

塩基性平炉による極軟鋼精錬時の脱硫速度について^{*1)}高椋正雄^{*2)}・岡本 清^{*3)}・藤井毅彦^{*4)}RATE OF DESULPHURIZATION OF MILD STEEL
IN BASIC OPEN HEARTH PROCESS

Masao Takamuku, Kiyoshi Okamoto and Takehiko Fujii

Synopsis:

In order not to increase the oxygen content of the steel bath, extra-low carbon rimmed steel must be melted by slag of the basicity as low as possible, and moreover the sulphur must be removed effectively and opportunely by that slag in the basic open hearth process.

Consequently the rate and the period of desulphurization in the process were so important that test melts A (charged 6T lime in 113T), B (charged 4T lime in 113T) and C (charged 5T lime in 113T and poured sand before pouring Mn) were melted in a 100T basic open hearth, and change of $-ds/dt$, $(s)/s$, excess base, fluidity of slag and slag composition for time in the process were investigated and best method of melt was discussed.

1) In melt A, charged lime floated all at once about 10 mn. before melt down and the rate of desulphurization was the greatest, and max. rate was attained to within 20 mn. after melt-down. But in melt B and C the max. rate was attained to about 40 mn. after melt-down and the rate of desulphurization was low.

2) In melt A, excess base increased rapidly from 10 mn. before melt-down and its value was 0.2~0.3 at melt-down and did not increase remarkably in the refining period. On the other hand, in melt B, the value of excess base was <0.1 at melt-down and increased remarkably in the refining period. In melt C, it was half-way between A and B.

So it was recognized that in the basic process when charged lime was increased to 6T, the rate of desulphurization was the greatest and the max. rate was attained to within 20 mn. after melt down. But when more lime was used in the refining period, the basicity of slag at before pouring Mn increased. So it is necessary to control the basicity as follows:

1. In refining period, lime must be used as little as possible.
2. Slag before melt down in which FeO content is much must be used effectively.
3. Basicity must be risen at the beginning of refining period.
4. C-O boil must be used effectively in desulphurization.

I. 緒 言

極軟鋼リムド鋼は、造塊時の酸素含有量が高い場合には Rimming action が激しく凝固時にパイプが発生し易いので精錬中熔鋼の酸素含有量を調節しなければならない。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おこなわれず、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ぬのでなるべく低い塩基度でいかに有効に脱硫をおこなうか。すなわち脱硫速度ならびに脱硫の時期が問題になる。

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

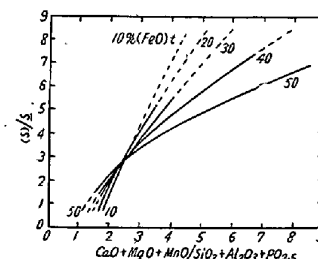


Fig. 1. Desulfurization ratio vs. the molar ratio of bases to acids at various molar iron oxide concentrations in the temperature range 1570 to 1630°C. (Bishop Lander Grant & Chipman²⁾)

*1) 昭和 32 年 10 月本会講演大会にて発表

*2) 住友金属和歌山製造所技術部長

*3) // // 製鋼課長

*4) // // 技術部研究試験課

Fig. 1 に示すごとく塩基と酸基の比が約 2.4 より小さい 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。しかるにこれまでの試験の熔解の経過を見ると $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ (mol) の比は熔落前後で 2.4 近くであり、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。したがって熔落前後に急激に脱硫をおこなうことが理論的にみて合理的になるわけである。

当所においてはこの問題に関して種々の試験熔解をおこない、主として装入石灰量を変えることにより脱硫速度ならびに脱硫の時期を検討した。その結果につき報告する次第である。

II. 試験熔解

脱硫速度、時期をもつとも支配するものは装入石灰量であるので装入石灰量を 6 t, 5 t, 4 t と変えてそれぞれ 4 charge づつの試験熔解をおこなった^{*)}。しかし装入石灰の量が多くなった時にはこの石灰を一時に装入すると床離れわるく浮上がおくれるので 2 回にわけて各装入ドアから原料を 3 杯, 10 杯装入した後に石灰を装入した。また試験 C では精錬の後半に塩基度を下げる為に川

