

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)

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて發表)

村田 巖*・前田元三*・鵜野達二**・本間悦郎*

BEHAVIOR OF SULPHUR IN BASIC OPEN HEARTH FURNACES (II)

(The behavior of sulphur in the molten phase)

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

Synopsis:

In this report the behavior of sulphur in the molten phase was studied.

The amount of sulphur which transferred to slag from steel bath during melting period seemed somewhat to be influenced by the basicity of slag at the earlier period of melting period and at "melt down". Some investigations were made upon the influence of sulphur in iron ore or lime, the fluidity of slag and the "slag off" on the behavior of sulphur in steel bath during refining period.

The fluidity of slag seemed to have a decided influence on the change of sulphur pct. in steel bath.

The change of sulphur pct. in the ladle was studied. The relation between sulphur partition $(S)/[S]$ and the basicity, and besides between $[S]$ and the fluidity of slag was studied.

The desulphurization action in the open hearth furnace seemed to proceed mainly by sulphur transfer between slag and bath or diffusion of sulphur in slag rather than by desulphurization reaction.

I. 緒 言

第 1 報に於いては炉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。

II. 實 施 要 項

試料は約 50 熔解に就いて採り実施要項は排ガス中の SO_2 の定量を除いては第 1 報と同様である。但し約 15 熔解に就き鋼滓の流動性の測定を行い又熔解期中の硫黄の舉動を検討する為約 15 熔解に就いて熔解期中にて試料を採つた。

III. 硫 黄 源

鋼中の硫黄の源は屑鉄、熔鉄、鉄鉱石、生石灰及び燃料中の硫黄である。第 1 表に此等により炉内に持ち込まれる良塊トン当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 鉄	0.309	14.7
熔 鉄	0.178	8.5
鉄 鉱 石	0.117	5.6
生 灰 石	0.018	0.8
燃 灰 料	1.460	70.4

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

熔鉄: 熔鉄中の硫黄量は 0.030%, ないしは多い時には 0.08% にも及ぶ。

鉄鉱石・マンガン鉄石、生石灰等: これらの酸化剤、媒熔剤及び Fe-Mn 等の脱酸剤中の硫黄量は第 2 表に示す如くであり此等より入る硫黄量はその時々々の作業条件

* 富士製鐵室蘭製鐵所

** 同廣畑製鐵所。工博

第 2 表

品名	銘柄	S%	品名	銘柄	S%
鐵 鐵 石	ツング	0.134	石 灰 石	大 船 渡	0.006
〃	ユラ	0.014	生 石 灰		0.100
〃	ラ ッ	0.375	螢		Tr
マンガン	永 豊	0.179	フ エ		
鐵 石	上 國	1.440	マンガン		0.022

により異なるが全装入物中の硫黄量に対する比率は10.0%から時には40.0%にも及びその影響は見逃し難い。又注意すべきは生石灰中の硫黄は0.01%より時には0.20%にも及び生石灰装入による塩基度増大の脱硫的効果が阻害されるおそれもある事である。

燃料：燃料により炉内に持ち込まれる硫黄量は第1表にても判る様に他の装入物中の硫黄量を遙かに凌駕している。大部分は排ガス中に逃げてゆくのであるがその熔相の硫黄量に及ぼす影響は大きい。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%でありワークスガス中の硫黄量は1.4~2.5g/m³であった。

IV. 装入期に於ける硫黄の挙動

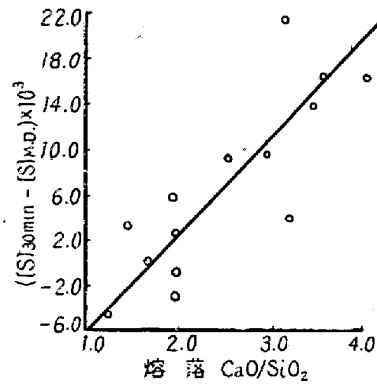
装入期の硫黄の挙動として重要なのは燃料中の硫黄の挙動でありこの事に関しては第1報にて述べた如くである。

