

## 転炉における脱硫について\*

70533

吉井正孝\*\*・一戸正良\*\*\*

## On the Desulfurization in the Basic Oxygen Converter

Masataka YOSHII and Masayoshi ICHINOHE

## Synopsis:

An analysis was done on the mechanism of desulfurization in the Basic Oxygen Converter, and the following results were obtained.

(1) Desulfurization as gas phase is less than 10% of total input sulfur, and is not considered to be a main process of desulfurization in the Basic Oxygen Converter. Almost all of desulfurization proceeds through slag-metal reactions.

(2) Behaviour of sulfur in metal during blowing is governed by the rate of lime slagging, and sulfur partition ratio between slag and metal ( $(S\%)/[S\%]$ ) is generally influenced by the slag basicity.

(3) In some cases, increase in  $(FeO)$  content in slag increases  $(S\%)/[S\%]$  ratio, but this does not mean the direct reaction between  $[S]$  and  $(FeO)$ . Increase in  $(FeO)$  in slag accelerates the lime slagging rate and thus, increases the basicity and the quantity of the slag.

Therefore, it is important to accelerate the lime slagging and to operate under high basic slag during blowing for improving desulfurization of metal. However, because the remarkable desulfurization is not expected during blowing, it is necessary to decrease the input sulfur by using pre-treated low sulfur hot metal and low sulfur fluxing materials for producing low sulfur steel.

Considering sulfur contents in metal charge, flux and desulfurizing reactions in the furnace, it is estimated that the lower limit of sulfur content of produced steel is 0.002% under operations using 15% scrap and 0.001% under the all hot metal operations.

(Received July 17, 1969)

## 1. 緒 言

硫黄は鋼材の機械的性質ならびに加工法に多くの欠陥を与えるため、鉄鋼精錬における脱硫は重要な課題の一つとして従来より数多くの研究がなされてきた。

近年、鋼の高級化とともに鋼中 S 低減に対する要求はますます厳しさを増しているが、通常の製鋼溶銑 (S 含有量 0.03~0.07%) を用いた場合吹止 [S %] は 0.015~0.030% で、炉内脱硫のみで 0.010% [S] 以下の低硫鋼を溶製することはきわめて困難である。

転炉炉内での脱硫機構についてはまだ十分に解明されていないが、従来このような酸化性精錬での顕著な脱硫はむずかしいとされ、脱硫の研究はむしろ製鋼炉装入前に溶銑 [S] を除去する炉外脱硫法に主眼がおかれてきた。当社では S L 法あるいは P D S 法<sup>1)</sup>により溶銑 [S] を約 0.005% に安定して下げることが可能となつたが、転炉吹鍊中さらに脱硫を行なうか、あるいは屑鉄、副材料からの加硫を最小におさえるためには転炉炉内の脱硫機構を正しく把握し、鋼浴 [S %] を最小にするような操業を行なう必要がある。

本報では転炉吹鍊時の諸データを用いて転炉吹鍊中の S の挙動を現象論的に解析し、炉内脱硫機構に対する一つの考え方を示した。またこれらの解析結果をもとに、現操業法で溶製可能な転炉鋼 [S %] の最低限界についても検討を加えた。

## 2. 解析チャージの操業条件

炉内脱硫機構に関する解析には操業条件の異なる A, B 転炉の通常操業データを、また転炉鋼 [S %] 最低限界の検討には A 転炉における低硫鋼溶製データも加えた。通常操業における採取データは A, B 両転炉の低炭素鋼溶製チャージから A 転炉は 24 ヒート、B 転炉は 29 ヒートを対象とし、低硫鋼溶製データは予備脱硫処理による低硫溶銑を使用した 16 ヒートを対象とした。データ採取時の A, B 転炉操業条件の概略を Table 1 に示す。

\* 昭和44年3月本会講演大会にて発表

昭和44年7月17日受付

\*\* 八幡製鉄(株)技術研究所

\*\*\* 八幡製鉄(株)技術研究所 工博

Table 1. Operational condition of A, B converter.

|                          | Normal operation |                 | Low S operation  |
|--------------------------|------------------|-----------------|------------------|
|                          | A conv.          | B conv.         | A conv.          |
| Charge (t/ch.)           | 80               | 80              | 80               |
| Hot metal ratio (%)      | 80~85            | 80              | 80~85            |
| Hot metal S (%)          | 0.020<br>~0.028  | 0.025<br>~0.031 | 0.001<br>~0.006  |
| Lime cons.* (kg/t·steel) | 50~70            | 45~55           | 60~75            |
| Spar cons. (kg/t·steel)  | 5~12             | 1~2             | 8~9              |
| Ore cons. (kg/t·steel)   | 30~40            | 10~30           | 10~20            |
| Lance nozzle             | 30 mm<br>×3(10°) | 30 mm<br>×3(6°) | 30 mm<br>×3(10°) |
| End point C (%)          | 0.03<br>~0.10    | 0.03<br>~0.10   | 0.03<br>~0.06    |
| End point temp. (°C)     | 1 630<br>~1 680  | 1 630<br>~1 680 | 1 660<br>~1 690  |

\* Consumption

また、吹鍊中の炉内 S の挙動を知るために、上記各ヒートとは別に A 転炉では吹鍊中断法により、B 転炉ではマルティサンプリング法により吹鍊時のスラグ、メタル試料を採取した。

