

-0.04 (at 1580°C)

-0.02 (at 1600°C)

反応 (3) より $e_P^P = 0.01$ (at 1540~1580°C)

= -0.03 (at 1600°C)

また本実験の遂行にあたり多大な御助力を賜りました東北大学大学院、鈴木健一郎工学修士ならびに東北大学選鉱製錬研究所佐藤雄孝氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) J. B. BOOKEY, F. D. RICHARDSON and A. J. WELCH: J. Iron Steel Inst., 174 (1952), p. 404
- 2) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 666
- 3) 三本木, 小泉: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1729
- 4) J. PEARSON and E. T. TARKDOGAN: J. Iron Steel Inst., 174 (1952), p. 61
- 5) H. SCHENCK und H. HINZE: Archiv Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 545
- 6) N. P. LEVENETZ und A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk, SSSR, 101 (1955), p. 226
- 7) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 673
- 8) W. A. FISCHER und W. ACKERMANN: Archiv-Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 695
- 9) D. DUTILLOY and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 428
- 10) J. CHIPMAN: J. Iron Steel Inst., 180 (1955) p. 97
- 11) 佐野, 坂尾: 学振報告19委-5583 (1959)
- 12) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 594
- 13) M. N. DASTUR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 185 (1949), p. 445
- 14) 的場, 郡司: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 926
- 15) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 674
- 16) 三本木, 大森: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1292
- 17) N. GOKCEN: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1558
- 18) V. V. AVERIN, A. Yu. POLYAKOV and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk, (1955) 3, p. 90
- 19) E. S. TANKINS, N. A. GOKCEN and G. R. BELTON: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 820
- 20) J. B. BOOKEY: J. Iron Steel Inst., 174 (1952), p. 61
- 21) G. TRÖMEL: Stahl und Eisen, 63 (1943), p. 21
- 22) J. F. ELLIOTT and M. WEINSTEIN: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 382
- 23) H. SCHENCK, M. FROHBERG und E. STEINMETZ: Archiv Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 671
- 24) G. URBAIN: Compt rend. 244 (1957), p. 1036
- 25) Yu. D. PUSHKIN: Izv. Vuz. Charnaya Metallurgiya, (1966) No. 9, p. 23
- 26) M. OLETT: Met. Soc. Conf., 8 (1961), p. 1065
- 27) B. F. DYSON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 160
- 28) H. SCHENCK, E. STEINMETZ und R. GOHLKE: Archiv Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 775
- 29) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 887
- 30) W. A. FISCHER und H. vom ENDE: Stahl und Eisen, 72 (1952), p. 1398

純酸素上吹転炉における酸化反応の解析*

藤井毅彦**・荒木泰治***・丸川雄浄***

Analysis of Oxidizing Reactions in an Oxygen Top Blowing Converter

Takehiko FUJII, Taiji ARAKI and Katukiyo MARUKAWA

Synopsis:

The authors represented the analysis of oxidizing reactions in an oxygen top blowing converter, assuming that the carbon-oxygen reaction in the converter is the metal-gas reaction as previously reported.

The other oxidizing reaction take place in close relation with the decarburization. The decarburization process in the converter is divided into three blowing periods according to its reaction characteristics, and the other reactions can be also explained relatively with decarburization in each blowing period.

On these basis, the reactions of dephosphorization and desulphurization in an oxygen converter were discussed mainly in terms of oxygen blowing by analyzing results of laboratory work and practical experiments.

(Received 4 Oct. 1967)

* 昭和41年4月本会講演大会にて発表 昭和42年10月4日受付

** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 工博 *** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所

1. 緒 言

転炉製鋼法における今後の方向としては溶製鋼種の拡大と操業の自動制御化に重点がおかれると考えられ、その意味において転炉内諸反応の解明が急務となつている。製鋼過程における酸化反応の機構については古くから多くの調査ならびに研究が行なわれてきたが、その多くは平炉製鋼法におけるように酸化性スラグが溶鋼面をおつた状態の反応がその基底となつている。したがってこの考え方を転炉製鋼法のように純酸素ガスが直接溶鋼面と接する場合の反応にまで拡大して考えることには無理があり、すでに両炉における現象の相違点も種々指摘され、それに対する種々の考察が行なわれ、著者らもすでに酸化性ガスを直接溶鉄面に接触させて行なつた脱炭反応に関する実験室的研究^{1)~3)}、平炉に酸素を使用した場合の脱炭速度⁴⁾、さらに転炉の脱炭反応を当所の160 t 未燃焼ガス回収式転炉の操業データをもとにして解析を行なつてきた⁵⁾。

本報告はこれらの結果より純酸素上吹転炉における脱炭反応機構を考察するとともに脱磷、脱硫反応に関する著者らの研究結果⁶⁾⁷⁾なども加えて、転炉内酸化反応機構について解析を行なつた。ただし、溶鋼採取はポンプ法により、酸素分析は真空溶融法によつた

2. 転炉における溶鋼中酸素の挙動

平炉操業において酸素ガスを多量使用するようになって鋼中酸素 $\bar{O}$ は従来より低値を示すようになったことが一般に認められ、ついでさらに多量の酸素ガス(約 50 Nm³/t 以上)を吹き込む純酸素上吹転炉にいたると、そ

の傾向はさらに顕著になり、時には 1600°C の C-O 平衡曲線を下回る酸素値が得られるとも報じられてきた²⁸⁾。

この現象は当所転炉においても同様に認められ Fig. 1 に示すように、斜線で示す平炉(酸素全使用量 20~30 Nm³/t)での関係より下側になり、転炉での関係の平均値はほぼ平炉での下限に相当していることがわかる。また $\bar{C}$ が 0.05% 程度に低下すると $\bar{O}$ は C-O 平衡値を下回るものも生じているが、その反面この付近では $\bar{O}$ は同一 $\bar{C}$ に対して非常にばらつきの大きいものとなり、 $\bar{C}$ のわずかな減少は $\bar{O}$ の大きな増大を招く結果となつている。

酸素吹精によるこのような $\bar{O}$ の低下、さらに $\bar{C}$ の低下に伴い $\bar{O}$ が急上昇するという現象を説明するには、平炉と転炉での $\bar{O}$ の供給過程の相違を考えることが必要である。

ここでまず、Fig. 1 から 1600°C における $\bar{C}$ 値との平衡値と実際の $\bar{O}$ 値との差 $\Delta\bar{O}$ について検討してみる。

