

論 文

褐鉄鉱含有砒素の脱砒におよぼす雰囲気の影響\*

(予備処理による褐鉄鉱含有砒素の脱砒に関する基礎的研究—I)

佐 藤 進\*\*

Effect of Atmosphere on the Removal of Arsenic in Limonite.

(Fundamental study on the removal of arsenic in limonite during ore beneficiation process—I)

Susumu Sato

Synopsis:

Limonite, produced in Hokkaido, contains arsenic.

As arsenic cannot be removed during the refining process in both blast furnaces and open hearth furnaces, it must be removed during the ore beneficiation process.

Therefore this investigation is conducted to find out the effect of atmosphere on the removal of arsenic in limonite during the ore roasting process, one of the ore beneficiation processes and the following results are obtained.

- (1) Arsenic in limonite exists as Scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- (2) The effects of atmosphere on the removal of arsenic in limonite during ore beneficiation process are as follows:
  - (a) CO gas is very effective to the removal of arsenic and only about 5% of CO content in the atmosphere accelerates the arsenic removal reaction.
  - (b)  $\text{N}_2$ , a neutral gas, has no effect on the arsenic removal reaction.
  - (c)  $\text{CO}_2$  gas has a weak hindering action on the arsenic removal reaction.
  - (d)  $\text{O}_2$  gas has a strong hindering action on the arsenic removal reaction.
- (3) Under the conditions of ore size of -100 mesh (As 1.91%, 5.12%), heating temperature  $900^\circ\text{C}$ , heating time of about 20mn and in the atmosphere of waste gas from incomplete combustion (CO 5%,  $\text{CO}_2$  15%,  $\text{N}_2$  80%), high arsenic removal ratio, about 97%, is obtained. And under the conditions of sample ore size of 17mm, heating temperature of  $900^\circ\text{C}$ , heating time of about 1h and in the atmosphere of weak reduction, containing about 10% CO, 95% arsenic removal ratio is obtained.
- (4) In the case of removal of arsenic in limonite by a weak reduction atmosphere, good arsenic removal ratio is obtained when it is reduced to the artificial magnetite.

I. 緒 言

乏しい国内鉱石を有効に利用することは、わが国の現状より考えて、大切なことと思われる。最近のいちじるしい技術の進歩と共に、鉄鋼の品質に対する要求は、年と共に厳格になるのに対して、一方、国内鉱石の品質は一般に低下する傾向にあり、特に国内鉱石中の不純物の含有量について問題がある。北海道に産する褐鉄鉱は、皆多少の砒素を含有しているが、砒素は、鉄鋼中の他の有害元素である硫黄、磷等とは異なり、高炉以後の精錬

過程においては、除去出来ないもので、是非とも高炉装入前の焙焼、焼結等の予備処理によつて除去しなければならぬ。

従来、予備処理による脱砒に関する研究は、種々行われているが、褐鉄鉱に含有されている砒素の脱砒の基本条件、すなわち、脱砒におよぼす雰囲気の影響、脱砒機構、脱砒におよぼす含砒鉱石以外の配合鉱石中の脈石成

\* 昭和 30 年 10 月 1 日本会講演会にて発表

\*\* 富士製鉄室蘭製鉄所研究所

Table 1. Chemical composition of sample ores.

Name	Chem. comp. (%)	T.Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S	As
		Sample A	51.05	4.76	0.895	0.487	0.267	0.092	0.128
"	B	52.78	0.36	0.417	0.487	0.166	0.130	0.164	5.12

分の影響、および脱砒促進物質等については、ほとんど判明していない。このことは工場における脱砒技術を一層向上する上の難点でもあり、また、砒素含有量の高い褐鉄鉱を未利用のまま放置して置く原因となっていた。そこで、筆者は、褐鉄鉱中に含有されている砒素の脱砒条件を組織的に研究し、明らかにした。本報告は、上に述べた一連の研究の第1報として、褐鉄鉱含有砒素の脱砒におよぼす雰囲気の影響について述べる。

