

討4

千葉3高炉における脱硫試験について

川崎製鉄・千葉製鉄所
技術研究所桜井昭二 ○佐藤範彦
岡部俠児 樋谷暢男

1. 緒言：銑鉄のS含有量は製銑工程以後中間製品および最終製品に大きな影響をおよぼしており、S含有量の低減策については、高炉々外での脱硫法も種々考えられているが、炉内での脱硫能力を上げることが先決である。今回スラグ中MgOがいかに脱硫能に影響するかを千葉3BFにおいて試験操作を行い考察したので報告する。

2. MgOとCaOの脱硫能に対する影響：スラグーメタル間のSの分配比(S/a)で脱硫能を現わすのが慣例であるがメタル中の共存元素の影響を受け、活量が変化するので a の代りに a^0 を用いて (S/a^0) としたりメタル中 $[Si]$ の影響を考慮に入れて $K_{Si-S} = (S/a^0) \cdot \sqrt{[Si]}$ で現わすことがある。脱硫能におよぼすMgOとCaOの影響についてはHatchおよびChipman¹⁾によるとMgOはCaOの2/3の能力であるとし、Schenck²⁾は SiO_2 -CaO-MgO系スラグの脱硫能 (S/a^0) を図1のように求めCaOの方が

MgOよりも影響力の大きいことを示している。しかしRein³⁾のCaO-SiO₂-MgO系でのCaOおよびMgOの1,600℃における活量を図2に示すが高炉スラグ組成の範囲内では $a_{MgO} > a_{CaO}$ であり、脱硫機構のいかんによつてはMgOの影響も大きくなることを示唆している。スラグーメタル間の脱硫反応速度はスラグの粘度が低いほど、速いと考えられる。四元系スラグ粘度の測定値はMachin⁴⁾によると図3のようになり、MgOはCaOに比べて粘度を低下させる割合がやや大きい。スラグの融点についてはできるだけ低下させたい。CaOの増加とともに融点は上昇するがOsborn⁵⁾によると図4のように四元系塩基度が一定の下でMgOを増加させてゆくと最低値を示す。一方MgO一定の下で塩

基度を上げてゆくと、すなわちCaOを増加すると融点は急に上昇する。以上のことから炉内での脱硫反応を促進するにはCaOを増加する必要があるが、反面スラグの融点上昇を招く点で制限され、それ以上に塩基度を

を増加させるためにはMgOによらねばならない。

3. 操業試験の結果：千葉3BFにおいて43年8月17日より9月12日まで1ヵ月間にわたつてスラグ塩基度とMgO%を要因に選んで操業試験を行なつた。スラグ中CaO/SiO₂を1.15, 1.20, スラグ中MgO%を4, 7, 10になるようにして、各試験日数を最低3日間とれるようにしたが、2日間しかとれないときもあつた。試験結果を図5に示す。脱硫能としては高炉々況の変動による影響を除く意味で、

