

キューボラにおける硫黄の分配に関する調査

大 気 科

本県のキューボラは約500基にも及んでおり、総量規制などの関連で、キューボラから排出される硫黄酸化物の実態を把握することが急がれている。

そこでキューボラについて煙道排ガスや原料中の硫黄量を調査し、硫黄の挙動を系として捕え、コークスから発生する硫黄酸化物が、煙道排ガス・スラグ・ばいじん・溶湯へどのように分配されるかを明らかにした。

1 まえがき

キューボラにおける公害問題の主なるものは、ばいじんと硫黄酸化物である。ばいじんについては、当初における47年度からの調査によって、発生源・環境の実態は把握され、また公害防止の対策もほぼ確立している。

しかし硫黄酸化物については、本県において、測定例が少なく、その実態は充分明らかにされていない。

さらに硫黄酸化物に対する公害規制の方向は、濃度規制から総量規制に変わってきており、本県においても、近く県南7市において実施される予定である。

以上のような情勢を考えると、キューボラにおける硫黄酸化物排出量を把握することが、急務である。

硫黄酸化物の総量を明らかにするには、各施設について、煙道排ガス量及び濃度をつかめばよいわけだが、本県のキューボラは約500基もあり、その全てを実測することは不可能である。

そこで、燃料(コークス)使用量とその硫黄含有量から計算によって求めるわけであるが、キューボラにおいては、重油ボイラーなどと異なり、燃料から発生した硫黄酸化物が、溶湯・スラグなどにかなり吸収されるため、排ガスへの分配率を明らかにしなければならない。

そこで本年度、集じん装置別に硫黄酸化物に関する調査を行ない、コークス中硫黄が、どのように分配されるかを把握し、発生源対策の基礎資料を得ようとした。

なお、本調査の計画策定及び地金・溶湯の硫黄分析については、埼玉県鑄物機械工業試験場に御協力を賜った。

2 調査方法

コークス中硫黄の排ガスへの分配率は、コークス中の硫黄分と煙道排ガス中硫黄酸化物濃度を調査することにより、Fig 1に示す計算方法により求めることができる。

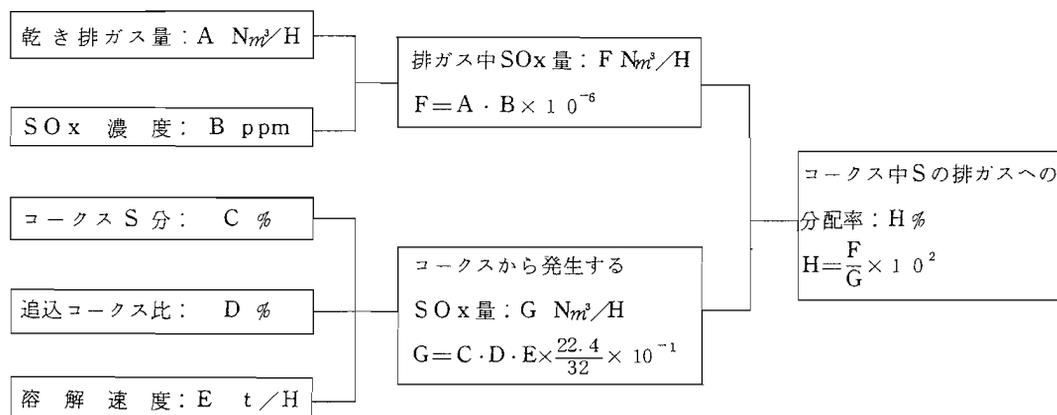


Fig 1 排ガスへの分配率の計算法

Table I キュボラの諸元

社名	公称溶解能力 (t/H)	羽口面断面積 (m ²)	送風の冷熱の別	集じん装置の種類
A	5	0.63	冷	B・F
B	4	0.58	冷	B・F
C	25	2.27	熱	B・F
D	3.5	0.50	熱	B・F
E	6	0.79	冷	B・F
F	8	0.87	熱	E・P
G	5	0.67	冷	E・P
H	3.5	0.43	冷	Sc(今村式)
I	3	0.36	冷	Sc(今村式)
J	4	0.44	冷	Sc(ニノチュウ)
K	4	0.56	冷	V・Sc
L	14	0.95	熱	V・Sc

