

精錬末期の [S] に差のある事実に対しては、スラグの物理的条件の差異に注目しなければならない。特にスラグ量は S 分配が同等である場合、メタルの S 濃度に直接の影響を与える。

III. スラグ量の考察と現場作業への応用

F. L. Robertson 等は次式により脱硫を考察している。

$$P = \frac{T_s \times 100}{L \times (S)/[S]} - \frac{100}{(S)/[S]} \dots\dots\dots (1)$$

P: スラグ量とメタル量の比 (%) Ts: 全 S 量

L: メタル中の S 量

この式を直ちに現場作業に適用するには Ts の推定が困難である。そこで熔落以後の S バランスより次式を導いた。

$$\begin{aligned} W[S]_{M.D.} + W_{MD}(S)_{M.D.} + k \\ = W[S]_f + W_f(S)_f \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

W: メタル量, W_{MD} : 熔落時炉内残留スラグ量

W_f : 最終スラグ量, k: 精錬中の加硫量, $(S)_{M.D.}$,

$(S)_f$: 熔落および最終スラグ中の S % $[S]_{M.D.}$, $[S]_f$: 熔落および最終メタル中の S %

(2) 式を変形すれば

$$P = \frac{\frac{[S]_{M.D.}}{[S]_f} + \frac{s+k}{L} - 1}{\frac{[S]_f}{[S]_f}} \dots\dots\dots (3)$$

s: 熔落スラグ中の S 量, L: 最終メタル中の S 量。現状のごとくほぼ安定した作業を行なっている場合は、s は Fig. 1 によつて知られるごとくほとんど排滓量のみによつてきまる量であり、k とともに計算によりかなり厳密に算出することができる。したがつて精錬末期の $(S)/[S]$ および目標 [S] を与えれば、熔落の [S] を知ることに直ちに必要な最終スラグ量を算出することができる。

普通傾注式平炉では強度の初期排滓を行うので残留スラグ量は相対的に固定式平炉に比しかなり少なく、成品 [S] を積極的に低く保つべき場合には、当然多量の追加媒熔剤を必要とする。しかし石灰のみを多量に用いることは滓化に時間を要し、かつ最終塩基度は必要以上に高くなり好ましくない。それ故かゝる要請の下では、初期排滓の制限または SiO_2 源による積極的な塩基度調節を伴う媒熔剤の使用 (スラグ量の増大) が考えられる。しかし前者は脱磷、熔解時間、炉床等に対し悪影響をおよぼすことが別に指摘される。

以上の諸条件下における実際作業の標準は、前式を用いて所要の成品 [S] 値からグラフとして示される (図

省略)

V. 結 言

傾注式平炉と固定式平炉とを比較検討する場合には、炉体構造、燃焼、炉内反応等の諸因子を総合的に考察しなければならない。炉内反応のみについてもおのおの特質を有するが、脱硫のみについて考察した今回の試験の結果次の諸点が明らかとなつた、

(1) 精錬期のスラグには本質的差違はみられず、ただ排滓状況の差違により、作業鋼滓量にかなり大きな相違が指摘される。

(2) 傾注式平炉において一般に脱硫が困難であることは主としてスラグ量の不足によるものと思われる。

(3) 固定式平炉では熔落時の残留スラグ量が比較的多く、スラグ調整は主として塩基度 (化学的成分) の調節に重点をおいているが、傾注式平炉では塩基度調節とともにスラグ量 (量的) の調節が必要である。

(4) スラグ量と S の挙動との関係より簡単な計算式を導き、熔落 [S] を知ることににより精錬末期の目標 [S] をうるために必要な追加媒熔剤量を算出し、現場作業を標準化することができる。

文 献

- 1) N. J. Grant, J. Chipman: Trans. A.I.M.E., **167** (1946) pp. 170
- 2) F. L. Robertson, C. H. Bacon and J. W. Till: Journal Metals Nov. (1951) pp. 1031
- 3) 村田, 前田, 鶴野, 本野: 鉄と鋼 (1953) 7 pp. 487
- 4) 下川: 鉄と鋼, (1952) 10 pp. 60
- 5) 中川: 鉄と鋼, (1953) 5 pp. 487

