

## 物理化学より見たる平爐操業諸過程の關連性について (VI)

大 中 都 四 郎\*

## ON THE CONSISTENCY OF THE ENTIRE PROCEDURE IN THE OPEN HEARTH PROCESS AS VIEWED FROM THE PHYSICO-CHEMICAL STANDPOINT (VI)

Toshiro Onaka

Synopsis:— The oxydisability of the practical open hearth slag is so great that any means to retard this actions is not found except the controlling of viscosity of the slag. The controlling of acid slag viscosity is performed mainly with the amount of solid  $\text{SiO}_2$  in slag. As resultant effect of many factors, the reoxydation at the final period of scrap remelting process is barely obtained.

## § I 緒 言

後報に於いて熔滓の酸化能について論ずるはずであるが本報に於いては實際操業中に於ける熔滓の酸化能について考察することとする。

## § II 實際操業に於ける熔滓の酸化ポテンシヤル並びに酸化容量

さて平爐法に於いては酸化防止上「沸騰」が必要不可欠であるが<sup>(1)</sup>これに必要な O の大部分は添加鐵鑛石から熔鋼に直接供給される故<sup>(2)</sup>「鑛石期」間を通じて (FeO) はこの意味では問題にはならない。しかしながら「鑛石終」に於ける 0.01% の [O]<sup>(3)</sup>に平衡すべき (FeO) は僅々 3~4%<sup>(4)</sup>であるのに實際は 18.5% にもなっている。

一方既に述べた如く<sup>(5)</sup>  $\text{SiO}_2$ -FeO-MnO 滓の組成は温度が定まればそれによつて ( $\text{SiO}_2$ ) 及び (FeO) +(MnO) は定まり (FeO) を 3~4% ならしめるためには 42~43% の (MnO) を必要とする。<sup>(6)</sup>

かように (MnO) の大きい熔滓は突然には作れないから、熔解の最初から用意しなければならない。そのためには、装入材料に Fe-Mn を多量に使用するか、又は MnO 熔滓を別に用意しておいて、「熔落」の時出来ている熔滓と入れ替えねばならないが、これは經濟上實行不可能である。尙又かような熔滓を使うと [Mn] は 1.5% にもなり、「沸騰」を抑制し、仕上鋼の Mn 規格量を突破する。尙その上に「仕上期」に於いて過剰の O を酸化し去る能力も無くなる。又「鑛石期」間には鐵鑛石を盛んに吸収し、又氣相からの O によ

つて出来た FeO を收容するから折角作つた MnO 熔滓も相當 (FeO) の大きなものになるだろう。

又既に述べた如く<sup>(7)</sup> 多量の (CaO) を加えて FeO と MnO を稀釋することによつて一應酸化ポテンシヤルは下げられるが、他方却つて熔滓の酸化速度を高める。實際操業に於いては熔落の時には常に (FeO) の甚大な熔滓が生じている。しかもこれに對しては上述の如く効果の大きい對策も施しえないのであつて、實際操業の場合には全期間を通じて酸化ポテンシヤルは著しく高く、溫度上昇の効果も加わることによつて熔滓が熔鋼に對して有しうる [FeO] の平衡値は「鑛石終」迄は高値のまま漸増し「仕上期」に至つて漸減する。<sup>(8)</sup>この漸減の意義は二重である。「沸騰」に必要な比較的大きな [O] を「仕上期」中に規格値迄に下げること、「差物」後に熔滓による熔鋼の再酸化を防ぐための (FeO) の低下が脱炭という單一過程によつて成し遂げられるのである。しかのみならず FeO の總量も亦全期間を通じて大して變らない<sup>(9)</sup> 即ち實際操業に於いては FeO はその酸化ポテンシヤルも酸化容量も大なるまゝなのである。

## § III 熔滓の酸化能の調節

故にこの過大な熔滓の酸化ポテンシヤルを抑制してその酸化能を調節するためには操業的にも經濟的にも許される範囲内で MnO による稀釋を行うこと、固體  $\text{SiO}_2$  の量 | $\text{SiO}_2$ | を大ならしめて熔滓の粘度を高めこれによつて熔滓の酸化速度を小ならしめる手段による外はない。