B・F：ハグフィルター E・P：電気集じん
Sc：スクラパー V・Sc：ベンチュリー

この方法を用いて、延18施設について調査した。これらのキュボラの諸元をTable Iに示す。

前述の方法においては、排ガスへの分配率は求められるが、溶湯・スラグ・ばいじんへの分配率は明らかにならず、キュボラにおける硫黄の収支は把握できない。

そこでA・B・F・G社については、地金・溶湯・スラグ・ばいじんの硫黄分を分析し、硫黄の挙動を糸として、捕えようとした。

この場合、分配率は2種類考えられる。すなわち地金+コークス中硫黄の分配率とコークス中硫黄の分配率である。この計算法をFig 2-1、Fig 2-2に示す。

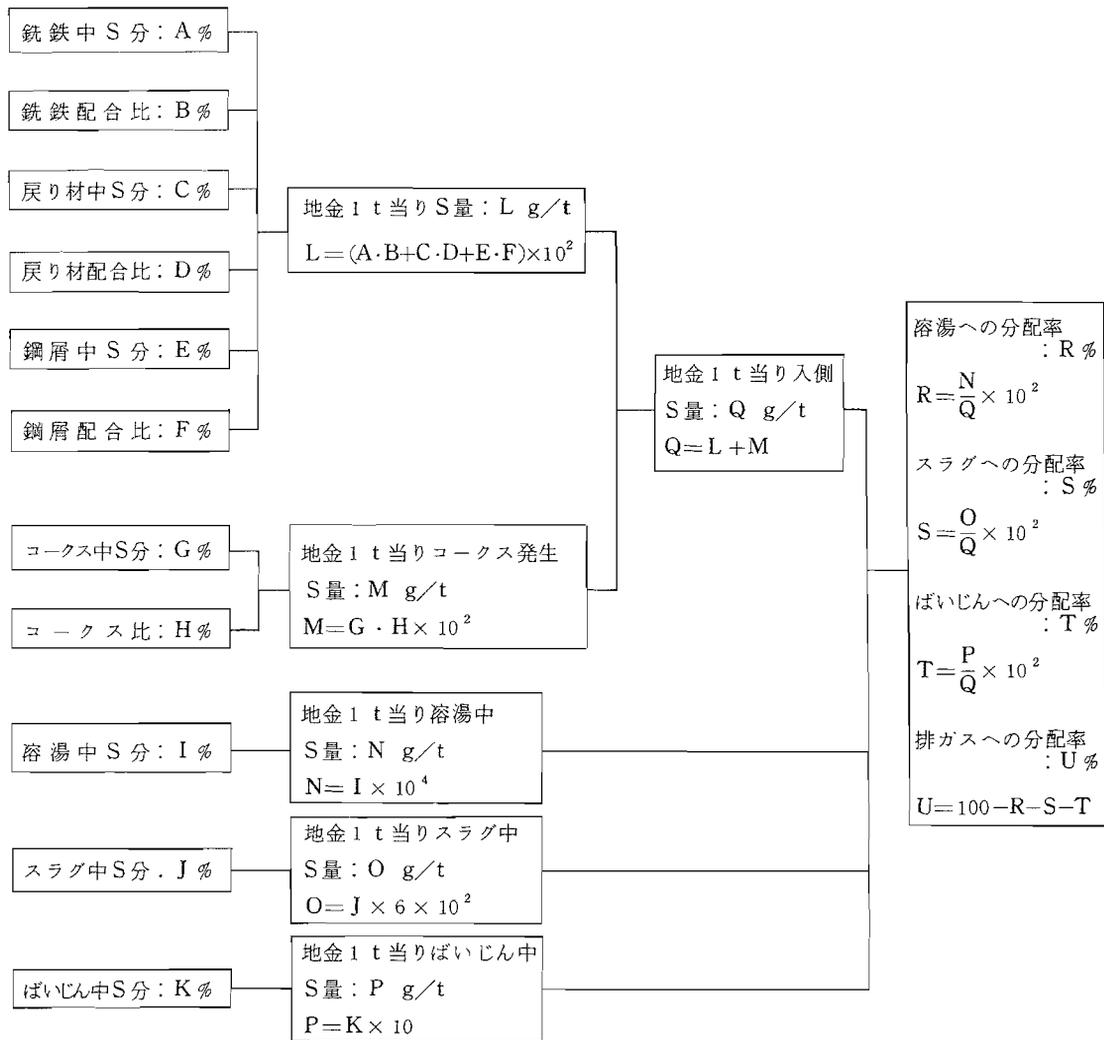


Fig 2-1 地金+コークス中Sの分配率の計算法

溶湯への分配率(加硫率): V%

$$V = \frac{N-L}{M} \times 10^2$$

スラグへの分配率: W%

$$W = \frac{O}{M} \times 10^2$$

ばいじんへの分配率: X%

$$X = \frac{P}{N} \times 10^2$$

排ガスへの分配率: Y%

$$Y = 100 - V - W - X$$

Fig 2-2 コークス中Sの分配率の計算法

これらの計算をするためには、地金・コークス・溶湯などの硫黄分のほかに、地金1t当り溶湯・スラグ・ばいじんの発生量が必要であるが、測定することぎ困難な

ので、溶湯量は歩留りを、ほぼ100%と考え、地金量と同一にした。

スラグは地金1t当り60Kg、ばいじんは地金1t当り10Kg発生すると仮定した。

煙道における測定は、集じん装置通過後に行ない、流速はピトー管法、水分は吸湿管法を用い、排ガス中硫黄酸化物の採取は、Jis K 0103に従った。

試料の分析方法は、煙道排ガス中硫黄酸化物についてはアルセナゾⅢ法、その他については燃焼法を用いた。

なお、ばいじんは分配率に対する影響が少ないので、1施設1回の分析に止めた。

3 結果及び考察

3.1 煙道排ガス中硫黄酸化物濃度とコークス中硫黄分による調査

Fig 2-1の計算法により、排ガス中硫黄酸化物(実測)から求めた、コークス中硫黄分の排ガスへの分配率をTable IIに示す。

