

Fig. 4. Relation between temperature of pig iron before charging and temperature drop during treatment.

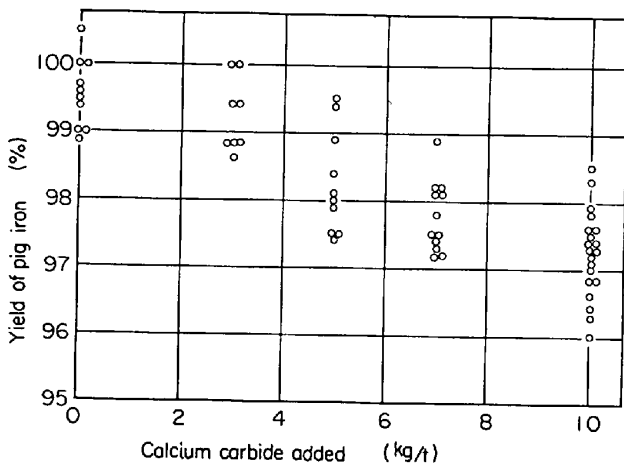


Fig. 5. Relation between calcium carbide addition and yield of the pig iron.

低下している。なお発生した滓は高炉および焼結工場に還元している。

6. 結 言

40 t 逆転式揺動とりべの操業方法および脱硫結果について述べたが総括すると次のようになる。

(1) 脱硫剤としてカルシウムカーバイドを使用すれば、S 0.040~0.060% 程度の製鋼用銑を 6 min間の揺動で、0.004% 程度まで安定して低下せしめることができる。

(2) 脱硫率はカーバイドの添加量の増加に伴なって向上するが、溶銑歩留は逆に低下する。

文 献

- 1) S. D. BAUMER; J. Metals, 9 (1951), p. 732
- 2) Bo. KALLING; Giesserei, 46 (1959), p. 905
- 3) 大黒, 他; 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1795
- 4) 大黒, 他; 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 867
- 5) 沢村; 理論鉄冶金学 基礎理論編 p. 324

(54) 塩基性平炉におけるサルファ バランス

川崎製鉄, 千葉製鉄所

太田豊彦・飯田義治・○数土文夫

Sulphur Balance on the Basic Open Hearth Furnace

Toyohiko ŌTA, Yoshiharu IDA and Humio SUDO

2. 緒 言

現在, 千葉製鉄所第 1 製鋼における精錬は, ほとんど高級鋼に限られている。したがって必然的に P S の精錬にしめる比重が大きい。

当所における高溶銑配合のヒートの S に関して従来よりその溶銑の [S] % と MD 時の [S] % が大きくかけはなれていることに疑問がもたれ種々調査が行なわれてきたが解明されるまでにはいたらなかった。

そこで今回, 平炉燃料 (Cgas+Oil) からの S に重点をおいて, 平炉 S のバランスシートを作成し, 今まで不明確であった S の増加量とその侵入経路を明らかにするため, 以下の実験を行なった。

2. 実験方法

実験ヒート 7 チャージ

S のバランスシートを作るため, 平炉に装入される材料の重量および S % はすべてチェックされた。

また, 溶銑は 7 チャージとも 2 杯鍋とし, 冷材はすべてスラブ屑を使用した。実際の場合になるべく似た状況のバランスを作る 目的から 溶銑鍋中のスラグをかき出し, その重量を測定して再装入した。しかし精錬に入り差物が多くなってから出鋼までの炉中の S 量の追跡は困難であるので溶落ちまでとした。もちろん溶落ち前の排滓量は実貫し, 必要とする化学分析値は求められた。

なお, MD 時の炉中スラグ量は, 全装入 CaO と MD 時の CaO 分析から求め, 溶鋼量は全装入鉄分とスラグ中の鉄分から算出した。

3. 実験結果

実験 7 ヒートのうち 1 ヒートの結果を Table 1 に示す。ここでアウトプットの合計量からインプット(溶銑, スラブ, 石灰, 鉍石, 溶銑スラグ, 補修用マグナー)の S 量を引いた S 量を燃料から入った S 量とした。

