

論 文

UDC 669.046.564 : 669.063.8 : 537.852.1

高周波誘導攪拌下における溶鉄の脱炭反応過程に関する研究*

中 村 正 宣**・館 充***

Study of Decarburization Process of Inductively Stirred Fe-C Melts

Masanobu NAKAMURA and Mitsuru TATE

Synopsis:

A kinetic study of the decarburization process in a state of high oxygen blowing density which is similar condition in commercial converters has been done by blowing O_2-N_2 gas mixture of 0.12-0.48Nm³/min into the inductively well stirred Fe-C melts of about 50 kg.

The results obtained are as follows: (i) the oxygen efficiency for decarburization is low in general, namely 40-50%; (ii) the maximum rate of decarburization is influenced markedly by partial pressure of oxygen, flow rate and lance height; (iii) temperature dependence of the decarburization rate is relatively small; (iv) a large amount of spit is created near the fire spot from the start of blowing and boiling occurs with decrease of carbon contents, thus the reaction surface moves gradually into bath; (v) the temperature of fire spot depends on partial pressure of oxygen.

Finally, a qualitative model of the behavior of oxygen has been proposed on the basis of the experimental results.

1. 結 言

実験室規模における溶鉄の脱炭反応について、溶鉄に攪拌がある場合、高炭素濃度域では気相内物質移動によって律速されると結論する報告が多い^{1)~10)}。その論拠として、酸化性ガス吹き付け中溶鉄表面にならぬ変化(気泡、液滴飛散、酸化皮膜、酸化鉄フェーム、etc)も認められず、溶鉄表面が反応面と考えられること、脱炭速度は、吹き付け条件(流量、ランス高さ、ノズル径)に大きく依存するが、C濃度には依存せず、又温度による変化の小さいこと、があげられている。

しかし、吹き付け中肉眼観察その他によつて、溶鉄表面に種々の変化を認めた報告^{11)~19)}も少なくない。

小坂ら¹¹⁾、MORRIS ら¹²⁾、GHOSH¹³⁾は、高周波溶解炉中の溶鉄に O_2 ガス又は不活性ガスとの混合ガスを吹き付けて脱炭反応を行かせたところ、酸化鉄フェームの生成、CO ボイル、酸化皮膜の生成と消滅の、3つの現象のすべて又は一部を認めた。又小坂ら¹¹⁾と、浴重量減少のあつた藤井ら¹⁴⁾は、脱炭速度はC濃度に対して一定ではないことを指摘している。

抵抗炉を用いた片瀬ら¹⁵⁾、TRAVIN ら¹⁶⁾の研究による

と、前者は酸化鉄の生成、CO ボイル、溶鉄飛散を認め、脱炭速度はC濃度によつて変化することを指摘し、後者は、るつぼ重量変化を連続記録できる装置により気泡の破裂又は離脱時の振動を測定して、「surface boiling」と「deep-seated boiling」を確認した。

浮揚溶解法による DISTIN ら¹⁷⁾の研究でも、1% C 以下で滴表面に気泡破裂と酸化皮膜を観察している。

ELLIS ら¹⁸⁾は、高周波溶解した再結晶アルミナボート中の溶鉄に O_2-Ar 混合ガスを流したところ、気泡破裂と飛散液滴の爆発的分散が起こり、酸化鉄フェームが生成することを見出した。

これらの報告ではいうまでもなく単純にガス側物質移動律速と結論していない。

さて、今「酸素負荷密度」を単位溶鉄表面積あたりの送酸速度と定義し、先に引用した報告におけるその最大値を求めて Table 1 に示す。 O_2 ガス又は不活性ガスとの混合ガス以外のものを使用したり、るつぼによらない実験や実験条件の明確でないものは除いた。表中上位3者はガス側物質移動律速と結論したものであり、次の5者は溶鉄表面に種々の変化を認めたものであるが、郡司らによる研究を除いて、両者の間にはオーダーの違い

* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和51年5月17日受付 (Received May 17, 1976)

** 東京大学大学院 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku Tokyo 106)

*** 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

Table 1. Values of oxygen blowing density in laboratory and commercial scales.

	Reference	Diameter of crucible (mm)	Flow rate (Nl/min) $\times p_{O_2}$ (atm)	Oxygen blowing density (Nl/cm ² ·min)
FUJII GUNJI, et al MATOBA, FUWA	1	60	1 \times 0.2	0.0071
	4	70	5 \times 0.8	0.104
	6	16.5	0.045 \times 0.3	0.0063
KOSAKA, MINOWA D. N. GHOSH FUJII, URA A. A. TRAVIN, et al KUSANO	11	53 40	1 \times 1.0	0.045 0.080
	13	180	8.3 \times 1.0	0.033
	14	150	20 \times 1.0	0.113
	16	40	1 \times 1.0	0.080
	19	80	7 \times 0.6	0.084
LD converter (160 t)	20	6 500*	352 000	1.06
			304 000 \times 1.0	

* This value is estimated by the authors.

がある。

この酸素負荷密度というのは溶鉄全表面積平均の送酸量の大小を示す指標にすぎず、吹き付け条件のいかんによつては全表面が脱炭反応に寄与するわけではない⁹⁾ので、他者との比較のためには脱炭反応に有効な面積平均にするのが好ましい。又酸素負荷密度は炭素の移動速度との兼ね合いで論じられるべきものである。

「酸素負荷密度」には以上のような問題点が含まれているが、Table 1によれば、酸素負荷密度を増すと高炭素濃度域でも気泡や液滴飛散、酸化皮膜などが見られるようになることが推察される。

なお草野¹⁹⁾は、高周波溶解炉中の溶鉄に最大 0.084 Nl/cm²·min の酸素負荷密度で O₂-N₂ 混合ガスを吹き付けて脱炭反応を行わせ、溶鉄表面の詳細な肉眼観察によつて、現象的に、平静な反応期、スピitting期(ジェット衝突部を中心に鳥肌立つたように白い粒の吹き上げ)、ボイリング期(スピittingととともにボイリングの併発、浴表面の酸化の進行)、終期(全面が酸化鉄スラグで覆われる)、の4期に分けてとらえた。

以上の事柄を総括すれば次のようにいえる。

(i) 溶鉄表面を反応面に考え、ガス側物質移動律速と結論できるのは、浴の混合攪拌が良好で酸素負荷密度の小さい、すなわち炭素の移動速度が酸素の移動速度より十分に大きい場合に限られる。

(ii) 酸素負荷密度を増すと、溶鉄表面への炭素の移動が相対的に遅れ、反応面は漸次浴内に移行し、気泡の生成を伴った浴内反応が生じるようになると思われる。

(iii) のような状態は、その酸素負荷密度からして実転炉でも生じているものと思われる。そこで本研究では高酸素負荷密度状態における脱炭反応機構を明らかにするため、実験室規模でもきわめて混合攪拌の良好な系において、実転炉なみの高酸素負荷密度状態で脱炭反応を行

