

各種ガス吹込み後 Mg 0.1%~0.6% 添加して球状化能を調べたが、再溶解のままではM銑が最も球状化し易く Mg 約 0.3% でほとんど完全に球状黒鉛がみられるに対しK銑では Mg 0.6% を必要とし、W銑では著しく球状化困難で Mg 0.6% でさえ球状黒鉛とならず塊状黒鉛であつた。

ガス吹込みを行つた場合、M銑では H₂ ガス吹込みのものが最も球状化し易くついで C, O₂, N₂, Air 吹込みのものの順であり、K銑及びW銑では O₂ 吹込みのものが最も球状化能大で H₂, Air, C, N₂ ガス吹込みのものの順である。これは不純物の多いK銑及びW銑がC及び H₂ ガスにより脱酸はおこるが化学成分の変化はほとんどないのに対し O₂ 吹込み処理のものは球状化を害する Ti, V 及びその他の不純物減少し又 O₂ 増加もなく Mg による黒鉛球状化が著しく容易となつたためであると考えられ⁴⁾、一方M銑のごとく不純物の少ないものでは O₂ 吹込による熔銑改良の効果少なく H₂ 吹込みでの脱酸効果が Mg による黒鉛球状化を容易にすること並びに最近 Hultgren and G. Österberg⁷⁾ 等によつて可鍛鑄鉄及び球状鑄鉄焼鈍の際 H₂ ガスが黒鉛の球状化を助け球状黒鉛を多くするということが報告されているが鑄造時の球状黒鉛生成の際にもこのような H₂ の黒鉛球状化促進作用があるのではないかと考えられる。

M銑では Air 吹込みのものが再溶解のままのものより球状化困難であるのに反しK銑及びW銑ではほとんど同程度であるかむしろ Air 吹込みのものの方が球状化能大である。この原因は明確に判断されないが、木炭銑のごとき良好な銑鉄では Air 吹込みによる酸化の悪影響がみられるに対し不純物の多いK銑及びW銑では酸化の悪影響より寧ろ幾らかの温度上昇にともなう不純物減少等の効果が大であるために Mg による黒鉛球状化が容易となるのではないかと考える。

Cガス吹込みのものは H₂ ガス吹込の効果とほとんど同様な傾向を示すが幾分その効果弱い。N₂ 吹込みのものは再溶解のものとはほとんど同程度か幾らか球状化し難いのは N₂ が N₂ ガス吹込法ではほとんど熔銑に含有されず⁸⁾ もし含有されても黒鉛球状化には悪影響がない⁹⁾ ことよりしてむしろ N₂ 吹込みの際熔銑が空気と接する機会が多く酸化の影響があるためであろう。

文 献

- 1) 音谷登平: 鑄物の巣の原因と其対策 (共立社)
- 2) 大塚南夫: 鑄物 26 (1954) 5, 253
- 3) 飯高一郎, 中村幸吉: 早大鑄物研究所報告(1954) 5, 4

- 4) 青木猪三雄, 鳥取友治郎: 鉄と鋼 40 (1954) 9, 852,
- 5) 森田志郎, 川島禮, 安田達: 鉄と鋼 39 (1953) 3, 361
- 6) A.L. Norbury and E. Morgan: J. Iron & Steel Inst., 134 (1936) 11, 237
- 7) A. Hultgren and G. Östberg: J. Iron & Steel Inst., 167 (1954) 4, 351
- 8) L.W.L. Smith, B.B. Bach and J.V. Dawson: Foundry Trade J., 96 (1954) 1957~8, 233~309
- 9) 依田連平: 金属学会誌, 18 (1954) 4, 250

(11) CaC₂ による熔銑の脱硫

(Desulphurizing of Molten Pig Iron by CaC₂)

Shungo Kawabata, Lecturer, et alius.

久保田鉄工株式会社 工博○川 端 駿 吾
岡 見 正 一

I. 緒 言

熔銑の脱硫については、古来 Na₂CO₃, NaOH, CaO, 及び Mg 合金, Ce 合金等の種々の脱硫剤が使用されているが、何れも一長一短があつて、余り優秀なものは見当らない。そこで熔銑中に粉末状の CaC₂ を窒素瓦斯でもつて、噴射するという新しい方法で、迅速、簡単に熔銑中の硫黄を脱硫する事に成功した。

使用方法をうまくすれば、CaC₂ は強力な脱硫剤である事が判明したので、脱硫に及ぼす各種素因の影響、即ち CaC₂ 粒子の影響、脱硫温度の影響、噴射ガスの影響等について検討してみる。

次に脱硫銑滓の分析、CaC₂ を空気で噴射した時の脱硫実験、CaO による脱硫実験等から CaC₂ による脱硫機構を予想し、ひいては酸性転炉新製鋼法についても論及したい。

