

討5

高炉へのドロマイト添加試験

日本鋼管 京浜製鉄所

前田一徳

山本亮二

○丹羽康夫

1. 緒言： 高炉内における脱硫を大別すると、① ガス化による脱硫 ② スラグ中への移行による脱硫（溶鉄粒が朝顔部を溶済と接触しながら滴下するときの移行、溶鉄粒が炉床に溜ったスラグ層を滴下するときの移行、炉床に溜った溶鉄とスラグ層の界面を通過するときの移行）が考えられる。これらのうち①については高炉による差はほとんど認められなないと考えられる。②についてはいずれもスラグの脱硫能、粘性等が関与するものである。従来よりスラグ組成の改良（特にMgOの添加）により効果的な脱硫が期待されることの報告がなされてあり、当京浜製鉄所においても、ドロマイトを直接高炉に使用しMgOを高め、脱硫に関して効果が見られたのをごその結果を報告する。

2. 試験方法： 京浜臨見第2高炉および京浜川崎第5高炉において昭和44年3月～4月にかけて、石灰石の代用としてドロマイトを添加し、MgOを約5%から8%に上昇させ脱硫性、スラグの流動性（学振法）および炉況への影響を調査し、同時に高炉灰の組成の変化を調査した。

3. 試験結果： 表1、表2に試験期間前後の操業結果を示す。

表1 操業結果

(臨見第2高炉)

		3/10~3/15	3/16~3/21	3/22~3/31	4/1~4/5
試験期間	C				D
出鉄量	T/D	927	909	889	878
コークス比	kg/T	483	487	488	493
燃料比	"	519	523	527	533
[C] (鉄鉄中)	wt%	4.48	4.60	4.74	4.74
[Si] (")	"	0.65	0.58	0.65	0.69
[Mn] (")	"	0.55	0.58	0.66	0.68
[P] (")	"	0.164	0.167	0.162	0.158
[S] (")	"	0.046	0.048	0.044	0.039
(SiO ₂) (スラグ中)	"	30.7	30.2	30.6	30.4
(Al ₂ O ₃) (")	"	16.9	17.1	16.7	16.4
(CaO) (")	"	38.6	36.6	36.7	37.2
(MgO) (")	"	5.4	6.6	7.6	8.3
(S) (")	"	1.17	1.19	1.21	1.29
CaO/SiO ₂		1.26	1.23	1.20	1.22
CaO+MgO/SiO ₂ +Al ₂ O ₃		0.92	0.91	0.94	0.97
スラグ比	kg/T	273	258	264	277
(S)/[S]		25.3	24.7	27.4	33.0
装入S	kg/T	4.0	3.9	3.8	3.6
装入ドロマイト	"	0	3.8	3.1	1.7
V/P		1.03	0.99	1.01	1.03
棚吊り(1日当り)		0	0.7	0.3	0
スリップ(")		0.3	4.3	4.3	4.8
高炉灰	kg/T	7.4		18.2	15.2

表2 操業結果

(川崎第5高炉)

		3/10~3/15	3/16~3/21	3/22~3/31	4/1~4/5
試験期間	A				B
出鉄量	T/D	1133	1199	1200	1192
コークス比	kg/T	520	525	545	539
燃料比	"	557	580	581	577
[C] (鉄鉄中)	wt%	4.70	4.69	4.70	4.55
[Si] (")	"	0.74	0.76	0.72	0.83
[Mn] (")	"	0.64	0.69	0.61	0.62
[P] (")	"	0.177	0.171	0.183	0.181
[S] (")	"	0.031	0.029	0.031	0.033
(SiO ₂) (スラグ中)	"	32.8	32.1	31.8	33.1
(Al ₂ O ₃) (")	"	16.9	15.2	15.4	15.9
(CaO) (")	"	40.4	39.9	39.5	39.7
(MgO) (")	"	6.0	7.9	7.1	6.4
(S) (")	"	1.03	1.08	1.09	1.11
CaO/SiO ₂		1.23	1.24	1.24	1.21
CaO+MgO/SiO ₂ +Al ₂ O ₃		0.93	1.01	0.99	0.94
スラグ比	kg/T	332	334	308	327
(S)/[S]		33.2	37.3	36.2	34.0
装入S	kg/T	3.9	4.1	4.1	4.0
装入ドロマイト	"	0	3.5	0	0
V/P		1.20	1.15	1.14	1.24
棚吊り(1日当り)		1.1	1.3	1.3	0.5
スリップ(")		13.8	7.4	26.2	6.4
高炉灰	kg/T	25.2	46.2	48.0	31.1