わせる。この系ではガス側物質移動律速状態が明確にできること、および高い脱炭酸素効率期待される。

2. 実験装置および方法

2.1 高周波溶解炉による実験

マグネシアでスタンプした高周波溶解炉(1kHz, 167 kVA, 内径 200 mm)に電解鉄約 50 kg を溶解、高純度黒鉛電極棒により加炭し、一定時間初期温度で保持した後、O₂-N₂ 混合ガスをステンレス製水冷ランス(ノズル径 10 mm)より吹き付ける。Fig. 1 に実験装置を示す。O₂-N₂ 混合ガスは、シリカゲルで除湿した空気に市販の O₂ ガスを富化して所定の濃度を得た。流量管理はオリフィスと、水柱で校正した差圧発振機によつた。ランスは水冷3重管式であり、さらに酸化鉄や地金の付着による困難を避けるため鋼管製スリーブをかぶせた。るつぼ側壁には、付着溶鉄の凝固によつてサンプリングに支障をきたさないよう段を設けた。又排ガス測定を目的に、炉にアルミナキャストブル内張りの炉蓋をかぶせ、密閉型とした。

実験はまず、(a) ランス高さ 100 mm, 溶鉄初期温度約 1600°C の条件で、流量を 0.12, 0.17, 0.24, 0.34, 0.48 Nm³/min, 酸素分圧を 0.21, 0.3, 0.42, 0.6, 0.84 atm と変えて行つた。この場合酸素負荷密度は 0.08~0.91 Nl/cm²·min であり、最大値は実転炉の値に近い。次に、(b) 流量 0.24 Nm³/min, 酸素分圧 0.6 atm, 溶鉄初期温度約 1600°C の条件で、ランス高さを 100, 60, 30 mm と変化させた。さらに、(c) 流量 0.17 Nm³/min, 酸素分圧 0.3 atm, ランス高さ 100 mm の条件で、溶鉄初期温度を 1480, 1540, 1660, 1600°C と変えて実験を行つた。なお脱炭反応の進行に伴い溶鉄温度は昇温傾向となるが、実験中可能な限り高周波加熱電力を一定とし、一部脱炭末期に下げることあつた。

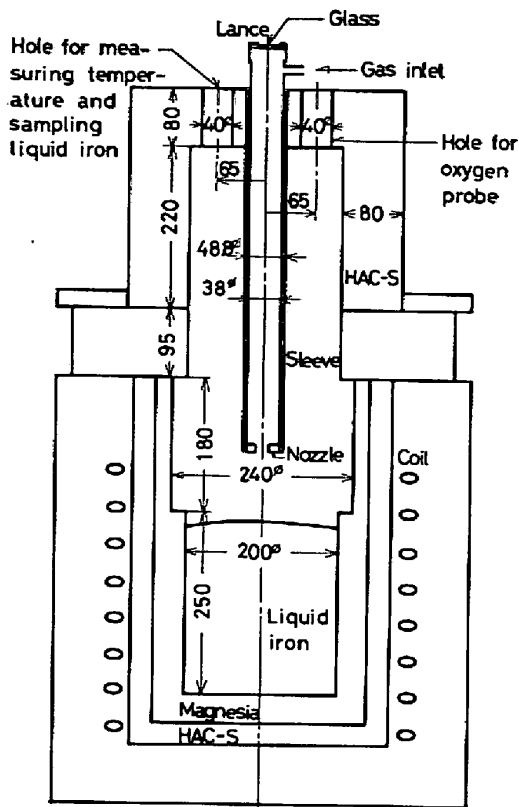


Fig. 1. Experimental apparatus.

ところで脱炭反応過程の研究とは酸素の挙動を明らかにすることである。そこで酸素の挙動について得られる情報をなるべく同時連続的に記録するよう、以下に述べる試料採取と諸測定を行った。

すなわち内径 8 mm の石英管によりメタル試料採取を行い (一部 Al で鎮静), 燃焼法によつて C 分析した。O 濃度については, 固体電解質に $ZrO_2 \cdot CaO$ を用いた市販の酸素プローブ (標準極は空気) を用いて直接測定し, 採取試料のクーロン測定法による分析値を参考にした。O 濃度の算出は (1) 式²¹⁾²²⁾によつた。

$$\ln[\%O] = (1/2) [-\{nF(E - \Delta E) + \Delta G^\circ\} / R_1 T + \ln p_{O_2}] - 2.303 \cdot e \frac{C}{O} [\%C] \dots \dots \dots (1)$$

ここで ΔE は熱起電力等付加起電力 ($-10^{-5}T - 0.0208$) (V) である。又 $O_2 \rightleftharpoons 2O$ 反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° , 相互作用助係数 $e \frac{C}{O}$ の値として, ($-56000 - 1.38T$)²³⁾, (-0.13)²³⁾ を用いた。なお測定値の再現性は十分であつた。

排ガス採取は, 銅製水冷ガスサンプリングランスにより溶鉄表面上約 200 mm の所で行い, 赤外線分析計で CO, CO_2 濃度を連続分析した。

溶鉄温度測定は, PR 又は PR 6/30 熱電対使用の市販の消耗型熱電対によつた。なお溶鉄温度測定, O 濃度

の直接測定, メタル試料採取位置は, それぞれの測定孔において浴表面下 100 mm の所を目標にした。消耗型熱電対や酸素プローブの Pt 線への高周波誘導の影響はみられなかつた。Fig. 1 に示すように吹き付けランスの一端はガラスはめこみ式になつており, プリズムを通して二色高温計によつて火点部温度が測定できる。又実験中溶鉄飛散があり, 浴重量変化を調べるため基準レベルよりの浴表面位置を測定した。

一般に試料採取や各種測定は吹き付けガスをとめて行い, その間, 作業時間をできるだけ短くするとともに N_2 ガスを流して混入空気による脱炭を防いだ。

2.2 静止浴での実験

浴の混合攪拌状態の脱炭反応への影響をみるため, 高周波溶解炉とは別に実験炉を造つて静止浴での実験も試みた。実験炉プロフィールは基本的に高周波溶解炉と同じである。

実験は, 蓄熱済みの実験炉に高周波溶解炉で溶解した溶鉄を注入し, 先と同様の手順で行つた。実験条件は酸素分圧 0.3 atm, ランス高さ 100 mm で, 流量を 0.17, 0.24 Nm^3/min と変えた。

2.3 黒鉛ブロック吹き付け実験

酸化性ガスとして O_2-N_2 混合ガスを使用しているが, 気相ガス濃度分布がどのようになつており, 又酸化に与るのは O_2 か CO_2 なのかを調べるため, 次の実験を行つた。

すなわち高純度黒鉛電極棒から切り出したブロックを先の高周波溶解炉に設置し, 水冷ランスで O_2-N_2 混合ガスを吹き付ける。るつぼ内径等幾何学的条件や吹き付け条件は溶鉄の場合と全く同じである。ブロック温度の測定は, ブロック測温孔に PR 6/30 熱電対を挿入して行い, 約 $1600^\circ C$ 一定とした。気相ガス試料は, 内径 3.5 mm の石英管を通して飽和食塩水置換によりガラス製サンプラーに捕集した。採取点は半径方向 7 点, 高さ方向 4 点の計 28 点である。ブロック表面は反応により削り取られていくので, O_2-N_2 混合ガス吹き付け状態でまず最下段一段全部を同時採取し, 次に N_2 ガスに切りかえて次の準備を手早く行い, 続いて O_2-N_2 混合ガスにもどし, 一定時間をおいて次の段を採取するという手順を繰り返した。ガス分析は充填剤に活性炭 (60~80 mesh) を用いたガスクロマトグラフ分析によつた。

