

鹽基性電氣爐における脱硫に関する一考察

柳 澤 正 昭

脱硫の問題は酸性爐においてのみならず、鹽基性爐において屢々困難を感じる所である。それ故、此の問題につき筆者が現場において測定した値を基として考察を進めた。脱硫反應は現場作業においても H. Schenck の述べている如く、其の反應速度が大きいから直ちに平衡状態に達するものと思われる。第1表は筆者が現場において測定したもので、分析は學振第19小委員會に定められた方式により行つた。第2表は鑛滓成分をモル%にて表したものであるが、稀薄成分は重量%を用いた。一般に用いられる現場鑛滓における硫黄化合物としては FeS , MnS , CaS , MgS 等が考えられるが、その中存在量の大きいのは FeS , MnS , CaS であるから、ここにおいては下記3反應について上記測定結果を検討することとする。

① $[\text{FeS}] \rightleftharpoons (\text{FeS})$ この反應については筆者が FeO 滓の場合について既に報告した。

② $[\text{FeS}] + (\text{CaO}) \rightleftharpoons (\text{CaS}) + (\text{FeO})$ 此の反應については佐野博士¹⁾ が計算の結果

$$\log K_{\text{Ca-S}} = \log \frac{(\text{CaS})(\text{FeO})}{[\text{FeS}](\text{CaO})} = -2047/T - 0.337$$

により平衡定数の溫度變化が小なるものと解せられる。今 $K_{\text{Ca-S}} = f(T)$ と見れば

$$\frac{(\text{CaS})}{[\text{FeS}]} = \frac{87.8 \cdot (\text{S})_{\text{Ca}}}{72 \cdot (\text{S})_{\text{Fe}}} = K_{\text{Ca-S}} \frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})}$$

となり、 $(\text{S})/[\text{S}]$ と $(\text{CaO})/(\text{FeO})$ は直線的關係にある筈であるが、第2表に示す實測値を之に適用するに、散亂した値を與え一定の傾向を示さない。之は分析により得たる (CaO) を用いたためであつて、自由成分たる (CaO) と異つてゐるからであらう。この推測の正否の決定は、之等鑛滓成分間の解離定数が求められぬ限り困難である。然るに現場に於ては分析結果から直ちに導かれる様な關係が要求される。斯うした觀點から Mc. Cance²⁾ は近似的に (MnO) も (FeO) と同様な作用をなすものとして $(\text{S})/[\text{S}]$ は $(\text{CaO})/[(\text{FeO}) + (\text{MnO})]$ に比例するとしているが、此の見解によつても適合しない。

③ $[\text{FeS}] + [\text{Mn}] \rightleftharpoons [\text{Fe}] + [\text{MnS}]$ 此の反應においては一般に知られている様に MnS の熔鋼中への溶解度小なる故、 MnS は飽和していると見れば分析による $[\Delta \text{Mn}] = [\text{Mn}]$, $[\Delta \text{S}] = [\text{S}]_{\text{Fe}}$ と見て良く、従つて $K_{\text{Mn-S}} = 1/[\text{S}][\text{Mn}]$ となり、 $1/[\text{S}]$ と $[\text{Mn}]$ は直線的な傾向にあることとなるが、之を實測値により検討するに第1圖の如く適合する。

扱、熔解に當り脱硫率なる語を検討せば以上述べしことより、

$$\begin{aligned} (\Delta \text{S})/[\Delta \text{S}] &= (\text{S})_{\text{Ca}}/[\text{S}]_{\text{Fe}} + (\text{S})_{\text{Mn}}/[\text{S}]_{\text{Fe}} + (\text{S}_{\text{Fe}})/[\text{S}]_{\text{Fe}} \\ &= \frac{88}{72} K_{\text{Ca-S}} \frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})} + \frac{88}{87} K_{\text{Mn-S}} [\text{Mn}] + I_{\text{FeS}} (\text{FeO})/100 \end{aligned}$$

であるから、 $K_{\text{Ca-S}}$, $K_{\text{Mn-S}}$, $I_{\text{Fe-S}}$ の大なる程、且 (CaO) , $[\text{Mn}]$ 大なる程脱硫良好にして、

之は常に行われていることであるが、之を定量的に云々するには鑛滓成分の解離恒数が知られねばならない。以上の因子の中 (CaO) の關聯する所が大きいので、之と脱硫との關係について求めんとした。

$$(\Sigma CaO) = (CaO)_{P_2O_5} + (CaO)_{SiO_2} + (CaO)_{FeO} + (CaO)_{Free} + \dots \dots \dots$$

