

© 1988 ISIJ

# 減圧下における還元性ガス吹付けおよび鉄 鉱石粉吹付けによる低窒素濃度溶鉄の脱窒

技術報告

原島 和海\*・溝口 庄三\*<sup>2</sup>・梶岡 博幸\*

## Kinetics of Nitrogen Desorption from Low Nitrogen Liquid Iron by Blowing Ar and Reducing Gas Mixture or by Top Injection of Iron Ore Powder under Reduced Pressure

Kazuumi HARASHIMA, Shozo MIZOGUCHI and Hiroyuki KAJIOKA

## Synopsis:

The effects of blowing Ar and reducing gas mixture or top injection of iron ore powder on the rate of nitrogen removal from liquid iron under reduced pressure have been studied using a vacuum induction furnace containing 12 kg metal at 1 600°C.

1) In the case of blowing Ar and reducing gas mixture, the value of chemical reaction rate constant,  $k_r$ , was slightly greater than that in the case of only Ar blowing. Even in the former case,  $k_r$  depended strongly on sulfur content in metal in the range of low oxygen content.

2) In the case of blowing Ar and hydrocarbon gas mixture, especially, oxygen content in metal decreased and the rate of nitrogen removal increased remarkably.

3) In the case of top injection of iron ore powder, the rate of nitrogen removal was lower than that without the powder, when the decarburization rate,  $V_C$ , was lower than the critical decarburization rate,  $V_C^a$ . However, the rate of nitrogen removal increased with the increase of when  $V_C$  was greater than  $V_C^a$ .  $V_C^a$  increased with the decrease of sulfur content.

4) The reason of why the rate of nitrogen removal increased by top injection iron ore powder was attributable to the increase of gas/metal interfacial area by CO gas evolution.

**Key words:** secondary steelmaking; kinetics nitrogen desorption; reduced pressure; oxygen; sulfur; reducing gas; nitrogen.

### 1. 緒 言

前報で<sup>1)</sup>、減圧下での低窒素濃度溶鉄の脱窒速度を測定した結果、脱窒反応の界面化学速度定数  $k_r$  が次式で表現できることを示した。

$$k_r(\text{cm}/\% \cdot \text{s}) = k_{[N]} / f_N^2 \\ = 15.0 \{ 1 / (1 + 16[\%O] + 63.4[\%S]) \}^2$$

$k_{[N]}$ ; 見掛けの化学反応速度定数

$f_N$ ; [N] の活量係数

そのなかで、 $k_r$  の値は、[O] と [S] の濃度が 100 ppm 以下では、従来報告<sup>2)3)</sup> されている値よりも数倍大きいことを示した。その理由として、総括の脱窒速度が気・液両境界層の物質移動速度に強く影響されることを挙げた。

一方、溶鉄の脱窒促進策として、溶鉄への還元性ガス吹込み<sup>4)</sup>、CO ガス吹込み<sup>5)</sup>、還元性ガス吹付け<sup>6)7)</sup> あるいは溶鉄の脱炭促進<sup>8)9)</sup> などが有効であると報告されている。しかし、この時の脱窒促進の機構は必ずしも明らかではなく、界面活性成分である [O] や [S] の作用については明確な解釈がなされていない。脱窒促進現象の機構の解明は、新たな溶鉄の脱窒法の開発に結びつくものと考えられる。そこで、本研究は [S] 濃度を変更した溶鉄に、①還元性ガス吹付け、②鉄鉱石粉吹付けによる脱炭反応促進、の方策を構じた時の脱窒速度を測定し、Ar ガス単独吹付けで測定した脱窒速度<sup>1)</sup> と比較することによつて、上記①、②の手段を構じた時の脱窒促進機構を明らかにすることを目的とした。

昭和 62 年 4 月 3 日受付 (Received Apr. 3, 1987)

\* 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 日吉研究分室 Ph. D. (Steelmaking Technology Lab. stationed at Hi-yoshi, Nippon Steel Corp.)

## 2. 実験装置および実験方法

実験装置の概要を Fig. 1 に示す。溶解炉は溶鉄溶解量が 12 kg の真空誘導溶解炉であり、前報<sup>1)</sup>で記したものと同一装置である。実験方法も基本的には同じであるので、詳細は省略し、実験手法の要点だけを記述する。

I. 還元性ガス吹付け実験：ランスからの吹付けガスは Ar ガスと X ガス (X ; 炭化水素,  $H_2$ , CO) の混合ガスであり、おのおの市販のボンベガスを所定の流量に調整して溶鉄表面に吹き付けた。全吹付けガス流量は 19 (l/min) であり、この内、X ガスの吹付け流量は 1~8 (l/min) の範囲である。

II. 鉄鉱石粉吹付け実験：鉄鉱石粉を供給速度可変のボール・フィーダで連続供給し、1 (l/min) の Ar ガスで吹付けランスまで搬送する。これを別途供給した Ar ガスとランス内で混合し溶鉄表面に吹き付ける。鉄鉱石粉はブラジル鉱石 (200~400 mesh) である。この場合もランスからの全吹付け Ar ガス流量は 19 (l/min) である。

実験中はいずれの場合も、真空タンク側壁から  $N_2$  ガスを 1 (l/min) の割合で導入した。このことによつて、タンク内に侵入する微量な空気量変化に起因するタンク内窒素分圧  $P_{N_2}$  の変動が無視できる。なお、実験中のタンク内の全圧力  $P_T$  は 10~11 mmHg の範囲になるよう真空バルブの開度を調整して制御した。したがって、 $P_{N_2}$  は約 0.5 mmHg である。ガス吹付け用のランス高さ

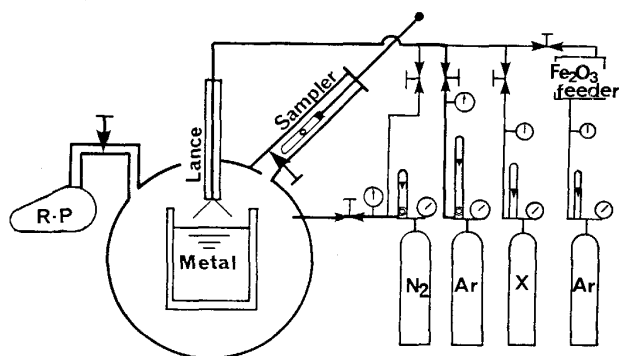


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions.