L. S. DARKEN⁸⁾ は平炉における脱炭反応が次に示す(1)式と(2)式にもとづいて行なわれ、これが steady state の状態にあるとき、スラグから溶鋼への酸素の移行((1)式)の速度と鋼中(おもに炉床面)で行なわれる脱炭反応((2)式)の速度とが等しいとおいて $\Delta\bar{O}$ の定義から(3)式を与えている。

$$O(\text{slag}) = \bar{O} \dots\dots\dots (1)$$

$$\bar{O} + \bar{C} = CO(\text{gas}) \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta\bar{O} = \frac{K_a S_{sm}}{K_b S_{gm}} (\bar{O}' - \bar{O}) \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 K_a , K_b は常数; S_{sm} , S_{gm} はそれぞれスラグ-メタル、ガス-メタルの境界面積; $\bar{O}'$ はスラグと平衡する $\bar{O}$ 値; $\bar{O}$ は実際の bulk の $\bar{O}$ 値したがって(3)式からボイリングなどの条件を一定に考えると、スラグの酸化度の増大は $\Delta\bar{O}$ を大にする傾向を有するはずである。Fig. 2 には平炉、転炉における差物前のスラグ全鉄含有量(T.Fe)と鋼浴 $\Delta\bar{O}$ とをプロットしたものであるが、平炉においては上記 DARKEN の考え方で説明されるようにスラグの FeO の増大は $\Delta\bar{O}$ の増加を示しているのに対して転炉においては全くその関係がみつめられない。またスラグの酸化度と密接な関係が知られている Mn 値との関係についても Fig. 3 に示すように上と同様のことが言える。一方 E. T. TURKDOGAN⁹⁾ らの求めた FeO の活量から計算したスラグと平衡する $\bar{O}$ 値 ($\bar{O}'$ とする) と実際の $\bar{O}$

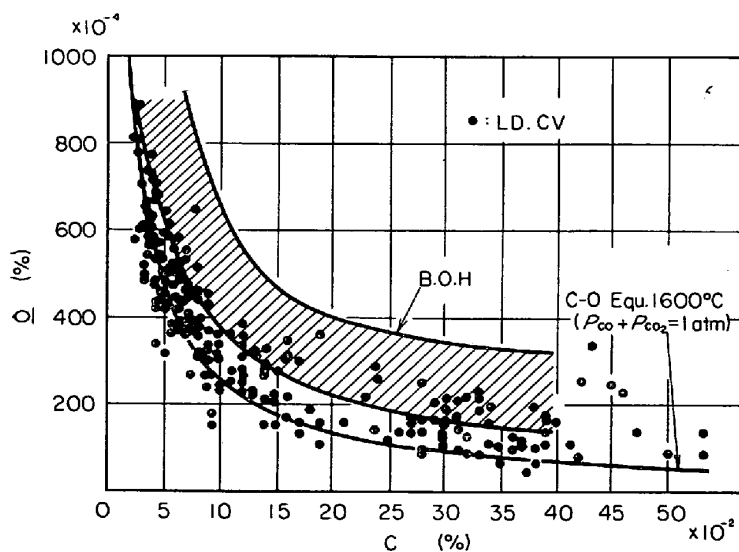


Fig. 1. Relation between carbon and oxygen content in steel before alloy.

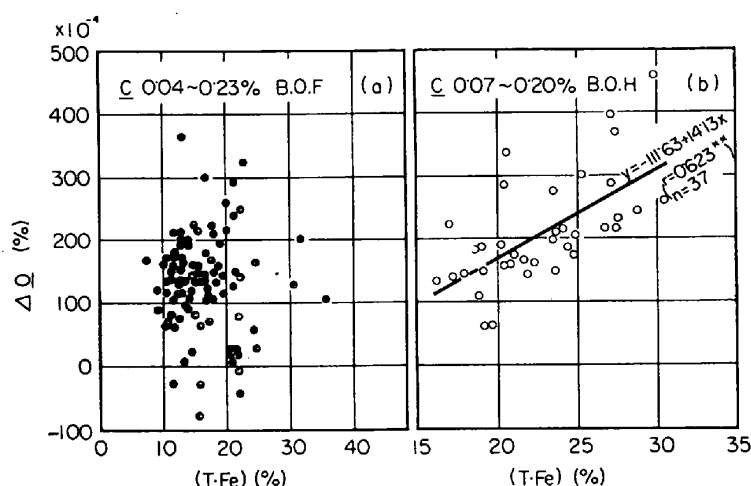


Fig. 2. Effects of total iron content in slag on ΔO in steel before alloy addition (B.O.F and B.O.H.)

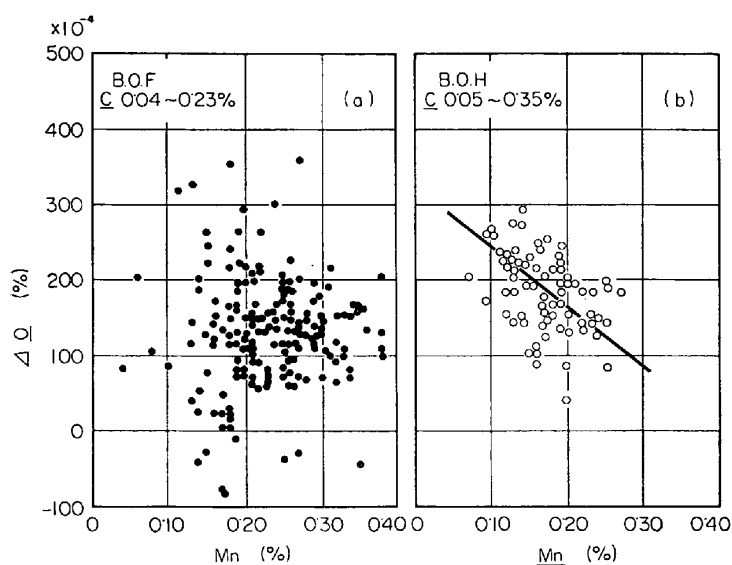


Fig. 3. Effects of manganese content at end point on ΔO in steel before alloy addition (B.O.F. and B.O.H.)

値との関係においても Fig. 4 に示すごとく、平炉において明らかな相関関係があるのに対して、転炉の場合はほとんどその関係がみられない。

すなわち前述の諸事実は平炉においては少なくとも酸素吹き込みを中止し、一定時間を経過した差物前になると上記 steady-state boiling の状態が考えられるが転炉のように終点直前まで大量の酸素吹精を行なっている場合には終点までスラグとは無関係に供給されて脱炭反応が進行し、上記の考え方が適用できなくなることを意味している。したがって転炉における酸化機構を考えるためにはスラグを通しての酸素の移行にもとづく溶鋼内部の反応を考えるよりは、酸素ガスと溶鋼とが直接接触する接触面における酸素の移行および反応を重要視する必要があると考えると考えられ、以下この観点に立つて転炉

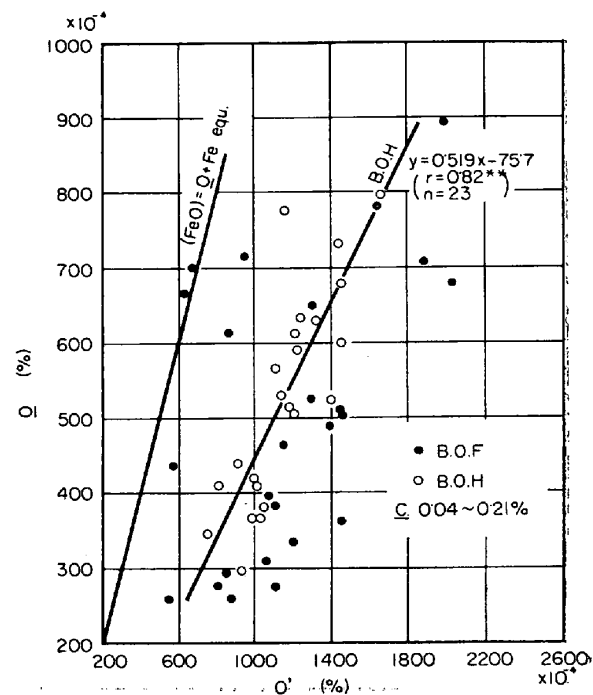


Fig. 4. Relation between O' (oxygen content in equilibrium with slag) and O .

