

純酸素上吹転炉製鋼法における酸化反応の機構

(討-6) 純酸素上吹転炉の酸化反応機構

北海道大学, 理学部

理博○丹羽貴知蔵・理博 横川 敏雄

On the Oxidation Mechanism in LD Converter.

Dr. Kichizō NIWA and Dr. Toshiō YOKOKAWA

1. 緒 言

純酸素の上吹によつて精錬を行なう LD 法が近時ますますその重要性を高めつつあるのは周知のとおりである。元来この方法には原料や鋼の組成について制限があったのであるが、高炭素鋼や合金鋼の溶製が可能になるということで適用範囲が広がり、熱収支・操作時間の短縮等の要因からこの方法が賞用されるようになった。反応機構の解明によつて同時に起こる種々の反応やその反応熱を正確に理解すれば、成分の適中率も高まり、使用する原料や溶製する鋼の範囲も広まるわけで反応機構を論ずる目的もここにある。

反応機構を論ずる立場から上吹転炉を見ると他の製鋼法と比較して次の特徴がある。

- (1) 加熱は送入する酸素ガスの酸化反応に伴う反応熱による。
- (2) 酸素効率は高く、脱炭脱磷脱硫がほぼ同時に進行する。
- (3) 精錬時間が短かく、したがつて種々の反応に関して熱力学的平衡からのずれが著しい。
- (4) 酸化鉄ダストの副成が著しい。

さて反応機構を論ずる場合に、それが均一反応でない限り、反応する界面についての幾何学的な記述や、さらには流体が反応に関与する場合にはその動的变化、反応物および生成物の輸送についての過程が明らかであることが前提である。特に転炉の場合、気相・溶鋼・スラグの3相にはげしい動きのあるのが特徴であり、温度や圧力の分布も考慮されなければならない。しかしながら転炉については多くの研究があるにもかかわらず、反応進行時の反応する場所についての正確な記述はなされていないといつてよい。例えば精錬中にエマルジョンが形成されるが、このものはスロッピング (Slopping) に際する噴出物の分析からスラグと溶鋼の混合物であることがわかつており、これは化学反応にとつても非常に重要な部分であるが、その形成や消長は、ランスの位置、ノズル形状、スラグや溶鋼の表面張力、相互の界面張力、気相の流れ等多数の要因で決まるのであつて流体力学的な記述の待たれる面が多い。こういう部分がはつきりしないと反応機構の立入った議論はできない。しかしながら一方において、各相の成分の経時変化、温度変化、熱収支等から反応の進行状態はかなり詳細に把握されており、従来の熱力学および反応論の知識に基づいて吹精を解析し、さらには制御にもある程度成功している現状である。この論文ではいくつかの従来の実験室的研究や実際操作のデータを手がかりとして、脱炭反応を中心と

した酸化反応の機構について私見を述べ、今後のこの方面の研究の方向づけを試みたい。

2. 脱炭反応の機構

前述のごとく上吹転炉では平炉法に見られない特徴があるが、これを脱炭速度、酸素効率、酸化鉄ダスト副成の3つに大別し機構を考える上のヒントとする。

2.1 脱炭速度

いうまでもなく LD 法の場合は脱炭速度が非常に大きく、これを操作時間で見ると平炉の 4 hr に対し転炉の 15~30 min と大巾に短縮された。しかも最後の数分を除き脱炭は一様に進行し、酸素の供給速度に比例している。

以前著者らの研究室では平炉の脱炭速度を論じ²⁾、

(1) 平衡近い組成では $C + O \rightarrow CO(g)$ なる反応は溶鋼内では起こらないで、炉壁等で核が生成しこの核の気泡への C , O の拡散がこれに続く。

(2) この点から鉍石法と酸素法では前者が二次元的に進行するに対し、後者では吹込んだ酸素気泡の分散を考える限り三次元的拡がりを持つから高い脱炭速度が得られる。

(3) この時脱炭反応は気液界面に生ずる拡散層での反応物の輸送の遅いものに律速される。ことを示した。

藤井⁴⁾ はスラグのない溶鋼気相の脱炭反応の研究で、

(1) 気相酸素濃度が低い時には反応は界面への C や O_2 の到達速度が脱炭速度を決める。

(2) 気相酸素濃度が高い場合には溶鋼表面に FeO 飽和の膜ができて脱炭速度が一定になると結論している。

伊藤、佐野⁵⁾ らはガス溶鉄間の反応の研究において、水蒸気を含む Ar ガス気流と炭素を含む溶鉄との反応の実験から、界面に気相の拡散層、液相に O の高い拡散層、その下に C の濃度勾配ができていく拡散層、合計3つの拡散層の存在を仮定して結果を説明しうることを示し、 $CO(g)$ の生成による脱炭は2つの液相中の拡散層の間でおこるとしている。これらの実験室的研究は転炉に見られる強い吹きつけと全く異なつた条件で行なわれたものであるが、いずれにも低い脱炭速度および低い酸素圧で飽和する現象が見られ転炉法とは対照的である。

