

の高いときは一般に酸化沸騰の激しい時で鋼滓及び鋼浴の界面面積は増大するため (A) 式の擴散反應が促進され (FeO) と (S)/[S] とは比例的結果を示すものと思考される。

而して (FeO) 量の低いときは (B), (C) の反應が充分進行し得る状態にあつて電極爐の還元期に於ける場合の如く (FeO) は [C] によつて逐次還元され (FeO) が極度に低下すると (B), (C) は右方向へ進み [FeS] (FeS) の供給如何によつて脱硫反應が支配される。

従つて [C] の如く鋼浴中にあつて [S] の活動濃度を増加する元素が多ければ當然それらの元素と (S)/[S] との間に關連性を生ずることとなる。一方 (FeO) の高い場合に [C] が増大すれば (S)/[S] が減少しているのは [C] の直接的な影響によるものでなく、[C] の低い場合必然的に沸騰が盛んで (FeO) の高い場合が多いのでこのため (A) 反應が促進された結果と考えられる。

### III. 結 言

以上平爐及び電弧爐操業の結果より脱硫機構に就いて二三の考察を行つたが何れも現場の資料をそのまま使用せるためにその資料個々については更に検討を要する點や獨斷的推論を下した點も多々あるが一應取纏めてみた。又溫度上昇による脱硫率の向上に關しては明確に説明し得ない點<sup>4)</sup>もあるので茲ではこれを省略した。

尙鋼滓狀況、更に脱硫に關する現場操業の指針を得るため従來二、三の人々により鋼滓の  $P_H$  測定による方法が行われているが筆者も  $P_H$  測定諸條件の検討を行つて標準測定方法を決定し鋼滓  $P_H$  と鋼滓中の  $\Delta(\text{CaO})$  或いは (S)/[S] 又は [S] との關係を求め可成り良い結果を得たのでこれらについて報告する。

- 1) Bardehner & Geller: Mitt. K. W. I.f. Eisen f. 16, (1934) 77.
- 2) H. Schenck: Phy. Chem. Eisenhütten proz. (1934).
- 3) R. Rocca, N. J. Grant and J. Chipman: J. Metals 3, (1951), 4. 319.
- 4) 田尻: 日本金屬學會誌, 分科會報告 V-B 1952.

### (37) 鹽基性平爐鋼の脱硫について (II)

住友金屬工業 K.K. 鋼管製造所

工博 下川 義 雄

工〇田 上 豊 助

#### I. 緒 言

鋼滓による熔鋼の脱硫に關しては従來各種の基礎的研

究がなされているが、實際の鋼滓に於いてはその成分が多元系に亘り各鋼滓成分間の作用が相互に重複し合うために、鋼浴鋼滓中の S の關係を定量的に把握し精鍊操作の指針とするにはなを幾多の問題が残されている。筆者等<sup>1)</sup>は先に鹽基性平爐精鍊過程に於ける鋼浴及び鋼滓中の S の舉動について報告したが、今回は當所のテル=式 40t 平爐に於ける脱硫狀況を主として鋼滓組成に關聯して調査した結果を報告する。

調査せる鋼種は管材用リムド鋼 (溶解數 30 チャージ) 及び電磁軟鋼 (8 チャージ) で規格成分は下に記す通りで

	C%	Si%	Mn%	P%
管材用	0.10	<0.03	0.30	<0.030
リムド鋼	~0.18		~0.50	
	S%	Cu%		
	<0.030	<0.20		
	C%	Si%	Mn%	P%
電磁軟鋼	<0.040	<0.03	<0.20	<0.030
	S%	Cu%		
	<0.030	<0.020		