\* 扶桑金屬工業株式會社製鋼所研究部

この目的のために豫め古滓を装入して置いて、これから FeO を稀釋すべき MnO を得。又これによつて  $SiO_2$  を大ならしめることは最も合理的である。<sup>80)</sup>

#### § IV 鑛石期に於ける熔滓の酸化能

「鑛石期」に於ける「沸騰」は鐵鑛石の添加によつて開始され、酸化防止の作用をするが「熔落」直後に於いてこれを望むには出来ない。<sup>81)</sup> 故に「熔落」直後に於ける酸化防止を果すために熔滓の酸化速度を小ならしめんとすれば  $SiO_2$  は餘程大なることを要する。<sup>82)</sup>

しかしながら一度「沸騰」が開始された後、これが益々活潑化するためには熔滓の粘度は適當に下ることを必要とする。<sup>83)</sup> 好都合なことには「沸騰」の進行に伴つて熔滓温度が上昇する故、その液體部の粘度が下る以外に熔滓中に豫め加えてある固體  $SiO_2$  の量は溶解度の増加のために減少し、熔滓全體の粘度は低下する。<sup>84)</sup> 故にこの減少を見越して「熔落」に於ける  $SiO_2$  は「鑛石期」中熔滓が活潑なる「沸騰」に適する粘度である如く定めなければならない。<sup>85)</sup> 「沸騰」前の酸化を防ぐためとして  $SiO_2$  を過大にすることは不可である。

さてこの固體  $SiO_2$  の溶解度増大並びに熔鋼中 Mn の酸化によつて生ずる MnO によつて (FeO) は稀釋され且つ旺盛なる「沸騰」によつて (FeO) は熔滓から熔鋼に移る故 (FeO) は減少するが温度上昇するためにその酸化ポテンシャルは寧ろ増加する。<sup>86)</sup>

即ち「鑛石期」に於いては「熔落」後熔滓中の FeO の總量は僅か乍ら増加し、酸化ポテンシャル及び酸化速度は温度上昇の結果増加する故熔滓の全酸化能としては「鑛石終」迄増大し続ける、これは必然の勢である。<sup>87)</sup>

#### § V 「仕上期」に於ける熔滓の酸化能

しかしながら「仕上期」に入ると「沸騰」は衰えるが熔鋼が高温（所要温度）に保持されるために爐床爐壁の  $SiO_2$  の脱離も尙かなり行われて<sup>88)</sup> 熔滓の粘度を増す。故にこゝに少量の CaO を添加するときはこれによる熔滓の粘度の低下を相殺し、且つ FeO を稀釋し得<sup>89)</sup> その上熔滓による脱炭反應は續行し、(第1圖～第3圖 b) 又既に述べた如く<sup>91)</sup> 燃焼ガス中に加える空氣の量を減じること及び鑛石の添加がなくなることによつて (FeO) の増加は弱る。これらの總結果として熔滓中の FeO の總量は僅かしか減少しないがその濃度は減少する。<sup>92)</sup> 又熔滓がかくの如く  $SiO_2$ 、(Si

$O_2$ ) を増して來ると著しく粘度が高くなる。<sup>93)</sup> 即ち「仕上期」の進行に伴つて熔滓の酸化容量は僅か減少するがその酸比ポテンシャルと酸比速度とは可なり減少するのである。

かくして「差物前」に於ける熔滓の酸化能は「鑛石終」に比して相當に低下するのである。即ち「仕上期」によつて熔滓の酸化能を減少せしめると云う條件を達し得るのである。<sup>94)</sup>

#### § VI 「仕上期」の打切時期

しかし「仕上期」に於いては (FeO) の減少は益々緩慢になるのみならず (第1圖～第3(f)) 圖脱炭速度が漸次減少するために [O] が増加し (第1圖～第3圖 (e)) 又爐の損耗を増すから「仕上期」の永びくのは不經濟である。故に「脱酸劑」を以て有効に「おさめる」ことの出来る程度まで熔滓の酸化能を減少せしめて、この程度で「仕上期」を打切ることが有利である。實際操業では見掛け上の (FeO) が約 10% になつたときを以つて打切つている。<sup>95)</sup> (第1圖～第3圖 f)

