

## 討7

## 生石灰による溶銑の脱硫について

新日鐵・広畠製鐵所 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、生石灰单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、を適定量添加することにより、生石灰の脱硫速度が著しく改善されることを見い出し、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、インペラによる100トンKR<sup>1)</sup>、および、N<sub>2</sub>ガスバブリングによるCLDS<sup>2)</sup>が各1基設置されており脱硫処理能力は、それぞれ、34000T<sub>月</sub>, 160000T<sub>月</sub>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、インペラかまたはN<sub>2</sub>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。

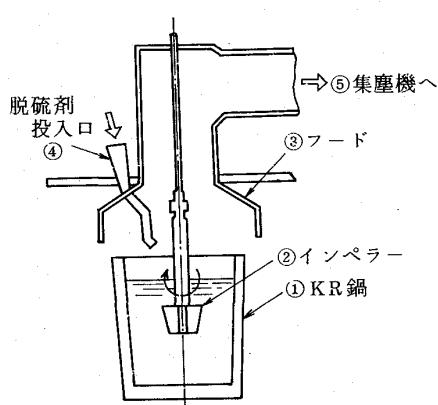


Fig 1. K.R装置

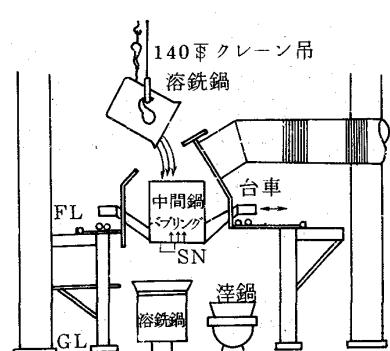
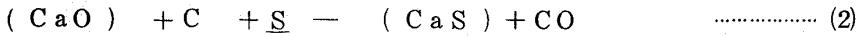
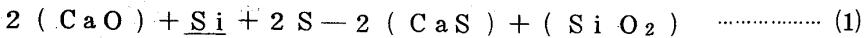


Fig 2. C.L.D.S装置

### 3. 生石灰による脱硫反応機構

生石灰による脱硫反応機構は、分子量論的見地に立てば、次の2式が考えられる。



C飽和鉄においては、1300°Cで、Siが0.05%以上あれば、Siの方がCより還元力が強い<sup>3)</sup>ので、通常は(1)式の反応の方が寄与率が高いと考えられる。

CaOによる溶銑の脱硫平衡については、沢村<sup>4)</sup>、B.Trentini et al.<sup>5)</sup>、N.Tuchiya et al.<sup>6)</sup>、S.Eketorp<sup>7)</sup>などが、熱力学的に計算しており、計算に使用した熱力学的データー反応式、反応成分の存在状態、活量の考え方、溶銑の成分系などの前提条件により計算結果は異なるが、CaO脱硫による溶銑の平衡S含有量は、0.2~10 p.p.m.と非常に低く、CaOが充分な脱硫能を有していることを示している。

しかし、CaO単味による溶銑脱硫を行うと、CaO原単位4 kg/t、CaO粒度0.2~1 m/m、処理時間10分で、脱硫率は平均65%，標準偏差4%であり、この遅い反応速度のため、工業的に使用することはできなかった。

CaOによる脱硫反応速度を工業的規模に向上させるためには、(1)(2)の反応式から推論されるよう

に、

(1) 反応界面において、還元雰囲気を維持すること。

(2) 反応界面積を増大させること。

(3) 反応生成物の移動速度を上げること。

(4) 溶銑中のSの移動速度を上げること。

が必要で、このうち(4)については、脱硫装置が与えられれば定まるので(1)~(3)の工業的改善の研究を行った。

### 4. CaO-CaF<sub>2</sub>-C系脱硫剤の最適成分

反応界面において、還元雰囲気を得るために、安価なコークスを添加し、また、反応生成物の移動速度を上げるために、螢石をブレンドして、CaOによる溶銑脱硫を行った。Fig 3に、螢石、コークスの添加比率と脱硫率ηとの関係を示す。

脱硫率ηは、次の通りである。

$$\eta = \frac{[\text{S}]_i - [\text{S}]_f}{\text{S}_i}$$

ここで、[S]<sub>i</sub>は、処理前S、[S]<sub>f</sub>は、処理後Sであり、実験条件は、脱硫剤原単位4 kg/t、攪拌時間10分で、最高脱硫率は、生石灰90%，螢石5%，コークス5%配合である。

