

- I. M. E. 188 (1950) 317
- 3) Sherman, C. W., I. Elvander and J. Chipman: Trans. A.I.M.E. 188 (1950) 334
- 4) 的場幸雄: 鐵と鋼, 20 (1935) 873
- 5) 的場幸雄, 三本木貢治, 森田重明: 選研彙報, 6 (1950) 113
- 6) 三本木貢治, 大谷正康: 鐵と鋼, 36 (1950) 1
- 7) Dastur, M. N., and J. Chipman: Trans. A. I. M. E. 185 (1949), 441
- 8) 松下幸雄, 森 一美: 鐵と鋼, 33 (1947), 2, 36 (1950), 6, 38 (1952), 5, 38 (1952), 11, 38 (1952), 15
- 9) Bockris, J. O'M., J. A. Kitchener, S. Ignatowicz and J. W. Tomlinson: Trans. Faraday Soc. 48 (1952), 75
- 10) Bockris, J. O'M., J. A. Kitchener and A. E. Davies: *ibid* p. 536
- 11) Fischer. W. A. and H. V. Ende: Archiv für Eisenhüttenwesen, 21 (1950), 217
- 12) Herasymenko. P and G. Speight: J. Iron and Steel Inst. 166 (1951), 169
- 13) Chipman J. and S. Marshall: Trans. A. S. M. 30 (1942), 695
- 14) Esin O. A. and R. K. Gabarirof: NAH. CCCP. OTA. 7 (1950), 1040
- 15) 佐野幸吉, 岡嶋和久: 昭和 27 年 4 月本大會講演
- 16) 竹内 榮: 日本金屬學會誌 (B) 14 (1950) 16, 15 (1951), 28

精鍊過程に於ける脱硫機構の一考察

[附] 鋼滓 pH の測定による鹽基度並びに脱硫の迅速判定

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて發表)

中 川 義 隆

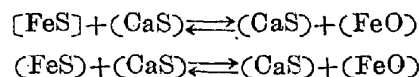
STUDY ON DESULPHURIZATION IN STEELMAKING PROCESS

Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The author studied on the mechanism of desulphurization by investigation of the data in the basic furnace steelmaking process. The results obtained were as follows:

1) When the iron-oxide concentration in the slag was low ((FeO) less than about 6~7%), as that in the slag of the reducing stage in the electric furnace, the controlling reaction for desulphurization was then;



But in the high iron-oxide concentration slag ((FeO) more than about 10%), as the basic open hearth furnace slag in the steelmaking process, the controlling reaction for desulphurization was then;



2) In the low iron-oxide concentration slag the desulphurization ratio increased with the increase of carbon concentration in the molten steel, as the carbon increased the activity of sulphur in the molten steel.

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部

3) In the high iron-oxide concentration slag, the controlling factor for desulphurization was the sulphur diffused from the molten steel to the slag, and it was interface reaction.

So the desulphurization ratio increased by heavily boiling the molten steel with decarburization reaction. The author described the measuring method of the pH in extraction liquid of slag and its application with the desulphurization.

I. 緒 言

從來熔鋼の脱硫に関しては多くの研究結果が発表せられているが基礎的なもの及び断片的なものが多く實際の精錬過程に於ける脱硫機構に関しては適確なものが餘りない様である。

然し脱硫反應の如何なる段階が最も重要な支配的因子であるかを知る事は實際操業に於て特に必要である。

筆者は各数十熔解の鹽基性平爐(50t)並びに鹽基性電弧爐(6t)に於ける精錬過程の各時期より得た資料に基いて兩者の脱硫機構を比較し併せて2, 3の検討と考察を加えた結果の概要を取纏めて報告する。

尙、現場に於ける鋼浴脱硫程度の迅速判定法としての鋼浴浸出水溶液 PH の測定結果を附記する。

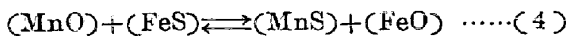
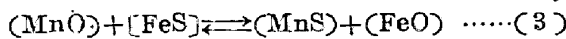
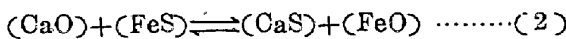
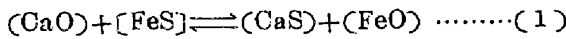
II. 調 査 結 果