#### § VII 結 言

要するに平爐法に於ける熔滓の酸化能は極めて大なるものであつて専ら熔滓の粘度を加減しているが、これを制御する有力な積極的方法はない。多くの因子の總合結果によつて辛うじて再溶解操作の末期に於ける再酸化を防止し得る程度迄は下げることができるのである。

最始から (FeO) の小さい熔滓を作ることの利害は前に述べたが、熔滓を直接に適當な還元劑(例えば C) で仕上末期に還元できないものだろうか、又適當に「スラッグオフ」して後これを稀釋すればよいが不活性な稀釋劑はないものであろうか、これらは一應考慮の値があるだろう。

#### 脚 註

71) 第3報第4報参照

72) この添加鐵鑛石はベツセマー法に於ける空氣に相當するものである。尙第3報脚註 20) 参照 第7報脚註 19) 第7表からも解る

73) 第4報 §IV 参照

74)  $(SiO_2) + (FeO) + (MnO) + (CaO) = 100\%$  とする (第5報脚註 65) 第5表参照

75) 第5報 §IV 参照

76) (CaO) はせいぜい 6% としかなし得ない (第5報 §IV 参照)

- 77) 第5報 §IV 参照
- 78) 第2報脚註14) 第3表によれば「熔落」「鑛石終」「差物前」の各期に於ける (FeO) に平衡すべき [O] は常に [O] の實測値の 3~5 倍である
- 79) 酸化容量を下げするためには「スラッグオフ」すればよい。第2報脚註14) 第1表及び第5報脚註46) 第4報脚註65) 第5表脚註68) 第6表に示した例について熔滓中の FeO の總量の變化をみると第7表の如くなる。

もよい、従つて  $\Delta \sum 0$  式中の ( ) 内の量は必ずしも正值とは限らないが  $\Delta \sum 0$  は系外から加えられた酸素の總量  $\Delta_1 \sum 0$  に等しい筈である、即ち

$$\Delta \sum 0 = \Delta_1 \sum 0 = 2x + b + 2d + h$$

この内  $x$  だけが未知數である、鐵について云えば  $t_1$  ではその總量は  $A+B_1$ ,  $t_2$  ではその總量は  $A+B+b+b_1$ ,  $t_2$  に於いて、今 Fe が  $a$  だけ減じていたとすれば FeO

第7表 熔滓中の FeO の總量  
(Fe 60% の赤鐵鑛 ( $Fe_2O_3$ ) 35 kg/t (熔鋼) を添加したとする)

時 期	熔 滓 重 量 kg/t(熔鋼)	見掛上の (FeO) wt%	(FeO) wt%	FeO の 總 量 kg/t(熔鋼)	添加鐵鑛石中 の有効 0 量 kg/t(熔鋼)	熔鋼を酸化し た氣相からの 0 量 kg/t (熔鋼)
熔 落	50	22	29.2	11.0		
鑛 石 終	85	15	18.5	12.8	9.0 (FeOとして40.5)	4.30 (FeOとして19.3)
差 物 前	90	10	12.3	9.0		4.31 (FeOとして19.4)

上表中熔鋼の酸化に使われた 0 量の計算法は次の如くである

熔滓熔鋼爐床は互に物質の移動があるからこれを併せて一つの系とする。この内に含まれているものは Fe, Si, Mn, C 及びその酸化物だけであるとする。實際操業のある時期  $t_1$  に於いて熔鋼, 熔滓, 爐床, 氣相を分析し, その各元素及び酸化物の總量をモルで示したものを A, B, C, …… 等として下に表示する。次のある時期  $t_2$  の相當量を A', B', C', …… 等で示す。

	Fe	FeO	Si	SiO <sub>2</sub>	Mn	MnO	C	CO
熔鋼 A	}	B	C	-	E	-	G	-
熔滓 -		-	-	-	-	F	-	-
熔床 -		-	-	-	-	-	-	-
氣相 -		-	-	-	-	-	-	H

