

ガスに依る粒鐵の脱硫 (第1報)

(日本鐵鋼協會第27回講演大會講演 昭17.4.東京)

垣内富士雄・山本純三*

DIE ENTSCHEFELUNG VON LUPPEN MIT GASEN (I)

Huzio Kakiuti u. Zyunzo Yamamoto

ZUSAMMENFASSUNG:— Die nach dem Krupp-Rennverfahren Luppen werden zur Entschwefelung mit Wasserstoff- und Koksgas bei verschiedenen Temperaturen (800 bis 1100°C) behandelt und dabei folgende Resultate erhalten.

1) Bei der Behandlung mit Wasserstoff bei 1000°C wurde 95% des in den Luppen enthaltenen Schwefels beseitigt, während bei niedrigeren Temperaturen, z. B. unterhalb 900°C die Entschwefelung geringer ist.

2) Bei der Behandlung mit Kokereigas bei 1000°C wurde 90% des in den Luppen enthaltenen Schwefels beseitigt. Die im Kokereigas vorhandenen organischen Schwefelverbindungen störten den Entschwefelungsvorgang nicht.

3) Die Entkohlung und die Entphosphorung wurden zu gleicher Zeit mit der Entschwefelung durchgeführt. Man könnte auf diese Weise bei 1000°C 80% des in den Luppen enthaltenen Kohlenstoffs und 45% Phosphor entfernen.

4) Es wurde untersucht, welchen Einfluss andere Gase wie Stickstoff, Kohlenoxyd und Methan auf die Entschwefelung der Luppen durch Wasserstoff ausüben. Es zeigte sich, dass Kohlenoxyd und Methan dem Entschwefelungsvorgang verzögerten.

目次

- I. 緒言
- II. 使用原料
- III. 實驗經過並に結果
 - 1. 水素ガスに依る脱硫
 - A. ガス流量と脱硫率
 - B. 粒鐵の大きさと脱硫率
 - C. CaO 及 CaF₂ の影響
 - 2. コークスガスに依る脱硫
 - A. コークスガス
 - B. ガス流量と脱硫率
 - C. コークスガスの除硫程度比較
 - 3. 混合ガスに依る脱硫
- IV. 總括

I. 緒言

クルップ・レン法に依つて粒鐵を製造する場合その操業温度の高低、鑛滓の鹽基度により原料から粒鐵に移行する不純物の量は或程度調節が可能であるが、普通の經濟的操業を行ふ場合に硫黄は全装入の15%から30%程度が粒鐵に入ると言はれる。従つて特に硫炭の少い原料を選ばない限り粒鐵中の硫黄含有量が相當高くなる事は一般に認められてゐる。

従來粒鐵中の硫黄を除去するには熔鑛爐、平爐又は電氣爐に依つて居り總て粒鐵を熔融して之に鑛滓を作用させて行ふのであるが、當研究は粒鐵中の之等不純物特にその硫

黄を製鋼原料に供する以前に簡単に除去し様とする物である。即ち熔融點以下の比較的低温度に於て固體のままの粒鐵に脱硫用ガスを作用させて粒鐵中の硫黄を H₂S として除去するもので此の際には磷化水素、炭素はメタンとして除去される。

最初に基礎實驗として純水素ガスに依る實驗を行ひ、次に工業的操業の準備としてコークスガスに依る實驗を行ひ、更にコークスガスの各組成ガスが水素の脱硫能力に如何なる影響を與へるかと言ふ事を調べる爲に N₂, CO₂, CO 及 CH₄ 等と H₂ との混合ガスに依る脱硫實驗を施行した。

II. 使用原料

實驗に使用した粒鐵の分析組成を第1表に掲げる。顯微

第1表 粒鐵の組成

成分 大小	成分元素%				
	S	C	P	Mn	Si
+4目	0.544	0.56	0.146	0.04	0.126
4~8目	0.688	0.67	0.162	0.07	2.34
-8目	0.764	0.69	0.146	0.05	1.32

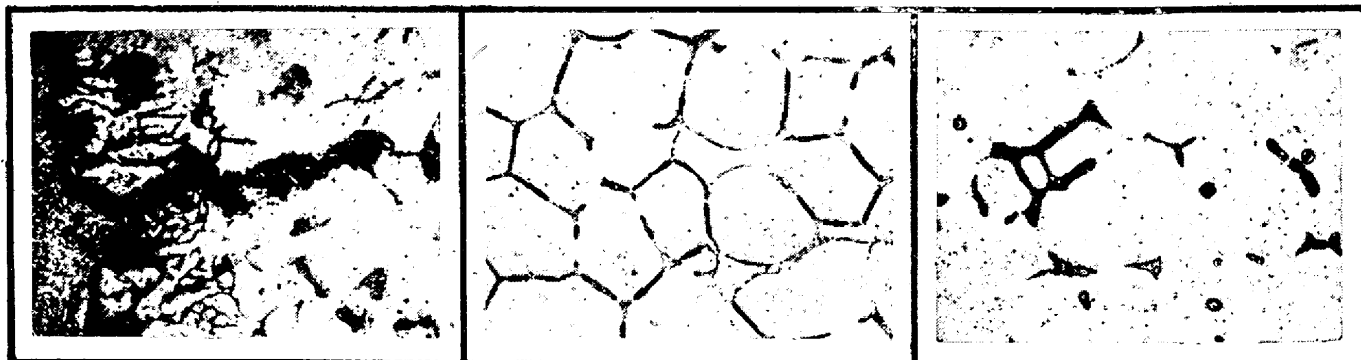
鏡寫眞第1は蔘酸に依つて粒鐵の硫化物を檢出した物で硫化物の存在状態を示す一例であるが、粒鐵中の硫黄は普通の鐵鋼中の硫黄と異つて未だその經歷中一度も熔融過程を経て居らぬ爲分散した状態を示さないで大部分は結晶粒