砂 500 kg 投入し脱硫にたいする影響を調査した。

原料配合は通常配合基準によつたが原料配合率、品質嵩およびバック数等の変動をなるべく小さくするよう注意した。

精錬中の試料は熔落前 1 時間半より採取し、殊に熔鋼試料は 10 分毎に採取し、脱硫の状況を詳細に調査して脱硫速度を測定した。

なお、当所の平炉は冷銑装入であるので本試験の結果は冷銑装入にのみ適用し得るものである。

III. 熔解経過

1. 試験 A (装入石灰 6 t)

熔解前 20 分頃より石灰が急激に浮上しはじめ、熔落前には slag が極度に粘つてくるので螢石で急速に捌く必要がある。この螢石投入の時期および量をあやまると slag が粘くなつたり、また反対に捌けすぎて螢石、石灰の投入を交互に繰返さなければならないことになるので充分に注意をする必要がある。したがって石灰 6 t 装入の場合は熔落前の熔鋼温度を高くもつていき石灰の浮上を十分に待ち、その上で螢石で適当に slag を捌くのがよいように思われる。また精錬中は塩基度を高めないように造滓のため以外は極度に石灰の使用は差しひかえるべきである。

2. 試験 B (装入石灰 4 t)

試験略号	Ch No.	月 日	装入石灰量 t/Ch	装 入 要 領
A	No. 1	32. 6. 21	6 t	各装入ドアから原料を 3 杯, 10 杯装入した後に石灰を装入する。
	// 2	// 23		
	// 3	// 24		
	// 4	// 25		
B	No. 1	32. 6. 28	4 t	"
	// 2	// 29		
	// 3	// 7 1		
	// 4	// 11		
C	No. 1	32. 7. 15	5 t	現在行っている通常作業通りの操作を行い精錬の後半 (銑石終りと差物前との中間) に川砂を投入する
	// 2	// 16		
	// 3	// 22		
	// 4	// 23		

時 期	試 料 採 取			温 測
	熔 鋼	酸 素 試 料	鋼 滓	
熔落前 1 h 30mn " 1 h " 30mn 熔銑差出 石物鋼 落終前前	この間 10 分毎に sampling を行い C, S, Si, Mn の分析を重点的に行う	各期に sampling を行い酸素を分析する	各期に sampling を行い CaO, SiO ₂ , FeO, Fe ₂ O ₃ , S の分析を重点的に行う	各期に spoon による测温を実施 各期に immersion による测温を実施

*) 試験熔解に使用した平炉は 100 t 塩基性平炉、固定式、燃料 (PS400) 装入量 113 t、銑鉄配合率 35%

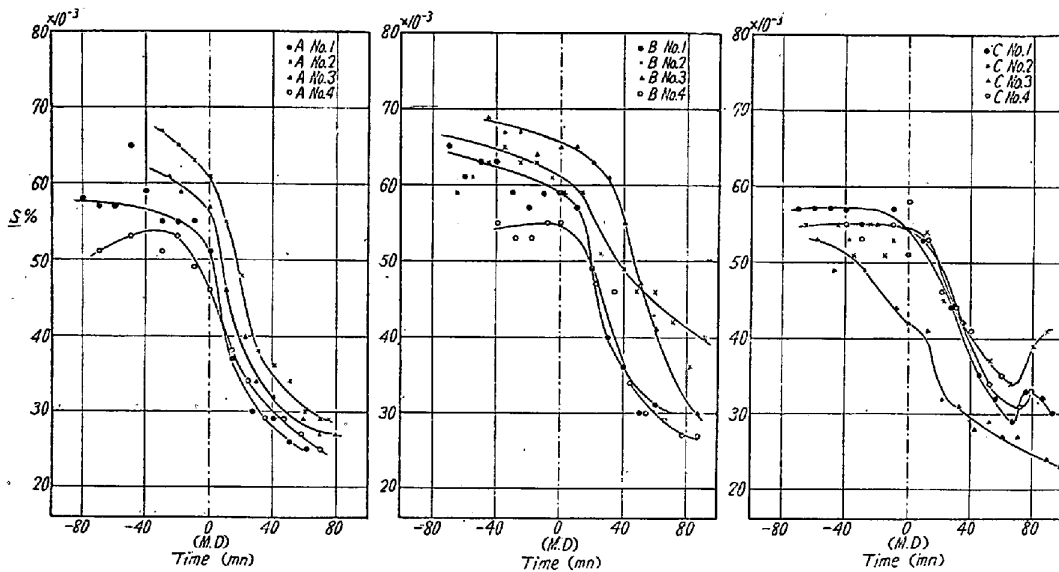


Fig. 2. Sulphur removal in process.

