

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 O<sub>2</sub>-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, O<sub>2</sub>-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

## I. 目 的

1954年7～9月、東大、生産技術研究所に新設された150kW高周波電気炉によつて、熔銑中のCrを酸化除去する実験を行なつた。これは1952年12月八幡製鉄株式会社3トン試験高炉において実施した脱Cr試験で擱んだ $O_2+H_2O$ の同時吹込による一定温度範囲における吹精の可能性を実現すること、そして、これによつてCrの酸化除去に最も都合のよい温度範囲を実験的に確かめようとしたものである。

## II. 方 法

### (1) 装 置

150kW高周波電気炉に100番の黒鉛坩堝をうめこみ、これに銑鉄30kgを装入熔解して、熔銑浴の深さが約200mmとした。これは吹精の効果がその深さ位まではおよぶことを確かめたからである。一方ランスパイプと温度計は、熔銑浴面にたいして垂直に上下できるように、ホルダーに取付け、ホルダーは電気炉の傍に固定した。(Fig. 1参照)

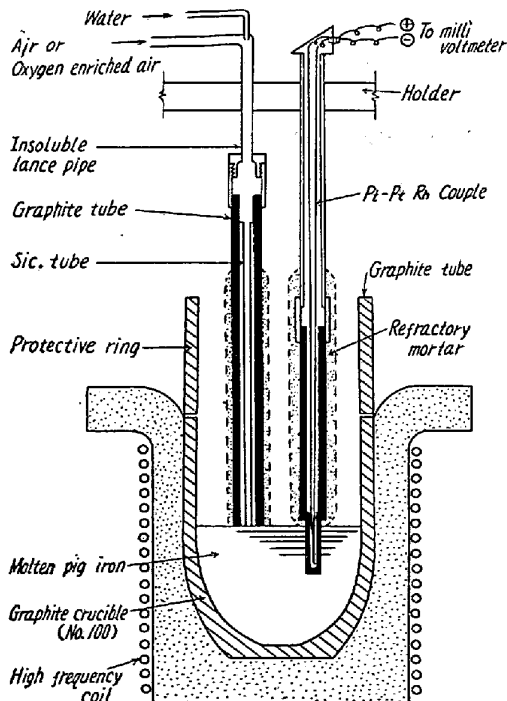


Fig. 1. View of apparatus.

ランスパイプは内部はSiC(内径12mm)、外部は黒鉛電極くり抜き材(外径45mm)を組合せた不溶性パイプを使用し、外面酸化を防ぐために、シャモット・モルタルを塗つて保護した。

温度計はPt-Pt-Rhの熱電対を用い、熔融アルミナ製の保護管に挿入した上、外側に黒鉛製のシースおよび

キャップで保護し、さらに先端部を除いて黒鉛の上にシャモット・モルタルを塗つた。

### (2) 吹精条件

酸化は空気または酸素富加空気により行ない、前者は $1m^3/mn$ 、後者は $O_2$  50%で $0.6m^3/mn$ とした。ランス位置はいずれの場合も吹精開始時に先端が熔銑浴面にあるようにし、吹精中はこの位置を一定に保つようにした。

冷却用の水は噴霧状にして空気または $O_2$  50%・ガスとともに熔銑中に吹込み、その量は熔銑温度により $0\sim 0.6l/mn$ に調節した。

なお温度測定点は熔銑面下80mmである。

### (3) 原料および分析試験

原料銑鉄としては、八幡製鉄3トン高炉において、オモンホン焼結銑を原料として吹製した含Cr銑(Si 0.5～0.7%, Mn 1.4%前後, Cr 1%前後)を使用した。Si%は必要に応じてFe-Siにより調製した。

吹精中の熔銑試料は上方から浴中にシリカチューブ(内径6mm)を挿入し、スポイトにより吸引後、チューブを砕いてとりだした。

### (4) 方法

熔銑の温度、成分を調製した後、ランスからガスを少し吹出しつつ、ホルダーを下げ、ランスが所定の位置に達した後、ガス量を所定流量に調節する。このあとは熔銑温度により適宜水量を調節し、数分間吹精を継続して、carbon-blowがいちじるしくなり始めたときにランスを引上げた後、ガスを止めた。この間1分毎に熔銑試料を採取して、C, Si, Mn, Crの4成分を分析してこれらの時間的変化を調べた。なお吹精中、銑滓化または噴出しにより熔銑重量が変化するので吹精終了後の熔銑重量を測定した。