V. 熔解期に於ける硫黄の挙動

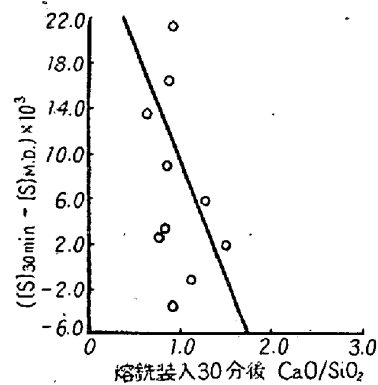
熔解期は未だ屑鉄が残って居り鋼浴も鋼滓も一樣でなくそれらの分析値も信頼度が少いのであるが約15熔解に就き熔銃装入後30分から熔落まで一時間置きに試料をとり[S], (S), CaO及びSiO₂の分析を行った。

熔銃装入後30分の鋼浴の硫黄% ([S]_{30min})と熔落時の鋼浴の硫黄% ([S]_{M.P.})との差、即ち[S]_{30min} - ([S]_{M.P.})の値を熔解期中に鋼滓により脱硫された量に比例すると仮定しこの値と熔落CaO/SiO₂及び熔銃装入後30分のCaO/SiO₂との関係を図示するとそれぞれ第1及び第2図の如くである。此等の図より熔落CaO/SiO₂の高い程又熔銃装入後30分のCaO/SiO₂の低い程熔解期中の脱硫量が多くなる傾向が知れる。そこで熔解期の初期に必ず排滓を行ふ事を思い合わせると此等の傾向は興味ある事である。即ち、熔解期初期にSiO₂の多い時に排滓を行えば熔落の塩基度は増し脱硫も促進されると考えられる。

VI. 精鍊期に於ける硫黄の挙動



第 1 図



第 2 図

精鍊期に於ける鋼浴、鋼滓中の硫黄の動きは各熔解によりまちまちであるが一般に前半では[S]の変動多く後半では浴温の上昇、塩基度の増加とともに徐々に下つてゆく。この変動の原因となる諸因子として次のものが考えられる。即ち、追加鉄鉱石及び生石灰中の硫黄、排滓、鋼滓の流動性等である。

(1) 精鍊期前半の[S]の変動

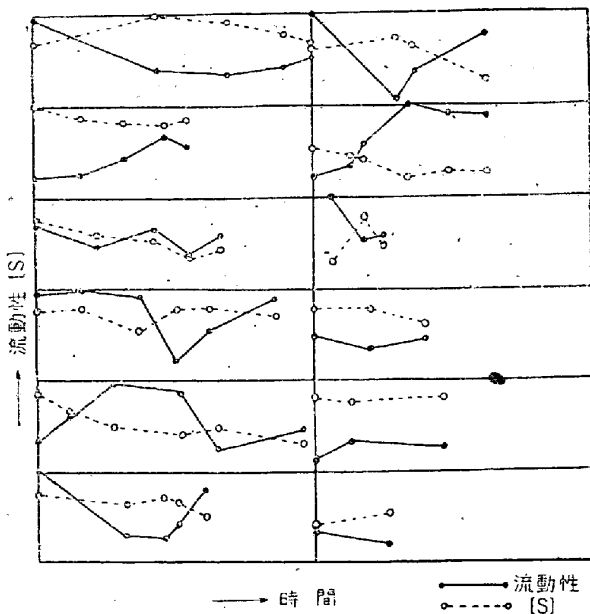
(イ) 追加鉄鉱石及び生石灰中の硫黄の影響

鉄鉱石及び生石灰中の硫黄量は第2表に示した如くであり鉄鉱石(使用鉄石はツングン鉄石が大半を占めて居つたのでツングンの場合のみに就いて考える)及び生石灰1t中には夫々約1.3及び0.9kgの硫黄を含む。鉄鉱石、生石灰等装入前後の[S]の変動を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 x 10⁻³であり概して脱硫される傾向にあると言える。又鉄鉱石はその一回の装入量が多い程d[S]の値が増加する。併し此処に注目すべき事は鉄石或いは鉄石+生石灰それ自体の硫黄により熔相に入る硫黄量以上に鋼浴の[S]が増加する場合のある事である。因みに鉄石2t+生石灰1.8tの時熔相に入る硫黄量は約4.4kg、[S]に換算すれば0.002%である。而して実際にはd[S]が0.005から0.010%に及ぶ事