〔脱硫性について〕 図1に(S)/[S]とCaO+MgO/SiO₂+Al₂O₃の関係を、図2に(S)/[S]とMgOの関係を示す。両図よりCaO+MgO/SiO₂+Al₂O₃の上昇により(S)/[S]が上昇することおよびこれは(MgO)の上昇に起因していることが確認された。また、川崎第5高炉と臨見第2高

炉の $(S)/[S]$ の差約8は、スラグ比(スラグ層厚)、 $[Si]$ (反応温度)、 (Al_2O_3) の差によるものと考えられる。図2の直線の勾配より (MgO) 1%の上昇に對する $\Delta (S)/[S]$ は約2.5である。

一方通常操業時に於ける (S) および $[S]$ は、 $(S) = 1.00 \sim 1.30$ 、 $[S] = 0.030 \sim 0.050$ であるので $\Delta (S)/[S] = 2.5$ に對する $\Delta [S]$ は $-(0.0014 \sim 0.0050)$ となる。即ち (MgO) を1%上昇させる $[S]$ は約0.003%低下する。

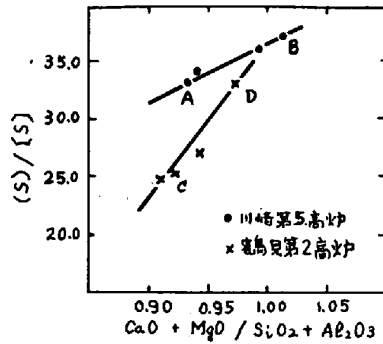


図1. $CaO + MgO / SiO_2 + Al_2O_3$ と $(S)/[S]$ の関係

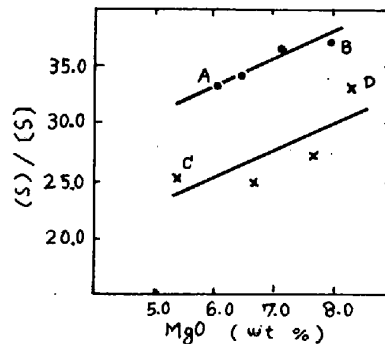


図2. MgO と $(S)/[S]$ の関係

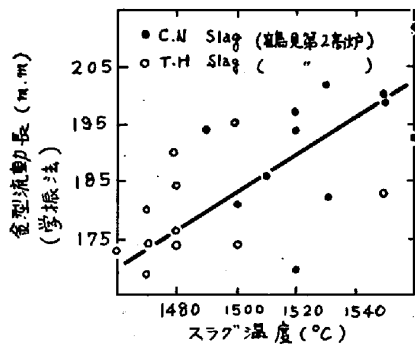


図3. スラグ温度と $(S)/[S]$ の関係

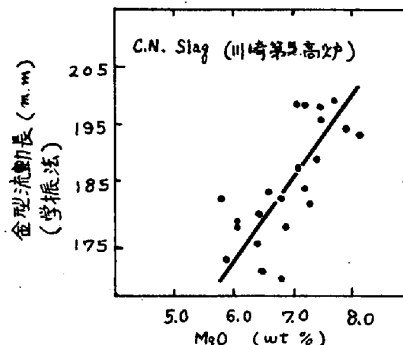


図4. MgO と $(S)/[S]$ の関係

〔流動性について〕 図3にスラグ温度と金型流動長の関係を、図4に (MgO) と金型流動長の関係を示す両図より (MgO) を1%上昇させることにより、 $1450^\circ C \sim 1550^\circ C$ の範囲で、スラグ温度を約 $40^\circ C$ 低下させてもスラグの流動性は変わらないであろうと予測される。