* 昭和製鋼所冶金研究室

a - 8目

b 4~8目

c + 4目・



寫眞第 1 顯微鏡寫眞 (×50) 腐蝕液 蔞酸 0.2% アルコホル溶液

界に添つて網目状に存在したり或は粒鐵表面に集積し、各粒子毎にその存在状態及び含有量を相當異にする。

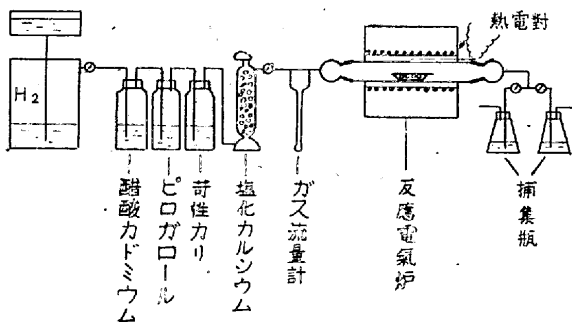
従つて第1表の分析結果は粒鐵の成分の一例を示すに過ぎないが、粒子の大きさが縮少すると共に硫黄含有量が増してゐるのは注意すべき現象である。又上記の如く粒鐵は各粒子毎に硫黄の含有量及存在状態を異にする爲脱硫状態の絶対値を得る事は出来なかつたが大體その傾向を知る事が出来たので以下實驗の経過並に結果に就て説明する。

實驗に使用した粒鐵は特別の注意無き限り-8目の物である。

III. 實驗の経過並に結果

1. 水素ガスに依る脱硫

水素ガスに依る實驗の裝置を第1圖に示す。金屬亞鉛に



第1圖 H₂に依る實驗裝置

稀鹽酸を作用させて發生した水素ガスをタンクに捕集し不純ガスを洗滌除去して適當量づゝ反應電氣爐に流入させた。反應管は内徑 25mm の磁性燃焼管を使用し兩端は特殊硝子を以て摺り合せとした。試料は約 5g 秤量して磁性ポートに入れて爐出に装入する。實驗温度は 700°C 前後から脱硫反應は起り得るが反應速度が非常に緩慢なる爲 800°C 以上とし、又 H₂ 氣流中で 1200°C の温度に於て粒鐵は半熔融する事を知つたので 1100°C 以下とし、800°C、

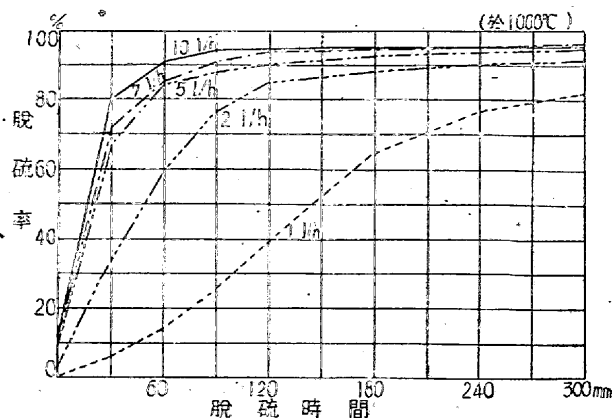
900°C、1000°C 及 1100°C の各温度に就て實驗を施行した。

粒鐵中の硫黄量は前述の様に相當變動を示すので次の方法に従つて脱硫率並に脱硫曲線を求めた。即ち粒鐵中の S と H₂ の反應生成ガス H₂S を第1圖に示した捕集瓶に捕集し適當時間毎に切換を行つてその時間内に排出された S 量を求め、最後に實驗終了後の粒鐵試料を分析して殘留 S 量を求め、排ガス中に含まれた S 量と粒鐵中の殘留 S 量の總計を以て脱硫前粒鐵中に存在した全 S 量とした。次に排ガス中に含まれた S 量の全 S 量に對する百分比を以て脱硫率とし、又縦軸に脱硫率、横軸に脱硫時間を取つた座標中に關係點を求めて脱硫曲線を描いたのである。尙捕集瓶中の H₂S 捕集液には醋酸カドミウムと醋酸亞鉛の弱酸性溶液を使用し、S の分析は普通のヨード法に従つた。

(A) ガス流量と脱硫率

脱硫速度は反應に關與する H₂ と反應生成ガス H₂S の分壓の比に依つて影響されるから H₂ の流量を種々變化させてガス流量が脱硫反應に及ぶ影響を明かにし各温度に於ける適當なガス流量を求めたのである。

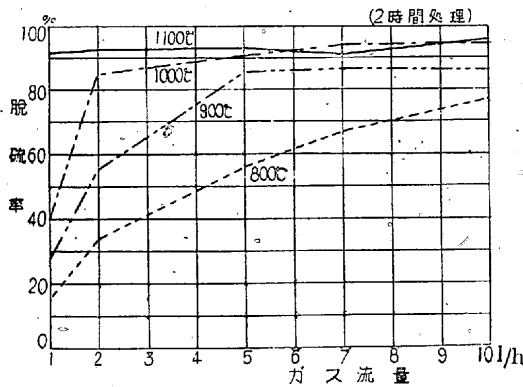
第2圖は 1000°C の温度でガス流量を 1l/h から 10l/h



第2圖 ガス流量と脱硫状態の關係

迄の範囲で變化させた場合脱硫状態が如何に變るかを示したものであるがガス流量の増加と共に脱硫速度は漸次大となり 5 l/h 以上の流量の場合反應は 1 h 以内に殆んど完了しその脱硫率は 90% 内外に達してゐる。

