Market, New York, March 4 (1954)
7) I. G. Polovchenko: Stal, No.12, (1957) 1057
8) A. Kohn: "Etude de la Descente des Charges au Haut-Fourneau", UNESCO, RI International Conference Report, No.194 (1957)

上吹転炉における脱燐平衡*

(Schenck および Herasymenko の平衡の適用)

前田 元三**・田島喜久雄**・本間 悦郎**

A Study on the Dephosphorization Equilibrium in an LD Converter.

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

Motozo Maeda, Kikuo Tajima and Eturo Homma

Synopsis:

The authers applied the dephosphorization equilibrium formulas reported by Schenck and Herasymenko to the final slag and metal of the 3-ton experimental LD converter.

The results obtained were as follows.

(1) The observed values of $\log K_P^{IV}$ in the Schenck's formula had a linear relation to 1/t, but they located in the upper region against the Schenck's equilibrium.

(2) Assuming $K_P^{IV'}$ $[\Sigma P](FeO)^5(CaO)^4/(\Sigma P_2O_5)$, the next formula was obtained

$$\log K_P^{IV'} = -61,140/t + 40\cdot 13$$

(3) $\log(\Sigma P_2O_5)/[\Sigma P]$ had a maximum value on the value of 25～30% of (T.Fe).

(4) In the Herasymenko's formula, linear relation was obtained between $\log K_{Fe}^P$ and Ca^{++} and this relation was expressed as follows,

$$\log K_{Fe}^P = 6\cdot 72(Ca^{++}) + 7,210/t - 3\cdot 41$$

This formula had a deviation from the open-hearth formula reported by Herasymenko. This meant that the dephosphorization of an LD converter did not approach closer to the equilibrium than open-hearth furnaces.

I. 緒言

著者らはさきに当所の 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 の提出している平衡式をもとに脱燐平衡の解析を行なつたが[1], 引続き H. Schenck & W. Rieß[2]の平衡式および Herasymenko[3]などの提示しているイオン説による方法により脱燐平衡の解析をおこなつたので, その結果を報告する. なお, 解析に用いた試料数は 82 個である.

II. Schenck の平衡式の適用

H. Schenck および W. Rieß[2] が, 数多くの塩基性平炉のデーターをもとにして算出した脱燐平衡式

$$\log K_P^{IV} = \log\frac{[\Sigma P](FeO)^5(CaO)^4}{(\Sigma P_2O_5)} + 0\cdot 060(\Sigma P_2O_5)$$

$$= -\frac{51,800}{t} + 35\cdot 05 \quad \cdots\cdots (1)$$

は現場のデーターに比較的よく適合するといわれている[4]. 著者らは, さきに Chipman の平衡に使用したとおなじデーター[1] (ただし (ΣFe)(ΣCaO) などが極端に低い. あるいは高い 2, 3 のデーターは計算図表の関係で除く) をもとに, 上記 Schenck の平衡式を用いて脱燐平衡の解析をこころみた.

上式の (FeO) および (CaO) などの遊離成分は Schenck の作成した遊離成分図から求めることは周知であるが, Schenck の作成している図は, (ΣFe) が最高 20% まで, 温度も最高 1627°C までである. しか

* 昭和 33 年 10 月本会講演大会にて発表
** 富士製鉄株式会社室蘭製鉄所

るに，われわれのデーターは，さきの報告[1]に示したように，その2/3近くが (ΣFe) が 20〜35%であり，また温度も1630°C 以上の例が多い．したがつて Schenck の提出している図より外挿で求めるのでは誤差が大きすぎるおそれがあるので，あらたに $(\Sigma MnO)=5\cdot0\%$ の場合の 1627°C，1660°C のおのおのの温度における $(\Sigma Fe)=25\%$, 30%, 35% について Schenck の遊離成分図を作成して平衡恒数を算出した．

$\log K_P^{IV}$ と $1/t$ との関係は Fig. 1 に示すごとくであり，両者の単相関係数は $\gamma^{**}=-0\cdot7052$ であり，高度に有意で点のばらつきが非常にすくない．また同図中に Schenck の平衡式をあわせ示すが，実測値のほとんどが Schenck の平衡値より大きいが，実測値の回帰直線は Schenck の平衡式にほぼ平行である．

