

Fig. 3. Relation between final S and amount of desulphurizing agent used.

0.0038%, CaCN_2 で 0.0028% であると推定される。またこの回帰式より脱硫後 S との関係を図示したのが Fig. 3 である。これより例えば溶銑 S 0.050% のものを 0.030% にするためには CaC_2 で 3.3 kg/t, CaCN_2 で 5.6 kg/t 必要であることになる。

(3) 脱硫反応の効率

固体脱硫剤による脱硫反応の機構は複雑なものであるが簡単に次のように表わせるものとする。 $\text{CaO} + \text{S} + \text{C} \rightarrow \text{CaS} + \text{CO}$, $\text{CaC}_2 + \text{S} \rightarrow \text{CaS} + 2\text{C}$, $\text{CaCN}_2 + \text{S} \rightarrow \text{CaS} + \text{C} + \text{N}_2$ これらの式より CaC_2 と CaCN_2 の化学効率(脱硫剤単位量当りの上式による理論除去 S 量に対する実際の除去 S 量の比率)を脱硫剤の成分と(2)の結果とから求めると両者とも約 15% で反応効率には差がないと考えられる。

(4) 脱硫処理による温度降下

脱硫処理による溶銑の温度降下は両者とも最高約 60°C, 平均約 25°C で脱硫剤の種類による差はないと考えられる。両脱硫剤とも生成スラグは Na_2CO_3 の場合のような流動性はなく、スラグに多量の C が存在していたがこれは脱硫剤の分解によつて生じたものと思われる。なお日常作業内での試験のため処理取鍋を一定にきめることが困難で、この試験における取鍋などの炉材の損傷を調べることができなかつた。

IV. 結 言

CaC_2 および CaCN_2 の N_2 ガスによる吹き込み脱硫試験をそれぞれ約 40 取鍋(1 取鍋の溶銑約 30 t)の溶銑に対して行なつたところ次の事項が明らかとなつた。

(1) 平均で見れば CaC_2 では 2.60 kg/t の使用で銑鉄 S を 0.0462% から 0.0304% へ, CaCN_2 では 2.62 kg/t の使用で 0.0490% から 0.0374% へ脱硫でき、脱硫率は CaC_2 の方が高い。

(2) CaC_2 と CaCN_2 1 kg/t 当りの除去 S はそれぞれ 0.0038%, 0.0028% と推定され、規格内の S にするための脱硫剤所要量を求めることができる。

(3) 脱硫反応の効率からみれば CaC_2 と CaCN_2 には差がないと思われる。

(4) 脱硫処理による溶銑温度の低下は比較的少なく、出銑温度の特に低いものでなければその後の作業には支障は来さない。

(14) 高炉々内における脱硫について

八幡製鉄所管理局

坪井 登・○小林 晃

製銑部 加藤 孝五

On the Desulphurization in a Blast Furnaces.

Noboru Tsuboi, Akira Kobayashi
and Kōgo Katō

I. 緒 言

高炉の操業能率、特にコークス比におよぼす脱硫効果の影響は大きく、例えば O. A. Mikhailov¹⁾ は装入 S 量 1 kg/t の増加は 3 kg/t のコークス比の上昇を招くとしている。その意味から最大の脱硫効果を得るために必要な条件を把握すべく、(i) 対象、製鋼銑、(ii) データ期間、昭和 10 年～昭和 30 年半期平均値、および昭和 31 年 4 月～昭和 35 年 3 月、月間平均値を用いて検討を行なつた。

II. 銑滓の適正塩基度およびコークス比との関連性

実際の高炉データを見るに S 分配比は銑中 [S]% が大になるに連れて双曲線状に減少しており、このことは高炉銑滓の S 溶解限、1.7～1.8% から容易に推察し得る。しかるに銑滓中 (S)% の飽和濃度に関する諸実験によれば、いずれも上記の値よりはるかに高い。この説明として銑滓中 (S) の拡散速度とともに銑滓の O ポテンシャルの影響を挙げるべきと考える。即ち Chipman²⁾ によれば 1 atom. の CO 分圧下における FeO 平衡濃度は 0.03% であるといわれ。また実際の高炉銑滓を用いた Filer³⁾ の実験では 0.23% 程度であり、いずれにしる実際の高炉銑滓中の FeO は炉床条件下で平衡に達していないと考えられる。Fig. 2 に塩基度と S 分配比の関係を示す。コークス比で層別しているのは S 装入量の大部分がコークスによつてもたらされてい

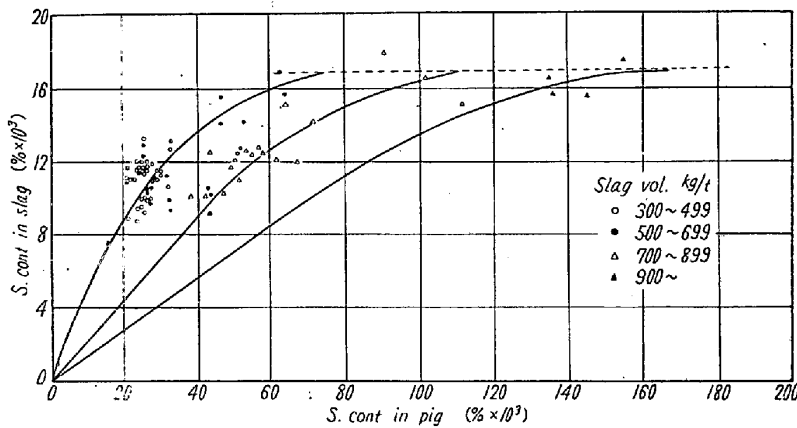


Fig. 1. Relation between sulphur content of molten pig and slag classified in accordance with slag volume.

