

Fig. 3. Relation between ΣS and gaseous S in oxygen converter.

目の吹錬がとくにガス化 S の割合が小さかつた。これは試験操業が間歇的で作業休止中はガスバーナーで加熱するため、 SO_2 が炉内に残留する鋼滓あるいは耐火物中に吸収され、装入 S がふえる場合のあること、および熔滓中の (S%) がある限度をこして始めて S のガス中への逸出が始まると考えて説明することができた。

IV. 結 言

(1) 純酸素転炉鋼浴中における $\Delta[O]$ は $C > 0.20\%$ において 0.011% , $C 0.04\%$ において零となり、平炉鋼浴中における $\Delta[O]$ 0.020% より少ない。したがって比較的脱 C 速度もおそく、flame の判定も容易な $[C] < 0.20\%$ 鋼では、Catch carbon 法によつて、平炉鋼より介在物の少ない清浄な鋼を製造しうる可能性がある。

(2) 純酸素転炉による見掛の精錬中の脱 S 率は 50% をこえ、平炉法におけるより格段によいが、鋼滓と鋼浴間の S の分配はむしろ平炉法よりも低い。たゞ平炉では燃焼ガス中より装入全 S の 20~30% におよぶ S を吸収するに対し、純酸素転炉では全装入 S の少くも 30~40% 場合によつては 50% におよぶ S を熔融相からガス相中に追出しているためである。もちろん平炉におけると同様に精錬中排滓すればさらに S を下げることが可能で、70% という見掛上の脱 S 率を得たものもあつた。

(69) 上吹転炉における脱磷平衡に関する一考察

(Schenck の平衡式および Herasymenko の方法の適用)

A Study on the Dephosphorization Equilibrium in Oxygen Converters

(Application of Schenck's equilibrium formula and Herasymenko's ionic method)

E. Homma, et alii.

富士製鉄, 室蘭製鉄所研究所

前田元三・工 田島喜久雄・工〇本間悦郎

I. 緒 言

著者等はさきに当所の 3 t 上吹試験転炉の主として吹製終了時の試料について Chipman の提示している平衡式を基に脱磷平衡の解析をおこなつたが引き続き Schenck の平衡式および Herasymenko の提示しているイオン説による方法により脱磷平衡の解析をおこなつた。

II. Schenck の平衡式の適用

Schenck & Rieβ¹⁾ の提示している脱磷反応の平衡恒数

$$K_p^{IV} = \frac{[\Sigma P](FeO)^5(CaO)^4}{(\Sigma P_2O_5)} \cdot 10^{0.060(\Sigma P_2O_5)}$$

を著者等のえた資料より算出し $\log K_p^{IV}$ と絶対温度の逆数 ($1/T$) との関係を示すと Fig. 1 のごとくである。

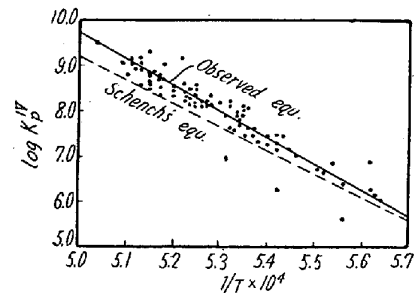


Fig. 1. Relation between $\log K_p^{IV}$ and $1/T$.

両者の相関係数は $r^{**} = -0.959$ であり非常によい直線性を示しているが実測値は Schenck の平衡式の上方に位置しており Schenck の平衡をもとに考えれば脱磷反応はまだ平衡に達しておらずさらに進行し得ることがいえる。Schenck の平衡式は数多くの平炉のデータより求めた実験式である故 Fig. 1 の結果は少くともわれわれの試験転炉の吹製終了時における脱磷反応は平炉に比較して幾分平衡よりずれていることを示すものと考えられる。

次に脱磷恒数 K_p^{IV} の (ΣP_2O_5) の補正項を取りのぞいた恒数, すなわち $K_p^{IV'} = \frac{[\Sigma P](FeO)^5(CaO)^4}{(\Sigma P_2O_5)}$ と $1/T$ との関係を検討すると Fig. 2 のごとくであり相関係数は $r^{**} = -0.963$ で Fig. 1 の関係よりもさらに直線性がよく、またこの補正項のなす $K_p^{IV'}$ の方が後の計

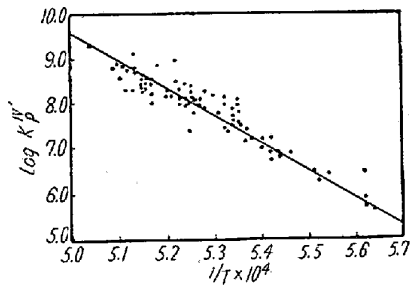


Fig. 2. Relation between $\log K_p^{IV'}$ and $1/T$.

