



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	機械攪拌式脱硫法による溶銑脱硫反応の高効率化に関する研究
Author(s)	中井, 由枝
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第7203号
Issue Date	2024-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.r7203
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91799
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshie_NAKAI.pdf



機械攪拌式脱硫法による
溶銑脱硫反応の高効率化に関する研究

中井 由枝

「機械攪拌式脱硫法による溶銑脱硫反応の高効率化に関する研究」

第1章 序論

1. 1 はじめに	1
1. 2 溶銑予備処理プロセスの推移	5
1. 3 脱硫処理プロセス	6
1. 4 溶銑脱硫プロセス	9
1. 5 機械攪拌式溶銑脱硫法とその課題	11
1. 6 溶銑脱硫処理における脱硫スラグのFレス化	13
1. 7 脱硫スラグ発生量低減のニーズ	15
1. 8 本研究の目的および構成	18
参考文献	21

第2章 機械攪拌式溶銑脱硫におけるフラックス分散挙動

2. 1 緒言	25
2. 2 実験方法	26
2. 2. 1 水モデル実験	26
2. 2. 2 小型溶解炉実験	27
2. 3 実験結果	29
2. 3. 1 インペラー攪拌における粒子分散挙動	29
2. 3. 2 小型溶解炉実験における粒子分散と脱硫挙動の関係	33
2. 4 考察	34
2. 4. 1 インペラー回転数と渦形状の関係	34
2. 4. 2 渦形状と脱硫挙動	37
2. 4. 3 攪拌動力と脱硫速度定数の関係	38
2. 4. 4 溶銑中の分散粒子径の評価	40
2. 5 結言	41
参考文献	42

第3章 機械攪拌式溶銑脱硫におけるフラックス凝集挙動	43
3. 1 緒言	43
3. 2 実験方法	44
3. 3 実験結果	46
3. 3. 1 脱硫速度	46
3. 3. 2 凝集スラグ粒径の変化	50
3. 4 考察	51
3. 4. 1 凝集モデル	51
3. 4. 2 スラグ凝集径の推定	53
3. 4. 3 脱硫速度の評価	57
3. 4. 4 凝集速度定数の評価	60
3. 4. 5 インペラー回転数が凝集粒子径へ及ぼす影響	61
3. 5 結言	63
参考文献	64

第4章 フラックス投射法による脱硫効率向上	65
4. 1 緒言	65
4. 2 脱硫剤添加方法の影響	66
4. 2. 1 実験方法	66
4. 2. 1. 1 水モデル実験	66
4. 2. 1. 2 溶銑脱硫実験	67
4. 2. 2 実験結果	70
4. 2. 2. 1 水モデル実験	70
4. 2. 2. 2 溶銑脱硫実験	71
4. 2. 3 考察	74
4. 2. 3. 1 凝集粒子径の推定	74
4. 2. 3. 2 凝集粒径を考慮した脱硫挙動	79
4. 2. 3. 3 投射添加による脱硫促進のメカニズム	84

4. 3 粉体投射における粉体の溶銑浸入条件	86
4. 3. 1 実験方法	86
4. 3. 2 粉体投射における多孔噴流および粉体挙動	86
4. 3. 3 考察	90
4. 3. 3. 1 粉体投射時の粉体速度モデル	90
4. 3. 3. 2 単孔での粉体投射挙動	92
4. 3. 3. 3 石灰粒子の溶鉄内侵入条件	95
4. 4 実機溶銑脱硫設備における試験	98
4. 5 結言	100
参考文献	102

第5章 ドロマイトフラックスによるFレス溶銑脱硫	103
5. 1 緒言	103
5. 2 実験方法	104
5. 2. 1 Al-CaO-MgO ペレットの熱処理実験	104
5. 2. 2 小型溶解炉実験	105
5. 3 実験結果と考察	107
5. 3. 1 Mg ガス発生挙動	107
5. 3. 2 溶銑脱硫実験	109
5. 3. 2. 1 脱硫挙動	109
5. 3. 2. 2 石灰効率における Al およびフラックス原単位の影響	112
5. 3. 2. 3 脱硫スラグ中の S 分布	114
5. 4 ドロマイトフラックスによる脱硫メカニズム	116
5. 4. 1 Mg ガス生成における CaO の効果	116
5. 4. 2 ドロマイトの効果	116
5. 4. 3 ドロマイト脱硫のメカニズム	118
5. 5 実機試験	120
5. 6 結言	123
参考文献	124

第6章 機械攪拌式溶銑脱硫法におけるスラグリサイクル	127
6. 1 緒言	127
6. 2 脱硫スラグのリサイクル使用能力	127
6. 2. 1 実験方法	127
6. 2. 2 実験結果	129
6. 2. 3 考察	133
6. 3 スラグリサイクルプロセスのシミュレーション	137
6. 4 スラグリサイクル実験	142
6. 4. 1 実験方法	142
6. 4. 2 結果と考察	143
6. 5 結言	146
参考文献	147
 第7章 結言	 149
 本研究に関連した研究発表一覧	 151
 謝辞	 153

第1章 序論

1.1 はじめに

日本における製鋼工程において、1957年八幡製鉄所に50tの純酸素上吹き転炉（LD（Linz-Donawitz）転炉）が導入され、1960年前後には、海岸立地型の『高炉－LD転炉－ストリップミル』による大量高能率生産方式の、いわゆる臨海一貫製鉄所の原型が確立された。1972年までの粗鋼生産量の増大時期に、この高炉一貫製鉄所では、連続 casting とあわせて、転炉法は炉容拡大、上吹きランスの多孔化、排ガス処理能力拡大などにより生産能力を増強して急速な発展を遂げた。さらに、この時代には、溶銑脱硫や二次精錬工程における真空脱ガスなどの炉外精錬による転炉機能の分割が始まった。

1973年の第一次オイルショック以降は、省資源、省エネルギーを目的とした新鋼材や新機能鋼材の開発が強く望まれるようになった。使用環境の苛酷化、材料特性安定化、および、加工工程の簡素化などが要求され、それに応える品質への要求が高まった。鋼材の品質への要求特性のひとつに、材料の高特性化、安定化があげられるが、そのためには鋼中不純物の低減が重要な課題のひとつとなる。製品の用途に応じて、低減が必要な元素は異なるが、炭素、硫黄、りん、酸素、窒素、水素などが代表的な元素である。鉄は、鉄鉱石を原料とし、鉄鉱石中の酸化鉄を石炭（炭素）で還元して溶製されるものであり、この還元反応は、高炉の中で行われ、還元された溶鉄（溶銑）が高炉から出銑される。鉄鉱石は様々な酸化物の混合物として自然界に存在しており、溶銑中には鉄鉱石や石炭に含まれる珪素、りん、硫黄、炭素などの成分が含まれている。溶銑中の成分は、各高炉の原料、操業条件などの影響によって異なるが、平均的には **Table 1.1** に示すような組成である¹⁾。さらに、転炉では、大量の酸素を供給して溶銑中の炭素を除去するため、溶鋼中には酸素、窒素、水素などのガス成分が含まれている。

Table 1.1 製鋼溶銑の組成 (mass %) ¹⁾

C	Si	Mn	P	S	Ti
4.8	0.45	0.27	0.11	0.023	0.04

これらの不純物の鋼中での存在形態と機械的性質の関係について、**Table 1.2** のようにまとめられている²⁾。硫黄（S）や酸素（O）は、鋼中への固溶量が小さく、硫化物や酸化物といった非金属介在物を形成することで、孔食の起点となり延性、低温靱性、疲労強度に悪影響を及ぼす。

鋼材の高性能化を図る上で、このような不純物元素の含有量を低下させることが有効であるが、製品の用途によって、低減が必要とされる不純物元素は異なる。**Table 1.3** に製品毎に求められる高純度化の要求例を示す³⁾。

Table 1.2 不純物の存在形態と機械的性質との関連²⁾

不純物	存在形態	機械的性質との関連
S、O	介在物 (硫化物、酸化物)	(イ) 延性 シャルピー衝撃性、異方性 成形性（伸び、絞り、曲げ性） 冷鍛性、伸線性 (ロ) 低温靱性 (ハ) 疲労強度
C、N	固溶	固溶強化、焼入れ性
	転位の固着	歪時効（強化、延靱性低下）
	パーライト・セメンタイト	分散強化、延性低下
	炭、窒化物	(イ) 析出、細粒強化、靱性向上 (ロ) 粒界析出脆化
P	固溶	(イ) 固溶強化、焼入れ性向上 (ロ) 焼戻し脆性 (ハ) セパレーション、二次加工脆化

Table 1.3 品種別高純度化要求レベル ³⁾

製品	用途	鋼種	要求品質特性	高純度化元素及び必要濃度 (ppm)						
				C	N	O	P	S	H	その他
薄板	超深絞り用薄鋼板	極低 C-Al キルド鋼	加工性 ($r \geq 1.8 \sim 2.0$)	≤ 20	≤ 20		≤ 50	≤ 30		
	ほうろう用冷延鋼板	極低 C 鋼	深絞り性	≤ 30						
	高級電磁鋼板	珪素鋼	鉄損					≤ 15		
厚板	耐サワーガス用鋼	X-52~70 級低合金鋼	耐水素誘起割れ				≤ 50	≤ 10	≤ 2	
	低温用鋼	9%Ni 鋼	耐低温脆性				≤ 30	≤ 10		
	耐ラメラティアー鋼	構造物ハイテン	耐ラメラティアー鋼					≤ 10	≤ 2	
継ぎ目無鋼管	レール材	軸受鋼 (SUJ-2)	転動疲労寿命			T.[O] ≤ 10				Ti ≤ 20
	クリーンパイプ	ステンレス鋼	電解エッチング時の内表面肌荒れ		≤ 50	T.[O] ≤ 20				
棒鋼	軸受け、レール材	軸受鋼 (SUJ-2)	転動疲労特性			T.[O] ≤ 10				Ti ≤ 15
	肌焼き鋼	SCM432, 420 等	疲労特性、寿命			T.[O] ≤ 15	≤ 50	≤ 50		
線材	タイヤコード	SWRH72, 82A	伸線・より線時の破断疲労特性			≤ 30				
	バネ鋼	SWRS, Si-Cr 鋼	疲労特性、へたり性							

ここで、T.[O]（トータル酸素）とは、溶鋼中に存在する酸素量の総和であり、溶鋼中に溶存している酸素量と、酸化物（主に Al_2O_3 ）として存在している酸化物中の酸素量の総和である。溶鋼中の溶存酸素量は、数 ppm 程度であるため、ほとんどが酸化物中の酸素量とみることができ、溶鋼中に存在する Al_2O_3 系介在物量の指標となっている。 Al_2O_3 系介在物は、鋼板中に存在することにより、熱延、および、冷延時に割れの起点となってしまう。なお、本論文中において、[i]は、溶鉄中成分 i の濃度（mass %）である。

薄板製品の場合、用途が自動車鋼板、家庭電器製品、缶用材料といったものであり、加工性が重要となる。そのため、C、N、P、S の低減が必要となるが、特に C、N の低減が必須である。厚板製品の場合、耐サワーガス用鋼、低温用鋼等に代表されるように、厳しい条件下での使用環境に耐えうる材料が必要となり、S、P、H 低減への要望が高い。また、棒鋼製品では、軸受鋼に用いられる場合の寿命が課題となり、耐磨耗性改善のため、T.O の低減（介在物量の低減）が求められる。

このように、製品により高純度化・高纯净化の要求は様々であり、溶銑および溶鋼中の不純物をより効率よく、かつ、極限まで低下させる必要性が高まった。製鋼プロセスもこの多様性に応えるべく、Figure 1.1 に示すように、溶銑予備処理、複合吹錬転炉、二次精錬、連

続 casting と、真空処理などの炉外精錬と予備処理精錬による精錬機能の分化が進められ、鋼の高純度化、高浄化技術が発展してきた⁴⁾。

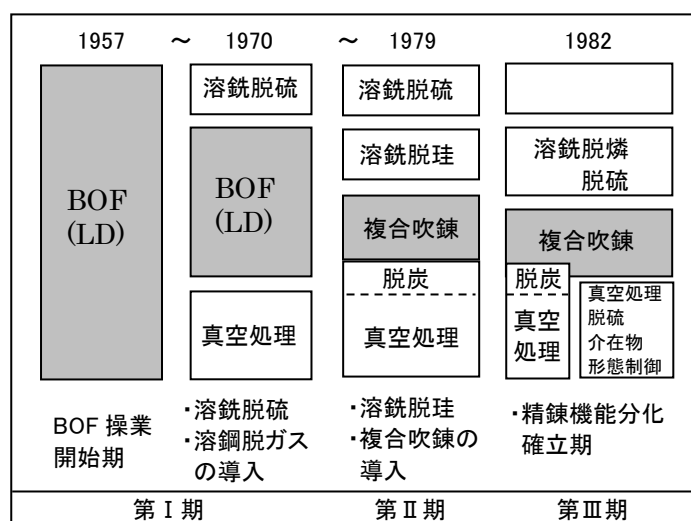


Figure 1.1 精錬機能分化の進展⁴⁾

ここで、複合吹錬の前工程で行われる溶銑脱珪、脱磷、脱硫処理を溶銑予備処理とよぶ。脱珪、脱磷精錬は、脱炭反応と同じく酸化反応であり、各成分の酸化されやすさの違いから、珪素（脱珪反応）、磷（脱磷反応）、炭素（脱炭反応）の順に溶銑中から除去される。よって、すべての反応を転炉内で行う場合には、副原料である石灰の使用量が多くなるのみならず、長時間の処理が必要となり、処理効率の低下を招く。転炉での脱炭処理前に、脱珪、脱磷処理を行うことにより、転炉での脱炭処理をより効率的に行うことが可能となる。また、脱硫反応は、唯一、還元反応であり、詳細は後述するが、高温で炭素飽和状態である溶銑段階での処理が脱硫反応には有利となる。このような観点から、脱珪、脱磷、脱硫処理は転炉での脱炭処理の前の予備処理として実施されることとなり、溶銑中に含まれる Si、P、S などの不純物を要求されるレベルまで除去し、低りん鋼や低硫鋼といった高純度鋼の量産を安定的に行うべく、最も精錬効率が高い方法、プロセス、容器形状を選択しながら開発が行われ、製鋼工程における鋼の高級化に寄与してきたものである。

1. 2 溶銑予備処理プロセスの推移

溶銑予備処理プロセスの歴史において、1950 年代後半から 1960 年代にかけて、ラインパイプ用鋼材の開発に伴い、低りん化、低硫化のニーズが高まり、まず、主要元素の精錬反応のうち還元反応である脱硫処理を分離させるための開発が行われた。脱硫処理は、脱硫剤と溶銑との混合、攪拌をいかに効率良く行うかが重要となり、攪拌方式として揺動取鍋法^{5, 6)}、機械攪拌式溶銑脱硫法 (Kanbara Reactor = KR 法)⁷⁾ などの溶銑脱硫処理が実用化された。その後、加工性や表面性状の問題から普通鋼に対する低硫化の要求も高まり、大量脱硫処理を目的として、バブリング法、インジェクション脱硫法⁸⁾ が開発された。脱硫剤としては、おもにカルシウムカーバイド (CaC_2)、 CaCN_2 、 CaO 、ソーダ灰などが使用されていたが、1970 年代前半には Mg 系フラックスを用いた脱硫法の開発・導入も進んだ。

1970 年代以降、省資源、省エネルギー化が求められ、鋼材の品質要求への対応だけでなく、鉄鋼製造プロセス全体の高効率化が求められるようになり、脱硫、脱りんの同時処理が主流となった⁹⁻⁶⁾。

1990 年代後半になると、厳しい経済環境下におけるコスト競争力の向上と、鉄鋼需要の拡大による高生産への要求に対応する高効率精錬技術が必要となり、更には環境規制の強化への対応も余儀なくされ、溶銑処理プロセスの再構築が行われた。これまで適切なフラックスと酸素分圧の選定により同時脱りん、脱硫処理が行われてきたが、より効率的な処理を行うため、再び脱硫処理の工程分離が進行し、脱りん処理の改善による更なる精錬効率化が進んだ。また、処理時間短縮やスクラップ等の冷鉄源使用量の拡大による生産性の向上を図ると同時に、精錬反応効率化、スラグリサイクル推進による発生スラグ量の低減に関する技術開発が進められた¹⁷⁻¹⁹⁾。

脱硫処理では、KR 法の精錬効率の高さが見直され、多くの製鉄所で KR 法の新規導入や増強が行われた。このような機械攪拌式溶銑脱硫法は、最近の低硫化、極低硫鋼化ニーズの高まりに伴い、低硫鋼、極低硫鋼溶製プロセスのひとつとして、わが国をはじめ、北アメリカやヨーロッパ、中国、韓国などの製鉄所にて広く採用されている。

1. 3 脱硫処理プロセス

溶銑中の S は、高炉装入原料である鉄鉱石、コークスに由来するので、特にコークス中の S 含有量および高炉操業方式によって含有量はかなり異なる。高炉から出銑される溶銑中の S 濃度を低下させるには、造滓材の増加、生産性の低下などによる製銑コストの増加をきたす。さらに、近年、製銑工程でのコスト削減の観点から、安価原料の使用が進められており、高炉から出銑される溶銑中の S 濃度は増加する傾向にある。

一方で、鋼の品質に対する要求は高度化し、低硫鋼や極低硫鋼の要求もますます増加する傾向にある。**Table 1.2** で示したように量産高級鋼での要求特性の過酷化、極低硫鋼溶製に対する要求は、特に厚板、パイプで顕著である。この代表的な事例として、大内が、極低硫鋼や極低炭素系炭素系高張力鋼などの開発の起因となってきた高張力ラインパイプ用鋼での要求特性の変遷を **Figure 1.2** のようにまとめている²⁾。1960 年代後半、低温用鋼や大入熱用鋼に対して要求された $[S] \leq 50\text{ppm}$ というレベルから、1970 年代には、ラインパイプ用鋼に対して $[S] \leq 20\text{ppm}$ との要求がなされ、日本における厚板鋼板に対する要求は一挙に低硫化した。さらに、1970 年代後半には、耐 HIC（耐水素誘起割れ）鋼に対するニーズから、 $[S] \leq 10\text{ppm}$ を達成する技術が確立された。

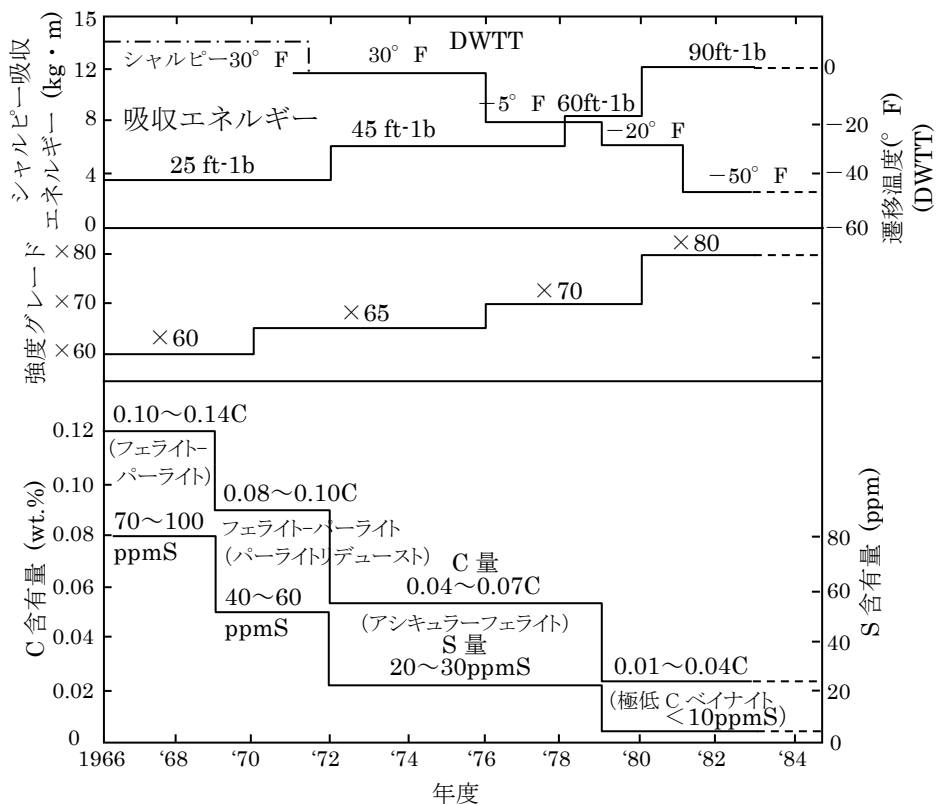


Figure 1.2 高張力ラインパイプ用鋼の要求特性及びそれに伴う低 C、低 S 化の推移²⁾

このように製鋼工程における到達 S のレベルは、約 20 年の間に 100ppm から 10ppm 以下まで低減されてきた。これは、製品の低硫化のニーズに対応し、製鋼工程におけるプロセス技術の進歩や、これを定量評価する分析技術が進歩したことによると考えられる。このように現状において、製品側からの低硫化、極低硫化の要求に、製鋼工程の技術はほぼ応えられているというものの、高速安定溶製、高効率処理、処理コストダウンに対する課題は多い。

製鋼工程における脱硫処理プロセスは、転炉での脱炭処理の前、溶銑段階で行われる溶銑脱硫処理と二次精錬で行われる溶鋼脱硫処理との 2 つにわけられる。一般的に溶銑脱硫処理では、高炉出銑時に数百 ppm 存在している溶銑中[S]を 30ppm 以下レベルまで脱硫しており、溶鋼脱硫処理は、転炉出鋼後の溶鋼に残存している溶鋼中[S]を数十 ppm から 30ppm 以下(極低硫の場合は、数 ppm レベルまで)まで低減している。

脱硫反応のスラグ-メタルにおける平衡関係は、一般的にイオン論的に (1.1) 式で表される。



この反応の平衡定数を K_s とすれば、スラグ-メタル間平衡で定義されるスラグのサルファイドキャパシティ C_s は、(1.2) 式で示される。

$$C_s \equiv \frac{(\text{S}^{2-}) \cdot a_o}{a_s} = K_s \frac{a_{\text{O}^{2-}}}{f_{\text{S}^{2-}}} \quad (1.2)$$

ここで、(i) : スラグ中成分 i の濃度 (mass%)、 a_i : 成分 i の活量、 f_i : 成分 i の活量係数、である。

溶銑の脱硫で一般的に用いられる CaO 系脱硫剤では、添加剤として添加された Al_2O_3 、 SiO_2 などの成分により生成する $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系相スラグや CaO-SiO_2 系相などのスラグ液相部分の CaO 濃度を高めて、スラグ中の酸素イオン活量 $a_{\text{O}^{2-}}$ を大きくすることにより、 C_s が高いスラグとなる。

また、溶銑中の S の活量 a_s は、(1.3) 式で示されることから、硫黄のスラグ-メタル間分配比 L_s は、サルファイドキャパシティを用いると式 (1.4) のように表すことができる。

$$a_s = f_s [\text{S}] \quad (1.3)$$

$$L_s = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} = C_s \frac{f_s}{a_o} \quad (1.4)$$

ここで、 $[i]$ ：溶鉄中成分 i の濃度 (mass%)、である。

これらの関係から、低硫化のためには、①サルファイドキャパシティの高いスラグを用いる、②溶銑の酸素活量 a_o を低くする、③硫黄の活量係数 f_s を大きくする、ことが重要となる。よって、酸素活量を低くする観点からは、炭素飽和となっている溶銑段階での脱硫処理が、酸化精錬炉である転炉よりも、脱硫反応には有利であり、溶銑脱硫処理が予備処理プロセスとして分化してきた。

さらに、硫黄の活量係数に及ぼす成分元素の影響を **Figure1.3** に示す。溶銑段階では、C、Si、P の濃度が高いため、硫黄の活量は溶鋼中よりも大きくなり、溶銑の方が溶鋼よりも 3～4 倍脱硫しやすいことになる。溶鋼と比較して溶銑の方が温度は低いいため、同一組成のスラグを用いた場合にサルファイドキャパシティは半分程度になってしまうが、それでも溶銑段階での脱硫の方が有利といえる。

以上のように、溶銑は、炭素飽和であるため酸素活量が低いこと、溶銑中の成分元素の濃度が高いことにより硫黄の活量係数が大きいこと、から、溶銑段階での脱硫は、転炉内での脱硫や溶鋼段階での脱硫よりもはるかに有利であるため、転炉外で脱硫する予備処理技術として重要なプロセスとなっている。

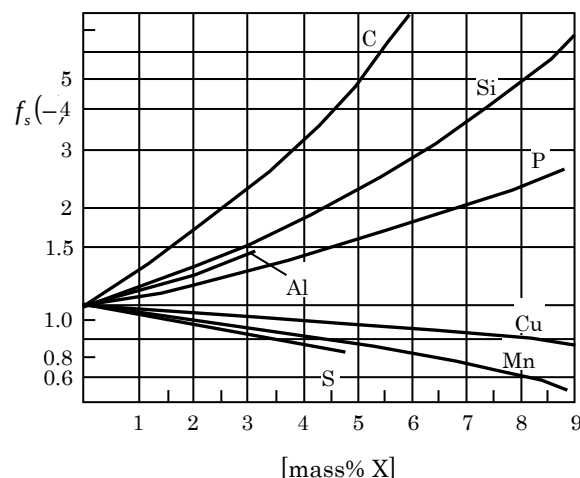


Figure 1.3 溶鉄中の S の活量係数 f_s に及ぼす第 3 元素 X の影響 ³⁾

1. 4 溶銑脱硫プロセス

前述のとおり、溶銑脱硫プロセスは、極低硫鋼溶製のために必要不可欠なプロセスとして発展してきた。溶銑脱硫処理では、脱硫剤と溶銑との接触を良くし、よく攪拌することが重要となるため、種々の攪拌形式での溶銑脱硫法が提案され、実用化されてきた。主な溶銑脱硫方式を **Table 1.4** にまとめて示す。脱硫効率の高さや、設備および処理の簡易さなどの観点から、インジェクション法や機械攪拌式脱硫法が、今日、主流のプロセスとなっている。

さらに、インジェクション法と機械攪拌式脱硫法の比較については、いくつかの報告がある。若松ら²⁰⁾は、NKK・福山製鉄所における脱硫プロセスを比較し、機械攪拌式脱硫法は、インジェクション方式と比較して処理前の溶銑温度が高く攪拌動力が大きいことから、同一時間あたりの脱硫率で比較すると約 25%の脱硫率向上が確認できたとしている。藤原²¹⁾も、和歌山新製鋼工場に採用した機械攪拌式脱硫法（KR 法）とインジェクション方式との比較を行い、KR 法の脱硫効率の高さを示している（**Figure 1.4**）。インジェクション方式と比較して KR 法は反応速度、反応効率が優れており、メンテナンスも最小限であり、作業性にも優れているとしている。また、植木ら²²⁾も、KR 法とインジェクション法の脱硫効率を比較し、KR 法は、インジェクション法と比較して反応速度は約 1.5 倍、脱硫効率は約 2 倍と高効率であるとしている。また、各種の脱硫方法について脱硫効果と操業コストの関係を示した例²³⁾もあり、KR 法は低コストで高効率な溶銑脱硫方法として注目されるものである。

このように、本研究で対象としているこの機械攪拌式溶銑脱硫法は、脱硫効率、処理コストの観点から、他の溶銑脱硫法よりも優れていると考えられ、今日の溶銑脱硫処理の主流となっており、この脱硫効率をより向上させることは、これらの予備処理プロセス、脱硫処理の効果をさらに発展させるものである。

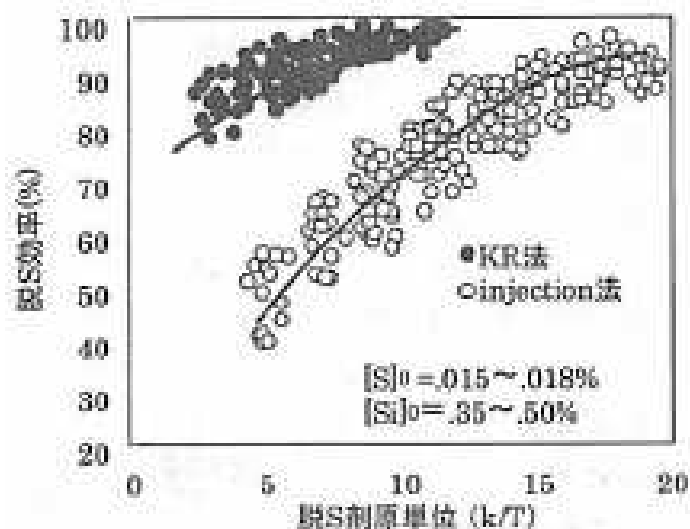
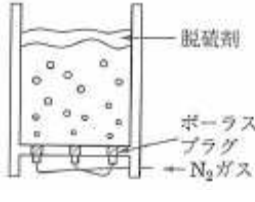
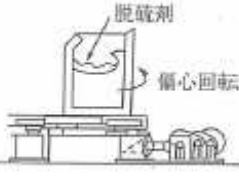
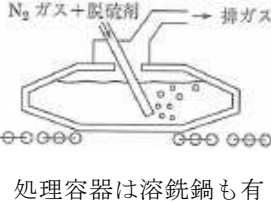
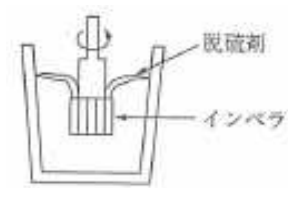
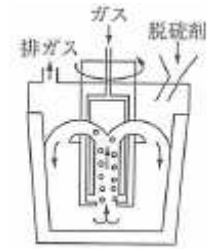
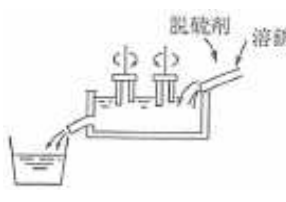


Figure 1.4 和歌山新製鋼工場における脱硫剤原単位と脱硫効率との関係²¹⁾

Table 1.4 主な溶銑脱硫方式

方法	置注法	PDS 法	シェーキング レードル	インジェクション法
概略図				
攪拌方式	溶銑装入流	底吹きガス	偏心回転	ガスインジェクション
脱硫剤 添加方法	入れ置き	上置き	上置き	インジェクション

方法	機械攪拌式脱硫法 (KR 法)	ガス吹込環流攪拌法	攪拌式連続脱硫法
概略図			
攪拌方式	インペラー回転	ガス吹込み	攪拌体
脱硫剤 添加方法	上添加	上添加	溶銑流に上添加

1. 5 機械攪拌式溶銑脱硫法とその課題

機械攪拌式の脱硫法は、攪拌体を溶銑中に浸漬し、これを回転させて溶銑と脱硫剤を反応させ、脱硫反応を促進させる脱硫方法である。攪拌方式を **Figure 1.5** に示したが、大別して2種類の攪拌方式がある。ひとつは、**Fig. 1.5 (a)** に示した Demag-Ostberg 法²⁴⁾ であり、T 字形の中空スターラーを 80~90rpm の速度で回転させることにより、側管内の溶銑が遠心力により外へ放出され、それに伴って垂直部の回転パイプ内を溶銑が上昇し、取鍋内の溶銑はスターラーを介して連続的に溶銑表面に循環され、溶銑と脱硫剤とが接触して脱硫が行われるものである。ドイツ ATH 社 (August Thyssen-Hutten A. G.) では、95ton 規模の設備で $[S] \leq 0.01\%$ の脱硫処理を行っている²⁵⁾。

もうひとつの方法は、**Fig. 1.5 (b)** に示した方法であり、1968年に Rheinstahl Huttenwerk 社で考案された耐火物性のスターラーを用いて溶銑と脱硫剤とを攪拌する方法である²⁶⁾。Mannesmann 社では 200ton 取鍋を長さ約 1.4m の攪拌体を有するスターラーで攪拌し、溶銑脱硫を行っている²⁷⁾。

新日鉄広畑製鉄所で工業化された KR 法⁷⁾ は、これと同様な方法であるが、回転羽根の回転によって渦流陥没部を生成するところまで回転羽根を回転させる点が異なっている。**Fig. 1.5 (c)** にその構造を示す。インペラーとよばれる攪拌羽根により浴面に形成された渦流陥没部により、添加した脱硫剤が浮上後も再び溶銑浴中に分散され、非常に高い脱硫効率が得られる。

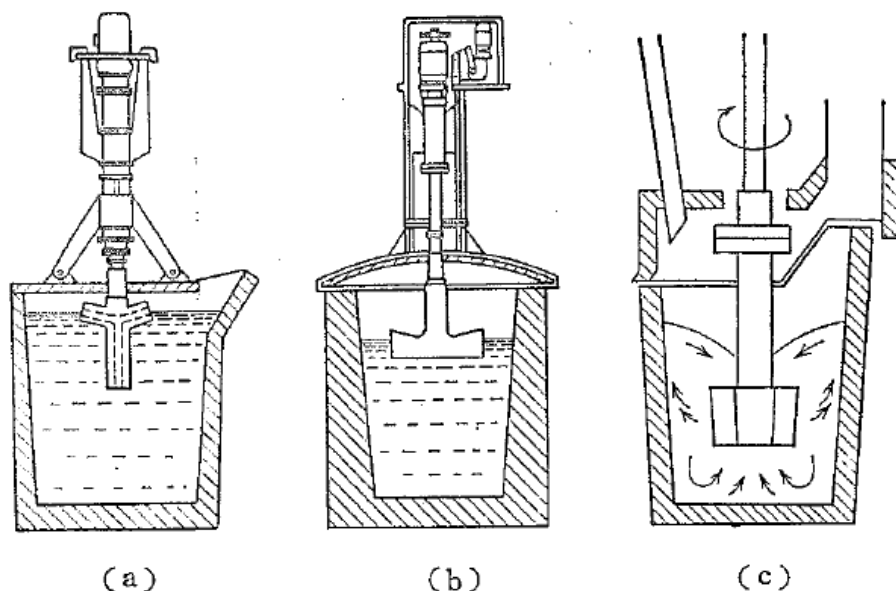


Figure 1.5 機械攪拌式脱硫法
(a) Demag-Ostberg 法、(b) Rheinstahl 法、(c) KR 法

前述のとおり、機械攪拌式溶銑脱硫法における脱硫効率は、他の溶銑脱硫法と比較して高いが、脱硫剤の主成分である石灰（CaO）の利用率（S と反応して CaS となった CaO の割合）は、10%前後と低く、添加された脱硫剤の大半は未反応でスラグ中に残存している。脱硫剤や発生スラグ量低減の観点からは、更なる脱硫効率向上が課題であり、更なる脱硫効率向上の観点から、様々な研究開発が続けられている。1978 年、中西ら²⁸⁾は、門型インペラーによる回転攪拌とインペラー両端部からの窒素ガス吹き込みを併用する NP 法（Nitrogen Propeller Process）について混合特性や脱硫性能を水モデルや実機での脱硫実験にて評価し、ガス吹き込み併用の効果を証明している。また、添加された 0.5～3.0mm φ の脱硫フラックスが、溶銑内では約 1.3cm 径の塊状スラグとなって分散していると推定しており、機械攪拌における脱硫フラックスの凝集の可能性を示唆している。

しかしながら、機械攪拌におけるフラックス分散と脱硫反応との関係については、いまだ不明な点も多く課題も残る。本論文では、機械式攪拌法における脱硫フラックス分散条件を定量化し、脱硫フラックス分散と脱硫効率の関係を明確化することを目的として、水モデル実験と溶銑脱硫実験を行った。さらに、脱硫速度低下の要因のひとつと考えられる脱硫フラックスの凝集挙動についての定量化を試み、脱硫フラックス凝集を防止し、脱硫効率を向上させることを目的として、脱硫剤の添加方法を変更した溶銑脱硫実験を行った。

1. 6 溶銑脱硫処理における脱硫スラグのFレス化

脱硫剤には、溶銑の温度下において固体状態または半熔融状態である Ca 化合物 (CaO 、 CaC_2 、 CaCN_2 、 CaF_2)、液体状態となるアルカリ化合物 (Na_2CO_3 、 NaOH 、 KOH 、 NaCl 、 NaF)、気体状態の Mg (金属 Mg、Mg 合金) がある。脱硫剤を混合して用いる場合、脱硫剤成分の種類や配合比によって状態は異なるといえる。脱硫剤の脱硫能は、攪拌方式や雰囲気、溶銑成分、前処理スラグの組成と残留量などによって著しい影響を受ける。種々の脱硫剤に対する平衡[S]濃度や脱硫速度の比較が **Figure 1.6**³⁷⁾、**Figure 1.7**³⁷⁾のように示されている。すなわち図中で下方にある CaC_2 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、Mg などの脱硫能力は高いが、 CaO は比較的小さいことがわかる。

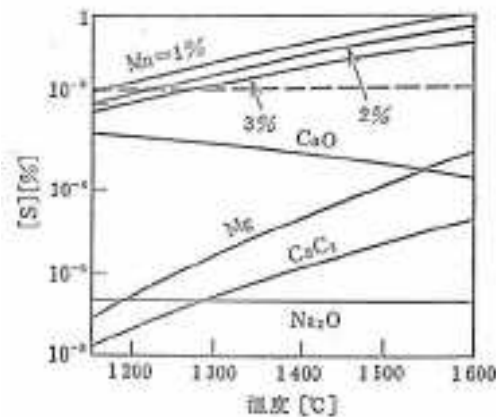


Figure 1.6 炭素飽和溶銑中の
平衡[S]と温度の関係³⁷⁾

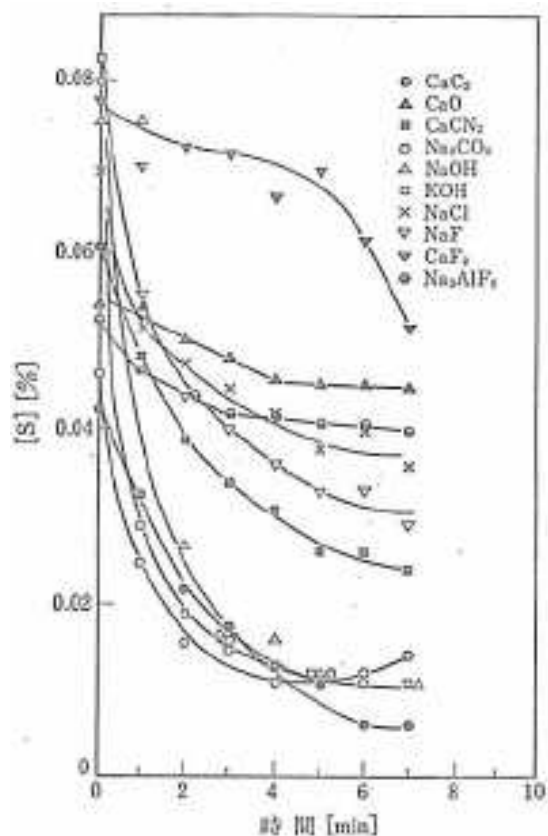


Figure 1.7 各種脱硫剤による取鍋底吹脱硫
処理における脱硫挙動³⁷⁾

一方で、 CaC_2 、 Na_2CO_3 、 NaOH は、スラグとなって再使用される場合の環境上の影響が大きく、現在の我が国における規則の下では使用が困難となっている。金属 Mg は、コストが高く、反応効率が低い。沸点が 1107°C と低く、溶銑への溶解度も低いいため、溶銑添加と同時に溶銑と激しく反応して気化してしまうためである。更に、復硫反応が生じやすいという問題もあり、脱硫効率向上のためには、Mg の蒸発速度のコントロールと復硫防止が課題と

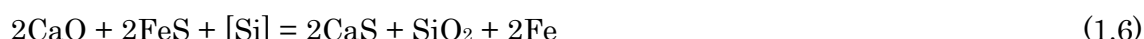
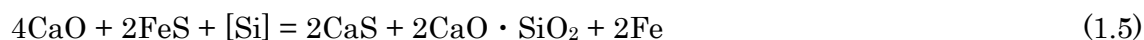
なる 38-41)。

また、CaO は融点が高く、添加剤として CaF₂ (蛍石) を用いることが多い 42-44)。CaF₂ を添加剤として用いた場合、脱硫速度を増加させる効果と、到達 S 濃度を低下させる効果が得られるとされている。CaF₂ の効果としては、CaO-CaF₂ 系の溶融相形成による、①CaO の滓化促進、②溶融相内への S 吸収能向上、③濡れ性改善による溶銑中への歩留増加 (溶銑との濡れ性の悪い CaO の濡れ性を改善) が考えられる。

しかし、2001 年に製鋼スラグ中のフッ素の溶出基準 (土壤の汚染に係る環境基準 (勧告 46 号) : 0.8mg/L 以下) が制定され、蛍石の使用が制限されるなど、スラグのリユースに関しての環境基準も厳しくなり、CaF₂ を用いることなく脱硫処理を行う技術が求められている。

これに対して、CaO 系脱硫剤による溶銑脱硫反応への添加剤の影響についての研究が行われており、Na₂CO₃、NaF、Na などの Na 系や、BaF₂、BaCl などの Ba 系添加剤の効果が示されている 45, 46) が、いずれも環境負荷の高い添加物である。

生石灰 (CaO) による溶銑の総括脱硫反応は、(1.5) (1.6) 式で表される。



溶銑中の Si の酸化により生成する SiO₂ は、CaO と反応して 2CaO・SiO₂ 化合物を生成し、脱硫スラグ中の有効 CaO 量を低下させるだけでなく、生成した 2CaO・SiO₂ 化合物が未反応 CaO の表面に付着し、反応界面積を低下させてしまう。高効率な溶銑脱硫を行うには、Si の大気による酸化などは出来るだけ避けるべきであり、不活性雰囲気、もしくは、還元性雰囲気で処理することが効果的である。

脱硫反応は還元反応であるため、酸素活量が低い方が脱硫には有利である。溶銑中の酸素活量を低下させるために、溶銑中への Al 添加が行われることが多い 47-49)。Al 添加による効果は、溶銑中の酸素活量を低下させて脱硫反応を促進させるのみならず、生成する Al₂O₃ が石灰 (CaO) と反応し、低融点層を形成する効果もある 49)。一方で、Al₂O₃ の添加量には最適値があり、添加量が多すぎる場合にはサルファイドキャパシティの低下を招き、硫黄分配が低下するとされている 50, 51)。また、下田ら 52) は、CaO-Al₂O₃ 系の脱硫剤に TiO₂、MgO、SiO₂ を少量添加することにより脱硫反応が促進されるとしている。

このように、溶銑脱硫処理においても、蛍石 CaF₂ を使用しない高効率な脱硫技術の開発のための脱硫剤の開発が必要であるが、効果的な脱硫剤の知見はまだ少ない。そこで、本論文では、CaO をベースとし、Mg による脱硫反応を併用した脱硫剤を用いた脱硫方法について

検討を行った。

1. 7 脱硫スラグ発生量低減のニーズ

鉄鋼業においては、その鉄鋼製品を製造する際に、スラグが大量に発生する。鉄鋼スラグは 1991 年の「再生資源の利用の促進に関する法律（リサイクル法）」で指定副産物に、その改正法である「資源の有効な利用の促進に関する法律」で 2000 年に鉄鋼業が特定省資源業種に指定され、鉄鋼製造工程で生成する鉄鋼スラグ製品の「副産物」としての位置づけがなされた⁵³⁾。鉄鋼スラグは、鉄鉱石から銑鉄を製造する際に生成する高炉スラグと、銑鉄から炭素等の成分を除去し鋼を製造する際に製鋼工程で発生する製鋼スラグとに大別される⁵⁴⁾。製鋼スラグは、転炉から生成する転炉系スラグと、スクラップを原料とする電気炉製鋼工程で生成される電気炉系スラグがある。予備処理スラグも転炉系スラグに分類される。

近年、地球環境に対する意識は年々高まり、製鋼プロセスにおいても、製鋼スラグの扱いが重要な課題となっている。1970 年代前半、特に 1973 年のオイルショック以降、省エネルギー・省資源の重要性が社会的にクローズアップされ始めるに伴い、製鉄スラグの資源化が飛躍的に進んできた。2022 年度の鉄鋼スラグの生成量及び利用量を **Table 1.5** に示す⁵⁵⁾。転炉系スラグは、粗鋼 1 トンあたり約 130kg 生成し、その量は 2022 年度において約 924 万トンである。転炉系スラグの用途別利用内訳を **Figure 1.9** に示す⁵⁶⁾。転炉系スラグは、水硬性があり大きな支持力が期待できることから路盤材として用いられたり、土木用としての利用やコンクリート用骨材に使用されたりしている。一方で、埋め立て地の枯渇や有効再利用先が限定されるなどの理由により、発生スラグ量の低減が近年の重要な課題のひとつであり、再利用技術の促進や、発生量そのものを削減する技術開発が進められている。

発生スラグ量の削減に対するニーズの高さは、溶銑脱硫スラグに関しても例外ではない。溶銑脱硫処理には、主に石灰系の脱硫剤が用いられるが、これは溶銑脱硫処理温度において固体状態であるため、反応効率が低く、未反応の脱硫剤を再利用することによる発生スラグ量削減の試みが必要である。黒川ら⁵⁷⁾は、インジェクション法による脱硫処理後のスラグを KR 法での脱硫処理にリサイクルする技術について述べている。これは、インジェクション法では、溶銑中に吹き込まれた脱硫剤が浮上した後はほとんど反応に寄与しないため未反応の生石灰が多く残留することに着目し、攪拌中は常に脱硫剤と溶銑の混合が行われることから生石灰利用効率に優れた KR 法にて再使用するという技術である。両方式の脱硫処理を有する製鋼工場のある住友金属・鹿島製鉄所にて 1989 年に実用化され、脱硫フラックスである生石灰の使用量が約 6kg/t から 2kg/t まで削減され、発生する脱硫スラグ量も 4kg/t 削減できたとしている。更に、脱硫スラグは焼結工程でリサイクル使用され、所内完全リサイクルを達成したとしている。この技術は、単に製鋼の合理化のみならず、環境にもやさしいプ

プロセスであるが、両方式の脱硫処理を有しない製鉄所では実現が困難であるといえる。そこで本論文では、機械式攪拌法の特徴を生かして、その処理後の脱硫スラグをリサイクル使用する方法について、実験室規模での検討を行い、実機設備でのリサイクルプロセスを確立した。本プロセスは、両方式の脱硫設備を持たない製鉄所においても、脱硫スラグをリサイクル使用できる方法を開発したものである。

Table 1.5 2022 年度製鋼スラグ生産量及び利用量 ⁵⁵⁾

(単位：千トン)

		2020年度 数 量	2021年度 数 量	2022年度 数 量	2022年度		
					対前年度比増減		構成比 (%)
					数量	率 (%)	
粗鋼	転炉鋼	61,416	71,152	64,326	▲ 6,826	▲ 9.6	73.2
	電気炉鋼	21,368	24,485	23,511	▲ 973	▲ 4.0	26.8
	計	82,784	95,637	87,837	▲ 7,799	▲ 8.2	100.0
生産量	転炉系スラグ	8,830	10,076	9,236	▲ 841	▲ 8.3	76.9
	電気炉系スラグ	2,451	2,892	2,770	▲ 122	▲ 4.2	23.1
	計	11,280	12,969	12,005	▲ 963	▲ 7.4	100.0
利用量	再利用				—	—	—
	外 道路用	5,441	5,754	5,804	50	0.9	63.5
	地盤改良材	570	236	745	508	215.1	8.1
	土木用	1,552	1,766	1,397	▲ 369	▲ 20.9	15.3
	セメント用	338	433	427	▲ 6	▲ 1.3	4.7
	加工用原料	81	52	77	26	50.1	0.8
	その他	665	761	697	▲ 64	▲ 8.4	7.6
	計	8,648	9,001	9,147	146	1.6	100.0
	所 再利用	2,334	2,470	2,207	▲ 263	▲ 10.6	77.7
	内 道路用	244	381	137	▲ 243	▲ 63.9	4.8
	地盤改良材	1	0	0	0	89.8	0.0
	土木用	449	214	311	97	45.3	10.9
	セメント用				—	—	—
	加工用原料	0			—	—	—
	その他	227	138	186	48	34.8	6.5
	計	3,256	3,202	2,841	▲ 361	▲ 11.3	100.0
小 計		11,904	12,204	11,989	▲ 215	▲ 1.8	
埋立等	転炉系スラグ	20	60	27	▲ 34	▲ 56.0	
	電気炉系スラグ	118	158	163	5	3.3	
	小 計	138	218	190	▲ 29	▲ 13.1	
合 計 (総出荷量)		12,042	12,422	12,178	▲ 244	▲ 2.0	

