

# 溶鋼表面への鉄鉱石粉末吹きつけによる 同時脱炭・脱窒反応のメカニズム

川上 正博\*・井上 益男\*<sup>2</sup>・金正湜\*<sup>3</sup>・竹中 俊英\*・横山 誠二\*

Mechanism of Simultaneous Decarburization and Nitrogen Removal by  
Blasting Iron Ore Powder on to Molten Steel Surface

Masahiro KAWAKAMI, Masuo INOUE, Jeong Sik KIM, Toshihide TAKENAKA and Seiji YOKOYAMA

**Synopsis :** In order to develop the effective way of nitrogen removal from molten steel in the electric arc furnace steelmaking, an attempt was made to accelerate the reaction by the simultaneous decarburization. The iron ore powder was blasted on to the molten steel surface with Ar carrier gas under atmospheric pressure. The melt was 20 kg. The temperature was 1850 to 1950K. The gas flow rate was 3.33 and  $4.17 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  (STP). The ore blasting rate was 0.167, 0.417 and 0.500 g/s. The results are summarized as follows;

- (1) By the blasting of iron ore, the decarburization occurs resulting in the acceleration of nitrogen removal several times than the mere Ar blasting.
- (2) Under the hard blasting condition, the nitrogen content decreased from 70 to 28 ppm for 1,000 s, while the carbon content decreased from 0.55 to 0.12 wt%.
- (3) When the carbon content is larger than 0.09 wt%, the decarburization was controlled by the oxygen transfer and CO bubbles are formed in the melt. When it is less than 0.09 wt%, however, the decarburization was controlled by the carbon transfer and the reaction occurs only on the melt surface.
- (4) It is concluded that the effective nitrogen removal is possible even under atmospheric pressure, in the rangel where the decarburization reaction is controlled by the oxygen transfer.
- (5) The effective interfacial area is 7 times at most as much as the cross sectional area of furnace.

**Key words:** acceleration of nitrogen removal; decarburization; iron ore powder; molten steel; powder blasting; under atmosphere conditions; reaction mechanism; effective interfacial area.

## 1. 緒言

電気炉製鋼法は高炉法に比べ、設備・プロセス構成が単純で設備投資額の少ないことが特徴である。そのため、高炉法に対し競争力をもった製鋼法として、今後も増加する傾向にある。しかし、電気炉では、電弧によってスクラップを溶解するため大気中の窒素を吸収しやすい。溶鋼中に溶け込んだ窒素の離脱反応は、界面化学反応により律速するため除去が難しい<sup>1-11)</sup>。通常、銑鋼一貫製鉄所などではRHなどの減圧装置を用いて窒素を除去しているが、電気炉製鋼所にはこのような装置を備えていないところが多い<sup>12)</sup>。そのため、減圧装置および真空設備を必要としない簡易的な方法による窒素除去法の開発が望まれている。しかし、常圧下ではArの吹付けなどにより効率的な脱窒を行うことは困難である。

一方、Arをキャリアーガスとして鉄鉱石粉末を溶鋼表面に吹付けた場合、脱炭反応が進行し、①溶鋼表面の攪乱、

②COガス気泡の溶鋼内部での発生、③COガス気泡の破裂時に生ずる飛沫、の効果により反応界面積が増加し、脱窒反応が促進されることが期待される。真目ら<sup>13)</sup>および原島ら<sup>14)</sup>は減圧条件下で、酸化剤粉末の吹付けを行い、同時脱炭・脱窒の実験を行った。本研究では、上記メカニズムによる脱窒反応の促進が常圧下でどの程度起こるかを検討し、あわせて、鉄鉱石吹付けによる脱炭反応機構に考察を加えることを目的とする。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置および供試材料

実験には周波数3kHzの小型高周波誘導炉を用いた。実験装置の概略をFig. 1に示す。炉体は、内径150mm、深さ330mmのマグネシアスタンプ製である。炉上部は空気の侵入による酸化防止と溶鋼飛散および放熱の防止のため高アルミナ煉瓦で蓋をし、坩堝と煉瓦の隙間をアルミナセメ

平成15年10月2日受付 平成16年1月7日受理 (Received on Oct. 2, 2003; Accepted on Jan. 7, 2004)

\* 豊橋技術科学大学工学部 (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441-8580)

\* 2 豊橋技術科学大学大学院生 (現: 日本ガイシ (株)) (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, now NGK Insulators, Ltd.)