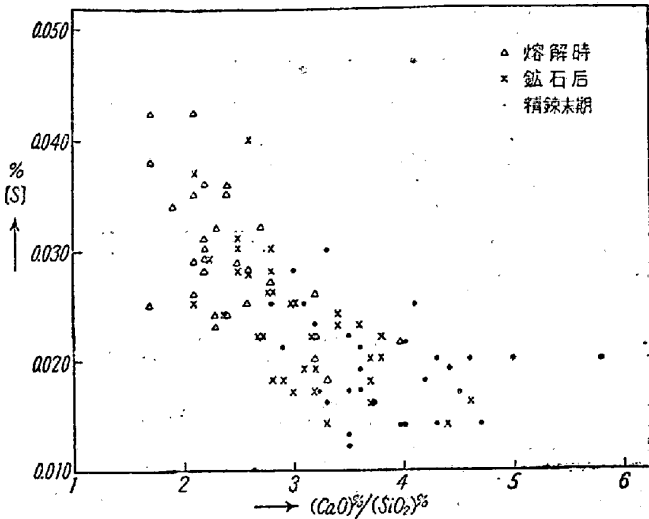
製鋼上の目標成分としては S 0.020 以下を狙い、リムド鋼に於いては熔落前及び鑛石後に除滓を行い、電磁軟鋼に於いては都合 3 回の除滓 (各回約 1t 宛) を行う。出鋼前鋼滓の鹽基度 ( $\text{CaO}\%/\text{SiO}_2\%$ ) は 3~4.5 が普通である。

#### II. 鋼浴中の [S] と鋼滓成分との關係

熔落から出鋼迄の精鍊過程に於いて鋼滓中の (FeO), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), (CaO), (MgO) は増加し ( $\text{SiO}_2$ ), (MnO) は減少する。これらの鋼滓成分の變化に併行して (S) は増加し [S] は減少する。従つて (S)/[S] は漸次増加の傾向をたどるが、電磁軟鋼の如く精鍊後期に (FeO), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) が著しく増加し (CaO) が減少してくると [S] 除去の進行は停止し (S) は (FeO), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の増加により減少する。即ち (S)/[S] は精鍊途中に於て増加傾向より減少傾向へ轉移する。

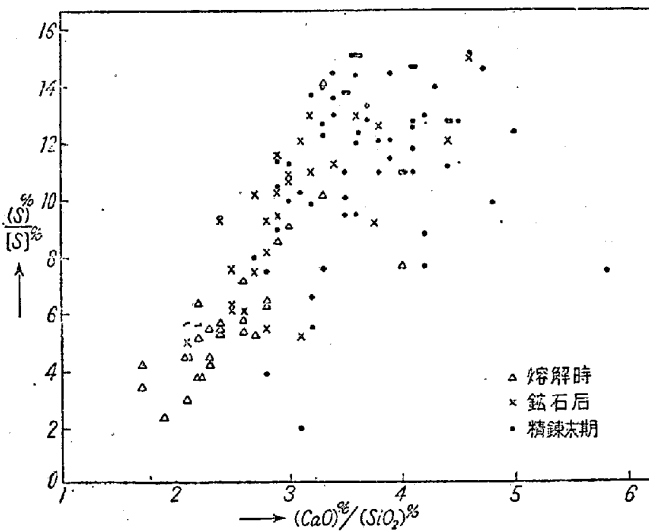
(S)/[S] の値は溶解時より精鍊中期にかけては溶解毎に著しい相異が認められるが、精鍊末期になるとリムド鋼については大部分の溶解は 12~15 の間の値をとるようになる。

精鍊中の各時期について [S] と各鋼滓構成酸化物、(CaO)/( $\text{SiO}_2$ ), (CaO)/(FeO) を調査した結果、(CaO)/( $\text{SiO}_2$ ) との關聯性が最も明瞭に認められた。その關係を第 1 圖に示す。圖に見られる如く、熔落時の [S] は



第 1 圖

0.017% より 0.042% 迄廣範圍にばらついているが (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) と可成り強い相關性が認められ熔落 [S] が成品 [S] に影響する點より考えると、銑鐵の Si 量に應じて装入石灰量を調節し熔落鋼滓の鹽基度を高く保つことが脱硫に對する最も有利な條件の一つと考えられる。しかし出鋼前附近の時期になると (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) の關聯性は弱くなり、[S] は寧ろ (S) の影響をより強く受けるようになる。



第 2 圖

### III. (S)/[S] と鋼滓成分との關係

次に鋼滓の脱硫能を実際的に調査するため (S)/[S] と鋼滓組成との關係を調べた。第 2 圖は (S)/[S] と (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) の關係を求めた結果で (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) が高い程 (S)/[S] が高い傾向が認められるが、兩者の關係には相當なばらつきが見られ、(S)/[S] を (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) の函數として認識することはなほ不充分と思われる。N. J. Grant 及び J. Chipman<sup>2</sup> は高周波爐による實驗室

