

(63) 炉内脱硫におよぼすスラグ成分の影響

住友金属工業, 中央技術研究所

工博 中谷 文忠・○羽田野道春

小倉製鉄所 野見山 寛

The Effect of the Slag Composition on the Desulfurization Rate in Blast Furnace.

Dr. Fumitada NAKATANI, Michiharu HATANO and Hiroshi NOMIYAMA.

1. 結 言

スラグの粘性におよぼす Al_2O_3 および MgO の影響については、すでに報告したが¹⁾、今回はそれと関連して脱硫におよぼす影響を速度論的に検討した。その結果、スラグ中の Al_2O_3 量の増加は、脱硫反応速度を低下させ、逆に MgO による CaO の置換ないし MgO の添加は、これを促進させることがわかった。また、このことは脱硫反応が既報の粘性データと相関性を有しており、粘性低下成分は一般に脱硫速度を向上させることを示している。したがって、脱硫反応を論じる場合、平衡論的な考察とともに、スラグの物理的性質と関連する速度論的考察が必要であると考えられる。

2. 実験方法および原理

Fig. 1 に、この実験に用いられた脱硫反应用グラフアイツボを示す²⁾。

Fig. 1 (8) の脱硫反応ルツボ中で、あらかじめ銑鉄試料 (化学成分は Table 1) 300 g を $1500^{\circ}C$ で溶解、同時に Fig. 1 (1) のスラグ溶解ルツボ中で、スラグ試料 50 g を溶解、ストッパーを抜いて、熔融銑鉄と接触させる。この時点を実験開始時とする。一定時間毎に試料採取口 (Fig. 1 (5)) の搅拌棒を数度上下した後、引き抜いて試料約 5 g を採取する。

以上の方法により、銑鉄中 S の時間的変化が実験的に得られる。いま、この脱硫反応が一次反応であると仮定すれば、次式が成立する。

$$-\frac{dX}{dt} = K_S X \dots\dots\dots (1)$$

ここで

$$X = \frac{t \text{ 分後における銑鉄の S 含有量}}{\text{初期状態における銑鉄の S 含有量}} = \frac{S}{S_0}$$

K_S ; 脱硫反応速度常数

t ; 時間 (min)

第(1)式を積分すれば、 $t = 0$ のとき $S = S_0$ 、すなわち $X = 1$ であるから、

$$-\log X = K_S t \dots\dots\dots (2)$$

データは最終的にすべてこの形で図示した。結果は、ほとんど一次反応であるという仮定を満足させた。すなわち、 $-\log \frac{S}{S_0}$ の時間的変化は一般に直線によつて近似され、その勾配をもつて脱硫反応速度常数 K_S とした。したがって、この直線の勾配が大きいほど、脱硫反応速度は大きいということになる。

3. 実験結果および考察

3.1 脱硫反応速度におよぼす Al_2O_3 の影響

一般的に、 Al_2O_3 は脱硫反応に対して悪影響があるといわれているが、その相関性を追求している実験室的な

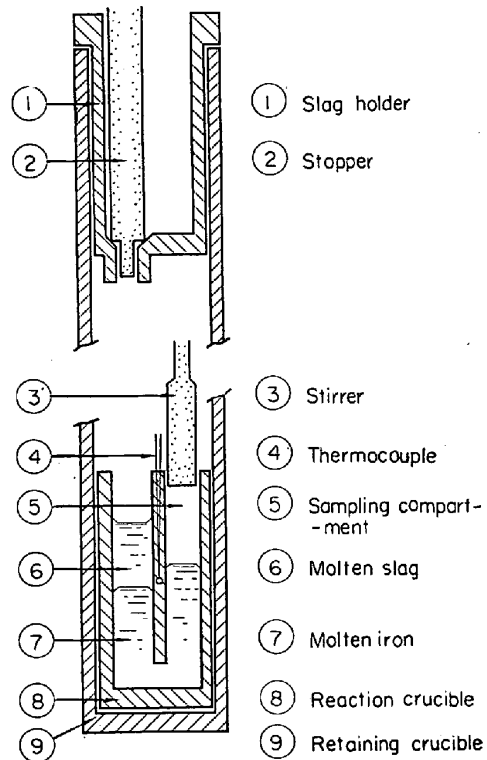


Fig. 1. Arrangement of retaining crucible, reaction crucible, and slag holder within the furnace.

