

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<sup>11)</sup>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  $\text{O}_2$ -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  $2000^\circ\text{K}$  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メタル間の 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<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>、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

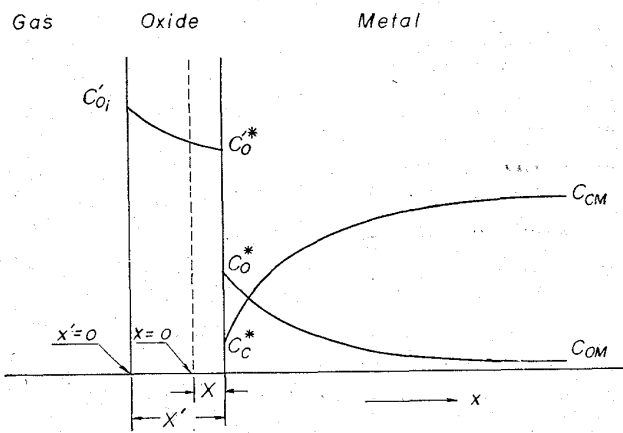


Fig. 1. Concentration profiles at gas-liquid phase boundary.

を表す。

$$\frac{\partial C'_O}{\partial t} = D'_O \left( \frac{\partial^2 C'_O}{\partial x'^2} \right) \quad x' = 0 \sim X' \dots\dots (1)$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \left( \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \right) \quad x = X \sim \infty \dots\dots (2)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_C \left( \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} \right) \quad x = X \sim \infty \dots\dots (3)$$

ここで、酸化鉄層-メタル-間界面の移動に物質収支を考えると、

$$X = X' / (\rho / \rho') (M_{Fe_m O_n} / m M_{Fe}) = X' / P$$

境界条件は、

$$x' = 0, t > 0 \quad C'_O = C'_{O_i}$$

$$x' = X', t > 0 \quad C'_O = C'_{O^*}$$

$$x = X, t > 0 \quad C_O = C_{O^*}, C_C = C_C^*$$

$$x = \infty, t \geq 0 \quad C_O = C_{O_{OM}}, C_C = C_{C_{CM}}$$

さらに  $x = X, x' = X'$  において物質収支をとると、

$$-D'_O \left( \frac{\partial C'_O}{\partial x'} \right)_{x=X'} = \left( C'_{O^*} \frac{\partial X'}{\partial t} - C_{O^*} \frac{\partial X}{\partial t} \right) - D_O \left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=X} + D_C \left( \frac{\partial C_C}{\partial x} \right)_{x=X} \dots\dots (4)$$

ここで拡散係数  $D'_O, D_O, D_C$  は近似的にひとしいものとする。さらに常数  $\beta, q$  を導入して、 $X, X'$  を、

$$q \equiv \beta / \sqrt{D}, X = 2\beta t^{1/2}, X' = 2\beta t'^{1/2}$$

のように表わし、数値計算により近似解を求める。すなわち、

$$\frac{1}{\text{erf} q} = 1.35 \left( \frac{C'_{O_i} - C'_{O^*}}{C'_{O^*} - C'_{O^*}/p} \right)^{-0.481} + 1.17 \frac{\{ (C_{O^*} - C_{OM}) + (C_{CM} - C_C^*) \} / p}{C'_{O_i} - C'_{O^*}} \dots\dots (5)$$

これからメタル表面における酸素移動の  $t = 0 \sim \theta$  間の平均速度として (6) 式が求められる。

$$\frac{2Q_{O_2}}{A} = k \left\{ (C'_{O^*} - C'_{O^*}/p) \left( \frac{C'_{O_i} - C'_{O^*}}{C'_{O^*} - C'_{O^*}/p} \right)^{0.519} + 1.17 \frac{(C_{CM} - C_C^*) + (C_{O^*} - C_{OM})}{p} \right\} \dots\dots (6)$$

$k \equiv 2\sqrt{D}/\pi\theta$ : 物質移動係数

$\theta$ : ガス-メタル接触時間

$Q_{O_2}/A$ : 単位面積あたり酸素の供給速度 [kg·mole/hr·m<sup>2</sup>]