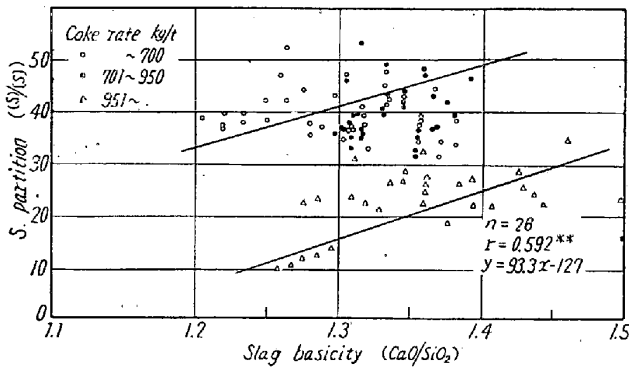


Fig. 2. Effect of slag basicity on sulphur partition between molten pig and slag.

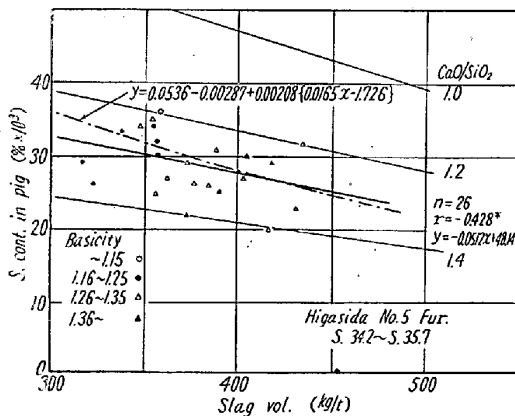


Fig. 3. Effect of slag volume on sulphur content in molten pig.

ることおよび (S) 飽和限界から説明される. Fig. 2 に示す塩基度の大きな範囲の S 分配比と塩基度の関係が塩基度の小さな範囲にまで近似的に適用されるものとするれば $(S)/[S] = 93.3(CaO/SiO_2) - 80$ また、造滓量と鉄中 [S] の間には、

$$[S]\% \times 10^3 = -0.0512(\text{slag volume kg/t}) + 48.14 (n=26 \quad r=-0.428^{**})$$

一方、造滓量とコークス比、および塩基度とコークス比の関係は、

$$\begin{aligned} \text{coke rate kg/t} &= 0.323 \\ &(\text{slag volume kg/t}) \\ &+ 495 (n=30 \quad r=0.631^{**}) \\ \text{coke rate kg/t} &= 244 \\ &(\text{CaO/SiO}_2) + 305 \\ &(n=30 \quad r=0.641^{**}) \end{aligned}$$

さらに、コークス比と全装入硫黄量の関係を見ると、コークスから入る部分の占める割合が非常に大であるため、コークス比ときわめて有意な相関を有する. 例えば、昭和 34.5~昭和 35.7、東田第 5 高炉における両者の関係は、

$$S_{\text{total}} \text{ kg/t} = 0.0166(\text{coke rate kg/t}) - 5.33 \quad (n=14 \quad r=0.987^{**})$$

ここで注目すべきことは、高炉操業の常識として鉄滓塩基度の上昇は脱硫効果を良好とし鉄中 [S] を低下させ得ると原則的に理解されているが、以上の結果から必ずしもこれらの効果を期待することは困難である. すなわち、塩基度の上昇によつて鉄滓本来の脱硫能力は増大するがコークス比および全装入 S 量も増大する. とくに、低造滓量操業で (S)% が飽和限に近い場合は余分に増加した S 量を吸収し得ず、塩基度の上昇によつて鉄中 [S] の上昇が起る. これらの点を考慮し炉内の S バランスから適正造滓量および塩基度を求めると、

(i) 最低造滓量

$$(S) = \{1.41(\text{coke rate}) - 1000[S] - 453\} / \text{slag volume} \leq 1.2$$

(ii) 適正塩基度

CaO/SiO₂ < 1.25 の範囲では、

$$[S] = \{344(CaO/SiO_2) - 23\} / (\text{slag volume}) \times \{-21.2(CaO/SiO_2) + 63.6\} + 1.000$$

CaO/SiO₂ ≥ 1.25 の範囲では、

$$[S] = \{344(CaO/SiO_2) - 23\} / (\text{slag volume}) \times \{93.3(CaO/SiO_2) - 80\} + 1000$$

III. 鉄滓の脱硫能

鉄成分、鉄滓成分の差異が鉄滓の脱硫能に及ぼす影響をおよぼすかについて検討を試みた.