又第 3 回は前記の各温度で 2 h 處理した場合のガス流量と脱硫率の關係を示したものでこの圖から明かな様に脱硫



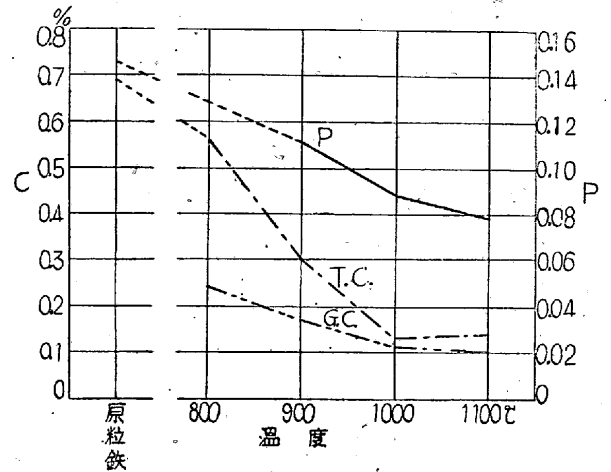
第 3 圖 ガス流量と脱硫率

温度が上昇すると共に脱硫速度に及ばずガス流量の影響は減少し 1100°C の場合に於ては 1 l/h と 10 l/h との脱硫率は殆んど等しい値を示してゐる。而して 800°C を除いた各温度では 5 l/h 以上のガス流量を與へると流量の變化が脱硫速度及脱硫率に殆んど影響を與へない事が解つたので以下 5 l/h の流量を以て實驗を施行した。但し此の値は當實驗條件に於てのみ當嵌る値であつて一般に適應し得る絶對値でない事は勿論である。

此處に注意すべき事は 1000°C 及 1100°C, 10 l/h の場合 4 h 後と 5 h 後の脱硫率が全く等しく之以上の脱硫は不可能な事を示してゐる。この場合粒鐵中に残留した S 量は夫々 0.025%, 0.031% にして今粒鐵中に含まれる Mn 量を 0.05% (第 1 表より) とすると之が MnS として存在するに要する S 量は 0.029% となり、粒鐵中の Mn 量が他の成分同様各粒子毎に幾分變動する事を考へ合せると粒鐵中に残留した S は總て MnS の形で存在するのではないかと考へられる。この結果は W. Baukloh 氏¹⁾ の報告と良く一致するもので H₂ を用ひて粒鐵の脱硫を行ふ場合粒鐵中の Mn 量が低い程脱硫率が上昇するものと推定されるが此の點に就ては更に定量的な實驗を行つてから報告する事とする。

又此の際粒鐵中の C は H₂ と反應して CH₄, P は PH₃ として除去されるが第 4 圖はその脱炭脱磷の状態を示したもので、C は約 80%, P は約 45% 程度除去される。

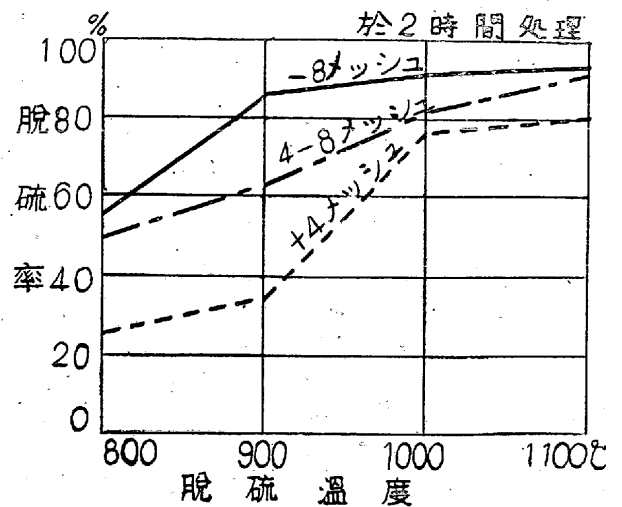
¹⁾ Metallwirtschaft Bd. 15 (1936) S. 1193.



第 4 圖 脱炭及脱磷

B: 一粒鐵の大きさと脱硫率 次に粒鐵の大きさが脱硫率に及ぶ影響に就て實驗したが第 5 圖はその結果を示したものである。

使用した粒鐵試料の大きさは - 8 目, 4~8 目及 + 4 目の 3 種である。この圖から明かな様に粒子が大きい物程脱硫率は低下し、脱硫率の低下割合は 900°C と 1000°C との間で特に差を増大する傾向を示してゐる。此の 900°C と 1000°C との間で脱硫率に大なる差の生ずる原因としては、粒鐵の結晶粒界の結合状態が粒子の増大と共に強固となり之が Fe-S 系状態圖に於ける 987°C の變態點及び Fe の A₁ 變態點に於て起る H₂ ガスの滲透状態變化等と結び付いてその現象を強める事に起因するものと思はれるが未だ結論を與へる迄には至つて居ない。



第 5 圖 大きさに依る影響

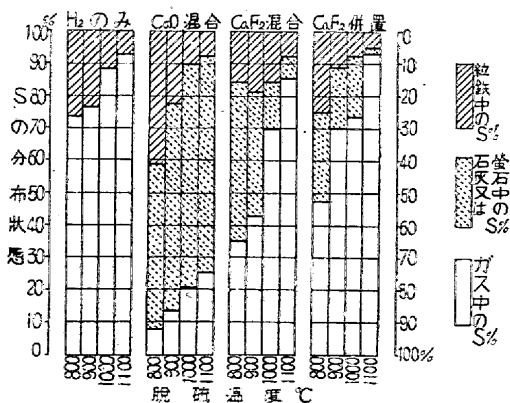
C: -CaO 及 CaF₂ の影響 以上の實驗で試料粒鐵は 1000°C に於ては幾分、又 1100°C に於ては相當燒結する事を知り、又粒子の大きいもの程脱硫しにくい事が解つたので CaO 及 CaF₂ を夫々 10% 粒鐵試料に混合或は併置