## II. 実験要領

### (1) 供試鉱石

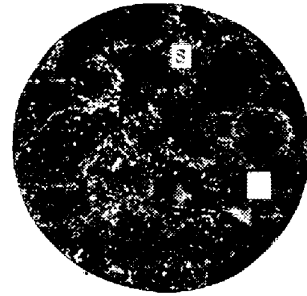
北海道産の褐鉄鉱中の砒素含有量は、通常 0.5%以下であるが、本実験では、砒素の挙動を明らかにするために、特に砒素含有率の高い喜茂別鉱石(未利用)を使用した。試料Aは、砒素含有量 1.91%、Bは 5.12%で、粒度は -100 mesh として使用した。Table 1 に供試鉱石の化学組成を示す。

### (2) 実験方法

実験方法は、試料 3g を磁性ボートに入れて、一定温度に保たれた電気炉内に挿入し、200cc/mn の混合ガスをガス溜めより流しつつ、一定時間加熱した後、直ちに取出し空気中で放冷した。雰囲気ガスとしての CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 等は通常の方法により製造した。

## III. 褐鉄鉱中の砒素の存在形態

褐鉄鉱中の砒素の存在形態については二、三の人々に<sup>1)~3)</sup>より研究が行われているが、湊氏<sup>4)</sup>は、北海道喜茂別の含砒褐鉄鉱(平均 As 含有量、約 3%)を研究し Scorodite (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) という砒酸塩鉱物として存在すると報告している。一般の砒素含有率の低い褐鉄鉱には、砒酸塩鉱物は、顕微鏡的にも認められないが、従来考えられていたように、砒素は単に鉱石に吸着されているのではなく、鉄と化合して砒酸塩として存在するものと考えられる。Fig. 1 に As 3.2% を含有する高砒素褐鉄鉱の顕微鏡写真を示すが、これによると鐘乳状の Scorodite が褐鉄鉱と共生していることがわかる。



L: Limonite  
S: Stalactite crystal scorodite

Fig. 1. Microscopic observation of limonite containing 3.12% As. ×100 (1/2)

## IV. 実験結果

予備処理における脱砒におよぼす雰囲気の影響については、焼結よりも、焙焼の方が装置の面から雰囲気調節が容易なので、従来主として、焙焼により鉱石中の砒素を脱砒するための研究が行われた。W. Ruff<sup>5)</sup>は、鉄鉱石からの脱砒は、鉱石中に含有されている FeAsO<sub>4</sub> を一旦 FeAsO<sub>3</sub> に、さらに FeAs に CO により還元した後、つぎに FeAs を CO<sub>2</sub> により酸化し、砒素を金属砒素として脱砒せしめると、容易に脱砒出来ると説明し、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる焙焼を推奨している。

しかし、宗宮氏<sup>6)</sup>および E. Houdremont<sup>7)</sup>は、W. Ruff の脱砒法に疑問を持ち、FeAsO<sub>4</sub> より反応生成した FeAsO<sub>3</sub> は、直接分解し、As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> を出して、脱砒すると考えている。また J. Klärting<sup>6)</sup>等<sup>2)7)8)</sup>は還元雰囲気、酸化雰囲気、および還元-酸化混合ガス雰囲気等で、脱砒実験を行つているが、おのおの異つた結果を得いかなる雰囲気が、褐鉄鉱中の砒素の脱砒に最も適しているか、明白な結果を得るにいたつていない。そこで筆者は、焙焼等で工業的に脱砒を行う場合にも利用可能なガス雰囲気を考慮に入れ、CO-CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-CO, N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-CO, N<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> 等の各種雰囲気ガス中で脱砒実験を行い、CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> の脱砒におよぼす影響を検討し、あわせて焙焼により脱砒を行うための最適な雰囲気を求めた。

### (1) 各種ガス雰囲気での脱砒におよぼす影響

(a) CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気中における脱砒

先に述べたように、脱砒には、CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気が最も良いという説があり、W. Ruff<sup>1)</sup>のほかにも、二、三の人々<sup>2)3)</sup>により、良い結果が得られたと報告されているので、先ず、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス中

で、試料A、Bについて、(i) 雰囲気中CO含有率および試料加熱温度の脱砒率におよぼす影響、(ii) 一定温度において、加熱時間の脱砒率におよぼす影響につき実験を行った。なお、試料加熱温度は、700°C、800°C、900°C