Table 1. Chemical composition of pig iron.

| C | S | Si | Mn | P |
|------|-------|------|------|-------|
| 4.15 | 0.061 | 0.56 | 0.62 | 0.185 |

Table 2. Chemical composition, desulfurization rate and viscosity of the slag 1, 2, 3 and 4.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|-------|------|-------|------|
| CaO | 52.25 | 49.5 | 46.75 | 44.0 |
| SiO ₂ | 42.75 | 40.5 | 38.25 | 36.0 |
| Al ₂ O ₃ | 5 | 10 | 15 | 20 |
| CaO/SiO ₂ | 1.22 | 1.22 | 1.22 | 1.22 |
| $K_S \times 10^4$ | 92 | 80 | 63 | 50 |
| Viscosity (poises) | 7.0 | 8.5 | 10.0 | 18.5 |

データに乏しいため、確認の意味で、2, 3 の実験を行なった。

一定塩基度 ($CaO/SiO_2 = 1.22$) で、 Al_2O_3 を増量した場合の脱硫反応速度の変化を、実験により確かめた。ただし実験温度は $1500^{\circ}C$ とした。スラグ組成を Table 2 に示した。

実験結果から $-\log \frac{S}{S_0}$ の時間的変化を示すと、Fig. 2 のようになる。これから、直線の勾配、すなわち K_S 値を計算すると Fig. 3 が得られる。Fig. 3 には比較のため、 $1500^{\circ}C$ における該当スラグ成分の粘性値を

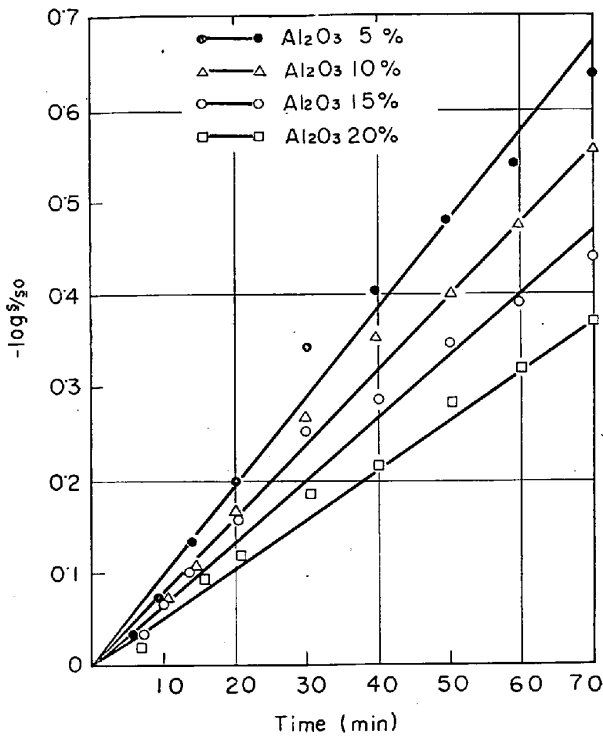


Fig. 2. Effect of Al_2O_3 on S transfer rate.

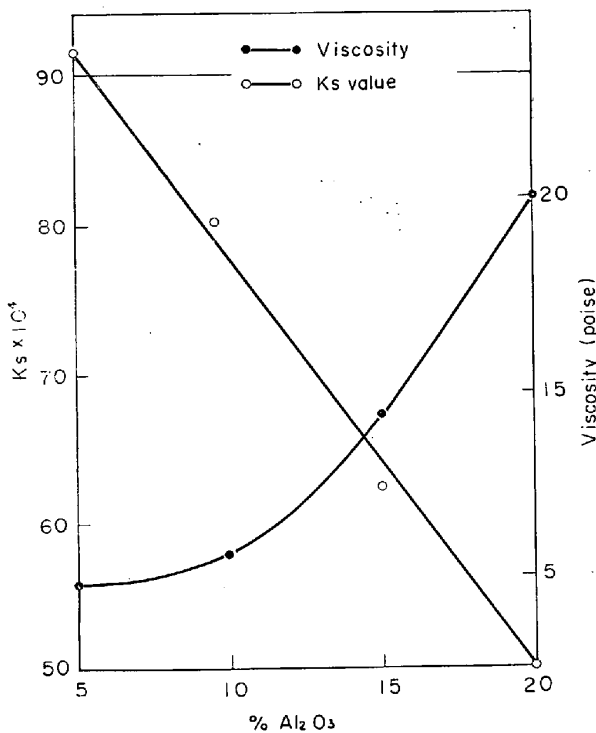


Fig. 3. Variation of K_s and viscosity with Al_2O_3 content at constant basicity, $CaO/SiO_2=1.22$.