実験ヒートのインプットおよびアウトプットの平均 S バランス % は Table 2 に示す。

なお実験 7 ヒートの銑配合率は最低が 75%, 最高が 79%, 平均 77.5% である。

また, Table 3 には燃料の S の炉中での吸収率を示す。

4. 考 察

以上の実験結果から溶銑スラグから入る (S) 量は思っていた以上に少なく, 結果的には燃料からの S 量が驚く程大きな数字になった。

まず, 溶銑スラグから入った (S) について言えば, 一様にバランス % に占める比重が小さく, かつ一定していることから実験誤差とは考えられない。ただし, 溶銑鍋から溶銑スラグを完全にかき出すことは困難であったため, 実際にはデータ以上のスラグが炉内に装入されていたかもしれない。しかしその量が倍としても全体の 1 割

Table 1. Details on sulphur balance.

heat No. 1		Killed steel							
		Weight (kg)	CaO (wt%)	CaO (kg)	Total Fe (wt%)	Total Fe (kg)	S (wt%)	S (kg)	S balance (wt%)
In put	Lime stone	2,800	59	1,650			0.006	0.17	0.21
	Lime	1,100	68	750			0.007	0.08	0.10
	Fe ore	2,400			65	1,560	0.004	0.10	0.13
	Slab A	34,950			100	34,950	0.013	4.54	5.72
	Slab B	12,900			100	12,900	0.009	1.16	1.46
	Hot metal A	74,000			92.5	69,000	0.029	21.46	27.05
	Hot metal B	59,500			94.5	55,600	0.033	19.46	24.75
	Slag from hot metal A	1,400	25	350	24	330	0.258	3.61	4.55
	Slag from hot metal B	500	9	50	24	100	0.099	0.46	0.58
	Magnesia clinker	6,500	61	3,960	4	260	0.005	0.33	0.42
	Fuel							27.79	35.03
	Total				6,760		174,010		79.34
Out put	Slag at MD	3,100	37	1,150	13	400	0.090	2.79	3.51
	Slag in the furnace	14,500	39	5,610	13	1,920	0.103	14.93	18.82
	Steel in the furnace	171,690			100	171,690	0.036	61.62	77.67
	Total			6,760		174,010		79.34	100.00
Reference									
Oil	5.110 kg					0.560	28.60		
C gas	3.460 Nm ³					5g/Nm ³	17.30		

Table 2. Sulphur balance from 7 heats (weight %).

In put					Out put	
Hot metal	Slab	Slag from hot metal	Lime stone, Fe-ore and magner	Fuel	Hot metal	Slag
48.56	9.60	4.96	0.68	36.20	89.30	10.70

Table 3. Yields of fuel S in the furnace.

Heat No.	1	2	3	4	5	6	7	Average
Total S from oil (kg)	29.50	31.60	28.60	35.40	30.01	26.20	38.30	32.37
Total S from C gas (kg)	5.45	4.20	17.30	18.50	2.70	4.45	11.00	6.51
S absorbed in the furnace (kg)	32.05	27.51	27.79	23.17	21.41	23.36	31.02	26.61
Yield of fuel S in the furnace (%)	91.5	77.0	59.0	55.5	81.0	62.0	63.0	68.5

弱であり、大中に変るとは考えられない。溶銑スラグから入る(S)をMD時の溶鋼中の[S]に換算すれば、わずか0.002~0.003[S]%にすぎない。

次に、燃料中のSの炉内での歩止、いいかえれば装入からMDまでに炉内の冷材、鋼浴およびスラグに吸収された割合は実験結果から約69%になる。(Table 3参照)

もし実際にこれだけ入ったものとすれば、MD時の溶鋼中の[S]0.0165に相当する。しかし、燃料中のSの炉内での吸収率が69%と大きい値となつたので排ガス中にSO₂となつて大気に逃げるSをチェックしてみた。次に排ガスから逃げるSについて調べた結果を示す。

