

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っている。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って、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 ΔO 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 ΔO 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 ΔO 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室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²⁾、佐野ら³⁾の研究によつても認められているところである。

したがっ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精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。

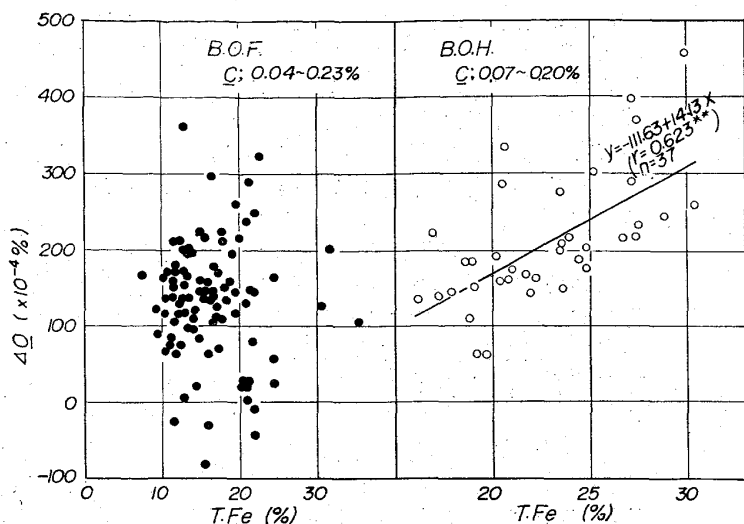


Fig. 1. Relation between ΔO and total Fe content in slag at the refining end of basic open hearth furnace and basic oxygen furnace.

すなわち上吹転炉の第1期は吹錬初めから7~10 minの間でC濃度で2%程度までである。この時期ではCより酸素との親和力の強いSiが存在すること、また鋼浴温度が十分でないために脱炭が抑制され、吹錬の経過につれて脱炭速度がほぼ直線的に増加する。さらにSiがほとんど酸化除去され、鋼浴温度もある温度以上に達すると、反応面である酸素ガス-メタル界面への気相酸素の到達速度は十分大きく、また浴内のC濃度も十分に高いから供給された酸素の100%が脱炭に供せられることになる。すなわち、上記実験室的研究で得られた酸素の到達速度が律速段階となる領域に相当し酸素の供給量によつて脱炭速度が規定され、酸素流量が一定であるとこの領域では一定の脱炭速度を示すはずである。著者らの

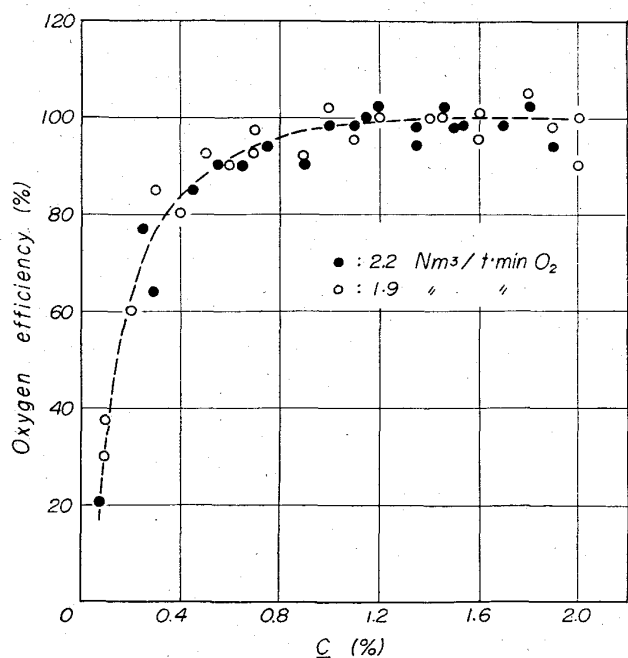


Fig. 2. Relation between carbon content in steel and oxygen efficiency for decarburization.