調査せる鋼種は兩爐共 0.3% C 前後の普通鋼を主とし電弧爐の場合一部特殊鋼に就ての資料を用いた。

(1) S の分配と鋼浴諸成分との關係

鹽基性爐に於て脱硫に最も關係あるものは鋼浴成分では特に (CaO), (MnO), (FeO) による影響の強いことは周知の通りであるが、鋼浴の (S) と鋼浴中の [S] との比 ((S)/[S]) とこれらの實際操業時に於ける關係を求めてみた。

鋼浴中のこれら諸成分と S とは次式で示される。



従つて脱硫が上記諸式によるとすれば鋼浴中の (CaO) (MnO) 含有量が高く (FeO) 含有量が低い程脱硫が促進される事になる。

一方實際操業爐内に於てはこれ等反應式中の各成分はすべて有効活動濃度を以て表わされなければならない。

然し茲に於て取扱つた試料の鋼浴は (ΣCaO) 50% 附近以上の可成り強い鹽基性であり、鋼浴中の鹽基性成分たる (MnO) 或は (FeO) は (ΣMnO) 又は (ΣFeO) をそのまま有効活動濃度と見做しても大差ないが (CaO)

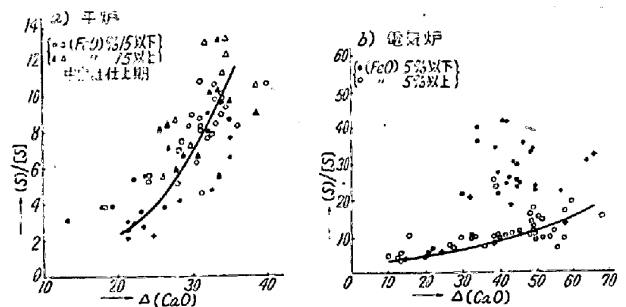
は他の酸性成分 (SiO₂), (P₂O₅) 等により有効活動濃度が減少しているものと考えられる。

本報に於ては Herty¹⁾, Chipman²⁾ 等の (CaO)・(SiO₂), 3 (CaO)・(P₂O₅) の形で結合している (CaO) 以外の (CaO) を Δ(CaO) とし前記諸反應にあづかる (CaO) の量とした。即ち

$$\Delta(CaO) = (\Sigma CaO) - \{(CaO) \cdot SiO_2 + (CaO) \cdot P_2O_5\}$$

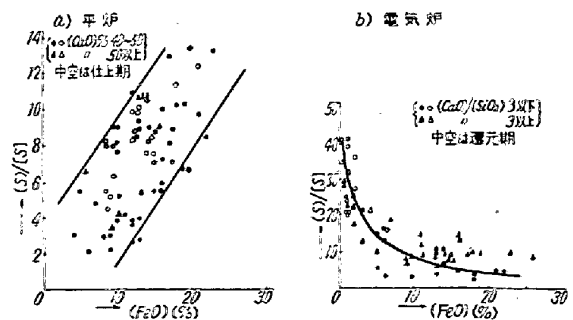
茲に (CaO)・SiO₂ は (CaO)・(SiO₂) の形で結合している (CaO) 量、(CaO)・P₂O₅ は 3(CaO)・(P₂O₅) の形で結合している (CaO) 量である。

鹽基性平爐及び電弧爐の精錬各期に於ける (S)/[S] と鋼浴 Δ(CaO) との關係を第 1 圖 a, b に示す。



第 1 圖 鹽基性爐に於ける (S)/[S] と Δ(CaO) との關係

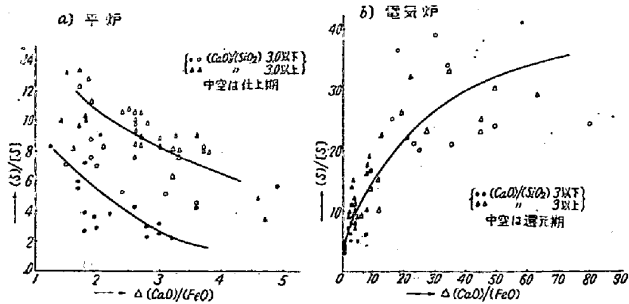
即ち鋼浴中の (FeO) 含有量高きとき (S)/[S] は大體 Δ(CaO) に比例して増大するが低いときはこの關係が認められない。又 [S]/(S) と (FeO) との關係を第 2 圖 a, b に示す。