ここで  $C'_{O_i} - C'_{O^*} = 0$  の場合を考えると、これは酸化物が表面に生成するようになる臨界点に相当する。この場合の炭素濃度を  $(C_C)_{cr}$  とおき、

$$C_{O^*} - C_{OM} \approx C_{O^*}$$

とすれば、(6) 式から、

$$(C_C)_{cr} = C_C^* - C_{O^*} + (P/1.17) (2Q_{O_2}/kA) \dots\dots (7)$$

この式の意味することは、鋼浴単位面積あたりの酸素供給量  $Q_{O_2}/A$  の大きいほど、また浴の攪拌が弱く物質移動係数  $k$  が小さいほど、酸化物が形成される境界の炭素濃度が高くなることである。これは鋼浴と酸素ガスとの反応を考える場合重要なきめ手になる。

鋼浴の攪拌状態が一定の場合、脱炭反応はこの臨界炭素濃度を境として、これよりも高炭素領域では表面に酸化鉄が生成されず、到達する酸素はただちに脱炭にあずかるため脱炭速度は一定であるが、これよりも炭素濃度の低いところでは表面に酸化物ができ、脱炭速度濃度とともに次第に減少し、逆に鋼浴中の酸素濃度は増加してゆく。

### 3. 脱窒反応

最近、転炉鋼中の窒素を低く押えることが重要な問題になっているので、ここで脱窒反応を取りあげた。平炉や電気炉においては、鋼浴内の脱炭とともに CO 気泡中に溶鋼の窒素が移動し、CO 気泡とともに脱窒が行なわれると考えられている。LD 転炉においても鋼浴内のボイリングにより脱炭とともに脱窒が行なわれるはずであり、これについて最近興味ある研究が発表された<sup>3)</sup>。

従来の考察はもっぱら平衡論的観点から行なわれていたが、ここでは速度論的因子も入れて扱い、LD 法と他の製鋼法との脱炭脱窒の関係を比較した。

CO ガス気泡中の窒素の分圧を  $P_{N_2}$ 、全圧を  $P$  とすれば  $N_2$  と CO の容積比は、

$$P_{N_2}/(P - P_{N_2}) \approx P_{N_2}/P$$

脱炭速度を、

$$v \equiv -d[c]/dt$$

とすれば、脱窒速度は、

$$-d[N]/dt = (28/12) (P_{N_2}/P) v \dots\dots (8)$$

一方、窒素の気泡への移動速度として、

$$-d[N]/dt = \bar{k} a ([N] - K\sqrt{P_{N_2}}) \dots\dots (9)$$

$\bar{k}$ : 総括速度係数 [cm/min]

$v$ : 溶鋼単位容積あたりの界面積 [cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>]

$K = ([N]/\sqrt{P_{N_2}})$ : 平衡恒数

(8), (9) 式より、

$$(7/3) P_{N_2}/P v = \bar{k} a ([N] - K\sqrt{P_{N_2}}) \dots\dots (10)$$

ここで、

$$h \equiv (3/7) \bar{k} a P, m = h/v \dots\dots (11), (12)$$

とおけば、(10) 式より、

$$\sqrt{P_{N_2}} = (-mK + \sqrt{m^2 K^2 + 4m[N]}) / 2 \dots\dots (13)$$

(13) 式を (9) 式に代入すれば、

$$-d[N]/dt = (7/6) (h/P) \cdot (2[N] - K\sqrt{m^2 K^2 + 4m[N]} + mK^2) - \int_{(CN)_0}^{(CN)} \frac{d[N]}{2[N] - K\sqrt{m^2 K^2 + 4m[N]} + mK^2} = \frac{7}{6} \frac{h}{P} t \dots\dots (14)$$

$P = 1 \text{ atm.}$

$$1/2 N_2 = N \log K = -188/T - 1.246$$

ここで (13) 式を Taylor 展開すれば、

$$\sqrt{P_{N_2}} = \frac{[N]}{K} - \frac{[N]^2}{mK^3} + \dots$$

$m = \infty$  においては,

$$(\sqrt{P_{N_2}})_{\infty} = [N]/K$$

になり, これは平衡を保つて脱窒される場合である. したがって脱窒効率として,

$$\eta = P_{N_2} / (P_{N_2})_{\infty} = \frac{-mK^2 + K\sqrt{m^2K^2 + 4m[N]^2}}{4[N]^2} \dots \dots \dots (15)$$

(13) 式を用い Simpson の公式により数値計算を行ない,  $m, h, ka$  を求めた. 計算した実際のデータは,

塩基性電弧炉<sup>7)</sup> 純酸素上吹転炉<sup>8)</sup>  
塩基性平炉<sup>4)~6)</sup> 酸素吹込み脱炭脱窒の基礎研究<sup>9)</sup>

なお計算には温度が必要であるが, 温度記録のないものは推定により 1550°C または 1600°C をとつた. 各データから求めた  $\bar{ka}$  と  $v$  の関係を Fig. 2 に示す.