して上記の2現象に如何なる影響を與へるかを明かにせんとした。使用した粒鐵試料は4~8日の物で他の實驗條件は總て前實驗の場合と同一である。

第6圖は實驗終了後粒鐵中に残留したS量とCaO又はCaF₂中に反應吸收されたS量及排ガス中に放出されたS量との百分比を求め、水素ガスのみの場合、CaO及CaF₂を粒鐵試料に混合した場合及びCaF₂を粒鐵試料と併置した場合の各結果を比較圖示したものである。即ちCaOを混じた場合は粒鐵の焼結を防止したが水素ガスの場合に比較すると脱硫率は何等向上を示さないで逆に幾らかづゝ低下せしめ殊に800°C及900°Cの低温に於てその影響が甚しい。この間CaO中に含有されたS量の割合は大體51%から69%の範圍を上下しCaO單位重量中に含まれたS量は2.4%から3.6%程度である。この場合排ガス中に含まれたS量は非常に少いが脱硫率の向上すると共に幾分増加してゐる。

CaF₂を粒鐵に混合した場合はCaF₂自身が磁性ボートと反應して焼結を起し焼結防止剤としては有害な事を示した。その脱硫状態に及ぼす影響は各温度に於て一定せず800°Cの脱硫状態は900°Cの場合よりも良好で殆んど1000°Cの脱硫率に等しい結果を示してゐる。又CaF₂中に含有されたS量は温度の低い程多く従つて排ガス中に放出されたS量は高温である程多い結果を示してゐる。

CaF₂を粒鐵試料に併置した場合は勿論焼結防止に何等の効果は無いがその脱硫状態に及ぼす影響は各温度を通じて良好な結果を示し水素ガスの場合に比較すると脱硫率は相當上昇して-8日の時の結果に等しい値を示してゐる。



第6圖 石灰及螢石の影響

2. コークスガスに依る脱硫

A: コークスガス

コークスガス中には約50%のH₂を含有してゐるので

コークスガスを使用して粒鐵の脱硫實驗を施行した。

コークスガス組成の一例を第2表aに示したが此の外に微量成分としてS-化合物が含有され有機及無機硫黄化合物の形で存在する。その存在量は當社のガスに於て大體第2表bに示す通りであるが、今この全硫黄がH₂Sとして存在すると假定してガス中のH₂SとH₂の分壓比を求めると大體6×10⁻³となりJellinek及Zakowski²⁾兩氏のH-Fe-S系平衡圖に依ると約850°C以下の温度でFe+H₂S→FeS+H₂の反應に従つて鐵は逆に加硫される事が豫想されるのでコークスガスの除硫を行ふ必要がある。

第2表 a: コークスガス組成%

CO ₂	O ₂	CnHm	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
3.2	1.4	2.6	8.6	48.3	25.3	0.6
3.0	1.8	2.8	10.2	48.6	24.1	9.5

b: S含有量 g/m³

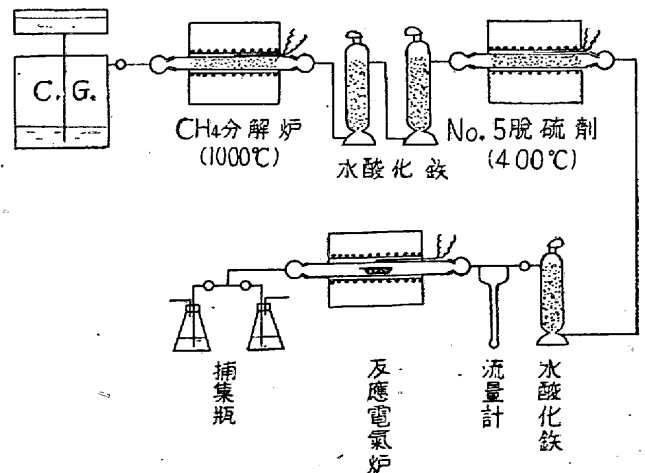
	org·S	anorg·S	Total·S
スクラッパー前	0.3540	4.9194	5.2734
同 後	0.2853	3.7248	4.0101

c: CH₄分解前後のガス組成

	CO ₂	O ₂	CnHm	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
分解前	4.0	0.8	2.4	10.0	47.1	22.1	13.6
分解後	0.2	0.8	0	18.6	53.2	14.5	12.7

コークスガスの除硫は現今合成燃料方面で盛に研究されて居り其の方法も種々發表されてゐるが之等に就いての説明は省略し當實驗に使用した物に就て述べると、H₂Sに對しては水酸化鐵を用ひ又有機硫黄化合物に對しては當研究所に於て研究完成されたNo. 5高温脱硫劑を使用した。之に依るとH₂Sは大體100%有機硫炭化合物は約98%程度除去可能なものである。

尙コークスガス中のCH₄はこのまゝ使用すると高温で粒鐵表面に接觸して熱分解を起し粒鐵を滲炭すると同時に



第7圖 コークスガスに依る實驗装置

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. Bd. 142 (1925) S. 35.

後述の如く脱硫率を低下させる作用を有するので 1000°C に於て豫め熱分解せしめ之等の處理を施したガスを使用して脱硫實驗を行つた。第2表 e に CH₄ 分解前後のガス組成を示した。

