

は J. Chipman²⁾, L. S. Darken³⁾ 等も指摘している通り殆んど小さいものと考えられる。

IV. 結 論

鹽基性平爐に於ける脱硫状況を管材用リムド鋼及び電磁軟鋼の熔解について、鋼滓成分に關聯して検討した結果を總括すれば次の通りである。

1. 精鍊初期に於いては $[S]$ は $(CaO)/(SiO_2)$ によつて著しい影響を受ける。従つて鋼滓の鹽基度の調節は熔落附近の時期に於いて最も重要であると考えられる。精鍊末期になると $(CaO)/(SiO_2)$ の影響は小さくなり (S) の影響が大となる。

2. 鋼滓の脱硫能 $(S)/[S]$ は CaO, MnO を Base $SiO_2, P_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3$ を Acid, FeO, MgO を Neutral と考えた場合の Excess Base の量に略々比例する。従つて脱硫に對して、 CaO, MnO は有効成分、殘餘の諸成分は有害成分と考えられる。温度の影響は小さいものと思われる。

文 献

- 1) 下川義雄: 鐵と鋼, 36 (昭和 25 年) 46
- 2) N. J. Grant & J. Chipman: Metals Technology 13 No.3 (1946) 25
- 3) L. S. Darken & B. M. Larsen: Metallurgy 9 No.5 (1942) 23

(38) 鹽基性平爐に於ける硫黃の舉動に就いて (I)

(爐内ガス中の硫黃の舉動に就いて)

富士製鐵 K.K. 室蘭製鐵所 工 村 田 巖
 " 前 田 元 三
 北海道大學教授 工博○鶴 野 達 二
 同 工學部 工 本 間 悦 郎

I. 緒 言

硫黃の鐵鋼材料に及ぼす悪影響は周知の如くであり鐵鋼の脱硫の重要性は改めて贅言を要しない事である。脱硫に關する研究は古くより爲されて居るが實際の爐内に於ける硫黃の舉動の解明及びそれをもとにした脱硫の對策の検討と言う如き實際操業に即應した研究はその數が比較的少いのである。

近時平爐用燃料として硫黃含量の高い重油を使用するに及び燃料による加硫の問題が重要視されて來た。本研究は富士製鐵 K.K. 室蘭製鐵所の 150t 重油・コークスガス混燒式鹽基性平爐に就いてガス相をも含めた爐内に

於ける硫黃の舉動の解明を目的として同所研究課、製鋼課と北大工學部冶金教室鐵冶金研究室との共同にて遂行されたものである。我々は約 50 溶解に就き種々データを採り検討を行い、うち 15 溶解は爐内ガス中の硫黃の舉動の解明を主に實驗を進めた。

本報に於いては爐内ガス中の硫黃の舉動に就いて得た結果を報告する。

II. 實 施 要 項

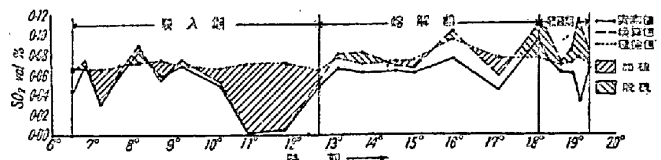
爐内ガス中の硫黃の舉動は廢ガス中の SO_2 を定量する事により知る事が出来る。我々は一溶解に 20~30 回廢ガス中の SO_2 を定量し同時に CO_2, O_2, CO 及び H_2 をも定量し過剩空氣率を求めて SO_2 (實測値) を燃料中の硫黃の燃焼により生ずる SO_2 (理論値) と比較出来る SO_2 (換算値) に換算し爐内に殘留する硫黃量等を求めた。廢ガスは爐の突當りの覗き孔より徑 10mm 長さ 500mm の不透明石英管を通して直ちに吸收液 (0.5% H_2O_2 溶液) に吸收せしめ SO_2 を定量した。

作業記録は出来るだけ正確に採る様努め、鋼浴、鋼滓の試料は原則として熔落時、Mn 前後、鐵鑛石後、生石灰後、排滓前後等その時々に応じて熔落より出鋼迄 5~8 回採り、鋼に就いては C, Mn, P 及び S を、鋼滓は完全分析或いは CaO, SiO_2 及び S のみの分析を行つた。

III. 白 試 験

各溶解の装入開始直前に装入物の全然ない状態で白試験を行つた。その結果 SO_2 (換算値) と SO_2 (理論値) は平均 0.010 $SO_2\%$ の誤差で一致し略々満足すべき結果を得た。

IV. 爐内殘留硫黃



第 1 圖

第 1 圖に示す如く 1 溶解を通じて廢ガス中の SiO_2 の變動は多い。即ち爐内殘留硫黃量の變動も多い様である。圖中の斜線の面積が爐内に殘留する硫黃量に比例し換算値が理論値を超える場合は爐内から逆に硫黃がガス中に逃げてゆく場合であり圖中では逆方向の斜線で表わす。

