

鹽基性平爐に於ける硫黄の挙動に就いて (I)

(爐内ガス中の硫黄の挙動に就いて)

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて發表)

村 田 巖*・前 田 元 三*・鶴 野 達 二**・本 間 悦 郎*

BEHAVIOR OF SULPHUR IN BASIC
OPEN HEARTH FURNACE (I)

(The behavior of sulphur in the furnace atmosphere)

Iwao Murata, Genzo Maeda, Tatsuji Uno, Dr. Eng. and Eturō Homma

Synopsis:

To study the behavior of sulphur in the furnace atmosphere the authors determined the quantity of SO_2 in the waste gas and calculated the amount of sulphur pickup from, or loss to, the furnace atmosphere. The amount of sulphur pickup during the charging period was the greatest as compared with that of melting period and appeared to be influenced widely by the sort and shape of the scrap being charged. Some theoretical investigation were made upon the equilibrium between sulphur in molten scrap and the furnace atmosphere using the known data.

During the melting and refining period the sulphur in the furnace atmosphere did not seem to have a direct influence upon the steel bath and also to be in equilibrium state with sulphur in slag.

I. 緒 言

脱硫に関する研究は古くより為されているがその殆んど凡てが平衡論的な或いは実験室的な研究であり實際の炉内に於ける硫黄の挙動の解明及びそれをもとにした脱硫の対策の検討という如き實際操業に即応した研究はその数が比較的少いのである。

近時平炉用燃料として硫黄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来た。最近我が國に於いては茂木、船木¹⁾、アメリカに於いては Brower & Larsen²⁾ 及び Robertson, Bacon & Jill³⁾ 等により此の問題に就いて報告が為されている。富士製鉄 K.K. 室蘭製鉄所に於いて一時製品中の硫黄が増加したとその原因を究明せんとして同所研究課、製鋼課と北海道大学工学部冶金教室鉄冶金研究室との共同でガス相をも含めた平炉内に於ける硫黄の挙動に就いて同所 150t 重油・コークスガス混焼式塩基性平炉に就いて種々のデータを採り検討を行つた。試験は前後 2 回約 50 溶解に就き行い後半の 15 溶解は炉内ガス中の硫黄の挙動の解明を目的に試験を進めた。

本報に於いては炉内ガス中の硫黄の挙動に就いて得た結果を報告する。

II. 實 施 要 項

炉内ガス中の硫黄の挙動は廢ガス中の SO_2 を定量することにより知ることが出来る。而して SO_2 実測値即ち実燃焼ガス中の SO_2 濃度はその時の過剰空気率 (μ) によつて異なる。即ち炉内に装入物の存在しない場合同一の重油及び C-gas を同一の混合比で燃焼させる場合でも μ が 1 より大きい時は廢ガス中の SO_2 はうすめられ 1 より小さい時はその逆である。それ故炉内に残留する硫黄量を知るには SO_2 と同時に CO_2 , O_2 , CO 及び H_2 を分析して μ を算出しそれにより SO_2 実測値を補正して炉に送り込まれる SO_2 理論値と比較せねばならない。その計算法は設楽氏の燃焼計算法に拠り、補正した SO_2 実測値を SO_2 換算値と称する。

平炉の廢ガス採取管として従来一般に使用されている冷却水を通じた鉄管は材質としての鉄それ自体と採取管内に凝縮する水分によりガス中の SO_2 が大部分吸収され SO_2 の捕集には適しない。近時平炉炉内ガス中の SO_2 定量に石英、磁製或いはアルミナ製の採取管を使用

* 富士製鉄 K.K. 室蘭製鉄所

** 富士製鉄 K.K. 廣畑製鉄所 工博

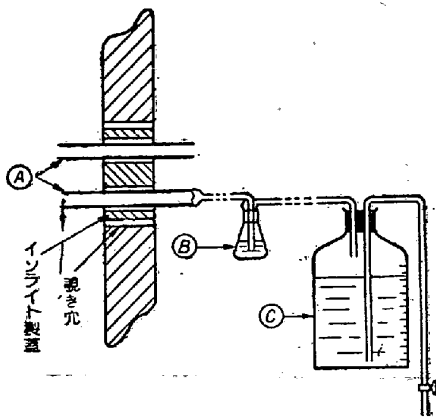


圖 1 圖

すべき事が報告)された。我々は不透明石英管を使用し廃ガス中の SO₂ を定量する事を得た。廃ガス採取の位置及び装置を第 1 図に示す。同図に於いて

- Ⓐ……径 10mm 長さ 500mm の不透明石英管
- Ⓑ……吸収液 0.5% H₂O₂ + CuCl₂ (0.0085g/l) 液約 10cc 添加, 全液量約 150cc
- Ⓒ……水溜め

