

# マグネシウム蒸気吹込みによる溶鉄の脱酸におけるノズルの閉塞挙動

単 佳義\*・奥村 圭二\*<sup>2</sup>・桑原 守\*<sup>2</sup>・佐野 正道\*<sup>2</sup>

Behaviour of Nozzle Clogging in Deoxidation of Molten Iron with Injecting Magnesium Vapour

Jiayi SHAN, Keiji OKUMURA, Mamoru KUWABARA and Masamichi SANO

**Synopsis :** Deoxidation experiments of molten iron with injecting magnesium vapour produced *in-situ* by aluminothermic reduction of magnesia were carried out. MgO-Al pellets were charged in the immersion tube, which was put into the molten iron. Several injection holes or thin injection tubes were installed at the bottom and the side of the immersion tube, which was called as the injection nozzle. The injection nozzle was often clogged during the deoxidation experiments.

Effects of material, shape and number of gas exits of the nozzle, pellet composition and initial oxygen concentration on the nozzle clogging were investigated. The nozzle clogging took place earlier with increasing initial oxygen concentration in the molten iron. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and mullite injection tubes were clogged more easily than the ZrO<sub>2</sub> injection tube. The main reason of the nozzle clogging was deposition of the deoxidation product on the inner wall of injection holes and tubes. It was also found that the aluminum suboxide gas was formed during the aluminothermic reduction of MgO. The suboxide gas formation can be suppressed by adding excess MgO to the MgO-Al pellet of molar ratio of 3 : 2.

Countermeasures to prevent the nozzle clogging have been proposed in this study. Decreasing the partial pressure of magnesium vapour in the injection gas, increasing the gas velocity through the nozzle and suppression of the aluminum suboxide gas formation are effective for preventing the nozzle clogging. Countermeasures can also be achieved by dividing pellet charging to the nozzle into several portions.

**Key words:** deoxidation; molten iron; nozzle clogging; magnesium vapour; aluminothermic reduction; magnesia; gas injection.

## 1. 緒言

前報<sup>1)</sup>において、先端にガス吹込み用の孔を設けた多孔質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製またはMgO製浸漬管内にMgO-Cペレットを装入して溶鉄中に浸漬し、MgOの炭素熱還元反応によりその場製造したMg蒸気をArキャリアガスとともに溶鉄中に吹き込む、新しい溶鉄の脱酸法を提案した。この方法によると、Mg脱酸の高効率、低コスト化、さらには溶鋼の清浄化効果が期待される。しかし、製鋼温度におけるMgOの炭素熱還元速度は比較的小さく、脱酸時間が長くなること、生成Mg蒸気のCOガスによる再酸化および溶鉄中への炭素のピックアップが起こるなどの欠点がある。また、生成Mg蒸気の一部が多孔質浸漬管のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応することもわかった。

MgOの炭素熱還元と比較してAl熱還元の場合、反応速度が非常に大きいため、溶鉄の脱酸を迅速に行うことができると考えられる。しかし、この場合、吹込みガス中のMg分圧が高くなり、溶鉄の脱酸生成物あるいはAlのサブオキサイド生成に起因するガス吹込み管への付着物によって、ノズル閉塞が起こることがわかった。本研究では、MgOのAl熱還元によりその場製造したMg蒸気を用いた

溶鉄の脱酸プロセスの開発を目指し、吹込みノズルの閉塞現象を調べた。

実験では、多孔質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO製または緻密質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製浸漬管の先端あるいは側面に孔を開け、さらに、それらの孔に緻密質のムライト、MgOあるいはZrO<sub>2</sub>製のガス吹込み用の細管も取り付けられた。この吹込みノズルより、キャリアガスとともにMg蒸気を吹込み、溶鉄の脱酸を行った。ノズルの材質、本数および形状、ペレットの組成を変化させ、ノズル閉塞挙動を検討した。これらの結果に基づいて、ノズル閉塞を防止するための条件を調べた。

## 2. 実験装置と方法

実験装置は前報<sup>1)</sup>とほぼ同じである。実験は1853K、Ar雰囲気下で高周波誘導溶解炉を用いて行った。MgOるつぼ(内径40mmφ、高さ100mm)内の電解鉄約400gを溶解した後、溶鉄中の初期酸素濃度を100~600ppmに調整した<sup>2)</sup>。Arキャリアガス(流量： $Q_{Ar}=5.0\sim 16.6\times 10^{-7}\text{Nm}^3/\text{s}$ )を流しながら、吹込みノズルを溶鉄中に所定の深さ(吹込み深さ： $h=0.045\text{m}$ )まで浸漬した。その後、ノズル内にMgO-Alペレットを投入し、脱酸実験を開始した。ペレッ

平成13年12月5日受付 平成14年1月25日受理 (Received on Dec. 5, 2001; Accepted on Jan. 25, 2002)

\* 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-8603)

\*<sup>2</sup> 名古屋大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya University)

トの総質量  $W_T$  (g)は1.80gとし、1回、3回または9回に分割して投入した。ペレットを3回に分割した場合は、1回のペレット質量  $W_i$  (g)は0.6gで2min間隔、9回に分割した場合は0.20g、2min間隔で投入した。適当な時間間隔で試料を採取し、溶鉄のT.[O], T.[Mg], AlおよびZrの分析に供した。Al, Zrについては試料中の酸可溶性のAl, Zr濃度であることを明示するために、sol.[Al], sol.[Zr]と表記する。

実験で用いたMgO-Alペレットは、モル比3:2 (3MgO-2Al)または4:2 (4MgO-2Al)である。ペレットは平均粒径0.4  $\mu\text{m}$ 、純度99.99%のMgO粉末と、粒径75~150  $\mu\text{m}$ 、純度99.5%のAl粉末を所定の混合比で十分混合した後、冷間等方圧プレス(CIP)により、1h、圧力150MPaで円柱状(長さ3mm、直径2mm $\phi$ 、質量約0.035g)に成形した圧密体である。