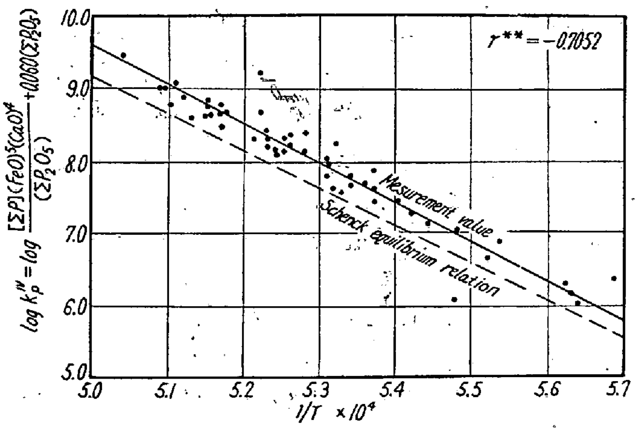


Fig. 1. Relation of $\log K_P^{IV}$ and 1/t—Comparison with the Schenck's equilibrium formula.

Schenck の平衡式が平炉の実績より算出されたものとすると，以上の結果より上吹転炉の最終鋼滓は脱燐平衡の点より考えると，平炉よりさらに平衡よりずれているということがいえよう．

われわれはさらに（1）式の $0\cdot060(\Sigma P_2O_5)$ なる補正項を除いた値，すなわち $\log K_P^{IV'}[\Sigma P](FeO)^5(CaO)^4/(\Sigma P_2O_5)$ と $1/t$ との関係を検討したところ，Fig. 2 に示すごとく両者の単相関係数は $\gamma^{**}=-0\cdot9120$ となり Fig. 1 よりもさらにばらつきが少なく高度に有意となつた．

以上のように，補正項を除いた式を平衡恒数としたほうが実測値のばらつきが少なく，かつ，後の計算の数式的取扱いが便利であるので，こんごはこの平衡恒数によることとし，データーの数を増して 82 個とし，改めて回帰線を求め Fig. 3 および（2）式をえた．

$$\log K_P^{IV'}=\log\frac{[\Sigma P](FeO)^5(CaO)^4}{(\Sigma P_2O_5)}$$

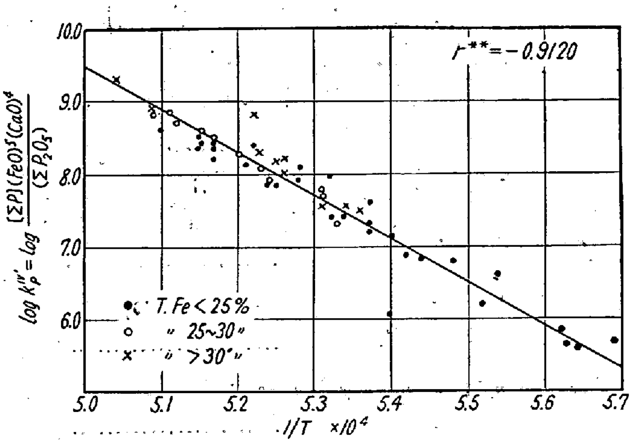


Fig. 2. Relation between $\log K_P^{IV}$ and 1/t.

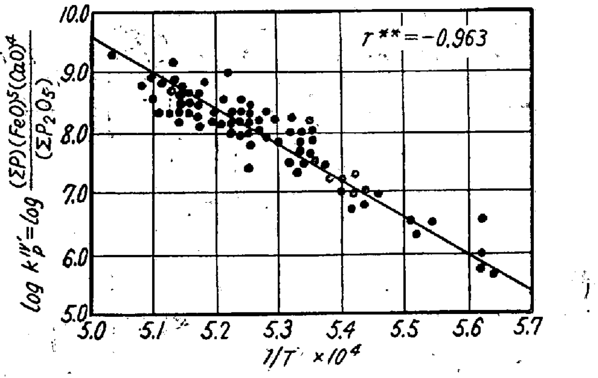


Fig. 3. Relation between $\log K_P^{IV'}$ and 1/t.