### 3. 解析結果および考察

#### 3.1 転炉炉内における S の挙動

A, B 両転炉の通常操業における S バランス計算結果の一例を Fig. 1 に示す。

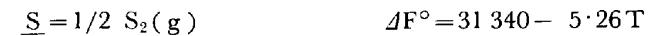
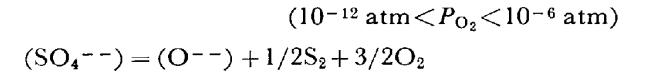
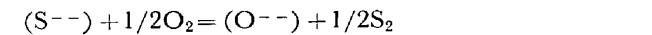
通常の転炉溶銑を使用した場合、炉内に装入される全 S 量は両転炉とも 300~350 g/t·steel で、うち溶銑からの装入分が 75~85%，屑鉄から約 10%，副材料から約 10% となつていて。この全装入 S 量のうち 40~60% が鋼浴中へ、40~50% がスラグ中へ残留し、5~10% が炉外へ逸出している。ダストへ逸出する S は 1~2% であることから本 S バランスから推定される気化脱硫量は 10% 以下である。本解析チャージでは排ガス分析を行なつていながら、当社 OG 転炉の排ガス、集塵水の含硫化合物分析値 (Table 2) よりおのおのに含まれる S 量を推算すると、排ガス中に約 2 g/t·steel、集塵水中に約 25 g/t·steel の S が含まれることになる。集塵水中の  $\text{SO}_3^{--}$  はおも

Table 2. Sulfur bearing compounds of the waste gas and dust collecting water (OG Conv.).

| Waste gas             | $\text{H}_2\text{S}$ | $1 \times 10^{-5} \text{ vol\%}$  |
|-----------------------|----------------------|-----------------------------------|
|                       | $\text{SO}_2$        | $5 \times 10^{-5} \text{ \mu}$    |
|                       | $\text{COS}$         | $1.5 \sim 3.0 \times 10^{-3}$     |
| Dust collecting water | $\text{SO}_3^{--}$   | $1.0 \times 10^{-2} \text{ wt\%}$ |

に排ガス中  $\text{SO}_2$  の溶解によるものと考えられるため排ガス中へは 7~9% の S が逸出する計算になり、上記 S バランス結果とほぼ一致する。

よつて炉内脱硫はスラグによる脱硫が大部分を占め、若干の気化脱硫があると考えられるが、その脱硫反応として次式が一般に考えられている。

(銅浴スラグ間)<sup>2)</sup>(銅浴一ガス間)<sup>2)</sup>(スラグ一ガス間)<sup>3)4)5)</sup>

S バランスを考慮すると、転炉炉内での脱硫反応は大部分 metal-slag 間反応で、その反応はスラグ組成、自

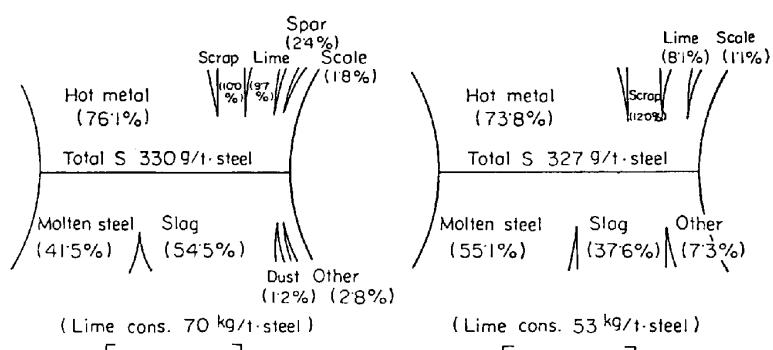


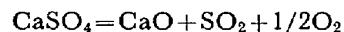
Fig. 1. Sulfur balance of the normal operation.

由エネルギー変化の大きさから考えればほとんどが(CaO)による反応と考えられる。

metal-gas 間反応について考えると、 $1600^{\circ}\text{C}$  の溶鋼と平衡すべき中性雰囲気中の含硫ガス分圧<sup>2)</sup>は Fig. 2 のごとく示され、実操業における溶鉄、溶鋼(0.015~0.040%[S])と平衡すべき各種含硫ガス分圧は $10^{-5}$ 気圧以下となる。転炉排ガス(溶鋼 t当たり約 $100\text{Nm}^3$ )が硫黄ガスで飽和すると仮定しても気化脱硫量は溶鋼 t当たり 1 g 以下であり、溶鋼から直接気化する脱硫反応

は考えにくい。(ただ本推定用いた値は中性雰囲気中の平衡値であるのに対し、転炉火点は酸化性雰囲気でより脱硫しやすい状態にあると考えられるが、炉内全体は還元性雰囲気であり上記値による推定を行なつても大幅な違いはないであろう。)

slag-gas 間反応については過去多くの基礎実験によつてその可能性が確かめられており<sup>3)~8)</sup>、特に NEUHAUS<sup>8)</sup>らは吹酸下での slag-gas, metal-slag-gas 間の気化脱硫を検討し、スラグからの脱硫反応はおもに



によつております、さらにスラグ中酸素ポテンシャルの高い場合には



の反応が起こることを認めている。

スラグ中  $\text{CaSO}_4$  と平衡すべき気相中  $\text{SO}_3$  の分圧を ZEROMSKI<sup>9)</sup>らの平衡実験式から計算して Fig. 3 に示した。気相中酸素ポテンシャルが増し、スラグ中(FeO%)の増大する吹鍊末期にはスラグ中(S)の大部分は  $\text{CaSO}_4$  として存在すると考えられる<sup>8)</sup>。いま全量  $\text{CaSO}_4$  として存在すると仮定すれば  $a_{\text{CaSO}_4}$  は約 0.02、これと平衡すべき気相中の  $\text{SO}_3$  分圧は  $1600^{\circ}\text{C}$  で約 0.02 気圧となり、スラグから気化脱硫が起こる可能性は十分あると考えられる。しかし転炉実操業における廃ガス中の含硫ガス分圧は上記値よりも大幅に小さい値を示しておりこれらは NEUHAUS らの指摘するように  $\text{CaSO}_4$  の分解反応速度が遅いことに起因していると考えるのが妥当であろう。