注：①道路用には鉄道用を含む。その他用は、再利用、肥料・土壌改良材、コンクリート用、建築用、その他利用の合計。

②粗鋼生産量は経済産業省「鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計月報」による。

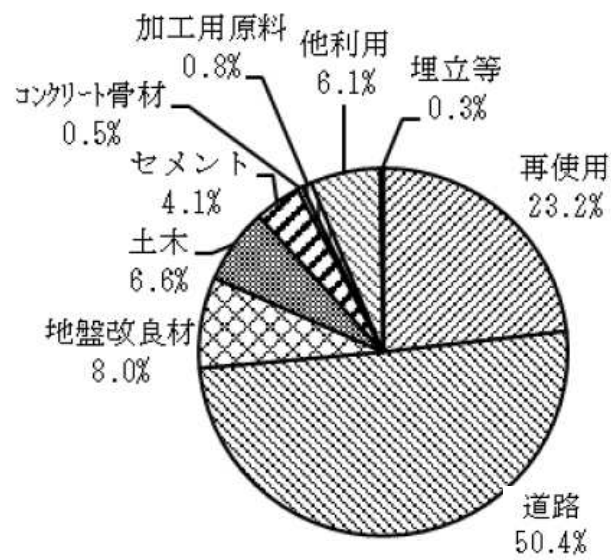


Figure 1.9 転炉系スラグ使用内訳 [56](#)

1. 8 本研究の目的および構成

以上のように、製鋼工程におけるプロセス開発の長い歴史の中で、脱りん、脱硫処理を適正条件で高効率に精錬反応を行う溶銑予備処理法は、スラグ発生量低減にも効果的であり、溶銑脱珪、脱りん、脱硫処理を最適に組み合わせた溶銑予備処理法の研究・開発が行われ、製鋼工程におけるコスト削減と鋼の高級化に寄与してきた。日本の鉄鋼業における国際競争力を強めるためには、更なる品質向上とコスト削減が必要であり、環境調和型のプロセス開発が求められる。

本論文は、上記の観点で、溶銑予備処理プロセスの中でも溶銑脱硫プロセスの高効率化に関し、機械攪拌式溶銑脱硫法に特化して検討を行ったものであり、機械攪拌式溶銑脱硫法を用いた溶銑脱硫処理の効率化を実現するための方法に関して、水モデル実験、小型炉実験、さらに実機設備を用いた実験を行った結果をまとめたものである。

本論文の構成と内容は以下のとおりである。

第1章は、序論であり、本研究の背景や目的、および、必要性を示した。

第2章では、機械式溶銑脱硫法における脱硫フラックス粒子の分散挙動と脱硫反応の関係について論述する。本章に述べてきたように、機械攪拌式脱硫法において、脱硫反応効率向上を目的として従来から種々の研究開発が行われており、機械攪拌式溶銑脱硫法に関しては、攪拌羽根（インペラー）の回転によりフラックスを溶銑浴中へ巻込ませて脱硫を行うことから、浴中へのフラックス分散挙動の把握が重要と認識されている。水モデル実験によるフラックス分散挙動や邪魔板、インペラー偏心による分散強化に関する研究が多く、行われているが、フラックス分散に関する基礎的挙動とその分散と脱硫反応の関係については、いまだ不明な点も多く、その関連性を明確にすることが重要である。フラックスの巻込みを支配する要因として、浴面形状や浴内流動などが挙げられ、インペラーの形状、位置、回転数に依存していると考えられる。

本研究においては、フラックスの分散挙動を明確化するために水モデルにてインペラー攪拌による粒子の基本的分散挙動を調査し、粒子の分散条件やインペラー深さ、回転数などの攪拌条件と湯面形状の関係を明らかにした。浴面形状を計算により推定することが可能であることを明らかとし、インペラーによる粒子の巻込みに重要な要素となる浴面形状とインペラーの位置関係を定量化した。さらに、小型溶銑脱硫実験装置を用い、フラックスの分散挙動と溶銑脱硫反応との関係を調査した。インペラーの回転数増大によって脱硫挙動は変化し、粒子の分散挙動の違いで説明できる3つの領域に分けられることを明らかにした。

第3章では、機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫反応において、フラックスが浴中にて凝集している可能性を指摘し、インペラー攪拌を用いた脱硫法におけるフラックスの凝集、および、凝集が脱硫挙動に及ぼす影響についてまとめた。

本研究においては、溶銑脱硫反応に及ぼすフラックスの凝集挙動を明確化するために、70kg 高周波誘導溶解炉を用いた小型炉実験を行い、スラグ形状の経時変化を測定し、溶銑脱硫反応との関係を調査した。フラックスの凝集挙動に影響を与える要因として、フラックスの組成、粒径、添加量、溶銑の温度、インペラー攪拌条件（羽根形状、回転数）などが挙げられるが、本研究ではフラックスの添加量、インペラー回転数の影響を調査した。また、得られた脱硫剤の凝集現象を理解するために、造粒理論に基づく解析を行った。

機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫反応において、フラックスは浴中にて凝集しており、このフラックス凝集により脱硫速度が時間の経過に伴い、低下している要因となっていることを確認した。さらに、造粒理論に基づきフラックス凝集による反応界面積変化を定量化することにより、フラックス凝集による反応界面積変化を考慮した脱硫挙動を推定することが可能となった。

第4章では、第2章および3章で述べたフラックスの分散促進、凝集抑制を目的として、脱硫剤の添加方法が脱硫反応へ及ぼす影響について調査した。

脱硫剤の添加方法として、溶銑浴上からの一括添加、連続添加、投射添加に着目し、まず、水モデル実験で、フラックス添加時の凝集・分散挙動の観察を行った。さらに、ラボ溶銑脱硫実験を行い、脱硫処理中におけるフラックス添加方法と溶銑脱硫反応との関係を調査した。更に、実機設備での試験へと展開した結果について述べた。

連続添加や投射添加により、一括添加と比較して、処理後のスラグ粒径は減少し、凝集防止に効果的であり、脱硫効率も向上することがわかった。特に投射添加は、脱硫効率向上に有効な方法であり、フラックス添加時の分散促進と連続添加による単位時間あたりの添加量の減少に伴う凝集抑制効果によるものであると推定された。

以降の章では、環境調和型の溶銑脱硫処理を確立することを目標に、 CaF_2 を用いない脱硫剤に関する研究、脱硫スラグリサイクルに関する研究についてまとめた。

第5章では、 CaF_2 を用いない脱硫剤の候補として Al-CaO-MgO 系の脱硫剤に着目し、安価なドロマイトをベースとするフラックスの開発を行った。 Al-CaO-MgO 系の脱硫剤からの Mg ガス発生挙動に及ぼす、脱硫剤組成の影響を調査した後に、ラボ脱硫実験により脱硫挙動を評価し、実機設備での試験へと展開した結果について述べた。

第6章では、脱硫スラグのリサイクル技術に関する検討結果について述べた。第2章での研究から、脱硫フラックスは凝集しており、その中央部分に未反応石灰が存在している点に着目し、処理後のスラグを粉砕し、未反応石灰の新界面を創出することができれば、リサイクルスラグとして再利用できる可能性があると考えたものである。

本研究においては、溶銑脱硫スラグにおけるリサイクルの可能性を明確化するために、ラボ溶銑脱硫実験を行い、リサイクルスラグ使用時の溶銑脱硫挙動を明らかにした。さらに、

実機でのリサイクルスラグの使用を想定し、スラグ組成変化に伴うスラグの脱硫能力を推定し、実機使用のシミュレーションを行なうと同時に、実機試験にてリサイクル方法を検討した。

第7章では、本研究で得られた諸結果を総括し、今後の研究課題についての展望を述べた。

参考文献

- 1) 武田幹治：第5版鉄鋼便覧、第1巻(2014), 197
- 2) 大内千秋：第90回・91回西山記念講座、(1983), 98
- 3) 平岡照祥：第143回・144回西山記念講座、(1992), 110
- 4) 島孝次：*Tetsu-to-Hagané*, 76(1990)10, 1765
- 5) 若林一男、外園章、黒岩康、八木次郎：*Tetsu-to-Hagané*, 50(1964), 1797
- 6) 大黒竹司、友松秀夫、飯浜宇一郎、林登、矢倉林之助、自在丸次郎：*Tetsu-to-Hagané*, 52(1966), 120
- 7) 神原健二郎、二杉恵造、白石興隆、畠山卓三：*Tetsu-to-Hagané*, 58(1972), 34
- 8) T. Okuro, H. Tomomatsu, U. Iihama, N. Hayashi, R Yagura, and J. Jizaimaru: Trans. ISIJ, 6 (1966), 174
- 9) 伊藤幸良、佐藤信吾、河内雄二：*Tetsu-to-Hagané*, 67(1981), 2675
- 10) 丸川雄浄、山崎勲、姉崎正治、藤田清美、池宮洋行、高橋明：*Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), S1027
- 11) 住田守弘、安藤道英、中村皓一、野瀬正照、中島啓之、高崎義則：*Tetsu-to-Hagané*, 69(1983), S959
- 12) 大西稔泰、高木彌、小倉哲造、羽鹿公則、矢場田武、吉田康夫：神戸製鋼技報、36(1986), 9
- 13) 田中功、村上昌三、佐藤宜雄、井下力、矢動丸成行、井ノ口和好、佐々木健一：*Tetsu-to-Hagané*, 69(1983), S958
- 14) 野村寛、馬田一、田岡啓造、山田純夫、朝穂隆一、江本寛治：川崎製鉄技報、18(1986), 14
- 15) 副島利行、松井秀雄、木村司、木村雅保、遠藤勝、竹添英考：神戸製鋼技法、36(1986), 14
- 16) 水籐政人、児玉正範、武英雄、日和佐章一、吉田正弘、大岩美貴：川崎製鉄技報、18(1986), 334
- 17) 山瀬治、福見純一、中村博巳、滝千尋、池田正文、山田健三：日本鋼管技報、118(1987), 1
- 18) 田中秀栄、小平悟史、渡辺敦、松野英寿、井澤智生、白山章：NKK技報、169, (2000), 6
- 19) 小川雄司、矢野正孝、北村信也、平田浩：*Tetsu-to-Hagané*, 87(2001), 21
- 20) 若松信一、赤井真一、田中秀栄、小平悟史、渡辺敦、川嶋一斗士：*CAMP-ISIJ*, 12(1999), 735
- 21) 藤原清人：第203回・204回西山記念技術講座、(2010), 60

- 22) T. Ueki, K. Fujiwara, N. Yamada, S. Saeki, T. Tanioku : The 10th Japan-China Symposium (2004), 116
- 23) H. Kajioka : Symposium on External Desulphurization of Hot Metal, (1975), 15
- 24) J.E.Ostberg: Giesserei, 53(1966), 816
- 25) Steel Times, 198(1970), 703
- 26) F. Kraemer, J. Mots and K. Rohrig: Giesserei, 55(1968), 145
- 27) Stahl u. Eisen, 93(1973), 1275
- 27) 東口方也、本吉実、松永久、児玉文男、大矢龍夫 : *Tetsu-to-Hagané*, (1978), A21
- 28) 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 : *Tetsu-to-Hagané*, 64(1978), 1528
- 29) 桑原明夫、城口弘、吉田正明、渡辺次郎、杉本弘之、片岡護、内田茂樹 : 耐火物、46[6](1994), 322
- 30) Ho-Sang Sohn, Jeong-Sik Kim, Sung-Mo SEO: *CAMP-ISIJ*, 12(1999), 718
- 31) 須川朋之、井口学 : *Tetsu-to-Hagané*, 90(2004), 40
- 32) 畔柳重義、山本典広、射場淳、堀井寛之、伊藤公久、菊池直樹 : *Tetsu-to-Hagané*, 90(2004), 329
- 33) R. Ando and T. Kamoshida : Trans. ISIJ, 15(1975), 606
- 34) 野村卓也、井口学 : *Tetsu-to-Hagané*, 88(2002), 1
- 35) 奥村圭二、井口義章 : *CAMP-ISIJ*, 17(2004), 85
- 36) 菊池直樹、鍋島誠司、竹内秀次、山内崇、北野嘉久、小倉滋 : *Tetsu-to-Hagané*, 90(2004), 28
- 37) 第3版鉄鋼便覧, 第II巻 製銑・製鋼, 日本鉄鋼協会, 丸善, 東京, (1979), 450
- 38) Y. Hiraga, K. Gennai, Y. Nakasima and J. Hirama: *CAMP-ISIJ*, 9(1996), 225
- 39) T. A. Engh, B. Kristensen and K. Venas: Light. Met., Warrendale, PA, (1980), 1011
- 40) H. J. Visser and R. Boom, *ISIJ Int.*, 46 (2006), 1771
- 41) S. Haimi: *Scaninject* 3 Part.1, (1983), 26:1
- 42) 竹内栄一、岸本誠、森克己、川合保治 : *Tetsu-to-Hagané*, (1976), S466
- 43) 竹内栄一、梅田慎治、川合保治、森克己 : *Tetsu-to-Hagané*, (1979), S11
- 44) 木村弘、片瀬嘉郎、安藤繁、湊田英嗣 : *Tetsu-to-Hagané*, (1979), S222
- 45) 上田満、飯田孝道、森田善一郎、若林一男、伊藤孝 : Gypsum & Lime, 236(1992), 20
- 46) 務川進、水上義正 : *CAMP-ISIJ*, 9(1996), 222
- 47) 満尾利晴、庄司武志 : *Tetsu-to-Hagané*, (1980), S255
- 48) 満尾利晴、庄司武志 : *Tetsu-to-Hagané*, (1980), S256

- 49) 庄司武志、満尾利晴、八太好弘、尾野均、森久、甲斐幹: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 65
- 50) 下田勲、佐藤崇、中須賀貴光、中島邦彦、森克己: *Tetsu-to-Hagané*, 90(2004), 107
- 51) 務川進、水上義正: *CAMP-ISIJ*, 9(1996), 867
- 52) 務川進: *Tetsu-to-Hagané*, 90(2004), 114
- 53) 環境資材鉄鋼スラグ、鉄鋼スラグ協会、(2009), 15
- 54) 鉄鋼スラグ協会編: 鉄鋼スラグ製品の特性と有用性、鉄鋼スラグ協会、(2010), 3
- 55) 鉄鋼スラグ協会編: 鉄鋼スラグ統計年報 (2022 年度版)、鉄鋼スラグ協会、(2023), 8
- 56) 鉄鋼スラグ協会編: 鉄鋼スラグ統計年報 (2022 年度版)、鉄鋼スラグ協会、(2023), 7
- 57) 黒川伸洋、松尾重良、城口弘、山田和之、渡辺吉夫: 住友金属、45(1993), 52

第2章 機械攪拌式溶銑脱硫におけるフラックス分散挙動

2.1 緒言

溶銑脱硫反応に影響を及ぼす因子として、溶銑の成分、温度、脱硫剤の組成、攪拌方法、及び、攪拌条件などが挙げられる。機械攪拌式溶銑脱硫法における脱硫効率は、他の溶銑脱硫法と比較して高いが、一方で脱硫剤の主成分である石灰 (CaO) の利用率 (S と反応して CaS となった CaO の割合) は、10 %前後と低く、添加された脱硫剤の大半は、未反応でスラグ中に残存していることになる。脱硫剤や発生する脱硫スラグ量低減の観点からは、更なる脱硫率向上が課題であり、様々な研究開発が続けられている。例えば、中西ら¹⁾は、門型インペラーによる回転攪拌とインペラー両端部からの窒素ガス吹込みを併用する NP 法 (Nitorogen Propeller Process) について、混合特性や脱硫性能を水モデルや実機での脱硫実験にて評価し、ガス吹込み併用の効果を証明している。

機械攪拌式脱硫法においては、攪拌羽根 (インペラー) の回転により脱硫剤を溶銑浴中へ巻込ませて脱硫を行うことから、溶銑浴中への脱硫剤分散が、脱硫効率向上のための、重要な要素となる。機械攪拌式脱硫法に関しては、攪拌羽根 (インペラー) の回転によりフラックスを溶銑浴中へ巻込ませて脱硫を行うことから、攪拌を担うインペラーの形状に関する研究も行われている²⁾。

さらには、攪拌浴内の攪拌強化を目的として、邪魔板や整流板とよばれる板を処理容器の内壁に設置する技術が提案されており、水モデル実験による邪魔板効果やその最適形状に関する報告が多くなされている³⁻¹⁰⁾。安藤ら⁸⁾は、インペラー回転によって生じた回転渦の盛り上がり部へ整流板を挿入する効果について、水モデル実験、および、30 トン規模のパイロットプラントにおける溶銑脱硫実験による検証を行っており、インペラー回転数が低い条件での脱硫率向上の効果が大きいことを確認している。しかし、邪魔板や整流板を処理容器に設置することは、溶銑量の低減や熱ロス増加の原因となるだけでなく、それら自身の溶損による処理容器の短寿命化にも課題が多い。

邪魔板などの物理的な要素を用いず、インペラー位置を変化させることにより、フラックスの分散強化を狙った研究もある。野村ら¹¹⁾は、水モデル実験を行い、インペラー回転軸を処理容器の中心から偏心させることにより、浴内流動が非対称となり、低密度粒子の浴内分散効率が向上し、均一混合時間も短くなったとしている。また、奥村ら¹²⁾は、機械式攪拌法において粒子を浴底部まで分散させるには、インペラー回転軸を傾斜させることが有効であると報告している。

このように、機械攪拌においては、浴中へのフラックス分散挙動の把握が重要と考えられ、水モデル実験によるフラックス分散挙動の基礎的検討や、回転数、温度の依存性に関する研

究も行われている。菊池ら¹³⁾は、機械攪拌式溶銑脱硫速度に及ぼす溶銑温度と回転数の影響について調査し、脱硫反応が一次反応式で整理できること、溶銑温度が高いほど脱硫速度が速くなり、低温条件でも高速回転条件にすることにより安定して低硫化が図れるとしている。

しかしながら、フラックス分散に関する基礎的挙動、つまり、どのような攪拌条件においてフラックスの強分散が得られるのか、さらに、フラックス分散状態と脱硫反応の関係については、明らかとされていない。フラックス分散を支配する要因として、浴面形状や浴内流動などが挙げられ、インペラーの形状、位置、回転数に依存していると考えられる。

本章では、フラックスの分散挙動を明確化するために水モデル実験にてインペラー攪拌による粒子の基本的分散挙動を調査し、粒子の分散条件やインペラー深さ、回転数などの攪拌条件と湯面形状の関係を明らかにした。さらに、小型溶銑脱硫実験装置を用い、フラックスの分散挙動と溶銑脱硫反応との関係を調査した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 水モデル実験

インペラー攪拌によるフラックス分散挙動を水モデルにて調査した。実機の 1/8 モデルの水モデル実験装置の概略を **Figure 2.1** に示す。水モデル装置は、直径 523 mm、高さ 695 mm の 10 mm 厚円筒アクリル製水槽（水深：414 mm）、直径 203 mm、高さ 110 mm、インペラー幅 52 mm のアルミニウム製インペラー（4 枚羽根）からなっている。インバーター式モーターによりインペラー回転数を制御し、インペラーの浸漬深さも可変である。

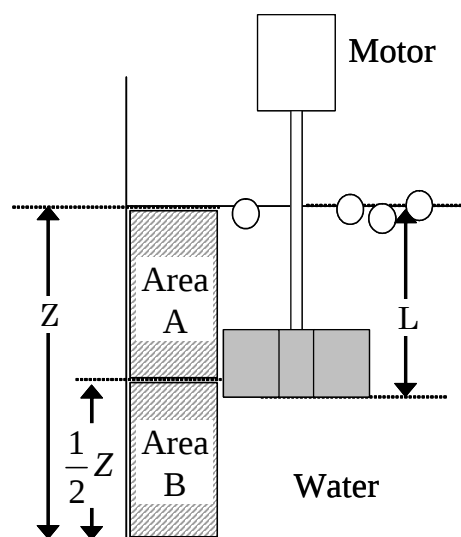


Figure 2.1 Experimental apparatus for 1/8-scale water model

Table 2.1 Experimental conditions for water model

Vessel	Height	695 mm
	Diameter	523 mm
Water	Depth	414 mm
Rotation speed		0 ~ 480 rpm
Impeller	Height	110 mm
	Diameter	203 mm
	Width	52 mm
Impeller immersion depth		214, 338 mm
Particle	Diameter	ϕ 2 mm
	Density	0.03 g/cm ³

Table 2.1 に実験条件を示した。本実験では、回転数とインペラー深さが粒子の巻込みに及ぼす影響について検討するため、回転数を 0~480 rpm の範囲で変化させ、インペラー深さは、104 mm、228 mm の 2 つの場合について観察を行った。なお、インペラー深さは、液体の静止浴面からインペラー下面までの距離として定義した。また、容器外壁面に貼付したスケールにより、静止水面からの渦の凹み深さと盛り上がり高さを測定した。

さらに擬似フラックスとして、発泡スチロール粒子（平均粒径 ϕ 2 mm、密度：0.03 g/cm³、白色、12 g）を使用し、粒子巻込み状況確認のため、カメラでの写真撮影を行った。また、粒子分散度合いを定量化するため、Fig. 2.1 に示した領域 A と領域 B において画像解析を行った。

2. 2. 2 小型溶解炉実験

フラックス分散挙動が、脱硫反応に与える影響を調査する目的で、機械攪拌法を用いた溶銑脱硫に関する小型炉実験を行った。主な実験条件および実験装置の概略を **Table 2.2**、**Figure 2.2** に示す。

高周波誘導炉で溶銑 70 kg（溶銑組成：4~5%C-0.04%S）を溶解し、所定の成分・温度に調整した後、黒鉛製インペラー（4 枚羽根）を浸漬しモーターにより回転させた。インペラー浸漬深さは、水モデル実験と同様、溶銑の静止湯面からインペラー下面までの距離で定義し、150 mm 一定とした。インペラー回転数は、攪拌条件と生成する渦の形状が水モデルにおけるそれらと同じになるように調整するため、270~800 rpm の範囲とした。所定のインペラー回転数になったところで、脱酸剤としてアルミ滓（50%金属 Al-25%Al₂O₃-5%SiO₂）と石灰ベースの脱硫フラックス（CaO-5%CaF₂、 $\leq$ 1 mm）を添加した。1~2 分毎にメタル

サンプリングを行うことにより、脱硫挙動を調査した。実験中の溶銑温度は 1573K 前後に維持した。さらに、各条件における湯面盛り、および渦凹み深さを測定し、計算値と比較した。

Table 2.2 Experimental conditions for 70kg-scale hot metal experiment

Furnace		150 kg IF ϕ 250 mm
Metal	Chemical composition	Fe - 4~5 mass%[C] -0.04 mass%[S]
	Weight	70 kg
	Depth	204 mm
Rotation speed		270 ~ 800 rpm
Impeller	Height	50 mm
	Diameter	100 mm
	Width	25 mm
Impeller immersion depth		150 mm
Temperature		1573 K
Flux		CaO-5% CaF ₂ $\leq$ 1 mm, 5kg/t Al ash (0.3 kg/t)

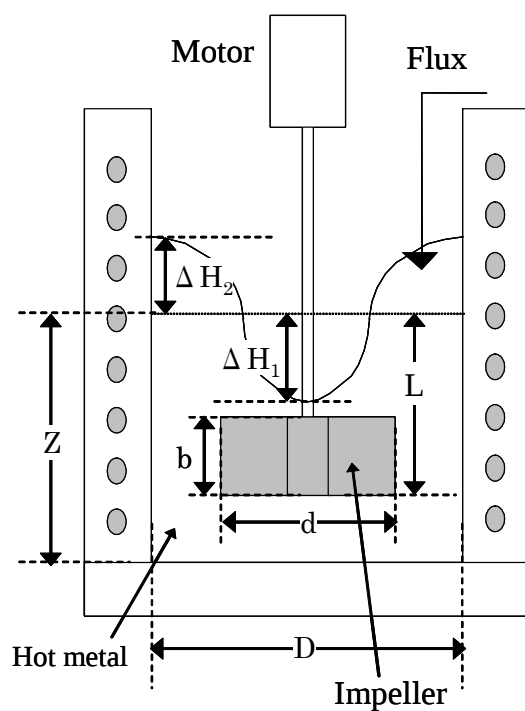


Figure 2.2 Experimental apparatus for 70kg-scale hot metal experiments

2. 3 実験結果

2. 3. 1 インペラー攪拌における粒子分散挙動

水モデル実験におけるインペラー深さ 338 mm の場合の粒子挙動を **Figure 2.3** に示す。インペラー回転数の上昇とともに、浴面は凹状に変形し、その渦凹み深さは増加していった。160 rpm では、粒子は渦部分に集まってくるが、巻込みは生じていない。240 rpm では水面の凹みがインペラー上面に達しており、粒子の水中への分散が確認できる。さらに、320 rpm においては、粒子は気泡とともに激しく水中へ分散しているが、インペラーの下部には気泡溜りが生じており、粒子がその気泡溜りに集中している様子が確認できた。

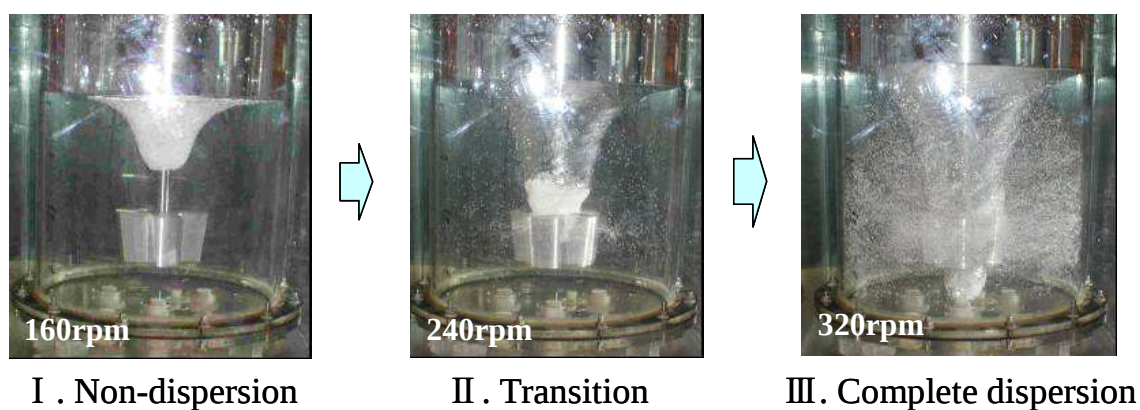


Figure 2.3 Particle dispersion behaviors in 1/8-scale water model
(impeller immersion depth = 338 mm)

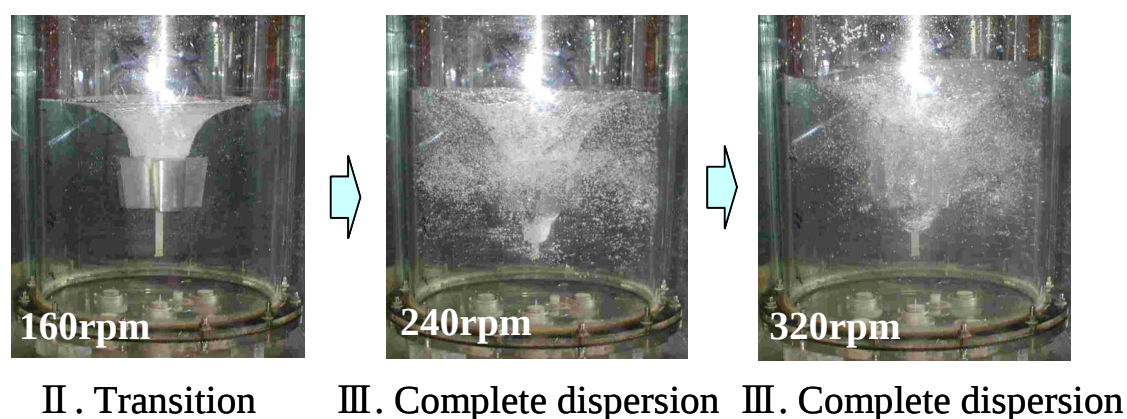


Figure 2.4 Particle dispersion behaviors in 1/8-scale water model
(impeller immersion depth = 214 mm)

次に、インペラー深さ 214 mm における挙動を **Figure 2.4** に示す。前述のインペラー深さ 338 mm の場合と同様に回転数の増加に伴い、水面中央部の凹みが深くなっていき、凹みがインペラー上面に達した段階で粒子の水中への分散が開始した。インペラー深さ 214 mm の場合は、インペラー回転数 160 rpm で水中への粒子分散が開始されており、インペラー深さ 338 mm の場合と比較してより少ない回転数で粒子巻込みが開始していた。しかし、分散した粒子はインペラー位置付近から上側にしか存在しておらず、深さ 338 mm の場合と比較して容器下部への巻込みが少なかった。さらに回転数を増加させると、240 rpm で深さ 338 mm の場合と同様にインペラー下部に気泡溜りが生じたが、それ以上回転数を増加させても溜りの挙動に大きな変化はなかった。

これらの観察結果から、粒子の浴中分散については、浴面の形状とインペラーの位置関係が重要であることがわかり、インペラー深さと渦凹みとの関係から **Figure 2.5** に示した 3 つの領域に分けることができると考えられる。

- (1)非巻込み領域：渦の凹みがインペラー上端まで達せず、水モデル実験では、浴中への粒子分散がほとんどない領域。
- (2)巻込み開始領域：渦凹みがインペラー上端から下端の間に存在し、粒子分散が開始する領域。
- (3)巻込み領域：渦凹みがインペラー下端よりも深くなり、粒子が溶銑中へ強分散している領域。

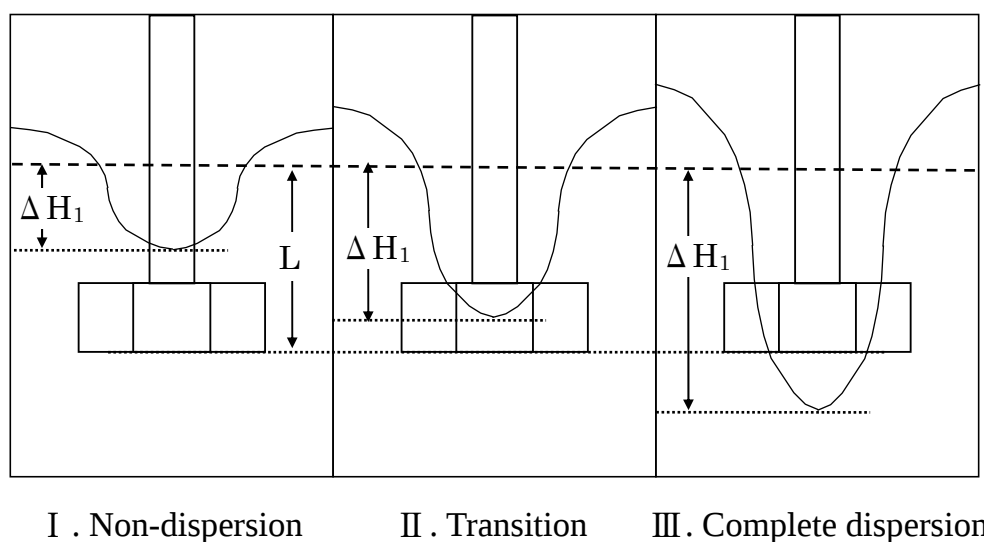


Figure 2.5 Schematic diagram of relationship between vortex depth and impeller immersion depth

ここで、粒子の浴中への分散を定量化するため、画像解析による分散粒子個数の比較を行った。回転数を変化させた時の、上部領域 A および下部領域 B における粒子個数を **Figure 2.6** と **Figure 2.7** にそれぞれ示す。**Fig. 2.3** と **Fig. 2.4** に示したように渦下端がインペラー下端よりも深くなった時点から、分散粒子個数が著しく増加していた。上部領域 A において、インペラー回転数が臨界値（インペラー深さ 214 mm で 240 rpm、338 mm で 320 rpm）に到達した時点で分散粒子数が増加していた。インペラー浸漬深さが浅い（インペラー浸漬深さ 214 mm）場合には、粒子分散は、低回転数で開始していた。しかし、下部領域 B における分散粒子数は、非巻き込み領域と比較して、巻き込み領域でも 1~8.4 % 程度しか増加していなかった。

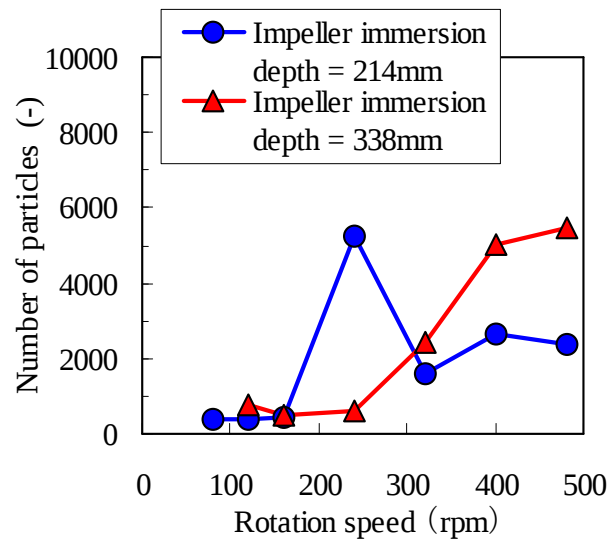


Figure 2.6 Relationship between number of particles and rotation speed (Area: A)

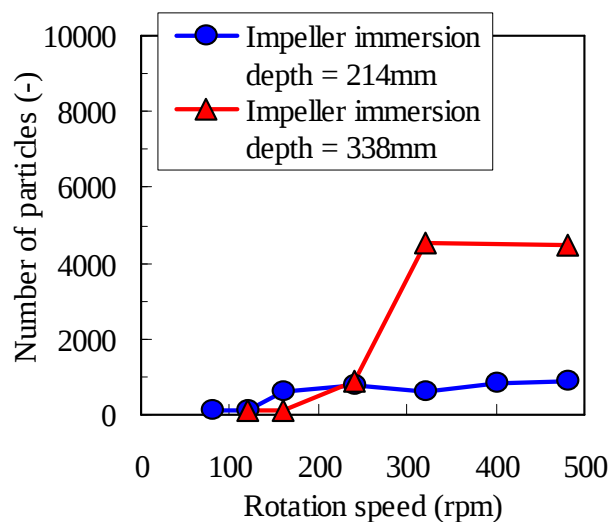


Figure 2.7 Relationship between number of particles and rotation speed (Area: B)

インペラー浸漬深さが 214 mm の場合、上部領域 A における分散粒子数は、インペラー回転数 240 rpm で著しく増加し、320 rpm で急速に減少していた。これは、**Fig. 2.4** でも確認できるように空気の巻込みにより、粒子の横方向への分散が悪化したためであると推定できる。

一方、インペラー浸漬深さが深い (338 mm) 場合、下部領域 B における分散粒子数は、インペラー回転数 320 rpm で著しく増加し、完全分散となっていた。このことから、インペラー深さが浅い方が、少ない回転数で粒子分散を開始することができるが、下部領域まで粒子を分散させるには、インペラー深さを深くすることが効果的であるといえる。

ここで、渦凹み深さとインペラー下端位置との比を分散指数 I として定義する。

$$I = \text{渦凹み深さ} / \text{インペラー浸漬深さ}$$

渦凹み深さがインペラー下端より深くなる時、この分散指数は 1 以上となる。この分散指数と分散粒子個数の関係を **Figure 2.8** に示す。インペラー浸漬深さによらず、分散指数が 1 以上の場合、分散粒子数が著しく増加することがわかる。

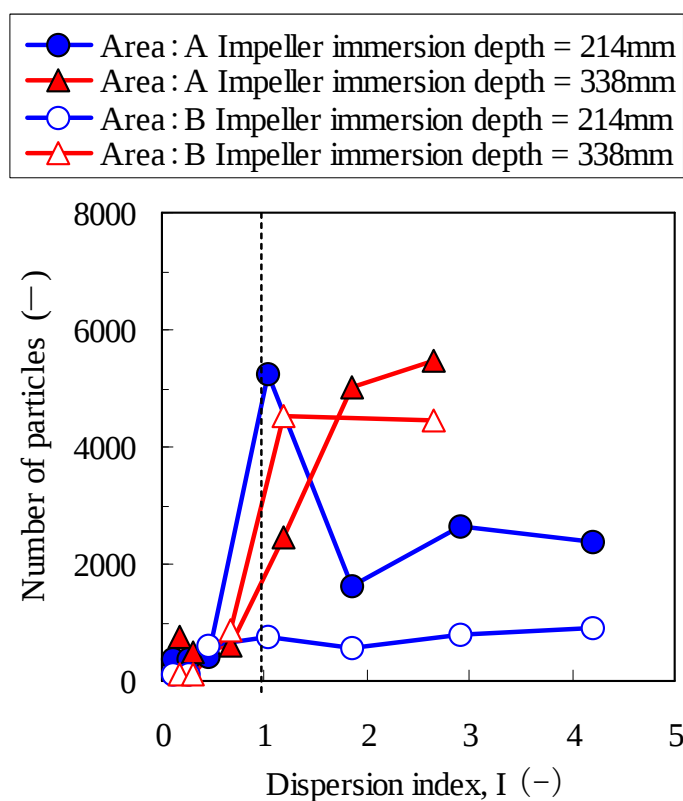


Figure 2.8 Relationship between number of particles and dispersion index

2. 3. 2 小型溶解炉実験における粒子分散と脱硫挙動の関係

フラックス分散が脱硫反応に及ぼす影響を明らかにするため、70 kg 小型溶解炉実験を行った。本脱硫法における[S]挙動の一例として、インペラー深さを 100 mm 一定とし、回転数を変化させた場合の脱硫挙動を **Figure 2.9** に示す。インペラー回転数の増加に伴い、脱硫速度が増加していた。**Figure 2.10** に、反応時間 t に対する $\log[S]/[S]_i$ の変化を示す。**Fig. 2.10** に示すように、どの回転数においても直線関係が成立しており、脱硫速度は、(2.1) 式で示すことができる。脱硫速度は、反応速度定数 K によって評価できる。なお、 $[S]_i$ は、時間 $t=0$ の時の溶銑中 S 濃度であり、平衡 S 濃度 $[S]_e$ は 0 とした。

$$\begin{aligned} -\frac{d[S]}{dt} &= -\frac{Ak_m}{V}([S]-[S]_e) \\ &= -K \cdot [S] \quad ([S]_e = 0) \end{aligned} \quad (2.1)$$

ここで、 A ：反応界面積、 k_m ：メタル中物質移動係数 (m/min)、 V ：溶銑体積 (m³)、 K ：反応速度定数 (1/min) である。

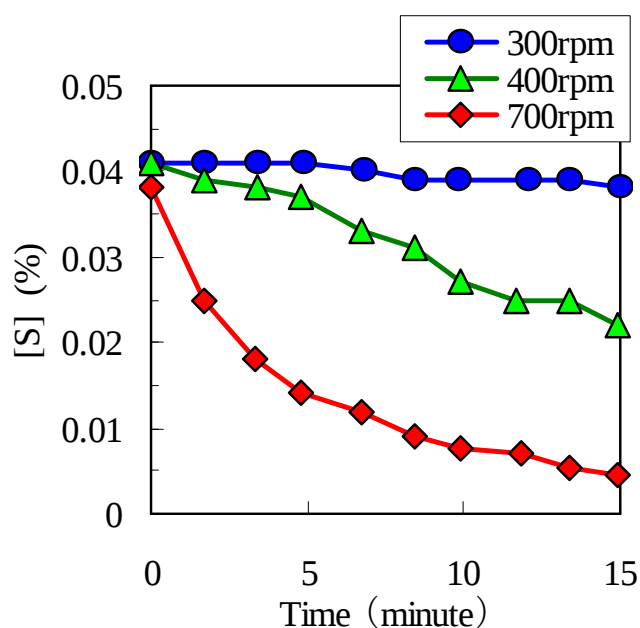


Figure 2.9 Effect of rotation speed on desulfurization behavior

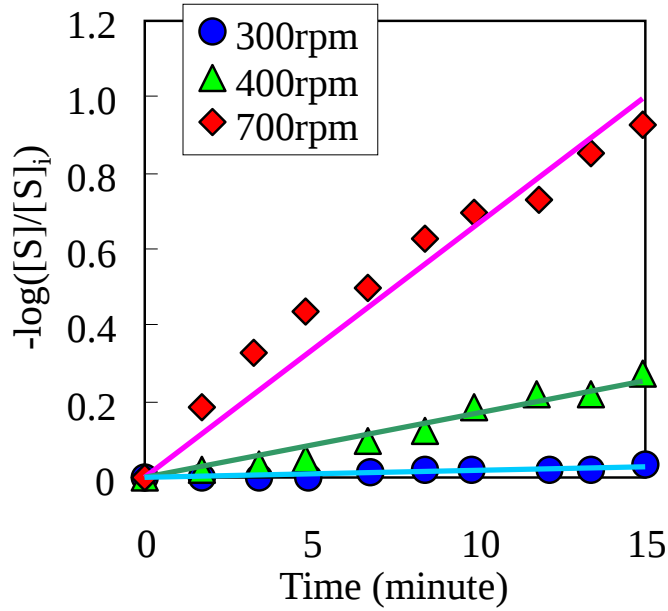


Figure 2.10 Relationship between $\log [S]/[S]_0$ and time

2. 4. 考察

2. 4. 1 インペラー回転数と渦形状の関係

2. 3. 1 章で示したとおり、フラックスの完全分散を得るには、インペラー浸漬深さと渦深さの関係が重要となる。よって、浴面形状が推定できれば、インペラー深さとの関係から粒子の分散状況を推定することが可能である。そこで、浴面形状を定量化するため、実験による観察結果と計算による浴面形状の比較を行った。

動圧と遠心力のバランスおよび幾何学的条件の観点から、永田によって(2.2)～(2.6)の推定式¹⁴⁾が示されている。インペラー攪拌により生じた渦の浴面形状を表す数値として、静止湯面からの渦の凹み深さ ΔH_1 と盛りり高さ ΔH_2 をこれらの推定式を用いて算出した。

$$\Delta H_1 = N^2 \cdot D^2 \cdot \frac{(\pi/30)^2}{4g} \cdot \frac{1/y^2 - \ln(1/y) - 3/4}{1/y^4} \quad (2.2)$$

$$\Delta H_2 = N^2 \cdot D^2 \cdot \frac{(\pi/30)^2}{4g} \cdot \frac{\ln(1/y) + 1/4}{1/y^4} \quad (2.3)$$

$$y = r_c / r_2 \quad (2.4)$$

$$Re = \rho \cdot n \cdot d^2 / \mu \quad (2.5)$$

$$\frac{r_c}{r_1} = 1.23 \cdot \left\{ 0.57 + 0.35 \cdot \left(\frac{d}{D} \right) \right\} \cdot \left(\frac{b}{D} \right)^{0.036} (n_p)^{0.116} \cdot (\sin \theta)^{0.156} \cdot \left\{ \frac{Re}{10^3 + 1.43 \cdot Re} \right\} \quad (2.6)$$

ここで、それぞれの記号は、Fig. 2.2 に示す位置および角度であり、以下のとおりである。
 ΔH_1 : 浴面凹み深さ (m)、 ΔH_2 : 浴面盛り高さ(m)、D : 容器直径(m)、N : 回転数(rpm)、
b : インペラー高さ(m)、d : インペラー直径(m)、n : 回転数(1/n)、 n_p : 羽根板枚数、y : 円柱状回転領域と容器との比(―)、 r_c : 円柱状回転領域の半径(m)、Re : レイノズル数(―)、g : 重力加速度(=9.8 m/s²)、 μ : 液体粘度(Pa・s)、 ρ : 液体密度(kg/m³)。

インペラー回転数と浴面凹み深さ ΔH_1 の関係を **Figure 2.11** に示す。計算値は実測値とよい一致を示している。インペラー浸漬深さ 214 mm の場合、湯面凹み深さの実測値と計算値には乖離が見られ、インペラー回転数が 240 rpm 以上で 260 mm に収束していた。観察結果から、240 rpm 以上の回転数では、渦直径は、インペラー直径よりも大きくなってしまい、渦が成長できなかったものと推定された。インペラー浸漬深さが 338 mm の場合、インペラー回転数 320 rpm 以上で渦深さが容器の底に到達していた。

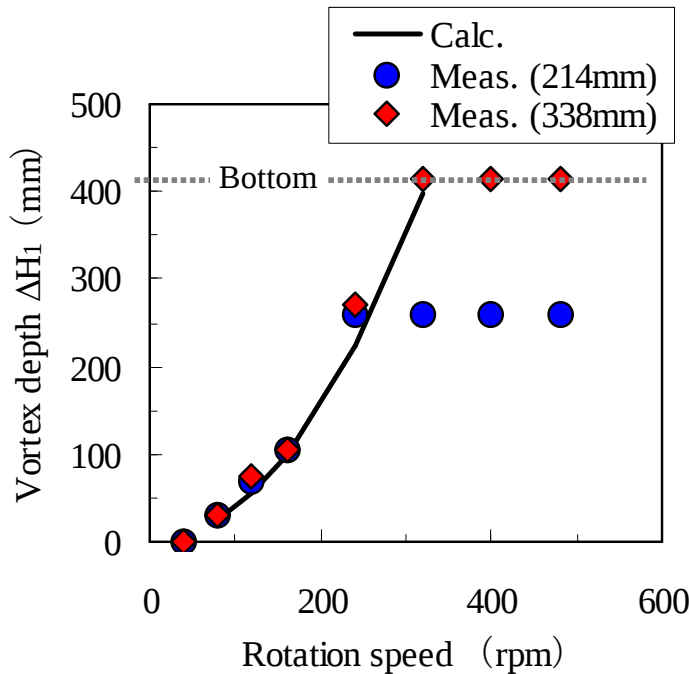


Figure 2.11 Relationship between vortex depth, ΔH_1 , and rotation speed

インペラー回転数と浴面盛り高さ ΔH_2 の関係を **Figure 2.12** に示す。インペラー深さにかかわらず、浴面盛り高さは回転数によって決まることがわかる。また、実測値と計算値は良く一致していた。

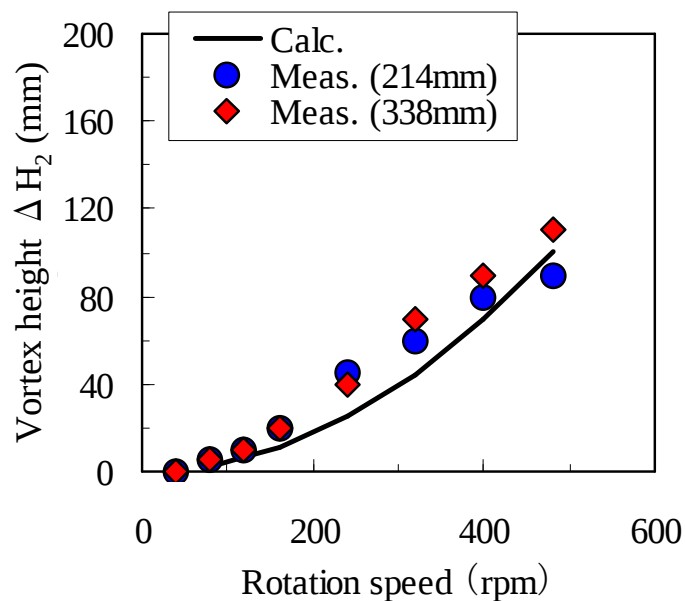


Figure 2.12 Relationship between vortex height, ΔH_2 , and rotation speed

以上の水モデル実験の結果から、上記の計算式により浴面形状の予測が可能であり、浴面凹みの最下端位置よりもインペラー下端位置が上になるようにインペラー深さを決定することにより、粒子が浴中へ強分散している巻込み領域の状態にすることが可能となる。また、回転数の増加により浴面凹みを深くし、インペラーを深く浸漬することにより、より下部領域までの粒子分散が期待できると考えられる。

2. 4. 2 渦形状と脱硫挙動

小型炉実験におけるインペラー回転数と浴面凹み深さ ΔH_1 、浴面盛り高さ ΔH_2 の関係を **Figure 2.13** に示す。水モデル実験と同様、先に示した(2.2)～(2.6)式にて計算値を求めた。浴面凹み深さ ΔH_1 、浴面盛り高さ ΔH_2 は、回転数の増加とともに増加しており、実測値と計算値はよく一致していた。このことから溶銑においても計算式で浴面形状が推定可能であると考えられる。

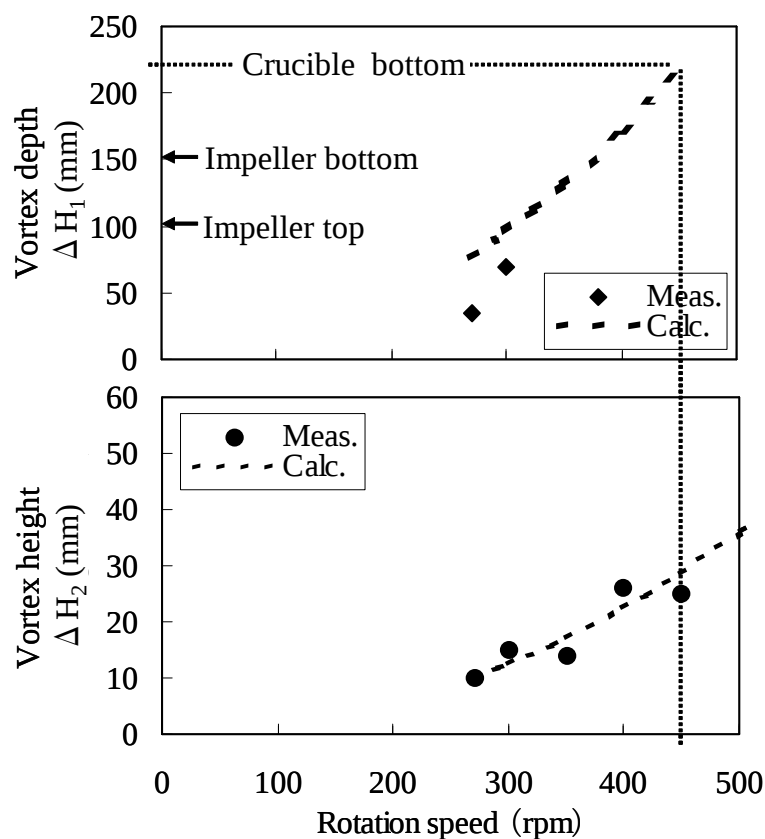


Figure 2.13 Effect of rotation speed on vortex depth, ΔH_1 and vortex height, ΔH_2

