

—論文—

酸性平爐酸化期における酸素の挙動について

中川義隆*

BEHAVIOR OF OXYGEN DURING OXIDIZING PERIOD
IN THE ACID OPEN-HEARTH FURNACE PROCESS.

Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The behavior of oxygen during refining process is most important and fundamental reaction. Many investigations on the oxygen had been studied with the pure system, but investigation on the behavior of the oxygen during refining process of steel had not been studied.

The authors studied on the mechanism of operation of oxygen against the bath during oxidizing period in the acid open-hearth furnace process by the limestone method.

Most of oxygen (about 60~70%) operated for the bath through the oxidizing period were supplied from the additional ore and about 30% oxygen came from atmosphere in the furnace and then small quantity of it were supplied from the iron oxide in the slag.

Therefore it was possible to calculate the slag weight by compositions of slag at the above mentioned times and the amount of additional limestone, and to calculate the iron oxide weight from the slag weight and the concentration of iron oxide in the slag.

Effect of the oxygen from ore were influenced by CaO/SiO_2 in the slag. If CaO/SiO_2 increased its effect was rapid, and the oxygen from atmosphere was influenced strongly by physical conditions of the slag (for instance, thickness, disturbance of surface etc.) in comparision with chemical composition of it (for instance, FeO and MnO content, CaO/SiO_2 etc.). The oxygen supplied from the iron oxide in the slag were influenced by the chemical slag conditions, the amount of additional limestone and the temperature.

Most of oxygen (about 75%) which had been sent into the bath were used for oxidation of carbon and about 20% and 3% of it were used for oxidation of silicon and manganese respectively.

The oxygen from the ore was calculated by the amount of the additional ore and its composition, and the oxygen from slag was calculated from variation of the iron oxide weight in the slags and so the remaining oxygen must have come from atmosphere.

The method of calculation of the iron oxide weight in the slag was as follows:

If the slag weight at melt-down, before addition of limestone and in the last stage of oxidizing period respectively was expressed by X, Y, Z and the CaO and MnO concentration in the slag at the abovementioned times expressed by X_{CaO} , Y_{CaO} , Z_{CaO} , X_{MnO} , Y_{MnO} , and Z_{MnO} respectively,

$$Y.y_{\text{CaO}} + a = Z.z_{\text{CaO}}$$

where a = amount of additional limestone.

But the absolute MnO content in the slag had no change through the period of limestone addition.

$$Y.y_{\text{MnO}} = Z.z_{\text{MnO}}$$

And then because the absolute CaO content in the slag at melt-down and before addition of limestone was equal,

$$X.x_{\text{CaO}} = Y.y_{\text{CaO}}$$

I. 緒言

精錬過程における酸素の挙動は精錬の基本反応でありこれを正確に把握する事の極めて重要な事は云うまでもない。然し從来製鋼過程の酸素に関する研究は主とし

て純粹系の場合を取扱つた実験室的なものが多く実際の炉内に於て酸素が如何なる挙動を示すかに就ての報告は内外を問わざる比較的少ないので、本邦に於ては塩基性平炉

* K.K. 日本製鋼所室蘭製作所研究部

精錬過程の酸素の挙動について守川、下川、田上氏等²⁾の報告があるが酸性平炉に関するものは殆んどない。依つて筆者は酸性平炉に於ける酸素の挙動について調べているが、茲にはその内酸化期(註1)について得られた結果を簡単に取纏めて報告する。

II. 調査要領

調査した酸性平炉はセミベンチュリー式 50t (実装入 70t) のもので熱源は発生炉ガスを用いている。炉床材料は殆んど純粋な SiO_2 (銀砂) に極く少量の粘土を混じ材料装入前2時間前後焼付を行つてある。

調査は 0.20~0.35% C, 0.25~0.35% Si, 0.30~0.40% Mn を含有する炭素鋼 10 数熔解について行つた。

精錬の方式は石灰法である。

III. 結果の概要

酸化期に於て熔鉢中の C, Si, Mn, Cr 等は酸化せられて逐次減少し、酸素は遂に増加する。又鋼津組成も鉄鉱石の投入、炉内雰囲気の影響によつて変化する。これらの変化に關する酸素は鉄鉱石、雰囲気、熔落までに熔鉢中或いは鋼津中に含まれていた酸化鉄の還元等によつて供給される。

従つてこれ等の因子よりこの期間鋼浴に作用した全酸素量を求めることが出来る。

(1) 鋼浴に作用した酸素量

酸化期に鋼浴に作用した酸素は大別して

イ) 鋼浴中の各種元素 (例えば C, Si, Mn, Cr 等) の酸化

ロ) 鋼浴中の酸素の增加

ハ) 熔鉢自身の酸化

の3つの反応に消費される。この内前二者は鋼浴の化学分析結果より容易に算出し得る。第3項の反応は理論的には余り進行しないと考えられるが一応考慮に入れなければならない。然しこの量は単に鋼浴或いは鋼津の分析結果よりは簡単に求められない。筆者は熔落と酸化末期における鋼津中の酸化鉄の絶対量とを比較して第3項の反応の進行を明らかにした。