Table II コークス中Sの排ガスへの分配

社名	排ガス中SOx濃度 (ppm)	排ガス中SOx量 (Nm ³ /H)	コークス中S分 (%)	コークス比 (%)	コークスから発生するSOx量 (Nm ³ /H)	排ガスへの分配 (%)	地金配合比 (%)		
							銃	鉄	戻り材 鋼屑
A - I	52.6	0.957	0.68	14	2.66	36.0	50	20	30
A - II	52.8	0.755	0.68	14	2.66	28.4	50	20	30
B - I	64.2	0.963	0.56	15	3.23	29.8	10	30	60
B - II	72.0	1.130	0.63	15	3.70	30.5	10	30	60
C - I	13.5	0.817	0.73	11.8	13.59	6.0	25	10	65
C - II	23.1	1.398	0.65	11.8	13.83	10.1	25	10	65
C - III	12.3	0.966	0.68	11.9	14.16	6.8	35	0	65
D - I	46.4	0.747	0.61	16	2.05	36.4	25	70	5
D - II	55.3	0.724	0.61	17	2.39	30.3	25	67	8
E	73.6	1.281	0.70	14	4.66	27.5	19	30	51
F - I	18.9	0.578	0.65	14	4.82	12.0	22	23	55
F - II	17.9	0.624	0.65	14	5.05	12.4	22	23	55
G	90.5	0.986	0.61	15	3.07	32.1	30	50	20
H	2.3	0.007	0.66	12	2.21	0.3	40	60	0
I	3.7	0.028	0.64	15	2.49	1.1	12.5	42.5	45
J	19.6	0.108	0.63	12.5	2.21	4.9	22.5	32.5	45
K	6.5	0.028	0.65	14	3.19	0.9	20	30	50
L(入口)	34.6	1.028	0.65	9.5	4.32	23.8	3	56	41
L(出口)	6.6	0.233	0.65	9.5	4.32	5.4	3	56	41

