

Fig. 5. Change of chemical composition of bath and slag with oxygen consumption at using multiple hole nozzle.

IV. 結 言

戸畑第 1 転炉においては、多孔ノズルの採用により、slopping の減少にともなう製出歩留の向上、非製鋼時間の減少による操業速度の向上、さらには炉寿命にも好結果をもたらすことを確かめ、また成品品質にも悪影響をおよぼすことなく、むしろ脱[P]効果が若干向上するという結果がえられた。

十分とは考え難い。本実験では Fe-C 溶鉄の表面に O<sub>2</sub> を吹きつけて、鉄酸化物粉体の生成量と脱炭速度を同時に測定することにより、これらの間の関係を知るとともに、その粒経、組成などを調べて、生成機構の一端を考察しようとしたものである。なお、本実験で問題とする鉄酸化物粉体をその粒経の範囲から考へて単に Fog とのみ言うことにする。

II. 予 備 実 験

予備実験で使用した装置を略図で Fig. 1 に示す。高周波電源は 450kC, 真空管式発振器を用いた。Fe-C 合金は別に真空溶製した母合金 ([C]=0.8~4.2 wt.%) を約 20 mesh に粉碎したもの 5 種類を使用し、中間の [C] は母合金と電解鉄の適当な混合によつて作り、毎回 10±0.5g を使用した。O<sub>2</sub>, Ar などは市販ボンベから乾燥処理のみを行なつて使用した。この装置によれば温度の測定、制御が困難であるので発振器でできるだけ一定の出力 (5.2kW) に制御して実験を行なつた。予備的な実験ではこの出力のとき溶鉄の温度は約 1590°C であつた。実験操作は次のようである。試料を装置へ入れて Ar のみを通じながら加熱溶解させ、所定の温度で平衡に達せしめる。つぎに O<sub>2</sub> を装置に流入させて試料を燃焼させる。このとき 15~20min で燃焼は完了するが同時に微細な fog と CO<sub>2</sub> を生成する。Fog 重量は捕集管の重量増を化学天秤で求め、CO<sub>2</sub> 量は吸収液 (3N-KOH) を Warder 法で分析して求めた。装置の諸元、ガス流速などは Fig. 1 に示すとおりである。

用いた合金の [C] と燃焼完了までに発生した Fog 重量の関係を Fig. 2 に示す。図にみる通り溶鉄の [C] と Fog 発生量には明らかな相関がある。別に、燃焼の途中で捕集管をとり外して、秤量、CO<sub>2</sub> 分析を行なつた結果からは CO<sub>2</sub> 発生と Fog の発生はほとんど同時に進行することが明らかとなつたが、溶鉄の脱炭過程のどの段階で Fog 発生量が大であるかについては予備実験の範囲からは明らかではない。以上予備実験でえられた知見にもとづいて、次のような装置を考案、製作して実験を進めた。

669.046.564.5; 546.72-31; 669.184.263

(72) 酸素吹精による鉄酸化物粉体の生成と脱炭速度

(溶鉄の脱炭過程における鉄酸化物粉体の生成—I)

名古屋工業技術試験所

○小坂 岑雄・工博 蓑輪 晋

Formation of Iron Oxide Fume or Fog and Rate of Decarbrization in Oxygen Blowing.

pp 1735~1738

(On the iron oxide fume or fog formation in decarbrization processes — I)

Mineo KOSAKA and Dr. Susumu MINOWA.

I. 結 言

転炉または平炉の操業において、つねに大量の鉄酸化物粉体の発生を伴うことはすでに周知のとおりであり、これら鉄酸化物粉体の生成機構についてもこれまでに 2, 3 の報告例<sup>1)2)</sup>がみられる。最近では E.T. TURKDOGAN<sup>3)</sup>らにより溶鉄の蒸発に続いて気相酸化を考える機構が提唱され、丹羽ら<sup>4)</sup>も上述に基いて FeO 液滴の生成と生長を検討している。しかし、酸素上吹き法による脱炭などで、生成する鉄酸化物粉体の全てを上述の機構で説明することは、その粒度分布、組成などから考へてまだ