$(CaO) \sim (FeO)$ 系化合物について FeO の分配率が (CaO) に無關係なことから見ても、 (FeO) は (CaO) の影響を受けぬと考えられる。 $(CaO)_{P_2O_5}$ については $(CaO)_3 \cdot P_2O_5$ 、 $(CaO)_4 \cdot P_2O_5$ が在るといわれるが、實測値においては (P_2O_5) が少いから、何れの存在を考えてもその影響する所は小であるから、今三鹽基磷酸鹽が生成しているとする。 $(CaO)_{SiO_2}$ については古くから $(CaO) \cdot (SiO_2)$ 、 $(CaO)_2 \cdot (SiO_2)$ の存在が述べられて居り、且比熱より計算して $(CaO)_3 \cdot (SiO_2)$ が $900^\circ C$ 以上に於て安定であるとの報告もある³⁾。筆者は $(CaO)/(SiO_2) < 3$ なる時は $(CaO) \cdot (SiO_2)$ 、 $3 < (CaO)/(SiO_2) < 5$ なるときは $(CaO)_2 \cdot (SiO_2)$ 、 $(CaO)/(SiO_2) > 5$ なるときは $(CaO)_3 \cdot (SiO_2)$ が生成するとして $(CaO)_{Free}$ を計算した。即ち

$$\begin{aligned} (CaO)/(SiO_2) < 3 & \quad (CaO)_{Free} = (\Sigma CaO) - \{1.18(P_2O_5) + 0.93(SiO_2)\} \\ 3 < (CaO)/(SiO_2) < 5 & \quad (CaO)_{Free} = (\Sigma CaO) - \{1.18(P_2O_5) + 1.86(SiO_2)\} \\ 5 < (CaO)/(SiO_2) & \quad (CaO)_{Free} = (\Sigma CaO) - \{1.18(P_2O_5) + 2.79(SiO_2)\} \end{aligned}$$

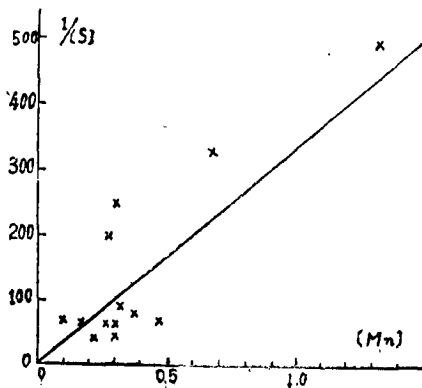
として計算せるに $(S)/[S]$ と $(CaO)_{Free}$ は指數函數的關係となり、實驗式として、

$$\log \frac{(S)}{[S]} = 0.585(CaO)_{Free} - 0.493$$

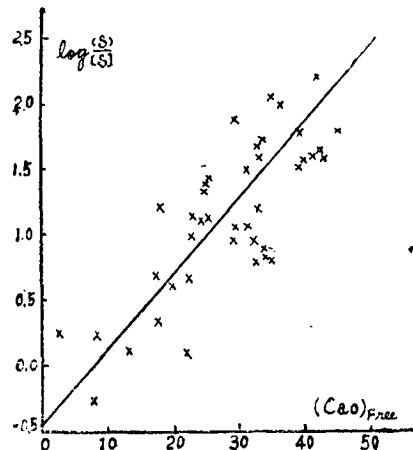
を得た。此の關係を第2圖に示した。之は極めて再現性に當むので都合良く、今 $(CaO)_{Free} = 0$ となる場合、即ち分析により CaO が存在していても、之が全部結合状態にあつて自由成分たる (CaO) が存在せぬ時は、 $\frac{(S)}{[S]}$ は (FeO) に依存する項となり、前記 (FeO) 鑛滓における L_{FeS} より $(FeO) \div 7\%$ に相當し、之は本實驗に於ける鑛滓成分と比較して妥當と考えられる。

現場作業においては脱硫率 = 1 を標準におくことが多いが、之は $(CaO)_{Free} = 10\%$ に相當するから鹽基度 = $(CaO)_{Free} - 10\%$ とせば都合が良い。

第 1 圖



第 2 圖



本報告に當つて平田教授より終始御指導御鞭達賜つた事、深く感謝申上げる次第であります。

第 1 表 重 量 (%)