装入石灰は4tであるので熔落時のslagは薄く多量の石灰を使用する必要があり、このまゝでいくと着熱不良で精錬初期の脱硫は緩慢であつた。したがつて4tでは装入量として不足のように思われた。

3. 試験C (装入石灰5t 川砂投入)

川砂を投入するとその熔解はきわめてはやくslagの流動性は良好(Hertyの流動計で測定できない程度)となる。しかし幾分slag中のSが熔鋼中へ戻るの川砂投入前の脱硫に注意しなければならない。出鋼後のslag lineの侵蝕は川砂を投入しない熔解とでは大差なくたゞ裏壁が稍悪い程度である。

IV. 試験結果

試験熔解の際に採取したslagと熔鋼の試料を分析しその結果より $-ds/dt$, CaO/SiO_2 , $(S)/S$, excess base, $CaO+MgO+MnO/SiO_2+Al_2O_3+P_2O_5$ (mol), slagのmole fractionを計算し、脱硫速度ならびに脱硫の時期を考察した。なお、平炉に使用した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。

1. 脱硫速度

脱硫の状況はFig. 2に示すとおりである。6t装入の試験Aでは熔落時にすでに脱硫は進行しており、熔落後40分ですでに $S: 30\sim 35 \times 10^{-3}\%$ まで下つているのに対し、4t装入の試験Bでは熔落時の脱硫速度は零に近く、40分後でも $S: 40\sim 50 \times 10^{-3}\%$ の高値を示している。試験Cの5t装入はその中間であるが、たゞ川砂投入後は $2\sim 5 \times 10^{-3}\%$ の復硫を示している。したがつて川砂を投入する場合はこの復硫を考慮に入れなけれ

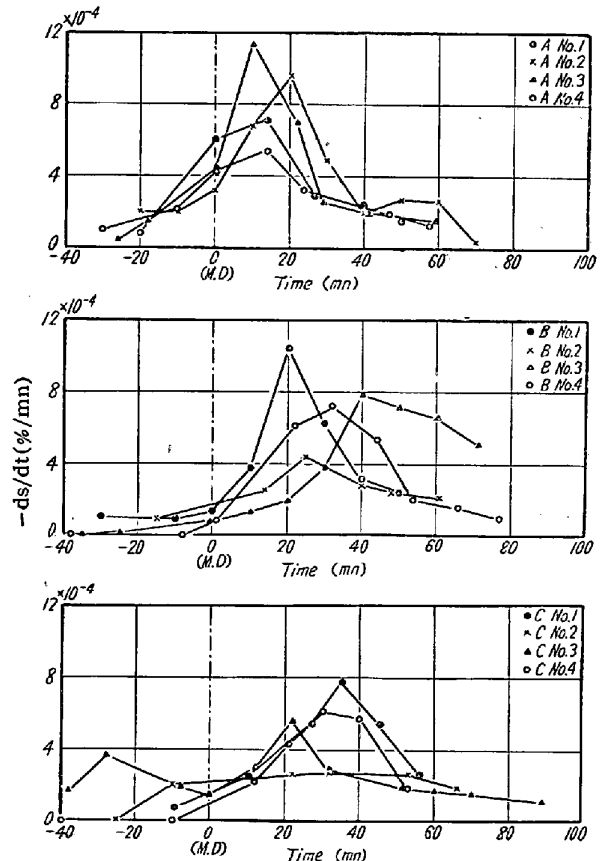


Fig. 3. Change of desulphurization rate in process.