Fig. 1に、実験で用いた吹込みノズルの概略図を示す。Type Aは多孔質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>または多孔質のMgO製浸漬管の先端に直径1mm $\phi$ の孔(オリフィス)を設けたもの、Type Bは緻密質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製浸漬管の側面に1個あるいは4個の直径1mm $\phi$ の孔(オリフィス)を設けたものである。Type C

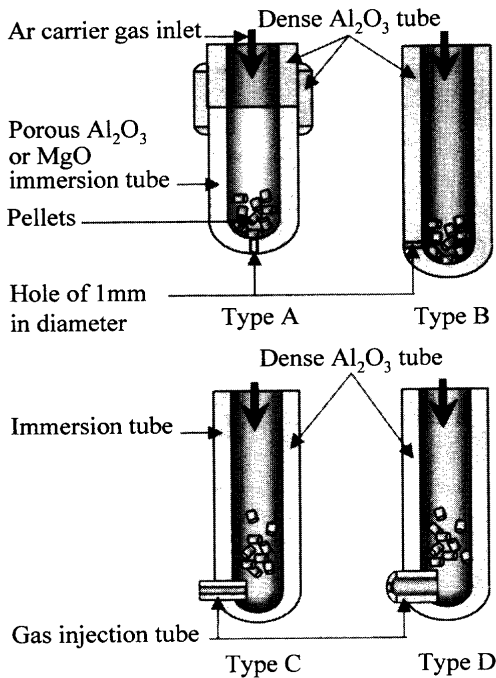


Fig. 1. Schematic illustration of injection nozzle.

は緻密質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製浸漬管の側面に緻密質のムライト、MgOあるいはZrO<sub>2</sub>製のガス吹込み管を取り付けたもの、Type Dは緻密質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製浸漬管の側面にタンマン管形状で先端に直径1mm $\phi$ の孔(オリフィス)を開けた緻密質のZrO<sub>2</sub>製ガス吹込み管を取り付けたものである。浸漬管およびガス吹込み管の材質、気孔率および寸法はTable 1に示す。

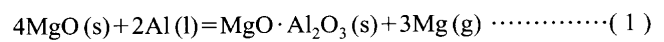
なお、送気管の途中に圧力変換器を取り付け、ノズルからの気泡生成に伴って配管内に発生する圧力変動を起電力に変換して、気泡の生成頻度を測定した<sup>3)</sup>。また、実験中に配管内における圧力変動の波形の有無により、吹込みノズルが閉塞するまでの経過時間(ノズル閉塞時間)を推定した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 ペレットの還元反応

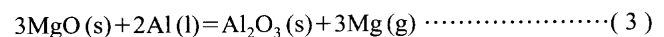
AlによるMgOの還元反応を評価するために、各モル比のペレットの総括反応式である(1)式および(3)式に従って、MgOの還元率  $\eta_R$  (%)を以下のように定義する。なお、生成ガスはMg蒸気のみと仮定した。

4MgO-2Alペレット:



$$\eta_R = \left( \frac{W_T - W_f}{3M_{\text{Mg}}} \right) \bigg/ \left( \frac{W_T}{4M_{\text{MgO}} + 2M_{\text{Al}}} \right) \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

3MgO-2Alペレット:



$$\eta_R = \left( \frac{W_T - W_f}{3M_{\text{Mg}}} \right) \bigg/ \left( \frac{W_T}{3M_{\text{MgO}} + 2M_{\text{Al}}} \right) \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $W_f$ は実験後のペレットの質量(g)、 $M_{\text{Mg}}$ 、 $M_{\text{MgO}}$ および $M_{\text{Al}}$ はそれぞれMg、MgOおよびAlのモル質量(g/mol)である。

3MgO-2Alペレットの還元挙動について、Hongら<sup>4)</sup>は熱天秤を用いて、非等温条件下で速度論的実験を行った。そ

Table 1. Chemical composition (mass%), porosity and size of injection nozzle.

		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Porosity	Size / mm	Nozzle type	
Injection nozzle	Immersion tube	MgO	0.6	97.0	-	0.8	0.5	30%	17 $\phi$ $\times$ 11 $\phi$ $\times$ 60	A
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>98.5	-	-	0.6	-	30%	15 $\phi$ $\times$ 11 $\phi$ $\times$ 60	A
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	-	-	3.0	-	Dense	15 $\phi$ $\times$ 11 $\phi$ $\times$ 60	B, C, D
	Gas injection tube	ZrO <sub>2</sub>	-	-	93.0	-	5.5	Dense	2 $\phi$ $\times$ 1 $\phi$ $\times$ 6	C
		MgO	-	99.0	-	0.1	0.6	Dense	5 $\phi$ $\times$ 3 $\phi$ $\times$ 6 (tamman)	D
		Mullite	46	-	-	50	-	Dense	2 $\phi$ $\times$ 1 $\phi$ $\times$ 6	C

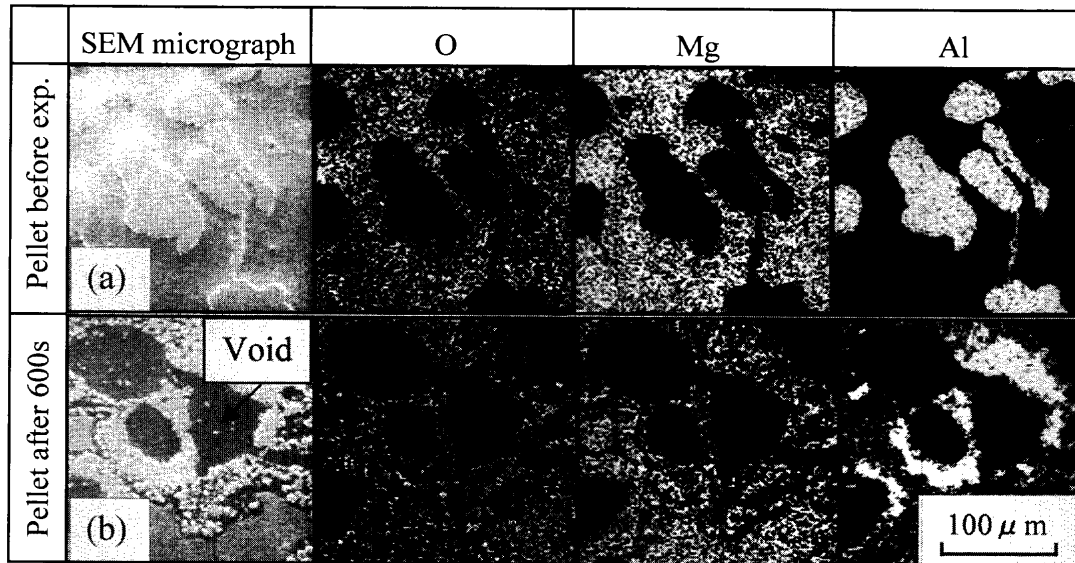


Fig. 2. SEM micrograph of pellet and X-ray images of O, Mg and Al.