第 2 圖 鹽基性爐に於ける [S]/(S) と (FeO) との關係

第 2 圖に於て平爐では (FeO) の増加と共に (S)/[S]

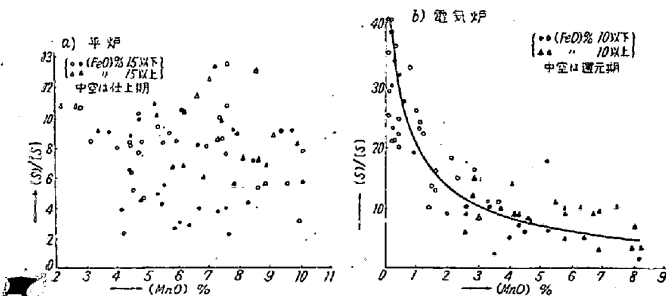
値は増大し、電弧爐に於ては (FeO) が増加すると急激に (S)/[S] 値が減少するがこれは主として還元期に明瞭に認められる。又 $\Delta(\text{CaO})$ 及び (FeO) 兩者の關係と (S)/[S] との關係性は第3圖 a, b に示す。



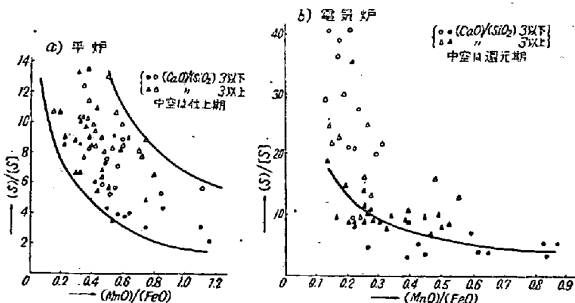
第3圖 鹽基性爐に於ける (S)/[S] と $\Delta(\text{CaO})/(\text{FeO})$ との關係

即ち第1圖~第3圖より電弧爐還元期に於ける場合の如く極めて (FeO) の低い鋼滓の時にのみ (1) 及び (2) の反應が右方向へ進行するが (FeO) の高い場合に進行しないことは質量作用の法則よりも考え得る所である。

次に (3) 及び (4) の反應については第4圖 a, b 及び第5圖 a, b の如くである。



第4圖 鹽基性爐に於ける (S)/[S] と (MnO) との關係

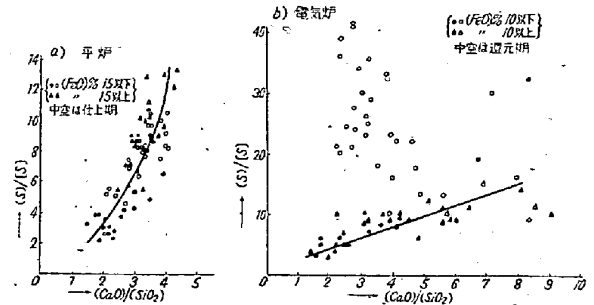


第5圖 鹽基性爐に於ける (S)/[S] と (MnO)/(FeO) との關係

即ち平爐の場合その傾向は不明瞭であるが電弧爐に於ては (MnO) の増加と共に (S)/[S] 値が一應減少する傾向を認め得る。

これは (MnO) による脱硫 ((3) 及び (4) 式の反應) が殆ど進行していないか或いは極めて微弱であることが推測される。

更に (CaO)/(SiO₂) を以て鹽基度を現わし、これと (S)/[S] との關係は第6圖 a, b の如くである。



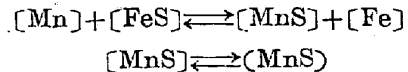
第6圖 鹽基性爐に於ける (S)/[S] と (CaO)/(SiO₂) との關係

(S)/[S] 値と (CaO)/(SiO₂) 値どが比例的關係にあることは周知の通りであるが平爐に於ては (FeO) が高い程同一 (CaO)/(SiO₂) でも (S)/[S] の値が大となっている。

