

討論会集録*

高炉内における脱硫について**

座長 東北大選研 工博 大谷正康

講演 高炉内における硫黄の挙動***

北大工 工博 吉井周雄

【質問】 名大工 工博 井上道雄

高炉内の脱硫を論ずる場合、湯溜のスラグ層を溶鉄が滴下するときの脱硫が最も重要であることは同感であるが、コークスや重油中のSが羽口面で燃焼した結果生じたガス化したSが、溶鉄と溶滓にどのように吸収されるかは間接的ではあるが興味があると思われる。貴説ではSを含むボッシュガスからはスラグは、溶鉄より著しく早くSを吸収するといわれているが、どのような理由であろうかおうかがいがしたい。これはスラグのサルファーキャパシティー (S-Capacity) の大きいことによるのではないかと思われるが、塩基度に関係がないとすると理解に苦しむところである。

【回答】

羽口の燃焼ガス中のSの大部分は溶鉄、溶滓中へ羽口面で吸収されるであろう。このとき先生のご指摘のように溶滓のサルファー・キャパシティーが大きいことにより溶滓が多くSを吸収すると考える。その上に一度吸収した溶鉄中のSも溶滓と接触すると、高温であることもあつて溶滓中へ移行する。あまり塩基度に依存しない

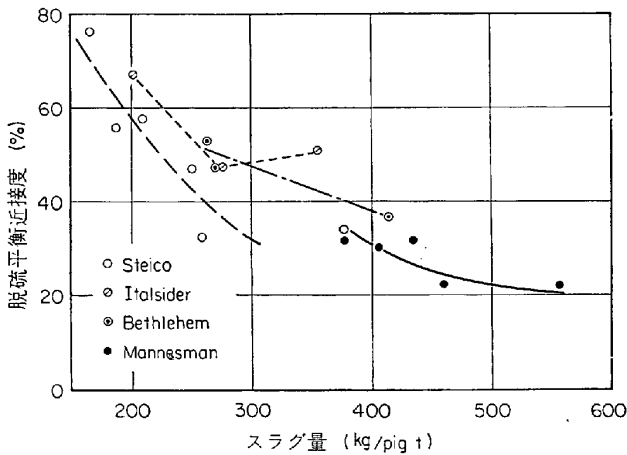


図1 スラグ量

ということは、図1のように高炉内ではSは平衡近接度が小さいため、塩基度1.2~1.7の程度では塩基度に関係ないように現われるものと考える。

【質問】 富士製鉄本社 若林敬一

(1) 羽口前におけるSの挙動について

講演要旨2頁に羽口前のSは大部分が溶鉄やスラグと

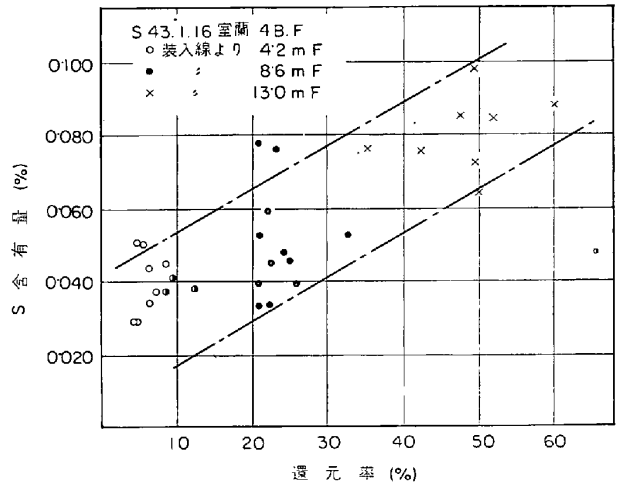


図2 高炉シャフト内焼結鉱のS含有量

表1 羽口部コークスの分析

	灰分 (%)	Total S (%)	Ash 中の S (%)
装入前のコークス	9.2	0.4	0.19(2.08)
羽口前のコークス	13.8	0.35	0.29(2.09)

(Ash 100 としての数値)

