

技 術 資 料

溶 銑 の 脱 硫 に つ い て*

成 田 貴 一**

On Preliminary Desulphurization of Molten Pig Iron

Kiichi NARITA

1. 緒 言

一般に高炉によつてつくられる溶銑中には C, Si, Mn, P, S, V, Ti などの元素があわせて 5~8% 程度含まれており、それらのうち不純物元素はつぎの製鋼過程でできるだけ少なくなるように除去される。溶銑中に含まれる不純物元素の量が多い場合には、必然的に製鋼における生産能率が低下する。たとえば転炉における脱硫反応を強化するには多量の CaO を必要とし、どうしても副原料の装入量が多くなる。そうすると酸素ジェットの高炉に対する O の吸収と逃散のバランスがくずれ、連続的な高速度吹錬操業が妨げられ、さらに多量の造滓材を溶融するために酸素の吹込み量が多くなり、それにもなつて精錬時間は長くなり、また耐火材の損耗も大きくなり、しかも製鋼量を減少させるので生産能率はかなり低くなる。塩基性電弧炉製鋼の場合には、その特徴的なカーバイト滓によつて強力な脱硫をおこなうことができるが、一般に平炉および転炉製鋼においては酸化精錬が主体であり、その精錬過程での脱硫は電弧炉製鋼における還元期ほど十分ではない。溶銑中における S の溶解度は C, Si, P などの存在によつていちじるしく減少し、S の活量も増加する。したがつて脱硫は C, Si, P などの多い溶銑の状態でおこなうほうが得策であり、溶銑では約 5 倍も強い脱硫力を適用しなければ同一の脱硫効果はえられない。したがつて溶銑中の S が多い場合には、Mn による自然脱硫がおこるとはいえ、さらに CaC₂ や CaO あるいはソーダ灰などによる強制脱硫処理すなわち炉外脱硫が必要になつてくる。

SCHULZ ら¹⁾は LD 転炉による低硫鋼の製造という立場より、高炉→LD 転炉過程において 4 種の脱硫プロセスをとりあげ、技術的および経済的にどのプロセスがもつとも適切であるかという問題について検討をおこなつた。この場合、4 種のプロセスとは (1) 高炉における鉍滓の塩基度を 1.53 にし、高炉での脱硫をもつとも強化して溶銑中の S 量を 0.020% までさげ、炉外脱硫をおこなわずに LD 転炉で製鋼精錬する方法、(2) 鉍滓の

塩基度をやや酸性側の 1.4 にし、S 量が 0.040% の溶銑を出銑し、炉外脱硫をおこなわずに LD 転炉で製鋼精錬する方法、(3) 鉍滓の塩基度をさらに酸性側にして 1.11 とし、S 量が 0.110% の溶銑を出銑し、炉外脱硫をおこなつて S 量を 0.010% にまでさげたのち、LD 転炉で製鋼精錬する方法、および (4) 鉍滓の塩基度を酸性にし、0.86 で操業して S 量が 0.210% の溶銑を出銑し、炉外脱硫をおこなつて S 量を 0.020% にまでさげたのち、LD 転炉で製鋼精錬する方法である。SCHULZ らの検討結果によれば、(a) LD 転炉による製鋼精錬過程で脱硫をおこなう場合には、装入する溶銑中の S 量にもよるが、多量の造滓材を必要とし、製鋼段階における低硫鋼の製造原価が高くなるので好ましくない。(b) 高炉と LD 転炉との間で炉外脱硫をおこなつて溶銑中の S 量をさげ、低硫鋼を製造するのが技術的にも経済的にも有利である。また (c) 溶銑の炉外脱硫をおこなう場合には製銑原料の脱硫に対する配慮が緩和でき、酸性滓操業をおこなうことができるので、コークス消費量が低減でき、生産能率も向上し、高炉操業に要する経費を大幅に低減することができる、と結論している。

近年における低硫鋼に対する需要の拡大とともに、溶銑の予備処理としての炉外脱硫法が非常に注目されるようになり、ここ 10 数年来、いろいろな方法について検討が試みられ、すでに工業化されている方法もかなりある。そこで本稿ではこのような溶銑の炉外脱硫法についてその概要を述べ、斯界の参考に供したい。

2. 溶銑の炉外脱硫法

溶銑の炉外脱硫に使用する装置は、各工場における製鋼段階での目標 S 量、使用する脱硫剤の種類、低硫鋼の溶製比率、装置の設備費、操業性および保守性、設備面積などを考慮して、その工場にもつとも適した方法を採用するのが普通である。

* 昭和45年7月受付 (依頼技術資料)

** (株)神戸製鋼所 理博工博

2.1 揺動取鍋法^{3)~8)}

揺動取鍋法 (shaking ladle method) は 1959 年 EKE-TORP および KALLING³⁾ によつて考案された方法であり、取鍋またはその他の容器に偏心回転をあたえ、その場合に生ずる溶銑の特異な運動を利用して反応物質を混合攪拌し、反応速度を促進する方法である。揺動取鍋法はおもに鋳物用銑の脱硫に利用されていたが、最近では合金鉄や製鋼用銑の脱硫にも積極的に適用され、良好な成果をあげている。

八幡製鉄・洞岡転炉工場* では⁶⁾、混銑炉と LD 転炉 (50 t) との間に 30 t の揺動取鍋を設置し、溶銑の脱硫処理をおこなつた。装置の仕様を参考までに示すと表 1 のとおりであり、溶銑の脱硫率は取鍋の形状、大きさ、偏心率、回転数、処理時間、脱硫剤の種類とその使用量、処理する溶銑量などによつてかなりことなる。その一例として脱硫率におよぼす回転速度および処理時間の影響を示すと図 1 および 2 のとおりである。脱硫剤にはいろいろな化合物が使用されているが、カルシウム・カーバイド (CaC₂) を用いた場合、その使用量が多いほど脱硫率は大きくなるが、約 4 kg/t・HM で安定した脱硫効果がえられ、それ以上の CaC₂ を用いても脱硫率はほとんど変わらない。46 rpm の偏心回転速度で 15 min 間処理する場合、CaC₂ の使用量は 4~5 kg/t・HM が適当であるといわれている。またこの場合における溶銑 (1 280~1 320°C) の温度降下は 20~40°C である。脱硫剤として生石灰粉を用いた場合には、温度降下はさら

に大きく、30~50°C であり、これは前者の反応が発熱反応であるのに対し、後者の反応が吸熱反応であるためである。鉄損失を処理前後における溶銑の歩どまりおよび鉄分歩どまりで示すとそれぞれ 96.1% および 96.5% であるといわれている。いずれにしても製鋼用銑 (約 0.04% S) の場合、脱硫率は 80~85% であり、揺動取鍋法は非常に効果的な脱硫法であるといえよう。

またこの偏心一方向回転式の揺動取鍋を改良し、正・逆両方向に回転できる可逆回転式揺動取鍋 (Duo-vortical mixing converter, DM converter) が神戸製鋼・尼崎製鉄所において開発された⁴⁾⁵⁾。装置の概要を示すと図 3 のとおりであり、この方法によれば、適当な間隔をおいて溶銑に強力な正・逆方向の渦状攪拌運動をあたえることができるので、溶銑-脱硫滓間の界面接触効率は非

表 1 揺動取鍋の仕様 (八幡製鉄・洞岡工場)

モ	一	一	45 kW
偏	心	率	130 mm
容		量	30 t
高		さ	3 700 mm
外		(取鍋)	2 700 mm
内		径	2 000 mm

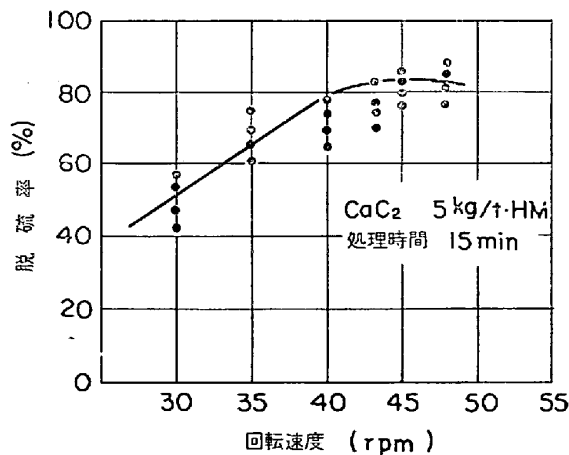


図 1 揺動取鍋法における脱硫率と回転速度との関係

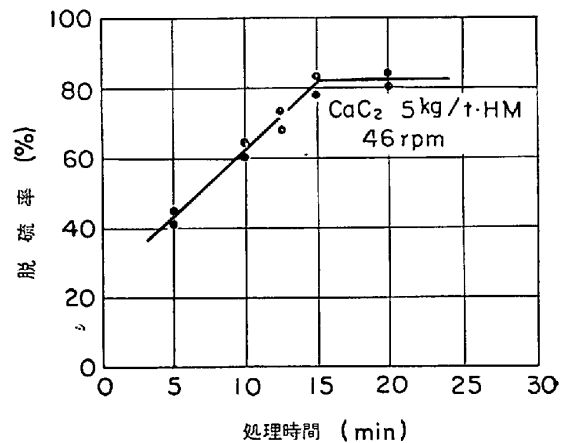


図 2 揺動取鍋法における脱硫率と処理時間との関係

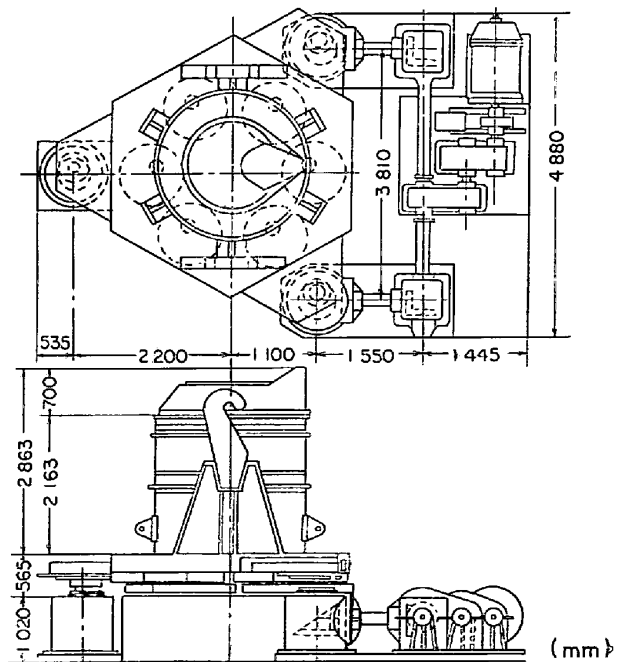


図 3 可逆回転式揺動取鍋 (DM コンバーター, 12 t 設備)

* 現在、新日本製鉄株式会社

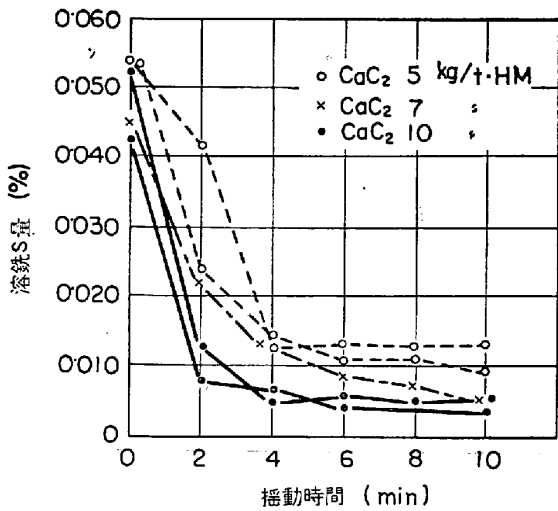


図4 可逆回転式揺動取鍋 (40 t DMコンバーター) 法における溶銑の脱硫速度

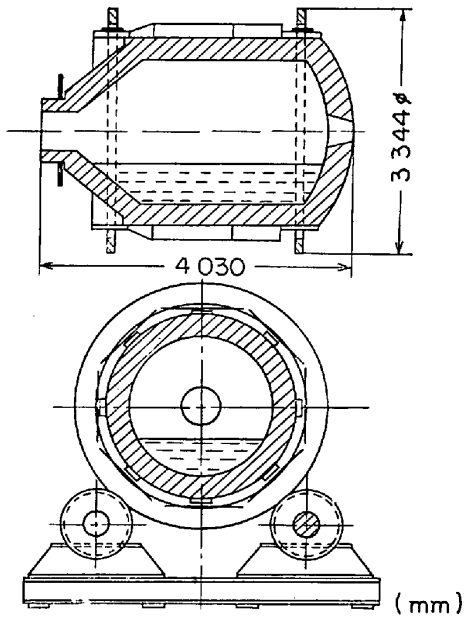


図5 回ドラム炉 (15 t 設備)

常に大きく、反応はいちじるしく促進される。参考までに脱硫剤として CaC_2 を用いた場合の溶銑の脱硫速度を図4に示す⁹⁾。

揺動取鍋の容量はその機構上 100 t 以上の設計がむずかしいともいわれているが、スウェーデンではすでに 100 t の溶銑を処理しうる偏心一方向揺動取鍋が製作されており、今後における設備の大形化とその工業化にもかなり明るい見通しがえられている。なおその他の工業的規模での実績としては、南アフリカの Highveld Steel and Vanadium 社で2基の 60 t 揺動取鍋を用いておこなっている溶銑中のVの分離が挙げられる⁹⁾。

2.2 回転ドラム法^{9)~11)}

この方法はスウェーデンの Domnarfvet 製鉄所において、KALLING ら⁹⁾ によつて開発された技術であり、回転

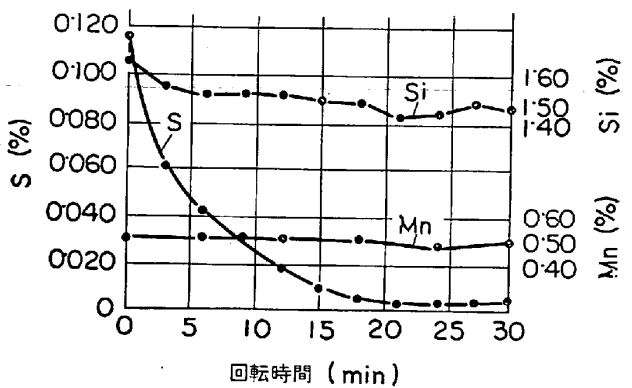
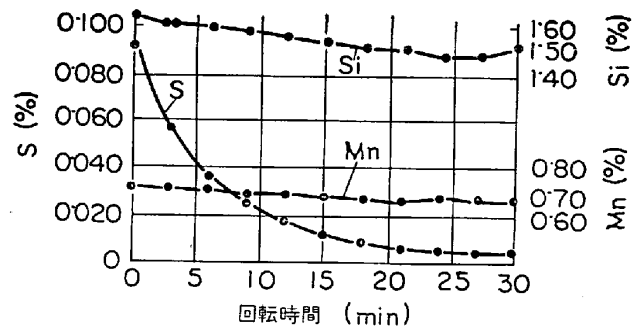