第7圖はコークスガスに依る實驗裝置を示す。

B: 一ガス流量と脱硫率

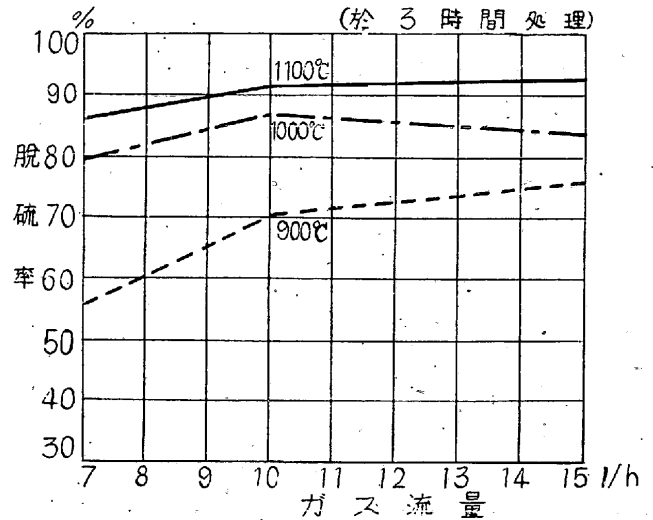
先づ H₂ の場合と同様脱硫状態に對するガス流量の影響を明かにした。

コークスガスの場合 800°C に於ては脱硫速度が非常に小なる事を知つたので 900°C 以上 1100°C の温度範圍とし、又ガス流量は純 H₂ ガスの場合に比較して H₂ の分壓が約 50% に低下してゐるので 7l/h, 10l/h 及 15l/h の3通りに就て實驗を施行した。尙脱硫時間は 7l/h 及 10l/h の場合は 5h とし 15l/h の場合は ガスタンクの都合上 3h とした。他の條件は H₂ の場合と同様である。

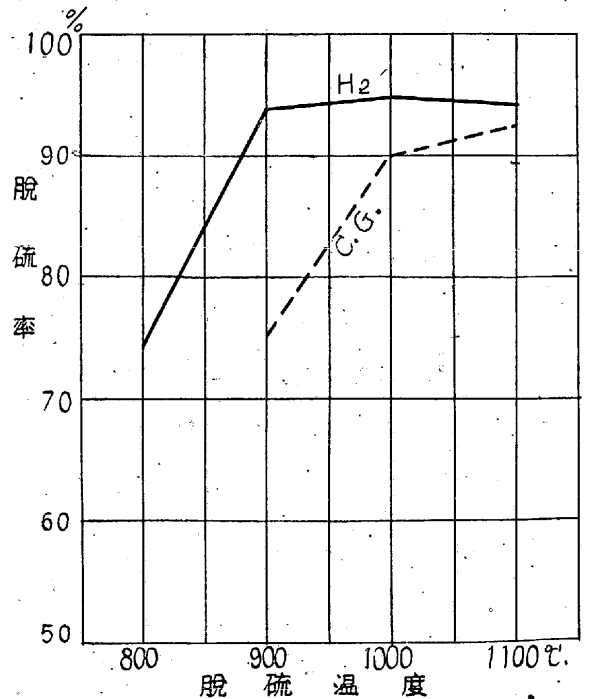
第8圖は 1100°C に於て流量と脱硫状態との關係を示したものであり、又第9圖は各温度に於ける 3h 處理後の脱硫率とガス流量との關係を比較したものであるが、この場合も水素ガスの時と同様ガス流量が増すと共に脱硫速度は大となるが反應温度の上昇と共に脱硫状態に及ぼす流量の影響は減少する傾向を示す。而して幾分の變動は認められるが大體 10l/h 以上の流量を與へると各温度共流量に依る脱硫状態の差が餘り無い事を知つたので以下此の流量を以て實驗を施行した。コークスガス中の H₂ 分壓は約 50% なる故單時時間に使用される H₂ 量は 5l/h となり純 H₂ ガスの場合の値に等しくなる。

第10圖は純水素ガスに依るガス流量 5l/h, 脱硫時間 5h の結果とコークスガスに依るガス流量 10l/h, 脱硫時間 5h の結果とを比較して示したものである。即ち各温度に於て

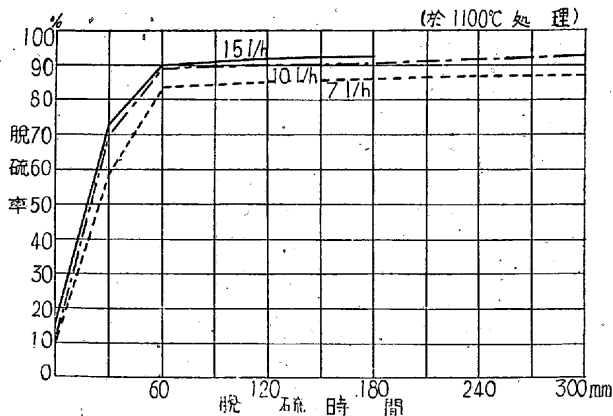
コークスガスに依る方が水素ガスの場合に比較して一般に低い脱硫率を示し特に 900°C に於てその差が大となる傾向を示してゐる。而して第8圖から明かな様にコークスガスに依る場合も脱硫率を低下したまゝ反應は殆んど終止した状態を示し、換言すると純水素ガスを用ひた場合とコークスガスを使用した場合とでは單位時間に依用される H₂ 量が等しくても其の反應の終止點を異にしコークスガスに依る方が常に低い値を示す。この原因探究の目的で以下二三の實驗を施行した。



第9圖 ガス流量と脱硫率

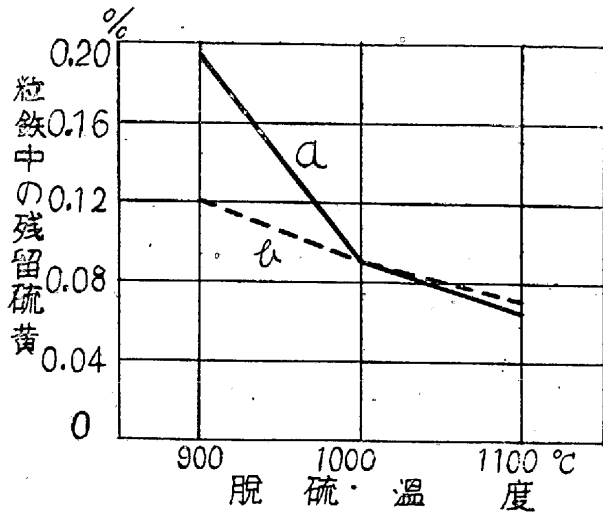


第10圖 H₂ と C.G. の脱硫差
(於 H₂ 5l/h, C.G. 10l/h, 5h 處理)