$$=-\frac{61,140}{t}+40\cdot13 \quad\cdots\cdots(2)$$

なお，Fig. 2 の各点を (TFe) 別に識別してみたところ，同図にみるように Chipman の平衡式を適用した場合と異なり，(TFe) と平衡値からのずれとの間にはあまり関係がみとめられなかつた．

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

鋼浴，鋼滓間の燐の分配比 $\log(\Sigma P_2O_5)/[\Sigma P]$ はつぎのごとく表わされる．

$$\log\frac{(\Sigma P_2O_5)}{[\Sigma P]}=\log\frac{1}{K_P^{IV'}}+5\log(FeO)+4\log(CaO)\quad\cdots\cdots(3)$$

（2）式を（3）式に代入すると

$$\log\frac{(\Sigma P_2O_5)}{[\Sigma P]}=\frac{61,140}{t}-40\cdot13+5\log(FeO)+4\log(CaO)\quad\cdots(4)$$

一方 (FeO) と (CaO) との関係をみると Fig. 3 のように (FeO) の増加にしたがい (CaO) は直線的に減少してゆく．これは Chipman の平衡を適用したさ

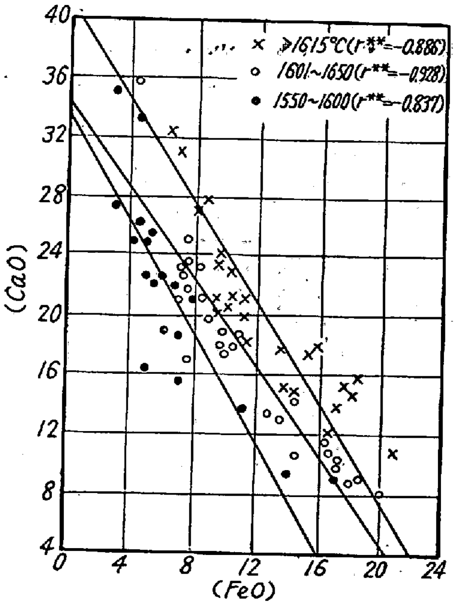
いにのべたように鋼滓中の FeO の稀釈作用のためと Schenck 式の遊離成分の算出法では，ΣFeの増加にともない (CaO) が減少してゆくためと思われる．

Fig. 3 に示すように各点を温度範囲別に識別しおのおのの回帰直線を算出するとつぎの各関係式がえられる．

1,550～1,600°C : (CaO) = −1·46(FeO) +34·30 ························(5)

1,601～1,650°C : (CaO) = −1·49(FeO) +34·86 ························(6)

1,651～1,700°C : (CaO) = −1·68(FeO) +41·42 ························(7)



註) 図中 1550 とあるは 1551 の誤り

Fig. 4. Relation between (CaO) and [FeO].

(5)～(7)式をそれぞれ (4) 式に代入し 1,575°C，1,625°C および 1,675°C における $\log(\Sigma P_2O_5)/[\Sigma P]$ と (FeO) との関係を算出すると Fig. 4 に示すような関係曲線がえられる．すなわち (FeO) の増加にともない燐の分配比は増大してゆくが，(FeO):13～15% 付近 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しだいに低下してゆく．Fig. 5 に実測値をプロットして示すが上記の傾向が可成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燐反応があまり進行しない現象と一致している．

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燐反応にこれを適用したのが Herasymenko & Speight[3]，Temkin[4]および Flood[5]などで