(55) 塩基性平炉による極軟鋼精錬時の脱硫速度について

Sulphur Removal of Mild Steel in Basic Open Hearth Furnace

T. Fujii, et alii.

住友金属工業, 和歌山製造所

工 高椋正雄・理 岡本 清・理 藤井毅彦

I. 緒 言

極軟鋼リムド鋼の精錬は造塊時に発生するパイプを防止するために熔鋼の酸素量を調節しなければならない。造塊時の酸素含有量が高い場合には rimming action が烈しく凝固時にパイプが発生し易い。リムド鋼の酸素

含有量を高くしないようにするには熔落炭素を高くして脱炭速度を早くし、また塩基度を必要以上に上げないようにすることが必要である。脱炭速度に関しては先に検討したが塩基度はこれを低くすると脱硫が充分に行われず硫黄含有量が高くなる。しかるに極軟リムド鋼は成品の硫黄含有量が低くなければならないのでなるべく低い塩基度でいかに有効に脱硫を行うか、すなわち脱硫速度ならびに脱硫の時期が問題になる。当所においてはこの問題に関して種々の試験熔解を行ない装入石灰量、石灰装入の時期方法、追加石灰時期、螢石投入時期 Slag off の時期等に関して検討を行いつゝあるが、その前に現在の熔解につき脱硫速度、脱硫比等の調査を行ない今後の試験の基礎資料とした。その結果につき報告する次第である。

II. 試験 熔 解

極軟鋼の熔解 6 熔解、また参考のために中炭素鋼 3 熔解高炭素鋼 3 熔解につき試験熔解を行なつたが塩基性平炉の熔解では装入時にすでにある程度の石灰を装入し、熔落前から反応にあずかっているので装入終了より熔落までの時期についても精錬期と同様に試験を行なつた。なお平炉に使用している重油の硫黄含有量は 1~1.3% で重油からの加硫はさほど問題にならない。従つて熔落前 1.5~2h より slag, metal の試料を採取し温度の測定を行い、これより $-\frac{dc}{dt}$, $-\frac{ds}{dt}$, $(S)/[S]$, $(S)/[S] \times [O]$, CaO/SiO_2 , $\frac{CaO+MgO+MnO}{SiO_2+Al_2O_3+P_2O_5}$ (mol), Excess Base, Slag の mol fraction 等を計算した。

III. 試験 結 果

1. 脱炭速度ならびに脱硫速度：脱炭速度は Fig. 1

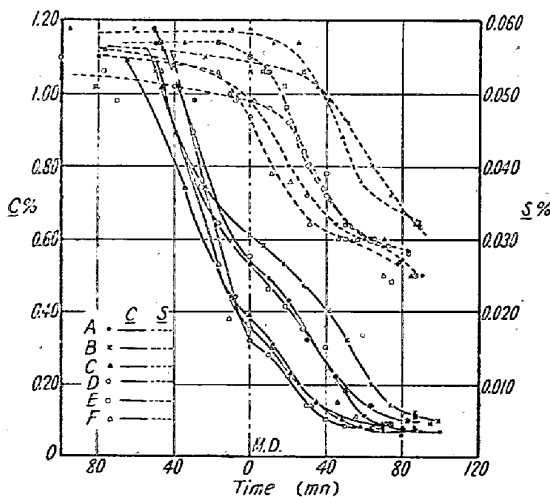


Fig. 1. C, S drop in basic open hearth.

