

1300°C で脱砒状況を調べた結果を Fig. 6 に示す。この結果によれば、ズングン鉱石中の砒素は、各化合物の共存状態において、褐鉄鉱中の砒素とほぼ同一挙動を示した。

VI. 結 言

予備処理過程における褐鉄鉱含有砒素の脱砒におよぼす配合鉱石中脈石成分の影響を基礎的に調べた結果、つぎの結論を得た。

(1) 脱砒に対して酸性化合物 (SiO_2 , TiO_2) の有害度は小である。ことに SiO_2 は高温 (1300°C) では有害度は小さい。

(2) 脱砒に対して中性化合物 (Al_2O_3) の有害度は小である。

(3) 脱砒に対して塩基性化合物 (CaO , MgO) の有害度は非常に大で、少量の共存も脱砒率を低下する。有害度の程度は MgO は CaO に比較して、多少小さいようである。特に 1300°C 以上では小となる。

以上の事実から、予備処理において砒素を含有する褐鉄鉱の脱砒を行なう際に、石灰、石灰石、平炉滓、ドロマイトなど CaO , CaCO_3 , MgO を含有する添加物を

混合することは悪く、また脈石として CaO , MgO 含有率の高い鉱石の配合は好ましくないと考えられるので、これら CaO , MgO 含有率の高い鉱石を配合する際には、予備焼結試験を行ない、脱砒におよぼす影響を検討した後に使用量を決定しなければならないと考えられる。

(4) ズングン鉱石中の砒素におよぼす酸性、中性、塩基性化合物の影響は、褐鉄鉱の脱砒のそれとほぼ同じである。

終りに、本研究の発表を許可された富士製鉄室蘭製鉄所長佐山勲一氏、副所長村田巖氏ならびに御指導御鞭達を賜った研究所長森永孝三氏、本社技術開発部前田元三氏、同久田清明氏、研究員太田満喜雄氏、副研究員池野輝夫氏に深謝するとともに、本稿の御校閲を賜わった東北大学教授三本木貢治博士および東京大学名誉教授宗宮尚行博士に深謝致します。(昭和 34 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 佐藤 進: 鉄と鋼, 45 (1959) 8, 783
- 2) 佐藤 進: " " 10, 1137
- 3) 田口敏夫: 鉄と鋼, 39 (1953) 9, p. 360

固体石灰による熔鉄の脱硫速度におよぼす諸因子の影響*

八木貞之助**・小野 陽一***

Effects of Various Factors on the Rate of Desulfurization of Molten Pig Iron with Solid Lime.

Teinosuke Yagi and Yōichi Ono

Synopsis:

Effects of various factors on the rate of desulfurization of molten pig iron with solid lime were studied with the following results:

- 1) Desulfurization hardly proceeded in the oxidizing atmosphere consisting of argon and carbon dioxide or carbon monoxide and carbon dioxide.
- 2) The desulfurization reaction of molten Fe-C-S alloy in a neutral or a reducing atmosphere was found to be of the 1st order with respect to the sulfur content of iron at the very beginning of the reaction.
- 3) The rate of desulfurization in the atmosphere of Ar was equal to that in CO. The rate in town gas was 3 times as much as others.
- 4) Contact surface between lime and molten iron has remarkable effects on the rate of desulfurization. To attain effective desulfurization the lime should be finely pulverized and large contact surface relative to the mass of iron should be given.
- 5) The rate of desulfurization increased with increasing temperature. The relationship of

* 昭和 34 年 4 月本会講演会にて発表

** 九州大学工学部教授 *** 九州大学大学院工学研究科

the rate to temperature could be expressed with the so-called Arrhenius' equation.

6) The rate of desulfurization was increased with increasing Si content of iron. In case when iron contained silicon, the reaction was found not to be of the 1st order. The effect of Si content was increased as the reaction proceeds.