がある。この事は鉍石等により熔相に持ち込まれる以上に鋼滓より鋼浴へ多量の硫黄が移行した事を示す。この原因としては鋼滓の流動性が悪くなる事、生石灰中の硫黄分が時には多い事及び鋼滓中の (FeO) が一時的に増加する事等が考えられるがそのほかに次の事も一応考慮されるべきである。即ち同一の鋼浴内でも表面に近い部分と炉底に近い部分との間には [S] の濃度勾配があり分析値は表面に近い [S] の値である。そこで鉄鉍石装入による激しい沸騰の爲鋼浴が攪拌され深部→表面への硫黄の拡散が促進されて濃度勾配が少くなりその結果が鉍石装入後の試料の分析値に現われて来るという解釈である。

(ロ) 鋼滓の流動性の影響

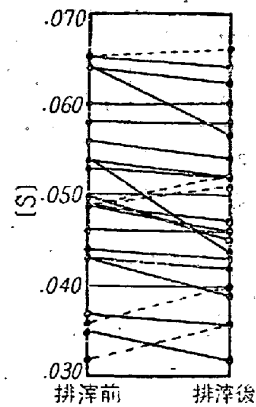
鋼滓の流動性の測定には学振型熔滓流動性測定器を用い測定に当り装入時間等は厳密に考慮せず又各点とも唯一回の測定値である為個々の熔解間の値を比較するには信頼がおけないが測定器の温度を毎回一定にする事に努め又一つの熔解の間は全一人になるべく同じ速さで注入せしめたので一熔解間の相対的な値は信頼出来る。[S] と鋼滓の流動性との関係を定性的に示すと第3図の如くであり、両者は可成り密接な関係にある事が知れる。



第 3 圖

(ハ) 排滓の影響

第4図に排滓のみによる [S] の変化の二、三例を示す。図中、排滓後に [S] が増加した場合は破線で示した。破線は5例しかなく排滓は脱硫によい影響を及ぼす事が判る。併し図中の18例の脱硫量の平均は 0.0025



第 4 圖

%[S] であり注目すべき程のものでない。

(ニ) 追加熔銑の影響

特殊な場合として軟熔解の際の追加熔銑による [S] の動きを検討した。熔銑装入の際に起る烈しい沸騰並びに熔銑中の炭素の硫黄の活動度に及ぼす影響より考えて興味ある事と我々も考えて居つたが幸いその様な機会に4回遭遇し検討する事を得た。その4例を仮りにA, B, C, DとするとA, Bの際は [S] は熔銑追加後可成り下つたがC, Dの際は却つて上昇して居り熔銑追加後は必ずしも [S] が下るとは限らない様に思われた。尤も熔落と出鋼前の [S] の差は 0.014~0.034, 平均 0.020% でありよい脱硫を示して居た。これだけのデータより検討するとA, BはC, Dより浴温高く、熔銑追加後も鋼滓の流動性よく又追加後の [C] も高く追加前の鋼滓中の [S] が低い。これらの事実より熔銑追加の際は浴温が高く鋼滓が硫黄を受け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なく結論を出す迄には至らなかつた。

(2) 精錬期後半の [S] の変動

精錬期後半は [S] の変動は少なく Mn 前迄は浴温の上昇、塩基度の増加と共に徐々に下つてゆく。我々は Fe-Mn 投入による [S] の変動と出鋼後の [S] の動きに就いて検討した。

(イ) Fe-Mn 投入による [S] の変動

Fe-Mn 投入の [S] に及ぼす影響は 41 例に就いて見ると 35 例は [S] が不変か減少して居りその平均は 0.004% であつた。これは [Mn] の増加と浴温の急激な上昇により脱硫が促進される為と思われる。[S] の減少量と Fe-Mn 使用量との間には判然たる関係は見出されなかつた。

(ロ) 出鋼後の [S] の変化

a. 一鍋 [S] と二鍋 [S] に就いて

当平炉の出鋼には 90t 取鍋二つを使用して居り一回目の取鍋よりの造塊試料の $[S]$ を $[S]_{pit(1)}$ とし二回目の取鍋のそれを $[S]_{pit(2)}$ とすると通常 $[S]_{pit(1)}$ の方が高い値を示す。49 例に就いて検討すると