の結果によると、AlによるMgOの還元反応は1300~1600Kの間において非常に速く進行し、Mg蒸気とスピネルが生成する((1)式)。その後、比較的反応速度が小さいAlによるスピネルの還元反応が起こり、Mg蒸気とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成する((5)式)。

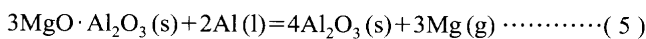


Fig. 2には実験前と実験後(反応時間600s)の3MgO-2AlペレットのSEM写真、およびO, Mg, Alの特性X線像を示す。図より、600s後のペレット中に多くの気孔があり、気孔の周囲にはAlが多く存在していることがわかる。X線回折分析によると、600s後の3MgO-2Alペレット中にはMgO, Alおよびスピネル(MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が検出された。また、3600s後ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみ検出された。これより、Hongらの結論が妥当であることが明らかになった。一方、3600s後の4MgO-2Alペレット中の反応生成物はMgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることがわかった。

Fig. 3にはペレットの還元率の経時変化を示す。図より、実験初期は還元速度が非常に大きく、120sでη<sub>R</sub>が約70~75%に達し、その後、還元速度は小さくなって、3600s後にはη<sub>R</sub>が約100%になる。また、3MgO-2Alペレットより4MgO-2Alペレットの方が還元速度はやや大きくなった。ペレットの還元率の時間変化より、生成ガスはMg蒸気のみと仮定して、3MgO-2Alペレットを1回で全量(W<sub>i</sub>=W<sub>T</sub>=1.80g)投入した場合についてMg蒸気の生成速度を計算し、Fig. 3に示した。図より、実験のごく初期ではMg蒸気の生成速度が大きく、その後、減少し、t>120sには非常に小さくなることわかる。

本実験の温度は1853Kと高く、また後述するように、3MgO-2Alのペレットを用いた場合、脱酸実験の初期に溶鉄中のsol.[Al]が若干増加していることから、初期のペ

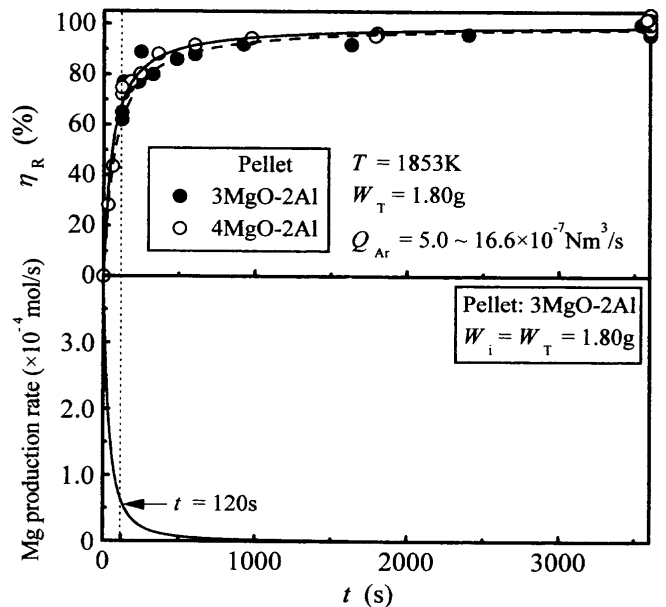
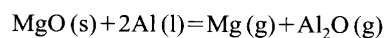


Fig. 3. Change in reduction ratio of pellet and calculated Mg production rate with time.

レットの還元反応においては、Alのサブオキサイドガス(AlO, Al<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>あるいはAlO<sub>2</sub>)が生成していたことが考えられる。本実験からAlのサブオキサイドガス生成を速度論的に考察することは困難であるため、ここでは平衡論的にサブオキサイドガスの分圧を調べることにする。サブオキサイドガスのうち、最も分圧が高いAl<sub>2</sub>Oガスの場合、



$$\Delta G^\circ = 558.4 - 0.253T \text{ (kJ/mol)} \dots\dots\dots(6)^5$$

実験初期(t ≤ 120s)の吹込みガス中のMg分圧P<sub>Mg</sub>として0.97~0.75 atm (Fig. 3からMg蒸気の生成速度の時間変化より、生成ガスはMg蒸気のみと仮定し、Q<sub>Ar</sub> = 5.0 × 10<sup>-7</sup>

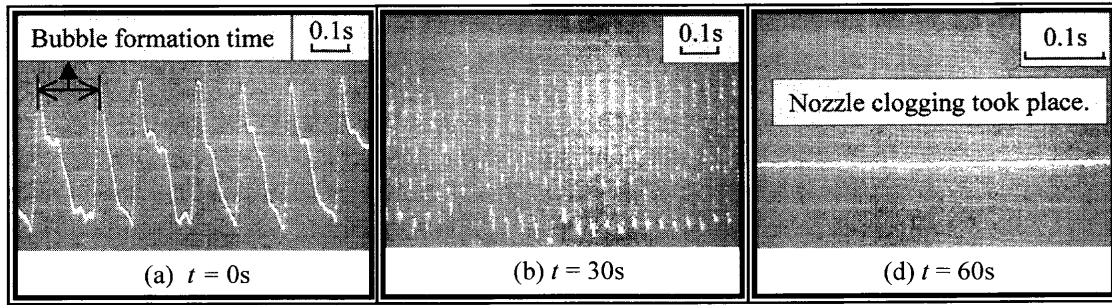


Fig. 4. Typical pressure pulse due to bubble formation. (Nozzle: Type A (Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Q<sub>Ar</sub> = 5.0 × 10<sup>-7</sup> Nm<sup>3</sup>/s; W<sub>i</sub> = W<sub>T</sub> = 1.80 g; Pellet: 3MgO-2Al; [O]<sub>Initial</sub> = 444 ppm.)