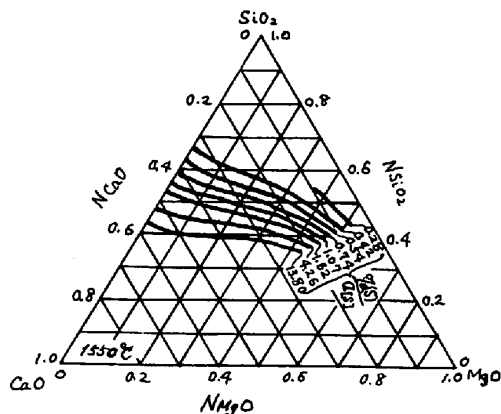


図1. C飽和メタルと三元系スラグ間の等S分配曲線

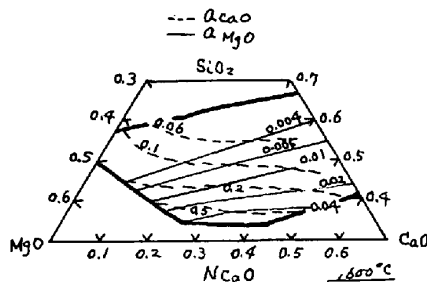


図2. 三元系スラグのMgOとCaOの活量

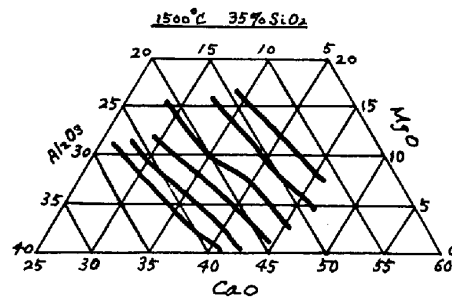


図3. 四元系スラグの等粘度曲線

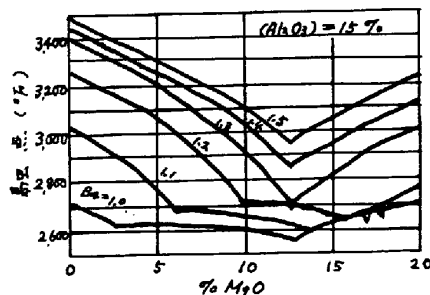


図4. MgOとスラグ融点の関係

$$K_{Si-S} = (S)/(S) \cdot \sqrt{[Si]}$$

をとり MgO 8% 以下と 8% 以上に分けて各要因との関係を調査した。図 6, 7 に二元系塩基度と四元系塩基度の K_{Si-S} に対する影響を示すが、いずれも高い相関関係が認められる。図 7 から MgO の高い場合が低い場合にくらべて K_{Si-S} が低いことから、この試験範囲では脱硫能へおよぼす影響力は MgO より CaO の方が大きかった。

すなわち、図 6

の範囲では二元系塩基度を一定にし、 MgO を増加すると脱硫能が上昇する。

ここで、二元系塩基度約 1.22 の最も CaO の高いところでの融点が $1460^{\circ}C$ ないし $1470^{\circ}C$ に達しているので、融点の上昇による炉況のトラブルを考慮して更に CaO を増加させることはできなかった。したがって、四元系塩基度を 0.95 以上

に上げようとするれば融点の面から CaO に替えて MgO を増

加せねばならなかった。次に粘度の影響を検討するために Machin⁴⁾ の測定値を用いて粘度を計算すると図 8 のごとく MgO の効果が明らかである。粘度が高いほど脱硫能は低下すると思われるが、今回は MgO を低くして CaO を高める試験が行なえなかつたために粘度の影響がはつきり出てこなかった。

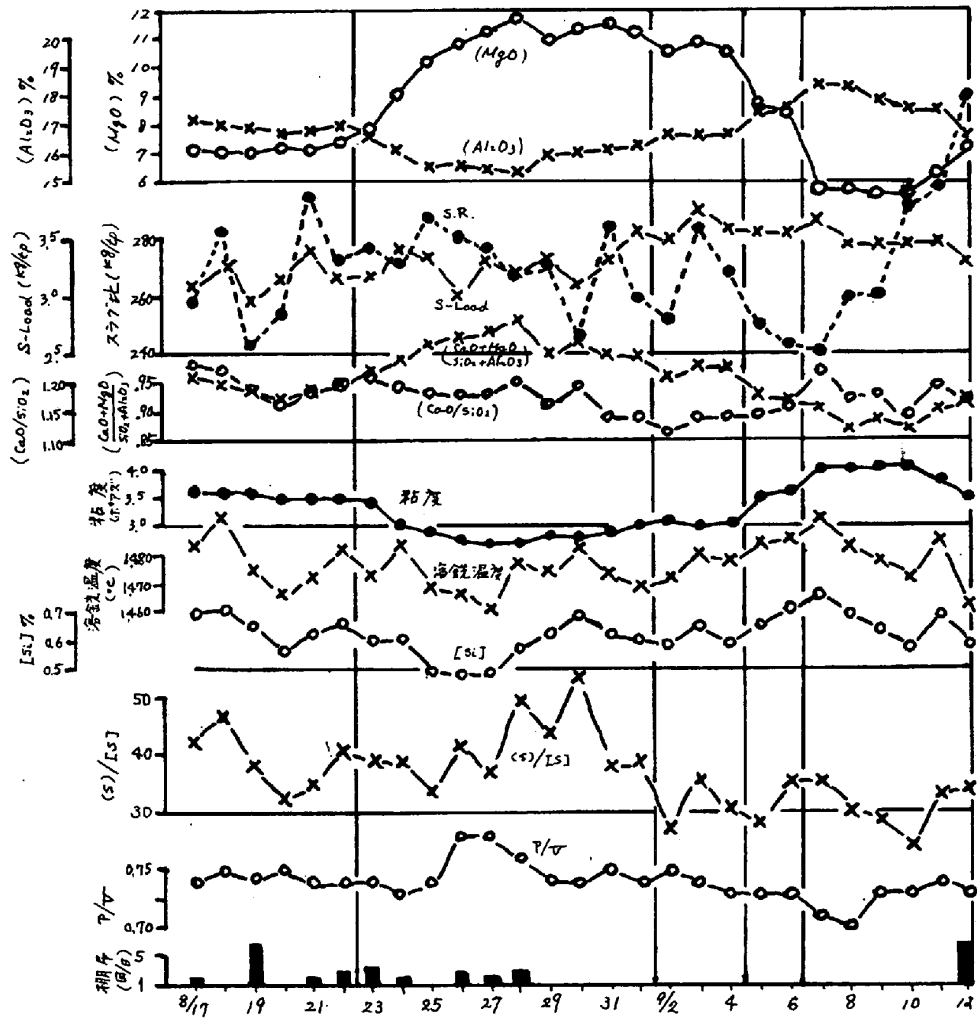


図 5 操業データ (昭和 43 年)