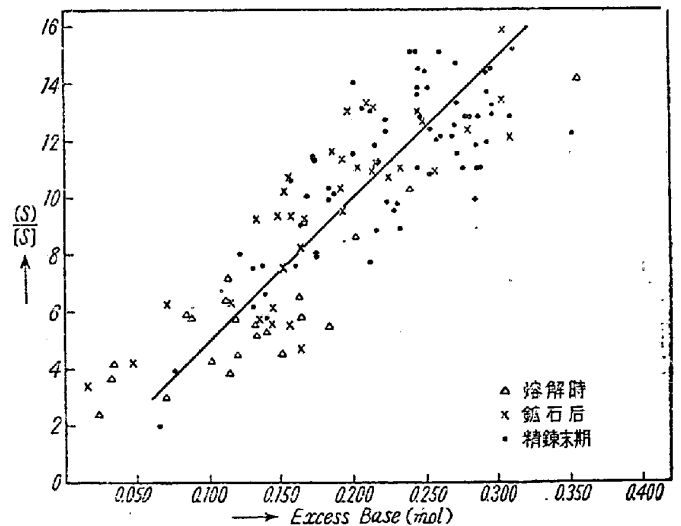
的研究によつて CaO, SiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む多元系鋼滓と鋼浴間の S の分配を測定し、(S)/[S] を Excess Base の函數として極めて明瞭な定量的關係を見出している。即ち CaO, MnO, MgO を Base, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を Acid, FeO を Neutral と考えて下記の比率による Base, Acid 間の結合を假定し

- 2 Base : 1 SiO<sub>2</sub>
- 4 Base : 1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- 2 Base : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 1 Base : 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Acid に結合せずに残る Excess Base を mol 數で表せば (S)/[S] は極めて廣汎な鋼滓組成に對して Excess Base の増加と共に直線的に高くなることを示している。

當所平爐の精鍊末期の試料の分析値につき J. Chipman 等の考え方に従つて Excess Base を計算し (S)/[S] との關係を求めてみると、(S)/[S] は Excess Base に對して J. Chipman 等の求めた關係よりも可成り高値を示すと共にその關係も極めて微弱な結果が得られた。

そこで各構成成分について個々に検討した結果、MgO は (S)/[S] に對して負相關にあることが認められたので MgO をも Neutral な成分と假定して Excess Base を求め、(S)/[S] との關係を求めた結果は第 3 圖に示す如く可成り明瞭な關係が得られた。熔落時及び鑛石後の試料についても第 3 圖に見られる如く全く同様な關係が得られ MgO を Neutral と考えれば (S)/[S] は Excess Base の函數として可成り明瞭に表されることが判明した。上述の關係が熔落より出鋼前迄の全製鍊過程に成立することを考えると (S)/[S] に及ぼす温度の影響



第 3 圖

は J. Chipman<sup>2)</sup>, L. S. Darken<sup>3)</sup> 等も指摘している通り殆んど小さいものと考えられる。

#### IV. 結 論

鹽基性平爐に於ける脱硫状況を管材用リムド鋼及び電磁軟鋼の熔解について、鋼滓成分に關聯して検討した結果を總括すれば次の通りである。

1. 精鍊初期に於いては  $[S]$  は  $(CaO)/(SiO_2)$  によつて著しい影響を受ける。従つて鋼滓の鹽基度の調節は熔落附近の時期に於いて最も重要であると考えられる。精鍊末期になると  $(CaO)/(SiO_2)$  の影響は小さくなり  $(S)$  の影響が大となる。

2. 鋼滓の脱硫能  $(S)/[S]$  は  $CaO, MnO$  を Base  $SiO_2, P_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3$  を Acid,  $FeO, MgO$  を Neutral と考えた場合の Excess Base の量に略々比例する。従つて脱硫に對して、 $CaO, MnO$  は有効成分、殘餘の諸成分は有害成分と考えられる。温度の影響は小さいものと思われる。

