

IV. 結 び

計管制御による素鋼 Mn % の制御を行なう場合の数式モデルの考え方、構造および適用結果についてのべた。適用結果では素鋼 Mn のバラツキは大巾に減少し成分の安定化に役立つ。今後も引き続き日常操業としてこの制御を実施してゆく予定である。

文 献

- 1) 板岡, 斎藤, 伊藤, 木村: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 397~399.
- 2) 板岡, 斎藤, 伊藤: 「日本鋼管技報」, 1962, No. 23, June, p. 1~9.
- 3) 大石, 山本, 荒木: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1185~1187.
- 4) Basic Open Hearth steel making, AIME, (1951), p. 738~741.
- 5) A. DECKER, R. SEVRIN, P. NILLES, R. SCIMAR: CNRM 報告, Apr. 1962, p. 6.
- 6) 渡辺, 平尾, 本間, 古垣: 鉄と鋼, 48 (1962), 4, p. 468~470.
- 7) 土居, 板岡, 斎藤, 伊藤 1962 年国際 LD 会議資料, p. 3~13.

(45) 純酸素転炉における脱磷速度について

住友金属工業, 和歌山製鉄所  
理博 藤井毅彦・○荒木泰治・浦 知

On the Dephosphorization Rate in Oxygen Top Blowing Process.

Dr. Takehiko FUJII, Taiji ARAKI and Satoru URA

I. 結 言

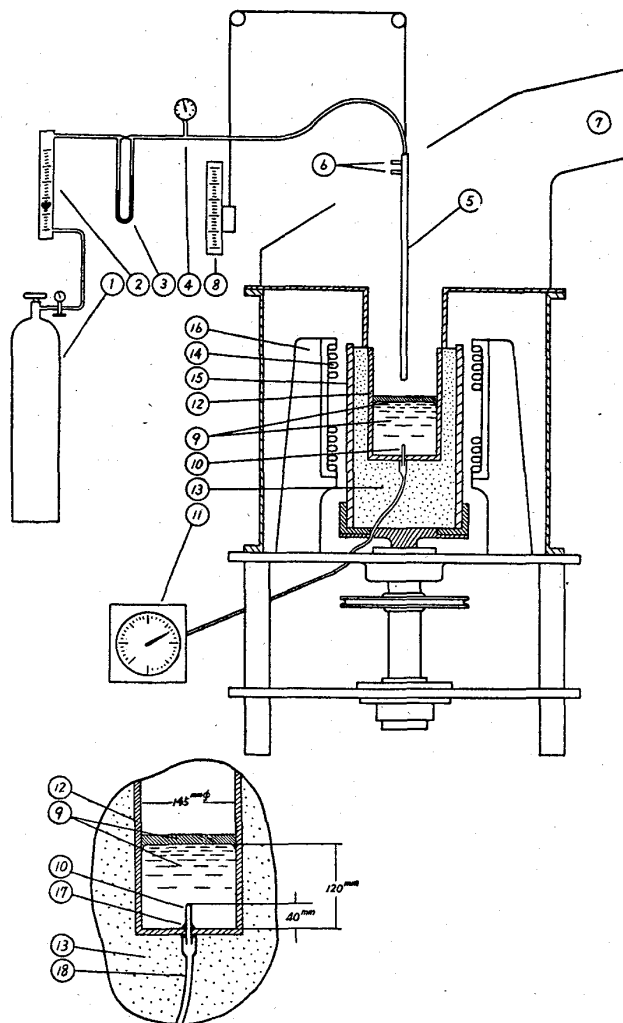
上吹転炉製鋼法においては、平炉法の場合に比較して脱磷上に問題のあることは衆知のことであるが、この脱磷反応の検討には、従来主に吹錬終点時において平衡論的に取扱われている場合が多く、P はほぼ平衡状態にあると報告されている。しかしながら、転炉における脱炭速度は非常に大きく、吹錬途中において、磷そのほかの成分が常に平衡関係にあるということは考え難く、特に高炭素領域の反応過程において脱炭速度を阻害することなく脱磷速度を高めることができるならば、それは重要な意味をもつと考えられる。

従来、脱磷反応の速度論的研究は数少なく、さきに吉井, 満尾<sup>1)</sup> は石灰ルッポにて溶解した溶鉄上に酸素分圧を異にした混合ガスを送り、その下での脱磷速度を求め、また丹羽<sup>2)</sup> はその実験結果を基にした考察を与えている。これらの研究結果から考えると脱磷反応の律速段階として、(1) 気体またはスラグから溶鉄表面への酸素の移動、(2) 反応面への O の移動、(3) 同じく P の移動、(4) 同じくスラグ中の (CaO) の移動があげられよう。