氣相はその CO 含量だけを問題とし, その期間に發生したものは悉く系中の氣相に貯えておくこととする

$$t_1 \text{ と } t_2 \text{ に於ける系内の 0 の總モル數の増加 } \Delta \sum 0 \text{ は}$$

$$\Delta \sum 0 = (B' - B) + 2(D' - D) + (F' - F) + (H' - H)$$

この期間中に系外から入つた物質の量をモルで示すと氣相からの酸素 O<sub>2</sub> (0 でない) として  $x$ ; 及び鑛石 (Fe の酸化物と SiO<sub>2</sub> とだけ含んでいるものとする) からの FeO =  $b$ , SiO<sub>2</sub> =  $d$ , O =  $h$  (鑛石中の Fe 酸化物が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> なら  $h = 1/2 b$ ); 合金鋼からの Fe =  $b_1$ , Si =  $d_1$ , Mn =  $e_1$  とである。

系外から入つた物質とは無關係に又はこれと共に系内の既存の物質は  $t_1 - t_2$  の間にどんな變化を起して

は  $a + b + b_1$  だけ増している筈である, Si, Mn, C, の減量を夫々  $c, e, g$  とすれば 同様にして

$$\begin{aligned} \text{Fe: } A - A' &= a, & B' - B &= a + b + b_1 \\ \text{Si: } C - C' &= c, & D' - D &= c + b + d_1 \\ \text{Mn: } E - E' &= e, & F' - F &= e + e_1 \\ \text{C: } G - G' &= g, & H' - H &= g \end{aligned}$$

かくして未知數  $a, c, e, g$  は分析値と各相の總量とから得た A, …… A', …… と 2 通りに關係つけられる。このうち便利な方の式を使つて  $a, c$  等を決めればよい、例えば熔鋼の如き大量の差  $A - A'$  から微量の  $a$  を求めることは全く不可能である。幸い熔鋼中の [FeO] の變化は小さく, 熔鋼の總量も略同一と見做される。故に熔滓の分析値とその總量 (大きな變化がある) とから不正確ではあるが  $a + b + b_1$  は定められる  $c, e, g$  は熔鋼の分析値と總量とから定める方が便利である、故にこれらの數値を先の  $\Delta \sum 0$  に入れると

$$\Delta \sum 0 = (B' - B) + 2(C - C' + d + d_1) + (E - E' + e_1) + (G - G')$$

$$\therefore x = 1/2 \{ (B' - B) + 2(C - C') + (E - E') + (G - G') - b - h + 2d_1 + e_1 \}$$

即ち氣相の 0 が  $t_1 - t_2$  間に系内の酸化 (即ち熔鋼の酸化と同じ) に使われた酸素分子  $x$  モルは, 熔滓及熔鋼中の FeO の總増量, 熔鋼中の Si, Mn, C の總減量, 加えた鑛石中の FeO の量  $b$ , 3 價 Fe のための 0 の量  $h$ , 合金鋼中の Si 量  $d_1$ , Mn 量  $e_1$  (皆モル數で示

した) から上式によつて計算出来る。熔鋼の總量  
の代りに t 當りの熔滓, 添加物量を考へてもよい。

氣相よりの 0 量計算

[鑛石期]

$$\left. \begin{aligned} (B'-B) : \text{熔滓} &: 85 \times 0.15 - 50 \times 0.22 = 12.8 - 11 = 1.8 \\ \text{熔鋼} &: (0.010 - 0.012) / 100 \cdot 4.5 \times 10^3(t) = -0.09 \end{aligned} \right\} 1.71 \text{ kg/FeO} = +2.4 \text{ mol}$$

[O] → [FeO] の因子

$$\begin{aligned} 2(C-C') &: 2 \times (0.40 - 0.12) \cdot 10^3 / 100(t) = & 2 \times 2.8 \text{ kg/Si} = +200 \text{ mol} \\ (E-E') &: (0.30 - 0.18) \cdot 10^3 / 100(t) = & 1.2 \text{ kg/Mn} = +21.8 \text{ mol} \\ (G-G') &: (1.2 - 6.70) \cdot 10^3 / 100(t) = & 5 \text{ kg/C} = +417 \\ b &: 35 \text{ kg (鑛石)} \times 60 / 100 = & 21 \text{ kg/Fe} \quad b = +375 \\ h &: \frac{1}{2} b & h = +188 \\ 2d_1 &: 2 \times 7.5 \text{ kg (Si-Mn)} \times 15 / 100 \text{ kg/Si} & 2d_1 = +80.5 \\ e_1 &: 7.5 \times 65 / 100 \text{ kg/Mn} & e_1 = +88.5 \\ & x = 268.8 / 2 = 134.4 \text{ mol} \\ & 0 = 4.30 \text{ kg} \end{aligned}$$