以上の諸点から転炉内脱硫の主反応は slag-metal 間反応によつており、slag-gas 間反応による気化脱硫の可能性もあるがその絶対量は小さく、気化脱硫を主要脱硫要因と考えるにはおよばない。

### 3.2 スラグによる脱硫機構について

A 転炉における吹鍊中断試験、B 転炉におけるマルティサンプリング結果によれば、転炉吹鍊中の鋼浴[S %]は Fig. 4 のごとく推移し、両転炉の脱硫状況はかなり異なる。すなわち A 転炉では吹鍊初期より連続的に脱硫が進行しているのに対し、B 転炉では吹鍊初期、中期における脱硫の進行はほとんどなく、吹鍊末期に急激な脱硫が起こっている。

一方、吹止におけるスラグ-鋼浴間 S 分配比  $((S\%)/[S\%])$  とスラグ塩基度およびスラグ中(T.Fe%)との関係をみると、B 転炉では両要因との間に強い正相関関係があるのに対し、A 転炉ではスラグ塩基度との正相関はあるが、スラグ中(T.Fe%)との相関性はない。(Fig. 5, Fig. 6) このように転炉工場間あるいは溶製鋼種間で脱

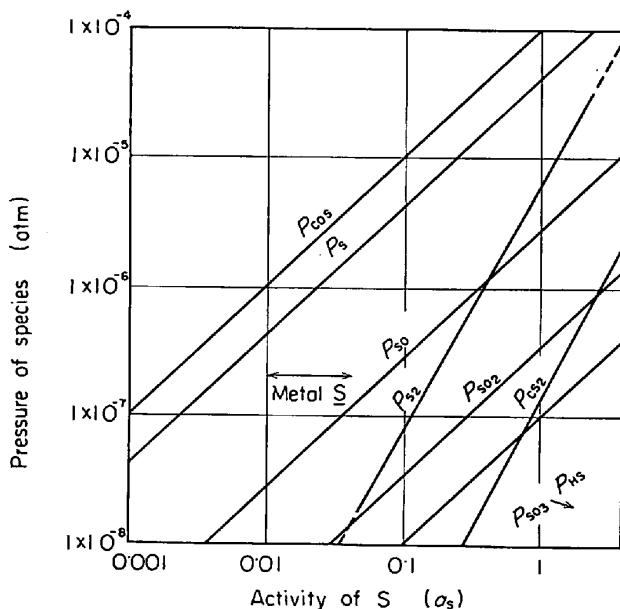


Fig. 2. Vapor pressure of sulfur-bearing gases over liquid iron melt ( $1600^{\circ}\text{C}$ ).  
(Composition of iron melt: 0.1% C,  
0.022% O)

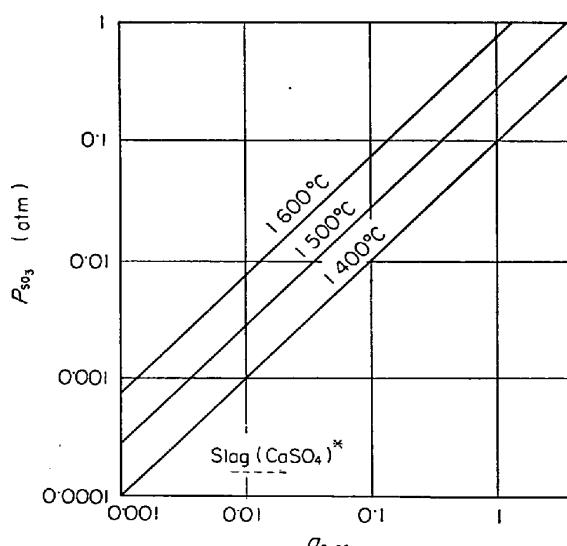


Fig. 3. Dissociation pressure of  $\text{CaSO}_4$ .  
(\*  $a_{\text{CaSO}_4} \approx N_{\text{CaSO}_4}$  to be assumed)  
(S. ZEROMSKI, Z. SLUBICKI)<sup>9)</sup>

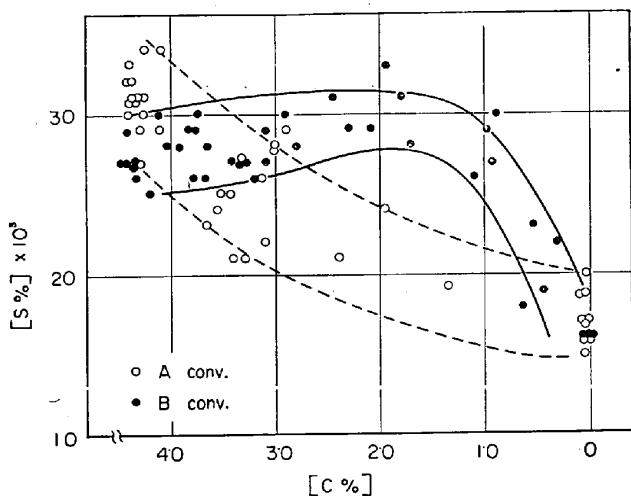


Fig. 4. Behavior of [S] during blowing.