著者らは酸素上吹過程におけるこれらの問題を検討するため、小型実験炉により、吹錬条件を異にした場合の脱磷反応について実験を行なった。

II. 実験方法

溶解炉は水銀火花式 50kW 高周波発振機 (15-30kC) を使用した溶解重量最大 20kg の実験用高周波溶解炉である、実験装置は Fig. 1 に示すように、電融マグネシアルツボ (外径 170mm φ, 内径 150mm φ, 内高 250mm) 中に電解鉄 14kg と Fe-P 合金 (約 23%p) 235g を溶解し、上方より内径 20mm φ の銅製水冷ランスを下ろして純酸素の吹込みを行なった。酸素は工業用のボンベから流量計、圧力計を経て吹錬中は流量および



- 1 Oxygen bomb and regulator
- 2 Flow meter
- 3 Flow meter
- 4 Pressure gauge
- 5 Oxygen lance
- 6 Cooling water inlet and outlet
- 7 Exhauster
- 8 Lance height indicator
- 9 Slag and metal
- 10 Thermocouple and protect tube
- 11 Pyrometer
- 12 Magnesia crucible
- 13 Magnesia powder
- 14 Work coil
- 15 Shell (silica tube)
- 16 Coil supporter
- 17 Alumina cement
- 18 Guide tube (silica)

Fig. 1. Schema of experimental furnace.

圧力一定のもとに実験を行なった。温度測定は後述するようにルツボ底からアルミナ保護管を挿入し、pt-ptRh熱電対によつて電子管式温度計を用いて行ない、吹錬中温度を  $1600^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$  の範囲に一定となるように電力を調整した。

吹錬条件として、ランス高さはランス先端が浴面上20mm (hard blow) と100mm (Soft blow) とに分け、酸素流量は前者の場合  $10 \sim 40 \text{ l/min}$ 、後者の場合  $0 \sim 40 \text{ l/min}$  の間で適当に変化させた。また、スラグ組成を変化させるためには最初に  $30 \text{ l/min}$  の流速で3分間酸素を吹き込んで一定量の酸化鉄スラグを形成させた後に石灰を添加する方法と、初めから石灰を  $300 \text{ g}$  添加して後に吹錬を始める方法の2通りを行ない、石灰が常にルツボ周辺に存在するように吹錬中も石灰の添加を行なったが、これらの酸素流量と石灰添加方法の相違によつて酸素供給速度、スラグ組成などを変化することが

できた。

分析試料の採取は5分間隔に行ない、溶鉄試料は内径  $8 \text{ mm } \phi$  石英管の先端を細く絞つたものでスポイドにて吸い上げ、スラグ試料は鉄棒の先に  $25 \text{ mm } \phi$  の鉄製円板をとりつけたものをスラグ中に入れ、その円板にスラグを付着させた。なお、試料は酸素流を吹き込みながらルツボ中央と周辺とのほぼ中間部から採取したものである。

### III. 温度測定について

スラグを用いた実験における溶鉄の温度測定では浸漬熱電対の保護管の浸食が甚しいことから、アルミナなどで十分コーティングしたものを使用せねばならないが、それには測温に長時間を要した本実験では正確な温度管理が不可能となる。そこでルツボ底の中央部より外径  $9 \text{ mm } \phi$ 、肉厚  $2 \text{ mm}$  の純アルミナ管を  $40 \text{ mm}$  内部へ挿入し、これを保護管として溶鉄の温度を連続測定することを試みた。その有様は Fig. 1 中に示す通りであるが、これには保護管の溶損と温度指示の精度などが問題と考えられた。しかし保護管は十分に使用に耐え、また温度指示も溶鉄表面の温度変化と完全に対応し、表面と本法との温度差は酸素吹精時も最大  $5^{\circ}\text{C}$  本法が低いのみであり、スラグ温度よりは  $15^{\circ}\text{C}$  低いがこれもほぼ一定していることが予備実験の結果確認され、本測温法を実験に採用することにした。

### IV. 実験結果

以上の実験方法に基づき、吹錬前の  $P$  含有量を  $0.32 \sim 0.36\%$  にほぼ一定とし  $30 \sim 40$  分間に亘つて酸素吹精を行なった。