図6 回転ドラム法における溶銑の脱硫

炉に溶銑を入れ、焼石灰を用いて処理し、 CaO の脱硫能を最大限に発揮させようとする方法であり、一般に Domnarfvet-Kalling 法と呼ばれている。

スウェーデンの Surahammer Bruks 社に設置されている装置の構造を示すと図5のとおりであり¹⁰⁾、炉体は両端にある4個のローラの上におかれており、最高 34 rpm の速度で回転される。タンディッシュを用いて炉の側方から溶銑約 15 t を装入したのち、約 0.1 mm の大きさに粉碎した CaO (約 2% 以下) とコークス粉 (約 0.5% 以下) を添加する。コークス粉は作業の安全性を確保し、炉内雰囲気調整し、さらに脱硫処理中における CaO 粒の焼結・塊化を防止するために必要であるといわれている。つぎに炉の両端に蓋をして密封し、約 34 rpm の速度で炉を回転しながら約 30 min 間脱硫処理をおこない、反応が終われば蓋をとつてクレーンを用いて溶銑をとりだす。回転ドラム法における操業経過の一例を示すと図6のとおりであり、装入溶銑の成分組成が C : 3.7~4.1%, Si : 0.8~1.8%, Mn : 0.4~0.8%, P : 0.025~0.030%, S : 0.06~0.20% の場合、約 10 min 間の処理によつて S 量は急速に低下し、約 0.02% になり、30 min 後には 0.005% にまでさがる。C および Si はいずれも約 0.1% 程度減少するが、Mn および P はほとんど変化せず、処理後の溶銑の成分組成は C : 3.6~4.0%, Si : 0.7~1.7%, Mn : 0.4~0.8%, P : 0.025~0.030%, S : 0.002~0.020% である。

同社における 300 回の操業実績をまとめると表2のとおりであり、回転ドラム法による溶銑の平均脱硫率は

表 2 回転ドラム法による溶銑の脱硫

処 理 前		処 理 後	
溶銑中の S (%)	処理数	溶銑中の S (%)	処理数
0.020~0.050	51	0.002~0.010	216
0.051~0.100	127	0.011~0.020	60
0.101~0.150	87	0.021~0.030	21
0.151~0.200	25	0.031~0.040	3
≥0.201	10		
平均 0.095	300	0.009	300

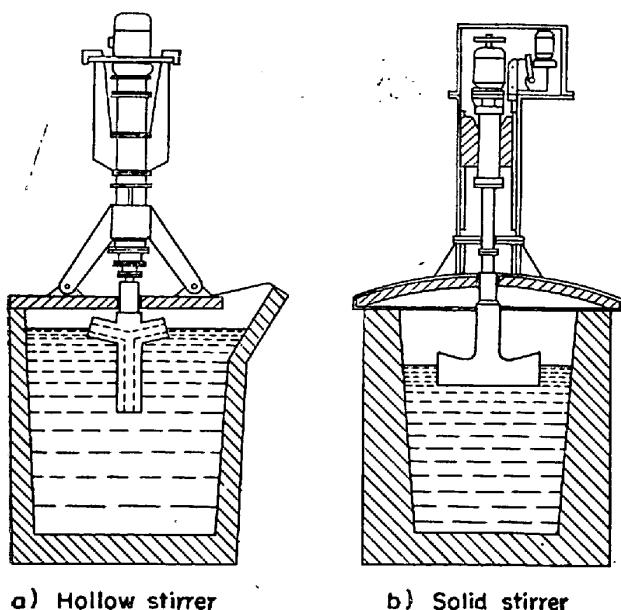


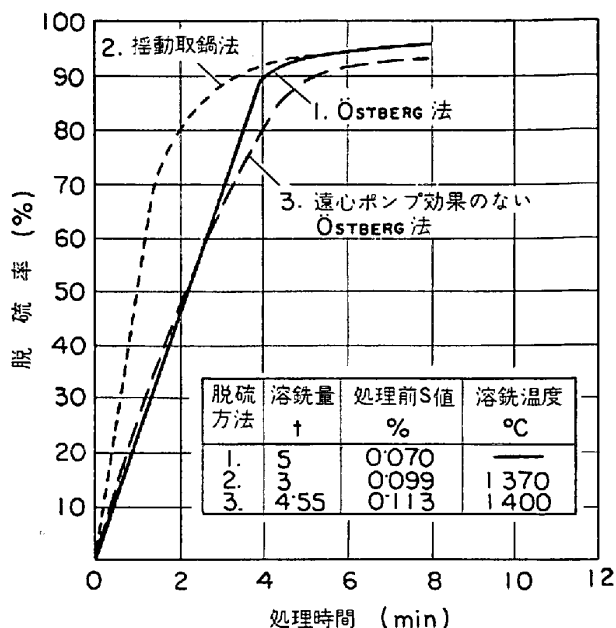
図 7 スターラーによる機械的攪拌装置

90.5% である。脱硫効果は焼石灰の品位および炉内雰囲気にいちじるしく左右され、焼石灰としてはできるだけ不純物の少ないものがよく、湿分、 CO_2 、 SiO_2 などの存在は脱硫効果を低下させる。炉内が酸化性の雰囲気である場合には、炉の回転とともに CaO 粒子が団塊を形成し、極端な場合にはその大きさが 20cm にもおよぶことがある。また高炉滓が混入した場合にも団塊ができやすくなるので、高炉滓は完全に排滓して除いておく必要がある。この方法は密閉炉内で脱硫処理をおこなうので、溶銑の温度降下も小さく、系外へのダストの逸散がなく、したがって作業性が非常によく、しかも安価な CaO を用いて強力な脱硫をおこなうことができるという利点がある。

2.3 機械的攪拌法^{12)~14)}

この方法はスターラー（攪拌体）を溶銑中につけ、これを回転して溶銑と脱硫滓とをよくかきまぜ、脱硫反応を促進させる方法であり、攪拌方式には 2 つの方法がある。

その 1 つは ÖSTBERG¹²⁾ によつて考案された T 字形のパイプ状スターラー（hollow stirrer）を使用する方法で

図 8 CaC_2 (1% 使用) による鑄物銑の脱硫

あり、図 7 (a) に示したようにスターラーを取鍋に設置し、80~90 rpm の速度で回転させると、枝部の回転パイプ内の溶銑は遠心力によつて外へはじき出され、それにともなつて垂直部の回転パイプ内を溶銑が上昇する。すなわちスターラーの回転によつて取鍋内の溶銑は連続的に取鍋底部からスターラー内をとつて上部の湯面あるいは取鍋壁に向かつて排出され、溶銑と脱硫滓とを効果的に混合攪拌することができる。

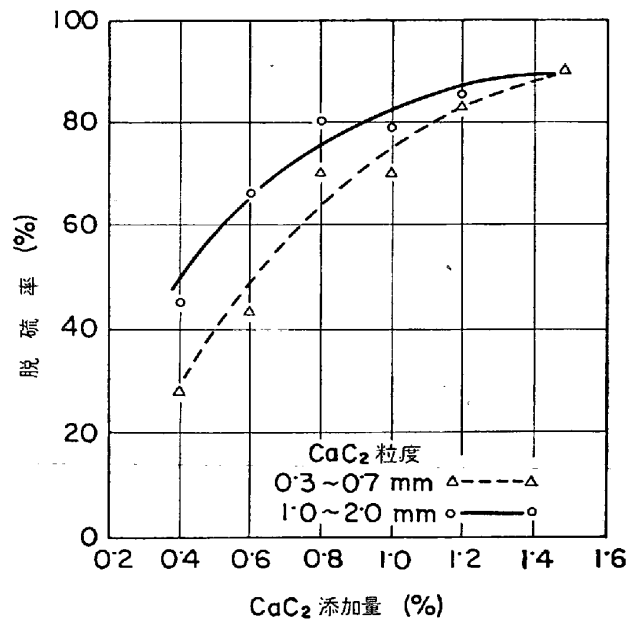
もう 1 つの方法は Rheinstahl 社で工業化された方法¹³⁾であり、図 7 (b) に示したように、かんたんな耐火材製のスターラー（solid stirrer）を用いて溶銑と脱硫滓とをかきまぜる方法である。

SCHULZ¹⁴⁾ ら¹⁴⁾は ÖSTBERG 法における遠心力ポンプの効果と取鍋に対する回転体の大きさの影響について検討を加え、モデル実験では、回転パイプから遠心力によつて吐出された液体の流れが取鍋壁で方向転換し、液体中の対流を強化するので、十分な攪拌現象が生ずることを認めている。しかしながら溶銑実験では、図 8 に示したように T 字形のパイプ状スターラーの枝部のパイプを閉塞した場合も、遠心力ポンプの作用を働かせた場合も脱硫効果にはあまり差のないことが示されている。また Rheinstahl 法により 45 t 取鍋を用いておこなわれた脱硫処理の結果を示すと表 3 のとおりであり、6~9 min 間の処理で効果的に脱硫がおこなわれている。これらのことから溶銑の攪拌脱硫法においては、遠心力ポンプの効果よりも回転体の取鍋に対する大きさのほうが大きく寄与しており、したがって適当な形状および大きさのスターラーを設計することにより、ÖSTBERG 法あるいは前記揺動取鍋法に匹敵した効果をうるることができるといわれている。

表 3 機械的攪拌法 (Rheinstahl 法) による
脱硫結果

No	溶鉄量 (t)	CaC ₂ kg/t·HM	処理前後 温度(°C)	処理前後 S量(%)	鉄鉄の種類
1	39.4	12.7	1 415	1 390	0.023/0.005
2	44.4	4.5	1 410	n.b.	0.046/0.007
3	44.6	4.5	1 430	n.b.	0.033/0.010
4	45.8	7.9	1 390	n.b.	0.050/0.007
5	42.8	10.7	1 345	n.b.	0.063/0.010
6	49.2	9.3	1 380	1 370	0.052/0.007
7	44.4	5.3	1 390	1 360	0.053/0.013
8	47.2	2.9	1 370	1 350	0.034/0.019
9	46.8	3.8	1 340	1 315	0.057/0.028
10	45.7	3.9	1 360	1 340	0.055/0.041
11	46.1	3.9	1 360	1 350	0.056/0.039
12	37.8	9.0	1 300	1 280	0.061/0.027
13	43.9	10.5	1 365	1 350	0.077/0.014
14	46.0	10.0	1 390	1 380	0.099/0.009
15	49.7	9.3	1 415	1 400	0.098/0.009
16	50.7	9.9	1 420	1 410	0.079/0.011
17	48.5	3.7	1 425	1 410	0.043/0.012
18	53.0	3.8	1 390	1 360	0.030/0.018
19	50.2	5.0	1 360	1 350	0.058/0.016
20	48.2	5.2	1 370	1 355	0.048/0.013
21	49.3	6.1	1 370	1 355	0.052/0.011

ヘマタ
イト
鑄物用鉄
製鋼用鉄



(浴の高さの増加: 18%, 溶鉄処理温度: 1 450°C, 処理前の溶鉄中の S 量: 0.15%, 処理時間: 7 min)

図 9 酸性誘導炉による溶鉄の脱硫率と CaC₂ 粒の大きさとの関係

Rheinstahl 社では 30~100 t の溶鉄を CaC₂ または石灰-ソーダ灰 (CaO 9 部, Na₂CO₃ 1 部) で処理して脱硫をおこなっているが, 経済的な観点から脱硫剤としては後者のほうが適当であると述べている。

2.4 高周波誘導炉による脱硫法¹⁵⁾

高周波誘導炉内に溶湯を保持した場合, 周知のようにその電磁作用によつて中央部の溶湯表面が高くもりあがり, 周辺は低くなる。このような溶湯の運動を利用して溶鉄の脱硫をおこなう方法が試みられている。この場合, 溶鉄と脱硫滓との混合攪拌は溶鉄の動きの強さすなわちもりあがり依存し, 結局は誘導炉の出力と溶鉄の装入量によつて決まる。いずれにしても効果的に脱硫をおこなうためには, 溶鉄のもりあがりその深さの 10% 以上であることが望ましい。また一般に固体脱硫剤を使用する場合には, その使用量を一定とすれば, 溶鉄と脱硫滓との接触面積が大きいほど, いいかえると粒子が小さいほど脱硫効果は大きいと考えられる。しかしながら図 9 に示したように, 高周波誘導炉における脱硫では粒子の小さい CaC₂ よりも大きい CaC₂ を使用した場合のほうが脱硫効果は大きい。これは CaC₂ 粒子が大きい場合ほど炉壁の酸性ライニングの侵食が少ないためであり, また使用する CaC₂ の粒子が小さすぎると, CaC₂ が炉壁に付着してスラグ・ビルドアップ現象と呼ばれる脱硫滓の山を形成し, 脱硫効果をいちじるしく低下させるが, 粒子が大きい場合にはこのような現象は比較的に起こりがたく, 良好な脱硫効果がえられるものと考えられる。

脱硫効果は脱硫剤の使用量および処理時間に比例して大きくなるが, 溶鉄温度も処理時間の経過とともに上昇

し, 極端な場合には 1 600°C 近くの温度に達することもある。不必要な昇温は好ましくないが, 高周波誘導炉による脱硫法では他の脱硫法と比べて温度降下に対する考慮を必要としないという利点がある。なお脱硫処理中における炉壁ライニングの侵食は, 処理温度が約 1 450°C 以下の場合にはほとんど問題にならないといわれている。

2.5 脱硫剤吹込み法^{16)~19)}

最近 CaO や CaC₂ 粉末を気体とともに溶鉄中に吹込んで脱硫する方法がかなり採用されており, 一般に吹込み法またはインジェクション法 (injection method) と呼ばれている。