このため先づ第1に酸化期の各時期における鋼津の重量を算出した。

即ち酸性平炉の石灰法による酸化期は前半主として鉄

鉱石のみを投入する鉄石期と後半石灰石のみを投入して鋼津調整を行う石灰期との2期に大別される。

従つて石灰期において鋼津中の (CaO) 濃度はその期間に投入せられる石灰石量によって変化するので石灰期に投入した石灰石量とその投入前後に於ける鋼津中の (CaO) の濃度変化より鋼津重量を求める事が出来る。

然し實際の場合石灰期において鋼津中の酸化鉄や (SiO_2) が多少増減するため上の様に簡単に求められないので明瞭である。従つて次の如く計算した。

鋼津重量の計算法

熔落の鋼津重量 (CaO) の濃度を夫々 X_{kg} , x_{CaO}

石灰期前の鋼津重量 (CaO), (MnO) の濃度を夫々

Y_{kg} , y_{CaO} , y_{MnO}

酸化末期の鋼津重量 (CaO), (MnO) の濃度を夫々 Z_{kg} , z_{CaO} , z_{MnO}

石灰期に投入した石灰石量を (CaO) に換算した重量を a_{kg} とすると

$$Y \times y_{\text{CaO}} + a = Z \times z_{\text{CaO}} \dots \dots \dots (1)$$

然して石灰期において鋼津中の (MnO) の絶体量は変化がないから

$$Y \times y_{\text{MnO}} = Z \times z_{\text{MnO}} \dots \dots \dots (2)$$

更に熔落時と石灰期前との鋼津中の (CaO) の絶対量は変化しないので(註2)

$$X \times x_{\text{CaO}} = Y \times y_{\text{CaO}} \dots \dots \dots (3)$$

(1) (2) 及び (3) 式により熔落時、石灰期前並びに酸化末期の鋼津中の (CaO), (MnO) の分析結果と石灰期に投入した石灰石重量とから夫々の時期における鋼津重量を算出し得る。従つて各時期の酸化鉄の絶対量は鋼津の (FeO) 分析結果とこれら鋼津重量とから容易に求められる。第1表に各時期における鋼津中の酸化鉄の絶対量を示す。

即ち鋼津中の酸化鉄の絶対量は鉄鉱石を投入しているにも拘らず酸化期を通じて大部分減少している。これは熔落より酸化末期までに熔鉢が殆んど酸化されず反つて熔落までに鋼津中に含有せられていた酸化鉄が還元されている事を示していく第3項の酸素は第1表より求められる。

以下この酸素量を慣習上 FeO 又その全量を $\Sigma[\text{FeO}]$ と表示する。

(2) 鋼浴に作用した酸素の供給

一般に鋼浴に作用する酸素は鉄鉱石、雰囲気更に前述

註1. 酸性平炉精錬に於て酸化期なる言葉が妥當であるか否か論議の餘地もあるがここでは熔落より差物前までの期間を酸化期と稱す。

註2. 嚴密にはこの間に投入せられた鐵鉱石中の (CaO) が増加している。本文ではこの値を考慮に入れて計算した結果を示した。

第1表 熔落、石灰期前及び酸化末期における鋼滓中の酸化鉄(註3) 重量(kg)

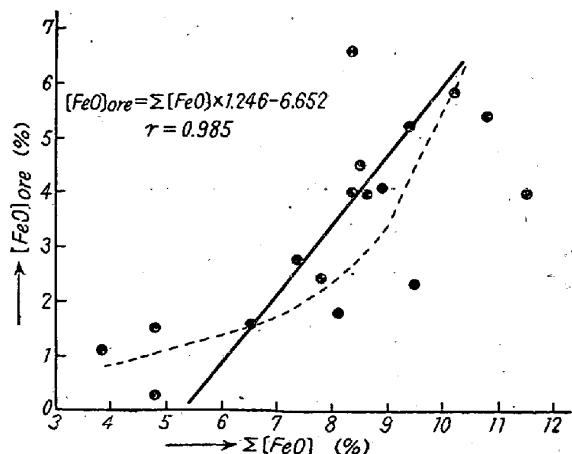
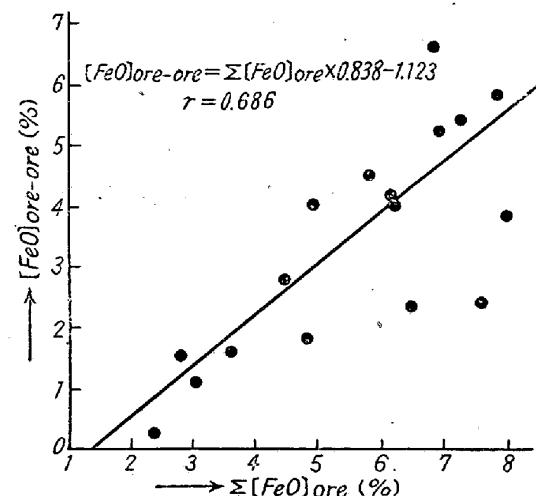
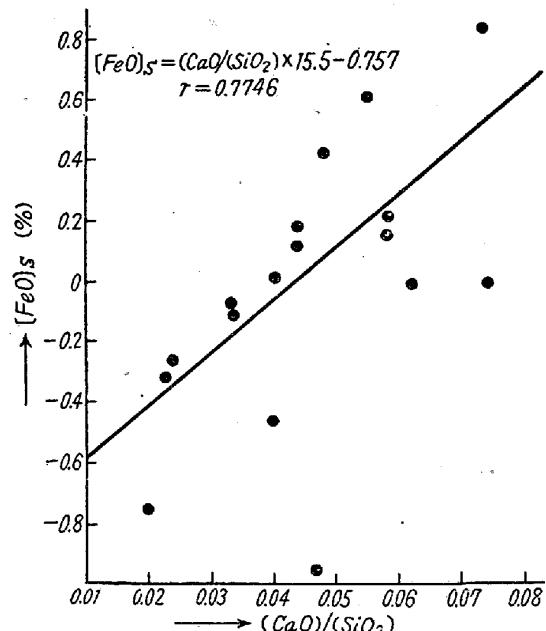
熔解番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
熔落	1540	780	610	1060	900	1560	1300	2260	1150	1560	1100	820	590	960	990	620	1150
石灰期前	1100	790	620	900	790	2250	980	1620	1550	1740	1460	1430	660	1050	900	870	1040
酸化末期	840	680	630	710	600	930	860	990	1250	1010	990	880	590	830	720	670	780

