

## 論文

## アルゴン同時吹込み・吹付けによる溶鉄の脱窒速度

高橋 正光\*・大熊 宏\*<sup>2</sup>・佐野 正道\*<sup>3</sup>  
森 一美\*<sup>3</sup>・平沢 政広\*<sup>4</sup>

## Rate of Nitrogen Desorption from Molten Iron by Argon Injection Together with Blowing onto the Melt

Masamitsu TAKAHASHI, Hiroshi OOKUMA, Masamichi SANŌ,  
Kazumi MORI and Masahiro HIRASAWA

## Synopsis:

A study was made on the rate of nitrogen desorption from molten iron by argon gas injection together with blowing onto the melt. The immersion depth of the nozzle was 4.6~5.2 cm. The injected gas flow rate was 53~94 Ncm<sup>3</sup>/min. The oxygen contents in the melt were varied from 0.007 to 0.040%. During the experiment, the bubble formation time was measured by using a pressure pulse technique.

The observed rates are compared with the equivalents calculated from a mixed control model. From the comparison between calculation and experiment, the effective free surface area of the melt is obtained. Under the present experimental conditions the effective free surface area of the melt is independent of injected gas flow rate and oxygen contents. It is about 2.1 times as large as the cross sectional area of the crucible. Since the ratio of the area of the gas-metal interface to the volume of the metal was very large in the present experiment, the nitrogen concentration in the melt decreased very fast to less than 0.001%. Nitrogen desorption from molten iron can be explained by the mixed control model over a very wide range of nitrogen concentration.

## 1. 緒 言

吹込み精錬プロセスにおけるガス-メタル間反応は浴中の上昇気泡界面の他に浴表面を通して行われる。一般に、浴中に吹き込まれた気泡が界面を通過する際に浴表面における反応界面積を増大させ<sup>†</sup>、物質移動を促進するため、ガス-メタル間反応に対する浴表面の寄与は大きいと考えられる。しかし、従来気泡界面と浴表面を通しての反応を定量的に分離することが困難であったため、ガス吹込みによるガス-メタル間反応に対する浴自由表面を通しての反応の寄与はまったく検討されていない。

著者らは吹込みガスと溶融金属間の反応に関する一連の研究を積み重ね、ノズルからの気泡生成の定量的な取

り扱い<sup>1)</sup>、自由表面を通しての反応の影響が無視できる条件における気泡界面を通しての反応の評価を行ってきた<sup>2)~4)</sup>。前前報<sup>3)</sup>および前報<sup>4)</sup>では、気泡界面を通しての溶鉄-窒素間反応の速度論的研究を行い、溶鉄の吸窒、脱窒が共に物質移動と化学反応の混合律速であることを明らかにした。また、化学反応速度定数を決定し、気泡界面を通しての溶鉄-窒素間反応を定量的に解明した。

本研究では溶鉄の脱窒を促進させる目的で、浸漬ノズルからアルゴンガスを吹き込むと同時にランスから浴表面にアルゴンガスを吹き付け、極低窒素濃度までの脱窒実験を行った。これまでの研究<sup>4)</sup>にもとづいて気泡界面を通しての脱窒を評価し、反応モデルによる脱窒速度の計算値と実験値を比較することにより、自由表面を通しての反応の寄与を定量的に調べるとともに、極低窒素濃度を含む広範囲の窒素濃度における溶鉄の脱窒挙動を検討する。

† 気泡は浴表面に到達後すぐには崩壊せず、ある時間表面にとどまり、その後崩壊して表面を波立たせたり、メタル滴を生成し、反応界面積を増大させる。これらの反応界面積を個別に評価できないため、ここではその総面積を有効自由表面積とよぶことにする。

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 1 月 27 日受付 (Received Jan. 27, 1986)

\* 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University)

\*<sup>2</sup> 名古屋大学工学部 (現:(株)メイテック) (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now MEITEC, Corp.)