調査した和歌山 160 t 転炉においてもこの事実を明らかに示すことができ、Cが1%以下になるまで脱炭速度は一定で Fig. 2 に示すように供給酸素の脱炭に働く効率ほぼ100%を示している。いまこの吹錬期を著者らは第2期とよぶことにする。つぎに第3期として実験室的研究でも明らかにしたようにC濃度が低下した場合に反応面へのCの到達速度が小さくなるとCは供給される酸素全部と反応することができなくなる。その結果脱炭速度は低下しはじめ、それはC濃度の低下に比例して低下する。そしてこの時期の脱炭速度はもちろん反応面へのCの到達速度によつて律速される。ただ実際の上吹転炉では酸素流量とランス高さなどの要因によつて反応面積および浴のかく拌効果が異なり、実験の結果のようにこの時期の脱炭速度を単純にC濃度のみの函数とすることはできず脱炭速度は酸素量、ランス高さなどによつても変化する。したがつて第2期から第3期への変換点のC濃度はそれらの要因に応じて異なる

値をとるが、ある定まつた吹錬条件のもとにおいてはその値は一定となるべきものである。

3. 脱炭速度の連続測定

転炉における脱炭速度を鋼浴より試料を採取することによつて調査することは転炉の構造上困難であるので、発生する廃ガスの流量とその組成から炉内より放出される炭素量を求めることによつて脱炭速度を計算する方法を検討した。そして刻々の廃ガス流量とそのCO、CO₂%を計器に組みこんで脱炭速度を連続的に記録させることに成功した。その結果は Fig. 3 のようになり廃ガス内圧力などの変化で多少のみだれはあるが、ほぼ上に述べた吹錬の3つの時期が明瞭に示され、第2期での脱炭速度はスロッピングなど炉内圧変動がなされれば計器の精度内ではほぼ一定値を保っていることがわかる。すなわち実際の転炉内の脱炭反応は上記理論的解釈でも明らかにされるように3つの時期に分けられ、一定吹錬条件のもとで各時期における脱炭速度函数を決定すればその函数にしたがつて各時点のC濃度を決定することが可能と

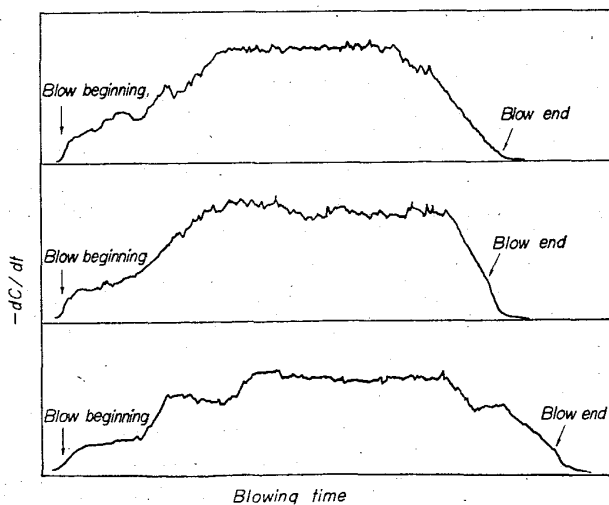


Fig. 3. Charts of continuously recorded decarburization rate.

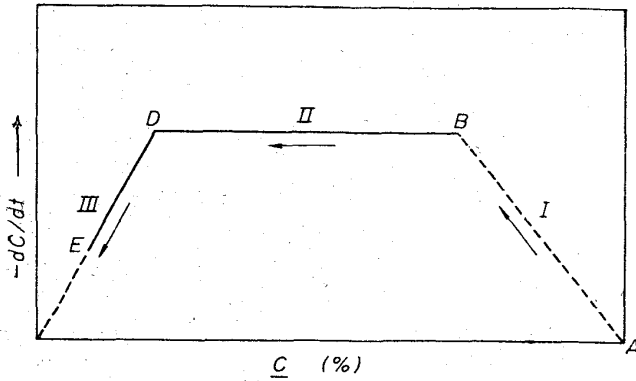


Fig. 4. Decarburization model.