の如く鋼滓が熔落までに含有した酸化鉄等によって供給される。鉄鉱石は結果的に見て使用した全部が完全に鋼浴に作用すると考えられるがこの時の酸素は鉄鉱石の化学分析結果より容易に求められる。一方鋼滓よりの酸素は第1表より計算し得る。従つて雰囲気より供給せられたと考えられる酸素はこの期間に鋼浴に作用した全酸素量($\sum[FeO]$)より前二者によつて供給せられた酸素を控除した量に相当すると考えられる。

i) 鉄鉱石よりの供給

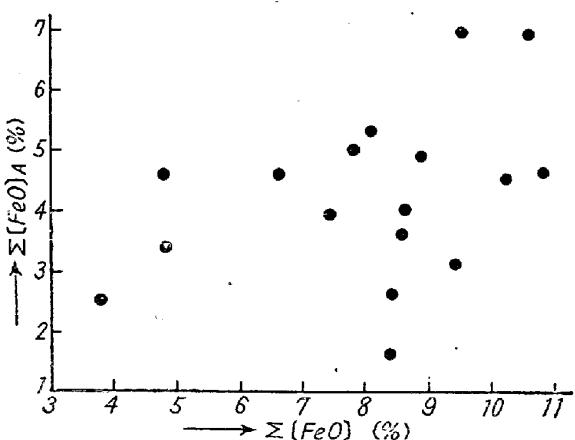
全酸化期を通じて使用された鉄鉱石は殆んど全部鋼浴に作用している。全酸化期及び鉱石期において鋼浴に作用した全酸素量と鉄鉱石より供給せられたる酸素量(夫々 $[FeO]_{ore}$ 及び $[FeO]_{ore-ore}$ にて示す)との関係を第1図a及びbに示す。

即ち鋼浴に作用した酸素の内 30~70% 程度が鉄鉱石によつて供給されている。更に第1表に明らかな如く鉱石期に於て鋼滓中の酸化鉄は減少している場合と増加している場合がある。しかしその使用量と増減とは関連性がない。(図省略) 従つて減少する場合は投入した鉄鉱石中の酸化鉄が全部消費され且つ熔落までに鋼滓中に含まれていた酸化鉄も減少している。又増加する場合は熔鉄自体が酸化することも考えられるが、むしろ投入した鉄鉱石が完全に消費されていないことを示すものと考えられるべきである。これらの相違は勿論鋼浴温度等の影響も大であるが鋼滓の (CaO) と (SiO_2) との比を

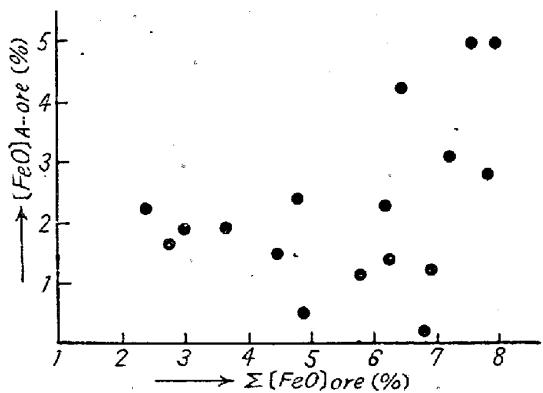
第1図 a 酸化期における $\sum[FeO]$ と $[FeO]_{ore}$ との関係第1図 b 鉱石期における $\sum[FeO]_{ore}$ と $[FeO]_{ore-ore}$ との関係第2図 鉱石期における $[FeO]_s$ と石灰期前 $(CaO)/(SiO_2)$ との関係

求めるると第2図に示す如く鋼滓の $(CaO)/(SiO_2)$ が 0.045 以下の場合は後者に、又それ以上では大体前者に該当する事が推定され鉄鉱石の効果は鋼滓の性質と強い関連