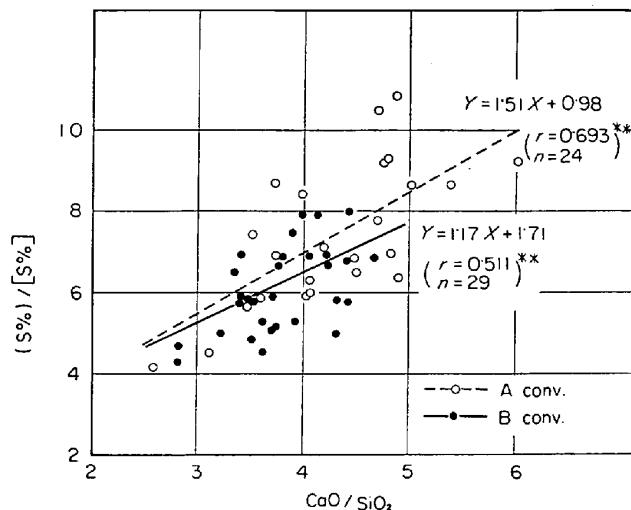


Fig. 5. Relation between (S %)/[S %] and slag basicity at blow end.

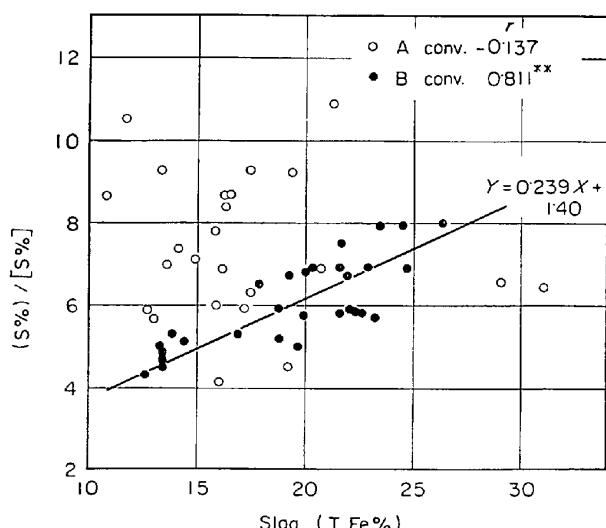


Fig. 6. Relation between (S %)/[S %] and slag (T.Fe%) at blow end.

硫状況が異なることは従来の報告にもみられており<sup>10)11)</sup>、操業法あるいは炉形状などの違いが転炉内でのSの挙動に影響を与えているものと推察される。

前記Sバランスおよび脱硫反応を考慮すれば、炉内Sの挙動を支配する最大の要因は生成スラグの量および組成であり、両転炉間の脱硫状況の違いは吹鍊中のスラグ生成状況の差に帰因しているものと考えられ、以下に生石灰の滓化状況を比較検討した。

Fig. 7は両転炉における吹鍊中の石灰滓化状況を示しているが、A転炉では吹鍊初期から連続的に石灰滓化が進行しているのに対し、B転炉では吹鍊中期から末期にかけて石灰滓化率は40～50%に停滞し、吹止近くで急激に100%滓化に近づいている。

このようにB転炉で滓化の悪い理由は螢石の使用量がA転炉より200～600 kg/ch. 少ないこと、あるいはランスノズル角度がA転炉の10°に対してB転炉は6°でO<sub>2</sub>ジェットによる湯面攪拌域、高温域がより狭いことなどに起因していると推定される。

以上のような滓化状況を考慮すれば、石灰滓化のよくないB転炉では吹鍊初期、中期のスラグ量およびスラグ塩基度が小さいため脱硫の進行はほとんどなく、石灰滓化が急激に進む吹鍊末期数分で脱硫が進むと解釈することができる。吹鍊末期の急激な石灰滓化はこの時期にスラグ中の(FeO)量が増加し、スラグが低融点組成になるため、吹鍊中期までの滓化が悪い場合吹止における滓化石灰量はスラグ中(T.Fe)量に強く支配される(Fig. 8)。よつてB転炉吹止におけるFig. 6の関係は吹鍊末期のスラグ中(FeO)量増加により石灰滓化が促進されスラグ塩基度およびスラグ量が増大する結果 (S %)/[S %]

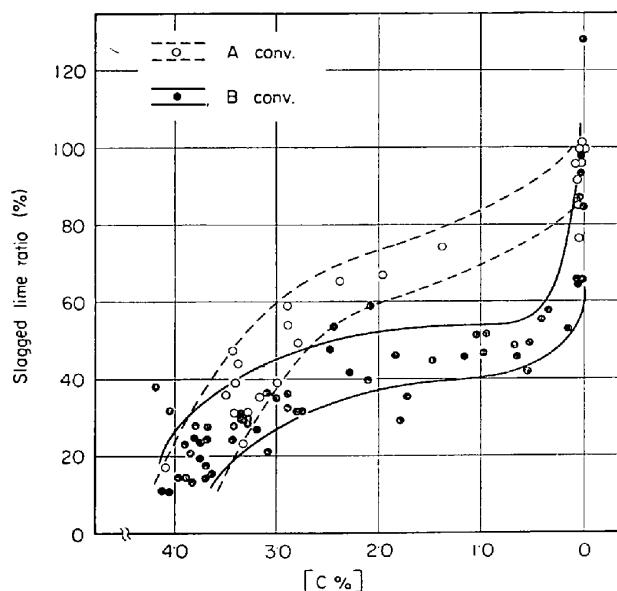


Fig. 7. Behavior of lime slagging during blowing.

