



Title	熔鋼の脱硫に関する研究. 第1報
Author(s)	鵜野, 達二; Uno, Tatsuji; 島中, 和俊 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 11, 123-131
Issue Date	1954-12-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40543
Type	departmental bulletin paper
File Information	11_123-132.pdf



熔鋼の脱硫に関する研究 (第1報)

鵜野達二
島中和俊
本山節彌

(September 25. 1954)

On the Desulphurization of Molten Steel

(1)

Tatsuji UNO
Kazutoshi SHIMANAKA
Setsuya MOTOYAMA

Abstract

There are many studies on the desulphurization of iron and steel in and out of the country.

However, most of them are fundamental studies treating the desulphurization of molten pig iron.

We carried out a study on the desulphurization of molten steel.

About 400 gr. of low carbon steel were melted in graphite crucible by high frequency induction furnace and at 1550°C added CaO, Na₂CO₃ and Ferro-Mn separately and their mixture.

The desulphurizer was dropped on the surface of molten steel.

The sulphur content reduced from 0.063% to 0.036% when the lime ball was used 1% of molten steel.

So, the desulphurization ratio of 42.8% was obtained.

目 次

I 緒 言	2
II 熔解材料並びに脱硫剤	2
III 実験方法	3
IV 各脱硫剤に依る脱硫処理及びその結果と考察	3
i A脱硫剤に依る脱硫	3
ii B脱硫剤に依る脱硫	5
iii C脱硫剤に依る脱硫	6
iv D脱硫剤に依る脱硫	7
V 総 括	9

I 緒 言

古今東西を通じ鉄鋼の脱硫の重要性に変わりはないが、吾が国に於ては良質鉄鉱石並びに良質石炭の貧困さから特に重要であることは敢て筆者等が特筆するまでもないことである。

従つて鉄鋼に関する脱硫の研究は、枚挙に遑がない程多く^{1),2),3),4),5),6),7),8),9),10)}、中でも製鉄、製鋼過程に於ける硫黄の挙動等に就いては種々の研究がなされてきた。

又鉄鉄に就いては近時その炉外に於ける脱硫が研究され、既に吾が国の製鉄工場に於ても炉外脱硫で可成りの成果を挙げている。然るに鋼の炉外脱硫に就いては研究が少く、又実際には殆んど行われていない。

硫黄の Activity に及ぼす炭素等含有元素の影響等を考慮した場合鋼の脱硫には鉄鉄の脱硫に比し困難が予想される。

特に良質の鋼を希望する場合には硫黄の含有量は、0.03%以下が希ましい¹¹⁾とさえ云われており、製鋼工場に於て炉内操業で硫黄が希望する%まで下らない様な場合、これを出鋼後或は出鋼中に取鍋で脱硫することは一方法と考えられる。

近年注目に値する、炉外に於ける脱硫処理並びに脱硫効果促進の研究は、Kalling¹²⁾とその共同研究者が廻転炉中の熔鉄の上に微粉の CaO を投入して、熔鉄の振動に依る CaO と熔鉄の接触を利用して脱硫実験を行い 90% 以上の脱硫率を得たと報告している。又 S. D. Baumer¹³⁾とその共同研究者は、熔鉄中に N₂ ガスを用いて粉末状の CaC₂ を吹き込みそれ等が浮上する間に熔鉄と接触する事に依り脱硫処理を行い、その結果脱硫処理前の硫黄含有量 0.2% のものを処理後 0.01~0.02% まで下げることが出来、90% 以上の脱硫率を得ている。

斯かる観点から筆者等は先づ鉄鉄の脱硫剤にならない安価で手近にある CaO, Na₂CO₃, フェロマンガンの単味或はそれ等の混合物を脱硫剤として熔鋼面上に投入して熔鋼の脱硫研究を行った。