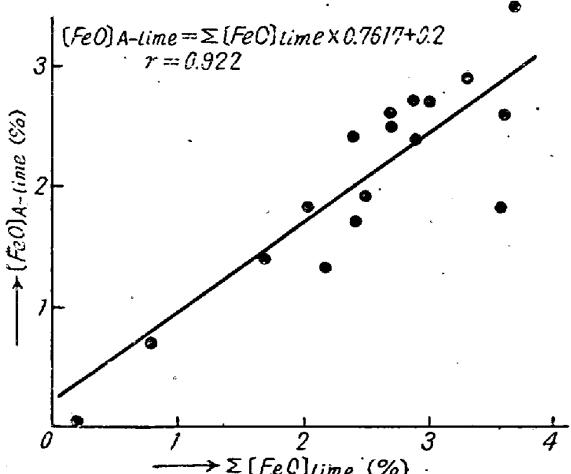
註3. 酸性平爐鋼滓の酸化鉄中 Fe_2O_3 は 0~0.45% 程度に過ぎないので總べて (FeO) の形で表わした。



第3図 a 酸化期における $\Sigma[FeO]_A$ と $\Sigma[FeO]_{A-A}$ との関係



第3図 b 鉱石期における $\Sigma[FeO]_{ore}$ と $\Sigma[FeO]_{A-ore}$ との関係



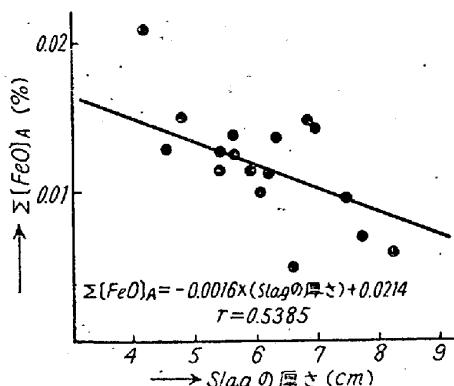
第3図 c 石灰期における $\Sigma[FeO]_{time}$ と $\Sigma[FeO]_{A-time}$ との関係

性のある事が判る。

ii) 霧囲気よりの供給

霧囲気より鋼浴に供給された酸素量($[FeO]_A$ とする)と $\Sigma[FeO]$ との関係は第3図 a, b 及び c に示す如く石灰期鋼浴に作用される酸素の中略々 75% 以上は霧囲気より供給されている事が判る。

炉内霧囲気中の酸素が鋼浴に作用するときの機構については多くの研究や考察が³⁾発表されているが何れにしても鋼津を通して影響するものであり時間、鋼津量、組織、面積、鋼津中や鋼津—鋼浴間或いは鋼浴中の酸素の拡散速度、その他鋼浴元素との反応速度等によつて、その作用量或いは速度が強い影響を受ける事が考えられる。先づ時間の影響については鉱石期、石灰期共に時間が長くなるに従つて霧囲気中よりの酸素は増加する傾向が認められるが余り明瞭でない。(図省略) 又鋼津量が多くその厚さが大なる場合毎分当たり霧囲気より供給される酸素 ($[FeO]_A$ とす) は第4図の如く明らかに減少する(但しこの場合鋼津の比重を 3.5 と仮定して鋼津の厚さを計算した結果を示す)

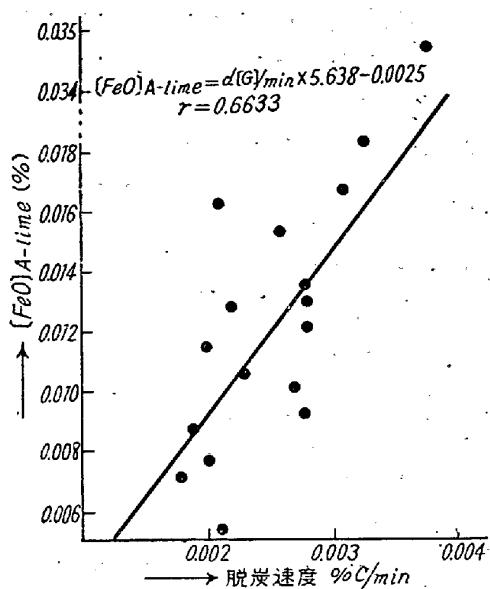


第4図 $\Sigma[FeO]_A$ と酸化末期 slag の厚さとの関係

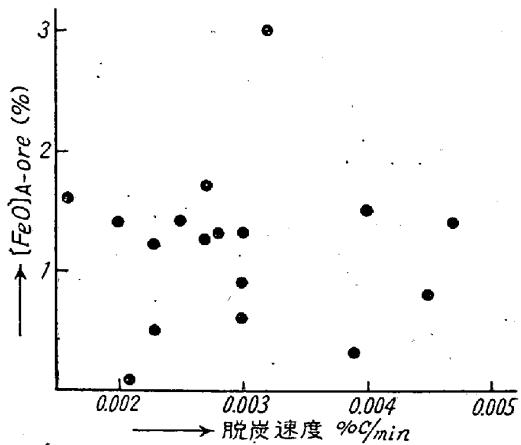
更に又鋼津表面は脱炭反応によって攪乱されていて、その表面積が常に変化していると同じ結果となる。脱炭速度の大なる場合はその表面の攪乱が甚だしく、小なる場合は表面がおだやかであると考えられる。 $[FeO]_A$ と脱炭速度とは石灰期において第5図 a の如く略々比例的関係を有することが認められるが鉱石期は鉱石投入等の操作があり表面の攪乱と脱炭速度とが比例的でないものと考えられる。

