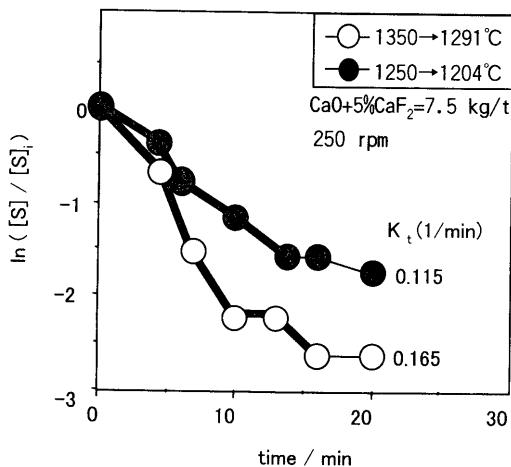


Fig. 4. Comparison of desulfurization rate.

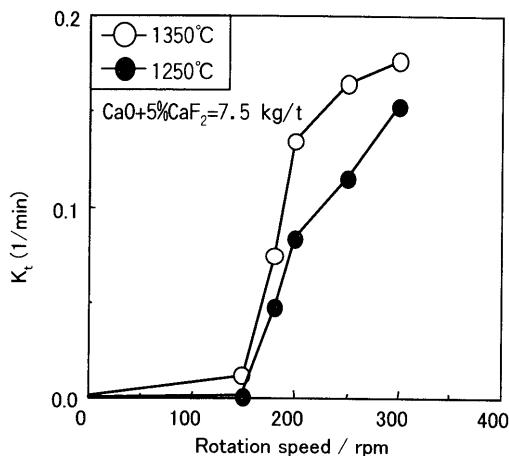


Fig. 5. Relation between rotation speed and desulfurization rate.

す。いずれの条件においても 180 rpm から脱硫速度が急激に増加する。炉内観察によると、回転数が 180 rpm を超えると添加した脱硫剤の溶銑中への巻込みが開始した。また 1350°C での脱硫速度はどの回転数においても 1250°C に対して大きい。

4. 考察

4.1 脱硫反応速度に及ぼす溶銑温度、回転数の影響

前章により得られた各条件での脱硫反応速度のアレニウスプロットを Fig. 6 に示した。図中には傾きより得られる活性化エネルギーの値を併記している。活性化エネルギーの値は 43.9~143.9 kJ/mol である。

インペラ脱硫反応の素過程¹は①~③と考えられる。

- ① 溶銑側硫黄の物質移動
- ② 反応界面における CaS 生成の化学反応
- ③ 反応生成物層中の硫黄あるいはカルシウムイオンの移動

中西ら⁷⁾は CaC₂ によるインペラ脱硫反応速度を解析し、

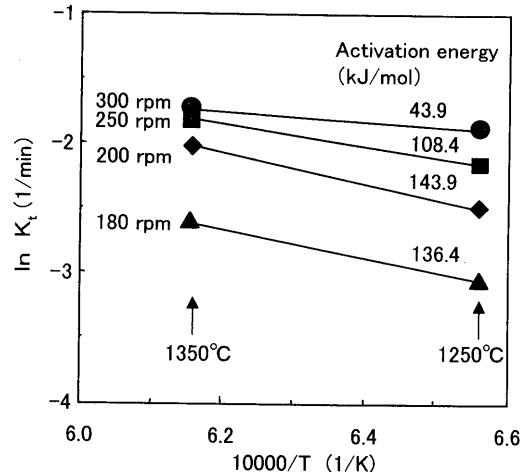


Fig. 6. Influence of hot metal temperature on desulfurization rate.