\* 3 豊橋技術科学大学大学院生 (現: 浦項綜合製鉄 (株) 浦項製鉄所) (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, now Pohang Works, POSCO)

Table 1. Chemical composition of iron ore powder.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T.Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
98.5	68.9	1.02	0.62

Table 2. Chemical composition of used steel S25C and S55C.

	C	Si	Mn	P	S
S25C	0.22~0.28	0.15~0.35	0.30~0.60	>0.030	>0.035
S55C	0.52~0.58	0.15~0.35	0.60~0.90	>0.030	>0.036

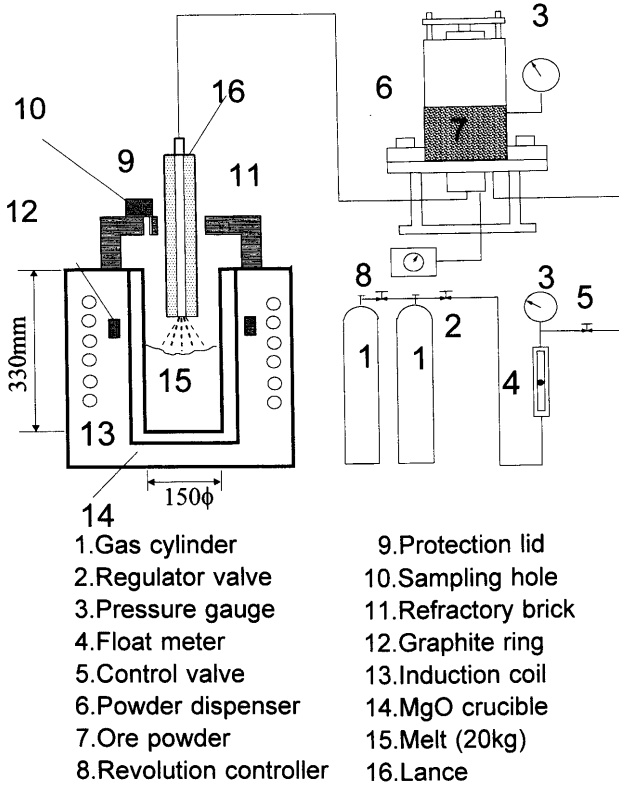


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

ントで埋め密閉性を高めた。さらに、煉瓦には吹付け用のランスの穴(約40mm)とサンプリングおよび测温用の穴(約40mm)を設けた。吹付けランスは、長さ340mm、外径約40mm、内径1.8mmでアルミナキャスト製である。実験中は、このランスを高さ可変の支持台に固定し、ランス先端と溶鋼表面との距離が50あるいは80mmになるようにランスを設置した。吹付けガスには市販のN<sub>2</sub>(99.9mol%)およびAr(99.99mol%)をそのまま使用した。鉄鉱石粉末は、ブラジル産の鉄鉱石(Table 1)を粉碎し、150~210μmに整粒したものを用いた。また、鉄鉱石粉末は、粉体供給機を秤の上に置き、1分ごとに重量変化を測定しながら供給した。

溶鋼原料は市販のS25CおよびS55Cであり、それらの化学成分をTable 2に示す。実験では、これらの原料約20kgを使用した。

## 2.2 実験操作

所定量の溶鋼原料を、酸化防止と吸窒のためN<sub>2</sub>雰囲気下で高周波誘導溶解した。所定温度に保持した後、溶鋼表面を清浄にした。鉄鉱石を、Arをキャリアガスとして、溶鋼表面に吹付けた。溶鋼温度の測定にはR型熱電対(Pt-Pt-Rh13%)を用いた。

溶鋼試料は内径4mmの不透明石英管とゴムピペッターを用い、一回につき10~25gを吸引し、水中に急冷して採取した。採取した試料の[O]および[N]含有量の分析は不活性ガス溶融法、炭素含有量の分析は赤外線吸収法にて行っ

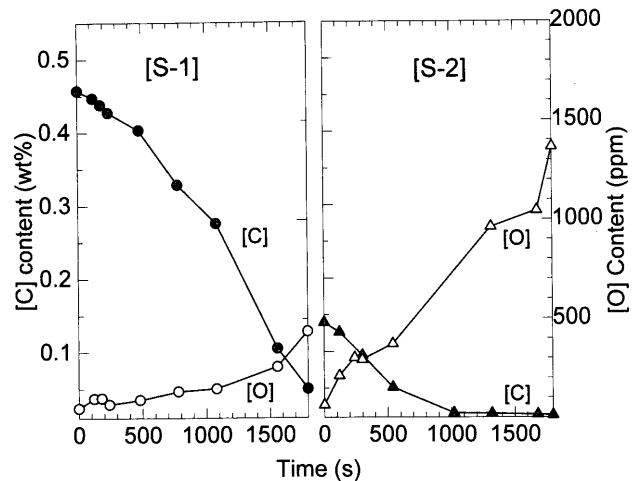


Fig. 2. Change in carbon and oxygen contents with time during iron ore powder blasting under soft blasting condition.

