

鹽基性平爐鋼の脱硫に就て

(昭和 23 年 4 月第 35 回講演大會に於て發表)

下川 義雄*

DESULPHURIZATION OF BASIC OPEN-HEARTH STEEL

Yoshio Shimokawa

Synopsis:—

By the data of basic open-hearth meltings, the relation of sulphur content between bath and slag, desulphurization velocity of open-hearth steel and meaning of lime addition and slag off for desulphurization was studied. The sulphur content of basic slag (S) does not increase linearly as the sulphur content of bath [S] increase and approach gradually to a constant value.

Then the relation between (S)/[S] and basicity also varies with [S] content. The variation of [S] content during the smelting is represented in the next formula; $d[S]/dt = -\frac{k}{M}[S]$. This suggests that the desulphurization would be performed by the surface reaction between slag and bath and the velocity is controlled by the moving velocity of reactant in slag and bath. For desulphurization lime addition is very important, but slag off is effective to reduce the slag volume and to give the same desulphurizability.

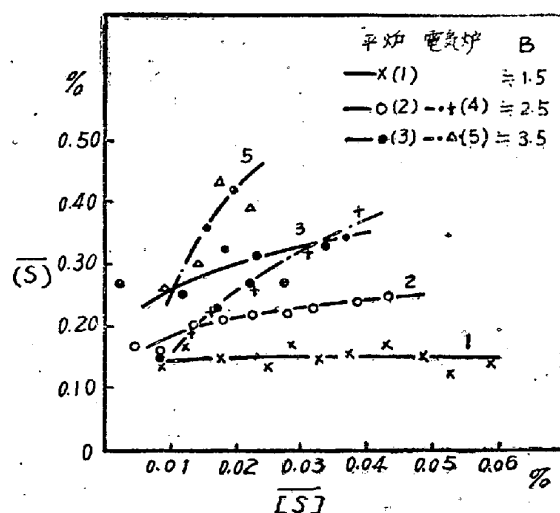
I. 緒 言

終戦以來原料の品質低下に伴い鹽基性平爐に於る製鋼上特に問題になつたものの一つに脱硫がある。脱硫に關する基礎的研究は多數報告されているが之等の研究は何れも平衡理論の見地から研究されたものであつて實際の平爐操業の面にこれを適用する際に之等の結果が直ちに適用出来るかどうか疑問がある。筆者は終戦後平爐再開に當り脱硫の問題が取上げられた機會に從來及び新しく行われた試験熔解の記録を検討して次の如き結果を得た。以下これを簡単に報告する。

II. 鋼滓の脱硫能

從來の研究に於ても鋼滓の脱硫能という問題は屢々取上げられているので筆者も先づこの問題について考察した。

第1圖は鋼浴中のS値に對する鋼滓中のSの値を實際操業の資料に求め平均値を以て表わした結果であつて實際の値には随分著しい偏差があるが (\bar{S}) と $[S]$ との間には直線的な關係がなく $[S]$ の増加に従つて (\bar{S}) の値は次第に或一定値に近づく又その値は鋼滓の鹽基度によつて異なり鹽基度が高くなればその値は大きくなる。同様な結果が戸氏¹⁾によつて報告されている。同

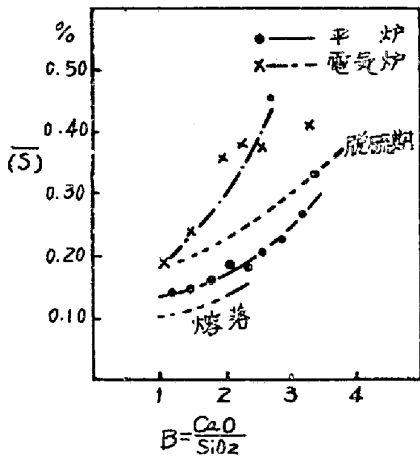


第1圖 鋼浴Sの平均値 $[S]$ と鋼滓Sの平均値 (\bar{S}) との關係

一圖中に電氣爐還元期の結果も併記したがその傾向は平爐に比較して大分理論値に近い。この原因に關しては實驗室的研究に俟たなければ明言出来ないが (1) 鋼滓中の FeO, MnO 等による CaS の溶解度の減少 (2) 鋼滓中の CaS の擴散速度の遅い事による縦方向のS濃度の不均一性 (3) 鋼滓表面に於る加熱ガスによるCaSの酸化消耗等がその原因をなすものと思われる。