すぐに反応して、吸収されると説明されているが、図2では鉱石中のSは大体0.21~0.44%にシャフト内で増加している。

この装入鉱石のS吸収は、鉱石、コークスのS交換によるものか、また炉内でSの循環・蓄積などによるものか。講演者のご見解をご教示願いたい。

なお参考のために当社高炉において羽口部よりコークスの試料採取を行なったところ表1のごとき分析結果を得た。

同表によれば、コークス灰分中のSは大体そのまま羽口部まで残り、他のSは若干脱硫されるものと思われる。

またシャフト部よりの焼結鉱のサンプルを行なったところが、焼結鉱のSは降下とともに0.2→0.4に増加している。(図2)

(2) 流滴溶鉄の脱硫

講演者の実験の図6*で、流滴の重量が0.5gまでは単位表面積当たりSの移動量が増加しているが、溶鉄のS量の絶対値から考えると、流滴の大きさとの関係はどのようになるか。

* 昭和44年10月本会講演大会における討論会

** 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 701~719

*** 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 701~703

* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 702

また高炉の場合、いかなる条件が流滴のサイズに関係すると思われるか、ご見解をおききたい。

【回答】

お示しいただいた貴社のデーター、コークスの灰分の S は燃焼しにくくて、羽口まで残存しているというのは妥当な結果と考える。この S は溶滓中に含まれていくものと思う。

シャフト部で還元しつつある鉱石の S の増加は、羽口面または、朝顔部でガス化したコークス中の S が上昇するときに鉱石に吸収されたものと考えられる。このことについてはつぎの実験で説明できる。縦型の反応管中に目皿を入れ、その上に鉱石を置いて、これを 700°C に加熱する。そしてその下部にコークス層を置いて、これを 600~900°C に加熱する。このコークス層を通して、ボッシュ・ガスを流し、またコークス層中に CaO を混ぜる。コークスを 800°C に加熱した場合の結果を図 3 に示す。

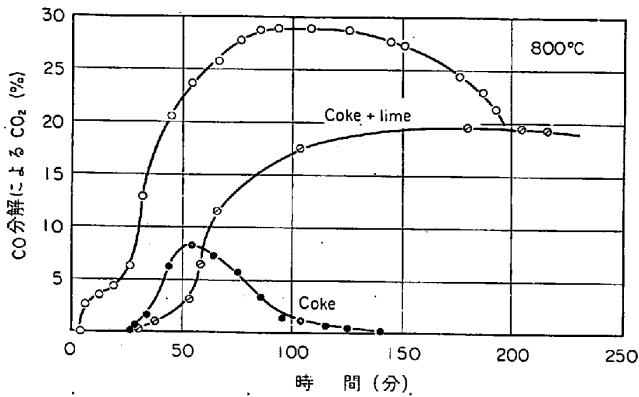


図 3 還元ガスの脱硫

- (1) コークス層を通さないでガスを流すと還元鉱石に多くの炭素が析出する。
- (2) コークスを加熱したところを通つたガスを流すと還元鉱石上にほとんど炭素は析出しない。
- (3) CaO をコークスと混合すると、還元鉱石上に炭素の析出が (1) の場合のように起こる。

炭素析出反応は、還元鉄が触媒となるのでコークス層を通つた。すなわち、S を含んだガスを流すと、鉄の表面は、S で被毒されて、炭素析出を阻害するが CaO を混入すると還元ガス中の S は、脱硫されて、還元鉄は触媒として働くようになる。

またガス中の S が、 H_2S , SO_2 として、また CS_2 として存在するとき、 $Fe-FeS$, $CaO-CaS$ と平衡する P_s を計算したものが、図 4, 5 である。高炉内の P_s は $10^{-9} g/Nm^3$ 程度なので、627°C では FeS はできなくて、CaS が安定に存在することとなる。

上記のことから、S を含むガスは CaO が十分なければ、Fe と反応して表面に FeS を容易に作る事が知られる。

2. 溶銑粒の脱硫について

図 6 の数値を用いて、1500°C で 7cm のスラグ層を滴下するとき、滴下速度をストークスの式を用いて計算し、0.1g, 0.4g の溶銑粒について脱硫率を比較すると下記のとおりになる。