## III. 結 果

Table 1に温度保定目標、initial Si%, 吹精ガスの種類および流量などを異にする実験回数を示した。

Table 1でわかるように、 $1350^{\circ}C$ 目標、Si 0.5～0.7および1.0%で空気吹精のものの実験回数は、他の場合にくらべ実験回数が多くなつてゐる。これは、はじめにこれらの場合について、水による温度調節のやり方、測温方法の改良などを行なつたためである。したがつて回数の少ない場合に比べて、温度保定その他の点で失敗に終つたものが多い。よつてこれからは実験としての信頼度の高いもの2例のみをとり上げることとした。Table 2に結果の一覧表を示す。

Table 1. Combination of experimental conditions.

Intended temperature °C	1350				1400				1450				
	0.5~0.7		1.0		0.5~0.7		1.0		0.5		1.0		1.5
Initial Si %	air	O <sub>2</sub> 50%	air	O <sub>2</sub> 50%	air	O <sub>2</sub> 50%	air	O <sub>2</sub> 50%	air	O <sub>2</sub> 50%	air	O <sub>2</sub> 50%	air
Number of tests	5	2	6	2	2	0	2	2	5	2	2	2	1
Symbol	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m

## (1) 脱 Cr と温度

Table 2 によれば、平均温度にかんする限り、温度の保定目標は実現されているが、変動範囲は  $\pm 40^\circ\text{C}$  以内であり、かなり大きいので、成功したとはいえない。

したがって、温度の脱 Cr 過程におよぼす影響は傾向的に知り得るにすぎないが、initial Si と酸化条件のほぼ等しいものについてみれば、やはり低温度ほど脱 Cr に有利であることがわかる。これはもちろん、温度の上昇に伴ない、Si, Mn, Cr の O<sub>2</sub> にたいする affinity が減少し、C のそれが增大することによるものであろうが、この間の事情を詳しく調べるため、噴出、その他による熔鉄の減量の少ない Si 1.0% 付近のものについて、各元素の酸化にとられた O<sub>2</sub> の割合を比較してみると、Fig. 2 のようになっている。

すなわち、吹精ガスの種類のいかにかわらず、Si, Mn, Cr の酸化にとられる O<sub>2</sub> は、温度上昇とともに減少し、C のそれは増大する。しかし同時にこの傾向は 1400°C 付近から、きわめて顕著になることがわかる。

一方やはり Si 1.0% 付近のものについて、各元素の脱除速度 (%/mn) と温度の関係を求めると、Fig. 3, 4 のようになる。すなわち、ここでは Cr の酸化速度と C の酸化速度は、温度にたいして、逆の関係を示し、1400°C

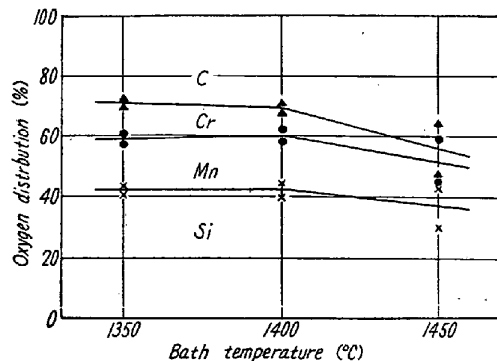


Fig. 2. Relation between oxygen distribution among the 4 elements in the pig iron and bath temperature.

Initial Si content.....1.0%  
Bessemerizing gas .....air

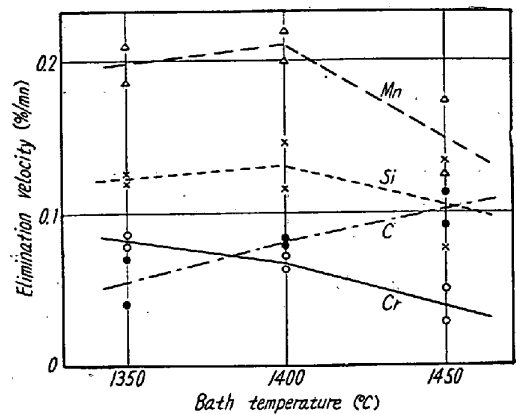


Fig. 3. Relation between elimination velocity of the 4 elements in the pig iron and bath temperature.