脱炭速度の広範囲に異なる各種製鋼の脱窒, 脱炭の関係が一つの曲線で示された.

Table 1 に Fig. 2 の曲線から (12) 式により  $m$  を求め, 脱炭速度との関係を示した.

(15) 式から明らかなように脱窒効率は同一の窒素濃

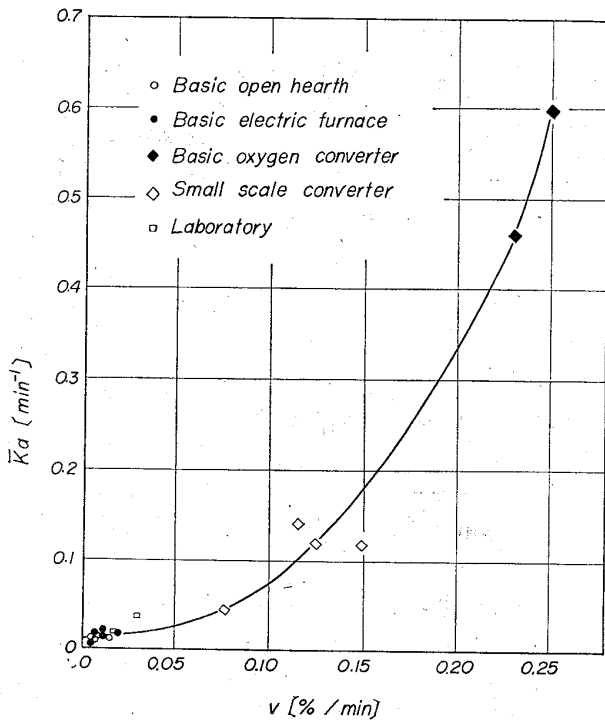


Fig. 2. Relation between  $\bar{ka}$  and rate of decarburization  $v$ . Over-all transfer coefficient  $\bar{k}$  (cm/min), surface of contact between gas and metal  $a$  (cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>).

Table 1. Relation between rate of decarburization  $v$  and  $m^*$ .

$v$	0.01	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
$m$	0.60	0.34	0.22	0.31	0.51	0.71	1.03

\* Eq. (12).

度においては Table 1 の  $m$  に支配されるわけで, 脱炭速度が低い範囲では脱炭速度が増加すると脱窒効率はかえって減少する傾向がある.

ここで引用したデータから (15) 式により脱窒効率  $\eta$  を求めると, 平炉, 電弧炉は  $\eta \approx 0.15 \sim 0.2$  であるのに対して, LD 転炉では  $\eta \approx 0.4$  と高い値を示している. LD 転炉の脱窒機構の詳細については不明の点もあるが, 鋼浴中酸素が高くなつたところで起きることからみて<sup>8)</sup>, 少なくとも LD 転炉の浴内部のポイリングは脱窒に効果的に働いていることは確かであろう.

#### 4. スラゲ-メタル間 Mn 反応

スラゲ-メタル間の Mn 反応を考察するため  $a_{Mn}$  の実際値  $a_{Mn}(\text{obs.})$  と平衡値  $a_{Mn}(\text{eq.})$  を比較してみた. 平衡恒数として,

$$\log(a_{MnO}/a_{FeO} \cdot a_{Mn}) = 6440/T - 2.95 \dots \dots (16)$$

が 1400°C 位の低温まで適用できるものとした. また  $a_{FeO}$  は ELLIOTT ら<sup>10)11)</sup> の出しているダイアグラムから求め,  $a_{MnO}$  は TURKDOGAN ら<sup>12)</sup>, BISHOP ら<sup>13)</sup> および ELLIOTT ら<sup>11)</sup> の文献から引用した. Mn の活量係数  $\gamma_{Mn}$  におよぼす [C] の影響については SCHENCK<sup>14)</sup> のデータから推定した. このようにして GRÜNBERG ら<sup>15)</sup> の転炉データから求めた結果を Fig. 3 に示した. なお図には精錬末期について  $\gamma_{MnO} = \gamma_{FeO}$  として計算した値も入れた. ここで行なつたような熱力学的数値の適用については若干検討を要すると思われるが,  $a_{Mn}(\text{eq.})$  は  $a_{Mn}(\text{obs.})$  と全く同一の変化を示すこと, および  $a_{Mn}(\text{eq.})$  が常に  $a_{Mn}(\text{obs.})$  より低くなつてゐることは一応注目し値する.

