

討7

生石灰による溶銑の脱硫について

新日鐵・広畑製鐵所 東口方也, 本吉 実,
。松永 久, 児玉文男, 大矢龍夫(現大分)

1. 緒 言

溶銑の炉外脱硫剤として、ソーダ灰、苛性ソーダ、石灰チッソ、カルシウム・カーバイド、などがよく知られているが、最近では工業的脱硫能、環境問題、および、耐火物の浸食などの見地から、カルシウム・カーバイドが、その主流をなしている。

しかし、カルシウム・カーバイドは、製造上、多量の電力を消費するため、高単価であり、脱硫コストの上昇をまねいている。このため、安価で、かつ、脱硫能の優れた脱硫剤が望まれる。

生石灰は、安価な脱硫剤として、古くから知られているが、脱硫反応速度が遅いため、生石灰単味で溶銑の予備脱硫剤として、工業的規模で利用されることはなかった。その理由として、固体反応であること、および、生石灰中の〔O〕をC, Si, で還元する反応を同時に進行させる必要があることが考えられる。

当所ではカーボン、螢石、を適当量添加することにより、生石灰の脱硫速度が著るしく改善されることを見出し、溶銑の予備脱硫剤として、カルシウム・カーバイドから生石灰に全面切替を行い、順調に操業を続けているのでその概要を報告する。

2. 脱硫装置、および、脱硫作業

当所に於ては、溶銑を高炉から、溶銑鍋(70トン)にて製鋼工場へ運んでおり、脱硫装置として、インペラーによる100トンKR¹⁾、および、N₂ガスバブリングによるCLDS²⁾が各1基設置されており脱硫処理能力は、それぞれ、34000 T_月, 160000 T_月である。

Fig 1.にKR, Fig 2.にCLDSを掲げた。

これらは、いずれも鍋脱硫方式であり、大気下で鍋の上部から脱硫剤を添加し、インペラーかまたはN₂ガスバブリングによって、脱硫反応を促進させ、脱硫処理時間は、KRで10分、CLDSで15分である。

なお、生石灰の脱硫能改善実験は、主として、KRで行い、この時の溶銑温度は、1320℃~1420℃、処理前〔S〕は、0.025%~0.050%であり、以下、KR設備における実験結果を記す。

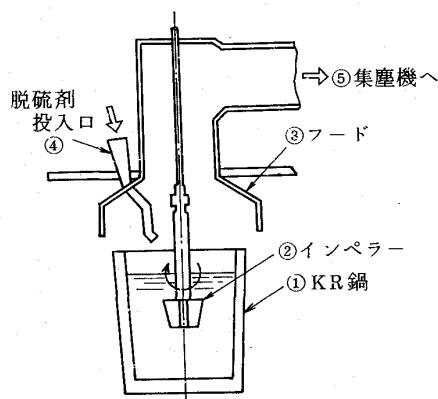


Fig 1. K.R装置

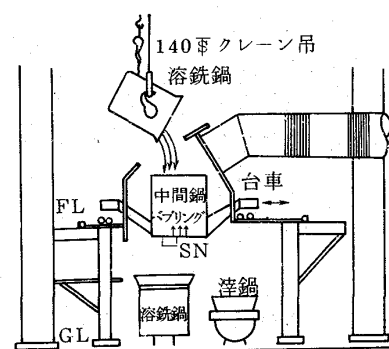


Fig 2. C.L.D.S装置

6. 脱硫剤原単位と脱硫率、および、脱硫反応速度

Fig 5 に脱硫剤原単位と脱硫率の関係を示す。

この結果、原単位が高い程、脱硫率は向上し、CaO系脱硫剤を2倍使用すれば、CaC₂ と同等の脱硫率が得られる。しかし、CaO系の脱硫剤価格は、CaC₂の約1/4であり、CaO系脱硫剤コストは約1/2となる。

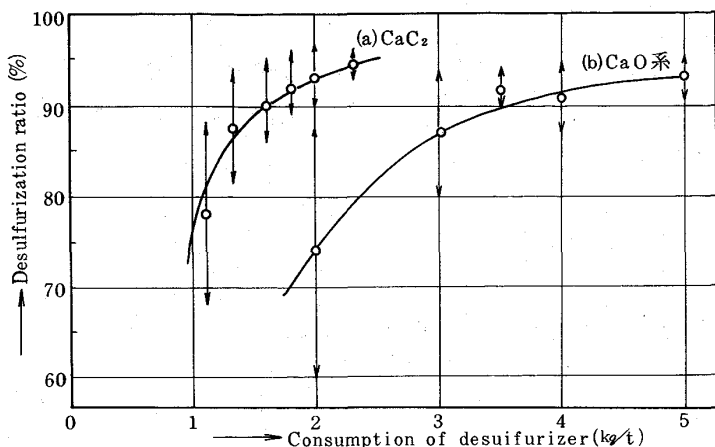


Fig. 5 脱硫剤原単位と脱硫率

Fig 6 に、生石灰系脱硫剤原単位をかえた時の〔S〕含有量の推移を示す。これから分るように、原単位が高い程、見掛け脱硫率が速くなっている。

7. CaO—CaF₂—C系脱硫剤の理論考察

生石灰による溶銑脱硫は、固—液反応であり、この脱硫プロセスで最も重要なことは、脱硫生成物CaSの反応界面からの離脱である。

Phot. 1 は、脱硫反応後のスラグから採取したサンプルをE.P.M.Aで調査したイメージパターンである。

これらのイメージパターンは、粒鉄との界面近傍の例であり、Sは粒界に濃化しているのではなく、Si, Alの濃化している部分に点状に共存している。

反応生成物CaSは、螢石中に混在しているSiO₂, Al₂O₃などと共に、低融点スラグを形成し、生石灰の空隙、クラックを通して、生石灰粒子内部へ移動していると考えられる。