[仕上期]

$$\left. \begin{aligned} (B'-B) : \text{熔滓} &: 90 \text{ kg} \times 10 / 100 - 85 \times 15 / 100 = 9.0 - 12.8 = -3.8 \\ \text{熔鋼} &: (0.015 - 0.010) / 100 \cdot 4.5 \times 10^3(t) = +0.225 \end{aligned} \right\} -3.575 \text{ kg/FeO} = -50 \text{ mol}$$

$$\left. \begin{aligned} 2(C-C') &: 2 \times (0.12 - 0.17) \cdot 10^3 / 100 = -1.0 & -1/\text{Si} = -36 \\ (E-E') &: (0.18 - 0.20) \cdot 10^3 / 100 = -0.2 & -0.2/\text{Mn} = -3.6 \\ (G-G') &: (0.7 - 0.27) \cdot 10^3 / 100 = -4.3 & -4.3/\text{C} = +359 \end{aligned} \right\}$$

鑛石 = 0, Si-Mn=0 ∴ b=h=d<sub>1</sub>=e<sub>1</sub>=0

$$x = \frac{1}{2}(269.4) = 134.7 \text{ mol}$$

$$0 = 4.31 \text{ kg}$$

鐵鑛石並びに氣相から多量の FeO が生成するに足る  
0 が入つてゐるにもかゝらず熔滓中の FeO の總量  
は [熔落] から [差物前] に至るまで殆ど變化しない  
即ち熔滓の酸化容量は變化しない, これは熔鋼中の  
Si, Mn, C がこの 0 を消耗するためである。

(第 2 報第 3 報参照)

80) 第 5 報脚註 46) 第 4 表脚註 65) 第 5 表脚註 68)  
第 6 報参照

尙この古滓より少量の CaO をも得ている

81) 第 4 報脚註 28) 参照 温度低く, [Si][Mn]  
大なる故である。

82) 第 5 報 §II §IV 参照 [SiO<sub>2</sub>] は比重が小さく  
浮き上るから, その量を充分大にして熔滓の下面迄届  
くことが望ましい。

83) 第 3 報脚註 21) 参照

84) 爐床爐壁が丈夫で熔滓の温度が上昇しても Si  
O<sub>2</sub> の脱離, 溶出が容易に行われ得ない時は熔滓は固  
體 SiO<sub>2</sub> には不飽和状態にある。しかし熔滓中に豫め  
珪砂を加へておけば固體 SiO<sub>2</sub> は温度上昇に伴つて必  
要な分 FeO+MnO の中に溶解してこれを飽和する。

そのため一方には (FeO) が不當に大なることを防ぎ  
得るが, 又他方これによつて [スラッグライン] に於  
ける爐の消耗をも防ぎ得る (第 5 報 §II 参照)。

85) これは今の所經驗的に定めるより外ないのであ  
るが, 第 5 報脚註 65) 第 5 表に示す [SiO<sub>2</sub>] の値は最  
も理想的なものである。

[熔落] に於いては熔滓の液體部分の粘度小なる故  
固體 SiO<sub>2</sub> は熔滓中を浮上し易く従つて熔滓表面を蔽  
つて熔滓の氣相よりの酸素攝取作用を防ぐことに最も  
役立っていると考えられる。又 [沸騰] 中には熔滓中  
に浮游散在して熔滓内に於ける各成分の擴散の速度を  
小ならしめると考えられる。(第 5 報脚註 66) 参照