3. 実験結果

3.1 攪拌浴での脱炭反応

(1) るつぼとの反応

溶鉄中の C とマグネシアるつぼとの反応による脱炭を

報告する例が多い^{1)4)6)10)24)~26)}。そこで溶鉄表面上 100 mm の位置から N_2 ガスを吹き付けながら溶鉄温度を約 $1600^\circ C$ に保ち、適時メタル試料を採取して C 濃度の経時変化をみたが、測定値は分析誤差内で一定であつた。

ここでつぼとの反応とは、 C と MgO の反応およびつぼ壁面微細空孔中の空気との反応を意味するが、脱炭量には溶鉄との接触面積の大きさが大きく効くものと考えられる。そこで先の報告を調べてみると、単位接触面積あたりの脱炭速度として $1.6 \times 10^{-7} \sim 4.2 \times 10^{-6} g C / cm^2 \cdot sec$ の値を得た。その最大値を本実験の接触面積に適用すると、 $0.39 g C / min (0.00079 [\% C] / min)$ の脱炭速度になる。これは燃焼法による分析誤差内であり、以後つぼとの反応は考慮しない。なおマグネシアのスタンプは、粒度分布や、珪酸ソーダおよび水の配合が同じになるように留意した。

(2) 脱炭反応過程の全般的状況

装置が密閉型のため炉内肉眼観察は一般に困難であるが、二色高温計のファイナダーから火点部を見ることができる。それによると、ガス吹き付けと同時に視野は明るくなり、輝線が上下左右に激しく飛び交うのがみられた。輝線の数は脱炭反応の進行とともに減少する傾向にある。なお輝線は流量、酸素分圧を増したとき炉蓋の測定孔から飛び出ることあつた。この輝線はスピットであると考えられる。

実験終了後のスリーブには、先端から上方にかけて酸化鉄粒又はその融着物がみられ、粒径は大体 $1 \sim 2 mm$ であるが、上にいくほど小さくなる。これを X 線分析したところ Fe_2O_3 と Fe_3O_4 からなることがわかつた。つぼ側壁には最初設けた段が見えなくなるくらいに部分酸化した地金のはりついていた。炉蓋内壁にも酸化鉄粒の付着が少しみられた。

炉体鉄皮に触れていると、流量、酸素分圧を増したとき脱炭反応の進行につれて振動を確認した。

以上の事実より、本実験では草野¹⁹⁾の確認した平静な反応期は余りみられず、あつてもごく初期に限定され、直ちにスピitting期に入るようである。その後ボイリング期を経て終期に至るとみられる。

次に諸測定値の経時変化の代表例を Fig. 2 に示す。その変化で他と共通な点を以下にあげる。

(i) C 濃度の時間変化は必ずしも直線的でない。又臨界 C 濃度は $0.05 \sim 0.1\%$ と、従来の実験室規模で得られた値 $0.1 \sim 0.15\%$ ¹⁾²⁷⁾ よりやや低い。

(ii) O 濃度は一定でなく、徐々に増え、 $0.5 \sim 1.0\%$ C 付近から急増する。又急増前に減少することもある。

(iii) 溶鉄温度は単調に増加する。

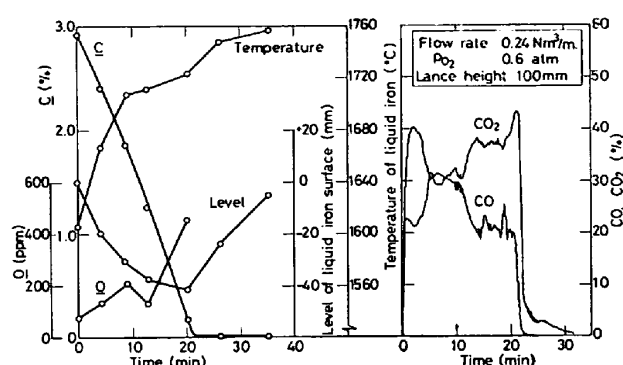


Fig. 2. Change of carbon and oxygen contents, temperature of liquid iron, level of liquid iron surface, and exhaust gas composition with time.

(iv) 浴表面レベルは脱炭反応の進行とともに低下するが、臨界 C 濃度付近から上昇する。

(v) 排ガス中の CO 、 CO_2 濃度の変化は複雑で、流量、酸素分圧の低い場合、平坦な基本変動に微小変動が加わり、脱炭末期にはこの微小変動の振幅は大きくなる。流量、酸素分圧が高い (Fig. 2 参照) と、 CO 濃度は最初増加するが、後徐々に低下する。 CO_2 は徐々に増加し、 CO とは逆の動きを示す。微小変動については先と同じである。なお一般に O_2 濃度は臨界 C 濃度付近まで零に近かつた。

(3) 浴表面レベルの低下

溶鉄浴の初期深さは大体 $22 \sim 23 cm$ 程度であるが、脱炭反応の進行とともに Fig. 3 に示すように変化する。横軸は C 濃度が 0.1% に下がった時を 100% にして換算しなおした時間である。浴表面レベルの低下は、飛散溶鉄又は酸化鉄ががつぼ側壁やスリーブ外面の低温部に付着凝固して再び浴にもどらないために起こるが、その変化は、流量、酸素分圧、溶鉄初期温度を変えたことによる差を論じられるほどに規則性はない。ただランス高さを変えてもかなり似通つた変化を示した。

レベルが最も低下したとき飛散溶鉄量は最大 2 割 (約 $10 kg$) にも達する。測定間隔の粗さもあつて C 濃度変化との対応をみるのは困難であるが、Fig. 2 にもみられるように、臨界 C 濃度以後レベルは上昇するようであり、酸化鉄がスラグとして滞留しだしたためと考えられる。

(4) 溶鉄初期温度の影響

溶鉄初期温度を変えた時の脱炭速度の C 濃度に対する変化を Fig. 4 に示す。実験の性質上高周波加熱電力は一定に保つようにしたが、初期温度 $1660^\circ C$ の場合に限り途中で下げた。 $(g C / min)$ 表示の脱炭速度は浴重量減を考慮したものである。一般に本論文では $([\% C] / min)$ 表示の脱炭速度も用いるが、それは、実転炉で鋼浴重量

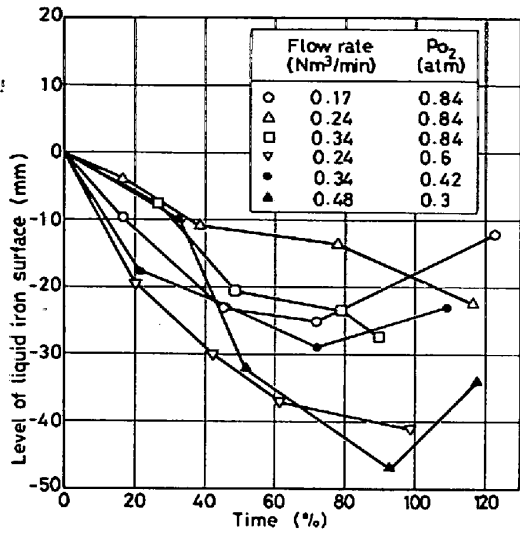


Fig. 3. Change of level of liquid iron surface with time at different flow rates and partial pressures of oxygen.