次に鋼滓の鹽基度と鋼滓中のS量との關係を求めると第2圖の如くなる。又後述の熔落期脱硫期にそれを分割すると同一鹽基度に對しても後者は前者に比較して高

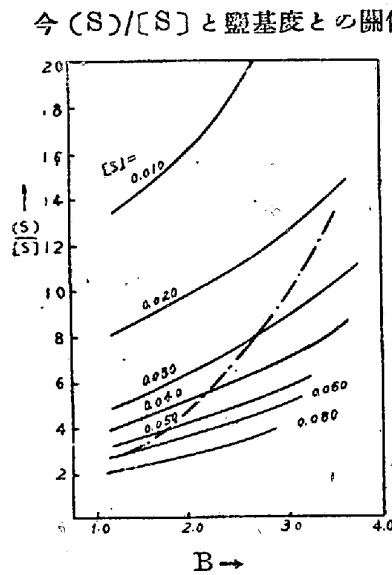
* 新扶桑金屬工業株式會社鋼管製造所



く、又電気爐還元期の値は平爐に比較して著しく高い。之れより鋼滓の鹽基度 (CaO)/(SiO₂) 以外にその鋼滓の持つ成分組織等が鋼滓中の S 量に可成り影響する事が明らかとなる。

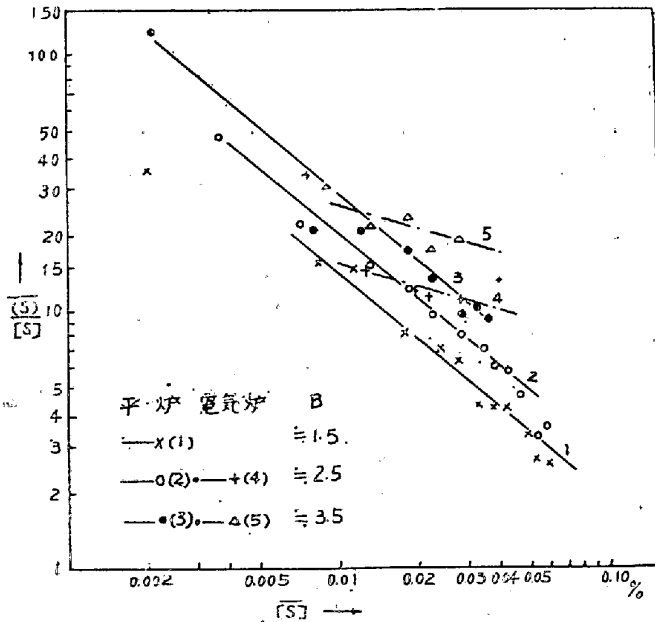
第2圖 鋼滓中 S の平均値 (\bar{S}) と鋼滓鹽基度 B との関係
 $B = \frac{CaO}{SiO_2}$
 鋼滓中の (S) が上述の如き関係にあるため鋼滓鋼浴間の S 分配率 (S)/(S) は明らかに

鋼浴中の [S] の増大に伴い減少する。之の関係は第3圖、第4圖に明瞭である。第3圖は平均値、第4圖は實測値であつて試料に示した矢印は次の試料の方向を示してある。之れより S 分配率を用いて實際操業の脱硫を論ずることは危険である事が判る。

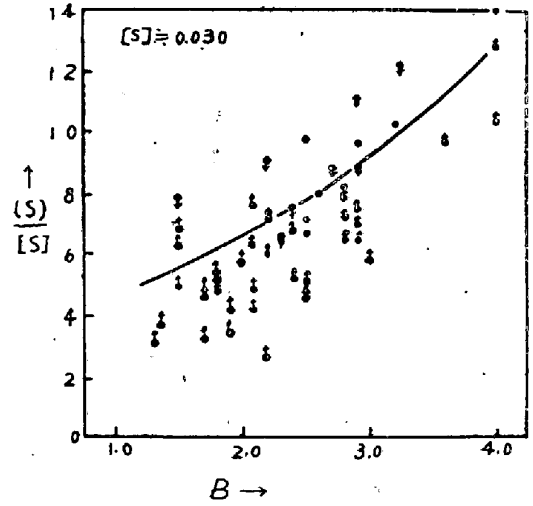


第5圖 (S)/(S) と B との関係 (I)