II 熔解材料並びに脱硫剤

熔解材料の成分は次の通りである。

C %	Mn %	Si %	P %	S %
0.29	0.26	0.325	0.031	0.063

脱硫剤としては次の4種類のものを用いた。尙後述の文中に於て便宜上、A脱硫剤、B脱硫剤等と呼称することにする。

A脱硫剤

CaO, Na₂CO₃ の化学用微粉のものを 120°C で5時間乾燥したものを第1表の如く CaO と

Na_2CO_3 の重量比 0:10~10:0 に配合しこれを脱硫剤の 50% のタールでねり合わせ、その添加量は熔鋼の 0.5% とした。

B 脱硫剤

CaO と Na_2CO_3 の混合比を 9:1 としこの混合物を水でねり合わせ球状にして 120°C で 3 時間乾燥したものである。

C 脱硫剤

CaO の微粉を水でねり球状にして 1200°C で 1 時間焼結したもので使用量は第 3 表に示した。

D 脱硫剤

CaO とフェロマンガンの各微粉を水でねり球状にして 1200°C で 1 時間焼結したものでその使用量は第 4 表に示した。

III 実験方法

前述の組成の鋼棒の表面錆をグラインダーで落し約 350~400 gr. を 35 KVA 高周波誘導電気炉を使用して黒鉛坩堝中で熔解し熔鋼の温度を 1550°C に保ち、前述の脱硫剤を熔鋼の表面に投入しこの温度で 5 分間放置後そのまま炉冷した。

坩堝中で冷却した鋼塊を縦断して一方は硫黄並びに炭素分析 (Mn を加えた場合は Mn 分析) に使用し他方は Sulphur-Print をとつて硫黄の偏析を調べたが、各実験共硫黄の偏析はさ程認められなかつた。尙黒鉛坩堝より加炭されて脱硫に影響を及ぼす恐れがあると考へて炭素分析を行つた。その結果は何れも 0.5~0.7% 位の値であつて加炭は各実験共殆ど同量であつた。この程度の炭素含有量では硫黄の Activity Coefficient が 1600°C で約 1.2~1.25 位であるので熔鋼の炭素量に依る脱硫えの影響は多少しかないと考へた。

IV 各脱硫剤に依る脱硫処理及びその結果と考察

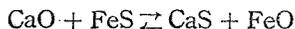
i A 脱硫剤に依る脱硫

Na_2CO_3 は高炉に於いて粉状のまま脱硫剤として使用し約 50% の脱硫率を示している。

Na_2CO_3 の脱硫反応式は一般に



で表わされ CaO に依る脱硫反応式は一般に



で表わされ脱硫に有効であることは両者共良く知られている。

次に CaO と Na_2CO_3 の微粉をタールでねり合わせた理由としては、 CaO と Na_2CO_3 の微粉の混合物を熔鋼の表面に投入すると Na_2CO_3 の沸点が 880°C であるため投入直後、脱硫反応に關与する前に蒸発飛散する現象が見られたので本脱硫剤はタールでねり合わせ蒸発飛散を防ぎ

更に前述の反応式からわかる如くタールに依つて還元性雰囲気を助長し、反応式の右辺への進行を促進させる様にした。

この脱硫処理の結果を第1表に示した。

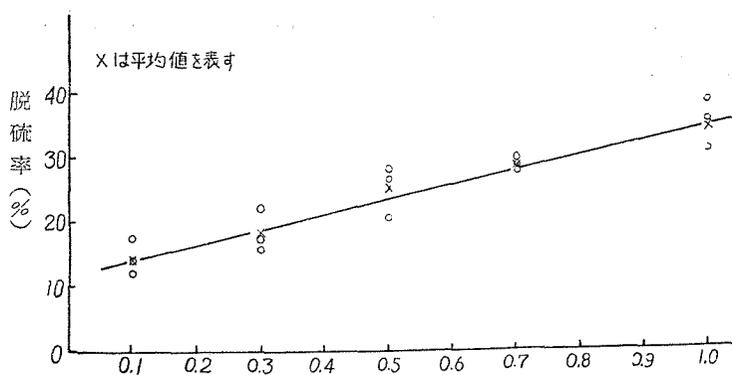
第 1 表

熔解番号	CaO:Na ₂ CO ₃	脱硫後 % S	脱硫率(%)
23	1:9	0.053	15.9
24	1:9	0.049	22.2
25	1:9	0.054	14.3 *17.4
26	3:7	0.049	22.2
27	3:7	0.052	17.5
28	3:7	0.051	19.0 *19.6
29	5:5	0.048	23.8
30	5:5	0.053	15.9
31	5:5	0.048	23.8 *21.1
32	7:3	0.053	15.9
33	7:3	0.045	28.5
34	7:3	0.051	19.0 *21.1
35	9:1	0.046	26.9
36	9:1	0.045	28.5
37	9:1	0.050	20.6 *25.3
38	10:0	0.044	30.1
39	10:0	0.045	28.5
40	10:0	0.046	26.9 *28.5
41	0:10	0.054	14.3
42	0:10	0.056	11.1
43	0:10	0.058	7.9 *11.1