ばならない。

この脱硫曲線から $-ds/dt$ を計算し、脱硫速度の時間による変化をFig. 3に示してある。試験Aでは熔落時の脱硫速度は $30\sim 60 \times 10^{-5}\%/mn$ であるのに対し、試験B, Cではほとんど零に近く、また平均最高脱硫速度もA試験が $80 \times 10^{-5}/mn$ でもつとも高い。さらに最高

脱硫速度に達する時期が 6 t 装入の試験 A では熔落後 20 分以内であるに対して B, C 試験では熔落後 20~40 分の間である. すなわち, 装入石灰を多くした方が脱硫速度が大きく, また, 脱硫の時期も早いわけである.

2. Excess base の時間による変化

Excess base の計算の仕方はいろいろあるが Grant & Chipman³⁾ のおこなつたとおりつぎの式にしたがつた.

$$\text{excess base} = n\text{CaO} + n\text{MnO} + n\text{MgO} - 2n\text{SiO}_2 - 4n\text{P}_2\text{O}_5 - 2n\text{Al}_2\text{O}_3$$

(nCaO etc は mole 数をあらわす)

この計算した excess base の時間による変化は Fig. 4 に示すごとく石灰 6 t 装入の試験 A では熔落前 10 分頃から excess base が急激に上昇し, 熔落時すでに 0.2~0.3 の値を示し, 精錬中はあまり石灰を使用する必要がないのでいちじるしい上昇は示さない. それに対して 4 t 装入では熔落時 0.1 以下でその後精錬中の石灰の使用により上昇を示している. 5 t 装入の C 試験は丁度その中間にあたる.

3. (S)/S の時間による変化

Fig. 5 のとおり A 試験では熔落時の (S)/S がすでに高く, また熔落後 40 分以内に急激に上昇を示しているが B 試験ではおそく, C 試験では丁度その中間である.

4. Excess base と (S)/S の関係

Fig. 6 の点線は Grant Chipman³⁾ の data でアメリカの多数の平炉の平均値であるが, それに対して試験 A は熔落前では平均値よりいちじるしく下であるが急激に上昇し, 平均値以上になつている. したがつてこゝで急激な脱硫がおこなわれるわけである. 試験 B, C では

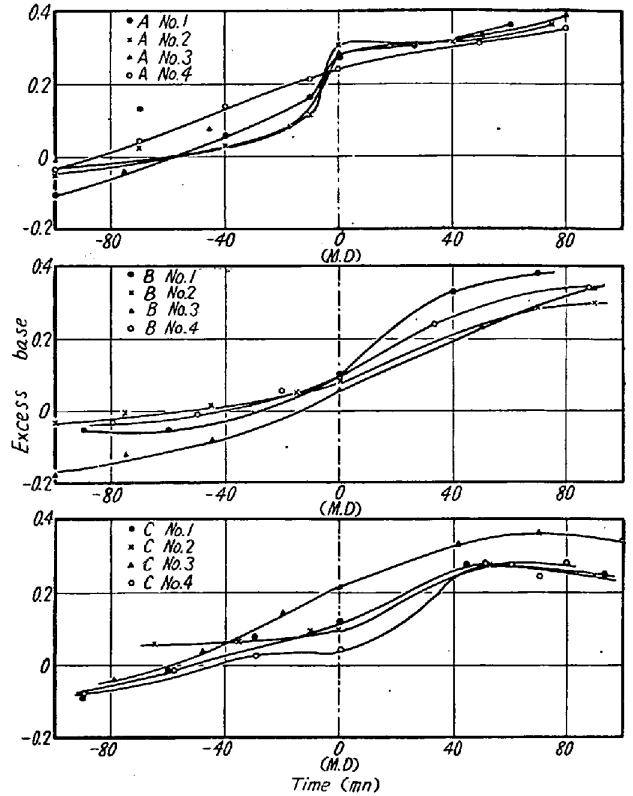


Fig. 4. Change of excess base in process.

大体操業中を通じて平均値に近い値を示している.

5. 流動性の時間による変化

Fig. 7 に示すとおり熔解初期は酸化鉄含有量が多く流動性がよいが熔落に近くなると石灰が浮上し極度にわるくなる. しかし, 精錬が進行するにつれてまた流動性がよくなる. この傾向は A, B, C とともに同一である.