小型炉実験における分散指数 I と反応速度定数 K との関係を **Figure 2.14** に示す。分散指数が 1 以上となった時、反応速度定数が著しく増加していた。このことから、浴面形状（インペラー位置と渦下端位置の関係）と脱硫挙動には相関があり、水モデルにて観察された(Ⅲ)の巻き込み領域の状態にすることが脱硫速度向上のためにも重要であるといえる。

石田ら¹⁵⁾は、溶銑中へのフラックスインジェクションにおいて、溶銑中へのスラグ巻き込みが生じた時、脱硫反応速度が著しく増加し、この現象は、溶銑中でのスラグの界面積における spike によって説明されると報告している。また、中西ら¹⁶⁾は、水(模擬メタル)への β -ナフトール(模擬スラグ)の巻き込みによって、スラゲーメタル間の物質移動係数が大幅に増加

した、と報告している。

実機の脱硫処理プロセスにおける操作条件を **Fig. 2.14** に示した。攪拌条件を分散指数 1 以上とすることにより、高い脱硫速度を得ることが可能となっている。

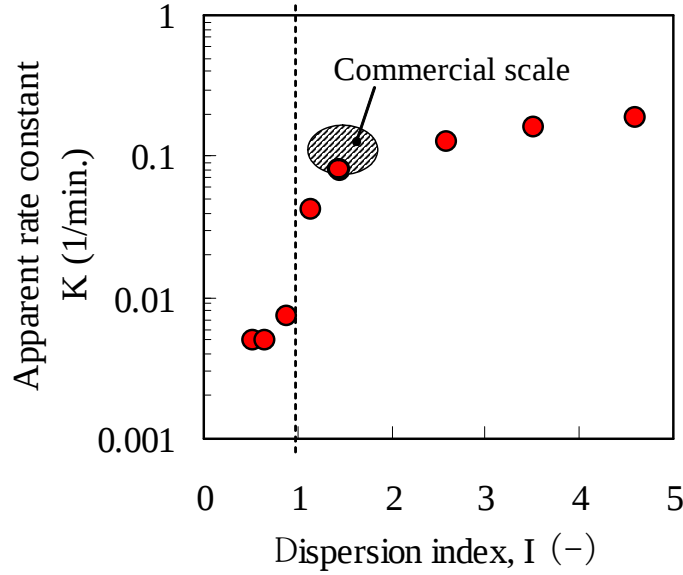


Figure 2.14 Relationship between apparent rate constant, K , and dispersion index

2. 4. 3 攪拌動力と脱硫速度定数の関係

上記の結果を攪拌動力により評価した。機械攪拌による攪拌動力を以下の(2.7)～(2.12)式¹⁷⁾を用いて算出した。

$$P = N_p \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5 \quad (2.7)$$

$$N_p = \frac{A}{\text{Re}} + B \left(\frac{10^3 + 1.2 \text{Re}^{0.66}}{10^3 + 3.2 \text{Re}^{0.66}} \right)^p \times \left(\frac{Z}{D} \right)^{(0.35+2b/D)} (\sin \theta)^{1.2} \quad (2.8)$$

$$A = 14 + (2b/D) \times \{670 \cdot (d/D - 0.6)^2 + 185\} \quad (2.9)$$

$$B = 10^{\{1.3-4(2b/D-0.5)^2-1.14(d/D)\}} \quad (2.10)$$

$$p = 1.1 + 4(2b/D) - 2.5(d/D - 0.5)^2 - 7(2b/D)^4 \quad (2.11)$$

$$Re = \rho \cdot n \cdot d^2 / \mu \quad (2.12)$$

ここで、 Np ：動力数(－)、 P ：攪拌動力(W)、 a 、 B 、 p ：比例定数(－)である。

求められた攪拌動力と脱硫速度定数の関係を **Figure 2.15** に示す。水モデル実験における結果と同様、3つの領域に分けられる。

(I)非巻き込み領域：脱硫速度定数は小さく、溶銑中へのフラックス分散が確認されなかった。

(II)巻き込み開始領域：攪拌動力の増加に伴い、脱硫速度定数が増加した。溶銑中へのフラックス分散が観察された。

(III)巻き込み領域：脱硫速度定数が大きく、フラックスは溶銑中へ完全に分散しており、溶銑浴面にフラックスが観察されなかった。

脱硫速度定数 K は、領域(I)から(III)への移行により著しく増加していた。これは、フラックスが溶銑中に巻き込まれたことにより、フラックスとメタル間の界面積が増加したことによると考えられる。同様の現象は、他の研究 [15, 16](#))においても示されている。

(I)非巻き込み領域と(III)巻き込み領域においては、いずれも反応速度定数 K は、攪拌動力の $1/2$ 乗であり、スラグーメタル反応による脱硫速度の律速過程は、物質移動であると報告されており、これらの研究において、反応速度定数 K は、攪拌動力の $0.25 \sim 0.54$ 乗に比例するとされている [15, 16, 18, 19](#))。本研究において得られた値は、これらの従来研究の値と同程度であった。

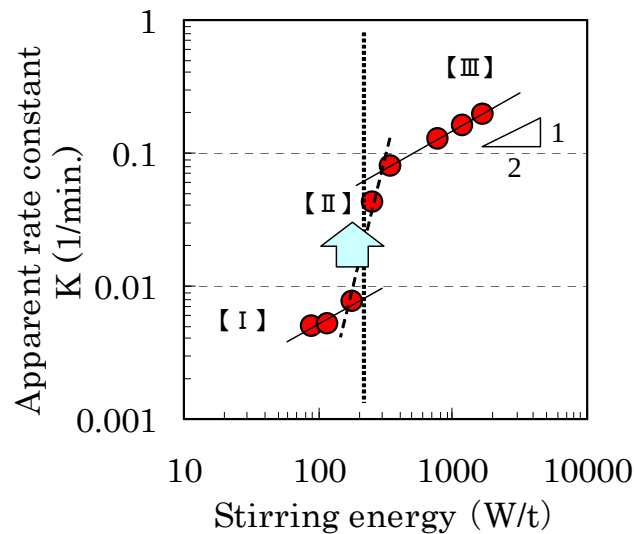


Figure 2.15 Relationship between apparent rate constant, K , and stirring energy

2. 4. 4 溶銑中の分散粒子径の評価

小型炉実験において得られた反応速度定数 K は、攪拌条件が領域からに変化した時、著しく増加していた。**Fig. 2.15** に示したとおり、(Ⅲ)巻込み領域における反応速度定数は、(Ⅰ)非巻込み領域におけるそれより 10 倍大きい。ここで、スラグーメタル間の界面積を評価するために、次の仮定を用いた。

(1) 非巻込み領域(Ⅰ)では、フラックスの巻込みは全くなく、反応界面積は、 MgO るつぼの断面積 A_c に等しいとする。

(2) 巻込み領域(Ⅲ)では、凝集した脱硫フラックス (半径 r_p 一定) が浴中に均一分散していると仮定し、反応界面積は凝集した脱硫フラックスの表面積に等しいとする。

(3) 非巻込み領域(Ⅰ)、巻込み領域(Ⅲ)における物質移動係数 k_m は、攪拌動力の 0.5 乗に比例するとする。

脱硫速度は、(2.1) 式にて定義され、脱硫速度定数 K は、界面積 A 、溶銑体積 V 、物質移動係数 k_m からなる。非巻込み領域(Ⅰ)における脱硫速度定数 K は、(2.13) のように示される。

$$K_I = \frac{A_c \cdot k_m}{V} = 5 \times 10^{-4} \cdot \varepsilon^{0.5} \quad (2.13)$$

(2.13) 式から、巻込み領域(Ⅲ)における界面積 A_{III} は前述の仮定により、(2.14) 式で計算される。

$$K_{III} = \frac{A_{III} \cdot k_m}{V} = \frac{A_{III}}{V} \cdot \frac{V}{A_c} \cdot 5 \times 10^{-4} \cdot \varepsilon^{0.5} = 5 \times 10^{-3} \cdot \varepsilon^{0.5} \quad (2.14)$$

(2.14) 式から、巻込み領域(Ⅲ)における界面積 A_{III} は (2.15) 式で表される。

$$A_{III} = 10 \cdot A_c = 4 \cdot \pi \cdot r_f^2 \cdot n_f \quad (2.15)$$

また、分散フラックスの体積は、(2.16) 式にて示される。

$$\frac{4}{3} \pi \cdot r_f^3 \cdot n_f = \frac{W_f}{\rho_f} \quad (2.16)$$

ここで、 r_f : 凝集フラックス粒子の半径、 n_f : 凝集フラックス粒子の個数、 A_c : るつぼの断面積 (0.045m^2)、 W_f : フラックス重量 (kg)、 ρ_f : フラックス密度 (kg/m^3)、 ε : 攪拌動力 (W/t) である。

(2.15)、(2.16) 式より、本実験における分散フラックス径を算出すると、1.55 mm となる。これは、初期に添加したフラックスの平均径 $100\ \mu\text{m}$ よりも相当に大きく、浴中ではフラックスは凝集状態にあることで説明できる。このフラックスの凝集状態を確認するため、小型炉実験での処理終了後に浴面に浮上してきたスラグの平均的な部分を採取し、SEM-EDX 分析を行った。得られたスラグの平均粒径は、1.4 mm であり、計算値と同レベルであった。観察されたスラグ断面の二次電子像および S 元素のマッピング像の一例を **Figure 2.16** に示す。スラグ粒径が数 mm のものが存在し、上記の推定径とも一致している。また、S は凝集粒の周囲に多く分布しており、フラックス投入後の早い時期にフラックスの凝集が進んでいるものと推定された。溶銑中の反応界面積増加のためには、フラックスの分散強化とともに、凝集抑制が脱硫反応効率向上に非常に重要な要素であると考えられる。

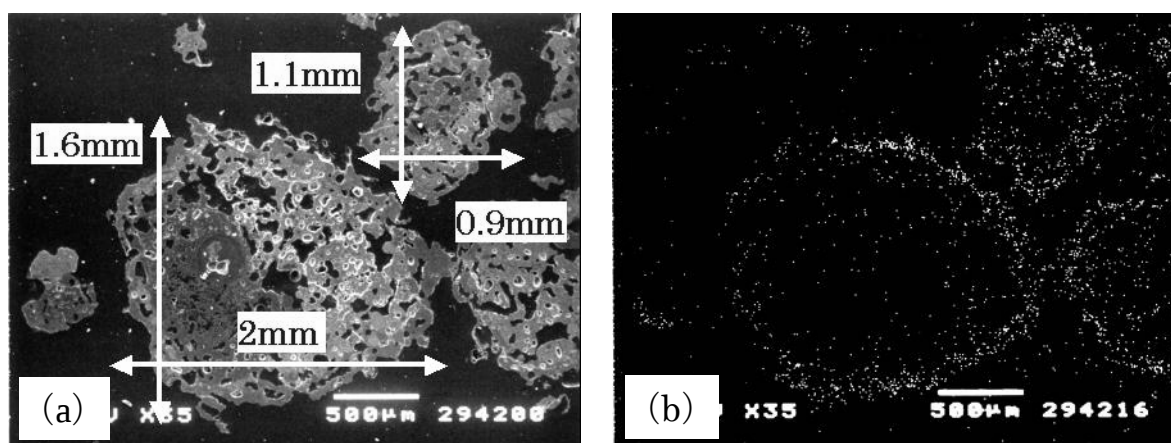


Figure 2.16 (a) SEM micrograph and (b) Sulfur map of slag after desulfurization at 700 rpm

2. 5. 結言

機械攪拌式脱硫方法における脱硫挙動について、水モデルおよび小型溶銑脱硫実験により調査した結果、以下の知見が得られた。

- 1) インペラーによる粒子の巻込み挙動については、浴面形状とインペラーの位置関係が大きな要因となっており、浴面凹み深さは計算により求められ、浴面形状を推定することが可能である。
- 2) 小型溶銑脱硫実験の結果、インペラーの回転数増大によって脱硫挙動は変化し、3つの領域に分けられ、それらは、粒子の分散挙動の違いとして説明が可能である。
- 3) 機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫反応において、フラックスが浴中にて凝集している可能性を確認した。浴中へのフラックスの分散強化とともに、凝集抑制が今後の課題である。

参考文献

- 1) K. Nakanishi, N. Bessyo, S. Takada, A. Ejima, M. Kuga, J. Katsuki and M. Kawana, *Tetsu-to-Hagane*, 64 (1978), 1528
- 2) N. Kurokawa, S. Matsuo, H. Jouguchi, K. Yamada and Y. Watanabe, *Sumitomo Met.*, 45 (1993), 52
- 3) E.S. Bissell, *Chem. Eng. Prog.*, 43 (1947), 649
- 4) A.W. Nienow, *Chem. Eng. Sci.*, 23 (1968), 1453
- 5) *Kagakukogakubinran*, Maruzen, Tokyo, (1999), 421
- 6) S. Nagata, *Kagakukogyo*, 14 (1970), 64
- 7) S. Nagata, *Shinkagakukogakukoza* VII-2, Nikkan Kogyo Shimbun, LTD., Tokyo, (1957), 10
- 8) R. Ando and T. Kamoshida, *Trans.ISIJ*, 15 (1975), 606
- 9) S. Kuroyanagi, N. Yamamoto, A. Iba, H. Horii, K. Ito and N. Kikuchi, *Tetsu-to-Hagane*, 90 (2004), 329
- 10) H.S. Sohn, J.S. Kim and S.M. Seo, *CAMP-ISIJ*, 12 (1999), 718
- 11) T. Nomura and M. Iguchi, *Tetsu-to-Hagane*, 88 (2002), 1
- 12) K. Okumura and Y. Iguchi, *CAMP-ISIJ*, 17 (2004), 85
- 13) N. Kikuchi, S. Nabeshima, S. Takeuchi, T. Yamauchi, Y. Kitano and S. Ogura, *Tetsu-to-Hagane*, 90 (2004), 28
- 14) S. Nagata, *Kagakukogyo*, 14 (1970), 64
- 15) J. Ishida, K. Yamaguchi, S. Sugiura, K. Yamano, S. Hayakawa, and N. Demukai, *Denki Seiko*, 52 (1981), 2
- 16) K. Nakanishi, Y. Kato, T. Nozaki, T. Emi, *Tetsu-to-Hagane*, 66 (1980), 1307
- 17) S. Nagata, K. Yamamoto, T. Yokoyama, and S. Shiga, *Memoris Fac. Eng., Kyoto Univ.*, 19 (1957), 274
- 18) N. Subramanian and F.D. Richardson, *J. of ISI*, June (1968), 576
- 19) K. Kawakami, K. Takahashi, Y. Kikuchi, T. Usui, T. Ebisawa, H. Tanabe, *Tetsu-to-Hagane*, 69 (1983), A33

第3章 機械攪拌式溶銑脱硫におけるフラックス凝集挙動

3. 1 緒言

第2章において、機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫効率向上のためには、溶銑浴中へのフラックス分散促進が重要であることを述べたが、添加されたフラックスが溶銑浴中にて凝集している可能性も確認された。

中西ら¹⁾は、60トンの取鍋溶銑を対象にした実機での溶銑脱硫挙動を速度論的に解析し、溶銑へ添加された0.5～3.0 mmの脱硫フラックスが、溶銑内では平均径1.3 cmの塊状スラグとなって分散していると推定しており、処理中の浴面上にも3～5 cmの塊状スラグが多く観察できることから、この値は不合理な値ではないと述べている。また、菊池ら²⁾は、270トンレベルの実機での脱硫反応速度を評価し、脱硫剤が溶銑中に均一分散していると仮定した場合、脱硫剤径は 4.4×10^{-3} mとなり、添加しているフラックス（平均径 0.15×10^{-3} m）の凝集の可能性を示唆している。菊池らも、実機での脱硫処理後の浴面に $3.0 \times 10^{-3} \sim 10.0 \times 10^{-3}$ m程度の脱硫スラグの存在を観察しており、中西らのスラグ粒径との違いはインペラーの回転数に由来するものと考察している。

さらに、高岡ら³⁾は、70 kg溶銑レベルでの実験により、325メッシュアンダー（ 45μ m以下）の微粉から5.6～8 mm粒までの脱硫剤を使用し、脱硫剤粒径の小径化により脱硫速度が増加する結果を示しているが、脱硫剤粒径の変化による反応界面積の違いに対して、実際の脱硫速度の変化は小さく、この要因として脱硫剤の凝集が影響していると考察している。

このような過去の知見を考慮すると、機械攪拌式溶銑脱硫法においては、添加された脱硫剤がインペラー攪拌により凝集し、その反応界面積が減少することにより脱硫効率を低下させていると考えられる。しかし、この機械攪拌によるフラックスの凝集メカニズムや凝集が脱硫挙動に及ぼす影響に関する知見はほとんどない。

本章においては、溶銑脱硫反応に及ぼすフラックスの凝集挙動を明確化するために、70 kg高周波誘導溶解炉を用いた溶銑脱硫実験を行い、フラックスの凝集挙動を詳細に調査し、溶銑脱硫反応との関係を調査した。フラックスの凝集挙動に影響を与える要因として、フラックスの組成、粒径、添加量、溶銑の温度、インペラー攪拌条件（羽根形状、回転数）などが挙げられるが、本研究ではフラックスの添加量、インペラー回転数の影響について調査した。また得られた脱硫剤の凝集現象を理解するために、造粒理論に基づく解析を行い、従来の研究を比較、考察した。

3. 2 実験方法

フラックス凝集挙動と凝集挙動が脱硫反応に与える影響を調査する目的で、機械攪拌法を用いた溶銑脱硫に関する小型炉実験を行った。主な実験条件および実験装置の概略を **Table 3.1**、**Figure 3.1** に示す。

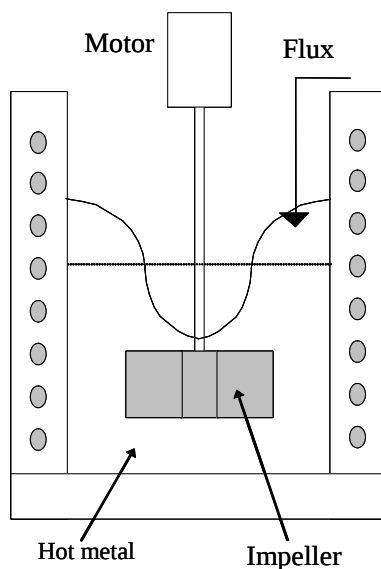


Figure 3.1 Experimental apparatus for 70kg-scale hot metal experiments

Table 3.1 Experimental conditions for 70kg-scale hot metal experiments

Furnace		150 kg IF ϕ 250 mm
Metal	Chemical composition	Fe - 4-5 mass%[C] -0.04 mass%[S]
	Weight	70 kg
	Depth	204 mm
Rotation speed		450-850 rpm
Impeller	Height	50 mm
	Diameter	100 mm
	Blade width	25 mm
Impeller immersion depth		150 mm
Temperature		1573 K
Flux		CaO-5mass% CaF ₂ ≤ 1 mm maximum size , 5 , 10 kg/t Al ash (0.3 kg/t)

150 kg 高周波誘導炉（ $\phi 260 \times 500 \text{ mmH}$ ）で溶銑 70 kg（溶銑組成：4～5% C-0.04% S）を溶解し、所定の成分・温度（1573K）に調整した後、黒鉛製インペラー（4 枚羽根、幅 100 mm、高さ 50 mm）を浸漬しモーターにより回転させる。インペラー浸漬深さは、溶銑の静止湯面からインペラー下面までの距離で定義し、150 mm 一定とした。所定の回転数になったところで、回転中の溶銑浴上へフラックスを添加し、所定時間毎にメタルサンプリングを行うことにより脱硫挙動を調査した。脱硫剤には、石灰と蛍石を混合したフラックス（95%CaO-5%CaF₂）を用いた。

実験のパターンを **Figure 3.2** に示した。実験条件 1 では、処理前溶銑中 S 濃度を 0.040 質量%とし、脱硫剤原単位を 5、10 kg/t と変化させて実験を行った。回転数は、450～850 rpm の範囲とした。実験条件 2 は、フラックス凝集後の脱硫挙動を調査するため、初期溶銑中 S 濃度をトレースとした状態で脱硫剤を添加し、5 分後に FeS([S]=0.04%相当)を添加し、溶銑 S を高めた実験である。

さらに、脱硫剤凝集径を同一とした条件における回転数の影響を調査するため、実験条件 3 では、初期溶銑中 S 濃度をトレースとした状態で脱硫剤を添加し、700 rpm で 15 分間攪拌した後、FeS([S] = 0.04%相当)を添加した後、インペラー回転数を 550、700、850 rpm の 3 条件と変化させた状態でさらに 15 分間攪拌し、脱硫速度を評価した。

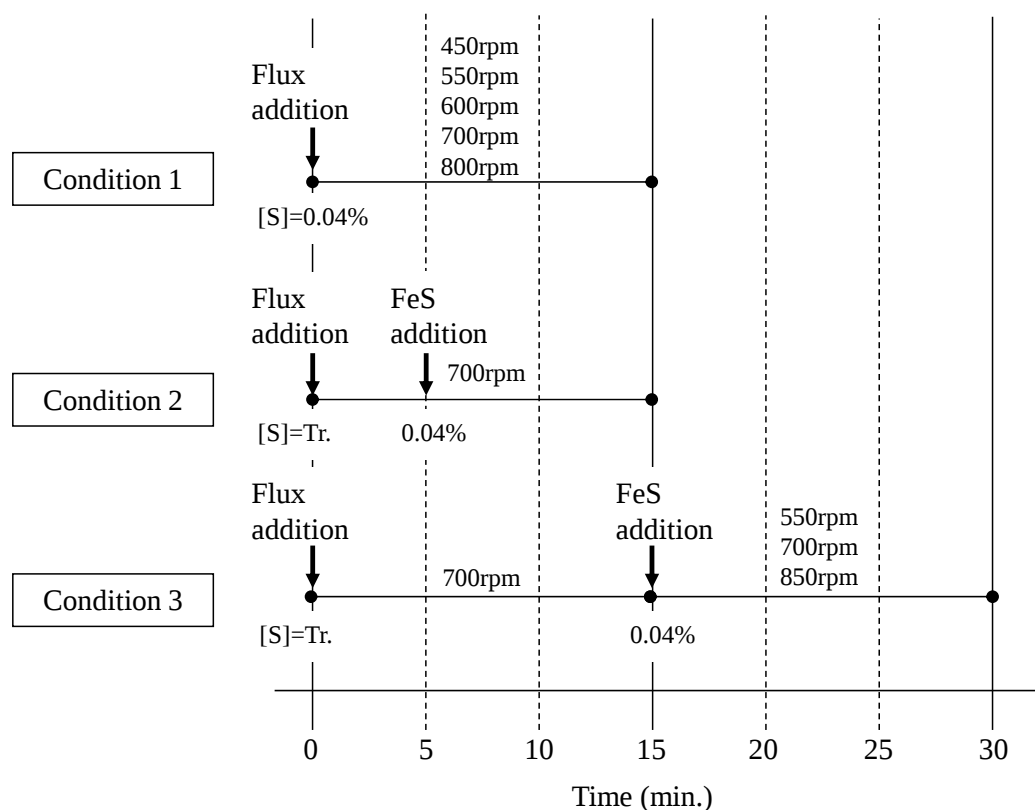


Figure 3.2 Experimental pattern for 70kg-scale hot metal experiments

また、攪拌中のフラックスの凝集状態を確認するため、攪拌途中の1分、3分、5分で回転を止め、スラグを全量採取する実験を行った。採取した脱硫スラグは0.5 mm以下、0.5～1.0 mm、1.0～2.8 mm、2.8～4.0 mm、4.0～4.75 mm、4.75～5.6 mm、5.6～6.3 mm、6.3～8.0 mm、8.0～9.5 mm、9.5～11.2 mm、11.2 mm以上、の11段階に篩い分けし、粒度分布を測定した。平均粒径は、(3.1)式⁴⁾により求めた。

$$D_a = \frac{\sum_i (w_i)}{\sum_i (w_i / d_i)} \quad (3.1)$$

ここで、 D_a :平均粒径(mm)、 d_i :それぞれの粒径範囲における平均粒子径(中央値)(mm)、 w_i :それぞれの篩上のスラグ重量(kg)である。各粒径範囲における平均粒径(中央値)と粒子密度を3000 kg/m³と仮定して算出した粒子数から採取スラグの総界表面積を算出し、その値を総数で除することにより、平均スラグ粒径を得た。なお、11.2 mm以上の脱硫スラグは存在していなかった。

3.3 実験結果

3.3.1 脱硫速度

実験条件1、2における[S]、[S]/[S]_iの経時変化をFigure 3.3、3.4にそれぞれ示す。Figure 3.3から、処理時間の経過とともに脱硫反応が進行するが、溶銑中S濃度の低下と共に脱硫速度が停滞している。Figure 3.4の変化から1次反応を仮定した脱硫速度は、初期大きく、時間経過とともに低下する傾向にある。実験条件1では、脱硫剤原単位5 kg/tと比較して、原単位10 kg/tの方が脱硫反応が速く進行していた。また、同じ脱硫剤原単位5 kg/t、インペラー回転数700 rpmでの脱硫処理の場合でも、初期溶銑S濃度トレースで攪拌を開始、5分後にSを添加した実験(実験条件2)では、初期溶銑中S濃度を0.04%とした実験(実験条件1)と比較して脱硫速度が小さい結果であった。実験条件2では、脱硫フラックスが添加後の5分間で凝集し、実験条件1と比較して反応界面積が小さくなったと推定された。脱硫反応速度の溶鉄側境膜内物質移動律速として、脱硫反応速度で評価を行った。(3.2)式に脱硫反応速度式を示す。脱硫反応速度は見掛けの脱硫反応速度定数K_sで表される。

$$-\frac{d[S]}{dt} = K_s \cdot [S] \quad (3.2)$$

ここで、K_s:脱硫反応速度定数(1/min.)、[S]:溶銑中S濃度(mass %)、t:時間(min.)である。

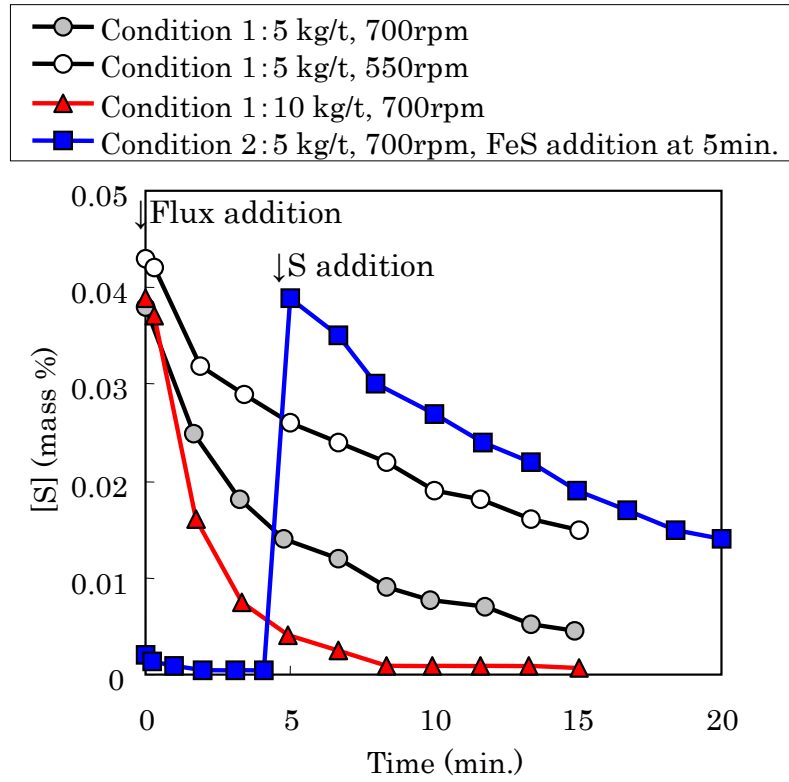


Figure 3.3 Desulfurization behaviors in hot metal experiments (condition 1 and 2)

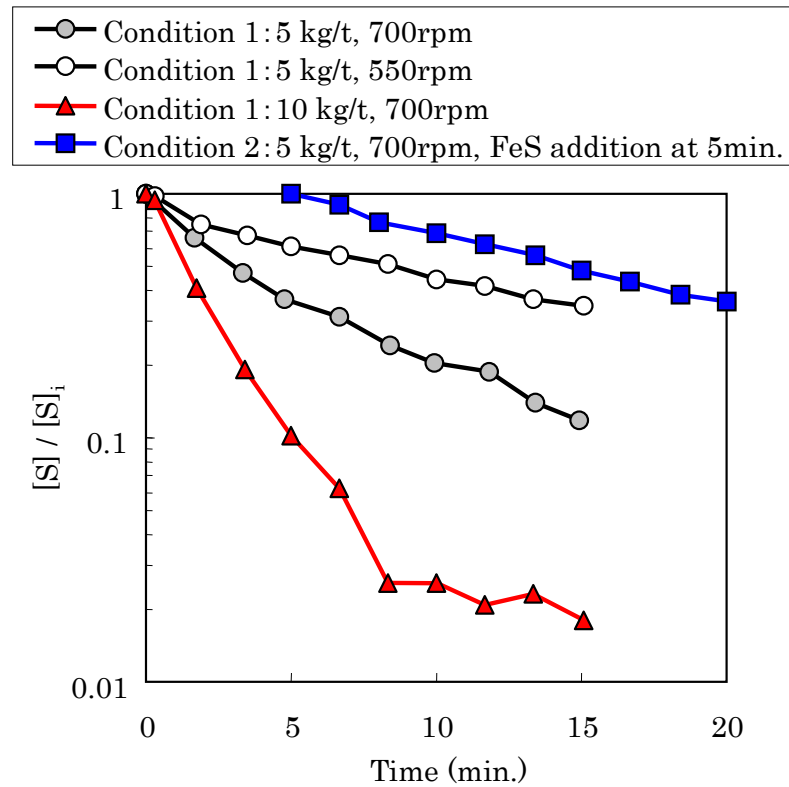


Figure 3.4 Changes of $[S]/[S]_i$ in hot metal experiments (condition 1 and 2)

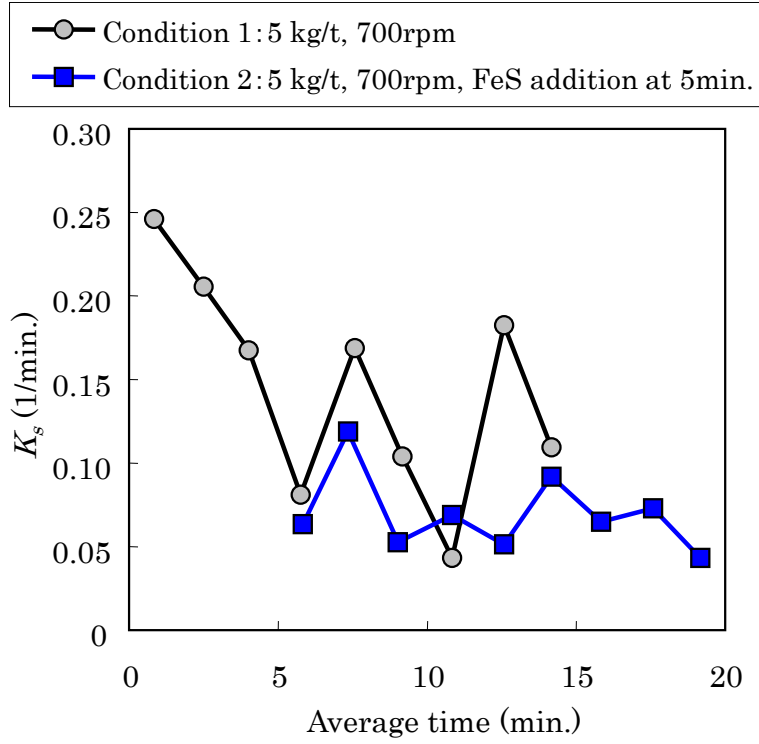


Figure 3.5 K_s changes as a function of average time in hot metal experiments (condition 1 and 2)

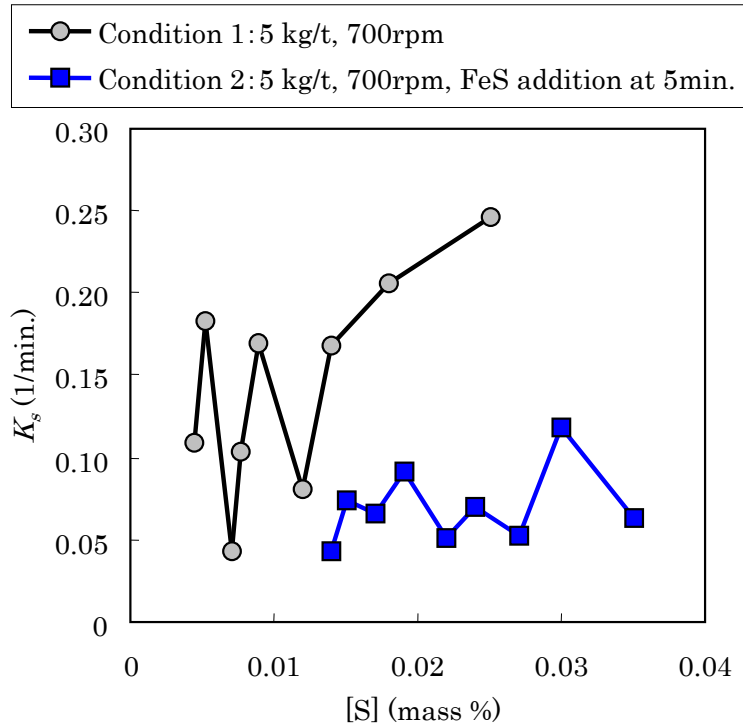


Figure 3.6 Changes of K_s as a function of [S] in hot metal experiments (condition 1 and 2)

Fig. 3.4 に示した脱硫挙動における溶銑サンプリング区間毎に求めた K_S の経時変化を Figure 3.5 に示した。さらに、同区間毎の K_S と区間平均の溶銑中 S 濃度との関係を Figure 3.6 に示す。Fig. 3.5、 Fig. 3.6 から、 K_S は時間の経過と共に減少しており、溶銑中 S 濃度に依存していない。従って、処理中の K_S の減少はフラックスの凝集に伴う実質的な反応界面積の変化に対応しているものと推察される。

次に、初期溶銑中の S 濃度をトレースとして脱硫剤原単位 5 kg/t、インペラー回転数 700 rpm で 15 分間攪拌後、FeS を添加し、そこからの脱硫速度を評価した実験（実験 No.3）結果を Figure 3.7 に示す。第 2 章での実験においては、インペラー回転数の増加により、脱硫速度が増加する結果であったが、この実験では、FeS 添加後の回転数を 550 rpm、700 rpm、850 rpm と変化させても脱硫速度はほぼ同一であった。この結果からも、インペラー回転数を変化させた場合、フラックスの凝集挙動が大きく変化し、そのフラックスの凝集挙動が脱硫に影響を及ぼしていたと考えられる。そこで、連続スラグサンプリングによりフラックスの凝集挙動を調査した。

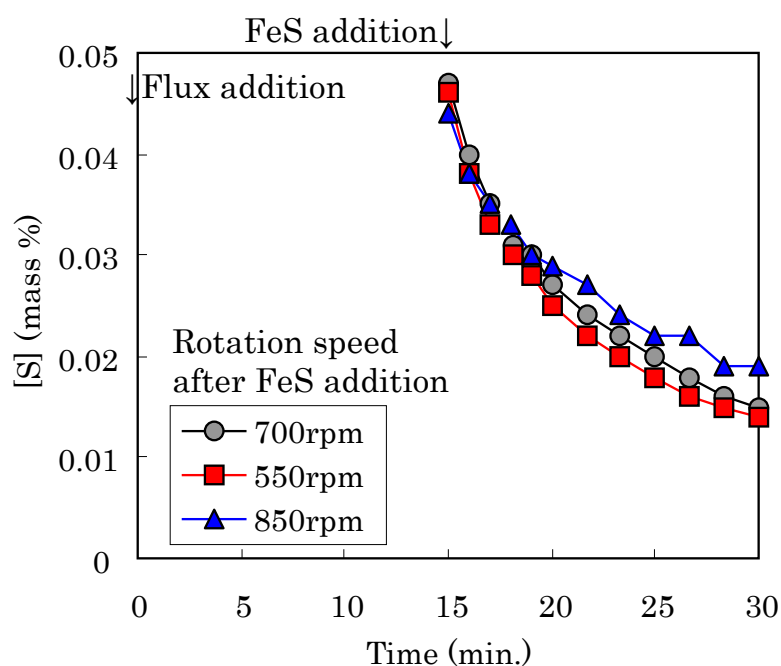


Figure 3.7 Desulfurization behaviors in hot metal experiments (condition 3)

3. 3. 2 凝集スラグ粒径の変化

処理中のスラグ粒度分布の変化の一例として、実験条件 2 の脱硫剤原単位 5 kg/t の場合のスラグ粒度分布を **Figure 3.8** に示す。添加したフラックス粒径は、1 mm 以下（平均 250 μ m）であるが、添加直後から 500 μ m 以下の小径の脱硫剤が減少し、時間と共に粒径 2~3 mm のものが増加していた。最終的に 15 分攪拌後には平均粒径 1.5 mm 程度となり、攪拌中に添加した脱硫剤の凝集が進行していることが確認された。

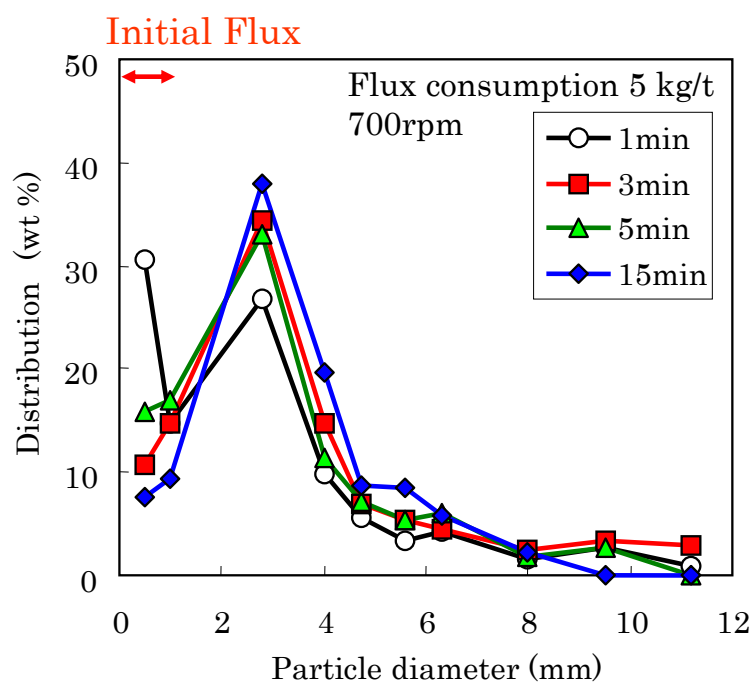


Figure 3.8 Particle size distribution after flux addition (at 1min, 3min, 5min and 15min) in hot metal experiment (condition 1)

Figure 3.9 に平均凝集粒径の時間変化を示す。脱硫剤原単位が 10 kg/t の場合の凝集挙動は、原単位 5 kg/t の結果と同じであり、フラックス添加量の影響は小さい。また、脱硫剤原単位を 5 kg/t 一定とした場合、インペラー回転数の小さい 550 rpm の方が、インペラー回転数 700 rpm の場合よりも凝集粒径が大きい結果となっていた。

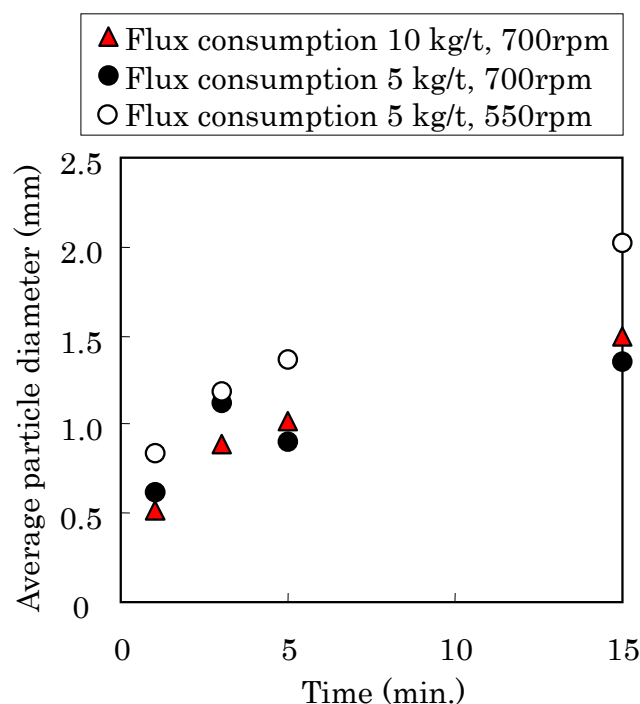


Figure 3.9 Changes of average particle diameter as a function of time

3. 4 考察

3. 4. 1 凝集モデル

粒子の凝集を評価するモデルのひとつとして、溶鋼中の介在物の凝集、浮上モデルがある。溶鋼中の介在物間の衝突、粗大化に関して、中西⁵⁾らは、Saffman and Tunner⁶⁾が提案した乱流衝突を仮定して溶鋼中の介在物径を計算しており、Lindborg⁷⁾らは、溶鋼中の介在物の粗大化、分離過程について、Stokes 衝突を仮定して、SiO₂ 粒子の場合の粒子径の径時変化について考察している。溶鋼中の介在物は、介在物の核生成、拡散による成長が起こり数 μm 径まで大きくなった後、乱流凝集と Stokes 凝集により約数十秒で 20 μm まで成長し、粗大化後、浮上分離されるとしている。このように介在物の凝集モデルが対象とする粒子径は、約 20 μm 以下と小径であり、それ以上の粒子は浮上分離されるため、モデルの範囲外とされている。

三木ら⁸⁾は、RHで生成する介在物径、個数の挙動について検討している。介在物の初期粒径は数 μm であり、凝集による最終的な粒子径が $50\sim 70\mu\text{m}$ で、溶鋼中の存在個数が $10\text{個}/\text{cm}^3$ 以下という結果を得ている。三木らの検討した溶鋼中の介在物の凝集の系においては、その粒子体積率（固体粒子の体積/液体体積として定義）は、 $2.0\times 10^{-6}\sim 3.3\times 10^{-7}$ 程度である。つまり、介在物の凝集モデルは、対象とする粒子径が小さく、固体の存在比率が非常に低いといえる。

一方、機械攪拌式溶銑脱硫の場合は、フラックス粒子がメタル（液体）を巻き込みつつ凝集しており、その粒子体積率が4～5桁多い。例えば、菊池ら²⁾の実機条件（メタル重量：270ton、フラックス重量：2025 kg）では、メタルとフラックスの密度をそれぞれ 7000 、 $3000\text{ kg}/\text{m}^3$ と仮定すると、粒子体積率は 1.8×10^{-2} となる。このように固・液共存下での固体粒子の存在が多い系での凝集を検討するため、液体サスペンション中の粒子を直接液中で造粒する、湿式造粒法による粒子の凝集に着目した。竹中ら⁹⁾は、被造粒粉体に面積長さ平均径 73.3 または $79.3\mu\text{m}$ のスルフィソミジン粒子（密度： $1400\text{ kg}/\text{m}^3$ ）を2リットルのクロロフォルム中に分散させ、造粒を行い、凝集による固体粒子の個数変化を測定している。粒子は造粒初期に急激に成長し、以降は漸次増大し、最終的には平衡状態になることを確認している。この系における粒子体積率は 3.6×10^{-2} であり、機械攪拌式溶銑脱硫における粒子体積率と桁的に同じである。

さらに、Capesら¹⁰⁾は、固体粒子に $10\sim 150\mu\text{m}$ 径のsandsを種々の有機溶媒（ 75 cm^3 ）に分散させ、平衡粒子径が、粒子間の凝集力すなわち保形力と外部から造粒体に加わる破壊力とのつりあいによって決まるとし、造粒体の保形力と破壊力はそれぞれ造粒体の圧浸強度、攪拌による遠心力に依存することを示した。Newittら¹¹⁾は、この圧浸強度を求めている。これらの系における粒子体積率を計算すると $3.6\sim 5.0\times 10^{-2}$ であり、機械攪拌式溶銑脱硫における粒子体積率と桁的に同じである。また、初期の粒子径も数十 $\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ と機械攪拌式溶銑脱硫で用いるフラックスの初期粒径と同程度である。

機械攪拌式溶銑脱硫による凝集現象は、①フラックス粒子がメタル（液体）を巻き込みつつ凝集すること、②初期粒径の範囲、粒子体積率、が湿式造粒法と同程度であると考え、湿式造粒法における、凝集が圧浸強度と攪拌による遠心力のバランスによって決まるという考え方にに基づき、今回、機械攪拌式溶銑脱硫におけるフラックス粒子の凝集現象を評価することとした。

3. 4. 2 スラグ凝集径の推定

実験結果から、溶銑中に添加されたフラックスは溶銑中で凝集していることが確認できた。このフラックスの凝集挙動を評価することにより、脱硫条件による脱硫挙動の推定を行った。

液体中の粉体分散と凝集現象に関しては、粉体粒子間のポテンシャルエネルギーと距離の関数で表され、凝集による単分散粒子の変化は、2分子反応の式で表されるとされている。時間 t 後の単位体積中の粒子数を γ とし、凝集速度定数を k_a とすると、凝集による単分散粒子の変化は、(3.3)式で示すような2分子反応の式で表されるとされている¹²⁾。

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_a \cdot (\gamma - \gamma_e)^2 \quad (3.3)$$

ここで、 γ : 溶液の単位体積中の粒子個数 (population density)、 γ_e : 平衡状態における粒子個数、 k_a : 凝集速度定数(m^3/s)、 t : 時間(s)である。

初期条件として、 $t = 0$ の時、 $\gamma = \gamma_f$ として、(3.3) 式を積分すると (3.4) 式となる。ここで、 γ_f : 初期の粒子個数である。

$$\gamma = \gamma_e + \frac{1}{k_a \cdot t + \frac{1}{(\gamma_f - \gamma_e)}} \quad (3.4)$$

また、竹中ら⁹⁾は、湿式球形造粒における造粒速度式から(3.5)式を求めている。

$$\gamma = \frac{W_f}{\sum \frac{\pi/6 \cdot D^3 \rho_f (1-\varepsilon)^n}{\sum n}} \times \frac{1}{V_m} \quad (3.5)$$

ここで、 n : 粒径 D の粒子個数 (—)、 W_f : 造粒体の総重量 (kg)、 V_m : 懸濁液の体積 (m^3)、 ε : 造粒粒子の空隙率 (—)、 ρ_f : 粒子密度 (kg/m^3)

(3.5) 式において、粒子形状を一定と仮定すると、粒子個数は (3.6) 式で示され、初期の粒子個数 γ_f 、平衡状態における粒子個数 γ_e は、それぞれ (3.7) (3.8) 式となる。

$$\gamma = \frac{W_f}{\pi/6 \cdot D^3 \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \quad (3.6)$$

$$\gamma_e = \frac{W_f}{\pi/6 \cdot D_e^3 \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \quad (3.7)$$

$$\gamma_f = \frac{W_f}{\pi/6 \cdot D_f^3 \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \quad (3.8)$$

ここで、 D_f ：添加粒子の初期粒子径（m）、 D_e ：添加粒子の平衡粒子径（m）である。

平衡粒子径は、造粒体を構成する粒子間の凝集力、すなわち保形力と外部から造粒体に加わる破壊力とのつりあいによって決まる。Capes ら¹⁰⁾は、保形力ならびに破壊力は、それぞれ、造粒体の圧潰強度ならびに、攪拌による遠心力に比例すると考えた。Newitt、Conway-Jones ら¹¹⁾は造粒体の圧潰強度を示す式を表しており、この圧潰強度と遠心力がつりあう状態が平衡状態であるとする (3.9) 式が成り立つ。(3.9) 式を展開して、(3.7) 式における造粒体の平衡粒子径 D_e は、(3.10) 式で表される。

$$K \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\tau}{D_f} D_e^2 = \frac{4}{3} \rho_f (1-\varepsilon) \pi \cdot \left(\frac{D_e}{2} \right)^3 \cdot r \omega^2 \quad (3.9)$$

$$D_e = \frac{6K}{\pi \rho_f (1-\varepsilon) r \omega^2} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\tau}{D_f} \quad (3.10)$$