Metal: 12 kg, 1 600°C, VIM (3 kHz)
Total gas flow rate: 20 (l/min)
Total pressure: 10~11 mmHg
• X gas: $H_2$ , $CH_4$ , $C_2H_2$ , CO, $(CO_2)$
Ar-X gas- $N_2$ (1 l/min)
• $Fe_2O_3$ feed rate: 1~7 (g/min)
Ar- $N_2$ (1 l/min)
Nozzle: 7.5 mm, Lance height: 150 mm
Crucible: MgO, 120 mm $\phi$ ×250 mmH

は溶鉄表面から 150 mm 一定とした。

溶鉄原料は市販の電解鉄である。溶鉄の脱窒実験前の [N] は、あらかじめ、 $N_2$  ガスを溶鉄に吸収させて 40~50 ppm の範囲に調整した。実験前の溶鉄の [C] は、[O] を低濃度でかつ一定に保持することを目的とし、原則として 0.2% [C] とした。ただし、炭化水素系ガス吹付け実験では高酸素濃度溶鉄 ([C] < 0.01%) も使用した。さらに、脱窒速度におよぼす [S] の影響を調べるために、[S] は約 50 ppm と 350 ppm の二水準とした。溶鉄温度は熱電対 (Pt-Rh 6%-Pt-Rh 30%) で測定し、1 600°C 一定となるように制御した。実験条件をまとめて Table 1 に示す。

## 3. 実験結果

### 3.1 還元性ガス吹付けによる脱窒

Ar- $H_2$  と Ar- $CH_4$  混合ガスを吹き付けた時の [N]、[C] および [O] の経時変化の一例を Fig. 2 に示した。いずれの場合も、時間の経過と共に [N] が低下して脱窒反応が進行する。しかし、到達窒素濃度は 9~10 ppm の範囲であり、 $P_{N_2}$  で規制される濃度<sup>10)</sup> 11.5 ppm とほぼ一致する。[C] は Ar- $H_2$  吹付けの場合にはわずかに減少するが、Ar- $CH_4$  吹付けの時には増加する。[O] は 20~30 ppm の範囲であり、見掛け上、還元性ガス吹付けによる溶鉄の脱酸は進行していない。[S] は実験前後での濃度変化は認められなかった。さらに、還元性ガス吹付けあるいは比較のために実施した Ar ガス単独吹付け実験では、[C] がわずかに減少した場合でも、溶鉄表面からガス気泡の発生は観察されず溶鉄表面が物理的に乱されることはなかった。

前報<sup>1)</sup>で記したように、Ar ガス単独吹付けの場合、総括の脱窒反応の速度式は [N] についての二次反応速

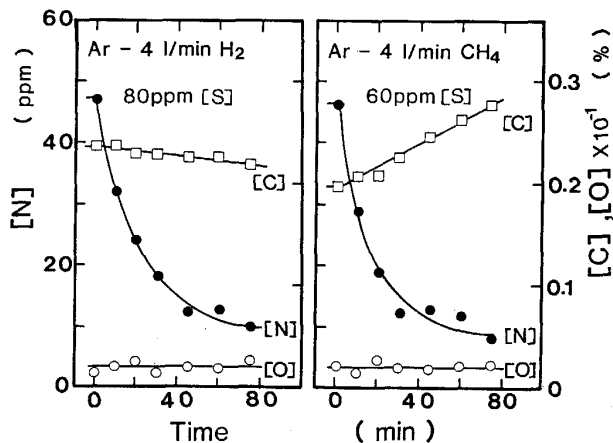


Fig. 2. Change in [N], [C] and [O] in iron melt during Ar-X gas blowing at 1 600°C.

度式で示され、速度式の積分型は次式で記述される。

$$Y = (1/2[N]_e) \ln \{ ([N] + [N]_e)([N]_i - [N]_e) / ([N]_i([N] + [N]_e)) \} = (A/V) \cdot k_{ov} \cdot t \quad \dots (1)$$

[N]: 時間  $t$  における窒素濃度 (%)

[N]<sub>i</sub>:  $t=0$  の時の窒素濃度 (%)

[N]<sub>e</sub>: P<sub>N<sub>2</sub></sub> と平衡する窒素濃度 (%)

A: 気・液界面積 (cm<sup>2</sup>), V: 溶鉄体積 (cm<sup>3</sup>)

t: 時間 (s)

k<sub>ov</sub>: 総括の脱窒速度定数 [cm/s・%]

以下、本実験では [N]<sub>e</sub>=9 ppm の値を用いて実験結果を整理する<sup>1)</sup>。

まず、各種の混合ガス吹付けによる [N] の経時変化を(1)式にしたがって整理した。代表例として H<sub>2</sub>-Ar 混合ガスを吹き付けた時の結果を Fig. 3 に示す。Y は

