

3. グラファイトルツボ中で溶解したスラグ中には、Cが若干含まれているという報告があるが、このようなスラグ中に溶解または suspension しているCの寄与する反応（たとえば FeO との反応）はもしあるとすれば、どのように取扱うべきかご教示願いたい。

【回答】

1. 一般に黒鉛のつぼを用いた実験で、スラグ-黒鉛つぼ界面積を増加させれば、アノード電流密度は低下し、それに伴いご指摘のように反応電位は低下すると考えられる。カソード側が反応律速あるいは混合律速の領域にあれば、上記のような反応電位の低下はカソード電流密度を増大させ、限界電流値に接近させることになる。しかし、カソード側がすでに拡散律速の領域にあればカソード電流は限界電流に達しているわけですから、それ以上の反応電流の増大は攪拌などの手段を取らない限り期待できないことになる。

2. スラグの粘性値がスラグ中のイオンの拡散定数値に一義的に対応するものと考えられる場合、スラグの粘性の増大は限界電流 i_e の低下を招くので、他の条件が変化しなければ反応電流との比、 i/i_e は大きくなる。また a_{SiO_2} が低ければ、 E_{Si} は低くなり、結局反応電位はより低いレベル（カソディック）に設定されるから一般にカソード電流は増大し金属からスラグへの移行速度は大きくなると考えられる。もつともカソード側が i_e に達していれば、その効果は少ないといえる。粘性が高い場合は i_e が小さくなるので、塩基度が高い場合でも脱硫速度は低下することは十分考えられる。 i_e の大ききで塩基度増大の効果が決まることになるわけであるから、粘性が高い場合でも i_e が大きければ反応電流は十分大きくなりうると考えられる。

3. Suspend している炭素粒の反応に対する影響は量的にほとんど無視できるのではないかと考えられる。それは、たとえば FeO などが還元されたとしても気泡とともに浮上し、対質的に攪拌などの効果をもたないと考えられ、また一方スラグ内でたとえば $FeO + Cs \rightarrow Fe + CO$ 反応がおこっているとしても界面における脱硫反応には寄与するところはないという理由による。

スラグ中にCがアニオンの形で溶解している場合は、金属中へ入る場合にアノード反応として系の反応電位の低下に寄与するから、脱硫反応速度境大に有効となる可能性はあるが、量的にどの程度有効かは明りようでなく、今後検討されるべきものと考えられる。

講演 千葉3高炉における脱硫試験について*

川鉄千葉 桜井昭二・佐藤範彦
技研 岡部俠児・植谷暢男

【質問】 八幡技研 工博 児玉惟孝

1. 高炉のSの80%はコークス重油など燃料から炉に装入されている。このSの過半は羽口水準前で燃焼しガス中に入る。このガス中に入ったSが炉内の原料などに吸収された後に脱硫反応により銑鉄、鉍滓に分配され

ると考えられる。われわれのところの高炉測定の1例では、シャフト下部では金属鉄中にSは0.04%含まれており、朝顔上部で0.09%に上昇し、羽口水準では0.06%に低下し、出銑口のSは0.03%となっていた。この現象は装入物が炉内でSを吸収し、また脱硫を行なう上述の現象を示しているものと思う。このような現象があるとすればガス中のSはどのような形態で装入物中に入っていくのか、また朝顔部の造滓、造銑過程でどのような脱硫反応が行なわれるか、羽口水準までかなりの脱硫が行なわれると考えられるので講演者のお考えをうかがいたい。

2. 朝顔部鉍滓中にはアルカリがかなり多い。(1例6%)このアルカリは脱硫にどのような影響を及ぼすと考えるか。

3. 高炉にMgOを装入した場合、その効果が現われるのは装入物の降下時間で推定した時間より遅れると思う。その遅れは何時間くらいであつたかうかがいたい。

【回答】

図1は試薬から作った純ヘマタイトペレットとコークスブリーズを ore/coke=3.0 に混合し、てカーボンチューブ中で還元を行なつた際の金属中へ入るCとSの関係を示した図である。すなわち、滲炭速度が急速に早くなる1400~1450°CからSの吸収もほぼ同じ速度で早まることがわかる。さて、質問の要旨は図2に示すように、シャフト下部からボッシュ下部までの間の金属の加硫とボッシュ以下での脱硫の機構についてであるが前述のように金属の滲炭が急速に進行する1450°C以上の温度領域ではSの金属中への吸収も相当激しく起こるはずである。その上、ソリューションロス反応の進行に伴ってコークスからガス化したSや、上昇してきたガス状のS化合物が金属と接触する。このようにしてシャフト下部からボッシュ上部にかけては金属中Sが

