

CaC₂ による熔銑の脱流*

川端 駿 吾**岡 見 正 一**

DESULPHURIZATION OF PIG IRON WITH CALCIUM CARBIDE

Shungo Kawabata, Dr. Eng. and Masakazu Okami

Synopsis:

The authors studied the process of the desulphurization of molten pig iron with calcium carbide or calcium oxide powder by injection with carrier gas such as nitrogen or air.

The results obtained were as follows.

- (1) The highest desulphurizing efficiency was found in case of using the calcium carbide as desulphurizing agent and carrier gas as nitrogen.
- (2) At the temperature above 1350°C, the sulphur was removed easily to 20 per cent or less of the initial content, by injection of 1 per cent calcium carbide.
- (3) Calcium carbide did not affect the other chemical compositions and nitrogen gas was not insoluble in molten iron.
- (4) As the carrier gas, air was used instead of nitrogen, but the desulphurizing efficiency was more or less lower.
- (5) Calcium oxide was less effective than calcium carbide.

Through the industrial application of this study, the desulphurization of few thousand tons of iron was achieved, and subsequently good castings were produced during the past 6 months.

I. 緒 言

熔銑の脱硫には Na₂CO₃, NaOH, CaO, Mgなどの脱硫剤があるが、これらにはそれぞれ、一長一短がある。現在 Na₂CO₃ が最も広く用いられているが、これには次のような欠点がある。

- (1) 熔銑の温度降下が大きい。
- (2) 脱硫効果の正確度が低い。
- (3) 生成鉍滓の除去が困難である。
- (4) 耐火材を損傷する。

CaC₂ が上記の脱硫剤に劣らない脱硫能をもっていることは、よく知られている。しかし、わが国では未だあまり実用されていない。本研究は熔銑の脱硫剤として CaC₂ の脱硫効果を高めることと、これを工業的に利用する目的で行った。CaC₂ 粉末を窒素ガスを用いて熔銑中に噴射することによって容易に脱硫が達成される。粉末粒子の影響、熔銑温度の影響、噴射ガスの影響などを検討し、あわせて噴射ガスに空気を代用した場合、CaC₂ の代りに CaO を使用した場合などについても脱硫能を比較検討した。

II. 実験方法

使用した CaC₂ は市販品である。その分析値の1例を Table 1 に示す。

噴射用窒素ガスも市販品を使用した。CaC₂ 粉末をガ

Table 1. Typical chemical compositions of commercial calcium carbide used in the experiment.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	CaC ₂
1.94	2.07	0.8	0.47	12.0	81.4

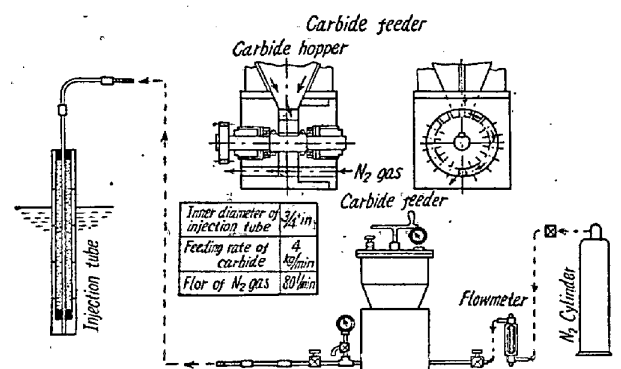


Fig. 1. Diagrammatic sketch of injection device for feeding of the calcium carbide.

スとよく混和し、塵状にして導入するため、種々の装置および方法を考案した。Fig. 1 に示した装置はその1例で、この装置によつて一定量の CaC₂ を噴射することができる。

(Fig. 1. 中 Flow of N₂ gas とあるは Flow of N₂ gas の誤り)

* 昭和 30 年 4 月 本会講演大会にて発表

** 久保田鉄工株式会社

CaC₂の噴射量は熔銑に対して 1% で、窒素ガスは 80l/mnの割合で噴射した。多くの実験は 50 kg の熔銑について行つた。

III. 実験結果及びその考察

(1) CaC₂ 粒子の大きさと脱硫効果

CaC₂ 粒子は細かい程有効と考えられる。これに関しては C. E. Wood その他の人々の詳細な研究結果がある。Fig. 2 にその結果を引用した。この研究は窒素ガス噴射法ではないが、粒子と脱硫効果の関係が明示さ