排ガス中のSO₂分析は煙道のガスを採取し、3回行なつた。結果は121 ppm, 92 ppm, 124 ppmであつ

た。平均 $\bar{X}=112$ ppm。重油、Cガス、酸素吹精による総実質排ガス量Gは、過剰空気率1.2として

$$G=112740 \text{ Nm}^3/\text{ch} \sim \text{MD}$$

排ガス中のSO₂は112 ppmであるから[S]重量は

$$112.740 \times 0.0012 = 12.60 \text{ Nm}^3$$

$$12.60 \times 32122.4 = 17.8 \text{ kg} \text{ となる。}$$

Table 3より燃料からの合計S重量平均は38.88 kgであつたから排ガスとなつて大気に逃げたSは全体の46.0%である。したがつて、炉中で吸収されたのは54.0%と考えられる。これはMD時の溶鋼中の[S]0.0127%に相当する。

以上述べたように、Sのバランス実験では燃料のSは炉内で約69%吸収され、排ガスの面からは54%吸収されたことになり、ここに約15%の開きがあり一見矛

Table 4. Relation between (S)% in hot metal slag and [S]% in molten steel at MD point, ($\times 10^{-3}\%$).

	1	2	3	4	5	6	7
(S)% in hot metal slag	31	24	22	34	36	31	23
[S]% in molten steel at MD	36	40	40	46	48	40	37

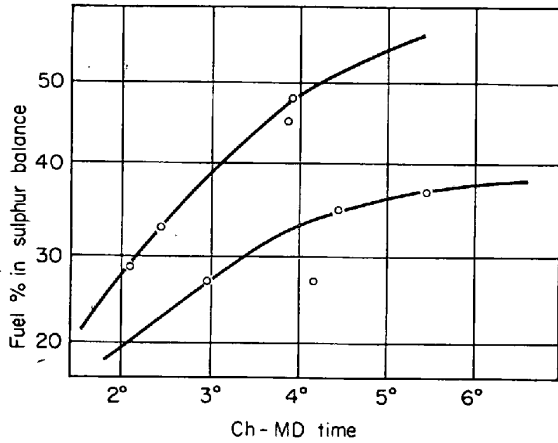


Fig. 1. Relation between Ch-MD time and fuel % in sulphur balance.

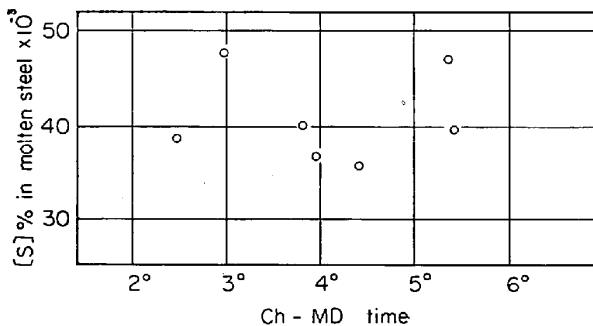


Fig. 2. Relation between Ch-MD time and [S] % in molten.

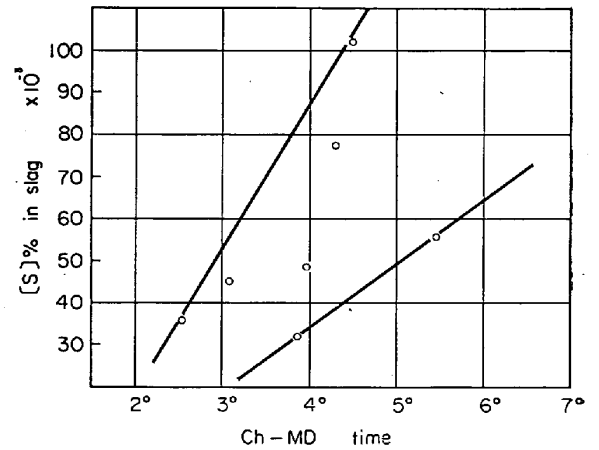


Fig. 3. Relation between Ch-MD time and [S] % in slag.