2.2 酸素効率

第2に気をつくことは高い酸素効率である。現場操作では 80% 程度といわれている。丹羽²⁾ の高炭素鋼についての実験では溶鋼中への酸素吹込みでも 60 cc/min の流速で酸素分圧 300 mmHg (全圧一気圧) で飽和に達することが判つている。藤井⁴⁾ の実験でも酸素濃度 10% 以上、炭素濃度 0.15% で酸化膜の形成を認めており、伊藤⁵⁾ らの実験では O_2 ポテンシャルの低い水蒸気を含むガス中でも、(溶鋼の合金成分によつて決まる条件のもとで)、酸化膜が発生している。酸化膜が形成されると、その後の酸化反応は非常に遅くなる。何故なら金属の酸化で一般に認められているように反応は膜を通じて

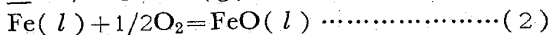
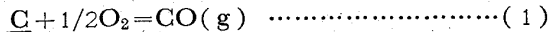
の金属イオンの拡散が律速段階となり、この拡散は一般に非常に遅いからである。したがって転炉での吹精における脱炭速度と効率を説明するには、高圧酸素の吹きつけを考慮した別の要因を必要とする。そこで次のような反応過程を考えてみたい。

(1) 溶鋼に吹きつけられた酸素分子は C のみならず Fe と反応する。したがって溶鋼に到達しない一部の酸素を除いて“凝縮”する。すなわち液相表面に移つて $CO(g)$ または $FeO(l)$ になる。

(2) 生成した $FeO(l)$ は溶鋼表面の C と反応しながら火点付近にとどまることなくスプレー状に吹き上げられる。したがって火点付近は常に溶鋼が露出している。

(3) 未反応のまま吹き上げられた $FeO(l)$ は同時に吹き上げられた $Fe(l)$ と混合し、フォーム (foam) を作り Fe 中の C と反応する。

この過程を考えると C と反応しない酸素も一度 $FeO(l)$ の形で固定されるため高い酸素効率が説明されるわけである。 $FeO(l)$ の生成される程度は、



の自由エネルギーと界面における C および Fe の量によつて決まる。例えばソフト・ブローによる FeO スラッグの生成は撰択的に反応 (2) を進行させることに対応している。(2) によつて生成した $FeO(l)$ が直ちに火点を去ることから、 $FeO(l)$ の生成すなわち O_2 の消費はすでにできた FeO 中の Fe^{++} の拡散には支配されることが説明される。(2) あるいは (3) で FeO と C から $CO(g)$ が生ずるが、この CO 気泡は均一相中では一般に生成困難である。しかし FeO 相と Fe 相の界面では生成が比較的容易であろう。半径 R の気泡を界面に作る仕事は、気泡が球形でその中心が二相界面と同一高さとして仮定すると表面エネルギーの部分について、

$$W = 2\pi R^2(\sigma_{s,g} + \sigma_{m,g}) - \pi R^2 \sigma_{m,s} \dots\dots\dots(3)$$

で表される。ここに $\sigma_{s,g}$ 、 $\sigma_{m,g}$ 、 $\sigma_{m,s}$ はスラッグ、溶鋼の表面エネルギー (= 表面張力) およびスラッグ溶鋼間の界面エネルギーである。この仕事は溶鋼中に気泡を作る仕事 $4\pi r^2 \sigma_{m,g}$ より小さく σ の値を用いると半分程度である。丹羽ら⁹⁾ によれば界面エネルギーに抗して気泡が生成する時の臨界核の大きさ r^* は、

$$r^* = \left[\frac{2}{\ln[O]/[O]_{ce}} - \frac{4}{3} \right] \frac{\sigma}{P}$$

である。ここに $[O]_{ce}$ は C に平衡にある $[O]$ で $[O]/[O]_{ce}$ は過飽和度を示す。 σ は表面張力、 P は圧力である。上の計算で σ が $1/2$ になるため r^* の大きさも半分になる。したがって r^* の指数関数の形で表現される液滴の生成速度は非常に大きくなる。ついでながら $FeO(l)$ に平衡にある $[O]$ は 0.3% 程度であり、かなり低い炭素濃度でも過飽和度は高く、上記のように生成したばかりの $FeO(l)$ と $Fe(l)$ の界面での $CO(g)$ の生成はほとんど自由である。(界面張力の影響を受けない)。