6. 精錬中の slag の変化

試験熔解の slag 成分を CaO+MgO, SiO₂+Al₂O₃, FeO+MnO にわけ CaO-FeO-SiO₂ の三元状態図⁴⁾にあてはめ精錬中の slag 成分の変化をみた. それによる

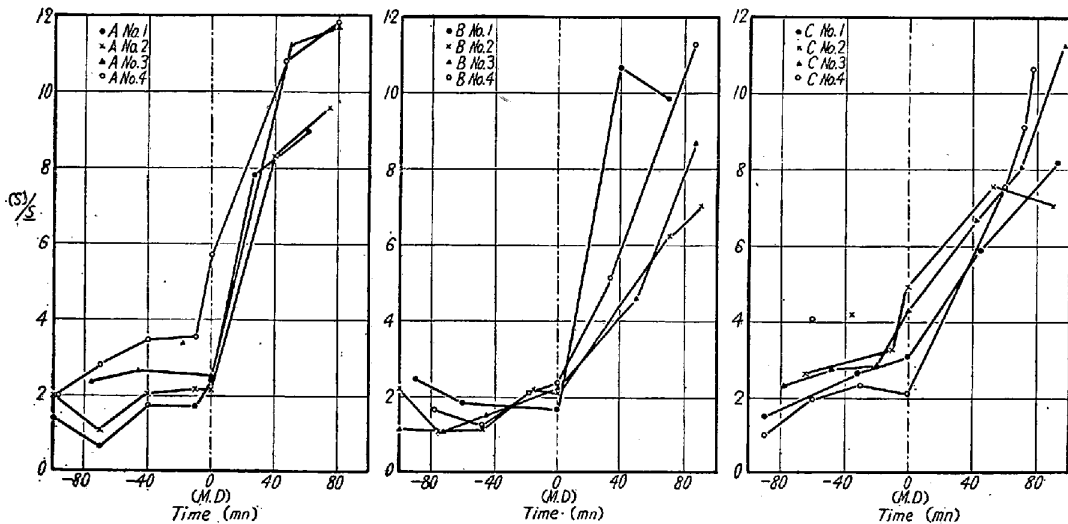


Fig. 5. Change of (s)/s in process.

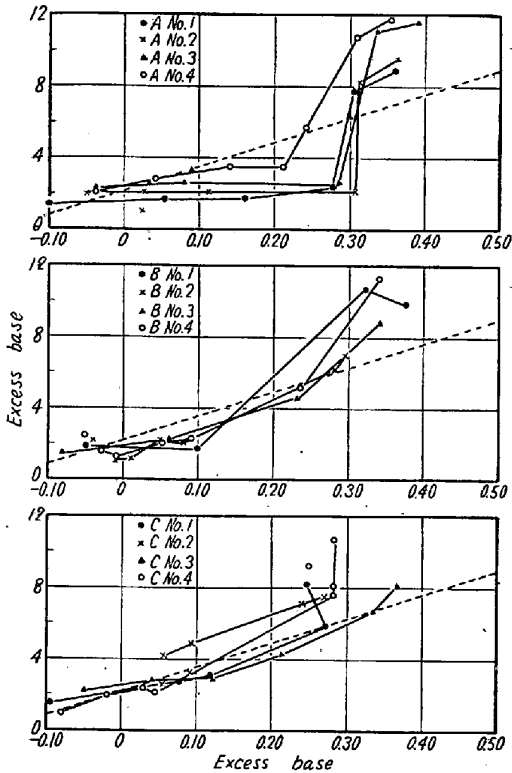


Fig. 6. Relation between $(s)/\underline{s}$ and excess base.