付け加えた。これらの結果は、 Al_2O_3 が脱硫反応速度に対して悪影響を有することを示している。さらに Fig. 3 からわかるように、粘性値と脱硫反応速度とは逆の関係がある。すなわち、粘性が増大すれば脱硫反応速度は小さくなるという関係がみられる。

Table 3. Chemical composition, desulfurization rate and viscosity of the slag A_0 , A_1 and A_2 ($1500^\circ C$).

| | CaO | MgO | Al_2O_3 | SiO_2 | CaO/SiO_2 |
|-------|------|------|-----------|---------|-------------|
| A_0 | 47.6 | 0 | 13.0 | 39.1 | 1.22 |
| A_1 | 40.6 | 7.2 | 13.0 | 39.1 | 1.03 |
| A_2 | 23.9 | 23.9 | 13.0 | 39.1 | 0.61 |

| | $MgO/CaO+MgO$ | $CaO+MgO/SiO_2+Al_2O_3$ | $K_s \times 10^4$ | Viscosity (poises) |
|-------|---------------|-------------------------|-------------------|--------------------|
| A_0 | 0 | 0.92 | 94 | 9 |
| A_1 | 0.28 | 0.92 | 102 | 6.5 |
| A_2 | 0.50 | 0.92 | 125 | 5 |

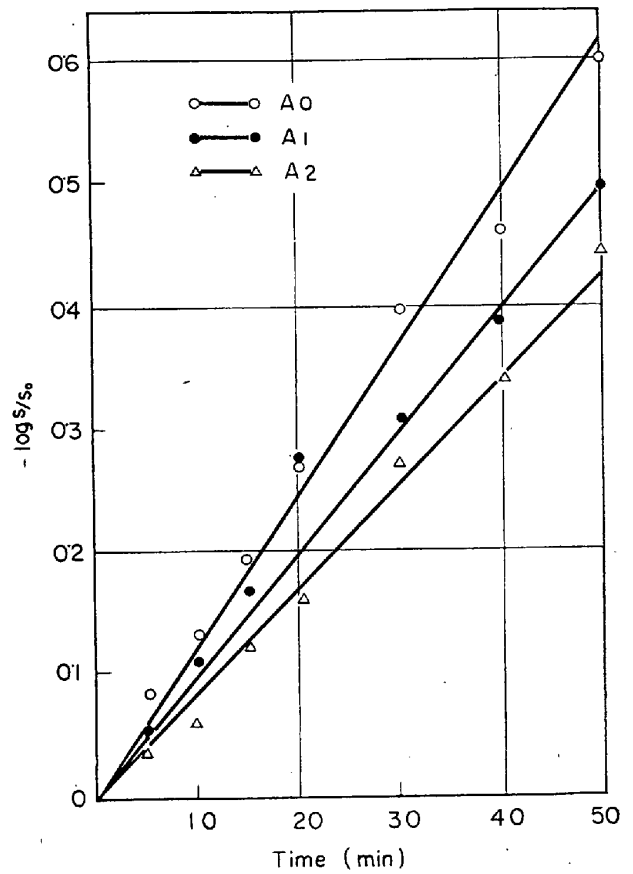


Fig. 4. Effect of partial substitution of MgO for CaO on S transfer rate. Notations, see Table 3.

3.2 脱硫反応速度におよぼす MgO の影響

したがって、高 Al_2O_3 原料に伴う脱硫率の低下に対する対策としては、アルカリ、蛍石などの粘性低下成分の添加が考えられるが、炉内耐火物への影響を考慮すると、MgO が比較的安全的な添加物として考えられる。

そこで、既報のように CaO の一部を MgO で次第に置換していつた場合の粘性変化を求めた。Table 3 に、その化学成分、塩基度、MgO の置換率を示した。

Table 3 の粘性値からも明らかなように、 $CaO+MgO/SiO_2$ を一定にして CaO の一部を MgO で置換した場

合、塩基度 (CaO/SiO₂) が減少しているにもかかわらず、粘性は低下の傾向が見られる。

一方、Al₂O₃ の場合にも見られたように、粘性と脱硫の間には一定の相関関係があることが想定されるので、1500°C で同じスラグ成分のシリーズを用いて脱硫実験を行なった。