煙道排ガス中硫黄酸化物濃度は、乾式集じん装置が設置されている場合には、123~905ppm、平均448ppmであった。洗浄集じん装置が使用されている場合は、これよりかなり低くし、23~196ppm、平均7.7ppmであった。

阿部¹⁾によると、コークスが燃焼した後、残留する硫黄は非常に少なく、キュボラ炉内のように高温の場合、コークス中硫黄の大部分はガス化している。本調査の場合、コークス中の硫黄は100%ガス化するとして計算し、コークスから発生する硫黄酸化物量を求めた。

コークス中硫黄の排ガスへの分配率をみると、乾式集じん装置においては、60~364%、平均230%であり、コークスから発生する硫黄の大部分が、溶湯・スラグ・ばいじんに分配されることが明らかである。

排ガスへの分配率については、高林²⁾らの調査によると7~43%、平均22%、佐伯³⁾らの調査によると12~23%、平均18%、馬場⁴⁾らの調査によると10~20%となっており、本調査においては、これより若干高い排ガス分配率であった。

洗浄集じん装置を使用した場合の排ガスへの分配率は0.3~5.4、平均2.5%であり、著しく低かった。

キュボラに設置されている洗浄集じん装置は、ガスの除害はほとんど考えられておらず、集じんが主目的であるが、有害ガスの吸収も考えられる。

仮に、コークスから発生した硫黄酸化物の23%が排ガスに分配されると考えると、H社においては、集じん装置入口の硫黄酸化物量は $0.508 \text{ Nm}^3/\text{H}$ で、除害効率は98.6%、I社においては、入口の硫黄酸化物量 $0.573 \text{ Nm}^3/\text{H}$ で、効率は95.1%、J社においては、入口の硫黄酸化物量 $0.508 \text{ Nm}^3/\text{H}$ で、効率は78.7%、K社においては、入口の硫黄酸化物量 $0.733 \text{ Nm}^3/\text{H}$ で、効率は96.2%である。

以上は推定値であるが、L社については、ベンチュリーの前後において、硫黄酸化物濃度を実測した。除害効率は81%であった。これらのことから、洗浄集じん装置の使用により、硫黄酸化物のように水に溶け易いガスについては、かなりの効果が期待できることが明らかである。

次に、コークス中硫黄の排ガスへの分配率と、それに影響を及ぼすと考えられる要因との関係について考える。公称溶解能力と排ガスへの分配率の関係をFig 3に示す。ただし、洗浄集じん装置の出口において測定したものは省いた。

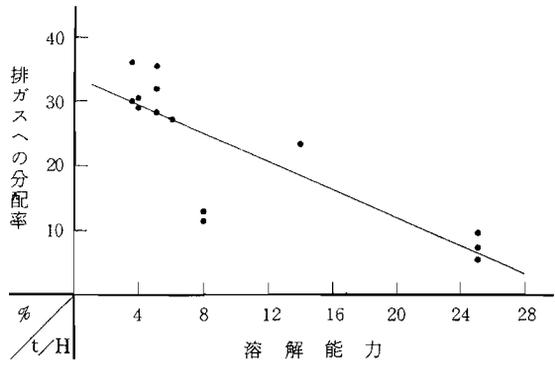


Fig 3 溶解能力と排ガスへの分配率の関係

図から明らかなように、溶解能力の大なる炉、すなわち羽口断面面積の大なる炉ほど、排ガスへの分配率が小さくなる傾向が認められる。単相関係数は -0.833 で、有意水準1%で有意である。回帰式は $y = 3.39 - 10.8x$ [y : 排ガスへの分配率(%) x : 溶解能力(t/H)] である。

高林²⁾らの調査によると、排ガスへの分配率の平均が、小型キュボラ2.9%、中型キュボラ2.2%、大型キュボラ1.5%であり、大規模な炉ほど排ガス分配率が小さい傾向があるとされている。

また、馬場⁴⁾によると、溶解速度と排ガスへの分配率は、負の相関があるとされており、本調査においても、同様な傾向が認められた。

キュボラにおいては、溶湯の化学組織の調整及び機械的性質の向上のために、銑鉄・戻り材のほかに鋼屑を配合する。配合比は目的の製品によって異なる。この鋼屑配合比と排ガスへの分配率の関係をFig 4に示す。