内諸反応を解析してゆくことにする。

3. 転炉における脱炭機構

著者らは転炉の脱炭機構の解析とそれにもとづいた計算制御について、最近発表した¹⁰⁾、それは実験室的研究結果、平炉の脱炭反応の解析および Fig. 5 に示す転炉の廃ガス分析による脱炭速度チャートなどを総合して転炉の脱炭反応機構を解析したものである。この結果から転炉における脱炭機構は3つの領域に分けられそれを総合して Fig. 6 に示す転炉の脱炭モデルをつくつた。

Fig. 5 のチャートは転炉の廃ガス中の CO , CO_2 および廃ガス流量を連続的に測定し、連続的に脱炭速度を計算させてできたものの例である。

当所の転炉は未然焼ガス回収式であり、 N_2 ガスによる前稀釈時、後稀釈時あるいはガス回収開始時、放散開始時などの炉圧変動により、計器上のタイムラグが生じチャートに若干の変動があらわれているが全般的にみて吹錬初期の脱炭速度上昇時期、中期の脱炭速度が一定を保つ時期、および末期の脱炭速度が低下する時期の3つの時期が明瞭に示されている。とくにこのチャートから脱炭速度が吹錬中のかなり長期間にわたって一定に保たれていることは注目すべきことである。

これらの結果から Fig. 6 の脱炭モデルをつくつたの

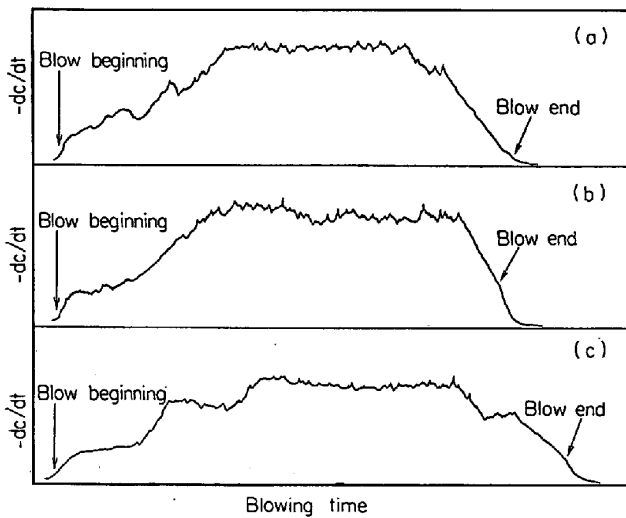


Fig. 5. Charts of continuously recorded decarburization rate of unburned gas recovery system converter.

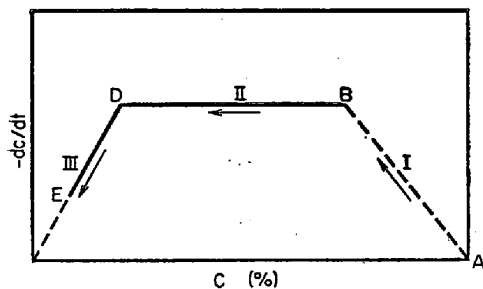


Fig. 6. Decarburization model.

であるが、このモデルの3つの時期はそれぞれつぎのように数式化される。

第Ⅰ吹錬期

$$-dc/dt = K_1 t \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで K_1 : Si 濃度, 溶銑温度などによつてきまる定数, t : 吹錬時間

第Ⅱ吹錬期

$$-dc/dt = K_2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

K_2 : 酸素流量などによつてきまる定数,

第Ⅲ吹錬期

$$-dc/dt = K_3 C$$

K_3 : 酸素流量, ランス高さによつてきまる定数,

C : 鋼浴炭素濃度

ただしこの数式であらわされる脱炭モデルは実際操業をまったく正確に表現したものではなく、おおまかな脱炭機構の把握であるから、今後ともより複雑な吹錬条件の変動をも表現できるモデルに修正していかなければならない。

4. 転炉における脱磷機構

上吹転炉製鋼法における脱磷反応の検討には従来主として、吹錬終点時において平衡論的に取り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。すなわち、脱磷平衡については CHIPMAN (7)¹¹⁾, BALAJIVA QUARRELL and VAJRAGUPTA (8)¹²⁾, SCHENCK and RIEP (9)¹³⁾, HERASYMENKO (10)¹⁴⁾ らが次に示す平衡式ならびに平衡定数を示している。

CHIPMAN and WINKLER の平衡定数

$$\begin{aligned} \log K_P &= \log \frac{N_{Ca_4P_2O_9}}{[P]^2(N_{FeO})^5(N_{CaO})^4} \\ &= \frac{40067}{T} - 15.06 \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

BALAJIVA QUARRELL and VAJRAGUPTA の平衡定数

$$\begin{aligned} \log K_P &= \log \frac{(P_2O_5)}{[P]^2(FeO)^5} = 11.80 \log (CaO) \\ &\quad - 21.92 \quad (1635^\circ C) \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

SCHENCK and RIEP の平衡定数

$$\begin{aligned} \log K_P^{IV} &= \log \frac{[\Sigma P](FeO)^5(CaO)^4}{\Sigma P_2O_5} \\ &\quad + 0.060(\Sigma P_2O_5) = -\frac{51800}{T} + 35.05 \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

HERASYMENKO の平衡定数

$$\begin{aligned} \log K_{Fe}^P &= \log \frac{PO_4'''}{[P](Fe^{++})^{5/2}(O'')^{1/4}} \\ &= 7(Ca^{++}) + \frac{14660}{T} - 7.44 \quad \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

そしてこれらを用いて実操業転炉の主として終点での脱磷平衡の研究が各社^{15)~17)}で行なわれいづれも上記平衡式にあてはめてほぼ平衡状態にあることが確認されている。

しかしながら C 濃度が高く、脱炭速度が大きい吹錬前期ならびに中期における脱磷反応についての解析、さらに実操業においてしばしば問題になる高炭素鋼終点の P の低減のための検討は今後とも重要な問題として残っている。

一方、脱磷反応の速度論的研究は数少なく、さきに吉井、満尾¹⁸⁾は石灰ルツボ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¹⁹⁾はその実験結果をもと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) 反応面への P の移動

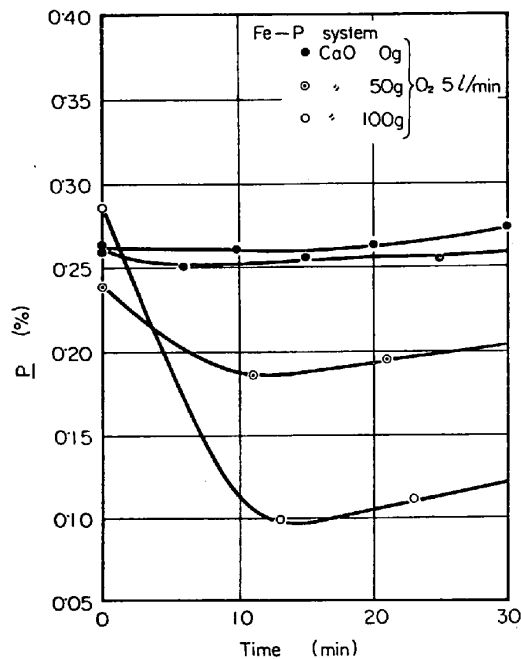


Fig. 7. Effect of lime on the dephosphorization in Fe-P system (1600°C constant)