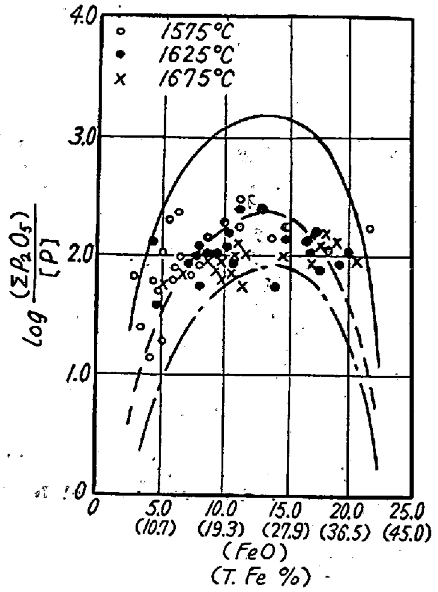


Fig. 5. Effect of (FeO) or T.Fe on the P-distribution ratio $\log(\Sigma P_2O_5)/(\Sigma P)$.

ある．

著者等は実測値に Herasymenko の方法を用い脱燐平衡の検討をおこなつた．Herasymenko は脱燐反応の平衡比

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

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．

著者らは実測値より $\log K_O^P$ および $\log K_{Fe}^P$ を算出し Ca^{++} との関係を検討した．$\log K_O^P$ と Ca^{++} との間の関係は Fig. 6 に示すごとくであり単相関係数は $\gamma^{**}=0{\cdot}729$ と高度に有意であるが実測値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 $\gamma^{**}=+$

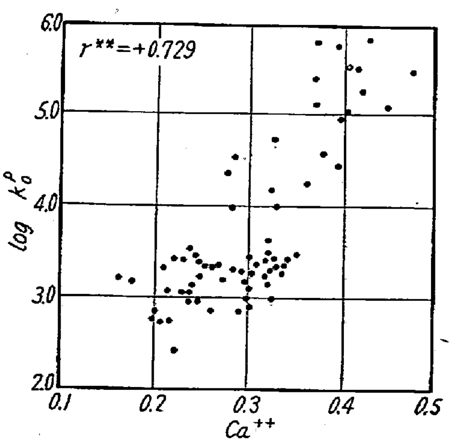


Fig. 6. Relation between $\log K_O^P$ and Ca^{++}.

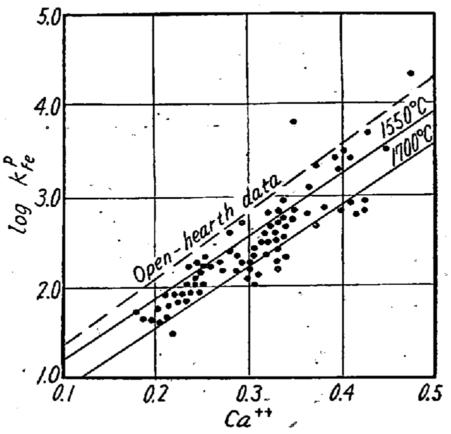


Fig. 7. Relation of $\log K_{Fe}^{P}$ and Ca^{++}.

0·901 であり Fig. 7 に示すようにばらつきも非常に少なく両者は直線的関係にあることを示している.

つぎに $\log K_{Fe}^{P}$ におよぼす温度の影響であるが両者の関係は Fig. 8 に示すようにかなりのばらつきはあるが単相関係数は $r^{**}=+0{\cdot}531$ と高度に有意であつた. そこで $\log K_{Fe}^{P}$ と Ca^{++} および $1/t$ との間の重相関係数を求め, 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つぎのごとく算出した.

$$\log K_{Fe}^{P}=6{\cdot}72\,(Ca^{++})+\frac{7{,}210}{t}-3{\cdot}41 \quad \cdots(8)$$

(8)式より 1,550°C および 1,700°C における $\log K_{Fe}^{P}$ と Ca^{++} との関係直線を算出した結果を Fig. 7 に示す. ここで少し疑問を感ずるのは $\log K_{Fe}^{P}$ の値におよぼす温度の影響が少ないことである.