製鋼では多くの反応が同時に進行し, そのため "coup lig"<sup>16)</sup> が起り, 一成分だけについて平衡ということとは理論的に考えられない. したがつて上の結果は, Mn 反応

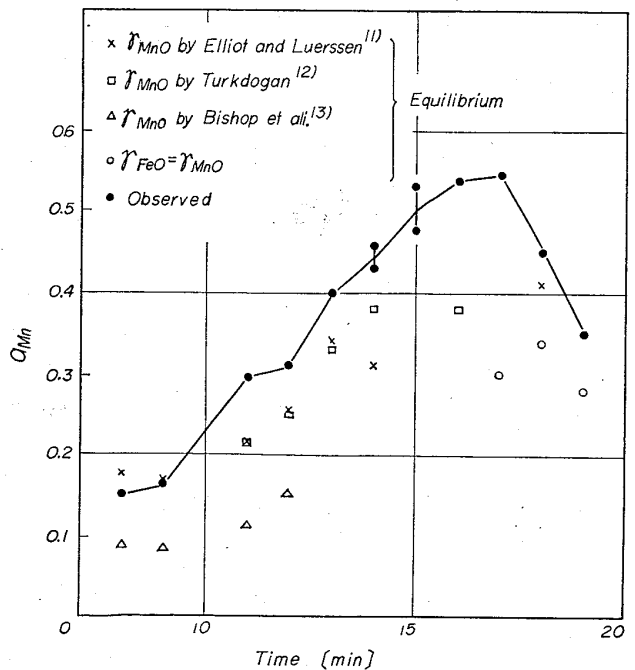


Fig. 3. Manganese activity  $a_{Mn}(\text{obs.})$  as compared with equilibrium value  $a_{Mn}(\text{eq.})$ , based on data of GRÜNBERG, et al.<sup>15)</sup>

が平衡に近いところで進行するが、平衡にはないことを示すものと考えてよい。Mn-buckelのところでは $a_{Mn}(obs.)$ が平衡値より高いのは、スラグメタル界面の酸化ポテンシャルがMn反応にかなり影響するため、これがいわゆる“coupling”に相当する。

## 5. 結 言

以上、本研究ではLD転炉内の3つの反応を取りあげ、理論的考察を加えたが、その結論とするところは、

(1) 気体酸素と鋼浴反応における臨界点を支配する条件を導入し、表面脱炭、および内部脱炭の生ずる原因を説明した。

(2) 脱窒反応についてLD転炉を含めた各種製鋼法における脱窒と脱炭の関係を統一して説明した。

(3) スラゲーメタル間のMn反応は両者界面の酸化ポテンシャルに支配されることを推定した。

## 文 献

- 1) たとえば藤井, 浦: 鉄と鋼, 51 (1965) 9, p. 1600
- 2) 森山, 頼: 日本金属学会誌, 29 (1965) 7, p. 741
- 3) 岡崎, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), 10, p. 1922
- 4) C. SCHWARZ: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1938) 2, p. 355
- 5) W. GELLER: Stahl u. Eisen, 64 (1944) 1, p. 10
- 6) 飯田, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 882
- 7) 河合: 製鋼理論化学, (1946) 267, [増進堂], p. 238
- 8) K. G. SPEITH, H. BÜCKEN: Stahl u. Eisen, 84 (1954) 12, p. 1648
- 9) 前川, 他: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1233
- 10) J. F. ELLIOTT: J. Metals, 7 (1955) 3, p. 486
- 11) J. F. ELLIOTT, F. W. LUERSSEN: J. Metals, 7 (1955) 10, p. 1129
- 12) E. T. TURKDOGAN, J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 175 (1953) 4, p. 393
- 13) H. L. BISHOP, et ali.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958) 6, p. 890
- 14) H. SCHENCK, F. NEUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) 5, p. 263
- 15) K. GRÜNBERG et ali.: Stahl u. Eisen, 80 (1960) 5, p. 277
- 16) 森: 鉄と鋼, 47 (1961) 9, p. 1203

## (討-8) 純酸素上吹転炉における酸化反応の解析

住友金属工業, 和歌山製鉄所

理博○藤井毅彦・荒木泰治・丸川雄浄

Analysis of Oxidizing Reaction in an Oxygen Top Blowing Converter.

