

# 固態 CaO 或は固態 CaC<sub>2</sub> による Fe-C-S 系熔銑の脱硫限度

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて講演)

澤 村 宏\*

## LIMIT OF DESULPHURIZATION OF LIQUID PIG IRON OF Fe-C-S SYSTEM WITH SOLID LIME AND CALCIUM CARBIDE

Hiroshi Sawamura Dr. Eng.

### Synopsis:

After the desulphurizing reactions between the liquid pig iron of Fe-C-S system and the solid lime and calcium carbide were discussed in accordance with the phase rule, the relation between the equilibrium values of the carbon and sulphur contents of the iron and temperature was calculated with thermodynamical data. The limit of desulphurization with the solid lime was very low and it decreased with the increase of the carbon content of the iron when temperature and the partial pressure of carbon monoxide in gaseous phase were constant. The limit of desulphurization with solid calcium carbide was also considerably low and it decreased as the carbon content of the iron decreased at a given temperature.

According to the equilibrium data of the reaction  $\text{CaO(s)} + 3\text{C} = \text{CaC}_2\text{(s)} + \text{CO(g)}$  desulphurization of the pig iron with solid lime was generally larger than with carbide and its minimum value was equal to the limit of desulphurization with carbide.

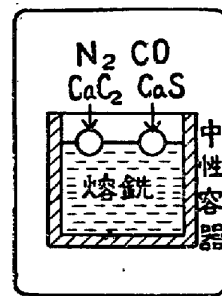
### I. 緒 言

熔銑の脱硫剤として固態の CaO 或は CaC<sub>2</sub> が極めて有効であることは己に知られていた<sup>1)</sup>が近年スエーデンにおいて固態CaOを脱硫剤とする Kalling-Domnarvet 法<sup>2)</sup>が製銑工場で実施され、又米國において固態 CaC<sub>2</sub> による脱硫法の中間工業試験<sup>3)</sup>が行われて注目を惹いている。

著者は曾てこれらの脱硫法について実験を行つた<sup>4)</sup>のであるが更にその研究を進めるに先ち Fe-C-S 系熔銑の上記の脱硫剤による脱硫限度を熱力學的に検討することにした。

### II. 固態 CaO による脱硫限度

今中性容器\*\*に Fe-C-S 系銑鐵と過剰の固態 CaO を入れ、これを N<sub>2</sub> と CO の混合ガスを満したる密閉した反應室内に入れ、室内を 1400°C 内外の温度において平衡状態に達せしめるとする。(第 1 圖参照) 反應室内で起る主な反應が次の如きものである\*\*\* と假定すると、



第 1 圖

固態 CaO と脱硫反應によつて生じた固態 CaS とは熔銑に殆んど溶解せず、又相互に殆んど固溶しない<sup>5)</sup>から系の固相はこれ等の 2 物質であり相数は 4 である。又系の相律が規定する成分数は 6 であるから系の自由度数は 4 である。従つて温度、熔銑に接觸するガスの全壓力\*\*\*\*

\* 京都大學教授工博

\*\* 系の反應に無關係な物質で造つた容器の意

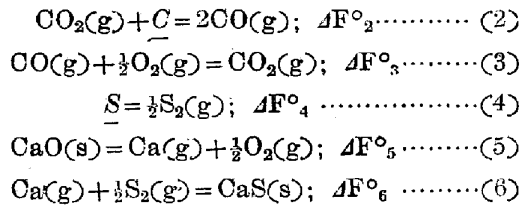
\*\*\* 1) N<sub>2</sub> は系の他の物質と化合物を造らないと假定する。

2) (30)式反應は起らぬものと假定する。

\*\*\*\* 全壓力は近似的に  $p_{\text{N}_2} + p_{\text{CO}}$  である。今の系の全壓力は普通の場合系の平衡の定量的關係に殆んど影響がない。

及び  $p_{CO}$  を一定にすると熔銑の  $[C\%]$  に應じて  $[S\%]$  平衡値が決定することが知られる。

次に固体  $CaO$  と  $CaS$  とが全く熔銑に溶解せず、又これ等が相互に全然固溶しないと假定すると (1) 式で示す脱硫反應の標準自由エネルギー變化  $\Delta F^{\circ}_1$  は (2) ~ (6) 式反應の標準自由エネルギー變化  $\Delta F^{\circ}_2 \sim \Delta F^{\circ}_6$  の總和に等しい、