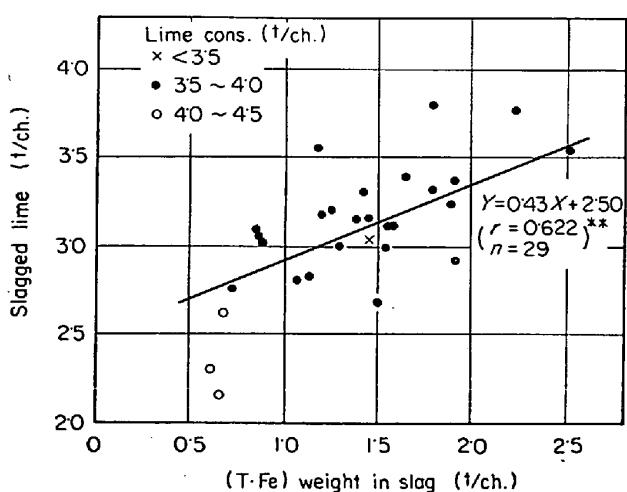


Fig. 8. Relation between slagged lime and (T.Fe) weight in slag at blow end (B conv.).

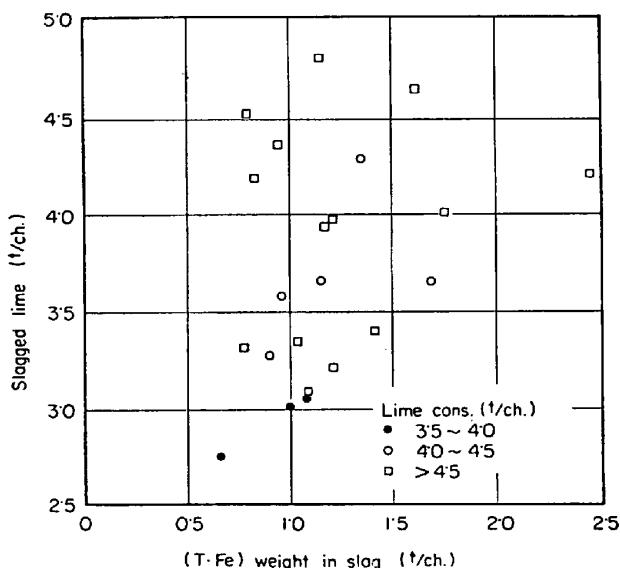


Fig. 9. Relation between slagged lime and (T.Fe) weight in slag at blow end (A conv.).

%] が高い値となるものと解釈される。

また吹鍊初期より連続的に滓化の進んでいる A 転炉では吹止におけるスラグ中 (T.Fe) 量と滓化石灰量との間に何ら相関性は見られず(Fig. 9), 吹鍊末期の(FeO)増加が石灰滓化にたいした影響をおよぼしていないと考えられる。このように吹鍊中の石灰滓化が良く、滓化石灰量が吹鍊末期の(FeO)量に影響されない場合、吹止における (S %)/[S %] は (T.Fe%) と関係なくスラグ塩基度によって一義的に左右される。

以上の解析により、吹止時の (S %)/[S %] はスラグ塩基度のみに支配されることがわかつた。

スラグ中 (T.Fe%) が (S %)/[S %] に関与する炉もあるが、これは吹鍊中期までの石灰滓化がよくなく、吹鍊末期 (T.Fe%) の上昇により滓化石灰量が増し、塩基

度が増大することによる間接的な効果によるものである。

### 3.3 転炉鋼 [S %] の最低限界について

上記解析結果から、転炉吹鍊時の脱硫を促進するためには投入生石灰の滓化を促進し、吹鍊中のスラグ量およびスラグ塩基度を増すような操業を行なうことが肝要であることが判明した。しかし転炉炉内における脱硫率は 50% 前後で、操業条件の若干の変更では顕著な差異は認められないため、低硫鋼の転炉溶製には溶銑予備処理による炉外脱硫を行ない、かつ S 含有量の少ない屑鉄、造滓剤を使用して炉内に装入される S 量を極力減少させることが有効である。

当所では S L 法あるいは P D S 法により溶銑 S を約 0.005% に、また両法の組み合わせ 2 回処理により 0.001% に下げることが可能であり、前者の場合吹止では 0.004~0.008% [S]、後者の場合 0.003~0.004% [S] の鋼が溶製されているが、ここではこれらの低硫溶銑を使用した場合の吹鍊データを解析し、現操業法で溶製可能な転炉鋼 [S %] の最低限界について考察した。

まず 0.001% [S] の溶銑および低硫屑鉄、低硫生石灰を使用して極低硫鋼の試験溶製<sup>12)</sup>を行なったチャージの S バランスを Fig. 10 に示す。これによれば転炉への全装入 S 量は 55~70 g/t·steel と通常操業の場合に比べて 1/5~1/6 に減少しており、うち溶銑からの S 量の占める割合は約 15% と激減し、屑鉄、生石灰からの S 量が 50~80% とその大部分を占めている。また全装入 S の 40~50% は溶銑中に残留しており、この値は通常操業の場合とほとんど変わらない。気化脱硫については本バランス計算の誤差範囲が大きいため判定できないが、気相中酸素ポテンシャルが同じならスラグ中 (S %) が小さいほど気化脱硫速度は遅く<sup>8)13)</sup>、その脱硫絶対量はほとんど問題にならないと考えられる。

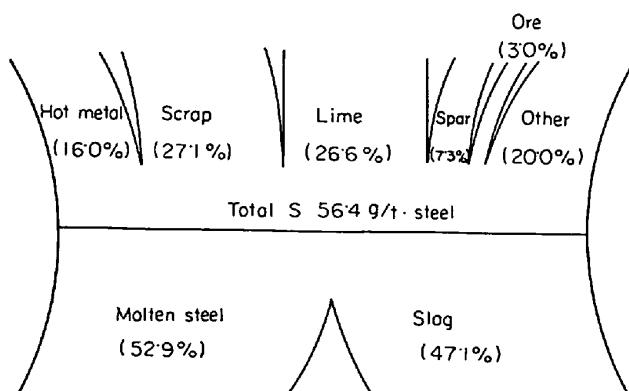


Fig. 10. Sulfur balance of ultra low [S] operation.