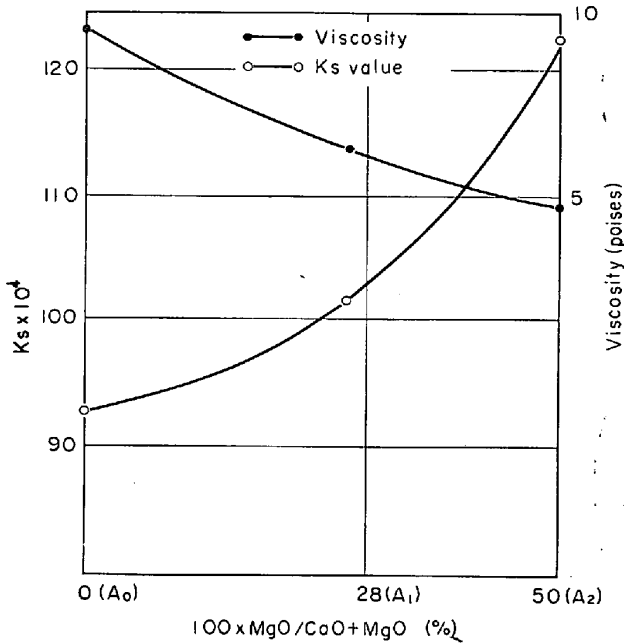


Fig. 5. Variation of Ks and viscosity wise substitution rate.

Table 4. Chemical composition of dolomax brick.

| T · Fe | FeO | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO |
|--------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|
| 4·19 | 2·28 | 3·46 | 8·36 | 2·01 | 22·98 | 40·87 |

Table 5. Operation data.

| | | 1~7 | 19~29 | Average | 9~17 |
|----------------------------------------|---------------|-------|-------|---------|-------|
| Productivity | (t/day) | 1241 | 1257 | 1250 | 1253 |
| Coke ratio | (kg/pt) | 484 | 466 | 473 | 474 |
| Fuel ratio | (kg/pt) | 40 | 42 | 41 | 41 |
| Slag volume | (kg/pt) | 524 | 508 | 514 | 515 |
| S % | in sinter (%) | 0·018 | 0·017 | 0·017 | 0·013 |
| | in pellet (%) | 0·047 | 0·044 | 0·045 | 0·044 |
| | in oil (%) | 1·24 | 1·00 | 1·09 | 1·23 |
| | in coke (%) | 0·58 | 0·55 | 0·56 | 0·57 |
| Desulfurization ratio | (%) | 88·94 | 88·68 | 88·44 | 90·93 |
| Charged sulfur | | 4·25 | 3·80 | 3·98 | 4·08 |
| S in pig iron | (%) | 0·047 | 0·043 | 0·046 | 0·037 |
| C in pig iron | (%) | 4·22 | 4·39 | 4·32 | 4·38 |
| Si in pig iron | (%) | 0·68 | 0·65 | 0·66 | 0·61 |
| Al ₂ O ₃ in slag | (%) | 13·69 | 13·49 | 13·57 | 14·36 |
| MgO in slag | (%) | 3·16 | 4·69 | 4·10 | 6·77 |
| CaO in slag | (%) | 43·84 | 43·21 | 43·46 | 41·56 |
| SiO ₂ in slag | (%) | 33·77 | 34·21 | 34·04 | 32·66 |
| CaO/SiO ₂ | | 1·30 | 1·26 | 1·28 | 1·27 |

Fig. 4 に $-\log S/S_0$ の時間的変化を示した。これより求めた K_S 値は、1500°C における粘度とともに Fig. 5 に示した。

この値からも明らかなように、MgO の多いスラグほど、脱硫反応速度は大であり、また粘度も低下している。

さらに一定塩基度 (CaO/SiO₂=1·22) に対して MgO を添加した場合の影響を検討した結果、 $-\log S/S_0$ -time の直線勾配は次第に大きくなり、MgO の添加が脱硫に対して効果があることを示している。

以上のデータから明らかなように、CaO の MgO による一部置換ないし MgO の添加は、脱硫反応速度に対して効果があることがわかった。

しかし、従来の熱化学のデータから得られる熱力学的平衡論の結果は、脱硫に対する CaO の優位性を証明している。この矛盾は、次のような考え方によつて解決されるだろう。すなわち、MgO は平衡論的には、それ自身として脱硫能をほとんど持たないが、それが有する物理的な性質により、反応初期の一定時間をとれば間接的に脱硫を良好にしていると考えられる。