Table 3. Experimental conditions.

Run No.	Gas flow rate (m <sup>3</sup> /s)	Lance height (mm)	Feeding rate (g/s)	Steel	Temperature (K)
Ar-S	3.33 × 10 <sup>-4</sup>	80	-	S25C	1916~1929
Ar-H	4.17 × 10 <sup>-4</sup>	50	-	S25C	1872~1875
S-1	3.33 × 10 <sup>-4</sup>	80	0.417	S55C	1860~1875
S-2	3.33 × 10 <sup>-4</sup>	80	0.417	S25C	1881~1935
H-1	4.17 × 10 <sup>-4</sup>	50	0.417	S25C	1874~1929
H-2	4.17 × 10 <sup>-4</sup>	50	0.167	S25C	1875~1911
H-3	4.17 × 10 <sup>-4</sup>	50	0.500	S25C	1858~1920
H-4	4.17 × 10 <sup>-4</sup>	50	0.500	S55C	1861~1945
H-5	4.17 × 10 <sup>-4</sup>	50	0.500	S25C	1923~1953

た。なお、[O]濃度の測定には山里エレクトロナイト社の酸素プローブを併用した。

実験条件をTable 3に示す。Run No.のSとHは後述のソフトブロー、ハードブローを示す。

## 3. 実験結果

### 3.1 プロセス概要

脱炭反応の例として、初期の[C]含有量が高い場合[S-1]と低い場合[S-2]の[C]および[O]の経時変化をFig. 2に示す。いずれの場合も、時間と共に[C]が減少し、脱炭反応が進行している。また、これらの実験終了時の[C]含有量は、[S-1]では約500ppm、[S-2]では約130ppmであった。[O]は、

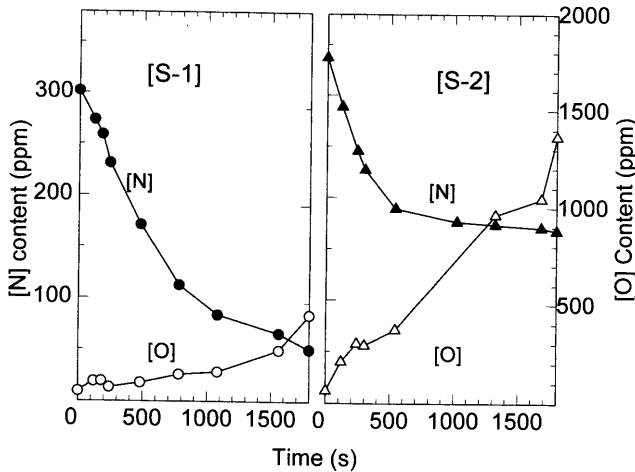


Fig. 3. Change in nitrogen and oxygen contents with time during iron ore powder blasting under soft blasting condition.

[S-1]においては徐々に増加する傾向にあり、実験終了時には約450 ppmとなっている。[S-2]の[O]は、実験の開始から急激に上昇し、実験終了時で約1370 ppmとなった。これより、溶鋼中の[O]含有量の変化は初期[C]含有量と関係があり、低い場合には実験開始から[O]含有量が著しく上昇することが分かった。

脱炭反応の例として、Fig. 2に示した実験の[N]と[O]の経時変化をFig. 3に示す。[S-1]では、溶鋼中の[O]が[S-2]よりも低いため、順調に脱炭が進行し、実験終了時の[N]含有量は約50 ppmであった。一方、実験開始から[O]の上昇が著しい[S-2]では、[O]が300~400 ppmを超える約500 s以降の脱炭は停滞する傾向にあり、実験終了時の[N]含有量は約170 ppmであった。これらのことから初期の[C]含有量が低い場合には脱炭反応が進行しにくいことが分かる。

その他の成分として、[Si]は初期の約0.15 wt%から実験終了時にはほぼ0.01 wt%まで減少した。[Mn]は同様に約0.5 wt%から0.01 wt%以下となった。[S]はほぼ0.015 wt%で実験中一定に保たれた。