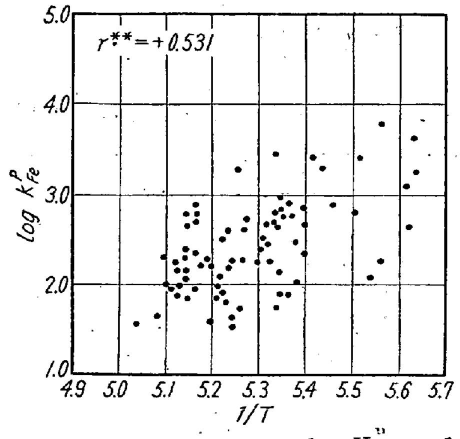


Fig. 8. Relation between $\log K_{Fe}^{P}$ and $1/t$.

Fig. 7 に Herasymenko が平炉のデーターより算出した $\log K_{Fe}^{P}$ と Ca^{++} との関係直線を示したが, われわれのえ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. このことは少なくともわれわれの試験転炉の吹製終了時においては脱燐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, この点では Schenck の平衡式を基に検討した結果と一致している. つぎに少し大胆であるが, Herasymenko の用いている Fe^{++}, Ca^{++} および O'' などの ionic fraction による濃度表示を (FeO)% に変換し, 燐の分配比 $(PO_4''')/[P]$ を温度と (FeO)% の函数にて表わすことを試みた. すなわち

(i) (Fe^{++}) の (FeO)% への変換

実測値について (Fe^{++}) と (FeO) % との関係を検討すると Fig. 9 のごとくであり, 両者の単相関係数は $r^{**}=+0{\cdot}994$ であり, きわめて高度に有意でありつぎの関係式がえられる.

$$(Fe^{++})=0.0051\,(FeO)\%+0{\cdot}0129 \quad \cdots\cdots(9)$$

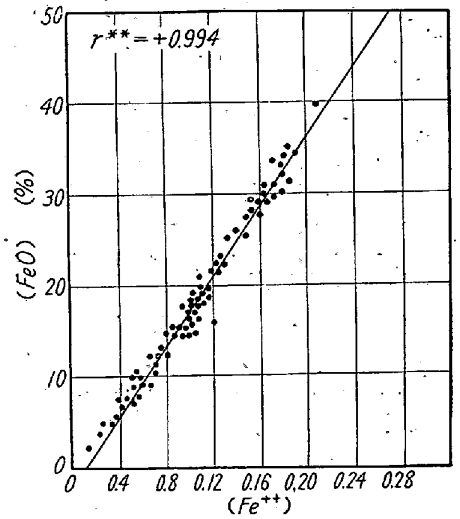


Fig. 9. Relation between (Fe^{++}) and (FeO)%.

(ii) (O'') の (FeO)% への変換

(O'') を (FeO)% に変換しうる理論的根拠はなんら見当らないのであるが, 実測値について (O'') と (FeO)% との関係をみると Fig. 10 のごとくでありなんらかの相関々係が見受けられる. そこで両者の関係が二次曲

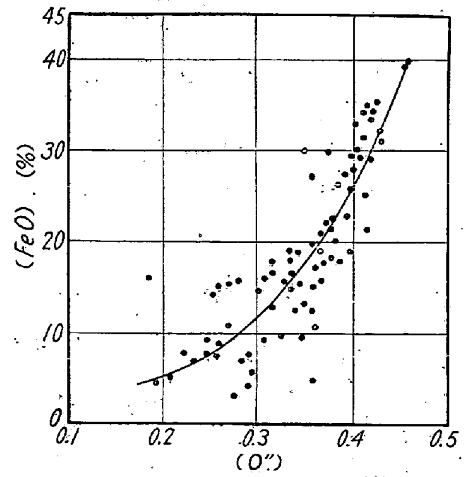


Fig. 10. Relation between (O'') and (FeO)%.