西独の Bochumer Verein 社¹⁶⁾では 1963 年以来, この吹込み法による溶鉄の脱硫処理を採用している。設備は溶鉄輸送などを考慮して高炉の近くに 2 基並列に設け, 2 個の 40 t 取鍋内の溶鉄を同時に処理している。全体の設備の概略を示すと図 10 のとおりであり, 脱硫剤として CaO およびソーダ灰を用い, これらを貨車で搬入したのち, 収容能力 80 t の石灰ホッパーと 35 t のソーダ灰ホッパーに移し, 空気をキャリアー・ガスとしてホッパーから秤量装置を通してランスに送り込む。装置の運転はすべて制御室で遠隔操作する。ランスは径 50.8 mm の鋼管に溶融アルミナ・セメントとシャモット系耐火物との混合物 (1:4) を被覆したものであり, その先端には 4 個の扇形の噴出孔が同心円上に等間隔にとりつけてある。ランスの寿命は種々の改良の結果, 当初の 300t·HM/lance から最近では 1 000 t·HM/lance にまでのびている。脱硫剤はおもに CaO 粉末で, これ

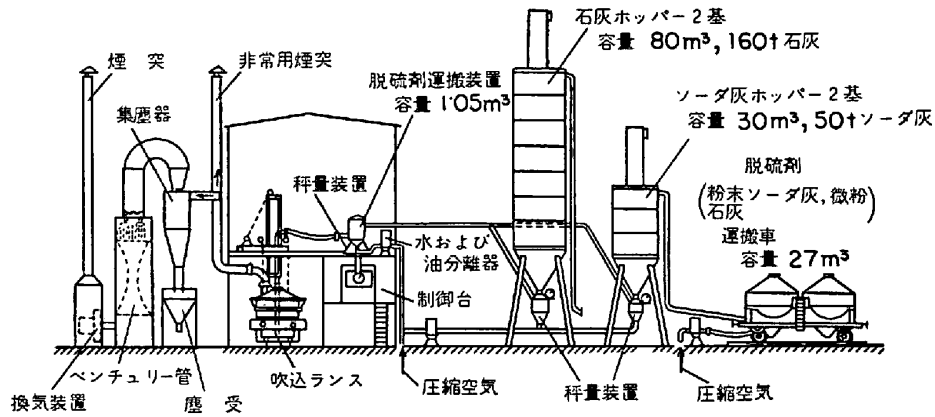


図10 Bochumer Verein 社の脱硫剤吹込み設備

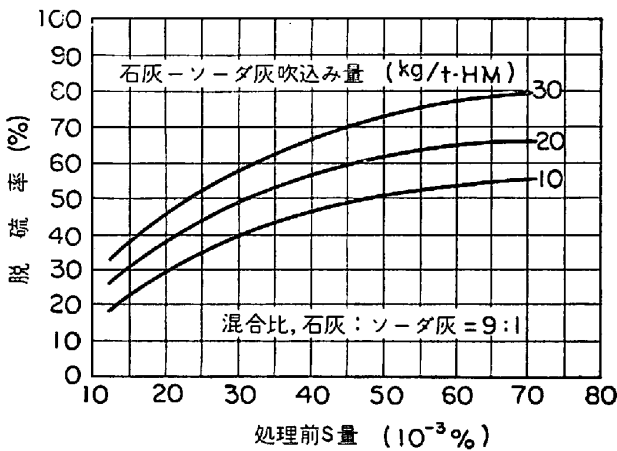


図11 脱硫率におよぼす処理前S量および脱硫剤吹込み量の影響

に一定量のソーダ灰を加えたものであり、1.1~1.2 atm (4 l·air/kg 脱硫剤) の空気ですランスを通して溶銑中に吹込む。処理時間は通常 2~3 min であり、処理中は取鍋に蓋をして排ガスを集め、サイクロンで回収する。排ガス中に逃散する脱硫剤は 40~50 g/m³ であり、吹込む脱硫剤の 4~5% に相当している。

CaO 90% とソーダ灰 10% とからなる脱硫剤を溶銑中に 10~30 kg/t·HM 吹込んだ場合、溶銑の脱硫率は図 11 に示したように脱硫剤の吹込み量が多いほど大きくなり、また処理前の S 量が多いほど高くなる。なおこの処理中、溶銑中の C および Si が酸化され、Si 量は普通 0.1~0.2% 低下する。また脱硫処理中における溶銑の温度降下は図 12 に示したように、脱硫剤の使用量、溶銑の初期温度によってもことなるが、50°C 以下である。Bochumer Verein 社では、このような吹込法によつて脱硫処理した溶銑をおもに深絞り用鋼および鍛造用鋼の溶製に供しており、1964 年度の実績では低硫鋼用溶銑の生産量は 78 562 t である。

ソ連の Azovstal 工場では¹⁷⁾、当初脱ケイ処理用として準備した 80 t 取鍋を用い、ソーダ灰または CaO 吹込みおよび天然ガス吹込みによる脱硫効果を比較検討し

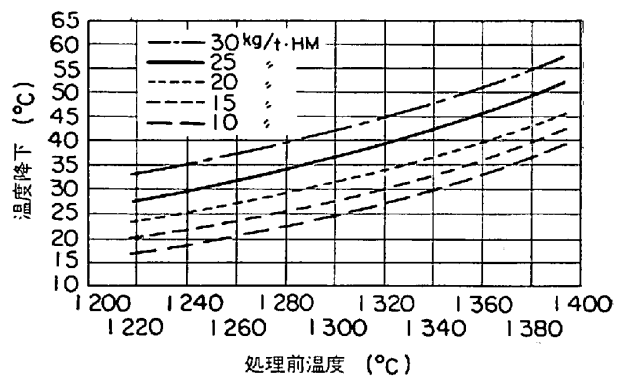


図12 溶銑の温度降下におよぼす脱硫剤吹込み量および処理前温度の影響

ている。その結果によれば、ソーダ灰吹込みの場合には、3~4 kg/t·HM のソーダ灰を使用しているが、脱硫効果はあまり認められなかつた。これは (1) ソーダ灰の大部分が溶銑と反応せずに外部に逃散すること、(2) 溶銑表面下 1.5~1.6m の深さに浸漬したランスでソーダ灰を吹込むと、その融点 (850°C) が低いため、ランスの管内で融解し、ソーダ灰の供給が妨げられること、などに起因するといわれている。

さらに低品位の CaO (88%) を溶銑中に 4~7 kg/t·HM 吹込み、6~7 min 間処理した結果によれば、脱硫率は平均 35% であり、高品位の CaO (灼熱減量 < 7%) 6~8 kg/t·HM を 40~50 m³/hr の空気です 3~5 min 間吹込んだ場合、脱硫率は 40~45% であつた。

また溶銑中に天然ガスを吹込むことによつて、かなりの脱硫効果が期待されるともいわれているが、Azovstal 工場で溶銑中に 150~700 m³/hr の天然ガスを吹込んだ結果によれば、400 m³/hr 以上ではランスがはげしく振動して破損し、實際上操業が不可能であり、また表 4 に示したように 350 m³/hr 以下の場合でも脱硫効果はほとんど認められない。

脱硫剤の吹込みに際しては、ランスを溶銑中になるべく深く浸漬することが望ましいので、取鍋の高さは溶銑の深さに対して十分高いものがよい。これはランスによ

表4 天然ガス吹込み結果

天然ガス使用量 (m ³ /hr)	350	350	270	100	150
〃 (m ³ /t·HM)	0.70	0.7	0.8	0.4	2.0
吹込み時間 (min)	6	4	9	11	4
処理前 S 量 (%)	0.036	0.068	0.046	0.032	0.027
処理後 S 量 (%)	0.030	0.070	0.044	0.031	0.025
溶鉄温度 (前) (°C)	1270	1350	1330	—	1330
〃 (後) (°C)	1220	1180	1320	—	1330

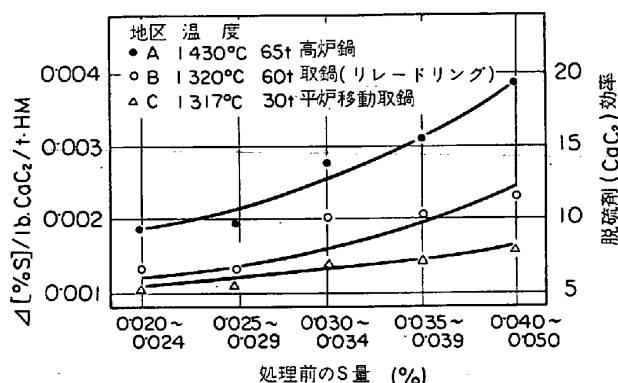


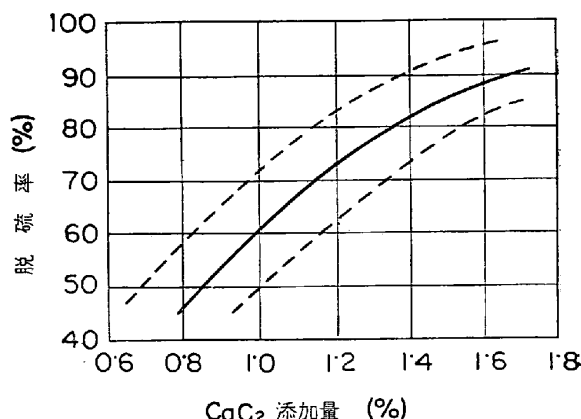
図13 脱硫効果におよぼす処理前 S 量と溶鉄温度の影響 (US Steel)

つて吹込まれた脱硫剤が湯面に到達するまでの浮上過程でなるべく十分な反応時間を確保するためである。また処理中における溶鉄の飛散による危険性と鉄損失を防止するため、溶鉄を取鍋に充滿させることはさけ、取鍋には蓋をつけることが望ましい。キャリアー・ガスの吹込み速度が大きすぎると溶鉄の飛散をまねき、脱硫率との反応はかえって低下し、また吹込み速度が小さすぎると、いたずらに処理時間を長びかせ、温度降下も大きくなる。したがって適正な吹込み速度を選択することは非常に重要な問題である。脱硫剤として CaC₂ を使用した場合、一般に溶鉄温度が高いほど取鍋内における溶鉄の動きがよくなり、CaC₂ の分散状態もよくなるので、脱硫効果は大きくなるといわれている。その一例を示すと図 13 のとおりである¹⁸⁾。通常、溶鉄温度は約 1370°C 以上が望ましく、高炉から出鉄直後の溶鉄 (1430°C) を処理する場合に比較して、製鋼工場に運搬されてきた低い温度の溶鉄 (1320°C) を処理する場合には約 2 倍量の CaC₂ が必要であるといわれている。

なお実験室的規模における実験ではあるが、TRENTINI, WAHL, ALLARD ら¹⁹⁾は CaO 粉末に約 2% の Al または Mg 粉末を加えて吹込み、すぐれた脱硫効果を与えている。とくに Mg の添加効果は Al のそれよりも大きく、Mg は脱酸および脱硫に寄与し、溶鉄中の S 量は約 0.004% に低下するといわれている。

2.6 気体吹込み攪拌法¹⁵⁾²⁰⁾²¹⁾

気体吹込み攪拌法は前述の脱硫剤吹込み法とことなり、あらかじめ脱硫剤を溶鉄表面に添加しておき、気体を吹込んで溶鉄を攪拌し、脱硫反応を促進する方法であ



(処理前の S 量: 0.14%, 処理前の溶鉄温度: 1400°C, 処理時間: 5 min, 窒素使用量: 200 l/kg·CaC₂)
 図14 ランスによる気体吹込み攪拌法における脱硫率と CaC₂ 使用量との関係

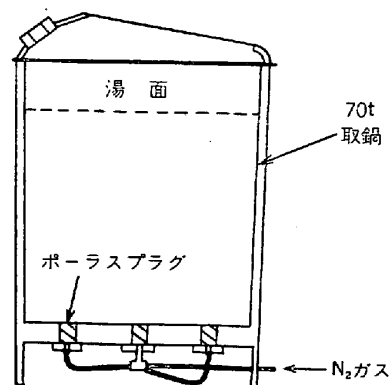


図15 ポラス・プラグを取付けた脱硫用取鍋

り、これには (1) ランスを溶鉄中に挿入して気体を吹込み、溶鉄を攪拌する上吹き法と (2) 取鍋の底に多孔質耐火材のノズルをとりつけ、これより気体を吹込んで溶鉄を攪拌する底吹き法とがある。

上吹き法では、溶鉄を効果的に攪拌するためにはランスをなるべく深く挿入する必要がある。図 14¹⁵⁾ は脱硫剤として CaC₂ を用い、ランスを取鍋の底から約 20cm 上のところまで浸漬し、約 1400°C の温度下で窒素を吹込んで溶鉄を処理した場合の作業例を参考までに示したものであり、この場合、脱硫を効果的にこなすには 1.5~2% の CaC₂ が必要であることがわかる。

底吹き法は一般にポラス・プラグ法とも呼ばれており、工業的にもかなり実用化されている。取鍋の底にとりつけるポラス・プラグとしては容易にとりはずし、交換ができ、溶鉄に対する耐食性のすぐれていることが必要であり、一般には高品位のアルミナ、マグネシア、マグクロなどの耐火材が使用されている。底吹き法は上吹き法に比べてすぐれた攪拌作用が持続してえられるが、そのためには気体の吹込みの最適条件をつかむことが必要である。通常、気体の吹込み速度は約 0.2 m³/min が適当であり、この場合処理時間は 3~4 min で十分で

ある。

八幡製鉄*では図 15 に示したように²⁰⁾、70 t 取鍋の底に 3 個のポーラス・プラグを同心円上に等間隔にとりつけ、予熱した窒素を流しながら 60~64 t の溶銑を入れ、窒素の流量を 0.067~0.212 m³/t·min に増し、5~10 min 間脱硫処理をおこなっている。脱硫剤は粉末または細粒の CaC₂ を使用しており、処理中は上昇気泡によつて溶銑表面が全面にわたつてかなりもりあがり、非常にはげしい攪拌がおこり、脱硫剤が効果的にまき込まれるので、脱硫反応はいちじるしく促進されるといわれている。この場合、溶銑中の S 量は 0.028~0.032% から 0.005% に低下し、脱硫率は 77~90% である。CaC₂ の添加量は 4~5 kg/t·HM が適当であり、あまり多量に添加しても塊状になり、有効に働く CaC₂ 量はかえつて減少する。また溶銑を 5~10 min 間処理したのち、いつたん脱硫滓を除去し、新たに CaC₂ を投入する方法をとれば、S 量が 0.001~0.002% の極低硫銑をうる事ができる。

神戸製鋼・尼崎製鉄所では 35 t 取鍋を用いて底吹き法の検討をおこなつており²¹⁾、その結果によれば、やはり溶銑表面が沸とう状にもりあがり、表面に浮遊する CaC₂ が溶銑中にまき込まれて攪拌されるような状態になつた場合、もつともすぐれた脱硫効果がえられることを示している。

