

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關係が認められる。直線關係にあるとして單相關係係 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。

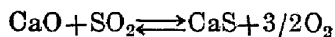
(iv) 精鍊期

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%との相關係係は $r = -0.39$ 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。

熔銑: 熔銑中の硫黄量は 0.030% から多い時は 0.080% にも及ぶ。

鐵鑛石, 生石灰等: 鐵鑛石等は銘柄別に硫黄量を調べたがその値は 0.014~0.375% であつた。生石灰中の硫黄量は 0.01% より時には 0.20% にも及んだ。

燃料: 燃料により爐内に持ち込まれる硫黄量は第 1 表にても判る如く他の装入物中の量を遙かに凌駕している。重油及びタール中の硫黄量は夫々 1.4~2.5 及び 0.20~0.50%, コークスガス中の硫黄量は 1.4~2.8g/m³ で判つた。

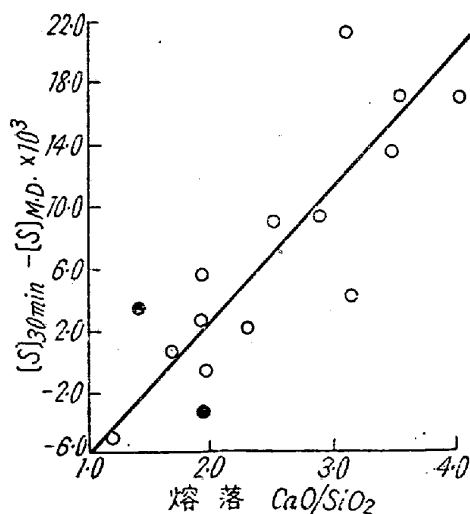
III. 装入期に於ける硫黄の舉動

装入期の硫黄の舉動として重要なのは燃料中の硫黄の影響でありこの事に關しては第 1 報にて述べた如くであるが前装中の爐内ガス中の S g/m³ と下記の方法により算出せる熔銑装入直前の装入物中の推定硫黄量 $[S]_{Scr}$ との關係を検討した結果兩者は可成り比例的關係にある事が判つた。

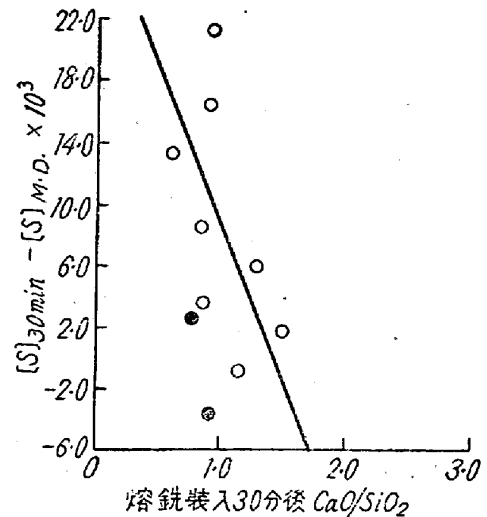
$$[S]_{Scr} = \frac{\text{熔落 } [S] \times \text{全鋼量} - \text{熔銑 } [S] \times \text{熔銑量}}{\text{屑鐵量}}$$

IV. 溶解期に於ける硫黄の舉動

約 15 溶解に就き熔銑装入後 30 分より熔落迄 1 時間置きに試料を採り $[S]$, (S) , CaO 及び SiO₂ の分析を行つた。熔銑装入後 30 分の鋼浴の硫黄 % ($[S]_{30min}$) と熔落時の鋼浴の硫黄 % ($[S]_{M.D.}$) との差, 即ち $[S]_{30min} - [S]_{M.D.}$ の値を溶解期中に鋼滓により脱硫された量に比例すると假定しこの値と熔落 CaO/SiO₂ 及び熔銑装入 30 分後の CaO/SiO₂ との關係を圖示すると夫々第 1 及び 2 圖の如くであつた。此等の圖より熔落