1350~1450°C における脱硫反応速度の温度依存性として活性化エネルギー 100.8 kJ/mol を得ている。律速過程については [S] レベルにより脱硫剤の反応効率が変化することから③は律速過程になり得ないとしている。また②に対しては活性化エネルギーの値が小さ過ぎるとし、①を律速過程とした場合の反応界面積、物質移動速度等の検証により①を律速過程と結論付けている。①に関連する物性値である溶融鉄の粘度の活性化エネルギーは 41.8 kJ/mol⁹⁾、溶融鉄の拡散は 41.8 kJ/mol⁹⁾であり本研究の活性化エネルギーに近い値である。

ここで活性化エネルギーに及ぼす回転数の影響に着目する。本研究ではフランクスが完全に溶銑中に巻込まれる高速回転条件 (250 rpm 以上) では 43.9~108.4 kJ/mol であり、溶銑の粘度、拡散の値に近い。一方、低速回転条件 (180, 200 rpm) では 136.4~143.9 kJ/mol と高い値を示す。高速回転条件では上添加されたフランクスが溶銑中に完全に巻込まれ、攪拌中は浴面にフランクスが観察されない。そのため溶銑側の物性により反応速度が支配されるのであろう。一方、低速回転条件 180 rpm で一部のフランクス巻込みが開始するが、250 rpm 以下ではフランクスが完全に巻込まれていない。この条件では溶銑中のフランクスの巻込みに関連した素過程が関与すると考えられる。例えばスラグの粘度の活性化エネルギー 209.2 kJ/mol¹⁰⁾、あるいは Popel *et al.*¹⁰⁾ の溶銑と溶融スラグの界面張力の測定値より算出した活性化エネルギー 104.2 kJ/mol に比較的近い値になっている。しかし CaO 系フランクスによる溶銑脱硫ではスラグの固相率が高く、上記のような溶融スラグでの物性値を使用するためには更なる検討が必要である。

しかし低温条件であっても溶銑脱硫反応速度は攪拌力(回転数) 増加により Fig. 5 に示したように促進されている。そこで脱硫反応速度を攪拌動力密度で評価した。なおインペラ脱硫における攪拌動力密度、 P 、は(2)~(7)式のように表される¹¹⁾。

$$N_n = (A/\text{Re}) + B \left\{ (10^3 + 1.2\text{Re}^{0.66}) / (10^3 + 3.2\text{Re}^{0.66}) \right\}^p$$

$$p = 1.1 + 4 \cdot (2b/D) - 2.5(d/D - 0.5)^2 - 7 \cdot (2b/D)^4 \dots \dots \dots \quad (6)$$

Fig. 7に攪拌動力密度と脱硫速度の関係を示す。攪拌動力密度の増加により低温条件と高温条件の差が減少する。

次に実機インペラ脱硫設備^{5,6)}にて脱硫反応速度を評価した。Fig. 8に処理後温度と処理後[S]の関係を示す。110 rpm以下の低速回転条件では溶銑温度低下により処理後[S]が高くなる傾向がある。しかし回転数の増加と共に処理後[S]濃度は低位となり、120 rpm以上では溶銑温度条件に拘らず処理後[S]は0.001 wt%まで安定して低下する。このように強攪拌可能なインペラ脱硫設備とすることにより低温溶銑の影響を最小限とし、高効率処理が可能である。

ここで強攪拌条件である実機での脱硫反応速度を中西ら⁷⁾と同様に実機での脱硫反応速度を溶銑側境膜内のS移動を律速過程とし、反応界面積、物質移動速度等について検証を行う。溶銑中を速度、 v 、で運動している半径、 r_e 、の球形粒子の表面近傍の[S]の物質移動係数、 k_L 、はBaird et al.¹²⁾により(8)式で与えられる。

D_s の拡散係数は川合ら¹³⁾による報告値を本実験温度に外挿し、 $2.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ とする。