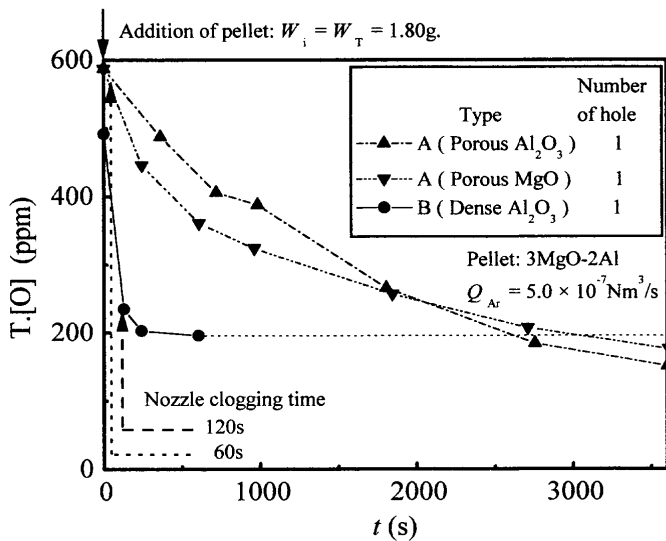
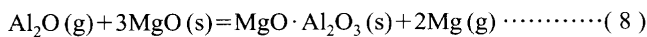
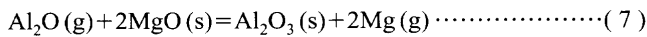


Fig. 5. Comparison of deoxidations with A and B types of injection nozzles.

Nm<sup>3</sup>/sの場合について計算した値)を用いると、Al<sub>2</sub>O分圧は3.06~3.96 × 10<sup>-3</sup> atmとなり、無視できない値である。したがって、Al<sub>2</sub>Oガスが溶鉄中に吹き込まれることにより、Al濃度が増加したものと考えられる。

一方、4MgO-2Alペレット中には、3MgO-2Alペレットよりも過剰のMgOが存在するため、(7)式あるいは(8)式の反応により、Al<sub>2</sub>O(g)の生成が抑制できると考えられる。



これより、4MgO-2Alペレットを用いた場合、後述するように、溶鉄中のAl濃度は増加せず、数ppmと非常に低く保たれることが説明できる。

### 3.2 ノズル閉塞時間

Fig. 4は、Type Aの多孔質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製ノズルを用いた場合の配管内の圧力変動を示した図である。圧力波形のピークの間隔は気泡の生成時間に対応している。Fig. 4(a)は、Arキャリアガス(Q<sub>Ar</sub> = 5.0 × 10<sup>-7</sup> Nm<sup>3</sup>/s)のみを流した場合の圧力波形を示した図である。Fig. 4(b), (c)は、1.80gの

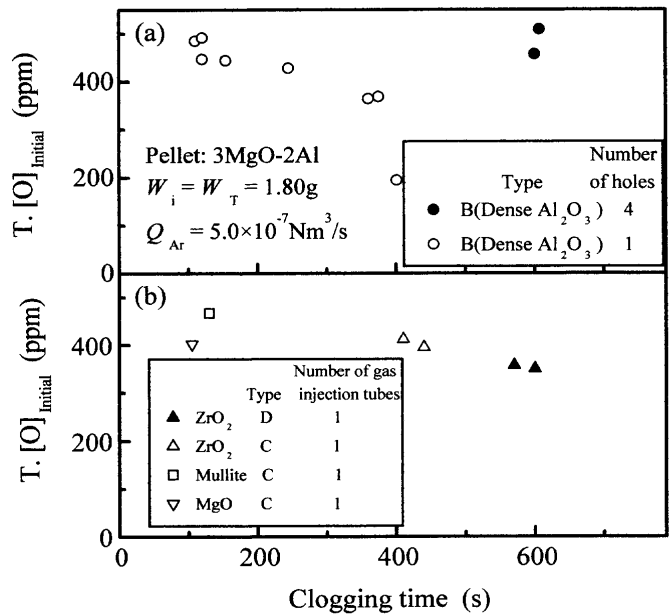


Fig. 6. Relation between initial total oxygen concentration and nozzle clogging time for various injection nozzles.

3MgO-2Alペレットを浸漬管内に投入後、それぞれ30s, 60s経過したときの圧力波形を示している。図より、ペレット添加後、Mg蒸気の生成により、Arキャリアガスのみの場合よりも吹込み流量が増加するため、気泡の生成時間が非常に短くなる。t = 60sにおいては、圧力変動が検出されなくなったことから、ノズルの孔からはガスが溶鉄中に吹き込まれなくなったことがわかる。これより、ノズル閉塞時間(ノズルが閉塞するまでの経過時間)は60sとした。以上のことから、ノズル閉塞はペレットの投入、したがってMg蒸気の吹込みに関係していることがわかる。

Fig. 5に、Q<sub>Ar</sub> = 5.0 × 10<sup>-7</sup> Nm<sup>3</sup>/s, 3MgO-2Alペレットを1回で全量(W<sub>i</sub> = W<sub>T</sub> = 1.80g)投入した場合について、Type Aの多孔質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO製、およびType Bの緻密質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製ノズルを用いた脱酸実験の結果を示す。図より、Type Bのノズルの場合、実験初期に全酸素濃度が急激に低下するのに対し、Type Aのノズルの場合はゆるやかに低下することがわかる。なお、Type Aのノズルの場合、メタル中のT.[Mg]濃度は実験中では数ppmとほぼ一定であったのに対