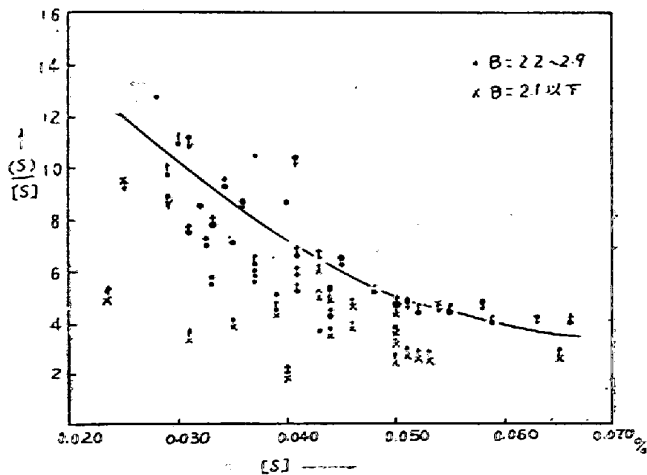
今 (S)/(S) と鹽基度との關係を求めると第5圖の如くなり (S)/(S) を考慮する場合には鋼浴中の [S] を一定値に換算して用いる必要がある。又 (S)/(S) の値は鋼浴中の [S] の減少に伴い鹽基度に対する變化が大きくなる事を示している。併し實際操業の際の値を直ちに圖中に示して (S)/(S) と鹽基度との關係を求めると



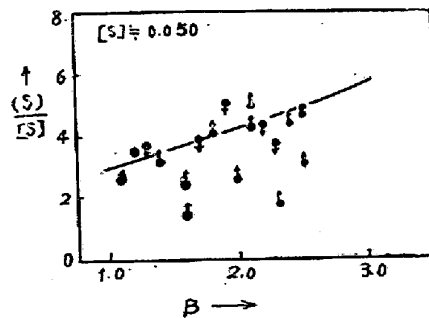
第3圖 S 分配率 (S)/(S) と鋼浴中 [S] との関係



第6圖 (S)/(S) と B との関係 (II) ([S] ≈ 0.030%)



第4圖 (S)/(S) と鋼浴中 [S] との関係 (rimmed 鋼脱硫期)



第7圖 (S)/(S) と B との関係 (III) ([S] ≈ 0.050)

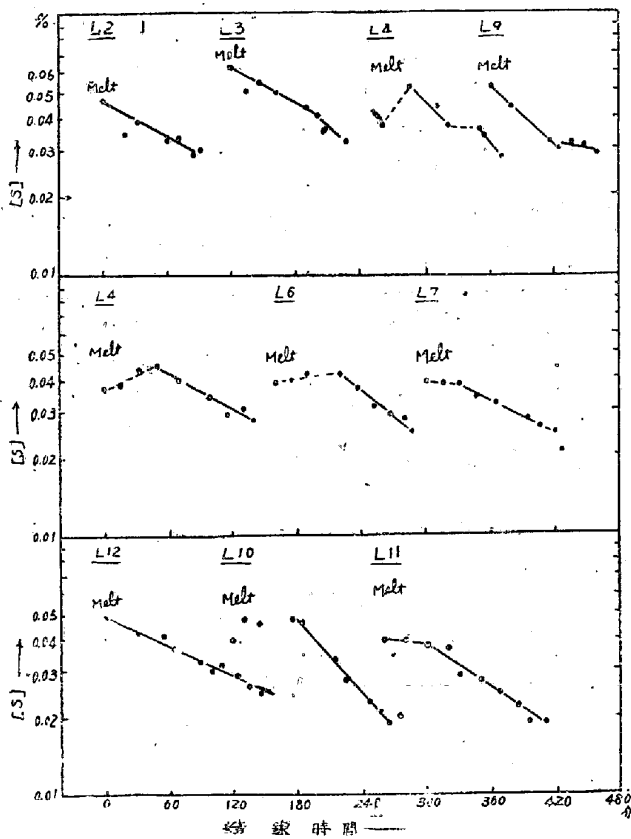
圖中鎖線で示した如き關係が得られる。之れは一般操業の際鹽基度の増加と鋼浴中の [S] の減少とが併行して起ることに因る見掛け上の變化であつて第6圖第7圖に例として示し