然るに

$$\begin{aligned} \Delta F^{\circ}_2 &= 29,550 - 28 \cdot 24T \dots\dots\dots (7)^6 \\ \Delta F^{\circ}_3 &= -66,560 + 20 \cdot 15T \dots\dots\dots (8)^7 \\ \Delta F^{\circ}_4 &= 31,520 - 5 \cdot 27T \dots\dots\dots (9)^8 \\ \Delta F^{\circ}_5 &= 192,000 - 49 \cdot 1T \dots\dots\dots (10)^9 \\ &= -169,600 + 47 \cdot 4T \dots\dots\dots (11)^{10} \end{aligned}$$

$$6,910 - 15 \cdot 06T \quad (12)$$

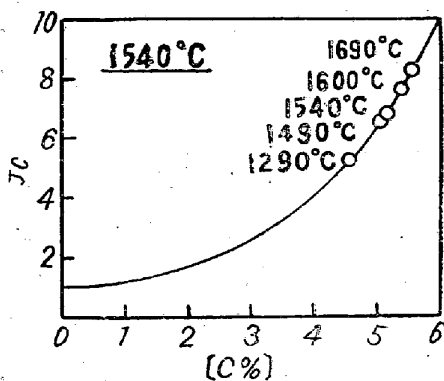
平衡恒数  $K_1$  は次式で示される。

$$\log \frac{p_{CO}}{a_c a_s} = -\frac{3,696}{T} + 3 \cdot 292 \quad (13)$$

但し  $a_c = f_c [C\%]$ ,  $a_s = f_s [S\%]$  であつて、 $a_c$ ,  $a_s$  は夫々熔銑中の C S の活動度、 $f_c$ ,  $f_s$  は夫々 C S の活動係数である。

さて  $f_c$  については従來正確なる實測値が見當らない。只 Chipman<sup>11)</sup> は Fe-C 系熔銑について 1540°C における  $[C\%]$  と  $\log f_c$  との關係を他の實驗値を基として計算によつて求めている。

第 2 圖は同氏の圖を  $[C\%]$  と  $f_c$  との關係を示すように書き直したものである。



第 2 圖 (Chipman)

同氏は 1290°C, 1490°C, 1540°C, 1600°C 及び 1690°C

において鐵に飽和したる C の  $f_c$  は第 2 圖に示すようにすべて 1540°C の曲線上にあるとしている。換言すれば同氏によつて求められた 1540°C における  $[C\%]$  と  $f_c$  との關係はこれに溫度は殆んど無關係であると云う意味を含んでいる。

第 2 圖の曲線は佐野教授<sup>12)</sup>によれば (14) 式で示される。

$$f_c = 1 + 0 \cdot 264[C\%] - 0 \cdot 046[C\%]^2 + 0 \cdot 042[C\%]^3 \dots (14)$$

$f_s$  については Morris-Buehl<sup>13)</sup>の正確な實驗結果がある。同氏等によれば  $f_s$  は C 含有量の影響を受けること著しい。 $[S\%]$  が極めて低い場合について 1600°C において同氏等が求めた  $[C\%]$  と  $f_s$  との關係を示す曲線を式で示すと (15) 式となる。

$$f_s = 1 + 0 \cdot 3875[C\%] - 0 \cdot 0750[C\%]^2 + 0 \cdot 0375[C\%]^3 \dots (15)$$