2.7 ソーダ灰による取鍋脱硫法

溶銑のいわゆる取鍋脱硫法には置注ぎ法、リレードリング法あるいはサイフォン取鍋を利用する方法などがあり、脱硫剤としては一般にソーダ灰がひろく使用されている。THEISEN²²⁾ は 500 回以上におよぶ置注ぎ法の実績より、ソーダ灰処理による溶銑成分の変化および脱硫

表 5 Na₂CO₃ による溶銑の取鍋脱硫結果

	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
脱硫前	3.27	0.63	0.70	1.79	0.136
脱硫後	3.23	0.49	0.65	1.75	0.087
減少率	1.22	22.22	7.14	2.23	36.03

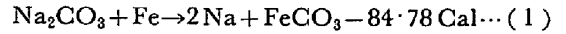
(ソーダ滓) : 30.9%Na₂O(全), 36.25%SiO₂, 4.16%S, 3.45%Fe, 15.91%CaO, 6.39%Mn, 1.50%MgO, 3.18%Na₂O(遊離), 0.16%P, 4.77%Al

表 6 ソーダ灰脱硫におよぼす温度の影響

出銑温度	溶銑中 S 量 (%)		脱 硫 (% S)	脱硫率 (%)
	溶銑前	処理後		
<1 241°C	0.214	0.135	0.079	36.92
1 241~1 280	0.129	0.082	0.047	36.43
1 281~1 300	0.111	0.075	0.036	32.43
1 301~1 320	0.099	0.070	0.029	29.29
>1 320°C	0.087	0.063	0.024	27.59

* 現在, 新日本製鉄株式会社

滓の化学成分組成をもとめており、その一例を示すと表 5 のとおりである。また脱硫効果におよぼす溶銑温度の影響を示すと表 6 のとおりであり、温度が低いほど脱硫効果は大きい。THEISEN によれば、これは (1) 式の反応によつて生じた Na が FeO や CO₂ と反応して Na₂O を生成するが、この場合、Na の一部はその沸点 (890°C) よりも約 400°C



も高い溶銑によつて加熱され、容易に気化する。この気化現象による Na の損失は溶銑温度が高いほど大きく、脱硫に有効に働く Na 比が減少し、脱硫効果の低下をきたすためであると説明している。

ソーダ灰は比較的に高価であり、また耐火材を侵食しやすいので、取鍋脱硫におけるその使用量にはおのずから限度がある。そこで最近ではソーダ灰に CaF₂ や CaO などを加えた混合物が賞用されている。

2.8 その他の方法¹⁵⁾²³⁾²⁴⁾

その他の炉外脱硫法としては、高炉の出銑過程において湯道で連続的に脱硫する方法があり、その代表的な方法にはターブレータ法¹⁵⁾ とラブレンチェフ法²³⁾ とがある。

(1) ターブレータ法¹⁵⁾

溶銑に渦流をおこさせる装置すなわち図 16 に示したようなターブレータ (turbulator) を湯道の端にとりつけ、その上方から脱硫剤 (CaC₂) を投入すると、渦流状態の溶銑流にまきこまれ、短時間内に比較的効率よく脱硫が進行する。出銑直後の溶銑温度が高いので、脱硫

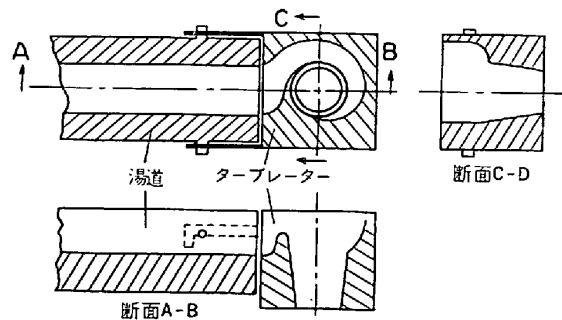


図 16 ターブレータの構造

表 7 炉前湯道における CaC₂ 脱硫 (ターブレータを取りつけた場合と取りつけない場合)

	ターブレータ	ターブレータなし
処理前 S 量 (%)	0.085	0.081
処理後 S 量 (%)	0.039	0.056
差 ΔS (%)	0.046	0.025
CaC ₂ 添加量 (%)	1.5	1.5
カーバイド粒度 (mm)	0.3~0.7	0.3~0.7
脱 硫 率 (%)	53.2	30.9
脱硫剤効率 (%)	0.072	0.040
溶銑温度 (°C)	1 450	1 450

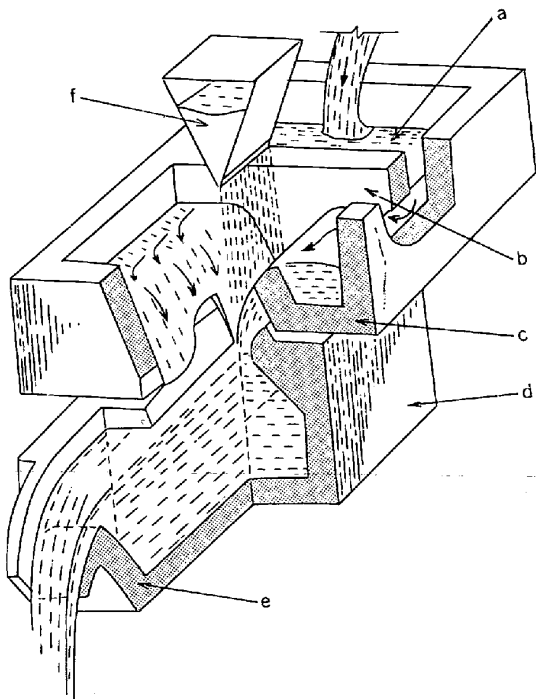


図17 平面流動式脱硫装置（ラブレレンチェフ法）。

処理過程中における温度降下はほとんど問題とならない。ターブレータを用いた場合と用いない場合とについて脱硫効果を比較すると表7のとおりであり、 CaC_2 1.5%を使用した場合、本法における脱硫率は約54%であり、装置がかんたんなわりにターブレータの効果がかなり顕著なことがわかる。

(2) ラブレレンチェフ法²³⁾

図17はソ連で考案されたいろんな脱硫装置のうちで、もつとも高く評価されている装置であり、ラブレレンチェフの平面流動式脱硫装置と呼ばれている。この装置は高炉から出鉄する溶鉄を直接脱硫して混鉄炉内に送りこむためにつくられたものであり、c部で溶鉄が互いに対向しながら流れる薄平面流となつて受け樋dで合流する。この場合、樋cの堰をのりこえて流下する平面的な溶鉄流の間にホッパーfから脱硫剤を添加する。堰の部分における溶鉄の流速が約45cm/sec以上であり、 CaC_2 の添加量が約3kg/t·HM以上の場合にすぐれた脱硫効果がえられ、溶鉄中のS量は0.045~0.107%から0.024~0.057%に低下するといわれている。

3. 脱硫効果^{*25)}

溶鉄の脱硫効果は使用する脱硫方式および脱硫剤の種類や性状によつてほぼ決定される。いかにすぐれた脱硫法を採用しても、それに使用する脱硫剤が不適当な場合には満足な効果をうけることができず、また逆にすぐれた脱硫剤を用いても、脱硫法の選択および操業条件に適確性を欠く場合にはその脱硫能を十分に発揮させること

* 脱硫効果について比較検討をおこなつた研究はほとんどなく、本章ではH. P. SCHULZの論文を中心にして概説する

はできない。したがつて営業目標、製品に対する品質要求、周辺環境および作業条件、経済性を慎重によく検討し、適切な脱硫方式を採用し、それに適した脱硫剤をえらぶことが必要である。

溶鉄の予備処理に用いられる脱硫剤にはいろんな化合物があるが、大別すると溶鉄の温度下で熔融状態で使用するもの、たとえばソーダ灰やNaOHと固体状態で使用するもの、たとえば CaC_2 、 CaCN_2 、 CaO などがあり、実際には石灰-ソーダ灰のような固体/液体状態の脱硫剤もひろく使用されている。本章では工業的な立場より、つぎの条件、すなわち

- (1) 1回の処理に少なくとも100t以上の溶鉄をとりあつかうことができる方法であること、
- (2) 溶鉄中のS量を0.015%以下にさげることができる方法であること、
- (3) 容易に工業化しうる方法であること、

などの条件を満足する脱硫法を対象とし、それに使用される脱硫剤による溶鉄の脱硫効果について述べる。

3.1 ソーダ灰による脱硫

図18はソーダ灰を使用して溶鉄の脱硫処理をおこなう場合について、製鉄→製鋼プロセス内におけるその処理位置をわかりやすく示したものである。いわゆる炉外脱硫をおこなう時期的位置は(1)製鉄工場内での処理と(2)製鋼工場内において混鉄炉から製鋼炉までの間での処理、にわけられる。製鉄工場では高炉の出鉄湯道Rまたは輸送用取鍋Hpにソーダ灰を加えて脱硫する方法、あるいは出鉄湯道Rと輸送用取鍋Hpとの中間にサイフォン鍋Spを設置し、溶鉄を300~400mmの脱硫滓(ソーダ灰)層を通して脱硫する方法などがある。製鋼工場では混鉄炉から溶鉄を取鍋に移しかえるときにソーダ灰を加えて脱硫する方法(M-P)、さらに溶鉄を別の受鉄取鍋に移しかえるさいに脱硫するリレードリング法(M-P-P)などがあり、また混鉄炉を使用せずに溶鉄をトピード車で製鋼工場へ輸送し、受鉄取鍋に移しかえるときに脱硫する方法(T-P)もある。トピード車の内張り煉瓦の侵食をさけるため、製鉄工場トピード車内の溶鉄をソーダ灰で直接脱硫することはあまりおこなわ

c) 製鉄工場		d) 製鋼工場		
e) 高炉	f) 輸送用取鍋	g) 混鉄炉	h) 取鍋	i) 製鋼炉

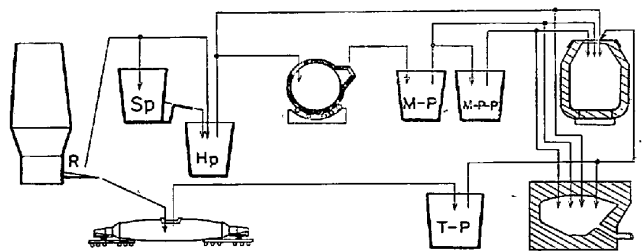


図18 ソーダ灰による脱硫方式

れない。

3-2 固体脱硫剤による脱硫

溶銑の温度下で固体状態の脱硫剤を使用する場合、リレードリング法などは溶銑と脱硫剤との接触・混合という点で脱硫効果は小さく、したがって固体脱硫剤を用いて脱硫効果を十分にあげるには揺動取鍋法、スターラーによる機械的攪拌法、脱硫剤吹込み法などを採用する必要があり、とくに CaO とソーダ灰との混合物を吹込む脱硫法がかなりひろく採用されている^{16)~19)}。固体脱硫剤としてもつとも反応性にとんだ化合物は CaC₂ および CaCN₂ である。

図 19 は容量 100~200 t のトピード車で脱硫剤吹込

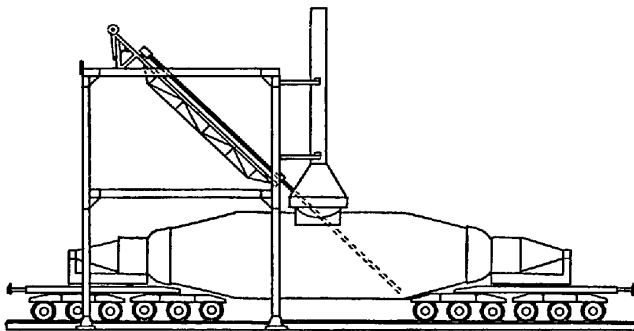


図19 トピード車における脱硫剤吹込み脱硫法

み方式によつて溶銑を脱硫する場合の設備を参考までに示したものである。この装置で CaC₂ を吹込む場合にはキャリアー・ガス（空気、窒素）をあらかじめよく乾燥しておくことが必要であり、乾燥が不十分な場合には C₂H₂ を発生する恐れがある。機械的攪拌法には前記 2・3 に述べたように hollow stirrer と solid stirrer とを用いる方法があるが、いずれも脱硫法としては比較的すぐれた方法である。脱硫剤吹込み法および機械的攪拌法に使用される脱硫剤の種類および粒度の一例を参考までに表 8 に示す。

3-3 脱硫効果

溶銑中の S 量を [S₀]、脱硫処理後の S 量を [S] とすれば、脱硫率 η は一般に (2) 式で示されるが、[S₀] の

$$\eta = \frac{[S_0] - [S]}{[S_0]} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

高い場合に比較して、[S₀] の低い場合には S 量が少し変動しても脱硫率はかなり大きくかわる。また脱硫処理によつて溶銑中の S 量が 0.020% から 0.008% に低下したとすれば、脱硫率は 60% であり、あまり効果的でないように思われるが、溶銑の脱硫効果としては十分である。そこで、このように脱硫処理前の溶銑中の S 量が比較的に低い場合には、(3) 式に示したように処理後の S 量の目標値 a% を考慮した脱硫率 η_a を用いると、