た如く鋼浴中の[S]量が約0.05%及び0.03%のもののみを拾つて見ると圖中實線を以て示した様に明らかに第5圖の關係が成立している。

以上の結果より鹽基性平爐鋼の脱硫を論ずる場合鋼浴鋼滓間のS分配率(S)/[S]だけを用いて理論的に取扱ふ事は實際の場合と著しくかけ離れた結果を生ずる危険のある事が判り又一面實際操業の際の脱硫は全面的な平衡の成立していない不完全平衡の状態にある事を示しているものとする事が出来る。従つて鋼滓の脱硫能の上に上述の如き不確定な問題が残留している以上實際操業の脱硫を考慮するには鋼浴中の[S]が如何なる舉動を取るかを考慮する必要がある。

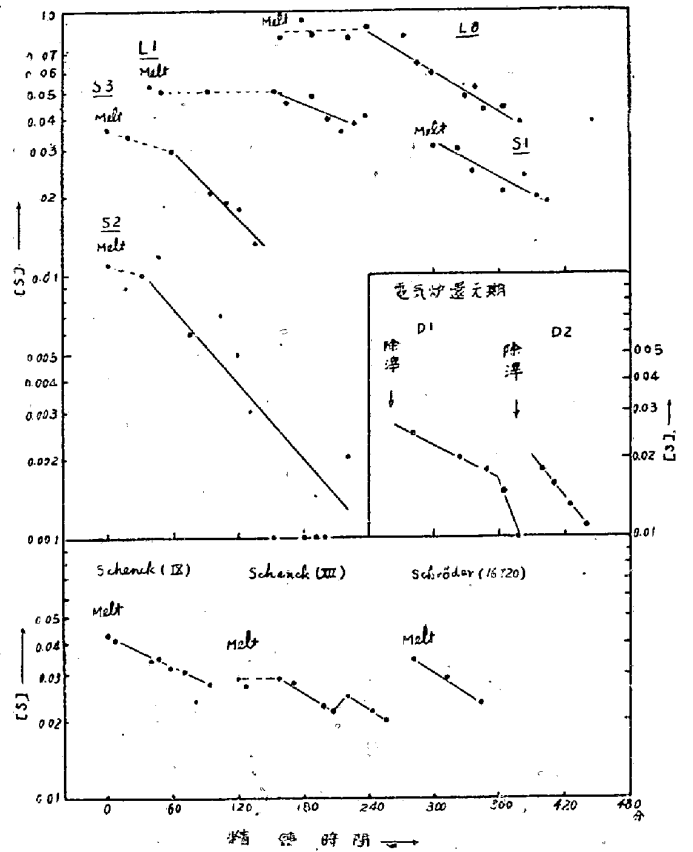
III. 鹽基性平爐鋼の脱硫速度

以上の考えから實際操業の際の鋼浴中の[S]の變化



第8圖 精鍊中の[S]の舉動 (I)

を示した結果が第8圖第9圖であつて何れも横軸に時間を縦軸に鋼浴中の[S]をとつてある。第8圖は大體普通の順調な操業のものを又第9圖は稍特例と考えられるものを集録してある。圖中Lで表わしたものはリムド鋼の精鍊をSは特殊鋼を又Dは電氣爐を示し文献中からも2, 3の實例を採つた。圖中實線點線で區別して示した如く鹽基性平爐の[S]の舉動は停滯期と脱硫期とに明瞭に區別される。之れは鋼滓の成分、流動性等の鋼滓の



第9圖 精鍊中の[S]の舉動 (II)

性質の外加熱ガスの狀況、脱炭反應の如き他の反應の進行狀態等にも關係し實際操業の際には大體推定が附くが理論的には未だ明瞭でない。

併し脱硫期には鋼滓の性質に著しい變化がない限り大體次の關係が成立する。

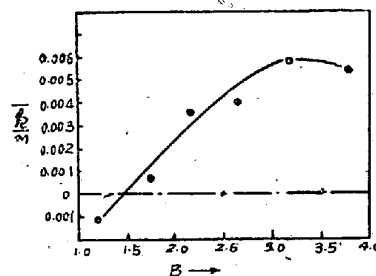
$$\log[S] = -kt + k' \dots\dots\dots(1)$$