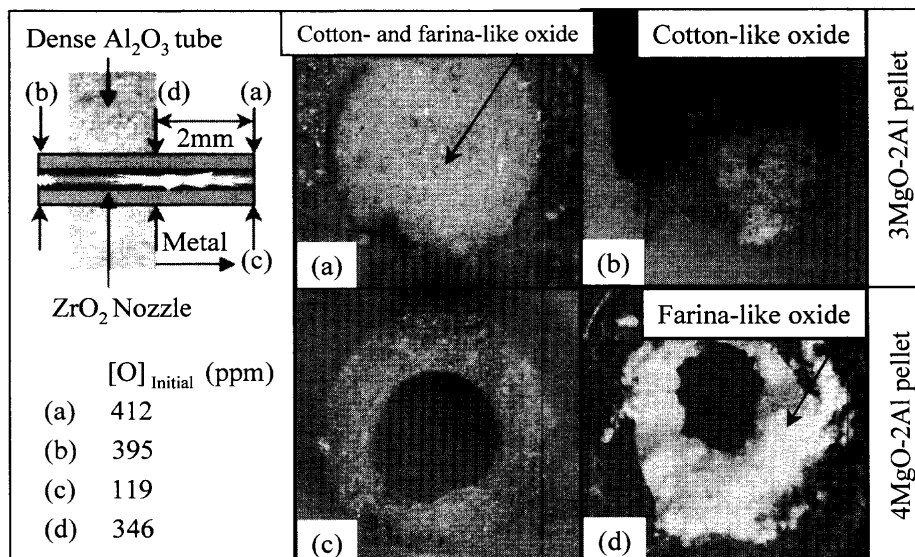


Fig. 7. Photographs of type C nozzle after experiment.

して、Type B のノズルの場合、3・4節で後述するように、T[Mg]が上昇した。したがって、前者の場合には溶鉄中の酸素はほぼ溶解酸素であり、後者の場合、溶鉄中の酸素は溶解酸素と酸化物介在物に起因する酸素であると考えられる。いずれのノズルにおいても、MgOの還元速度は同じであり、また、60~120sでノズルの閉塞が起きているにもかかわらず、Type AとType Bのノズルで脱酸挙動が著しく異なることは非常に興味深い。

Type Aの多孔質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製ノズルの場合、*t*=60sで、ノズル閉塞が起こったが、それ以後も脱酸が進行している。これは、多孔質の浸漬管を用いた場合はノズルが閉塞した後もガスは管壁を透過し、溶鉄中へ吹き込まれることによる。しかし、Fig. 3より、120s以降はAlによるMgOの還元速度が非常に小さくなり、脱酸はあまり進行しないと予想されるが、Fig. 5に示したように、Type Aのノズルを用いた場合は、120s以後も全酸素濃度はかなり減少している。これは以下のように説明できる。すなわち、Mg蒸気は酸素との親和力が非常に強いため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような安定な酸化物を還元したり、あるいはその表面に吸着される。また、MgO製ノズルの場合にも、Mg蒸気のMgO表面への吸着が起こる<sup>6,7)</sup>。したがって、本実験の場合、初期には吹込みガス中のMg分圧が高く、また、Type Aのノズルは多孔質で酸化物の表面積が非常に大きいため、生成したMg蒸気の全量は溶鉄中に吹き込まれない。その後、Mg蒸気の生成速度が小さくなり、吹込みガス中のMg分圧が低下するにつれて逆反応あるいは脱着が起り、Mg蒸気が徐々に放出され、脱酸が進行すると推定される。なお、この酸化物-Mg蒸気間の化学的相互作用については今後の詳細な検討が必要である。

一方、Type BのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製ノズルは緻密質であり、ノズル内の表面積は小さく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg蒸気間の反応あるいは吸

着があまり起こらない。したがって実験初期にも生成したMg蒸気はすみやかに溶鉄中に吹き込まれるため、Fig. 5に示されるように、脱酸速度が非常に大きい。しかし、*t*=120sで、ノズル閉塞が起こった後、Mg蒸気が溶鉄中に吹き込まれないため、脱酸はほとんど進行していない。なお、実験終了後の浸漬管内の上部にMgおよびMgOが観察された。これは、ノズル閉塞が起こった後に生成したMg蒸気が凝縮あるいは酸化したものと考えられる。

Fig. 6に、3MgO-2Alペレット、*W<sub>i</sub>*=*W<sub>T</sub>*=1.80g、*Q<sub>Ar</sub>*=5.0×10<sup>-7</sup>Nm<sup>3</sup>/sの場合について、溶鉄中初期全酸素濃度とノズル閉塞時間との関係を示す。図より、いずれも実験開始後100~600sの間にノズル閉塞が起きていることがわかる。Fig. 6(a)は、Type BのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製ノズルを用いた場合で、初期酸素濃度が高いほどノズル閉塞時間が短いことがわかる。また、ノズルの孔数を多くするとノズル閉塞時間は長くなる。Fig. 6(b)より、Type CのノズルでZrO<sub>2</sub>製のガス吹込み管を使用した場合には、ノズル閉塞時間はさらに長くなった。ガス吹込み管がZrO<sub>2</sub>製でタンマン管形状のType Dの場合、ノズル閉塞時間は最も長くなった。なお、初期酸素濃度が200ppm以下で、ZrO<sub>2</sub>製ガス吹込み管でType Cのノズルを用いた場合は、ノズル閉塞は起きなかった。

### 3.3 実験後のノズルの観察

実験後(*Q<sub>Ar</sub>*=5.0×10<sup>-7</sup>Nm<sup>3</sup>/s)のType CのZrO<sub>2</sub>製ガス吹込み管内部の写真をFig. 7に示す。3MgO-2Alペレットの場合は、初期酸素濃度が412ppmにおいては、溶鉄側の吹込み管先端(Fig. 7(a))に多量の綿状と粉状の付着物があった。また、ノズル内部側の吹込み管の先端部分(Fig. 7(b))に綿状のものがあつた。一方、4MgO-2Alペレットの場合には、Fig. 7(b)に示したような吹込み管内に綿状のものはほとんど観察されなかった。Fig. 7(c)は、初期酸素濃度が119ppmと低い場合で、吹込み管内に付着物はなく、ノズ