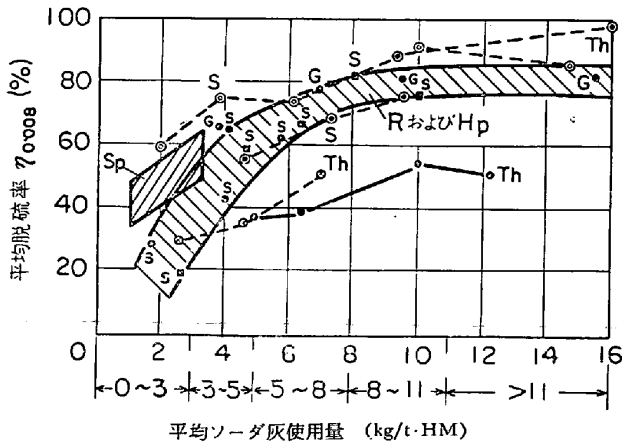
表 8 不溶性脱硫剤による脱硫剤吹込み法と機械的攪拌法の脱硫結果

実験	脱 硫 剤	混合比	粒 度	方法 ¹⁾	溶銑種 ²⁾	溶銑量トン	溶銑温度°C ³⁾	
1	工業用 CaC ₂	—	95% 0.3~0.7 mm	TL	S	30~40	1320~1350	
2	CaC ₂ + ガス発生剤	17:3	CaC ₂ 100% 0.03~0.09 mm	TL	S	27~42	1300~1360	
3			CaCO ₃ 99% <0.020 mm	TL	S	40~60	1300~1380	
4	工業用 CaC ₂	—	95% 0.3~0.7 mm	HR	S	62~95	1250~1350	
5				HR	S	77~95	1275~1370	
6				VR	S	85~95	1280~1360	
7				VR	S	42~50	1345~1415	
8				VR	S	45~47	1260~1310	
9	工業用 CaCN ₂ とガス発生剤	7:3	CaCN ₂ 99% <1 mm	TL	G	50~200	n. b.	
10			57% <0.09 mm	TL	S	25~32	1250~1320	
11			CaCO ₃ : No 2, 3 と同じ	TL	S	75~206	n. b.	
12				TL	G	75~172	n. b.	
13	ライム粉+ソーダ	10:1	CaO 100% <1 mm	HR	K	8.5~16	1230~1330	
14			60% <0.1 mm	HR	Th	67~78	1245~1280	
15			7:3	33% <0.06 mm	HR	Th	66~69	1230~1240
16			8:2	Na ₂ CO ₃ 90% 1.0~0.2 mm	VR	S	86~94	1345~1375
17	ライム粉+ソーダ	9:1	CaO 100% <0.2 mm	VR	S	86~94	1310~1385	
18			98% <0.09 mm	VR	S	49~56	1290~1410	
19			Na ₂ CO ₃ No 13, 16 と同じ	VR	S	47~48	1285~1290	
20	ライム粉末	—	CaO No 17, 19 と同じ	VR	S	47~48	1260~1270	
21			CaO 100% <0.2 mm	TL	S	20~45	n. b.	
			98% <0.09 mm					
			75% <0.033 mm					

- 1) TL: 脱硫剤吹込み法 (浸漬ランス), HR: 機械的攪拌法 (Hollow stirrer), VR: 機械的攪拌法 (Solid stirrer)
 2) S: 製鋼用銑, G: 鋳物用銑, Th: トーマス銑, K: キュボラ銑
 3) n. b. 測定値なし

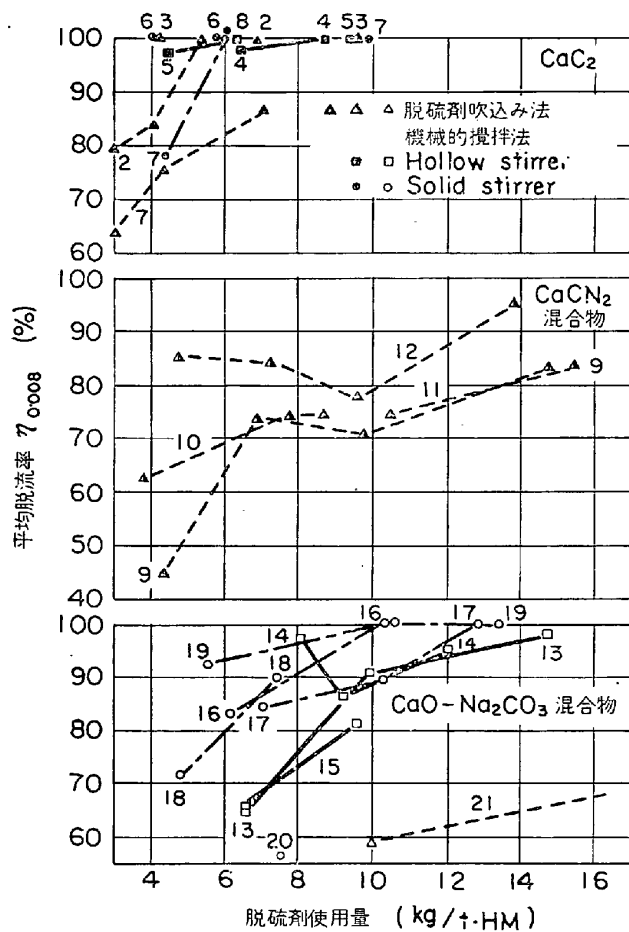
脱硫効果を無理なく比較することができる。

$$\eta_a = \frac{[S_0] - [S]}{[S_0] - a} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$



○ 湯道：R，■ 輸送用取鍋：Hp，○ 混鉄炉-取鍋：M-P，
 ● 混鉄炉-取鍋-取鍋：M-P-P，◎ トピード車-取鍋：T-P，
 サイフォン取鍋：Sp
 鉄鉄の種類
 S：製鋼用鉄，Th：トーマス鉄，G：鋳物用鉄

図20 ソーダ灰による溶鉄の脱硫効果の比較



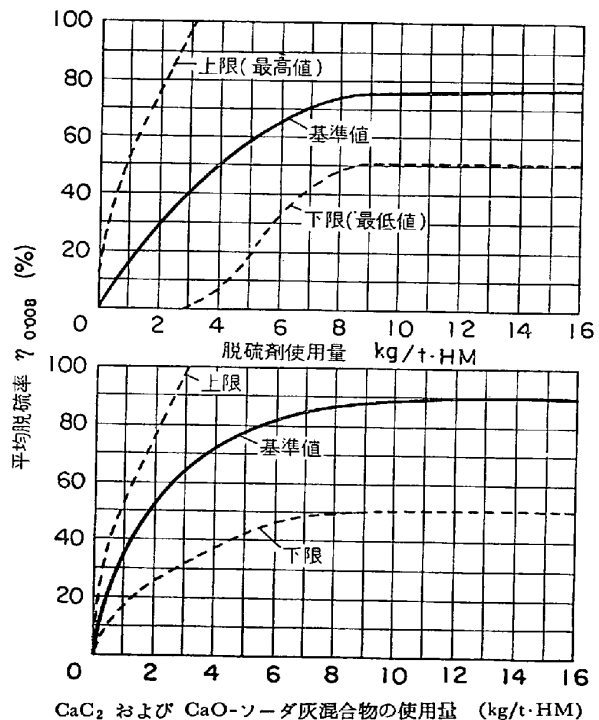
(備考、図中の数字は表8の実験番号を示す)

図21 固体または難融性脱硫剤による溶鉄の脱硫効果と脱硫剤使用量との関係

たとえば $a=0.008\%$ とすれば、脱硫処理後の S 量が 0.008% の場合、脱硫率 $\eta_{0.008}$ は 100% であり、もし処理後の S 量が 0.008% 以下の場合には $\eta_{0.008}$ が 100% 以上の値になるが、このような場合は $\eta_{0.008}=100\%$ とする。

図 20 はソーダ灰による溶鉄の脱硫効果を示したものであり、製鉄工場で脱硫処理（湯道 R および輸送用取鍋 Hp で脱硫）をおこなった場合、脱硫率はソーダ灰の使用量が多くなるにつれて大きくなるが、使用量が約 $8 \text{ kg/t}\cdot\text{HM}$ 以上ではあまり大きな変化は認められず、脱硫率は約 80% である。サイフォン鍋 Sp を使用した場合は、脱硫効果は大きいですが、鍋の構造上 $3\sim 4 \text{ kg/t}\cdot\text{HM}$ 以上のソーダ灰を使用して脱硫率の向上をはかることは困難である。製鋼工場における脱硫効果は脱硫処理をおこなう段階すなわち場所によつて大きくことなる。たとえば図 20 に示した結果によれば、トーマス鉄ではリレードリング法 (M-P-P)、製鋼用鉄ではトピード車から溶鉄を受鉄取鍋に移しかえるさいに脱硫する方法 (T-P) がもつとも効果的である。

図 21 は CaC_2 、 $\text{CaCN}_2\text{-CaCO}_3$ 、 $\text{CaO-Na}_2\text{CO}_3$ などの固体または難融性の脱硫剤による溶鉄の脱硫結果を示したものである。 CaC_2 による脱硫では、その使用量が比較的少ない場合 (No 2, 7) あるいは粒子の大きいものを使用した場合 (No 1) には、かならずしも脱硫効果は十分であるとはいえないが、粒度および使用量を考慮すれば、 CaC_2 は溶鉄の脱硫剤としてもつともすぐれた化合物であることがわかる。微粉状の CaC_2 を用い、



CaC_2 および CaO -ソーダ灰混合物の使用量 (kg/t·HM)

図22 脱硫率と脱硫剤使用量の関係 (ばらつき範囲)

これに気体発生剤として約 15% の CaCO_3 を加えた混合物を吹込んだ場合には、4 kg/t·HM の使用量ですべてに脱硫率は 100% に達している。なお 30% の CaCO_3 を加えた CaCN_2 を用いた場合は、 CaC_2 系の脱硫剤を使用した場合に比較し、その効果はかなり低い。

CaO とソーダ灰との混合物を用い、機械的攪拌法によつて溶銑を脱硫した場合、容易に脱硫率は 100% に達しうが、それに要する脱硫剤の使用量は CaC_2 系の場合に比較してかなり多く、数倍量を必要とする。なお図 21 によれば、CaO とソーダ灰の混合物あるいは CaO を使用する吹込み法および CaO を使用する機械的攪拌法では、それらの脱硫効果はあまり十分であるとはいえない。

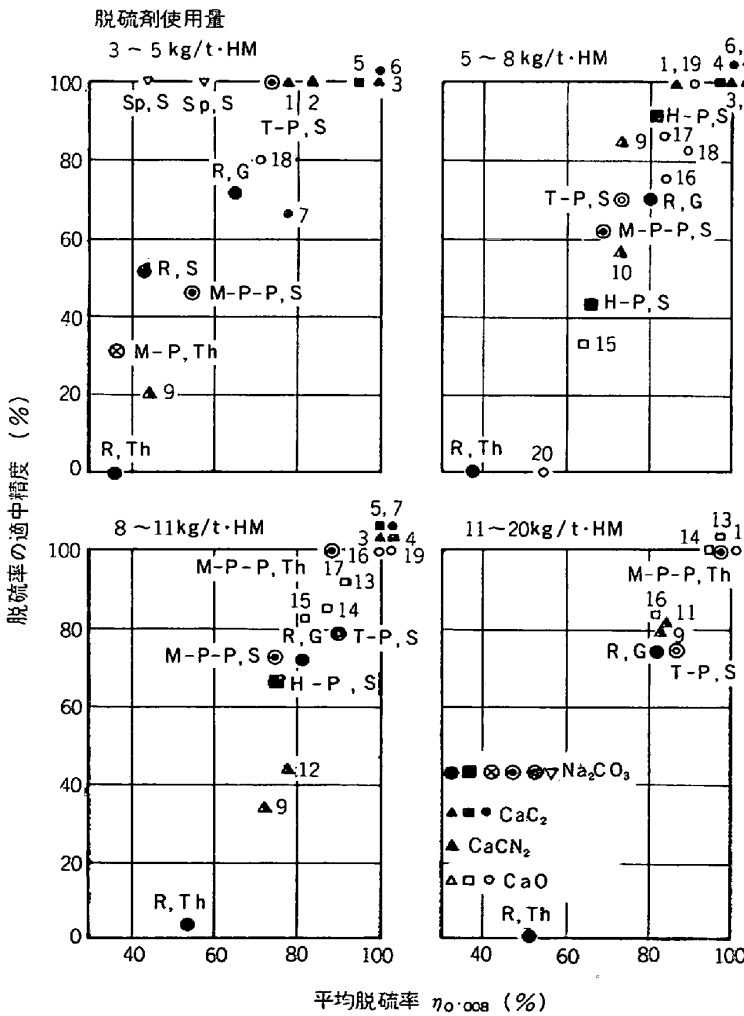
脱硫率が同じであつても脱硫効果のばらつきは各方法によつてかなり様子がことなるので、脱硫率の平均値をもつて各脱硫法の比較をおこなうにはかなり問題がある。そこで図 22 (上図) に示したように、ばらつきの範囲内で一応平均脱硫率の基準曲線 (実線) をえがき、 η_a の値がこの基準曲線より上の範囲にある場合には適中精度を 100% とし、また η_a の値が下の範囲にある場

合には基準曲線の示す η_a の値との比をもつて適中精度をあらわす。たとえば脱硫剤 10 kg/t·HM を使用した場合、 $\eta_{0.008}$ が実際に 75% であれば、適中精度は 100% である。図 22 (下図) は脱硫剤吹込み法および機械的攪拌法の場合の例であり、基準曲線は相対的に 10 数% 高くなつている。

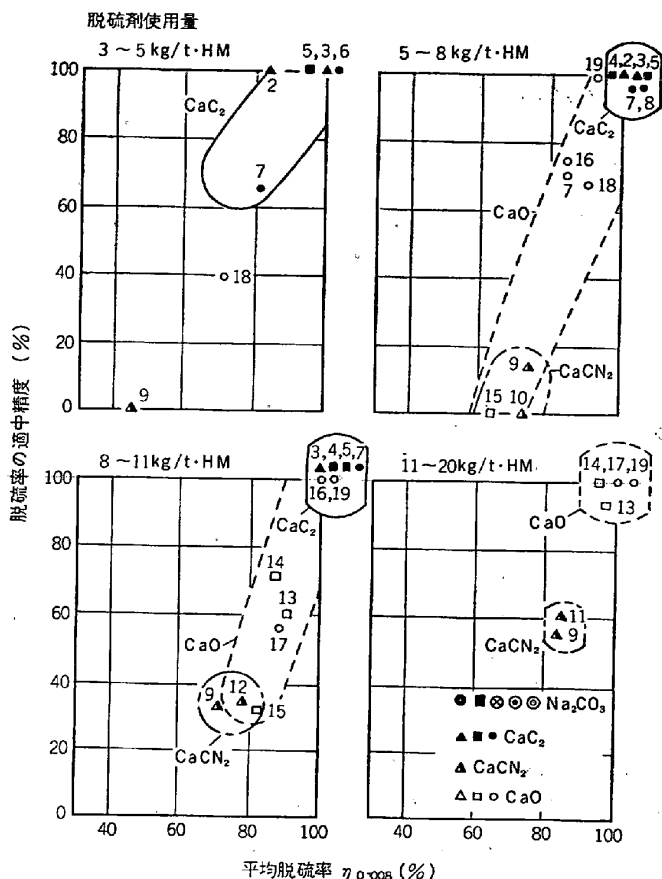
以上のようにして評価した適中精度と平均脱硫率との関係を示すと図 23 のとおりである。脱硫剤の使用量が 3~5 kg/t·HM の場合には両者間にあまり明りよな関係は認められないが、ソーダ灰処理では平均脱硫率は 35~75% であり、もつとも効果的かつ安定な方法は製鋼用銑の脱硫で、トピード車から溶銑を取鍋に移しかえるときに処理する方法 (T-P, S) である。この場合、ソーダ灰約 4 kg/t·HM を用い、少なくとも 70% 以上の脱硫率がえられている。同量のソーダ灰を用いてサイフォン鍋で溶銑を処理することは作業的にかなり無理をとまうが、この方法も比較的安定した効果がえられ、50% 以上の脱硫率を示している。脱硫剤の使用量をふやすと、平均脱硫率は向上し、それにとまつて適中精度も大きくなる。