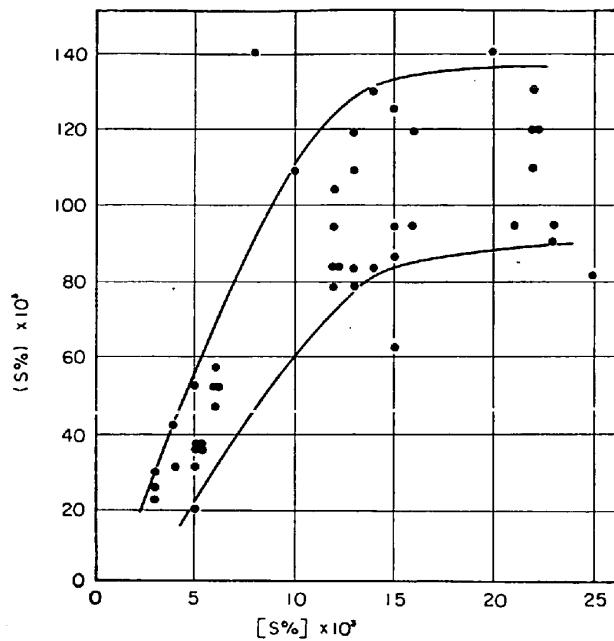


Fig. 11. Relation between  $[S\%]$  and  $(S\%)$  at blow end.

よつて吹止における鋼浴  $[S\%]$  は炉内への全操入 S 量とスラグ量、およびスラグ-鋼浴間 S 分配比によつて大略決定され、溶銑、屑鉄、生石灰中の S 含有量をおのの  $[S\%]_{H.M.}$ ,  $[S\%]_{sc.}$ ,  $(S\%)_{lime}$ , 吹止  $[S\%]$  を  $[S\%]_{E.P.}$  とすれば

$$[S\%]_{E.P.} = \frac{10 \cdot 9(100 - R)[S\%]_{H.M.} + 10 \cdot 9R[S\%]_{sc.} + X(S\%)_{lime} + 0 \cdot 6}{1000 + L_s(1 \cdot 25 \times 0 \cdot 185R + 26 \cdot 4)} \quad \dots \dots \dots (1)^*$$

ただし  $X$  : 生石灰投入量 ( $\text{kg/t·steel}$ )

$R$  : 屑鉄比 (%)

$L_s$  : 吹止でのスラグ-鋼浴間 S 分配比

ここで  $L_s$  は理想溶液の平衡理論からすれば  $[S\%]$  の値に関係なく主にスラグ塩基度に支配される値であるが、実操業吹止においては約  $0 \cdot 014\% [S]$  以上では dilute solution のみかけ上の平衡値より小さい値を示すようになる (Fig. 11)。これは鋼浴  $[S]$  約  $0 \cdot 014\%$  以上ではスラグ中  $(S\%)$  が飽和点に近づき、鋼浴  $[S]$  のスラグ中への移行速度が遅くなるためと推察される<sup>14)</sup>。

みかけ上理想溶液の分配平衡に達していると考えられる  $0 \cdot 014\% [S]$  以下の吹止データについてスラグ塩基度と  $L_s$  との関係を示すと Fig. 12 のようになり  $L_s$  は塩基度の増加とともに増大するが塩基度 5 以上ではもはや増大しない。よつて (1) 式の生石灰投入量 ( $X$ ) は塩

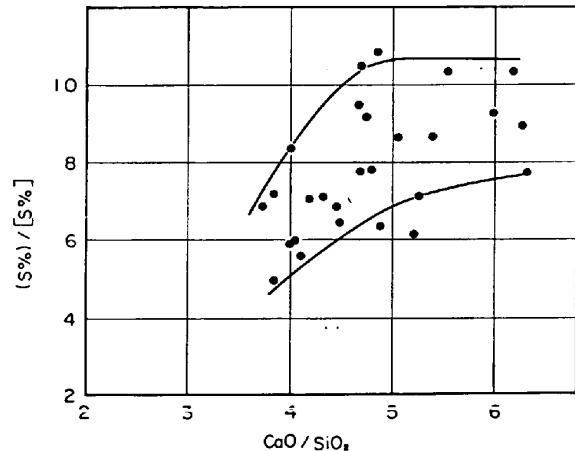


Fig. 12. Relation between  $(S\%)/[S\%]$  and  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  at blow end.  
( $[S\%] \leq 0 \cdot 014\%$ )