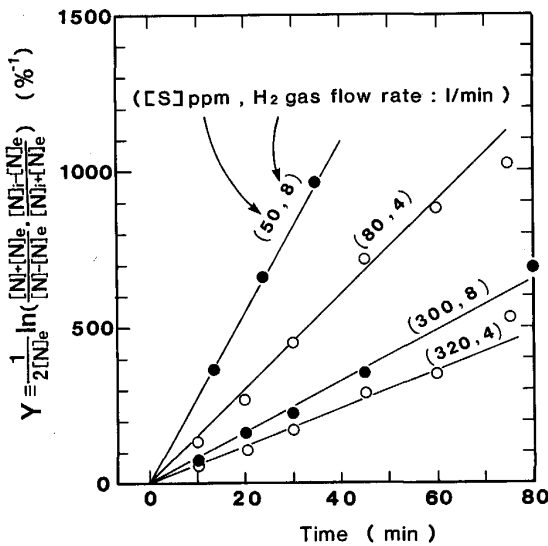


Fig. 3. The second order plot for nitrogen removal from 0.2%C-iron melt at 1600°C during Ar-H<sub>2</sub> gas blowing.

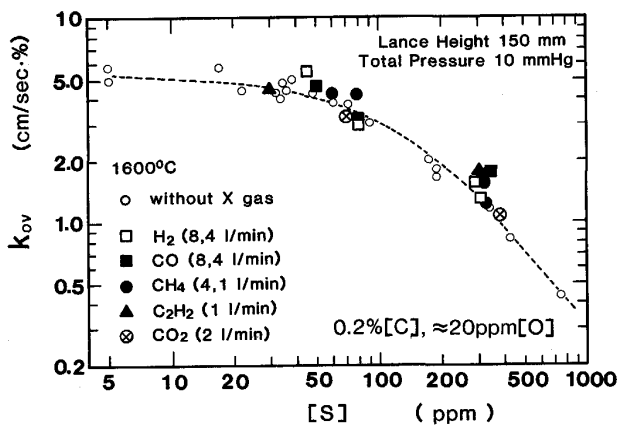


Fig. 4. Effect of sulfur content in iron melt on the apparent removal rate constant,  $k_{ov}$  with Ar-X gas blowing.

$t$  に対して直線で近似できる。他の還元性ガス併用の場合にも、[N] の経時変化は二次反応速度式の積分型で近似できた。そこで、(1)式で整理した直線の勾配から  $k_{ov}$  を計算した。ただし、A は溶鉄表面の高周波誘導による盛り上がり を考慮して 138 cm<sup>2</sup> とし<sup>1)</sup>、V は溶鉄密度を 7.0 g/cm<sup>3</sup> として 1714 cm<sup>3</sup> とした。k<sub>ov</sub> を [S] に対して整理した結果を Fig. 4 に示す。[O] が 20~30 ppm と低濃度で、しかも、ほぼ一定である場合、k<sub>ov</sub> は [S] の増加と共に減少している。比較のために、Ar ガス単独吹付けで測定した k<sub>ov</sub> を○印で Fig. 4 に示した。Ar-X 混合ガス吹付けの場合、k<sub>ov</sub> は○印よりもわずかに大きい。

次に、Fe-O-S 系の高酸素濃度溶鉄に Ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> と Ar-CH<sub>4</sub> 混合ガスを吹き付けて溶鉄の脱窒挙動を調べた。この時の溶鉄成分の経時変化を Fig. 5 に示す。炭化水素系ガスの併用によつて [O] が低下し、[C] の増加が認められる。[N] の低下度合いは [O] の減少度合

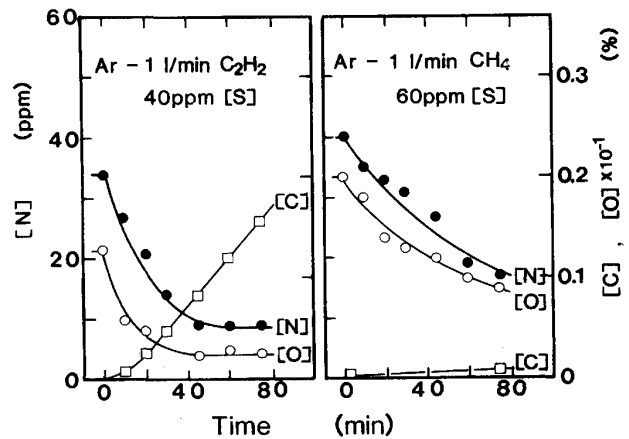


Fig. 5. Change in [N], [C] and [O] in iron melt during Ar-hydrocarbon gas blowing.

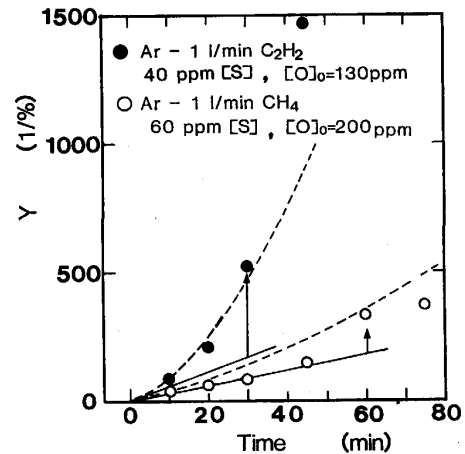


Fig. 6. The second order plot for nitrogen removal from iron melt during Ar-hydrocarbon gas blowing.