#### 文 獻

- 1) 下川義雄: 鐵と鋼, 36 (昭和 25 年) 46
- 2) N. J. Grant & J. Chipman: Metals Technology 13 No.3 (1946) 25
- 3) L. S. Darken & B. M. Larsen: Metallurgy 9 No.5 (1942) 23

### (38) 鹽基性平爐に於ける硫黃の舉動に就いて (I)

(爐内ガス中の硫黃の舉動に就いて)

富士製鐵 K.K. 室蘭製鐵所 工 村 田 巖  
 " 前 田 元 三  
 北海道大學教授 工博○鶴 野 達 二  
 同 工學部 工 本 間 悦 郎

#### I. 緒 言

硫黃の鐵鋼材料に及ぼす悪影響は周知の如くであり鐵鋼の脱硫の重要性は改めて贅言を要しない事である。脱硫に關する研究は古くより爲されて居るが實際の爐内に於ける硫黃の舉動の解明及びそれをもとにした脱硫の對策の検討と言う如き實際操業に即應した研究はその數が比較的少いのである。

近時平爐用燃料として硫黃含量の高い重油を使用するに及び燃料による加硫の問題が重要視されて來た。本研究は富士製鐵 K.K. 室蘭製鐵所の 150t 重油・コークスガス混燒式鹽基性平爐に就いてガス相をも含めた爐内に

於ける硫黃の舉動の解明を目的として同所研究課、製鋼課と北大工學部冶金教室鐵冶金研究室との共同にて遂行されたものである。我々は約 50 溶解に就き種々データを採り検討を行い、うち 15 溶解は爐内ガス中の硫黃の舉動の解明を主に實驗を進めた。

本報に於いては爐内ガス中の硫黃の舉動に就いて得た結果を報告する。

#### II. 實 施 要 項

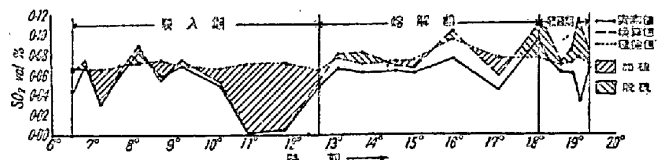
爐内ガス中の硫黃の舉動は廢ガス中の  $SO_2$  を定量する事により知る事が出来る。我々は一溶解に 20~30 回廢ガス中の  $SO_2$  を定量し同時に  $CO_2, O_2, CO$  及び  $H_2$  をも定量し過剩空氣率を求めて  $SO_2$  (實測値) を燃料中の硫黃の燃焼により生ずる  $SO_2$  (理論値) と比較出来る  $SO_2$  (換算値) に換算し爐内に殘留する硫黃量等を求めた。廢ガスは爐の突當りの覗き孔より徑 10mm 長さ 500mm の不透明石英管を通して直ちに吸收液 (0.5%  $H_2O_2$  溶液) に吸收せしめ  $SO_2$  を定量した。

作業記録は出来るだけ正確に採る様努め、鋼浴、鋼滓の試料は原則として熔落時、Mn 前後、鐵鑛石後、生石灰後、排滓前後等その時々に応じて熔落より出鋼迄 5~8 回採り、鋼に就いては C, Mn, P 及び S を、鋼滓は完全分析或いは  $CaO, SiO_2$  及び S のみの分析を行つた。

#### III. 白 試 験

各溶解の装入開始直前に装入物の全然ない状態で白試験を行つた。その結果  $SO_2$  (換算値) と  $SO_2$  (理論値) は平均 0.010  $SO_2\%$  の誤差で一致し略々満足すべき結果を得た。

#### IV. 爐内殘留硫黃



第 1 圖

第 1 圖に示す如く 1 溶解を通じて廢ガス中の  $SiO_2$  の變動は多い。即ち爐内殘留硫黃量の變動も多い様である。圖中の斜線の面積が爐内に殘留する硫黃量に比例し換算値が理論値を超える場合は爐内から逆に硫黃がガス中に逃げてゆく場合であり圖中では逆方向の斜線で表わす。

第 1 表に、装入、熔解及び精鍊期別に算出した殘留硫