従つて

$$\frac{M}{[S]} \frac{d[S]}{dt} = -k \quad (M = \log e)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{k}{M} [S] \dots\dots\dots(2)$$

今(2)の關係が成立することはkを一定と考えると(kは主としてSlagの性質によると考えられる)脱硫速度は鋼浴中のS量の一次函數である事を示している。

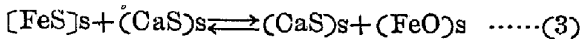


第10圖 鹽基度に對する平均脱硫速度係數(k/m)の關係

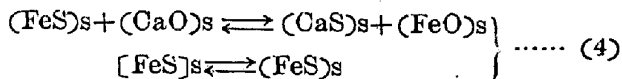
この結果より見る

とkの値は鹽基度 B=1.5 位迄は寧ろ負であつて脱硫は殆んど行われぬ事を示し、B=2 位から急激に増加し B=3.5位になると寧ろこの値は減少する。そしてB=2~3 位の間では比較的値の差は少い。これが實際操業に於て操業の進行と共にBは多少増加するに拘らず略直線的な關係が得られたものとも考えられ又逆に實際操業に於て直線的關係が成立する位鋼滓の鹽基度の影響は2~3 位の範圍では案外少く、他の因子が關係していると考えられる。即ちこの點でも鋼滓の脱硫能に關する一つの問題がある様に思われる。尙第10圖の結果はKöhler²⁾がCaO=23%で脱硫速度が0となり45%でmaxに達するという結果と大體併行していると考えられる。又(2)の一次函數的な關係は脱磷期に於る脱磷速度にも成立する事を指摘して置きたい。

次に脱硫速度が(2)式で表わされる事から脱硫速度を支配する第一の條件は鋼滓中のSが界面迄擴散或いは移動する速度であるという事が推定される。今界面附近に於る脱硫反應を考え鋼滓中にCaOの溶解度は一應無いものと考えたと脱硫は界面或いは界面近傍に於て



或いは



の反應によつて起るものと考えられる事が出来る。但しSは界面附近で起るといふ意味で附けたものである。(3)と(4)とでは物理化學的な意味は異なるが平衡恒數、反應速度を求めるには何れを探つても變りない故(3)式によつて推論すれば、脱硫速度は(3)より

$$\frac{d[S]}{dt} = k_1(CaO)_s[FeO]_s - k_2(CaS)_s(FeO)_s \dots\dots(5)$$

(3)の反應の平衡恒數はChipman³⁾ 或いは的場博士⁴⁾の計算によると製鋼の温度範圍内で

$$k_{CaS} = \frac{k_1}{k_2} = 0.040 \dots\dots(6)$$

と與えられている。従つて

$$k_1 = 0.040k_2$$

$$k_2 = 25k_1$$

となり(5)或は

$$\frac{d[S]}{dt} = k_1[(CaO)_s[FeS]_s - 25(CaS)_s(FeO)_s] \dots\dots(7)$$

となる。併るに脱硫期に於ては脱硫速度が主として(7)式の第1項によつて支配されているという事は界面に於る酸化鐵の濃度は鹽基性平爐に於ては分析上に表われた濃度よりも遙かに低い事を示し、この點脱炭反應と關聯

のある事を示すと考えられ、界面に於る脱炭反應が脱硫反應を促進する原因となる事を示すものである。又鋼滓中の(CaS)の擴散が脱硫速度を支配する一つの因子となる事も判る。