一方、脱硫剤粒の半径, r_e , 密度, ρ_p , 使用量が w の時, 反応界面積, a , は(9)式で与えられる。

脱硫反応速度は(10)式で表され、脱硫反応速度定数は
[S]_o=0の場合(11)式で表される。

(8), (9), (11)式より

ここで実機での値として、溶銑量 = 270 t、密度 = 7200

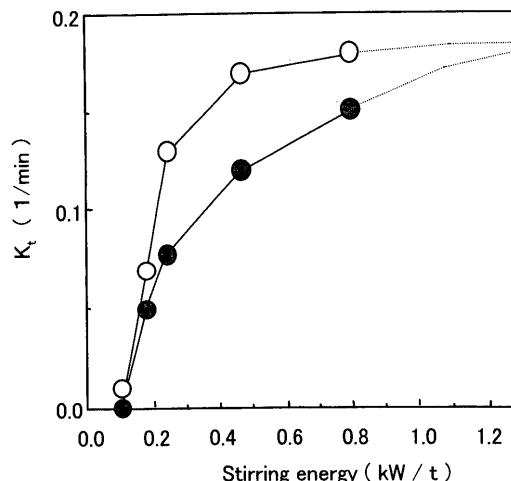


Fig. 7. Relation between stirring energy and desulfurization rate.

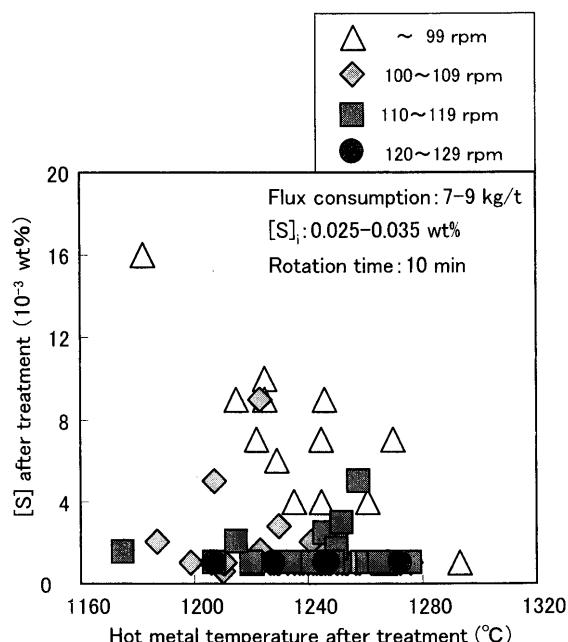


Fig. 8. Relation between hot metal temperature and sulfur content after desulfurization treatment (270-ton-scale test).

kg/m^3 , フラックス量 = 7.5 kg/t , 密度 = 2500 kg/m^3 , $K_r = 0.30 \text{ min}^{-1}$, $v = 0.04 \text{ m/s}$ (後述) を使用した。(12)式より計算すると $r_e = 2.2 \times 10^{-3} \text{ m}$ であった。得られた脱硫速度より、脱硫剤溶銑中均一分散を仮定して計算を行った結果、脱硫剤は直径 $4.4 \times 10^{-3} \text{ m}$ となり、添加しているフラックス径 (平均 $0.15 \times 10^{-3} \text{ m}$) より約 25000 個のフラックス粒が凝集し、溶銑中の擬似粒子が形成されることになる。実機にて脱硫処理後に浴面に観察される脱硫スラグ径は $3.0 \times 10^{-3} \sim 10.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ 程度であり、大略一致する。中西ら⁷⁾の同様の検証によると脱硫スラグの擬似粒子径は $13 \times 10^{-3} \text{ m}$ であるが、彼らのインペラ回転数が低い点を考慮すれば妥当なものである。また物質移動係数は $10.4 \times 10^{-3} \text{ m/min}$ となり、中西ら⁷⁾の $2.4 \times 10^{-3} \sim 11.5 \times 10^{-3}$

m/minとほぼ同等であった。

4・2 脱硫反応速度指標の検討

インペラ脱硫では回転数の増加により溶銑中の硫黄の拡散、溶銑中へのフラックスの巻込みを促進する。そこでインペラ羽根回転による吐出流により発生する溶銑表面から内部への鉛直方向下向き流速を検討する。この流速は溶銑表面に添加されたフラックスを溶銑中に巻込む流速であり、また容器内溶銑に働く鉛直方向の循環流の強さを表すものである。溶銑表面積（容器断面積）、 S 、幾何学的に算出されるインペラ羽根内部体積（羽根径、高さより決まる回転円柱体積より羽根体積を差し引いたもの）、 V_w 、インペラ回転数、 n 、により(13)式のように q/S で示される。ここで q はインペラ羽根から吐出する溶銑の体積流量である。