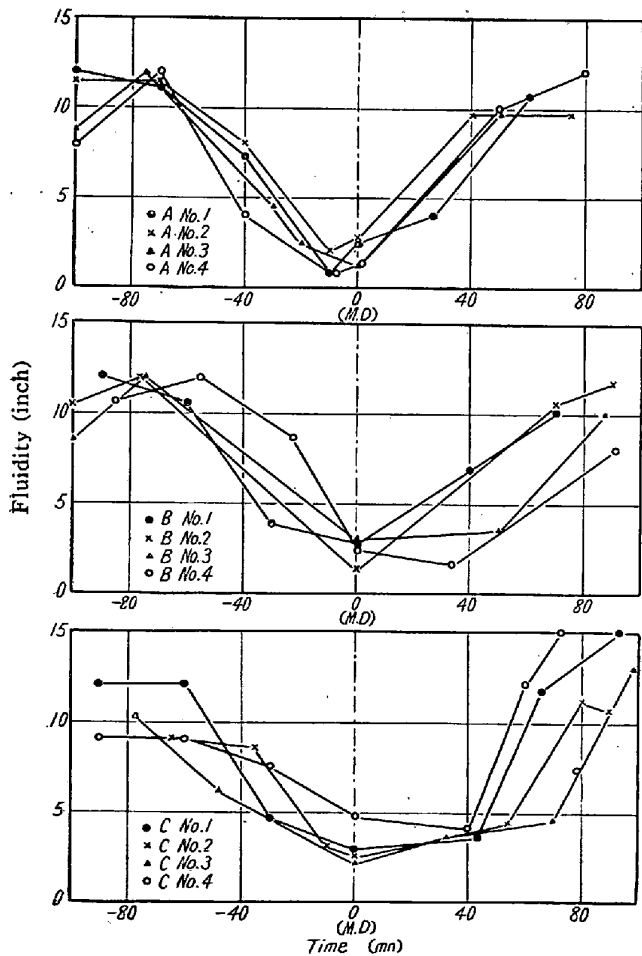


Fig. 7. Change of fluidity of slag in process.

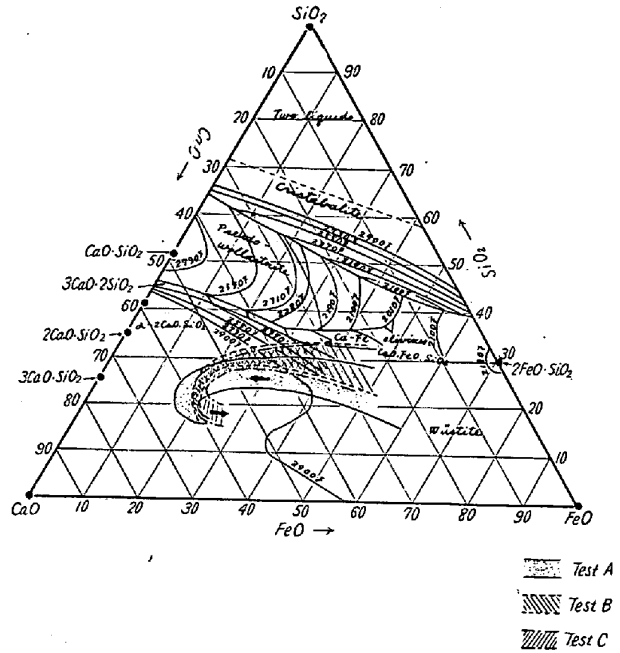


Fig. 8. Change of slag composition in process.

と熔解初期の slag は大部分酸化鉄からなっているから Fig. 8 に示すごとく Wüstite の領域に近いところに存在するわけであり、この slag の酸化鉄の activity は純粹の酸化鉄に近く slag 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できる。熔解がすすむにつれて slag 組成は高融点の silicate Ca_2SiO_4 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 をふくんでおり一般に