この關係を實際操業の立場から見ると所謂Mn Bückelを作る事も意義があり、又追銑によつて脱炭反應を促進し同時に銑鐵中のSiによつて(FeO)_sの減少をはかる事も可成り意味を持つている。又鹽基度を極度に高める事は鋼滓中の遊離石灰を増加するが同時に流動性を悪くし、新らしい(CaO)の擴散を妨害し、又同時に反應生成物(CaS)の擴散を妨害する事になるので脱硫速度の上昇という意味から云えば適當な鹽基度を保つ事が最も重要である。又界面反應である故界面の面積を増大させる様適度の沸騰の起つている事が望ましい。これが鋼滓の條件のみから云えば鹽基性電氣爐の還元期は鹽基性平爐の場合と比較して著しく優れているに拘らず實際の脱硫速度には大差の無い原因であるかも知れない。但し鹽基性平爐に於ては鋼滓其の他の條件が(7)の右邊に大きく影響し脱硫速度を支配する故此處に鹽基性平爐の脱硫の困難さがある。

IV. 鋼滓中のSの舉動

前節に於て精鍊期に於る鋼溶中のSの舉動を考察したが本節に於ては鋼滓中のSの舉動を考察する。若し鋼溶中から除去されたSが鋼滓中に入つて安定なCaSとなり鋼滓中に保持されるものとすれば(即ち鋼滓鋼溶の二液相系として取扱得るものであれば)鋼溶中から除去された計算上の鋼滓中のS即ち(S)_{cal}と分析上より得られたS即ち(S)_{an}と大體一致した舉動をとる筈である。(S)_{cal}を求めるためには鋼滓量が必要であるが精鍊途上の鋼滓量を實測することは不可能であるので鋼滓中のMgOは凡て爐床のdolomiteによると考えてこれより鋼滓量を計算すると二三のchargeの計算鋼滓量

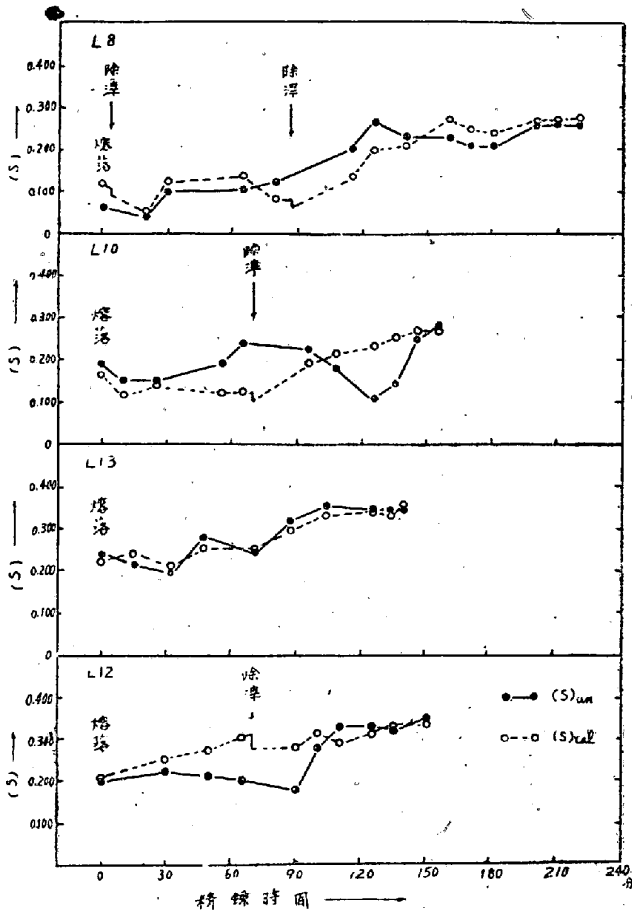
第1表 計算鋼滓量

記號	熔落期		精鍊中期		出鋼前	
	爐床 浮揚量	鋼滓量	爐床 浮揚量	鋼滓量	爐床 浮揚量	鋼滓量
	kg	kg	kg	kg	kg	kg
L 8	1,130	7,100	1,470	8,400	1,650	8,600
L10	1,090	5,800	1,520	6,500	1,550	6,300
L13	1,220	7,400	1,860	7,700	2,100	8,700
L12	1,030	6,300	1,260	7,000	1,800	7,900
平均	1,084	6,361	1,517	7,146	1,918	7,792