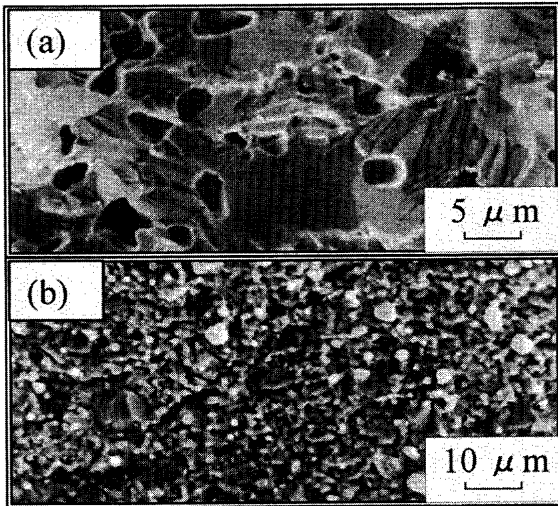
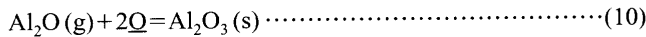
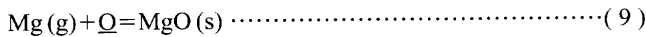


Fig. 8. Micrographs of deposited oxide in gas injection tube.  
 (a) Cotton-like oxide (Fig. 7 (b)); (b) Farina-like oxide (Fig. 7 (d)).

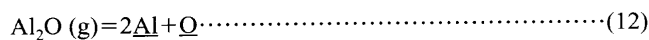
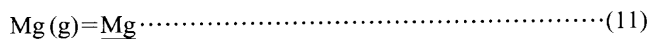
ル閉塞は起きなかった。Fig. 7(d)は、初期酸素濃度が346 ppmと高い場合で、吹込み管の先端から約2 mmのところに粉状の付着物があり、ノズル閉塞が起こった。

Fig. 8には綿状の付着物(Fig. 7(b))と粉状の付着物(Fig. 7(d))の写真を示す。EPMA分析によると、Fig. 8(a)の綿状の付着物は金属Alと少量のMgOであり、また、Fig. 8(b)の粉状の付着物はMgO、MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および微量のAlであった。

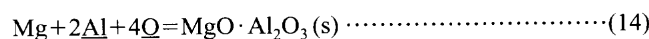
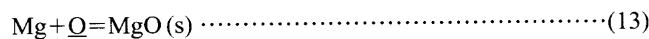
ガス吹込み管内の付着物について、次のように考えることができる。3MgO-2Alペレットから生成したMg蒸気およびAl<sub>2</sub>OガスはArキャリアガスとともに溶鉄中へ吹き込まれ、溶鉄中のノズル先端で気泡を生成する。1個の気泡がノズルから離脱するときに、浸漬管内の圧力が減少し、このとき、溶鉄がガス吹込み管内へ侵入する。この管内においても、Mg蒸気およびAl<sub>2</sub>Oガスと溶鉄中の酸素の間で、次の反応が起こる。



また、Mg蒸気およびAl<sub>2</sub>Oガスが溶鉄へ溶解することも考えられる。



したがって、次の反応も同時に起こる可能性がある。



生成したMgOおよびMgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がガス吹込み管の内壁へ付着し、さらに、MgOおよびMgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子間の焼結反応が起こり、その結果、Fig. 7(a)に示したように、ノズル閉塞が起きたと考えられる。なお、前述したように、Al<sub>2</sub>O分圧と比較してMg分圧は2桁以上高いため、本実験で脱酸に寄与する反応は主に(9)式あるいは(13)式であると考えられる。

また、MgOおよびMgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がガス吹込み管の内壁へ付着することにより管の断面積が小さくなり、ガス流れの抵抗が大きくなるため、ノズル内の圧力が上昇してペレットから生成したMg蒸気とAl<sub>2</sub>Oガスとの間に(6)式の逆反応が起こることも考えられる。その結果、Fig. 7(b)に示したように、生成したMgOおよびAlがノズル内のガス吹込み管の先端に付着したと推察される。なお、Fig. 6(b)に示したように、ガス吹込み管がZrO<sub>2</sub>製のType Dのノズルを使用した場合、ノズル閉塞時間は最も長くなった。これは、(6)式の逆反応によりMgOおよびAlがガス吹込み管内で生成するが、管の断面積を大きくしたことにより、閉塞しにくくなったと考えられる。

以上のことから、3MgO-2Alペレットを用いた場合は、ノズル閉塞は脱酸生成物MgOおよび生成したMg蒸気とAl<sub>2</sub>Oガス間反応の生成物(MgO, Al)に起因することが考えられる。4MgO-2Alペレットの場合は、Al<sub>2</sub>Oガスの生成量は少なく、ノズル閉塞は主にMg蒸気による脱酸生成物に起因していると推定される。また、初期酸素濃度が低いと脱酸生成物量が少なく、ノズル閉塞は起こりにくいことが説明できる。

### 3.4 溶鉄中各成分の経時変化

Fig. 9に、Type Cのガス吹込み管を4本付けたノズルを用いてQ<sub>Ar</sub>=5.0×10<sup>-7</sup> Nm<sup>3</sup>/s、3MgO-2Alペレットおよび4MgO-2Alペレットを3回に分割(W<sub>1</sub>=0.6 g, W<sub>7</sub>=1.80 g)して添加した実験における溶鉄中のT.[O], T.[Mg], sol.[Al]およびsol.[Zr]の経時変化を示す。なお、初期酸素濃度は120 ppm以下とし、また、生成Mg蒸気と浸漬管の内壁との反応<sup>1)</sup>を防止するために、管の内壁をZrO<sub>2</sub>ペーストでライニングした。

Fig. 9において、実験初期にはT.[O]の減少速度が非常に大きく、その後、小さくなる。一方、T.[Mg]は実験の初期に増加し、最大値に達する。その後、T.[Mg]は減少してほぼ一定値となる。このようなT.[Mg]の挙動を解明するためには、Mg蒸気による溶鉄の脱酸反応機構を明らかにする必要がある。この点については次報<sup>8)</sup>で検討するため、本報では定性的な考察にとどめる。本脱酸法においては、実験初期でのペレットの還元速度は非常に大きいため、気泡中のMg蒸気分圧が高い。この場合、脱酸速度は溶鉄中の酸素の物質移動によって律速されると考えられ、気泡界面近傍の酸素濃度が低下する。このため、気泡界面で(9)式による脱酸が起こり、脱酸生成物は気泡とともに浮上除去