いと強い相関があるものと推定される。Fig. 5 に示した [N] の経時変化を、(1)式にしたがって整理した結果を Fig. 6 に示す。脱窒実験前の [O] と [S] の濃度から期待される [N] の経時変化は Fig. 6 の実線で示される。実験点はこの直線に対して正に偏移しており、このずれが炭化水素系ガスの併用効果であると考えられる。

3.2 鉄鉱石粉吹付けによる脱窒

0.2% [C]-0.006% [S] の溶鉄に、鉄鉱石粉を Ar ガスと共に吹き付けた時の [N], [C] および [O] の経時変化の一例を Fig. 7 に示す。[S] は実験前後での濃度変化はなかつた。ただし、本実験条件の場合、[C] が約 0.05% 以上の範囲では、吹き付けた鉄鉱石粉は溶鉄表面に留まることなく直ちに消滅し、溶鉄表面から CO

ガス気泡発生が観察された。

Fig. 7-a- に示したように、脱炭が進行しても、[O] が増加する場合には [N] の低下度合いが極端に小さくなる。一方、Fig. 7-b- に示すように、[O] が増加しないように途中で炭素を添加した場合には、[N] の定常値は  $P_{N_2}$  で決まる平衡窒素濃度  $[N]_e = 11 \text{ ppm}$  程度までは比較的容易に低下する。脱炭を伴う場合の脱窒反応においても、脱窒速度に対して、[O] と  $P_{N_2}$  が重要な制御因子であることを示している。

鉄鉱石粉吹付け脱炭時における脱窒速度も、多少のばらつきはあるが、見掛け上、[N] についての二次反応速度式で近似できた。代表例を Fig. 8 に示す。

ただし、前述したように、A の値は溶鉄表面から CO ガス気泡の発生があるため正確に見積もることができない。そこで、便宜上、前記した  $138 \text{ cm}^2$  の値を用い(1)

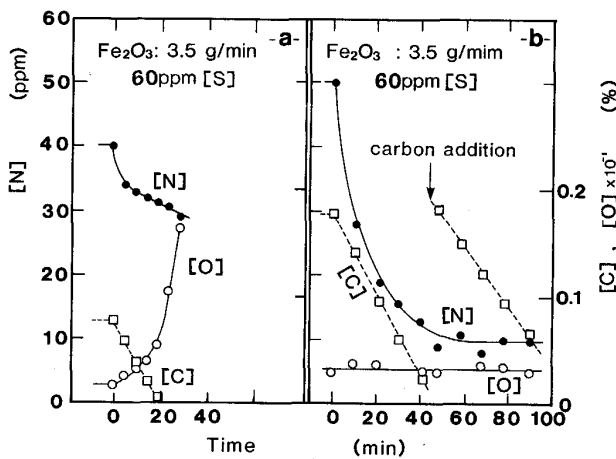


Fig. 7. Changes in [N], [C] and [O] in iron melt during Ar gas top injection of iron ore powder.

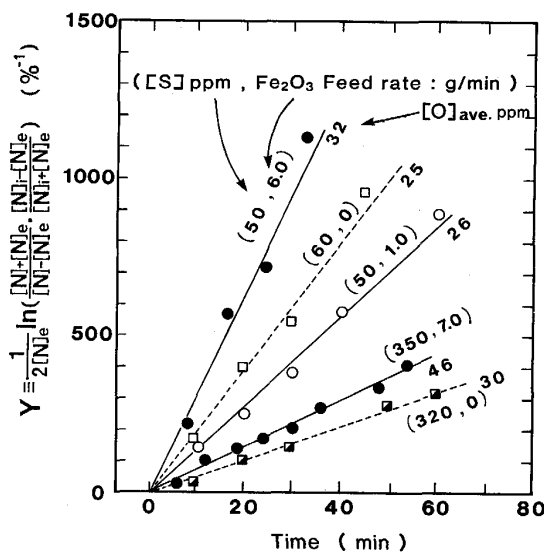
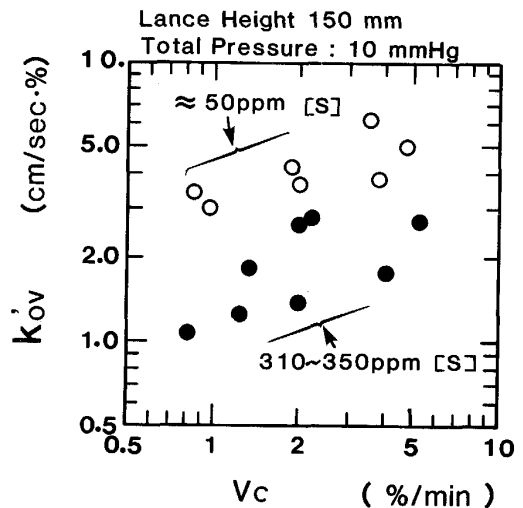


Fig. 8. The second order plot for nitrogen removal from iron melt during top injection of iron ore powder.



Open circle: 50 ppm[S] Solid circle: 310~360 ppm[S]  
Fig. 9. Relation between  $V_C$  and  $k'_{ov}$ .

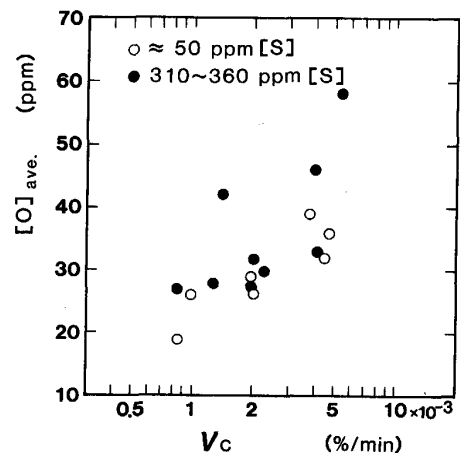


Fig. 10. Relation between  $V_C$  and the average oxygen content in iron melt,  $[O]_{ave}$ , at  $1600^\circ\text{C}$  with iron ore powder top injection.