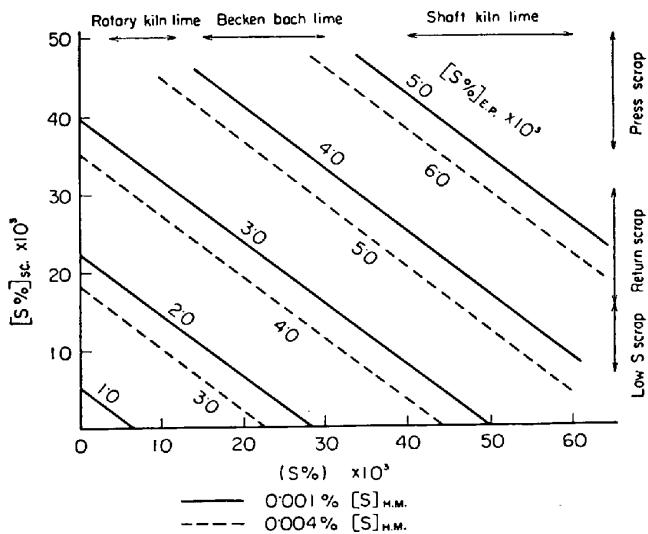


Fig. 13. Relation between  $[S\%]_{F.P.}$  and S content of hot metal, scrap and lime  
(Scrap ratio 15%).

基度 5 を目標として設定するのが望ましい。これ以上生石灰投入量を増してもスラグが高融点組織となつて流动性が低下し、脱硫反応をより促進する効果は期待できず逆に炉内への装入 S 量を増すことによる不利が生ずる。

溶銑  $[S]$  は 1 回の予備処理により最低  $0 \cdot 004\%$ , 2 回連続処理により  $0 \cdot 001\%$  まで下げることができる。これらの溶銑を使用し、屑鉄比 15%, 塩基度 5 で操業した場合の屑鉄、生石灰中 S 含有量と吹止  $[S\%]$  との関係を (1) 式より計算すると Fig. 13 のごとくなる。

同図より屑鉄比 15% 操業においては低硫鋼屑、ロータリーキルン焼成の低硫生石灰を使っても予備処理を施した溶銑使用時には炉内でさらに脱硫することは非常に困難であることがわかる。すなわち 1 回予備処理を行なつた溶銑 ( $0 \cdot 004\% [S]_{H.M.}$ ) 使用時の吹止  $[S\%]$  は

\* (1)式は製出鋼歩留 92%,  $[Si\%]_{H.M.}$ ,  $[Mn\%]_{H.M.} = 0 \cdot 6\%$ ,  $(FeO\%)_{E.P.} = 20\%$ , 生石灰中  $\text{CaO} = 95\%$ , 蠍石、鉱石からの S 入量 =  $0 \cdot 6 \text{ g/t·steel}$  として導いた。

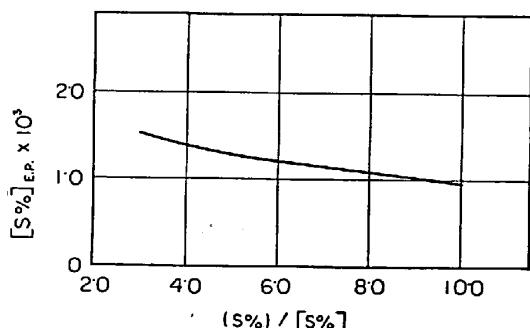


Fig. 14. Relation between  $[S\%]$  and  $(S\%) / [S\%]$  at blow-end in minimum input S operation.

Table 3. Materials used for minimum input S operation.

| Meterial                          | S content (%) | Weight (kg/t·steel) |
|-----------------------------------|---------------|---------------------|
| Hot metal (Twice desulfurization) | 0.001         | 1090*               |
| Lime stone                        | 0.005         | 127**               |
| Spar (China or Thailand)          | 0.03          | 8                   |

\* Calculated, tapping yield = 92%

\*\* Calculated,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 5$

0.003%, 2回予備処理溶銑 ( $0.001\% [\text{S}]_{\text{H.M.}}$ ) では  $0.002\%$  が最低限界であり、吹鍊中に前者は  $0.001\%$  脱硫、後者は  $0.001\%$  の加硫があることになる。

以上は屑鉄比 15% 操業の場合について考察したが、現在入手しうる屑鉄の S 含有量は約  $0.007\%$  が限度であるので、屑鉄比を減少してこれを低硫溶銑に置き換えればさらに吹止  $[\text{S}\%]$  を低下させることができる。この場合吹止温度調整のため冷却材の増加投入を必要とするが、鉱石投入によれば炉に装入される S 量が増大するため、生石灰にかえて S 含有量の少ない石灰石を使用し、冷却効果を持たせるのがもつとも有効な手段である。よって転炉への装入 S 量を最小限にする原料配合としては Table 3 に示すごとく石灰石使用による全溶銑操業を行なうのが最良の方法と考えられ、この場合の吹止  $[\text{S}\%]$  を  $L_S$  との関係において示せば Fig. 14 のようになる。

Fig. 12 より塩基度 5 の操業における  $L_S$  の最大値は約 10 であり、結局吹止  $[\text{S}\%]$  の最低限界は  $0.0009\%$  と考えられる。ただし、このような操業を行なつた場合にはスラグ量増大によるスロッピング激化、石灰の滓化不良による脱磷不良など、操業上種々の問題が予想される。これらの点については今後実際に操業を行なつて検討する必要があり、より効果的な予備脱 S 处理の検討とともに今後に残された課題である。