第 1 圖



第 2 圖

CaO/SiO₂ の高い程又熔銑装入 30 分後の CaO/SiO₂ の低い程溶解期中の脱硫量が多くなる傾向が知れる。そこで溶解期の初期に必ず排滓を行う事を思い合はせると此等の傾向は興味ある事である。即ち、溶解初期に SiO₂ の多い時に排滓を行えば熔落の鹽基度は増し脱硫も促進されると考えられる。

V. 精鍊期に於ける硫黄の舉動に就いて

精鍊期に於いては前半は $[S]$ の變動多く後半は温度の上昇、鹽基度の増加とともに徐々に下つてゆく。

(1) 精鍊期前半の $[S]$ の舉動

$[S]$ の變動の原因となる諸因子の影響は次の諸項の如くである。

(i) 追加鐵鑛石及び生石灰中の硫黄の影響

鐵鑛石及び生石灰 1t 中には夫々約 1.3 及び 0.9kg の硫黄を含む。此等の装入前後の $[S]$ の變動を $d[S]$ としこの値が負の時は脱硫されたとすると約 30 例に就いては $d[S]$ の平均は約 -2.0×10^3 であり概して脱硫される傾向にある。又鐵鑛石はその一回の装入量が多い程 $d[S]$ の値が増加する。併し此處に注目すべきは鑛石或は鑛石+生石灰それ自體の硫黄量以上に鋼浴の $[S]$ が増加する場合がある事である。この原因としては鋼滓の流動性の影響、生石灰中の硫黄分が時により非常に高い等の事が考えられるが、そのほか同一の鋼浴内でも表面に近い部分と爐底に近い部分とでは $[S]$ の濃度勾配があり分析で求まる値は表面に近い低 $[S]$ 側の部分であるが鐵鑛石装入による激しい沸騰の爲鋼浴が攪拌され深部→表面への硫黄の擴散が促進され濃度勾配が少くなりその結果が鐵鑛石装入時の試料の $[S]$ 分析値に現われ、て來たと解釋する事も出来る。

(ii) 鋼滓の流動性の影響

流動性の測定には學振型熔滓流動性測定器を用いた。一溶解間に於ける $[S]$ と鋼滓の流動性の變動は互いに密接な関係にある事が明らかとなつた。

(iii) 排滓の影響

排滓のみによる $[S]$ の變化を 23 例に就いて検討した結果排滓後に $[S]$ が増加したのは 5 例のみであり排滓は脱硫によい影響を及ぼす事が判つた。併し残りの 18 例の脱硫量の平均は $0.0025\%[S]$ であり注目すべき程のものではない。

(iv) 追加熔銑の影響

特殊な場合として軟溶解の際の追加熔銑による $[S]$ の動きを検討した。4 例に就いて見ると追加後可成り下る時もあったが却つて上昇する場合もあり熔銑追加後は必ずしも $[S]$ が下るとは限らないが熔落と出鋼前の $[S]$ の差は $0.014 \sim 0.034$ 平均 0.020 であり總じて良い脱硫を示して居る。熔銑追加の際に浴温が高く又鋼滓が硫黄を受け入れ易い時には可成りの脱硫が期待し得る様に考えられるが例数が少く結論を出すまでには至らなかつた。

(2) 精鍊期後半の $[S]$ の變動(i) Fe-Mn 投入による $[S]$ の變化

Fe-Mn 投入の $[S]$ に及ぼす影響は 41 例に就いて見ると平均 $0.004\%[S]$ の減少であり、これは $[Mn]$ の増加及び浴温の急激な上昇により脱硫が促進される爲と思われる。

(ii) 出鋼後の $[S]$ の變化(イ) 1 鍋 $[S]_{pit(1)}$ と 2 鍋 $[S]_{pit(2)}$ に就いて

49 例に就いて検討した結果 $[S]_{pit(1)}$ が $[S]_{pit(2)}$ より高い例が最も多かつた。この原因は鋼浴中の硫黄の濃度勾配によるとも考えられる。