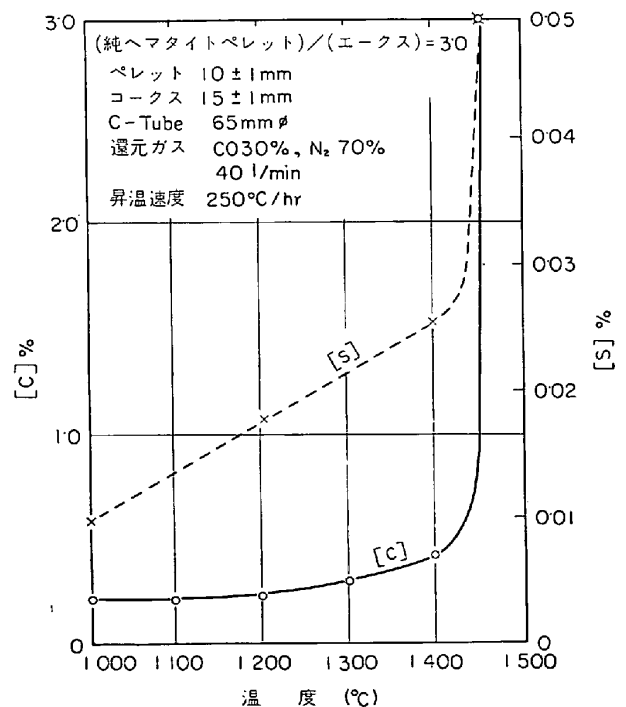


図1 SとCの金属への吸収の実験例

* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 712~715

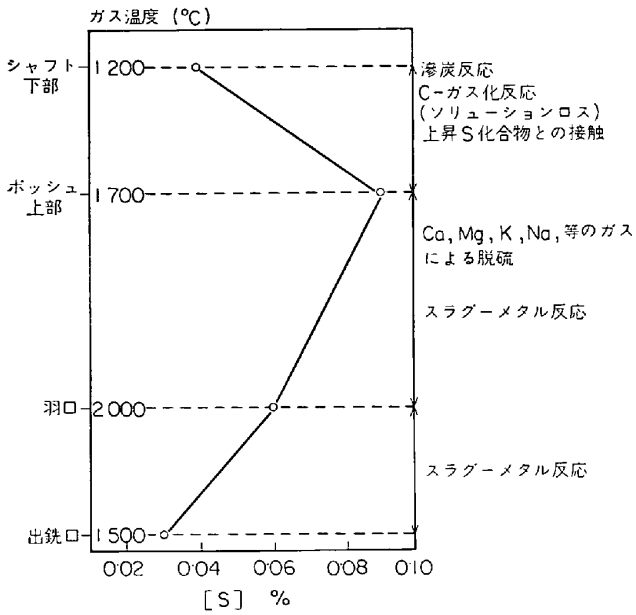


図2 炉下部における[S]の挙動

表1 脱硫に関する平衡反応の比較

| | |
|---|---|
| 温度 | 2 000°K |
| Gas 全圧 | 2.5 atm |
| H ₂ 分圧 | 0.05 atm |
| Gas 中S含量 | 1.0 g/Nm ³ -Bosh Gas |
| O ₂ 分圧 | 10 ⁻¹⁵ atm |
| C, O, S, H-Gas に関するすべての反応が平衡に達しているものとする。 | |
| ∴ P _{S₂} /P _{O₂} = 10 ¹¹ | |
| | (P _{S₂} /P _{O₂}) |
| <CaO> + 1/2(S ₂) | ⇌ <CaS> + 1/2O ₂ 2 · 10 ⁴ |
| <MgO> + 1/2(S ₂) | ⇌ <MgS> + 1/2O ₂ 2 · 10 ⁹ |
| <Na ₂ O> + 1/2(S ₂) | ⇌ <Na ₂ S> + 1/2O ₂ 1 |
| <ZnO> + 1/2(S ₂) | ⇌ <ZnS> + 1/2O ₂ 1 · 10 ⁵ |