1 分間 1~1.5l の速さにて水溜めの水を落しガスを吸収液中に導入する。採取量は 2l とした。これと同時に他の一つの採ガス管にて CO₂, O₂, H₂ 及び CO 分析用の試料を採る。前者の試料ガスを吸収せしめた後吸収液中に 1~2 分間空気をはげしく吹き込み液中の CO₂ を完全に追い出した後 1/100 N 苛性ソーダ液にて測定し SO₂ vol% を算出した。

作業記録は出来るだけ正確に採る様に努め鋼浴、鋼滓の試料は原則として熔落時、Mn 前後、鉄鉍石後、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、鋼浴に就いては C, Mn, P 及び S を、鋼滓

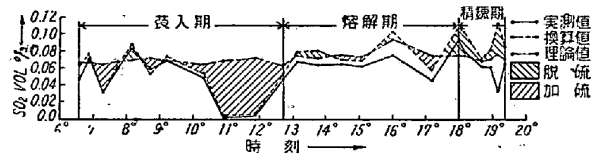
は完全分析或いは CaO, SiO₂ 及び S のみの分析を行った。

III. 白 試 験

各熔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った。その結果 SO₂ 換算値と SO₂ 理論値は平均 0.010% SO₂ の誤差で一致し略々満足すべき結果を得た。

IV. 爐内 残 留 硫 黃

炉内に残留する硫黃量は SO₂ 理論値 SO₂ と換算値との差より知ることが出来る。我々は装入開始より出鋼迄約 20~30 回廃ガス中の SO₂ を定量し炉内残留硫黃に就いて検討を行った。第 2 図に一例を示すが一熔解を通じて廃ガス中の SO₂ の変動は多い。従つて炉内残留硫黃量の



第 2 圖

変動も多いようである。図中の実線、破線及び鎖線は夫々 SO₂ 実測値、換算値及び理論値を示し斜線(左方向)の面積が炉内に残留する硫黃量に比例する。但し換算値が理論値を超える場合は装入物から硫黃が逆にガス中に逃げてゆく場合であり図中では逆方向の斜線で表わす。廃ガス中の SO₂ の変動は各熔解毎に可成り異なるが総じて前装入期が最も変動多く熔解期には熔落ち迄徐々に増加し精錬期に入ると又変動が多くなる傾向にある。

第 1 表に装入、熔解及び精錬期別に算出した残留硫黃量の絶対量、入気中の硫黃量に対する残留硫黃量の比率

第 1 表

溶 解 番 號	燃料よりガス相に入る硫黃量								入気中の 總硫黃量 (kg)
	前装入始→後装入		後装入→熔 落		熔 落→出 鋼		計		
	絶體量 (kg)	入気中硫黃 氣に對する 比率 (%)	絶體量 (kg)	入気中硫黃 量に對する 比率 (%)	絶體量 (kg)	入気中硫黃 量に對する 比率 (%)	絶體量 (kg)	入気中硫黃 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
6116	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	12.73	15.45	4.38	16.09	42.50	16.26	267.03

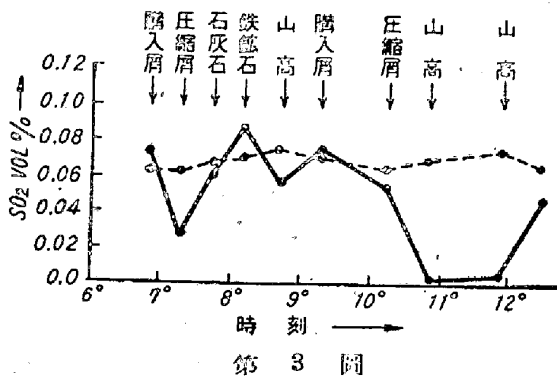
等を示す。同表の平均値より装入期に於いては残留硫黄の絶体量、比率がともに最も大きいことが分る。

燃料により炉内に送り込まれる単位時間当りの硫黄量と単位時間に炉内に残留する硫黄量との関係を求め此等が直線的にあると見做して検討を行つた結果当所の操業条件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. 装入溶解及び精錬期別のガス中硫黄の動學