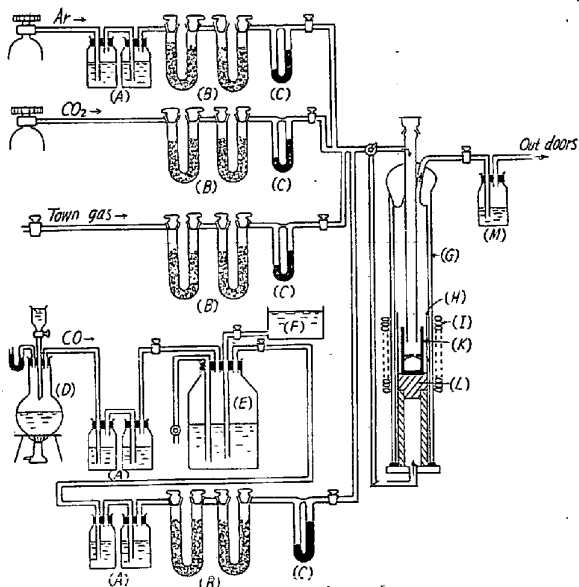
I. 結 言

固体石灰による脱硫法は熔銑の炉外脱流の一方法として最近関係者の関心を集めている。この方法は鉍滓の塩基度を高くするという有効な脱硫を行なうための条件の一つを技術的に可能な限りにおいて最も完全に満すものであり、平衡硫黄含有量は非常に低いことが二、三の研究者^{1)~4)}によつて示されている。しかしこれを実際操業に応用する場合にはできるだけ短時間で所期の脱硫を達成すること、すなわち反応速度の問題が重要になつてくる。そこでわれわれは固体石灰による熔銑の脱硫速度におよぼすつぎの諸因子の影響を調べた。

- 1) 反応室内雰囲気の影響
- 2) 石灰と熔銑との接触面積の影響
- 3) 温度の影響
- 4) 熔銑の Si 含有量の影響

II. 実験方法

坩堝 (内径 26 mm, 深さ 100 mm のマグネシヤ坩堝) に鉄銑を 100~150 g 入れて反応管内にセットする (Fig. 1 参照)。反応管内の空気を Ar で完全に置換してしま



(A) Pyrogallol, (B) Silica gel, (C) Flow-meter
 (D) CO gas producer (HCOOH & H₂SO₄)
 (E) CO gas tank, (F) Water head tank,
 (G) Reaction tube, (H) Molybdenum radiation shield, (I) Induction coil, (K) Crucible
 (L) Crucible support, (M) Water

Fig. 1. Apparatus.

つてから、Ar を流しながら加熱を開始する。雰囲気の影響を調べる実験では試料が熔解して実験温度に達してからその雰囲気ガスに切り換えて反応管内の Ar をそのガスで置換する。他の実験はすべて Ar 雰囲気中で行なわれた。実験温度に達し温度の変動が小さくなつてから、反応管上端のキャップをとつて、外径 4 mm の石英管を熔銑中につきこんで分析試料を吸い取り、ただちに CaO を熔銑重量の 2~3% 添加して脱硫を開始し、以後一定温度に一定時間保持する。分析試料は実験中一定時間おきに 2~3 g ずつ取つて S および C の時間的变化を調べた。なお分析はいずれも燃焼容量法で行なつた。実験温度は温度の影響を調べる実験以外はいずれも 1400°C とし、温度変動は ±15°C であつた。

実験に使用した Fe-C-S 合金は電解鉄に黒鉛電極粉と純硫黄とを配合して熔製した。なお Si の影響を調べる実験では、さらに適量のフェロシリコンを加えた。C 含有量は特にことわらない限りいずれも約 4% とし、S 含有量は大部分の実験で約 0.1% とした。生石灰は黒鉛坩堝で大理石を約 1400°C で 2 h 煨焼してつくり、篩分けした後水分および炭酸ガスの吸収を避けるために使用前まで密閉して貯蔵した。