霧囲気より鋼浴中への酸素の移動は従来より次の如く考えられている³⁾。

- 1) 霧囲気中の酸素が鋼津表面上で鋼津中の (FeO) を (Fe_2O_3) 等の高級酸化物に酸化する。
- 2) 生じた酸化物は鋼津中を拡散して鋼浴表面に於て Fe を酸化して $FeO_3 + Fe \rightarrow 3(FeO)$ なる反応によつて鋼津中の (FeO) の濃度を高め、鋼浴中への酸素の拡散を起す。従つて前述の如く攪乱の激しいものや鋼津の薄い場合は勿論霧囲気中より酸素を多く供給される結果となる。一方これら酸素の担体となる鋼津中の (FeO) と



第5図 a 石灰期における $[FeO]_{a\text{-time}}$ と脱炭速度との関係



第5図 b 鑛石期における $[FeO]_{a\text{-ore}}$ と脱炭速度との関係

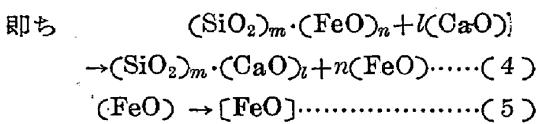
$[FeO]_a$ との関連性も考えられるが本調査の結果では余り明瞭なる関係が得られずその他の鋼津成分例えは (MnO) , (CaO) , (SiO_2) 等についても同様である。(図省略)

これらの結果を括約すると酸化期において雰囲気より鋼浴中に作用する酸素は鋼津の物理的原因に強い影響を受け攪乱(表面積の増大及び鋼津中の攪乱とともに)の激しい場合や鋼津の薄い場合にはその作用量が多い事を示していて鋼津の化学組成によつては余り影響を受けないか或いは受けるとしてもその程度が鋼津の物理的現象による影響に比較して遙かに弱いものである事が推定される。

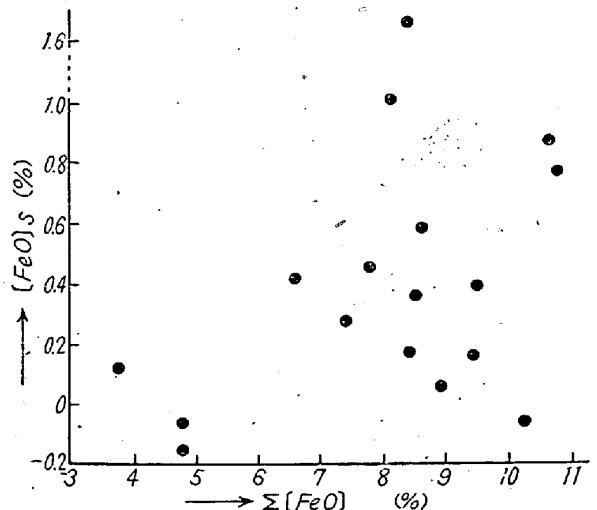
iii) 鋼津中の酸化鉄よりの供給

酸性平炉石灰法による熔解精錬の特徴の一つとして酸化期後半即ち石灰期において石灰石を投入し鋼津調整を

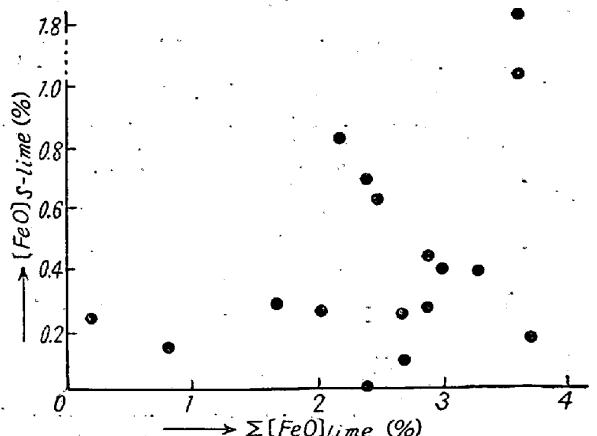
行い鋼津中の (FeO) を鋼浴中に移動拡散せしむることが挙げられる。即ち (FeO) よりも強塩基性の酸化物たる (CaO) を鋼津中に添加し (FeO) と結合せる (SiO_2) と結合せしめて遊離の (FeO) 濃度を増加し鋼浴中の $[FeO]$ 濃度を増大する。