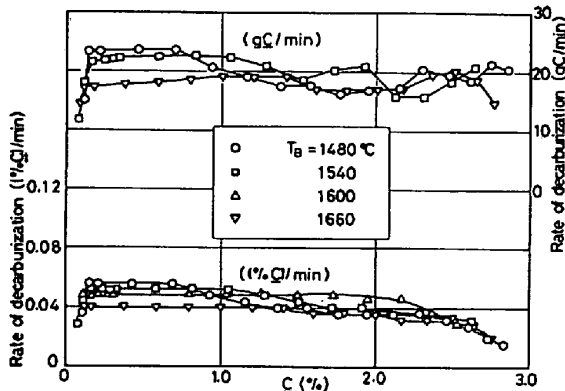


Fig. 4. Effect of temperature of liquid iron on rate of decarburization.

減少があるにもかかわらず脱炭速度を ($[\%C]/\text{min}$) で表わしており、それとの対比を意識してのことである。

溶鉄初期温度が異なっても脱炭末期に近づくにつれて温度差は減少する。したがって脱炭速度に溶鉄温度の違いによる差が現われるとすれば脱炭初期においてであるが、Fig. 4にみるように、次に示す流量、酸素分圧、ランス高さを変えて得られるほどの違いは認められない。すなわち溶鉄温度の影響は比較的小さい、と思われる。

(5) 流量、酸素分圧の影響

Fig. 5は流量を変えた時の脱炭速度のC濃度に対する変化を示す代表例である。 ($[\%C]/\text{min}$) 表示の脱炭速度は、臨界C濃度まで一定の場合もあるが、一般に脱炭初期は低く、C濃度の低下とともに漸次増加し、脱炭中期、又は末期になつて一定となる。一方 (gC/min) 表示の脱炭速度はC濃度の低下とともに減少傾向となる。なお図にみられる特異な変化は、主として正確な浴重量

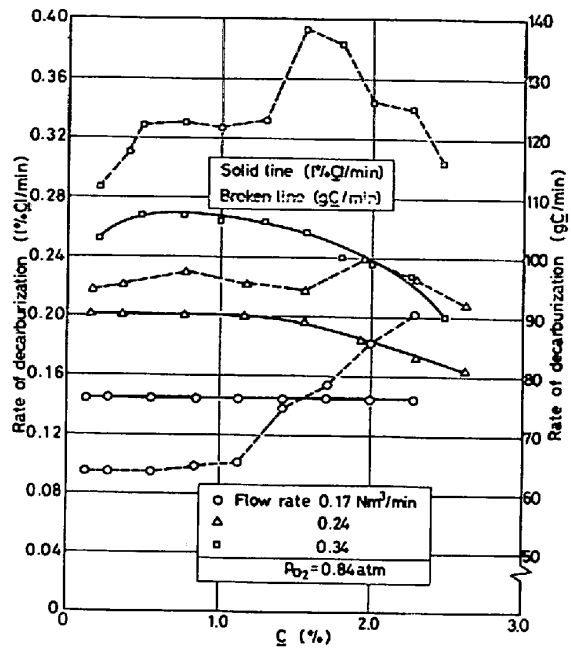


Fig. 5. Effect of flow rate on rate of decarburization.

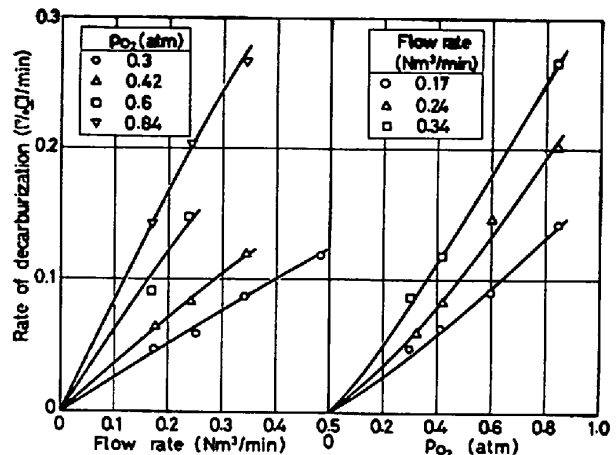


Fig. 6. Dependence of rate of decarburization at final stage on flow rate or partial pressure of oxygen.

の推定が困難なことによつていものと思われる。

Fig. 6は、脱炭末期の、脱炭速度 ($[\%C]/\text{min}$) が一定になる時期の値を流量、酸素分圧に対してプロットしたものである。この時期は草野¹⁹⁾が確認したポインティング期に相当し、いわゆる脱炭最盛期にあたる。図は、この時期の脱炭速度がガス側の条件に大きく依存しており、流量に対し1次以下、酸素分圧に対し1次以上の関係にあることを示している。

ここで、本来ならば (gC/min) 表示の脱炭速度で問題にすべきを ($[\%C]/\text{min}$) 表示の値によつていのは、Fig. 3にみられるように、浴表面レベルの測定間隔が粗く、その変化がなめらかでないこと、一部に測定値

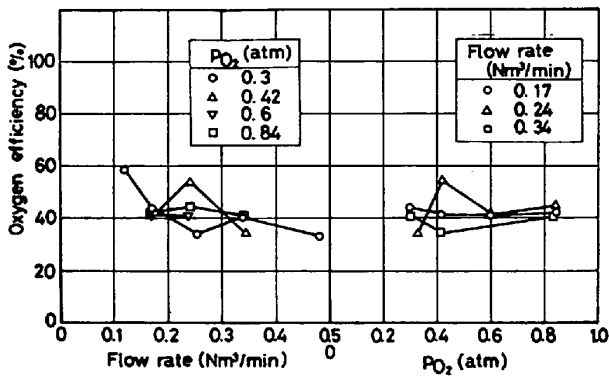


Fig. 7. Dependence of oxygen efficiency for decarburization at final stage on flow rate or partial pressure of oxygen.