\*<sup>3</sup> 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

\*<sup>4</sup> 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

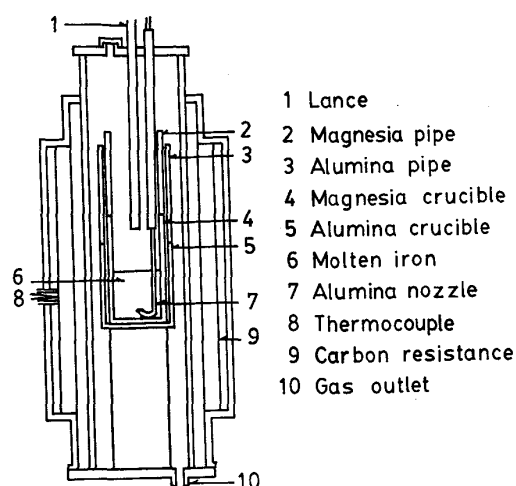


Fig. 1. Experimental apparatus.

## 2. 実験

実験装置を Fig. 1 に示す。溶解炉としてタンマン炉を用いた。使用したるつぼはマグネシア製で、内径 38 mm、高さ 100 mm である。ノズルはアルミナ製で、内径 1 mm、外径 3 mm である。これらは前報<sup>4)</sup>の脱窒実験と同様である。相違点は浴表面にマグネシアリングを浮かべていないこと、およびランスからアルゴンガスを吹き付けることの2点である。

実験では、電解鉄をアルゴン雰囲気下で加熱溶解後、ノズルをるつぼ底部まで浸漬した。実験温度の 1580°C において窒素分圧  $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$  における溶鉄中飽和濃度まで窒素を吹き込み、吸収させた。雰囲気置換するため 5~10 min アルゴンガスを吹き付け、その後アルゴンガス吹込みを開始し、約 20 s 後に試料を吸い上げ採取し、このときを時間  $t=0$  として脱窒実験を開始した。窒素濃度の経時変化は適当な時間間隔で約 5 g ずつ採取した試料の化学分析より決定した。実験中、気泡生成頻度を気泡生成に伴う配管内の圧力変化より測定し、理論解析の際必要とする気泡生成時間および生成時、上昇時の溶鉄-気泡界面積を求めるのに使用した<sup>3)</sup>。

実験条件としては溶鉄質量は 370~410 g、浴深さからるつぼ底部とノズル先端間の距離 5 mm を引いたガス吹込み深さは 4.6~5.2 cm である。吹込みガス流量は 53~94 Ncm<sup>3</sup>/min、溶鉄中の酸素濃度 [%O] は 0.007~0.040 の間で変化させた。酸素濃度の調節は、Ar-H<sub>2</sub> 混合ガス吹付けにより脱酸した後、所定量の FeO を添加して行つた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 予備実験

本実験では、浴自由表面を通しての脱窒反応における

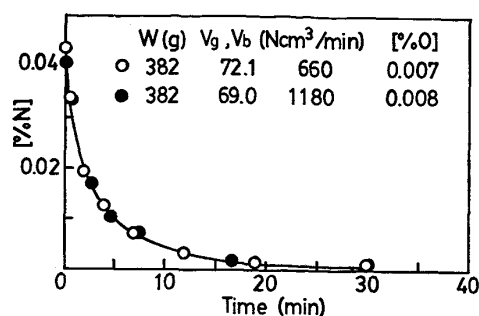


Fig. 2. Effect of flow rate of gas blown onto surface on nitrogen desorption.

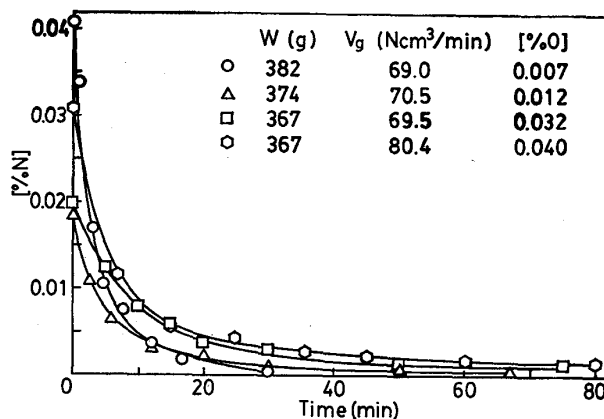


Fig. 3. Change of nitrogen concentration with time.