2.3 酸化鉄ダストの生成

周知のごとく LD 法転炉ではダストの副成が著しく、

装入した鉄の 1% にあたる酸化鉄がダストとして煙道で捕集されるという。ここで簡単な計算をしてみる。鉄 1 t あたりの送入酸素量を $50 m^3$ としこれが火点付近で CO となつたとする。また 1% のダストが Fe_2O_3 であるとするとそのうち Fe は 7 kg になる。すなわち $50 \times 10^3 / 22.4$ モルの酸素に対し 125 モルの FeO が炉から出たと考えられる。炉内圧を 1 気圧と近似し FeO が蒸気であつたとするとその蒸気圧は、

$$1 \cdot 25 \times 10^2 / 2 \times 50 \times 10^3 \div 22.4 = 3 \times 10^{-2}$$

気圧になる。これは $FeO(l)$ の飽和蒸気圧 ($1600^\circ C$ で 10^{-6} 気圧のオーダー) は勿論 Fe の蒸気圧 (10^{-5} 気圧のオーダー) より高い。TURKDOGAN⁸⁾ らは鉄などの蒸発に対する気相の酸素の影響を研究し、鉄蒸気と同時に酸化されて $FeO(l)$ の霧となり表面近くで常に $Fe(g)$ に関して不飽和が保たれ蒸発が促がされることを見出した。この考えにしたがえば酸化鉄の膜が発生する直前の高い酸素雰囲気でラングミアーの真空中の蒸発に相当する蒸発速度が得られる。この効果は転炉でも適用されようがもつと重要なのは温度の効果であろう。火点付近の温度は二千数百度と観測されており、鉄の蒸発が $2500^\circ K$ の火点で起こるとするとこの温度での鉄の蒸気圧は 5×10^{-2} 気圧なので、火点付近で発生する $CO(g)$ が Fe 蒸気で飽和されているとしても説明がつくことは注目してよいであろう。佐野ら⁹⁾ は炭素を含む溶鉄にガスを吹きつけた場合に生成する鉄酸化物粉体について興味ある研究を發表している。すなわち酸化物の生成はガスによる脱炭反応と同時に進行し、生成の速度もガスの酸化性の程度に比例し CO_2 , Air, O_2 の順に多量の酸化物の生成が見られる。 O_2 吹精の場合には炭素の濃度についてダスト生成速度に極大値があることがわかつた。 Fe の蒸発のはかに CO bubbling による $FeO(l)$ の微粒化を原因としているが、発生する CO が Fe の蒸発で飽和されることが脱炭とダストの生成の関連性を説明するのではなかろうか。蒸発した Fe は酸化されて $FeO(g)$ となるがこの量は $FeO(g)$ の蒸気圧よりはるかに高いのでただちに $FeO(l)$ 液滴となる。この生成および成長については丹羽ら¹⁰⁾ がすでに論じている。その結論は次のようである。

(1) 鉄蒸気が酸化されて $FeO(g)$ となり fume 次いで dust となる過程がダストの生成の process であるとする。 $1600^\circ C$ では酸素分圧が 10^{-6} atom 以上で生成が始まる。

(2) FeO 液滴の生成や成長は核生成の理論および気相での液滴成長の理論で説明できる。

(3) $FeO(g)$ の過飽和度の高いところすなわち蒸発の起こる界面に近いところで短時間に生成される。

2.4 脱磷脱硫反応と脱炭反応

脱炭反応は火点を中心とした部分で進行することが一般に認められているが、脱磷脱硫についてはスラッグの役割が大きいという見方が強い。ともに酸化反応ではあるが生成物が後者ではスラッグに安定な形で溶解するからである。しかしながらこのことはただちに後者の反応がスラッグ溶解間だけで起こるとは限らない。 C と同様に P や S も火点で起こるのではないだろうか。すなわち、

(1) P および S は C とともに火点付近で酸化され

一部はガスになり残りは同時に生成する $\text{FeO}(l)$ に溶けてスラグに移る。

(2) スラグ中の P や S の活量が溶鋼中のそれより著しく高い時には溶鋼に帰る。

溶鋼の O に無関係に初期の脱磷が進行し、第一排滓時 [P] は (T·Fe) に依存し、最終 [P] が [O] に依存する¹¹⁾ことは上の考えと符合する。また脱硫が末期の [O] の高いところで進行することも従来のスラグ溶鋼の平衡からの推論と一致しないと思われる。

これを要するに O_2 -溶鋼反応とスラグ-溶鋼反応と相対的寄与の大きさが問題であり、今後二者を個別に測定する実験から明らかにされねばならない。一方 2000°K 以上という高温での $\text{O}_2(g)$ や $\text{FeO}(l)$ と S や P との反応についての基礎的数値も決定して行かねばならないであろう。