図 23 によれば、製鉄工場においてソーダ灰 5~8 kg/t·HM を用い、製鋼用銑を脱硫処理した場合 (H-P, S; $\eta_{0.008}=82\%$) に比較的良好的な結果がえられている。これは溶銑を輸送用取鍋に移注するさいに、ソーダ灰を溶銑の衝撃流に投入した場合の例である。またリードリング法によるトーマス銑の脱硫では、ソーダ灰の使用量が多い場合 (M-P-P, Th) にすぐれた効果がえられているが、製鋼用銑をこの方法で処理した場合 (M-P-P, S) は効果がやや劣つていようである。いずれにしてもリードリング法における溶銑の脱硫効果は、製鋼用銑の場合、ソーダ灰の使用量が 5~11 kg/t·HM の範囲では脱硫率は 70~90% を示し、その適中精度は 70~80% であり、さらにソーダ灰の使用量をませば脱硫効果も増大することがわかる。

固体または難融性の脱硫剤を用い、脱硫剤吹込み法または機械的攪拌法によつて溶銑を脱硫処理すると、さらにすぐれた脱硫効果がえられる。これらの方法における脱硫率と適中精度との関係を示すと図 24 のとおりであり、いずれの方法においても 3~5 kg/t·HM の CaC_2 を使用し、ほぼ完全に近い脱硫効果を得ることができる。脱硫剤の使用量をふやし、5~8 kg/t·HM の CaC_2 または CaC_2 と CaCO_3 との混合物を使用すると、例外なく 95% 以上の脱硫率が 100% の適中精度で達成される。同様な脱硫効果は CaO とソーダ



(備考、図中の数字は表 8 の実験番号を示す)
図 23 · 平均脱硫率と適中精度との関係



(備考、図中の数字は表8の実験番号を示す)

図24 脱硫剤吹込み法および機械的攪拌法における平均脱硫率とその適中精度

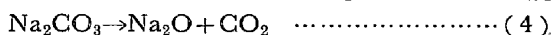
灰との混合物を用い (>10 kg/t·HM), 機械的攪拌法によつて溶銑を処理した場合にも認められるが, CaCN₂吹込み法では効果がやや劣るようである。

4. 溶銑の脱硫反応と炉外脱硫における2, 3の問題点

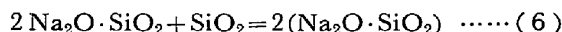
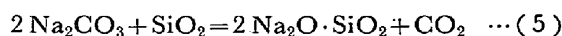
4.1 脱硫反応²⁶⁾

ソーダ灰を用いて溶銑を脱硫する場合、後述のような諸反応によつて溶銑中の Si が酸化され、SiO₂ になつてソーダ滓中に入つてスラグ化し、ソーダ滓の組成は順次 Na₂O·SiO₂ 組成に移行するので、S の分配比 (S)/[S] もそれに応じて次第に減少し、やがて一定値をとるにいたる。したがつて脱硫率の向上をはかるためには脱硫剤の使用量を増加する以外に方法はない。またこの場合、溶銑の温度は脱硫滓の粘性という点からみれば、約 1200 °C 以上であることが望ましいが、あまり温度が高い (>1300 °C), はげしい Na₂CO₃ の気化現象がおこり、Na₂CO₃ 成分の大きな損失をきたす。したがつて脱硫効果におよぼす溶銑温度の影響を適確につかむことは非常に重要な問題である。

一般に、高温下において Na₂CO₃ は次式のように分解するといわれているが、溶銑の温度下あるいは溶銑の

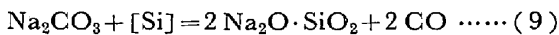
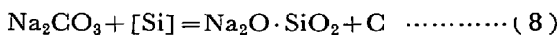
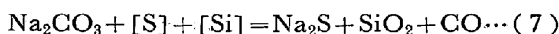


共存下では (4) 式の反応はほとんどおこらず、Na₂CO₃ の気化現象が認められるにすぎない²⁶⁾。また溶銑の温度下では C による Na₂CO₃ の還元反応もほとんどおこらない。Na₂CO₃ は SiO₂ との親和力が非常に大きく、その融点 (852 °C) 以上の温度になると、ソーダ滓と取鍋耐火材中の SiO₂ 成分とがただちに反応し、オルソ・ケイ酸ナトリウム 2Na₂O·SiO₂ を生成し、約 1060 °C になると 2Na₂O·SiO₂ は分解して安定なメタ・ケイ酸ナトリウム Na₂O·SiO₂ になる。また 2Na₂O·SiO₂ は (6) 式のようにさらに SiO₂ 成分と反応して Na₂O·SiO₂ を生成し、SiO₂ 成分が多い場合には Na₂O·2SiO₂ を生成するにいたるので、ソーダ灰による脱硫では溶銑の温度と SiO₂ 成分の影響が非常に重要性をおびてくる。

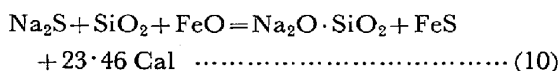


ソーダ灰による溶銑の脱硫反応は (7) 式で示され、同時に (8) および (9) 式のような反応がおこる。

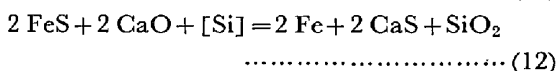
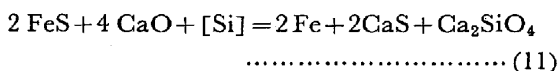
(8) 式の反応によつて生成したグラファイトは脱硫滓中にはいり、その流動性をいちじるしく低下させる。したがつてグラファイトの分離がなるべくおこらないような条件下で脱硫処理をおこなう必要がある。



脱硫滓の塩基度が低下し、酸性の領域になると (10) 式に示したように Na₂S の分解反応が進行し、溶銑の復硫がおこるといわれている。



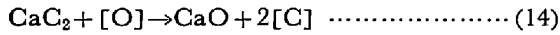
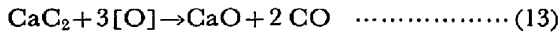
CaO による溶銑の脱硫反応は (11) および (12) 式で示され、やはり溶銑中の Si が大きな役割を果たしていることがわかる。(11) 式の反応は 1300 °C において、溶銑中の Si 量がわずか 0.05% の場合でもおこる。



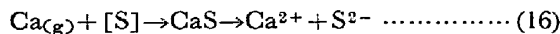
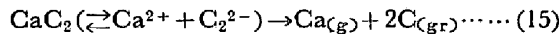
この場合、溶銑中の Si の不必要な酸化、たとえば大気による酸化などはできるだけ避けるべきであり、酸化が顕著な場合には、生成した SiO₂ が CaO と反応して Ca₂SiO₄ を生成し、脱硫滓中の有効な CaO 量を低下させ、脱硫反応を遅らせるとともに、生成した Ca₂SiO₄ が末反応の CaO 粒に付着し、CaO 粒子表面における脱硫反応の速度を低下させる。したがつて CaO による溶銑の脱硫を効果的におこなうためには、不活性または還元性雰囲気下で溶銑を処理することが必要である。もつともよい方法は密閉した容器内で微細な CaO を用い、溶銑の温度を適度に低く保つて CaO 粒の塊状化を防

ぎ、CaO と溶銑とを効率よく攪拌または接触・混合させる方法である。この場合、CaO は固体状態で反応にあずかるので、容器の内張り耐火材の侵食はあまり問題にならない。このように考えると、DOMNARFVET-KALLING 法における回転ドラム方式は CaO の脱硫能を最大限に発揮させる方法の一つであるといえよう。

CaC₂ による溶銑の脱硫反応について HITCHCOCK²⁷⁾, GLEISBERG ら¹⁵⁾の研究があり、HITCHCOCK によれば、低炭素系溶銑においては CaC₂ による脱硫効果はほとんど問題にならないが、高炭素系溶銑においては非常に顕著な脱硫効果が認められる。この現象の機構についてはかならずしも明白でないが、だいたいつぎのように説明されている。高温下では CaC₂ は酸素に対して比較的に不安定であり、slag/metal 界面で (13) および (14) 式で示したような反応によつて容易に酸化されるため、低炭素系または高炭素系溶銑においては CaC₂ による脱硫反



応が効果的に進行しないと考えられる。すなわち CaC₂ は溶銑中の O と反応して CaO および CO または C (溶銑中にとける) を生成するが、一方高炭素系溶銑では酸素ポテンシャルが低く、CaC₂ は (15) 式に示したように分解する。この反応により、slag/metal 界面にポテンシャルの高い Ca が供給され、(16) 式に示したように S と直接反応して CaS を生成する。もちろん Ca は反



応温度下で C を飽和した溶銑中にも少しはとけるが、ポテンシャルの高い S が存在している場合には、Ca の溶解はほとんど slag/metal 界面付近の溶銑中に限定される。すなわち CaC₂ による溶銑の脱硫は低酸素ポテンシャルのもとで進行し、slag/metal 界面における CaC₂ の分解と、それによつて生じた Ca と溶銑中の S との直接反応によるものであると考えられる。したがつて CaC₂ による溶銑の脱硫効果は溶鋼の場合のそれに比べていちじるしく大きい。なお上記反応によつて生成された CaO と溶銑中の S との反応は吸熱反応であり、比較的に起こりがたい。溶銑の脱硫率におよぼす [O] の影響を参考までに示すと図 25 のとおりである¹⁵⁾。溶銑を対象とした場合の CaC₂ 反応を総括的に示すと (17)~(22) 式の

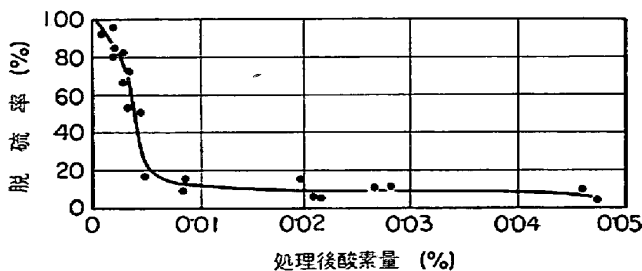
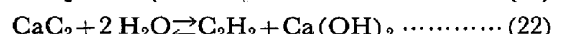
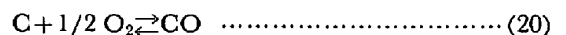
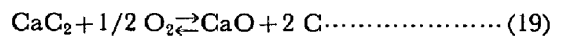
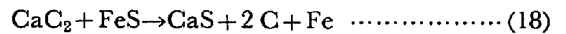
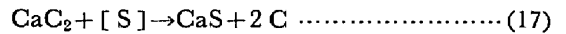


図 25 溶銑の脱硫率におよぼす酸素の影響。

ようになる。CaS の融点は 2450°C であり、溶銑の温度下では固体状態であり、したがつて脱硫生成物である



CaS は CaO や CaC₂ と共存して固体の脱硫滓を形成するが、同じ反応によつて生成する C は溶銑中の C 量および温度に応じ、溶銑中にとけるかあるいはキッシュ・グラファイトとして析出する。

(1) 脱硫滓の塩基度の影響

ソーダ灰の脱硫効率と溶銑中の S 量および塩基度との関係を示すと図 26 のとおりであり、脱硫滓の塩基度が高いほどソーダ灰の脱硫効率も大きくなる²⁸⁾。塩基度の低い高シリカ滓では脱硫率がかなり変動し、とくにソーダ灰の使用量が少ない場合はその変動がかなり大きい(図 23 参照)。

CaO および CaC₂ を用いて溶銑を脱硫する場合も、その脱硫効果は塩基度にかかなり左右される。機械的攪拌法の場合について脱硫率と塩基度との関係を示すと図 27 のとおりであり、脱硫滓の塩基度が約 2.0 以下の範囲では脱硫剤の使用量を多少ふやしても脱硫効果はそう変わらず、脱硫率は塩基度の上昇とともに大きくなるが、塩基度が約 2.0 以上の領域では脱硫剤の使用量が多少少なくとも 90~100% の脱硫率がえられる。

(2) 溶銑温度の影響

ソーダ灰による脱硫では溶銑温度の影響が大きく、その一例を示すと図 28 および前掲表 6 のとおりである。図 28 はトーマス銑を高炉の出銑湯道およびサイフォン鍋で脱硫処理した場合の結果であり、1250°~1300°C すなわち溶銑温度は低いほうが脱硫率は高い。この原因