[Si] の影響

$$(S)/[S] = 0.52(Si\%) + 39.52 (n=62 \quad r=0.323^{**})$$

[Mn] の影響

$$(S)/[S] = 2.36(Mn\%) + 37.4 (n=62 \quad r=0.244^{**})$$

相関はきわめて有意であるが実際操業上の手段として

有効とはいえない。鉍滓成分に関しては (MgO)% との間には有意な相関を有するのみで、(Al₂O₃)% に関しては有意な相関は得られなかつた。(MgO)% との関係は、

$$(S)/[S] = 2.11(MgO\%) + 28.8$$

$$(n=72 \quad r=0.360^{**})$$

前述したように実際の高炉鉍滓の S 溶解度は実験データよりもはるかに低く、したがつて S 分配比も平衡値よりかなり低い、この問題を追求するために次のような検討を行なつた。いま、羽口前で溶解した銑鉄が鉍滓層を沈降する過程で脱硫される S 量を Δ[S]%, S のガス化逃散率は 15%, 羽口水準で銑中に吸収される S 量は装入 S 量中の K₁ 割合とすると、S バランスから、

$$\Delta[S] = (\text{slag vol.})(S)/1000 - (1 - K_1)0.085 S_{\text{total}}$$

コークス比と S_{total} および造滓量の両者の関係を代入し、かつ Δ[S] = K₂(slag volume) と仮定すると、

$$[S] \times 10^3 = 244K_1 - (\text{slag volume})$$

$$\times \{1.000K_2 - 0.456K_1\}$$

これと [S]-造滓量の関係を対比し、

$$\Delta[S]\% = 0.141(\text{slag vol. kg/t})/1000.$$

次に炉床における鉍滓層の厚みは均一で炉床部が中空円筒と仮定し、層中を溶滴がストークスの定理にしたがつて沈降するとした場合の沈降溶滴の表面における実際の S 分配比を算出した。ただし鉍滓層中の (S) の拡散速度は DERGE 等、三本木、大谷の値があるが、ここでは 1.0 × 10⁻⁶ cm²/s を用いた。なお、溶滴の半径 0.15 cm, 鉍滓粘性 9 poise. 表からわかるように見掛けの S 分配比は 30~40 でも実際には 170~200 にも達していることが容易に推定できる。

Table 1. Calculation of actual sulphur partition between molten pig and slag on its contact face.

Slag volume kg/t	300	340	380	420	460
Calculated coke rate kg/t	592	605	618	631	644
Amount of charged S. kg/t	4.50	4.67	4.93	5.13	5.36
ΔS. %	0.042	0.048	0.054	0.059	0.065
S content of molten pig %	0.034	0.031	0.030	0.028	0.026
Calculated actual (S)/[S]	167	193	208	232	260

IV. 結 言

(1) 鉍滓の適正塩基度および造滓量を求めた。なお低鉍滓量操業においては塩基度の上昇によつてのみでは十分な脱硫効果を期待し得ないことを知つた。

(2) 鉍滓量および塩基度とコークス比の関係を求めた。

(3) 実際の高炉鉍滓における (S) 溶解限は 1.7~1.8% である。

(4) 銑成分、鉍滓成分の脱硫効果におよぼす影響を調べた。

(5) 溶銑が鉍滓層を沈降する過程で (S) の拡散という概念から実際の S 分配比を推定した。

文 献

- 1) A. A. CHEREPIVSKI, et al: *Stat.*, Aug. (1959) p. 571.
- 2) G. HATCH and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 185(1949) p. 274.
- 3) N. W. FILER, et al.: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 194(1952) p. 253.

(15) 高炉ガス清浄作業における亜鉛の影響

八幡製鉄所戸畑製造所

中村直人・都留 隆・山口重七・○中園 公
Influence of Zinc on Cleaning of Blast Furnace Gas.

Naoto NAKAMURA, Takashi TURU,
Jushichi YAMAGUCHI and Tadashi NAKAZONO

I. 緒 言

高炉ガスダスト中の亜鉛は、高炉装入物の種類によつて多少の変化を生ずと考えられるが、戸畑高炉において除塵器後の塵埃分析を行なつた結果は 1~20% と大巾に変化していることが解つた。かかる大きな変化に対しガス清浄作業にいかなる影響を与えるかを、戸畑ガス清浄装置において調査した。

II. 除塵器後のダスト成分

1960 年 10~12 月において除塵器後のダスト成分は、Table 1 のごとく非常に変化が大きく、特に Fe, Zn, C は大巾な変化を示している。

III. 亜鉛が洗滌塔の洗滌作業におよぼす影響

ガス流速を一定にして塔の出入口の含塵量を同時に測定した結果は Fig. 1 のごとく、入口含塵量が増加した場合に出口含塵量が減少する傾向であつた。

この原因調査のため上記同様の測定を 10 回行ない、出口含塵量によつて入口における補集塵埃を分割して成分を比較した。その結果は Fig. 2 に示すごとく、ZnO % の増加は洗滌効率を低下させ、Fig. 3 に示すごとく入