同氏等によると  $[C\%]$  と  $f_s$  との關係に溫度は餘り影響を及ぼさない。

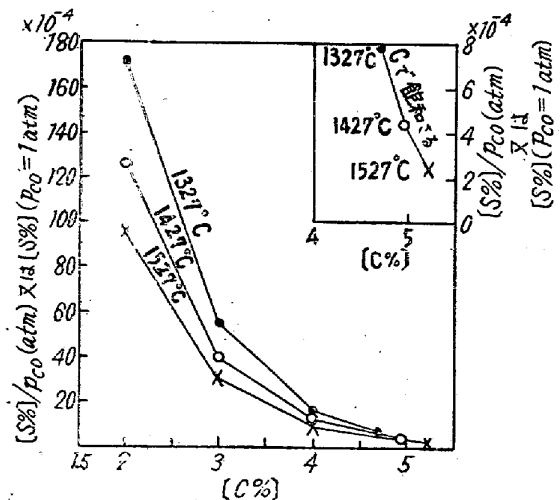
そこで (14) 式及び (15) 式の關係は溫度に無關係であると假定して兩式を (13) 式に代入すると (16) 式が得られる。

$$\begin{aligned} \log \frac{[S\%]}{p_{CO}} &= \left( \frac{3,696}{T} - 3,292 \right) - [\log \{1 + 0 \cdot 264 \\ & [C\%] - 0 \cdot 046[C\%]^2 + 0 \cdot 042[C\%]^3\} \\ & + \log \{1 + 0 \cdot 3875[C\%] - 0 \cdot 0750[C\%]^2 \\ & + 0 \cdot 0375[C\%]^3\} + \log [C\%]] \dots\dots (16) \end{aligned}$$

尚 Chipman 等<sup>14)</sup>によれば約 1100°C ~ 2000°C の範圍において鐵に對する C の飽和量  $[Cs\%]$  と溫度との關係は次式で示される。

$$[Cs\%] = 0 \cdot 6466 + 2 \cdot 54 \times 10^{-5} T \dots\dots\dots (17)$$

故に (16), (17) 式から本平衡系の溫度,  $[C\%]$  或は  $[Cs\%]$  及び  $[S\%]/p_{CO}$  間の相互關係を求めることがで



第 3 圖

第1表 (16), (17)式からの計算結果

温度 (T)	1600 (1327°C)	1700 (1427°C)	1800 (1527°C)
[S%] p <sub>CO</sub> (atm)	2 172.3 × 10 <sup>-4</sup>	2 126.0 × 10 <sup>-4</sup>	2 95.4 × 10 <sup>-4</sup>
	3 55.4 "	3 40.5 "	3 30.6 "
	4 17.6 "	4 12.9 "	4 9.7 "
	4.71 <sup>a)</sup> 7.8 "	—	—
	4.96 <sup>b)</sup> —	4.3 "	—
	5.22 <sup>c)</sup> —	—	2.5 "

a), b), c) は夫々 1327°C, 1427°C, 1527°C における C 飽和量

きる。計算の結果は第1表及び第3圖の如くである。

以上の結果から次のことが知られる。

(1) 固態 CaO が過剰に存在していれば脱硫前の熔銑の [S%] はその脱硫限度は無関係である。

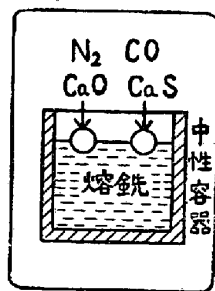
(2) 熔銑の脱硫限度は p<sub>CO</sub> と温度が一定であるときは [C%] が高くなるに従い低下する。その低下する状態は(18)式から豫想されるように双曲線に類似の曲線によつて示される。

(3) 熔銑の脱硫限度は p<sub>CO</sub> と [C%] が一定であるときは温度が高くなる程低下する。

(4) 熔銑の脱硫限度は [C%] と温度が一定であるときは p<sub>CO</sub> が小となる程それに正比例して低下し p<sub>CO</sub> が 1atm より小であると極めて小である。

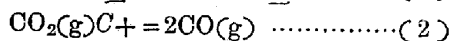
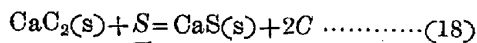
### III. 固態 CaC<sub>2</sub> による脱硫限度

中性容器に Fe-C-S 系銑鐵と過剰の固態 CaC<sub>2</sub>\* を入れ、これを N<sub>2</sub> と CO の混合ガスを満したる密閉した反應室内に入れ、室内を 1400°C 内外の温度において平衡状態に達せしめるとする (第4圖参照) 反應室内で起