線であるとみて（これも理論的根拠はない）次式を算出した.

$$(O'') = -0{\cdot}00024(FeO)^2 + 0{\cdot}018(FeO) + 0{\cdot}1136 \quad \cdots\cdots(10)$$

(iii)　(Ca^{++}) の (FeO)% への変換

実測値について (Ca^{++}) と (FeO)% との関係をみると Fig. 11 のごとくであり，単相関係数は $\gamma^{**}=-0{\cdot}941$ であり高度に有意である．両者の関係式を求めるとつぎのごとくなる．

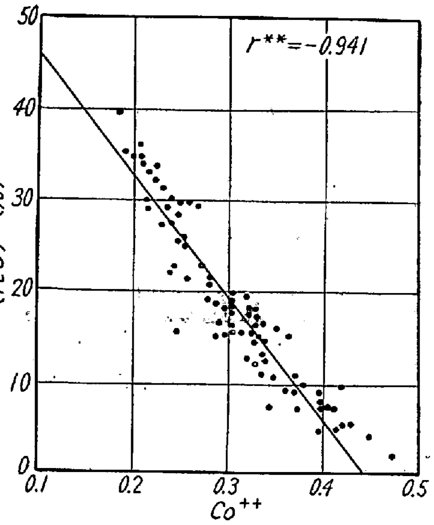


Fig. 11. Relation belween Ca^{++} and (FeO)%.

$$(Ca^{++}) = -0{\cdot}0074(FeO)\% + 0{\cdot}443 \quad \cdots\cdots(11)$$

さてさきにえられた（8）式すなわち

$$\log K_{Fe}^{P} = 6{\cdot}72(Ca^{++}) + \frac{7{,}210}{t} - 3{\cdot}41$$

をつぎのように書き直し，

$$\log\frac{(PO_4''')}{[P](Fe^{++})^{5/2}(O'')^{1/4}} = 6{\cdot}72(Ca^{++}) + \frac{7{,}210}{t} - 3{\cdot}41$$

$$\log\frac{(PO_4''')}{[P]} = 6{\cdot}72(Ca^{++}) + \frac{7{,}210}{t} - 3{\cdot}1 + \frac{5}{2}\log(Fe^{++}) + \frac{1}{4}\log(O'') \quad \cdots\cdots(12)$$

(12) 式に (9), (10), (11) 式を代入すると燐の分配比 $\log(PO_4''')/[P]$ と温度と (FeO)% との関係式として次式が求まる.

$$\log\frac{(PO_4''')}{[P]} = 6{\cdot}72(-0{\cdot}0074(FeO)\% + 0{\cdot}443) + \frac{7{,}210}{t} - 3{\cdot}41 + \frac{5}{2}\log(0{\cdot}0051(FeO)\%0.0129) + \frac{1}{4}\log(-0{\cdot}00024(FeO)\%^2 + 0{\cdot}018(FeO)\% + 0{\cdot}1136) \quad \cdots\cdots(13)$$

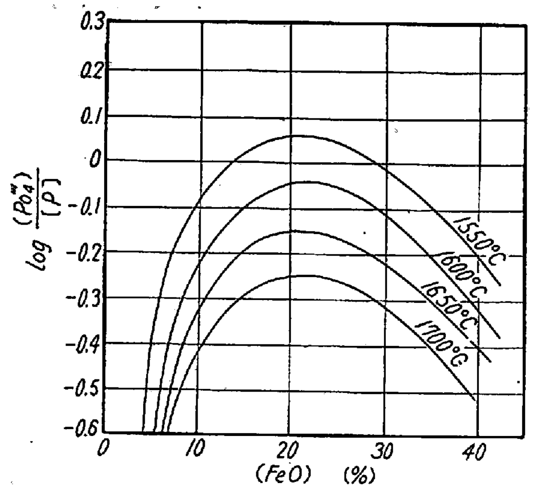


Fig. 12. Effect of (FeO)% on the P-distribution ratio $\log(PO_4''')/[P]$.

(13) 式より 1,550°C, 1,600°C, 1,650°C および 1,700°C における $\log(PO_4''')/[P]$ と (FeO)% との関係を求めると Fig. 12 に示す曲線群がえられる．Fig. 12 の曲線はいずれも (FeO)=20% 付近に極大点を生じ，(FeO) が約 20% を越して増加すると燐の分配比はかえつて低下してゆくことを表わしており，実際操業において後吹きに入つても脱燐反応があまり進行しない現象と一致している．以上のように上記 (13) 式の算出法がかなり強引であるにもかかわらず燐の分配比と (FeO)% との関係は Chipman および Schenck の平衡式を適用したときと同一の傾向がえられたことは興味あることと思われる.