第 1 表に、装入、熔解及び精鍊期別に算出した殘留硫

第 1 表

溶 解 番 號	燃料より熔相に入る硫黄量								入氣中の 總硫黄量 (kg)
	前装入始→後装入		後装入→熔落		熔 落→出 鋼		計		
	絶對量 (kg)	入氣中硫黄 量に對する 比率 (%)	絶對量 (kg)	入氣中硫黄 量に對する 比率 (%)	絶對量 (kg)	入氣中硫黄 量に對する 比率 (%)	絶對量 (kg)	入氣中硫黄 量に對する 比率 (%)	
2909	26.04	25.19	10.18	22.59	5.40	13.81	41.62	22.14	187.99
2925	47.40	33.55	-0.30	0.27	-6.30	26.80	40.80	14.76	276.40
2951	67.62	46.20	20.34	11.31	0.60	2.22	88.56	25.10	353.20
2995	16.23	15.65	17.74	25.52	17.05	23.30	51.02	20.64	246.55
3014	47.36	28.78	38.54	23.70	9.64	29.99	95.54	26.62	358.98
3026	-9.03	6.82	17.77	14.86	4.90	15.36	13.64	4.48	304.20
3102	3.64	2.97	-16.76	17.19	3.16	8.05	-9.96	3.84	259.20
3116	13.27	14.08	6.15	5.05	1.51	8.50	20.93	9.36	223.80
3141	29.48	20.92	13.76	19.02	7.30	23.33	50.54	20.73	243.80
3177	12.22	9.65	19.79	15.17	0.53	9.57	32.54	15.01	216.20
平均値	25.42	19.07	12.72	15.45	4.38	16.09	42.50	16.26	267.03

黄の絶對量，入氣中の硫黄量に對する殘留硫黄量の比率等を示す。同表の平均値より装入期に於いては絶對量，比率ともに最も大きいことが言ひ得る。

燃料により爐内に送り込まれる單位時間當りの硫黄量と單位時間に爐内に殘留する硫黄量との關係を求め此等が直線的關係にあると見做して検討を行つた結果現在の操業條件の下では重油中の硫黄が約 1.0% 以下であれば燃料による加硫はそれ程問題にならない事が推測された。

V. 装入，熔解及び精鍊期別のガス中硫黄の舉動

(i) 装入期

装入期に於いては爐内に殘留する硫黄量の多寡よりもその殘留硫黄が直接鐵中に入り鋼滓のひいては製品の硫黄量に大きな影響を及ぼすと言う點に重大な意義がある。

装入期に於いては装入物の種類，形狀等により SO_2 實測値が大きく變動する事が明らかになつた。

(イ) 装入物の種類

大體の傾向としては購入屑，石灰石及び鐵礦石装入中又は直後は殘留 S% が少いか或いは寧ろ負の値となり壓縮屑装入の際は例外なく多い。

(ロ) 装入物の形狀

装入初期の装入物が爐底にあり焔がその上を通り過ぎる様な場合と装入中期及び末期の装入物が山をなし(所謂“山高”)焔がその山にまともに突き當る場合とでは後者の場合の方が多量の SO_2 が吸収される事は豫測出来るが本實驗に於いても山高の時期には廢ガス中の SO_2

が少くなる傾向が顯著に現われた。

(ii) 装入期に於けるガス相による加硫，脱硫の理論的考察

(イ) 熔鐵中の硫黄とガス相間の平衡に就いて

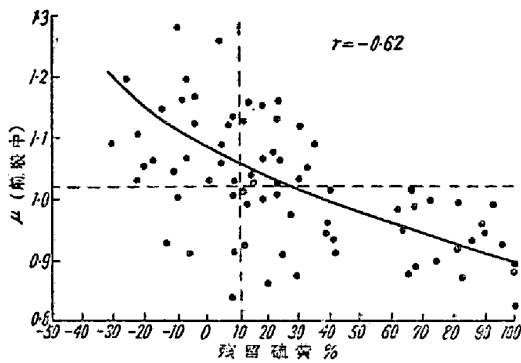
ガス相による熔鐵の加硫又は脱硫は $CO_2-H_2O-O_2-CO-H_2$ 混合ガスと熔鐵中の硫黄との間の平衡關係により決定される。此等の反應を O_2-SO_2 系と $[S]$ ， $CO_2-CO-SO_2-COS$ 系と $[S]$ 及び $H_2O-H_2-SO_2-H_2S$ 系と $[S]$ の三つの諸平衡に分け考察を行つた。

O_2-SO_2 系と $[S]$ の平衡に關しては既知のデータより $1500^\circ C$ ， $P_{O_2}=0.01$ ， $[S]=0.05\%$ として算出した P_{SO_2} の値は本實驗の前装中の SO_2 實測値よりは遙かに大となり實際の爐内に於いては熔鐵中の硫黄に接するガス中の P_{O_2} はより酸化し易い他元素の存在の爲實際は非常に小さくなつてゐるものと考えられる。