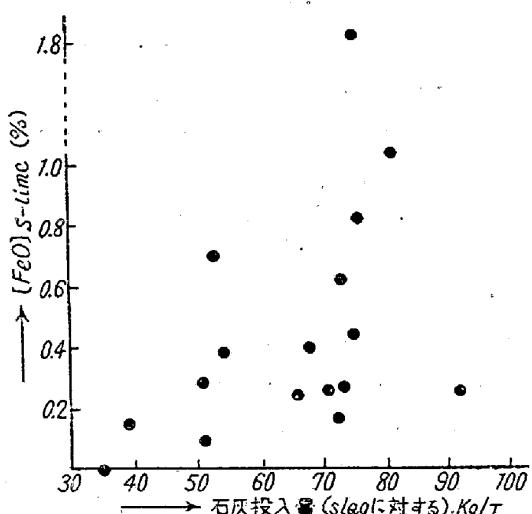
前述の如く溶落迄に鋼津中に含有していた酸化鉄は酸化末期までに大部分その絶体量が減少していく結果的に上記反応と単に温度上昇とともに $(FeO) \rightarrow [FeO]$ の促進による鋼浴への酸素の供給が行われている事が考えられる。第6図 a に全酸化期に鋼津中より鋼浴に供給された酸素量 ($[FeO]$ として示す) と $\sum[FeO]$, 又第6図 b に石灰期中に同様供給された酸素量と $\sum[FeO](\sum[FeO]_{time})$ として示す) との関係を示す。両者共余り明瞭



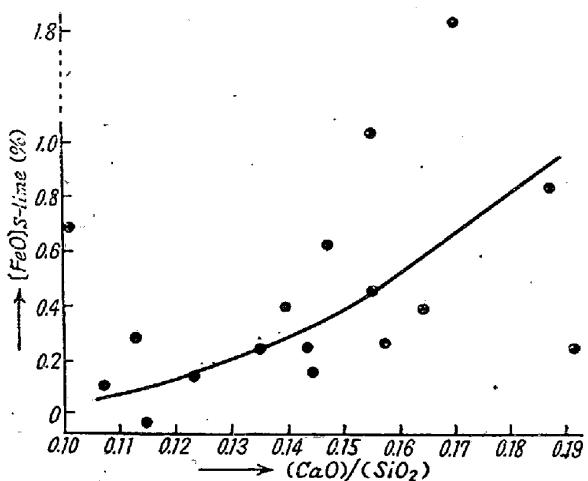
第6図 a 酸化期における $\sum[FeO]$ と $[FeO]_s$ との関係



第6図 b 石灰期における $\sum[FeO]_{time}$ と $[FeO]_{s\text{-time}}$ との関係



第7圖 a 石灰期における $[FeO]_{s-time}$ と slag に対する石灰石投入量との関係



第7圖 b 石灰期における $[FeO]_{s-time}$ と酸化末期 $(CaO)/(SiO_2)$ の関係

な関係は得られないが前者では $\sum[FeO]$ の 5% 内外後者は $\sum[FeO]_{time}$ の 15% 程度を占めている。

前述の如く石灰期においては石灰石の投入量に比例して $[FeO]_s$ も増加すると考えられるが鋼渣量に対して石灰石投入量が大きいものは第 7 圖 a に示す如く大体 $[FeO]_s$ が大になる事が認められ、従つて酸化末期鋼渣中の (CaO) が (SiO_2) に比較して大なるにつれて第 7 圖 b に示す如く $[FeO]_s$ が増大してこの期間における (4) 及び (5) 両反応が進行し石灰石の投入量によって $[FeO]_s$ が強く影響される事が明らかである。