式をもとに脱窒反応の見掛けの総括反応速度定数  $k_{ov}'$  を求める。

鉄鉱石粉供給速度が一定の場合、 $[C] > 200$  ppm の領域で、 $[C]$  の経時変化は  $t$  に対して直線で近似できた。さらに、脱炭速度  $V_C$  [%/min] は鉄鉱石粉供給速度にはほぼ比例することが確認できた。そこで、Fig. 9 に  $k_{ov}'$  と  $V_C$  との関係を示した。 $k_{ov}'$  は  $V_C$  の増加とともに大きくなる傾向がみられる。

$[O]$  は還元性ガス吹付け実験の場合と異なり、鉄鉱石粉供給速度の増加と共に増加する傾向があつた。各実験における  $[O]_{ave}$  と  $V_C$  との関係を Fig. 10 に示した。 $[O]_{ave}$  は脱窒実験中の  $[O]$  分析 (7~10 点) の平均値である。ばらつきはあるが、 $[O]_{ave}$  は  $V_C$  の増加 (鉄鉱石粉供給速度の増加) と共に増加する。ただし、 $[O]_{ave}$  に対する  $[S]$  濃度の影響は明瞭ではない。

#### 4. 考 察

##### 4.1 還元性ガス吹付け効果

Ar-X 混合ガス吹付け実験においては、溶鉄への酸素の供給がなければ  $[O]$  は低下するはずである。しかし、 $[O]$  は各実験とも 20~30 ppm であり、還元性ガスの種類と流量によらず見掛け上溶鉄の脱酸は生じていない。これは、るつぽ材である MgO からの酸素の供給速度と、還元性ガスおよび  $[C]$  による脱酸速度とがバランスしているためであると考えられる。したがって、 $k_{ov}$  におよぼす  $[O]$  の影響はほぼ一定であるとみなすことができる。以下の検討においては、 $[O]_{ave}$  をその実験を代表する酸素濃度とした。以下、測定した  $k_{ov}$  の値をもとに  $k_r$  を算定して、還元性ガス併用の脱窒促進機構を検討する。

実測した  $k_{ov}$  の値が、界面化学反応と気・液両境界層における物質移動との混合律速によつてもたらされたものであるとすれば、見掛けの化学反応速度定数  $k_{[N]}$  は次式で計算できる<sup>3)</sup>。ただし、 $k_{[N]}$  は溶鉄表面における窒素原子の二座吸着を仮定した以下の反応の見掛けの速度定数である<sup>1)</sup>。

$$\begin{aligned} \text{N} + \text{N} &= \text{N}_{2(\text{gas})} \\ k_{[N]} &= k_t \{ 2[N]_b + \phi - \sqrt{\phi^2 + 4[N]_b \cdot \phi + 4[N]_e^2} \} \\ &\quad / \{ 2([N]_b^2 - [N]_e^2) \} \quad [\text{cm}^4/\text{mol} \cdot \text{s}] \quad \dots (2) \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned} \lambda &= k_{ov} / k_t \\ \phi &= k_i \cdot (K^2 / 2k_g + 1 / k_{[N]}) \\ &= \{ ([N]_b \cdot \lambda - 1)^2 - \lambda^2 \cdot [N]_e^2 \} / \lambda \quad \dots (3) \end{aligned}$$

$K: \text{N}_2 = 2[\text{N}]$  の反応の平衡定数 (1600°C では  $2.287 \times 10^{-4} [\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}^{1/2}]$ <sup>9)</sup>)

$k_g$ : ガス側境界層の  $\text{N}_2$  ガスの物質移動係数  $[\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}]$

$k_t$ : 溶鉄側境界層の  $[\text{N}]$  の物質移動係数  $[\text{cm}/\text{s}]$

$[N]_e$ :  $P_{\text{N}_2}$  と平衡する窒素濃度  $[\text{mol}/\text{cm}^3]$

$[N]_b$ : 溶鉄バルクの窒素濃度  $[\text{mol}/\text{cm}^3]$

本実験条件下における  $k_g$  と  $k_t$  は以下の値を用いる<sup>1)</sup>。  $k_g = 2.5 \times 10^{-4} [\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}]$ ,  $k_t = 0.05 [\text{cm}/\text{s}]$ , さらに、 $[N]_e = 10 \text{ ppm} = 0.5 \times 10^{-5} [\text{mol}/\text{cm}^3]$ ,  $[N]_b = 20 \text{ ppm} = 1.0 \times 10^{-5} [\text{mol}/\text{cm}^3]$  の値を用いて、本実験を近似する。次いで、計算した  $k_{[N]}$  の単位を変換し ( $1 [\text{cm}^4/\text{mol} \cdot \text{s}] = 5 \times 10^{-3} [\text{cm}/\text{s} \cdot \%]$ ): ただし、窒素の原子量 14.0, 溶鉄密度  $7 \text{ g}/\text{cm}^3$ ), (4) 式を用いて  $k_r$  を算定する。

$$k_r = k_{[N]} / f_N^2 [\text{cm}/\text{s} \cdot \%] \quad \dots (4)$$

$f_N$ : 窒素の活量係数

ここで、 $f_N$  は文献値<sup>11)</sup> から求められる。

実測した  $k_{ov}$  に基づき、上記手順で計算した  $k_r$  の値を  $k_r^{obs}$  とする。一方、Ar 吹付け実験<sup>1)</sup> から決定した (5) 式に、溶鉄組成分析値を代入して計算した  $k_r$  の値を  $k_r^{calc}$   $[\text{cm}/\text{s} \cdot \%]$  とする。

$$k_r = 15.0 \{ 1 / (1 + 161[\%O] + 63.4[\%S]) \}^2 \quad \dots (5)$$

両者の比  $R_K = k_r^{obs} / k_r^{calc}$  は、Ar ガス単独吹付けに比較して、Xガスの併用によつて  $k_r$  がどの程度変化したかを表す指標となる。 $R_K$  と  $[S]$  との関係を Fig. 11 に示した。実験点に併記した数字は Xガスの混合流量 (l/min) である。ばらつきはあるが、 $R_K$  の値は総じて 1 よりも大きく、還元性ガスの併用によつて  $k_r$  が大きくなったことがわかる。しかし、還元性ガスの種類と混合量の効果には明瞭な差はない。