* 印は各平均値を示す。

CaO と Na₂CO₃ の混合使用量と脱硫率の関係を図示すると第1図の如くなり殆んど CaO の量に比例して直線的に脱硫率が上昇する傾向が見られる。

この理由は熔鋼の上に脱硫剤を投げ込む処理方法では Na₂CO₃ は沸点の低い関係から脱硫作用にあづかる前に殆んど蒸発してしまい、CaO のみが脱硫作用にあづかる事が後述の実験より推察せられる。而して Na₂CO₃ は銑鉄の脱硫には実際に用いられているのであるから脱硫剤



第 1 図

としての使用方法如何に依つては熔鋼の脱硫剤としても用いることが可能であろうと思われる。

ii B 脱硫剤に依る脱硫

A脱硫剤を使用した結果タールで CaO と Na_2CO_3 をねり合わせると媒が出て実験がやりづらかつたので今度はタールの代りに水でねり合わせたものを用いた。

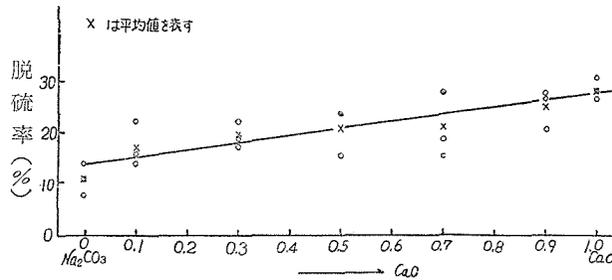
CaO と Na_2CO_3 の比を 9:1 とし脱硫剤の量を第2表の如く 1~0.1% に就いて実験を行った。その結果は第2表の如くである。

第 2 表

熔解番号	熔解材料に対する脱硫剤 (%)	脱硫後 %S	脱硫率(%)
71	1.0	0.040	36.5
72	1.0	0.043	31.7
73	1.0	0.038	39.5
			*35.9
74	0.7	0.045	28.6
75	0.7	0.044	30.1
76	0.7	0.044	30.1
			*29.6
77	0.5	0.046	27.0
78	0.5	0.045	28.5
79	0.5	0.050	20.6
			*25.4
80	0.3	0.053	15.9
81	0.3	0.049	22.2
82	0.3	0.052	17.5
			*18.5
83	0.1	0.055	12.7
84	0.1	0.052	17.5
85	0.1	0.055	12.7
			*14.3

* 印は各平均値である。

脱硫剤使用量と脱硫率の関係を図示すると第2図の如くなる。この図に於ては脱硫剤の使用量に比例して脱硫率の上昇が見られる。



第2図 熔鋼に対する脱硫剤 (%)

第1図と第2図に於て熔鋼に対し同一の CaO の添加量となる配合は第1図の1%と第2図の0.5%とが相応する。この二者の脱硫率は第1図の23.5%に対し第2図の25.4%とやや一致した値を示している。この事から本実験に於ける脱硫作用は殆んど全部 CaO が支配している事が推論される。

iii C 脱硫剤に依る脱硫

CaO に依る脱硫の研究は古くから行われ Saniter¹⁴⁾が鉄を CaO と CaCl₂ で処理し平均 73.6%の脱硫率を示したと報告し、又近年では Fischer¹⁵⁾は高周波炉に於いて石灰坩堝に依る熔銑の