まず初めに、吹錬中石灰の添加を行わなかった場合の脱磷を予備的に調査した結果、全く脱磷は進行しないことを確認した。次いで上記のような吹錬条件のもとで脱磷実験を行なった結果、 $P$  の時間的变化は Fig. 2 に示す通りである。各々の溶解でのスラグ組成は特に吹錬の初期において急激な変化が認められ、その後もある程度の変動はさげられなかつたが、約10分を経過した後は多くの溶解で比較的安定したスラグ組成を示し、 $\text{CaO}$ 、 $\text{FeO}$ 、および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が全体の  $85 \sim 90\%$  を占め残りは  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などを含有している。Fig. 2 初めに石灰を添加して吹錬を行なったものはいずれもよく類似した曲線を呈しているが、3分間酸化鉄スラグを形成させて後石灰を添加した溶解では吹錬条件によつて状況を異にし、 $0.1 \sim 0.05\%$   $P$  ですでに平衡状態に達しているものもある。これらの  $P$  の変化を脱磷速度にて表わし、それに対応する  $P$  値との関係を求めると Fig. 3 に示すようになり、多くはほぼ直線的関

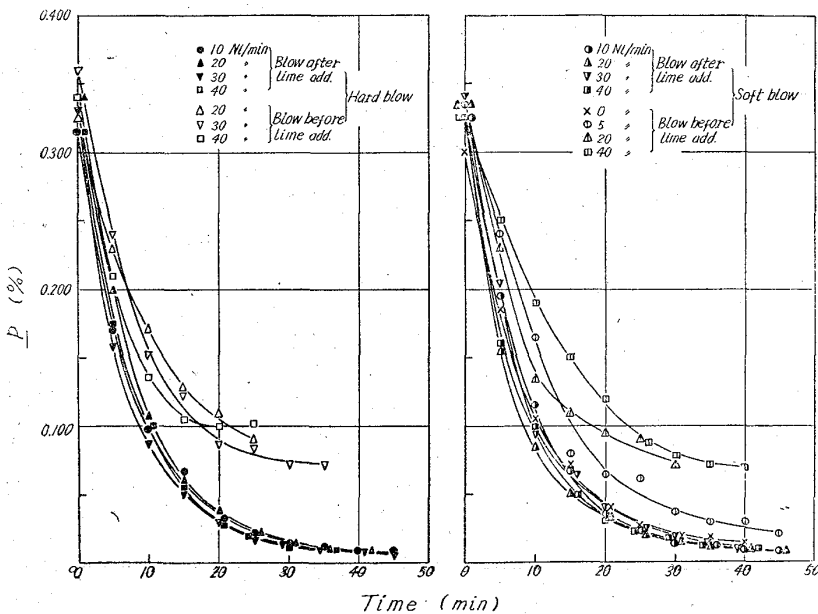


Fig. 2. Changes of phosphorous content in metal during blowing.

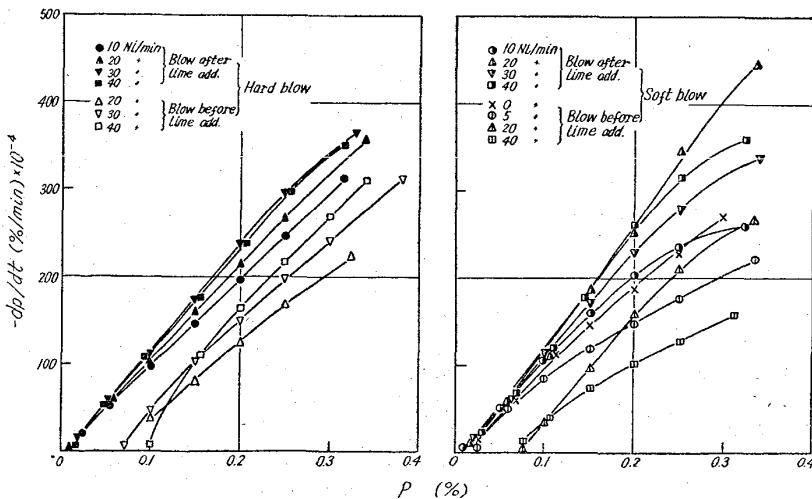


Fig. 3. Relation between phosphorous content and dephosphorization rate.