及び13熔解の平均値は第1表の通りである。之等の値は出鋼時の平均出滓量約8t及び爐床修理用dolomite

の平均使用量約 2t. と一致する故大體妥當な値ではないかと思われる。

斯様にして求めた鋼滓量を基にして求めた (S) cal と (S) an の關係は第 11 圖の通りである。これによると

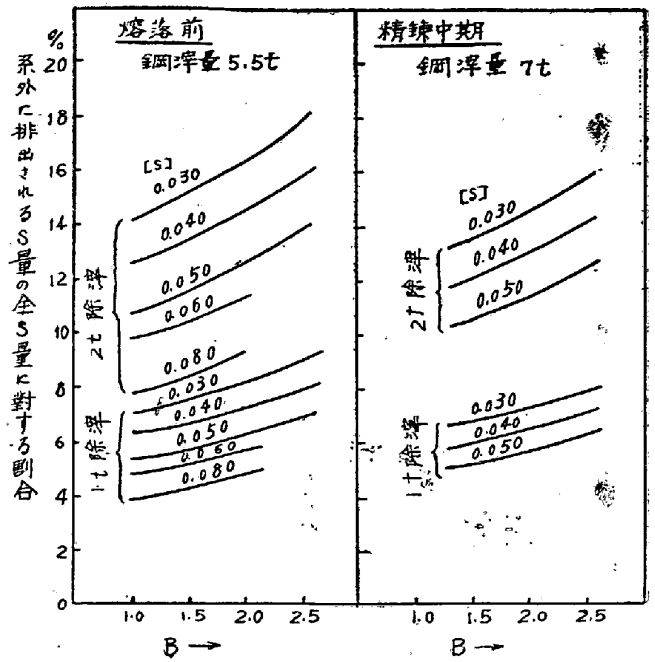


第 11 圖 精鍊中の (S) の舉動

(S) cal と (S) an との間には鋼滓量の誤差より来る偏差より遙かに大きい偏差が認められる。この原因としては (1) 爐内各部分の (S) 分布の不均一 (2) 鋼滓の垂直方向の (S) 分布の不均一 (3) 鋼滓表面に於る加熱ガスと鋼滓中の S との反應が考えられこれよりも單なる平衡關係より脱硫を考察する事の不適當及び鋼滓鋼浴二相系としての脱硫は實際操業の面から相當問題であると思われる。併し之等についても今後の検討が必要と思われる。

V. 脱硫に對する除滓及び石灰裝入の意義

脱硫に對する除滓或いは石灰裝入の重要性は屢々強調されているがその意義について最後に考察して見たい。その爲めに第 5 圖を用い第 1 表を参照して當所の 40t 平爐を基準として鋼浴量 42t, 鋼滓量を熔落前の除滓の際には 5.5t 精鍊中期には 7t として除滓した場合に系外に排出される S 量を計算した。その結果は第 12 圖に示



第 12 圖 系外に排出される S 量の全 S 量に對する比率

した通りである。之れより明らかな如く除滓によつて系外に排出される S 量は 1t 除滓に於て全 S 量の 4~10%, 2t 除滓で 8~18% である, 又鋼滓の鹽基度が高い程又鋼浴中の S 量が低い程その割合は大きくなる。又熔落前と精鍊中期とでは同一 S 量同一鹽基度なら前者の方が大きい。併し何れにせよ除滓自身によつて案外に排出される S 量はそれ程大きなものでなくこゝに石灰追裝入の重要性がある。

次に除滓した場合 (除滓量 1t) 及び除滓しない場合とについて同一追石灰量 (800kg) によつて鋼浴から除去可能な [S] 量及び到達可能な [S] 量を第 5 圖を利用して求めて見た。但し