4) 反応面へのスラグ中の CaO の移動を上げることができる。

そこで、酸素上吹製鋼法におけるこれらの問題を検討するため、すでに報告⁶⁾しているような純酸素の上吹可能な実験用高周波溶解炉(溶解量 20 kg)を用いて脱磷試験を行ない若干の脱磷機構の考察を行なった。

4.1 Fe-P 系における実験結果(浴温 1600°C一定)

まず、Fe-P 系で酸素流量一定のとき初期石灰添加量を変化させて脱磷におよぼす影響をみた。Fig. 7 に示すように石灰添加量が増加するほど初期の脱磷が大きいことがわかる。そして注目すべきことは石灰添加なしのとき脱磷がまったく行なわれないということであり、これは酸素ジェットが溶鋼にあたるファィアポイントにおいても P が気化しないという有力な証明になる。

次に同じく Fe-P 系で石灰量一定のときに酸素流量を変化させ、脱磷機構におよぼす影響をみる試験を行なった。試験は hard blow と soft blow にわけ、おのおのについてさらに生石灰の添加法を 2 つに分けている。すなわち、この試験では十分な量の生石灰を吹錬前に添加する場合と吹錬後に添加する場合の 2 つに分けた。また添加量は過飽和をねらったが一部吹錬後に添加したものにおいて未飽和なものがあつた。

試験結果は Fig. 8 に示すとおりである。この結果より P 値の脱磷速度におよぼす影響をみると、Fig. 9 に示すような直線的関係が得られ、脱磷速度が P 値によつて大きく変わつていくことがわかる。すなわち CaO が飽和もしくはそれに近い状態で、しかもこの系には C がないから酸素流量の大小にかかわらず相当酸化ポテンシャルの高い状態にあり、これらの条件の場合は、P の反応面への拡散が反応の進行に最大の影響をおよぼすものと考えられる。

次に 0.2% P において酸素流量の影響を Fig. 10 でみると、特に hard blow の方では、きれいな傾向がみ

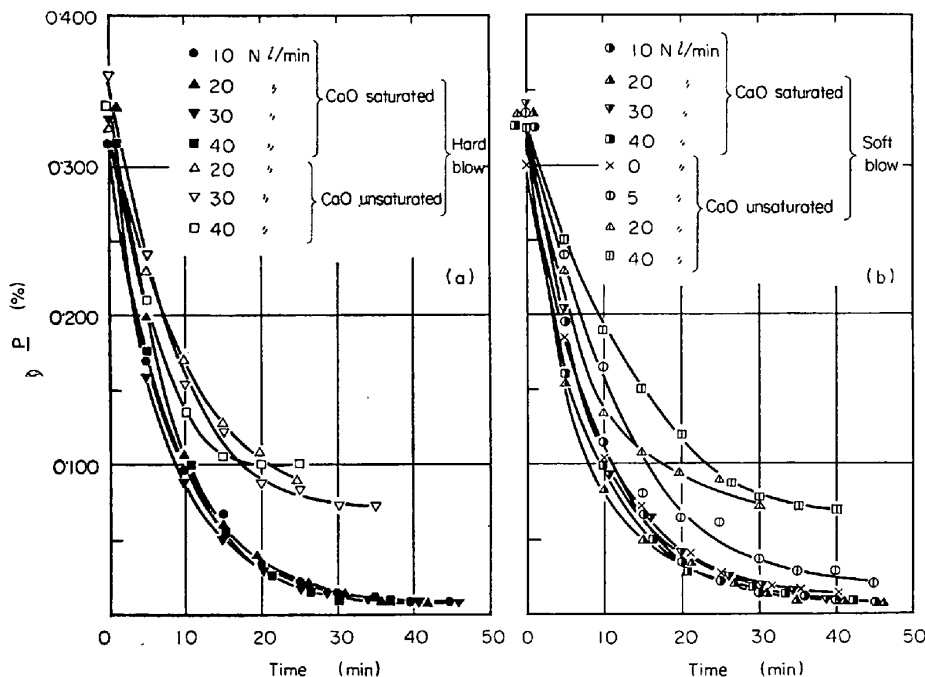


Fig. 8. Changes of phosphorous content in metal during blowing. (1600°C constant)

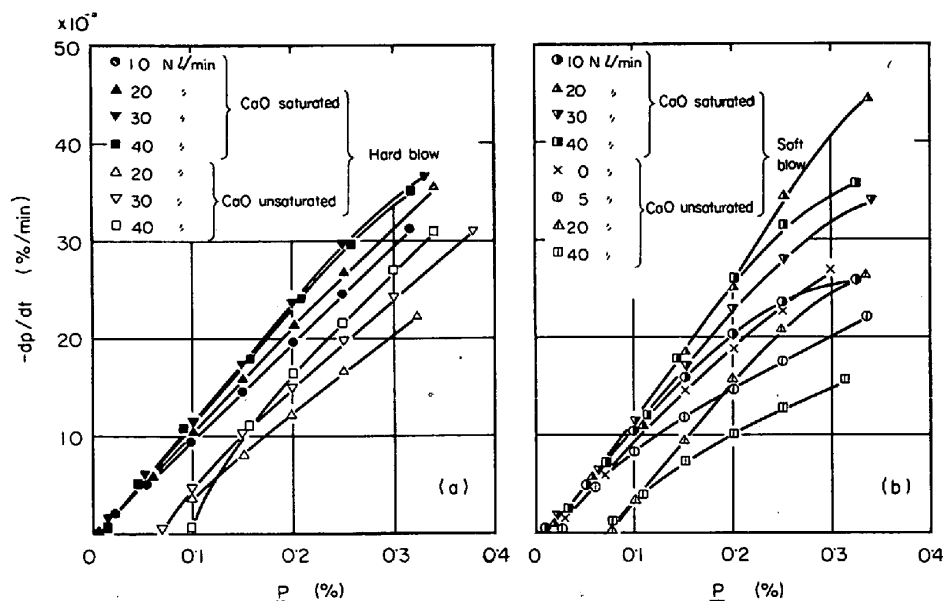


Fig. 9. Relation between phosphorous content and dephosphorization rate. (1600°C constant)

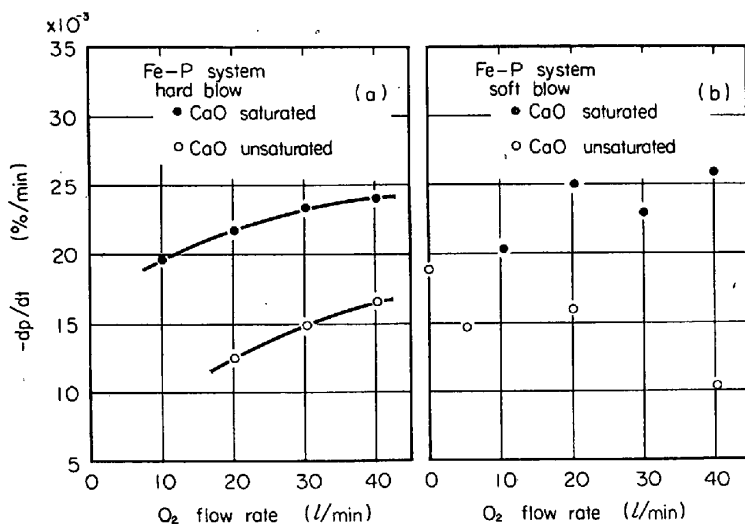


Fig. 10. Effect of oxygen flow rate on the dephosphorization rate at 0.2% P in Fe-P system (1600°C constant)