Fig 6 に示した〔S〕の時間推移を見ると、指数関数に従っておらず、脱硫反応は、脱硫剤原単位に依存している。

もし、溶銑側の〔S〕の移動律速であれば、境界膜説を用いて、平衡〔S〕は非常に小さいとして、

$$\frac{d[S]}{dt} = -K[S] \quad (4)$$

$$[S] = [S]_i \exp\{-Kt\} \quad (5)$$

ここで、〔S〕_i は、処理前〔S〕、〔S〕は、時間 t の時の

〔S〕、t は、時間、 $K = F/V \times D/\delta$ 一定が成り立ち、かつ、原単位に依存しない。

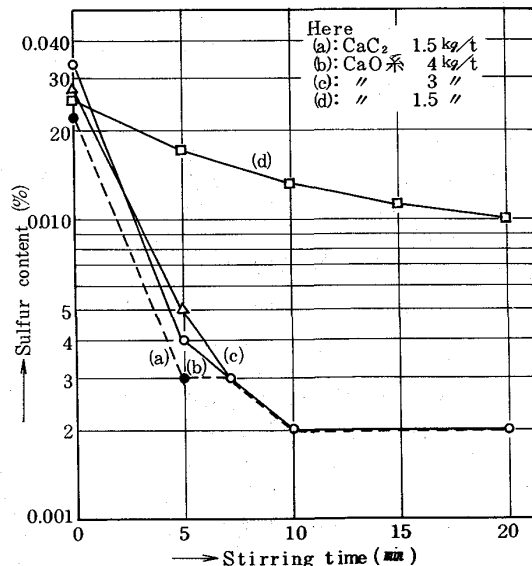
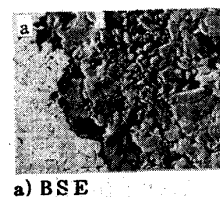
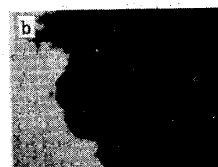


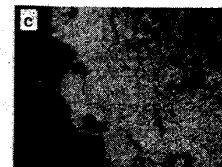
Fig. 6 攪拌時間と〔S〕含有量



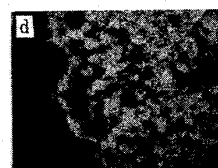
a) BSE



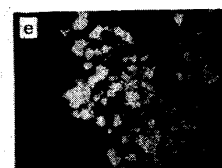
b) Fe



c) Ca



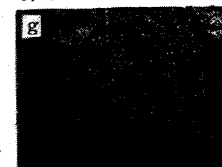
d) Si



e) S



f) Al



g) O

Phot. 1 E.P.M.Aで調査したイメージパターン

したがって、溶銑側の〔S〕の移動律速とは考えられず、化学反応速度が非常に速いと仮定すれば、反応生成物の移動が、律速過程とみなされる。

脱硫反応速度が、脱硫剤原単位に依存する点については、次のように解釈することができる。

反応生成物CaSは、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ 系スラグに溶解し、生石灰粒子内部に移動するが、その浸入量には限界があり、CaOが存在しているにもかかわらず、上記スラグに覆われ事実上、脱硫能がなくなり、したがって、脱硫反応が引続き進行するためには、新しい石灰粒子が、反応界面に現われる必要がある。

この事実上反応が終了した石灰粒子と、新しい未反応の石灰粒子とが置換する頻度は、攪拌速度が一定とすれば、投入石灰粒子数が多い程大きく、したがって、原単位が多い程、見掛けの反応速度が増加するものと考えられる。

8. CaO系脱硫剤の適用

当所においては、1976年以降、実際の溶銑脱硫に適用している。

溶銑状況によって、多少の変動はあるが、8ヶ月の平均では、原単位5kg/t、処理前0.037%の溶銑を0.0039%〔S〕まで脱硫することができており、脱硫率は、約90%である。

なお、攪拌時間は、10分である。

9. 結 言

生石灰は、安価であるにもかかわらず、反応速度が遅いため、工業的規模で使用されなかったが、広畑製鉄所に於ては、螢石、コークスを添加することにより反応速度が上がることを見出し、KR、CLDS法の脱硫剤として定常的に使用している。

文 献

- 1) 神原他；鉄と鋼 58 (1972) P.34
- 2) 熊井他；鉄と鋼 60 (1974) P.100
- 3) Kalling, B., Danielsson, C. and Dragge, O. ; J. Metals, 3 (1951), P.732
- 4) 沢村；理論鉄冶金学 昭30〔丸善〕
- 5) Trentini, B., Wahl, L. and Allard, M. ; J. Metals, 9 (1957), P.1133
- 6) Tsuchiya, N., Ooi, H., Ejima, A. and Sanbongi, K. ; paper presented at Symposium on External Desulfurization of Hot metal, McMaster Univ., May 1975.
- 7) Eketorp, S. ; Rev. Mét. 52 (1955), P.718