を採用し、(i) の実験では、加熱時間は、2hとした。(i) についての実験結果を、Fig. 2 に示し、脱砒率は立体図の表面で示す。この結果によると、一般に砒素含有量の低い試料Aは、砒素含有量の高いBよりも良好な脱砒率を示す。試料Aについては、温度800°C、CO 5% 以下では、脱砒率は非常に低いが、それ以上では、98% 以上の高脱砒率を得ることができる。一方、試料Bについては、ほぼ試料Aと同傾向を示し、温度800°C、CO 5%以上では96% 以上の脱砒率を得ることができる。このようにCO-CO<sub>2</sub> 雰囲気では、試料A、B共に温度800°C、CO 5% 以上で高脱砒率を得ることができ、特に5% 程度の少量のCOの存在は、脱砒に対して有効である。

つぎに、(ii) についての実験を行ったが、その結果によると、試料Aについて、CO 10% の場合には、温度700°Cにおける脱砒率は、加熱時間と共に向上するが、800°C以上では、加熱時間20分ですでに脱砒率は、98%に達し、それ以上の加熱時間による変化はほとんど無い。CO 5% の場合には、CO 10% の場合とほぼ同傾向を有するが、脱砒率は一般にCO 10% の場合に比較して低い、また、試料Bについては、CO 10% の場合には、試料Aについての結果と同傾向を有するが、CO 5% の場合には、加熱温度800°Cで短時間加熱の際に非常に低い脱砒率を示す。この原因は、Scorodite含有率の高い褐鉄鉱は軟化温度が低いため、表面の一部が焼結を起し、表面から内部へのガスの拡散が悪くなるためと考えられる。以上の実験結果から、CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気

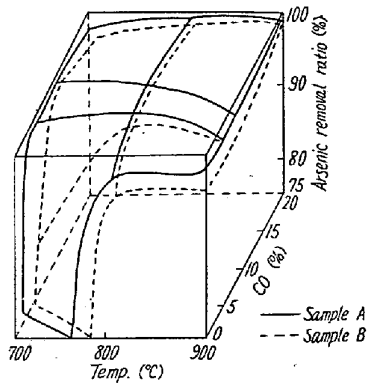


Fig. 2. Effect of CO content and heating temperature on arsenic removal ratio in CO-CO<sub>2</sub> atmosphere.

においては、温度800°C、CO 10%、加熱時間20分以上で、試料A、B共に安定して良好な脱砒率を示し、特にCOの存在は、脱砒に対し有効であることが判明した。

(b) N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 雰囲気中における脱砒

含砒褐鉄鉱の脱砒には、CO<sub>2</sub> が有効であるとの報告<sup>10)</sup>があるので、念のためN<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガス中で、CO<sub>2</sub> 含有量を変化し、CO<sub>2</sub> の脱砒におよぼす影響を検討した。この実験では、CO<sub>2</sub> 量は、ロータリーキルンで焙焼する際の完全燃焼排ガス中のCO<sub>2</sub> 量に近い15、18、20%を用い、加熱時間は2hを採用した。実験結果をFig. 3

に示す。この結果から、試料A、B共に700°C、800°Cにおける脱砒率は低く、900°Cにおいてのみ、90%程度脱砒する。結果は、多少ばらついたが、大体の傾向としては、試料Aの方が試料Bに比較して良い脱砒率を示した。以上の結果から、CO<sub>2</sub> は脱砒に対し有効ではないことが判明した。

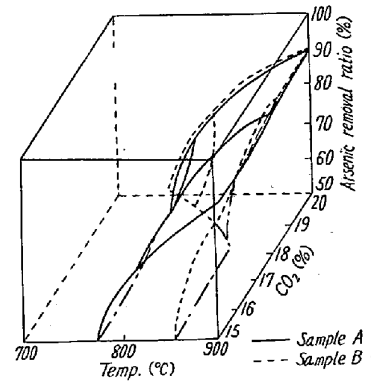


Fig. 3. Effect of CO<sub>2</sub> content and heating temperature on arsenic removal ratio in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmosphere.