第 3 表

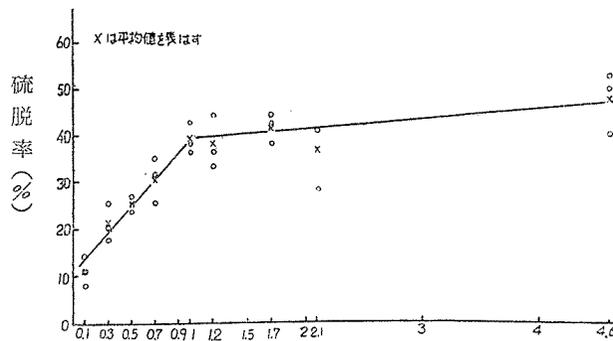
熔解番号	熔解材料に対する脱硫剤 (%)	脱硫後 %S	脱硫率 (%)	熔解番号	熔解材料に対する脱硫剤 (%)	脱硫後 %S	脱硫率 (%)
93	1.0	0.039	38.2	108	4.6	0.032	49.5
94	1.0	0.036	42.8	109	4.6	0.030	52.3
95	1.0	0.040	36.5	110	4.6	0.038	39.7
			*39.1				*47.1
96	0.7	0.041	35.0	111	2.1	0.045	28.6
97	0.7	0.043	31.7	112	2.1	0.037	41.2
98	0.7	0.047	25.4	113	2.1	0.037	41.2
			*30.7				*37.0
99	0.5	0.048	23.8	114	1.7	0.035	44.5
100	0.5	0.046	27.0	115	1.7	0.034	42.7
101	0.5	0.046	27.0	116	1.7	0.039	38.2
			*25.4				*41.8
102	0.3	0.047	25.4	117	1.2	0.035	44.5
103	0.3	0.050	20.6	118	1.2	0.040	36.5
104	0.3	0.052	17.5	119	1.2	0.042	33.3
			*21.1				*38.1
105	0.1	0.058	7.9				
106	0.1	0.056	11.1				
107	0.1	0.054	14.3				
			*11.1				

* 印は各平均値である。

脱硫を報告しているのであるが、本実験では前述の実験結果から熔鋼の上に脱硫剤を投げ込む様な処理方法では、CaO が Na_2CO_3 より脱硫作用に有効であることが推察されたので CaO のみに依る実験を行った。

C 脱硫剤の量を第3表に示す如く熔鋼に対し 0.1% から 4.6% まで種々変えて実験を行った。その結果は第3表に示した。

脱硫剤の使用量と脱硫率をプロットすると第3図の如くなる。



第3図 熔鋼に対する脱硫劑 (%)

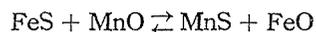
0.1% から 1% までの脱硫剤使用量に対する脱硫率は第2図と同様の脱硫率を示し CaO 量と共に直線的に増加しているが、1% 以上の脱硫剤を添加するとその脱硫率は1%までとは全く異つた傾向を示している。この原因は V. Giedroyc¹⁶⁾ が指摘している様に CaO、1% までは脱硫は表面反応に支配され、その添加量が多くなるに従い脱硫剤の球が大きくなるので拡散作用の影響に依り本実験の如き短時間ではあまり脱硫反応が進行しないのではなからうかと思われる。

又焼結した CaO の一定重量の球を作る操作が仲々困難であつたのでこの種の表面反応が重要な因子となる反応に於いては球の表面状態が大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

iv D 脱硫剤に依る脱硫

この脱硫剤も焼結したためマンガンは MnO として考えられる。

MnO に依る脱硫反応は一般に



として表わされる。

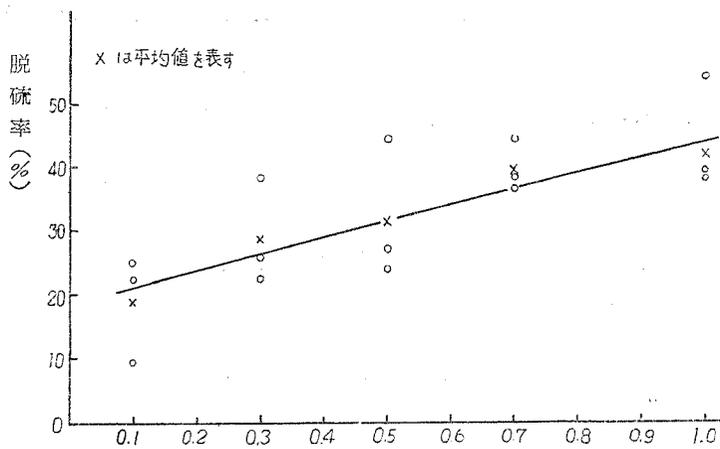
第4表の如く CaO とフェロマンガンの混合比 9:1 にしたものを 0.1~1% と変えて使用した。