増加するものと考えている。つぎにボッシュから羽口レベルにかけては最も高い温度領域で、ここでは生成して降下するメタルとスラグの間のSの移行もあるがCaO, MgO, K₂O, Na₂O, ZnOなどの酸化物が金属化して蒸発し、そのガスによる脱硫が相当程度進行していると思われる。その可能性について表1に説明してある。すなわち表1に設定した条件の下でのP_{S₂}/P_{O₂}は10¹¹と計算できる。一方これに対して、表中4つの反応のP_{S₂}/P_{O₂}はいずれも小さい値である。すなわち蒸発したガス状のCa, Mg, Na, Znなどの金属はO₂と結びつくよりもSと結びついて安定になることを示している。その安定さの程度はNa, Ca, Zn, Mgの順となる。したがってわれわれはボッシュ上部と羽口間での脱硫に関するガス体のCa, Mg, K, Na, Znなどの役割が相当大きいのではないかと考えた。羽口から出鉄口までの間の脱硫は主としてスラグ-メタル間の反応と考えられる。つぎにNa, Kなどのアルカリ金属の果たす役割についてはKが900°C以上、Naは1100°C以上の温度でガス化するので、上述のごとくボッシュから羽口

にかけてガス-ガス間の脱硫に關与するし、さらにスラグ中に入ったアルカリイオンはSiO₂の網目構造を切断し、スラグの流動性を改善するという報告があるが、この影響も大きいと思われる。

(2) MgOは装入してからの降下時間を考慮してもそれ以上に遅れて効果が現われるとの意見であつたが、われわれが日常操業で経験している限りでは、推定したタップに推定した値の範囲を大きく越えることなしにMgOの効果が現われるようである。しかしタップとタップ間のわずかの時間遅れについては、実験データがないので不明であるが、少なくとも操業上支障をきたすほどの時間遅れは経験していない。

【質問】 富士本社 若林敬一

1. 脱硫試験の高炉操業について

図5においてスラグ中のMgOが低く、Al₂O₃が高い操業後期において、スラグの粘度が約4.0ポアズに達している。講演者の見解によれば、高炉操業に適当な粘度は3.4ポアズとされているが、この操業期間中に高炉の炉況および操業上何らかのトラブルを生じたかについて質問したい。

またこの試験操業中鉍滓量が相当バラついている(240 kg/tp~300 kg/tp)が脱硫率に及ぼす鉍滓量の影響についてご見解または試験結果があればお伺いしたい。