III. 実験結果

1. 雰囲気の影響

熔銑の固体石灰による脱硫に対して反応室内の雰囲気が非常に大きく影響し、特に酸化性雰囲気が有害であることはどの研究者¹⁾²⁾³⁾⁵⁾も一致して認めている。この点を確かめるために先ず CO と CO₂ 混合ガスおよび Ar と CO₂ 混合ガスのもとで実験した。実験条件および結果を Fig. 2 に示す。この図からわかるように、Ar または CO 単独の雰囲気の下での脱硫速度にはほとんど差はないが、これらに CO₂ がまじると、いずれの場合も脱硫速度は非常に減少して實際上ほとんど脱硫が行なわれないといつた方がよい。これは CO₂ の酸化作用で生じた酸化鉄が脱硫反応を阻害するためである。

Fig. 2 によると CO 雰囲気中と Ar 雰囲気中とは脱硫速度にほとんど差がないが、この点を確かめるためにさらに実験を続けた。なお同時にコークス炉ガスと類似した組成をもつ town gas 中での実験を比較のため

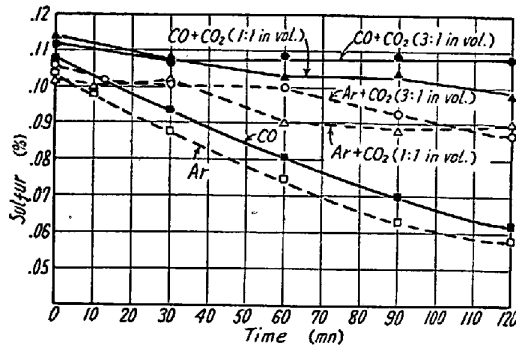


Fig. 2. Influence of oxidizing atmosphere Fe-C-S alloys (4%C, 150 g) were desulfurized with CaO (20~32 mesh, 3 g) at 1400 °C.

行なつた。実験条件および結果を Fig. 3 に示す。この図には脱硫率の時間的変化として表わした。CO 中と Ar 中とでは脱硫速度にほとんど差はないが、town gas 中での脱硫速度は明らかに他の二者の場合より大きい。

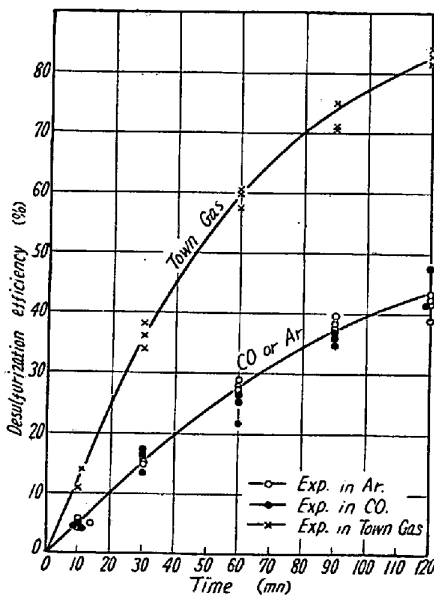


Fig. 3. Influence of atmosphere. Fe-C-S Alloys (4%C, 150g) were desulfurized with CaO (20~32 mesh, 3g).

この関係をさらに明確に掴むために、 $\log [S]_0/[S]$ を時間に対して図示すると、Fig. 4

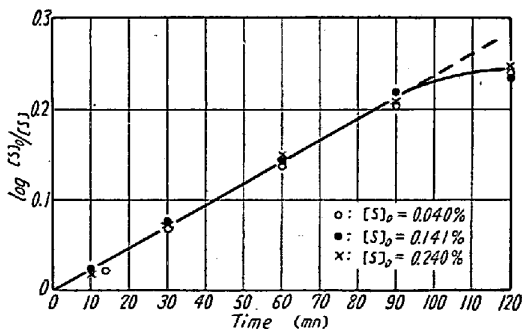


Fig. 4. Relation between $\log [S]_0/[S]$ and reaction time. (Experiment in the atmosphere of argon.)