MACHIN⁽¹⁾等によれば、スラグ温度を $40^\circ C$ 低下させると粘性は約1.3 poise 上昇する。(図5)後、2.流動性と粘性は異なる ρ (MgO)を1%上昇させることにより粘性は約1.3 poise 低下するといえる。

〔炉況との関係について〕

プ、ダストが増加し、燃料比上昇、生産性低下を招いている。表3にドロマイト添加によるダスト組成の変化を示す。

表3 高炉灰の組成 (wt %)
(川崎第5高炉)

	C	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S
S. 40.11~41.2	22.7	37.9	6.6	3.4	4.7	1.0	0.13	0.42
ドロマイト添加中	9.3	49.8	5.7	2.6	5.6	1.4	0.11	0.32

表3よりダスト中の MgO と CaO が上昇しており、これはドロマイトの粉化を示唆している。今後、 (MgO) 上昇のためにドロマイトを添加する場合、この粉化の問題は大きな課題であり、炭粉鉱に添加する等の方法を考慮する必要性が確認された。

4. 考察: 試験期間A, B, C, D (cf. 表1, 表2)をドロマイト添加中と通常操業時の代表スラグ組成として取り上げ、MACHIN等⁽¹⁾のデータを用い粘性を、HATCH & CHIPMAN⁽²⁾のデータを用いて $(S)/[S]$ の平衡値を、さらにWARD⁽³⁾のデータを用いて溶鉄からスラグへのSの移行に對する反

反応速度定数を算出し若干の検討を試みた。

〔代表スラグの粘性について〕 図5に代表スラグ A, B, C, D の粘性を 1400°C , 1450°C , 1500°C の各温度に対して示す。各代表スラグの析出は表1, 表2より明らかであるが以下に要約すると。

A - 川崎第5高炉における通常スラグであるが、若干 (Al_2O_3) が高い。

B - 川崎第5高炉におけるドロマイト添加 (35kg/t) 中のスラグに (MgO) を上昇させ (Al_2O_3) を下げている。

C - 鶴見第2高炉における通常スラグであり、A より (Al_2O_3) が約1%高い。

D - 鶴見第2高炉におけるドロマイト添加 (17kg/t) 中のスラグに (MgO) を上昇させ、(CaO) (Al_2O_3) を下げている。

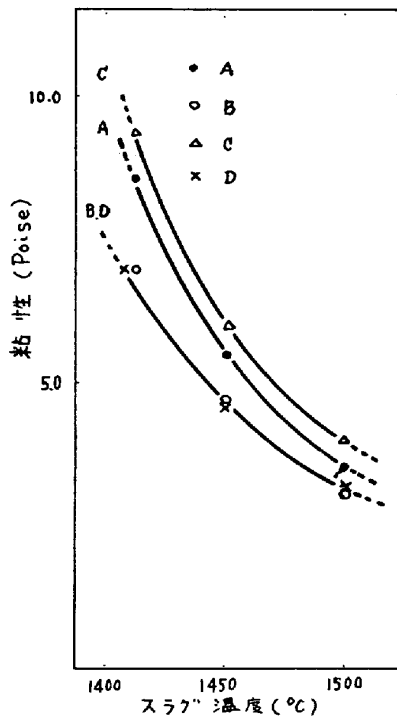


図5. スラグ温度と粘性の関係

図5より B, D は $1450^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ の範囲で A, C に比べて約 1.0 poise 粘性が低いことが判る。しかし A と D は図1, 図2から判るように $(\text{S}^2)/[\text{S}]$ に差はない。従って粘性だけが脱硫の効果の説明するとは出来ない。