$[S]_{pit(1)} > [S]_{pit(2)}$... 21 例でその差の平均 0.0028%

$[S]_{pit(1)} = [S]_{pit(2)}$... 13 例

$[S]_{pit(1)} < [S]_{pit(2)}$... 15 例でその差の平均 0.0022% であり $[S]_{pit(1)}$ が高い例が一番多い結果となつている。この理由としては当炉の出鋼口が炉底にある事を考へて鋼浴中の硫黄の濃度勾配の為と考へる事が出来るが結論を下す迄には至らなかつた。

b) 出鋼時の $[S]_{Tap}$ と $[S]_{pit(2)}$ に就いて

$[S]_{Tap}$ と $[S]_{pit(1)}$ 或いは $[S]_{pit(2)}$ の値は通常異なる。即ち出鋼後取鍋にて鋼中の $[S]$ が変動するものと思われる。この現象を 47 例に就いて検討した。造塊の $[S]$ としては $[S]_{pit(2)}$ を考へる。

$[S]_{pit(2)} > [S]_{Tap}$... 29 例でその差の平均 0.0053%

$[S]_{pit(2)} = [S]_{Tap}$... 2 例

$[S]_{pit(2)} < [S]_{Tap}$... 16 例でその差の平均 0.0033% であり鋼浴中の $[S]$ は出鋼後増加する例が最も多くその増加量の平均も大きい。この原因を検討せる結果二つの事実が明かになつた。即ち、① Fe-Si にて取鍋脱酸を行つた場合は殆んど例外なく $[S]_{pit(2)}$ が増加して居り 11 例に就いては増加量の平均は 0.0074% であつた。② $[S]_{pit(2)} > [S]_{Tap}$ の際の出鋼滓の塩基度の平均が 2.80 であつたのに対し $[S]_{pit(2)} < [S]_{Tap}$ の際のそれは 3.11 であつた。此等の事は出鋼滓の塩基度が小さい程取鍋中で復硫が促進される事を示すものと考えられる。因みに最近の報告りに取鍋脱酸に Fe-Si の代りに Ca-Si を使用した処出鋼から鑄込み迄の間に $[S]$ が 0.002~0.004% 程減少した例がある。

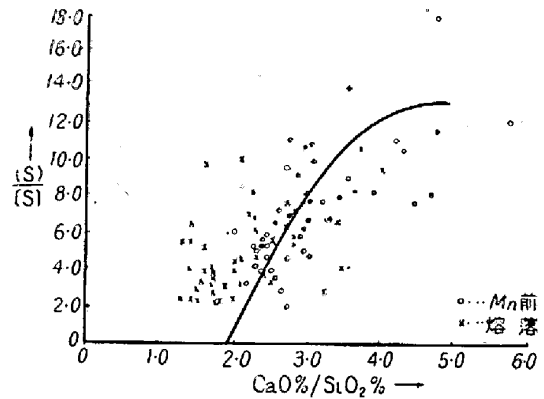
VII. (S)/[S] に就いて

鋼の脱硫を論ずる際に鋼浴、鋼滓間の硫黄の分配率即ち $(S)/[S]$ は脱硫の程度を表わす重要な値である。 $(S)/[S]$ の値は浴温、鋼滓中の諸成分、鋼滓の流動性等数多くの因子により影響を受ける。

(1) $(S)/[S]$ と塩基度

塩基度の表示法には簡単な CaO/SiO_2 から W. L. Kerlie による複雑な $(CaO\% + 0.39MnO\%)/(0.93SiO_2\% + 1.18P_2O_5\% + 0.91Al_2O_3\%) (= \beta)$ 等種々用いられて居る。本試験の Mn 前試料に就いて $(S)/[S]$ と CaO/SiO_2 及び β との関係を図示比較した処大した相違はなく CaO/SiO_2 を塩基度の尺度として用いるも