ここで、 K ：造粒条件によって決まる定数、 τ ：表面張力（N/m）、 r ：回転半径（m）、 ω ：角速度（rad/s）である。

実験条件 3 で、回転数 700 rpm で 30 分間攪拌を行った後のスラグ平均粒径は、1.75 mm であった。これを平衡粒子径と仮定して、(3.10) 式の定数 K を求め、得られた $K = 0.0598$ を本実験における定数 K として用いることとした。

(3.6) 式から、時間 t における凝集体の粒径 D_t は、

$$D_t = \left\{ \frac{W_f}{\pi/6 \cdot \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \cdot \frac{1}{\gamma} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (3.11)$$

(3.11) 式の γ に (3.4) 式を代入して、

$$D_t = \left\{ \frac{W_f}{\pi/6 \cdot \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \cdot \frac{1}{\gamma_e + \frac{1}{k_a \cdot t + \frac{1}{(\gamma_f - \gamma_e)}}} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (3.12)$$

(3.12) 式の γ_e 、 γ_f に (3.7) (3.8) 式を代入し、実験条件から、 $W_f = 0.35\text{kg}$ 、 $V_m = 0.01\text{m}^3$ 、 $D_f = 2.5 \times 10^{-4}\text{m}$ を用い、岩浅らの結果¹³⁾ から、粉体の真密度を 3000 kg/m^3 、かさ密度を 1300 kg/m^3 として、空隙率 ε は、 $\varepsilon = 0.567$ とした。実験条件 1 で得られた時間毎の凝集粒子径にフィッティングすることにより凝集速度定数 k_a を求めると、回転数 700 rpm で、フラックス原単位 5 kg/t の場合と 10 kg/t の場合の場合での凝集速度定数は、それぞれ、 $k_a = 9.7 \times 10^{-11}$ 、 $k_a = 4.5 \times 10^{-11}$ となり、フラックス原単位 5 kg/t で回転数 550 rpm の場合での凝集速度定数は、 $k_a = 21.2 \times 10^{-11}$ となった。それぞれの凝集速度定数を用いて算出された実験時間経過に伴う粒子径変化を実績の粒子径と共に **Figure 3.10** に示す。算出した粒子径変化の挙動は、実績をよく反映している。

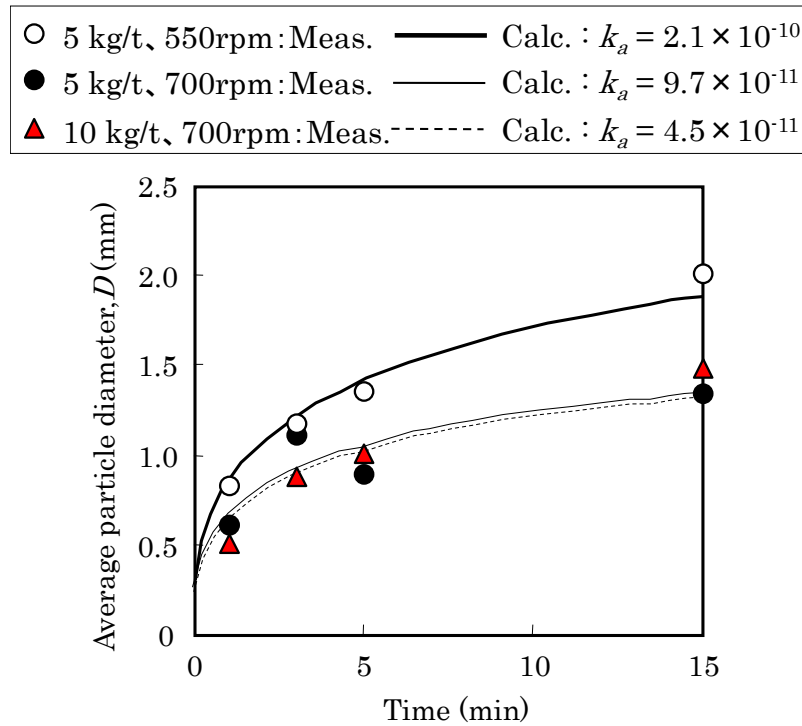


Figure 3.10 Fitting of calculated average particle diameter with measured one to obtain ka under Condition 1

回転数を変化させた場合の攪拌動力と凝集速度係数の関係を **Figure 3.11** に示す。攪拌動力は、第 2 章と同様の方法で算出した。

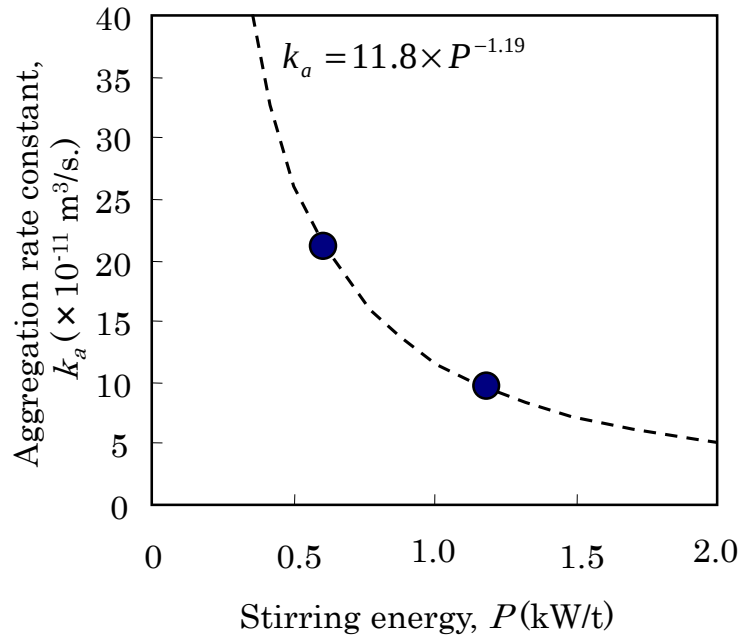


Figure 3.11 Relationship between aggregation rate constant, k_a , and stirring energy, P

Collier ら ¹⁴⁾ は、攪拌浴中の雲母の凝集挙動を調査し、凝集速度定数 k_a は攪拌浴におけるせん断速度に反比例することを示した。これらの結果から、凝集速度定数 k_a は、攪拌動力に反比例すると仮定され、本研究における凝集速度定数 k_a は、**Fig. 3.11** における近似式として(3.13)式で示される。ここで、 P : 攪拌動力 (W/t) である。回転数が大きくなり攪拌動力が大きくなるほど、凝集速度定数が小さくなることがわかる。

$$k_a = 11.8 \times P^{-1.19} \quad (3.13)$$

3. 4. 3 脱硫速度の評価

脱硫反応式にフラックスの凝集による反応界面積変化を考慮することとし、(3.14)式において反応界面積 $A(\text{m}^2)$ が、凝集した粒子径 D_t の粒子の総表面積であると仮定する。

$$\begin{aligned} -\frac{d[S]}{dt} &= K_s \cdot [S] \\ &= \frac{Ak_m}{V_m} \cdot [S] \\ &= \frac{Ak_m \cdot \rho_m}{W_m} \cdot [S] \end{aligned} \quad (3.14)$$

フラックスの体積 $V_f(\text{m}^3)$ 、表面積 $A(\text{m}^2)$ は、それぞれ(3.15)、(3.16) 式で示される。
ここで V_m : 溶銑体積 (m^3)、 W_m : 溶銑重量 (70 kg)、 W_f : フラックス重量 (kg)、 ρ_m : 溶銑密度 (7000 kg/m^3)、 ρ_f : フラックス密度 (3000 kg/m^3) である。

$$V_f = \frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{D_{(t)}}{2}\right)^3 \times n = \frac{W_f}{\rho_f} \quad (3.15)$$

$$A = 4\pi \cdot \left(\frac{D(t)}{2}\right)^2 \times n \quad (3.16)$$

(3.15) 式、(3.16) 式を n について解くと、反応界面積 A は、(3.17)式で表される。

$$A = 3 \times W_f \cdot \frac{1}{\rho_f \cdot (D_{(t)}/2)} \quad (3.17)$$

(3.14)式から、時間 t における $[S]$ 推定式は、(3.18)式で表される。(3.18)式中の反応界面積 A に(3.17)式を代入し、(3.17)式中の粒子径 $D_{(t)}$ に、(3.12)式で算出した粒子径 $D_{(t)}$ を代入することにより、 $[S]$ 挙動を推定した。

$$[S]_{(t)} = [S]_{(t-1)} \cdot \exp\left(-\frac{A \cdot k_m}{V_m} \cdot \Delta t\right) \quad (3.18)$$

さらに、中西ら¹⁴⁾は、物質移動係数 k_m を式(3.19)にて示しており、本実験における物質移動係数に適用した。

$$k_m = 0.82 \times D_s^{0.5} \times v_t^{0.5} \times \left(\frac{D_t}{2} \right)^{-0.5} \quad (3.19)$$

ここで D_s : 溶銑中 S 拡散係数¹⁵⁾ ($2.58 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)、 v_t : 粒子速度 (cm/s) である。粒子速度は、**Figure 3.12** に示すように実験条件 1 で得られた脱硫挙動にフィッティングして求めた。ここで、実験条件 3 で回転数の影響を調査した実験結果から、実験した回転数の範囲内では回転数が物質移動係数 k_m に及ぼす影響は小さいと判断した。求めた粒子速度は、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ であり、非常に小さいが、嶋崎ら¹⁶⁾は、乱流液中の固体粒子の相対速度について、乱流度合いが高い場合、流体と粉体との相対速度は限りなく 0 に近づくとしており、本実験において求めた粒子速度が 1 cm/sec.未満と非常に小さいことと矛盾しないものと考えられる。

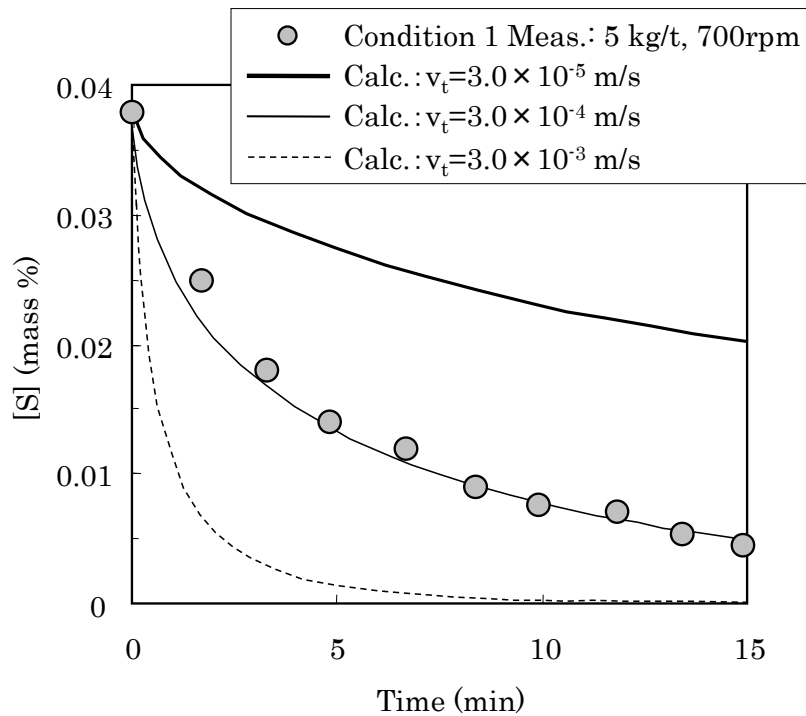


Figure 3.12 Fitting of calculated [S] concentration with measured [S] concentration to determine relative velocity v_t under Condition 1

(3.19)式を用いて求めた物質移動係数 k_m は $2.7 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ m/s であった。得られた物質移動係数は従来の研究 [1\), 2\), 17\), 18\)](#) の値と近く、妥当なものであると考えられる。

(3.17)、(3.19)式を用いて推定される脱硫挙動を実験結果とあわせて、**Figure 3.13** に示す。原単位を変化させた場合や S を途中添加した場合のいずれの場合の挙動も良く再現でき、フラックス凝集による反応界面積変化を考慮した本モデルの妥当性が示された。

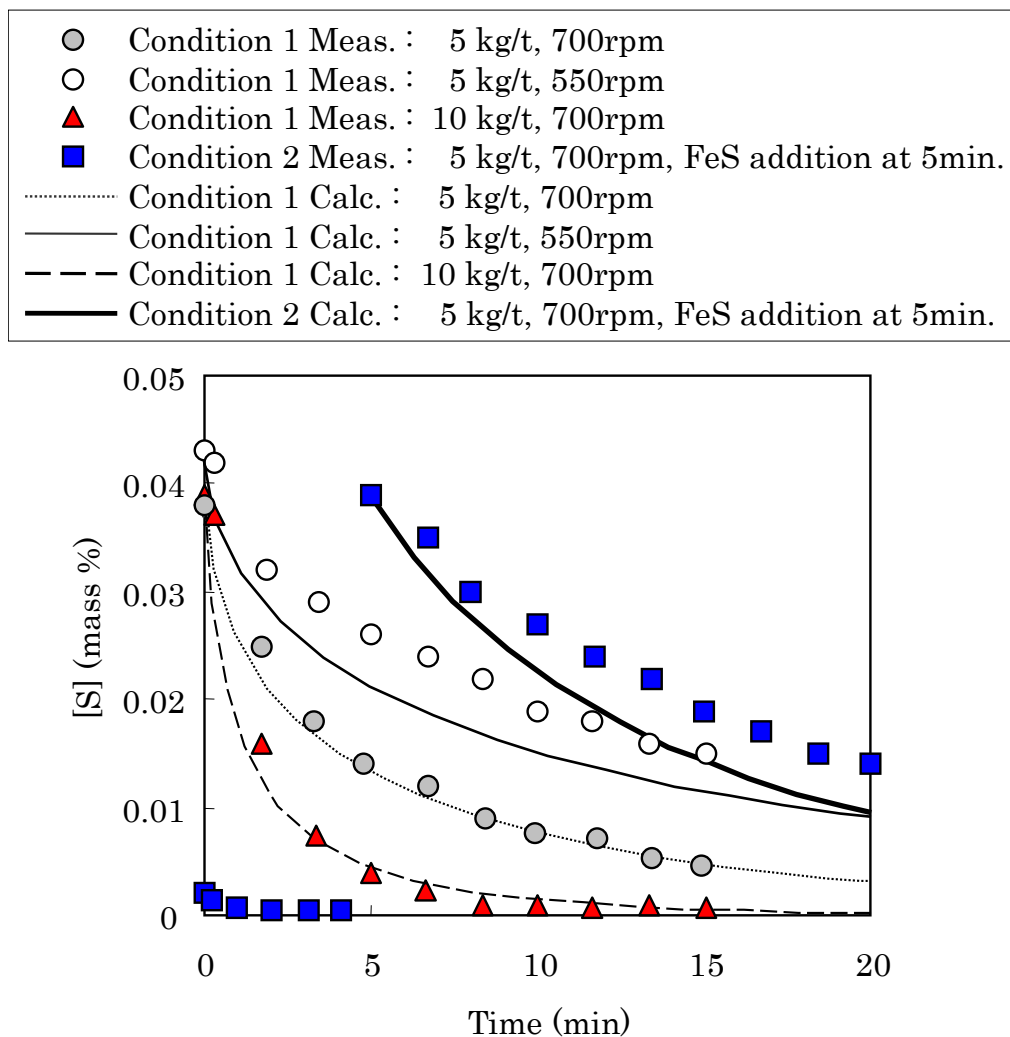


Figure 3.13 Comparison of desulfurization behaviors between calculated and measured under Condition 1 and 2

さらに、インペラー回転数を 450 rpm、600 rpm、800 rpm と変化させた場合の凝集速度定数 k_a は、(3.13) 式より、それぞれ $k_a = 40.9, 16.1, 6.2 \times 10^{-11} \text{ (m}^3/\text{s)}$ と求められる。インペラー回転数を変化させた場合の脱硫挙動を実験結果とあわせて、**Figure 3.14** に示す。

(3.13) 式から求めた凝集速度定数を用いて算出された脱硫挙動は、いずれの回転数においても実測値とよく一致しており、脱硫挙動を推定できていると考えられる。

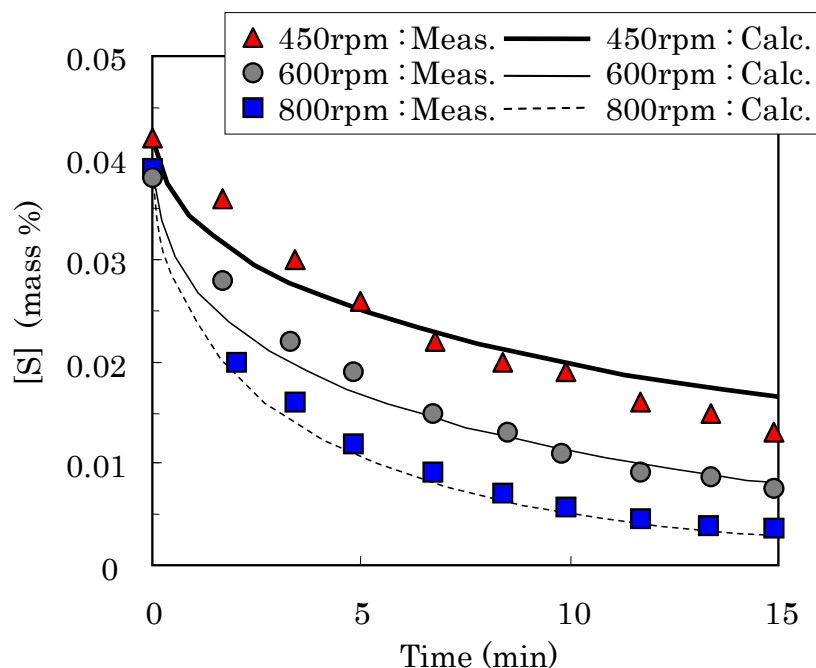


Figure 3.14 Comparison of desulfurization behaviors between calculated and measured with impeller rotation speeds of 450, 600, and 800rpm

3. 4. 4 凝集速度定数の評価

青木ら¹⁹⁾は、高分子電解質を用いたコロイド粒子の凝集過程について検討を行っており、凝集速度定数として $1.6 \times 10^{-18} \text{ (m}^3/\text{s)}$ の値を得ている。また、このコロイド粒子の凝集のように、2粒子間の距離によるポテンシャルエネルギーの増減が粒子間引力や反発力となるような系において、凝集定数は(3.20)式のように示され¹⁹⁾、本研究における温度領域での溶銑粘度を用いることにより算出される凝集定数は $k_a = 2.9 \times 10^{-18} \text{ (m}^3/\text{s)}$ となり、実験で得られた値 $k_a = 4.5 \sim 40.9 \times 10^{-11} \text{ (m}^3/\text{s)}$ と比べ非常に小さい値となる。

$$k_a = \frac{4kT}{3\eta} \quad (3.20)$$

ここで、 k :ボルツマン定数(Boltzman constant: 1.381×10^{-23} (J/K))、 η :液体粘度(=0.0099 (1573K) (Pa・s)²⁰⁾)である。

これらの凝集速度定数の比較から、本研究におけるインペラー攪拌によるフラックスの凝集挙動は、コロイド粒子の凝集挙動よりも著しく凝集の進行が早い系であると考えられる。コロイド粒子の凝集挙動などに見られるような反応系においては、凝集の駆動力は、2粒子間の距離によるポテンシャルエネルギーの減少による粒子間引力という弱い力であるのに対し、本研究においては自然に溶銑中でフラックスが凝集していく系ではなく、脱硫後のスラグの形態からもわかるように、溶銑がフラックス凝集に対するバインダーのような役割をはたしており、凝集の駆動力が大きいことによると考えられる。

以上の考察から、凝集を防止することにより、脱硫反応の促進が期待できるため、凝集に及ぼす諸条件の影響について、次に考察する。

3. 4. 5 インペラー回転数が凝集粒子径へ及ぼす影響

前節にて得られた凝集定数 k_a の値はコロイド粒子の凝集に対して大きい値であったが、造粒理論により、実験で得られた凝集径の変化を再現できた。ここでは平衡粒子径 D_e を求める (3.10) 式を用いて、凝集粒子径に与える回転数とフラックス初期粒径の影響を考察する。

回転数を 50 rpm～850 rpm とした場合の平衡粒子径を (3.10) 式から算出し、回転数と平衡粒子径の関係を示したものが **Figure 3.15** である。

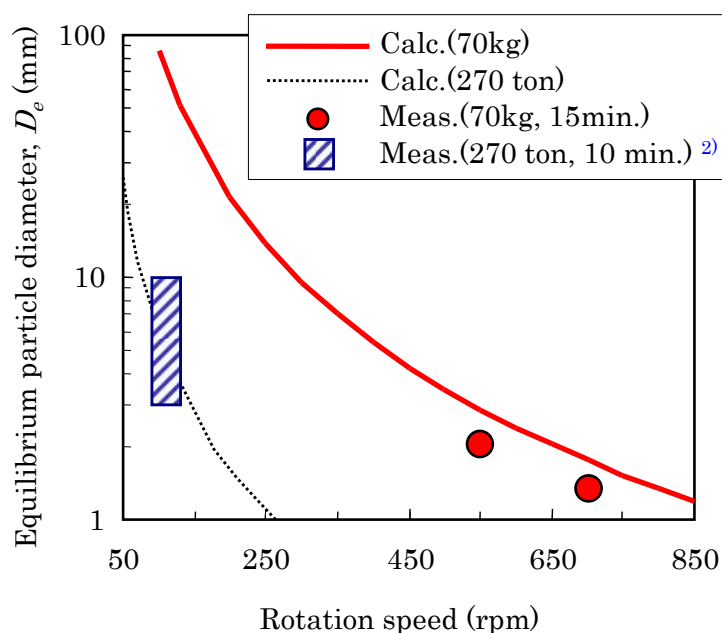


Figure 3.15 Relationship between rotation speed and equilibrium particle diameter, D_e

図中には計算結果と本実験で得られたデータ、菊池ら²⁾の実機データを合せて示す。回転数増加に伴い、平衡粒子径が小さくなることがわかる。さらに、小型炉実験において得られた粒子径と比較して、実機で得られた実績の粒子径は、大きい結果となっているが、これは回転数が小さいことに依存していると考えられ、回転数と実績の粒子径の傾向は、計算値の傾向と一致している。この結果から、インペラー回転数の増加は、フラックス凝集防止に有効な手段であると考えられる。菊池ら²⁾は、機械攪拌式溶銑脱硫速度に及ぼす溶銑温度と回転数の影響について調査しており、溶銑温度が高いほど脱硫速度が速くなり、低温条件でも高速回転条件にすることにより安定して低硫化が図れると報告している。

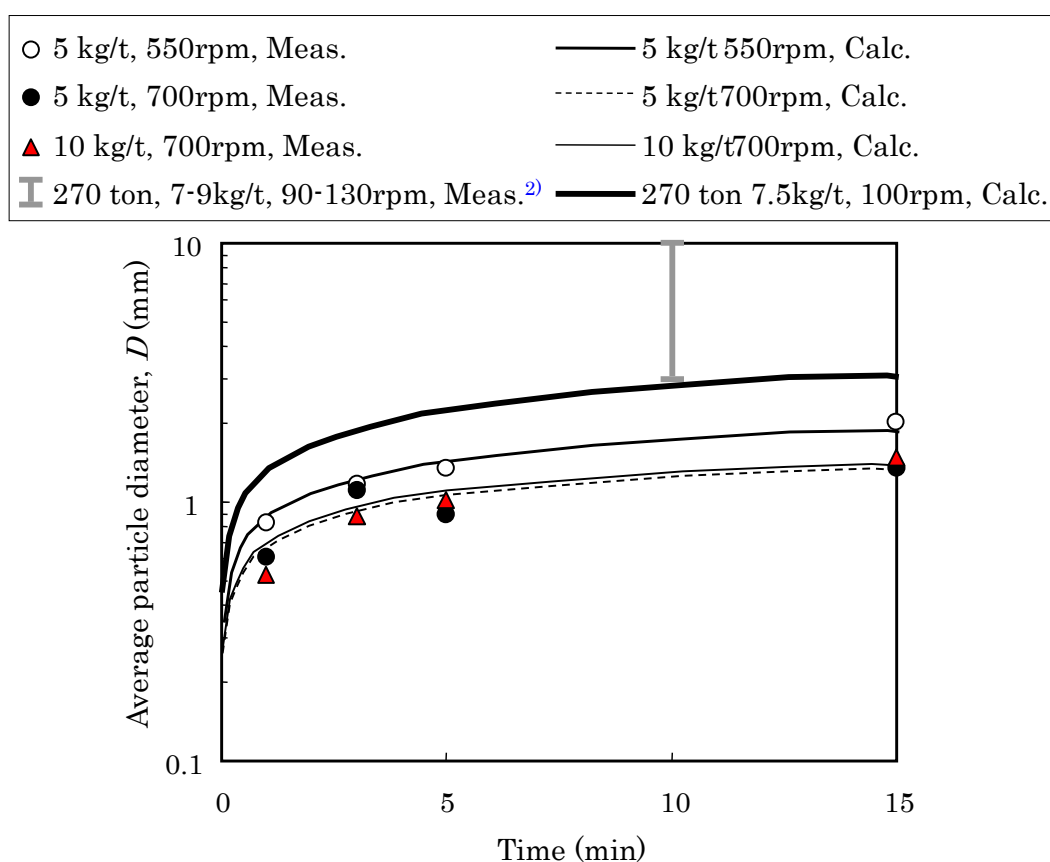


Figure 3.16 Comparison of aggregated slag size changes between small-scale (70kg) experiments and commercial-scale (270 ton) data

Figure 3.16 に、ラボ実験におけるフラックス凝集挙動と実機データとの比較を示す。ここで、実機条件における凝集速度定数は、(3.13) 式を用いて求めた。実機条件の攪拌動力は、300 W/ton と計算される。実機での脱硫処理において、脱硫スラグは脱硫処理終了後 (10 分)

に採取されているが、算出されたスラグ径は、実測値よりも小さい結果となった。これは、前処理スラグの残留（脱硫処理の前工程のスラグ）の影響やインペラー回転数やフラックス原単位の変化に起因するものと考えられる。ラボ実験における脱硫処理と比較して、実機の脱硫処理は、攪拌動力が小さいため、凝集速度定数が大きくなり、得られる凝集スラグ粒径が大きくなるものと考えられる。

3. 5 結言

機械攪拌式溶銑脱硫法における脱硫反応に及ぼすフラックスの凝集挙動について、小型溶銑脱硫実験により調査した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫反応において、フラックスが浴中にて凝集しており、フラックスの凝集が脱硫挙動に大きく影響を及ぼしていることを確認した。
- 2) フラックスの凝集現象を造粒理論に基づき、凝集速度定数を用いて評価した。得られた凝集速度定数は、 $k_a = 4.5 \sim 40.9 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{s}$ であり、従来のコロイド粒子の凝集系などで求められた値よりも大きかった。
- 3) 造粒理論に基づくフラックス凝集による反応界面積変化を考慮し、推定した脱硫挙動は、実績をよく再現しており、フラックス凝集による反応界面積変化を考慮した本モデルの妥当性が示された。
- 4) 粒子の凝集挙動については、攪拌条件（インペラー回転数）が大きな要因となっており、インペラー回転数の増加は、フラックス凝集防止に有効な手段であると考えられる。

参考文献

- 1) 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: 鉄と鋼、64(1978), 1528
- 2) 菊池直樹、鍋島誠司、竹内秀次、山内崇、北野嘉久、小倉滋: 鉄と鋼、90(2004), 28
- 3) 高岡利夫、菊地良輝、山田健三 : *CAMP-ISIJ*, 11(1998), 765
- 4) 溝口勲夫: 粉体工学便覧第 2 版, 粉体工学会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1998), 8
- 5) K. Nakanishi and J. Szekely: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 15(1975), 522
- 6) P. G. Saffman and J.S. Turner: *J. Fluid Mech.*, 1 (1956), 16
- 7) U. Lindborg and K. Torsell: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242 (1968), 94
- 8) Y. Miki, Y. Shimada, B. G. Thomas and A. Denisssov: *Iron & Steelmaker*, 24 (1997), 31
- 9) H. Takenaka, Y. Kawashima and M. Nakashima: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 28(1979), 836
- 10) C. E. Capes and J. P. Sutherland: *Ind. Eng. Chem.*, 6(1967), 146
- 11) D. M. Newwitt and J.M. Conway-Jones: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 36(1958), 422
- 12) M. Mizoguchi: *Handbook of Powder Technol 2nd Ed.*, SPTJ, Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, (1998), 8
- 13) M. Iwasa, Y. Hino, Y. Nakai, I. Sumi, N. Kikuchi, S. Nabeshima and Y. Kishimoto: *The 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS 2008)*, ISIJ, Tokyo, (2008), 288
- 14) A. P. Collier and M. J. Hounslow: *AIChE J.*, 45(1999), 2298
- 15) Y. Kawai: *J. Jpn. Inst. Met.*, 20 (1956), 517
- 16) S. Shimazaki and S. Taniguchi: *CAMP-ISIJ*, 14(2001), 778
- 17) K. Narita, Y. Satoh, T. Mori, T. Ito and A. Kujime: *Tetsu-to-Hagané*, 62(1976), 962
- 18) H. Ooi, Y. Oguti and H. Minami: *Tetsu-to-Hagané*, 56(1970), 991
- 19) K. Aoki and Y. Adachi: *J. Colloid Interface Sci.*, 300(2006), 69
- 20) Y. Sato: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, 15(2010), 22

第4章 フラックス投射法による脱硫効率向上

4. 1 緒言

第2章、第3章において、機械攪拌による粒子の基本的分散挙動について検討し、フラックスの分散促進とともに凝集抑制が重要であることを述べた。本章では、フラックス分散促進と凝集抑制による脱硫反応効率向上のため、脱硫剤の添加方法について検討する。

溶銑脱硫の反応効率向上のためには、反応界面積確保が重要であり、そのため1 mm以下の脱硫剤を用いて処理を行っている。しかし、反応界面積を増大させるために、脱硫剤の更なる小径化を行った場合、添加する際に脱硫剤添加時の飛散が増大する。飛散を防止しつつ、小径な脱硫剤を溶銑浴中へ添加させるための方法としては、溶銑中へのランスからのインジェクション添加、底吹き羽口からのインジェクション添加、上吹きランスからの投射添加などが考えられるが、インジェクション添加に関しては、設備的な負荷が高い。そこで、設備的に簡易な投射添加に着目し、その効果について検証を行うことにした。

キャリアガスを用いて溶銑または溶鋼上へ粉体を吹付けて添加することを「粉体投射」といい、転炉での脱磷処理における酸素吹き付け場所（火点）への石灰の添加や、二次精錬における真空脱ガス（RH）処理における脱硫処理で真空槽内に脱硫剤を添加する場合などにおいても用いられている粉体の添加方法である。

本研究では、まず、水モデル実験によりフラックス添加時の凝集・分散挙動の観察を行った。さらに、高周波誘導溶解炉を用いた溶銑脱硫実験を行い、脱硫処理中におけるフラックス添加方法と溶銑脱硫反応との関係を調査した。また、投射による粉体挙動を調査し、脱硫剤投射効果を得るための投射条件について考察した。得られた脱硫剤の凝集現象を比較するために、造粒理論に基づく解析を行い、添加方法の違いによる脱硫促進のメカニズムを考察した。さらに、その結果から、実機設備における投射条件を検討し、実機試験により、脱硫剤投射による効果を確認した。

4. 2 脱硫剤添加方法の影響

4. 2. 1 実験方法

4. 2. 1. 1 水モデル実験

フラックス粒子の凝集・分散挙動を観察、検討するために濡れ性の悪いプラスチック粒子を用いた水モデル実験による観察を行った。

実験装置の概略図、および実験条件をそれぞれ **Figure 4.1**、**Table 4.1** に示す。相似条件は浮力と表面張力の比、および **We**（ウェーバー数：慣性力と表面張力の比）が小型溶解炉脱硫実験の条件と最も近い条件（**We** = 4.3×10^4 /水モデル、**We** = 5.6×10^4 /小型溶解炉脱硫実験）でプラスチック粒子を選定した。また、投射時のガス流量は動圧近似とした。粒子添加量はフラックス容積近似とした。

粉体の添加方法を、上添加での①一括添加と②連続添加、および、③ランスからの投射とした。一括添加の場合、添加時間は 5 秒、連続添加、および、投射添加による粉体添加速度は、0.06 kg/min.一定とした。それぞれの添加方法を用いた場合の粉体添加時の浴内への分散、および、粉体凝集挙動をビデオ撮影により確認した。

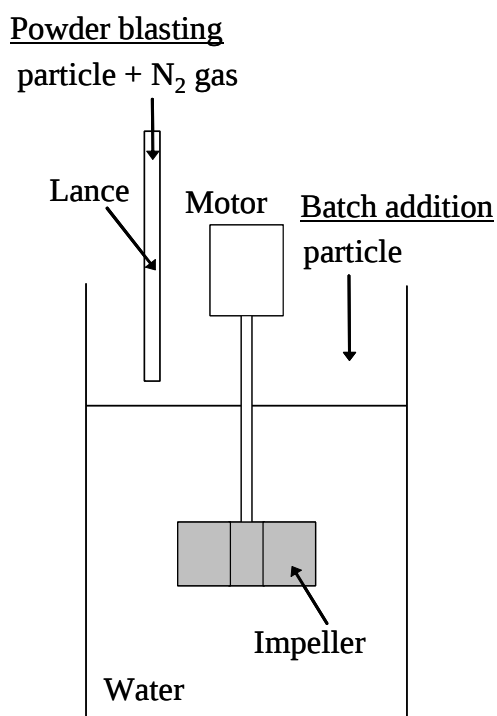


Figure 4.1 Schematic diagram of apparatus for water model experiment

Table 4.1 Experimental conditions for water model experiment

Vessel	Height	280 mm
	Diameter	350 mm
Water	Depth	280 mm
Impeller	Height	50 mm
	Diameter	160 mm
	Width	25 mm
	Rotation speed	275 rpm
	Immersion depth	120 mm
Flux addition method		① Batch addition ② Continuous addition ③ Powder blasting
Continuous addition conditions	Addition rate	0.06 kg/min.
Powder blasting conditions	Addition rate	0.06 kg/min.
	Gas flow rate	75 Nl/min.
	Lance height	50 mm
Particle conditions	Diameter	ϕ 0.12 mm
	Density	30 kg/m ³
	Amount of particle	0.36 kg/ch

4. 2. 1. 2 溶銑脱硫実験

高周波誘導溶解炉を用いた溶銑脱硫実験を行い、脱硫処理中におけるフラックス挙動と溶銑脱硫反応との関係を調査した。実験装置の模式図を **Figure 4.2** に、共通の実験条件を **Table 4.2** に示す。

150 kg 高周波誘導炉（ ϕ 260×500 mmH）で溶銑 70 kg（溶銑組成：4～5 mass% C-0.04 mass% S）を溶解し、所定の成分・温度に調整した後、黒鉛製インペラー（4 枚羽根、幅 100mm、高さ 50mm）を浸漬しモーターにより回転させる。インペラー浸漬深さは、溶銑の静止湯面からインペラー上面までの距離で定義し、100 mm 一定とした。回転数は電圧により制御し、光学式回転数測定計で回転数を制御した。所定の回転数になったところで、フラックスを添加し、所定時間毎にメタルサンプリングを行うことにより脱硫挙動を調査した。

実験用フラックスは、石灰を用いた。いずれの実験条件においても石灰の粒径は、250 μ m 以下（平均粒径 100 μ m）とした。脱酸用に、アルミペレットを用い、フラックス添加前に上添加により溶銑中へ 0.3 kg/t 添加した。フラックス原単位は 5 kg/t、実験（攪拌）時間は 20 分とし、脱硫実験後のスラグを回収した。

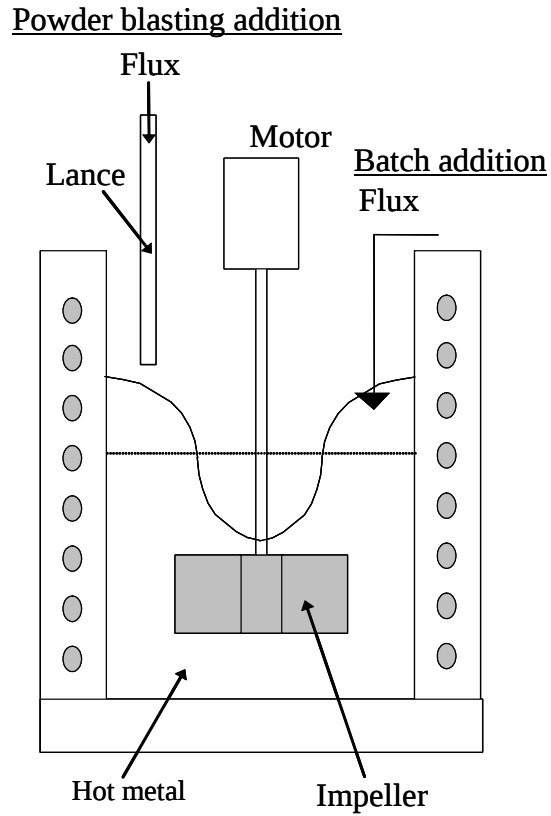


Figure 4.2 Schematic diagram of apparatus for 70kg-scale hot metal experiments

Table 4.2 Experimental conditions for 70kg-scale hot metal experiments

Furnace		150 kg IF ϕ 250 mm
Metal	Chemical composition	Fe - 4~5 mass%[C] -0.04 mass%[S]
	Weight	70 kg
	Depth	204 mm
Rotation speed		700 rpm
Impeller dimensions	Height	50 mm
	Diameter	100 mm
	Width	25 mm
Impeller immersion depth		150 mm
Temperature		1573 K
Flux		CaO, $\leq 250 \mu\text{m}$ 5 kg/t Al (0.3 kg/t)

採取した脱硫スラグは 0.5 mm 以下、0.5～1.0 mm、1.0～2.8 mm、2.8～4.0 mm、4.0～4.75 mm、4.75～5.6 mm、5.6～6.3 mm、6.3～8.0 mm、8.0～9.5 mm、9.5～11.2 mm、11.2mm 以上、の 11 段階に篩い分けし、粒度分布を測定した。平均粒径は、(4.1)式¹⁾により求めた。

$$D_a = \frac{\sum_i (w_i)}{\sum_i (w_i / d_i)} \quad (4.1)$$

ここで、 D_a :平均粒径 (mm)、 d_i : それぞれの粒径範囲における平均粒子径 (中央値) (mm)、 w_i : それぞれの篩上のスラグ重量 (kg) である。

フラックスの添加方法を、上添加での①一括添加と②連続添加、および、③ランスからの投射とした。実験水準を **Table 4.3** に示す。一括添加の場合、添加時間は 5 秒、連続添加によるフラックスの添加時間は、10 分とした。

Table 4.3 Conditions of flux addition in 70kg-scale hot metal experiments

No.	Flux addition	Addition time	Powder blasting gas flow rate
A	Batch	5 s.	—
B	Continuous	10 min.	—
C	Powder blasting		200 Nl/min.
D			100 Nl/min.
E		3 min.	200 Nl/min.

投射添加時は、SUS 管 (φ 4mm) から窒素ガスをキャリアガスとして、フラックスを浴面に供給した。フラックスの供給時間は、フラックス添加開始から 3 分および 10 分とした。フラックス供給量は 5 kg/t 一定であるので、フラックス供給速度がそれぞれ 0.5、1.67、kg/min.t となる。窒素ガス流量は、100 Nl/min.および 200 Nl/min.の 2 条件で行った。投射ランス先端から静止状態での溶銑浴面までの距離は 10 mm とした。

4. 2. 2 実験結果

4. 2. 2. 1 水モデル実験

水モデル実験にて、フラックス添加時の分散、凝集挙動の観察を行った。フラックス添加後の浴表面、および、正面方向からの観察結果をそれぞれ **Figure 4.3 a)**、**b)**に示す。**Fig. 4.3 a)** より、フラックス添加後の浴表面の挙動を観察すると、一括添加では浴表面にて既に凝集がおこり、インペラー中心に向かって巻き込まれる挙動が観察された。連投の場合では一括添加の時ほど顕著ではないものの、浴表面で粒子が巻き込まれる際に一部凝集が起こる現象が観察された。これに対し、投射では巻き込まれる際の凝集がほとんど観察されず、浴中に粒子が直接巻込まれていた。

また、**Fig. 4.3 b)**より、一括添加では、粒子の凝集径が大きく、凝集肥大化した粒子が浴中を回転している現象が観察された。連続添加では、一括添加と比較すると、径の小さい粒子が浴内に分散している様子が観察された。投射でも分散している粒子の径は小さく、回転攪拌中の浴内は白濁していた。

水モデル実験での観察結果から、フラックスの凝集は浴表面からインペラー中心に向かって巻き込まれる際に起こると考えられる。また、本水モデルの投射条件では浴中に粒子が直接添加されるため、巻き込まれる際の凝集がほとんどなく、浴中での分散径が小径化されることがわかった。

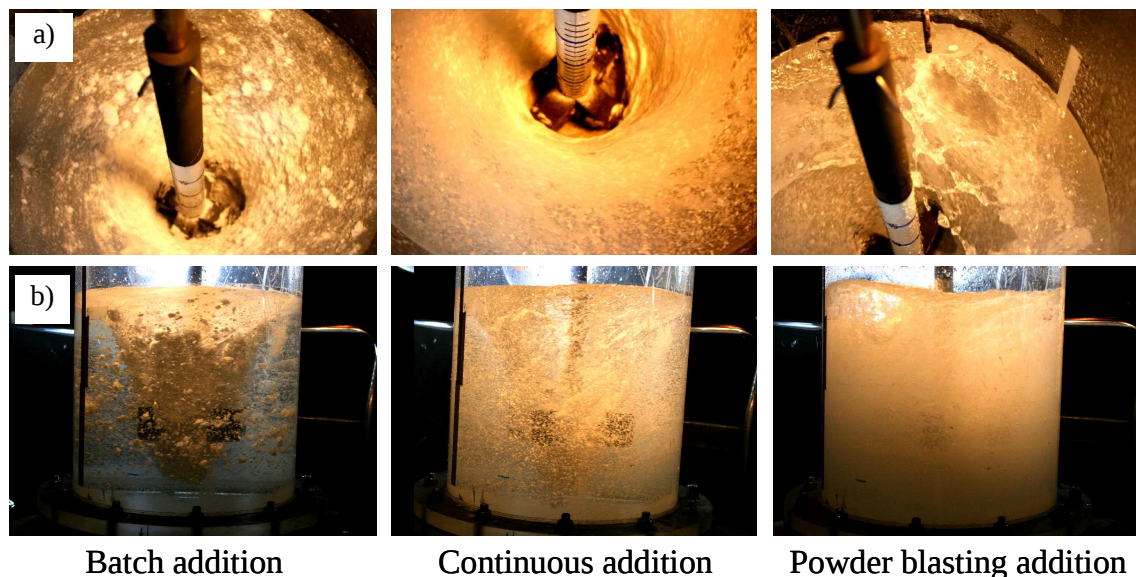


Figure 4.3 Particle dispersion behaviors after flux addition in water model

a) Surface of water, b) side view

4. 2. 2. 2 溶銑脱硫実験

フラックス添加条件を変化させた場合の実験 A～C における実験中[S]の経時変化を **Figure 4.4** に示す。また、各時間における[S]を処理前 S 濃度 ($[S]_i$) で除した値 $[S]/[S]_i$ の経時変化を **Figure 4.5** に示す。脱硫速度は、C：投射、B：連続添加、A：一括添加の順に大きい結果であった。**Fig. 4.5** から、実験 A～C での脱硫速度を比較すると、処理時間 12 分程度までの違いが顕著であった。

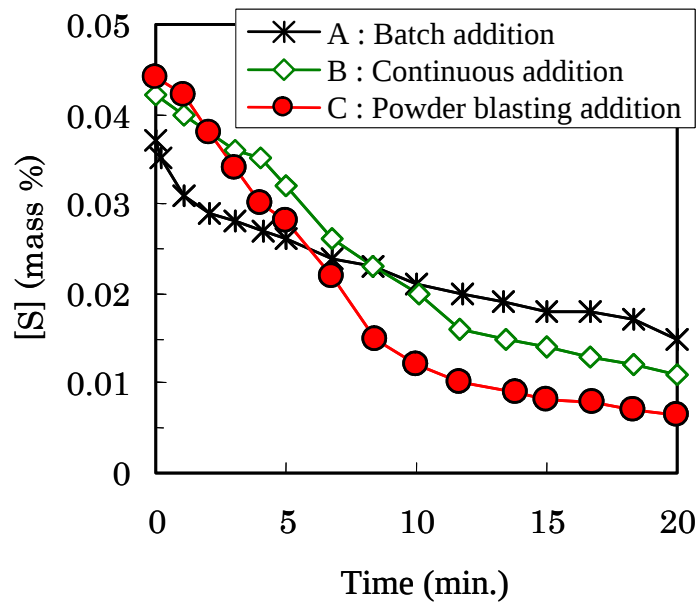


Figure 4.4 Desulfurization behaviors in hot metal experiments (condition A, B and C)

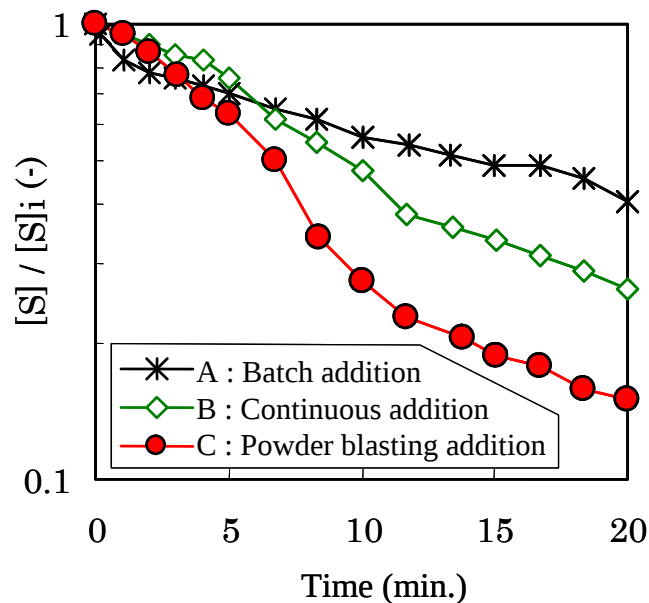


Figure 4.5 Changes of $[S]/[S]_i$ in hot metal experiments (condition A, B and C)

さらに、投射添加において、投射の条件を変えた実験 C～E における実験中の[S]、[S]/[S]_iの経時変化を **Figure 4.6**、**4.7** に示す。**Fig. 4.7** から、添加時の脱硫速度は、3 分間で投射した場合が一番大きかったが、添加後の脱硫速度は停滞していた。投射時間を 10 分間と同じとした場合でも、ガス流量の少ない実験 D では、脱硫速度の増加は少なく、投射ガス流量の影響があることがわかった。

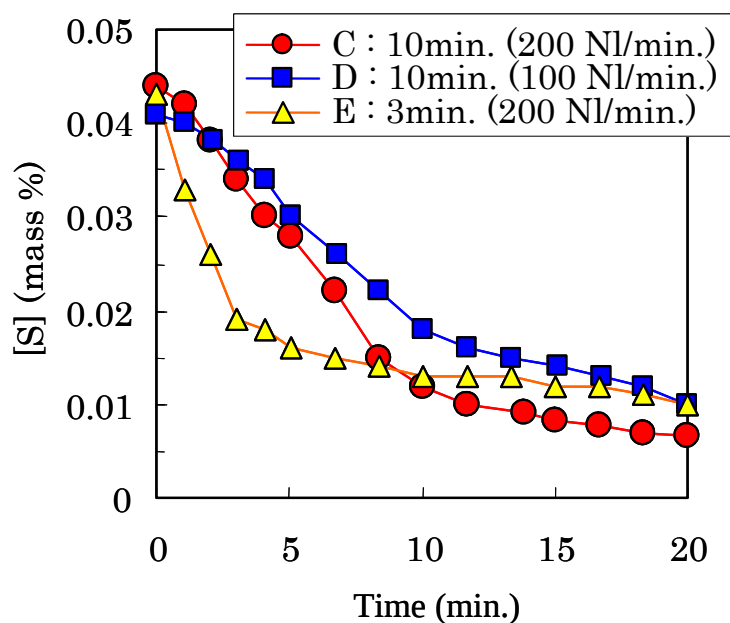


Figure 4.6 Desulfurization behaviors in hot metal experiments (condition C, D and E)