気相側の拡散抵抗が無視できる実験条件を得るため、溶鉄中窒素濃度の経時変化におよぼす吹付けアルゴンガス流量の影響を調べた。吹込みガス流量  $V_g$ 、および酸素濃度 [%O] をほぼ一定とし、吹付け流量  $V_b$  を 660, 1180 Ncm<sup>3</sup>/min と二通りに変化させた場合の経時変化を Fig. 2 に示す。図より明らかなように、ガス流量を変化させても窒素濃度の経時変化にはほとんど差が見られない。このように 660 Ncm<sup>3</sup>/min においても気相側拡散抵抗が無視できるのは吹込みガスによつて浴自由表面が乱れ、気相側物質移動係数が大きくなつてによる。なお、以後の実験においてはランスからの吹付けアルゴンガス流量は 1100 Ncm<sup>3</sup>/min 一定とした。

### 3.2 溶鉄中窒素濃度の経時変化

Fig. 3 に本実験で得られた溶鉄中窒素濃度の経時変化の代表例を示す。図よりアルゴンガスの同時吹込み・吹付けを行つた場合脱窒速度が非常に大きいことがわかる。たとえば酸素濃度 [%O] = 0.007, 0.012 の場合には本実験条件においては、27~40 min で窒素濃度が [%N] < 0.001 まで減少している。Fig. 4 に本実験の経時変化を平界面のみを通しての脱窒および気泡界面のみを通しての脱窒における経時変化と比較して示す。図中、○は本実験で得られた経時変化であり、また●で示された経時変化は、鈴木ら<sup>5)</sup>が高周波誘導溶解炉を用い浴表面

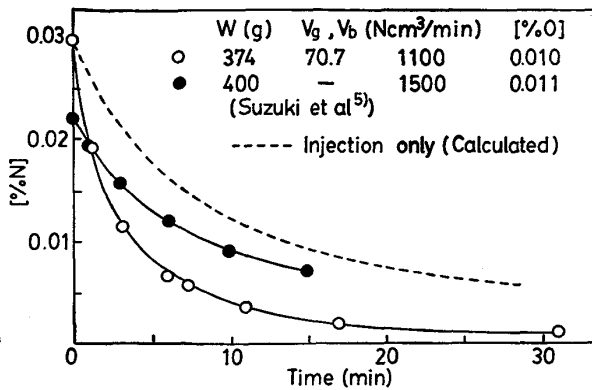


Fig. 4. Comparison of changes of nitrogen concentration with time by Ar injection together with blowing, Ar blowing and Ar injection.

へのアルゴンガス吹付けによつて得たもので、実験条件はアルゴン吹込み以外は本実験とほぼ同じで、マグネシアのつぼの内径は 40 mm、溶解した電解鉄の初期質量は 400 g、吹付け流量は 1500 Ncm<sup>3</sup>/min である。鈴木らの実験結果では窒素濃度が [%N]=0.022 から [%N]=0.007 に減少するのに約 15 min を要しているのに対し、本実験結果は約 5 min であり、時間が約 1/3 に短縮されていることがわかる。また、図中の破線は前報において確立された気泡界面を通しての脱窒の反応モデルを用いて、○と同じ溶鉄質量、吹込みガス流量、酸素濃度、初期窒素濃度を用いて計算した経時変化である。破線の経時変化は窒素濃度 [%N]=0.005 までの脱窒に約 30 min を要しているのに対し、本実験結果は約 8 min であり、この場合も時間は 1/3 以下に短縮されている。

以上のことから、アルゴンガスの同時吹込み・吹付けによる気泡界面、浴自由表面の両界面を通しての脱窒ではその速度が非常に大きく、短時間で極低窒素濃度までの脱窒が行えること、また自由表面を通しての脱窒の寄与が大きいことがわかる。そこで、反応モデルによる計算結果と実験結果との比較を行い、有効自由表面積を定量的に評価し、有効自由表面積とつぼ断面積の比βを求め、みかけ上有効自由表面積がどの程度大きくなっているかを検討する。

### 3.3 反応モデル

アルゴンガス同時吹込み・吹付けを行つた本脱窒実験では、気泡界面を通しての脱窒と浴自由表面を通しての脱窒が同時進行している。したがつて、それぞれの界面について反応モデルを作成し、気泡界面を通しての脱窒反応モデルから計算した脱窒量  $n_{N_2,b}$  (mol) と浴自由表面を通しての脱窒反応モデルから計算した脱窒量  $n_{N_2,s}$  (mol) を加えて全脱窒量とし、溶鉄中窒素濃度の経時変