がないこと、によつて十分正確な (gC/min) 表示の値を得ることができなかつたからである。しかし部分的に得られた (gC/min) 表示の脱炭速度も先と同様の関係を示しており、裏付けを持つことになる。なおこの関係はガス吹き付け開始時の脱炭速度についてもみられた。

Fig. 7 に脱炭末期の脱炭酸素効率の流量、酸素分圧依存性を示す。その水準は約 40% と、従来実験室規模で報告されている値 60~75%¹⁰⁾ に比べて低い。脱炭酸素効率は、流量を減らすか、又は酸素分圧をあげることにより改善される傾向にある。

(6) ランス高さの影響

次にランス高さを変えた場合について、Fig. 8 に脱炭速度の C 濃度に対する変化を、Fig. 9 に脱炭末期の脱炭速度および脱炭酸素効率のランス高さに対する依存性を示す。Fig. 8 から、脱炭速度 ([%C]/min) はやはり C 濃度に対し一定ではなく、脱炭末期にかけて大きく増加しているのがわかる。(gC/min) 表示の脱炭速度は増加することもあるがゆるやかに減少する。Fig. 9 の横軸数字は実ランス高さを示し、括弧内数字は初期ランス高さである。図からランス高さ 100 mm 位までは脱炭速度、脱炭酸素効率ともほぼ一定であるが、それ以下では急速に増加するのがわかる。

(7) 火点部温度測定

火点部測温のための二色高温計は、ガス吹き付け開始と同時に溶鉄温度よりも 50~600°C 高い温度を指示し、火点の存在を証明した。Fig. 10 は経時変化の代表例である。指示値は不規則に変動するが、脱炭反応の進行とともに火点部温度は低下傾向にある。さらに臨界 C 濃度付近からは急激に低下し、不規則な変動も小さくなる。その後一定になるが、酸化鉄がスラグとして滞留した時期と一致している。この不規則変動について正確なことはわからないが、スピットによる輝線と対応があるも

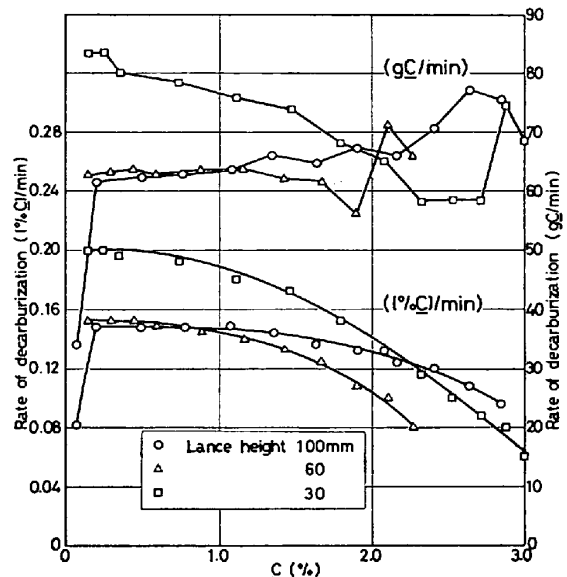


Fig. 8. Effect of lance height on rate of decarburization.

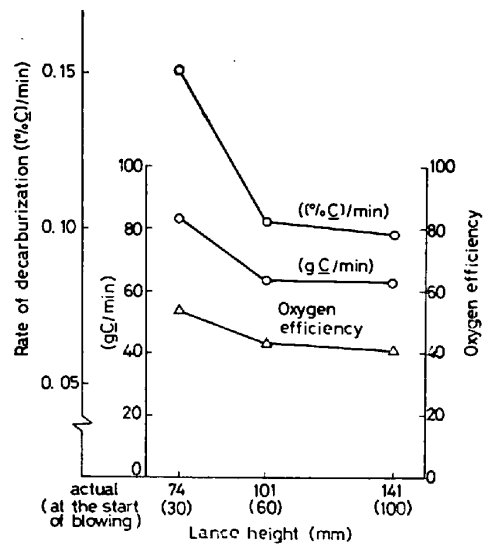


Fig. 9. Dependence of rate of decarburization or oxygen efficiency for decarburization at final stage on lance height.

のと思われる*。

Fig. 11 は、ガス吹き付け開始直後の温度をとつて酸素分圧依存性をみたものであるが、強い正の相関があり、酸素分圧の増加とともに火点部における反応が促進されたことを示している。なお溶鉄初期温度による違いは余りないが、ランス高さを下げると火点部温度は上がることがわかつた。

(8) O 濃度の直接測定

Fig. 12 に O 濃度の直接測定結果を示す。図には 1700

* 二色高温計による測定値には気相側の影響も含まれていると思われるが、後に示す Fig. 15 にみられるように、ランス中心軸周辺には比較的 CO₂ は存在せず、炎はつば壁面へおしやられていること、又数学モデルに基づいて計算したガス相温度は脱炭反応の進行とともに昇温傾向にあること、などの理由によつて、溶鉄側の状況を強く反映していると思われる。

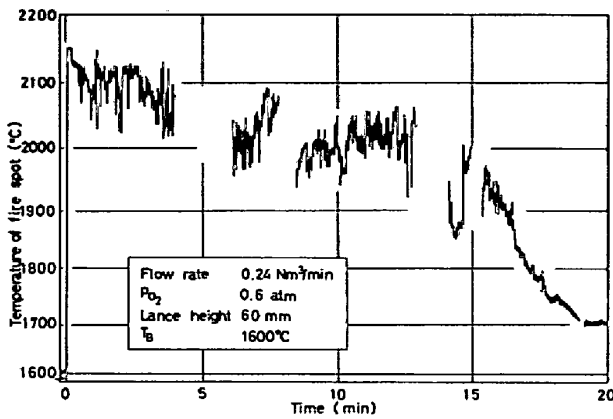


Fig. 10. Change of temperature of fire spot with time.

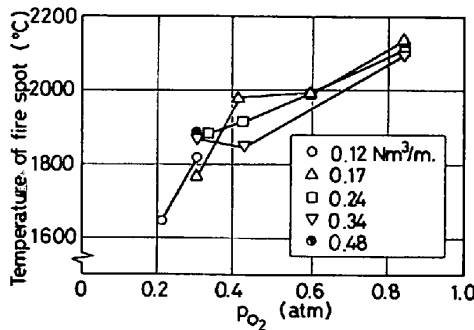


Fig. 11. Dependence of temperature of fire spot at the start of blowing on partial pressure of oxygen.

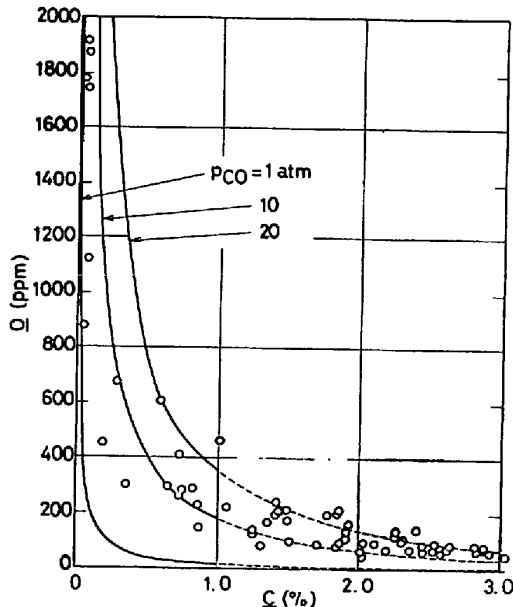


Fig. 12. Relation between carbon and oxygen in liquid iron. Solid lines indicate the \underline{C} - \underline{O} equilibrium curve at 1700°C.