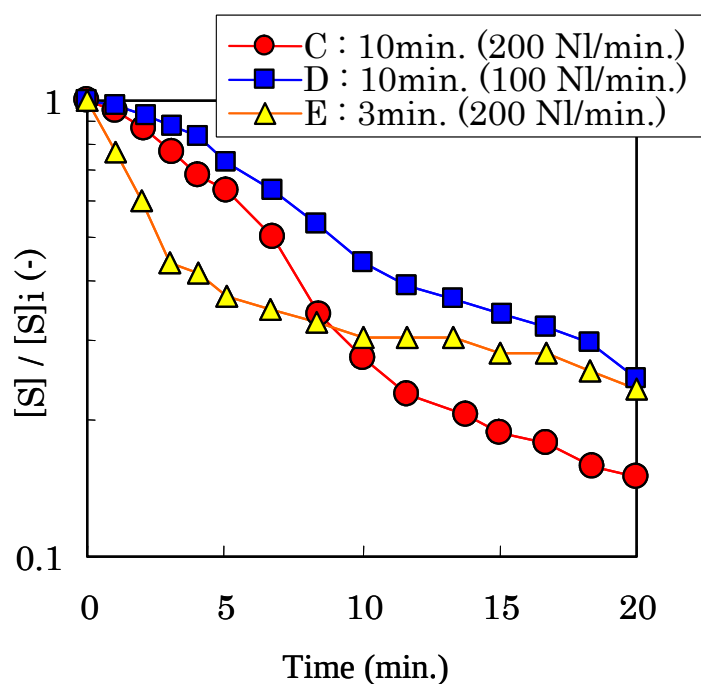


Figure 4.7 Changes of [S]/[S]_i in hot metal experiments (condition C, D and E)

脱硫処理後（20 分）のスラグを回収し、粒度分布測定を行った。ラボ実験において採取されたスラグ外観の一例として、実験 A（原単位:5 kg/t、一括添加）の条件において、20 分処理後に採取したスラグの外観を **Figure 4.8** に示す。添加したフラックスの初期粒径は $250\ \mu\text{m}$ 以下であるが、処理後は、粒径が数 mm のスラグが多く存在していることがわかる。



Figure 4.8 Photograph of appearance of desulfurization slag after treatment (condition A)

実験 A～C において、スラグを篩い分けして得られたスラグ粒度分布を **Figure 4.9** に示す。A：一括添加と比較して、B：連続添加、C：投射の場合は、1mm 以下のスラグの比率が高いことがわかる。

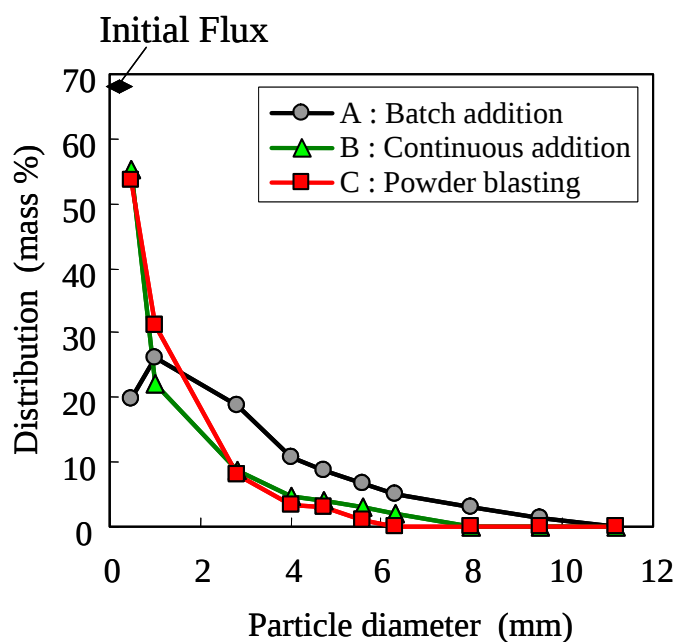


Figure 4.9 Changes of particle size distribution in hot metal experiments
(Condition A, B and C)

算出された平均スラグ粒径を **Figure 4.10** にまとめて示す。A：一括添加の場合の脱硫処理後の平均スラグ粒径が 0.76 mm であったのに対し、B：連続添加、C～E：投射添加の場合の処理後スラグは、いずれもそれより小さい。**Fig. 4.10** から、B：連続添加、C：投射添加の場合のスラグ粒径は同等であるが、脱硫挙動、特に実験初期 10 分までの脱硫速度、到達[S]が異なる。従って、B、C による脱硫挙動の違いは処理後の脱硫スラグ粒径だけでは説明出来ない。そこで、フラックス添加後の凝集挙動を推定し、脱硫反応界面積を評価することにより、フラックス添加条件による脱硫挙動の違いを以下に考察する。

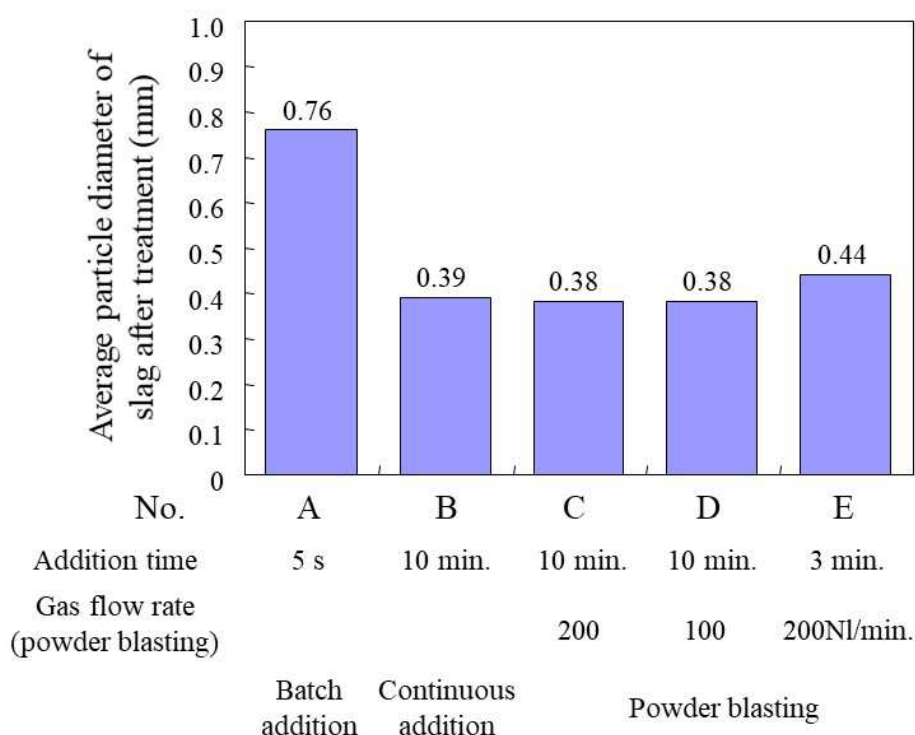


Figure 4.10 Average particle diameters of slag after treatment

4. 2. 3 考察

4. 2. 3. 1 凝集粒子径の推定

実験後のスラグ粒径は同じであっても、処理中の凝集挙動が異なり、それが脱硫挙動に影響を与えている可能性がある。そこで、前章にて導出したフラックスの凝集モデルを用いて、このフラックス添加方法を変化させた場合の凝集挙動を評価することとした。

液体中の粉体分散と凝集現象に関しては、粉体粒子間のポテンシャルエネルギーと距離の関数で表され、凝集による単分散粒子の変化は、2 分子反応の式で表されるとされている²⁾。すなわち、時間 t 後の単位体積中の粒子数を γ とし、凝集速度定数を k_a とすると、凝集による単分散粒子の変化は、(4.2)式で示すような 2 分子反応の式で表される。

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_a \cdot (\gamma - \gamma_e)^2 \quad (4.2)$$

ここで、 γ ：溶液の単位体積中の粒子個数 (population density) (-)、 γ_e ：平衡状態における粒子個数(-)、 k_a ：凝集速度定数(m³/s)、 t ：時間(s)である。

初期条件として、 $t=0$ の時、 $\gamma=\gamma_f$ として、(4.2) 式を積分すると (4.3) 式になる。ここで、 γ_f ：初期の粒子個数(-)である。

$$\gamma = \gamma_e + \frac{1}{k_a \cdot t + \frac{1}{(\gamma_f - \gamma_e)}} \quad (4.3)$$

また、竹中ら³⁾は、湿式球形造粒における造粒速度式から(4.4)式を求めている。

$$\gamma = \frac{\frac{W_f}{\sum (\pi/6) \cdot D^3 \rho_f (1-\varepsilon)^n} \times \frac{1}{V_m}}{\sum n} \quad (4.4)$$

ここで、 n ：粒径 D の粒子個数(-)、 W_f ：造粒体の総重量 (kg)、 V_m ：懸濁液の体積 (m³)、 ε ：造粒粒子の空隙率(-)、 ρ_f ：粒子密度 (kg/m³) である。

(4.4) 式において、粒子形状を一定と仮定すると、粒子個数は (4.5) 式で示され、平衡状態における粒子個数 γ_e 、初期の粒子個数 γ_f は、それぞれ (4.6)、(4.7) 式となる。

$$\gamma = \frac{W_f}{(\pi/6) \cdot D^3 \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \quad (4.5)$$

$$\gamma_e = \frac{W_f}{(\pi/6) \cdot D_e^3 \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \quad (4.6)$$

$$\gamma_f = \frac{W_f}{(\pi/6) \cdot D_f^3 \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \quad (4.7)$$

ここで、 D_f ：添加粒子の初期粒子径 (m)、 D_e ：添加粒子の平衡粒子径 (m) である。

さらに、フラックスを連続添加した場合では、先に添加したフラックス凝集体と、新たに添加したフラックスが反応に寄与することとなる。時間 t において新たに添加された粒子個数 $\gamma_{fnew(t)}$ は、(4.8) 式で示され、時間 t における初期粒子個数 $\gamma_{f(t)}$ は、時間 t までに添加されたフラックスの凝集後の個数 $\gamma_{f(t-1)}$ と新たに添加された粒子個数 $\gamma_{fnew(t)}$ との和であると定義することにより (4.9) 式で示される。

$$\gamma_{fnew(t)} = \frac{W_{fnew(t)}}{(\pi/6) \cdot D_f^3 \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \quad (4.8)$$

$$\gamma_{f(t)} = \gamma_{f(t-1)} + \gamma_{fnew(t)} \quad (4.9)$$

よって、(4.3) 式から時間 t における粒子個数 $\gamma_{(t)}$ は、(4.10)式で表される。

$$\begin{aligned} \gamma_{(t)} &= \gamma_{f(t-1)} + \gamma_{fnew(t)} \\ &= \gamma_e + \frac{1}{k_a \cdot t + \frac{1}{(\gamma_{f(t-1)} - \gamma_e)}} + \gamma_{fnew(t)} \end{aligned} \quad (4.10)$$

ここで、 $\gamma_{fnew(t)}$: 時間 t において新たに添加されたフラックス粒子の個数(-)、 $W_{fnew(t)}$: 時間 t において新たに添加されたフラックス量 (kg)、 $\gamma_{f(t)}$: 時間 t における初期粒子個数(-)、 $\gamma_{(t)}$: 時間 t における粒子個数(-)である。

さらに、平衡粒子径 D_e は、造粒体を構成する粒子間の凝集力、すなわち保形力と外部から造粒体に加わる破壊力とのつりあいによって決まる。Capes ら ⁴⁾ は、湿式造粒の系においては、保形力ならびに破壊力は、それぞれ、造粒体の圧潰強度ならびに、攪拌による遠心力に比例すると考えた。Newitt ら ⁵⁾ は造粒体の圧潰強度を示す式を表しており、この圧潰強度と遠心力がつりあう状態が平衡状態であるとする (4.11)式が成り立つ。(4.11)式を展開して、(4.6)式における造粒体の平衡粒子径 D_e は、(4.12)式で表される。

$$K \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\tau}{D_f} D_e^2 = \frac{4}{3} \rho_f (1-\varepsilon) \pi \cdot \left(\frac{D_e}{2} \right)^3 \cdot r \omega^2 \quad (4.11)$$

$$D_e = \frac{6K}{\pi\rho_f(1-\varepsilon)r\omega^2} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\tau}{D_f} \quad (4.12)$$

ここで、 K ：造粒条件によって決まる定数、 τ ：表面張力 (N/m)、 r ：回転半径 (m)、 ω ：角速度 (rad/s) である。

回転数 700 rpm で 30 分間攪拌を行った後のスラグ平均粒径は、1.75 mm であった。これを平衡粒子径と仮定して、(4.11)式の定数 K を求めると、 $K = 0.0598$ が得られた。この値を本実験における定数 K として用いることとした。

(4.5)式から、時間 t における凝集体の粒径 $D_{(t)}$ は、(4.13)式で示される。

$$D_{(t)} = \left\{ \frac{W_{f(t)}}{(\pi/6) \cdot \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \cdot \frac{1}{\gamma_{(t)}} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (4.13)$$

(4.13)式の $\gamma_{(t)}$ に(4.10)式を代入すると、(4.14)式が得られる。

$$D_{(t)} = \left\{ \frac{W_{f(t)}}{(\pi/6) \cdot \rho_f (1-\varepsilon)} \times \frac{1}{V_m} \cdot \frac{1}{\gamma_e + \frac{1}{k_a \cdot t + \frac{1}{(\gamma_{f(t-1)} - \gamma_e)}} + \gamma_{f_{new}(t)}} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (4.14)$$

ここで、 $W_{f(t)}$ ：時間 t までに添加されたフラックス量 (kg) である。

(4.14)式の $\gamma_{f_{new}(t)}$ 、 $\gamma_{f(t-1)}$ は(4.8)、(4.9)式から求め、 γ_e に(4.6)式を代入し、実験条件から $W_f = 0.35$ kg、 $V_m = 0.01$ m³、 $D_f = 1.0 \times 10^{-4}$ m とした。さらに、岩浅らの結果⁶⁾から、粉体の真密度を 3000 kg/m³、かさ密度を 1300 kg/m³ として、空隙率 $\varepsilon = 0.567$ とした。

各実験後に得られたスラグ凝集粒子径に(4.14)式をフィッティングすることにより凝集速度定数 k_a を求めた。各条件にて求められた凝集速度定数 k_a を **Table 4.4** に、本凝集モデルにて得られたスラグ粒径の計算値を実績値とあわせて **Figure 4.11** に示す。

Table 4.4 Obtained aggregation rate constant, k_a , and average particle diameter of slag after treatments

No.	Flux addition	Addition time	Powder blasting gas flow rate	Average particle diameter of slag after treatment	Aggregation rate constant, k _a
			Nl/min.	mm	m ³ /s
A	Batch	5 s.	—	0.76	7.13 × 10 ⁻¹²
B	Continuous	10 min.	—	0.39	1.76 × 10 ⁻¹²
C	Powder blasting		200	0.38	1.62 × 10 ⁻¹²
D			100	0.38	1.62 × 10 ⁻¹²
E		3 min.	200	0.44	1.57 × 10 ⁻¹²

A : Batch addition * : Meas. - - : Calc.
 B : Continuous addition ◇ : Meas. — : Calc.
 C : Powder blasting 10 min. ● : Meas. : Calc.
 E : Powder blasting 3 min. ▲ : Meas. — : Calc.

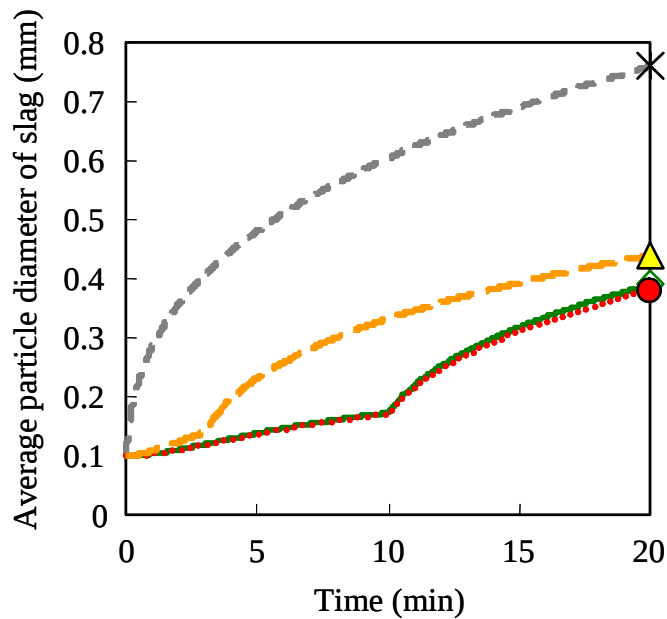


Figure 4.11 Changes of average particle diameter of slag (condition A, B, C and E)

Table 4.4 から、一括添加の場合と比較して、連続添加、投射の場合には凝集速度定数が減少しており、凝集しにくい状態であったといえる。また、投射添加 C～E における凝集速度定数はほぼ同じであり、凝集の度合いは、添加方法により依存していると推定される。

Fig. 4.11 から、平均粒子径の経時変化をみると、実験 A：一括添加の場合には、時間経過に伴い粒径が増加していくのに対して、実験 B：連続添加や実験 C、D：投射の場合には、フラックス添加中とフラックス添加後での粒径の増加度合いが異なり、屈曲点が生じている。実験 B～D では、フラックス添加中の粒径増加は少なく、添加終了後に凝集が進行していると考えられる。

フラックス添加時間を実験 E：3 分、実験 C：10 分と変化させた場合、フラックス添加後の処理時間が異なり、3 分で添加した実験 E では、10 分で添加した実験 B、C よりもフラックス添加後の攪拌時間が長いため、処理後の粒径が大きくなったものと考えられる。つまり、連続添加による単位時間あたりの添加量とフラックス添加後の攪拌時間の長さの違いが、スラグ粒径の経時変化とスラグの最終粒径の違いとなっていると推定された。このスラグ粒径の経時変化の違いにより、脱硫挙動の違いを説明できるかを次章にて検証する。

4. 2. 3. 2 凝集粒子径を考慮した脱硫挙動

上記で求めたスラグ粒径の経時変化を用いて反応界面積を求めることにより、脱硫挙動を推定することとした。脱硫反応が溶鉄側境膜内物質移動律速であると仮定して、(4.15)式の脱硫反応速度式で評価を行った。

$$-\frac{d[S]}{dt} = K_s \cdot [S] \quad (4.15)$$

ここで、 K_s ：見かけの脱硫反応速度定数 (1/min.)、 $[S]$ ：溶鉄中 S 濃度 (mass %)、 t ：時間 (min.) である。

この脱硫反応式に、フラックスの凝集による反応界面積変化を考慮することとする。(4.15)式において、見かけの脱硫速度定数は、反応界面積と、物質移動係数、および、溶鉄体積で示すことができ、(4.16)式となる。(4.16)式において、反応界面積 $A(m^2)$ が、凝集した粒子径 $D_{(t)}$ の粒子が n 個存在する時の総表面積であると仮定する。

$$\begin{aligned} -\frac{d[S]}{dt} &= K_s \cdot [S] \\ &= \frac{Ak_m}{V_m} \cdot [S] \\ &= \frac{Ak_m \cdot \rho_m}{W_m} \cdot [S] \end{aligned} \quad (4.16)$$

フラックスの体積 V_f (m³)、表面積 A (m²) は、それぞれ(4.17)、(4.18) 式で示される。
 ここで V_m ：溶銑体積 (m³)、 W_m ：溶銑重量(70 kg)、 W_f ：フラックス重量(kg)、 ρ_m ：溶銑密度 (7000 kg/m³)、 ρ_f ：フラックス密度 (3000 kg/m³) である。

$$V_f = \frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{D(t)}{2}\right)^3 \times n = \frac{W_f}{\rho_f} \quad (4.17)$$

$$A = 4\pi \cdot \left(\frac{D(t)}{2}\right)^2 \times n \quad (4.18)$$

(17) (18) 式を n について解くと、反応界面積 A は、(19)式で表される。

$$A = 3 \times W_f \cdot \frac{1}{\rho_f \cdot (D(t)/2)} \quad (4.19)$$

(4.16)式から、時間 t における $[S]$ 推定式は、(4.20)式で表される。(4.20)式中の反応界面積 A に(4.19)式を代入し、(4.19)式中の粒子径 $D(t)$ に、(4.14)式で算出した粒子径 $D(t)$ を代入することにより、 $[S]$ 挙動を推定した。

$$[S]_{(t)} = [S]_{(t-1)} \cdot \exp\left(-\frac{A \cdot k_m}{V_m} \cdot \Delta t\right) \quad (4.18)$$

ここで、物質移動係数 k_m は、実験 A（一括添加、フラックス原単位：5 kg/t、700 rpm）で得られた脱硫挙動にフィッティングして求めた。得られた物質移動係数 k_m は 3.3×10^{-4} m/min. であり、従来の研究⁷⁻⁹⁾の値よりもやや小さいものであった。この物質移動係数 $k_m = 3.3 \times 10^{-4}$ m/min. を(4.20)式に用いて、脱硫挙動を推定した。

(4.20)式から求めた脱硫挙動を実験結果とあわせて、**Figure 4.12**、**Figure 4.13** に示す。**Fig. 4.12** より、添加方法の違いによる脱硫挙動を比較すると、A：一括添加と B：連続添加の場合には、モデルによる推定挙動と実績挙動がよく一致している。A：一括添加の場合には、**Fig. 4.11** にて示したように添加したスラグ粒径が時間と共に凝集し、スラグ粒径が大きくなっていくため、時間と共に反応界面積が減少し、 $[S]$ の減少速度が時間と共に低下している。B：連続添加の場合には、フラックス添加初期（3 分程度まで）は、添加されたフラックス量が少ないため、一括添加と比較して脱硫速度が遅いが、スラグ粒径は小さく、この凝集抑制

による界面積増加の効果により、一括添加よりも到達[S]が低下したと考えられる。**Fig. 4.11**にて示されたフラックス添加後（10 分以降）のスラグ粒径の増加により、10 分以降に実績値の脱硫速度が低下した挙動をうまく再現できている。一方、C：投射添加の場合は、推定挙動よりも実績の[S]が低く推移しており、特に、フラックス添加区間における乖離が大きい。このことから、投射添加においては、連続添加による凝集抑制、界面積増加効果だけでなく、添加中の脱硫反応が促進されている可能性がある。

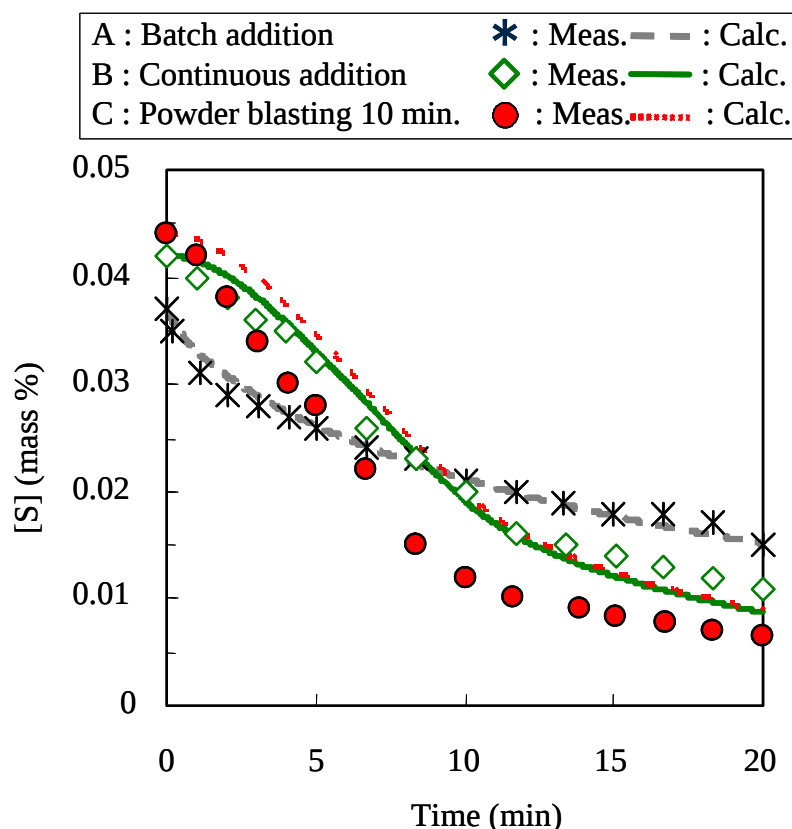


Figure 4.12 Comparison between observed and calculated desulfurization behaviors (condition A, B and C)

Fig. 4.13に実験 C、D、Eにおける実験値、計算値の比較を示す。投射用の窒素ガス流量を 100 NL/min.と低下させた実験 D においては、実験値と計算値がよく一致している。これは、窒素ガス流量が小さいため、投射の効果が小さく、B：連続添加と同じ挙動となるため、フラックス連続供給による凝集抑制効果のみが発現していると考えられる。一方で、投射の窒素ガス流量を 200 NL/min.とした実験 C、D では、いずれの場合もフラックス添加区間における推定挙動と実績の乖離が大きい。窒素ガス流量 200 NL/min.で投射添加を行った場合では、添加フラックスが、直接、粒径の小さい状態で溶銑浴内に入し、フラックス添加時の脱硫促進に影響を及ぼしたものと考えられる。

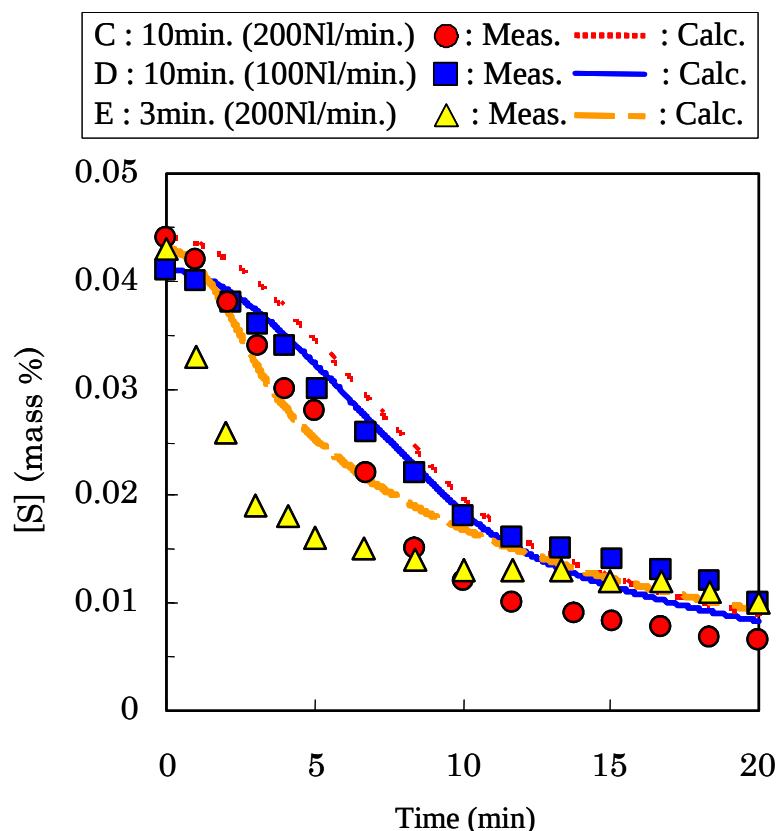


Figure 4.13 Comparison between observed and calculated desulfurization behaviors in conditions of powder blasting (condition C, D and E)

そこでフラックス初期粒径を変化させ、実験 C、D における実験値と計算値の一致を確認した。その結果を **Figure 4.14** に示す。フラックス初期粒径を $30\mu\text{m}$ とした場合に実験結果に近い脱硫挙動が得られた。フラックス初期粒径 100、 $30\mu\text{m}$ のケースにおける処理中のスラグ凝集径の変化を **Figure 4.15** に示す。フラックス添加中の凝集径減少が顕著である。投射用の窒素ガス流量を 200NL/min とした場合には、初期粒径 $30\mu\text{m}$ 以下の小径フラックスが反応に有効に寄与し、フラックス添加中のみかけの反応界面積が増加した効果によりフラックス添加中の脱硫速度が増加したと考えられるが、厳密に言えば、平均粒径 $100\mu\text{m}$ のフラックスの初期粒径を平均 $30\mu\text{m}$ と考えるのは不適當である。総合的に考えると、反応界面積増加以外の寄与もあった可能性があり、その要因解明については今後の検討課題としたい。

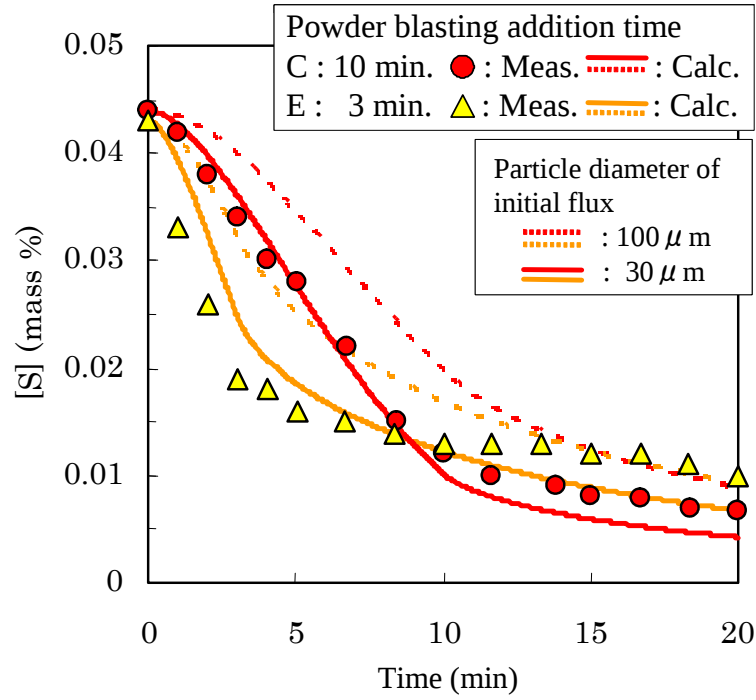


Figure 4.14 Comparison between observed and calculated desulfurization behaviors (condition C and E)

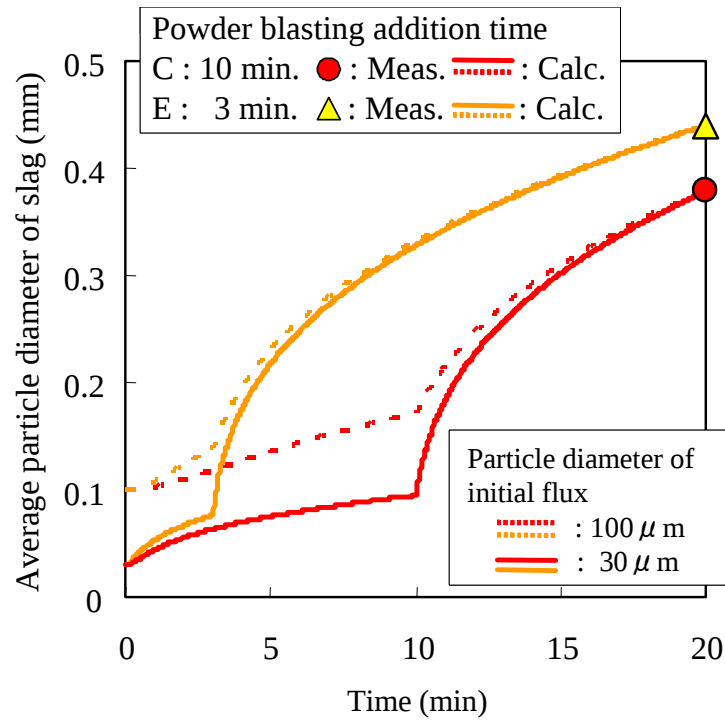


Figure 4.15 Changes of average particle diameter of slag in conditions of powder blasting (condition C and E)

4. 2. 3. 3 投射添加による脱硫促進のメカニズム

以上の実験結果から、投射添加により脱硫が促進したメカニズムについて考察する。

水モデル実験、および、溶銑脱硫実験の結果と、凝集モデルから求めた脱硫挙動との比較から考えられる一括添加/連続添加/投射添加によるフラックス分散・凝集挙動、および、実験後スラグの模式図を、実験後のスラグの EPMA 観察を行って得られた S マッピング像とともに **Figure 4.16** に示す。

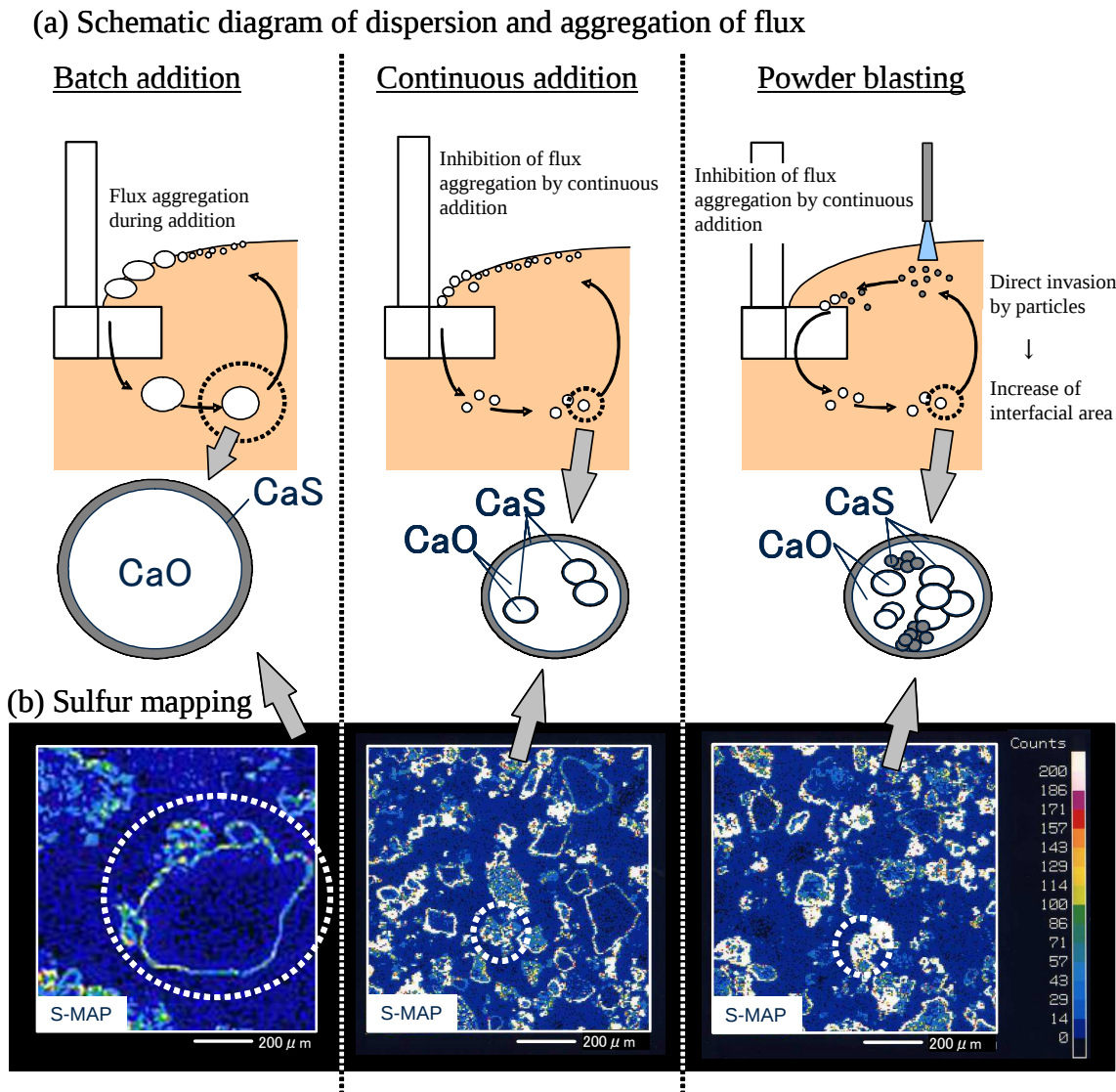


Figure 4.16 (a) Schematic diagrams of flux dispersion and aggregation mechanisms and (b) Sulfur mappings in desulfurization slag after treatment

実験後のスラグの EPMA 観察を行って得られた S マッピングから、いずれの場合もスラグ粒子の周辺部には、S が分布していることがわかる。また、**Fig. 4.11** に示したスラグ粒径分布測定からも明らかなように、一括添加と比較して連続添加、投射添加のスラグ粒径は小径化している。連続添加、投射添加の場合には、凝集したスラグ粒子の内部に、粒子の周辺部に S が分布している小径のスラグ粒子が存在しており、処理初期の凝集粒子径が小さかった可能性を示唆している。投射添加のスラグ中には、S 濃度の高い部分が比較的多く存在しており、フラックス添加時に小径のまま脱硫反応に寄与したフラックスが、凝集したスラグ粒子中に存在していると思われる。

以上の考察から、一括添加では、添加されたフラックスは浴内へ巻き込まれる際に凝集していると考えられる。一方、フラックスを連続添加することにより、添加速度が減少し、添加されたフラックスの凝集が抑制される。この効果により、連続添加、投射添加においては、凝集速度が低下、脱硫処理後のスラグ粒径が小径化したものと考えられる。さらに、投射添加においては、投射時に溶銑浴中へ直接進入するフラックスがあり、添加直後の反応界面積が増加しており、これがフラックス添加中の脱硫促進に寄与していると考えられる。よって、機械攪拌式溶銑脱硫での投射添加の場合に脱硫効率が向上したメカニズムは、フラックス添加時の分散促進と連続添加による単位時間あたりの添加量の減少に伴う凝集抑制効果によるものと推定された。

以上の実験結果と考察から、脱硫剤投射を行った場合でも、投射の効果が発現する場合と、連続添加のみの効果しか得られない場合があるといえる。これは、投射添加した場合の粉体挙動の違いに起因するものと推定されるが、投射時の粉体の挙動に関する知見は少ない。以降の章で投射による粉体挙動を調査し、脱硫剤投射効果を得るための投射条件について考察し、その結果から、実機設備における投射条件を検討した。

4. 3 粉体投射における粉体の溶銑侵入条件

4. 3. 1 実験方法

中心孔からの粉体供給と、周孔からの多孔噴流を有するランスを用いる場合の粉体投射における粉体挙動を調査するため、実験用小型ランスを用いて多孔噴流の流速分布測定を実施した。実験条件を **Table 4.5** に示す。用いたランスは、中心孔1孔と周孔 10 孔を有する多孔ランスであり、周孔のノズル角度は 14° 、ラバール形状のものを用いた。また、中心孔は、ストレートであり、中心孔から粉体投射を行った。用いた粉体は、平均粒径 $130\mu\text{m}$ の石灰であり、供給速度は 5.2 kg/min とした。小型ランスは、水平方向に設置し、ガスおよび粉体を水平方向に投射した。噴流の流速は、ピトー管を用いて測定した。さらに、粉体速度は、レーザードップラー流速計 (LDV) を用いて測定した。

また、汎用数値流体解析ソフトウェアである **Fluent Ver.6** を用い、噴流速度を計算した。乱流モデルは、標準 $k-\varepsilon$ モデルを用い、ランスのノズル先端より 600 mm 、円周方向 $1/10$ の領域について計算を行った。

Table 4.5 Experimental conditions for powder blasting

Lance	Center hole	diameter 12mm
	Surrounding holes	10 holes throat diameter 3.6mm exit diameter 4.2mm Nozzle angle: 14°
Gas flow rate	Center hole	N_2 , $20\text{ Nm}^3/\text{h}$
	Surrounding holes	O_2 , $310\text{ Nm}^3/\text{h}$
Particle	Powder	CaO
	Average particle diameter	$130\text{ }\mu\text{m}$
	Particle density	3000 kg/m^3
	Feeding rate	5.2 kg/min

4. 3. 2 粉体投射における多孔噴流および粉体挙動

多孔ランスのノズル先端より 400 mm 、円周方向 $1/10$ の領域についての噴流流速の数値解析結果を **Figure 4.17** に示す。噴射直後より噴流が中心軸方向へ曲げられている様子が確認でき、ノズル出口から 200 mm 位置付近では、各孔の噴流が完全に合体していることがわか

る。これは、多孔化により、各噴流同士が干渉し、中心軸近傍に強い負圧部が生じ、各孔の噴流がその中心軸近傍に吸引され合体するためと推察される。ここで、本解析結果の妥当性を確認するため、ピトー管による流速測定結果との比較を行った結果を **Figure 4.18、4.19** に示す。**Fig.4.18** は、ノズル出口からの距離における半径方向の流速を比較しており、点が実測値、実線が計算値である。半径方向外側部分での実測値が計算値よりもやや高い傾向がみられるが、中心付近は実測値と計算値はほぼ一致している。また、実測値においても、ノズル出口から 100 mm 位置では、周孔からの噴流は合体しておらず、ノズル出口からの距離が遠くなるにつれ、次第に噴流が合体しており、この噴流の合体挙動は、計算値とよく一致している。さらに、**Fig.4.19** は、中心軸上の最大流速を示しているが、実測値と計算値はよい一致を示しており、ノズル出口から 200 mm 位置を超えたあたりで、中心孔からの噴流と周孔からの噴流が合体していることがわかる。このような中心孔からの噴流と周孔からの噴流の合体挙動や、実測値と計算値の一致は、その他の条件（周孔の孔数、周孔径、ガス流量）においても確認されており、また、実測値には再現性もあるため、中心軸上は数値解析で評価可能であると考えられる。以降の解析には、噴流挙動として解析結果を用いる。

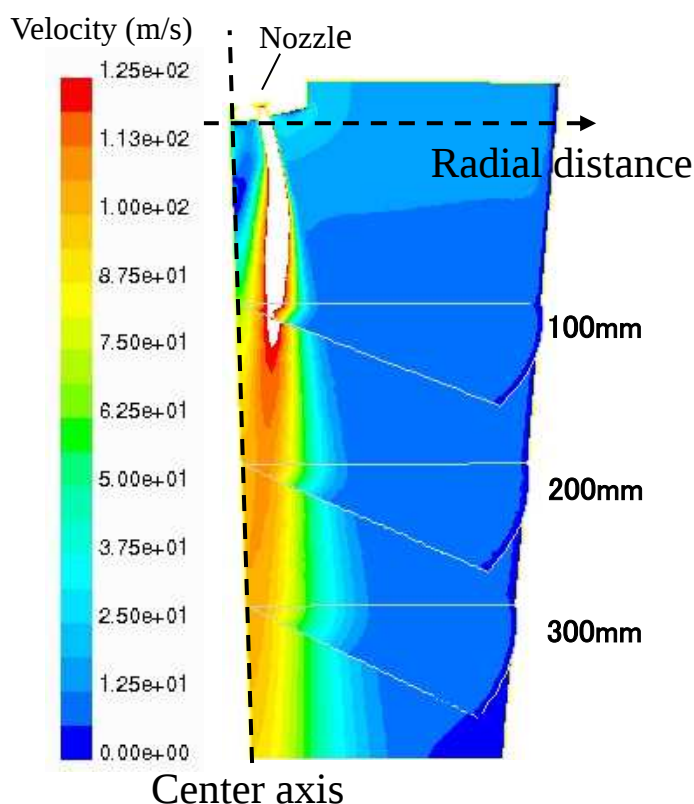


Figure 4.17 Numerical analysis of gas jet velocity (Gas flow rate: 310 Nm³/h)

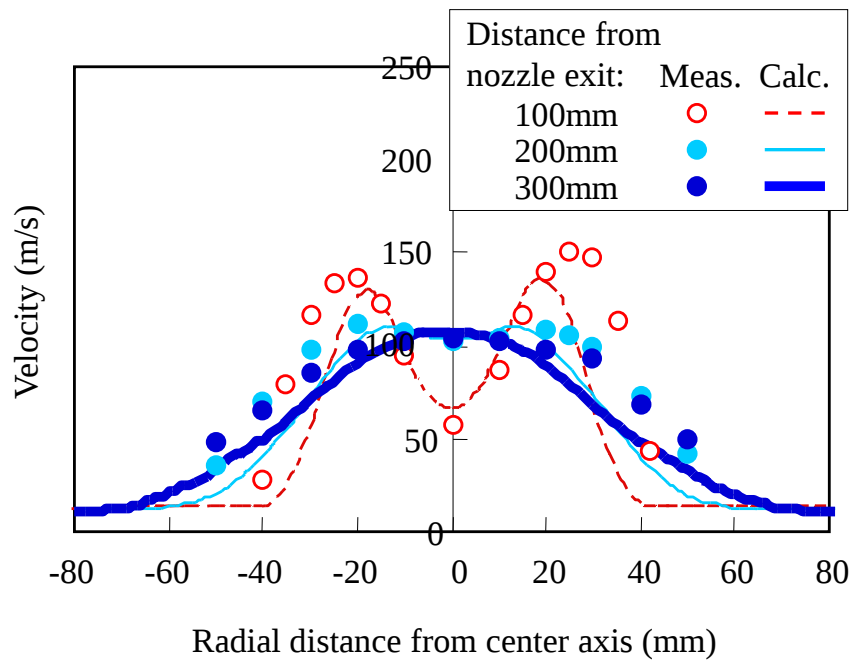


Figure 4.18 Velocity distribution of gas jet in radial direction

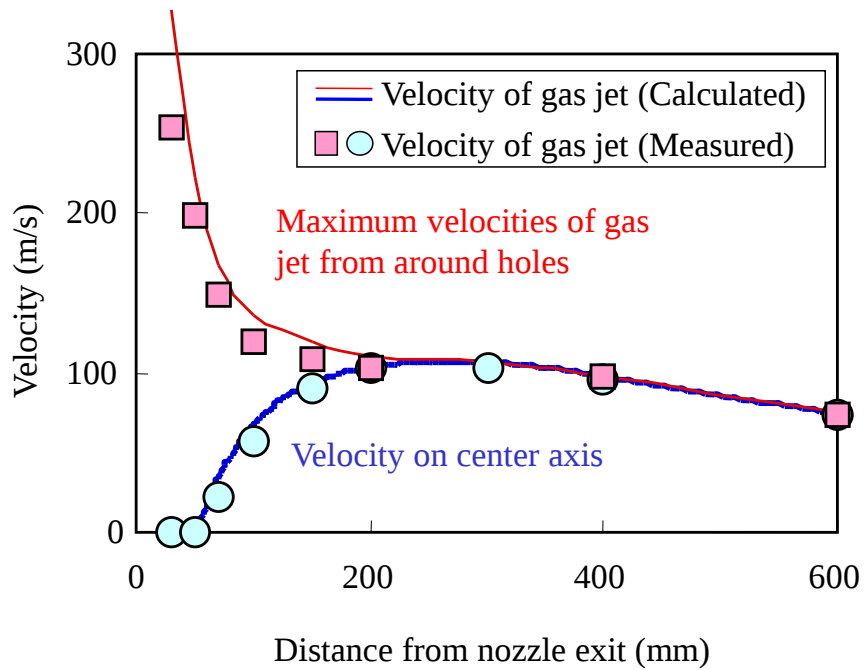


Figure 4.19 Comparison of calculated and measured gas jet velocities in axial direction

次に、中心軸水平断面における粉体流速の測定結果を、数値解析による噴流流速とともに **Figure 4.20** に示す。ノズル出口から離れるにしたがって、噴流の合体現象により中心軸上の流速分布が増大しており、それに伴い粉体速度も増加している。すなわち、噴流によって粉体が加速されており、噴流速度が大きければ粉体の加速が生じることがわかった。ただし、瞬時に噴流と同速度になるわけではなく、粉体自身の慣性が大いと思われる。

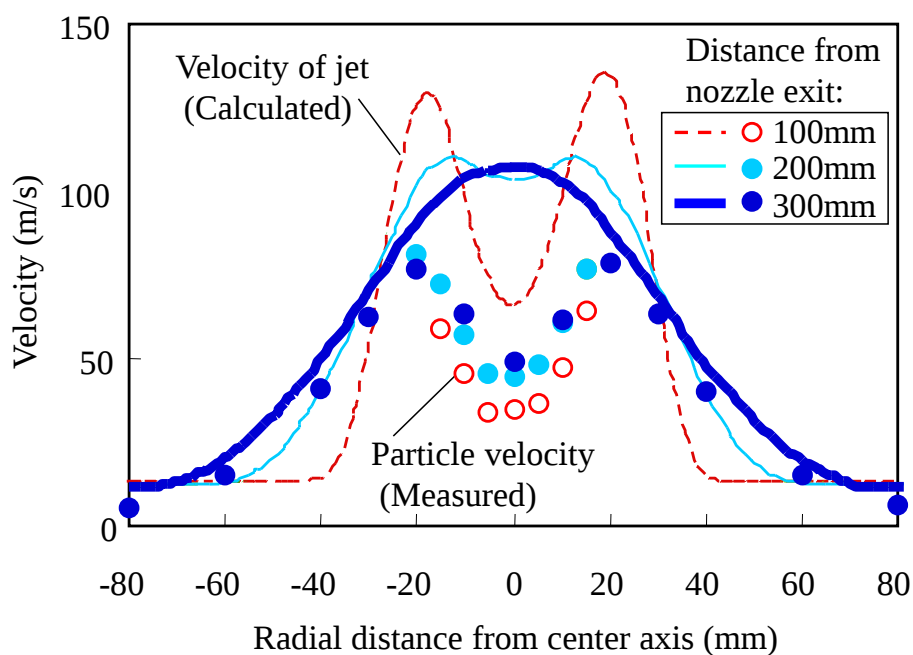


Figure 4.20 Velocity of gas jet and particle distribution in radial direction

4. 3. 3 考察

4. 3. 3. 1 粉体投射時の粉体速度モデル

粉体投射時の粉体挙動をモデル化した。流体中の球形粒子が流体中であって、流体との速度差を持って運動する場合、この粒子が流体から受ける抵抗力 F_D は、一般的に(4.19)式で表せる。

$$F_D = C_d \pi r^2 \left\{ \frac{\rho_g (u_g - u_p)^2}{2} \right\} \quad (4.19)$$