然し電弧爐の場合 (FeO) の低い還元期では (S)/[S] 値と (CaO)/(SiO₂) との間には全然關係性が認められない。

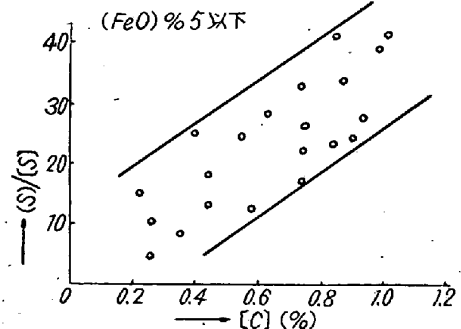
(2) S の分配と鋼浴諸成分との關係

鋼浴成分の内 [Mn] は



なる反應によつて脱硫作用を有することは周知の通りであるが、多くの研究結果によつても [Mn] の脱硫効果は微弱であることが指摘されており、本報の調査に用いた資料の如き [Mn] 濃度の範囲では殆どその効果を望み得ない事は明らかで (S)/[S] と [Mn] との關係を求めたが何れの場合も明瞭な關係性は得られなかつた。

(圖省略)



第7圖 電氣爐に於ける [C] と (S)/[S] との關係

又 C, Si, P 等も直接脱硫反應には關與しないが鋼浴中の [S] の活動度を増大することは既に明かにされているが⁴⁾ 本調査の對象とせる [Si] 及び [P] は何れも極めて低濃度であり他の因子の影響が強い爲にその關係は明らかに認められなかつた。(圖省略)

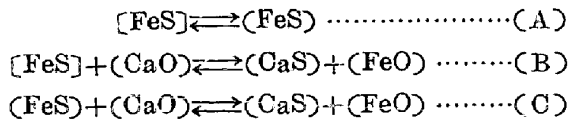
然し [C] との關係は電氣爐の場合 (FeO) の高い時期は別として低 (FeO) の場合第 7 圖に示す如く [C] の増加と共に (S)/[S] の増大が明らかに認められる。

III. 結果の検討並びに考察

現場の資料に基いて鹽基性平爐並びに鹽基性電弧爐の精鍊過程に於ける 2, 3 の脱硫反應について調査したが、その結果を概括すると

- 1) 鋼滓中の (FeO) が高い場合 (S)/[S] は略々 $\Delta(\text{CaO})$ 及び $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ と比例的關係を有するが (FeO) 6~7% 以下の場合は關連性が認められない。
- 2) 平爐の如く鋼滓中の (FeO) の高い場合に (S)/[S] 値は (FeO) の増加と共に増大するが電氣爐還元期の如く (FeO) の低い場合はこれと全然逆な關係を示す。
- 3) (MnO) による脱硫反應については明瞭な關係は得られなかつたが殆ど進行していない様に認められる。
- 4) [Mn] はこの調査に於ける調査範圍では脱硫に餘り効果はない様である。
- 5) [Si] 及び [P] の關係は不明であるが [C] は鋼滓中 (FeO) の低い場合 (6~7% 以下) では (S)/[S] とは比例的關係にあることが明らかに認められる。

以上の結果より實際爐内に於ける脱硫反應は鋼滓中の (FeO) 量によつてその機構及び反應の支配段階が決定される事が窺われる。即ち鹽基性の精鍊過程に於ける脱硫反應の最も主要なものは



で鋼滓中の (FeO) 濃度が小であれば (B) 及び (C) の反應は右方向へ進行し易くなる。従つて (FeO) の充分低い場合 (B) 及び (C) の脱硫反應を促進する支配的因子は [FeS], (FeS) 或は (CaO) の活動度であることが考えられる。

然し (CaO) の活動度は鹽基性爐鋼滓では可成り高く従つて [FeS], (FeS) の活動度が最も支配的因子として重要である。本調査結果では (FeO) 6~7% 以下の低濃度の時鋼浴中の [C] 濃度に比例して (S)/[S] 値が増大している。これは [C] 増加により [FeS] の活