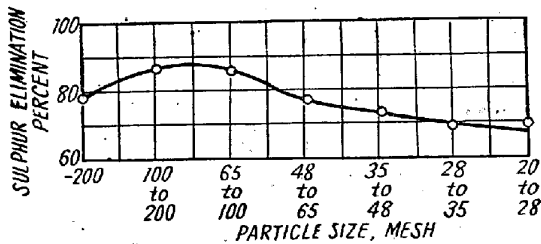


Fig. 2. Effect of particle size of carbide on desulphurization.

れている。すなわち、65~200 メッシュが最も良好な結果を示している。著者らは本研究において 100~200 メッシュの粒度のものを採用した。

(2) 窒素の吸収

CaC₂ 粉末の導入に窒素ガスを用いるので、窒素の吸収は重要な副作用をおよぼすから、本脱硫法において熔

銑中に窒素が溶解するかどうかを試験した。試験法としては 1400°C および 1500°C の温度の 2t の熔銑に 1% の CaC₂ を 5mn 間 400l の窒素ガスを以て吹き込んだものについて真空熔融法によつてガス分析した。

Table 2 に試験結果を示す。

Table 2: Nitrogen in pig iron, before and after calcium-carbide treatment.

Mark	Metal temperature °C	N ₂ in metal per cent	
		before treatment	after treatment
M25	1400	0.0042	0.0040
M30	1400	0.0057	0.0050
M55	1500	0.0041	0.0043

これによつて、この脱硫法では窒素ガスは熔銑中に溶入しないことが判つた。

(3) 熔銑温度と脱硫能

熔銑の温度は脱硫効果に非常に関係する。1300~1500°C の間で、CaC₂ 粉末を窒素ガスで噴射して試験した結果を Table 3 に示す。

すなわち、1350°C 以上の温度が有効である。これ以上温度が上昇しても効果は著増しない。

(4) 空気噴射と成分変化

窒素ガスの代りに圧搾空気を用いることは、直ちに考えられるところである。しかし、熔銑の中に空気を吹き込む時は、銑鉄の成分に変化をおよぼすと考えられるの

Table 3 Effects of temperature on desulphurizing efficiency.

Metal temperature °C	T.C.		G.C.		Si		Mn		S		Graphitization per cent		Sulphur removed per cent
	before treatment	after treatment	before treatment	after treatment	before treatment	after treatment	before treatment	after treatment	before treatment	after treatment	before treatment	after treatment	
1300	3.45	3.42	2.60	2.62	1.44	1.50	0.59	0.58	0.119	0.033	75.3	76.6	72.3
1350	3.32	3.30	2.43	2.51	1.46	1.45	0.59	0.58	0.120	0.024	73.2	76	80
1400	3.37	3.27	2.49	2.50	1.43	1.47	0.59	0.59	0.130	0.011	74	76.4	92.5
1450	3.38	3.35	2.47	2.55	1.44	1.45	0.59	0.59	0.132	0.020	73	76	85
1500	3.50	3.53	2.67	2.72	1.47	1.47	0.47	0.48	0.078	0.008	76.2	77	89.6

Table 4. Changes of compositions of pig iron while desulphurizing by using air as carrier gas.

Metal temperature °C	T.C.		Si		Mn		S		Sulphur removed per cent
	before treatment	after treatment	before treatment	after treatment	before treatment	after treatment	before treatment	after treatment	
1300	3.41	3.45	1.37	1.40	0.54	0.54	0.083	0.038	54.2
1350	3.42	3.46	1.39	1.38	0.54	0.54	0.093	0.040	57
1400	3.33	3.44	1.42	1.40	0.54	0.54	0.108	0.017	84.3
1450	3.47	3.50	1.46	1.45	0.54	0.54	0.098	0.007	92.8
1500	3.36	3.26	1.48	1.45	0.53	0.53	0.096	0.008	91