られる。ただし酸素流量が 10, 20, 30, 40 l/min と大きく変化しているにしては脱磷速度があまり変っていないことがわかる。これは前にも述べたが、Fe-P 系で $\underline{C}$ が全然含まれず、 $\underline{P}$ を酸化するための溶鋼の酸化ポテンシャルが十分高い状態にあるため、酸素流量の増加による脱磷速度の増大はむしろ伴の増大および反応面積の増大による $\underline{P}$ の反応面への拡散を促進させる働きをするためと考えられる。したがって、これより soft blow の場合、流量との関係がきれいにでなかつたのも当然と考えられる。

一つ注目されることは、酸素流量ゼロのものでも脱磷がよく進行していることから、 $\underline{C}$ がなくスラグ中に FeO があつて酸化ポテンシャルが高ければ、十分スラグ-メ

タル間で $\underline{P}$ が酸化されることがわかる。

4.2 Fe-P-C 系における実験結果

まず Fe-P-C 系において、 O_2 流量一定で初期生石灰添加量を变化させ、脱磷におよぼす CaO の影響をみた。Fig. 11 にみられるように生石灰添加量を 50 g, 100 g, 200 g と増加させて行くにつれて脱磷が増大することがわかる。

次に CaO 一定で酸素流量を变化させ、脱磷におよぼす影響をみた。この結果を Fig. 12 に示したが酸素流量が 5, 10, 20 l/min と増加して行くにつれて、脱磷速度の増加していることがわかる。

これら 2 つの実験に共通して、高濃度の $\underline{C}$ により吹錬が始まっていること、しかも添加物は生石灰だけでスケールなどは含まれていないことから、 $\underline{P}$ の酸化反応は酸素ジェットが溶鋼に吹きつけられてできるファイアポイントで進行していることが推定される。とくに後の実験の酸素流量を变化させた試験より、 $\underline{C}$ 、 $\underline{P}$ 濃度の高い場合の脱炭反応と脱磷反応は同時に進行することがわかつた。さらに $\underline{C}$ 、 $\underline{P}$ 濃度の高い場合には $\underline{C}$ のそれと同じくガス-メタル間での $\underline{P}$ の酸化が推定され、そこで生成した酸化物が石灰と結びつくという反応機構が考えられる。

5. 転炉における脱硫機構

5.1 脱硫反応について

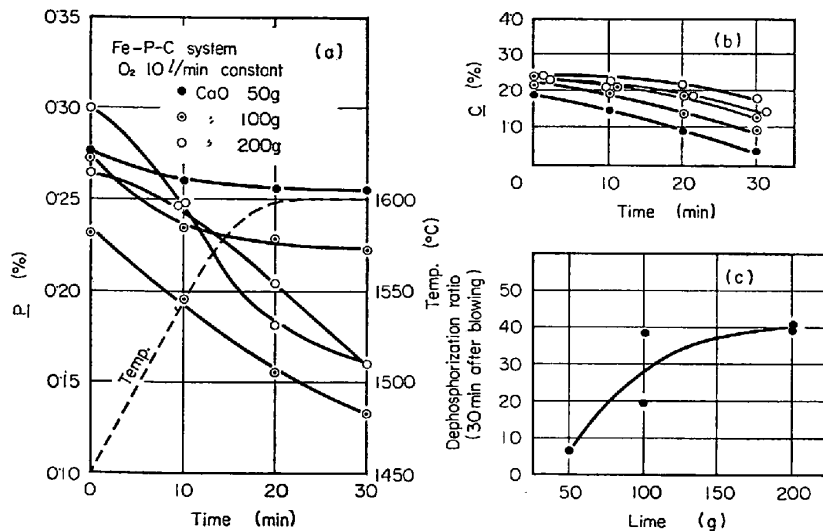


Fig. 11. Effects of lime on the dephosphorization in Fe-P-C system.

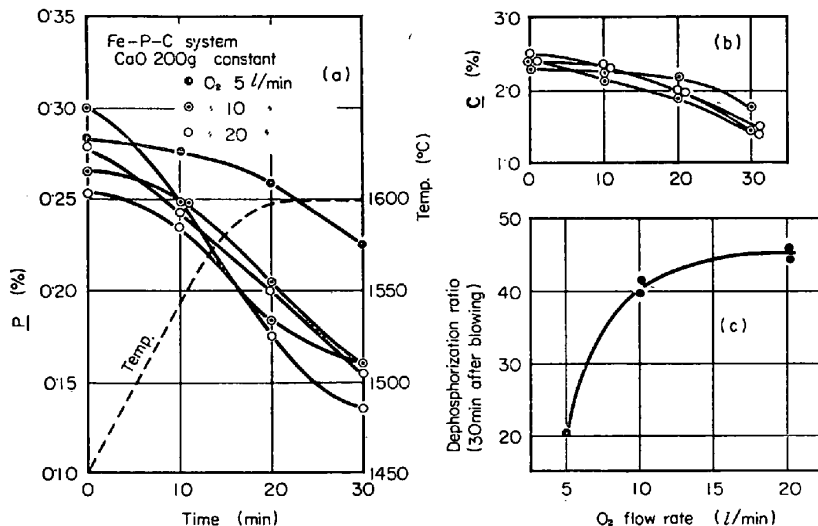
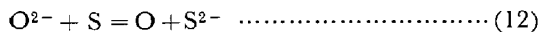
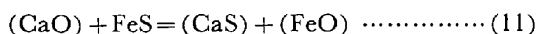
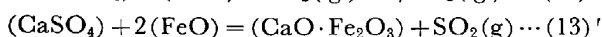
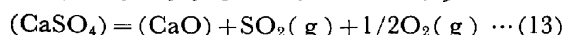


Fig. 12. Effects of oxygen flow rate on the dephosphorization in Fe-P-C system.