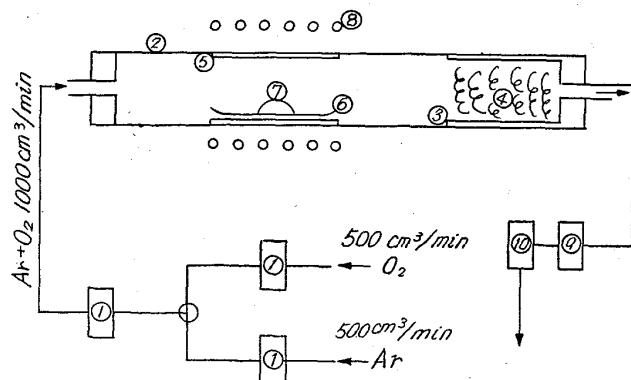


Fig. 1. Apparatus for preliminary experiment.

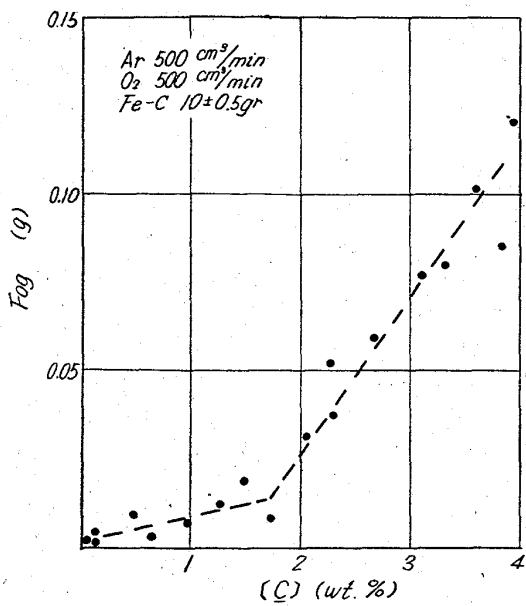


Fig. 2. Relation between [C] wt.% and iron oxide fog yields obtained by preliminary experiment.

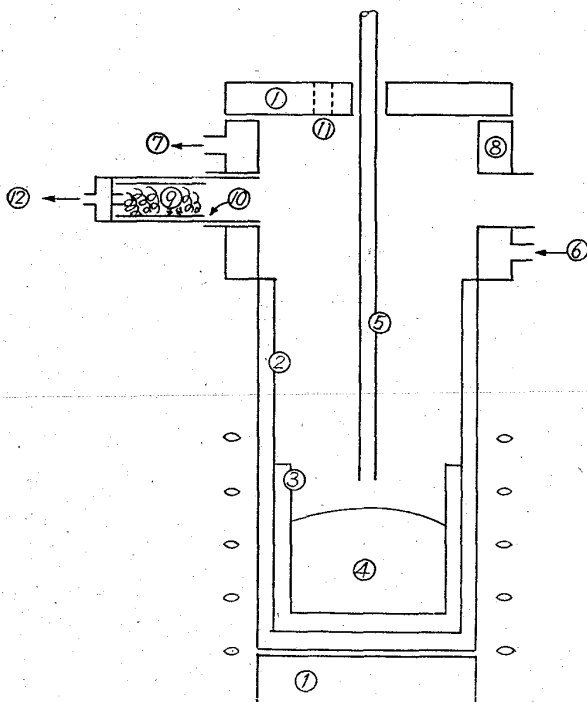


Fig. 3. Apparatus for experiment.