化を求める。

#### 3.3.1 気泡界面を通しての脱窒反応

著者らは前報<sup>4)</sup>において脱窒反応が混合律速であること、また気泡界面を通しての脱窒反応が、気泡生成時、上昇時を考慮した液側拡散-界面化学反応-気相側拡散の混合律速にもとづく反応モデルによつてよく説明できることを明らかにした。したがつて気泡界面を通しての脱窒に対しては、前報の反応モデルを適用する。気泡生成時、上昇時に、1個の気泡界面を通して脱窒される窒素のモル数  $n_{N_2,b}$  (mol) は (1), (2) 式により計算される。

気泡生成時

$$n_{N_2,b} = \frac{\rho_L (D_L/\pi)^{1/2}}{100M_{N_2}} \int_0^{t_f} \int_0^{A(t_1)} ([\%N] - [\%N]_{i,b}) \frac{dA(t')}{(t_1 - t')^{1/2}} dt_1 \quad \dots\dots\dots (1)$$

気泡上昇時

$$\frac{dn_{N_2,b}}{dx} = \frac{2(D_L \cdot \pi)^{1/2}}{(0.5 \text{ g})^{1/4}} \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} d_B^{5/4} ([\%N] - [\%N]_{i,b}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$n_{N_2,b}$ : 1個の気泡界面を通して脱窒される窒素のモル数 (mol)

$\rho_L$ : 溶鉄密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$D_L$ : 溶鉄中の窒素の拡散係数 (=0.9 × 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/s)

$M_{N_2}$ : 窒素の分子量 (g/mol)

[%N]: 溶鉄中の窒素濃度 (mass%)

[%N]<sub>i,b</sub>: 気泡界面における窒素濃度 (mass%)

$t_f$ : 気泡生成時間 (s)<sup>†2</sup>

$dA(t')$ : 時間  $t'$  において形成される気泡界面積 (cm<sup>2</sup>) (球形を仮定)

$d_B$ : 気泡径 (cm)

$x$ : ノズル先端からの気泡上昇距離 (cm)

$g$ : 重力加速度 (cm/s<sup>2</sup>)

ここで、[%N]<sub>i,b</sub> は次式で与えられる。

$$[\%N]_{i,b} = \{-\alpha_b + \sqrt{\alpha_b^2 + 4(\alpha_b[\%N] + P_{N_2,b}K^2)}\} / 2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、

$$\alpha_b = \frac{2}{k_c} \sqrt{\frac{D_L}{\pi}} \sqrt{\frac{g}{2d_B}} + \sqrt{\frac{D_L}{D_G} \cdot \frac{\rho_L RT}{100M_{N_2}} K^2}$$

$P_{N_2,b}$ : 気泡中の窒素分圧 (atm)

$K$ : 平衡定数 (mass%/atm<sup>1/2</sup>)

$k_c$ : 化学反応速度定数 (cm/%·s)

$D_G$ : 気相中の窒素の拡散係数 (=4.8 cm<sup>2</sup>/s)

<sup>†2</sup> 気泡生成時間  $t_f$  は実測した気泡生成頻度の逆数として求め、その値は本実験条件においては 0.06~0.08 s であつた。

$R$  : 気体定数 ( $\text{atm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$ )

$T$  : 溶鉄温度 ( $\text{K}$ )

### 3.3.2 浴自由表面を通しての脱窒反応

自由表面を通しての脱窒については、気相側拡散抵抗が無視できる条件で実験を行っているので、液側拡散-界面化学反応の混合律速にもとづき反応モデルを作成する。その場合、浴自由表面を通しての脱窒速度は次式で表される。

$$\frac{dn_{N_2,s}}{dt} = k_L \cdot A_s \cdot \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} ([\%N] - [\%N]_{i,s}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$= k_c \cdot A_s \cdot \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} ([\%N]_{i,s}^2 - K^2 P_{N_2}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$n_{N_2,s}$  : 浴自由表面を通して脱窒される窒素のモル数 (mol)

$A_s$  : 有効自由表面積 ( $\text{cm}^2$ )

$[\%N]_{i,s}$  : 浴自由表面における窒素濃度 (mass%)

$k_L$  : 液側物質移動係数 ( $\text{cm/s}$ )

$P_{N_2}$  : 気相中の窒素分圧 ( $=0 \text{ atm}$ )

$t$  : 時間 (s)