鉄鉱石粉末吹付け実験では約20分間で最大62Kの浴温低下が見られた。その原因として、①キャリアーガスとしてのAr吹付けによる冷却効果、②鉄鉱石粉末常温から浴温まで昇温するための顕熱、③ $Fe_2O_3 + 3[C] \rightarrow 2Fe + 3CO$ の反応熱、が考えられる。この中では②の寄与がいちばん大きかった。よって、浴温の低下を防ぐには鉄鉱石粉末の予熱が必要であると考えられる。

### 3.2 脱炭反応速度式の解析

#### 3.2.1 脱炭速度式の導出

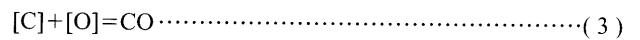
後述のように、溶鋼中の[C]は、反応初期を除いて、[O]とほぼ平衡関係にあり、脱炭反応は鉄鉱石粉末から溶出した酸素の物質移動律速であると考えられる。その場合、物質移動フラックスは、

$$J_O = k \frac{\rho}{100M_O} ([\%O]_{ore} - [\%O]) \quad (1)$$

ここで、 $k$  (cm/s)は物質移動係数、 $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>)は溶鋼の密度、 $M_O$  (g/mol)は酸素のモル質量、 $[\%O]_{ore}$ は鉄鉱石と平衡する酸素含有量である。炭素と酸素は等モルで反応するので、炭素について物質収支をとれば、

$$\begin{aligned} \frac{d[\%C]}{dt} &= -100M_C \frac{A}{W} k \frac{\rho}{100M_O} ([\%O]_{ore} - [\%O]) \\ &= -\frac{A}{V} k \frac{M_C}{M_O} ([\%O]_{ore} - [\%O]) \quad (2) \end{aligned}$$

ここで、 $A$  (cm<sup>2</sup>)は反応界面積、 $V$  (cm<sup>3</sup>)は溶鋼体積、 $W$  (g)は溶鋼質量、 $M_C$  (g/mol)は炭素のモル質量である。脱炭反応



の関係式より、 $[C] \cdot [O] = KP_{CO}$ であるので、

$$[\%O] = \frac{KP_{CO}}{[\%C]} \quad (4)$$

となり、これを(2)式に代入すると

$$\frac{d[\%C]}{dt} = -\frac{A}{V} k \frac{M_C}{M_O} \left( [\%O]_{ore} - \frac{KP_{CO}}{[\%C]} \right) \quad (5)$$

ここで、 $K$ は(3)式の平衡定数、 $P_{CO}$  (atm)はCOの分圧である。 $t=0$ における[C]含有量を $[\%C] = [\%C]_0$ とし、鉱石界面の溶鋼は酸素で飽和( $[\%O]_{ore} = 0.22\%$ )していると仮定して、(5)式を積分すると次式が得られる。

$$\frac{1}{a^2} \{ (a[\%C] - b) + b \ln(a[\%C] - b) \} - [\%C]_0 = k'_C t \quad (6)$$

ここで、

$$a = [\%O]_{ore}, \quad b = KP_{CO}, \quad k'_C = \frac{A}{V} k \frac{M_C}{M_O}$$

である。これより、本実験の脱炭速度を $k'_C$ の形で評価していく。

#### 3.2.2 脱炭反応速度式の適用

Fig. 4に、Fig. 2の結果を(6)式に従ってプロットしたものを示す。なお、[S-2]については540 s以降の脱炭速度が遅くなるため、この時間までの値を用いて評価した。[S-1]に関しては実験初期のプロットが直線上にのらないが、その後はほぼ直線関係にあることが分かる。また、[S-2]の場合には脱炭の停滞以前の値を用いたため、プロット数が少なく評価は困難であるがほぼ直線関係にあるとみなせる。それぞれの $k'_C$ の値は、[S-1]では $1.44 \times 10^{-3}$  (1/s)、[S-2]では $1.14 \times 10^{-3}$  (1/s)、という結果となり、[S-1]の脱炭速度は[S-

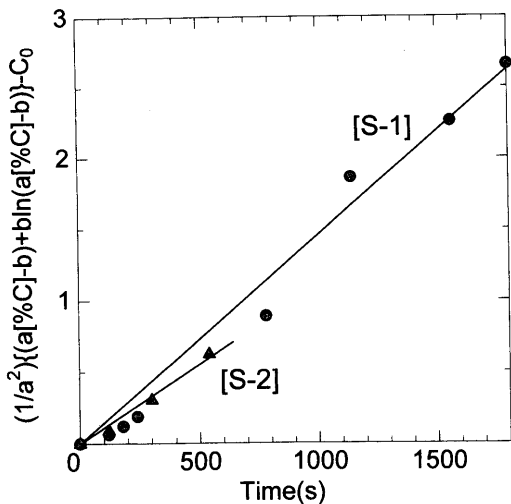


Fig. 4. Decarburization plot according to Eq. (6), data from Fig. 2.