III. 装 置

実験装置の概略を Fig. 3 に示す。ここで主として用いた MgO るつばは 63φ<sub>outer</sub>×53φ<sub>inner</sub>×100mm のものであり、一部 48φ<sub>outer</sub>×40φ<sub>inner</sub>×60mm のものを使用した。溶鉄量は前者で約 650g、後者で約 250g である。

O<sub>2</sub> は市販ボンベから取り出し、シリカゲル、濃硫酸

による乾燥を行なつてから 1 l/min で溶鉄表面に吹きつけた。吹込み管は 6mmφ の石英ガラス管で、使用のつど先端を切りそろへ、先端が溶鉄表面上 5~7mm にあるように注意して実験を行なつた。捕集管は 38φ<sub>out</sub>×33φ<sub>in</sub>×100の石英ガラス管で、この中に 6~7g のガラスウールをつめ、一端からロータリー式空気ポンプで 15 l/min で吸引するようになっている。測温は上部の耐火物にあけた小孔から直接、光高温計で行ない、必要に応じてこの小孔から溶鉄試料の採取も行なつた。捕集キャップは 0.5mm の銅板を加工したもので水冷できるようになっている。この装置で高周波電源は水銀ギャップ式、30kW を用いた。

IV. 操 作

MgO るつばに電解鉄と黒鉛粉末をいれ、Ar を 300 cm<sup>3</sup>/min で吹きつけながら加熱溶解させ、所定の温度に達してから黒鉛粉末で加炭して[C]が3~4wt.%となるように調節した。分析試料を採取してから、流入ガスを O<sub>2</sub> に切りかへ吹精を開始すると同時に吸引ポンプのスイッチをいれる。このまま 3min 吹精を続け、Ar に切りかえると同時に吸引ポンプのスイッチを切る。次に分析試料の採取を行ない、捕集管を新しいものと取り替え、温度を調節する。この間約 3min を要した。このような操作をくり返して高炭素濃度域から Fog 発生のおとんど認められない位炭素濃度域まで、実験を行なつた。Fog の量は予備実験と同様に秤量を行なつて求め、一部を化学分析、X線回折、顕微鏡観察の試料とした。採取した鉄試料は燃焼法により[C]wt.%を求めた。なお溶鉄試料の採取は注射器の先につけた石英ガラス管 6mmφ に吸い上げ、水中に急冷する方法によつた。

V. 結果と考察

1. 装置の Fog 捕集能力および測温

本実験装置のように粉体を吸引通過によつて捕集しようとする場合、いわゆる「速度分級<sup>5)</sup>」が起ることは避けえない。またあまりに吸引速度が大であると通過層を通過する粒子が多くなるからこの問題に関する検討は重要であるが、これらは別報で言及しているので本報では本装置で捕集できる Fog 粒径がほぼ 40~0.1μ の範囲と推定されることを述べるに止める。

なお、測温については実験の行なわれたのは 1550~1600°C の範囲であり、吹精中止後に Fog の存在しないと思われる溶鉄面を直視して行なつたのではあるが熱電対による測定とは最大で ±20°C の誤差があつた。

吹精中の温度上昇は認められるのであるが、吹精中は Fog の発生により、吹精中止後はかなり急速に設定温度まで降下することにより、明確な測定ができなかつた。

2. [C] と Fog 生成量との関係

3min の吹精中に捕集された Fog 重量と吹精前後の [C]wt.% との関係を図 4 に示す。この結果は [C] に対して、定性的に次のように分類することができる。

- A) [C] < 1.5~2.0wt.% では Fog 発生量は非常に少ない。
- B) 1.5~2.0 < [C] < 3.5 wt.% では Fog 発生量は [C] と比例する。
- C) [C] > 3.5 wt.% で Fog 発生量は不連続に低下し、ほぼ一定の値となる。

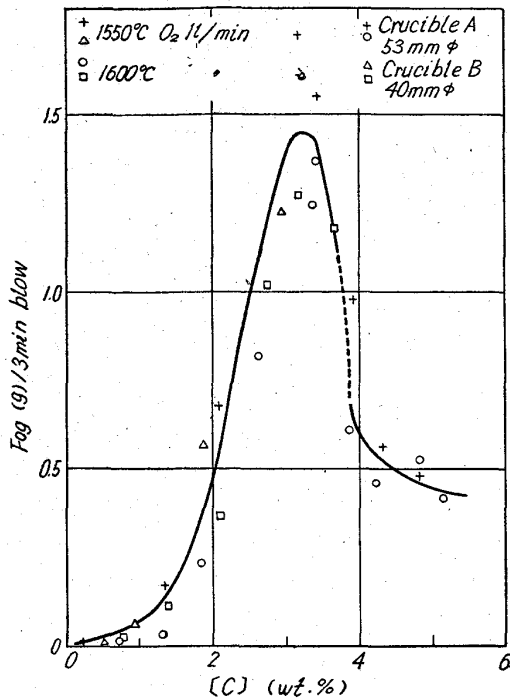


Fig. 4. Relation between [C]wt.% and Iron oxide fog yields.