算が簡単となるためもありわれわれは Fig. 2 の実測値の回帰直線の式

$$\log K_p^{IV'} = -\frac{61140}{T} + 40.13 \quad \dots\dots\dots (1)$$

を実験式とし以後の解析を進めた。

III. $\log \frac{(\sum P_2O_5)}{[\sum P]}$ と (FeO) との関係

鋼浴、鋼滓間の磷の分配比 $\log \frac{(\sum P_2O_5)}{[\sum P]}$ は次のごとく表わされる、

$$\log \frac{(\sum P_2O_5)}{[\sum P]} = \log \frac{1}{K_p^{IV'}} + 5 \log (FeO) + 4 \log (CaO) \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式に (1) 式を代入すると

$$\log \frac{(\sum P_2O_5)}{[\sum P]} = \frac{61140}{T} - 40.13 + 5 \log (FeO) + 4 \log (CaO) \quad \dots\dots\dots (3)$$

一方 (FeO) および (CaO) の実測値についてみると両者の関係は直線的であり各温度範囲別に次の関係式がえられた。

$$1550 \sim 1600^\circ C: (CaO) = -1.46(FeO) + 34.30 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$1601 \sim 1650^\circ C: (CaO) = -1.49(FeO) + 34.86 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$1651 \sim 1700^\circ C: (CaO) = -1.68(FeO) + 41.42 \quad \dots\dots\dots (6)$$

(4)~(6) 式をそれぞれ (3) 式に代入し 1575°C, 1625°C および 1675°C における $\log \frac{(\sum P_2O_5)}{[\sum P]}$ と (FeO)

との関係をそれぞれ算出すると Fig. 3 に示すような関係曲線がえられる。すなわち鋼滓中の (FeO) の増加にともない磷の分配比は増大してゆくが (FeO) 13~15% T.Fe にして約 25~30% 付近に極大点を生じそれ以上 (FeO) が増加すると分配比は却つて次第に低下してゆく。Fig. 3 に実測値をプロットして示すが上記の傾向が

かなりよく見受けられる。

以上の結果は上吹転炉においては後吹き期間中に鋼滓の T.Fe% が上昇するにもかかわらず脱磷反応があまり進行しない現象とよく一致している。

IV. Herasymenko

の方法の適用

最近、鋼浴鋼滓間の反応の解析にイオン説が用いられてきているが脱磷反応にこれを適用したのが Herasymenko & Speight²⁾, Temkin³⁾ および Flood & Grjotheim⁴⁾ などである。

著者等は実測値に Herasymenko の方法を用い脱磷平衡の検討を試みた。

Herasymenko は脱磷反応の平衡比

$$k_o^P = \frac{(PO_4''')}{[P][O]^{5/2}(O'')^{3/2}}$$

$$\text{および } k_{Fe}^P = \frac{(PO_4''')}{[P](Fe^{++})^{5/2}(O'')^{1/4}}$$

は Ca^{++} のみに関係することを見出しており、 $\log k_o^P$ および $\log k_{Fe}^P$ はそれぞれ Ca^{++} と直線的関係にあることを報告している。実測値より $\log k_o^P$ および k_{Fe}^P を算出し Ca^{++} との関係を検討したところ、 $\log k_o^P$ と Ca^{++} との間の単相関係数は $r^{**} = +0.729$ となり高度に有意であるが実測点はかなりばらついている。一方 $\log k_{Fe}^P$ と Ca^{++} との間の相関は $r^{**} = +0.901$ であり Fig. 4 に示すようにばらつきも少く両者は直線的関係にある。

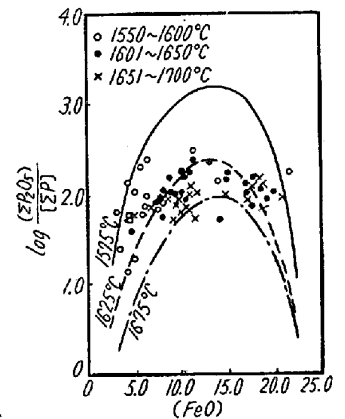


Fig. 3. Effect of (FeO) on $\log \frac{(\sum P_2O_5)}{[\sum P]}$ at 1575, 1625 and 1675°C.

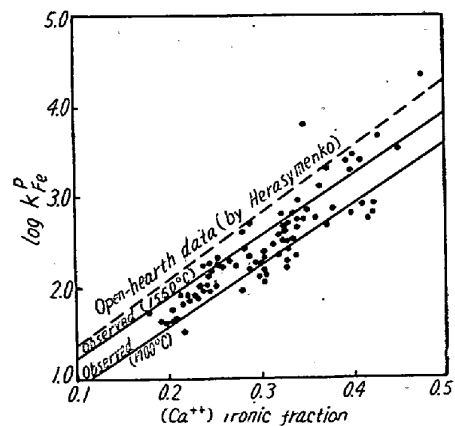


Fig. 4. Dependence of k_{Fe}^P on content of Ca^{++} ions.