2. 当社室蘭の高炉において同様な試験を昭和43年3月~4月に行なつたので、その結果の一部を図3および図4に示す。

川崎製鉄における試験とよく合致し、MgOの脱硫効果はCaOの0.7~0.8倍で、また粘度に及ぼすMgOの影響もよく似ており、とくに洋中Al₂O₃が多い場合、

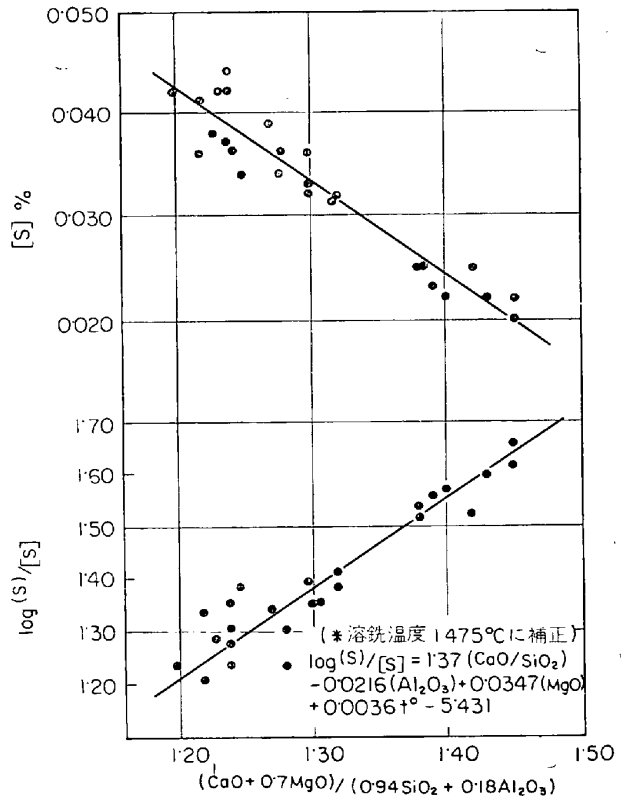


図3 脱硫に及ぼす鉍滓塩基度の影響

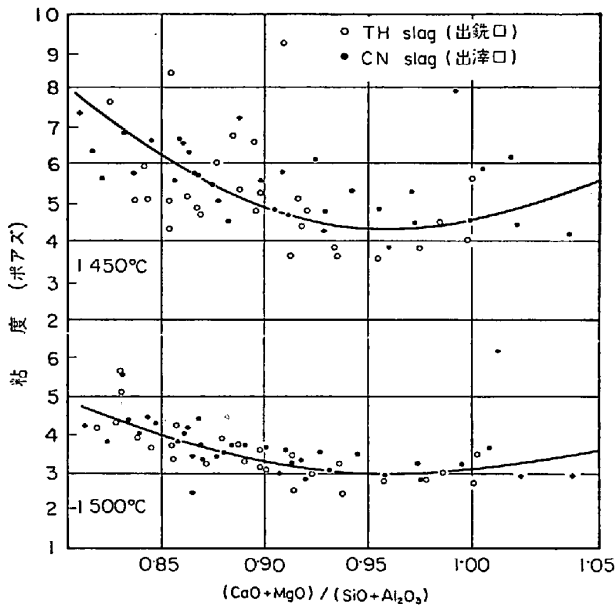


図 4 鉄滓粘度と塩基度の関係

MgO の増加がのぞましい。なお操業結果の回帰式は

$$\log (S) / [S] = 1.370(\text{CaO} / \text{SiO}_2) - 0.0216(\text{Al}_2\text{O}_3) \\ + 0.0347(\text{MgO}) + 0.0036 t^\circ\text{C} - 5.431$$
 であつた。

【回答】

1. 試験期間中9月5日以前の P/V はおよそ 0.70 前後で推移していたが、9月6日以後 P/V が 0.75 に達した。この原因としてはスラグ中の MgO が四成分系で 6% 以下に下がり、原料事情から Al_2O_3 が 17~18% に達したため、スラグ粘度が 4 ポアズに上昇したことが考えられるが、同時にチリー系のシリシャスな鉄石を使用し始めてスラブ比が 300 kg/tp 以上にふえたためである。しかし9月11日までは風圧の上昇と装入線の若干の乱れが見られる程度であつたが、9月12日以後棚吊りが頻発し始め操業試験を中止した。われわれはスラグ粘度を脱硫能の面から規制しているが、炉況に対する影響については定量化していない。

2. 炉内での脱硫能に影響を与える要因としては、スラグ組成以外に装入硫黄量、スラグ比、製鉄速度などが重要と考えられる。しかし今回の試験範囲ではこれら要因と $K_{\text{Si-S}}$ との有意な関係は見い出せなかつた。一般にスラグ比と鉄中[S]とは負の相関々係にあるはずであるが、日常の操業ではスラグ比の増減に対処して、鉄中[S]を目標値に収めるようにスラグの塩基度の調整を行なつたり、スラグ中 Al_2O_3 含有量を調整するために、原料配合を変更したりするような操作を行なつている。したがつて結果としてスラグ比と[S]とは関係がなくなつてしまうものと考えられる。その上スラグ比の増減はコークス比の増減、すなわち装入硫黄量の増減に影響を及ぼし、これの脱硫能に与える影響も見逃がせないと思われる。