(c) N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 雰囲気中における脱砒

実際問題として、ロータリーキルンで焙焼脱砒を行う場合ガスタイトなロータリーキルンを使用しても、焙焼雰囲気中に空気中の酸素が混入することは避け難い。そこで、酸素の脱砒におよぼす影響を検討するため、N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 雰囲気中で試料A、Bにつ

き脱砒実験を行った。結果をFig. 4 に示す、この場合、加熱時間は2hを採用し、N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 雰囲気としては、CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=7.5:7.2:85.3、10.0:7.0:83.0、15.0:6.7:78.3の組成を有する混合ガスを使用した。実験結果から明白なように、Fig. 3 に示したN<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 雰

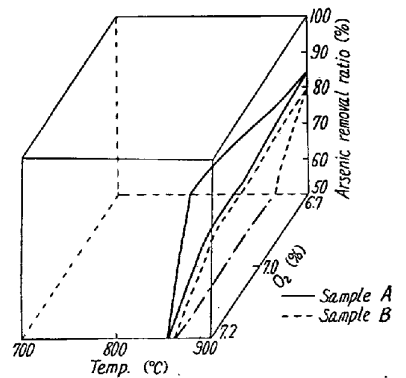


Fig. 4. Effect of O<sub>2</sub> content and heating temperature on arsenic removal ratio in N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> atmosphere.

雰囲気における脱砒よりさらに悪く、700°C、800°C ではいずれも脱砒率は0、900°Cでも80%程度に過ぎない。このことから、酸素は脱砒を非常に阻害することがわかる。

#### (d) N<sub>2</sub>-CO 雰囲気中における脱砒

(a) における実験結果から、CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気において、褐鉄鉱中の砒素はCO含有量10%、温度800°C、加熱時間20分以上の加熱で、高脱砒率を示すことが判明し、また(b)における実験結果からCO<sub>2</sub>は直接脱砒に対して有効ではないことが判明した。W. Ruffによれば、鉱石中のFeAsO<sub>4</sub>がCOによりFeAsに還元された場合にCO<sub>2</sub>はFeAsを酸化して金属砒素として脱砒するというのであるが、(a)において行つた実験ではCO含有量が5~10%という比較的低い量で充分高脱砒率を得ることができたが、この条件ではFeAsO<sub>4</sub>がFeAsにまで還元されるとは考えられず、また、実際の実験において砒素は大部分亜砒酸として脱砒した点より考えて、鉱石中のFeAsO<sub>4</sub>は一旦FeAsO<sub>3</sub>になりFeAsO<sub>3</sub>が不安定で分解して亜砒酸(As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)として脱砒するものと考えられ、別段脱砒に対しCO<sub>2</sub>を必要とはしない。したがって褐鉄鉱中の砒素の脱砒には、CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気のかわりに、N<sub>2</sub>-CO 雰囲気でも有効と考えられる。そこでN<sub>2</sub>-CO 雰囲気中で脱砒実験を行つた。この場合、CO含有量はガスタイトなロータリーキルンの燃料ガスの不完全燃焼排ガスで得られるCOガスを考慮し2.5%、5%、7.5%を採用し、加熱時間は2hとした。試料Bについての実験結果をFig. 5に実線で示す。この結果より、CO5%、温度800°C以上では、試料Bは97%以上の高脱砒率を得、N<sub>2</sub>-CO 雰囲気は脱砒に対し有効であつた。

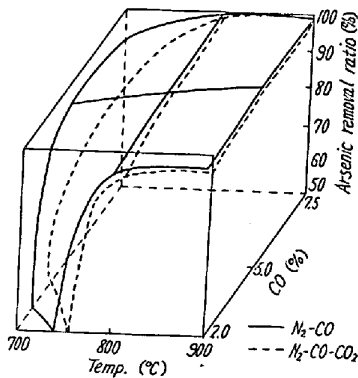


Fig. 5. Effect of CO content and heating temperature on arsenic removal ratio in N<sub>2</sub>-CO and N<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> atmosphere (Sample B).