製鋼過程における脱硫反応は従来からよく知られていることとして (11) 式または (12) 式の反応がある。



これらの式から脱硫に対しスラグの塩基度を大にするとともに、スラグまたは鋼浴の酸化度を低くすることが必要であると判断される。しかしながら、一方、平炉のような酸化精錬においては、スラグのFeOの増大はむしろ脱硫に効果があるという報告²⁰⁾²¹⁾もなされ、転炉においてもその例がみられる²²⁾。このことは従来の理論からは説明できないことであるが、最近 NEUHAUS²³⁾ らは (13) 式などによつてスラグの酸化ポテンシャルの増大が気化脱硫をもたらすものであることを示唆している。



また WAHLSTER²⁴⁾ も試験転炉などのデータを解析し、スラグのFeOの脱硫に対する効果を報告している。このように製鋼反応の脱硫機構については必ずしも一致した結論を得るにいたつておらず、同時にわが国の操業データの解析においても、この点について若干の考え方の相違があるように思われる。したがつて現在の段階で脱硫対策の方向を十分明らかにすることはできず、この点を正確に把握することは重要なことと考えられる。

5.2 160t 転炉の吹錬中の脱硫経過について

炉内反応の機構を知るうえには精錬での組成変化を明らかにすることが必要である。そこで適当な時点で吹錬を中止し炉を傾動することによつて分析試料を採取することを試みた。この際、同一チャージで何回も傾動することは吹錬中断による影響はいるおそれがあるため、途中止めは1回のみとした。そこで連続するチャージを同一条件とみなし、これらのチャージの途中止めの時期を3段階に分けて調査することとした。行なつた試験はこれら3チャージを1シリーズと考えると4シリーズあり、その脱硫経過は Fig. 13 に示すとおりである。同図からわかるように、各シリーズ溶銑S値に応じて3つのグループに分けられる。これらの脱硫経過はすでに報告されている結果とほぼ一致するが、たとえば川鉄千葉

製鉄所の結果²⁵⁾では初期の脱硫がまったく行なわれていないのに対して、当所のものは溶銑Sの高い場合の初期脱硫が僅かながら行なわれている。しかしながら全般的にみて脱硫は吹錬末期の数分間に行なわれることはいずれの転炉においても一致する大きな特徴であり、脱硫に対する検討の主眼はここに向けられるべきものと考えられる。

ここで末期における急速な脱硫が何によつて起こるものかを知るための一つの資料として同一試験シリーズでの温度とおもな他成分の変化を Fig. 14 に示している。これらの図から吹錬末期での温度、スラグのT.Fe、スラグ塩基度の上昇が認められ、これらの要因が脱硫に係っていることにはまちがいないと考えられるが、そのうちの要因が最も重要なものであるかは興味ある問題

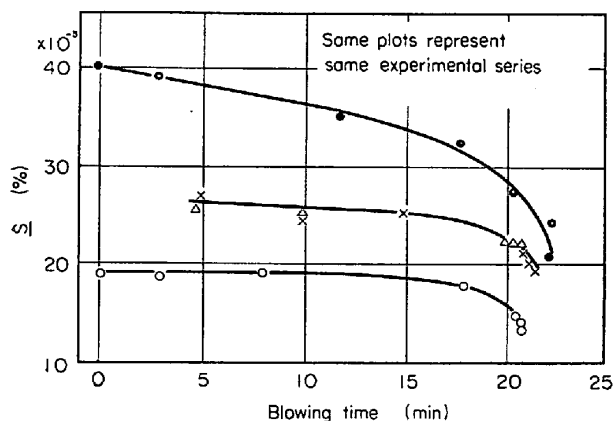


Fig. 13. Changes of sulphur content with blowing time.

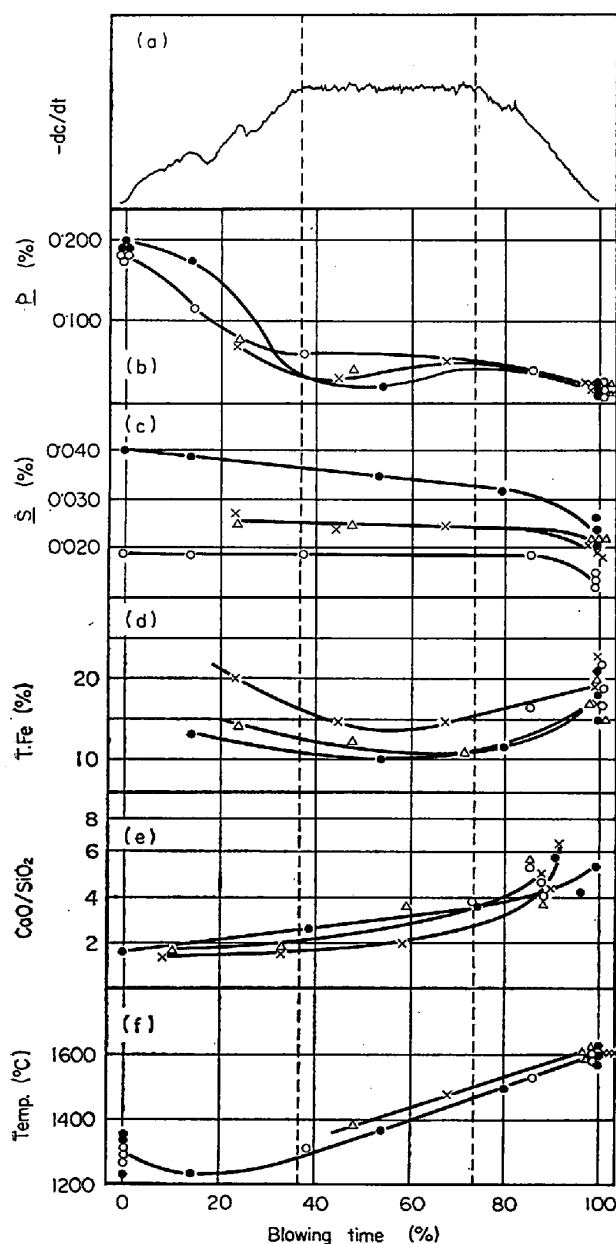


Fig. 14. Processes of the furnace reactions during oxygen blowing.

である。

いま平炉における脱硫過程を考えてみると、すでに当所平炉の操業結果として報告しているとおり²⁰⁾、平炉における脱硫速度は溶落時が最も大きく、転炉の場合とまったく対象的な結果を示している。この時期での上記3つの要因について考えてみると、その時点ではまだ温度、塩基度ともに低く、転炉と共通していることとしてはスラグの T.Fe が高いということである。このことから脱硫に対するスラグの T.Fe の影響は非常に重要なものと考えられるが、これらの問題についてはさらに以下に詳述することとする。

5.3 実操業炉における脱硫に関する 2, 3 の実験結果

160 t 転炉においていろいろ条件を変えて試験を行なつたが、その変化させた要因は石灰量、螢石量、酸素流量、ランス高さなどであり、これらの中には途中止め試験も織りまぜて吹錬途中の $\bar{S}$ の挙動を調査している。またこれと同時期の比較チャージも数多く調査した。

まず通常チャージについての溶銑 $\bar{S}$ 値と終点 $\bar{S}$ 値との関係は Fig. 15 に示すとおり、明りょうな相関があり、脱硫率 54% の線と平行な回帰線がえられる。したがって以後この回帰線を用いることによつて溶銑 $\bar{S}$ 値による終点 $\bar{S}$ 値の変動を補正して解析を行なうこととする。(補正基準は溶銑 $\bar{S} = 0.027\%$ とした)

石灰の増量を行なつたチャージは塩基度のほかには鋼中 $\bar{O}$ もスラグの T.Fe も増加していないことが認められた。ただしスラグ量が増加しているが、このスラグ量の増加が石灰増量によつて一義的に定められるものと考え、今回の試験ではこれら2つの要因を別個に考えることはできず、ここでは石灰増量の効果としてとりあつかっている。ただこの試験で問題なのは石灰を増量して