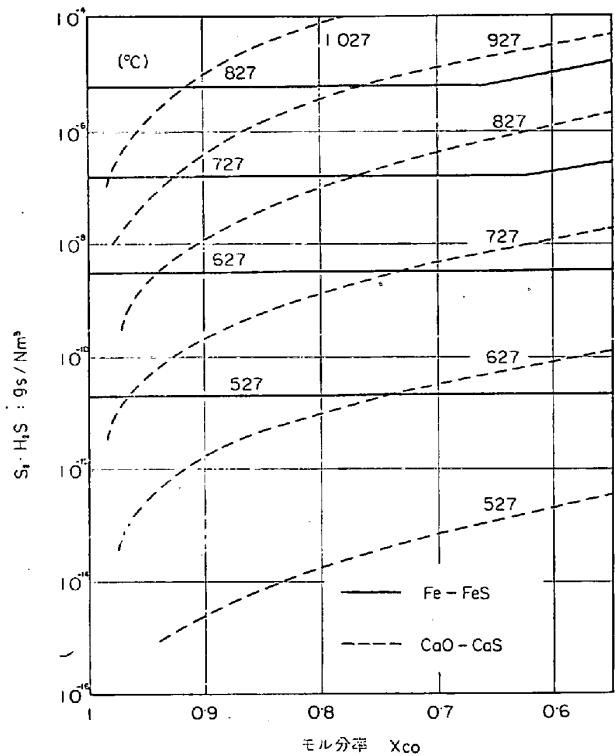


図 4 Fe-FeS および CaO-CaS と平衡するガス中の S 量

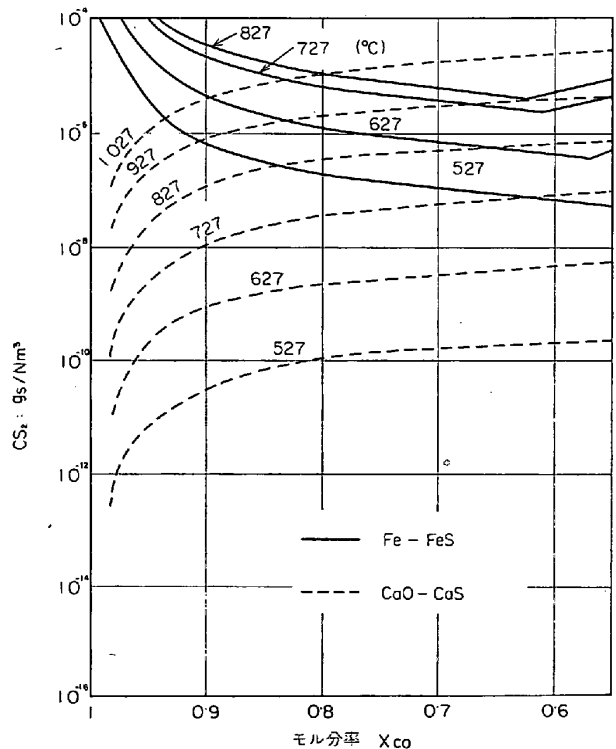


図 5 Fe-FeS および CaO-CaS と平衡するガス中の S 量

メタル量 (g)	7 cmの落下時間 (sec)	硫黄移行速度 (g/cm ² sec)	脱硫率 (%)
0.1	2.5	0.62 × 10 ⁻³	38.4
0.4	1.0	1 × 10 ⁻³	18

移行速度は粒の大きいほうが早い，脱硫率に換算すると小さい粒のほうが脱硫がよくなる。高炉の場合の流滴サイズの調節は，スラグと溶鉄の界面張力が関係してくると考える。

講演 Autoradiography による脱硫過程の解析*

住金中研 羽田野 道春

【質問】 東北大選研 工博 大谷正康

1. 脱硫反応は実験的に次式で示されている。

$$-\frac{dC_M}{dt} \cdot \frac{W_M}{100A} = K_M C_M^m - K_S C_S^n \dots\dots(1)$$

C_M, C_S : メタル, スラグ中の硫黄の濃度 (wt%)

W_M, W_S : メタル, スラグの重量 (g)