5%、7.5%を採用し、加熱時間は2hとした。試料Bについての実験結果をFig. 5に実線で示す。この結果より、CO5%、温度800°C以上では、試料Bは97%以上の高脱砒率を得、N<sub>2</sub>-CO 雰囲気は脱砒に対し有効であつた。

#### (e) N<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気中における脱砒

(a)~(d) における実験においてCO、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の脱砒におよぼす影響はほぼ判明したが、焙焼等で工業的に含砒褐鉄鉱の脱砒を行う場合を考慮し、さらにN<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気における脱砒を検討すると共に、N<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の脱砒におよぼす差を比較した。実験条件は(a)

の場合と同様であるが、N<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスとしてはCO:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=2.5:15.0:82.5、5.0:15.0:80.0、7.5:15.0:77.5の組成のガスを用いた。実験結果は、Fig. 5に点線で示すが、温度800°C、CO5%、加熱時間2hで95%以上の高脱砒率を得ることが出来る。しかしてFig. 5より一般的に、N<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> 雰囲気中の脱砒は、N<sub>2</sub>-CO 雰囲気中の脱砒より低い値を示す。このことから、CO<sub>2</sub>の脱砒に対する作用は、N<sub>2</sub>より悪影響があることがわかる。

以上(a)、(b)、(c)、(d)、(e)において、それぞれCO-CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>-CO、N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CO各雰囲気における脱砒を検討した結果、CO、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の褐鉄鉱中砒素の脱砒におよぼす影響は、つぎのごとくであつた。

- (i) COは脱砒に対して非常に有効でCO5%程度でも脱砒を非常に促進する。
- (ii) N<sub>2</sub>は、中性ガスであるため、脱砒反応に直接関係しない。
- (iii) CO<sub>2</sub>は、脱砒反応を多少阻害する。
- (iv) O<sub>2</sub>は脱砒反応を非常に阻害する。

以上の結果からCO5~10%程度含有するN<sub>2</sub>-CO 雰囲気が褐鉄鉱中砒素の脱砒の雰囲気としては最適であるが、工業の見地から考えるならば、CO5%、CO<sub>2</sub>15%、N<sub>2</sub>80%程度の不完全燃焼排ガス雰囲気中、温度900°C、加熱時間20分程度焙焼することにより、97%程度脱砒することができる。ただし、以上の実験は粒度-100 meshの試料について行つたので、鉱石粒度の脱砒におよぼす影響についてはつぎに述べる。

#### (2) 鉱石粒度の脱砒におよぼす影響

鉱石中の砒素を脱砒する際に、鉱石中へのガスの拡散および生成亜砒酸の鉱石中より外部への拡散の両者より考えて、鉱石粒度は小なる程良いと考えられるが、工業の見地からは、原鉱の粉碎、ダストとしての損失、成品の輸送等より考えると限度がある。そこで、ここでは、鉱石粒度の脱砒におよぼす影響を検討した。実験条件は雰囲気ガスとしてCO5%、CO<sub>2</sub>15%、N<sub>2</sub>80%の組成のガスを用い、試料Aについて行い、加熱温度として700°C、800°C、900°C、加熱時間として30、60、120分、鉱石粒度は3、6、10、17mmを採用した。実験結果の1例をFig. 6に示すが、鉱石粒度が3~17mmの範囲では、各温度で鉱石粒度の脱砒におよぼす影響は大ではない。また、当然ながら、加熱時間の長い方が良い脱砒率を示す。Fig. 6の結果は、脱砒率の点から見ると、同一条件で得られた(1)の結果より幾分低い。これは

本実験では (1) の場合に比較して試料鉱石粒度が大きいためと考えられ微粉鉱と粒鉱では、この程度の脱砒率の差が現れることがわかる。

(1) の場合と同程度の脱砒率を得るためには、さらに長時間加熱することが必要であるが、このような場合には、加熱時間を長くするよりも

むしろ雰囲気中の CO 量を高くした方が良く考えられる。この実験から、高砒素褐鉄鉱より、95% 程度の高脱砒率を得るためには、原鉱石が 17 mm 程度ならば、900°C で CO 10% 程度を含む弱還元雰囲気中で、1 h 程度加熱すれば良いことがわかる。

(3) 脱砒率と磁鉄鉱化率との関係

(2) の実験において興味のあることは、この焙焼鉱石はかなりの程度 FeO が生成し、磁鉄鉱化せられていることである。Fig. 7 に加熱温度 900°C の場合の FeO の生成状況を示すが本実験で得られた最も高い磁鉄鉱化率、すなわち  $FeO/T.Fe \times 10^2$  の