次に $\log k_{Fe}^P$ におよぼす温度の影響であるが、 $\log k_{Fe}^P$ と $1/T$ との間の関係を検討したところばらつきは比較的大きいが、単相関係数は $r^{**} = +0.531$ であり高度に有意であつた。そこで $\log k_{Fe}^P(z)$ と $Ca^{++(x)}$ および $1/T^{(y)}$ の間の重相関係数 ($r_{z,xy}^{**} = 0.917$) を求め Ca^{++} および $1/T$ より $\log k_{Fe}^P$ の値を推定する回帰平面の式を次のごとく算出した。

$$\log k_{Fe}^P = 6.72(Ca^{++}) + \frac{7210}{T} - 3.41 \quad \dots (7)$$

(7) 式より算出した 1550°C および 1700°C における $\log k_{Fe}^P$ と Ca^{++} との関係直線を Fig. 4 中に実線で示す。同図に Herasymenko が平炉のデータより算出した $\log k_{Fe}^P$ と Ca^{++} との関係直線を併せ示すがわれわれの得た直線と比較すると傾斜はほぼ同一であるが幾分上方に位置している。

このことは脱磷反応は平炉におけるよりも平衡からはなれていることを示すものであり、Schenck の平衡式を基に検討した結果と一致している。

V. 結 言

3 t 上吹試験転炉の主として最終鋼滓について Schenck の平衡式および Herasymenko の方法を適用して脱磷平衡の解析をおこない次の諸結果をえた。

(1) 実測値の $\log K_p^{IV}$ と $1/T$ との間の直線性は良好であるが、Schenck の平衡式より上方に位置しており平炉と比較して脱磷反応は平衡より離れている。

(2) Schenck の脱磷恒数を幾分簡略化して $K_p^{IV} = \frac{(\Sigma P)(FeO)^5(CaO)^4}{(\Sigma P_2O_5)}$ とし $\log K_p^{IV}$ と $1/T$ との関係式を求めると次のごとくなる。

$$\log K_p^{IV} = -\frac{61140}{T} + 40.13$$

上式を実験式として磷の分配比 ($\log (\Sigma P_2O_5)/[\Sigma P]$) と (FeO) または T.Fe% との関係算出した。

(3) Herasymenko の方法を用いて検討したところ $\log k_{Fe}^P$ と Ca^{++} とは直線関係にありこれに温度の影響を加味して次の実験式をえた。

$$\log k_{Fe}^P = 6.72(Ca^{++}) + \frac{7210}{T} - 3.41$$

上述の関係を Herasymenko が平炉のデータより得た関係と比較すると脱磷反応は平炉におけるよりも平衡からはなれているように思われる。

文 献

- 1) H. Schenck & W. Rieß: Archiv f Eisenh. 9 (1935/36) 589

- 2) P. Herasymenko & G. E. Speight: J.I.S.I. 166 (1950) 169
- 3) M. Temkin: Acta Physicochim. 20 (1945) 411
- 4) H. Flood & K. Grijothem: J.I.S.I. 171 (1952) 64

(70) 水冷転炉試験について

(強制冷却による永久炉の研究—IV)

Experimental Operation of the Water Cooling Converter

(Study on a permanent wall type furnace with compulsory cooling—IV)

R. Sato, et alii.

秋田大学鉱山学部

田畑農夫・○佐藤良蔵・瀬谷 修

I. 緒 言

既報 (鉄と鋼 43~3 (1957) p. 377) で報告者は強制冷却法の転炉への応用に関する試験をおこない、水冷羽口を設置することにより、羽口の維持および同部に永久耐火壁を形成させることを確認した要旨を報告した。

そこで酸素製鋼様式の発展に合せて本型式転炉の実用性拡大のため、吹精操作およびその状況等の詳細を求めべく、前記の結果にもとづいて水冷熔銑炉一同転炉の組合せによる熔解、各種の吹精試験をおこない、熔解方法に対する耐火材の永久炉壁化の関係、水冷方法と使用耐火物の性質との関連性、あるいは吹精過程に与える影響などを調査した。

II. 試験炉および供試材料

水冷熔銑炉 (内径: 260 mm) および水冷転炉は前報に示したもので、耐火壁は継続使用した。転炉は側壁の水冷ポートおよび水套を引出し、この部の裏張耐火壁の厚さをそれぞれ 20 mm まで減じた。使用耐火物は S 社製のクロムマグネシヤ質耐火物のみ限定し、羽口水準面から吹精終了後試料を取り、侵蝕熔損状況ならびに残存耐火壁を詳細に調査した。炉形変化に関する主要因子中吹精時間、装入熔銑の成分およびその温度、造滓剤添加等を取上げ、一方水量=水温関係から転炉々壁の侵蝕熔損機構を追究した。吹精用酸素は市販品でボムベから直接導入する。熔銑は熔銑炉で吹精鋼を再熔解したもので、必要に応じ Fe-Mn, Fe-Si 等を添加した。また含クロム銑の場合は高炭素フェロクロム添加で、所要クロム含有率を 1% とした。造滓剤には石灰石を使用した。以上のように転炉吹精条件上不利なものを選択し、こ