(3) 鋼浴における酸素の挙動

以上鐵鉱石、雰囲気或いは鋼渣等より鋼浴に供給される酸素について述べたが、斯る経路によつて鋼浴に供給された酸素は鋼浴に於て C, Si, Mn, Cr 等の酸化

や鋼浴自体内の酸素濃度を増加したり、又ある時期においては Fe を酸化したりする訳である。

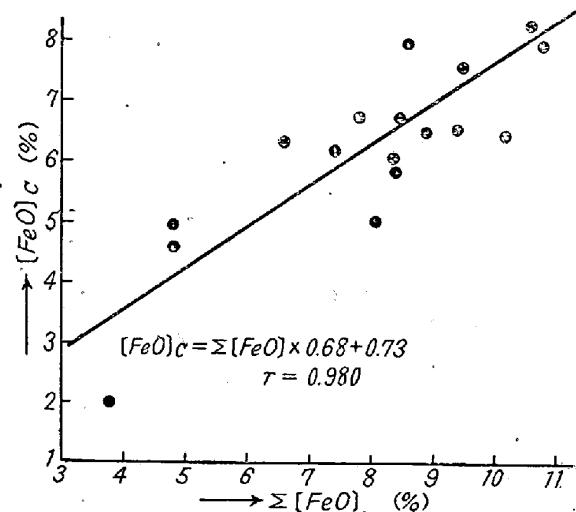
i) C の酸化

酸化期において C の酸化に要した酸素量 ($[FeO]_o$ として示す) と $\sum[FeO]$ との関係は第 8 圖 a, b, c に示す。

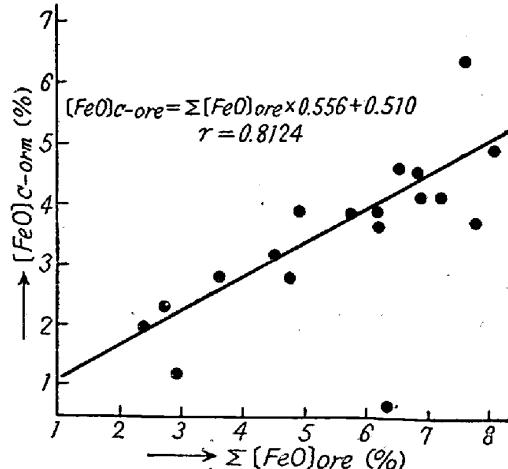
即ち鋼浴に作用した酸素量の内全酸化期においては約 76 % 鉱石期及び石灰期においては夫々約 65% 及び約 100 % が C の酸化のために使用されている事が判る。特に鉱石期においては後述の如く Si, Mn 及び鋼浴中の酸素増加のために消費される酸素量が多い。

ii) Si, Mn の酸化

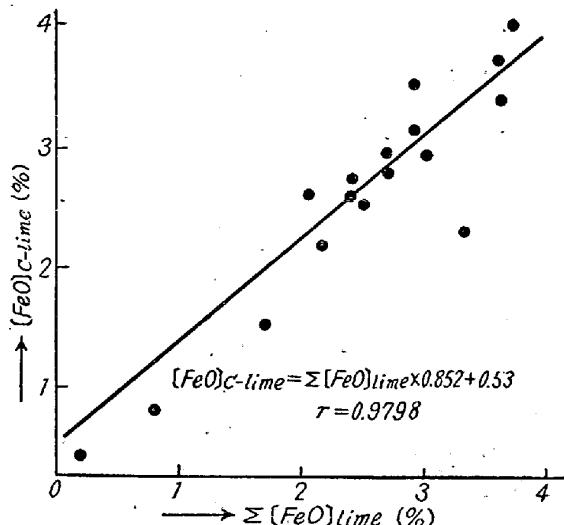
石灰法においては、石灰期に所謂「Si の戻り」が行われ見掛上 Si の酸化は行われず逆に炉床その他より還元される。鉱石期において Si の酸化に消費された酸素量とその期間鋼浴に作用した酸素量との関係は第 9 圖 a に



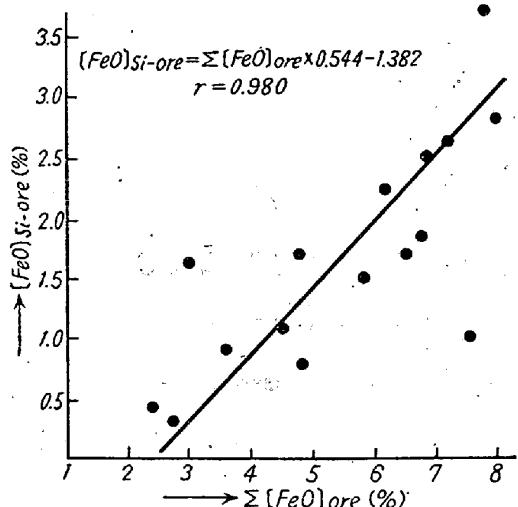
第8圖 a 酸化期における $\sum[FeO]$ と $[FeO]_c$ との関係



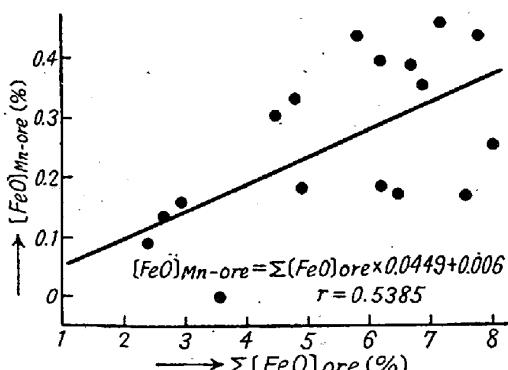
第8圖 b 鉱石期における $\sum[FeO]_{ore}$ と $[FeO]_{c-ore}$ との関係



第8図 c 石灰期における $\Sigma [FeO]_{time}$ と $[FeO]_{C-time}$ との関係



第9図 a 萤石期における $\Sigma [FeO]_{ore}$ と $[FeO]_{Si-ore}$ との関係



第9図 b 萤石期における $\Sigma [FeO]_{ore}$ と $[FeO]_{Mn-ore}$ との関係

示す如く酸素の大部分は C と Si の酸化に使用されている事が判る。一方 Mn も石灰期に多少還元されている傾向が見られるが鉱石期における関係は第9図 b の如く Mn の酸化に消費される酸素量は僅少である。

iii) 鋼浴中の酸素の増加

鋼浴に作用する酸素は上述の如く各種元素の酸化に消費されると共に鋼浴中の酸素を増加する筈であるがその増加酸素量 (Herty 法によつて求めた結果) と $\Sigma [FeO]$ とはあまり鎮著な関係が認められなかつた。これは鋼浴中に増加する酸素量がその期間鋼浴に作用した全酸素量に比較して極めて僅少であるためと考えられる。