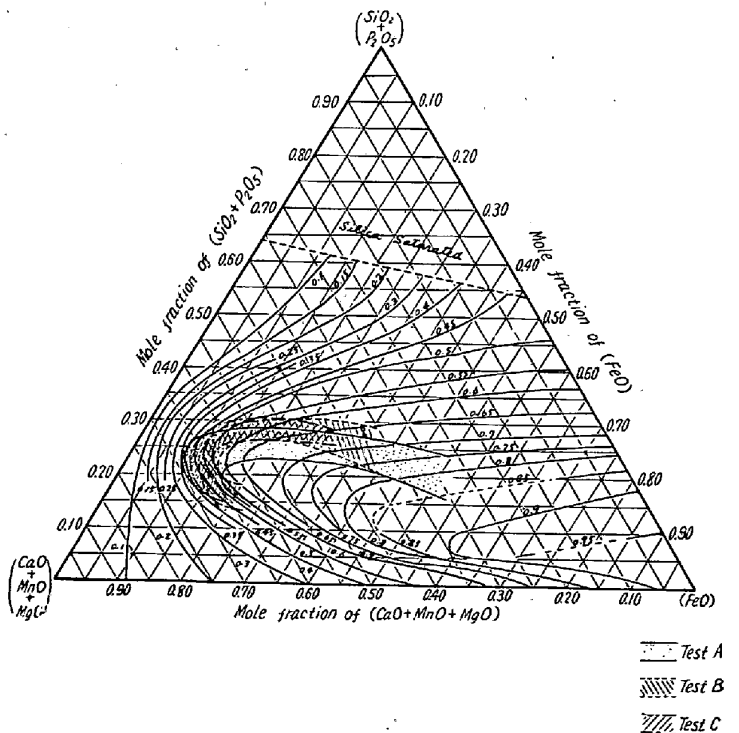


Fig. 9. Change of FeO activity in process.

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。つぎに精錬がおわりにすすむにつれて酸化鉄の高い方へするど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。

熔解 A, B, C では slag 成分にさして変化はみとめられないが石灰 6 t 装入の試験 A では稍々 CaO が多く SiO₂ が少ない方にかたむいている。

7. 精錬中の FeO の activity の変化

Slag 成分を CaO+MgO+MnO, FeO, SiO₂+P₂O₅ の molefraction にわけ Turkdogan & Pearson⁹⁾ の作成した FeO の等活量線図にあてはめて精錬中の FeO の activity の変化を検討した。Fig. 9 に示すごとく試験 A, B, C による変化はみとめられないが熔解期の FeO の activity は 0.8 前後で高く熔落前後で 0.6 になり精錬中は丁度 activity の曲析箇所に相当し、時間による変化はみとめられない。したがって熔解期の FeO の高い slag を有効に利用すべきである。

V. 結果の考察

以上の試験結果より装入石灰を増加した方が熔落前に急速に塩基度が上昇し、(S)/S₀ が高くなりしたがって脱硫速度も早く、また、最高脱硫速度に達する時期も早くなり、脱硫に関して、より効果的な操業をおこない得ることが判明した。たゞ多量の装入石灰を使用すると熔落前に一時に石灰が浮上するために slag が極度に粘くなる。これは Fig. 8 にも示すごとく熔落前後になると slag の melting pt. が高くなり固体の silicate Ca₂-SiO₄ が析出するのにも相当するわけここで螢石などの fluxing agent を加えなければならない。たゞ螢石投入の時期ならびに量をあやまると石灰と螢石の投入を交互に繰返へさなければならないことになるので充分注意する必要がある。したがって装入石灰を多くする場合は熔落前の熔鋼温度を高くもつていき石灰の浮き上るのを十分に待ち、その上で螢石で適度に slag をさばくのがよい。たゞここで問題になるのは装入石灰量を増すとどうしても使用全石灰量が増すことで、したがって差物前塩基度が高くなり、Table 1 のごとく (S)/S₀、-ds/

Table 1. Comparison of results A, B and C.