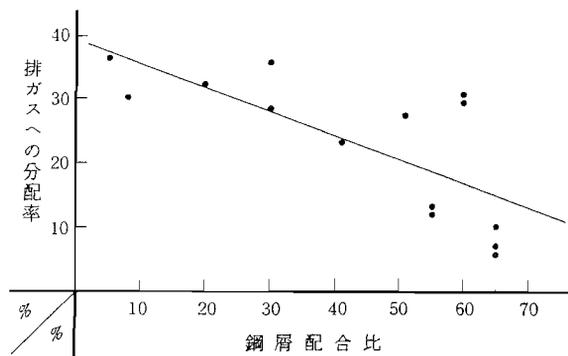


Fig 4 鋼屑配合比と排ガスへの分配率の関係

図から明らかなように、鋼屑配合比が大なるほど、排ガスへの分配率が小さくなる傾向がある。単相関係数は -0.721 で、有意水準1%で有意である。回帰式は $y = 3.93 - 0.373x$ [x : 排ガスへの分配率(%)]

x : 鋼屑配合比(%)]である。

排ガスへの分配率とコークス比・送風温度・地金1t 当り送風量などの関係は明らかでなかった。

以上のことから排ガスへの分配率に影響を及ぼす主なものは、公称溶解能力と鋼屑配分比であることが明らかになったので、3変数間の重回帰分析を試みた。重回帰式は、 $y = 39.0 - 0.801x_1 - 0.179x_2$ [y

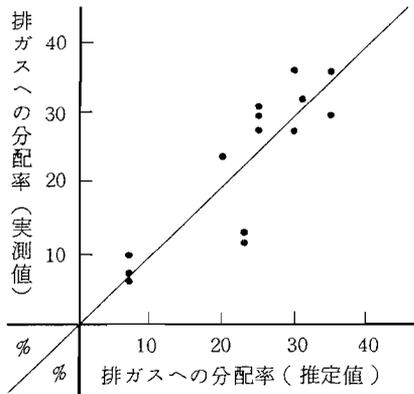


Fig 5 推定値と実測値の比較

: 排ガスへの分配率(%) x_1 : 溶解能力(t/H) x_2 : 鋼屑配合比(%)]で、重相関係数は0.878であり、1%の有意水準で有意である。

上式を用いて、計算から求めた排ガスへの分配率と実測から求めた排ガスへの分配率との関係をFig 5に示す。

煙道排ガス中硫黄酸化物濃度を実測しなくても、溶解能力と鋼屑配合比から排ガスへの分配率を推定することが可能であるが、本調査では調査数が少なく、このような式を実用化するためには、より多くの調査例が必要であろう。

3.2 硫黄の収支に関する調査

A・B・F・G社については、硫黄の収支をみるために、3.1の調査に並行して細かい調査を行なった。

まず、Fig 2-1に示した計算法により、地金+コークス中硫黄の溶湯・スラグ・ばいじん・排ガスへの分配率を求めた。ここで求めた排ガスへの分配率は、実測値でなく、計算値である。これらをTable III-1~4に示す。また、7回の測定の平均をFig 6に示す。

Table III-1 地金+コークス中Sの分配(A社)

入側及び 出側の項目			I			II		
			S分 (%)	地金1t 当りS量 (g/t)	左の割合 (%)	S分 (%)	地金1t 当りS量 (g/t)	左の割合 (%)
入側	地鉄 戻り材 金鋼屑	0.023	115	9.3	0.024	120	9.3	
		0.076	152	12.2	0.079	158	12.3	
		0.008	24	1.9	0.018	54	4.2	
	コークス	0.68	952	76.6	0.68	952	74.1	
合計			1,243	100.0		1,284	100.0	
出側	溶湯 スラグ ばいじん 排ガス	0.074	740	59.5	0.077	770	60.0	
		0.26	156	12.6	0.30	180	14.0	
		0.49	49	3.9	0.49	49	3.8	
	合計		1,243	100.0		1,284	100.0	

Table III-2 地金+コークス中Sの分配(B社)