IV. 結果の概括

以上酸性平炉において石灰法によつて精錬を行つた際鋼浴に作用する酸素の挙動について 2, 3 の調査結果を述べたがこれを括約すると。

イ) 鋼浴に作用する酸素の最大供給源は勿論鉄鉱石、炉内雰囲気中の酸素である。石灰石によつて鋼浴中の酸化鉄を鋼浴に移動せしめた酸素量はその他の原因 (例えば温度上昇等) によつて鋼浴より移動した酸素の量を加えても全酸素量の 5% 内外で極めて僅少である。又その反応が一番盛んであると考えられる石灰期中においてすらこの期間に作用した全酸素量の 15% 程度である。

ロ) 鉄鉱石には全酸化期を通じて大体完全に消費されているが鉱石期においては鋼浴中の CaO の濃度が高い程完全である。

ハ) 雰囲気より供給される酸素は鋼浴を通じて鋼浴に作用するが鋼浴の化学組織よりも物理的条件によつて強く左右され鋼浴の攪拌状況の激しい場合、鋼浴量の少ない場合にその量や速度が大である。

ニ) 鋼浴が熔落までに含有していた酸化鉄よりの酸素は (茲では温度との関連性を一応除外した) 石灰期における石灰石の使用量に比例している。一般に鋼浴組成との関係が強い様であり鋼浴中の (CaO) 濃度が (SiO₂) に比して太である事がこの量を増大せしめる。これは (CaO) の高い場合鋼浴中の (FeO) の活動濃度が増大するためと考えられる。

ホ) 酸化期中鋼浴に作用する酸素の大部分は C の酸化に消費され残りの大部分は Si 次で Mn の酸化に消費され鋼浴中に酸素として含まれる量は全作用酸素量に比較して極めて少ない。

ヘ) 酸化期における酸素の供給源と消費源の量的関係を平均値を以て示せば第2表の如くになる。

V. 結言

以上酸性平炉の精錬過程において鋼浴に作用する酸素量について述べたが資料数の不足、取扱いの不備等によつて猶今後種々検討すべき余地もあり且つ独断的推論を

第2表 酸化期における酸素の挙動 (平均値)

	全酸化期	鎌石期	石灰期
供 給	鐵鎌石より	41.8%	60.3%
	雰囲氣より	52.8%	39.7%
	銅滓より	4.7%	16.7%
	SiO ₂ 等の戻りより 計	99.3%	3.6%
消 費	C の酸化	76.4%	64.8%
	Si の酸化	20.0%	29.7%
	Mn の酸化	3.1%	4.6%
	Slag の酸化	0.5%	0.5%
	銅浴酸素の増加 計	100.0%	0.7%
		99.9%	100.0%

下した点も多々あるが大方の御批判御教示を賜われば幸いである。

終りに本研究の発表を許可せられたる株式会社日本製鋼所室蘭製作所々長取締役皆川孝光氏、御指導を賜つた同所技師長泉谷彌一氏並びに細部にわたり御指導御教示下された同所研究部第3課長前川静爾博士、製鋼部熔鋼工場長館野万吉氏、亦試料採取その他種々御援助を戴いた熔鋼工場守川平四郎氏に深く感謝する。

(昭和 29 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) G. R. Fitterer 等はこの種の研究を行つてゐる様である。
- 2) 守川, 下川, 田上: 日本鐵鋼協會昭和 27 年春季講演大會講演。
- 3) 柴田: 日本金屬學會誌, 6 (1942), 109.

炭素鋼圧延材の高温酸化に関する研究 (II)

(焼減り量並びに高温酸化及びスケール・オフの深さの関係)

(昭和 27 年本会第 43 回講演大会にて講演)

佐々木茂式*

STUDIES ON OXIDATION OF THE CARBON STEEL FOR ROLLING AT HIGH TEMPERATURE (II)

(Scaling Loss and Relation between Scaling and the Scale-off Depth)

Shigeichi Sasaki

Synopsis:

This report treated of the results of studying the formula of calculating the scaling loss of rolled carbon steel based on the oxidation degree, on the correlation among shapes, size and the scaling loss of rolled steel and on the scale-off depth of steel surface due to oxidation at high temperature in the case of several degrees of heating temperature and heating rate.

A formula was set up, by which the scaling loss could be calculated by applying an empirical formula showing the relation between temperature and oxidation degree mentioned in the previous report. The relation between the scaling loss and the shape and size of heated steel could be expressed in a simple formula.

The formula of $y = A \cdot t^B$, $B < 0$ was set up by which the approximate value of oxidation degree (y , g/cm²) could be calculated by applying it to several degrees of heating temperature and heating rate (t , °C/min), if the temperature of extracting ingots and the time of keeping it in the furnace were known. The formula $D = 1/(f-1) \times y / 7.8$ was obtained, by which the scale-off depth (D , cm) due to oxidation at high temperature in the furnace could be calculated, and the correlation between the oxidation degree, the heating temperature, the heating rate and the scale-off depth was made clear. Then some consideration was given to the relation between the sca-

* 日本钢管 K.K. 川崎製鐵所, 技術研究所