Initial Si content.....1.0%  
Bessemerizing gas.....air

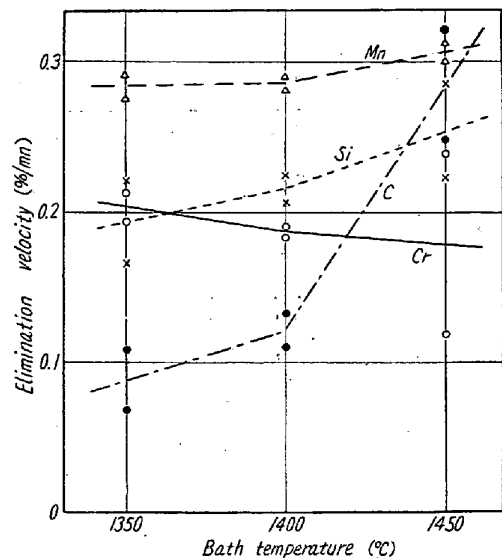


Fig. 4. Relation between elimination velocity of the 4 elements in the pig iron and bath temperature.

Initial Si content.....1.0%  
Bessemerizing gas.....O<sub>2</sub> 50%

付近を境として、Cr の酸化速度が、C の酸化速度よりも小さくなってゆくことが知られる。

Table 2. Results of experiments.

Symbol number	Blowing velocity of bessemerizing gas m <sup>3</sup> /mn		Average blowing velocity of water l/mn	Average bath temperature °C	Bessemerizing time mn s	Weight of pig iron before bessemerizing kg	Pig composition before bessemerizing %			
							C	Si	Mn	Cr
a	1	Air 1.0	0.28	1348	5'40"	30	4.25	0.65	1.53	1.08
	2	Air 1.0	0.12	1348	6'	30	4.20	0.55	1.43	1.09
b	1	O <sub>2</sub> 50% 0.6	0.60	1353	3'	30	4.16	0.76	1.39	1.19
	2	O <sub>2</sub> 50% 0.6	0.63	1362	3'	30	4.16	0.56	1.34	1.14
c	1	Air 1.0	0.10	1347	6'	30	4.15	0.89	1.42	1.10
	2	Air 1.0	0.07	1353	6'	30	4.18	1.06	1.49	1.13
d	1	O <sub>2</sub> 50% 0.6	0.40	1355	4'30"	30	4.14	1.07	1.23	1.18
	2	O <sub>2</sub> 50% 0.6	0.53	1360	4'30"	30	4.14	1.10	1.36	1.11
e	1	Air 1.0	0.11	1413	6'	30	4.33	0.56	1.42	1.18
	2	Air 1.0	0.07	1410	6'	30	4.31	0.59	1.52	1.14
g	1	Air 1.0	0.01	1390	6'	30	4.26	1.07	1.42	1.15
	2	Air 1.0	0.05	1403	6'	30	4.11	1.07	1.41	1.12
h	1	O <sub>2</sub> 50% 0.6	0.38	1397	4'30"	30	4.05	1.00	1.27	1.15
	2	O <sub>2</sub> 50% 0.6	0.51	1411	4'30"	30	4.12	0.95	1.35	1.11
i	1	Air 1.0	0.08	1452	6'	30	4.14	0.66	1.52	1.08
	2	Air 1.0	0.08	1441	6'	30	4.25	0.66	1.40	1.10
j	1	O <sub>2</sub> 50% 0.6	0.48	1442	2'17"	30	4.16	0.58	1.41	1.15
	2	O <sub>2</sub> 50% 0.6	0.48	1447	2'17"	30	4.16	0.58	1.46	1.13
k	1	Air 1.0	0.05	1455	8'	30	4.15	1.01	1.38	1.16
	2	Air 1.0	0.11	1457	6'	30	4.18	1.07	1.38	1.14
l	1	O <sub>2</sub> 50% 0.6	0.43	1454	4'25"	30	4.12	1.02	1.37	1.16
	2	O <sub>2</sub> 50% 0.6	0.48	1461	4'	30	4.07	1.17	1.27	1.15
m	1	Air 1.0	0.04	—	8'	30	4.13	1.55	1.44	1.15