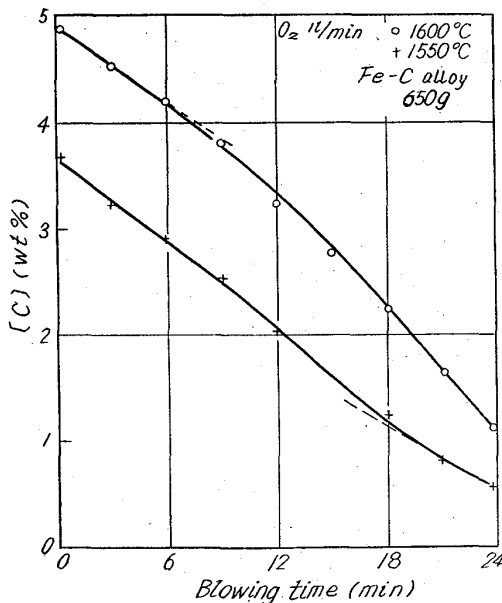


Fig. 5. Relation between O<sub>2</sub> blowing time and [C]wt. % of Fe-C alloy.

A) および B) の関係は E. T. TURKDOGAN<sup>6)</sup>によっても認められているが C) 項に該当する [C] の範囲では実験が全くなされていない。

3. 溶鉄表面積の影響

Fig. 4 には内径 40mm (溶鉄表面積 12.5cm<sup>2</sup>) のろつばを使用して行なつた吹精の結果もあわせて示したが内径 53mm (22.1cm<sup>2</sup>) のろつばを使用する場合とよく一致した結果を与えている。すなわち、Fog 発生量に関する溶鉄表面積の影響は小さい。このことから Fog は溶

鉄全表面から発生するものでなく、むしろ吹込み管直下の局部的面積から発生するものと考えられる。

4. 脱炭速度

吹精時間に対して  $[C]$  wt.% をプロットすると Fig. 5 のようになる。図にみられるように  $[C]$  に対して脱炭速度  $-dc\%/dt$  は一定ではなく、 $[C]$  に対して定性的につきのように分類することができる。

- A) 低  $[C]$  域では  $-dC\%/dt$  は  $[C]$  に比例する。
- B) 中  $[C]$  域では  $-dC\%/dt$  は  $[C]$  に無関係に一定となる。
- C) 高  $[C]$  域では  $-dC\%/dt$  は  $[C]$  に逆比例する。

酸素上吹き法による脱炭は非常に複雑で、炉の種類、規模、ランス径、ランス高さ、O<sub>2</sub> 流速など多くの要因が脱炭速度に影響することが知られているが、たとえば最近の K. Li<sup>7)</sup> の報告では多くの例で上述のような脱炭速度の変化が認められている。

ところで、V, 2 項で述べた発生量と  $[C]$  の関係は上述の脱炭速度と  $[C]$  の関係とよく対応しているように考えられる。しかし本実験の範囲ではこの関係を明確にするには到らなかった。脱炭速度に関する検討は次報でまとめるはずであるから、本報では省略する。

5. 観察結果

1) 顕微鏡観察によれば 30~数  $\mu$  程度の球状、黒色の粒子と 1  $\mu$  以下の赤褐色粒子が存在する。

2) X線回折によれば Fog の組成は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が多く、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と微量の Fe が共存する。