第8圖 ガス流量と脱硫状態

C:—コークスガスの除硫程度比較 第11圖は水酸化鐵及 No.5 高温脱硫劑に依つてガス中の有機及無機硫黄化合物を共に除去した場合と水酸化鐵に依つて無機硫黄化合物のみを除去した場合との脱硫結果を比較して示したものである。(脱硫の状態を脱硫率に依つて示さなかつたのは上記後者の場合ガス中に残存する有機硫黄化合物が反應爐中で H_2S に變化し之が捕集瓶中に捕集されて來る結果正確な脱硫率が得られない爲である。従つて粒鐵中の殘存 S 量を以て脱硫状態の比較を行つたが既述の様に原粒鐵中の S 量に變動がある爲その結果も幾分變動する事は避けられない)。



a: 水酸化鐵及 No.5 脱硫劑にて有機無機硫黄化合物を共に除去
b: 水酸化鐵にて無機硫黄化合物のみ除去

第11圖 ガスの除硫程度比較

即ち兩者を比較すると 900°C では無機硫黄化合物のみを除去した場合の方が良好な脱硫結果を示してゐるが、1000°C 及び 1100°C に於ては殆んど同一の結果を示しコークスガスに依つて粒鐵の脱硫を行ふ場合ガス中の無機硫黄化合物のみを除去すれば十分之は Fe-S-H₂ 系平衡状態圖から豫想される結果と一致する。

以上の結果から純 H_2 ガスに比較してコークスガスに依る脱硫率が低下する原因はガス中に残存する硫黄化合物に依るものではなく他に起因する事が明かである。

3. 混合ガスに依る脱硫

次に H_2 の分壓低下並にコークスガス諸成分が脱硫状態に及ぼす影響を明かにせんとした。

コークスガスの主要成分は第2表に示した如く H_2 の外に N_2 , CO_2 , CO 及び CH_4 等有る。之等各成分を H_2 に 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 及 50:50 の各割合に混合して實

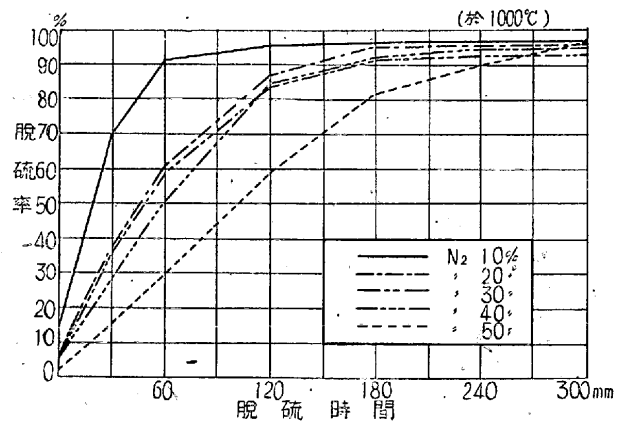
験に供した。ガス流量は 5l/h, 脱硫温度は 1000°C, 反應時間は 5h とした。

N_2 の影響:—

N_2 は一般に不活性ガスと看做されてゐるが微量乍ら鐵中に吸収されると同時に鐵と反應して窒化物を作る故嚴密には中性ガスとは云ひ得ない。然し乍ら他に適當なガスが無く且つ最も中性に近いと云ふ意味からこのガスを使用して H_2 の分壓低下に依る脱硫状態の變化を實驗し、併せてコークスガス成分としての影響をも明かにせんとした。

使用した實驗の裝置は第1圖と同一なる故此處には説明を省略する。

實驗の結果を第12圖に示した。即ち N_2 の分壓が次第に増加すると共に脱硫の反應速度は漸次緩慢となるが 5h



第12圖 (H_2+N_2) 混合ガスによる脱硫

後の脱硫率は總て 95% 内外に達し純水素ガスの脱硫率に等しい。換言すると H_2 の分壓が低下すると共に反應速度は小となるが最終の脱硫率即ち反應の終止點には何等影響を與へてゐない

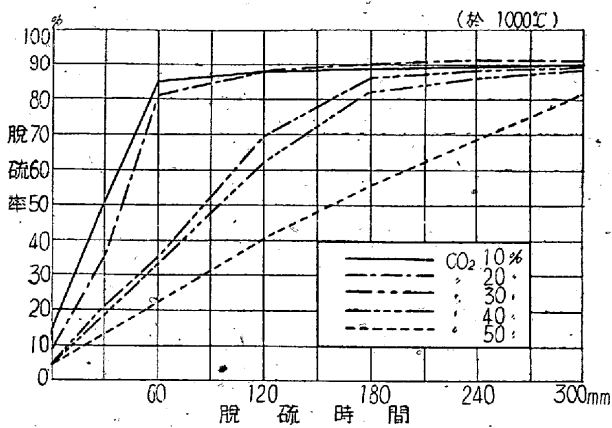
又コークスガス中に含有される N_2 量は大體 10% 程度でその時の $H_2:N_2$ は 80:20 に近い値となるがその存在は脱硫状態に餘り大きな影響の無い事が解る。

CO_2 の影響:—

CO_2 は非常に變化又は吸収され易いガス成分なる爲別に洗滌處理を施さないで第1圖中ガスタンクから直接 $CaCl_2$ 層を通過させた丈で反應爐に流入させた。

コークスガス中に含まれる CO_2 量は H_2 約 50% に對し僅か 4% 内外で然も CH_4 の分解處理後は總て CO に變化しガス中にその存在を示さないが一應その影響を明かにする事とした。