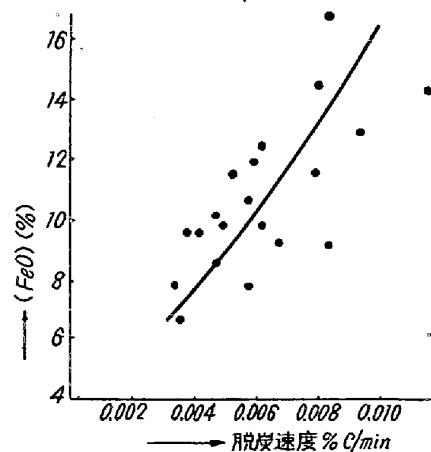
動度が増大した結果によると解される。

一方 (FeO) の高い時 (B) 及び (C) の反應は右方向へは進行し難い事は質量作用の法則の示す所であり従つて脱硫は (A) 式の反應即ち鋼滓—鋼浴界面に於ける擴散によつて支配される事が考えられるが本調査結果に於ては高 (FeO) 濃度の範圍では (S)/[S] 値は (FeO) と略々比例的傾向を示している。

Bardehner 及び Geller⁴⁾ によると (CaO)—(SiO₂)—(FeO, CaS)—(Al₂O₃)—(FeO) 系鋼滓に於ける (FeO) 増加は (SiO₂), (Al₂O₃) 等の脱硫妨害作用を減殺し、間接的に (CaO) の有効活動度を増大し従つて (FeO) 増加により脱硫作用を活潑にすると述べているが本調査に於ける鋼滓成分が (CaO) 50% 以上で (Al₂O₃), (SiO₂) の低い状態のものでこの説明を適用し得ない。又 Schenck⁵⁾ 等の結果より (CaO)~(SiO₂) 及び (CaO)~(FeO) 間の化學親和力を求めると

$$\begin{aligned} &(\text{CaO}) \cdot (\text{SiO}_2) \rightleftharpoons (\text{CaO}) + (\text{SiO}_2) \quad -\Delta F^\circ = 8360 \text{ Cal} \\ &(\text{CaO}) \cdot (\text{FeO}) \rightleftharpoons (\text{CaO}) + 2(\text{FeO}) \quad -\Delta F^\circ = 16900 \text{ Cal} \end{aligned}$$

の如くであり、Bardehner 等の説明のみでは本調査結果は説明し得ない。従つて (FeO) の増加は (B) 及び (C) の反應促進には餘り効果がないと考えられ調査結果 (FeO) の増加と (S)/[S] 値増大の比例的關係は實際精鍊中の爐内で鋼滓 (FeO) の高い時は一般に脱炭作用が激しい事を示すものであり (第 8 圖参照) 脱炭作用の激しい事は鋼浴の沸騰作用により鋼滓—鋼浴界面が擾亂されその界面々積が増大する。



第 8 圖 鹽基性平爐に於ける脱炭速度と (FeO) との關係

従つて (A) なる擴散反應が促進され (S)/[S] 値が高くなるものと考えられる以上脱硫機構に關し 2, 3 の調査結果より簡単な考察を加えたが Chipman, Buehl, Carter⁶⁾, Mowat⁷⁾ 等の脱硫に關する研究とよく一致し

た結論を得ているが更に之に 2, 3 考察を付け加えた。

それを括約すると

鹽基性爐精錬過程中に於ける脱硫は

1) 低 (FeO) の場合 (本調査では 6~7% 以下)

脱硫反應は (B) 及び (C) 式によるものが重要で (CaO) の濃度が高いと云う事と相俟つてこの反應を支配する主因子の一つとして [FeS] 或は (FeS) の活動度が挙げられ従つて [C] 等鋼浴中の硫黄の活動度を増加する作用を有する元素の存在によつて (S)/[S] の値は増大する。

2) 高 (FeO) の場合 (本調査では約 10% 以上)

(A) 式による脱硫反應が主要なものでこれは鋼滓—鋼浴界面に於ける擴散反應であり従つて界面の増大が主要な反應促進の要件となり沸騰作用の激しい時、鋼滓中の流動性良好なる場合に (S)/[S] の値は増大する。

IV. 結 言

以上鹽基性平爐及び電弧爐操業の結果より脱硫機構の考察を行つたが何れも現場的資料をそのまま使用せるためその個々について更に検討を要する點や又獨斷的推論を下した點も多々あるがこの種の研究が最近米國等で盛んに實施せられているにも拘らず本邦に於ては少いので一應取纏めて報告する次第である。