ここで、 C_d : 抵抗係数、 r : 粒子半径 (m)、 u : 速度 (m/s)、 ρ : 密度 (kg/m³)、添え字は、 g : ガス、 p : 粉体である。

さらに、抵抗係数 C_d は、(4.20)、(4.21)式で示される¹⁰⁾。

$$C_d = 24(1 + 0.125 \text{Re}^{0.72}) / \text{Re} \quad : \text{Re} \leq 1000 \quad (4.20)$$

$$C_d = 0.44 \quad : \text{Re} > 1000 \quad (4.21)$$

また、粒子レイノズル数 Re は、(4.22)式となる。

$$\text{Re} = 2r |u_g - u_p| \frac{\rho_g}{\eta_g} \quad (4.22)$$

また、粒子の受ける力のバランスは、(4.23)、(4.24)式で示され、粒子質量は、(4.25)式となる。

$$f = ma \quad (4.23)$$

$$f = C_d \pi r^2 \left\{ \frac{\rho_g (u_g - u_p)^2}{2} \right\} + mg \quad (4.24)$$

$$m = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \rho_p \quad (4.25)$$

ここで、 η :粘度 (Pa・s)、 a :粉体加速度 (m/s²)、 g :重力加速度、 m :粒子質量(kg)である。

本モデルを用いて実験時の粉体速度の計算を行った。得られた粉体速度を実測値と併せて **Figure 4.21** に示す。中心孔噴流の測定結果から、吐出流速が 30 m/s 程度であったため、粉体速度も管内で十分定常化しているとし、粉体初速度を 30 m/s とした。ガス流速は、数値解析により得られた中心軸上の噴流の流速 (**Fig. 4.21** 中に併せて表示) を用いた。本モデルの計算値と実測値はよい一致が得られており、本モデルにより、噴流流速から、粉体速度が計算できることが確認された。

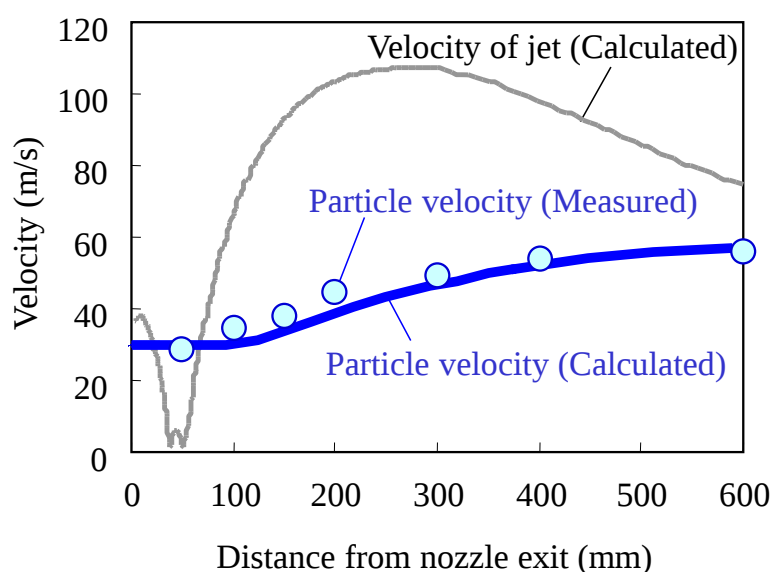


Figure 4.21 Comparison of calculated and measured particle velocities on center axis

4. 3. 3. 2 単孔での粉体投射挙動

上記モデルを用いて、粉体投射によって脱硫効率向上効果が得られる場合と得られない場合についての、脱硫剤投射添加時の粉体速度を検証した。機械攪拌式溶銑脱硫設備での脱硫剤投射添加を想定した場合、粉体供給量から判断して、より設備的に簡易である単孔ランスでの投射を行うこととし、単孔での粉体投射挙動について検証した。

脱硫剤の添加方法を変えたラボ実験において、より微細な脱硫剤を直接溶銑中へ添加することが可能となり、フラックス添加時の分散促進と凝集抑制効果により、さらに脱硫効率が向上するが、投射条件によって、その効果が得られる場合と、連続添加のみの効果しか得られない場合があることがわかっている。それぞれの場合について、粉体速度を検討した。

計算条件を **Table 4.6** に示す。用いたランスは、内径 4 mm のストレートランスであり、ランス高さ（ランス先端から攪拌中の溶銑湯面までの高さ、LH と表記）は、50 mm である。粉体投射用のガスは窒素ガスであり、流量は、100 Nl/min と 200 Nl/min での 2 条件について行った。粒子の挙動は、0.05、0.1、1.0mm の 3 種類の粒径の粒子に関して算出した。粉体の初速は、30 m/s とした。

Table 4.6 Experimental conditions for 70kg-scale hot metal experiments

Lance	Φ4mm (straight)
Lance height	50 mm
Gas flow rate	200 Nl/min
for powder blasting	100 Nl/min
Powder density	3000 kg/m ³
Initial velocity of powder	30 m/s

最初に、投射の効果が確認された窒素ガス流量 200 NL/min の場合について、粉体速度を計算した。ここで、単孔ランスからのジェットの高さについては、伊東らのモデル式¹¹⁾を用い、実測値にてパラメーターフィッティングを行った¹²⁾。

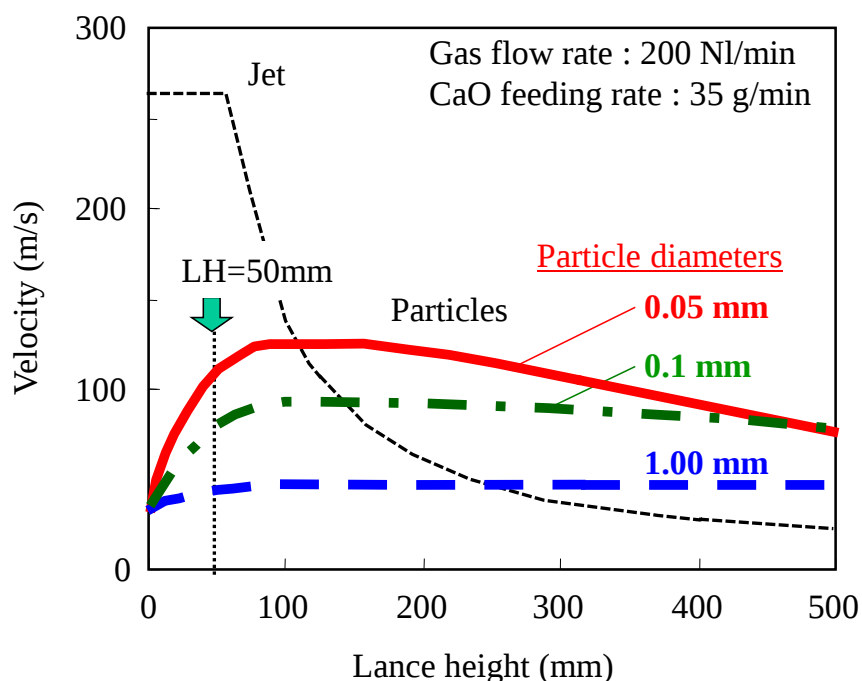


Figure 4.22 Calculated gas and particle velocity on center axis
(Powder blasting gas flow rate: 200 NL/min)

計算によって得られた噴流と粉体の速度を、**Figure 4.22** に示す。噴出直後の高速の噴流により粉体は加速されている。その後、噴流の減衰に伴い粉体の加速は弱まり、ランス高さ 100mm 以上になると粉体の慣性で、ほぼ等速に飛行している。このときの到達速度は粒径に依存しており、粒径が小さい程、到達速度が速いが減速も大きいことがわかる。ランス高さ 50mm の実験条件では、40～120 m/s の速度に達していたと計算される。ここで、初速の影響であるが、粉体の初速を 2 倍の 60 m/s としても、得られる到達速度はほとんど変わらず、初速の影響は小さかった。

次に、投射の効果が確認できなかった窒素ガス流量 100 NL/min の場合について、粉体速度を計算した。窒素ガス流量 100 NL/min の場合、ランスからの噴流は自由噴流となるため、単孔ランスからの噴流挙動は、自由噴流の速度式¹³⁾である(4.26)式を使用して計算した。

$$u_m = 12r_o u_o / x \quad (4.26)$$

ここで、 u_m : 中心最大流速 (m/s)、 r_o : ノズル半径(m)、 u_o : ノズル出口流速(m/s)、 x : ノズル出口からの距離(m)である。

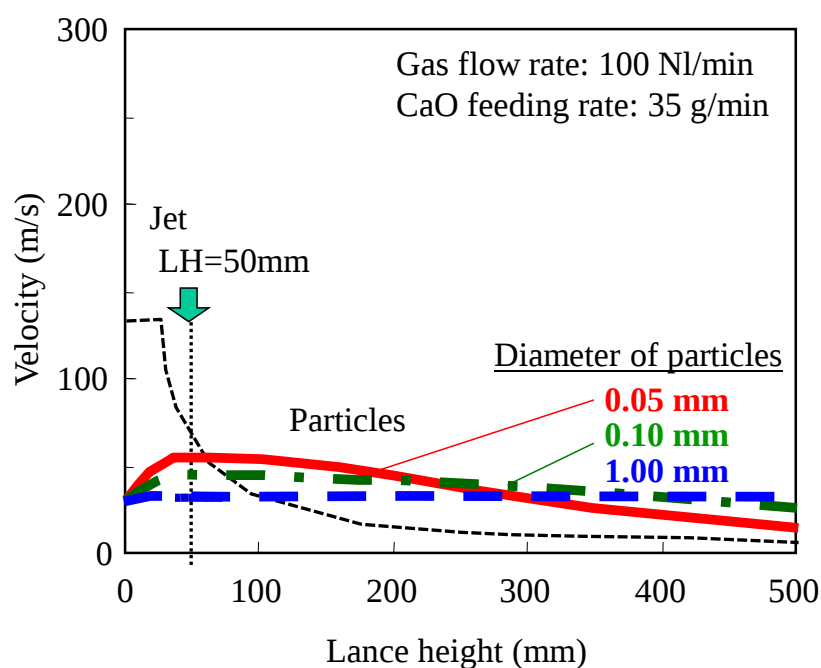


Figure 4.23 Velocity of particle distribution on center axis
(Powder blasting gas flow rate: 100 NL/min)

計算によって得られた噴流と粉体の速度を、**Figure 4.23** に示す。噴流による粉体の加速は小さく、ランス高さ 50 mm位置での粉体流速は、30～60 m/s 程度であったと計算された。

4. 3. 3. 3 石灰粒子の溶鉄内侵入条件

投射によってフラックスを浴中に浸入、分散させるためには、浴中に浸入可能な速度まで粉体速度を加速させる必要がある。そこで、浴中への粒子の侵入臨界速度について考察する。

液体金属への固体粒子の浸入挙動については、小沢ら¹⁴⁾によって理論的な基礎検討がなされている。固体粒子が液体中へ浸入する際の粒子速度を v_c とした場合、その臨界ウェーバー数は(4.27)式で示され、小沢らは、この臨界条件を(4.28) (4.29)式で表している。

$$We_c = \frac{r_p v_c^2 \rho_l}{\sigma} \quad (4.27)$$

$$We_c = \frac{1}{0.044} \left\{ \left(1 - \exp \left(\frac{0.66}{\rho^* + 1/4} \right) \right) \left(\frac{\rho^* + 1/4}{0.33} - 1 + \cos \theta_c \right) + 2 \right\} \quad (4.28)$$

$$\rho^* = \frac{\rho_p}{\rho_l} \quad (4.29)$$

ここで、 We_c : 臨界ウェーバー数 (-)、 r_p : 粉体半径 (m)、 v_c : 臨界侵入速度 (m/s)、 θ_c : 粉体-液体接触角 ($^\circ$)、 ρ_l : 液体密度 (kg/m^3)、 ρ_p : 粉体密度 (kg/m^3)、 ρ^* : 密度比 (-)、 σ : 液体表面張力 (N/m)、である。

一方、小川ら¹⁵⁾は、石灰 (CaO) -溶鉄系などのように濡れ性の悪い系については粒子のみかけの密度が減少し、浸入の臨界速度はさらに大きくなると述べており、パラメーター α (=随伴気相膜圧/粒子径) を用いて、臨界ウェーバー数を(4.30)～(4.33)式のように求めている。

$$We_c = \frac{1}{0.11} \left\{ \left(1 - \exp \left(\frac{0.66}{\rho^{*2}} \right) \right) \left(\frac{\rho^{*2}}{0.33} - 1 + \cos \theta_c \right) + 2 \right\} \quad (4.30)$$

$$\rho^{*2} = \frac{\rho_p'}{\rho_l} - \frac{1}{4} \quad (4.31)$$

$$\rho_p' = \frac{W_p}{(V_p + V)} \quad (4.32)$$

$$\alpha = \frac{\Delta r}{d_p} \quad (4.33)$$

ここで、 V ：気相膜容積 (m^3)、 V_p ：粒子容積 (m^3)、 W_p ：粒子重量 (kg)、 Δr ：気相膜厚 (m)、 ρ_p ：粒子のみかけ密度 (kg/m^3)、 ρ^{*2} ：密度比 (-) である。

小沢ら、小川らの検討結果にもとづき、脱硫剤の主成分である石灰 (CaO) - 溶鉄系について、浴中浸入の臨界速度を計算した結果を、**Figure 4.24** に示す。ここで、 $\theta_c = 132^\circ$ 、 $\rho_l = 7000$ (kg/m^3)、 $\rho_p = 3000$ (kg/m^3)、 $\sigma = 1.5$ (N/m) とした。さらに、4.2 章にて示した単孔での粉体投射挙動について、粒径毎に粒子の到達速度を計算した結果を併せて示す。

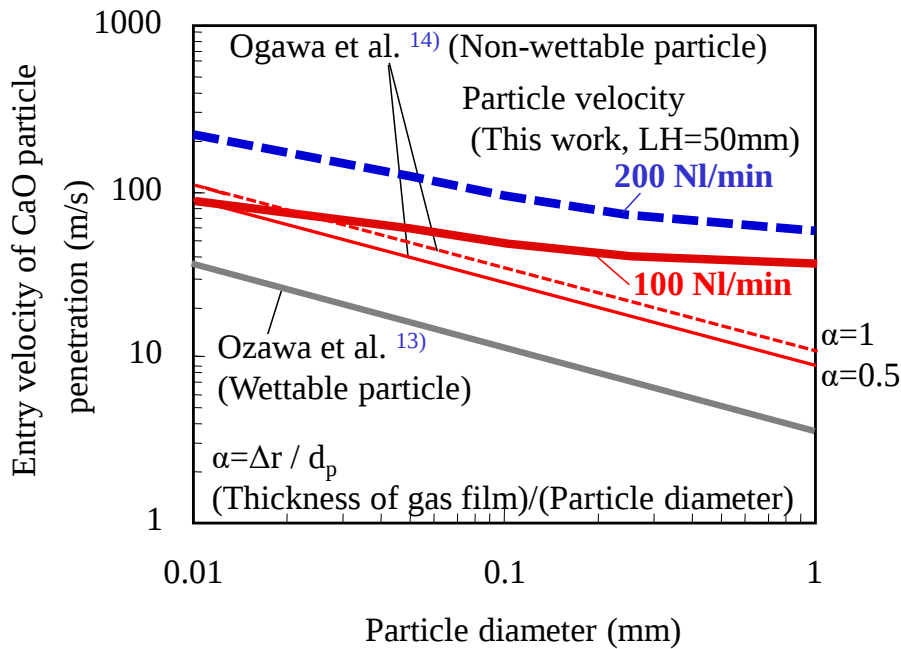


Figure 4.24 Relationship between particle diameter and critical CaO velocity for penetration into molten hot metal

小沢らの推定式によると石灰粒径 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ の場合、約 $5 \sim 40 \text{ m/s}$ の速度で溶鉄中に浸入するという結果が得られる。一方、小川らの推定式によると、 $\alpha = 1$ の場合、約 $10 \sim 100 \text{ m/s}$ となり、さらに高速化が必要になると考えられる。溶鉄-CaO 系など濡れない系においての粒子浸入限界については、不明確な点も多く、さらなる検討が必要と考えられるが、石灰 (CaO) を溶鉄中に浸入させるためには、少なくとも小沢らの臨界速度以上、すなわち、 100 m/s 以上の速度が必要になると考えられる。

それに対して、窒素ガス流量 200 Nl/min で投射添加した場合、粒子径 1 mm～0.01 mm の範囲で約 40～210 m/s であり、小川らの濡れない場合の浴中浸入臨界速度よりも十分大きく、投射添加により浴中に石灰粒子が浸入する可能性があると考えられる。一方、窒素ガス流量 100 Nl/min の場合は、粒子径 1 mm～0.01 mm の範囲で約 30～95 m/s であり、0.03 mm 以下の小径側で小川らの濡れない場合の浴中浸入臨界速度と同等以下の粒子速度となっている可能性が確認された。このことから、投射の効果が確認された窒素ガス流量 200 Nl/min の場合は、脱硫反応の反応界面積への寄与が大きい微細な脱硫剤を直接溶銑中へ添加できるという投射の効果が発揮されており、100 Nl/min の場合は、投射の効果が少なく連続添加の効果のみが発現していたと推定される。

以上の結果から、投射添加により、フラックス添加時に微細な脱硫剤が直接溶銑中へ添加されるという効果を発揮させるためには、投射される粒子の浴面での粒子速度を、濡れない場合の浴中浸入臨界速度よりも大きくする必要があると考えられる。

4. 4 実機溶銑脱硫設備における試験

300 トン実機スケールの溶銑脱硫設備（京浜地区製鋼工場）において、脱硫剤投射の効果を確認する実験を行った。設備概要を **Figure 4.25** に、設備の仕様を **Table 4.7** に示す。既存の設備を改造し、石灰投射ランスをインペラーキャリッジに設置した。ランスは、ラボ実験と同じく単孔ランスを用いた。脱硫剤として、石灰を用いた。用いた石灰の平均粒径を有する石灰粒子に対して、上述の(4.19)～(4.25)式を用いて攪拌中の溶銑湯面到達時の粉体速度を算出し、その粉体速度が小川らの濡れない場合（ $\alpha = 1$ ）の浴中浸入臨界速度よりも大きくなるように設定した条件にて投射添加を行った。インペラー攪拌により渦を形成し、添加された石灰が攪拌渦に巻き込まれる条件となってから、石灰の投射を行った。

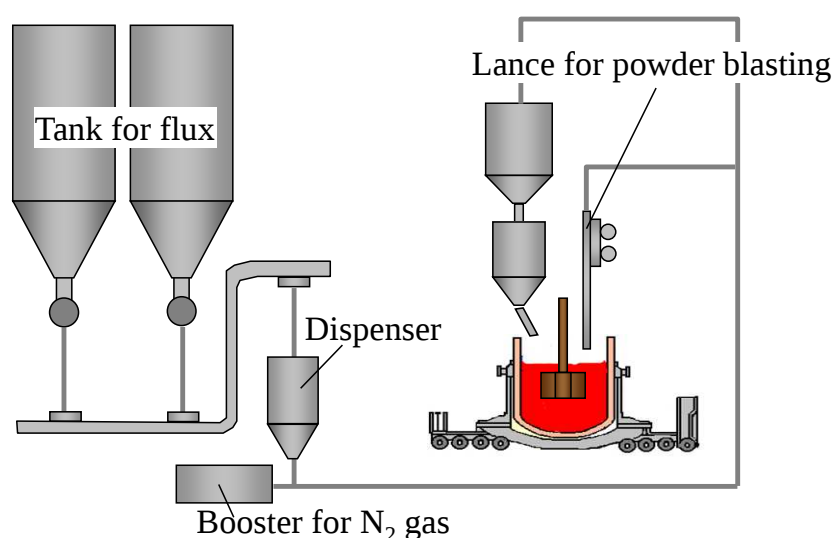


Figure 4.25 Schematic diagram of powder blasting facilities
in mechanical stirring process at East Japan Works (Keihin District)

Table 4.7 Specifications of powder blasting at East Japan Works (Keihin District)

Heat size	300 t /heat	
Metal	[S] _i =0.025～0.030 mass%	
Initial temperature	1523 ～ 1663 K	
Gas and gas flow rate for powder blasting	N ₂ 6-20 Nm ³ /min	
Lance	1 hole (straight)	
Lance height	0.3-1.4 m	
Desulfurization flux	Powder	CaO
	Feeding rate	100-400 kg/min

脱硫剤を上添加した場合と、投射添加した場合の溶銑温度と脱硫効率の関係を**Figure 4.26**に示す。ここで、従来法である上添加とは、ラボ実験にて比較した一括添加に相当する添加方法である。溶銑温度が高いほど脱硫効率は高く、脱硫剤を投射添加した場合、上添加の場合と比較して脱硫効率が高位であった。また、溶銑温度が低位であるほど、脱硫剤を投射した場合の脱硫効率の向上が大きい結果となった。従来の脱硫剤上添加を行っていた場合と投射試験における脱硫剤原単位を**Figure 4.27**に示す。脱硫剤を投射添加することにより、上添加の場合の81%まで脱硫剤使用量の削減が可能となった。

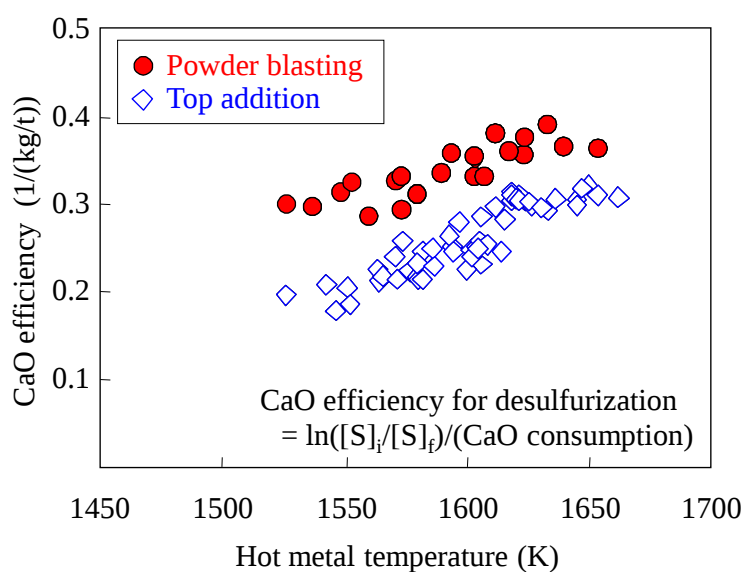


Figure 4.26 Relationship between hot metal temperature and CaO efficiency for desulfurization

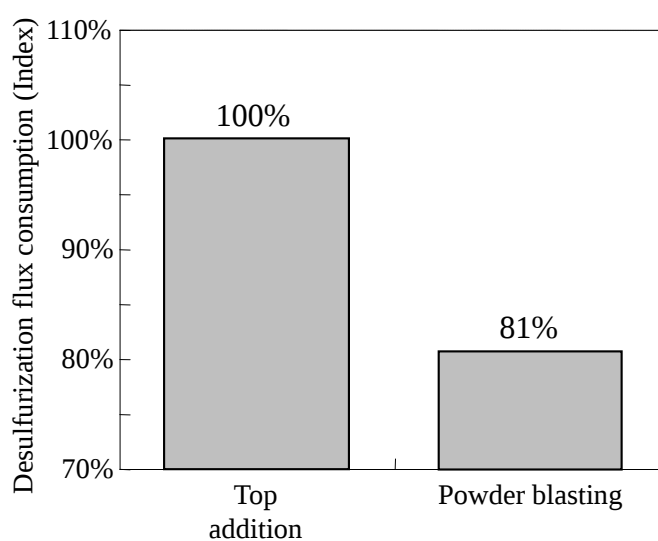


Figure 4.27 Effect of powder blasting on desulfurization flux consumption

4. 5 結言

機械攪拌式溶銑脱硫法における脱硫反応に及ぼすフラックス添加方法の影響について、水モデル実験によりフラックス添加時の凝集・分散挙動の観察を行った。また、高周波誘導溶解炉を用いた溶銑脱硫実験を実施し、脱硫処理中におけるフラックス添加方法と溶銑脱硫反応との関係を調査し、得られた脱硫剤の凝集現象を比較するために、造粒理論に基づく解析を行い、添加方法の違いによる脱硫促進のメカニズムについて考察した。

- 1) 水モデル実験にて、フラックス添加時の凝集・分散挙動を観察した結果、一括添加では浴表面にて凝集がおこり、凝集径の大きな粒子が浴中に存在していた。一方で、投射添加では浴中に粒子が直接添加されるため、巻き込まれる際の凝集がほとんどなく、浴中での分散径が小径化された。
- 2) 脱硫速度は、投射添加、連続添加、一括添加の順に大きい。連続添加、および、投射添加において得られたスラグ粒径は、一括添加の場合よりも小径であり、凝集したスラグ粒子の内部に、粒子の周辺部にSが分布している小径のスラグ粒子が存在しており、処理初期の凝集粒子径が小さい可能性を示唆していた。
- 3) フラックス凝集現象を造粒理論に基づき、凝集速度定数を用いて評価した。一括添加の場合と比較して、連続添加、投射の場合には凝集速度定数が減少していた。投射条件を変えた場合でも凝集速度定数はほぼ同じであり、凝集の度合いは、添加方法に依存していると推定された。
- 4) この凝集による反応界面積変化を考慮し、推定した脱硫挙動は、実績とよく一致しており連続添加の優位性を確認できた。投射ガス流量が多く、投射時間が長い条件の投射添加では、高い脱硫効率が得られており、フラックス初期粒径を $30\ \mu\text{m}$ とした場合に実験結果に近い脱硫挙動が得られた。
- 5) 機械攪拌式溶銑脱硫において、投射添加を行うことにより、脱硫効率が向上した。これは、フラックス添加時の分散促進と連続添加による単位時間あたりの添加量の減少に伴う凝集抑制効果によるものであると推定される。
- 6) 粉体投射挙動について検討を行うため、噴流、粉体速度の測定を行った結果、噴流によって粉体が加速されており、噴流速度が大きければ粉体の加速が生じることがわかった。
- 7) 粉体投射時の粉体速度のモデル式により算出された計算値と実測値はよい一致が得られており、噴流流速から、粉体速度が計算できることが確認された。
- 8) 上記モデルを用いて、脱硫剤投射添加の際の粉体挙動を検証した結果、投射の効果が確認された窒素ガス流量 $200\ \text{Nl/min}$ の場合の浴面到達時の石灰粒子速度は、約 $40\sim 210\ \text{m/s}$ であり、より微細な脱硫剤を直接溶銑中へ添加できるという投射の効果が発揮さ

れているが、100 NI/min の場合の浴面到達時の石灰粒子速度は、約 30～95 m/s であり、特に 0.03mm以下の微細な脱硫剤に対して投射の効果が少なく、連続添加の効果のみが発現したと考えられる。

- 9) 上記モデルを用いて、実機条件における必要な投射条件を求め、300 トン実機スケールの溶銑脱硫設備において、脱硫剤投射の効果を確認した。実機設備での投射添加により、脱硫効率が向上し、脱硫剤使用量を 19%削減できた。フラックス添加時の分散促進と凝集抑制効果がラボ実験同様に得られているものと推定される。

参考文献

- 1) 溝口勲夫：粉体工学便覧第2版,粉体工学会編,日刊工業新聞社,東京, (1998), 8
- 2) 小石真純, 角田光雄：粉体の表面化学第3版,日刊工業新聞社,東京, (1978), 188
- 3) H. Takenaka, Y. Kawashima, and M. Nakashima: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, 28(1979), 836
- 4) C. E. Capes and J. P. Sutherland, *Ind. Eng. Chem.*, 6(1967), 146
- 5) D. M. Newwitt and J.M.Conway-Jones: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 36(1958), 422
- 6) M. Iwasa, Y. Hino, Y. Nakai, I. Sumi, N. Kikuchi, S. Nabeshima and Y. Kishimoto: The 4th Int. Cong. on the Science and Technology of Steelmaking (ICS 2008), ISIJ, Tokyo, (2008), 288
- 7) K. Nakanishi, A. Ejima, T. Suzuki and A. Sudo: *Tetsu-to-Hagané*, 64(1978), 1323
- 8) K. Narita, Y. Satoh, T. Mori, T. Ito and A. Kujime: *Tetsu-to-Hagané*, 62 (1976), 962
- 9) H. Ooi, Y. Oguti and H. Minami: *Tetsu-to-Hagané*, 56 (1970), 991
- 10) Z. Tanaka and K. Iinoya: *J. Chem. Eng. Jpn.*, 3(1970)261
- 11) S. Ito and I. Muchi: *Tetsu-to-Hagané*, 55(1969), 1152
- 12) I. Sumi, Y. Kishimoto, Y. Kikuchi and H. Igarashi: *ISIJ Int.*, 46(2006), 1312
- 13) T. Shakouchi: Jet Flow Engineering, Morikita Publishing, Tokyo, (2004), 34
- 14) Y. Ozawa, K. Suzuki and K. Mori: *Tetsu-to-Hagané*, 69(1983), 753
- 15) K. Ogawa and H. Matsumoto: *CAMP-ISIJ*, 10(1997), 80

第5章 ドロマイトフラックスによるFレス溶銑脱硫

5. 1 緒言

溶銑脱硫における脱硫速度向上には、石灰 (CaO) をベースとしたフラックスに添加剤として蛍石 (CaF_2) を用いることの有用性が知られている¹⁾が、路盤材の原料として脱硫スラグをリサイクル利用するためには、蛍石を含有しない脱硫スラグであることが望まれている。 CaF_2 レスでの脱硫効率向上には、 CaF_2 を用いず液相を形成することが重要であり、各種添加剤による脱硫効率向上を目的とした研究²⁻⁴⁾が行われている。

また、石灰 (CaO) をベースとした脱硫剤を用いる以外に、 Mg ワイヤー添加⁵⁻⁷⁾や金属 Mg インジェクション⁸⁻¹¹⁾による脱硫プロセスが開発されている。 Mg 脱硫の特徴は、溶銑の温度ロスが少なく、溶銑中で気化した Mg ガスにより S を除去するため、反応効率が高いという長所がある半面、反応生成物である MgS は溶銑中で不安定であるため、復硫反応も生じやすく、 CaO を併用する必要がある。また、工業的に用いるには、金属 Mg は高価であり価格の変動が大きく、脱硫剤のコストアップにつながるというデメリットが大きい。この高価な金属 Mg を用いず、 Mg 脱硫の効果を狙う方法として、 MgO のアルミニウム熱還元によりその場製造した Mg 蒸気をキャリアガスと共に溶銑中に吹込むことにより脱硫を行うという研究が行われている¹²⁻¹⁴⁾。これは、マグネシア粉末とアルミニウム粉末の混合ペレットを、ガス吹込み孔を有する浸漬ランス内に静置し、不活性ガスをキャリアガスとして利用し、生成した Mg 蒸気を溶銑内に吹き込むことにより脱硫処理を行うものである。しかし、この方法はランスの設計も含めて工業的な設備化に課題が残されていると考えられ、現在も研究開発中である。

そこで、本研究においては、 CaF_2 レス脱硫剤の候補として Al-CaO-MgO 系の脱硫剤に着目し、安価なドロマイトをベースとするフラックスの開発を行った。 Al-CaO-MgO 系の脱硫剤からの Mg ガス発生挙動に及ぼす、脱硫剤組成の影響を調査した後に、小型溶解炉を用いて脱硫挙動を評価した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 Al-CaO-MgO ペレットの熱処理実験

軽焼ドロマイトと Al 滓を用いた脱硫剤の高温での反応を検証するため、加熱炉を用いてペレットの熱処理実験を行った。脱硫剤の Al、CaO、MgO 源として、アルミ滓、軽焼ドロマイト、軽焼ブルーサイト、生石灰を用いた。本実験に用いたフラックスの化学組成と粒子径をそれぞれ **Table 5.1**、と **Table 5.2** に示す。金属 Al と Al 滓の平均粒径は、それぞれ $75\ \mu\text{m}$ 、 $200\ \mu\text{m}$ であった。

Table 5.1 Chemical compositions of materials used as desulfurization fluxes

	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	S	M.Al	Ig.loss
Calcined dolomite	63.1	0.34	32.17	0.77	0.01	—	3.2
Lime	98						
Magnesium oxide			99				
Aluminum ash	1.3	9.2	4.5	17.4	0.11	60.5	—
Metallic Al						99.9	

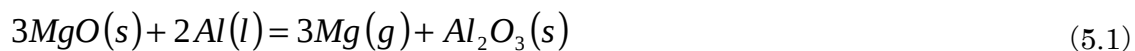
(mass%)

Table 5.2 Particle size of materials as desulfurization fluxes

Flux \ Particle size (μm)	Ratio (mass %)			
	500-355	355-250	250-125	≤ 125
Calcined dolomite	11.1	19.0	59.6	10.3
Lime	6.1	12.1	65.5	16.3
Magnesium oxide	9.0	17.6	61.2	12.3

これらの材料を、所定の組成となるように混合、粉碎し、タブレット状 ($\phi 40\ \text{mm} \times$ 高さ $10\ \text{mm}$) に成形した。この成形体を加熱炉内に静置し、Ar 雰囲気下にて 1 時間加熱を行った。加熱温度は、 1473K 、 1573K 、 1673K の 3 条件とした。加熱後のサンプルは、Ar 雰囲気下で常温まで除冷後、重量測定を行い、加熱前後での重量変化量を求め、重量減少量から Mg ガスの発生量を算出した。さらに、XRD 測定を行い、加熱後の生成物組成の確認を行った。

本実験において、フラックス中の Al と MgO の重量比は $\text{Al/MgO} = 0.45$ 一定とした。これは、Mg ガス発生が(5.1)式の反応式により生じると仮定した場合の MgO の還元当量である。CaO と MgO の比は、 $\text{CaO/MgO} = 0.25 \sim 1.9$ の範囲で変化させ、MgO 還元反応における CaO/MgO 比の影響を調査した。



5. 2. 2 小型溶解炉実験

小型炉実験の実験条件を **Table 5.3** に示す。実験に用いた実験装置は、前章と同じものである。

Table 5.3 Experimental conditions of 70kg-scale hot metal desulfurization tests

Furnace		150 kg IF
Metal		Fe- 4.5~4.7mass%[C] -0.04mass%[S] 70kg
Crucible		Magnesia
Rotation speed		700 rpm
Impeller size	Height	50 mm
	Diameter	100 mm
	Width	25 mm
Impeller immersion depth		150 mm
Temperature		1673 K

高周波誘導炉で溶銑 70 kg（溶銑組成：4~5%C-0.04%S）を溶解し、所定の成分・温度に調整した後、黒鉛製インペラー（4 枚羽根）を浸漬しモーターにより回転させる。インペラー浸漬深さは、溶銑の静止湯面からインペラー下面までの距離で定義し、150 mm 一定とした。回転数は電圧により制御可能であり、回転数測定計で回転数を制御した。所定の回転数になったところで、フラックスを添加し、所定時間毎にメタルサンプリングを行うことにより、脱硫挙動を調査した。実験中の目標溶銑温度は 1673 K、回転数は 700 rpm とした。また、処理終了後に浴面に浮上してきたスラグの平均的な部分を採取し、スラグ中生成化合物、および、スラグ中 S の存在状態を確認するため、EPMA 観察および XRD 測定を行った。

実験に用いたフラックスの組成、および、粒度は、熱処理実験において用いたものと同じである。用いたフラックスの配合組成を **Table5.4** に示す。実験 **C** と **E** は、**CaO** と **MgO** 源の影響を比較したものであり、実験 **F** は比較として用いた **CaO** ベースフラックスである。実験 **A**～**D** の比較により、**Al** 源の影響を調査した。

Table 5.4 Conditions of fluxes in70kg-scale hot metal desulfurization tests

No.	Flux	Material content in flux					Content in flux		
		Calcined dolomite	CaO (Lime)	Magnesium oxide	Al ash	Metallic Al	CaO	MgO	M.Al
		(kg/t)					(kg/t)		
A	Calcined dolomite	4.0					2.5	1.3	
B	Calcined dolomite+M.Al	4.0				0.24	2.5	1.3	0.24
C	Calcined dolomite+Al ash	4.0			0.40		2.5	1.3	0.24
D		4.0			0.80		2.5	1.3	0.48
E	CaO+MgO+Al ash		2.6	1.3	0.40		2.5	1.3	0.24
F	CaO+Al ash		4.0		0.40		3.9		0.24

5. 3 実験結果と考察

5. 3. 1 Mg ガス発生挙動

重量減少は、Mg ガスの生成によるものと考えられる。Mg ガス発生率は、式 (5.2) で定義される。ここで、 ΔMgO は、ペレット中の MgO 減少量である。

$$\text{Mg gas generation ratio}(\%) = \frac{\Delta \text{MgO for Mg gas}(g)}{\text{MgO in flux}(g)} \times 100 \quad (5.2)$$

各反応温度における Mg ガス発生率とペレット中 MgO 減少量を **Figure 5.1** に示す。いずれの場合も加熱前後での重量減少が確認できた。Mg ガス発生率とペレット中 MgO 減少量は、加熱温度の増加に伴い増加していた。これは、吸熱反応である(5.1)式で示される MgO 還元反応が、加熱温度の増加により促進されたものと考えられる。

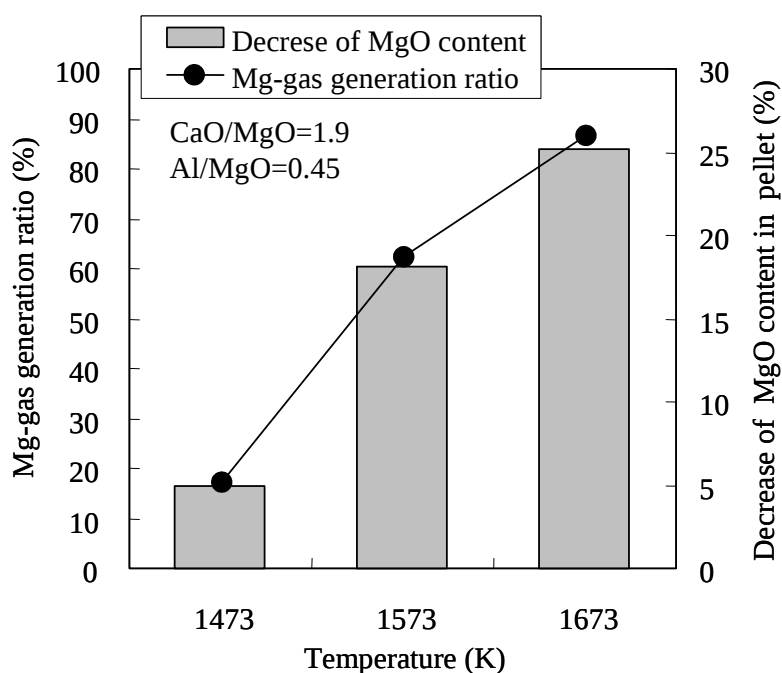


Figure 5.1 Effect of heat treatment temperature on decrease of MgO content in pellet and Mg-gas generation ratio (Heat treatment tests)

CaO/MgO 比と Mg ガス発生量の関係を **Figure 5.2** に示す。CaO/MgO 比の増加に伴い、Mg ガス発生率は増加しており、CaO/MgO = 0.9 以上で 90%まで増加していた。

それぞれの加熱後フラックスの XRD 測定から代表的な反応生成物を確認したところ、CaO/MgO < 0.9 では、 $12\text{CaO}_7 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が確認された。CaO/MgO $\geq$ 0.9 では、 $12\text{CaO}_7 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が確認された。CaO/MgO 比が少ない領域では、生成した Al_2O_3 が $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を生成するため、Mg ガス発生に寄与する MgO が減少し、Mg ガス発生量が低下したと考えられる。

また、石灰と軽焼ブルーサイトを混合したフラックスについても同様に Mg ガス発生量を確認した結果、同じ CaO/MgO = 1.8 であっても、軽焼ドロマイトを用いた場合よりも Mg ガスの発生率が低い結果となった。

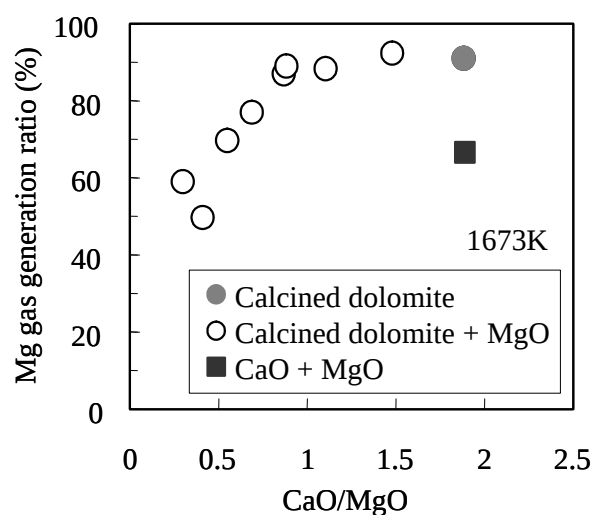


Figure 5.2 Relationship between CaO/MgO and Mg gas generation ratio
(Heat treatment tests)

5.3.2 溶銑脱硫実験

5.3.2.1 脱硫挙動

実験 A～C によりアルミ源の影響を調査した。実験中の溶銑中[S]および[Al]濃度、溶銑中酸素濃度 a_o の経時変化を **Figure 5.3** に示す。Al 源を添加しなかった実験 A と比較して、金属 Al を添加した実験 B、Al 滓を添加した実験 C の方が高い脱硫速度が得られていた。実験 A と比較して、実験 B と C においては、反応初期の[Al]濃度が高く、溶銑中酸素濃度は低かった。これらの結果から、Al 滓は、金属 Al と同等の効果を有していると考えられる。金属 Al を用いた実験 B では、フラックス添加後 1 分および 2.5 分での溶銑中[Mg]濃度はそれぞれ 30、10 ppm であった。

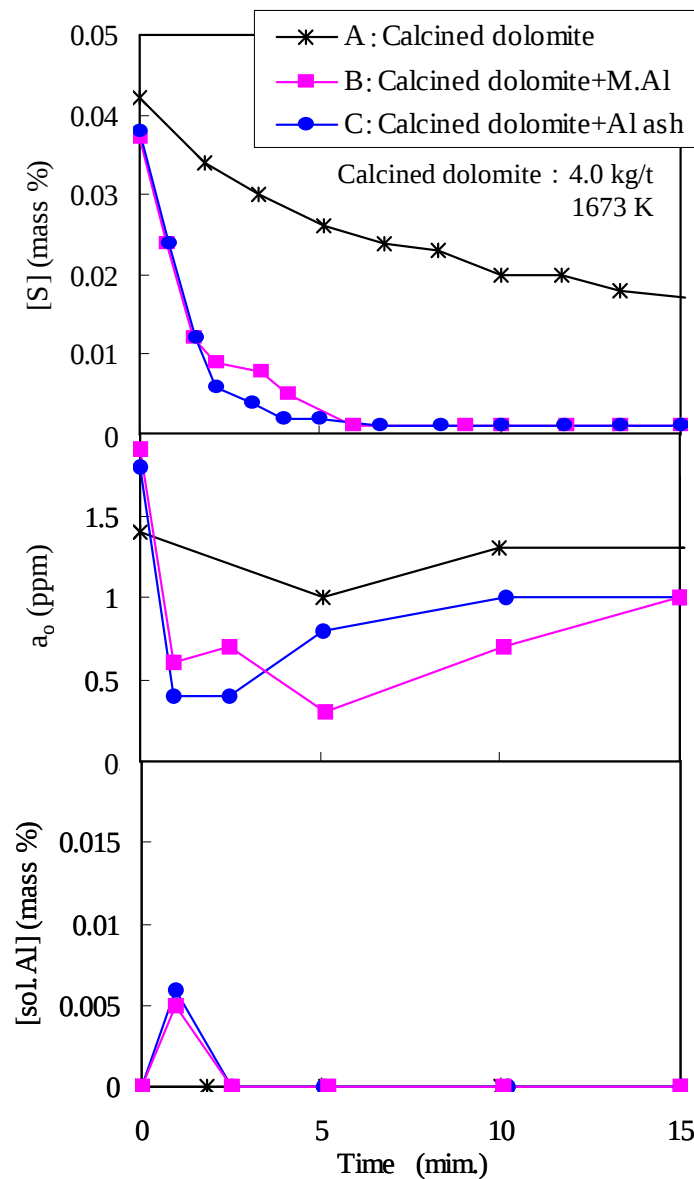


Figure 5.3 Changes of [S], a_o and [sol.Al] as function of time
(Condition A, B and C, 70kg-scale hot metal desulfurization tests)

実験 C、E、F により CaO 源と MgO 源の影響を調査した。実験中の溶銑中[S]および[Al]濃度、溶銑中酸素濃度 a_o の経時変化を **Figure 5.4** に示す。

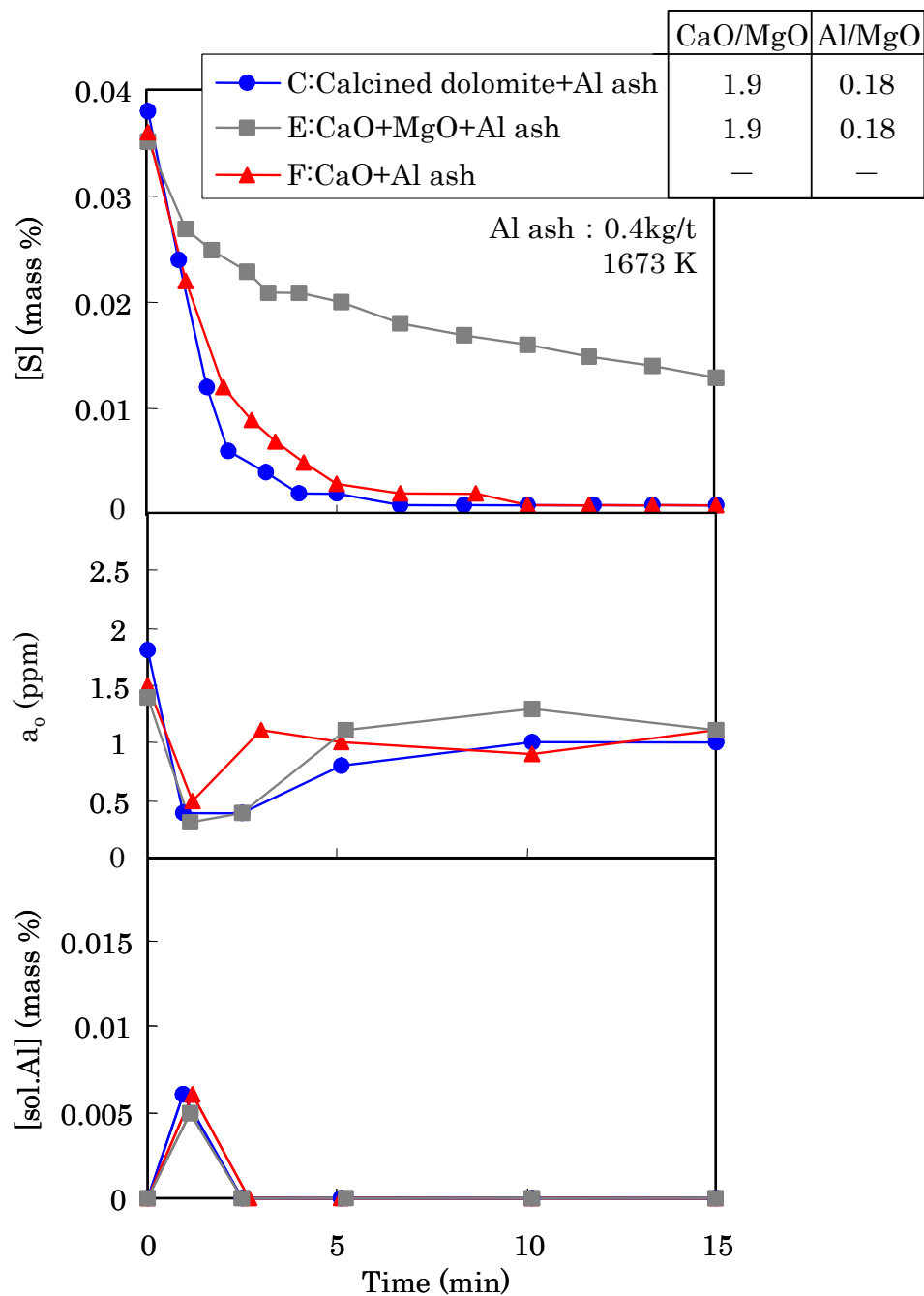


Figure 5.4 Changes of [S], a_o and [sol.Al] as function of time
(Condition C, E and F, 70kg-scale hot metal desulfurization tests)