なる。著者らはこの考え方を転炉の計算機による自動制御へ応用することを考え現在検討を行なっている。

4. 脱炭反応モデルと諸反応との関連

以上の脱炭反応に関する考察ならびに測定結果から吹錬過程における脱炭反応モデルを Fig. 4 のように考えることができる。すなわち、いまモデルの第1近似として第1期の脱炭速度を $-dc/dt = k_1 t$ (k_1 は常数, t は吹錬時間), 第2期を $-dc/dt = k_2$ (k_2 は常数), さらに第3期を $-dc/dt = k_3 C$ (k_3 は常数, C は浴中炭素濃度) とすればこれは転炉内脱炭反応の一つのモデルとなる。

ここでこの脱炭反応モデルを中心にして転炉内のその他の酸化反応について考えてみる。すでに述べたように第1吹錬期では Si が溶鋼中に存在するから、供給された酸素は優先的に Si と反応し、 SiO_2 としてスラグに入り、一方添加された石灰やスケールなどは徐々に滓化されてともにスラグを形成する。そして滓化がすすむにつれて、スラグ中の (CaO) , (FeO) 等によってスラグ-メタル反応が進行するが、それは溶銑での含有量の高い Mn と P に対する反応が主体となり、溶銑ですでに低い値をもつ S はほとんど変化を示さない。ただこの時期は冷材の溶解がはげしいので鋼浴温度はほとんど上昇を示さないが、 Si の酸化がほぼ完了し、冷材の溶解が進行するにつれて鋼浴温度が上昇をはじめ。脱炭速度はその間上昇を示し、鋼浴温度が約 $1400^\circ C$ に達した頃から第2吹錬期に入る。そしてこの時期では C 含有量に対する酸素効率が 100% であることより、酸素ガス-メタル間で脱炭反応のみが行なわれると考えるべきである。したがって鋼浴温度はその時の脱炭反応の反応熱により一定の割合で上昇する。一方スラグは脱炭反応によるかく拌効果によって滓化がすすみ、スラグ-メタル間の反応が行なわれるはずであるが、供給された酸素はすべて脱炭反応に用いられるため (FeO) の生成がなく、スラグ中の (FeO) は低下し、これと同時に鋼浴温度の上昇が大となるために Mn および P の酸化反応に阻止される。この時期の終りで逆に Mn 隆起、復磷現象が観察されるのもこのためと考えられる。

最後に第3吹錬期の特徴は供給された酸素のうち鋼浴中の炭素と反応しない余分の酸素が鉄を酸化して FeO を生成することである。しかもこの鉄の酸化反応の量は C 濃度の低下につれて急激に大となり、 FeO の生成は石灰の滓化をも助け、スラグ塩基度は急激な上昇を示

す。その結果脱磷が再び進行し、 P が低下する。一方脱炭反応は従来酸化性スラグによつては進行しがたいと考えられてきたが酸素製鋼における脱炭はスラグの酸化度の高い場合によく行なわれ、当所平炉⁴⁾、転炉⁵⁾においてもその効果を明らかにしている。したがって転炉における脱炭の大部分はこの第3期において行なわれる。ただこの脱炭機構についてはまだ不明の点も多いが NEUHAUS⁶⁾ の気化反応の考えなどを適用しなければならないであろう。なおこの時期において酸素ランスを上昇して soft blow にするほど脱炭に対する酸素効率が低下し、それに伴つて FeO の生成が多く、脱磷、脱炭に優利となることは上述の考え方より容易に理解できる。

以上述べた転炉内諸反応の経過は Fig. 5 に示す当所転炉 (160 t) の吹錬過程の調査結果に明らかにされている。すなわち、スラグの $T. Fe$ は第1期から第2期になるにつれて減少し、第3期で増加しており、それにつれて脱磷は第1期、第3期において、脱炭は第3期において行なわれている。また温度の上昇も脱炭反応による発熱が大部分であるので、直線的に上昇している。