YAVOISKIY ら<sup>4)</sup> は真空誘導溶解炉を用いた含クロム溶鉄の脱窒実験結果をもとに、Ar- $\text{C}_3\text{H}_8$  混合ガスを溶鉄に吹き込んだ場合には、 $[O]$  が約 40~290 ppm の範囲の場合に  $\text{C}_3\text{H}_8$  が溶鉄表面の酸素を除去して "Oxygen

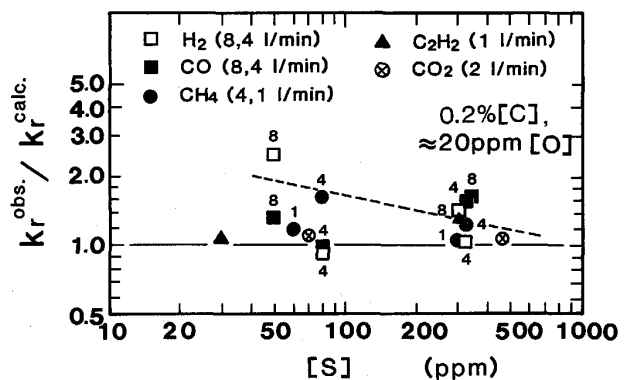


Fig. 11. Relation between  $R_K (= k_r^{obs} / k_r^{calc})$  and  $[S]$ .

barrier”を取り除くため、脱窒速度が向上すると報告している。本実験結果は彼らが示したほど顕著に還元性ガスの効果は現れてはいない。

成田ら<sup>5)</sup>は1気圧下での脱窒実験で、Arガスと共にH<sub>2</sub>ガスを用いると、[O]が41~44 ppmの範囲でしか変化しないにもかかわらず、脱窒速度が向上すると述べている。その理由を、水素が溶鉄表面に吸着した酸素の脱窒反応に対する妨害作用を軽減するためであると推定した。同様に務川ら<sup>7)</sup>は、1気圧下での抵抗炉を用いたAlキルド溶鋼の脱窒実験で、ArガスよりもCH<sub>4</sub>あるいはH<sub>2</sub>ガスを溶鋼表面に吹き付けた時に脱窒速度が大きくなることを示した。その理由として、界面酸素濃度の低下による化学反応速度の増加効果と、界面流動(Marangoni効果)による物質移動促進効果を挙げている。

前報<sup>1)</sup>で指摘したように、1気圧下の実験条件下で、[O]がおおよそ100 ppm以下の領域においては、ガス側の物質移動抵抗を無視できる程度に $k_g$ を大きくすることは困難であることを示した。ただし、H<sub>2</sub>ガス中のN<sub>2</sub>ガスの拡散係数は、Arガス中のN<sub>2</sub>ガスの拡散係数よりも大きい<sup>12)</sup>。したがって、1気圧下の実験における水素ガス併用は、①溶鉄表面に吸着した酸素の脱窒反応に対する妨害作用を軽減する、② $k_g$ を大きくする、効果が挙げられる。

しかし、本実験条件下では、既に $k_g$ が大きい<sup>1)</sup>ことから、H<sub>2</sub>ガス併用による $k_g$ の増加効果は小さいと考えられる。

一方、炭化水素系ガス中のN<sub>2</sub>ガスの拡散係数はArガス中のN<sub>2</sub>ガスの拡散係数よりも小さいことが予測される<sup>12)</sup>。したがって、この場合には $k_g$ が減少し、見掛け上、 $R_K$ が小さくなるはずである。しかし、本実験条件下では、 $R_K$ におおよそ還元性ガスの種類と流量による差異が明瞭ではなく、還元性ガス吹付けによる $k_g$ の増減効果は比較的小さいものと解釈できる。したがって、 $R_K$ が大きくなる理由は、還元性ガスが溶鉄表面に吸着している酸素を低減させ、その結果、脱窒反応サイトが増加するためであると考えられる。そこで、溶鉄表面に吸着している酸素がゼロになったと仮定し、その時に得られるであろう $k_r^{calc}$ を次式によつて見積もる。

$$k_r^{calc} = 15.0 \{1 / (1 + 63.4 [\%S])\} [\text{cm/s} \cdot \%] \dots (6)$$

すなわち、(6)式で表される $k_r^{calc}$ の値は、[S]を含有する溶鉄が最大に取り得る $k_r$ の値を表す。Fig. 11にはこの時に得られるであろう $R_K$ の値を破線で併記した。本実験では界面の酸素がゼロよりも大きいため、実験点はおおよそ $R_K=1$ と破線との間にプロットされた

ものと理解される。比較のために、Xガスとして酸化性ガスであるCO<sub>2</sub>(2 l/min)ガスを併用したときの結果を⊗印で併記した。 $R_K$ の値はほぼ1である。CO<sub>2</sub>ガスは界面吸着酸素の低減作用がないために脱窒反応促進効果はない。すなわち、還元性ガス吹付けは溶鉄表面での酸素の吸着サイトを低減する効果があると仮定すると、低酸素濃度溶鉄の脱窒実験結果を定性的に説明できる。

