

討 1

高炉内における硫黄の挙動

北大工学部

吉井 周 雄

近年高炉内装入物は鉄と富化せしめられたものを使用するにため スラッグ量を減少させている。またユーグスの使用を節約するために重油、微粉炭等を吹込むことを行われ、炉内へ供給される硫黄の量が増加している。そのため高炉内の硫黄の挙動を検討し、炉外脱硫にも注目を集めて来た。

炉内へ供給される硫黄の80~90%はユーグスに帰還するものと考えられ、硫黄は銑鉄へ5%、スラッグへ90%で、残部は高炉ガスまたはガスト中に放出される。それゆえ高炉内の脱硫に力してはスラッグ中への硫黄の吸収の難易が重要な問題となり、スラッグ組成(塩基度)と量、銑鉄とスラッグ間の分配平衡値、平衡への到達度が論議となつて来る。

先が高炉内の硫黄の挙動について シヤフト、朝顔部、湯溜に分けて論ずることにする。

Y. M. Borts, I. A. Kopyrin⁽¹⁾ は実際の高炉内のSの挙動を調べて 図-1 のような結果を示している。ユーグス中のSはシヤフト中部まで殆んど変化して行かないが、直接還元によるソリューション・プロセスの起つている下部ではユーグスの灰分は増し、ユーグス中のSは減少している。炉腹朝顔の部では灰分はスラッグ化し、ユーグス中のSはスラッグ中に吸収されている。また炉口面でユーグスの燃焼の際にSの一部はガス化し、このガスは上昇して還元し、ある鉄石と反応してSをよへている。右へば ストップラインより2~3m下の鉄石はSが0.2~0.4%含まれている。シヤフト中部から朝顔にかけて鉄石は次第に還元が進むとともに溶解が始り、還元された鉄石中のSはスラッグに吸収されて行く。塩基度0.72の一次スラッグではSを0.7%含んでいることと他の研究者⁽²⁾が知られている。高炉ガス中に含まれるSの量は $0.03 \sim 0.05 \text{ g/m}^3$ であるが、ガス状のSは殆んど含まれていないので、このSは硫化物となつて揮発しているか、または、ガストとして含まれている。

朝顔部のSの挙動を知るためにタンメン炉中で、鉄鉱石、溶剤とユーグスを層状に加えて $1150^\circ \sim 1400^\circ \text{C}$ に加熱した。その結果は 図2 のようである。 1150°C では鉄石は還元されて、スラッグを形成するがスラッグは粘糊である。そのためにスラッグの塩基度が低くとも、全層相のSは脱硫されない。 $1280 \sim 1400^\circ \text{C}$ では溶け始めて、一次スラッグと全層相は反応して塩基度の高い程、全層中のSは低くなる。更に温度を上げて 1400°C 以上になると溶解もスラッグもユーグスの間を縫って流下し、その距離が大なり程 脱硫も進んで行く。このように還元した鉄石より早期に出来た一次スラッグの溶解により 脱硫が進むのであって 高塩基度焼結鉄の配合は早期の脱硫に有利である。また 1500°C のユーグス層中を流下する銑鉄、溶滓に対し Sを含むボツシユガスを向流するとスラッグは溶解より著しく早くSを吸収するが、この際はスラッグの塩基度は余り関係がなかった。

炉口面において大部分のユーグスは燃焼するので、炉口より燃焼ガスを採取 図2 朝顔部、Sの挙動

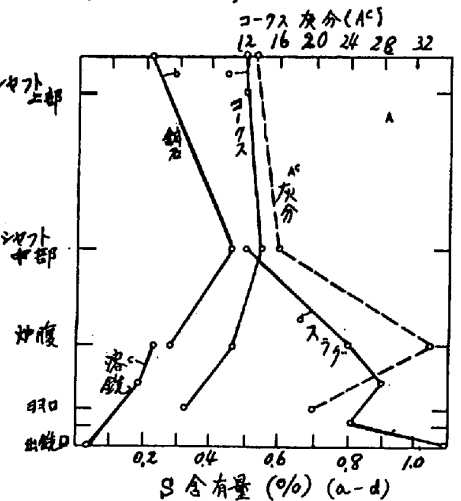
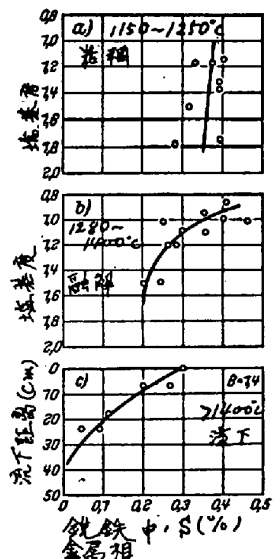


図1 内径積15/3m高炉中、硫黄挙動



(分析したところ、図3のように、このS量は 0.05 g/m^3 で、コークスが全部この部分で燃えたとするとそのS量の2~3%である。したがって、コークスが燃焼するときにSの大部分は溶銲やスラグと反応して吸収されると考えられる。そして羽口面のSの分布は還元帯では低く、内部の還元帯の方が高く存在しており、この部分より採取した溶銲、渣滓のSの挙動もこれと関連していることも興味深いことである。(図4)