に示すように反応時間があまり長くない間はほぼ直線関係が成立する。この図は Ar 雰囲気中におけるものであるが、他の二者の場合もまったく同様の関係が成立

する。したがって Fe-C-S 合金の CaO による脱硫反応は反応の初期においては熔銑中の S 含有量に関して近似的に一次反応であるということが出来る。逆反応を無視すると反応速度は次式で表わされる。

$$-dw/dt = -d([S]W/100)/dt = kA[S] \dots (1)$$

ここで、 w は熔銑中の S グラム数、 W は熔銑の重量 (g) $[S]$ は時刻 t における熔銑の S 含有量 (wt%)、 k は反応速度定数 ($g \cdot cm^2 \cdot mn^{-1}$)、 A は熔銑と CaO との接触面積 (cm^2) を表わす。界面反応であるこの反応にとって熔銑と CaO との接触面積 A は重要な因子であるが実際に測定することはできない。しかし石灰の粒度、坩堝の断面積等接触面積を支配する条件が等しければほぼ一定と看做すことができよう。そこで (1) 式を書きかえた (2) 式

$$-d[S]/dt = (100A k/W)[S] \dots (2)$$

$$\text{において、} \quad 100A k/W = k' \dots (3)$$

と置き、 k' をもつてこの場合の見掛の反応速度定数とする。(3) 式を (2) 式に代入して積分すると、

$$\log [S]_0/[S] = k't/2.303 \dots (4)$$

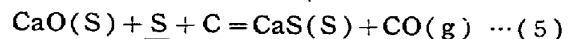
ただし、 $[S]_0$ は熔銑の S 初濃度である。さて Fig. 4 に見るように S 初濃度 0.04~0.3% の広い範囲にわたつて同一雰囲気の場合には一つの直線で表わされることは、少なくとも実際に問題になる S 含有量の範囲では反応の初期においては一次反応で近似できること、および前述の A が一定であるという仮定が正しいことを示している。

$\log [S]_0/[S] - t$ 直線の勾配から (4) 式を用いて k' を求めると Table 1 のようになる。

Table 1. Apparent rate constant k' , 1400°C.

Atmosphere	Ar	CO	Town gas
k' (mn^{-1})	0.0054	0.0050	0.0147

Ar 雰囲気中での速度と CO 雰囲気中でのそれとを比較すると後の方がわずかに小さいが、この実験の精度を考慮に入れば、この結果からは両者の間に差があるとは断言できない。反応が (5) 式にしたがつて起るとすれば、



CO 分圧が低い Ar 雰囲気中における方が反応速度がずつと速いことが予想され、一見この実験結果と矛盾しているように感じられるが、これは CO 気泡の発生機構から説明できる。すなわち CO の発生は良く知られているように坩堝の窪みに存在する気相に端を発するが、そ

の発生速度が気泡源の数、そこへのOの拡散速度などに支配され、雰囲気中のCO分圧は大きな影響をもたない。仮定すれば他の条件が等しければCO雰囲気中でもAr雰囲気中でも脱硫反応速度は等しくなる。

town gas 中での脱硫速度が他の二者にくらべて非常に大きい原因を調べるために、CaOを添加しないでただtown gas中で熔解した。その結果相当な脱硫を示し、 k' は1400°Cで0.0032mn⁻¹であった。これはtown gas自体が脱硫能をもっていることを示している。

2. 石灰と熔銑との接触面積の影響

前節の実験結果を見ると、脱硫速度が意外に小さく、2hの反応時間で脱硫率はArまたはCO雰囲気中で40%程度に過ぎない。これはここで使用した石灰の粒度が大きく(20~32mesh)、石灰と熔銑との接触面積が十分でなかつたためであると思われる。そこで脱硫速度におよぼす石灰と熔銑との接触面積の影響を調べるために、先ず石灰の粒度をいろいろ変えて実験を行なつた。Table 2にその結果を示す。この表から石灰の粒度は明

Table 2. Influence of grain size of lime. Fe-C^{sat}-S alloys (150g) were desulfurized with lime (3g) at 1400°C in the atmosphere of argon.