第4圖

る主なる反應は次の如きもので\*\*、固態 CaC<sub>2</sub> と CaS



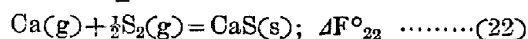
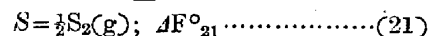
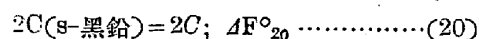
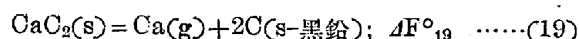
とは熔銑に殆んど溶解せず、又相互に殆んど固溶しない

と假定してこの系の平衡に相律を適用すると系の相数は 4, 成分数は 6 であるからその自由度数は 4 である。従つて温度、熔銑に接觸するガスの全壓力\*\*\*, p<sub>CO</sub> 及び [C%] が與えられると系の平衡を支配する他の條件がすべて決定されることが知られる。

但し今の場合には(18), (2)式反應の平衡恒數 K<sub>2</sub> 及び K<sub>2</sub>' は次式で示されるから實際には恒温の下で p<sub>CO</sub> に無関係に [C%] と [S%] との間に一定の関係が成立する。

$$K_2 = \frac{a_c^2}{a_s}; K_2' = \frac{1}{a_c} \cdot \frac{p_{CO}^2}{p_{CO}}$$

さて固態 CaC<sub>2</sub> と CaS とは熔銑に全く溶解せず又相互間にも全然固溶しないと假定すると(18)式反應の標準自由エネルギー變化 ΔF°<sub>18</sub> は(19)~(22)式反應の標準自由エネルギー變化の總和によつて求められる。



然るに

$$\Delta F^\circ_{19} = 59,800 - 21.6T \dots\dots(23)^{16)}$$

$$\Delta F^\circ_{20} = 17,800 - 24.20T \dots\dots(24)^{17)}$$

$$\Delta F^\circ_{21} = 31,520 - 5.27T \dots\dots(25)^{18)}$$

$$\Delta F^\circ_{22} = -169,600 + 47.4T \dots\dots(26)^{19)}$$

故に

$$\Delta F^\circ_{18} = -60,480 - 3.67T \dots\dots(27)$$

従つて(18)式反應の平衡恒數は次式で示される。

$$\log K_2 = \log \frac{a_c^2}{a_s} = \frac{13,220}{T} + 0.802 \dots\dots(28)$$

故に今の場合にも f<sub>c</sub> 及び f<sub>s</sub> と [C%] との関係に温度が無関係であると假定すれば前と同様に(14)(15)

\* CaC<sub>2</sub> の熔融點は約 2300°C である<sup>15)</sup>。

\*\* (30)式反應は起らないものと假定する。

\*\*\* 全壓力は近似的に p<sub>N2</sub> + p<sub>CO</sub> である。今の系の全壓力は普通の場合系の平衡の定量的關係に殆んど影響がない。

(28)式から(29)式が得られる。

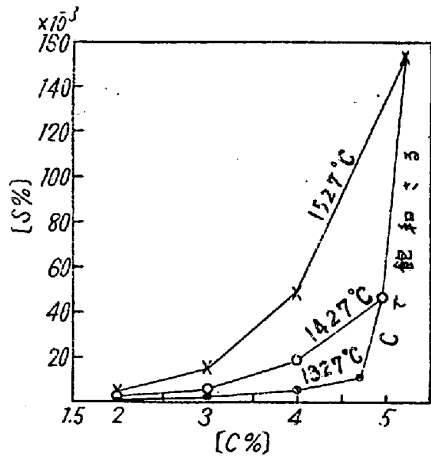
$$\log[S\%] = 2 \log\{1 + 0.264[C\%] - 0.046[C\%]^2 + 0.042[C\%]^3\} + \log[C\%] - \log\{1 + 0.3875[C\%] - 0.0750[C\%]^2 + 0.0375[C\%]^3\} - \left(\frac{13,220}{T} + 0.802\right) \dots\dots\dots(29)$$