第13圖は實驗の結果を示したものであるが CO_2 の影響は大體 N_2 の場合に類似し含有量が増加すると共に漸次

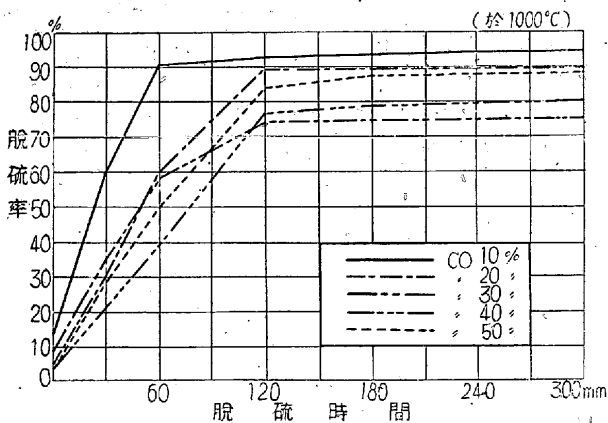


第13圖 (H₂+CO) 混合ガスによる脱硫

脱硫速度を低下させてゐる。此の場合 N₂ と異なる點は最終脱硫率が 90% 内外に集中する傾向を示し純水素ガスの時の値より約 5% 低い結果となる。

CO の影響：—

當實驗に使用した装置に第1回の物と同一である。實驗の結果を第14圖に示した。



第14圖 (H₂+CO) 混合ガスによる脱硫

CO の各濃度に就て通覽すると濃度の變化に依つて幾分脱硫速度が變動するけれども大體に於て最初反應は急激に直線的に進行して 60 mm から 120 mm 迄の間で殆んど反應を完了しその後は餘り脱硫率の増加を示してゐない。而して CO の含有量が順次増加するに従つて反應の終止點は漸次低下を示し 30% CO の時脱硫率が最も低く、更に CO の濃度が増すと逆に脱硫率が上昇する傾向を示してゐるは興味ある現象である。

CO は次に述べる CH₄ と共にコークスガス中の主成分の一つで約 10% 程度含有され、その H₂ 分壓との比は 83:17 で H₂ 80:CO 20 の場合に最も近く、又コークスガスの CH₄ を分解處理した後の CO 含有量は約 18% となりその時の H₂ 分壓との比は約 74:26 で H₂ 70:CH₄ 30 の

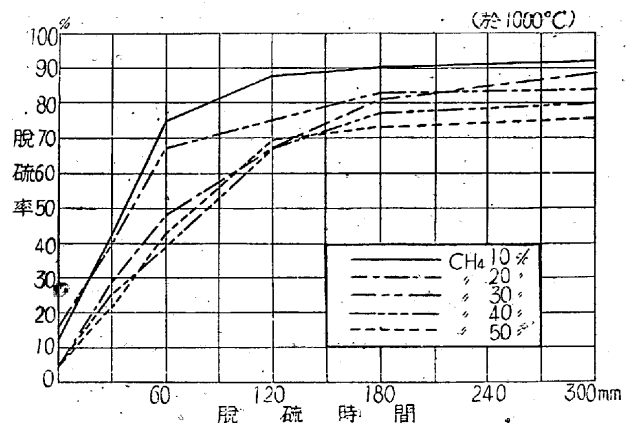
場合に近い割合となる。

コークスガスで脱硫した場合と斯かる混合ガスで脱硫した場合とでは上記の如く CO の影響に相當の開きは有るがコークスガスに依る脱硫率低下の一因が此の CO の存在に有る事は明かに推定し得る。

CH₄ の影響：—

CH₄ の影響を第15圖に示した大體の傾向は CO の場合に類似し初めの 90 mm から 180 mm 迄の間に殆んど反應を完了し殘餘の時間内に於ける脱硫率の増加は僅か 3~4% 程度に過ぎない。然し乍ら CH₄ の濃度が増加すると共に脱硫率は益々低下を示し 50% CH₄ の場合の脱硫率は約 75% に迄減少してゐる。

コークスガス中の CH₄ 存在量は H₂ に次いで約 25% に達し H₂ との分壓比は 66:34 で混合ガス H₂ 70:CH₄ 30 の場合が之に近く、又コークスガスの CH₄ を分解處理した後の分壓比は約 77:23 の割合で混合ガス H₂ 80:CH₄ 20 の場合が之に近い。従つて CO に於けると同様コークスガスと混合ガスとでは脱硫に及ぼす CH₄ の影響に幾分の差が存在するけれど共コークスガスに依る脱硫率低下が CH₄ の存在に一因する事は明かに推定し得る。



第15圖 (H₂+CH₄) 混合ガスによる脱硫

上記の如く CO 及 CH₄ が存在すると H₂ の脱硫能力を阻害し反應の終止點を低下させる現象に對しては種々の原因が推定される。Powell³⁾ は H₂ に依る石炭の脱硫に於て「H₂ の擴散能は非常に大きい其處に他のガス分子が混在すると H₂ の滲透能を阻害する」と云つてゐるが、顯微鏡寫眞第2は H₂ に CO 又は CH₄ を混合したガスに依つて脱硫した後の粒鐵試料の組織を示した物で H₂ 中の CO 又は CH₄ 量が變化するに従つて粒鐵中の C 量が變動してゐる。即ち CO 及 CH₄ がその含有量を増すと共に次

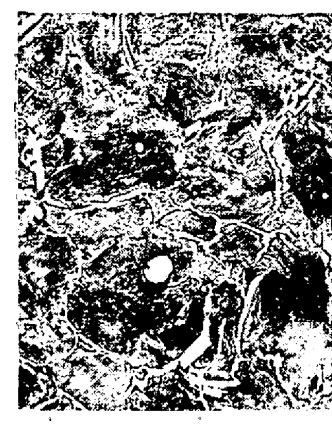
³⁾ The Gas Journal, 1920. p. 525.