[S]	(S)	(SiO ₂)	(FeO)	(Fe ₂ O ₃)	(Al ₂ O ₃)	(MnQ)	(CaO)	(MgO)	(P ₂ O ₅)	(S)/[S]	[Mn]
0.246	0.44	20.45	22.88	6.99	17.53	0.16	25.00	3.74	2.63	1.79	
0.198	1.06	20.94	17.84	6.36	13.03	0.25	33.93	3.74	2.97	5.35	
0.225	1.02	22.08	14.72	3.18	13.59	0.25	38.65	4.71	2.55	4.53	
0.046	2.31	18.79	1.14	0.15	4.15	0.43	64.82	7.79	0.55	50.22	
0.078	2.68	19.03	0.50	0.15	4.64	0.08	68.42	4.73	0.09	34.36	
0.051	4.09	19.01	2.00	0.15	5.34	0.09	63.05	6.68	0.24	80.20	
0.088	3.93	18.14	2.71	0.15	5.25	0.14	64.25	5.16	0.35	44.66	
0.054	3.37	16.13	4.93	0.47	4.10	0.14	68.35	2.44	0.25	42.41	
0.020	2.06	14.20	4.43	0.71	4.26	0.02	71.95	1.37	0.24	103.00	
0.030	1.38	13.38	3.00	0.39	4.35	0.01	76.51	1.08	0.12	46.46	
0.030	1.96	12.82	0.92	0.07	4.19	~	78.72	1.23	0.31	65.33	
0.276	0.54	16.51	39.18	13.95	7.95	0.22	17.24	3.47	0.64	1.96	
0.115	1.17	12.34	21.45	17.41	7.79	0.28	29.92	9.25	0.90	10.92	
0.086	1.16	20.26	2.28	1.43	3.12	0.36	59.84	11.02	0.03	13.49	
0.089	3.06	21.44	0.64	1.51	5.01	0.29	58.71	9.52	0.03	34.38	
0.059	2.85	21.52	1.21	0.79	4.46	0.15	59.56	9.20	0.02	48.31	
0.121	2.15	20.06	3.71	0.63	2.91	0.19	58.19	11.46	0.04	17.77	
0.123	2.12	20.32	2.57	0.55	4.22	0.38	50.95	18.29	0.06	17.24	
0.075	3.06	22.73	4.71	0.71	2.17	0.49	62.45	2.98	0.06	40.80	
0.251	0.32	27.70	17.44	2.46	6.58	0.33	31.69	12.58	1.01	1.27	
0.240	0.57	18.60	20.73	9.69	7.66	0.50	31.40	8.79	1.45	2.38	
0.252	1.57	26.45	2.00	0.47	2.22	0.02	55.52	11.04	0.13	6.23	
0.254	2.43	27.04	3.00	0.71	3.90	0.38	52.62	9.99	0.10	9.57	
0.235	1.89	24.51	1.14	0.55	2.70	0.32	57.17	12.10	0.05	8.04	
0.246	2.45	23.92	2.71	0.79	2.31	0.15	53.72	13.45	0.11	9.96	
0.214	1.45	25.28	1.57	0.07	1.71	0.39	58.23	11.78	0.08	6.78	
0.206	2.20	27.06	2.57	0.15	1.38	0.16	54.36	12.26	0.03	10.68	
0.198	2.55	22.51	6.00	0.31	2.47	0.25	51.88	13.99	0.14	12.88	
0.022	0.33	19.27	2.21	~		0.41	49.07		0.07	15.00	0.22
0.015	0.21	20.60	1.53	~		0.34	43.47		0.05	14.00	0.30
0.014	0.36	23.86	0.82	~		0.17	46.25		0.07	25.70	0.10
0.022	0.02	29.09	5.64	~		2.60	37.62		0.30	0.91	0.32
0.018	0.09	18.67	14.51	7.07		2.23	39.12		0.62	5.0	0.18
0.011	0.27	14.58	3.43	~		0.77	52.45		0.05	24.55	0.32
0.004	0.21	18.74	1.85	~		0.35	51.22		0.03	52.50	0.30
0.005	0.17	22.27	1.35	~		0.76	46.43		0.03	34.00	0.29
0.018	0.01	30.97	5.64	1.51		8.62	35.24		0.04	0.56	0.28
0.014	0.02	23.39	13.65	3.73		9.08	34.38		0.13	1.43	0.48
0.012	0.09	17.44	3.07	0.15		0.48	64.37		0.05	7.50	0.37
0.002	0.34	20.43	1.57	0.15		0.62	61.67		0.05	170.00	1.31
0.003	0.36	19.89	2.35	~		0.45	55.45		0.02	120.00	0.64