(17), (29)式から本平衡系の温度, [C%] 或は [Cs%] 及び [S%] の相互関係を求めることができる。計算結果は第2表及び第5圖の如くである。

第2表 (17), (29)式からの計算結果

温 度 (T)	1600 (1327°C)	1700 (1427°C)	1800 (1527°C)
[S%][C%]			
2	0.5 × 10 <sup>-6</sup>	1.7 × 10 <sup>-6</sup>	4.5 × 10 <sup>-6</sup>
3	2.5 "	6.0 "	16.2 "
4	6.0 "	18.3 "	49.4 "
4.71 <sup>a)</sup>	11.8 "	—	—
4.96 <sup>b)</sup>	—	46.1 "	—
5.22 <sup>c)</sup>	—	—	155.4 "

a), b), c) は夫々 1327°C, 1427°C, 1527°C における C 飽和量



第 5 圖

以上の結果から次のことが知られる。

(1) 固態脱硫剤 CaC<sub>2</sub> が過剰に存在しておれば脱硫前の熔銑の [S%] はその脱硫限度に無関係である。

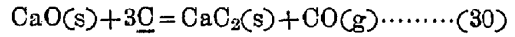
(2) 熔銑の脱硫限度は温度が一定であるときは [C%] が低くなるに従つて低下する。その低下する状態は(29)式から豫想せられるように拋物線に類似の曲線で示される。

(3) 熔銑の脱硫限度は [C%] が一定であれば温度が低くなるに従つて低下する。

(4) 固態 CaC<sub>2</sub> による熔銑の脱硫限度は概して極めて低い。

#### IV. CaO(s) + 3C = CaC<sub>2</sub>(s) + CO(g) 反應の平衡關係

前記の2つの場合においては反應室内で起る主なる反應が最初の場合には(1), (2)式反應, 後の場合には(2), (18)式反應であると假定して論じたのであるが實際にはいづれの場合においても次式反應をも考慮に入れなければならない。



(1), (18)式反應が起るとすれば當然この反應も起るものと考えなければならないからである。

Ruff-Förster<sup>20)</sup> によれば 1640°C 以下において固態 CaO と固態 CaC<sub>2</sub> との相互溶解度は極めて小であると推察されるから今両者が互に全然固溶しないと假定すると(30)式反應の標準自由エネルギー變化 ΔF°<sub>30</sub> は(1), (18)式反應の標準自由エネルギー變化の式(12), (27)式から求めることができる。

即ち

$$\Delta F^\circ_{30} = 77,390 - 11.39T \dots\dots\dots(31)$$

従つて

$$\log K_3 = \log \frac{p_{\text{CO}}}{a_c^3} = -\frac{16,916}{T} + 2.490 \dots\dots\dots(32)$$

但し K<sub>3</sub> は(30)式反應の平衡恒數。

故に(14), (32)式から次式が得られる。

$$\log p_{\text{CO}} = \left(-\frac{16,916}{T} + 2.490\right) + 3[\log\{1 + 0.264[C\%] - 0.046[C\%]^2 + 0.042[C\%]^3\} + \log[C\%]] \dots\dots\dots(33)$$

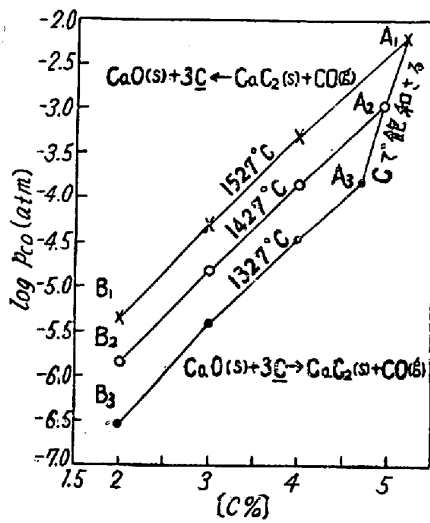
(17), (33)式から本平衡系について温度, [C%] 或は [Cs%] 及び p<sub>CO</sub> の相互関係を求めることができる。

この關係は又第1表及び第2表の數値を適當に組合せることにより簡單に求めることも出来る。今求めんとする關係は(1), (18)式反應の同時平衡の條件に他ならないからである。