入側及び 出側の項目			I			II		
			S分 (%)	地金1t 当りS量 (g/t)	左の割合 (%)	S分 (%)	地金1t 当りS量 (g/t)	左の割合 (%)
入側	地鉄 戻り材 金鋼屑	0.032	32	2.4	0.020	20	1.3	
		0.108	324	24.0	0.108	324	21.8	
		0.026	156	11.5	0.033	198	13.3	
	コークス	0.56	840	62.1	0.63	945	63.6	
合計			1,352	100.0		1,487	100.0	
出側	溶湯 スラグ ばいじん 排ガス	0.103	1,030	76.2	0.112	1,120	75.3	
		0.20	120	8.9	0.18	108	7.3	
		0.45	45	3.3	0.45	45	3.0	
	合計		1,352	100.0		1,487	100.0	

Table III-3 地金+コークス中Sの分配 (F社)

入側及び 出側の項目		I			II		
		S分 (%)	地金1t 当りS量 (g/t)	左の割合 (%)	S分 (%)	地金1t 当りS量 (g/t)	左の割合 (%)
入側	地鉄	0.026	57	4.5	0.028	62	5.1
	戻り材	0.083	191	15.1	0.084	193	15.8
	金鋼屑	0.020	110	8.7	0.010	55	4.5
	コークス	0.65	910	71.8	0.65	910	74.6
合計			1,268	100.0		1,220	100.0
出側	溶湯	0.090	900	71.0	0.081	810	66.4
	スラグ	0.35	210	16.6	0.40	240	19.7
	ばいじん	0.48	48	3.8	0.48	48	3.9
	排ガス		110	8.6		122	10.0
合計			1,268	100.0		1,220	100.0

Table III-4 地金+コークス中Sの分配 (G社)

入側及び 出側の項目		S分 (%)	地金1t 当りS量 (g/t)	左の割合 (%)
入側	地鉄	0.022	66	4.0
	戻り材	0.125	625	37.9
	金鋼屑	0.022	44	2.7
	コークス	0.61	915	55.5
合計			1,650	100.0
出側	溶湯	0.113	1,130	68.5
	スラグ	0.24	144	8.7
	ばいじん	0.52	52	3.2
	排ガス		324	19.6
合計			1,650	100.0

入側の硫黄についてみると、コークスからの供給が最も多く、全硫黄量の5.6~7.7%、平均6.8%であった。地金からの硫黄の供給は、戻り材が最も多く、地金硫黄量の4.8~8.5%、平均6.0%であった。戻り材の硫黄分は鉄鉄・鋼屑に比べてかなり高いので、戻り材配合比の低い操業においても、その占める割合は高い。

このほか原料としてフェロシリコン・フェロマンガンが用いられることが多いが、硫黄分は0.02~0.03%位であり、装入量も極めて少ない。造碎剤としては、石灰石が使用されるが、硫黄分は0.03%位であり、装入量は地金重量の2~4%と少ない。以上のことから、これらのものは、入側硫黄供給源として考慮しない为好ことが明らかである。

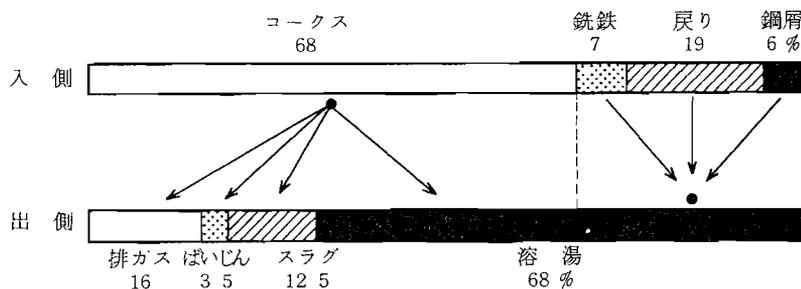


Fig 6 地金+コークス中Sの分配 (平均)

本調査に用いた地金の硫黄分についてみると、鋼屑の硫黄分が最も少なく、平均で0.020%であった。戻り材の硫黄分は多く、平均0.095%であった。戻り材は、その工場で出来るものを用いるので、溶湯の硫黄分とほぼ同程度であった。