$(S)/[S]$ との関係を見るには充分であると思われる。第 5 図に $(S)/[S]$ と CaO/SiO_2 との関係を図示する

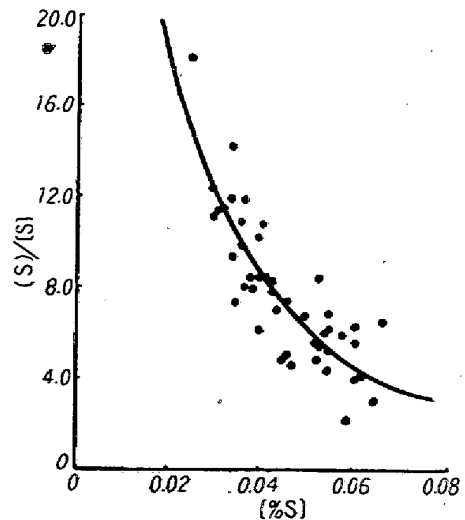


第 5 圖

が同図にて明らかな如く両者は $CaO/SiO_2 \approx 3.0$ 迄は直線的関係にあるが CaO/SiO_2 がそれ以上になると CaO/SiO_2 の増大に比例しては $(S)/[S]$ が増加しなくなる事が言える。即ち一般に塩基度の増大は脱硫により影響を及ぼすが或一定値以上ではその効果は塩基度の増大に比例しなくなる。これは塩基度が高過ぎると鋼滓の粘性が増大するためと思われる。以上は Mn 前試料に就いての両者の関係であるが第 5 図に熔落時の二者の関係をプロットした。同図にて判る様に熔落時は $(S)/[S]$ も CaO/SiO_2 も値が低く又両者の相関関係も Mn 前の場合程ではない。これは此の時期には鋼滓成分が均一でなく鋼滓と鋼浴との間の平衡も Mn 前程確立されていない為と思われる。

(2) $(S)/[S]$ と $[S]$ との関係

戸氏によれば Mn 前の取つた鋼滓と鋼浴との硫黄の関係は次の如く統計的に表わし得る。



第 6 圖

$$(S) = A[S]^{1-n} \quad (A, n: \text{常数})$$

これを變形すれば $(S)/[S] = A[S]^{-n}$ となり $(S)/[S]$ と $[S]$ とは双曲線的関係にある事を示す。本試験の Mn 前試料に就きこの関係を検討せる結果第 6 図の如くなり可成りのバラツキはあるが上記の関係式の傾向が窺われる。

(3) $(S)/[S]$ と浴温との関係

測温は光高温計によつた為その値は信頼度が少く浴温の影響は検討出来なかつた。

(4) $(S)/[S]$ と鋼滓の流動性との関係

$(S)/[S]$ の値に最も影響を及ぼすのは塩基度である故 $(S)/[S]$ に及ぼす鋼滓の流動性の影響を一定の範囲の塩基度に層別して検討した。温度及び測定法による誤差の為可成りのバラツキはあるが流動性がよくなるに従い $(S)/[S]$ が増大する傾向が窺われた。

VIII. 脱硫反應の理論的考察

平炉に於ける脱硫反應を大別するとガス相と鋼滓による脱硫反應である。

(1) ガス相による脱硫反應

ガス相と熔鉄又は鋼滓間の平衡に関しては第 1 報に於いて述べた如くである。

(2) 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三段階に分けられる。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この鋼滓中に入る (FeS) が硫黄に対する親和力の強い鋼滓中の遊離成分と反応して安定なる硫化物に変わり、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払散して第一段階の移行が更に進行しかくして鋼浴の脱硫が進行するのである。三者は互いに密接に関係し合い鋼滓による鋼浴の脱硫を論ずる際はこれらの一つ一つを切り離しては考えられないのである。

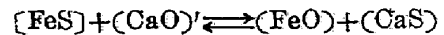
上記の脱硫過程を本試験の結果より検討した。

(イ) $[FeS] \rightarrow (FeS)$

$[FeS] \rightarrow (FeS)$ の移行を促進させる条件として鋼浴、鋼滓間の境界面積が大きい事及び鋼滓の流動性のよい事等が挙げられる。本試験に於いて熔鉄を追加せる際に時として良好な脱硫が行われるのは追加時の烈しい沸騰により鋼浴、鋼滓間の境界面積が大きくなる事がその原因の一つとして考えられ又一方、鋼滓の流動性の変化と鋼浴の $[S]$ の変化とが密接な関係をもっている事は前述の如くである。