(ロ) 出鋼時の $[S]_{Tap}$ と造塊の $[S]_{pit}$ に就いて

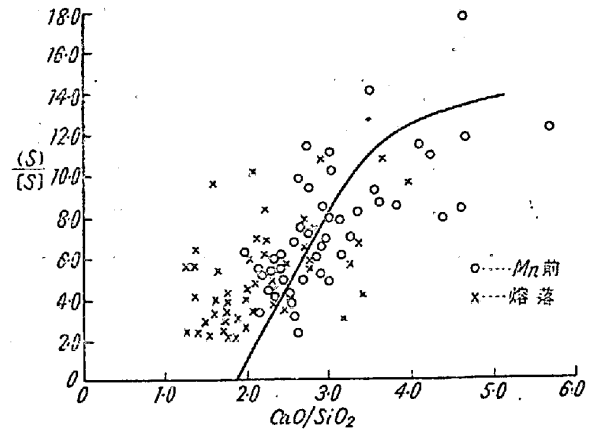
$[S]_{Tap}$ と $[S]_{pit(1)}$ 或いは $[S]_{pit(2)}$ との値は通常異なる。即ち出鋼後取鍋内にて $[S]$ が變動するものと思われる。47 例に就いて検討を行つた結果 $[S]_{pit(2)}$ が $[S]_{Tap}$ より高い例が最も多くその増加量の平均も大きかつた。Fe-Si にて取鍋脱酸を行つた場合は例外なく $[S]_{pit(2)}$ が増加して居つた。

VI. $(S)/[S]$ に就いて

$(S)/[S]$ は脱硫の程度を表わす重要な値であり數多くの因子の影響を受ける。

(i) $(S)/[S]$ と鹽基度

$(S)/[S]$ と CaO/SiO_2 との関係を圖示すると第 3 圖



第 3 圖

の如くである。両者は $CaO/SiO_2 \approx 3.0$ 迄略々直線関係にあるが、それ以上では CaO/SiO_2 の増大に比例して $(S)/[S]$ の増加の割合が減少してゆく事が云える。即ち一般に鹽基度の増大は脱硫によい影響を及ぼすが或る一定値以上ではその効果は鹽基度の増大に比例しなくなる。尙、同圖に於いて直線の延長と横軸との交點が $CaO/SiO_2 \approx 1.86$ となりこの事は精鍊末期の鋼滓中の CaO は $2CaO \cdot SiO_2$ として存在する事を示唆するとも考えられる。第 3 圖に熔落時の二者の関係をも同時に示すが両者の相關関係は Mn 前の場合程でない事が判る。

(ii) $(S)/[S]$ と $[S]$ との関係

一戸氏の與えた $(S) = A[S]^{1-n}$ なる關係式を用いて Hn 前試料の $[S]$ 及び (S) を検討した結果幾分のバラツキはあるが上式の傾向が得られた。

(iii) $(S)/[S]$ と浴温との關係

測温は光高温計により行つた爲その値は信頼度が少く浴温の影響は検討出来なかつた。

(iv) $(S)/[S]$ と鋼滓の流動性

$(S)/[S]$ の値に最も影響を及ぼすのは鹽基度である故 $(S)/[S]$ に及ぼす鋼滓の流動性の影響は或範圍の鹽基度別に検討した。温度及び本流動性測定法による誤差の爲可成りのバラツキはあつたが流動性がよくなるに従い、 $(S)/[S]$ が増大する傾向が窺はれた。

V. 脱硫反應の理論的考察

(i) ガス相による脱硫反應

ガス相と熔銑又は鋼滓間の平衡に關しては第 1 報にて述べた如くである。

(ii) 鋼滓による脱硫反應

鋼浴と鋼滓間で行われる脱硫の過程を大別すると次の 3 段階に分けられる。即ち、①分配の法則により $[FeS] \rightarrow (FeS)$ なる移行により鋼浴中の硫黄が鋼滓中に移り、

②この鋼滓中の (FeS) が硫黄に對する親和力の強い鋼滓中の遊離成分と反應して安定なる硫化物に變り③鋼浴、鋼滓境界面近くに生成されたこの硫化物が鋼滓中に擴散し第 1 の段階の移行が更に進行し、かくして脱硫が進行する。上記の脱硫過程及び反應を本實驗の結果をもとに検討を行つた。