さらに具体的にいうと、粘性係数と拡散係数の間には反比例の関係があり、したがって粘性が低下することによつて、S イオンの拡散が向上し、かつ平衡に達する速度が早くなり、結局反応初期の一定時間をとれば、相対的に脱硫能が向上することになる。

3.3 小倉第2高炉試験結果

以上の結果を総合すれば、なんらかの形で高炉に MgO を付加すれば、スラグ粘性の低下とともに脱硫率の向上が期待できる³⁾。

そこで小倉第2高炉を対象として 40.11.8~11.17 間に MgO 添加試験操作を行なった。MgO 源としては、転炉用煉瓦の廃滓を用い、目標スラグ成分を MgO 7% とした。使用した煉瓦滓の化学成分を Table 4 に示す。

試験操作結果を、比較期間のデータとともに Table 5 に示す。

Table 5 も明らかなように、試用期間の [S]% 平均は 0·037% で、ドロマックス煉瓦滓使用の前後と比較するとかなり低下した。すなわち、前期 (1~7日) より 0·010%、後期 (19~29日) より 0·006% の低下となった。ただし、溶銑中 S % におよぼす要因は MgO 以外にも多くあるので、重回帰分析により銑中 S と MgO の相関性を求めた。

重回帰式

$$[S] = -0.0043(\text{MgO}) - 0.0767(\text{CaO/SiO}_2) + 0.0076(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.0581$$

この結果によると、MgO 1% の効果として、炉内脱硫率約 1.1% の向上となり、かなり高度な相関性を有していることがわかる。

4. 結 言

以上の実験結果および考察に基づき、次の結論を得た。

(1) スラグ中 Al₂O₃ 量の増大は、粘性を増大させ、脱硫能を著しく低下させる。

(2) イ) CaO の一部を MgO で置換する場合
ロ) MgO を添加させる場合

ともに, MgO は脱硫反応を促進させる因子となる.

(3) スラグ粘性低下成分は一般に脱硫能を向上させる.

(4) 高 Al₂O₃ 原料に伴う脱硫能低下に対する対策として, 高炉への MgO 添加が考えられる. 具体的にはドローマイト, または転炉用ドロマックス煉瓦滓の添加を行なう.

文 献

- 1) 中谷, 羽田野: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 154
- 2) R. G. WARD, et al.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.)
- 3) 吉田, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1736

(66) 高炉における SiO₂ の還元

(高炉の溶解帯に関する研究—I)

八幡製鉄, 技術研究所

工博 小菅 高・工博 児玉 惟孝
○彼島 秀雄

Study on the Silica Reduction in Blast Furnace.

(Study on melt zone of blast furnace—I)

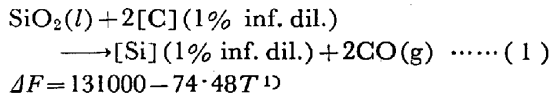
Dr. Takashi KOSUGE, Dr. Koretaka KODAMA
and Hideo KANOSHIMA.

1. 結 言

高炉操業において溶銑中 Si は炉況, 炉熱を管理する上に必要な制御特性値であり, 高炉での Si 制御モデルを構成する際 SiO₂ の還元におよぼす各種要因の影響を定量的に把握する必要がある. このための一方法として本報では熱力学データを利用して平衡時における理論式を求め, 基礎実験により数式の妥当性を検討するとともに高炉で適用できるかどうかを調べた.

2. 理論的考察

高炉炉内で生ずる化学反応を解明する場合, 数多くの複雑な同時反応を考える必要があるが, ここでは SiO₂ の還元に関して単純に次式を考える



ここで ΔF は活量の標準状態として SiO₂, CO は各モル分率が 1 に近づくにつれて活量係数が 1 に近づく標準状態 (Raultian standard state) をとり, Si(l), C(s) は活量が無限稀薄溶液においておのおのの重量 % に近づくような標準状態 (1% infinite dilute standard state) を基準とした場合の自由エネルギーの変化である. これより平衡恒数 K は次のごとく表わされる.

$$\log K = 16 \cdot 280 - 28634/T \quad \dots\dots\dots (2)$$

高炉の溶解帯の溶銑, 溶滓は数多くの不純物を含んだ, いわゆる多元系溶液であり, 特に溶解帯上部では FeO を多量に含んだ融体が存在するが, ここでは精錬がかなり進んだ炉床部を対象とし, 溶銑は Fe-C-Si-Mn-P-S 系, 溶滓は CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 4 元系であると仮定する. この場合の炭素の活量係数 (Henry 基準) は次式で