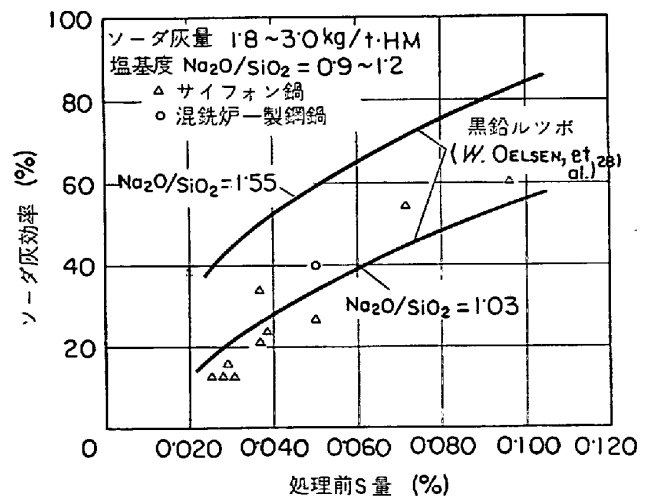


図 26 ソーダ灰効率におよぼす処理前 S 量および Na₂O/SiO₂ 比の影響

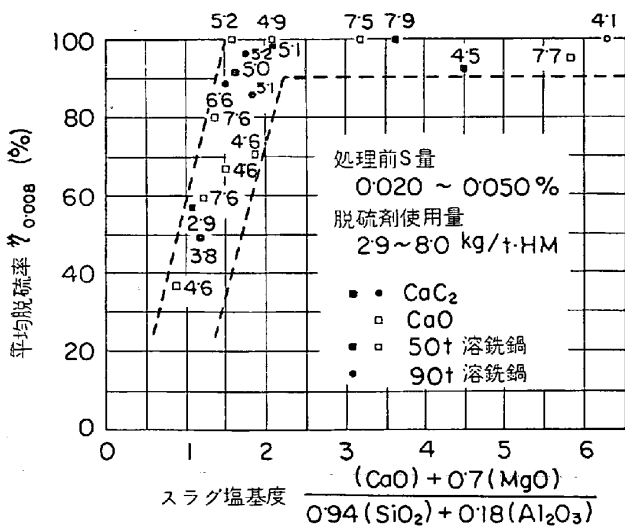


図27 機械的攪拌法における脱硫率とスラグ塩基度との関係

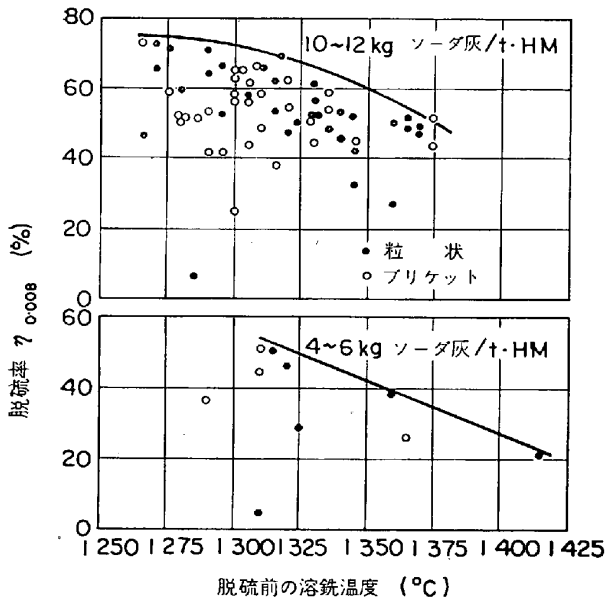


図28 ソーダ灰脱硫における脱硫率におよぼす溶鉄温度の影響

は上述のように Na_2CO_3 の気化にもとづくものであり、DOMALSKI ら²⁰⁾によれば、 1350°C におけるソーダ灰の気化損失は約 35% であり、これに対し 1250°C では約 6% にすぎないといわれている。一方脱硫滓の粘性という立場からみれば、溶鉄温度は約 1200°C 以上であることが望ましく、溶鉄温度が低すぎるとキッシュ・グラファイトの析出が多くなり、脱硫滓の流動性および反応性が低下する。

固体または難融性の脱硫剤による溶鉄の脱硫では、前掲図 13 に示したように溶鉄温度が高いほど脱硫効果は大きい。

以上脱硫効果におよぼす溶鉄温度の影響について述べたが、温度の影響は脱硫剤の使用量が少ない場合に顕著

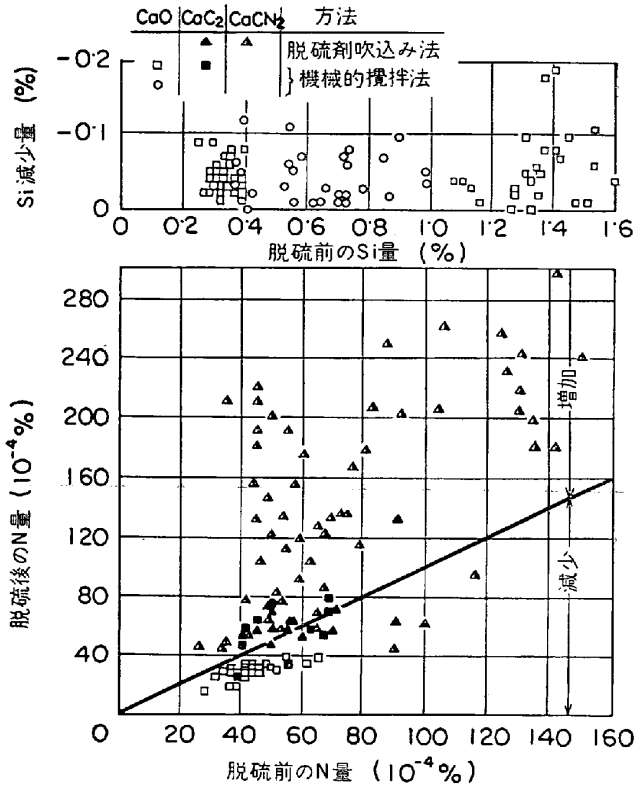


図29 固体または難融性脱硫剤による脱硫処理における Si および N 量の変化

にあらわれるので、使用量をふやしてその影響をある程度おぎなうこともできる。

4.2 溶鉄成分の変化

CaC_2 や CaCN_2 を使用する脱硫法では、溶鉄中の Si 量はほとんど変化しないが、ソーダ灰または CaO とソーダ灰との混合物を使用して脱硫処理をおこなう場合には、図 29 の上図に示したように Si 量の低下をきたす²⁰⁾。この Si 量の低下はソーダ灰の使用量、溶鉄中の Si 量、 Na_2CO_3 の気化損失の程度などによつてきまる。 NaCO_3 の気化損失を無視すれば、トーマス銑および低 Si の製鋼用銑の場合、溶鉄中の Si 量の低下は脱硫滓中の $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 量に依存する。またたいていの場合、Si 量の低下は脱硫滓中の Na_2CO_3 の気化損失が大きいほど小さくなる。そうして一方では湯道や取鍋などの耐火材の侵食により、溶鉄中の Si 量の増加をきたすので、溶鉄の脱硫過程における Si の挙動はかなり複雑な現象である。

図 29 の下図は脱硫剤吹込み法および機械的攪拌法における溶鉄の脱硫処理前後の N 量を示したものであり、この結果によれば CaO とソーダ灰との混合物を用いた場合には、溶鉄中の N は混少することがわかる²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾。また著者ら²⁰⁾の実験結果によれば、ソーダ灰の比率が大きいほど N の減少が大きく、ソーダ灰を単独で使用した場合には溶鉄中の N はいちじるしく低下する。 CaC_2 による溶鉄の脱硫では、処理前の N 量が低く、 CaC_2 の使用量が多い場合に N 量が増加しており、とくに CaCN_2

を使用した場合にはその増加がいちじるしい。

4.3 溶銑の温度降下

HAASPERT ら²⁹⁾によれば、70 t 取鍋でソーダ灰処理をおこなった場合、脱硫にともなう温度降下は約 1.7°C/kg·soda ash である。前掲図 12 は脱硫剤 (CaO+ソーダ灰) 吹込み法の場合について、溶銑の初期温度と脱硫処理による温度降下との関係を示したものであり、温度降下は脱硫処理前の溶銑温度が高いほど、また脱硫剤の添加量が多いほど大きいことがわかる。図 30 は脱硫剤吹込み法および機械的攪拌法における温度降下を示したものであり、温度降下は処理溶銑量にかなり大きく依存している。CaO とソーダ灰との混合物を使用した場合は CaC₂ を使用した場合よりも温度降下は大きく²⁰⁾、これは CaC₂ による脱硫反応が発熱反応であることによると考えられるが、溶銑量が約 40 t 以上になると、その差はほとんど問題にならない。溶銑処理量が約 40 t 以上の場合、温度降下は平均約 20°C である。溶銑量が比較的少ない場合、とくに取鍋処理では、取鍋の予熱を十分におこない、溶銑の移しかえを迅速にし、またな

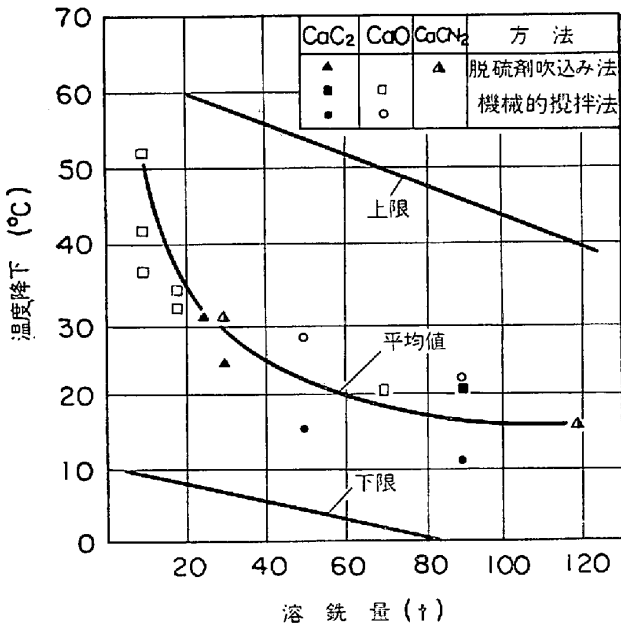


図30 溶銑の温度降下と溶銑量との関係

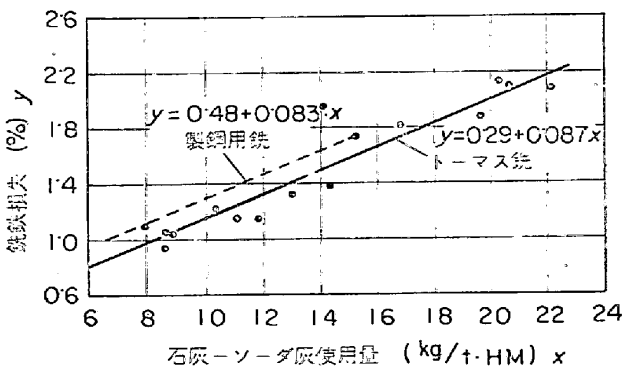


図31 銑鉄損失と脱硫剤使用量との関係

るべく強力な脱硫剤を使用するなどして処理時間の短縮をはかり、さらに溶銑の表面を適当な被覆滓でおおうなどの手段を講じ、脱硫処理過程における温度降下を最小限にいとめることが必要である。

4.4 鉄損失

図 31 は脱硫剤 (CaO+ソーダ灰) 吹込み法における鉄損失量と脱硫剤の使用量との関係を示したものである³²⁾。この吹込み法における鉄損失、すなわち溶銑の歩どまりの低下はおもにキャリアー・ガスによる酸化と溶銑粒が脱硫滓中に飛散して捕捉されることに起因すると考えられる。このような鉄損失 y (%) と脱硫剤の使用量 x (kg/t·HM) との間には、だいたいつぎのような実験式が成立する。

製鋼用銑: $y = 0.48 + 0.083x$

トーマス銑: $y = 0.29 + 0.087x$

また図 32 によれば、ソーダ灰だけを用いた場合でも、1200°~1250°C でかなりの Fe が脱硫滓中に含まれている。脱硫滓中の Fe および C 量は Na₂O や SiO₂ 成分あるいは、CaO 成分の比率にかなり依存するようである。この場合、鉄損失をなるべく少なくするためには、ソーダ灰の添加によつて生ずる Fe の分離およびグラファイトの析出があまり進行しない前に脱硫を終了する必要がある。脱硫剤として CaO とソーダ灰との混合物や CaC₂ を用いた場合には、脱硫滓中に残る Fe 量はさらに多くなり、CaC₂ の場合がもつとも多くなる。しかしながら脱硫剤吹込み法や機械的攪拌法では、脱硫滓中に混入する Fe や C 量がふえても、脱硫に関するかぎり、その効果にはとくに支障をきたさない。

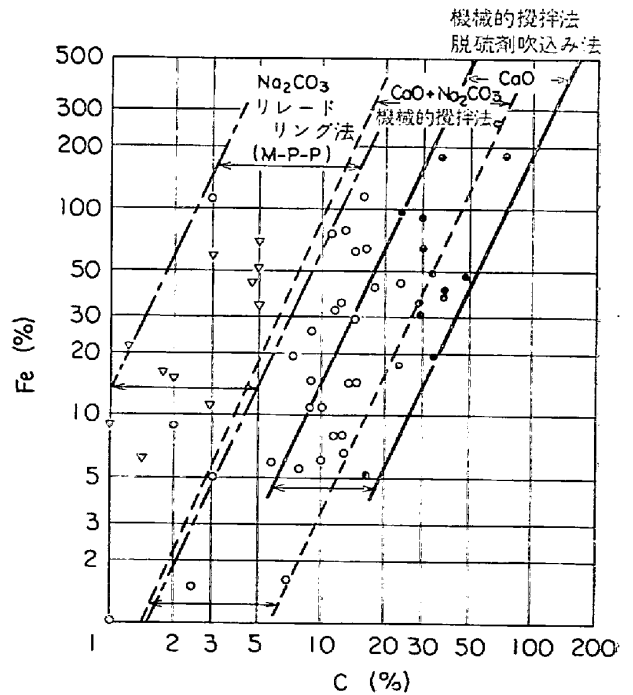


図32 脱硫滓中の Fe および C 量

4.5 耐火材の損傷

脱硫剤としてソーダ灰を用いた場合には取鍋の内張り耐火材の侵食が問題になる。しかしタール・ドロマイトで内張りすれば、侵食はかなり少なくなり、取鍋の平均寿命は約400回程度になる²⁵⁾。サイフォン鍋を用い、溶銑をソーダ灰で脱硫した場合の実績³³⁾によれば、シャモット煉瓦は損傷がはげしく、約320tの溶銑を処理したにすぎないが、タール・ドロマイト煉瓦では、1150tの溶銑を処理してもとくに顕著な損傷は認められなかつたといわれている。

脱硫剤吹込み法に使用するランスの寿命は平均25回ぐらいであるが、トピード車における脱硫処理で、耐火材を4mmの厚さにライニングした鋼管を用いた場合、処理1回あたり6~30m、平均9mが消耗するといわれている。しかしこの場合、トピード車の内張り煉瓦の侵食におよぼす脱硫滓の影響はほとんど認められない¹⁸⁾。また機械的攪拌法におけるスターラーの寿命は、高炉滓あるいは混銑炉滓をとくに排除しない場合、15~25回であり、気体吹込み攪拌法に使用する多孔質耐火材(ポーラス・プラグ)の寿命は、ジルコン質耐火材では7~8回、マグクロ耐火材では約30回であると報告されている²¹⁾。

4.6 生産性と排滓

ソーダ灰による溶銑の脱硫処理は、処理後の脱硫滓の排滓に時間を要するので、一般に作業性は低下する。脱硫剤吹込み法および機械的攪拌法では、脱硫処理に要する時間は普通20~30minであるが、脱硫剤を迅速にしかも多量に添加すれば10~15minに短縮することができる。しかし処理後の排滓にはやはり10~15minを要するので、取鍋の溶銑口の前に堰を設けるなどの手段を講じ、溶銑の移注時に固体脱硫滓が取鍋に残るようにすれば、排滓作業はかなり容易になり、生産性も向上す