(1) 装入期

装入期には屑鉄が長時間直接焔に曝されるので燃料中の硫黄の影響を最も受けるであらう事は容易に予測され又この事は最近報告されている二、三の研究の一致せる結論である。装入期に於いては炉内に残留する硫黄量の多寡よりもその残留硫黄が直接鉄中に入り鋼浴のひいては製品に硫黄量に大きな影響を及ぼすという点に重大な意義がある。



第 3 圖

第 3 圖に装入期に於ける脱ガス中の SO₂ の変化の一例を詳細に示す。同圖により判る如く装入物の種類、形状等により SO₂ 実測値及び換算値が大きく変動する。SO₂ 理論値は装入期を通じて殆んど一定故 SO₂ 換算値の変動は即ち残留硫黄量の変動に相当する。以下装入物の種類及び形状と残留硫黄量との関係を検討して見よう。残留硫黄量は総て入気中の硫黄量に対する残留量の % 即ち $\frac{SO_2(理) - SO_2(換)}{SO_2(理)} \times 100$ で表わした。

(1) 装入物の種類

(a) 石灰石

7 例に就いては 3.5~50.0%, 平均 24.6%

(b) 鉄鉱石

9 例に就いては -56.1~2.0% で 1 例を除いては総て負の値であり平均 -20.0% であつて鉄鉱石装入時は見掛け上は常に脱硫されている。これは鉄鉱石が SO₂ を吸収し難い Fe₂O₃ であるのと鉄石中の硫黄 (約

0.140% の燃焼によるものと思われる。

(c) 購入屑

15 例に就いては -85.6~76.0%, 平均 -0.7% であつた。

(d) 圧縮屑

11 例に就いては 22.0~100.0%, 平均 55.4% であり圧縮屑が非常に SO₂ を吸収し易い事が明らかになつた。これは、①圧縮屑が比較的多孔質である事、②炉内に装入された後でも四角形のブロック (約 50cm 立方) が崩れず直接焔が突き当たる時間が長い事及び③薄物が多いため表面が直ちに FeO として熔融し後述の理由により SO₂ を吸収し易くなる等の理由によるものと思われる。

(e) 装入物の形状

残留硫黄の変動に影響あると思われるもう一つの条件として装入物の炉内に於ける形状を挙げる事が出来る。即ち装入初期の装入物が炉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為し (所謂 "山高") 焔がその山にまともに突き当たる場合とでは後者の場合の方が多量の SO₂ が吸収される事は予測出来る。本試験に於いても山高の時期に脱ガス中の SO₂ が少くなる傾向が顕著に現われた (第 3 圖参照)。山高の場合の残留硫黄% を 18 例に就いて見ると 0.3~100.0%, 平均 53.8% であつた。この事より前装入中は出来る限り装入物が大きな山高の状態になるのを避け又山高の期間をなるべく短くする様注意すべき事が言える。

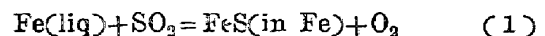
(2) 装入期に於けるガス相による加硫、脱硫の理論的考察

(1) 熔鉄中の硫黄とガス相間の平衡に就いて

ガス相による熔鉄の加硫又は脱硫は CO₂-H₂O-O₂-CO-H₂ 混合ガスと熔鉄中の硫黄との間の平衡関係により決定される。これらの反応は複雑なものでありガス中の SO₂ と熔鉄中の [S] の関係を単に $p_{SO_2}/[S] \cdot p_{O_2}$ の比によつてのみ決定することは出来ない。

此等の反応を三つに分けて考える。即ち O₂-SO₂ 系と [S], CO₂-CO-SO₂-COS 系と [S] 及び H₂O-H₂-SO₂-H₂S 系と [S] の諸平衡である。

先ず O₂-SO₂ と [S] との間には次の二反応が考えられる。



(1), (2) の平衡定数をそれぞれ K₁, K₂ とすると SO₂ はそれぞれ K₁ 或いは K₂ 及び [S], p_{O₂} の函数

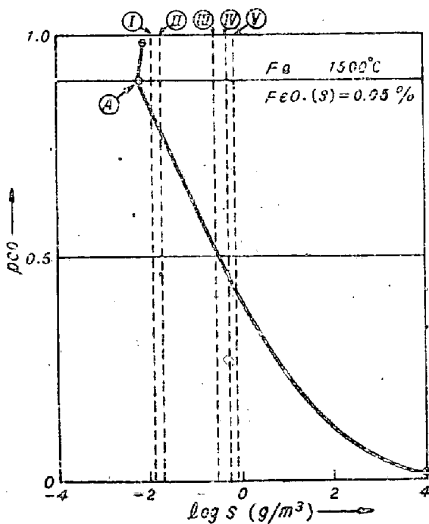
として表わされる。K₁, K₂ の値は既知のデータより算出来る。そこで p_{O₂} = 0.01, [S] = 0.05% として 1500°C に於ける p_{SO₂(1)} 及び p_{SO₂(2)} を算出する。