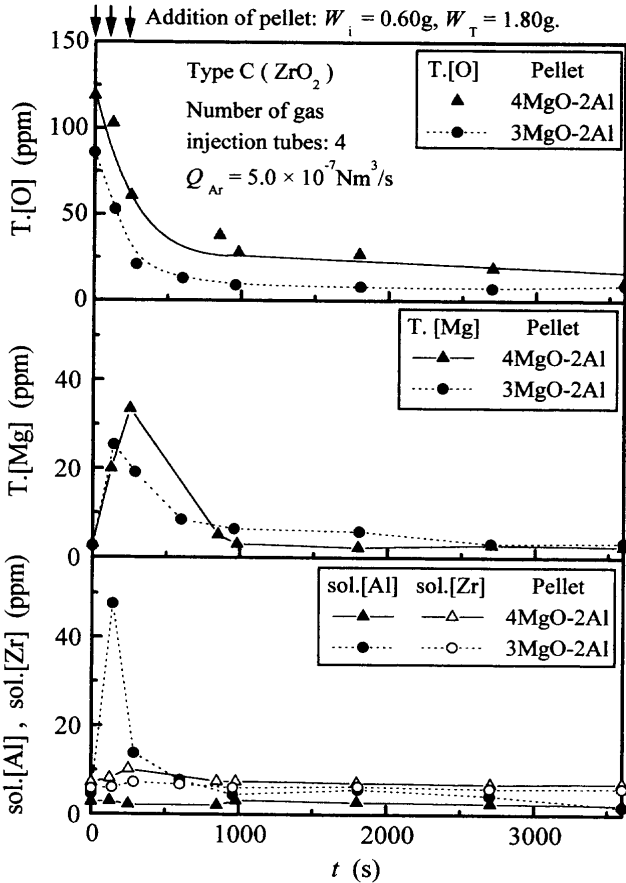


Fig. 9. Changes in concentrations of total oxygen, total magnesium, aluminum and zirconium in molten iron with time.

されると同時にMgが溶鉄中に溶解し、(13)式による脱酸反応が浴内で起こりMgO介在物が生成すると推定される。したがって、T.[Mg]は脱酸生成物と溶解Mgであると考えられるが、この点については今後さらに検討する必要がある。

Fig. 9にはsol.[Al], sol.[Zr]の経時変化も示した。3MgO-2Alペレットを用いた実験の初期にsol.[Al]が上昇することがわかる。これは、3MgO-2Alペレットの場合、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガスが生成することによって考えられる。なお、いずれの場合も実験中のsol.[Zr]はほぼ一定であり、Mg(g)-ZrO<sub>2</sub>(s)間の反応は無視できる。

### 3.5 ノズル閉塞に及ぼす溶鉄中初期酸素濃度の影響

Fig.10に、Type Cのガス吹込み管を4本付けたノズルを用い、 $Q_{Ar}=5.0 \times 10^{-7} \text{ Nm}^3/\text{s}$ とし、3回に分割して4MgO-2Alペレットを添加した場合について、ノズル閉塞に及ぼす初期酸素濃度の影響を調べた結果を示す。初期酸素濃度が346ppmの実験を除いて、初期酸素濃度が高いほど初期脱酸量が大きく、またT.[Mg]の上昇も大きく、いずれの場合もノズル閉塞は起きなかった。初期酸素濃度が346ppmの場合、脱酸速度は $t=120\text{s}$ で急に遅くなり、T.[Mg]の上昇も小さいことがわかる。これは、ノズル閉塞が起こり、ペレットの還元反応により生成したMg蒸気が溶鉄中に吹

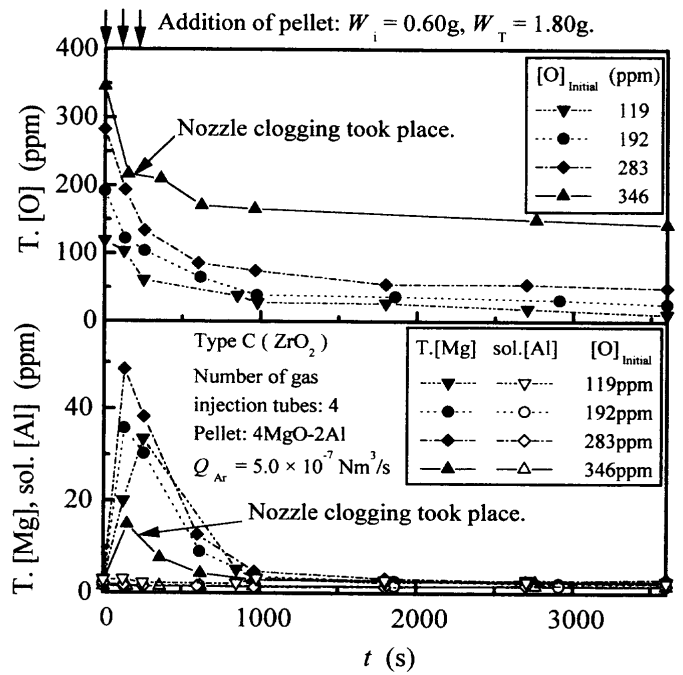


Fig. 10. Effect of initial oxygen concentration on injection nozzle clogging.