(ロ) 鋼滓中に於ける脱硫反應

塩基性平炉に於ける脱硫反應としては一般に次式の反應が考えられている。



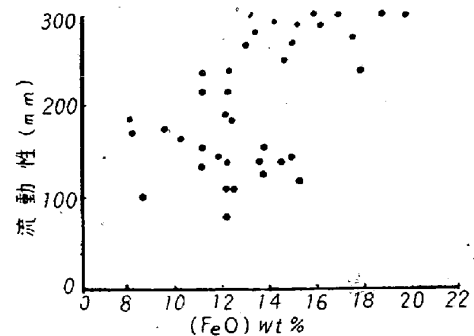
但し $(CaO)'$ は鋼滓中の遊離の CaO

上式によれば一定温度では $(CaO)'$ が一定なれば (FeO) の増加と共に $(S)/[S]$ は減少すべきである。そこで塩基度は $(CaO)'$ の値の尺度と見られるので $(CaO)'$ の代りに塩基度を考え、塩基度の一定範囲別に $(S)/[S]$ と (FeO) との関係を検討した。その結果両者の間には上述の予想される関係は見出されず塩基度の高い範囲では寧ろ反対の傾向が窺われた。而して塩基度と $(S)/[S]$ とは前述の如く可成り高度の相関関係にある。この事実は (FeO) の濃度が当然上記の反應の平衡に関係あるべき事から考えて不可解である。而して後述する如く (FeO) の高い程鋼滓の流動性が良好になるという結果を得た。そこで平炉滓の如く (FeO) の高い時は上記の反應より考えた (FeO) の影響よりも (FeO) の増加により流動性がよくなるという影響の方が強く予想とは反対の結果が現われたとも解釈出来る様に思われる。

(ハ) 鋼滓中の硫黄の払散

鋼浴、鋼滓の境界面近くに生成された硫化物が出来る丈け速やかに鋼滓中に払散してゆく事が鋼浴の脱硫にとり欠くべからざる事である。この払散に最も影響を及ぼすのは温度及び鋼滓の流動性である。流動性のよい事が脱硫に良い影響を及ぼす事は前に定性的に立証したところであり流動性は温度並びに鋼滓成分に支配される。浴温は既述の如く本試験に於ける測定法では正確を期し難く検討すべくもなかつた。次に鋼滓成分と流動性との関係を検討して見よう。

第 3 表に流動性の範囲別に鋼滓の平均成分を示す。此の表によれば鋼滓の流動性に最も影響を及ぼす成分は (FeO) の如く思われる。そこで $(FeO)wt\%$ と流動性との関係を示すと第 7 図の如くであり可成りのバラツキ



第 7 圖

第 3 表

流動性 (mm)	例數	FeO wt%	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	S	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	(S)/[S]	CaO/SiO ₂	°C
= > 300	6	17.54	5.2	5.1	14.81	37.79	6.3	.330	3.19	2.59	7.5	2.5	1629
250~299	13	13.83	3.2	5.4	16.71	40.96	7.3	.297	3.30	3.40	6.5	2.4	1628
150~249	25	12.79	3.1	5.2	15.35	42.54	7.2	.359	3.30	3.17	7.4	2.7	1631
0~149	19	12.63	3.2	5.4	16.60	42.00	7.1	.288	4.11	3.07	5.1	2.5	1628

はあるが、(FeO)が増加するにつれて流動性が良くなる傾向が窺われる。猶、本試験に用いた流動性測定器は測定可能な最高値が300mmであり300mmを超えて孔から溢出した例も数回あつた事を考慮に入れると上述の傾向が同図に見るより明瞭になる事が考えられる。

以上の鋼滓の流動性と[S]との関係及び(FeO)と(S)/[S]との関係等を考えると平炉に於ける脱硫は前記の脱硫反応によるよりは寧ろ主として[FeS]→(FeS)なる移行及び鋼滓中の硫黄の拡散によつて行われる様に思われ此等の移行或いは拡散を促進させる事が平炉に於いて良好な脱硫を期す為には重要であると思われる。

IX. 結 言

本報に於いては塩基性平炉に於ける主として熔相中の硫黄の挙動に就いて得た結果を報告した。

熔解期中の脱硫量は熔解期初期及び熔落時の鋼滓の塩

基度に幾分左右される事が判つた。

精錬期前半の鋼浴中の硫黄の変動に対する追加鉄鉍石或いは生石灰中の硫黄、鋼滓の流動性及び排滓等の影響を検討した結果[S]の変動と鋼滓の流動性の変化とは可成り密接な関係を有する事が判つた。

出鋼後の取鍋に於ける硫黄の変動を種々検討した。

更に(S)/[S]と塩基度、[S]及び鋼滓の流動性等との関係を検討した。

最後に鋼滓による脱硫機構に就いて検討し考察を行つたが平炉に於ける脱硫は脱硫反応によるよりは寧ろ主として鋼浴、鋼滓間の硫黄の移行及び鋼滓中の硫黄の拡散により促進される様に思われる。(昭和28年3月寄稿)

文 献

- 1) Brower & Larsen: J. of Metals, Dec. 1951, p. 1163