で、熔銑に対して1%のCaC₂を空気で噴射して試験した。その結果はTable 4に示したように、脱硫効果は窒素ガスを使用した場合に劣る。これは空気中の湿気によりCaC₂が風化することなどによるものと思われる。また、C、Si、Mnなどの諸元素量には変化が認められない。この原因は熔銑のSi含有量が少いことと、脱硫剤を導入噴射する空気の全量が極めて僅少であるから、熔銑の酸化を起さないことによるものと考えられる。なお、この場合、噴射した空気量は熔銑1tに対して200lである。

(5) CaO による脱硫

CaC₂の代りに安価なCaOを使用して実験を行った。CaC₂を使用した場合と同様、粉末CaOを窒素ガスで噴射して、熔銑に対し1%添加した。温度は1450°Cである。Table 5に結果を示す。

Table 5. Desulphurizing efficiency by calcium oxide injection.

	T.C.	Si	Mn	S	Sulphur removed per cent
Before treatment.	3.46	1.49	0.51	0.108	59
After treatment.	3.38	1.29	0.48	0.044	

粉末にして熔銑中に吹き込めば、CaOによつても脱硫できる。しかし、同量のCaC₂に較べると脱硫効果が小さい。使用量を増加すれば効果は向上すると考えられるがその場合には処理時間が延長するので、熔銑の温度降下が大きくなると思われる。

(6) CaC₂の使用量と脱硫効果

熔銑の温度1500°Cで窒素ガスを使用して、CaC₂添加量を変えて試験を行った。Table 6およびFig. 3にその結果を示す。

Table 6. Change in desulphurizing efficiency with the amount of calcium carbide.

CaC ₂ injected per cent	Si in metal per cent	Sulphur removed per cent
0	0.078	—
0.5	0.034	56.5
1.0	0.008	89.7
2.0	0.003	96.1

CaC₂量1%で、脱硫率90%に達し、その後は著増しない。S量を0.00A%に低下せしめるためには、CaC₂はおおよそ1%を必要とし、0.03~0.04%程度迄脱硫するには0.5%でよい。

IV. 実用実績

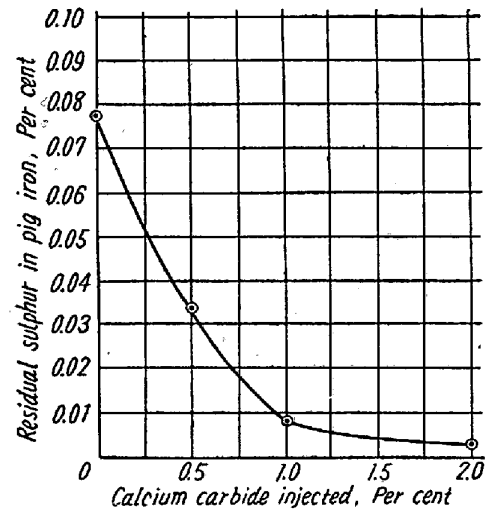


Fig. 3. Effect of the amount of calcium carbide injected on the desulphurizing efficiency

以上の研究結果を実用に供し、脱硫の効果を挙げている。最近6ヶ月間(昭和30年2月末迄)に処理した熔銑量は合計7600tに達した。1回の処理熔銑量は10tから700kgまでで、最も多いのは4tである。

本脱硫法は鉄冶金工業において、硫黄に悩む問題の解決に役立つものと思われる。製銑作業の酸性操業、酸性転炉製鋼などにおける硫黄問題などは、応用の対象になるものと考えられる。

V. 結 論

- (1) CaC₂粉末を窒素ガスで熔銑中に噴射する脱硫法はその効果が正確である。
- (2) 噴射用の窒素ガスは熔銑に溶解しない。
- (3) 熔銑温度は1350°C以上がよく、CaC₂量は1%でよい。
- (4) 噴射気体は空気をを用いてもよい。この場合熔銑の成分変化などの副作用は起らない。
- (5) CaC₂の代りにCaOを用いても脱硫できるがその効果は弱い。
- (6) 脱硫処理による温度降下は50°C内外である。
- (7) 鋳滓の除去は容易であり、鋳滓が耐火材を損傷することはない。
- (8) 費用が安価で、作業者がいやがらない。

(昭和30年5月寄稿)

文 献

- 1) C. E. Wood, E. P. Barrett, and W. F. Holbrook: Trans. AIME (1940) 140, p. 87