第3表 第1表及び第2表からの計算結果

温 度 (T)	1600 (1327°C)	1700 (1427°C)	1800 (1527°C)
log p <sub>CO</sub> (atm)			
[C%]			
2	-6.537	-5.870	-5.326
3	-5.442	-4.829	-4.276
4	-4.467	-3.848	-3.293
4.71 <sup>a)</sup>	-3.820	—	—
4.96 <sup>b)</sup>	—	-2.970	—
5.22 <sup>c)</sup>	—	—	-2.206

a), b), c) は夫々 1327°C, 1427°C, 1527°C における C 飽和量



第 6 圖

後者の方法によつて計算したる結果は第 3 表及び第 6 圖の如くである。

即ち第 6 圖から一定の温度において曲線 AB の上の分野では (30) 式反應は左の方向に進行して固態 CaC<sub>2</sub> の存在が許されず、下の分野では右の方向に進行して固態 CaO の存在が許されないことが知られる。

この結果を考慮に入れて改めて前記 2 つの場合の脱硫限度に検討を加えると先づ熔鉄を固態 CaO を脱硫剤に用いて脱硫する場合に固態 CaO のみの作用によつて脱硫を行うには第 6 圖曲線 AB の上の分野で示される条件が必要であり、又固態 CaC<sub>2</sub> を脱硫剤に行いて脱硫する場合に固態 CaC<sub>2</sub> のみの作用によつて脱硫を行うには曲線 AB の下の分野で示される条件が必要である。逆に前に場合に曲線 AB の下の分野で示される条件が、後の場合に曲線 AB の上の分野で示される条件が採られるならば系の内に一時的にせよ固態 CaO と固態 CaC<sub>2</sub> が共存することとなり脱硫はこれ等 2 者の作用によつて行われることが知られる。

次にいずれの場合においても温度と [C%] が與えられるとき、熔鉄の脱硫限度は結局 p<sub>CO</sub> が第 6 圖曲線 AB が指示する圧力より大であれば固態 CaC<sub>2</sub> は系内に存在が許されないから (1) 式反應によつて定められる [S%] 平衡値によつて示され、又 p<sub>CO</sub> が曲線 AB が指示する圧力より小であれば固態 CaO は系内に存在が許されないから (18) 式反應によつて定められる [S%] 平衡値によつて示されることになる。即ち (1) 式反應による脱硫限度の最低値は第 6 圖曲線 AB に相應する [S%] 平衡値即ち (18) 式反應によつて定められる [S%] 平衡値 (第 5 圖) であり、p<sub>CO</sub> を無限に小としても (1) 式反應の

よる脱硫限度をこの [S%] 平衡値以下に低下せしむることは不可能であることが知られる。

### V. 總 括

先づ Fe-O-S 系熔鉄の固態 CaO 或は固態 CaC<sub>2</sub> による脱硫限度を次の眞實に近いと考えられる假定を設けて計算した。

(1) 固態 CaO による脱硫は反應  $\text{CaO(s)} + \text{S} + \text{C} = \text{CaS(s)} + \text{CO(g)}$ 、固態 CaC<sub>2</sub> による脱硫は反應  $\text{CaC}_2\text{(s)} + \text{C} = \text{CaS(s)} + 2\text{C}$  のみによつて行われる。

(2) 固態 CaO、CaC<sub>2</sub> と CaS は共に熔鉄に全然溶解しない。又相互に全然固溶しない。

(3) 熔鉄中の C 及び S の活動係数と [C%] との関係に少くとも本論文で取扱つた温度範囲では温度は無関係である。

(4) 計算に用いた標準自由エネルギー變化の式はいづれも本論文で取扱つた温度範囲では正確に成立する。

次に固態 CaO と CaC<sub>2</sub> とは相互に固溶しないと假定して反應  $\text{CaO(s)} + 3\text{C} = \text{CaC}_2\text{(s)} + \text{CO(g)}$  の平衡關係を決定し、これにより前の結果を検討して次の結果を得た。

即ち温度及び [C%] が一定なるとき熔鉄の固態 CaO による脱硫限度は一般に固態 CaC<sub>2</sub> によるそれよりも大である。その最低値は固態 CaC<sub>2</sub> による脱硫限度に等しい。最後に本論文は文部省科學研究費による研究の一部であることを記し謝意を表す。(昭和 27 年 11 月寄稿)