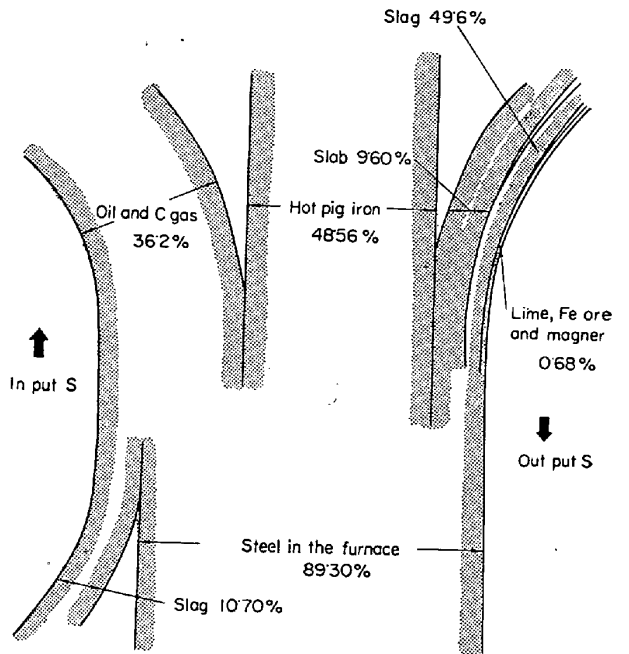


Fig. 4. Sulphur balance sheet on the basic open hearth furnace.

盾しているように思えるがこれは実験誤差の範囲内とも考えられる。

しかし、どちらにしても、重油の S からはわれわれが従来から予想していた以上に入ってくることは確実である。そしてその量は溶鋼の [S] にして、 $0.013 \sim 0.016\%$ である。

このことから考えられることは、もし燃料から多量の S が入ってくるならば装入～溶落までの時間が長ければ長いほど MD, S バランスに定める fuel % は高くなるはずである。

Fig.1 には、実験ヒートの ch～MD までの時間と燃料から入って来た S のバランス % を示した。これによるとヒート数が少いけれども上記のこととよく合致している。すなわち、ch～MD time が長くなればなるほど燃料の S バランスに占める % が大きくなっている。

また、Fig.2 の ch～MD time と溶鋼中の [S] % に相関が認められないことについては別の意味が考えられる。すなわち、Table 4 からわかるように溶鉄の [S] % の高低にかかわらず MD 時の溶鋼 [S] % はほぼ一定している。

このことから溶鉄の [S] potential が低ければその分だけ溶鋼中に他相から S が吸収されるものと考えられる。このような考えに立てば、Fig.2 で相関が認められないこともうなづける。

Fig.3 より、ch～MD, time とスラグ中の (S) % の間に相関があると考えられ、これは Fig.1 とならんで燃料から実際相当量の S 量が入っている証拠と思われる。しかし、まえにも述べたように相当量の S が燃料から入ってくるとはいっても、それが $0.013 \sim 0.016\%$ という大きな数字になることには疑問が残される。

それにはまず溶銑[S]の偏析および溶銑スラグの(S)の分析方法, それに炉内鋼浴[S]の偏析などがその疑問に答えるものとして残されているが, それにしても今回の実験により得られた結果を大きく変えるとは考えられない。したがって現段階では一応燃料から入ってくるSが全体のSパランスの36%を占めるものと考えたい。

5. ま と め

以上考察したことをまとめると次のようになる。

1. 溶銑スラグから入ってくる(S)は少く, 鋼浴中に還元されたとしても0.002~0.003%にしかならない。したがって溶銑のろかきは余り意味がなく, 余程の低[S]鋼に限って行なつた方がよい。

2. 多少疑問は残るが, 燃料から入ってくるSの方は非常に多く, 鋼浴中の[S]%を0.013~0.016%アップすることが判つた。

3. したがって低[S]鋼を精錬する場合はch~MDの時間をなるべくみじかくするほうが良いと思われる。すなわち高溶銑および多量O₂使用によるch~MD, time短縮が考えられる。

4. また, 溶銑中の[S]%が低ければ, 溶鋼中の[S]%は比較的高くなり, したがってfuel Sの溶鋼への吸収率は高くなるものと思われる。

5. 実験7ヒートの平均SパランスシートはFig. 4に示すものとなつた。

文 献

- 1) 山田, 杉野, 中川, 佐々木, 吉井: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1787, 1788
- 2) 中川: 鉄と鋼, 10 (1952), p. 760
- 3) 下川, 田上: 鉄と鋼, 10 (1952), p. 762
- 4) 村田, 前, 鶴野, 本間: 鉄と鋼, 10 (1952) p. 766, 769
- 5) W. O. PHILBROOK, M. B. BEVER; Basic Open Hearth Steelmaking, p. 233, 234