スラグの硫黄分は0.18~0.40%とやや巾があり、平均0.28%であった。ばいじんの硫黄分は0.5%前後であった。

出側の硫黄についてみると、溶湯への分配が最も多く、6.0~7.6%、平均6.8%である。ただし地金中の硫黄は、そのまま溶湯中の硫黄となるので、コークスから発生した硫黄の溶湯への分配(加硫)は、この割合より小さい。ばいじんへの分配は最も少なく、平均3.5%であり、スラグへの分配はやや多く7~20%、平均12.5%であった。排ガスへの分配(計算値)は9~24%、平均16%であった。

前述のように、地金の硫黄はそのまま溶湯中の硫黄となるので、総量規制などの関連では、コークス中硫黄の分配率が必要である。

Fig 2-2 に示した計算法により求めた分配率をTable IV に示す。また7回の調査の平均をFig 7 に示す。ここで求めた溶湯への分配率は、溶湯の硫黄量から地金の硫黄量を差引いたものであり、加硫率と考えてよい。

Table IV コークス中Sの分配

社名	分配率 (%)			
	溶湯	スラグ	ばいじん	排ガス
A - I	47.2	16.4	5.1	31.3
A - II	46.0	18.9	5.1	30.0
B - I	61.7	14.3	5.4	18.6
B - II	61.2	11.4	4.8	22.6
F - I	59.6	23.1	5.3	12.0
F - II	54.9	26.4	5.3	13.4
G	43.2	15.7	5.7	35.4

伺える。

次に分配率と、それに影響を及ぼすと考えられる要因との関係について考える。

コークス中硫黄の排ガス・溶湯への分配率と鋼屑配合比との関係をFig 8 に示す。鋼屑配合比が大なるほど

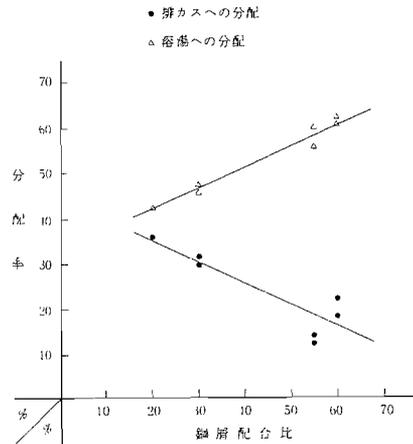


Fig 8 鋼屑配合比と分配率の関係

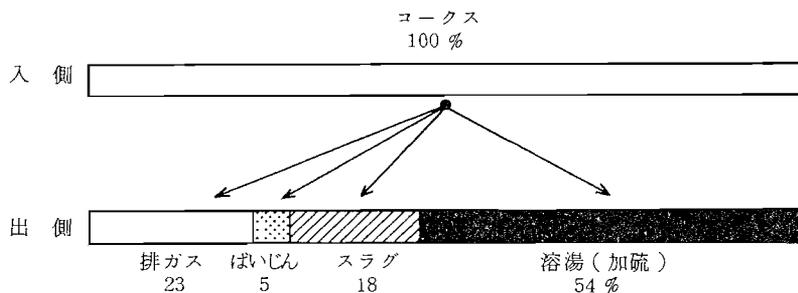


Fig 7 コークス中Sの分配(平均)

溶湯への分配(加硫)は43~62%、平均54%、スラグへの分配は、かなり巾があり11~26%、平均18%、ばいじんへの分配は少なく、5%前後、排ガスへの分配は、かなり巾があり12~35%、平均23%であった。

すなわちキュポラにおいては、コークスから発生した硫黄の77%位は溶湯・スラグ・ばいじんに吸収されるので、公害の面から考えれば他の業種に比べて有利であることを示す。ただし鑄物工業の面からは、鑄鉄における硫黄の増加は、鑄造性・機械的性質に対して負の効果があり、望ましいものではない。

鎌田⁵⁾によると、コークス中硫黄は、溶湯へ46.4%、スラグへ9.4%、排ガスその他へ44.2%分配している。また佐伯³⁾らは溶湯へ49%、スラグへ29.5%、ダストへ5.5%、排ガスへ1.6%としており、地金配分比・操業条件によって、かなり巾があることが