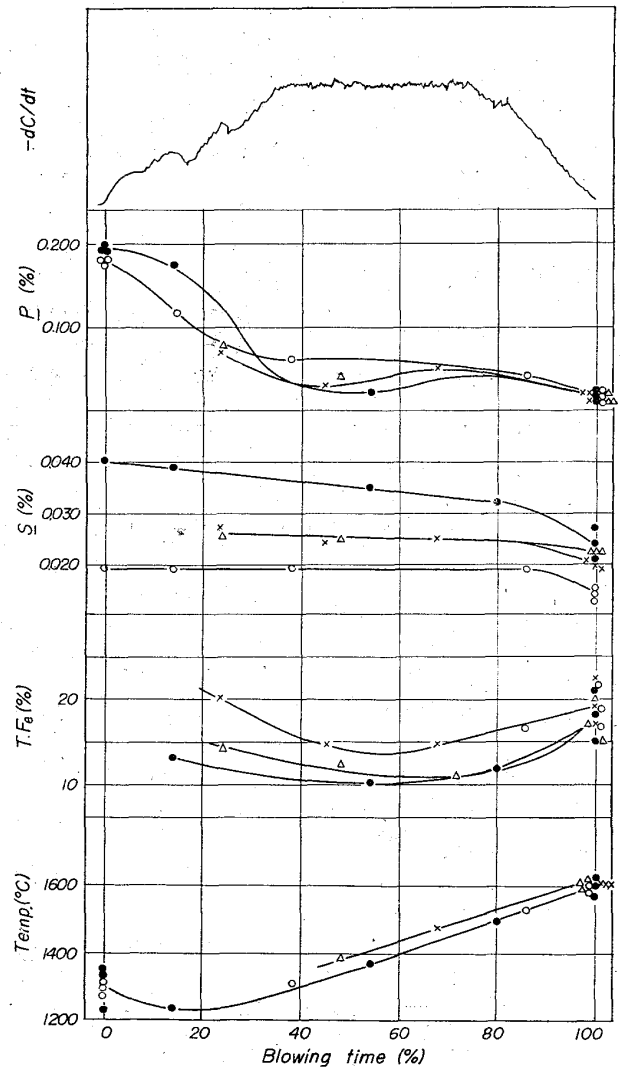


Fig. 5. Processes of the furnace reactions during oxygen blowing.

5. 結 言

純酸素上吹転炉における脱炭反応を酸素ガス-メタル間の反応としてとりあつかい、吹錬期間を脱炭速度に関する3つの領域に分けることにより、そのおのおのの領域における反応機構を説明した。さらに炉内の他の酸化反応をこの脱炭反応機構をもとにして考察し、実際の転炉の操業データをよく解析できることを示した。

文 献

- 1) 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248
- 2) 勝藤, 丹羽: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 973
- 3) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
- 4) 藤井, 北川: 住友金属, 15 (1963), p. 1
- 5) 荒木, 吉田, 丸川: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 735
- 6) NEUHAUS et ali: Stahl u. Eisen, 82(1962), p.1279

(討-9) 純酸素上吹き転炉製鋼法の酸化反応の機構について

日本鋼管, 技術研究所 ○川上 公成
On the Mechanism of the Blowing Reaction in Basic Oxygen Process.

Kiminari KAWAKAMI.

1. 緒 言

LD法の酸化反応を考えるときには、つぎの3つの基礎的現象について研究することが必要である。

- (a) 気体酸素の超音速流れの研究
- (b) 気相-液相, 液相-液相の物質移動およびこれに関連して, 液相の流動の研究
- (c) 鋼浴およびスラグの冶金反応の研究