又本報告に於ては溫度に關する因子を全然考慮に入れていないが Chipman 等は脱硫の特に (S)/[S] に對する溫度の影響が少いことを指摘しているし又實際操業中

にその都度測溫する事が困難であつたので省略した。

終りに本報告の發表を許可せられたる株式會社日本製鋼所室蘭製作所々々長嶋下克己氏に感謝すると共に種々御教示を賜つた北海道大學理學部丹羽貴知藏教授、同大學工學部吉井周雄助教授並びに細部にわたつて御指導を戴いた研究部第 3 課長前川靜彌博士に深謝する又本研究遂行上種々御便宜と御助言を賜つた製鋼部熔鋼工場長館野萬吉並びに同工場係員守川平四郎の兩氏に厚く御禮申し上げる。(昭和 28 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) Herty: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 731 (1926) 1122.
- 2) Rocca, Grant and Chipman: J. Metals 3 (1951) 4. 319.
- 3) Schenck: Physik. Chem. der Eisenhüttenproz. 1 (1934) 187.
Wentrup: Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1933, 134)
Meyer and Schultz: 同上 8 (1934~135) 187.
Sherman, Elvander and Chipman: J. Metals 188 (1950)
- 4) Bardehner and Geller: Mitt. K.W.I. f. Eisen f. 16 (1934) 77.
- 5) Schenck: Phy. Chem. Eisenhüttenproz. (1934)
- 6) Carter: Faraday. Soc. Disc. No 4.
- 7) Mowat: Iron and Coal Trade Rev. (1949) 158 p. 623.

〔附〕 鋼滓の pH 測定による鹽基度並びに脱硫の迅速判定

中川 義隆*・小笠原 一雄*

現場に於ける鹽基性鋼滓の迅速判定法としては従來から顯微鏡組織の觀察¹⁾、鋼滓の色、破面状況²⁾³⁾、鋼滓 pH⁴⁾⁵⁾の等種々發表せられているが、筆者等は鋼滓浸出液の pH 測定による方法に就て先ず測定條件を検討して迅速測定法を決定し、次で鹽基性爐鋼滓の pH を測定し鋼滓鹽基度並びに脱硫との關連性を求めた結果を報告する。

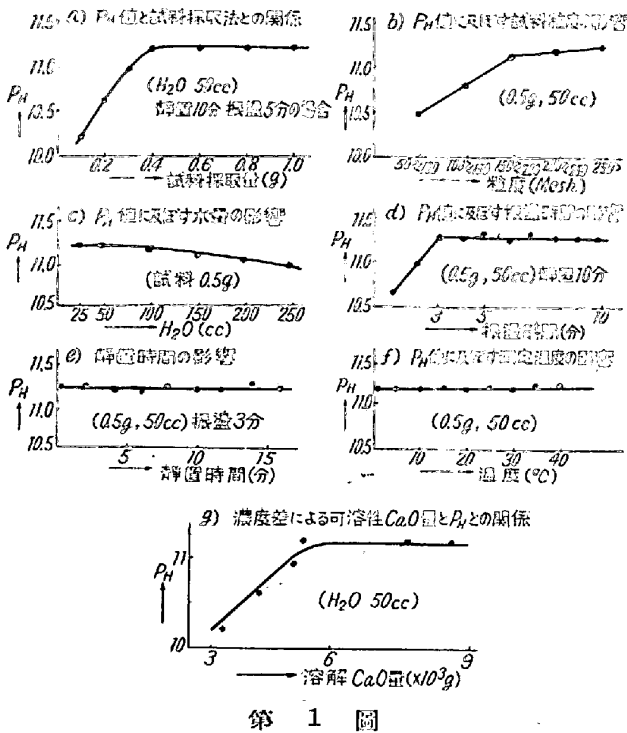
(1) 測定方法の決定

鋼滓 (22.28% SiO₂, 0.76% ΣFeO, 0.20% MnO, 62.87% CaO, 8.01% MgO, 0.06% P₂O₅, 0.47% S) を粉碎してこれを適當の大きにし、蒸留水中に入れ一定時間振盪、更に一定時間靜置後濾過し、濾液の pH 測