に示すごとく大体同傾向であるが、脱硫は熔落前より脱硫速度の大きい熔解 (熔解 A.E.F) と熔落後 20~30mn 後に始めて脱硫速度が大きくなっている熔解 (熔解 B, C D) とに分れている。これは後にも考察するごとく熔落時にある程度の脱硫速度が認められる熔解が望ましいのであり、この原因は現在行なっている試験熔解の結果を待たなければ判明しないが、熔鋼温度、沸騰状況、slag の塩基度流動性等にあるものと考えられる。

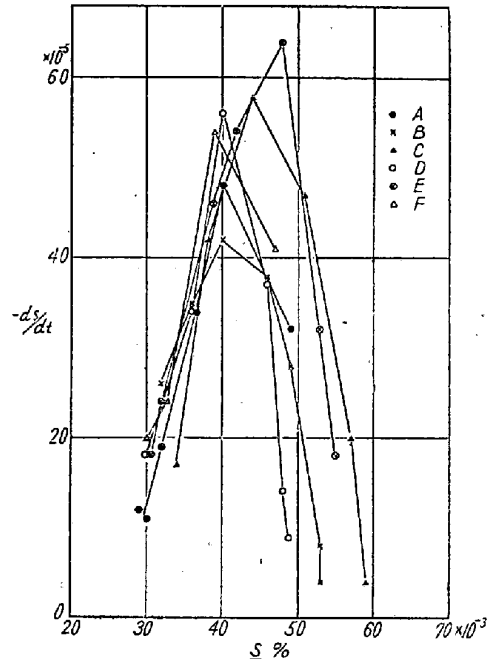


Fig. 2. Rate of sulphur removal in basic open hearth.

Fig. 2 は脱硫速度と S% の関係であるが熔解 A.E.F. は熔落時にすでにある程度の脱硫速度を持つているのに対して熔解 B, C, D は熔落時の脱硫速度は零に近い。

この脱硫速度は熔解が進行して硫黄含有量が下るにつれて上昇し最大値を示した後に下降する。下降時には $-\frac{ds}{dt} - S\%$ は大体直線関係を示す。なお極軟鋼の脱硫速度は最も大であり、中炭素鋼、高炭素鋼と炭素含有量が上昇するにつれて脱硫速度は遅くなっている。

2. CaO/SiO_2 , $(S)/[S]$ の時間による変化: Fig. 3 に示すごとく熔解 A では熔落より $(S)/[S]$ が上昇し鉾石終り時には他の 2 熔解に比べてこの値はきわめて大きい。他の 2 熔解は鉾石終り頃より始めて $(S)/[S]$ が上昇しているが精錬末期の $(S)/[S]$ も熔解 A に比較すると小さい。なお CaO/SiO_2 は熔解 B, C 共同一値であるが熔解 A は熔落期より高く精錬中ずつと高い値を示している。

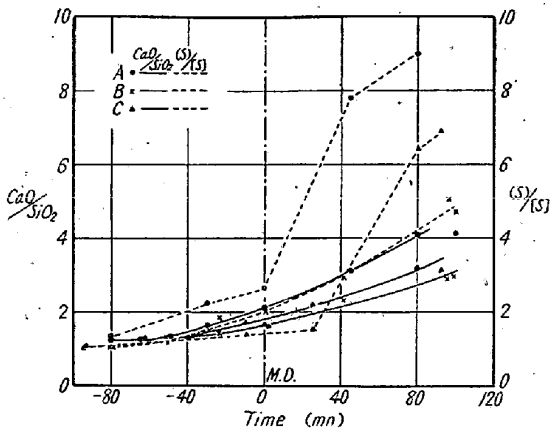


Fig. 3. Change of (S)/[S], CaO/SiO₂ in basic open hearth.

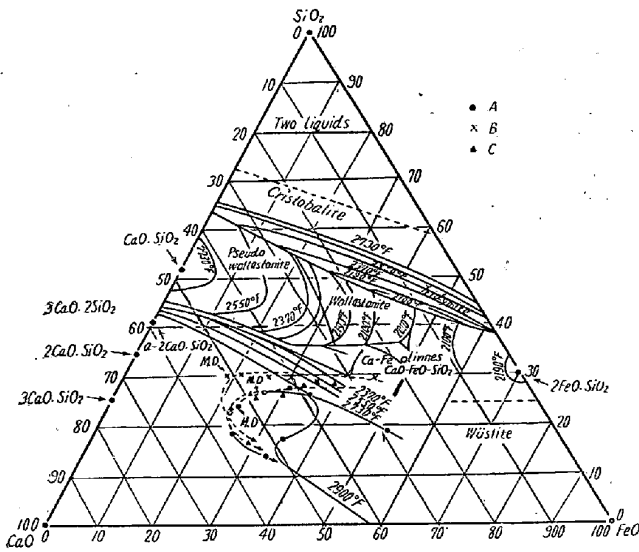


Fig. 4. Change of slag composition in basic open hearth..