$P_{N_2}=0$  の場合、(4)、(5) 式から浴自由表面における窒素濃度  $[\%N]_{i,s}$  が次のように得られる。

$$[\%N]_{i,s} = \{-\alpha_s + \sqrt{\alpha_s^2 + 4\alpha_s[\%N]}\} / 2 \quad \dots\dots (6)$$

ただし、 $\alpha_s = k_L/k_c$

(6) 式で表される界面窒素濃度を用いて、微小時間  $dt$  における浴自由表面を通しての脱窒量  $dn_{N_2,s}$  が次式から求まる。

$$dn_{N_2,s} = k_L \cdot A_s \cdot \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} ([\%N] - [\%N]_{i,s}) dt \quad \dots\dots\dots (7)$$

### 3.3.3 窒素濃度の経時変化の計算

溶鉄中窒素濃度の経時変化は、前述したように、気泡界面のみを通しての脱窒量  $n_{N_2,b}$  (mol) と浴自由表面のみを通しての脱窒量  $n_{N_2,s}$  (mol) の和から求める。

計算に際し、1個の気泡が上昇する間 ( $=dt$ )<sup>†3</sup> 窒素濃度は一定に保たれると仮定する。この窒素濃度を用いて、1個の気泡が上昇する時間内に浴自由表面を通して脱窒される窒素モル数  $n_{N_2,s}$  を(7)式から、1個の気泡界面を通して脱窒される窒素モル数  $n_{N_2,b}$  を(1)、(2)式から求める。次に、気泡上昇時間と気泡生成時間から1個の気泡が上昇する間に溶鉄中に存在する気泡

の個数を求め、この個数を  $n_{N_2,b}$  に乗じた窒素モル数と  $n_{N_2,s}$  の和をこの時間内の全脱窒量とし、 $dt$  後の溶鉄中の窒素濃度を求める。求めた窒素濃度をつぎの時間区分における  $[\%N]$  として、逐次計算を行った。

## 3.4 有効自由表面積

### 3.4.1 有効自由表面積の決定

有効自由表面積は、脱窒反応が化学反応律速とみなせる窒素の濃度範囲において決定した。この窒素濃度範囲はつぎのように求めた。液側物質移動係数  $k_L=0.03 \text{ cm/s}$ <sup>†4</sup> として、前報と同様<sup>4)</sup>、全抵抗に占める化学反応抵抗の割合が90%以上のとき、自由表面を通しての脱窒を反応律速とみなし、反応律速モデルを用いる。一方、気泡界面を通しての脱窒については液側物質移動係数が既知であり、すでに前報において反応モデルが確立されているので混合律速モデルを適用する。

有効自由表面積  $A_s$  は、 $A_s/A_c$  ( $\equiv \beta$ ,  $A_c$ : るつぼ断面面積) をパラメーターとして与えて窒素濃度の経時変化を計算し、実験から得られた経時変化と比較することにより試行錯誤的に決定した。Fig. 5 に低酸素濃度の場合、Fig. 6 に高酸素濃度の場合の例を示す。計算の初期窒素濃度は、それ以下の窒素濃度では反応律速とみなすことができる  $[\%N]$  の上限であり、実験点を補間して求めた値である。図中の太線は実験点から求めた経時変化、細線は  $\beta$  を変えて計算した経時変化である。Fig. 5 と Fig. 6 より、 $\beta$  としてのおおの 1.8~2.2, 1.75~2.45 が得られる。

### 3.4.2 有効自由表面積と酸素濃度、吹込み流量の関係

以上のようにして決定された有効自由表面積とるつぼ断面面積の比  $\beta$  を Fig. 7 に示す。横軸は溶鉄中の酸素濃度  $[\%O]$  である。また、吹込み流量の差を記号を変えて表し、個々の実験点に対応するばらつきを縦線で示した。○, △, □, ●は、実際の経時変化をもつともよく表すと考えられる  $\beta$  の値を示す。図より、 $\beta$  は吹込み流量、 $[\%O]$  に依存せず、ほぼ一定であることがわかる。本実験における  $\beta$  の平均値は  $\beta=2.1$  であつた。このように  $\beta$  が  $V_g$ ,  $[\%O]$  に依存しない理由として、 $V_g$  を変化させた範囲が比較的狭かつたこと、および肉眼観察ではあるが、自由表面の状態は  $V_g$ ,  $[\%O]$  によつて変化せず、常に3~5個の気泡がとどまっていたことがあげられる。なお、1回の実験における  $\beta$  の値に大きな幅が存在するのは、 $\beta$  を決定したのが低窒素濃度