その結果 (FeO) が高い程脱硫が進む傾向が窺はれ平爐滓に於いては (FeO) が高くても脱硫は阻害されない事が推測された。又概して流動性のよい鋼滓は (FeO) が高い傾向を示した。流動性のよい事は上記の①及び③の段階を促進させる事を考えると平爐に於ける脱硫は主として [FeS]→(FeS) の移行により行われると云える様に思われる。

(40) 鹽基性平爐に於ける硫黄の舉動に就いて (III)

(S バランス, 脱硫に關する諸因子の統計的考察及び總括)

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
工學部 工 本 間 悦 郎

I. S バランス

第 1 表に S バランスの結果を示す。表中の (其の一) は廢ガス中の SO₂ の定量を行わなかつた 35 熔解に就き計算せるもの、平均であり (其の二) は SO₂ の定量を行つた 10 熔解に就いての平均である。従つて、(其の一) のガス相よりの硫黄量は推定値であり第 11 欄の計より第 2～第 6 欄までの和を差引いた値である。S バランスを検討するに先立つて我々の行つた鋼滓量算出法に就いて述べる。

(1) 鋼滓量の算出

我々は使用 CaO 量と鋼滓中の CaO% をもとに計算を行つた。即ち、前装入の石灰石中の CaO 量より出發して排滓の時は排出鋼滓の CaO 分析値 (或は排滓時に最も近い鋼滓試料の分析値) と排滓量 (目測) とより排出された CaO を順次差引き生石灰装入時は相當 CaO 量を加算し出鋼時の CaO 量を算出する。此の量と出鋼滓の CaO% とより出鋼時の鋼滓量を求めこれに排滓總量を加え鋼滓總量とした。爐修用ドロマイトは一熔解當り平均 4t 使用すると見做しそのうち 2t は熔落迄残りの 2t は熔落より出鋼迄の間に鋼滓中に入るとし、これら相當量の CaO をも加算した。

滓化硫黄量は出鋼滓中の硫黄量と各排滓により排出される硫黄量の總和との和を採つた。

(ii) S バランス

S バランス (其の二) はガス中の硫黄量をも實測した出來得る限り完全なバランスである。行方不明の S 量 (13) は平均 +0.082 であり、これは全硫黄の約 10% であり良好な結果とは言い難いのであるが硫黄總量の約 40% に相當する屑鐵中の硫黄量が正確に知れない事及び廢ガス分析の誤差により此の程度の誤差は止むを得ないと思われる。(其の一) と (其の二) のガス相よりの硫黄量 (7) を比較するに燃料により爐内に送り込まれる硫黄量 (12) に對する比率は夫々 18.8% 及び 16.9% であり大差はなく (其の一) の推定硫黄量も可成り近似的なものと思われる。

燃料中の硫黄量とガス相より熔相に入る硫黄量との關係を圖示すると第 1 圖の如くである。圖中の・は S バランス (其の二) よりの點である。圖中の直線と横軸との交點を求めると約 1.0kg/t であり現在の作業條件の下では約 0.9% S 以下の重油を使用すれば燃料による加硫は起らない事を示す。

鋼滓量と脱硫量との關係を検討した結果脱硫能のよい鋼滓でもその量が少くとも 20t 熔鋼の約 10% 以上な

第 1 表 S バランス

(1)	熔 相 に 入 る 硫 黄 量							製品中及び滓化硫黄量			(12) 燃料によ り爐内に 送り込ま れる 硫黄量	(13) 行方不 明硫黄 量	
	(2) 屑 鐵	(3) 熔 銑	(4) 石 灰 及 生 石 灰	(5) 鐵 鑛 石	(6) マ ン ガ 石	(7) ガ ス 相	(8) 計	(9) 鋼	(10) 滓 化	(11) 計			
其の一	kg/t %	0.359 37.3	0.177 18.4	0.022 2.2	0.052 5.4	0.014 1.5	0.338 35.2	0.962 100.0	0.45 47.3	0.507 52.7	0.962 100.0	1.79 —	—
其の二	kg/t %	0.309 34.7	0.178 20.2	0.018 2.0	0.117 13.1	0.022 2.5	0.247 27.7	0.891 100.0	0.41 50.6	0.396 49.4	0.809 100.0	1.46 —	0.082 —