°Cにおいて平衡 p_{CO} 圧が 1, 10, 20atm の場合の \underline{C} - \underline{O} 平衡濃度曲線も書きこまれている。 \underline{C} (%) > 1.0 の部分は外挿である。 \underline{O} 濃度は $p_{CO}=1\text{atm}$ の平衡値より大

きく、いかにえれば平衡 p_{CO} 圧が 1 atm 以上、すなわち 10~25 atm にもなり、浴内反応の可能性を示唆している。

(9) ガス側からの脱炭反応過程の推定

赤外線分析計による排ガス中の CO, CO_2 濃度の測定値から以下に示す解析によつて脱炭反応過程を推測することができる。

すなわち, u, v を吹き付けガス中の O_2, N_2 の, 又 $x(\theta), y(\theta), z(\theta)$ を排ガス中の CO, CO_2, O_2 の, さらに $N(\theta)$ を N_2 を加えた全排ガスの, モル流量 (mol/min) とすると, (2)~(5) 式の関係が成り立つ。

$$x(\theta) = p_{CO}(\theta) \cdot N(\theta) \dots\dots\dots (2)$$

$$y(\theta) = p_{CO_2}(\theta) \cdot N(\theta) \dots\dots\dots (3)$$

$$z(\theta) = \{1 - p_{CO}(\theta) - p_{CO_2}(\theta)\} \cdot N(\theta) - v \dots\dots (4)$$

$$x(\theta)/2 + y(\theta) + z(\theta) = u \dots\dots\dots (5)$$

ここで $p_{CO}(\theta), p_{CO_2}(\theta)$ は排ガス中の CO, CO_2 分圧 (atm) である。(2)~(4) 式を (5) 式に代入すると (6) 式を得る。

$$N(\theta) = 2(u+v) / \{2 - p_{CO}(\theta)\} \dots\dots\dots (6)$$

したがつて脱炭速度 $R(\theta)$ (gC/min) は (7) 式で表わされる。

$$R(\theta) = N(\theta) \cdot \{p_{CO}(\theta) + p_{CO_2}(\theta)\} \cdot 12 \dots\dots\dots (7)$$

\underline{C} 濃度 (%) は (8) 式より求められる。

$$C(\theta+1) = 100 \cdot \{W(\theta) \cdot C(\theta) / 100 - T \cdot R(\theta)\} / W(\theta+1) \dots\dots\dots (8)$$

$W(\theta), T$ はそれぞれ浴重量および測定値の読み取り間隔 (0.1 min) である。脱炭速度 $-dC(\theta)/dt$ ([%C]/min) は (9) 式になる。

$$-dC(\theta)/dt = \{C(\theta) - C(\theta+1)\} / T \dots\dots\dots (9)$$

さて以上の解析で、飛散溶鉄の酸化反応については、それに使用された酸素が量的に不明であるので考慮されておらず、(5) 式の u , したがつて (6) 式の $N(\theta)$ を過大評価していることになり、 \underline{C} 濃度の計算値は負領域にまで達する。そこで (7) 式に補正係数 α を掛けて、脱炭曲線が実測値と合うように修正した。このように取り扱つても脱炭速度の増減パターンへの影響は余りないと考えられる。 α の値はヒートにより異なるが、だいたい 0.6~0.8 であつた。

Fig. 13 は脱炭速度の計算例である。溶鉄側から得られた結果と基本的に矛盾はないが、その変化は複雑で、基本変動と微小変動からなり、微小変動は脱炭中期から末期にかけて激しくなる。これは、溶鉄表面で脱炭反応が定常的に進行している状態とは異なる。

3.2 静止浴での脱炭反応

Fig. 14 は静止浴での実験結果であり、同一条件での

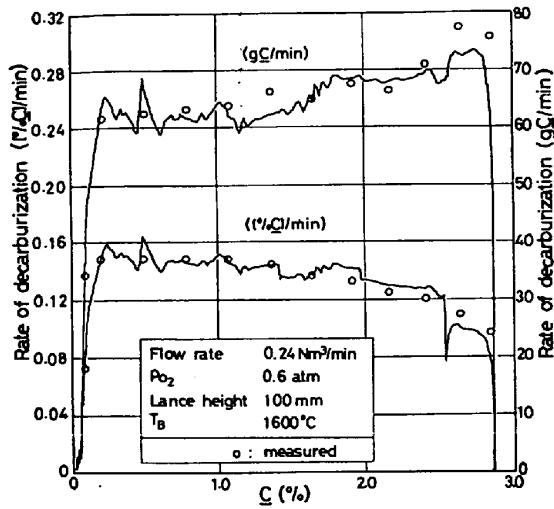


Fig. 13. Calculated results of rate of decarburization based on exhaust gas analysis.

高周波溶解炉による結果も点線で示されている。図からわかるように、静止浴でのC濃度の低下はなだらかでない。これは、浴の混合攪拌が不完全なために濃度の不均一が生じていることもあるが、C濃度が図にみられるように異常な高値を示した直後爆発的に脱炭反応が起こり、排ガス中のCO濃度が増加することからみて、脱炭反応の遅滞と促進が起きていると考えられる。実験終了後の溶鉄残留量は約25 kgであり、爆発的反応で半分近い量の溶鉄が吹きあげられたことになる。

脱炭速度の変化を攪拌浴の場合と比較すると、脱炭初期はほぼ同じであるが、脱炭反応の進行に伴い、遅くなっていくのがわかる。両者で溶鉄表面レベルの低下が異なり、正確なことはいえないが、反応面が漸次浴内へ移行するにつれて反応面への酸素および炭素の移動が攪拌浴に比べ遅れがちとなり、差を生じるようになったものと考えられる。

3.3 気相ガス濃度分布

Fig. 15 は黒鉛ブロックに O₂-N₂ 混合ガスを吹き付けて気相ガス濃度分布を調べた代表例である。中心軸をはさんで左側が O₂、右側が CO₂ 濃度分布である。CO ガスはブロック周辺部に限って数%計測されることもあった。図にはブロック表面の形状変化も示してある。

Fig. 15 から、中心軸上ではノズル出口 O₂ 濃度が保たれており、CO₂ ではなく O₂ としてブロック表面に到達していることがわかる。その後ガスは表面に沿って壁面ジェット状に流れ、ランス直下を離れるにつれて、O₂ 濃度は急激に低下し、CO₂ 濃度は増加する。ブロック表面の形状変化から、炭素燃焼速度はランス直下と周辺部でかなりの差があり、ジェット衝突部できわめて大きいのがわかる。

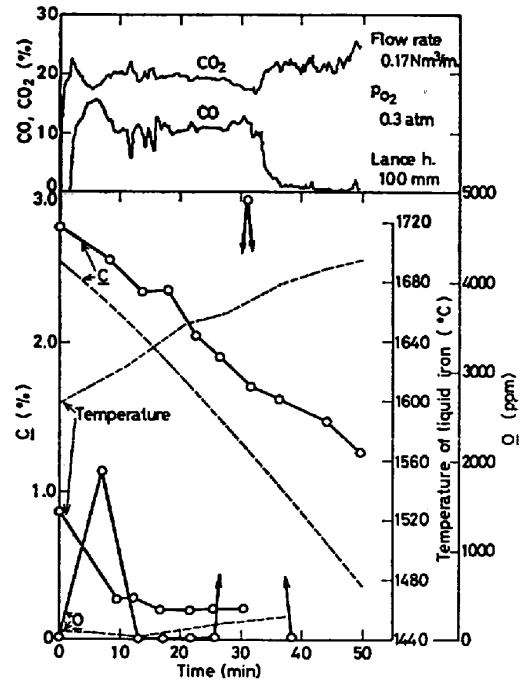


Fig. 14. Change of carbon and oxygen contents, temperature of liquid iron, and exhaust gas composition with time in case of stationary bath. Broken lines indicate the results in case of moving bath under the same blowing conditions.