実験 C と E においては、CaO/MgO 比と Al/MgO 比がそれぞれ 1.9、0.18 と同じ条件である。軽焼ドロマイトを用いた実験 C の方が、石灰と軽焼ブルーサイトを混合したフラックスを用いた実験 E よりも高い脱硫速度が得られていた。CaO 原単位が約半分であるにも係らず、実験 C における脱硫速度は、実験 F におけるそれよりも高い結果となっていた。軽焼ドロマイトを用いた場合、反応時間 10 分で溶銑中[S]濃度は 0.001 %まで低下していた。**Fig. 5.4** における実験 C、E、F において、溶銑中[Al]濃度、酸素濃度 a_o はほぼ同じであり、溶銑中[Al]濃度は、Al 源である Al 滓の添加直後に 0.006 %まで増加し、3 分後には 0 %となっていた。

5. 3. 2. 2 石灰効率における Al およびフラックス原単位の影響

さらに、同一の実験結果（実験 C、E、F）をフラックス中の CaO 量に着目して、石灰（CaO）原単位と脱硫量（ ΔS ）の関係に整理した結果を **Figure 5.5** に示す。図中に脱硫への石灰利用効率を点線で示した。ここで、石灰利用効率は(5.3)式で定義し、フラックス中へ脱硫された S は、CaS の形態でスラグ中に存在すると仮定した。

$$\text{CaO 効率}(\%) = \frac{\text{CaS になった CaO (kg/t)}}{\text{フラックス中の CaO (kg/t)}} \quad (5.3)$$

石灰と軽焼ブルーサイトを混合したフラックスを用いた実験 E における脱硫量（ ΔS ）は、CaO/MgO 比と Al/MgO 比が同じ条件であるにもかかわらず、軽焼ドロマイトを用いた実験 C の半分程度である。石灰と Al 滓を用いた実験 F の脱硫量（ ΔS ）は、軽焼ドロマイトを用いた実験 C と同等であったが、軽焼ドロマイトを用いた実験 C の CaO 原単位は、石灰と Al 滓を用いた実験 F の CaO 原単位の半分程度であり、軽焼ドロマイトを用いた実験 C の石灰効率は、これら石灰を用いたフラックスの場合（実験 E、F）と比較して約 2 倍となっている。石灰をベースとしたフラックスを用いた場合の CaO 効率は 8 %程度である¹⁵⁾ が、ドロマイトを用いたフラックスの場合は、27 %程度まで大幅に CaO 効率が増加していると考えられる。

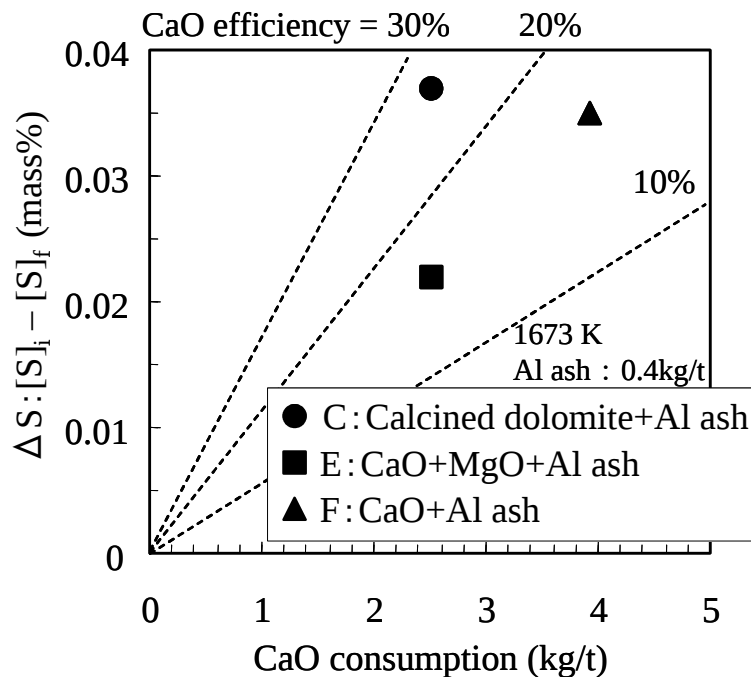


Figure 5.5 Relationship between CaO consumption and ΔS (Condition C, E and F, 70 kg-scale hot metal desulfurization tests)

次に、実験 A～D と F により Al 量の影響を調査した。Al 原単位と CaO 効率、および、フラックス添加後の溶銑中酸素濃度 a_o の関係を **Figure 5.6** に示す。軽焼ドロマイト 4.0 kg/t 中の MgO を還元するのに必要な Al 量は、化学量論的には 4.0 kg/t である。Al 原単位増加に伴い、石灰効率が増加しており、石灰と Al 滓を用いた場合の石灰効率は、軽焼ドロマイトを用いた場合の石灰効率よりも低位であった。また、軽焼ドロマイトとともに金属 Al、Al 滓を用いた場合の石灰効率、溶銑中酸素濃度 a_o は同程度であり、Al 源としての金属 Al、Al 滓とに大きな違いはなく、同等に用いることができると考えられる。

これらの結果から、軽焼ドロマイトを用いることにより、脱硫効率を増加することができ、Al 原単位の増加によりさらに脱硫効率を向上できることがわかった。

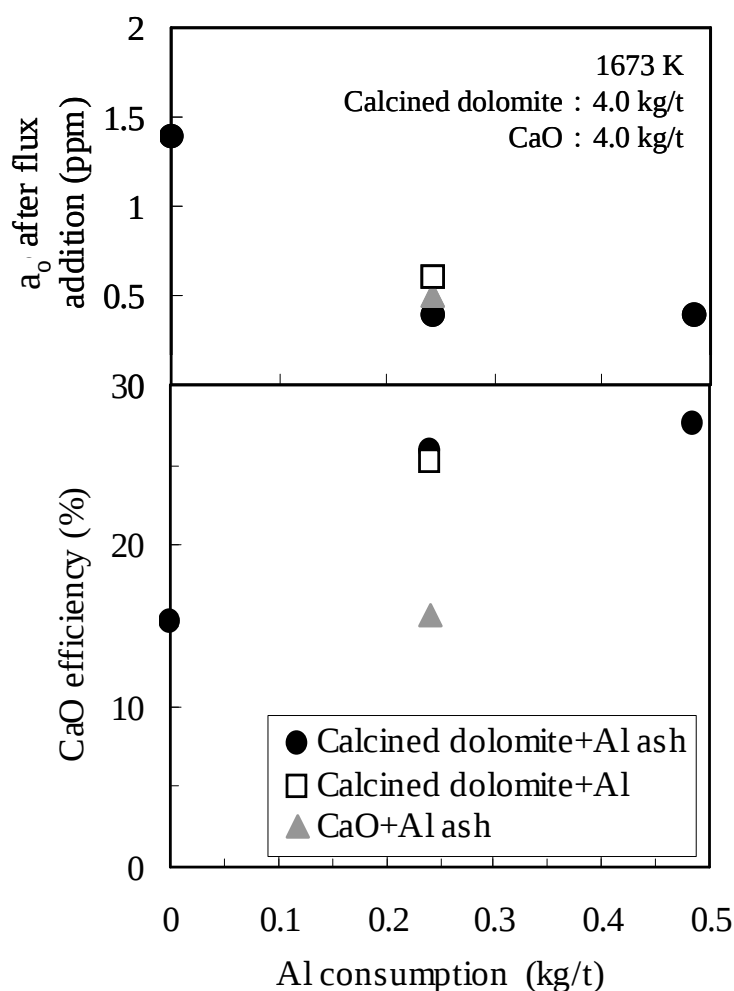


Figure 5.6 Relationship between Al consumption and CaO efficiency for desulfurization (70kg-scale hot metal desulfurization tests)

5. 3. 2. 3 脱硫スラグ中の S 分布

スラグ中の S の存在状態を確認するため、小型炉実験後の脱硫スラグの EPMA 分析を行った。実験 C と E における実験後脱硫スラグの観察結果を **Figure 5.7(a)、(b)**にそれぞれ示す。

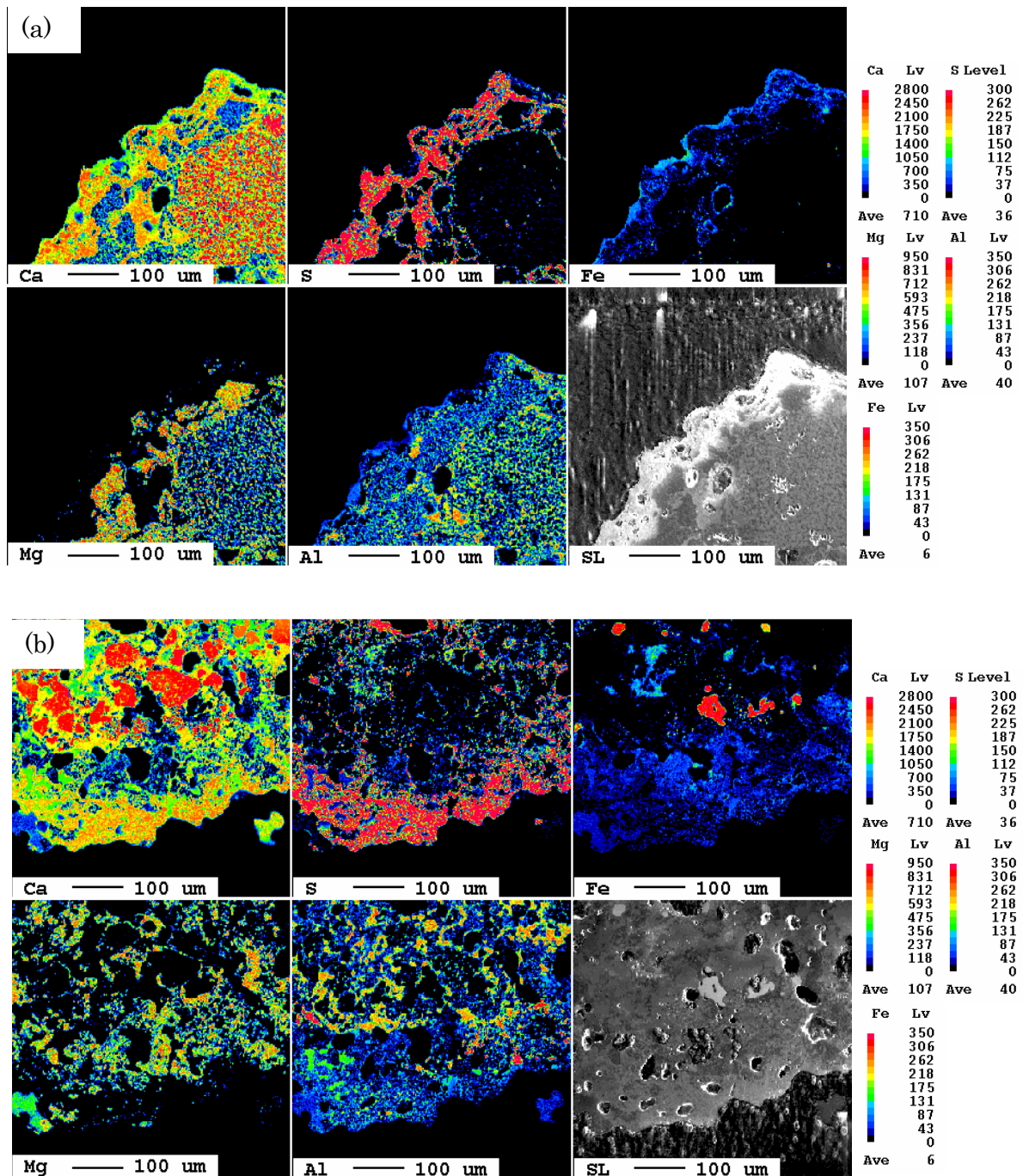


Figure 5.7 EPMA mapping of desulfurization slag (a) Condition C and (b) Condition E (70kg-scale hot metal desulfurization test)

Figure 5.7(a)において、S は主にスラグ外層に存在しており、その S 含有層の厚みは 50 ~100 μm であった。この S 含有層中に Mg と Ca も濃化していた。CaO と MgO はこの S 含有層より内部の領域にも観察され、これは未反応のドロマイト組成であると考えられる。

Figure 5.7(b)においても、同様の S 濃化層がスラグ外層に観察されたが、この層には Ca は認められるものの、Mg の濃化は確認できなかった。

実験 C と E における実験後脱硫スラグの XRD 回折パターンを **Figure 5.8** に示す。実験 C で得られたスラグは、CaO、MgO、および、 Al_2O_3 を含有する結晶相として、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が検出された。いずれのスラグにおいても S は、MgS ではなく CaS として存在していた。

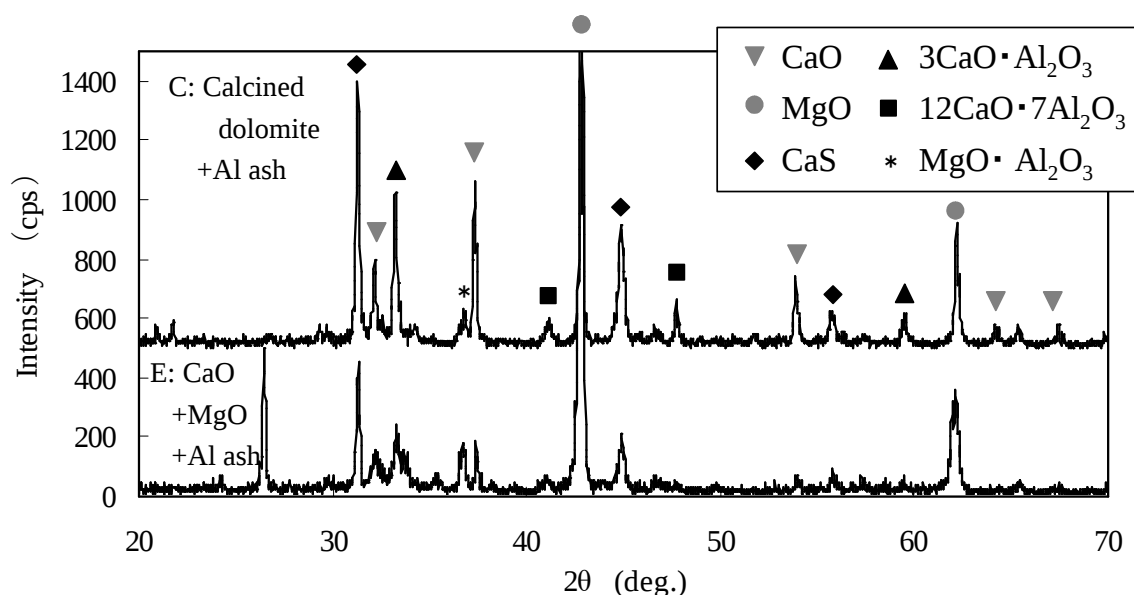
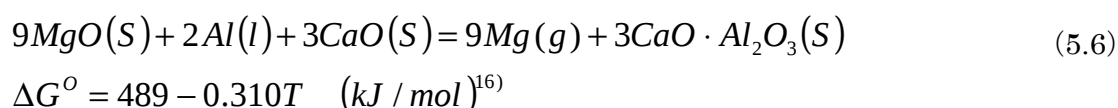
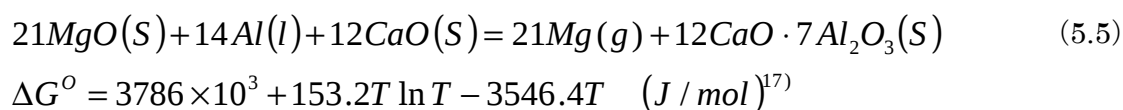
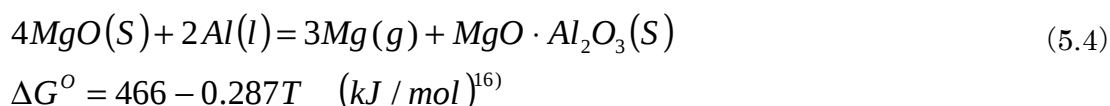


Figure 5.8 X-ray diffraction analysis of desulfurization slag (Conditions C and E, 70kg-scale hot metal desulfurization tests)

5. 4 ドロマイトフラックスによる脱硫メカニズム

5. 4. 1 Mg ガス生成における CaO の効果

熱処理実験の結果から、MgO の Al 還元により Mg ガスが発生する反応は、CaO /MgO 比が 0.9 以下の場合には、(5.4)～(5.6)式による反応が想定される。3 CaO · Al₂O₃ と 12 CaO · 7 Al₂O₃ は、XRD 回折において検出されている。



ギブスの自由エネルギーによると、今回の実験条件である 1673K において、これらの反応が生じる可能性がある。実験結果とあわせて考察すると、Mg ガス生成は、CaO/MgO 比の増加により促進されると考えられる。CaO/MgO 比が高い場合には、(5.5) (5.6) 式に示すような反応により Al₂O₃ が、CaO と反応し得るが、CaO/MgO 比が低い場合には、(5.4) 式で示すように Al₂O₃ は MgO と反応して MgO · Al₂O₃ を生成してしまい、Mg ガス生成に寄与する MgO が減少してしまうと考えられる。

この結果は、Mg ガス発生挙動確認実験において、CaO/MgO 比が低い場合、12CaO₇·Al₂O₃ と MgO·Al₂O₃ が生じ、CaO/MgO 比が高い場合に 12CaO₇·Al₂O₃ と 3CaO·Al₂O₃ が主な生成物であった事実と一致する。このことから、CaO が存在することにより、Mg ガス発生の反応が(5.5) (5.6) 式にしたがって生じ、生成した Al₂O₃ が 12CaO₇·Al₂O₃ となり、MgO·Al₂O₃ を生成しないため、Mg ガス発生に寄与する MgO 量が増加すると考えられる。

5. 4. 2 ドロマイトの効果

Mg ガス発生挙動確認実験、溶銑脱硫実験の結果から、Mg ガス発生と脱硫速度において、ドロマイトを使用することの優位性が確認された。この理由について考察する。

焼成ドロマイトの XRD 回折パターンを **Figure 5.9** に示す。CaO と MgO のみが検出されている。

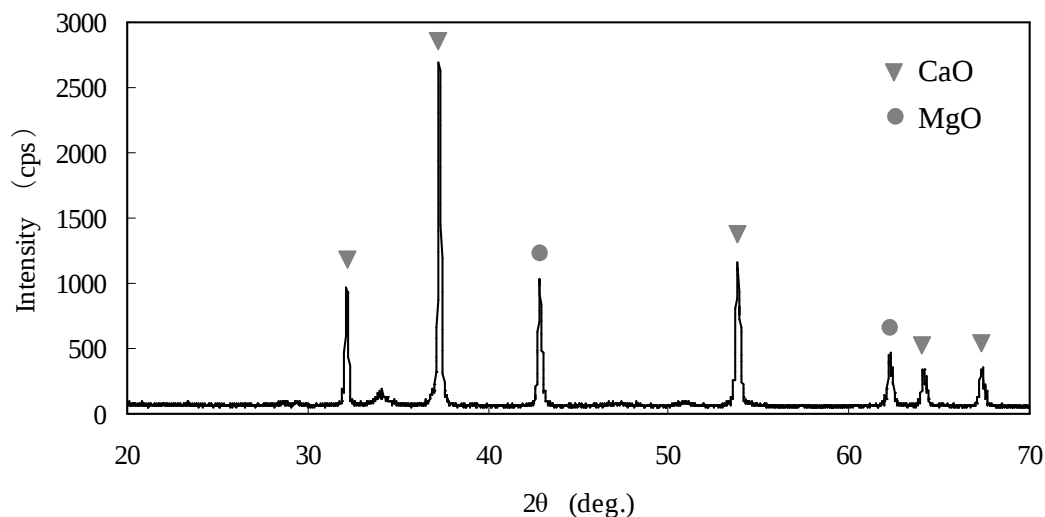


Figure 5.9 X-ray diffraction analysis of calcined dolomite

Figure 5.10 は、焼成ドロマイトの EPMA 分析におけるマッピングである。CaO と MgO は、よく分散しあっており、それらのサイズはおよそ $10\mu\text{m}$ である。また、焼成ドロマイト中では CaO と MgO がよく接触していることがわかる。**Figure 5.7(a)**に示したとおり、軽焼ドロマイトを用いた脱硫処理後のスラグを観察した場合には、CaO と MgO は、どちらも S リッチ相によく分散していた。

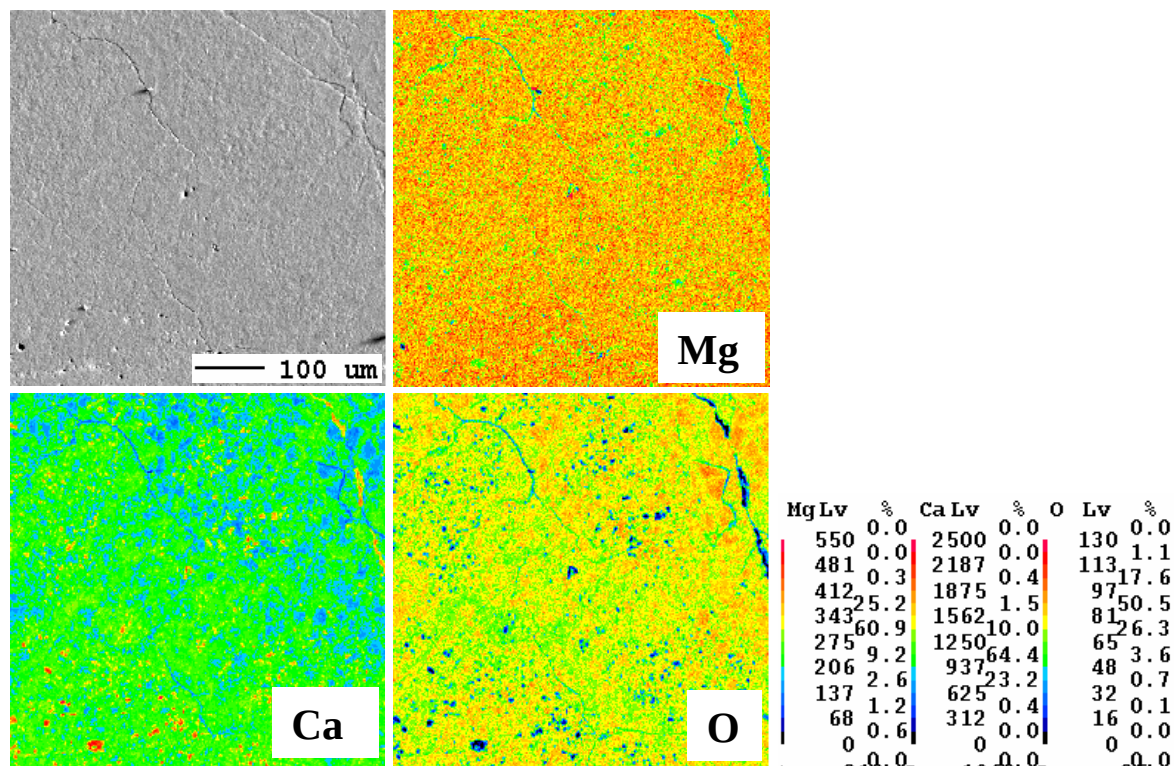


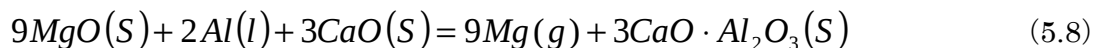
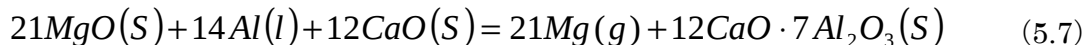
Figure 5.10 EPMA mapping of calcined dolomite

一方、**Figure 5.7(b)**に示されるように、CaO と MgO をフラックスとして用いた場合には、S リッチ相には CaO のみで MgO は存在していなかった。軽焼ドロマイト中の CaO と MgO のサイズは、CaO と MgO をフラックスとして用いた場合のそれより小さく、1/10 程度である。Mg ガスの生成（例えば、(5.5) (5.6) 式）の反応が CaO の存在により促進されうる。焼成ドロマイトは、CaO と MgO 間に大きな反応界面積を有するため、CaO と MgO 間の接触状態が (5.1)、(5.2) (5.3) 式で示される反応に大きな影響を及ぼす。焼成前のドロマイトは、固溶体ではなく、複塩構造 ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) を有しており¹⁸⁾、1073K 以上の温度で焼成することにより CaO と MgO に変化し¹⁹⁾、CaO と MgO の超微細なレベルでの近接化を生じている。これらの結果から、軽焼ドロマイトは、Mg ガスと CaS の生成に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

5. 4. 3 ドロマイト脱硫のメカニズム

得られた結果と考察から、軽焼ドロマイトと Al 灰による脱硫のメカニズムは以下のように考えられる。

1. (5.7)、(5.8) 式によって示される Al と CaO による MgO 還元により Mg ガスが発生する反応が生じる。



ドロマイトフラックスは、CaO と MgO の近接により Mg ガス発生に対する優位性を有する。

2. Mg ガスと CaO による脱硫反応は、次の2つのメカニズムにより促進されることが考えられる。すなわち、① (5.9) 式で示される Mg ガスによる脱硫と、② (5.10) ～ (5.12) 式によって示されるような溶鋼中に溶解した[Mg]による脱酸反応。





① Mg ガスにより脱硫が生じ、MgS は CaS として固定される

脱硫スラグ中の脱硫生成物としては CaS のみが検出される。Ender ら²⁰⁾ は、Mg インジェクションによる溶銑脱硫スラグの結晶構造を観察において、CaS のみを検出し、MgS はスラグ中に存在しなかったと述べている。また、MgS と CaS の熱力学的安定性を比較しており、溶銑脱硫の温度領域においては CaS が MgS よりも安定であると述べている。



(5.13) 式で示すように、脱硫生成物である MgS は、CaO の存在下において CaS として固定される。

また、Yang ら²¹⁾ は、350 kg スケールの Mg ガスによる溶銑脱硫実験を行っている。彼らの実験では、グラファイト管に装入した MgO と Al のペレットをアルゴンガスを導入しながら 1673 K の溶銑中に浸漬し、実験初期に 40-80 ppm の [Mg] 濃度と脱硫の進行を確認している。実験の終盤では、[Mg] 濃度と脱硫速度は徐々に減少していき、最終的には復硫反応が生じる。溶銑上に CaO を添加した場合には、この復硫は生じなかった。これらの実験結果から、CaO は主に MgS を安定化合物 CaS に移行させるための助剤として供給されていると推定できる。彼らは、(5.13) 式の反応の自由エネルギー（1673 K において、-87.28 kJ/mol）から、溶銑温度下で (5.13) 式の反応が生じる可能性を議論している。これらの研究結果から、溶銑脱硫条件下においては MgS の不安定さゆえに脱硫生成物は CaS として検出されると考えられる。

②溶銑中の溶存 Mg による脱酸を伴う脱硫について

H. J. Visseri と R. Boom²²⁾ は、石灰とマグネシウム粉末のインジェクションによる溶銑脱硫のメカニズムについて報告している。脱硫スラグの観察から、脱硫メカニズムは①と②の両方の反応によって解釈できるとしている。さらに、G. A. Irons and C. Celik²³⁾ らは、Mg-CaO フラックスによる溶銑脱硫メカニズムについて調査しており、CaO の周囲の酸素活量低減により CaO による脱硫が促進されると推定している。本研究において、溶銑中に溶解した Mg は No.3 実験において検出されており、Fig. 5.7 において、同程度の Al を添加した実験 B、C、F における酸素活量は、ほぼ同等である。軽焼ドロマイトによる溶銑脱硫における CaO 効率は CaO と Al 灰を用いた場合よりも高い。このため、CaO 周囲の酸素活量

が局所的に低いとした場合、Mg 脱酸により CaO 脱硫が促進されうると考えられる。軽焼ドロマイト中では、MgO と CaO はおよそ $10\mu\text{m}$ であり、超微細なレベルで近接している。そのため、Mg ガスの発生、溶解が生じた場合、CaO 周辺の酸素活量が減少できると考えられ、Iron と Celik ら²³⁾ も同様のメカニズムを提唱している。

実験 C の脱硫における CaO 効率は 25.7 % であり、実験 F における CaO 効率 (10.4 %) よりも相当に高い。今回、ドロマイトフラックスには、①、②の反応に起因すると考えられる Mg ガス生成、脱硫反応への優位性が確認できたが、その詳細なメカニズム解明に対しては、更なる研究が必要である。

5. 5 実機試験

JFE スチール東日本製鉄所 (京浜地区) において、軽焼ドロマイトと Al 灰を用いて、機械攪拌法による 200 t の実機脱硫試験を行った。実験条件を **Table 5.5** に示す。Al/MgO 比は脱硫フラックスのコストを考慮して 0.19 とした。

Table 5.5 Experimental conditions of actual plant tests

Heat size	200 ton /heat
Metal	$[\text{S}]_i = 0.025 \sim 0.042 \text{ mass\%}$
Flux	Mixed Flux Al / MgO = 0.19 (Calcined dolomite + Aluminum ash) 5.2 ~ 6.9 kg/t
Initial temperature	1583 ~ 1648 K

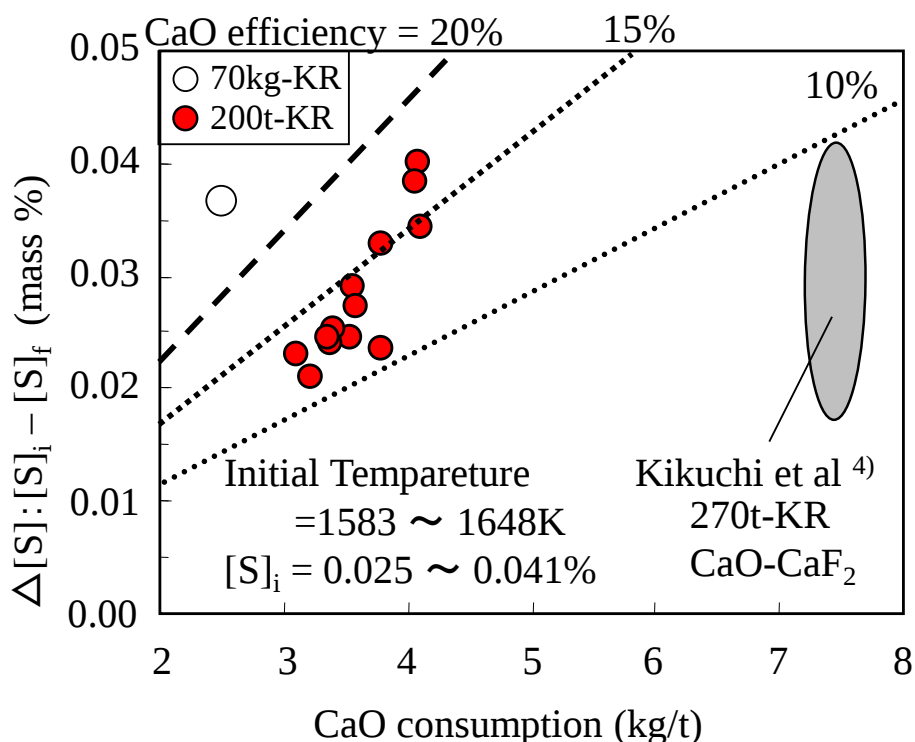


Figure 5.11 Relationship between CaO consumption and ΔS
(200t-scale desulfurization tests)

実機設備における CaO 原単位と脱硫量 ΔS の関係を **Figure 5.11** に示す。脱硫の CaO 効率は (5.3) 式で定義した。軽焼ドロマイトと Al 灰を用いた場合の CaO 効率は約 15 % であり、実機操業 (270 - KR) における CaO-5%CaF₂ フラックスの CaO 効率は (3.6-9.7 %) ¹⁵⁾ より高い CaO 効率が得られた。70 kg-KR 実験で得られた脱硫の CaO 効率は約 25% であり、フラックス組成がほぼ同じであるにもかかわらず、200 t-KR 実験で得られたものよりも高い。実機試験の溶銑温度 (1583-1643 K) は小型炉実験の溶銑温度 (1673 K) より低く、Al による MgO 還元によましくない影響を与えたと考えられる。

更に、本研究で得られた Mg 原単位と Mg 効率の関係を、他の Mg 脱硫の研究 ^{6-9, 11-13, 24-26)} の結果と併せて、**Figure 5.12** に示す。ここで、本研究におけるフラックス中の Mg は MgO の等価量 ($W_{Mg} = 0.6W_{MgO}$) と仮定した。本研究では、フラックス中の Mg 原単位は 1~1.3 kg/t であり、Mg 効率は 15~25 % であった。

$$Mg \text{ 効率}(\%) = \frac{MgS \text{ になった } Mg(kg/t)}{\text{フラックス中の } Mg(kg/t)} \times 100 \quad (5.14)$$

ここで、(5.14) 式により定義した Mg 効率を評価した。小型炉実験で得られた Mg 効率は 21～39 %であった。実機試験と比較して溶銑温度が高いため、より高い Mg 効率が得られたと考えられる。また、いずれの結果も Mg 原単位の増加に伴い、Mg 効率は低下する傾向であるといえる。これらの研究のデータは、ワイヤー注入、フラックスインジェクションおよび MgO+Al のような種々の方法で得たにもかかわらず、同じ傾向を示した。得られた脱硫の Mg 効率も同じ傾向であった。

MgO reduction	Commercial-scale	● Present work, 1583-1643K
	Small-scale	⊙ Present work, 1673K
		○ J.Yang, 1673K [12,13]
Mg wire	Commercial-scale	◆ Tateyama, 1551-1625K [6]
	Small-scale	◇ Hiraga, 1623K [7]
Mg injection	Commercial-scale	× T.A.Engl, 1534-1628K [8]
		■ H. Visser, 1643-1672K [9]
		✱ J.P.Chaussy, [11]
		+ Kimura, 1573K [24]
		▲ L.. Brazzoduro, 1583-1673K [25]
		▲ Yonezawa, 1593K [26]

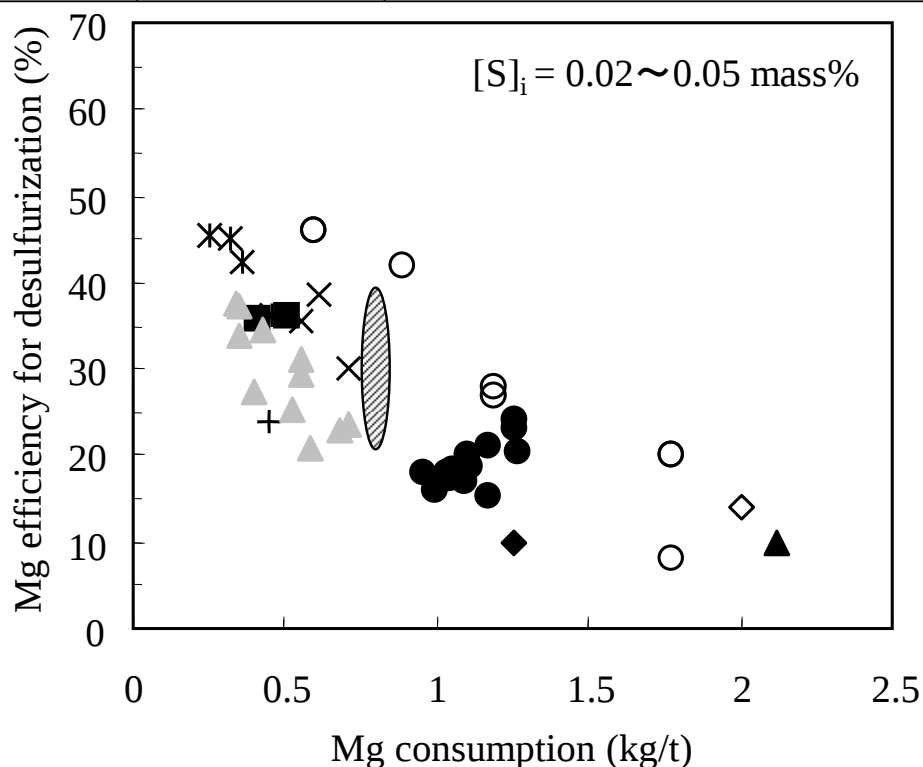


Figure 5.12 Comparison of Mg efficiency for desulfurization in various types of hot metal desulfurization

5. 6 結言

Al-CaO-MgO 系脱硫剤の開発、評価を目的として、小型脱硫実験により、CaF₂ レスでの脱硫効率向上に関し検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 熱処理実験の結果から、Mg ガス発生率とペレット中の MgO 含有量の減少は、熱処理温度の増加に伴い増加した。熱処理温度の増加が MgO 還元反応を促進したためと考えられる。1673 K における Mg ガス生成比率は CaO/MgO 比の増加に伴い、増加したが、CaO/MgO = 1.5 で一定となった。ドロマイトを用いた場合の Mg ガス発生比率は 90 %であり、同じ CaO/MgO = 1.9 になるように CaO 源と MgO 源を混合した場合よりも 1.4 倍高位であった。
- (2) 小型炉実験において、ドロマイトと Al 灰を用いた場合の脱硫処理後の CaO 効率は 1673 K において 20-30 %であり、CaO 源と MgO 源を混合したフラックスを用いた場合や、石灰を用いた場合の CaO 効率の約 2 倍の効率であった。脱硫スラグの EPMA 分析結果からは S は Mg とは共存しておらず、Ca や Al と共存していることがわかった。また、XRD 回折の結果から CaS が検出された。
- (3) Al による MgO 還元による Mg ガス発生率は、CaO の存在によって促進された。これは、生成化合物が MgO・Al₂O₃ か 3CaO・Al₂O₃ であるかの違いに起因すると考えられる。Mg ガス発生と脱硫に及ぼす焼成ドロマイトの効果は MgO と CaO の微細構造に起因するものとして説明できた。
- (4) 焼成ドロマイトと Al 灰による脱硫メカニズムは次のように推定された。
 1. CaO 共存下での Al による MgO 還元による Mg ガス発生反応
 2. Mg ガスと CaO による脱硫反応
 - ①Mg ガスによる Mg ガスによる脱硫反応
 - ②溶銑中に溶解した[Mg] による脱酸反応を伴う CaO による脱硫
- (5) 軽焼ドロマイトと Al 灰による脱硫反応において得られた CaO 効率は、25.7%であり、CaO と Al 灰による脱硫反応において得られた CaO 効率 10.4%よりも相当に高い結果であった。
- (6) 実機の機械攪拌式脱硫設備での試験を行った。用いたフラックスの Mg 原単位は 1～1.3 kg/t で、Mg 効率 15～25 %が得られた。これらの結果は、金属 Mg および MgO 還元を用いた他の研究と同じ傾向にあった。

参考文献

- 1) S. Maekawa and K. Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **57**(1971), S60
- 2) I. Shimoda, T. Sato, T. Nakasuga, K. Nakashima and K. Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **90**(2004), 401
- 3) Y. Nakamura, K. Harashima, and Y. Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **67**(1981), 2138
- 4) M. Ueda, T. Iida, Z. Morita, K. Wakabayashi and T. Itoh: *Gypsum & Lime*, **236**(1992), 20
- 5) M. Tateyama, Y. Hiraga, S. Yaniguchi, T. Okimura, and K. Hirata: *SEASI Quarterly*, **29**(2000), 43
- 6) M. Tateyama, K. Gennai, K. Hirata, J. Hiram, Y. Hiram and T. Okimura: *Nisshin Steel Technical Report*, **76**(1997), 24
- 7) Y. Hiraga, K. Gennai, Y. Nakasima and J. Hiram: *CAMP-ISIJ*, **9**(1996), 225
- 8) T. A. Engh, B. Kristensen and K. Venas: *Light. Met.*, Warrendale, PA, (1980), 1011
- 9) H. J. Visser and R. Boom, *ISIJ Int.*, **46** (2006), 1771
- 10) S. Haimi: *Scaninject 3 Part.1*, (1983), 26:1
- 11) J. P. Chaussy, R. Lecigne, G. Denier and J. P. Reboul: *Dev. Het. Prep. Oxyg Steelmak.*, (1983), 148
- 12) J. Yang, K. Okumura, M. Kuwabara and M. Sano: *ISIJ Int.*, **41**(2001), 965
- 13) J. Yang, K. Okumura, M. Kuwabara and M. Sano: *ISIJ Int.*, **42**(2002), 685
- 14) S. Mukawa, Y. Ueshima, M. Sano, J. Yang and M. Kuwabara: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 1778
- 15) N. Kikuchi, S. Nabeshima, S. Takeuchi, T. Yamauchi, Y. Kitano, and S. Ogura: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 322
- 16) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press Inc., New York, (1980), 5
- 17) S. Ban-ya and M. Hino: *Chemical Properties of Molten Slags*, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, (1991), 17
- 18) *Gypsum & Lime Handbook*, Soc. of Gypsum & Lime, (1972), 146
- 19) *Gypsum & Lime Handbook*, Soc. of Gypsum & Lime, (1972), 152
- 20) A. Ender, H. van den Boom, H. Kwast and H.-U. Lindenberg: *Steel Res.*, **76**(2005), 562
- 21) J. Yang, M. Kuwabara, K. Okumura and M. Sano: *ISIJ Int.*, **45**(2005), 1795
- 22) H.J. Visseri and R. Boom: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 1771
- 23) G. A. Irons and C. Celik: *Ironmaking and Steelmaking*, **19** (1992), 136
- 24) K. Kimura, I. Kikuchi, S. Kohira, Y. Komatsu, J. Fukumi and T. Tomita: *CAMP-ISIJ*, **8**(1995), 105
- 25) L. Brazzoduro, P. Buglione, C. Borgianni, A. Ferretti and C. Pietrosanti: *Dev. Het. Prep. Oxyg Steelmak.*, (1983), 35

26) K. Yonezawa, S. Sasakawa, A. Shinkai, S. Kitamura and S. Sto: *CAMP-ISIJ*, 6(1993), 1070

第6章 機械攪拌式溶銑脱硫法におけるスラグリサイクル

6. 1 緒言

第1章、第2章において、機械攪拌による粒子の基本的分散挙動について検討し、インペラー深さ、回転数などの攪拌条件と湯面形状の関係を調査してきた。さらに、フラックスの分散挙動と溶銑脱硫反応との関係に着目し、フラックスの分散促進とともに凝集抑制が重要であることを述べてきた。また、脱硫処理後のスラグを観察した結果、添加されたフラックスは溶銑浴中で凝集しており、反応層はその凝集体の周囲に多く存在していた。また、中央部分には未反応石灰が存在していることがわかった。

中西ら¹⁾は、60トンの取鍋溶銑を対象にした実機での溶銑脱硫挙動を速度論的に解析し、溶銑へ添加された0.5～3.0 mmの脱硫フラックスが、溶銑内では平均径1.3 cmの塊状スラグとなって分散していると推定しており、処理中の浴面上にも3～5 cmの塊状スラグが多く観察できると述べている。また、菊池ら²⁾は、270トンレベルの実機での脱硫反応速度を評価し、脱硫剤が溶銑中に均一分散していると仮定した場合、脱硫剤径は 4.4×10^{-3} mとなり、添加しているフラックス（平均径 0.15×10^{-3} m）の凝集の可能性を示唆している。菊池らも、実機での脱硫処理後の浴面に $3.0 \times 10^{-3} \sim 10.0 \times 10^{-3}$ m程度の脱硫スラグの存在を確認している。

これらの知見から、機械攪拌式溶銑脱硫においては、添加された脱硫フラックスは、凝集しており、その凝集体の内部には未反応の石灰が残存していることがわかる。そこで、脱硫処理後のスラグを粉砕し、未反応石灰の新界面を創出することができれば、リサイクルスラグとして再利用できる可能性があるとの着想に至った。

本研究においては、溶銑脱硫スラグにおけるリサイクルの可能性を明確化するために、小型溶銑脱硫実験装置を用い、リサイクルスラグ使用時の溶銑脱硫挙動を明らかにするとともに、スラグの粒径、および、組成変化に伴うスラグの脱硫能力を評価した。なお、脱硫処理後に生成するスラグを脱硫スラグ、リサイクル使用のために再生処理された脱硫スラグをリサイクルスラグと定義する。

6. 2 脱硫スラグのリサイクル使用能力

6. 2. 1 実験方法

リサイクルスラグの脱硫能力を調査する目的で、機械攪拌法を用いた溶銑脱硫に関する小型炉実験を行った。実機操業において得られる脱硫スラグの粒径は、数 μ m から数 mm までと粒径分布が広く、粒度の違いによる脱硫能力のばらつきが生じる可能性がある。そこでリサイクルスラグの粒径を変化させた実験を行い、粒径の影響を調査した。また、リサイクルスラグの脱硫能力を検討するため、リサイクルスラグ添加量を石灰原単位として 3～10

kg-CaO/t と変化させた実験を行い、通常使用されている石灰系脱硫剤と比較した。さらに、リサイクルスラグ中の SiO₂ 含有量の影響を評価するため、比較実験として、石灰系脱硫剤に SiO₂ を事前混合したフラックスを用いた脱硫実験を行った。

小型炉実験に用いた実験装置は、第 2 章に示したものと同一のものである。実験条件を **Table 6.1** に示す。なお、本研究で用いた脱硫剤やリサイクルスラグは、含有される石灰分 (CaO) の量が異なるため、含有される CaO 量が同じ原単位になるように添加量を決定した。

高周波誘導炉で溶銑 70 kg (溶銑組成 : 4.7 % C-0.04 % S) を溶解し、所定の成分・温度に調整した後、黒鉛製インペラー (4 枚羽根) を浸漬しモーターにより回転させる。所定の回転数になったところで、脱酸用アルミ滓 (50%金属 Al-25%Al₂O₃-5%SiO₂)、リサイクルスラグ、および、脱硫剤を添加し、所定時間毎にメタルサンプリングを行なうことにより、脱硫挙動を調査した。インペラー浸漬深さは、溶銑の静止湯面からインペラー下面までの距離で定義し、150 mm 一定とした。実験中の溶銑温度は 1573 K 前後に制御した。

Table 6.1 Experimental conditions for 70kg-scale hot metal experiments

Furnace		150 kg IF Φ250 mm
Metal	Chemical composition	Fe-4~5 mass%[C] -0.04 mass%[S]
	Weight	70 kg
	Depth	204 mm
Rotation speed		700 rpm
Impeller dimensions	Height	50 mm
	Diameter	100 mm
	Width	25 mm
Impeller immersion depth		150 mm
Temperature		1573 K
Flux (CaO consumption)		Recycled slag 3~10 kg/t -1, 1-5, 5-10, +10 mm
		Virgin (CaO-5%CaF ₂) -1 mm 5 kg/t
		Virgin (CaO-15~45%SiO ₂) -1 mm 5 kg/t

実験に用いたリサイクルスラグは、実操業の機械攪拌式溶銑脱硫処理にて生成した脱硫スラグであり、100 mm 以上の大塊を除去した後、大気中で3日間冷却し自然崩壊させた後、篩い分けを行い、1 mm 以上、5～10 mm、1～5 mm、1 mm 以下の4種類に分別した。使用したスラグの概観を **Figure 6.1** に示す。

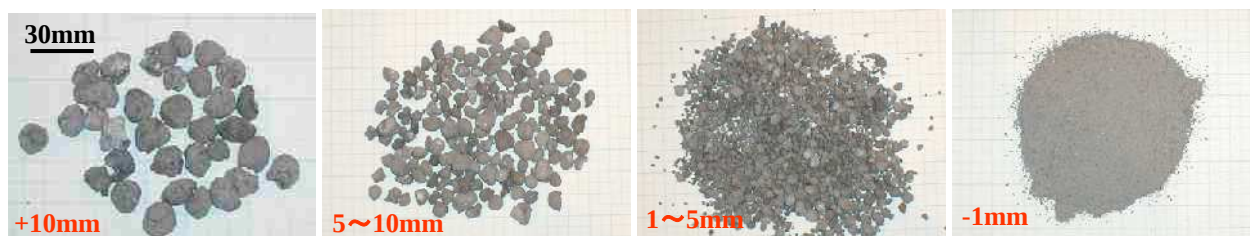


Figure 6.1 Recycle slag after cooling in the atmosphere

リサイクルスラグの粒径を変化させた実験では、これら4種類のリサイクルスラグを使用し、添加するリサイクルスラグの石灰原単位は5 kg/t 一定とした。また、リサイクルスラグの脱硫能力を検討するために石灰原単位を変化させた実験では、比較フラックスとして、石灰系脱硫剤（組成：CaO-5%CaF₂、粒径：1mm 以下）を用いたため、同等の粒径1 mm 以下のリサイクルスラグを使用した。