$$p_{SO_2(1)} = 2.45 \quad p_{SO_2(2)} = 6167$$

となる。即ち炉内ガス中に遊離の酸素が僅かでもあれば鉄中の硫黄は殆んど SO₂ となるべきである。然るに本試験の前装入中の SO₂ 実測値は μ > 1 の場合でも上の値よりも遙かに小さい。これはより酸化し易い他元素の存在のため熔鉄中の硫黄に接するガス中の p_{O₂} は実際は非常に小さくなっているためと考えられる。

μ = 1 及び μ < 0 の場合、即ち遊離酸素の存在しない場合は熔鉄中の硫黄と平衡しているガス相としては CO₂-CO-SO₂-COS 及び H₂O-H₂-SO₂-H₂S の混合ガス相を考えるべきである。CO₂-CO-SO₂-COS 系に就いては鶴野、本間により又 H₂O-H₂-SO₂-H₂S 系については鶴野³⁾ により検討され報告されている。次にこれらのデータをもとに本試験の結果を検討して見よう。

先ず CO₂-CO 系に就いて 1500°C, [S] = 0.05% に於ける p_{CO} (p_{CO} + p_{CO₂} = 1) の任意の値に対する p_{SO₂}, p_{COS} を算出しそれらを S(g/m³) に換算し log S(g/m³) と p_{CO} (p_{CO} + p_{CO₂} = 1) との関係を図示すると第 4 図の如くである。H₂O-H₂ 系に就いても同様の関係を求める事が出来る。



第 4 図

次に本試験の結果を第 4 図に就いて考察して見よう。

熔鉄上で生成された COS 又は H₂S 等は廢ガス中にはすべて SO₂ に酸化されて排出されるものと見做し SO₂ 実測値を S(g/m³) に換算する。μ = 1 の時は炉内雰囲気は CO₂, H₂O の酸化性雰囲気であり μ がより小さくなるにつれ CO₂/CO 及び H₂O/H₂ の比が小さくなる。

本試験の SO₂ 実測値のうちから μ < 1 の時の値を第 2 表に示す如く (I)~(V) の 5 つに分けて考えた。即ち (I) は SO₂ が 0% となつた時これを分析による限界以下の SO₂% と見做し 0% = 0.0010% と仮定したものの、(II) は SO₂ 実測値中最小の値を示したものの (III) は μ < 0.9 の時の平均値、(IV) は μ = 0.9~0.95 の時

第 2 表

No.	SO ₂ 実測値 vol%	log S(g/m ³)	廢ガス分析値 vol%				μ
			CO ₂	O ₂	CO	H ₂	
I	0.0010	-1.92	8.8	0.9	4.4	4.9	< 0.9
II	0.0016	-1.70	10.5	1.0	2.4	3.4	
III	0.0232	-0.50	10.5	0.6	3.8	3.5	
IV	0.0347	-0.28	10.6	0.6	2.4	2.4	0.9 ~ 0.95
V	0.0425	-0.20	11.8	0.7	1.3	1.5	0.96 ~ 1.00