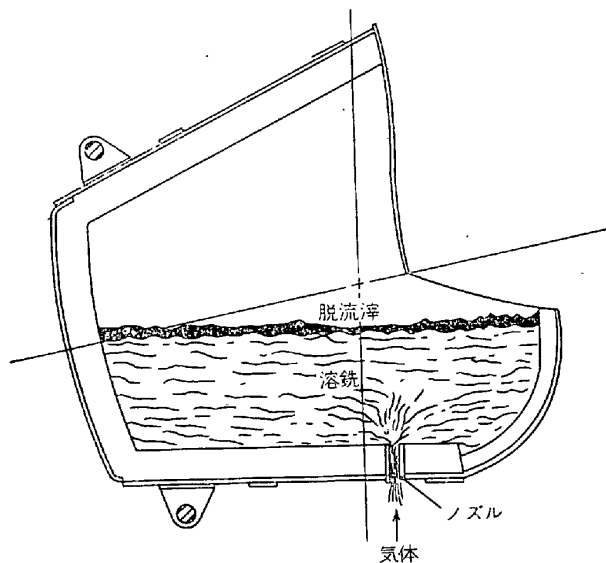


図33 フード付き取鍋

る。

A. M. Byers 社³⁴⁾では脱硫剤としてNaOHを用い、溶銑の取鍋脱硫処理を実施している。この場合、3個の取鍋を準備し、第1取鍋ではおもに置注ぎによつて脱硫をおこない、第2取鍋で脱硫滓を排滓している。図33はその第2取鍋の構造を示したものであり、通常取鍋にフードをとりつけ、上部の側壁にノズルを設け、気体を吹込みながら取鍋を傾斜させ、脱硫滓を機械的に排滓している。

4.7 炉外脱硫法の比較

各種脱硫法を比較することは非常にむずかしく、少なくとも脱硫効果、操業費、脱硫剤の費用とその使用量、作業性および鉄損失などの諸点をよく考慮して比較検討をおこなうことが必要である。

ソーダ灰による脱硫処理では付属設備はほとんど不要であり、取扱いもかんたんであるが、脱硫効果にはおのずから限度がある。製鋼用銑の脱硫では混銑炉後のリレードリング法が比較的的良好である。製銑工場における脱硫では、溶銑温度が高いため、ソーダ灰の気化をなるべく抑制することが大切であり、たとえば注入溶銑流にソーダ灰をまき込ませるように添加するとかなり効果的に脱硫をおこなうことができる。ソーダ灰脱硫における問題点は、高炉から混銑炉までの間での処理では溶銑温度が比較的高いため、ソーダ灰の気化損失が大きいことであり、また混銑炉以後での処理では脱硫滓の粘性が増し、鉄損失も大きくなり、しかもキッシュ・グラファイトが析出するので脱硫効果が低下することである。

安定でしかも確実な脱硫効果がえられるのは、固体または難融性脱硫剤を使用する方法であり、これには揺動取鍋法、機械的攪拌法、脱硫剤吹込み法などがある。脱硫剤としてはCaC₂がもつとも効果的であり、これを使用した場合の脱硫剤効率を示すと表9のとおりである¹⁵⁾。

回転ドラム法および機械的攪拌法ではおもに経済的な立場からCaOあるいはCaOとソーダ灰との混合物が使用されるようになってきた。

DOMALSKI ら²⁶⁾によれば、炉外脱硫法における設備費は揺動取鍋法を1とすれば、脱硫剤吹込み法は0.95、機械的攪拌法は0.26、ソーダ灰投入法は0.05である。一方脱硫剤の費用は、焼石灰：0.07 DM/kg、ソーダ灰：0.22 DM/kg、CaC₂：0.48 DM/kgである。

表9 CaC₂ 脱硫における脱硫剤効率*

脱 硫 方 法	CaC ₂ 効 率
揺 動 取 鍋 法	0.3~0.4
高 周 波 誘 導 炉 法	0.2~0.3
脱 硫 剤 吹 込 み 法	0.2
気 体 吹 込 み 攪 拌 法 (ポ ー ラ ス ・ プ ラ グ 法)	0.1~0.2
タ ー プ レ ー タ ー 法	0.1

* CaC₂ 効率：
脱硫反応式 CaC₂+FeS=CaS+2C+Fe より算出した

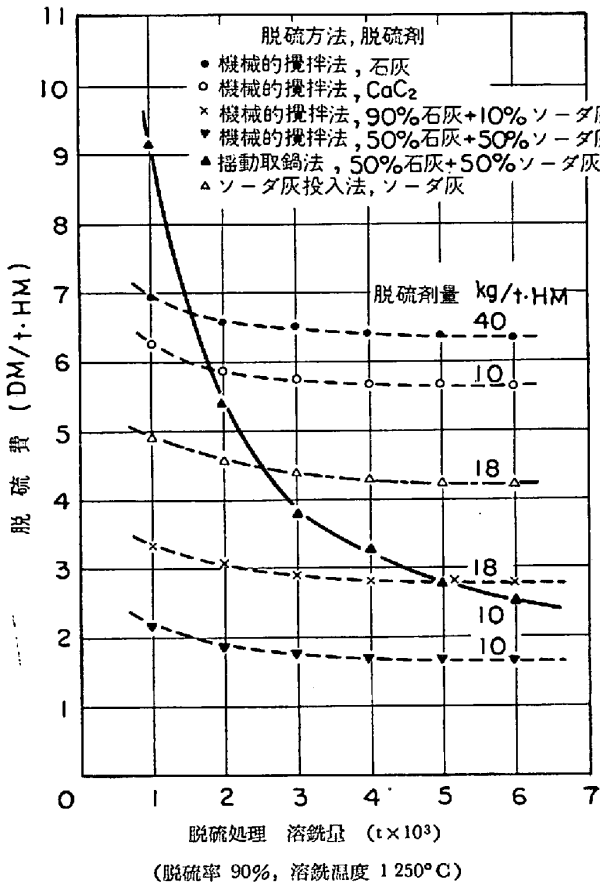


図34 脱硫費におよぼす種々の脱硫方法と脱硫剤の影響および脱硫処理溶銑量の影響

図34は脱硫率が90%以上の場合について、脱硫法および溶銑処理量と脱硫費用との関係を示したものであり、設備費の高い揺動取鍋法は溶銑処理量の増加とともにその脱硫費用が大幅に低減することは注目し得る。また現在おこなわれている溶銑の炉外脱硫費はだいたい1.6~7 DM/tHMである。

5. 総 括

以上、溶銑の予備処理法の一つとして、低硫鋼の製造を対象とした炉外脱硫法について述べた。その内容を総括するとつぎのとおりである。

1. 溶銑の脱硫法としてソーダ灰を使用する場合には、高炉の出銑湯道における脱硫法(タープレータ法, ラブレンチュフ法など), リレードリング法などが適している。そしてソーダ灰脱硫を効果的にこなすには、つぎのような諸点に十分留意する必要がある。

- (1) 脱硫率の向上をはかるにはソーダ灰の添加量を増加することが必要である。
- (2) 処理温度は脱硫滓の粘性の点から約1200°C以上が望ましいが、あまり温度が高くなるとソーダ灰の酸化損失が非常に大きくなるので、実際操作にさいしては1250°C前後の温度で溶銑を処理するのがもつとも賢策である。

(3) 製鋼用銑を脱硫処理する場合、溶銑よりキッシュ・グラファイトが析出し、これが脱硫滓中に混入してその流動性を低下させ、反応速度を遅らせる。したがってなるべくグラファイトが脱硫滓中に混入・分散しないような条件下で脱硫をおこなうことが望ましい。

(4) ソーダ灰は取鍋耐火材を侵食しやすく、脱硫費を必要以上に高めるので、ソーダ灰を単独で使用せず、同程度の脱硫力をもつた混合脱硫剤、たとえば25%ソーダ灰, 25%螢石, 50%石灰などの混合物を使用することが望ましい。

2. さらにすぐれた脱硫効果をうるためには、脱硫能の強い脱硫剤、たとえばCaC₂を用いることが必要であり、また脱硫法としては設備費, 作業性, 脱硫効果などを考慮して立地および周辺条件にもつとも適合した方法を採用することが必要である。

(1) 作業性の点からみれば、脱硫剤吹込み法や機械的攪拌法は通常の取鍋をそのまま使用でき、特定の場所的制約もなく、しかも取鍋内溶銑の移注作業を必要としないので、作業はきわめて容易である。しかしながら吹込み用ランスおよびスターラーの寿命については再検討の余地がある。

(2) 揺動取鍋法および回転ドラム法はその機械構造上、容量におのずから限度(約100t)があり、また設備費も高いという欠点はあるが、これらの方法はいずれも脱硫効果のもつともすぐれた方法であり、溶銑の処理量の増加とともに脱硫費も大幅に低下するという大きな利点があり、この点再考に値する方法であるといえよう。

なお高周波誘導炉による脱硫では温度降下に対する配慮を必要としないので、この点では他のいずれの方法よりも有利であるが、設備費および規模の点で問題は前2者に比べてさらに大きい。

(3) 気体吹込み攪拌法は特殊な装置を必要とせず、付属費としては上吹き方式では吹込みランス, 底吹き方式では多孔質耐火材(ポーラス・プラグ)程度であり、比較的安くつくが、底吹き方式では脱硫用専用の取鍋として使用する機会が多く、処理前後に別の取鍋から、あるいは別の取鍋へと溶銑を移注する作業を必要とする場合もある。

(4) 脱硫剤としてCaC₂を用いた場合、脱硫効果は溶銑中の酸素が少なく、溶銑温度が高いほど大きい。またCaC₂の脱硫剤効率率は、揺動取鍋法: 0.3~0.4, 高周波誘導炉を用いる方法: 0.2~0.3, 脱硫剤吹込み法: 0.2, 気体吹込み攪拌法: 0.1~0.2, タープレータ法: 0.1である。

(5) 回転ドラム法はCaOの脱硫能をもつとも効果的に発揮しうる脱硫法である。

なお適切な脱硫方法を採用し、溶銑を効果的に脱硫す

ることにより、製鉄工場では比較的塩基度の低い鉍滓を用いて高炉を操業することができ、また出鉄量の向上、コークス比の低減などの点においてもきわめて有利であり、溶鉄の炉外脱硫処理費を十分つぐなうことができる。

おわりに、種々ご指導ならびにご便宜を賜わった当社中央研究所長 西原守博士に深謝するとともに、本稿の作成に協力された当所研究員富田昭津氏、佐藤義智氏および広岡康雄氏に深く謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 佐野: 鉄と鋼, 38 (1952) 2, p. 1
- 2) M. WAHLSTER, H.-P. SCHULZ, and J. THEIN: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 9, p. 478
- 3) S. EKETORP and B. KALLING: Giesserei, 46 (1959) 23, p. 905
- 4) 大黒, 友松, 林, 矢倉, 自在丸: 鉄と鋼, 52 (1966) 2, p. 108
- 5) T. OKURO, H. TOMOMATSU, U. IIHAMA, N. HAYASHI, R. YAGURA, and J. JIZAIMARU: Trans. ISIJ, 6 (1966), p. 174
- 6) 若林, 外園, 黒岩, 八木: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1797
- 7) H.-P. SCHULZ, J. MANDEL, and K.-D. HAVERKAMP: Stahl u. Eisen, 88 (1968) 5, p. 237
- 8) S. TUNDER: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 6, p. 262
- 9) B. KALLING, C. DANIELSSON, and O. DRAGGE: J. Metals, 3 (1951) 9, p. 732
- 10) S. FORNANDER: J. Metals, 3 (1951) 9, p. 739; 11, p. 1052
- 11) 江上, 吉永, 倉重, 赤松, 二本柳: 鉄と鋼, 54 (1968), 3, p. 98
- 12) J.-E. ÖSTBERG: Giesserei, 53 (1966) 24, p. 816
- 13) F. KRAEMER, J. MOTZ, and K. ROHIG: Giesserei, 55 (1968) 7, p. 145
- 14) H.-P. SCHULZ, J. MANDEL, and K.-D. HAVERKAMP: Stahl u. Eisen, 88 (1968) 7, p. 321
- 15) D. GLEISBERG: Giesserei, 55 (1968) 1, p. 1
- 16) H. POHL and W. MASCHLANKA: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 4, p. 190
- 17) S. T. PLISKANOVSKII, G. G. LUKASHOV, E. R. KATSMAN, A. A. SHOKUL, D. V. GULYGA, N. N. TEMNOKHUD, Z. I. DEGTYAREVA, L. P. KORENEV, and E. A. MAZUROV: Stal', (1967) 6, p. 481
- 18) E. J. WHITTENBERGER, A. J. DEACON, and L. C. HYMES: Blast Furn. Steel Pl., 44 (1956), p. 664; p. 747
- 19) B. TRENTINI, L. WAHL, and M. ALLARD: JISI, 183 (1956) 2, p. 124
- 20) 渡辺, 小久保, 杉原, 斎藤: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, p. 448
- 21) 成田, 富田, 佐藤, 広岡: 日本鉄鋼協会・関西支部, 製鋼研究会, (1970年5月)
- 22) N. THEISEN: Stahl u. Eisen, 58 (1938) 29, p. 773
- 23) G. P. IVANTSOV, et al.: "Nyepriyevny Staleplavil'ny Protseess" (1967), Metallurgiya
- 24) H.-J. LANGHAMMER, H. G. GECK, and W. MAUS: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 14, p. 776
- 25) H.-P. SCHULZ: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 6, p. 249
- 26) W. DOMALSKI, K. FABIAN, and D. NOLLE: Stahl u. Eisen, 88 (1968) 17, p. 906
- 27) P. A. HITCHCOCK and A. MITCHELL: JISI, 204 (1966) 3, p. 226
- 28) F. KÖRBER and W. OELSEN: Stahl u. Eisen, 58 (1938), p. 905; p. 1212
- 29) H. P. HAASTERT, E. KÖHLER, and E. SCHURMANN: Stahl u. Eisen, 85 (1965) 24, p. 1588
- 30) H. P. HAASTERT, E. KÖHLER, and E. SCHÜR-MANN: Stahl u. Eisen, 83 (1963) 4, p. 204
- 31) H. P. HAASTERT and E. BEPLER: Giesserei, 55 (1968) 9, p. 209
- 32) W. von dem ESCHÉ, M. HAUCKE, H.-J. KOPINECK, W. WOLF, and H. WYSOCKI: Stahl u. Eisen, 83 (1963) 5, p. 270
- 33) S. HENKEL, K. D. HAVERKAMP, and J. MANDEL: Stahl u. Eisen, 88 (1968) 1, p. 10
- 34) E. P. BEST: Blast Furn. Steel Pl., 38 (1950) 3, p. 314