3. 結 言

LD 法の酸化反応はその進行状態についてかなり詳細に把握されているが、反応機構についてはまだわからないことが多い。反応機構を (A) 化学的現象を正確に記述し、(B) 化学反応を正しい方程式で表現し、(C) どの過程が最も大きい寄与をし、どの素過程が律速段階かを明らかにすることであるとすると、①吹き付け酸素と溶鋼との衝突、②排ガスと溶鋼およびスラグからなるエマルジョン (foam) の生成、③温度勾配・圧力勾配をどのように組込むかが反応機構を論ずる場合に決定的要因となるであろう。脱炭については火点での燃焼がその中心であるとして次の機構が考えられる。

(1) 溶鋼に吹きつけられた酸素は C のみならず Fe と反応する。したがって溶鋼に到達した酸素はすべて一度溶鋼表面に捉えられ $\text{CO}(g)$ あるいは $\text{FeO}(l)$ となる。

(2) ここに生成した $\text{FeO}(l)$ は C と反応するが火点付近にとどまることなく吹き上げられる。したがって火点付近は常に溶鋼が露出しているものと考えられる。

(3) 吹き上げられた $\text{FeO}(l)$ は同時に吹き上げられる $\text{Fe}(l)$ とエマルジョン (foam) を作りそこで C と反応する。

脱磷脱硫反応についてはその反応場所について結論が得られず今後の実験的研究が待たれる。エマルジョン等についての模型実験では各相の表面張力や界面張力、比重、粘性等を十分加味しなければならない。このエマルジョンの役割の正しい評価は炉内反応一般にとつて急務であり、効果的であることがわかれば反応の制御に積極的に利用すべきであろう。

この稿を草するにあたり現場操業知見については富士製鉄室蘭製鉄所の方々から有益な助言を得た。ここに記して感謝の意を表す。

文 献

- LD 法についての手近かな総説としては H. KAINER; 赤沢訳, 酸素上吹法の冶金, 鉄と鋼, 51 (1965) P. 1194 があり, 討論会「純酸素転炉による高炭素鋼の溶製」鉄と鋼, 50 (1964), p. 216 から現場操業についてのまとまった記述が得られる。T. Koorz; The Dynamics of the Blowing Process, J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 196(1960),

p. 253 は上吹法の反応機構を化学工学的に論じている。

- 丹羽, 下地: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 19
- 丹羽, 下地, 岸田, 伊藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 111
- 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 475
- 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
- 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1252
- Electric Furnace Steelmaking, (1963), p. 203
- E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON and L. S. DARKEN: J. P. C., 67 (1963), p. 1647
- 佐野, 養輪, 小坂: 学振 19 委 7541, (1964)
- 丹羽, 下地, 新明, 島: 学振 19 委 7509, (1964)
- 酒井: 学振 19 委, 7623, (1964)

(討-7) 純酸素上吹転炉内精錬反応の考察

名古屋大学, 工学部 工博○森 一 美

堤 正克・川合 重之

Studies on the Refining Reactions in Basic Oxygen Converter.

Dr. Kazumi MORI, Masakatsu TSUTSUMI and Tsuguyuki KAWAI.

1. 緒 言

本報告は従来発表されている LD 転炉のデータにもとずき、2, 3 の炉内反応について考察を行なったものである。ここで取りあげた問題はガスマタル間酸化反応、脱炭反応およびスラゲーマタル間の Mn 反応である。

2. ガス-メタル間酸化反応

気体酸素-メタル間反応の中心をなすのは脱炭反応であるが、これについてはすでに多くの研究¹⁾が行なわれている。従来の見解を総合すると、脱炭反応の機構は二つに分けられるようである。すなわち、比較的高炭素の領域では酸素の表面への到達が律速であり、脱炭速度はほぼ一定であるが、低炭素になると炭素の鋼浴表面への到達が律速で、脱炭速度は炭素濃度とともに減少する。これについては化学反応速度も考慮しなければならないとの異なった考えも出されているが²⁾、いずれにしても脱炭速度がおそくなると溶鋼表面が酸素で飽知し酸化鉄が生成することは確かで、LD 転炉ではこの脱炭と酸化鉄生成の関係が最も重要な問題である。著者らはこの問題をつぎのようなモデルで考えてみた。

鋼浴表面に酸素が到達すると脱炭が起こり、酸素が鋼浴に吸収されるが、表面が酸素の飽和濃度以上になると酸化鉄層ができる。この際層の厚さはガス-メタルの接触時間とともに次第に増加してゆく。このような状態におけるガス-メタル界面付近の液側の濃度分布 $[\text{kg-mole}/\text{m}^3]$ は Fig. 1 のように示される。気液の接触は短時間であるからその間に C'_{O_2} , C_C , C_O は変化しないとみなすことができる。

さて濃度 C'_O , C_{CM} , C_{OM} の時間 t , および距離 x , x' による変化について非定常拡散式を適用する。ここで x , x' はそれぞれメタルおよび酸化鉄層についての距離