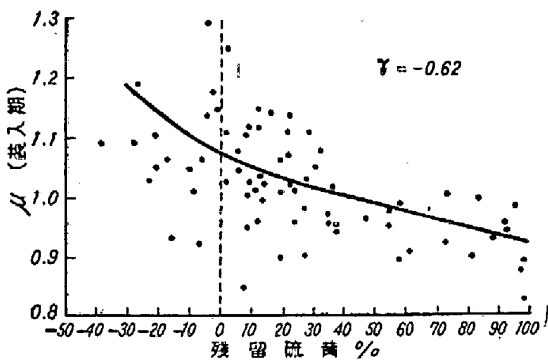
は μ = 0.96~1.00 の時の平均値である。

さて、実際の炉内は CO₂-CO-H₂O-H₂ 系と [S] との間の平衡であり上記の CO₂-CO 系のみ結果をそのまま当てはめるわけにはゆかないのであるが CO₂, CO, H₂O 及び H₂ の間には水性ガス反応により常に一定の平衡が保たれているべきであるから CO₂-CO 系のみ就いてもそれ程の誤りはない。廢ガス中の CO₂/CO に相当する S(g/m³) を第 4 図より見ると log S(g/m³) = 2.0 となり実測の S(g/m³) より遙かに大きい。即ち第 4 図上に第 2 表の (I), (II)~(V) に相当する log S (g/m³) を示すと点線の如くであり何れも log S は負の値となる。このように廢ガス中の CO₂/CO より推測した S(g/m³) と実測の SO₂% より換算した S(g/m³) とが異なるのは熔鉄中の硫黄に実際に反応するガス中の p_{CO₂} は廢ガス中のそれより遙かに小さいためと思われこれは焔の当る表面では常に Fe(liq) + CO₂ = FeO(liq) + CO なる反応が進行し p_{CO₂} は第 4 図の Fe-FeO 共存点 (A) に相当する値に近づくとして減少すると考えられる。従つてガス中の硫黄も A 点に相当する値に近づくとして加硫が進み廢ガス中の SO₂ が低い値を示すものと考えられる。

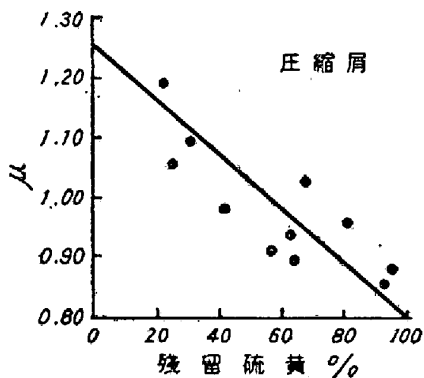
(ロ) 過剰空気率 μ の影響

前項にて明らかな如く炉内雰囲気酸が酸化性である程ガス相中に多量の硫黄が存在し得る。換言すれば脱硫され易くなる。此処に μ は炉内雰囲気の酸化性の程度を表わす尺度であり μ が大きい程炉内残留硫黄が少くなる事が予測出来る。両者の関係を図示すると第 5 図の如くであり明らかに相関関係が認められ直線的関係にあると仮定して相関係数 r を求めると r = -0.62 であり α (有

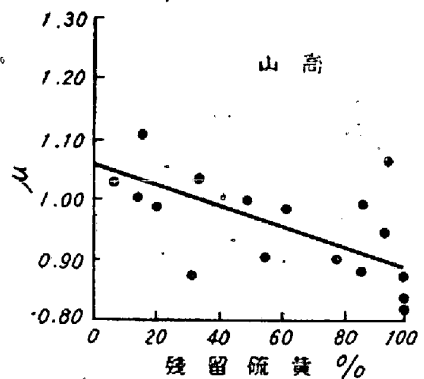
意水準) = 0.05 にて有意である。同図より μ が少くとも 1.1 以上あるのが加硫を避ける意味では適當の様に思われる。次にこれらの点のうちから圧縮層装入時及び



第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖

山高の時期中の点のみを抜き出しそれぞれ図示すると第 6 及び 7 圖の如くであり両方の場合とも μ と残留硫黄の關係が顯著である。

以上の如く μ はガスによる加硫又は脱硫を支配する重要な因子の一つであり特に圧縮層装入時及び山高の時期等装入物がまともに焰を受ける時はその影響が著しい。

(3) 熔解期

熔銑装入後は装入物の山はかくれガス相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は加硫されないが第 1 表より知れる如く脱留硫黄は装入期に次

いで多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。

(4) 精鍊期

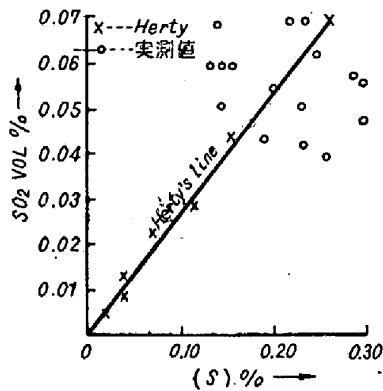
精鍊期に於いては炉内残留硫黄のほかに炉内ガス中の SO_2 と鋼滓、鋼浴間の平衡關係を検討した。

(イ) 炉内残留硫黄量

第 1 表より判る様に精鍊期は概して時間的に短い事も原因して炉内に残留する硫黄量は少ない。残留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ずガス中の硫黄は直接には鋼浴の脱硫に影響しないように思われる。