3. 熔解精錬中における Slag 成分の変化: 熔解期の slag は大部分酸化鉄からなっているから Fig. 4 に示すごとく wüstite の領域に近い所に存在するわけであり, この slag の酸化鉄の activity は純粋の酸化鉄に近く slag の下の熔鋼へ O としてかなりの量の酸素を搬入することが出来る. 熔解が進むにつれて slag 組成は高融点の silicate Ca₂SiO₄ が出現するために melting pt が急激に上昇する部分に遭遇し, slag はかなりの solid silicate を含んでおり一般に極端に重く粘くなる. したがってここで fluxing agent を使用しなければならない. 次に精錬が終りに進むにつれて酸化鉄の高い方へ鋭い折曲を示すがこれは熔鋼の炭素含有量が低くなり slag 中の酸化鉄が増加することによる.

IV. 結果の考察

最近 Bishop, Lander, Grant & Chipman²⁾ は脱硫比と塩基度との関係につき種々の実験値より計算して塩基と酸基の比が約 2.4 よりも小さい slag の脱硫力

は酸化鉄の含有量が増加するにつれて漸進的に増加するが, しかしさらに塩基性の slag では酸化鉄含有量が増加するにつれて脱硫力は減少することを示している.

試験を行なった熔解の経過を見ると $\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5}$ (mol) の比は熔落前後で 2.4 近くである. したがって熔落前は酸化鉄含有量が高い程脱硫には有効であるが熔落後は酸化鉄含有量が少ない程脱硫効果がよい.

すなわち効果的な脱硫を行うためには理論的に次のことが考えられる.

1. 落熔の塩基度を高くする (石灰の添加, 消化による)
2. 熔落前の酸化鉄含有量が多い slag を利用する. (熔落前には slag off を行わず熔解期の酸化鉄含有量の多い slag を沸騰, 脱硫等に有効に利用する)
3. 精錬中ある時期に slag off して酸化鉄含有量を下げるとは熔鋼中の酸素含有量を下げる意味においてもまた脱硫効果をよくする意味においても有効である.
4. 熔落後は slag の酸化鉄含有量が高くならない間に塩基度を急速に高める.

次に Fig. 1 によれば脱硫速度は脱炭速度と同一の傾向を示している. すなわち C—O 沸騰により effectiveness of slag-metal contact が大になり脱硫が急速に進行するのである. したがって次のことが考えられる.

5. 出来るだけ沸騰を盛にし, 沸騰の盛んな間に急速に塩基度を高めるようにする.

さらに Fig. 8 に示すごとく熔落頃になると melting pt が高くなり固体の silicate Ca₂SiO₄ が析出し始めるから螢石等の fluxing agent を加えなければならない.

6. 熔解前から許す限り出来るだけ多量の螢石を投入して melting pt を下げ固体の Ca₂SiO₄ の析出を防ぐ. 温度の問題は平炉で生ずる温度範囲内では slag の脱硫比にいちじるしい影響をおよぼさないが沸騰および slag の流動性により脱硫速度に影響をおよぼすものと考えられる.

V. 結 言

塩基性平炉で極軟鋼リムド鋼を精錬するにはなるべく低い塩基度で有効に脱硫を行うことが問題になるので, 現在の熔解につき脱硫速度, 脱硫比の点から考察を加え理論的には熔落の塩基度を出来るだけ高くし, 熔落前の酸化鉄含有量の多い slag を有効に脱硫に利用すべきこと, また熔落後は酸化鉄の含有量が高くならず沸騰の盛んな間に塩基度を高め, 螢石等を有効に利用すべきであ

ることが判明した。なおこれ等はいずれも理論的な考察であり、いかに現場に応用すべきかについて現在行ないつゝある試験熔解の結果に待ちたい。

文 献

- 1) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 43 (1957) 373
- 2) Bishop, Landes, Grant & Chipman: Journal of Metals 8 (1956) 862