羽口面を通った溶銲はスラグ

層を滴下して炉底にたまり、静置の状態では溶銲、スラグ間はSの移動が起きている。

近年図5のように鑛入鉄源の鉄が富化されているのでスラグ量が少なくなりスラグ層を滴下するまでの脱硫反応による時間は短くなっている。

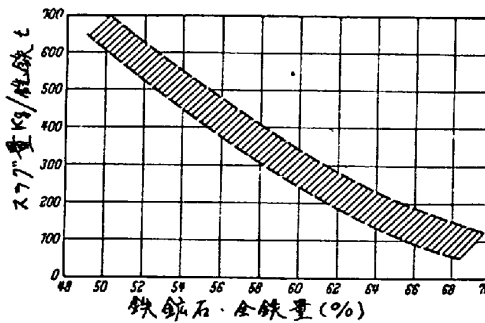


図5 鉄源石品位とスラグ量

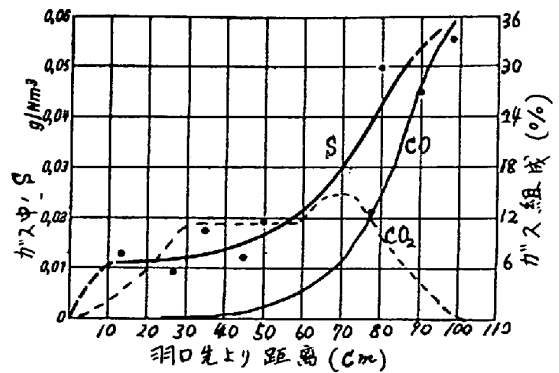


図3 高炉燃焼ガス組成

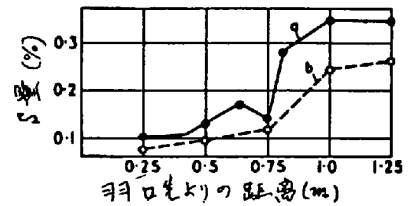


図4 溶銲、スラグのS含量
a. スラグ b. 溶銲

湯溜の溶銲層を溶銲が滴下するまでの脱硫反応を重視しているが、定量的な実験は殆ど見当たらない。

著者は黒鉛坩堝(20mmφ×100mm)中に高炉滓組成の合成スラグを溶かし280mmの層を作り、1500°Cに保持してその上部より粒々の大さの溶銲粒を滴下した。滴下時間および粒の大さと脱硫の関係より、単位時間の移動量を粒の大さに対して示すと図6となり、0.5gr以上の溶銲粒では移動量が減少して行く。これを更に詳細に解析するためにスラグ中の溶銲粒が滴下して行く速度を Stokes の式、または粘性流体中の液体の落下(2)行く速度を示す Hadamard - Rybczynski の式により推算した。

物質移動量の計算式として Higbie の浸透説を用いて

$$N_s = 2 \sqrt{\frac{D_s V_{\infty}}{\pi d_p}} \times C_s^0 \quad \text{gr/cm}^2 \text{ sec.}$$

V_{∞} は落下速度 D_s スラグ中のSの拡散定数: $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ d_p 溶銲粒の直径。

C_s^0 溶滓の界面S濃度: 0.2 g/cm^3

= 水に対し、Stokes の落下速度を用い、溶銲粒が 0.1 gr と 0.4 gr とすると夫々の半径は 0.154 cm、0.245 cm とする。 N_s は

$$N_s = \frac{6.2 \times 10^{-4}}{7.9 \times 10^{-4}} \text{ g/cm}^2 \text{ sec} \quad \begin{array}{l} 0.1 \text{ gr 溶銲粒に対し} \\ 0.4 \text{ gr} \quad \quad \quad \end{array}$$

また Hadamard - Rybczynski の落下速度を用い、粒内内部循環が起きているとすると

$$N_s = \frac{7.6 \times 10^{-4}}{9.6 \times 10^{-4}} \text{ g/cm}^2 \text{ sec} \quad \begin{array}{l} 0.1 \text{ gr 溶銲粒に対し} \\ 0.4 \text{ gr} \quad \quad \quad \end{array}$$

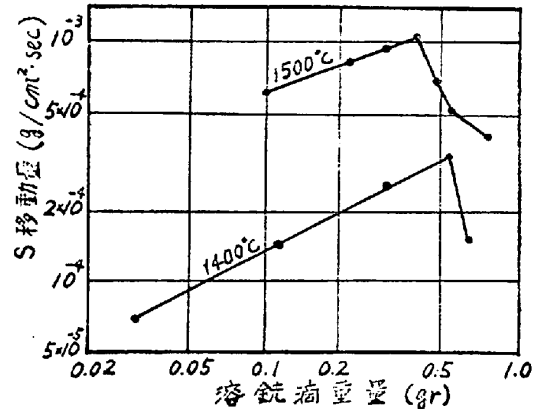


図6 溶銲粒大さとS移動量

上記実験の実測値は $0.1g$ の溶融粒に対し $6.2 \times 10^{-4} g/cm^2 \cdot sec$ であり $0.4g$ に対して $10 \times 10^{-4} g/cm^2 \cdot sec$ の硫黄の移動速度を示している。そして $0.1g$ の溶融粒に対しては Stokes の式より計算した滴下速度が実測値と良く一致し、粒が大きくなると、粒は流体となり、内部循環も起っていると考へられる。このような考へについては H. Schenck³⁾ および V. I. Gladyshev⁴⁾ も支持している。この脱硫速度は静置したスラグ、溶融面の脱硫速度を示す図 7 の値と比較すると 30 倍早いことが分る。