Grain size of lime, mesh	20~32	80~150	200~
Desulfurization efficiency for 45mn, %	24.8	32.3	45.8

らかに脱硫速度に影響し、石灰添加量は同じでも粒度は小さくして接触面積を大きくすれば反応速度は非常に増大することがわかる。V. Giedroyc & T. E. Dancy⁶⁾の実験によつても示されているようにこの反応は熔銑と石灰との接触面で起る界面反応で、石灰表面が脱硫生成物でおおわれた後の固体内拡散の段階にいたれば反応速度は急激に減じるゆえ、石灰の表面積を大きくすることが脱硫速度を大きくするための一つの重要な手段である。

さて接触面積という点で脱硫速度を大きくする今一つの方法は熔銑量を小さくして相対的に接触面積を大きくすることである。石灰粒度を一定にして熔銑量のみを変化させて行なつた実験の結果をTable 3に示す。この表の第2列の脱硫率および第3列の k' の値からわかるように熔銑量が減少すると脱硫速度はいちじるしく増大する。また第4列に示すように $k' \times W$ は一定となり、反応速度は他の条件が等しければ熔銑量に逆比例する。この関係は前記(3)式から予測することができる。

このように効果的な脱硫を行なうためには石灰粒度を

Table 3. Influence of iron-lime contact surface relative to the mass of iron. Fe-C^{sat}-S alloys were desulfurized with lime (200 mesh under, 3g) at 1400°C in argon.

Weight of iron W, g	Desulfurization efficiency for 45mn, %	k'	$k' \times W$
50	77.5	0.0334	1.67
100	52.6	0.0161	1.61
150	45.8	0.0124	1.86

小さくするとともに、熔銑単位重量あたりの接触面積を大きくすることが是非とも必要で、静止した浴の上になだ添加するだけでは効果的な脱硫は期待できない。回転炉を使用するKalling法⁷⁾やN₂気流にのせて熔銑中に吹きこむIRSID法⁸⁾が成功したのもこの原理を応用したからにはほかならない。

3. 温度の影響

前節までの実験はいずれも1400°Cで行なわれたが、ここで温度の影響を調べるために1300~1600°Cのいろいろな温度で実験した。Table 4にその結果を示す。温度の上昇につれて脱硫速度が非常に増大することがわかる。

Table 4. Influence of temperature. Fe-C-S alloys (100g) were desulfurized with lime (200 mesh under, 3g) in argon.

Temperature °C	Desulfurization efficiency for 45mn, %	k' , mn ⁻¹
1300	30.6	0.0083
1400	43.9	0.0131
1500	62.5	0.0214
1600	73.3	0.0292

Arrheniusによると速度定数と温度の間にはつぎの関係が成立する。

$$k = X \exp(-E_A/RT) \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{または } \log k = -E_A/(4.573T) + \text{const.} \dots\dots\dots (7)$$

ここでXは頻度因子、 E_A は活性化エネルギー、Rは気体定数を表わす。(3)式を(7)式に代入してA/Wを一定と仮定すると、

$$\log k' = -E_A/(4.573T) + \text{const.} \dots\dots\dots (8)$$

そこでTable 4から $\log k'$ を求め絶対温度の逆数に対して図示すると、Fig. 5に示すように直線が得られ、この場合もArrheniusの式が成立することがわかる。

4. 熔銑のSi含有量の影響

本実験において今までFe-C-S合金のみを対象としてきたが、熔銑中のSiが脱硫速度に大きな影響をもちその含有量の増加とともに脱硫速度が増大することが

W. A. Fischer & H. Engelbrecht²⁾ および吉井、島中両氏³⁾の実験によつて認められている。そこで本実験の条件のもとでの Si 含有量の影響の程度を調べるための実験を行なつた。実験結果を Fig. 6 に示す。熔銑の Si 含有量の増加とともに脱硫速度は急激に増加している。

Si 含有量の増加につれて熔銑中の S の活量が増加して脱硫され易くなる。例えば Si 2% の場合 S の活量は Si を含まない場合の 1.35 倍になる。しかし一方実験結果から最初の 15mn 間の平均脱硫速度を求めると、それは約 2 倍になる。したがつて Si による S の活量の増加のみでは説明できない。そこで Si を含む場合反応が

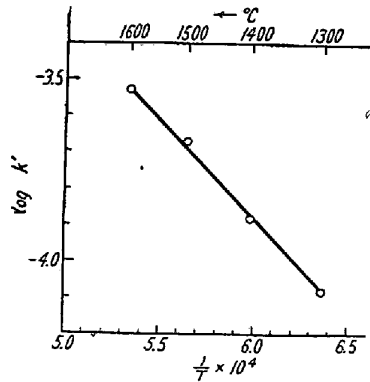


Fig. 5. Influence of temperature on log k'.