係となり石灰添加後吹錬を行なった場合はいずれも非常に接近しているが、その中で酸素流量が大になると脱磷速度は大となる傾向が認められる。しかし後に石灰添加を行なった場合、酸素流量との間には何ら関係がなく、むしろ酸素流量の小さいものの脱磷速度が大である。この原因として酸素流速を異にした場合、スラグ組成に変化のあることがスラグ分析の結果判明したのでスラグ組成と脱磷速度との関係を検討するためスラグ組成が比較的安定している時期として  $P_0 \cdot 10\%$  の時点を取り以下のような考察を行なった。

### V. 結果の考察

Fig. 4 は実験を行なった各溶解の  $P_0 \cdot 10\%$  の時点におけるスラグ組成を Larson-Chipman<sup>3)</sup> の状態図にプロットしたものである。その結果、石灰の添加方法として最初に 300 g 加えたもののスラグは石灰飽和状態が得られているが、後から石灰を加えながら吹錬を行なったもののスラグ組成は吹込酸素量によつて変化している。すなわち酸素 0 と 5 l/min の少ないものではほぼ石灰飽和状態になっているが 20 l/min では、FeO rich なスラグとなり、30 と 40 l/min の吹込酸素量が大のものでは  $Fe_2O_3$  含有量が高くなり、スラグの酸素分圧も  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  atm 程度にまで上昇していることがわかる。

次にこれらの各々の場合について脱磷速度を比較すると Fig. 4 中に数字で示すような値となり、これらの値は CaO および  $Fe_2O_3$  濃度と密接な関係のあることが認められる。そこで脱磷反応に直接参与すると考えられる遊離石灰濃度を  $N_{CaO}'$  とし、これを全石灰のモル分率から  $CaO \cdot Fe_2O_3$  として結合する CaO のモル分率を引いた値で表わすと  $0 \cdot 10\%$  P の時点における  $N_{CaO}'$  と脱磷速度は Fig. 5 に示すような、ほぼ直接的な関係が求められる。

この関係は本実験条件のような酸素分圧の高い状態での脱磷反応がその反応面近くでの active な CaO 濃度によつて大きな影響を受けることを示している。

一般に脱磷反応は緒言において述べた 4 種の律速段階が考えられ、そのうち (1) および (2) (この実験では主に (1) と考えられる) は石灰飽和スラグの場合に表わされており、本実験のように酸素分圧の高い状態ではこの効果は小さく、むしろ (3) および (4) の段階が重要な律速段階となることが示された。

なお、実際の転炉においても純酸素がスラグまたは溶鋼と接している所では酸素の供給は大きく、もしこの場合に LD-AC 法におけるように石灰が同時に反応面へ送りこまれるならば局部的に本実験のような石灰濃度の高い状態が作り出され、それが脱磷速度を高める結果となることが考えられる。

### VI. 結 言

実験室的な上吹酸素吹錬によつて酸素分圧の高いスラグによる溶鉄での脱磷反応を検討した結果、脱磷速度は P 値とほぼ直線的関係を示し、酸素の供給量によつても反応速度は大となるがその効果は比較的小さく、スラグ中の遊離石灰の濃度と密接な関係を有し、石灰濃度が飽和に達するまで濃度が高くなるほど脱磷速度が大となることが示される。

### 文 献

- 1) 吉井周雄, 満尾利晴: 学振 19 委提出資料, 19 委 6211.
- 2) 丹羽貴知蔵: 学振 19 委提出資料, 19 委 6199.
- 3) H. LARSON, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc.,