86) 第 2 報脚註 14) 第 2 表第 3 表参照

87) 第 4 報 §IV 参照

88) 第 5 報脚註 46) 第 4 表参照

89) 第 5 報 §IV 参照 熔滓の固體 SiO<sub>2</sub> に対する  
溶解度も更に増す。

90) [鑛石終] と共に熔鋼の温度上昇や [沸騰] の効  
果が鈍り, そのため見掛け上の (FeO) の減少は [鑛  
石期] 中程には著しくない, (第 1 圖 ~ 第 3 圖 t) 尙

この場合 CO の氣泡發生のための核となるべき鐵石塊は最早存在しないが、爐床爐壁、熔滓熔鋼の界面、熔鋼中に既に散在する懸濁物や CO の氣泡が核となる。

91) 第4報脚註32)

92) 第2報脚註14) 第3表及第6表脚註79) 第7表参照

93) かくなれば熔滓は著しく粘度を増してガラス状になる、かゝる状態になることを「ノロ(滓のこと)が出来ると云い〔仕上期〕間の進行につれて徐々に「ノロ」が出来て来ることは第5報脚註65) 第5表により明かである、そして現場ではこれを操業の順調な進行の一つの目安としている。熔滓の酸化能の低下を實現するための現場的目安なのである。

故に C.H. Herby jr. の粘度計によつて隨時これを簡單に測定して實際操業の指針としている、尙〔仕上期〕に於いて増加する固體 SiO<sub>2</sub> は熔滓粘度大となつてゐる上〔沸騰〕による熔滓の攪拌が衰えるために熔滓中

を浮上し得ず熔滓熔鋼の界面を蔽つて FeO の熔鋼への移動を妨げる作用をなすと考えられる。(第5報脚註66) 参照)

94) 尙適當に〔スラッグオフ〕して熔滓の酸化容量を下げることは有効であろう。しかし熔滓の酸化能の減少は〔仕上末期〕に熔鋼の再酸化を抑制するために必要であるが、〔鐵石終〕の過量の〔C〕を規格値迄に酸化減少させるだけの酸化能は〔仕上期〕の初期以後適當の時間保持せねばならない。上述の諸因子によつて酸化能が下りすぎ適當な脱炭が起らなくなつた場合には CaO を加えてこれを恢復する。恐らく熔滓の粘度を下げ熔滓熔鋼の界面に横わる SiO<sub>2</sub> 層を浮上させるためだろう。

95) (SiO<sub>2</sub>)+(FeO)+(MnO)+(CaO)=100% とすれば、これは (FeO)=12.3% に當る (第5報脚註65) 第5表参照) これに平衡する〔O〕は 0.035% である。

(昭23. 8. 月寄稿)

## 塩基性平爐に於ける精錬中の窒素の舉動に就て

(昭和22年4月第33回講演大會に於て發表 於東京)

下 川 義 雄\*

### THE ACTION OF NITROGEN DURING THE SMELTING IN THE BASIC OPEN-HEARTH FURNACE.

Yoshio Shimokawa

SYNOPSIS:— The mean variation of nitrogen during the smelting in the basic open hearth furnace is represented approximately by the next equation

$$\frac{dN}{dt} / \frac{dc}{dt} = 1.17 [N]$$

or

$$\frac{dN}{dt} / \frac{dc}{dt} = 32.04 [N]^{1.64}$$

The formal equation is deduced from the relation between the real action of nitrogen and carbon graphically and the latter is deduced from the ratio of mean velocities by the least square.

#### I. 緒 言

塩基性平爐或ひは電氣爐に於て精錬を行う目的の一つは鋼中の不純物を除去するにある。従つて鋼中の不純物の一つである窒素も又その對稱となる。併し窒素が精錬途上で如何なる舉動を以て除去せられるかにつ

いての研究は比較的少く、筆者の知る範圍では C. Schwarz<sup>1)</sup> に依て塩基性平爐に對して得られた實驗式

$$dN/dt = 0.0175 \quad dc/dt$$

及び N. Bonthron<sup>2)</sup>によつて得られた鹽基性電氣爐酸化期に對する實驗式

$$1/[N] = 290 ([C_1]) - [C] + 1/0.020$$

\* 扶桑金屬工業株式會社鋼管製造所