第 2 表 モ ル (%)

(S)/(S)	(SiO ₂)	(FeO)	(CaO)	(CaO)/(FeO)	$\frac{(S)}{(S)} \cdot \frac{(FeO)}{(CaO)}$	(CaO) _{Free}	$\log \frac{(S)}{(S)}$	(CaO)/(SiO ₂)
1.79	23.50	21.90	30.60	1.40	1.28	8.7	0.253	1.300
5.35	24.10	16.	39.90	2.44	2.20	17.5	0.728	1.65
4.53	25.50	12.80	43.30	3.38	1.42	19.6	0.656	1.70
50.22	18.70	0.92	66.20	72.00	0.70	32.4	1.701	3.71
34.36	18.55	0.41	65.70	161.00	0.214	31.1	1.536	3.54
80.20	17.30	1.53	61.90	40.50	1.98	29.7	1.904	3.58
44.66	15.85	2.11	63.90	30.20	1.48	32.7	1.650	3.80
42.41	15.00	3.83	69.20	18.10	2.34	41.2	1.627	4.54
103.00	13.82	3.62	74.20	20.50	5.02	35.5	2.013	5.35
46.00	12.90	2.30	78.00	34.00	1.18	42.0	1.663	6.05
65.33	12.10	0.74	79.30	107.20	0.61	45.1	1.815	6.55
1.96	19.70	38.80	21.00	0.54	3.63	2.7	0.292	1.11
10.17	13.85	20.00	35.40	1.72	5.91	22.5	1.007	2.56
13.49	18.85	1.79	59.50	32.60	0.415	24.5	1.130	3.150
34.38	20.30	0.50	58.00	118.00	0.291	39.1	1.536	2.630
48.31	20.40	0.93	58.50	63.00	0.715	39.5	1.684	2.860
17.77	18.40	2.30	52.50	22.80	0.780	18.3	1.249	3.130
17.24	19.00	1.98	52.00	25.20	0.685	32.8	1.237	2.63
40.80	21.50	3.77	50.00	16.80	2.430	43.2	1.611	2.95
1.27	27.30	14.40	63.20	2.32	0.547	22.0	0.104	1.23
2.38	20.00	18.55	33.50	1.95	1.220	17.5	0.377	1.81
6.23	24.30	1.27	36.10	43.70	0.143	32.5	0.794	2.26
9.57	25.00	2.24	55.00	23.00	0.420	28.4	0.981	2.07
8.04	22.30	1.60	51.70	34.60	0.232	34.6	0.905	2.48
9.96	21.60	2.06	55.30	25.30	0.393	32.15	0.998	2.42
6.78	22.80	1.19	52.20	47.50	0.143	35.30	0.831	2.48
10.68	24.40	1.94	56.50	27.00	0.395	29.8	1.029	2.15
12.88	20.30	4.50	52.50	11.10	1.160	31.10	1.109	2.47
15.00	17.40	1.67	39.00	23.40	0.640	22.80	1.176	9.24
14.00	18.15	1.14	42.10	37.00	0.378	25.20	1.146	2.32
25.70	21.50	0.59	44.90	75.30	0.341	24.90	1.410	2.09
0.91	26.40	4.25	36.50	8.60	0.106	12.00	-0.041	1.38
5.00	16.90	11.00	38.00	3.45	1.450	22.30	0.699	2.24
24.55	13.20	2.28	50.70	22.20	1.100	25.10	1.390	3.84
52.50	16.60	1.41	49.70	35.10	1.490	34.20	1.720	2.97
34.00	20.20	1.03	45.00	43.50	0.700	26.20	1.534	2.22
6.56	28.00	4.23	34.20	8.08	0.069	8.20	-0.252	1.22
1.43	21.10	10.30	33.20	3.22	0.440	13.50	0.155	1.57
7.50	15.80	2.34	62.20	26.60	0.288	34.0	0.875	3.91
170.0	18.50	1.20	59.80	49.70	3.420	42.60	2.230	3.23
120.00	18.00	1.79	53.50	29.90	4.600	36.75	2.079	2.96

1) 佐野幸吉: 金屬學會誌(昭和13) 306.

2) A. Mc. Cance: Iron Steel Inst., No. 22 (1938) 371.

3) H. A. Shaduck: J. Phys. Chem., 41 (1937) 625.