それゆえ、Si, Mn, Cr を 1.0% 程度含む熔銑の脱 Cr には温度を 1400°C 以下とすることが必要といえることができる。

### (2) Initial Si と脱 Cr

Table 1 で温度と酸化条件が等しく、initial Si の異なる二組を比較してみると、いずれの温度、いずれの酸化条件においても、Si の低い方が脱 Cr に有利であることがわかる。一方 Si 0.5% 付近で、空気吹精の場合の各元素の脱除速度の関係を示す Fig. 5 を Fig. 3 と比較してみると、前者において、Si 以外のすべての元素の脱除速度が速いこと、しかも、すでに 1350°C 付近において、C の方が Cr より速く酸化されることが知られる。これは Si % が脱 Cr、脱 C にたいして強力な妨害作用をもつことを示すものであるが、Si の低いときに、いちじるしい脱 C を招くことなしに、Cr を速かに酸化するためには、Si の高いときよりも低い温度を必要とすることを物語っている。

### (3) 酸化条件と脱 Cr

Table 1 において、温度と initial Si % が等しく、吹精ガスの種類の異なる各二組をとつてみると、単位時間当りの O<sub>2</sub> 供給量の多い O<sub>2</sub> 50% ガスの方が酸化速度が速いことは当然であるが、その O<sub>2</sub> 供給速度比から予想される程度をはるかにこえ、しかも、温度の高い時ほどはなはだしい。

この場合、冷却のために吹込まれた水の分解により生成される O<sub>2</sub> も酸化にあずかることは考えられる。しかし鉄の水蒸気との間の平衡にかんする D. W. Murphy などの研究<sup>2)</sup>(Fig. 6 参照)によれば、平衡状態においてさえ、水蒸気の分解は 50% 程度(ただし温度により変化するが)にすぎない。よしんば吹込まれた水が 100% 分解したとしても、Si 1.0% で 1450°C 付近の場合の平均酸化速度化 4.20 という値を説明できない。

したがって、air に比べ O<sub>2</sub> 50% ガスの方が、Cr 酸化にとつて有利であるといえることができる。しかもこれ

Weight of pig iron after bessemerizing kg	Pig composition after bessemerizing				Cr-elimination ratio ( $\Delta\text{Cr}/\text{Cr}$ ) %	Cr-elimination velocity ( $\Delta\text{Cr}/\text{mn}$ ) %/mn	Range of deviation from mean temperature °C	Decarbonization ratio ( $\Delta\text{C}/\text{C}$ ) %
	C	Si	Mn	Cr				
— 15.0	3.11 2.71	tr tr	tr tr	tr 0.08	100 92.7	0.191 0.168	+27 -25 +17 -18	26.8 35.5
14.2 13.5	3.04 2.92	tr tr	0.03 tr	0.11 0.07	90.6 93.9	0.360 0.356	+15 -10 +23 -26	26.9 29.8
23.0 23.0	3.91 3.76	0.15 0.31	0.16 0.38	0.58 0.67	47.3 40.7	0.087 0.077	+30 -19 +27 -13	5.8 10.5
24.1 22.3	3.83 3.66	tr 0.11	tr 0.07	0.23 0.24	80.5 78.4	0.211 0.193	+25 -20 +28 -13	7.5 11.6
10.5 27.5	2.22 2.43	tr tr	0.04 0.04	0.43 0.15	63.5 87.0	0.126 0.167	+27 -18 +18 -25	48.7 43.6
25.0 22.5	3.79 3.62	0.37 0.20	0.22 0.10	0.72 0.74	36.6 33.9	0.071 0.063	+22 -15 +29 -15	11.2 11.9
24.6 22.3	3.56 3.53	tr 0.03	tr 0.05	0.32 0.26	72.4 76.5	0.184 0.189	+13 -14 +21 -18	12.1 14.3
22.5 21.0	2.97 3.11	0.08 0.06	0.08 0.08	0.30 0.24	72.2 78.1	0.130 0.143	+30 -14 +39 -19	28.3 26.8
— —	3.23 3.23	tr tr	0.02 0.08	0.16 0.34	86.1 70.0	0.434 0.345	+8 -14 +14 -17	22.3 22.3
23.0 22.0	3.26 3.64	0.40 0.27	0.36 0.34	0.93 0.84	19.8 26.3	0.030 0.050	+8 -3 +13 -11	21.4 26.8
22.1 22.7	3.04 2.52	0.04 0.04	0.04 0.03	0.41 0.21	62.1 82.0	0.112 0.235	+23 -16 +34 -36	12.9 38.0
22.0	3.92	0.68	0.37	0.86	25.2	0.036	—	5.1