値は約 35 であった。この試料は実験後空冷したものを分析したものであるから、実際の試料はさらに高い磁鉄鉱化率を有するものと考えられる。典型的な磁鉄鉱の磁鉄鉱化率の値は 42.8 であることを考えれば、試料は、この程度まで磁鉄鉱化されていたものと推測される。いい換えれば、褐鉄鉱中の砒素を脱砒するためには、褐鉄鉱を人工磁鉄鉱化するならば脱砒できることになる。

以上 (1), (2), (3) の実験結果より、褐鉄鉱中の砒素を脱砒する際の各種ガスの脱砒におよぼす影響、またその結果から脱砒に適する雰囲気が判明した。さらに、工業的に脱砒を行う際を考慮し、鉱石粒度の脱砒におよ

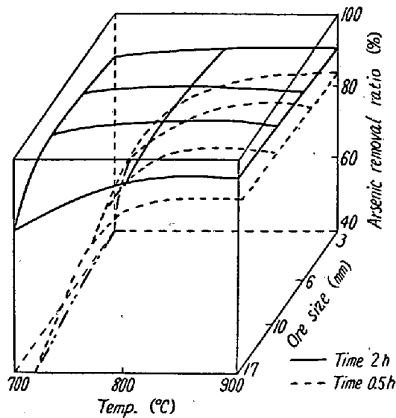


Fig. 6. Effect of heating temperature and ore size on arsenic removal ratio in CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmosphere.

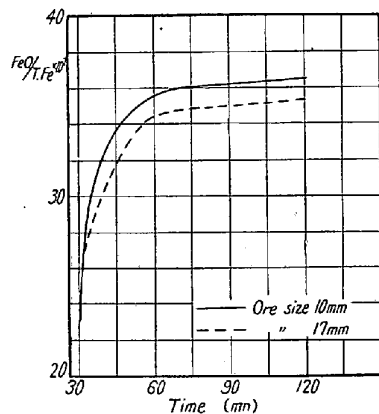


Fig. 7. Relation of FeO and heating time at 900°C in CO 5% atmosphere.

ぼす影響を知ることができた。ならびに脱砒した後の褐鉄鉱は人工磁鉄鉱に変化することを知らることができた。

V. 結 言

予備処理、特に焙焼により褐鉄鉱含有砒素を脱砒するため、脱砒におよぼす雰囲気の影響について研究した結果つぎの結論を得た。

(1) 北海道産の褐鉄鉱は、通常少量の砒素を含有し砒素は scorodite (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) の形で存在する。

(2) 予備処理により褐鉄鉱中の砒素を脱砒する際、雰囲気ガスの脱砒におよぼす影響は、つぎのごとくである。

- (a) CO は脱砒に対し非常に有効で CO 5% 程度でも脱砒反応は非常に促進される。
- (b) N<sub>2</sub> は中性ガスであるため、脱砒反応には直接関係しない。
- (c) CO<sub>2</sub> は脱砒反応を多少阻害する。
- (d) O<sub>2</sub> は脱砒反応を非常に阻害する。

(3) -100 mesh の試料ならば、CO 5%, CO<sub>2</sub> 15% N<sub>2</sub> 80% 程度の不完全燃焼排ガス雰囲気中で、温度 900°C で 20 分程度加熱すれば 97% 程度の高脱砒率を得ることができる。また、粒度 17 mm 程度の高砒素褐鉄鉱ならば CO 10% 程度を含む弱還元雰囲気中で 900°C で 1 h 程度加熱すれば 95% 程度の高脱砒率が得られる。

(4) 脱砒に対する最適雰囲気中で脱砒を行う際、脱砒におよぼす鉱石粒度の影響は、鉱石粒度が 3 mm から 17 mm の範囲では、同一加熱温度、加熱時間の場合、脱砒率は鉱石粒度により大差がない。

(5) 褐鉄鉱中の砒素を弱還元雰囲気中で脱砒するには褐鉄鉱を人工磁鉄鉱に変化すれば高脱砒率を得ることができる。

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勘一氏、副所長村田巖氏、ならびに御指導御鞭達を賜わ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、共同研究を行って頂いた日鉄鉱業北海道鉱業所武末守正氏に深謝すると共に、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) W. Ruff: Stahl u. Eisen Vol. 52 (1932) p. 1193  
 2) J. Sōmiya & A. Tominaga: The Use of Hokkaido Bog Iron Ores Containing Arsenic, III International Congress on Pure & Applied Chemistry (N. Y.) Sep. 10, 1951