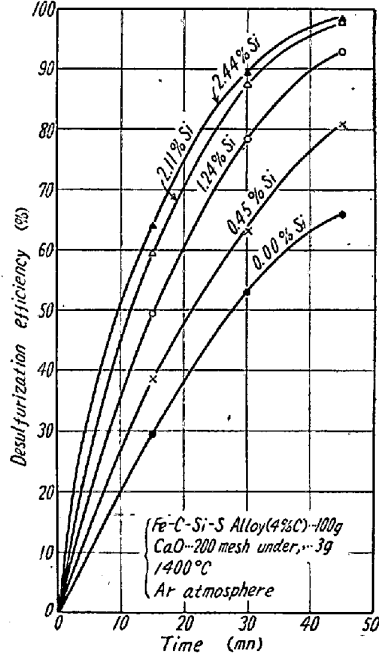
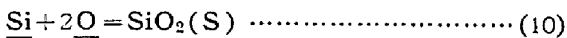
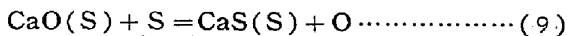


Fig. 6. Influence of Si content of iron.



(10) 式で表わされる Si による脱酸はいわゆる volume zone reaction で C による脱酸にくらべて速いに違いない。このように Si 含有量の増加による脱硫速度の増大の原因には Si による S の活量の増加とともに Si の強力な還元作用が関与し、しかも前者より後者の影響が大であると考えられる。

つぎに $\log [S]_0/[S]$ を時間に対して図示すると、Fig. 7 に示すように直線にはならない。これは Si を含む場合は一次反応では近似できないで、Fe-C-S 合金の場合とは反応機構が異なることを暗示している。Fig. 7 の曲線を一定時間で切断して Si 含有量に対して図示すると Fig. 8 のような直線群が得られる。この直線群を

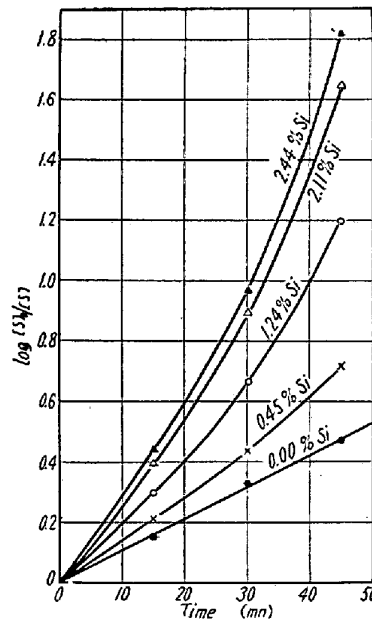


Fig. 7. Analysis of the effects of Si content of iron.

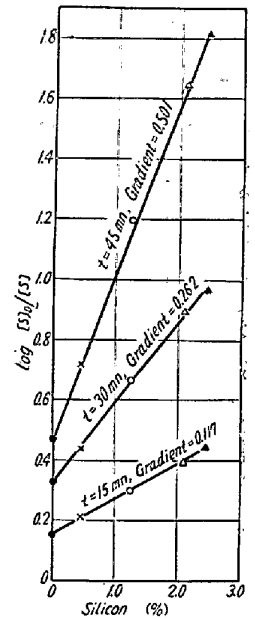


Fig. 8. Analysis of the effects of Si content of iron.