は、Cr の酸化についてだけでなく、C, Si, Mn, Cr のすべてにたいしてそうであることは Fig. 3, 4 を比較すれば明らかである。

#### (4) Mn と脱 Cr

以上は吹精による脱 Cr の結果のみに着目したものであるが、個々の吹精の経過を調べてみると、つぎのような傾向が認められる。

Fig. 7, 8 によると、initial Si が 1.0~1.1% のときは、吹精初期においては、Mn が最も速く、Si はこれよりやや遅く、しかし両者は大体同で速度で低下する。一方 Cr と C は、吹精初期から酸化されるが、その速度は Si, Mn にくらべ遙かに小さく、しかも両者は大体同じ速度で低下する。ところが、吹精中期にいたつて、Si, Mn が 0.8~0.75% 以下に低下すると、Cr 酸化速度は C より大きくなり、Si, Mn のそれに近くなりこれが終りまで続く、ただし、温度の高い場合は Cr とともに C の酸化速度もやや大きくなっている。

一方 Fig. 9, 10 によると、initial Si が 0.5~0.7% の場合は、吹精初期における Si の酸化速度が Cr, C のそれに接近しており、Cr の酸化は、Mn が 0.75~0.8 以下になつてから速くなつており、また終点における C の酸化速度が大きいという傾向を示している。こうした傾向は温度、吹精ガスの種類のいかんにかかわらず認められるから、Cr の酸化速度は各時期における Mn の濃度と関係があるものと考えられる。Fig. 11 はこの関係をしらべたものであるが、initial Si の高低にかかわらず、また温度、吹精ガスのいかんにかかわらず、脱 Cr 速度が、Mn 0.8% 以下で大きくなることが示されている。

## IV. 結 論

以上の結果から見ると、脱 Cr を有利に進めるためにはつぎのような条件が望ましい。

(1) 温度はなるべく低くすること。望ましい温度の

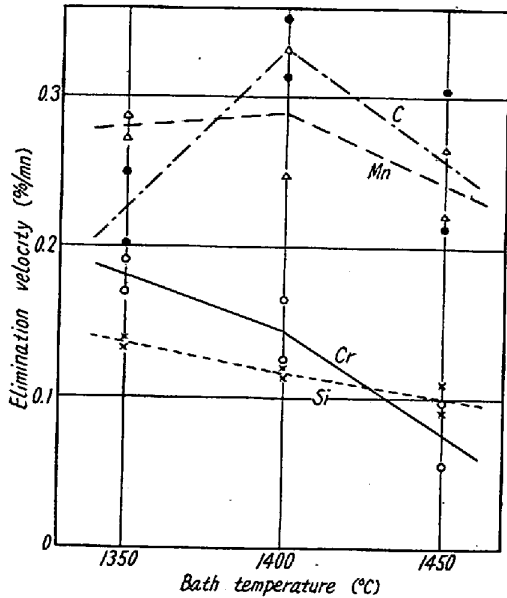


Fig. 5. Relation between elimination velocity of the 4 elements in the pig iron and bath temperature.  
Initial Si content.....0.5%  
Bessemerizing gas..... air

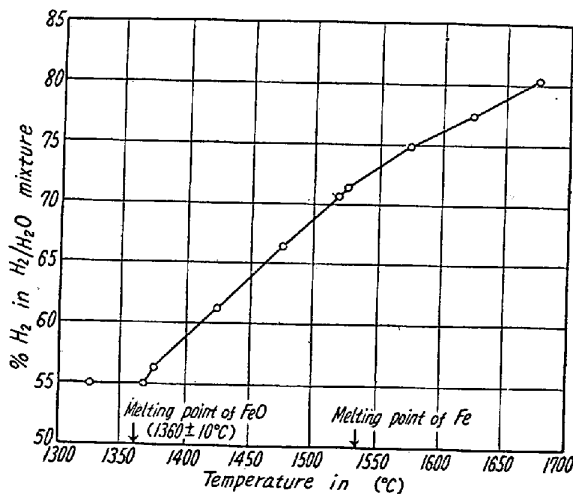


Fig. 6. Equilibrium diagram of the reaction;  
 $FeO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + Fe$  by D. W. Murphy, W.P. Wood and N. E. Joming.