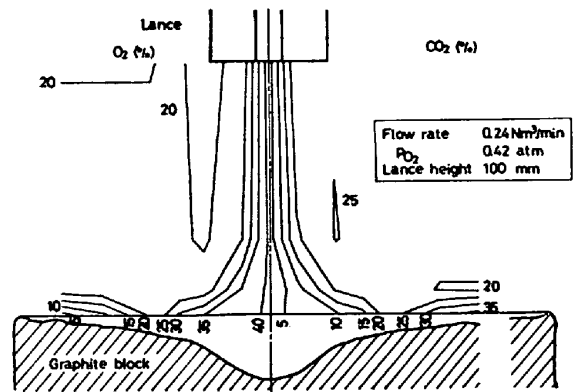


Fig. 15. Distribution of O₂ and CO₂ concentrations in gas zone and profile of graphite block.

以上の類推として、溶鉄表面に O₂-N₂ 混合ガスを吹き付けた場合も、酸化に与るのは O₂ であると考えられる。

4. 考 察

4.1 溶鉄の飛散について

攪拌浴では最大2割の、静止浴ではそれ以上の溶鉄飛散がみられ、付着凝固せず再び浴にもどつた分を考えれば、かなりの量の溶鉄が飛散すると思われる。この飛散の原因としては、スピittingやボイリングなどの反応要因とともにジェットによる流体力学的要因が考えら

れる。すなわち一般にガスジェットを液体に吹き付けた時、凹み深さがある臨界値をこえると液滴飛散の起きることが知られている²⁸⁾²⁹⁾。そこで以下に述べる計算法で凹み深さを求めてみた。

断面積一定のノズル内を O_2-N_2 混合ガスが通過するとき、ガスを理想気体とみなし、断熱流れとすれば、状態方程式、ベルヌーイの式、等エントロピー関係式、連続の式を立てることによつて、次のようにノズル出口条件を求めることができる。

$$\rho_1 = (g_c \cdot P_0 / R_2 T_0) \cdot (P_1 / P_0)^{1/\gamma} \quad (10)$$

$$T_1 = T_0 \cdot (P_1 / P_0)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (11)$$

$$U_1 = [2\gamma / (\gamma-1) \cdot R_2 T_0 \{1 - (P_1 / P_0)^{(\gamma-1)/\gamma}\}]^{1/2} \quad (12)$$

$$G_1 = g_c \cdot P_0 [2\gamma / (\gamma-1) \cdot (1/R_2 T_0) \{(P_1 / P_0)^{2/\gamma} - (P_1 / P_0)^{(\gamma+1)/\gamma}\}]^{1/2} \cdot A \quad (13)$$

$$\text{ただし, } R_2 = R_0 / \{M_{O_2} \cdot x + M_{N_2} \cdot (1-x)\} \quad (14)$$

ここで P, ρ, T, U, G は、混合ガスの圧力 (kg/cm²)、密度 (g/cm³)、温度 (K)、速度 (cm/sec)、質量流量 (g/sec) であり、添字 0 と 1 でタンク内、ノズル出口を区別する。又 R_0, R_2 は気体定数 (8.314 × 10⁷ erg/mol·K), (erg/g·K) であり、 A はノズル断面積 (cm²)、 M は分子量 (g/mol)、 x は酸素のモル分率 (-)、 g_c は重力換算係数 (980.7 × 10³ g·cm/kg·sec²)、 γ は比熱比 (1.4) である。

次に、DAVENPORT ら³⁰⁾によれば、自由ジェットの発達領域において、ノズル出口から距離 X (cm) におけるジェット内の速度 U (cm/sec) の半径方向 Y (cm) 分布は、

$$U/U_m = \exp[-2K^2(Y/X)^2] \quad (15)$$

ジェット中心軸上の速度 U_m (cm/sec) については、

$$U_m/U_1 = K \cdot (d/X) \quad (16)$$

の関係が成り立つ。ここで d はノズル径 (cm)、 K は定数であり、黒鉛ブロック吹き付け実験から 6.3 と求められた*。

さて、凹み凹点でジェットの動圧が溶鉄の静水圧と高周波誘導による電磁力 P_S (kg/cm²) の和に等しいとすれば、(17)式が成り立つ。 h は凹み深さ (cm) である。

$$(1/2)\alpha \cdot \rho_1 \cdot U_m^2 = g \cdot \rho_{Fe} \cdot h + g_c \cdot P_S \quad (17)$$

$$\text{ただし, } P_S = 31.6(\mu_r/\rho \cdot f)^{1/2} \cdot (W_P/A_F) \quad (18)^{31)}$$

ここで ρ_{Fe} は溶鉄密度 (g/cm³)、 μ_r, ρ, f, W_P はそれぞれ比透磁率 (1.0)、比抵抗 (1.5 × 10⁻⁴Ω·cm)、周波数 (1/sec)、加熱電力 (kW) であり、 A_F は溶鉄浴側面積 (cm²)、 g は重力加速度 (980.7 cm/sec²) である。 α

* 遷移領域から発達領域へ移る臨界距離 X_c (cm) は、(16)式において $U_m = U_1$ とおくと $X_c = K \cdot d$ が得られ、6.3cm 程度の値であることがわかる。

は凹み形成に関するエネルギー損失度である。(16)式の X を $(L+h)$ とおいて(17)式の U_m に代入すると、 h に関する三次方程式 (19) が得られる。 L はランス高さ (cm) である。

$$g \cdot \rho_{Fe} \cdot h(h+L)^2 + g_c \cdot P_S(h+L)^2 - (1/2)\alpha \cdot \rho_1 \cdot K^2 U_1^2 d^2 = 0 \quad (19)$$

今 $\alpha=1.0$ として(19)式に基づいて h を求めると、吹き付け開始時でも凹みはほとんどの場合形成されず、ただ流量を 0.48 Nm³/min と最大にしたとき 0.66 cm、ランス高さを 60, 30 mm にしたとき、それぞれ 0.12, 1.88 cm となる。(18)式の P_S は過大に評価されている可能性もあり、仮に $P_S=0$ とすると、流量最大時で 2.43 cm となる。これは柘井ら²⁹⁾の与えた粒滴発生条件式 (20)をようやく満たす値である。

$$Q/d \cdot (h+L) = 0.00141 \cdot \sigma^{0.432} \quad (20)$$

ここで Q は流量 (Nm³/min)、 σ は溶鉄の表面張力 (1500 dyn/cm) である。

以上より、溶鉄飛散は主としてスピittingやボイリングなどの反応要因によつて生じていると思われる。

4.2 脱炭反応機構について

脱炭反応機構について次のように考える。

(i) 本実験のような高酸素負荷密度状態では、見かけ上スピitting期から始まる。すなわちガス吹き付けと同時に反応面は溶鉄表面から浴内部へ移行し、火点近傍浴内での脱炭反応によつて生じたCO気泡の破裂によつて多量のスピットが形成される。