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 Herasymerko の方法を適用して脱燐平衡の解析をおこないつぎの諸結果をえた.

（1）実測値の $\log K_P^{IV}$ と 1/t の間の直線性は良好であるが，Schenck の平衡式の上方に位置しており平炉に比較して脱燐反応は平衡より離れていると思われる.

（2）Schenck の脱燐恒数を幾分簡略化して $K_P^{IV'} = [\Sigma P](FeO)^5(CaO)^4/(\Sigma P_2O_5)$ として $\log K_P^{IV'}$ と 1/t との関係式

$$\log K_P^{IV'} = -\frac{61{,}140}{t} + 40{\cdot}13$$

を実験式として燐の分配比 $\log(\Sigma P_2O_5)/[\Sigma P]$ と (FeO) または T.Fe% との関係を求めた．$\log(\Sigma P_2O_5)/[\Sigma P]$ と (FeO) または T.Fe % との関係曲線は

(FeO) 13～15%, T.Fe 25～30% 付近に極大点を生じた．

(3) Herasymenko の方法を用いて検討したところ $\log K^{P}_{Fe}$ と Ca^{++} とは直線的関係にありこれに温度の影響も加味してつぎの実験式をえた．

$$\log K^{P}_{Fe} = 6 \cdot 72(Ca^{++}) + \frac{7,210}{T} - 3 \cdot 41$$

上式の関係を Herasymenko が平炉のデーターよりえた関係と比較すると脱燐反応は平炉におけるよりも平衡からはなれていると思われ，Schenck の平衡をもとに検討したと同様の結果がえられた．

(4) 理論的根拠はないが2，3の実験式を用いて (Fe^{++})，(Ca^{++}) および (O'') の ionic fraction を (FeO)% に変換し燐の分配比 $(\log(PO_4''')/[P])$ と (FeO)% との関係を検討したところ (FeO) 20% 付近に極大点を生ずる関係曲線がえられ Chipman および Schenck の平衡式を適用したときと同一の傾向がえられる．

本解析に対し種々御指導を賜わつた東北大学選鉱製錬研究所三本木教授に謝意を表する．

文　献

1) 鉄と鋼，**44** (1958) 733～739
2) H. Schenck & W. Rieß: Arch. Eisenhüttenw. **9** (1935～36) 589～600
3) P. Herasymenko & G. E. Speight: J.I.S.I. **166** (1950) 169
4) H. Flood & K. Grjotheim: J.I.S.I **171** (1952) 64

水冷転炉試験について(その1)*

(強制冷却による永久炉壁式炉の研究—II)

佐藤良蔵**・田畑農夫***

Operation of the Water-Cooling Converter (Part 1)

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

Ryozo Sato and Nofu Tabata

The authors studied the permanent-wall-type furnace with compulsory cooling. In this paper, the experimental results on the small converter with water cooling tuyere and jackets were reported.

The experiments were carried out with small side blown converter and its capacity was 50 kg. The results obtained were summarized as follows:

1. Low-carbon, high-quality steel can be produced from various kinds of pig iron with the aid of pure oxygen blowing in the water cooling small converter.
2. In this process, the general characteristics of heats were similar to the normal converter process, and several advantages were found; reduction of slag amount, longer life of the converter, etc.
3. Thickness of permanent refractory layer obtained was 5～10mm and this thin layer would be remained as neutral lining the blowing.

I. 緒　言

著者等は強制冷却法による耐火壁の永久炉壁化をこころみ，実験室的および半工業的規模の試験を行ない，その実用性を確認し，これを熔銑炉に適用して各種の熔解試験を行なつた．その結果については大要の一部を前報[1]に詳細に述べたが，以後細目調査のため耐火物を塩基性クロマグ系に変え，数年間そのまゝで継続使用しているが，まだ一度の補修の必要も認められず，操業もきわめて順調で，本法適用にあたつて期待された諸種の利点が

* 昭和 32 年本会春季講演大会において発表
** 秋田大学鉱山学部冶金科
*** 〃 教授