上限は、Si 1% 付近のものについては 1400°C とみられるが、initial Si が低くなれば 1350°C 以下になる。温度にこのような限界があるのは Cr の酸化に伴って起こる脱炭をなるべく少なくする一方、Cr の酸化速度をなるべく速くするためである。この意味で脱 Cr の能率としては、脱 Cr 率/脱炭率をとり、これと脱 Cr 速度とをにらみあわせて必要な条件を定めるべきである。

(2) 吹精ガスとしては空気よりも、O<sub>2</sub> 濃度の高いガスを使用すること。この実験では O<sub>2</sub> 50% のものが空気にくらべて良い成績を示している (C, Si, Mn, Cr

の酸化にとられた O<sub>2</sub> の割合を概算すれば——酸化を受けた重量が正確にわからないので精算は不能である。一前者が30%以上に対して、後者は 20% 台であった)。

この原因が熔銑に吹込まれる気泡の O<sub>2</sub> 濃度が高いことによる反応性の向上によるものか、あるいは水の吹込量が空気の場合にくらべて多く、したがってこれの急激な酸化による攪拌効果によるものかは明瞭でない。したがって O<sub>2</sub> の濃度に限度があるか否かは明らかでないが、濃度の増大に伴ない温度の上昇を制御することが困難になると思われるので、その角度から実験的に決定すべきである。

(3) 熔銑中の Si および Mn の初期濃度を高くしないこと。まず Si については、それが低いほど脱 Cr に有利であることは当然であるが、その限度は前述の脱 Cr 能率、制御可能な、ないし制限の目標とすべき温度によって異なる。したがって、その範囲は 1% 以下

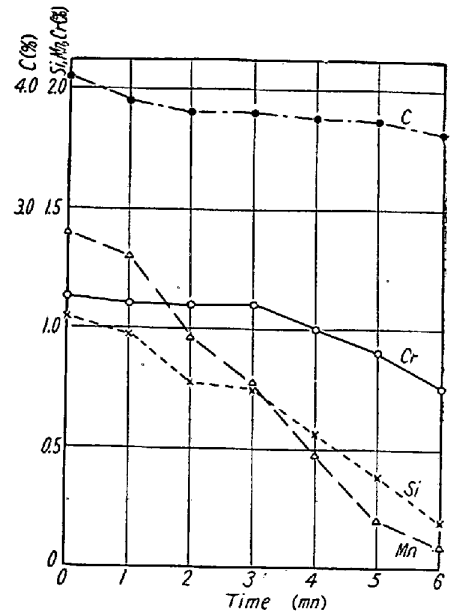


Fig. 7. One of the elimination curves of the 4 elements in pig iron.  
Initial Si contents.....1.0%  
Bessemerizing gas.....air  
Bath temperature.....1400°C

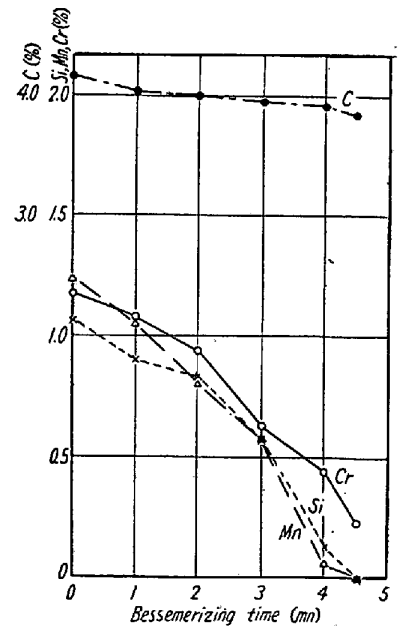


Fig. 8. One of the elimination curves of the 4 elements in pig iron.  
Initial Si content.....1.0%  
Bessemerizing gas...O<sub>2</sub> 50% air  
Bath temperature.....1350°C