(56) 装入期および熔解期における重油中のSの挙動

Behavior of the Sulphur in Oil during the Charging and the Melting Period

K. Maeda et alius.

日本製鋼所室蘭製作所

守川平四郎・○前田 健次

I. 緒 言

最近、塩基性平炉の装入材料特にスクラップの品位がいちじるしく低下し、熔落時のS含量は漸増の傾向にある。(吾々はさきにあらゆるスクラップ類を網羅してS測定し、スクラップがS源として有力な因子であることを確認している)このため、いたずらに製鋼時間を延長して、ある程度の生産能率を犠牲にしながらも産出鋼材の浄化に努めているのが現状である。

さらに平炉用燃料として、重油がPガスに取つて代つて来ているが、一般に重油中のSは1~3%であり、これからの加硫も前記装入材料同様見逃せない重要な問題である。実際同一炉型で、かつ全く同一の装入材料の配合で、重油専焼炉がPガス使用炉よりも、熔落Sが0.010~0.015 高いことを経験している。

こゝでは重油中のSの挙動を、平炉の廃ガス中のSO₂量を定義し、一方熔落時における鋼滓および熔鋼中のSを分析することによつて追及した。

II. SO₂の測定方法

試験用に用いた平炉(100 t)は、自動燃焼調節式(重

油専焼)であり、重油使用量は、装入より熔落までは1.700~1.800 l/h である。

廃ガスの採取は、バーナーロタンクの下に内径10 mm 長さ1 m の不透明石英管を出来るだけ深く挿入して炉内廃ガスを0.5% H₂O₂aq. に吸収する方法によつた。これを1/100N のNaOHaq. により滴定し、次式によつてSO₂を計算した。

$$SO_2 \text{ vol\%} = \frac{1/100N \text{ NaOH} \cdot \text{使用量(cc)} \times 11.2}{\text{採取ガス量}}$$

III. 入気中のS量と残留S量

(i) 重油の燃焼によつて、炉内に送り込まれるSO₂の理論値は

$$SO_2 \text{ vol\% (理論値)} = 7.02[S]/G_T \times 10^2 \text{ である。}$$

但し[S]は重油中の分析値、G_Tは単位量の重油が完全燃焼により生成するガス量である。

重油のS量はM社1.33%、S社1.26%、Z社1.06% I社1.09% であるが、本試験においては、その元素分析値の平均を用いた。

Table 1. Chemical analysis of the oil.

Element	C	H	O	N	S
wt%	86.0	11.2	1.0	0.6	1.2

(ii) また燃焼状態を示すパラメーターとして過剰空気率εを定義し、これを用いて実測値を換算した。

$$SO_2 \text{ vol (換算値)} = SO_2 \text{ vol\% (実測値)} \times \epsilon$$

各操業の装入開始前に空試験を行なつた結果は、必ずしも良好とは云えないが、現場操業の種々の因子を考慮すれば止むをえない。

(iii) さて、換算SO₂量と理論SO₂量との差より、吾々は炉内に残留するS量を知ることができる。Fig. 1に示すごとく、廃ガス中のSO₂の変動は激しいが、1操業20~25回の測定によつてその状態を把握し、理論値と換算値との間の面積が残留S量に比例すると考えた。

各熔解についての各時期における残留S量はTable 3の通りである。

Table 2. Calculated and theoretical values of SO₂ in blank test.

Heat No.	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	ε	SO ₂		SO ₂ (Theoretical)	Error
						(Observed)	(Calculated)		
320 908	15.6	3.0	1.0	—	1.130	0.065	0.074	0.071	+0.003
320 955	15.0	2.0	1.6	—	1.068	0.046	0.050		-0.021
320 1139	15.4	5.4	0.2	—	1.288	0.043	0.055		-0.016
320 1142	15.7	2.5	1.0	—	1.111	0.058	0.065		-0.006
320 1145	14.7	4.4	0.7	—	1.221	0.073	0.087		+0.016
320 1148	14.0	2.0	0.6	—	1.093	0.071	0.078		+0.007