一方、[O]濃度の高い溶鉄の場合には、炭化水素系ガスを併用することによつて[O]が低下し、見掛け上、脱窒速度が向上した。そこで、Fig. 5に示した各時間ごとの[O]分析値を用いてYを計算し、Fig. 6に破線で併記した。破線は実験点の経時変化を比較的良く説明できる。

以上のように、炭化水素系ガスによる脱窒促進は、界面の酸素濃度が低減することによつて、溶鉄バルクの[O]濃度が低下し、その結果、脱窒サイトが増加することによつてもたらされたものと解釈できる。 $k_g$ が比較的小さい条件下では、水素ガスを併用すると、吸着酸素濃度の低減作用の他にも $k_g$ を大きくする効果もあると予想される。

#### 4.2 鉄鉱石粉吹付け効果

鉄鉱石粉吹付け効果を検討するため、まず、 $k_{ov}'$ に基づき、(2)、(3)および(4)式を用いて、化学反応速度定数 $k_r'$ を算定する。ただし、鉄鉱石粉吹付け実験においては、溶鉄表面から常時脱炭反応にともなうCOガス気泡の発生がある。したがって、 $k_{ov}'$ と $k_r'$ の値には

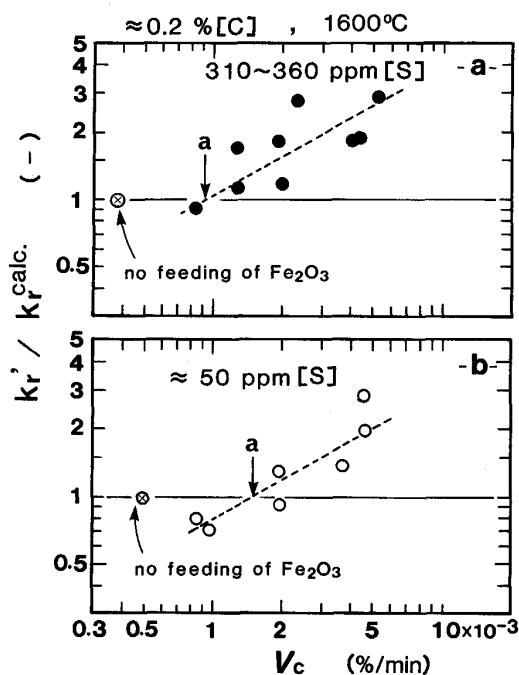


Fig. 12. Relation between  $k_r' / k_r^{calc}$  and decarburization rate,  $V_C$ .

CO ガス気泡発生に起因する気・液界面積の増加効果が含まれている。次に、各実験における溶鉄成分の分析値の平均値を(5)式に代入して、 $k_r^{calc}$  の値を計算する。さらに、 $k_r'$  と  $k_r^{calc}$  の比、 $k_r'/k_r^{calc}$  を求める。

Fig. 12 に  $V_C$  と  $k_r'/k_r^{calc}$  との関係を示した。 $k_r'/k_r^{calc}$  の値が1よりも大きい場合は鉄鉱石粉吹付けによつて見掛け上、脱炭反応が促進され、 $k_r'/k_r^{calc}$  の値が1よりも小さい場合には、脱炭反応が阻害されたことを意味する。比較のために、Ar ガス単独吹付けの時<sup>1)</sup>の値を⊗印で示した。Fig. 12-a- は [S] が 310~360 ppm と比較的高濃度の時の結果であり、Fig. 12-b- は [S] が約 50 ppm と比較的低濃度の時の結果である。図中に示した破線は⊗印を除いた回帰直線である。⊗印を除くと、 $k_r'/k_r^{calc}$  の値は  $V_C$  の増加と共に大きくなる。夏目と松尾<sup>8)</sup> は、鉄鉱石あるいはマンガン鉱石粉の吹付けによつて脱炭を促進させると、脱炭速度が大きくなることを示しており、傾向は一致する。しかし、彼らの報告には脱炭速度の変更範囲は明示されておらず、脱炭速度の脱炭速度依存性と [S] 濃度依存性は不明である。本実験では、[S] が低濃度の場合には、 $V_C$  の小さな領域で  $k_r'/k_r^{calc}$  の値が1よりも小さくなる点が注目される。⊗印を考慮すると、以下の三つのことがわかる。

(1)  $V_C$  が、Fig. 12-a-, -b- の矢印 a で示される値  $V_C^a$  になるまでは、いずれの場合も脱炭反応が阻害されているようにみられる。ここで、 $k_r'/k_r^{calc}=1$  のときの  $V_C$  を下限脱炭速度  $V_C^a$  とする。

(2)  $V_C^a$  の値が [S] 濃度に依存し、[S] 濃度の低い時に  $V_C^a$  の値が大きく、鉄鉱石粉吹付けの効果が異なる。

(3)  $V_C^a$  以上の領域では、 $k_r'/k_r^{calc}$  の値は、 $V_C$  の増加と共に大きくなり、[S] の相違による差はほとんど認められない。

鉄鉱石粉吹付け脱炭の効果は、大別すると以下の2項目として整理できる。

①CO ガス気泡発生による気・液界面積の増加：気・液界面積は  $V_C$  の増加と共に大きくなると考えられる。

②CO ガス気泡と接する溶鉄表面近傍の酸素濃度  $[O]_i$  ( $[O]_i$  は界面濃度そのものではない) の増加：Fig. 10 に示したように、 $[O]_{ave}$  が  $V_C$  の増加と共に増加することから、溶鉄バルクの酸素濃度  $[O]_b$  が  $[O]_{ave}$  で近似できるとすれば、 $[O]_i$  が  $V_C$  の増加と共に高濃度となり、 $[O]_b$  の値よりも高濃度になることは十分考えられる。したがって、 $[O]_i$  と  $[O]_b$  に対応する表面吸着率を  $\theta'_0$  と  $\theta_0$  とすれば、 $\theta'_0 > \theta_0$  となる。