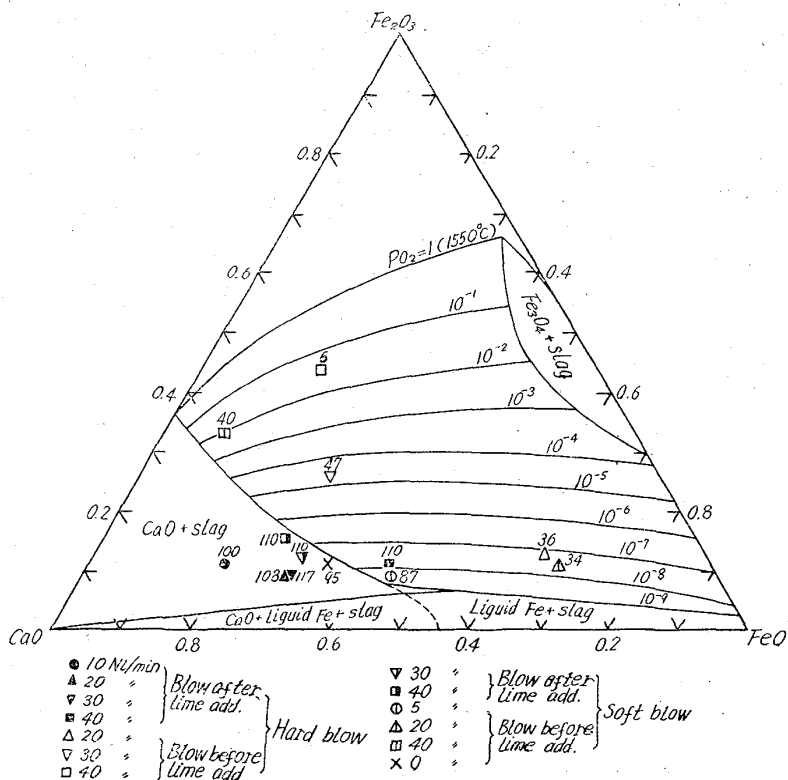


Fig. 4. Slag composition and dephosphorization rate at  $0 \cdot 10\%$  P  
(The figure near each plot shows the dephosphorization rate ( $\times 10^{-4}$ ) at  $0 \cdot 10\%$  P)

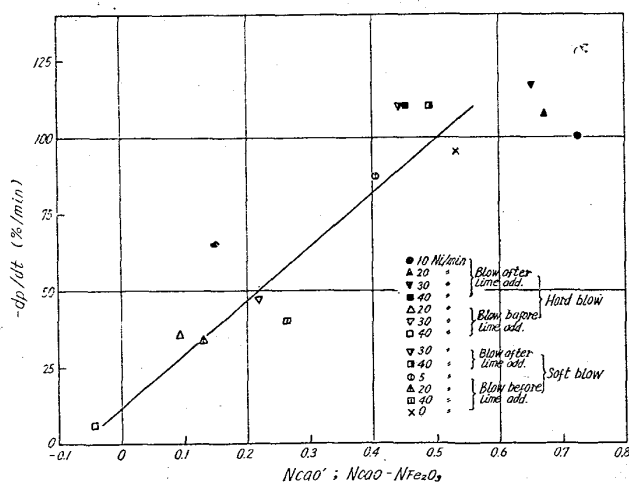


Fig. 5. Relation between mol fraction of free lime and dephosphorization rate at  $0 \cdot 10\%$  P

Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 197  
(1953), 1089.

## (46) 純酸素転炉操業における鋼滓量の影響について

日本鋼管, 川崎製鉄所

板岡 隆・斎藤 剛  
○木村 成人・新宮 悠

### On the Influences of the Slag Volume in LD Process.

Takashi ITOGA, Katashi SAITŌ  
Narito KIMURA and Yu NIIMIYA

#### I. 緒言

鋼浴内の高温度のもとでは、製鋼諸反応の本来の化学反応の反応速度は十分速く、律速段階は化学反応の反応系物質や生成系物質の相内または界面での物質移動の速度であるといわれている。この物質移動速度は反応平衡からのずれ、鋼浴および鋼滓の攪拌程度により大きく左右されるゆえ操業上の物理的な条件（炉内形状、ランス高さ、吹錬圧力、ノズル径 etc.）とともに鋼滓についてもその成分組成の他にその量的な考察を加える必要がある。

特に当工場のごとく、かなりの重装入（ $0.62 \text{ Nm}^3/\text{装入 t}$ ）を行なっている場合には、鋼滓量の転炉操業におよぼす影響は大きいと思われるので、実操業データに基づき解析を行なったので報告する。

#### II. 試験条件

今回の解析には全て平常操業データを用いたので、その作業条件を次に略記する。

- 1) 主原料装入量: 54 t (溶銑配合率 85%)
- 2) 炉体内容積:  $33 \text{ Nm}^3$
- 3) ランスノズル内径: 40 mm  $\phi$
- 4) ランス高さ: 1200 mm
- 5) 吹錬酸素圧力:  $8 \text{ kg/cm}^2 \sim 6 \text{ kg/cm}^2$

#### III. 鋼滓量の算定

全チャージについてその鋼滓量を秤量することは、実際上不可能であるため簡便法として CaO に関する material balance により算定した値を採用した。この場合問題になる点は、計算に使用される鋼滓成分分析値が終点時におけるものであり、装入 CaO 量は吹錬当初のであるゆえ、吹錬中の噴出量いかんにより計算値にある程度相違が生ずるであろうし、また鋼滓成分組成は吹錬時間の経過とともに変化するゆえ、噴出時期の相違によつて同一噴出量であつても計算値にある程度の相違が生じてくる。