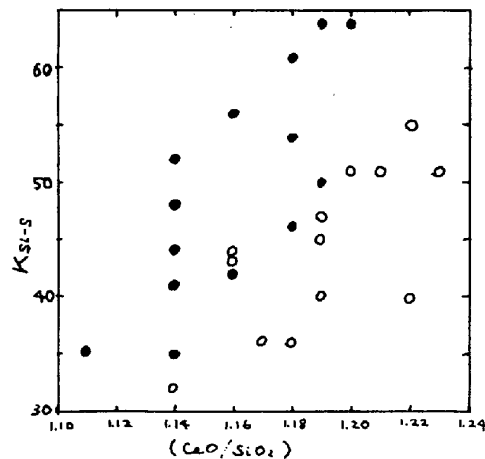


図 6 二元系塩基度と K_{Si-S} の関係

● (MgO) $\geq 8\%$, ○ (MgO) $< 8\%$

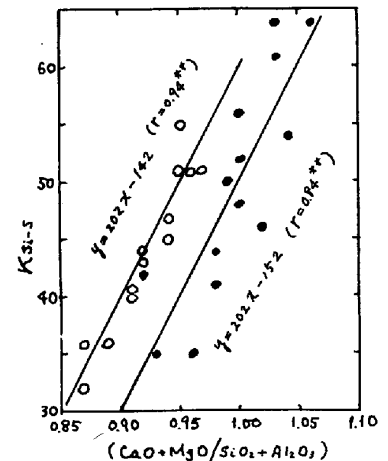


図 7 四元系塩基度 K_{Si-S} の関係

4. スラグ組成の管理：最近のスラグ比の低下に伴う Al_2O_3 の上昇などのために各高炉ともスラグ組成を厳しく管理しているが、当所における一例を次に示す。条件として $[s] \leq 0.030\%$ 、スラグ融点 $\leq 1,445^\circ C$ 、粘度 ≤ 3.4 ポアズ、 $(Al_2O_3) = 18\%$ とおくがスラグの融点と粘度については従来の経験から決めた値で、炉内におけるスラグ組成の変動や炉熱を考慮して融点は炉内スラグ温度より $50 \sim 60^\circ C$ 低く設定した。今回の試験より得た K_{Si-S} と $[s]$ の関係を示す図 9 から $[s] \leq 0.030\%$ を満足するためには $K_{Si-S} \geq 52$ となり、更に図 7 より四元系塩基度 ≥ 0.96 を得る。

ここで $(Al_2O_3) = 18\%$ 、 $(MgO) = 7\%$ とすると $(SiO_2) = 33\%$ 、 $(CaO) = 4.2\%$ となりこの組成ではスラグの粘度が 3.8 ポアズ、融点は $1,460^\circ C$ となり前記条件に合わない。そこで図 7 から MgO を増加させつつ上述の計算を行なうと、

(MgO)	$\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3}$	(CaO)	(SiO_2)	融点	粘度
8%	0.98	4.15%	32.5%	$1,460^\circ C$	3.6 ポアズ
9	0.99	4.0.7	32.3	1,450	3.5
10	1.00	4.0.0	32.0	1,440	3.4