定値に及ぼす試料採取量及び粒度、浸出液量、振盪及び靜置時間並びに測定溫度等の影響を調査した。その結果を一括して第 1 圖に示す。更に浸出液中の Ca 量を分析しこれを一應 CaO の形として pH との關係を示すと第 1 圖中 g の如くなり可溶性 CaO 量が約 5×10^{-3} g/50cc までは pH とは直線關係を示し以後可溶性 Ca 量に拘らず pH は一定となる。これは可溶性 Ca 化合物の電離度に影響されるためと考えられる。

以上 2, 3 の検討より測定方法を次の如く定めた。爐内より汲み出した鋼滓を急冷してこれを 250 メツシュ以

* 株式會社日本製鋼所室蘭製作所研究部



第 1 圖

下に粉碎したものを 0.5g 秤取し、蒸溜水 50cc と共に 200cc 三角フラスコに入れ 3 分間振盪後直ちに吸引濾過し、pH メーターにより濾液の pH を測定する。但し蒸溜水は豫め充分煮沸する必要がある。

所要時間は

試料採取及び粉碎 3~4 (分)

秤	量	2
振	盪	4
濾	過	2
測	定	2

13~14 (分)

(2) 銅滓鹼基度と銅滓 pH との関係

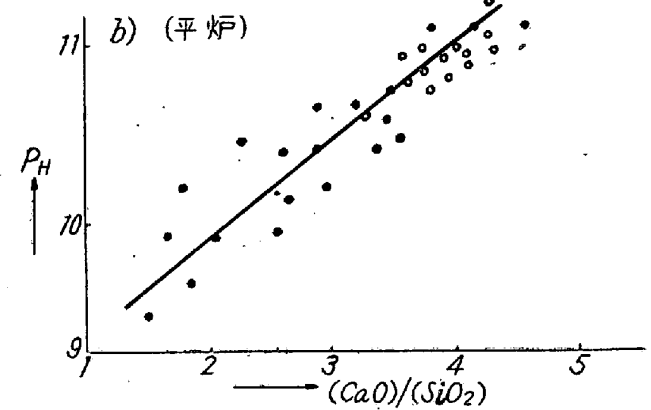
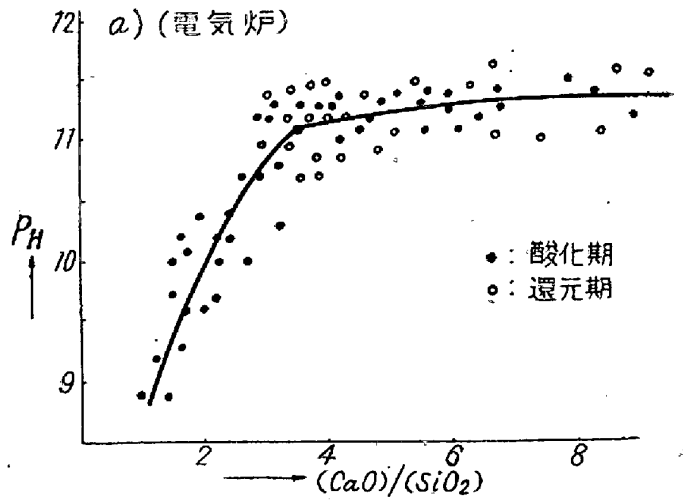
種々の表示方法による鹼基度と pH との関係を求めたがその結果は大同小異なので、茲では單に $(CaO)/(SiO_2)$ と pH との関係を第 2 圖 a, b) に夫々示す。