次数解析では比較的初期反応を取り扱うものとして

(1) 式の逆反応を無視している。 $C_S=0$ (条件 I)

$$\therefore -\frac{dC_M}{dt} = \frac{100A}{W_M} \cdot K_M \cdot C_M^m \dots\dots(2)$$

$$\therefore \log\left(-\frac{dC_M}{dt}\right) = \log \frac{100A}{W_M} \cdot K_M + m \log C_M \dots\dots(3)$$

(3) 式で適用できるのは条件 I を満足する範囲，すなわちスラグ中の硫黄濃度が非常に小さい領域でなければならない。ところが実際の次数解析に利用されるデータは 40~60 min 程度まで用いられ，条件 I 以外の領域まで適用している危険性がある。

ここでは川合らが行なったように(1)式の反応次数を一次と仮定し

$$\therefore -\frac{dC_M}{dt} \cdot \frac{W_M}{100A} = K_M C_M - K_S C_S \dots\dots(4)$$

K_M, K_S に川合らのデータ (CaO/SiO₂=0.7 で $K_M=0.0007, K_S=0.0008, CaO/SiO_2=1.4$ で $K_M=0.0025, K_S=0.0006$) を代入し，メタル中の初期硫黄濃度を 0.8 wt% とし，S の濃度 C_H の時間変化は Table 1 のよ

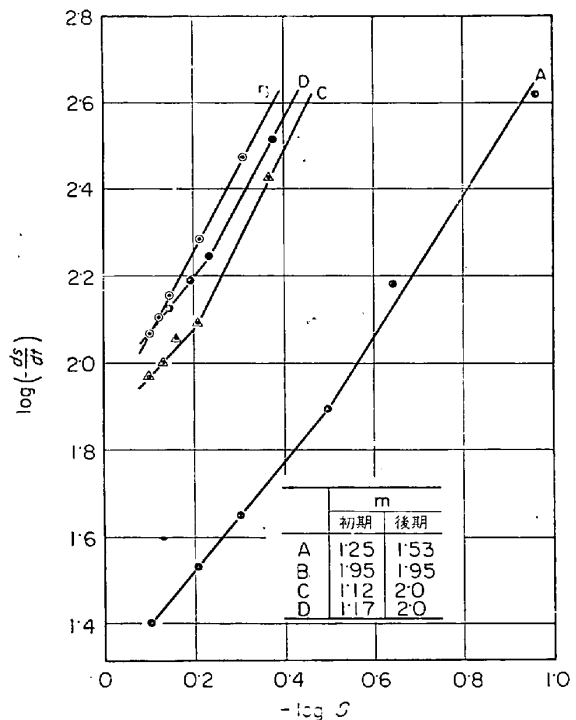


図1 見かけの反応次数

うになる。

Table 1 のデータを(3)式で処理し，見かけの反応次数 m を計算し，それに対するスラグ，メタル重量の影響を求めたのが図1である。図1より明らかなように(4)式を満足するような反応次数は一次であるにもかかわらず，逆反応を無視して(3)式で処理すると m は 1.12~2.0 へと変化する。

とくに塩基性スラグでのデータ A, B より明らかなようにスラグ，メタルの重量比の相異が反応次数に影響している。

以上より従来行なわれているような次数解析方法はスラグ，メタル重量比の影響を受け，得られた見かけの反応次数 m は実験条件により変化し，普遍的な解析方法とは考えられないように思われる。この点についてご教示いただきたい。

2. CO ガス発生速度の境膜厚さ (δ) に対する影響
脱硫反応が拡散律速の場合

Table 1

	A	B	C	D
時間 (min)	CaO = 1.4 SiO ₂ = 100 $W_S=100$ $W_M=50$	CaO = 1.4 SiO ₂ = 100 $W_S=100$ $W_M=250$	CaO = 0.7 SiO ₂ = 100 $W_S=100$ $W_M=50$	CaO = 0.7 SiO ₂ = 100 $W_S=100$ $W_M=250$
0	0.800	0.800	0.800	0.800
5	0.626	0.762	0.747	0.758
10	0.494	0.762	0.700	0.719
20	0.319	0.663	0.619	0.646
30	0.219	0.609	0.554	0.580
60	0.111	0.492	0.427	0.451

* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 704~707