### 5. CaO粒度の影響

CaO粒度を小さくして、比表面積を増大させると、反応速度が大となるが、脱硫剤投入時、集塵機に吸込まれ、有効添加量が減少する。

Fig 4に、CaO粒度と脱硫率の関係を示す。この結果、0.2~1.0 m/mが、最適と考えられる。

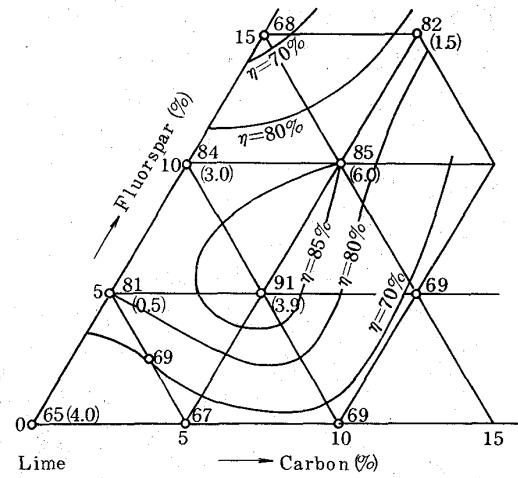


Fig. 3. CaO-CaF<sub>2</sub>-Cの含有量と脱硫率

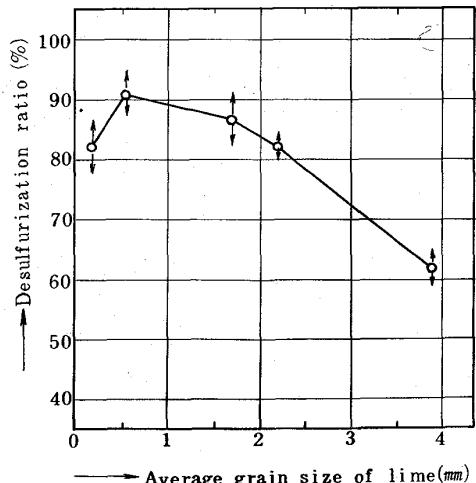


Fig. 4. CaO粒度と脱硫率

## 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、CaC<sub>2</sub> と同等の脱硫率が得られる。しかし、CaO 系の脱硫剤価格は、CaC<sub>2</sub> の約 1/4 であり、CaO 系脱硫剤コストは約 1/2 となる。

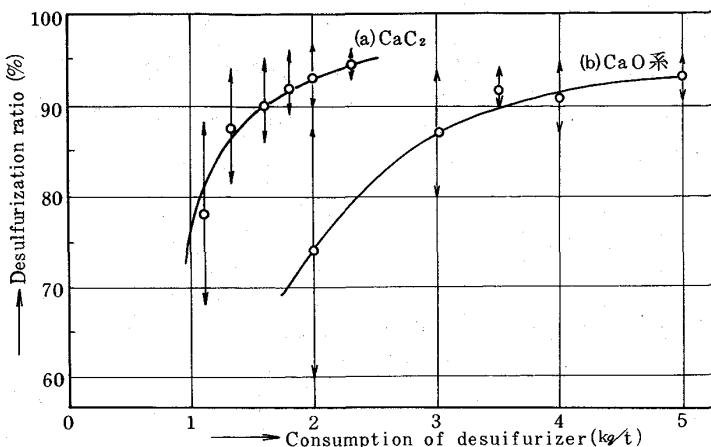


Fig. 5 脱硫剤原単位と脱硫率

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-CaF<sub>2</sub>-C 系脱硫剤の理論考察

生石灰による溶銑脱硫は、固一液反応であり、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 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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、

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

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

ここで、[S]<sub>i</sub> は、処理前 [S]、[S] は、時間 t の時の

[S]、t は、時間、K = F/V × D/δ 一定が成り立ち、かつ、原単位に依存しない。

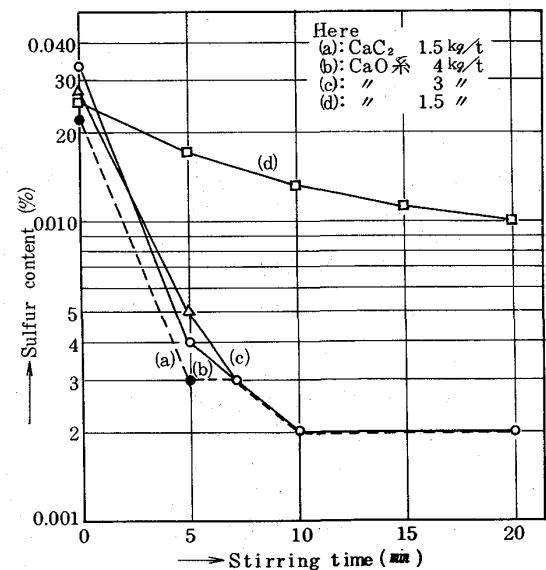
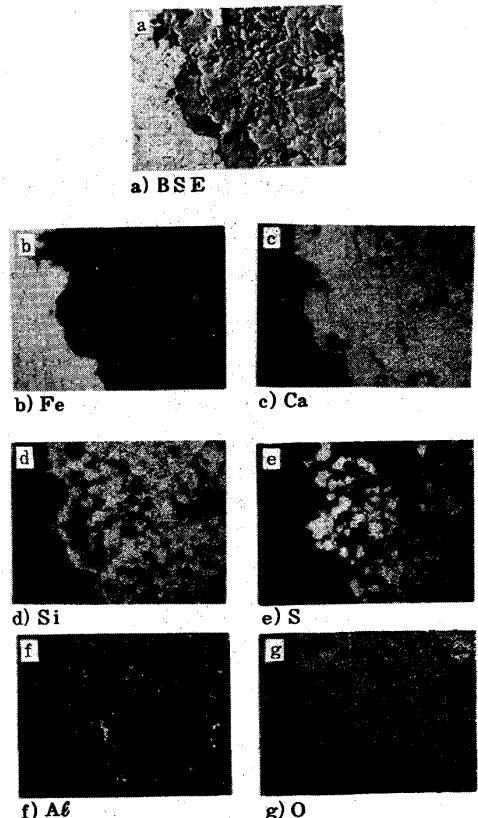


Fig. 6 搅拌時間と [S] 含有量



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、CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—CaF<sub>2</sub> 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、脱硫反応が引き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 5 kg/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つたが、広畠製鉄所に於ては、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い出し、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