#### 4. 結 言

転炉炉内の脱硫機構について現象論的解析を行なつた結果、次のことが明らかになつた。

(1) 気化脱硫量は全装入 S 中の 10% 以下で主要脱硫要因とは考えられず、炉内脱硫のほとんどはスラグによつている。

(2) 吹鍊中の鋼浴 [S] の挙動は投入石灰の滓化状況に支配され、吹止における slag-matal 間 S 分配比はスラグ塩基度によって一義的に左右される。

(3) スラグ中  $(\text{FeO})$  が S 分配比に関与する炉もあるが、これは  $(\text{FeO})$  自体が鋼浴 [S] との反応に関与するのではなく、 $(\text{FeO})$  量の増加が石灰滓化を促進しスラグ塩基度およびスラグ量を増大するための間接的な効果であると考えられる。

したがつて転炉吹鍊時の脱硫を促進するためには、石灰滓化を促進し高塩基度操業を行なうことが重要である。しかし炉内脱硫のみでは顕著な脱硫効果は期待できないため、低硫鋼を溶製するためには炉に装入される S の絶対量を低下する必要があり、予備処理を施した低硫溶銑および低硫副原料を使用することが肝要である。

主原料、副原料の S 含有量および炉内反応を考慮して転炉鋼 S 含有量の最低限界を検討した結果、屑鉄比 15% の操業では  $0.002\% [\text{S}]$  が限界であり、石灰石使用による全溶銑操業を行なえば  $0.001\% [\text{S}]$  まで溶製できる可能性があると推察された。

#### 文 献

- 1) 渡辺, 他: 鉄と鋼, 54 (1968), S 448
- 2) Phys. Chem. St. Comm. AIME, Electric Furnace Steelmaking, Vol. II p. 135~136, 154~155
- 3) F. D. RICHARDSON and G. WITHERS: J. Iron Steel Inst., 169 (1950), S 66~71
- 4) F. D. RICHARDSON and C. J. B. FINCHAM: J. Iron Steel Inst., 178 (1954) S 4~15
- 5) G. PIERRE and J. CHIPMAN: J. Metals, Trans., 8 (1956) Sect. 1, S 1474~1483
- 6) G. PIERRE and J. CHIPMAN: Trans. AIME, (1956), p. 1474~1483
- 7) E. T. TURKDOGAN and L. S. DARKEN: Trans. AIME, 221 (1961), p. 464~474
- 8) H. NEUHAUS et al.: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 505~516
- 9) GMELINS: Handbuch der anorganischen chemie 8. Auflage [Calcium] Teil B Lfg. 3, p. 677
- 10) 山本, 他: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1377
- 11) 荒木, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 735~737
- 12) 第40回製鋼部会資料, No. 6 「PDS 脱硫装置実用」

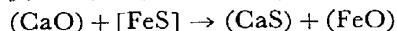
化と、起低硫鋼の製造について」

- 13) E. T. TURKDOGAN et al.: Trans. AIME, 227 (1963), p. 940
- 14) 一戸: 「塩基性平炉操業法の基礎的研究」 p. 165 八幡製鉄所, 研究報告 Vol. 25, No 1 昭和 25 年

## 討 論

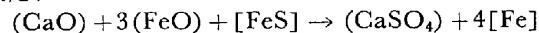
【質問】住友金属和歌山 丸川雄淨

1. 脱硫反応についてお聞きしたい。  
通常次のような脱 S 反応が考えられている。



ところがこの反応ではスラグの (FeO) が高くなること、言いかえるとスラグの酸化ポテンシャルが高くなると脱硫反応は押さえられることになる。すなわち (FeO) の生成は滓化を促進し (CaO) を増すことに好影響ばかりでなくそのもの自体の存在が悪影響を示す。

したがつて (FeO) が高くなつても脱 S が進行するような反応たとえば



のような反応を酸化ポテンシャルの高いスラグでは考える必要があるのではないか。

2. 脱硫率を左右するのは滓化率であるという結果であるが、直接に滓化率と [S]/(S) のみをとつたデータはあるか。

3. CaO/SiO<sub>2</sub> が 5 以上で (%S)/[%S] 比が向上しない理由をどのように考えておられるか。

CaO/SiO<sub>2</sub> 5 以上の (%S)/[%S] は平衡値とは大きく

異なり速度論的因素に左右されていると考えるべきか。

4. 普通石灰、ベッケンバッハ石灰、ロータリ石灰の cost は?

### 【回答】

1. 吹鍊全期を通じての炉内脱硫反応については明確な結論が得られていないのが現状であるが、定性的に考えれば吹鍊前期、中期はおもに  $(CaO) + [FeS] \rightarrow (CaS) + (FeO)$  末期は  $(CaO) + 3(FeO) + [FeS] \rightarrow (CaSO_4) + 4[Fe]$  の反応がより支配的であると考えられる。

A, B 両転炉で (FeO) の影響が異なるが、脱 S 反応自体が炉によつて異なるとは考えがたい。

高炉や電炉スラグのように低(FeO%)域では  $\Delta(FeO)$  の影響は強いが、平炉、転炉スラグのような高(FeO%)域では  $\Delta(FeO)$  の影響が小さい、あるいは転炉内では反応が起こることにより (FeO) の影響が見かけ上相殺されるなどの理由により CaO の影響のみが明白に現われるのではないだろうか。

2. 本解析では直接に石灰滓化率と (S)/[S] との関係はとつていないが、Fig. 5 から溶銑成分および石灰投入量が同一の場合には石灰滓化率が S 分配率を左右することは明白である。

3. CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系平衡状態図から明らかなように CaO/SiO<sub>2</sub> 5 以上では slag 自体が高融点組成となり、slag の流動性は著しく悪化してくる。このような高融点スラグ下では脱硫反応速度が小さくなり、(S)/[S] は増大しがたく、かつバラツクものと考えている。

4. 製造原価はいずれも 3 300~4 000円/t で各石灰間での差はない。