<sup>†3</sup> 本実験においては溶鉄中を上昇する気泡の直径は約1cm, その場合気泡上昇速度は約20cm/sであり, 上昇時間は約0.25である。

<sup>†4</sup>  $k_L=0.03\text{cm/s}$  は試行錯誤的に決定した値であるが, 後述するようにこの値を用いて本実験の浴自由表面を通しての脱窒反応はよく説明できる。

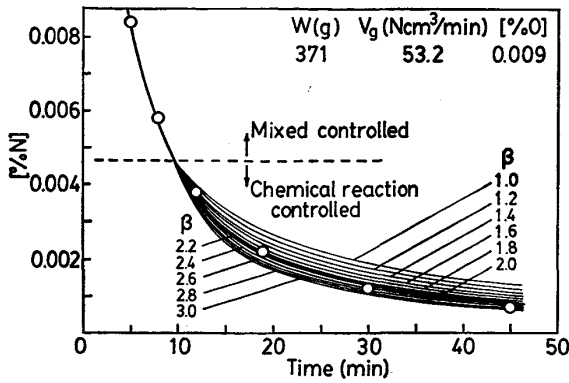


Fig. 5. Determination of effective free surface area of the melt.

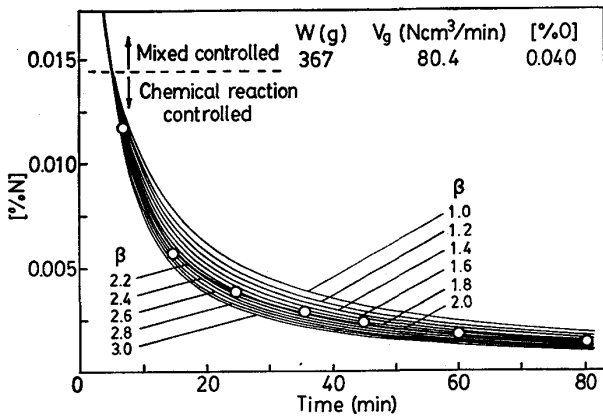


Fig. 6. Determination of effective free surface area of the melt.

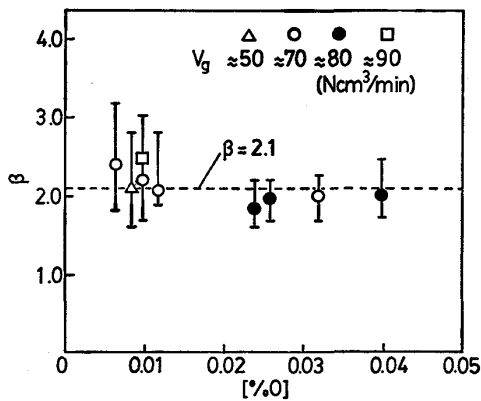


Fig. 7. Ratio of the effective free surface area of the melt to the cross sectional area of the crucible.

であり、窒素濃度の経時変化が小さく、また Fig. 5, 6 に示したように計算した窒素濃度の経時変化の間にはパラメーター  $\beta$  による差があまり大きくないことによる。

3.5 計算による窒素濃度の経時変化

3.4 において得られた  $\beta$  を用いて窒素濃度の経時変化を求める。[%O] を変化させた場合の経時変化の例を

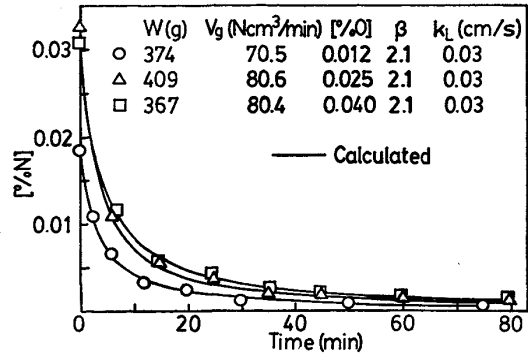


Fig. 8. Calculated change of nitrogen concentration with time.