第 4 表

溶解番号	溶解材料に対する脱硫剤 (%)	脱硫後 % S	脱硫率 (%)
180	1.0	0.032	49.5
181	1.0	0.038	39.7
182	1.0	0.039	38.2
			*42.5
183	0.7	0.035	44.5
184	0.7	0.040	36.5
185	0.7	0.039	38.2
			*39.7
186	0.5	0.035	44.5
187	0.5	0.048	23.8
188	0.5	0.046	27.0
			*31.4
189	0.3	0.039	38.2
190	0.3	0.047	25.4
191	0.3	0.049	22.2
			*28.6
192	0.1	0.046	25.0
193	0.1	0.049	22.2
194	0.1	0.057	9.5
			*18.9

* 印は各平均値である。

第 4 表の脱硫剤使用量と脱硫率の関係を図示したのが第 4 図である。



第 4 図 鋼に対する脱硫剤 (%)

第 4 図に於ても脱硫剤の増加と共に脱硫率の上昇が見られるが、前述の脱硫処理と比較すると

1%脱硫剤使用時の脱硫率については余り変化が見られないが0.1%等使用量の少い場合の脱硫率については両者の間に可成りの差が見られる事は注目に値する。

V 総 括

以上の研究結果を総括すると、

1 CaO と Na_2CO_3 の混合物をタールでねり合わせても予想した如くにはタールは脱硫作用に有効ではなかつた。

2 CaO と Na_2CO_3 の混合物を使用した場合は何れの場合に於ても脱硫作用は CaO に依つて支配され Na_2CO_3 は殆んど脱硫作用に関与していない様に思われた。

3 CaO, 単味の使用は熔鋼の脱硫剤として有効に使用し得るものと思われる。本実験に於いては熔鋼に対して CaO 1%の添加処理に依り処理前の硫黄含有量 0.033%のものを処理後、0.036%に下げ、42.8%の脱硫率を得た。

4 Giedroyc¹⁶⁾が指摘している如く CaO の焼結球があまり大きくなると脱硫反応に長時間を要する点から考え、焼結球の大きさには適當の限度が必要である。又本実験では黒鉛坩堝を使用したため熔鋼面上に強還元性雰囲気生成されそれが脱硫作用に可成り影響していると思われる。尙本実験の遂行に当り種々御指導を賜つた吉井先生に対して謝意を表する次第である。

文 献

- 1) K.L. Fetters and John Chipman: Trans., A.I.M.E., 145, 1941.
- 2) N.J. Grant and John Chipman: Trans., A.I.M.E., 167, 1946.
- 3) G.G. Hatch and J. Chipman: Trans., A.I.M.E., 167, 1946.
- 4) C.W. Sherman, H.I. Elvander, and J. Chipman: Trans., A.I.M.E., 188, 1950.
- 5) C.W. Sherman and J. Chipman: Revue de Métallurgie. 48, 1951.
- 6) J.P. Morris and A.J. Williams: Jr., Trans., A.S.M., 41, 194.
- 7) J.P. Morris and R.C. Buehl: Trans., A.I.M.E., 188, 1950.
- 8) T. Rosenqvist and E.M. Cox; Trans., A.I.M.E., 188, 1950.
- 9) R. Rocca, N.J. Grant, and J. Chipman: Jr., of metals, April, 1951.
- 10) L.S. Darken and B.M. Lasen: Trans., A.I.M.E., 150, 1942.
- 11) S.L. Gertzman: Iron age, 104, 1950.
- 12) Bo Kalling, C. Danielsson, and Ottar Dragge: Jr., of metals, September, 1951.
- 13) S.D. Baumer and P.M. Hulme: Jr., of metals, April, 1951.
- 14) E.H. Saniter: J.I. & S.I., 216, 1892.
- 15) M.A. Fischer und T. Codnen: Archiv für das Eisenhüttenwesen 21, 1950.
- 16) V. Giedroyc, and T.E. Dancy: J.I. & S.I., December, 1951.