II. 試料及び実験方法

脱硫実験に使用した CaC₂ は市販のもので、分析の一例を次に示す。

Table 1. Typical chemical analysis of CaC₂

C%	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaC ₂ %	CaO %	MgO %	P ₂ O ₅ %
0.01	1.94	2.07	0.80	81.42	12.01	0.47	0.08

噴射用としての N₂ ガスは、市販の純度のよいもの (N₂: 99.96%) のものを使用した。

実験方法としては黒鉛坩堝に予め 50 kg の銑鉄を溶解し、此の熔銑中に、CaC₂ 又は CaO を N₂ ガス或いは圧縮空気を以て、熔銑の重量に対し 1% の割合で噴射し処理前後に於ける S 含有量を比較する事とした。

尙熔銑の温度については脱硫効果と密接な関係があるので 1300°C~1500°C の各所要温度に変化した。

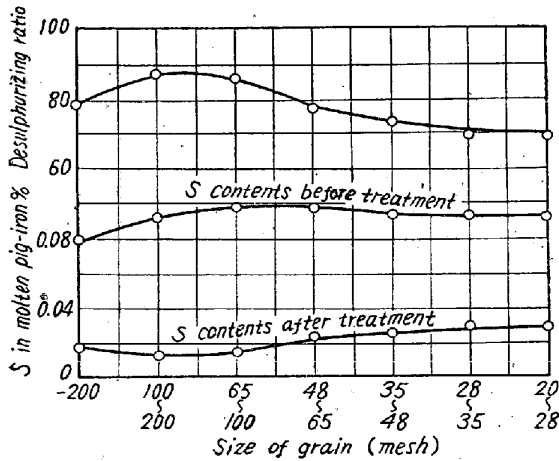


Fig. 1. Relation between size of CaC₂ grain and desulphurizing effect.

III. 実験結果

1. CaC₂ の粒子の大きさと脱硫効果の関係

CaC₂ 粒子の大きさが脱硫効果に如何に影響するかを研究する為に次の実験を行つた。

坩堝炉で 50 kg の銑鉄を溶解し熔銑の温度を 1400°C 一定にし、CaC₂ 粒子の大きさは 20~200 迄 7 通りに区分し N₂ ガスを以て 30 秒間噴射し、処理前の S 量と処理後の S 量とを分析し、脱硫率を算出した。

此の結果からは -65~+200 の範囲のものが一番脱硫効果が顕著であつた。理論的には固態、液態反応であるから、-200 の様な微粉が一番効果がある様に思われるが、之は CaC₂ の吸湿性による変化、或いは粉碎途中に O₂ による酸化の為に代つて効果が失われている。

2. 窒素で噴射した時の銑鉄中への窒素の溶解度

CaC₂ で脱硫する場合、N₂ ガスで噴射するので熔銑中に N₂ ガスが溶解するかどうか実験を行つた。此の場合は特に 2t の熔銑に N₂ ガスを 5mn 間吹込み、其の後試料を採取して N₂ のガス分析を行つた。尙分析は真空熔融法により行い、O₂、H₂ も同時に分析出来たので示す。

Table 2. Gas analysis of samples

mark	treatment	O ₂ %	H ₂ %	N ₂ %
M25A-1	before desulphurizing	0.0033	0.0002	0.0042
M25B-3	after "	0.0037	0.0003	0.0040
M30A	before "	0.0093	0.0005	0.0057
M31E	after "	0.0056	0.0003	0.0050

N₂ ガスで噴射した場合でも熔銑中に N₂ ガスは殆んど溶解しない事が認められた。

3. 熔銑の温度と脱硫反応の関係

熔銑温度と脱硫反応は密接な関係があるので、之を検討する為に熔銑温度を 1300°C~1500°C の間に 50°C 毎に変化し、CaC₂ を N₂ ガスで以て噴射し温度と脱硫反応の関係を研究した。

Table 3. Relation between temperature and desulphurizing reactions.

Treatment with 1% CaC ₂	chemical composition					rate of desulphurizing %
	C %	Si %	Mn %	P %	S %	
before treatment	3.50	1.41	0.59	0.24	0.096	—
1300°C	3.51	1.40	0.61	0.24	0.015	84
1350°C	3.50	1.41	0.58	0.23	0.010	89.5
1400°C	3.48	1.41	0.58	0.23	0.008	92
1450°C	3.54	1.43	0.56	0.24	0.008	92
1500°C	3.52	1.41	0.59	0.24	0.007	93

1350°C 以上の高温では何れも脱硫率が優秀で 1500°C 迄は温度による差異は余り認められぬ。1350°C 以下では若干脱硫率が落ちている。

4. 脱硫鉍滓中硫黄量の検討

脱硫鉍滓中の S 量を検討し、CaC₂ による脱硫機構の解明の手がかりとする為に鉍滓の全分析を行つた。次に分析の一例を示す。

Table 4. Typical analysis of desulphurized slag.