脱硫反応速度は種々の反応容器での結果について評価した。評価した30kg炉実験、4ton炉実験、実機での溶銑量、容器径をTable 2に示す。各容器での実験においてインペラ羽根形状は幾何学的相似であり、容器径に対する羽根径の比を一定とした。また静止湯面深さに対するインペラ羽根浸漬深さも容器径との比を一定とした。脱硫反応速度は(10)式で表され、 $[S]_e=0$ とすると見掛けの脱硫反応速度定数 K_t は(11)式となる。ここで(14)式のように各容器における体積、断面積を補正した ak_L/S を脱硫反応速度として評価する。

Fig. 9に結果を示す。各容器での脱硫速度を整理可能であることがわかる。Fig. 9の関係より(15)式が得られる。

このように q/S は溶銑脱硫反応速度に対し大きな影響を及ぼす。ここで浴面からインペラ羽根に向かう流速を表すと考えられる q/S を溶銑中での固体脱硫剤の流速, v , と仮定する。前節の(8), (12)式で使用した実機での流速, v , はこの仮定に基づき実機における q/S を使用したものである。次にこの仮定を用い、物質移動速度と流速の関係について考察する。インペラ脱硫では脱硫剤が固体状態であり液滴を固体球とみなして検討されている液滴外側境膜物質移動係数を用いて考察できる。この時、物質移動速度と流速の間には無次元数を用いていくつかの関係式が報告されている¹⁴⁾。Hixson, Bauum¹⁵⁾は機械攪拌により固体粒子を液中に懸濁させる場合の物質移動について報告している。彼らは各種液体中に機械攪拌により各種固体を混合させ、その溶解速度からプロペラ使用、 $Re=3300\sim330000$ の領域

Table 2. Hot metal weight and diameter of various reactors.

Weight of hot metal (t)	0.015	4.0	270
Diameter of Reactors (m)	0.024	0.90	4.0

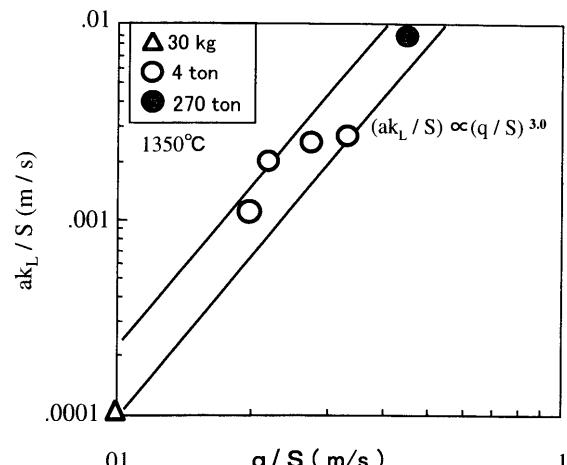


Fig. 9. Relation between a/S and ak_1/S .

で(16)式を得ている。(16)式中の無次元数はそれぞれ(17)~(19)式のように示さる。本研究での Re は 10^6 のオーダーであり、フラックスが溶銑中に巻込まれた懸濁状態であるため、完全懸濁条件で得られた(16)式は本研究のフラックス巻込み条件での解析に適用可能と考えられる。