Dr. Takehiko FUJII, Taiji ARAKI  
and Katsukiyo MARUKAWA.

## 1. 緒 言

製鋼過程の酸化反応機構については古くから多くの研究があるが、その多くは平炉製鋼法におけるような酸化

性スラグが溶鋼面をおおった状態の反応がその基本となつている。したがつ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当然問題が生じるものと考えられ、すでに両炉における相違点も種々指摘されている。著者らは和歌山製鉄所 160 t 転炉の操業データを解析することによつて、転炉内酸化反応の特徴を指摘し、その脱炭反応を中心にして他の諸反応との関連を考察した。

## 2. 酸素吹精時における脱炭反応機構

平炉において大量に酸素が使用されるようになって、鋼浴中の酸素は鋳石法の場合に比較して低い値を示すことが一般に認められてきた。またこの傾向は純酸素上吹転炉にいたつてさらに顕著になり、酸素含有量は時には  $C-O$  平衡曲線を下廻るともいわれ、当所のデータによれば  $C$  が約 0.05% 以下のところでその現象のあらわれることがある。まずここで BROWN & LARSEN により導入された  $\Delta Q$  値を用いて鋼浴中の  $O$  の挙動について考えてみる。Fig. 1 は平炉および転炉の低炭素溶製時の差物前における  $\Delta Q$  とスラグ中の全鉄含有量 (T. Fe) との関係を示す。同図からわかるように平炉においては T. Fe が大になると直線的に  $\Delta Q$  が増大しているのに対して転炉ではその相関関係がまったく消滅している。この両炉における相違は両炉の脱炭反応機構が異なるために生ずると考えるべきで、平炉の差物前においてはスラグよりの酸素の移行と脱炭反応との間に steady state に近い状態が形成されるが、転炉においては最後までスラグとは無関係に酸素が供給されて脱炭反応が進行するものと考えられる。これらのことより上吹酸素吹精時の溶鋼の酸化および脱炭反応をスラグを通して酸素が移行することによつて説明することは不可能であり、酸素ガスと溶鋼との直接の反応を考えなければならない。

著者がすでに行なつた脱炭反応に関する実験的研究結果によると、炭素を含む溶鉄上に酸素を含む気相を接触させた場合にその脱炭速度は  $C$  濃度に関して2つの領域に分けられ、 $C$  が十分あるところでは脱炭速度は  $C$  濃度にかかわらず一定で気相中の酸素濃度のみによつて変化し、一方  $C$  濃度が低いときは脱炭速度は気相中の酸素濃度にかかわらず  $C$  濃度のみによつて変化した。またその時の  $O$  値は  $C-O$  平衡曲線よりはるかに低い値をとる。すなわちこれらの現象はスラグを有しない溶鉄で酸化性ガスと溶鋼中の炭素との反応がそのガス-メタル界面で行なわれ、その反応面への気体酸素あるいは溶鉄中炭素の到達速度によつて脱炭速度が律速されることを示すものである。この事実はまた、丹羽ら<sup>2)</sup>、佐野ら<sup>3)</sup>の研究によつても認められているところである。

したがつて溶鋼に直接酸素ガスを吹きつけて精錬する上吹酸素製鋼過程の脱炭反応では従来重要視されてきたスラゲーメタル間の酸素の移行はほとんど問題とはならず、酸素ガスと  $C$  との直接の反応を第一にとりあげるべきである。このように考えることによつてすでに報告しているように平炉酸素吹煉時の脱炭速度の領域を上記実験室的研究結果と同様に  $C$  濃度に関して2つの時期に分けてとり扱うことができ、さらに上吹転炉における脱炭速度の領域もそれに Si 吹き期を合せて同様3つの時期に分けて考えることができる。