排ガスへの分配率が小さくなり、溶湯への分配率(加硫率)が大きくなる傾向が明らかである。

本調査においては、基礎的な実験を行っていないので、この理由は明らかでないが、阿部¹⁾によると、鋼屑比を高くすると、同じコークス比であっても加硫率が増加するとしており、第1の理由として、鋼屑の炭素及び珪素の含有量が他の地金に比べて著しく低く、酸化カルシウムによる脱硫が阻害されるためであるとしている。

第2の理由として、鋼屑の融点が他の地金に比べて高いため溶解位置が下り、炭酸ガスの多い酸化的ふん囲気で溶解するためとしている。

鋼屑配合比以外の要因については、調査数が少ないため、明らかな関係は認められなかった。

以上述べてきた排ガスへの分配率は計算値であるが、実測値と比較したものをTable V に示す。B社においては幾分差があったが、他においてはほぼ一致した。スラ

グ及びばいじん量は推定値で計算したので、完全な一致をみることは困難であると思われる。

Table V 実測値と計算値の比較

社名	排ガス中 SOx 濃度 (ppm)	
	実測値	計算値
A - I	52.6	45.8
A - II	52.8	55.8
B - I	64.2	40.3
B - II	72.0	53.4
F - I	18.9	19.1
F - II	17.9	19.5
G	90.5	99.9

4 ま と め

キューボラにおける硫黄の分配を検討しようとして、延18施設について調査し、次の知見を得た。

- 1) 煙道排ガス中硫黄酸化物濃度は、乾式集じん装置が設置されている場合、平均44.8 ppm、洗浄集じん装置の場合、平均7.7 ppmであった。
- 2) コークス中硫黄の排ガスへの分配率(実測値)は、乾式集じん装置においては6.0~36.4%、平均23.0%である。洗浄集じん装置においては0.3~5.4%、平均2.5%であった。
- 3) 洗浄集じん装置の使用により、硫黄酸化物のように水にとけやすいガスについては、かなりの除害効果が期待できる。
- 4) コークス中硫黄の排ガスへの分配率(実測値)に影響を及ぼす主な要因は、公称溶解能力と鋼屑配合比である。単相関係数はそれぞれ-0.833と-0.721であり、有意であった。
- 5) 上述の3変数間の重回帰式は、 $y = 3.90 - 0.810$

$x_1 - 0.179 x_2$ (y : 排ガスへの分配率 x_1 : 公称溶解能力 x_2 : 鋼屑配合比)で、重相関係数は0.878であり、有意であった。

- 6) 地金+コークス中硫黄の分配率は平均で、溶湯へ6.8%、スラグへ12.5%、ばいじんへ3.5%であり、排ガスへの分配率(計算値)は1.6%であった。
- 7) コークス中硫黄の分配率は平均で、溶湯(加硫)へ5.4%、スラグへ1.8%、ばいじんへ5%であり、排ガスへの分配率(計算値)は2.3%であった。
- 8) 鋼屑配合比が大なるほど、排ガスへの分配率(計算値)が小さくなり、溶湯への分配率(加硫率)が大きくなる傾向がある。
- 9) 排ガスへの分配率は、実測値と計算値がほぼ一致した。
- 10) 以上のことから、キューボラにおいては、コークスから発生した硫黄酸化物が、排ガスとして排出される割合は少ないが、それでも硫黄酸化物濃度が100 ppmに近いものもあり、なんらかの対策が必要であろう。

参 考 文 献

- 1) 阿部喜佐男 キューボラ溶解における硫黄の挙動 (1972)
- 2) 高林幸和・木田明彦 固定発生源から発生する窒素酸化物等汚染物質調査 大気汚染研究Vol9, No2 (1974)
- 3) 佐伯和良・西岡弘雄 キューボラ排ガスへのコークス中硫黄分の分配率について 日本鑄物協会第87回講演資料(1975)
- 4) 馬場有政・服部久雄ら 鑄物工場の公害防止対策調査報告書[X](1976)
- 5) 房村信雄・白沢忠雄ら 鑄物工場の公害防止対策調査報告書[N](1972)