(a) 原粒鐵

(b) CO 10%

(c) CO 30%

(d) CO 50%



黒色物は蔘酸 0.2% 溶液にて
検出したる硫化物を示す(上
の寫眞)

(e) CH₄ 10%(f) CH₄ 30%(g) CH₄ 50%

寫眞第2 顯微鏡組織(×100)

第に脱炭量を減じ CH₄ の如きは 30% CH₄ 以上の場合非常な滲炭現象を呈してゐる。此の滲炭の傾向は脱硫率低下の傾向と良く一致し上記 Powell の説以外に斯かる滲炭現象が脱硫率低下の主因を爲す物と推定されるがこの點に關しては更に定量的實驗を行つてから報告する事にし度い。

IV. 總括

以上クルツプ・レン法に依つて製造された粒鐵を 800°C から 1100°C 迄の温度で純水素ガス、コークスガス及び混合ガスに依つて脱硫した實驗の經過に就て報告したがその結果を總括すると。

i. 純水素に依る場合粒鐵中の S は比較的簡単に除去可能である。脱硫温度が 1000°C 以下の場合反應は比較的緩慢にして脱硫率低く、又 1000°C 以上では温度の上昇に要する努力程脱硫の効果は顯著でない。

粒鐵の粒子が大なる程脱硫は困難の度を加へる。又脱硫反應と同時に脱炭脱磷反應も進行し 5h 處理後に於て C は

約 80%, P は約 45% 除去された。

ii. コークスガス中の硫炭化合物を現在可能な限度迄除去し又その中の CH₄ を豫め分解處理したガスに依つて粒鐵の脱硫を行つたが純水素ガスの場合に比較するとその脱硫能力は幾分低い。

又コークスガスを以て粒鐵の脱硫を行ふ場合ガス中の無機硫黄化合物即ち H₂S のみを除去すれば有機硫黄化合物が存在しても粒鐵の脱硫状態に影響を與へない。

iii. コークスガス諸成分中の N₂, CO₂, CO 及 CH₄ を純水素に 10~50% の各割合に混合し 1000°C で脱硫を試みた。

N₂ は濃度の増加と共に脱硫速度を緩慢ならしめるが結局の脱硫率には影響を與へない。

CO₂ は大體 N₂ と同一の傾向を示すが最終の脱硫率は約 90% 内外に集中し H₂ の時に比較すると約 5% 低い。

CO は脱硫速度に殆んど影響を與へないが濃度の増加と共に脱硫率を低下させ 30% CO の場合が最も低く、更に濃度が増加すると脱硫率は逆に上昇を示す。

CH₄ は大體 CO と類似の傾向を示すが濃度の増加と共に益々脱硫率を低下し CH₄ 50% の場合脱硫率は約 75% に迄減少してゐる。

以上の結果からコークスガスに依る脱硫率低下の原因をこれ等 CO 及 CH₄ の存在に依る爲と推定し、又 CO 及 CH₄ が脱硫率を低下させる原因としては其の顯微鏡組織

を調査した結果之等のガスに依つて粒鐵の脱炭が阻害される爲であらうと推定した。本稿を終るに際し當實驗中色々御指導頂いた秋田研究所長に深甚なる謝意を捧げ、併せて實驗中終始熱心な努力を拂はれた板橋健三、三澤定雄及び内山喜好三君に對し衷心より謝意を表す。

熔 銑 爐 操 業 の 基 礎 に 就 て

石 川 薫*

ON THE FUNDAMENTALS OF CUPOLA OPERATION.

Kaoru Isikawa

SYNOPSIS:— The author explained the relation of coke ratio, blast pressure, melting speed and melting temperature on the cupola operation.

目 次

1. 緒 言
2. 實驗装置及び試験要領
 - (a) 熔銑爐主要寸法摘要
 - (b) 操業基準摘要
 - (c) 使用コークスの性状及び地金配合並に大きさ
 - (d) 實驗種類
 - (e) 實驗要領並に測定装置
 - (f) 材料試験片
 - (g) 分析試料
 - (h) 爐内及び爐頂ガス分析
3. 實 驗 成 績
 - (a) 熔解速度と送風量コークス比との關係
 - (b) 出湯温度と送風量コークス比との關係
 - (c) 通過時間と送風量コークス比との關係
 - (d) 爐頂ガスと送風量コークス比との關係
 - (e) 吸炭量と送風量コークス比との關係
 - (f) 硫黄吸収量と送風量コークス比との關係
 - (g) 材料試験成績と送風量コークス比との關係
4. 結 言

I. 緒 言

最近熔銑爐用コークスの品位が低下すると共に所要原料の入手が困難となつたため、熔銑爐操業は種々の困難に逢着して居るが、出湯温度の低下と硫黄吸収量の増加とは鑄造作業に大なる障害となり、鑄造品の廢却率を漸次高めつゝある現状である。熔銑爐操業に関しては曩に學術振興會 24 小委員会でキユポラ標準寸法及び標準操業法を發表

し、吾々實地作業者に好箇の指針を與へたのであるが、品質の低下したコークスを用ふる場合は特殊の操業を必要とするものと思ひ、先づ風量とコークス比が出湯温度その他に及ぼす影響を確認するため、著者の設計せる熱風式 1 t 熔銑爐を使用し實地作業の傍ら熱風式と冷風式の兩方式につき實驗條件を可及的一様にし實驗したのである。

II. 實驗装置及び試験要領

實驗は季節的影響及び操業條件等を出来るだけ齊一にするため短時日に行ふ事にし、各實驗は 2 回繰り返し合計 36 回施行した。

a. 熔銑爐主要寸法摘要

實驗に使用した熔銑爐は第 1 圖に示す如き特殊の下爐を有する熱風式でガス取入口を開閉することにより熱風、冷風兩方式で操業出来るものである。その主要寸法を示せば次の通りである。

羽口面の直徑	500 mm
羽口面より爐底迄の高さ	185 mm
有效高さ	2410 mm
有效高さ / 羽口面の直徑	4.8
羽口の形状及び數	140mm × 70mm 4個
羽口比	5
送風管の直徑	加熱器入口 150 mm " 出口 200 mm
送風機の形式及び容量	

ターボブローワー電動機 7.5 HP

* 廣海軍工廠