ここでは狭義の鋼浴の酸化と脱炭反応を主体にして調べた結果を報告する。

2. 鋼浴酸化におよぼす超音速ジェットの影響

一般にLD吹錬作業は、酸素の吹錬圧力6~12kg/cm²。

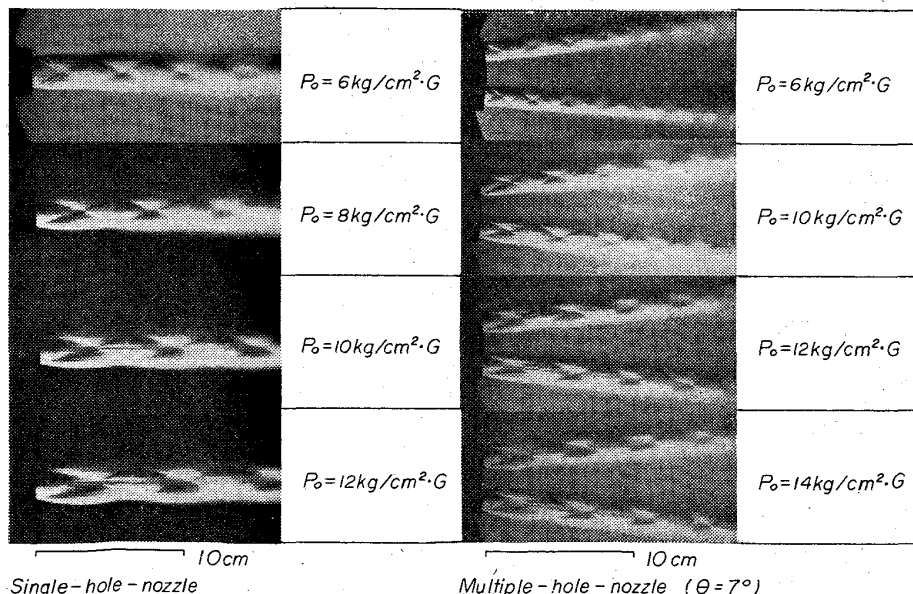


Photo. 1. Typical schlieren photographs of single-hole and multiple-hole nozzles at different back pressure.

Table 1-a). Factors and levels(Single hole nozzles).

| Factor | Level | | | |
|--|---------------|---------------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| A. Dia. of throat | 18.0 | 25.8 | 30.0 | — |
| B. O ₂ mass flow rate (N m ³ /min-t) | 2.1 | 2.8 | — | — |
| C. Jet speed (P _{max} =kg/cm ²) | 0.05 | 0.30 | 0.70 | 1.20 |
| D. [C%] at end point | 0.05 ~0.10 | 0.30 ~0.60 | — | — |

32 heats were blown.

Table 1-b) Operating conditions.

| Nozzle | Disign of nozzle | | |
|--------|-----------------------|--------------|--|
| | Diffuser (Laval type) | Lance height | O ₂ back pressure (kg/cm ² ·G) |
| 18.0 | M _j =2.05 | 550~2,250 | 7.0~10.0 |
| 25.8 | M _j =1.96 | 400~2,000 | 5.0~ 7.0 |
| 30.0 | M _j =1.80 | 350~1,600 | 4.0~ 5.0 |

Basicity (=CaO/SiO₂)=4.3(aim); Pig ratio=90%.
Lance height and O₂ pressure; Constant level during blowing.

Gを採用しており、気体酸素の初速は350~530 m/sec, Mach 数で1.5~2.3程度である。実際に鋼浴にぶつかって反応している圧力, P_{max} (中心軸上)は0.05 (ごくソフト・ブロー)~1.2 kg/cm² (ごくハード・ブロー)程度を採用している。ノズルには一般にラバル型を用いているが、最近炉容の大型化にともない、単孔ノズルを改めて多孔ノズルが多用されてきている。両ノズルから噴出する超音速ジェットのシュリーレン写真をPhoto. 1に示す。平行光線を用いて超音速気流の密度変化を捕えたもので、3次元フリー・ジェットを示す。単孔および多孔ノズルを用いて、12 t/ch 試験転炉で64チャージの吹錬テストをおこなつて、超音速ジェットが酸化反応におよぼす影響を調査した。おもな実験条件をTable 1 および 2 に示す。単孔ノズルにおいて大巾にジェット・スピード (P_{max}) を変化させたときには、平均脱炭速度は酸素供給量のほか、P_{max} (範囲 0.05~1.2 kg/cm²) および u_{max}/U₀ (0.5~1.0) とも密接な関係があることが求められた。また Fig. 1-a) によれば、終点[O%]については P_{max} を高め u_{max}/U₀ を高めることによつていわゆる過剰酸素が低下することが示された。これは実操業ではランスを低く下