となり MgO 10% の場合が条件に一致させ得る。図 10 は上記の考え方を簡略化して日常操業に利用できるようにしたものである。

5. 脱硫機構についての考察：今迄はスラグーメタル反応と

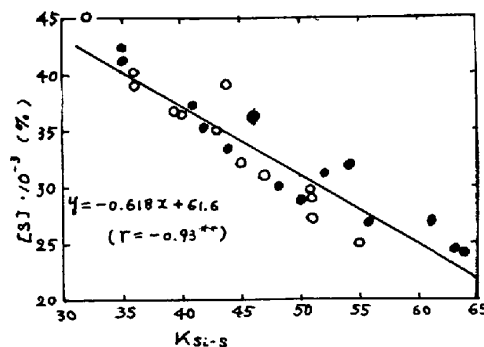


図 9. K_{Si-S} と $[s]$ の関係

しての脱硫反応を考えてきたが前にも触れたように一般に MgO のスラグ中での活動度は大きく、また、 MgO 含有量が高いほど活動度が大きい。更に炉床高温部ではスラグ中の各成分が還元されてガス状の物質が生成され、特に Mg 、 SiO などはその分圧が大きい。したがって脱硫の機構としてスラグーメタル反応だけでなく、ガス反応も考える必要があり以下にその検討を行なう。炉内に持ち込まれる S の 80% 以上はコークスと重油によつて占められている。この S が銑鉄へ移行する過程は先づコークスなどの燃焼によつて発生するガス体の S 化合物が炉内を降下する固、融体によつて捕捉される径路と鉱石－コークス間の固体反応によつて移行する径路とが考えられる。コークス中 S のガス化割合は Schenck ら⁶⁾ によると図 11 のように C のガス化割合とほぼ同様な傾向を示すので羽口付近の高温部ではコークスの燃焼とともに

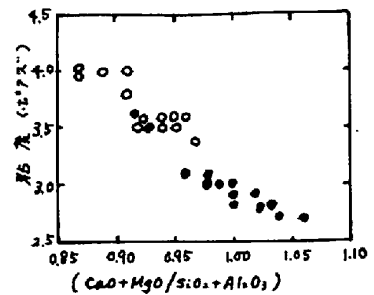


図 8 粘度と四元系塩基度の関係

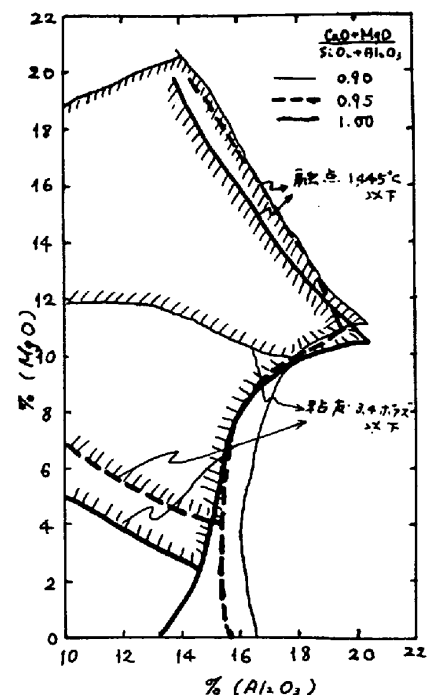


図 10. 適正スラグ組成読取図

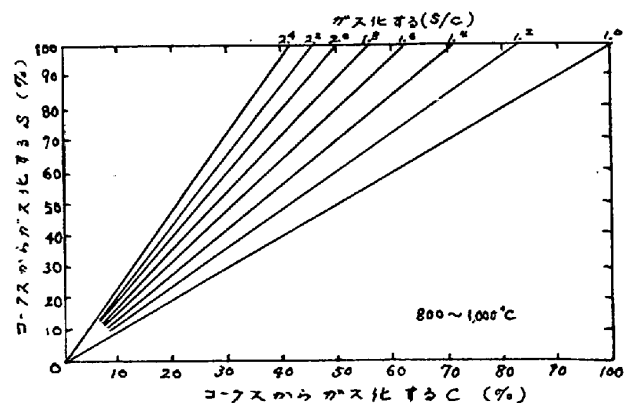


図 11. コークスからガス化する S と C の関係

Sがガス化すると考えられる。ガス体のS化合物は主としてH₂S, SO₂, SO₃, CS₂, COS, SOおよびS₂が考えられ各々平衡関係が成り立っているので各平衡定数とCO, CO₂およびS₂の分圧を定めると次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \lg S(g/Nm^2) = & \frac{1.430}{P} \left(P_{S_2}^{1/2} \cdot PH_2 \cdot KH_2S + P_{S_2}^{3/2} \cdot \frac{PCO_2}{P^2CO} \cdot KSO_2 \right. \\ & + P_{S_2}^{1/2} \cdot \frac{P^3CO_2}{P^3CO} \cdot KSO_3 + P_{S_2}^{1/2} \cdot \frac{PCO_2}{PCO} \cdot KSO + P_{S_2}^{1/2} \cdot PCO \cdot K COS \\ & \left. + 2 \cdot P_{S_2} \cdot \frac{P^2CO}{P^2CO_2} \cdot KCS_2 + 2 \cdot P_{S_2} \right) \end{aligned}$$