〔代表スラグの $(\text{S}^2)/[\text{S}]$ の平衡値について〕 表4に代表スラグ A, B, C, D の $(\text{S}^2)/[\text{S}]$ の 1500°C における平衡値を示す。

表4 $(\text{S}^2)/[\text{S}]_{\text{eq.}} (1500^{\circ}\text{C})$

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	$\frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{(\text{S}^2)}{[\text{S}]_{\text{eq.}}}$
	molar ratio					
A	57.0	17.2	91.4	15.4	1.44	≈ 200
B	56.3	15.7	91.4	20.6	1.55	≈ 225
C	55.9	18.0	91.6	14.7	1.44	≈ 200
D	54.9	17.5	87.5	22.1	1.52	≈ 220

表4より代表スラグ A, B, C, D の $(\text{S}^2)/[\text{S}]$ の 1500°C における平衡値は $200 \sim 225$ である。実際の脱硫の度合は $(\text{S}^2)/[\text{S}]$ が $25 \sim 50$ であり、いずれも15%程度しか脱硫されていない。従ってスラグ組成の影響を平衡論的には説明し得ず、反応速度が問題となる。

〔代表スラグの反応速度定数について〕 表5に代表スラグ A, B, C, D の反応速度定数

$k_m (\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min.})$ の値を示す。WARD⁽¹⁾によれば溶鉄

からスラグへのSの移行は次の四つの要因に左右される。(1) - 溶鉄とスラグ中のSの濃度、(2) - 溶鉄とスラグの接触面積、(3) - 溶鉄とスラグの温度、(4) - 溶鉄とスラグ中のSを除く他の組成。ここで炉内における溶鉄とスラグの温度が一定であるとし、Sの流量がSの濃度を表わせば仮定すれば、Sの移行の初期においては次式が成立する。

$$\text{Log } [\text{S}] = \text{Log } [\text{S}]_{t=0} - \frac{100}{2.303} \cdot \frac{Z \cdot k_m}{W} \cdot t \quad (1)$$

表5より 1480°C に於ける K_m の値は代表スラグ A, B, C, D のいずれも約 $0.006 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$ となり大差ない。

表5 K_m の値
(1480°C)

	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO} + \frac{1}{2}\text{MgO} + \text{SiO}_2}$	Log K_m	K_m
A	0.428	-2.20	0.0056
B	0.412	()	0.0063
C	0.418	()	0.0060
D	0.412	-2.25	0.0063

従って、式(1)に於ける Z (溶鉄とスラグの接触面積) W (溶鉄量) も (溶鉄とスラグの接触時間) が脱硫に大きく寄与することになる。このことは、炉内脱硫の限界を示唆するものである。

5. 結論: 本確認試験において (MgO) の増加によりスラグの流動性が向上し、脱硫に効果的であることが再確認された。その定量的な効果は (MgO) 1%の上昇で $[S]$ は 0.003% 低下し、

またスラグ温度を 40°C 低下させてもスラグの粘性は変わらないとの結果になった。スラグの性状に対する将来的な方向としては、脱硫に大きく寄与するのはスラグ組成よりも、溶鉄とスラグの物理的接触であり、従って炉外脱硫に期待せざるを得なくなるであろう。そしてスラグ組成の改良は、炉前作業上の面からいかに流動性の良いスラグを作るかに力がかかってくるようになるであろう。

- 文献 1 J. S. MACHIN, TIN BOO YEE and D. L. HANNA
J. Amer. Ceram. Soc. 35 (1952) P. 322
- 2 GERALD G. HATCH and JOHN CHIPMAN
Trans. AIME 1949 P. 274
- 3 R. G. WARD and K. A. SAIMON
J. Iron Steel Inst 1960 P. 393