#### 文 献

- 1) C.E. Wood, E.P. Barrett and W. F. Holbrook: T. A. I. M. E. (Iron Steel Div.), (1940) 87.  
澤村, 安部, 盛, 岡村: 水曜日誌, 11 (1949) 488.
- 2) B. Kalling, C. Danielsson and O. Dragge: J. Metals, Sept. (1951) 732.  
S. Fornander: 同上, 739.
- 3) S. D. Bamer and P. M. Hulme: J. Metals, April (1951) 313.
- 4) 前出.
- 5) V. Giedroyc and T. E. Dancy: J. Iron Steel Inst., Dec. (1951) 353.
- 6) A. I. M. E. (Iron Steel Div.): Basic Open Hearth Steelmaking, (1951) 646.
- 7) 同上, 571.
- 8) 同上, 678.
- 9), 10) 同上, 573.
- 11) 同上, 644.

- 12) 私信. (1923) 321.  
 13) J. P. Morris and R. C. Buehl: J. Metals, Feb. (1950) 317. 16) A.I.M.E. (Iron Steel Div.): Basic Open Hearth Steel Making, (1951) 573.  
 14) J. Chipman, R. M. Alfred, L. W. Gott, R. B. Small, D. M. Wilson, C. N. Thomson, D. L. Guernsey and J. C. Fulton: Amer. Soc. Metals, (1951) Preprint No. 4W. 17) 同上, 646.  
 18) 同上, 678.  
 19) 同上, 573.  
 20) O. Ruff u. E. Förster: 前出.
- 15) O. Ruff u. E. Förster: Z. anorg. Chem., 134

## 鹽基性平爐鋼滓のパンケーキテストによる判定法

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて講演)

堀 川 一 男\*

### ESTIMATION OF BASIC OPEN-HEARTH SLAG COMPOSITION BY PANCAKE TEST.

Kazuo Horikawa

#### Synopsis:

Sampling molten slag with a spoon out of the furnace at several stages of O-H steel refining operation and casting it into a mild steel plate mould, with a diameter of about 75mm and a height of about 10mm, the author examined the relation between the surface texture (top, bottom and fracture) and the components of slag.

The results showed that surface texture of slag pancake could be classified into five groups (I. creased, II. intermediate, III. furrowed, IV. spider web, V. concave or flat) according with its basicity. And it was found that in each group, surface texture differed according to the differences in basicity and other components. Consequently it was confirmed that if a standard sample was prepared in advance, components of non-determined sample could be presumed by comparing with it and its basicity could be estimated with an error of 0.1 or 0.2~0.3 respectively at under or above  $2.5 V_p (= CaO/SiO_2 + P_2O_5)$ . Estimation of FeO, MnO and  $P_2O_5$  was also possible to some extent. The time required in the estimation being within 2~3 minutes and an intricate apparatus or skill being not particularly required, so this method is at present regarded as the most proper one for slag control in O-H operation.

#### I. 緒 言

製鋼反應に於ける鋼滓の重要な役割に關しては此處に改めて述べる迄もない。

製鋼作業に携る者は常に鋼滓の調節に注意を拂つており、その目安として鋼滓の成分を急速且正確に判定する方法を望んでいる。

鹽基性平爐鋼滓の急速判定法としては現在迄に各種の急速化學分析法の他に凝固鋼滓の外観(所謂パンケーキ法)<sup>1)-5)</sup>によつて判定する方法や、凝固鋼滓から薄片を作製して岩石學的に組成を判定する方法<sup>6)-12)</sup>、反射顯微鏡を用いてその組織から判定する方法<sup>13)-18)</sup>或は粉末としてその色調によつて判定する方法<sup>19)-21)</sup>、滲出液のpH<sup>22)-24)</sup>や電氣傳導度<sup>25)</sup>から推定する方法、又比重<sup>26)</sup>磁氣的性質<sup>27)</sup>から推定する方法等が發表されている。尙熔融鋼滓の粘性<sup>28)</sup>から判定する方法も古くから行われてい

\* 日本鋼管川崎製鐵所技術研究所