	Test mark	1.5 h before melt-down	1.0 h before melt-down	0.5 h before melt-down	Melt-down	After ore (after O ₂) addition	Before Mn addition
$\underline{s} \%$	A	0.058	0.058	0.060	0.054	0.031	0.027
	B	0.061	0.066	0.061	0.059	0.041	0.033
	C	0.054	0.056	0.054	0.042	0.034	0.033
(s) %	A	0.142	0.097	0.146	0.164	0.292	0.278
	B	0.111	0.087	0.095	0.124	0.247	0.290
	C	0.090	0.166	0.160	0.180	0.264	0.256
(s)/ \underline{s}	A	2.50	1.72	2.94	3.17	9.53	10.50
	B	1.87	1.29	1.54	2.07	6.64	9.21
	C	1.62	2.85	3.01	3.60	7.06	8.50
$-\frac{ds}{dt}$	A	—	—	—	0.00045	0.00022	—
	B	—	—	—	0.00013	0.00048	—
	C	—	—	—	0.00016	0.00033	—
CaO/SiO ₂	A	0.97	1.45	1.58	2.83	3.29	3.81
	B	1.08	1.15	1.30	1.70	2.72	3.44
	C	1.00	1.36	1.64	1.88	2.90	2.91
Excess base	A	-0.048	-0.059	0.075	0.277	0.314	0.366
	B	-0.075	-0.048	0.048	0.082	0.267	0.337
	C	-0.075	-0.033	0.077	0.117	0.289	0.283
(FeO)t mole fr.	A	0.351	0.240	0.141	0.125	0.154	0.207
	B	0.291	0.179	0.133	0.113	0.141	0.189
	C	0.197	0.141	0.112	0.117	0.146	0.193
Slag thickness	A	—	—	—	145	—	135
	B	—	—	—	115	—	132
	C	—	—	—	160	—	190

dt は高くなるが slag 中の FeO が増加し、熔鋼中の酸素含有量が増加し、造塊時にパイプが発生しやすくなる。したがって装入石灰量を増して精錬中には塩基度を下げたためになるべく石灰の使用をさけるべきであるがその他につきの点にも充分注意すべきであると考え。

1. 熔落前の酸化鉄含有量の多い slag を有効に利用するためにはなるべく熔落前には slag off をおこなわず沸騰脱硫等に有効に利用する。

2. 塩基度は熔落後 slag の酸化鉄含量が高くならない間に急速に高める。

3. 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。したがってできるだけ、沸騰を盛んにし、沸騰のさかんな間に急速に塩基度を高めるようにする。

4. 温度の問題は平炉の温度範囲内では 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。

VI. 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おこなうことが問題になるので装入石灰量を交えて試験熔解をおこない脱硫速度、脱硫の時期等から考察を加え、なるべく装入石灰を多くした方が熔落前後に塩基度が高まり急速に脱硫し得ることが判明した。たゞ出鋼時の塩基度が高くなる心配があるので精錬中になるべく石灰を使用せず slag 中の酸化鉄 C—O 沸騰などを有効に脱硫に利用すべきである。

(昭. 33—5 月寄稿)

文 献

- 1) 藤井毅彦: 鉄と鋼, 43 (1957) 373
- 2) Bishop, Lander, Grant & Chipman: Journal of Metals 8 (1956) 862
- 3) Grant & Chipman: Trans. A.I.M.E. 167 (1946) 134~154
- 4) A.I.M.E Basic Open Hearth Steelmaking.
- 5) Turkdogan & Pearson: Journal of Iron and Steel Institute (1953) March, 217

Bar test の際 bar に附着凝固した熔鋼の分析による 垂直方向偏析進行過程の観察*

大型鋼塊の凝固および偏析に関する研究— (II)

守川平四郎**・小野寺真作***・荒木田 豊***

OBSERVATIONS ON THE VERTICAL SEGREGATION PROCEEDING IN MELT BY ANALYSING THE METAL ADHERED TO THE BARS DURING BAR-TEST

Studies on the solidification and segregation of larger steel ingots— (II)

Heishiro Morikawa Shinsaku Onodera and Yutaka Arakida

Synopsis:

As stated in the 1st Report (Tetsu-to-Hagané 1958 No. 1, p. 9~14), bars used for bar-test of measuring axial solidification rate of large steel ingots became thick due to the adhesion of solidified metal. Cutting the adhered metal layer-by-layer from their surface, it was found that certain layer of this metal, that was 1.5~2.5 mm deep after removing surface oxidized zone, nearly coincided with the melt of the depth at which the bar had been stopped for marking for a few seconds. By taking samples from this specific layer at every 400~600 mm, the vertical segregation proceeding in the melt of the ingot core was qualitatively caught (Fig. 5, 6 & 7).

* 昭和 31 年 10 月本会講演大会(広島)にて発表

** 日本製鋼所室蘭製作所製鋼部製鋼課長

*** 同 研究部