表わすことができる.

$$f_C = f_C^{\text{Fe-C}} f_C^{(\text{Si})} f_C^{(\text{Mn})} f_C^{(\text{P})} f_C^{(\text{S})}$$

f_C^{Fe-C} は Fe-C 2 元系溶液の炭素の活量係数であり, 理論鉄冶金学より f_C^{Fe-C} = 1 + 0.264 [%C] - 0.046 [%C]² + 0.042 [%C]³ の値を使用した. f_C^(j), f_C^(j₂), …… は第 3 元素 j₁, j₂, …… の C 活量に対する相互作用係数であるが, 高炉銑においては炭素飽和付近にあるものとして T = 1425°C [%j] = 0 における炭素飽和値 4.96% における第 3 元素の相互作用助係数を求めると次のごとくなる.

$$\left. \begin{aligned} (\partial \log f_C / \partial \% \text{Si}) &= 0.0829 \\ (\partial \log f_C / \partial \% \text{Mn}) &= -0.0054 \\ (\partial \log f_C / \partial \% \text{P}) &= 0.0808 \\ (\partial \log f_C / \partial \% \text{S}) &= 0.0660 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

上記の多元系の Si の活量係数についても, 炭素の活量と同様に, f_{Si} = f_{Si}^{Fe-Si} f_{Si}^(C) f_{Si}^(Mn) f_{Si}^(P) f_{Si}^(S) で表示でき, f_{Si}^{Fe-Si} は Fe-Si 2 元系の Si の活量係数, f_{Si}^(C), f_{Si}^(j) は Si 活量に対する C, j 成分の相互作用係数であるが, 高炉銑においては f_{Si}^(Mn) については影響が小さいので無視し, log f_{Si}^(P) については log f_{Si}^{Fe-Si} と同等とみなし 0.08 とした. log f_{Si}^(C) については文献より [%C] 3~5% の範囲で図式的に次式で近似させた⁵⁾.

$$\log f_{\text{Si}}^{(\text{C})} = 0.191(\% \text{C})^2 + 0.147(\% \text{C}) + 0.152 \quad \dots (4)$$

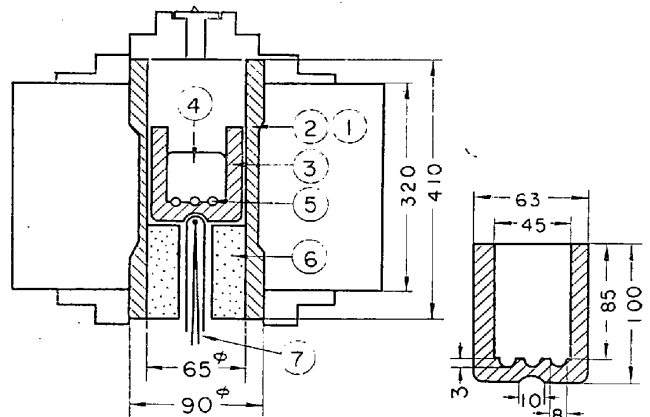
高炉スラグ中の SiO₂ の活量については KAY-TAILOR⁶⁾ は SiO₂-CaO-Al₂O₃, SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO 系スラグ中の SiO₂ 活量について研究し, a_{SiO₂} と %SiO₂-(%CaO + 1/2%Al₂O₃ + 1/3%MgO) との間に密接な関係のあることを示しており, 現場的に a_{SiO₂} を知る上に好便であるので高炉スラグの成分範囲において両者の関係を求めて次式で近似させることにした.

$$a_{\text{SiO}_2} \times 10^3 = 0.103H^2 + 9.206H + 199.8 \quad \dots\dots (5)$$

ただし

$$H = \% \text{SiO}_2 - (\% \text{CaO} + 1/2\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1/3\% \text{MgO})$$

以上の数値を利用することによつて, スラグ, 銑鉄の組成, および反応温度, 反応域での CO 分圧を知れば,



- ① 35KVA Electric furnace
- ② Tammann tube
- ③ Carbon crucible
- ④ Slag
- ⑤ Pig iron
- ⑥ Magnesia stamp
- ⑦ Thermo couple

Fig. 1. Apparatus for silica reduction test.