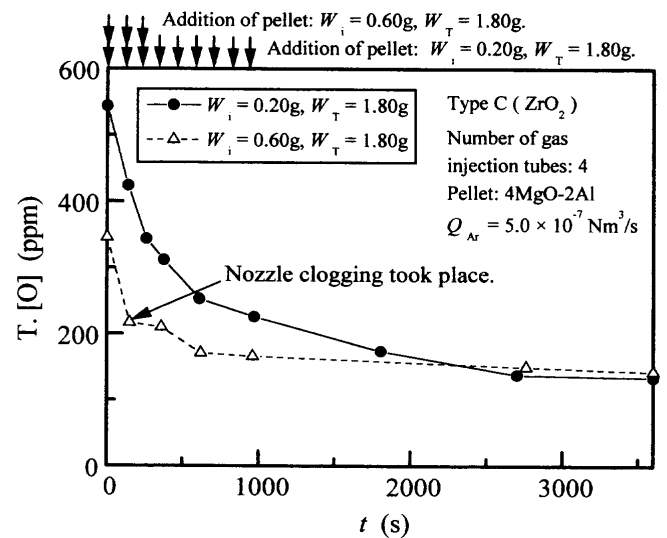


Fig. 11. Effect of pellet charging method on injection nozzle clogging.

き込まれなくなったことによる。また、sol.[Al]は実験中一定であったが、これは、前述したように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガスの生成が抑制されていることを示している。

なお、介在物の観察結果によると、3MgO-2Alペレットを用いた場合、メタル中には主にMgO介在物が存在し、一部スピネル系介在物も観察された。4MgO-2Alペレットの場合はほとんどがMgO介在物であった。

### 3.6 ノズル閉塞に及ぼすペレットの添加法の影響

Fig.11に、Type Cのガス吹込み管を4本付けたノズルを用い、 $Q_{Ar}=5.0 \times 10^{-7} \text{ Nm}^3/\text{s}$ とし、3回または9回に分割して4MgO-2Alペレットを添加した場合について、ノズル閉

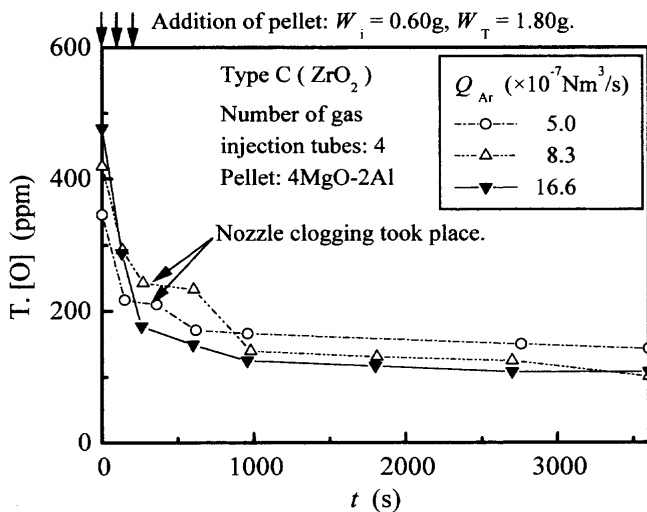


Fig. 12. Effect of Ar gas flow rate on injection nozzle clogging.

塞に及ぼすペレットの添加法の影響を示す。図より、ペレットを9回に分割して投入することにより、初期酸素濃度が550 ppmの場合でもノズル閉塞が起きないことがわかった。これは、ペレットを分割して添加すると生成Mg蒸気分圧を比較的強く制御することができ、脱酸生成物のノズルへの付着量が少なくなり、ノズル閉塞が防止できるためと考えられる。

### 3.7 ノズル閉塞に及ぼすArキャリアガス流量の影響

Fig.12に、Type Cのガス吹込み管を4本付けたノズルを用いて、4MgO-2Alペレットを3回に分割して添加した場合について、ノズル閉塞に及ぼすキャリアガス流量 $Q_{Ar}$ の影響を示す。図より、 $Q_{Ar}=16.6 \times 10^{-7} \text{ Nm}^3/\text{s}$ とすることにより、初期酸素濃度が470 ppmの場合でもノズル閉塞が起きなかった。これは、Arキャリアガス流量を大きくすると生成Mg蒸気分圧は低くなるとともに、ノズル出口のガス線流速が大きくなることにより、ガス吹込み管への脱酸生成物の付着を抑制できることによる。

## 4. 結言

MgO-Al間の還元反応を利用して、その場製造したMg

蒸気による溶鉄の脱酸における吹込みノズルの閉塞挙動を調査し、以下の結論を得た。

(1) MgO-Al間の反応は、Mg蒸気を生成するとともに、 $\text{Al}_2\text{O}$ ガスも少量生成する。ペレット中に化学量論比よりも過剰のMgOを添加することにより、 $\text{Al}_2\text{O}$ ガスの生成を抑制できる。

(2) 3MgO-2Alペレットの場合、ノズル閉塞は脱酸生成物および生成したMg蒸気と $\text{Al}_2\text{O}$ ガスとの反応による生成物に起因すると考えられる。

(3) 4MgO-2Alペレットの場合、脱酸生成物のガス吹込み管への付着がノズル閉塞の主な原因となる。

(4)  $\text{ZrO}_2$ 製ガス吹込み管のノズルは比較的閉塞しにくいことがわかった。

(5) 溶鉄中の初期酸素濃度が高いほど、脱酸生成物の吹込み管内への付着量が多くなり、ノズル閉塞が起りやすくなる。

(6) ノズル閉塞を防ぐ対策としては、ガス吹込み管の本数を多くする、ノズル内に装入するペレットは少量ずつに分割して投入する、キャリアガス流量を大きくすることが考えられる。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金（基盤研究(B) (2)11555192）により行われたことを記し、謝意を表します。

## 文 献

- 1) J.Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 635.
- 2) M.Sano, Y.Han, T.Sawada and M.Kato: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 855.
- 3) M.Sano and K.Mori: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **17** (1976), 344.
- 4) L.Hong, K.Okumura and M.Sano: *Metall. Mater. Trans. B*, **30B** (1999), 1003.
- 5) E.T.Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press Inc., New York, (1980), 5.
- 6) A.S.Shalabi and A.M.El-Mahdy: *Phys. Lett. A*, **281** (2001), 176.
- 7) L.N.Kantorovich, A.L.Shluger, P.V.Sushko, J.Günster, P.Stracke, D.W.Goodman and V.Kempter: *Faraday Discuss.*, **114** (1999), 173.
- 8) J.Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, to be published **88** (2002) June, 306.