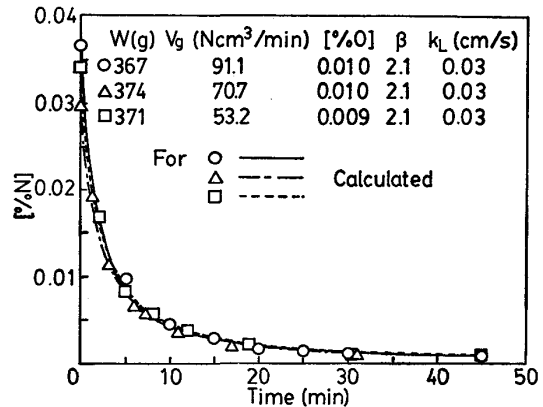


Fig. 9. Calculated change of nitrogen concentration with time.

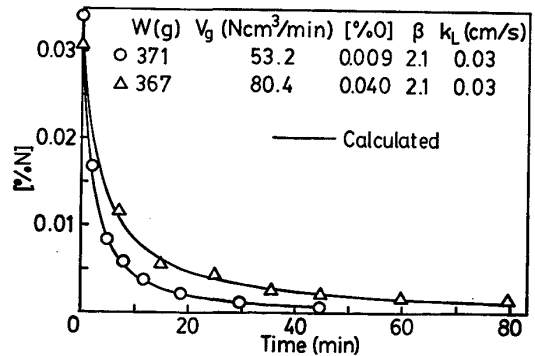


Fig. 10. Calculated change of nitrogen concentration with time.

Fig. 8 に示す。計算は  $\beta=2.1$  とし、自由表面を通じた脱窒の液側物質移動係数  $k_L=0.03$  cm/s として行つた。また、計算の初期窒素濃度は実験の初期濃度である。いずれの酸素濃度においても計算された経時変化は実際の経時変化をよく表している。界面化学反応律速とみなせる濃度域で決定した有効自由表面積を用い、このように全体の経時変化が表せることから、決定した有効自由表面積が妥当であり、窒素、酸素濃度に依存していないことが確認できた。

次に吹込み流量を変化させた場合の経時変化を Fig.

9 に示す。図から明らかなように、吹込み流量を変化させても同じ  $\beta$  を用いて経時変化はよく説明できる。このことから、本実験の流量範囲では  $\beta$  は吹込み流量に依存しないことが確認できた。

Fig. 10 には低酸素濃度、高酸素濃度における溶鉄中窒素濃度の経時変化の代表例を示す。両者の比較から溶鉄中酸素濃度が脱窒速度に大きく影響することも確かめられた。また、自由表面と気泡界面の両界面を通しての脱窒により、非常に速く窒素濃度は低下している。これは、本実験においては  $(A_s + A_b)/V$  ( $A_b$ : 気泡界面積) が約 0.6 と非常に大きくなっていることによる。

以上、Fig. 8~10 に示したように、本実験により  $[\%N]=0.04$  程度の高い窒素濃度から 0.001 以下の極低窒素濃度まで、本混合律速モデルにより説明できることが明らかになった。

#### 4. 結 言

アルゴンガスの同時吹込み・吹付けによる溶鉄の脱窒速度を測定した。実験結果と反応モデルによる計算値との比較検討により以下の結論を得た。

(1) アルゴンガスの同時吹込み・吹付けによる溶鉄

の脱窒速度は吹込みのみあるいは吹付けのみの場合に比較して非常に大きい。

(2) アルゴンガスの同時吹込み・吹付けの場合、浴自由表面を通しての脱窒の寄与が大きい。これは、ガス吹込みにより浴表面における有効自由表面積が増大することによる。本実験条件においては、見かけ上その大きさは平均でるつば断面積の約 2.1 倍であり、溶鉄中酸素濃度  $[\%O]$ 、吹込みアルゴン流量  $V_g$  に依存しない。

(3)  $[\%N]=0.04$  程度の高い窒素濃度から 0.001 以下の極低窒素濃度まで広範囲にわたり、脱窒反応が混合律速モデルで表せることを確認した。

#### 文 献

- 1) 佐野正道, 森 一美, 佐藤哲郎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2308
- 2) 森 一美, 佐野正道, 星野秀夫: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 182
- 3) 門口維人, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 70
- 4) 高橋正光, 松田 廣, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 419
- 5) 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 877