3) 高  $[C]$  域では吹精時に吹込み管先端と溶鉄表面にアーク状の炎が発生し、このとき Fog の発生量は大である。しかし、吹込み管を少し引きあげるとアークが消え Fog の発生は非常に小となる。低  $[C]$  域ではアークの発生はなく、吹込み管直下で生成した鉄酸化物融体がろつば壁へと流れて消滅するのが観察された。

6. 粗大な Fog の生成原因について

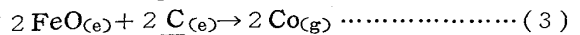
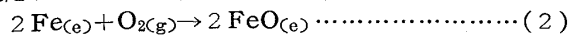
丹羽らによると、気相から生成した FeO 液滴の半径は、ほぼ  $10^{-5}$ cm (0.1  $\mu$ ) の桁になるとされているが、本実験の Fog には半径  $10^{-3}$ cm (10  $\mu$ ) 以上のものも含まれる。これらの粒子について著者らは次のように考えた。溶鉄面に O<sub>2</sub> Jet が直接衝突する小面積 A を考えると、O<sub>2</sub> の供給が  $[C]$  の供給に対して過大であるときは溶鉄が酸化して FeO(e) を生成するが高  $[C]$  域では、それが激しい CO-bubbling によつて微粒化し飛散する。この関係は次式で表わすことができる。

$$2 \cdot J_{O_2}/A \geq \frac{D_c \cdot \rho}{\delta \cdot M} \left( \frac{[C]_b - [C]_s}{100} \right)$$

[mol/cm<sup>2</sup> · sec] ..... (1)

D<sub>c</sub>: 拡散係数,  $\rho$ : 溶鉄密度,  $\delta$ : 拡散層厚さ, M: 炭素原子量,  $[C]_b$ : 溶鉄 bulk の C 濃度 wt%,  $[C]_s$ : 溶鉄表面での C 濃度 wt%, J<sub>O<sub>2</sub></sub>: O<sub>2</sub> 供給速度。

(1) 式で < 記号のとき、反応は  $2C_{(e)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$  のごとく表わすことができ、> 記号の成立するとき、脱炭反応は



のように進行して FeO<sub>(e)</sub> が Fog となつて捕集される

と考へられる。(1)式に 1600°C で既存の数値<sup>5)</sup>を代入し、Aを 0.5cm<sup>2</sup> と仮定すると、このときの[C]<sub>b</sub> は約 3.3 wt.% と計算され Fig. 4 の極大を示す位置とよく一致する。Fog の生成原因の一つとして、上述のような機構も十分可能と考へられる。

文 献

- 1) H. KOSMIDER, H. NEUHAUS, H. KVATZENSTEIN: Stahl u. Eisen, 74 (1954) p. 1045
- 2) L. V. BOGDANDY, H. P. PANTKE: Stahl u. Eisen, 78 (1958) p. 792
- 3) E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE: Iron and steel, 192 (1959) p. 162
- 4) 丹羽, 下地, 新明, 島: 学振19委資料, 反応 131 (昭. 39)
- 5) 井伊谷鋼一: 化学工学, 19 (昭30) p. 356
- 6) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON, L. S. DARKEN: J. Metals, 14 (1962) p. 521
- 7) K. LI, D. A. DUKELOW, G. C. SMITH: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Met. & Pet. Eng., 230 (1964) Feb. p. 71
- 8) たとへば R. E. GRACE, G. DERGE: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958) p. 331

669.046.5645:669.184.244.66

(73) 未燃焼ガス回収転炉における脱炭反応に関する考察

住友金属工業, 和歌山製鉄所 No.64225

理博 藤井 毅彦・○荒木 泰治

A Consideration on Decarburization in the Oxygen Converter of Unburned Gas Recovery System.