(ロ) ガス相中の SO_2 と鋼滓との平衡

Herty によれば鋼滓中の (S) と炉内ガス中の SO_2 vol% とは第 8 圖の如く直線的關係にあり $SO_2 \text{ vol\%} / (S) = 0.27$ なる式を提出している。而して本試験に於ける Mn 前の $SO_2 \text{ vol\%}$ と (S) との關係は同図に示す



第 8 圖

如くであり Herty の結果とは一致せず両者の間には何等判然たる關係は見出されなかつた。

次にガス相中の SO_2 と鋼滓間の反応として次式を考え $2CaO + 2SO_2 \rightleftharpoons 2CaS + 3O_2$ 此式の平衡恒数、 $K = p_{O_2} \cdot (CaS)^2 / p_{SO_2}^2 \cdot (CaO)^2$ を既知のデータより算出し此の計算値と Mn 前試料の (CaO), (CaS), p_{O_2} 及び p_{SO_2} の実測値より求めた K の実測値とを比較した処両者の値は非常に異なる事が判つた。

此等の事実から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相と鋼滓間の反応が上記の反応の様な単純なものでなく複雑なものであるように思われこれら点の點については本試験に於いては明らかにする事は出来得なかつた。

VI. 結 言

150t 重油・コークスガス混焼式塩基性平炉に於ける硫黄の挙動に就いての研究の第1報として本報に於いては炉内ガス中の硫黄の挙動に就いて得た結果を報告した。我々は廃ガス中の SO₂ を定量して炉内残留硫黄量を求めたが装入、熔解及び精錬各期のうち装入期に於ける炉内残留硫黄量が最も多く又装入期のうちでも装入物の種類、形状により残留量が著しく異なる事が判つた。装入期に於ける熔鉄中の硫黄とガス相間の平衡に就いて既知のデータより検討、考察を加えた。

熔解、精錬期に於いてはガス相中の硫黄は直接には鋼浴に影響なく又ガス相と鋼滓とは平衡から可成り離れた

状態にあるように思われた。(昭和 28 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) 茂木, 船木, 小倉: 昭和 28 年 10 月 鐵鋼協會第 41 回講演大會にて發表
- 2) Brower & Larsen: J. of Mets. Dec. (1951), 1163
- 3) Robertson, Bacon & Jill: J. of Mets. Nov. (1951), 1031
- 4) 鶴野, 本間: 北海道大學工學部紀要, 第 9 冊, 第 2 號
- 5) 鶴野: 北海道大學工學部紀要, 第 9 冊, 第 1 號

熔融スラッグの電氣化學的研究 (I)

(二元系スラッグの起電力測定)

(昭和 25 年及昭和 27 年本會春期講演大會にて講演)

坂 上 六 郎*

ELECTROCHEMICAL STUDY ON MOLTEN SLAGS (I)

Rokuro Sakagami

Synopsis:

Up to this time, the potential measurement of molten slags was scarcely performed in comparison with that of the viscosity and electrical conductivity. In this paper, the author measured potentials in the binary systems K₂O, Na₂O, BaO, CaO-SiO₂ making use of the C-SiC electrode couple with the object of determination of activities of the constituents. As the result, it was clear that the systems K₂O, Na₂O-SiO₂; BaO-SiO₂; CaO-SiO₂ had some characteristics both in the magnitude and polarity of potential. This fact was due to the substantial difference in the construction of these systems.

Moreover, the next relations were proved to be established between the activities a_{SiO_2} , a_{CaO} of these slags and potentials,

$$E - E_0 = mRT/nF \cdot \ln a_{SiO_2} \quad \& \quad E' - E'_0 = m'RT/n'F \cdot \ln a_{CaO}$$

where E , E' : measured e.m.f., E_0 , E'_0 : standard e.m.f., m , m' : molar numbers of constituents,

n , n' : numbers of electron, R : gas constant, T : absolute temperature, F : Faraday's constant.

The author suggested that a_{SiO_2} or a_{CaO} could be derived from the measurement of the decomposition voltages and this potential values.

I. 緒 言

熔融スラッグの構成成分の活量を知る事は、スラッグ—メタル反応を正しく理解して行く上に欠く事の出来ない事であるが、同時に粘性とが電導度と云つた物性と同様

にこの値を詳細に知る事は、熔融スラッグの構造を正しく把握するためにも重要な役割を演ずる。従来製鉄乃至製鋼の理論は H. Schenck¹⁾, P. Herasymenko²⁾ 等に

* 日曹製鋼技術部研究課