(16)式に(17)~(19)式を代入すると(20)式が得られる。一方(13)式に前節で仮定した $v = q/S$ を代入すると(21)式が得られる。(20)式に(21)式を代入すると(22)式の第1式となる。ここで $Re > 10^6$ の強攪拌条件においては溶銑粘度などの物理性値の温度依存性が十分小さいものと考え、溶銑の粘性係数、 μ 、比重、 ρ 、溶銑中硫黄の拡散係数、 D^* 、は一定とした。また V_w/S は各反応容器で一定であるので(22)式の第2式が得られる。

$$k_c \equiv 0.043 \cdot \rho^{1.5} \cdot (D^*)^{0.5} \cdot \mu^{-0.5} \cdot (S/V_{\text{c}}/60) \cdot d \cdot v \approx d \cdot v^{1.0} \quad \dots \dots \quad (22)$$

ここで E, F を定数とし, $v = q/S$ の仮定, (15), (22)式より(23)式が得られる

各反応容器で d/S は一定であるので、(23)式の第2式、およ

び第4式より(24)式のように表せる。

この関係は幾何学的に相似である反応容器に適用できるので、ここで反応界面積に関して検証を行う。Fig. 9において実機の $q/S (=v)$ は 30 kg 炉実験でのそれに対して約 4 倍である。 a は擬似粒子径の 2 乗に比例するので、(22) 式より 30 kg 炉実験のスラグ擬似粒子径は実機スラグの約 4 倍となるはずである。実機でのスラグ粒径は $3.0 \times 10^{-3} \sim 10.0 \times 10^{-3}$ m (計算値は 4.4×10^{-3} m) であり、30 kg 炉実験で得られた脱硫後のスラグ粒径は $10 \times 10^{-3} \sim 20 \times 10^{-3}$ m であった。30 kg 炉実験でのスラグ粒径は実機計算値の大略 4 倍であり、上記計算結果と一致する。

加藤ら¹⁵⁾は水-流動パラフィン系の実験で流動パラフィンが水中に顕著している状態で水-流動パラフィン間の容量係数がガス流量の3乗に比例すると報告している。石田ら¹⁶⁾は2.5ton炉を用いた溶銑脱硫実験において溶銑中へのトップスラグの巻込みが顕著となる攪拌動力密度450W/m³以上の条件において、脱硫反応速度がガス流量の2.1乗に比例すると報告している。このようにスラグ巻込みが進行している条件において、反応速度はガス流量に対して大きな依存性を示す。本研究では攪拌流速 v （浴面より羽根部へ巻込まれる時の下向きの流速）向上により、脱硫速度は v の3.0乗に比例して大きくなつた。このとき物質移動速度が v の1.0乗、反応界面積が v の2.0乗に比例して大きくなるものと推察された。本研究での v は容器内の循環流（溶銑の攪拌）促進に寄与し、溶銑中Sの拡散（物質移動）速度增加に寄与すると同時に、溶銑中へのフラックス巻込みにより反応界面積増加にも寄与すると推察される。

5. 結言

30 kg 炉実験、4 ton 炉実験、実機実験により機械攪拌式溶銑脱硫反応速度に及ぼす溶銑温度、回転数の影響を調査した。得られた結論は以下の通りである。

(1) 脱硫反応は1次反応式で整理され、溶銑温度1250°C開始条件での脱硫反応速度定数は1350°C開始に対して約0.7倍である。

(2) 脱硫速度の活性化エネルギーは41.8~143.9 kJ/molであり、高速回転条件では溶銑側Sの物質移動、低速回転条件では溶銑中へのフラックス巻込みが律速過程と推察される。

(3) 実機インペラ脱硫処理において低温条件においても高速回転条件にすることにより安定的に処理後 $[S] = 0.001 \text{ wt\%}$ が得られる。

(4) 実機での脱硫反応速度定数は 0.3 min^{-1} であり、溶

銑側境膜内のS物質移動律速を仮定した場合、物質移動係数 11.2×10^{-3} m/min、均一分散するフラックス擬似粒子径として 4.4×10^{-3} mと見積もられた。

(5) 脱硫反応速度を表す指標として反応容器断面積, S , インペラ羽根からの体積流量, q , により構成される q/S を提案した。この指標は溶銑表面からインペラ羽根に向かう流速を表すと考えられ、脱硫速度は q/S の 3.0 乗に比例する。この時溶銑側の物質移動係数は q/S の 1.0 乗、反応界面積は 2.0 乗に比例すると推察された。