Dr. Takehiko FUJII and Taiji ARAKI. pp1738~1740

I. 緒 言

平炉および転炉において大量に酸素ガスが使用されるようになって、鋼中酸素の挙動や脱炭反応において従来の平炉の場合と明らかな相違のあることが認められているが、それについての詳細な研究はまだ十分なものとはいえない。ただ酸化性ガスを溶鉄に接触させて脱炭反応を研究した実験がいくつかあり<sup>1)2)3)</sup>、いずれも脱炭反応は主にそのガス-メタル界面で行なわれると報告されている。

このような脱炭反応の機構を、いま実際の転炉などの場合に適用して考えるとき、脱炭反応のみならず、その他の炉内反応とも関連し、今後の検討課題の一つと考へられる。

本報告では、平炉、転炉における操作データを用い、ことに当所転炉が未燃焼ガス回収方式のもので、廃ガス流量および組成が連続的に測定できることを利用して、酸素吹精中の脱炭反応について考察した。

II. 酸素吹精時における脱炭反応

鋼中酸素含有量は製鋼過程のすべての反応と関係し、重要なことは勿論であるが、従来から脱炭反応と密接な関係が知られている。

いま実際の O 値と 1600°C における C 値と平衡する O 値との差を Brower-Larsen にしたがって過剰酸素 ΔO として平炉と転炉の場合を比較すると、平炉差物前で ΔO はスラグ全鉄含有量あるいは Mn 値と関係があり、スラグ酸化度の増大につれて ΔO は高くなるのに対して、転炉終点におけるこれらの関係は全く認められなくなる。(図省略)。これらの両炉における相違について DARKEN<sup>4)</sup> による考え方を適用し、スラグから鋼浴への酸素の移行と、鋼浴での C と O との反応速度が等しい steady state の状態にあるとき、ΔO の定義から、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 ΔO を大にする傾向を有するはずである。すなわち平炉においては、酸素吹精を打ち切り、一定時間が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、この考え方は全く適用できなくなことを示している。

次に脱炭速度についてみると、すでに ΔO は拡散膜理論により、脱炭速度と関係することが導かれているが<sup>4)5)</sup> これを実際に裏付けるものとして八幡製鉄でのデータ<sup>6)</sup> を借用すれば Fig. 1 (A) に示す通りで、酸素吹精を行なっていない状態では ΔO と脱炭速度との間に明瞭な相関関係が認められる。しかしながら一方、酸素吹精時においては Fig. 1 (B) に示すようにその関係が完全にくずれることが知れる。このように酸素製鋼法では脱炭速度が飛躍的に大となり、従来の脱炭反応の機構に明らかな変化が認められ、これらの現象を総合して考えると、酸素吹込み時の脱炭反応が酸素ガスとメタルとの界面で行なわれていると考へることができると考へることができる。

III. ガス回収転炉における脱炭反応の検討

1. 転炉における脱炭反応

転炉における酸素吹精中のデータは転炉の構造上、分析試料を採取することが非常に困難なため、発表されている資料は少ない。しかし当所の転炉では未燃焼のまま廃ガスを回収することができ、廃ガスの流量および組成が標準状態に換算された値として連続的に記録されるようになってきている。したがって、これらの値を利用すると装入原料が既知の場合、少なくとも脱炭反応に関する情報が連続的に得られることが予想される。即ちまず装入全炭素量が決めれば、廃ガス流量と、その CO および

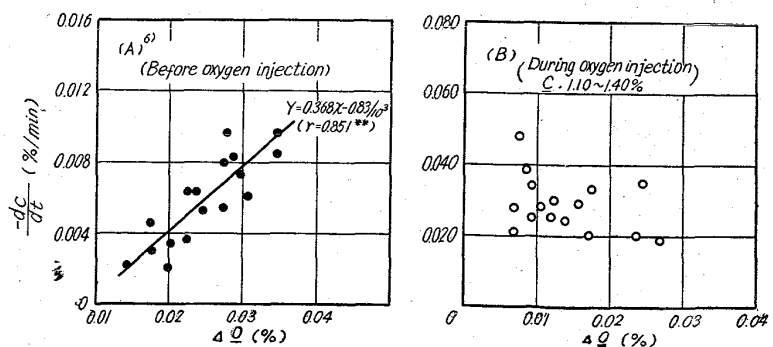


Fig. 1. Relation between excess oxygen and rate of decarburization in open hearth furnace.