(3) 銅滓 pH と脱硫との関係

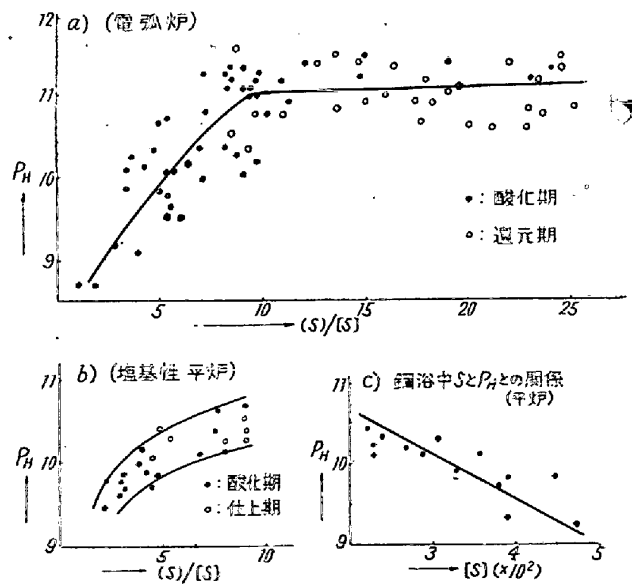
上述の如く銅滓 pH はその鹼基度と密接な関係を有する。従つて銅滓 pH を測定することによつて脱硫程度を間接的に知り得るわけである。今 pH と脱硫比、 $(S)/[S]$ 及び銅浴中の $[S]$ 等との関係を求めると第 3 圖 a, b, c) の如く銅滓 (FeO) の濃度が低い場合以外は明瞭なる関連性を有している事が認められる。

IV. 結 言

以上銅滓 pH の測定法を定め、次で pH 値と銅滓鹼基度並びに脱硫との関係を求めたが何れも定量的に判定



第 2 圖 銅滓 pH と鹼基度との関係



第 3 圖 $(S)/[S]$ と pH との関係

可能であり、實際精鍊過程中に於ても充分適用し得る事が判つた。尙、本報告に於ては銅滓浸出液の水素イオン濃度を支配する諸因子等についても調査したが紙面の都合上省略した。(昭和 28 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) 2) 新持喜一郎: 鐵と鋼, 第 38 年, 第 3 號
(昭和 27, 3)
- 3) 金森祥一: 鐵と鋼, 第 35 年, 第 9 號.(昭和 24,
9)
- 4) 外村徳三: 學振 19 小委 1784
- 5) C. W. Sherman & N. J. Grant; Journal of
Metals, Nov. (1949) TP 2715C
- 6) J. G. Rivet: Iron & Metals Nov. (1949)

造塊作業の研究(III)

(取鍋内に於ける酸性及び鹽基性兩平爐鋼中の非金屬介在物の變化)

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて講演)

前川 靜彌*・中川 義隆*・曾我 政雄*

STUDY ON INGOT MAKING PRACTICE (III)

(The change of non-metallic inclusion in acid and basic open hearth
furnace steels in the ladle)*Shizuya Maekawa, Yoshitaka Nakagawa & Masao Soga*

Synopsis:

The authors studied on the changes of non-metallic inclusion in acid and basic open hearth furnace steels (0.3% C, 0.3~0.4% Si, 0.4~0.5% Mn) in the ladle (capacity; 65ton) during the ingot casting process, with results of observation on sand by the hot HNO₃ method.

And the authors evicenced the difference between acid and basic open hearth furnace steel on the characteristics of origination and variation of non-metallic inclusion in them during the ingot casting process.

1) In the early period of ingot casting process, the basic molten steel made the sand increased but the microscopic non-metallic inclusion decreased and the acid molten steel caused to decrease both inclusions in comparison with the molten steel before tapping.

2) In the middle of ingot casting process, the sand and microscopic non-metallic inclusion of acid molten steel kept the low value and the microscopic non-metallic inclusion of basic molten steel kept low value, but the sand of it showed the high value in those ladles.

3) At the end period of ingot casting process, the acid molten steel caused to increase the both inclusions, but the basic molten steel did not show any large variation in comparison with the inclusion in middle of ingot casting process.

4) By passing through the tundish, basic molten steel showed large variation of both inclusions, but acid molten steel did not show any large variation of them.

I. 緒 言

筆者等は先に主として肉眼的砂疵發生に及ぼす酸性及び鹽基性兩平爐鋼の差異に就て造塊過程より 2, 3 の検討を行つたが, 本實驗ではこれに引續き主として取鍋内

に於ける非金屬介在物の消長變化と兩鋼種間の差異に就て顯微鏡的觀察と溫硝酸法によるサンド分析を行つた結果の概要を取纏めて報告する。

* 株式會社日本製鋼所室蘭製作所研究部