(55) 転炉鋼滓中に含まれる燐化合物と強磁性鉱物のX線回折について

九州大学, 工学部 ○坂田 武彦
On the X-Ray Diffraction of Phosphor-Compounds and Ferro-Magnetic Minerals in the Converter Slag

Takehiko SAKADA

1. 緒 言

現在の製鉄工学においては, 溶鋼や溶滓の物性について研究が行なわれている。しかし事実としては, 固体の転炉滓中に含まれる燐化合物が化学組成など明らかにされていない。

筆者は, 海底砂鉄中に含まれる燐化合物の研究を行ないすでに報告した。これら転炉鋼滓中に含まれる燐化合物も海底砂鉄表面の燐化合物の研究に準じて研究を行なつた結果, フッ素燐灰石として存在し, 強磁性鉱物は

Table 1. Chemical analysis of sample. (wt%)

SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃
13.33	1.33	10.23	12.93	1.95
MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	
5.92	47.20	4.53	3.89	

ヤコブサイトであることが判明した。これまで行なつた2~3の実験および結果について報告する。なお実験試料としてはTable 1に示す純酸素転炉滓を用いた。

2. 転炉鋼滓中に含まれる燐化合物について

2.1 実験(A) (燐化合物)

転炉鋼滓を150~200メッシュに粉碎し各粒子中に含まれる燐化合物の存在状態を確かめるために径10cmのシャーレの中に鋼滓を粉碎した微粒子を数十粒散布し, さらに容器の中に, ゼラチン入りモリブデン酸アンモニウムの試薬を約30cc加え各粒子中に含まれる燐化合物の反応を確かめた結果, 各粒子はのこらず球状の黄色反応を示していた。転炉滓をさらに粉末とし, X線回折によつて同定を試みたが, これが燐化合物であるという鮮明なるピークは得られなかつた。

2.2 実験(B) (燐化合物の化学的抽出法)

前回の実験で燐化合物が全粒子に含まれていることは確認されたが, 鋼滓をそのまま砕いてX線で判定しても正しい解析は困難である。したがって, 燐化合物を鋼滓中より化学的に抽出して燐化合物がなんであるかを確かめることにした。

150~200メッシュに粉碎した試料をステンレス製の箱に入れ厚さ約1cmに散布し, これをマッフル型電気炉中で, 約900°Cで3hr焼き, 鋼滓中に含まれる金属鉄などの酸化を完全に行なつて後試料を冷却して, これから約20gを使用し3lのビーカー中に装入しさらに1%のHNO₃溶液2lを加え, 常温のままこれを電動式攪拌機で攪拌し鋼滓中に含まれる燐化合物の希酸による溶解抽出を行なつた。残渣中の燐分は, この残渣をビーカー中からパペットで取り出し, これを蒸留水にて数回洗浄して後ゼラチン入り試薬反応を行ない残渣中に燐反応を示さなくなるまで燐化合物の溶解抽出を行なつた。なお200メッシュ以下の試料に含まれる燐分の抽出はほぼ20minで完了した。抽出完了の残渣については, 日本標準規格にしたがつて燐分の定量を行なつたが残留燐としての値を求めることは痕跡であつたので不可能であつた。これより鋼滓中に含まれている燐化合物のほとんどは1%の希酸に溶出する化合物であることが確認された。抽出完了の滓液をNo. 5Cの滓紙で吸引滓過を行ない, 残渣は強磁性鉱物の判定試料として保存し滓液にはConcのNH₄OHを滴下し, 溶液に燐化合物の白色沈澱をつくりこれをNo. 5Aの滓紙で滓過し再び沈澱をビーカー中にうつし, これにHNO₃を加えて燐化合物の溶解を行なつた。鋼滓中にCaO·SiO₂の化合物が存在すればこれは容易に1%のHNO₃に溶解しCaOはCa(NO₃)₂となつてSiO₂を解離する。この解離したSiO₂はNo. 5Cの滓紙を通過して