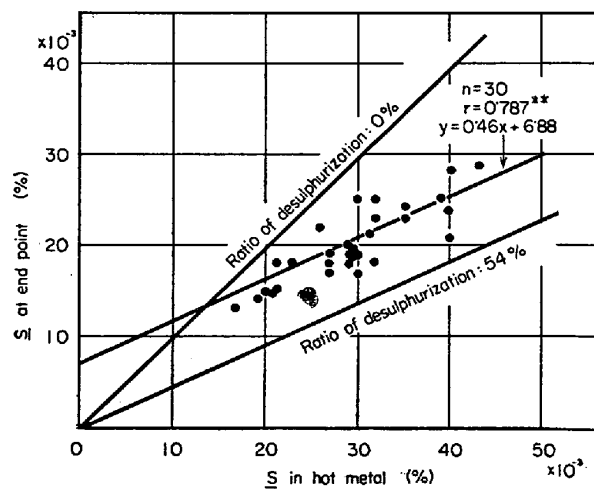
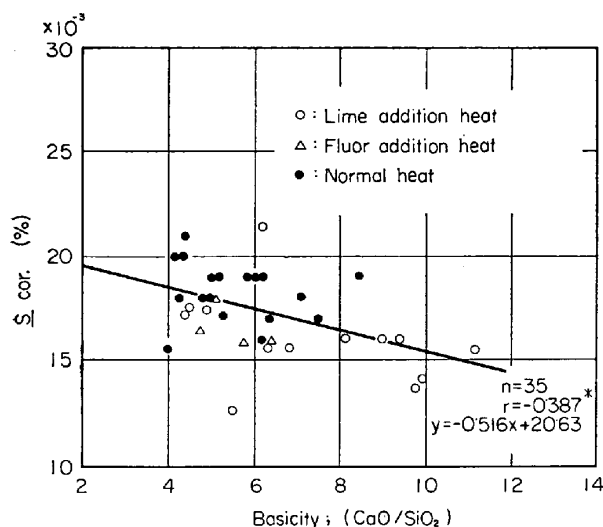


Fig. 15. Relation between sulphur content in hot metal and at end point.

Fig. 16. Effect of basicity on end point $\underline{S}$ cor.

いくにしたがい、滓化が悪くなるため、石灰の増量につれて、螢石を適宜増量しているということであり、これは注意しておかなければならない点である。Fig. 16には塩基度 (CaO/SiO_2) に対する終点 $\underline{S}$ 値の関係を示すが石灰増量の効果が顕著にみられる。ついで螢石の影響を同じ Fig. 16 に示しているが、同一塩基度の比較チャージにくらべて脱硫効果はよいほうに分布していることが知られる。

さて、吹錬末期に脱硫が著しく進行すること、さらにそれがスラグの T.Fe と関係があると考えられたので、吹錬 16 min 後 (全吹錬の 3/4~4/5) 極端な soft blow を行なつてその効果を調査した。soft blow の方法は酸素流量を低下する方法とランス高さを上昇する方法とによつた。その結果酸素流量を低下したチャージはあまり終点でのスラグの T.Fe は増加しておらず、Fig. 17 に示すように脱硫に対する効果はあまり認められない。

一方ランスアップの方法は終点でのスラグの T.Fe は $\underline{C}$ が 0.10% 以上で通常チャージの 0.07% 程度とくらべて高かつたにもかかわらず、著しく T.Fe が高くなりそれに応じて Fig. 17 のように $\underline{S}$ 値が低下している。

なお今回の試験では意識的に温度を変化することはなかったが通常チャージのもので終点温度と $\underline{S}$ 値との関係をもても 1580~1630°C の範囲でその影響は非常に小さいものであつた。

最後に、以上の試験結果を吹錬過程での $\underline{S}$ の挙動で観察するために行なつた途中止め試験の結果から得た $\underline{C}$ との関係は Fig. 18 に示すようになる。破線は比較のために通常の脱硫状況を示したものである。螢石を 700 kg 増加したチャージは初期の脱硫に特に貢献しているようであるが中期以後は通常のものとあまり変わらなくなつて

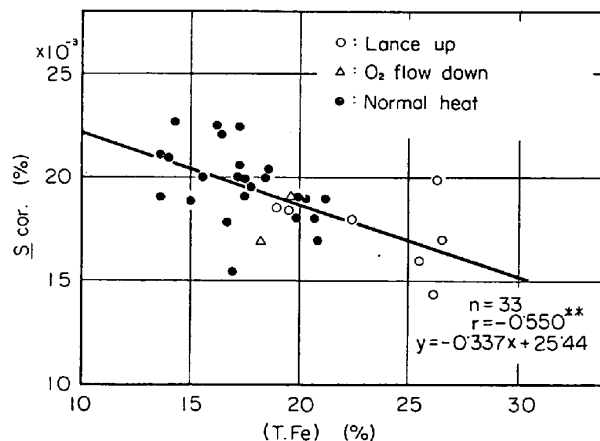


Fig. 17. Effect of soft blow on sulphur content at end point.

($\underline{S}$ cor. is the value corrected to the case of 0.027% hot metal $\underline{S}$)

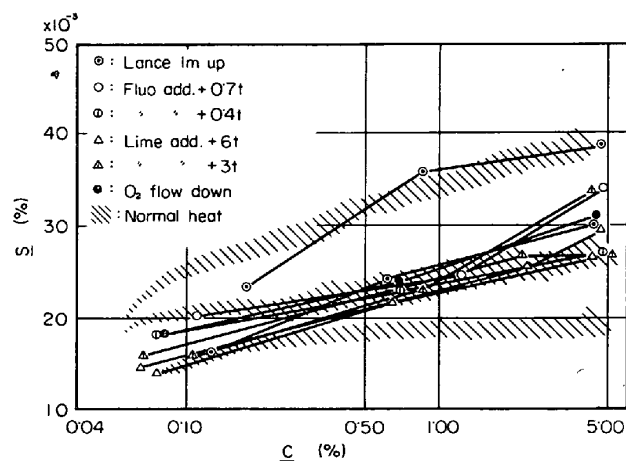


Fig. 18. Effect of various experiments on the process of desulphurization.

いる。また石灰増量チャージは通常チャージとくらべて、全体的によく脱硫が進行している。

つぎにランスアップ (通常操業より 1000 mm アップ) による soft blow の効果をみると、予想どおりランスアップをした吹錬末期の脱硫効果は著しいことがわかる。そしてこれは石灰を 6 t 増量したチャージよりも大きい。なお流量ダウン (22,000 Nm³/hr → 16,000 Nm³/hr) の脱硫効果はこの図からもあまり認められていない。

このようなスラグの T.Fe の増加にともなう脱硫反応の促進についての現象の説明はいまだ確立されていないがスラグの酸化ポテンシャルの増加によるスラグ中の CaSO_4 などの形成および分解が考えられる程度である。

フィアポイントにおけるガス-メタル間での $\underline{S}$ の直接酸化ならびに気化脱硫の有無については実操業炉で確かめることが非常に困難であるが、ダストおよび排水中の $\underline{S}$ 量を測定して気化脱硫の裏付けを行なつた結果²⁶⁾で

は全脱硫の 40% 近くのものが気化しているという結果がでている。

6. “脱炭モデル”をもとにした転炉諸反応の解析

以上述べてきた O , C , P , S などの転炉吹錬中の挙動から、転炉における酸化反応機構についての総合的考察を“脱炭モデル”をもとにしてまとめてみる。

6.1 第Ⅰ吹錬期

この吹錬期は Si 濃度がまだ非常に高いこと、および溶銑がスクラップおよび副原料と触れて温度が低いために脱炭反応がおさえられ、吹錬時間の進行とともにだんだんと脱炭速度が上昇する過程にある時期である。