しかし、溶融粒が溶液中を落下して行く速度の計算にはなお疑問の点があるが今後の検討を要するところである。

溶融が湯溜内で溶融と静置の状態が変化するといふ図 8 のような関係を示し、スラグ量より塩基度の方が大きい効果をもたらすことが分る。湯溜内では溶融・スラグ間の硫黄の分配平衡定数への接近率は 20~50% であつて更に長い時間の実験を行つたならばスラグ重量の影響が表れて来るといふと思ふ。

また溶融とスラグとの接触面積の影響を調べるために塩基度 1.5 のスラグと溶融重量の 0.5 を配合してその接触面積を変化させた。その結果は

比表面積 (cm^2/g)	0.034	0.082	0.17	0.33
脱硫速度 ($\%/min$)	0.019	0.004	0.0065	0.008
速度定数 ($g/cm^2 \cdot min$)	0.0017	0.0017	0.0015	0.0012

比表面積と共に脱硫速度は変化するが速度定数は殆ど一定で一次式が成立する。

近年 Al_2O_3 の高い融融石を使用するため MgO の配合を考へる傾向があるが MgO はスラグ・溶融間の S の分配定数を増加し、脱硫を有利にするといふが図 9 より知られる。⁵⁾ しかし塩基度が高く MgO が多量に加へられるとスラグの粘性が大きくなり脱硫には悪い結果を与へる。

また 2% の S を含む電極を吹き込むと、先に述べたように、羽口面でユークスが燃焼するとそのガス中の S と同様に、ガス状となりガス中に含まれ、スラグ中の S は高くなる。

お炉中に含まれた硫黄はユークスに含まれるものが大部分羽口面で燃焼してガス化する。しかしシャフト下部で鉄石、渣、還元金属、スラグに捕捉されて下降し、朝鮮部で一次スラグ中へ移行するが湯溜中を滴下するときに大量の脱硫が起り湯溜で単に接触して静置しているときには S のスラグへの移行は僅かである前者に比し無視し得るものがある。

1) Yu M Berts. I. A. Kopyrin: *Stal in English* 462-465 (1968).

2) Horn Ende. & Winger: *Stal in Eng* 84 1366-1381 (1964).

3) Newham. H. H. Schenck: *Stal in Eng* 85 1578-1587 (1965).

4) V. I. Gladyshev: *Stal in Eng* 813-815 (1968).

5) N. M. Yakubtsin: " " 184-190 (1968).

6) P. Ischebeck: *Stal in Eng* 82 1476-1485 (1962).

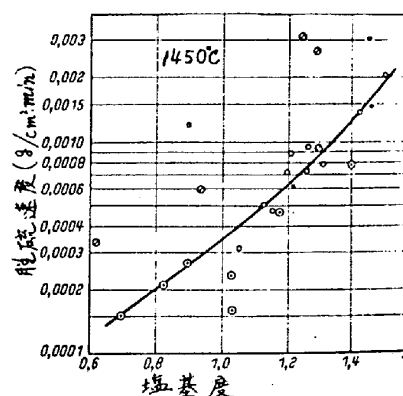


図 7 塩基度と脱硫速度

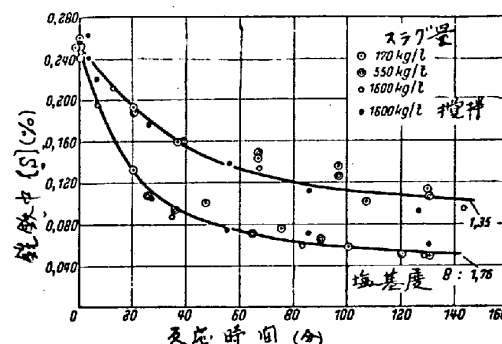


図 8 スラグ量と脱硫

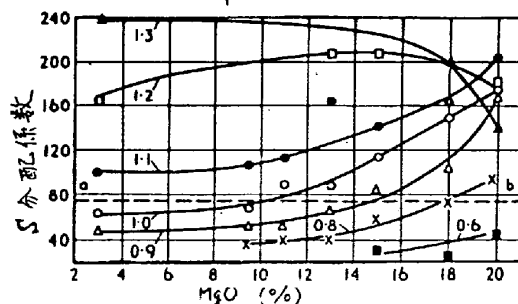


図 9 スラグ塩基度、MgO と S 分配係数