Si 含有量および時間の関数として表わすと次式のようなになる。

$$\log [S]_0/[S] = 0.0105t + (0.008t - 8.4 \times 10^{-5} t^2 + 3.3 \times 10^{-6} t^3) [\% \text{Si}] \dots\dots\dots (11)$$

(11) 式を微分すると反応速度は次式で表わされる。

$$-d[S]/dt = k''[S] \dots\dots\dots (12)$$

ただし $k'' = 0.024 + (0.018 - 3.86 \times 10^{-4}t + 2.28 \times 10^{-5}t^2) [\% \text{Si}]$ k'' は時間を含んでいるので速度定数ではないが、これから反応速度は Si 含有量の増加とともに直線的に増大し、しかもその影響が反応時間の経過とともに大きくなるのがわかる。

IV. 総 括

固体石灰による熔銑の脱硫速度におよぼす諸因子の影響について研究してつぎの結果を得た。

1) Ar と CO₂ または CO と CO₂ 混合ガスのごとき酸化性雰囲気のもとでは脱硫の進行は非常に阻害される。

2) CO または Ar 雰囲気のもとでの Fe-C-S 合金の脱硫反応は反応の初期には熔銑の S 含有量に関して近似的に一次反応である。

3) CO 中と Ar 中とでは脱硫速度に差はないが、town gas 中での脱硫速度は前者の場合の約 3 倍である。

4) 石灰と熔銑との接触面積は脱硫速度に非常に大きな影響をもち、石灰の粒度を小さくすることおよび熔銑

単位重量あたりの接触面積を大きくすることが効果的な脱硫を行なうためには是非必要である。

5) 脱硫速度は温度の上昇とともに増大し、その関係は Arrhenius の式で表わされる。

6) 熔銑の Si 含有量の増加につれて脱硫速度は非常に増大する。Si を含む場合は一次反応ではなく、しかも Si 含有量の影響が反応時間の経過とともに大きくなる。

(昭和 36 年 6 月寄稿)

文 献

1) W. A. Fischer & Th. Cohnen: Arch.

Eisenhüttenwes. 21 (1950) p. 355

2) W. A. Fischer & H. Engelbrecht: Stahl

u Eisen 75 (1955) p. 70

3) W. A. Fischer H. Spitzer: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) p. 535

4) S. Eketorp: Rev. Métall. 52 (1955) p. 718

5) 吉井, 島中: 鉄と鋼 43 (1957) p. 807

6) V. Giedroyc & T. E. Dancy: J. Iron Steel Inst. 169 (1951) p. 353

7) Bo Kalling et ali: Trans. AIME 191 (1951) p. 732

S. Fornander: Trans. AIME 191 (1951) p. 739

8) B. Trentini et ali: J. Metals 9 (1957) p. 1133

Rev. Métall. 53 (1956) p. 388

吹精による熔銑の脱 Cr に関する予備実験*

相馬 胤和**・館

充***・金森 九郎***

Preliminary Experiment on Elimination of Cr from Molten Pig Iron by Bessemerizing.

Tanekazu Sōma, Mitsuru Tate and Kurō Kanamori

Synopsis:

In 1952, a test on the elimination of Cr from molten pig iron was done with a 3 ton testing blast furnace of Yawata Iron & Steel Works. By this test, it was found possible to remove Cr from molten iron in the hearth by bessemerizing it under the condition of low temperature.

In 1954, some fundamental experiments were performed to determine the factors affecting the behavior of Cr during bessemerizing, particularly, the most favorable temperature for Cr-elimination using an 150kW H.F. electric furnace. For this purpose, air or O₂-enriched air was blown into the molten iron bath with various proportions of water to maintain bath temperature nearly at several intended levels and the change of bath composition during the bessemerizing was observed.

The results of this experiments were as follows:

- 1) The lower temperature was favorable for Cr-elimination, the upper limit of which was determined by initial Si-content of the bath. (about 1350° for 0.5% of initial Si).
- 2) The lower initial content of Si was favorable. If initial Si-content was lower, however, it needed to maintain bath temperature lower to prevent decarbonization which always accompanied desiliconization more or less.
- 3) As bessemerizing gas, O₂-enriched air was more efficient than air.
- 4) It was desirable to limit initial content of Mn under 0.8%, as it made difficult to remove Cr.

* 昭和 33 年 10 月本会講演会にて発表, ** 九州工業大学, *** 東京大学生産技術研究所