(a) 熔落前

鋼滓量 5.5t (130kg/t) CaO 35% 鋼浴量 42t

(b) 精鍊中期

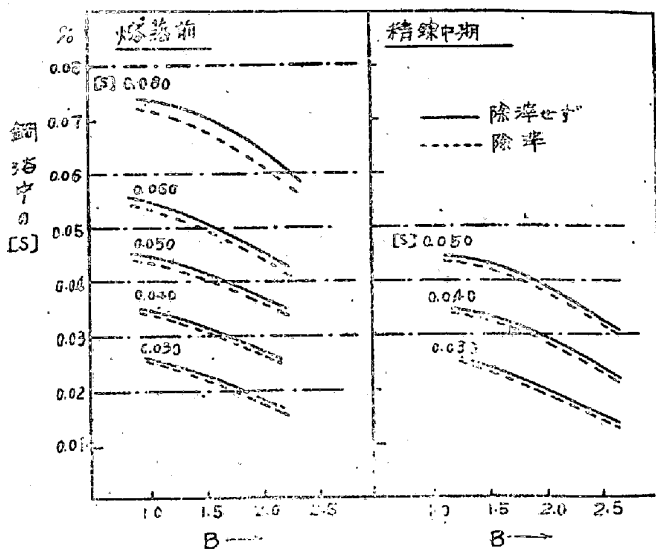
鋼滓量 7t (166kg/t) CaO 42% 鋼浴量 42t

と假定する。計算結果は一括して除去可能な [S] 量及び到達可能な [S] 量を第 13 圖に示した。之れより次の結果が得られる。

(1) 同一鹽基度の場合には同一除滓量同一追加石灰量で [S] の高い程實際に低下する [S] 量は大きい。

(2) 同一鹽基度同一 [S] 量では熔落前除滓の方が効果は大きい。

(3) 同一 [S] 量では鹽基度の高い程 [S] の低下は大きい。その意味では一般に鹽基度の高い精鍊中期の除



第 13 圖 石灰追加による到達可能 [S] 量
(数字は始めの [S] 量)

滓は効果がある事になる。それは次の例で明瞭である。

除滓石灰装入期	B	[S]	減少可能な [S]
熔落	1.5	0.040	0.009
精錬中期	2.0	"	0.011 (0.008)
同	2.5	"	0.016 (0.011)

(但し括弧内は 60% だけ石灰が溶解した時)

(4) 特に注意すべき点は追加石灰量が同一ならば除滓の有無は到達 [S] 量に殆んど影響のないことである。従つて除滓の重要な意義は鋼滓量を減じて追加石灰を増すことを可能ならしめ比較的少量の鋼滓で同程度の脱硫効果を挙げ得る点にある。

(5) 熔落前の除滓は鹽基度を出来るだけ速かに高めて迅速に脱硫期に入らしめ精錬中期の除滓或いは追加石灰の効果をも高めるにある。

(6) 精錬中期の除滓は更に鋼滓の脱硫能を大ならしめる素地を作り、脱硫期の延長に伴う追銹等による鹽基度の低下を防止し鋼滓量の増大を防止して爾後の精錬を容易ならしめるという意味に於て重要である。

VI. 結 語

本報告は當所 Terni 式鹽基性平爐に於て行つた實際熔解作業に基いて鹽基性平爐に於る脱硫の検討を行つたのである。従つて資材を總て實際操業に採つている關係上實驗室の結果と一致しない点がある。併し實際操業に於ては實驗室的研究と異なり種々の反應が重疊して起つて居り而も反應速度就中擴散速度が非常に大きな影響を持つて居ると考えられる故斯様な研究も無意義では無いと考えられる。併し實驗的研究の裏付がないため其處に現われた現象を的確に理論的に把握出来ずその點残念である。唯實際操業の面からは本研究も現場作業の指示或いは裏付として役立つことと思ひ、ここに報告する次第である。(昭 24. 7. 寄稿)

文 献

- (1) 一戸正良: 昭和 22 年 10 月日本鐵鋼協會講演.
- (2) Köhler: St. u. E 50 (1930) 1257/66.
- (3) Chipman, Ta Li: Trans. A. S. M. 25 (1937) 435.
- (4) 的場, 鶴瀨: 鐵と鋼 28 (昭 17) 651

特殊鋼のオーステナイト粒子生長の特性 (II)

三 島 德 七*・三 橋 鐵 太 郎*

GRAIN GROWTH CHARACTERISTICS OF SOME CONSTRUCTIONAL ALLOY STEEL (II)

Tokushichi Mishima and Tetsutaro Mitsuhashi

Synopsis:—

Some examinations concerning of the discrimination between double quenching method and Mc Quaid test (cementation method) are described. It was found that austenite grain size not saturated on the double quenching method is generally smaller as that on Mc Quaid test, being shown the existence of not only the contact grain boundaries but many segregation grain boundaries.

And the actually effecting grain boundaries in the steels having hard-soluble carbids are mainly this segregation grain boundaries.

* 東京大學第一工學部冶金學教室