この第Ⅰ吹錬期を前期と後期に分けると、前期は Si の酸化反応が主たるもので、吹き込まれた酸素はほとんどこの Si の酸化に消費され、その他の酸化反応はおさえられる。後期は Si はほとんどないが浴温はまだかなり低いので脱炭反応は十分に進行せず徐々に脱炭速度が上昇する時期である。

一方 Fig. 14 をみてもあきらかなように、この第Ⅰ吹錬期の後半において、脱炭が著しく進行していることが注目される。これは浴温が未溶解の冷銑、スクラップなどの存在ならびにそれらの溶解進行中のために低温におさえられており、これが脱炭反応にとって好条件となっているのである。あわせて浴温が低いために脱炭がおさえられていること、および装入スケールなどによりスラグ中の $T.Fe$ も相当高いことなども脱炭の進行に寄与していると考えられる。またこの時期の S はほとんど変化を示さない。この時期の脱硫がおそいのは、装入石灰の滓化が十分ではなく塩基度が低く、しかも装入物の S が低いためにスラグ-メタル間の反応の平衡値と大きな差がないことによるものと考えられる。

6.2 第Ⅱ吹錬期

この吹錬期は浴温が上昇し、脱炭反応が活発になり、供給される酸素のほぼ 100% が脱炭に消費される時期である。そして他の酸化反応はほとんど進行しない。スラグの $T.Fe$ に関しては、第Ⅰ吹錬期では前装入されたスケールが溶解し、かなり高濃度であつたが、第Ⅱ吹錬期になつてだんだんと低下しているようすが Fig. 14 にみられる。

P に関しては浴温が上昇してきたこと、第Ⅰ吹錬期の後半で脱炭が著しく進行し、この第Ⅱ吹錬期の初めには P のレベルが低下していること、前装入の生石灰の滓化がスラグの $T.Fe$ の減少により急速に進行しないこと、および脱炭反応が活発になつて、スラグ-メタル間での

酸化ポテンシャルが低くなつたことなどにより脱炭はほとんど進行しない。またこの第Ⅱ吹錬期を通して浴温は直線的に上昇し、末期では相当高い浴温になり、スラグ-メタル間の P の平衡関係から、逆に復炭の現象がみられる。この状況は Fig. 14 でもみられるが詳細なデータが川鉄²⁷⁾からも提出されている。なお脱硫反応はこの時期でも前と同様、ほとんど進行しない。

6.3 第Ⅲ吹錬期

鋼浴炭素濃度が低下し、吹錬とともに脱炭反応が徐々に低下し、脱炭に供されない酸素（いまこれを余剰酸素とよぶ）が生じそれが吹錬とともに増大する。この余剰酸素はスラグ中の $T.Fe$ を増加させ、スラグの酸化ポテンシャルを増大させる。このスラグの $T.Fe$ の増加は同時に滓化をも助け、塩基度 CaO/SiO_2 も急激に増加する。このようにして第Ⅱ吹錬期の末期で復炭し増加しかけた P がまた急速に低下してゆく。

一方 S については、従来の脱硫機構でスラグ酸化度の増加は脱硫に不利であると考えられたが、実際には、スラグの $T.Fe$ の低い吹錬初期から中期にかけてほとんど反応が進行せず、この最後の数分間で急速に低下することがわかつた。また脱硫に影響をおよぼす要因についての調査結果から、石灰の影響ももちろん観察されたが、スラグの酸化度の増大は脱硫に貢献し、それは末期に極端な soft blow を行ない、スラグの $T.Fe$ を増加することによつて非常に効果のあることを示すことができた。soft blow によつてスラグの $T.Fe$ が増大することは、酸素ジェットによる溶鋼のみが小さくなることによつて酸素ガス-メタル間の反応面積が小さくなり、脱炭速度が低下することによつておこる現象と考えることができる。したがつてこの soft blow の効果は C が低下し、 C の濃度の低下した時期にもつとも効果が大きいことになる。ただし気化脱硫を含めた総合的な脱硫反応機構についての結論は、現在すぐには出すことができず、今後引きつづきいろいろの異なつた方向からの追求が必要であらう。

7. 結 言

実験炉、平炉のデータと比較しながら純酸素上吹転炉の酸化反応の特徴について解析した。

その結果、転炉内での脱炭反応はガス-メタル反応であり、しかも転炉の精錬反応の中心になつており、他の酸化反応は脱炭反応と密接な関係のもとに従属的に反応が進行していることが明らかになつた。すなわち転炉精錬を脱炭反応の特徴により 3 つの領域に分け、そのおのおの吹錬領域において、脱炭反応との関連のもとに他

の成分の酸化反応をとらえ総括的に転炉精錬を把握することができた。ただし、まだまだ解明されなければならない点も残されており、今後も転炉溶製鋼種の拡大、迅速吹錬あるいは操業の自動化のために、より詳細にわたって転炉の酸化反応の解析を行なわなければならない。

文 献

- 1) 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248
- 2) 藤井: 同 上, 46 (1960), p. 12
- 3) 藤井: 同 上, 46 (1960), p. 473
- 4) 藤井, 浦: 同上, 51 (1965), p. 1600
- 5) 藤井, 荒木: 同上, 51 (1965), p. 2213
- 6) 藤井, 荒木, 浦: 同上, 50 (1964), p. 409
- 7) 荒木, 吉田, 丸川: 同上, 51 (1965), p. 735
- 8) L. S. DARKEN: B.O.H.S., AIME, (1951), p. 605
- 9) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 173 (1953), p. 217
- 10) 藤井, 荒木, 丸川: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 973
- 11) CHIPMAN and WINKLER: Trans. AIME, 167 (1945), p. 111
- 12) BALAJIVA, QUARRELL and VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., 171 (1952), p. 404
- 13) SCHENK and RIEP: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1935), p. 589
- 14) HERASYMENKO: J. Iron Steel Inst., 166 (1950) p. 169
- 15) 富士製鉄, 室蘭: 学振 19 委, 5135
- 16) 八幡製鉄, 技研: 学振 19 委, 6374, 反応 67
- 17) 住友金属, 小倉: 学振 19 委, 7049, 第 3, 67
- 18) 吉井, 満尾: 学振報告, 19委 6211, 反応 53
- 19) 丹羽, 学振報告, 19委, 6199, 反応 52
- 20) 藤井, 北川: 住友金属, 15 (1963), p. 1
- 21) 日本製鋼所 (室蘭): 第 2 回学振-製鋼部会共同研究会資料, 資料 No. 鋼 644 (1962)
- 22) 渡辺, 半尾, 大久保, 本間: 富士技報, 13 (1964), p. 199
- 23) H. NEUHAUS, H. J. LANGHAMMER, H. KOSMIDER and H. SCHENCK: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 1279
- 23) M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 84 (1964), p. 63
- 25) 川名, 佐々木, 野中, 香月: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1373
- 26) 東海製鉄: 第 16 回 L D 懇談会資料
- 27) 川崎製鉄: 第 12 回 L D 懇談会資料
- 28) 武田: 鉄と鋼, 48 (1962) 9, p. 1095