記 号

$[S]$: 鋼中 S 濃度
$[S]_e$: 平衡 S 濃度
$[S]_i$: 初期 S 濃度
a	: 脱硫反応での反応界面積 (m^2)
A	: 定数 (-)
b	: 羽根幅 (m)
B	: 定数 (-)
d	: 羽根径 (m)
D	: 容器径 (m)
D_s	: 溶銑中硫黄の拡散係数 (m^2/s)
D^*	: 拡散係数 (m^2/s)
E	: 定数 (-)
F	: 定数 (-)
g	: 重力加速度 (m/s^2)
k_L	: 溶銑側の物質移動係数 (m/s)
K_t	: 反応速度定数 (1/min)
n	: 回転数 (1/s)
N_p	: 動力数 (-)
p	: 定数 (-)
P	: 搪拌動力 (kg m/s)
q	: インペラ羽根からの体積流量 (m^3/s)
r_e	: 脱硫剤粒半径 (m)
S	: 容器断面積 (m^2)
t	: 時間 (min)
v	: 溶銑中での粒子の流速 (m/s)
V	: 溶銑体積 (m^3)
V_w	: 羽根内部の空間体積 (m^3)
w	: フラックス量 (kg)
Z	: 沈深さ (m)
θ	: 羽根のねじれ角 (rad)
ρ	: 密度 (kg/m^3)
ρ_p	: 脱硫剤密度 (kg/m^3)
μ	: 粘性係数 (Pa·s)
Sc	: シュミット数
Sh	: シャーウッド数
Re	: レイノルズ数

文 献

- 1) Y.Hara, M.Ozawa, Y.Habu, S.Yamada and F.Sudo: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 32.
 - 2) M.Anesaki, Y.Shirota and H.Ueki: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), S958.
 - 3) A.Aoyagi, H.Okuda, S.Takada, S.Oomiya, Y.Ueshima and R.Nagai: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 221.
 - 4) N.Kurikawa, S.Matsu, H.Jouguchi, K.Yamada and Y.Watanabe: *Sumitomo Met.*, **45** (1993) No. 3, 52.
 - 5) T.Yamauchi, Y.Kitano, T.Kamiyama, S.Ogura and N.Kikuchi: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 875.
 - 6) T.Kamiyama, T.Yamauchi, Y.Kitano, T.Kuroki and M.Miyahara: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 874.
 - 7) K.Nakanishi, N.Bessho, Y.Takata, A.Ejima, M.Kuga, J.Katsuki and M.Kawana: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 1529.
 - 8) T.Takaoka, Y.Kikuchi and K.Yamada: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 141.

- 9) 川合保治：第3版鉄鋼便覧I，日本鉄鋼協会編，丸善，東京，(1981), 38.
- 10) S.I.Popel, O.A.Esin and P.V.Geld: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **74** (1950) No. 6, 1097.
- 11) 大島榮次：化学工学便覧改訂五版，化学工学協会，東京，(1988), 896.
- 12) M.Baird and J.Davidson: *Chem. Eng. Sci.*, **19** (1962), 87.
- 13) 井上道雄，森 一美：溶鉄・溶滓の物性値便覧，斎藤恒三編，日本鉄鋼協会，東京，(1971), 103.
- 14) 山口 巍：別冊化学工業，混合および攪拌—理論から運転—まで，化学工業社，Vol. 11, No. 3, (1967), 40.
- 15) A.W.Hixson and S.H.Crowell: *Ind. Eng. Chem.*, **33** (1941), 478.
- 16) Y.Kato, K.Nakanishi, T.Nozaki and T.Emi: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1307.
- 17) J.Ishida, K.Yamaguchi, S.Sugiura, S.Yamano, S.Hayakawa and N.Demukai: *Denki Seiko*, **52** (1981), 2.