Ig.loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
12.20	3.75	1.38	1.87	63.62
MgO	MnO	P ₂ O ₅	S	
tr	tr	0.03	0.71	

Table 5. Sulphur contents in molton pig iron.

	sulphur
before desulphurizing	0.110%
after desulphurizing	0.042%

Table 6.

Treatment with 1% CaC ₂	Chemical composition							rate of desulphurizing
	T.C	G.C	Si	Mn	P	S	Ti	
before treatment	3.53		1.43	0.50	0.143	0.098	0.030	
1,300°C	3.54	2.90	1.40	0.50	0.140	0.039	0.034	60
1,350°C	3.55	2.81	1.41	0.50	0.140	0.036	0.027	62
1,400°C	3.53	2.73	1.44	0.50	0.141	0.018	0.031	82
1,450°C	3.55	2.62	1.48	0.50	0.140	0.013	0.030	87
1,500°C	3.58	2.58	1.42	0.50	0.140	0.009	0.080	91

熔銑中の除去された S 量

溶解した銑鉄 50 kg

$$50 \text{ kg} \times \frac{0.110 - 0.042}{100} = 34 \text{ g (除去された S 量)}$$

脱硫により生成された銑滓量 2.1 kg

銑滓中の全 S 量

$$2.1 \text{ kg} \times \frac{0.71}{100} = 14.9 \text{ gr} = 15 \text{ gr}$$

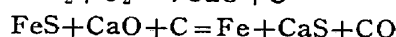
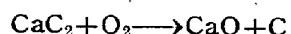
$$\therefore 34 \text{ gr} - 15 \text{ gr} = 29 \text{ gr}$$

故に脱硫された S 量の 1/2 以上はガス状の形で除去されたのでないかと思われる。

5. CaC₂ を空気で噴射した場合 Si, S, Mn の減少関係

熔銑の温度を 1,300°C~1,500°C の間で 50°C 毎に温度を変化して脱硫効果, 熔銑の組成変化等を研究した。

CaC₂ を空気で噴射して, 熔銑中に噴射する場合 N₂ ガスを用いる場合と空気を用いる場合では, 反応機構が少々異っている様に思われる。即ち



が予想される。

脱硫率に就いては N₂ ガスで噴射した場合に比較して若干劣っているが, かなりの効果は認められる。熔銑の化学組成の変化は最初予想した Si, Mn の減少と言う事は全然ない。

6. CaO による脱硫

CaC₂ の場合と条件を同一にして N₂ ガスを以て熔銑中に噴射し脱硫実験を行った。

この場合, 市販の CaO を粉砕して使用したので, CaC₂ 粒子よりは若干粗いものである。

CaO を用いて脱硫した場合の一例を Fig. 7 示す。

脱硫率は CaC₂ の場合より若干悪い。これは CaO の粒子の粗い事も原因していると思われる。CaO の場合は生成された銑滓は白色に近いものであり, 又脱硫反応中も CaC₂ の時の様な特殊な煙の発生は認められなかった。

Table 7.

	Chemical composition					rate of desulphurizing
	T.C	Si	Mn	S	P	
before treatment	3.46	1.33	0.49	0.126	0.108	
treatment at 1450°C	3.46	1.29	0.48	0.130	0.044	59%

IV. 結 論

1. 脱硫に最も効率のよい CaC₂ 粒子の大きさは 100~200μ で, 現在市販の CaC₂ の粒子の大きさがこれに匹敵する。

2. 噴射用の N₂ ガスは熔銑中に溶解度は殆んど認められない。従つて熔銑に対する悪影響は全然ないものと思われる。

3. CaC₂ で脱硫する場合, 熔銑の温度は 1,350°C 以上が特に脱硫効果がよい。

4. CaC₂ による脱硫機構の詳細は未だ判明しないが銑滓の分析から推測すれば, CaS となつて脱硫する以外の脱硫反応も考慮される。

5. 噴射ガスとして空気を用いても, 熔銑の温度の高い時はかなりの脱硫効果はある。そして熔銑の化学組成の変化は認められない。

これは酸性転炉に於いても CaC₂ 吹きこみにより脱硫できる事を暗示するもので, 酸性転炉新製鋼法を提唱したい。

6. CaO によつても脱硫はできるが, CaC₂ の場合と反応機構は異なる様に思われる。