6. 2. 2 実験結果

リサイクルスラグ粒度の違いが脱硫能力へ及ぼす影響を調査するため、リサイクルスラグの粒径を変化させた実験を行なった。溶銑中[S]の挙動を **Figure 6.2** に、脱硫時間と[S]/[S]₀の関係を **Figure 6.3** に示す。粒径が1 mm 以下と10 mm 以上のリサイクルスラグを用いた場合の脱硫挙動がほぼ同じであり、粒径1～5 mm と5～10 mm のリサイクルスラグを用いた場合よりもわずかに脱硫が進行していた。**Figure 6.3** から、log[S]/[S]₀ と反応時間 t との間には、直線関係が成立していたため、脱硫速度は一次反応として評価できると考えられ、(6.1) 式で示される反応速度定数 K を用いてこれらの反応速度の評価を行った。なお、[S]₀ は、t = 0 の時の溶銑中 S 濃度であり、平衡 S 濃度は 0 とした。

$$-\frac{d[S]}{dt} = K \cdot [S] \quad (6.1)$$

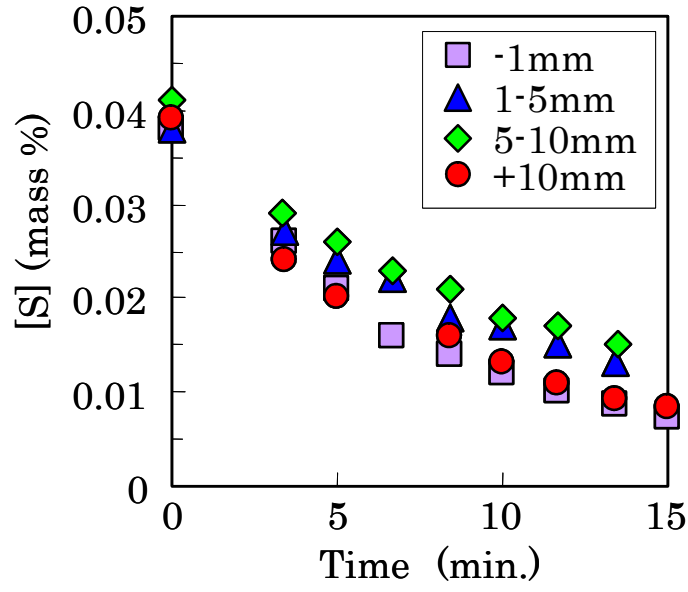


Figure 6.2 Effect of size distribution of recycled slag on the desulfurization behavior

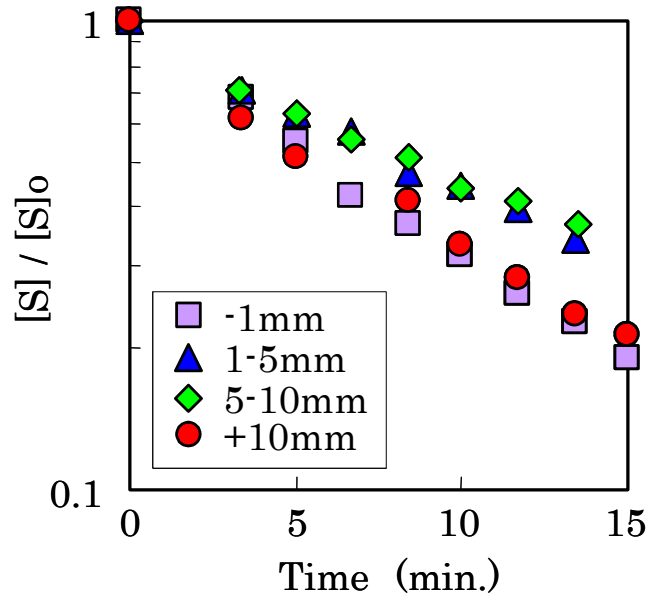


Figure 6.3 Relationship between time and $[S]/[S]_0$ with various size distribution of recycled slag

(6.1)式にて求められた反応速度定数 K とリサイクルスラグの平均粒径との関係を **Figure 6.4** に示す。平均粒径に大きな相違があるにも関わらず、いずれの粒径においてもほぼ同等 ($K = 0.10$ 程度) の反応速度定数が得られており、脱硫挙動に及ぼすリサイクルスラグ粒径の影響は小さいことがわかった。

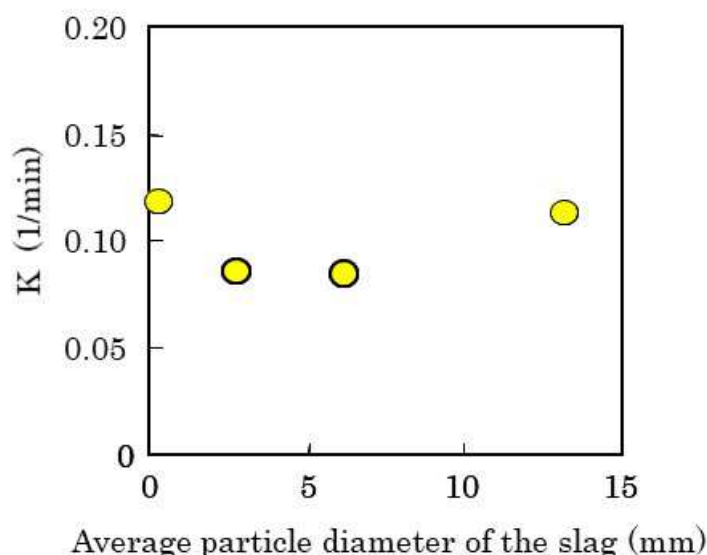


Figure 6.4 Relationship between the apparent rate constant, K and particle diameter

さらに、リサイクルスラグの脱硫能力を検討するため、石灰原単位を変化させた実験を行った。溶銑中[S]の脱硫挙動を **Figure 6.5** に示す。リサイクルスラグ中の石灰原単位の増加により脱硫速度が増大している。また、同様に(6.1)式から反応速度定数 K を求め、リサイクルスラグの石灰原単位と反応速度定数の関係を **Figure 6.6** に示す。比較として、脱硫剤使用時の石灰原単位と反応速度定数の関係をあわせて示す。リサイクルスラグ、脱硫剤ともに反応速度定数 K は、石灰原単位に比例して増加していた。本結果から、石灰原単位で脱硫能力を整理可能であり、石灰原単位を同等とした場合に、再生スラグは脱硫剤の7割程度の脱硫能力を有していることがわかった。

以上の小型炉実験の結果から、リサイクルスラグは粒径に関係なく脱硫処理に再利用できる可能性があり、石灰原単位を同等とした場合に、再生スラグは脱硫剤の7割程度の脱硫能力を有していることがわかった。

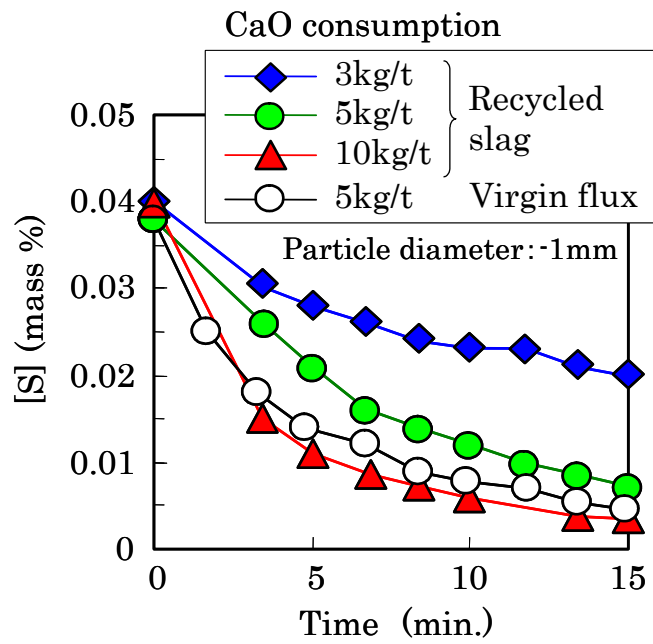


Figure 6.5 Comparison of desulfurization behaviour with and without recycled slag

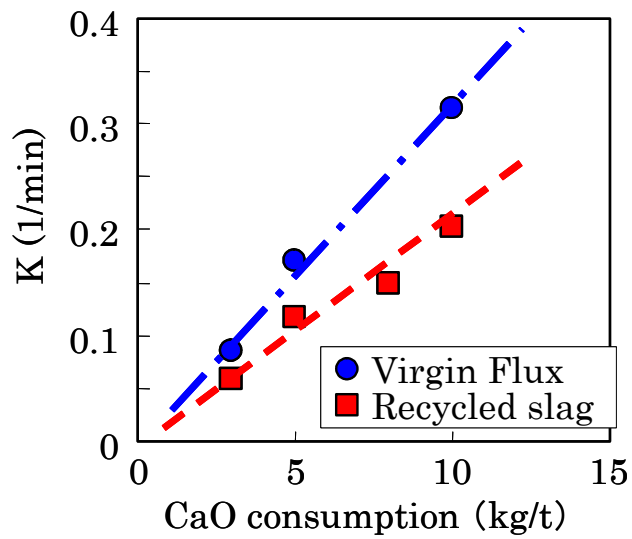


Figure 6.6 Relationship between CaO consumption and desulfurization rate constant K

6. 2. 3 考察

前述の粒径の異なるリサイクルスラグを用いた実験結果から、粒径の影響は小さいことがわかった。処理終了後のスラグを目視観察したところ、処理前粒径に大きな相違があるにも関わらず、処理後はほぼ同様のスラグ性状であった。そこで処理前後のスラグ性状を定量的に比較するため、粒度分布から平均のスラグ粒径を算出した。処理前後の粒径を比較した結果を **Figure 6.7** に示す。目視観察と同様に、処理前粒径に関わらず、処理後粒径は平均 1.1 mm 前後でほぼ一定であることが確認された。

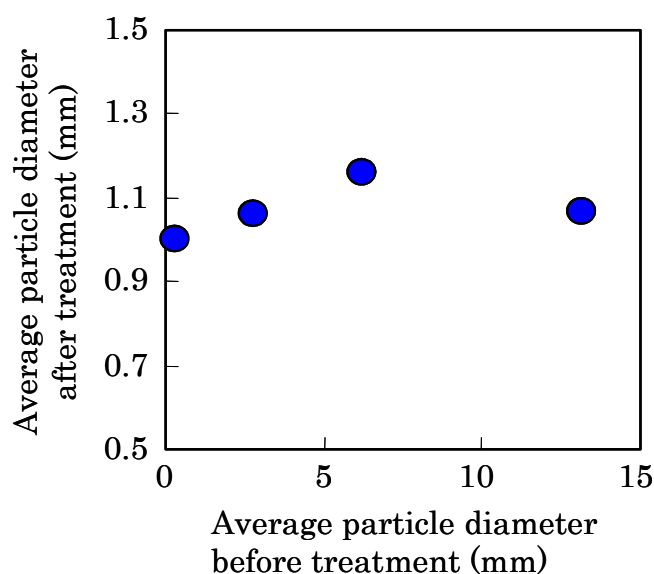


Figure 6.7 Change of average particle diameter during the treatment

そこで **Fig. 6.4** に示した処理前のリサイクルスラグの粒径と反応速度定数の関係 (●) に上記の方法にて測定した処理後の平均スラグ粒径を横軸にとった場合の反応速度定数との関係 (▲) を併せて **Figure 6.8** に示した。さらに、添加後の平均スラグ粒径 (1.1 mm) と平均の反応速度定数 ($K=0.10$) を仮定し、物質移動を仮定した式(6.2)を元に平均粒径が増減した場合の反応速度定数 K の変化を算出し、計算線として示した。ここで、 A : 反応界面積、 k : 物質移動係数、 V : 溶銑体積である。

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[S]}{dt} &= K \cdot [S] \\
 &= \frac{Ak}{V} \cdot [S]
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

処理前のリサイクルスラグ平均粒径と反応速度定数との関係は、この計算線と大きく解離しているが、処理後のスラグ粒径と反応速度定数の関係を比較するとよく一致している。このことから添加されたリサイクルスラグは、浴中で崩壊することにより微粒化し、反応界面積が増加するため、処理前粒径の影響が少なくなったと考えられる。

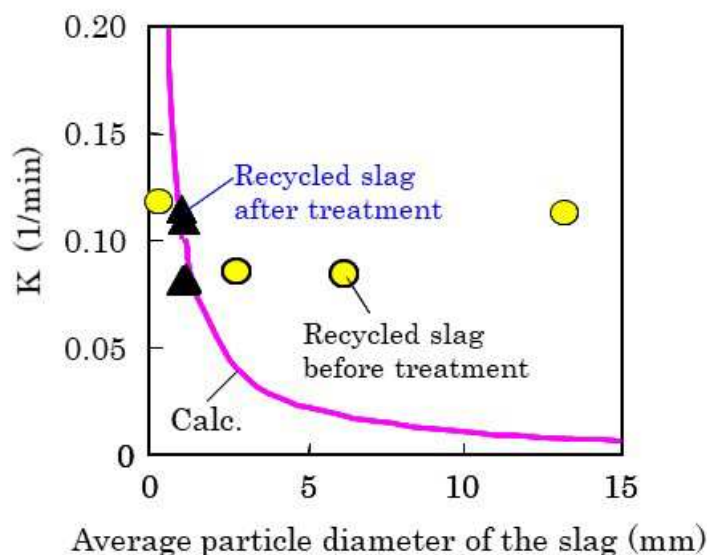


Figure 6.8 Relation between the apparent rate constant, K and particle diameter

つぎに、リサイクルスラグの脱硫能力が低い原因として、スラグの組成に着目した。本実験において用いた脱硫スラグを採取した脱硫処理においては、脱硫処理の前工程にて脱珪処理を行なうため、処理前に処理容器内に残留しているスラグ中に SiO_2 が含まれている。よって、リサイクルスラグには SiO_2 が存在し、この SiO_2 がリサイクルスラグの脱硫能力に影響を及ぼしている可能性が考えられる。そこで、 SiO_2 の影響を確認するため、脱硫剤に所定量の試薬 SiO_2 を事前混合したフラックスを用いて別途小型炉実験を行った。

処理後スラグの SiO_2 分析値と反応速度定数 K との関係を **Figure 6.9** に示す。スラグ中 SiO_2 量の増加につれ、反応速度定数が減少していることがわかる。また、リサイクルスラグを用いた場合の結果を併せて示すが、両者の結果は良く一致している。

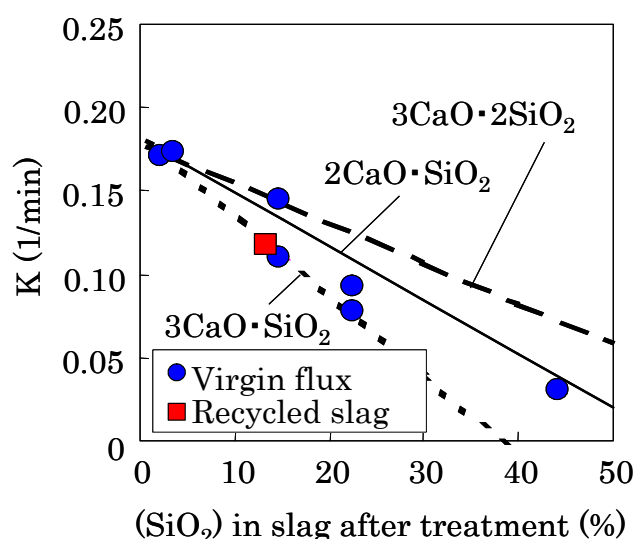


Figure 6.9 Effect of SiO_2 content in slag on desulfurization rate constant, K

さらに、実験後のスラグについて、XRDにて物質同定を行ったところ、 CaO と SiO_2 の化合物として $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ のピークが確認でき、このピーク強度はスラグ中 SiO_2 量の増加とともに大きくなった。また、 $\text{SiO}_2=45\%$ の場合には $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と同時に $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の生成も確認された。ここで、川合ら³⁾は、固体石灰を用いた脱硫実験において、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の CaO 表面への生成により反応表面が覆われ脱硫速度が低下する可能性を指摘している。これらの知見から、 SiO_2 との化合物生成による有効 CaO の減少が反応速度に影響を及ぼしているのではないかと考えた。そこで、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系化合物を形成する CaO 分は反応に寄与せず、有効 CaO が減少すると仮定し、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系化合物の形態と反応速度定数の関係を **Fig. 6.9** にあわせて示した。この時、有効 CaO と反応速度定数との関係は、脱硫剤における

CaO 原単位と反応速度定数の関係 (**Fig.6.6**) から求めた。XRD 測定結果から同定された $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ や $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の定量的な掌握にまでいたらなかったため、更なる検討が必要であると考えられるが、このように CaO と SiO_2 との化合物生成により有効 CaO 分が減少したと仮定すると脱硫速度の低下傾向をおよそ説明できると考えられ、リサイクルスラグの脱硫能力低下の原因はスラグ中 SiO_2 の増加によるものと推定した。

6.3 スラグリサイクルプロセスのシミュレーション

小型溶銑脱硫実験において明らかとなったスラグの組成変化に伴うスラグの脱硫能力を元に、実機でのリサイクルスラグの使用を想定し、スラグ組成変化に伴うスラグの脱硫能力を推定し、スラグリサイクル時のシミュレーションを行なった。**Figure 6.10** に n 回目のスラグリサイクル時の添加イメージを示す。処理容器内には前処理工程である脱珪処理後のスラグが残留していると仮定した。脱硫処理工程において添加されるのは脱酸剤、脱硫剤、リサイクルスラグである。それぞれの組成前提と計算条件を **Table 6.2** に示す。

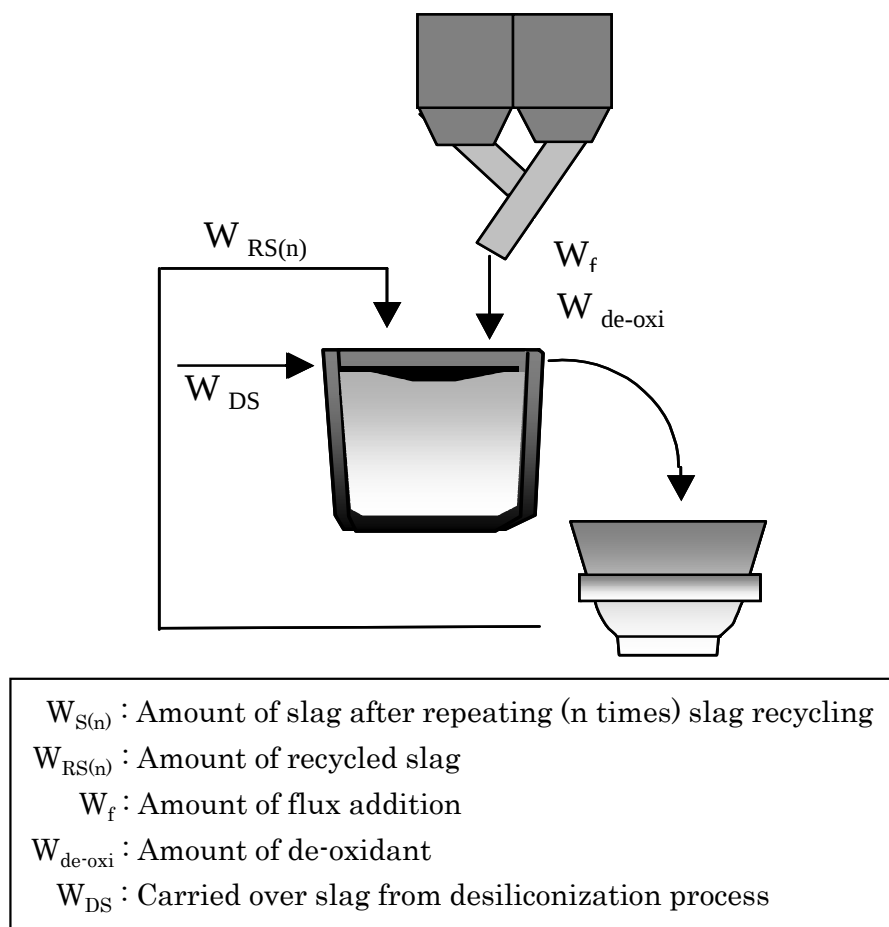


Figure 6.10 Schematic image of slag recycling operation

Table 6.2 Treatment conditions in simulation

Consumption		
Desiliconization slag	W_{DS} (kg/t)	4.0
desulfurization flux	W_{CaO} (kg/t)	8.0
Deoxidant	W_{de-oxi} (kg/t)	0.4
Concentration		
Desiliconization slag	$(CaO)_{DS}$ (-)	0.4
desulfurization flux	$(CaO)_f$ (-)	0.9
Deoxidant	$(Met.Al)_{de-oxi}$ (-)	0.5
	$(Al_2O_3)_{de-oxi}$ (-)	0.2
	$(CaO)_{de-oxi}$ (-)	0.05
	$(SiO_2)_{de-oxi}$ (-)	0.06

添加量のマスバランスから、(6.3)式が得られる。また、必要な脱硫剂量およびリサイクルスラグ量は(6.4)および(6.5)式で表される。

$$W_{S(n)} = W_{PS} + W_f + W_{RS(n)} + 1.44 \cdot W_{Al} + W_{\Delta S} \quad (n \geq 0) \quad (6.3)$$

$$W_f = \frac{\beta \cdot (1 - \alpha)}{r_{f(CaO)}} \quad (6.4)$$

$$W_{RS(n)} = \frac{\beta \cdot \alpha}{r_{RS(n)(CaO)} \cdot \eta_{RS(n)}} \quad (6.5)$$

ここで、それぞれの記号は Fig.6.10 に示すものであり、以下のとおりである。

W : 原単位 (kg/t)、 η_{RS} : リサイクルスラグの有効石灰比率 (-)、 $r_{(A)}$: 成分 A の含有比率 (-)、 α : リサイクルスラグ使用比率 (-)、 β : 必要 CaO 原単位 (kg/t) (const.)、添え字は、 PS : 前処理スラグ、 RS : リサイクルスラグ、 f : 脱硫剤、 Al : 脱酸剤、 S : 生成スラグ、 ΔS : 溶銑からスラグ中へ移行した S

リサイクルスラグ使用比率は、リサイクルスラグ中の有効 CaO 量が必要 CaO 原単位に占める割合として定義した。また、リサイクルスラグの有効石灰比率は、小型炉実験結果からスラグ中の SiO₂ 量に依存するとして(6.6)式で定義した。

$$\eta_{RS(n)} = \frac{r_{RS(n)}(CaO) - 2.8 \cdot r_{RS(n)}(SiO_2)}{r_{RS(n)}(CaO)} \quad (6.6)$$

また、CaO および SiO₂ の各成分のマスバランスからそれぞれ(6.7)式、(6.8)式が得られる。

$$\begin{aligned} r_{S(n)}(CaO) &= r_{RS(n+1)}(CaO) \\ &= \left\{ W_{PS} \cdot r_{PS}(CaO) + W_f \cdot r_f(CaO) + W_{RS(n)} \cdot r_{RS(n)}(CaO) + W_{Al} \cdot r_{Al}(CaO) \right\} / W_{S(n)} \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} r_{S(n)}(SiO_2) &= r_{RS(n+1)}(SiO_2) \\ &= \left\{ W_{PS} \cdot r_{PS}(SiO_2) + W_f \cdot r_f(SiO_2) + W_{RS(n)} \cdot r_{RS(n)}(SiO_2) + W_{Al} \cdot r_{Al}(SiO_2) \right\} / W_{S(n)} \end{aligned} \quad (6.8)$$

初期条件は、リサイクルスラグを使用せず脱硫剤のみを使用する場合であり、n=0 のとき、 $\alpha=0$ および $r_{RS(0)}(A) = 0$ である。

上述の式を用いた計算結果から、リサイクルスラグ使用比率と生成スラグ中の CaO 比率との関係を **Figure 6.11** に示す。リサイクルスラグ使用比率が高くなるにつれ、生成スラグ中 CaO 比率が低くなるとともに、リサイクル回数の増加により、生成スラグ中 CaO 比率の減少量が大きくなることがわかる。

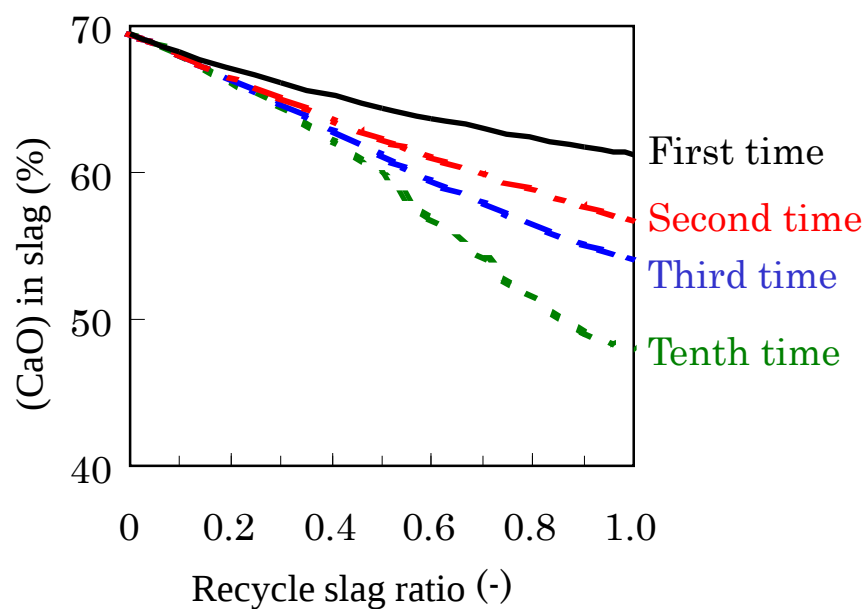


Figure 6.11 Relationship between (CaO) in slag and recycled slag ratio

さらに、脱硫剤のみを使用したときの生成スラグ量を 1 とした場合の生成スラグ量変化を **Figure 6.12** に示す。リサイクルスラグ使用比率が増加するにつれ、生成スラグ量が増加することがわかる。特にリサイクルスラグ使用比率が 0.6 以上になると、生成スラグ量が脱硫剤のみを使用した場合の 1.5 倍以上にまで増加することが予測できる。さらに、リサイクル回数が増加すると、この傾向は顕著になり、スラグ量は急激に増加する。スラグ量の増加は、溶銑温度低下やスラグ除去時間増加などの操業上の悪影響を及ぼす恐れがあるため、スラグ量の極端な増加無しにリサイクルスラグを使用するためにリサイクルスラグ使用比率を 0.6 以下とすることとした。また、リサイクルスラグ使用比率を 0.6 以下とした場合、10 回リサイクルの場合にもスラグ量の増加なしに、スラグ中 CaO 比率を 55 %以上確保できることがわかる。これらの計算結果から、スラグリサイクルにおいては、CaO 比率の著しい低下および発生スラグ量の著しい増加無しにリサイクルスラグを使用するためには、リサイクルスラグ比率が 0.6 以下の条件で脱硫剤と混合使用することが効果的であり、複数回使用も可能であることがわかった。

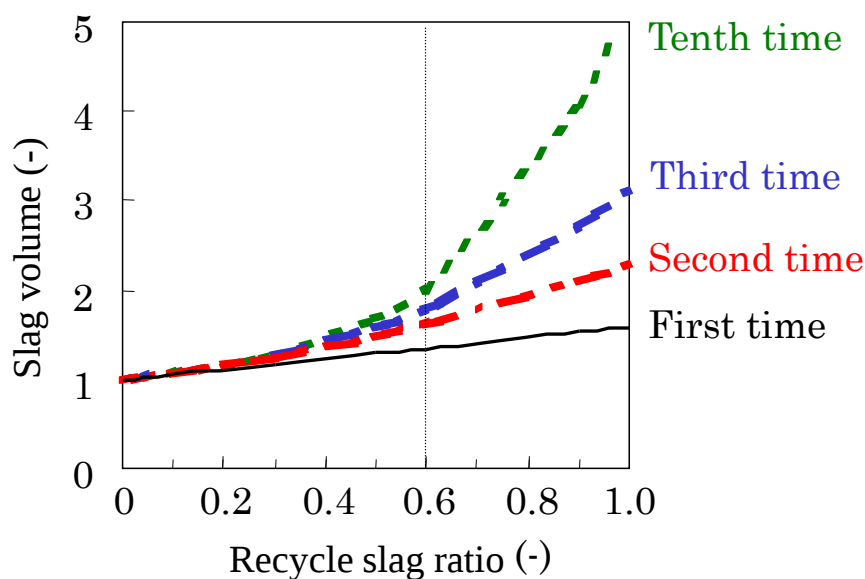


Figure 6.12 Relationship between slag volume and recycled slag ratio

上記の検討からスラグリサイクル使用時の最適使用条件を以下のとおりとした。

- (1) 発生スラグを自然冷却することで、スラグを崩壊させ、新界面を創出する。
- (2) 使用するリサイクルスラグ比率は 0.6 以下とすることにより、複数回リサイクルの可能性はある。

6. 4 スラグリサイクル実験

6. 4. 1 実験方法

実機脱硫処理にて生成した熱滓から 100 mm 以上の大塊を除去し、冷却場にて大気中で 48 時間自然冷却を行なったものをリサイクルスラグとして使用した。事前検討の結果から、リサイクルスラグの使用比率を 0.6 とし、2 回リサイクル使用を行った。実機での処理条件を **Table 6.3** に示す。ここで、必要 CaO 原単位は処理前[S]濃度に応じて決定した。脱硫剤とリサイクルスラグ添加量は、(6.4)～(6.6)式から求め、各成分については、分析値を用いた。

Table 6.3 Experimental conditions in plant tests

Heat size	150 ton / heat
Metal	[S] ₀ =0.02-0.04%
Initial temperature	1623 - 1673K
Flux	CaO-CaF ₂ Aluminum ash

6. 4. 2 結果と考察

処理前 S 濃度と脱硫率の関係を **Figure 6.13** に示す。リサイクル 1 回目および 2 回目において、いずれも従来の脱硫剤使用時と同等の脱硫率が得られており、上述の計算方法において決定したスラグリサイクル方法にて問題なく脱硫処理が行なえることが確認できた。また、生成スラグ量の増加等による作業上の問題も生じなかった。このことからリサイクルスラグが実機においても複数回使用可能であることが確認できた。

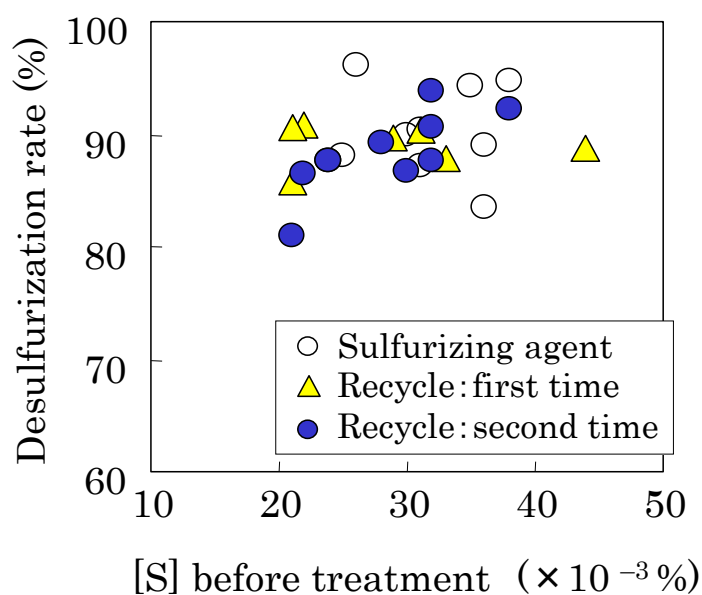


Figure 6.13 Relationship between initial [S] content and desulfurization rate

スラグ使用比率を 0.6 とした場合のリサイクル回数と CaO 効率との関係を **Figure 6.14** に示す。ここで CaO 効率は(6.9)、(6.10)式で定義され、(6.3)～(6.8)式を用いて算出される。

$$\begin{aligned} \text{CaO 効率 (wt\%)} &= \frac{\text{CaS になった CaO 量 (kg)}}{\text{添加 CaO 量 (kg)}} \times 100 \\ &= \frac{1.75 \cdot W_{S(n)} \cdot r_{S(n)}(S)}{W_f \cdot r_{f(CaO)} + W_{RS(n)} \cdot r_{RS(n)}(CaO)} \times 100 \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$r_{S_n(S)} = r_{RS_{(n+1)}(S)} = \{W_{PS} \cdot r_{PS(S)} + W_f \cdot r_{f(S)} + W_{RS(n)} \cdot r_{RS(n)}(S) + W_{Al} \cdot r_{Al(S)} + W_{\Delta S}\} / W_{S_n} \quad (6.10)$$

計算結果から、脱硫剤のみ使用の場合（リサイクル回数：0 回）には 10 %程度であった CaO 効率が、複数回使用により 15 %以上にまで増加することがわかる。また、本実機試験にて得られたスラグ分析値から求めた CaO 効率をあわせて示すが、この実測値は計算結果と良く一致しており、リサイクルスラグ使用により CaO 使用効率が増加していることが確認できた。

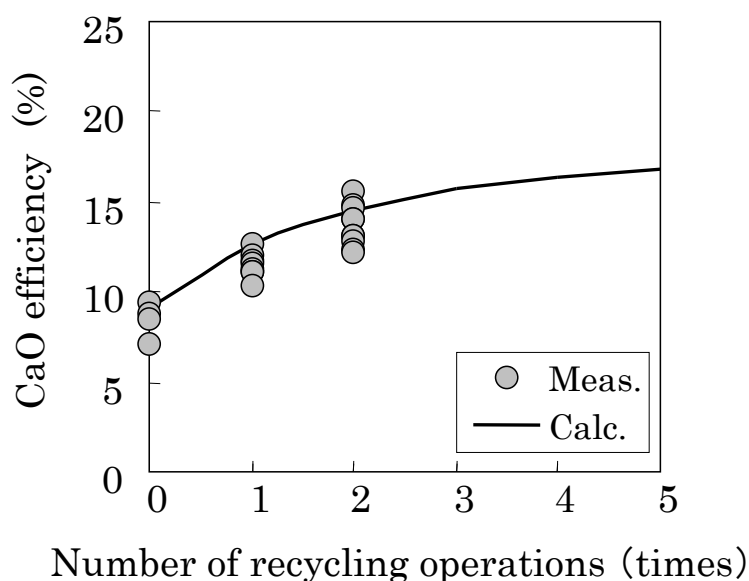


Figure 6.14 Relationship between recycling times and CaO efficiency for desulfurization

以上の検討結果をふまえ、実機プロセスにおけるスラグリサイクルプロセスを **Figure 6.15** のように確立した。プロセス確立後の福山の溶銑脱硫に使用する脱硫剤使用量の変化を **Figure 6.16** に示す。従来使用量を 1 とした場合のプロセス確立後の脱硫剤原単位は約 0.6 であり、約 40 %の脱硫剤削減を達成した。また、これに伴い発生スラグ量も低減している。

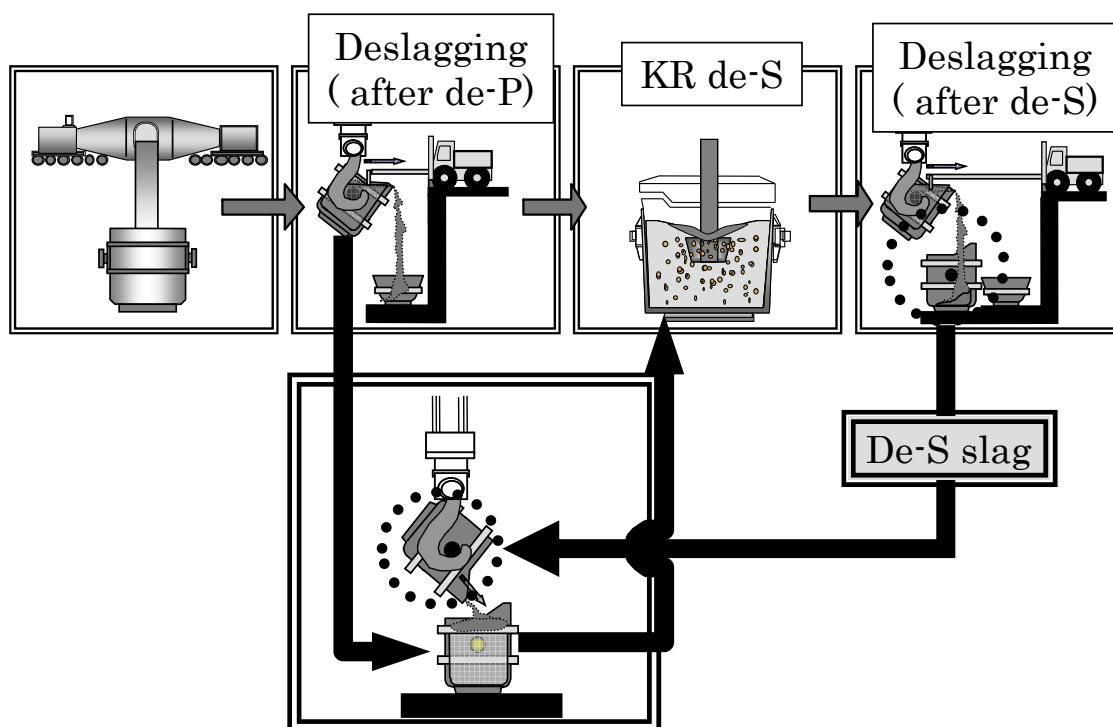


Figure 6.15 Slag hot recycling operation

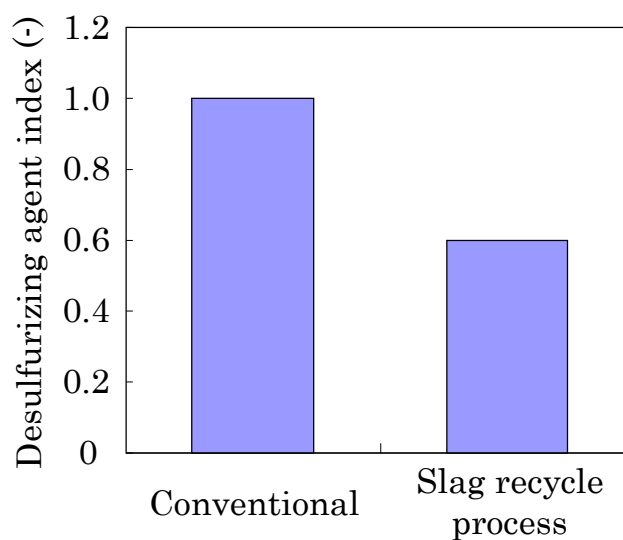


Figure 6.16 Comparison of flux consumption.

6. 5 結言

機械攪拌式脱硫処理でのスラグリサイクルによる脱硫処理技術の確立を目的として、小型脱硫実験および実機試験によるリサイクルスラグの脱硫能力評価を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) リサイクルスラグは、脱硫剤の約7割の脱硫能力を有しており、脱硫能力低下の原因はスラグ中 SiO_2 の増加による可能性が考えられる。
- (2) 脱硫挙動に及ぼすリサイクルスラグの粒径影響は小さく、粒度制御の必要性は小さい。
- (3) 得られたリサイクルスラグの脱硫能力から、実機での使用イメージをシミュレーションした結果、脱硫剤との混合使用が効果的で、複数回リサイクルの可能性を見出した。
- (4) 実機脱硫設備におけるリサイクルスラグ使用実験を行い、実機処理での脱硫能力を確認し、脱硫スラグリサイクルプロセスを確立した。
- (5) スラグリサイクルプロセスの確立により、脱硫剤原単位 40 %削減を達成した。

参考文献

- 1) K. Nakanishi, N. Bessyo, S. Takada, A. Ejima, M. Kuga, J. Katsuki and M. Kawana, *Tetsu-to-Hagané*, 64(1978), 1528
- 2) N. Kikuchi, S. Takeuchi, T. Yamauchi, Y. Kitano and S. Ogura, *CAMP-ISIJ*, 15(2002), 873
- 3) Y. Kawai, K. Mori, and Y. Sannomiya, *Tetsu-to-Hagané*, 61(1975), 29

第7章 結言

本論文は、製鋼工程におけるコスト削減と鋼の高級化に寄与してきた溶銑予備処理プロセスの中の溶銑脱硫プロセス、特に機械攪拌式脱硫法の高効率化を実現する方法に関して、水モデル実験、小型炉実験、さらに実機設備を用いた実験を行った結果をまとめたものである。

第1章では、高級鋼溶製のニーズの変化に伴う製鋼精錬プロセス、脱硫処理プロセスの変遷を述べ、溶銑予備処理の必要性を示した。さらに、機械攪拌式脱硫法の原理と課題を示し、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、機械式溶銑脱硫法における脱硫フラックス粒子の分散挙動と脱硫反応の関係について調査した。フラックスの巻込みを支配する要因として、浴面形状や浴内流動などが挙げられ、インペラーの形状、位置、回転数に依存していると考えられる。

最初に、フラックスの分散挙動を明確化するために水モデルにてインペラー攪拌による粒子の基本的分散挙動を調査し、容器形状、インペラー形状、回転数などの攪拌条件により湯面形状が決定されること、その浴面形状を計算により推定することが可能であることが確認できた。さらに、その浴面形状とインペラーの位置関係がフラックス粒子の巻込みと浴内分散を決めていることをつきとめ、フラックス粒子の強分散にひつような両者の位置関係を定量化した。さらに、小型炉実験にて、フラックスの分散挙動と溶銑脱硫反応との関係を調査した。インペラーの回転数増大によって脱硫挙動は変化し、強分散領域で脱硫を行うことにより反応界面積が増加し、脱硫速度が向上することを明らかにした。

第3章では、機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫反応において、フラックスが浴中にて凝集している可能性を指摘し、フラックスの凝集、および、凝集が脱硫挙動に及ぼす影響についてまとめた。

溶銑脱硫反応に及ぼすフラックスの凝集挙動を明確化するために、小型炉脱硫実験にてスラグ形状の経時変化を測定したところ、経時変化にともないスラグ粒径が増大し、脱硫速度が低下していることがわかった。脱硫フラックスは浴中にて凝集しており、このフラックス凝集により脱硫速度が時間の経過に伴い低下している要因となっていることをつきとめた。さらに、造粒理論に基づきフラックス凝集による反応界面積変化を定量化することにより、フラックス凝集による反応界面積変化を考慮した脱硫挙動を推定することが可能となった。

第4章では、第2章および3章で述べたフラックスの分散促進、凝集抑制を目的として、脱硫剤の添加方法が脱硫反応へ及ぼす影響について調査した。

脱硫剤の添加方法として、溶銑浴上からの一括添加、連続添加、投射添加に着目し、まず、水モデル実験で、フラックス添加時の凝集・分散挙動の観察を行った。さらに、ラボ溶銑脱硫実験を行い、脱硫処理中におけるフラックス添加方法と溶銑脱硫反応との関係を調査した。連続添加や投射添加により、一括添加と比較して、処理後のスラグ粒径は減少し、凝集防止

に効果的であり、脱硫効率も向上することがわかった。特に投射添加は、脱硫効率向上に有効な方法であり、フラックス添加時の分散促進と連続添加による単位時間あたりの添加量の減少に伴う凝集抑制効果によるものであると推定された。実機設備での試験へと展開し、実機処理での投射添加による脱率向上を達成した。

以降の章では、環境調和型の溶銑脱硫処理を確立することを目標に、添加剤に蛍石 (CaF_2) を用いない脱硫剤に関する研究、脱硫スラグリサイクルに関する研究についてまとめた。

第5章では、添加剤に蛍石 (CaF_2) を用いない脱硫剤の候補として Al-CaO-MgO 系の脱硫剤に着目し、安価なドロマイトをベースとするフラックスを提案した。 Al-CaO-MgO 系の脱硫剤からの Mg ガス発生挙動に及ぼす、脱硫剤組成の影響を調査した後に、ラボ脱硫実験により脱硫挙動を評価し、 CaO 源と MgO 源を混合するよりも両者が微細に近接しているドロマイトを用いることで Mg ガス発生率が向上し、 CaO 効率が約2倍向上することがわかった。さらに、実機設備での試験へと展開し、従来の CaO 効率 8~10% に対して約 26% の CaO 効率を達成した。

第6章では、脱硫スラグのリサイクル技術に関する検討結果について述べた。第2章での研究から、脱硫フラックスは凝集しており、その中央部分に未反応石灰が存在している点に着目し、処理後のスラグを粉砕し、未反応石灰の新界面を創出することができれば、リサイクルスラグとして再利用できる可能性があると考えた。

溶銑脱硫スラグにおけるリサイクルの可能性を明確化するために、ラボ溶銑脱硫実験を行い、リサイクルスラグ使用時の溶銑脱硫挙動を明らかにした。リサイクルスラグは、脱硫剤の約7割の脱硫能力を有しており、脱硫能力低下の原因はスラグ中 SiO_2 の増加であると考えられた。また、リサイクルスラグの粒径影響は小さく、粒度制御の必要性は小さいこともわかった。

さらに、実機でのリサイクルスラグの使用を想定し、スラグ組成変化に伴うスラグの脱硫能力を推定し、実機使用のシミュレーションを行なった結果、脱硫剤との混合使用が効果的で、混合使用による複数回リサイクルの可能性を見出した。このシミュレーション結果をふまえ、実機試験にてリサイクルスラグの複数回使用実験を行い、実機処理での脱硫能力を確認した。このスラグリサイクルプロセスの確立により、脱硫剤原単位 40% 削減を達成した。

以上、本研究で得られた知見は、省資源・省エネルギーや環境との調和といった今後の我が国の鉄鋼業の重要課題への技術的対処指針を与えるものである。本研究で明らかにした溶銑段階で硫黄の精錬除去を効果的に進めるための、機械攪拌式脱硫法における化学工学的、熱力学および速度論的条件を、実操業技術の進歩に応じて実現していくことで、高効率かつ環境調和型の溶銑予備処理操業が確立でき、一層の品質向上とコスト削減に寄与するものと期待される。

本研究に関連した研究発表一覧

章	題目	発表誌	共著者名
2 章	Effect of flux dispersion behavior on desulfurization of hot metal	ISIJ Int, Vol.50, No 3, pp. 403–410 (2010)	I. Sumi H. Matsuno N. Kikuchi Y. Kishimoto
3 章	Aggregation behavior of desulfurization flux in hot metal desulfurization with mechanical stirring	ISIJ Int, Vol. 53, No. 8, pp.1411-1419 (2013)	I. Sumi N. Kikuchi Y. Kishimoto Y. Miki
4 章	機械攪拌式溶銑脱硫反応へ及ぼす脱硫剤添加方法の影響	鉄と鋼、Vol. 101, No. 1、pp.1-10 (2015)	日野雄太 鷺見郁宏 菊池直樹 内田祐一 三木祐司
	Effect of Flux Addition Method on Hot Metal Desulfurization by Mechanical Stirring Process	ISIJ Int, Vol. 55, No. 7, pp. 1398–1407 (2015) (鉄と鋼からの転載)	Y. Hino I. Sumi N. Kikuchi Y. Uchida Y. Miki
	機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫剤投射技術	鉄と鋼、Vol. 102, No. 8、pp.443-450 (2016)	鷺見郁宏 菊池直樹 田中高太郎 三木祐司
	Powder Blasting in Hot Metal Desulfurization by Mechanical Stirring Process	ISIJ Int, Vol. 57, No. 6, pp. 1029–1036 (2017) (鉄と鋼からの転載)	I. Sumi N. Kikuchi K. Tanaka Y. Miki
5 章	Hot Metal Desulfurization Behavior with Dolomite Flux	ISIJ Int, Vol. 53, No. 6, pp. 1020–1027 (2013)	N. Kikuchi Y. Miki Y. Kishimoto T. Isawa T. Kawashima
6 章	Development of Slag Recycling Process in Hot Metal Desulfurization with Mechanical Stirring	Steel Research Int., Vol.80, No 10, pp. 727–732 (2009)	N. Kikuchi M. Iwasa S. Nabeshima Y. Kishimoto

謝辞

本論文をまとめるにあたり、ご指導とご教授を賜りました北海道大学大学院工学研究院材料科学部門の大野宗一教授に深く感謝いたします。また、本論文のとりまとめについて有益なるご助言、ご教示を賜りました北海道大学大学院工学研究院材料科学部門の林重成教授、上田幹人教授に厚く御礼を申し上げます。

本研究は、JFE スチール株式会社 スチール研究所 製鋼研究部に在職中の研究結果をまとめたものであり、発表の機会を与えていただいた JFE スチール株式会社専務執行役員・花澤和浩スチール研究所長に御礼を申し上げます。

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり多大なご指導、ご鞭撻をいただきましたスチール研究所の岸本康夫技監、菊池直樹副所長、および、奥山悟郎製鋼研究部部長に心から感謝いたします。

また、本研究の遂行にあたり、直接研究を指導して、かつ激励して戴いた鷲見郁宏主任研究員（現、JFE スチール技術企画部）、松野英寿主任研究員（現、JFE テクノリサーチ）、菊地良輝主任研究員、内田祐一主任研究員（現、日本工業大学教授）に深く感謝致します。

また、本研究の実施にあたり、実際の研究作業にご協力下さいました、JFE スチール株式会社スチール研究所製鋼研究部の研究員および技術員の皆様、さらに実機試験にご協力いただきました同社東日本製鉄所京浜製鋼部の皆様、西日本製鉄所福山製鋼部の皆様に心から感謝いたします。

最後に、いつも温かく見守り応援してくれた両親および家族に感謝の意を表します。