見掛けの脱炭反応に対しては、①は促進効果として作

用し、②は阻害効果として作用する。

①の効果は [S] 濃度に依存しないと考えても良いであろう。しかし、(5)式に示したように、 $k_r$  は 50 ppm[S] の溶鉄のほうが 350 ppm[S] の溶鉄よりも、[O] の増加の悪影響を強く受ける。

したがって、 $V_C$  が  $V_C^a$  以下の領域で、 $k_r'/k_r^{calc}$  の値が1よりも小さくなる理由は、 $[O]_i$  の増加による  $k_r$  の減少度合いが、気・液界面積の増加度合いよりも大きいためであると解釈できる。さらに、 $[O]_i$  の増加による  $k_r$  の減少度合いは高硫黄濃度の溶鉄の方が小さいために、[S] が 310~360 ppm の溶鉄で  $k_r'/k_r^{calc} < 1$  の領域が測定できなかつたものと考えられる。Fig. 12 において、[S]=50 ppm の溶鉄の場合、 $V_C^a$  の値が 310~360 ppm の溶鉄の場合よりも高脱炭速度側にシフトしている理由も、低硫黄濃度の場合には、 $[O]_i$  の増加による  $k_r$  への悪影響が大きいため、気・液界面積の増加効果、すなわち  $V_C$  増加効果が現れにくいためであると考えられる。このことは、鉄鉱石粉吹付け脱炭によつて脱炭促進を図る場合には、ある程度以上の脱炭速度を確保しないと逆に脱炭反応が阻害されることを示している。

$V_C$  の大きな領域においては、Fig. 12-a- と Fig. 12-b- の直線の勾配がほぼ等しいことから、巨視的に  $[O]_i$  の増加による悪影響よりも、CO ガス気泡発生による気・液界面積の増加効果がより大きく寄与したため、 $k_r'/k_r^{calc}$  が同程度増加したものと解釈できる。

さらに、鉄鉱石粉吹付け脱炭の付随効果として、CO ガス気泡発生による攪拌促進に起因した気・液両境界層厚みの減少も挙げられるであろう。Fig. 12 に示した直線の勾配は、上記効果の総和として測定された結果である。

ただし、本実験条件下では真空タンク内の  $P_{N_2}$  は約 0.5 mmHg であり、到達 [N] 濃度は約 9~10 ppm であつた。この定常値は Ar ガス単独吹付けでの定常値とほぼ同じ値であつた。したがって、CO ガス発生によるガス側境界層の  $P_{N_2}$  の低下効果は比較的小さいといえる。

## 5. 結 論

12 kg の真空溶解炉を用い、減圧下において還元性ガスと鉄鉱石粉を Ar ガスと共に溶鉄表面に吹き付けて、溶鉄の脱炭挙動を調査した。結果は以下のようにまとめられる。

(1) 溶鉄表面にアルゴンと共に還元性ガスを吹き付けると脱炭反応が促進される。この脱炭促進効果は高酸素濃度溶鉄の場合著しく、低酸素濃度溶鉄の場合よりも見

掛け上その効果が大きい。さらに、脱窒促進効果は、低硫黄濃度の溶鉄の場合の方が高硫黄濃度の場合よりも大きい。

(2)この理由は、還元性ガスによつて溶鉄表面の酸素濃度が低下し、脱窒反応サイトが増加するためであると推定した。高酸素濃度溶鉄の方が低酸素濃度溶鉄よりも見掛け上、脱窒促進効果が大きい理由は、 $[O]$ の減少程度が大きいためである。この場合にも、脱窒速度は $[S]$ によつて規制されるため、低硫黄濃度溶鉄の場合の方が界面酸素濃度低下の効果が大きく現れる。

(3)鉄鉱石粉の供給速度が大きくなると溶鉄の脱炭速度が増加し、脱窒速度は大きくなる。

鉄鉱石粉吹付けによる脱窒の促進効果は、主に脱炭反応によるCO気泡発生に伴う気・液界面積の増加による効果と考えられる。ただし、脱炭速度が小さい場合、脱窒反応が逆に阻害される理由は、気・液界面積の増加よりも鉄鉱石粉吹付けによる溶鉄の表面近傍における酸素濃度 $[O]$ の増加の悪影響が大きく現れるためであると推定した。

## 文 献

- 1) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸, 坂倉勝利: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1559
- 2) 例えば, 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1443
- 3) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 701
- 4) V. I. YAVOISKIY, B. V. LINCHEVSKY and V. A. GRIGORIAN: Proceedings 4th ICVM, **47** (1974), p. 67
- 5) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 2207
- 6) 菊地良輝, 高橋謙治, 河井良彦, 川上公成, 天野英昭: 鉄と鋼, **68** (1982), S185
- 7) 務川 進, 水上義正, 村田裕信, 佐伯 毅, 小舞忠信, 高石昭吾: 鉄と鋼, **72** (1986), S298
- 8) 夏目 薫, 松尾 亨: 鉄と鋼, **70** (1984), S240, **72** (1986), S255, **73** (1987), p. 313
- 9) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 田中英夫, 細田英夫: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 2077
- 10) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会, 製鋼第19委員会編) (昭和59年11月)
- 11) 第3版鉄鋼便覧I (日本鉄鋼協会編) (1980) [丸善]
- 12) 化学便覧基礎編第3版 (日本化学協会編) (1984) [丸善]