上式をPCO₂/PCOをパラメータとして2% H₂での各化合物の量比を求めると図12のようになる。羽口付近の高温とガス組成ではS₂, H₂S, CS₂, COSが安定であり、シャフト付近ではCOS, H₂SおよびCS₂が安定となる。ここでスラグ主成分の酸化還元反応における標準自由エネルギーからスラグ成分の活動度とその成分の

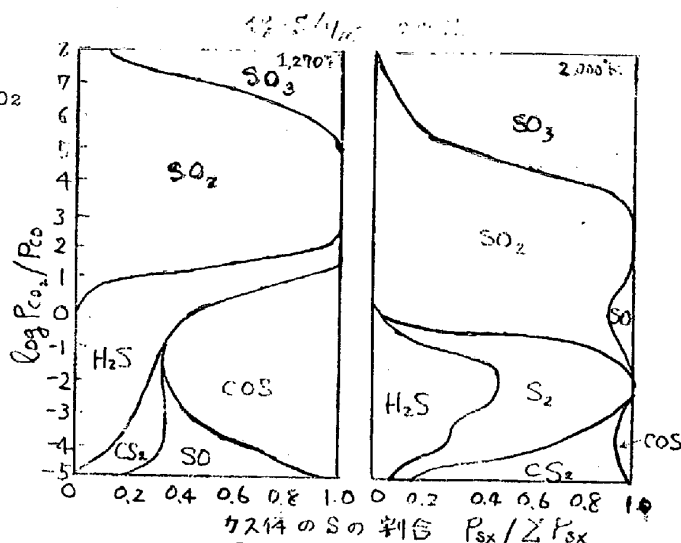


図12. ガス体としてのS化合物の存在領域

還元によつて発生し得るガス状物質の分圧との関係を図13に示す。

Mg, CaなどSと化合してスラグ成分となる物質の分圧が高いことから高温のガス体でのSとの反応として $\frac{1}{2}S_2 + Ca(Mg) \rightleftharpoons CaS(MgS)$ および $H_2S + Ca(Mg) \rightleftharpoons CaS(MgS) + H_2$ などが考えられる。持ち込まれたSの90%以上がスラグへ入る現象を説明するには、ガス体あるいはコークス中Sが炉内を降下する固、融体と直接接して捕捉されるだけでなく、いつたんガス体同志の反応によつて捕捉された後に温度低下と酸素分圧の上昇に伴つて固、融体となつてスラグへ移行すると思ふのが妥当であろう。

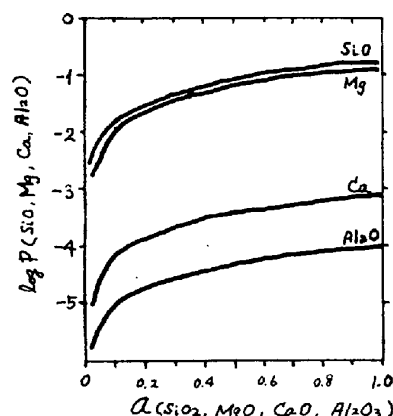


図13. スラグ成分の活動度と分圧の関係

6. ドロマイトの使用と炉況：図13からMgの蒸発の可能性が大きいことならびに児玉⁷⁾によるとMgとSiO₂の蒸発量が他のスラグ成分にくらべて多いことを考慮するとドロマイト増量によるP/Vの上昇

が充分考えられる。図5からドロマイトの増量過程で8月26日から28日にかけてP/Vの上昇と棚吊りが起つていますが装入物として焼結鉱の崩壊指数(-1mm)が11~13%に上昇していることならびにペレットのタンプラー指数(-1mm)が3~4%に上昇していることからドロマイトの影響ばかりではないと思われる。

7. 結言：今回はスラグ融点の上昇によるトラブルを考慮してCaO/SiO₂の高いスラグ組成でのCaOとMgOの脱硫能の比較はできなかつた。しかし融点を1445℃maxと考え四元系塩基度を約0.95以上にするにはMgOによらねばならない。また、ガス体による脱硫反応機構について若干考察した。

文献：1) G. Hatch et al : J. Metals, (1949) P. 274

2) H. Schenck et al : Arch. Eisenhüttenw., 32(1961) P. 33

3) R. Rein et al : Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965) P. 415

4) J. Machin et al : J. Amer. Ceram. Soc., 35(1952) P. 322

5) E. Osborn et al : Trans. AIME, 200(1954) P. 33

6) H. Schenck et al : Arch. Eisenhüttenw., 37(1966) P. 1

7) 児玉, 他 : 鉄と鋼, 51(1965) P. 1107