- 3) 山根新次: 本邦利用鉄鉱石の酸素含有現況の研究 (1945) p. 476  
 4) 湊 秀雄: 褐鉄鉱々床にともなうカリ, 燐および砒素 (1953) 8) W. Mathesius & T. Dickmann: Stahl u. Eisen Vol. 32 (1912) p. 1502  
 5) E. Houdremont, H. Benneck & H. Neumeister: Tech Mitt Krupp (1938) p. 102 9) B. F. Salivano & S. A. Pogodin: Soob. Vseso. Inst. Metal, (1931) No. 3~4 p. 54  
 6) J. Klärning: Archiv Eisenhüttenw. Vol. 14 (1941) p. 473 10) 鶴野達二: 鉄と鋼, Vol. 34 (1948) No. 10 p. 1  
 7) W. Luyken: Archiv Eisenhüttenw. Vol. 12 (1938, 39)

## 塩基性平炉精錬中の酸素に関する考察\*

(脱炭反応の速度論的研究—I)

藤 井 毅 彦\*\*

### Oxygen Potential in Basic Open-Hearth Furnaces.

(Kinetics of decarbonization in molten steel—I)

Takehiko Fujii

#### Synopsis:

The rate of decarbonization in open hearth furnaces has been discussed mainly with carbon and excess oxygen contents, and  $\Delta O$  in molten steel. But it is also necessary to consider the rate of movement of oxygen from slag to molten steel and the rate of running away of CO-bubbles.

The author restricted this problem within the rate of movement of oxygen from slag to metal.

Oxygen content,  $O'_{\text{equ}}$  in iron, which was in equilibrium with slag, was newly used for oxygen potential of slag, and oxygen content,  $O$  in molten steel was used for oxygen potential of metal as before. Then it was assumed that the difference of them,  $\Delta O' = O'_{\text{equ}} - O$  gave not only the oxidation power of slag to metal quantitatively, but also the measure of moving speed of oxygen from slag to metal.

In the open hearth furnace, the value of oxygen potential of metal,  $O$  was between  $O'_{\text{equ}}$  and  $O_{\text{equ}}$  (equilibrium value of  $O$  by the curve of Vacher & Hamilton), because carbon boil continuously occurred in molten steel. In this state, the potentiality of decarbonization was controlled by  $\Delta O$ , and  $\Delta O'$  made up for decrease of  $\Delta O$  by the speed equal to the speed of decrease of  $\Delta O$ . Then the speed of decarbonization was controlled by the speed of formation and growth of CO-bubble nucleus.

Under this assumption, the change of  $O'_{\text{equ}}$  and  $\Delta O'$  were examined in our 100 t basic open hearth furnace ( $C$ ; 0.08~0.80%), and moreover the change of  $O$  and  $\Delta O$  in low carbon range were examined. The following results were obtained.

(1) In the refining period in which carbon contents dropped from 0.80 to 0.08%,  $O$  and  $O'_{\text{equ}}$  was increased and moreover  $\Delta O'$  was increased as the carbon was eliminated.

(2) Accordingly excess oxygen,  $\Delta O$  in steel was increased as the carbon was eliminated.

#### 緒 論

平炉内で熔鋼中の炭素が酸素によつて減少する現象を脱炭反応という。この速度論的研究に関しては、古くは Schenck等<sup>1)2)</sup>が炭素鋼の平炉精錬操業の結果を検討し、脱炭速度は熔鉄炭素濃度  $C$  × 酸素濃度  $O$  によつて決まることを示したが、これに反して Körber と Oelsen<sup>3)</sup>は

シリカのルツボを使用した実験において、脱炭反応は CO 気泡の核生成の条件で大きく影響されることを述べ、両者の間に歴史的な論争が続けられている。その後最近 Brower と Larsen<sup>4)5)6)</sup> Darken<sup>7)8)</sup>、丹羽<sup>9)10)</sup>な

\* 昭和 31 年 10 月本会講演大会にて発表

\*\* 住友金属工業和歌山製造所, 研究試験課