(ii) C 濃度の低下に伴う炭素の移動速度の減少によつて、反応面は漸次的に浴深部に移行し、1% C 前後からボイリングを引き起こす。

(iii) 浴内反応の可能性については C 濃度の直接測定結果からも支持される。すなわち C 濃度は一定でなく、一般に徐々に増加していき、0.5~1.0% C 付近から急増する。時に急増する前にいつたん減少することもあり、これは、測定間隔が粗くて正確なことはいえないが、ボイリングによる一時的低下と考えられる。又 C 、 C 濃度に平衡する p_{CO} 圧は 10~25 atm にも達する。

(iv) 反応面が浴内へ移行するに伴い、脱炭速度は酸素の気相内移動速度だけでなく、表面反応から浴内反応への移行に伴う反応面の拡大および浴内での酸素、炭素の移動速度によつても規定されるが、浴の混合攪拌が適当にある場合、脱炭速度は酸素の気相内移動速度に強く依存し、酸素分圧に対し1次以上、流量に対し1次以下の関係となる。これはランス高さを下げると脱炭速度および脱炭酸素効率が改善されることから肯定される。

(v) ジェット衝突部には浴本体に比して著しく高温

の火点が形成されるが、この高温は主として溶鉄表面での過剰の酸素による鉄の酸化熱に由来すると思われる。

火点温度は酸素分圧と正の相関を示す。

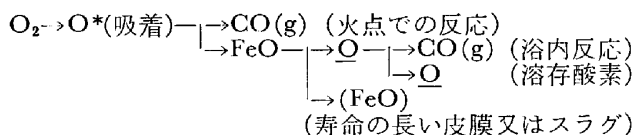
(vi) したがって酸化皮膜は早期から形成されるが、その存在が顕著になるか否かは酸化物の生成速度と消滅速度との相対的關係によつて決まる。その消滅速度は C 濃度と浴の混合攪拌状態に強く依存している。

(vii) 脱炭速度の溶鉄初期温度依存性は、流量、酸素分圧依存性より十分小さく、一応化学反応抵抗を考慮しなくてよいと思われる。

(viii) 排ガス中の遊離 O_2 は零に近く、又 CO , CO_2 濃度は基本変動と微小変動からなる複雑な変化を示し、従来の実験室規模でのガス側物質移動律速と結論できるような脱炭反応の定常的進行は考えられず、先の推論を肯定している。

(ix) 一般に (gC/min) 表示の脱炭速度、脱炭酸素効率とは時間とともに低下の傾向にあるが、これは、火点温度の低下からみても、溶鉄飛散によつてランス高さが増加し、気相内移動抵抗が増えたことによると考えられる。

以上の総括をふまえて、高酸素負荷密度状態での酸素の挙動を次のように考える。



なお浴内反応については、 $FeO \rightarrow CO(g)$ のように考えることもできる。

5. 結 言

約 50 kg の溶融 Fe-C 合金に実転炉の酸素負荷密度に近い状態で O_2-N_2 混合ガスを吹き付け、各種測定を行った。又同一規模での静止浴による実験、さらに黒鉛ブロック吹き付け実験を行い、混合攪拌の影響や気相内ガス濃度分布を調べた。そして、高酸素負荷密度状態における酸素の挙動についての定性モデルを提出するとともに、以下の知見を得た。

(i) 脱炭酸素効率は 40~50% と概して低かつた。

(ii) 最盛期における脱炭速度は酸素分圧に対して 1 次以上、流量に対して 1 次以下の依存性を示す。

(iii) 脱炭速度の溶鉄初期温度依存性は小さい。

(iv) 高酸素負荷密度のもとでは初期から火点近傍で多量のスピットが発生し、1% C 前後からはポイリングが起こつて、反応面の浴内部への漸次的移行が起きる。

(v) 火点が形成されるが、その温度は酸素分圧に依存する。

(vi) 排ガス中の CO , CO_2 濃度の変化は複雑であるが、溶鉄側から得られる事柄と基本的に矛盾はない。

文 献

- 1) 藤井: 鉄と鋼, 45(1959)11, p. 1248, 46(1960)1, p. 12
- 2) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50(1964) 6, p. 873
- 3) L. A. BAKER, N. A. WARNER, and A. E. JENKINS: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964)6, p. 1228, 239 (1967) 6, p. 857
- 4) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1828
- 5) 坂上: 鉄と鋼, 52 (1966) 12, p. 1738
- 6) 的場, 不破: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 766
- 7) 伊藤, 佐野, 有野: 鉄と鋼, 55 (1969) 1, p. 13
- 8) R. S. KAPLAN and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 10, p. 2195
- 9) 後藤, 雀部, 川上, 染野, 松下: 鉄と鋼, 55 (1969) 12, p. 1007
- 10) 野村, 森: 鉄と鋼, 57 (1971) 9, p. 1468
- 11) 小坂, 菱輪: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1735
- 12) J. P. MORRIS, J. P. RIOTT, and E. G. ILLIG: J. Metals, 18 (1966) 7, p. 803
- 13) D. N. GHOSH: Ironmaking and Steelmaking, 2 (1975) 1, p. 36
- 14) 藤井, 浦: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p. 1372
- 15) 片瀬, 郡司: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S 327
- 16) A. A. TRAVIN, M. G. KRASHENINNIKOV, and S. I. FILIPPOV: Steel in USSR, 1 (1971) 3, p. 189
- 17) P. A. DISTIN, G. D. HALLET, and F. D. RICHARDSON: JISI, 206 (1968) 8, p. 821
- 18) A. F. ELLIS and J. GLOVER: JISI, 209 (1971) 8, p. 593
- 19) 草野: 東京大学工学部金属工学科卒論, 昭和45年
- 20) 藤井, 荒木, 丸川: 鉄と鋼, 53(1967) 8, p. 973
- 21) 後藤, 染野: 学振製鋼第 19 委員会, 9314(1971)
- 22) 後藤: 学振製鋼第 19 委員会, 9333(1971)
- 23) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II, (1963), p. 566, p. 618 [Addison-Wesley]
- 24) 不破, 菅原, 長谷川: 学振製鋼第 19 委員会, 9415(1972)
- 25) 中西, 大井, 住田, 鈴木: 鉄と鋼, 59(1973)12, p. 1523
- 26) 長, 清水, 井上: 鉄と鋼, 59(1973) 14, p. 1914
- 27) 片瀬, 郡司, 青木: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 764
- 28) A. CHATTERJEE and A. V. BRADSHAW: JISI, 210 (1972) 3, p. 179
- 29) F.-R. BLOCK, A. MASUI, and G. STOLZENBERG: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 5, p. 357
- 30) W. G. DAVENPORT, D. H. WAKELIN, and A. V. BRADSHAW: Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy, ed. by A. W. D. Hills, (1967), p. 207 [Inst. Min. Met.]
- 31) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 11, p. 729