CO_2-CO 系及び H_2O-H_2 系に就いても既知のデータより夫々の系の平衡氣相中に存在し得る硫黄量 (Sg/m^3) と p_{CO_2}/p_{CO} 或は p_{H_2O}/p_{H_2} との關係を求めその結果と本實驗の SO_2 實測値とを比較し検討を行つた。その結果廢ガス中の CO_2/CO より推測した Sg/m^3 と實測の $SO_2\%$ より換算した Sg/m^3 とは後者の方が可成り小さい事が判つた。これは熔鐵中の硫黄に實際に反應するガス中の p_{CO_2} は $Fe(liq)+CO_2=FeO(liq)+CO$ なる反應の進行により廢ガス中の p_{CO_2} より可成り小さくなつてゐる爲と考えられる。

(ロ) 過剩空氣率 μ の影響

爐内雰囲気氣が酸化性である程ガス相中に多量の硫黄が存在し得る，即ち脱硫され易くなる。過剩空氣率 μ は爐内雰囲気氣の酸化性の程度を示す尺度であり μ が大きい程



第 2 圖

爐内残留硫黄%が少くなる事が豫測出来る。兩者の関係を圖示すると第 2 圖の如くであり明らかに相関関係が認められる。直線関係にあるとして単相関係数 r を求めると $r=0.62$ となり高度の相関がある事が判る。同圖より μ が少くとも 1.1 以上あるのが加硫を避ける意味では適當の様に思われる。又壓縮層装入時及び山高の際は兩者の關係が特に顯著である事が判つた。

(iii) 熔解期

熔銑装入後は装入物の山はかくれ、ガスと鋼滓との平衡に移る。此の期間中はガスにより鋼浴は直接加硫されない事は云えるが第 1 表より知れる如く残留硫黄量は装入期に次いで大きく何れにせよ鋼滓の脱硫能を悪くし間接的には鋼浴に悪影響を及ぼす。

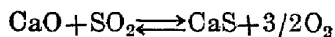
(iv) 精鍊期

精鍊期に於いては爐内残留硫黄量のほかに爐内ガス中の SO_2 と鋼滓、鋼浴間の平衡關係を検討した。

(1) 爐内残留硫黄量

第 1 表より判る如く精鍊期は概して時間的に短い事も原因して残留する硫黄量は少い。又爐内残留硫黄量と鋼浴から鋼滓に移行する硫黄量との間には何等關係は見出されない。ガス中の硫黄は直接には鋼浴の脱硫に影響しない様に思われる。

ガス中の SO_2 が鋼滓中に吸収される時の反應として次式



が考えられ此の式によれば遊離 CaO が多く p_{O_2} が小さい程ガスより SO_2 が鋼滓中に入り易い。そこで鹽基度及び μ と残留硫黄との各々の關係を検討した結果鹽基度と残留硫黄%との間には殆んど相関關係は見出されないこの事から鋼滓はガス相とは平衡から離れた状態にある事が豫想された。 μ と残留硫黄%との相関係数は $r=0.39$ であり相関ありと云える。

(ロ) ガス相中の SO_2 と熔相との平衡

鋼滓中の (S) とガス相中の SO_2 vol% との關係を

Herty の結果と比較したが兩者の間には何等判然たる關係が見出されなかつた。又上述の反應式の平衡恒数を既知の諸數値より算出し、一方 Mn 前試料の (CaO), (CaS), PO_2 及び P_{SO_2} の實測値より同式の平衡恒数を求め兩者を比較したが常非に異なりこれらの事からも鋼滓はガス相とは平衡から非常に離れた状態にあるか或いはガス—鋼滓間の反應は上記の反應の如く單純なものではない様に思われ、これらの事に關しては本實驗に於いては明らかにする事は出来なかつた。

(39) 鹽基性平爐に於ける硫黄の舉動に就いて (II)

(主として熔相中の硫黄の舉動に就いて)

富士製鐵 K.K. 室蘭製鐵所 工 村 田 巖
前 田 元 三
北海道大學教授 工博 鶴 野 達 二
同 工學部 工〇本 間 悅 郎

I. 實施要項

第 1 報に於いては爐内ガス中の硫黄の舉動に就いて報告したが本報に於いては主として熔相中の硫黄の舉動に就いて得た結果を報告する。資料は約 50 溶解 (第 1 報の 15 溶解をも含む) に就いて採り實施要項は廢ガス中の SO_2 の定量を除いては第 1 報と同様である。但し約 15 溶解に就き鋼滓の流動性の測定を行い又溶解期中の硫黄の舉動を検討する爲約 15 溶解に就いて熔銑装入後より熔落迄の間試料を採つた。

II. 硫 黄 源

鋼中の硫黄の源は屑鐵、熔銑、鐵鑛石、生石灰及び燃料中の硫黄である。第 1 表に此等により爐内に持ち込まれる良塊胚當りの硫黄量と各々の間の比率を示す。個々に就いて検討すると。

第 1 表

品 名	S 量 (kg/t)	比 率 (%)
屑 鐵	0.309	14.7
熔 銑	0.178	8.5
鐵 鑛 石	0.117	5.6
石 灰 石	0.018	0.8
生 灰 石	0.018	0.8
燃 料	1.460	70.4

鐵屑: 90~120t もの屑鐵中の正確な硫黄量を知る事は殆んど不可能である。我々は屑鐵の種類別にそれらの硫黄量を 0.04~0.06% の範圍で推定した。