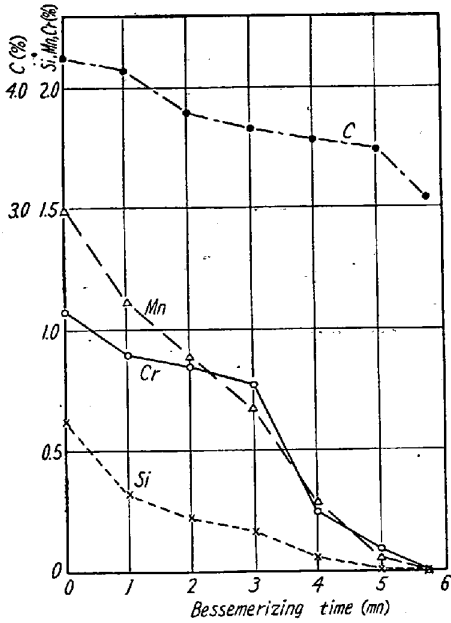


Fig. 9. One of the elimination curves of the 4 elements in pig iron.  
Initial Si content.....0.5%  
Bessemerizing gas.....air  
Bath temperature.....1350°C

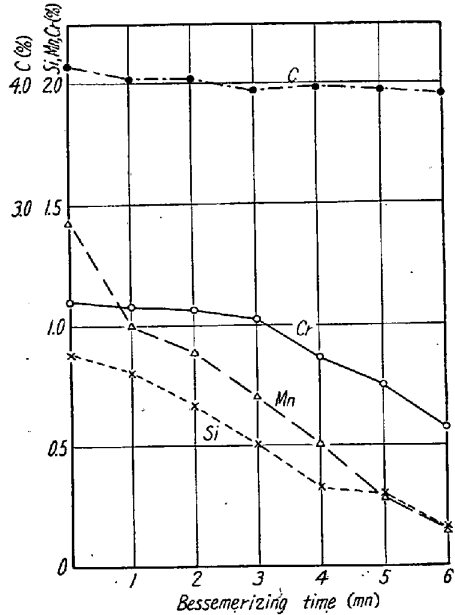


Fig. 10. One of the elimination curves of the 4 elements in pig iron.  
Initial Si content.....1.0  
Bessemerizing gas.....air  
Bath temperature.....1350°C

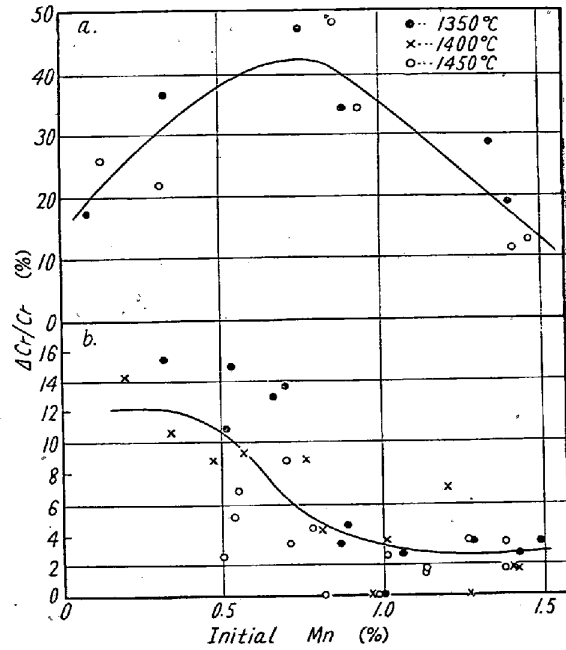


Fig. 11. Relation between initial Mn content and Cr-elimination ratio.  
a: Initial Si 0.5%; bessemerizing gas: O<sub>2</sub> 50% + air  
b: Initial Si 1.0%; Bessemerizing gas: air

で、高炉操業の安定化という角度から決定すべきであらう。つぎに Mn については、この実験では Cr を初期から速かに低下させるためには、0.75~0.8% 以下が望ましいと考えられる。(昭和 34 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) 金森, 他: 高炉湯溜り吹精法に関する研究, 東京大学生産技術研究所報告: 第 4 巻第 4 号(1955) 3 月.
- 2) D. W. Murphy, W. P. Wood & W. E. Goming: Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 19 (1932) p. 1~4