しかし今回の調査では約 10 チャージについて、実際に秤量して計算値と比較してみた結果、ほぼ満足できる範囲のパラッキであつたゆえ、計算値を用いて考察を進めることにした。

#### IV. 鋼滓量と脱炭速度との関係

純酸素転炉における脱炭反応は、吹き込まれた  $\text{O}_2$  と鋼浴との直接反応が主であるが、酸素ジェットにより飛

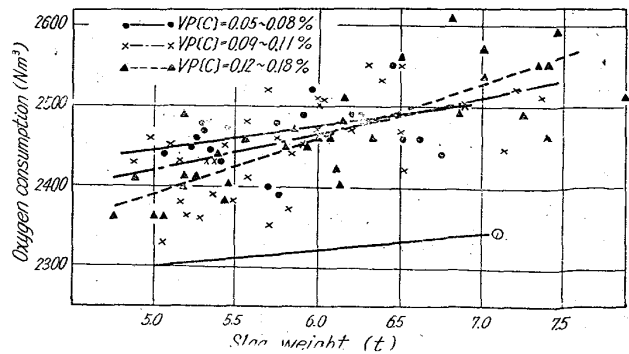


Fig. 1 Relationship between  $\text{O}_2$  consumption and slag weight.

散され酸化された鉄粒が酸化源<sup>3)</sup>として働く外に、鋼浴中に酸素ジェットの攪拌力により懸濁された鋼滓とともにガス生成核として作用<sup>4)</sup>するゆえ、鋼浴上の鋼滓量の多少は脱炭反応にかなり影響すると考えられる。

脱炭速度を表す指標として、同一終点カーボン含有量まで吹き下げるに要する酸素使用量をとり、これと鋼滓量との関係を調査した。

Fig. 1 は終点 C%, 吹錬圧力により層別して、鋼滓量と酸素使用量との関係をみたものであるが、各グループとも例外なく正相関がみられ、鋼滓量とともに脱炭速度の低下がみられる。

グループ間を比較すると、終点 C の低いグループほど酸素使用量におよぼす鋼滓量の影響が小になる傾向がみられるが、これは平炉における脱炭反応の理論的な考察<sup>5)</sup>や観察結果<sup>6)</sup>でみられたごとく、脱炭速度を左右するのは、高炭域では鋼浴中の炭素濃度ではなく、鋼浴中への酸素供給速度でありまた一方、低炭域では逆に鋼浴中の炭素濃度によるといわれている点から考えて、低炭域では鋼滓量のいかんは、脱炭速度にそれほど大きく影響しないと考えられる。

しかし層別することなく全体を一つのグループとして眺めても鋼滓量と酸素使用量との相関関係は明らかであるゆえ、この程度の炭素含有量 ( $C < 0.20$  以下)、吹錬圧力 ( $8-8 \text{ kg/cm}^2$ ,  $8-7 \text{ kg/cm}^2$ ,  $8-6 \text{ kg/cm}^2$ ) では、酸素使用量については終点 C%, 吹錬圧力の差の他に鋼滓量の多少をも考慮すべきであり、特に後者の影響が大きいことが解つた。

Fig. 1 中の線①は鋼滓中の (T. Fe) は一定 (11%) とした場合に鋼滓量の増加により必要となる理論所要酸素量を示すが、Fig. 4 の (T. Fe) と鋼滓量との関係図より明らかなごとく、(T. Fe) の比較的変動が少ないグループ ( $\text{VP}[C]=0.12 \sim 0.18\%$ , 平均 (T. Fe)=11%) の実績値と、の理論値とを比較すると、実績値が多少多くなつていことから考えて、鋼滓量の増加に伴い酸素の脱炭効率が低下し、 $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ , または  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  などの反応が生じていると考えられる。

#### V. 鋼滓量と脱硫率の関係

転炉内での脱硫は大別して気化脱硫と、鋼滓による脱硫の両者に分けて考えられる。前述のごとく、鋼滓量の増加により脱炭速度が低下するゆえ、気化脱硫は抑制されると想像されるが、転炉に於ける S. balance の結果全装入 S に対するガス化 S の百分率は、鋼滓量の増