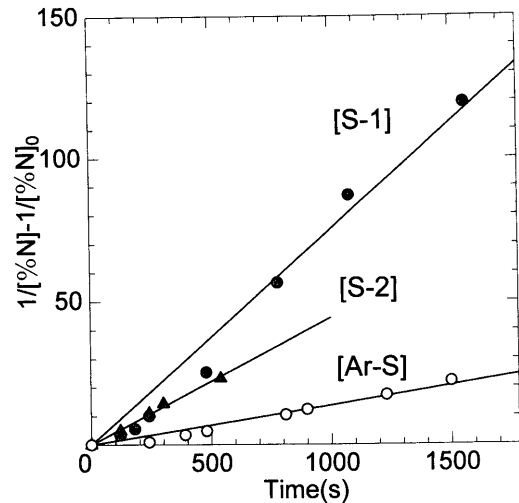


Fig. 5. Second order plot of nitrogen removal, data from Fig. 2.

Table 4. Rate constants for decarburization and nitrogen removal and the estimated effective interfacial area.

Run No.	$kc'$ (1/s)	$k_N$ (1/%s)	A by eq.(12) ( $cm^2$ )	A by eq.(13) ( $cm^2$ )	A by eq.(14) ( $cm^2$ )
Ar-S		0.014	50.6	56.0	16.3
Ar-H		0.023	83.1	91.9	26.7
S-1	$1.47 \times 10^{-3}$	0.074	331	468	173
S-2	$1.11 \times 10^{-3}$	0.043	262	300	199
H-1	$1.40 \times 10^{-3}$	0.058	490	561	372
H-2	$1.04 \times 10^{-3}$	0.043	308	360	208
H-3	$1.88 \times 10^{-3}$	0.073	617	706	468
H-4	$2.33 \times 10^{-3}$	0.2	888	1,240	454
H-5	$1.50 \times 10^{-3}$	0.064	137	162	94.2

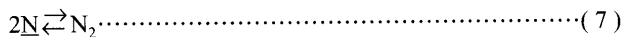
2]よりも大きい。

すべての実験により求められた  $k'_c$  の値を Table 4 にまとめた。

### 3.3 脱窒反応速度の解析

#### 3.3.1 脱窒速度式の導出

脱窒反応の律速段階については諸説があるが<sup>1-11,13-16)</sup>、本実験では高周波による誘導攪拌力は十分なためメタル側の物質移動は十分に速く、ガス-メタル界面での化学反応が律速段階であると仮定する<sup>1-11,13,14)</sup>。この場合、脱窒速度は2次に従うとされており、次のように表せる。



$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} \{k'(p)[\%N]^2 - k'(n)P_{N_2}\} \dots \dots \dots (8)$$

ここで、 $[\%N]$ は時間  $t$  における溶鋼中の窒素濃度 (wt%)、 $P_{N_2}$  はガス相中の窒素分圧 (atm)、 $k'(p)$  は脱窒反応における正反応の速度定数 ( $cm^2/\%s$ )、 $k'(n)$  は脱窒反応における逆反応の速度定数 ( $\%/m \cdot s \cdot atm$ ) である。本実験では前述したように、坩堝内が Ar ガスにより満たされているため、 $P_{N_2}$  を 0 と仮定することができる。よって、反応時間  $t=0$  における溶鋼中の窒素濃度を  $[\%N]_0$  とし、(8) 式を積分すれば次式を得る。

$$\frac{1}{[\%N]} - \frac{1}{[\%N]_0} = k_N t \dots \dots \dots (9)$$

ここで、 $k_N$  は  $k_N = Ak'(p)/V$  で与えられる脱窒反応の速度定数である。本実験では  $A$  を厳密に求められないため、脱窒速度を  $k_N$  の形で評価することとする。

#### 3.3.2 脱窒速度式の適用

Fig. 5 に、Fig. 3 の  $[\%N]$  を (9) 式に従ってプロットしたものを示す。なお、[S-2] については 540 s 以降の脱窒反応が停滞するため、この時間までの値を用いて評価した。[S-1] の場合、実験開始時には脱炭の場合と同様にプロットが直線上にのらないが、その後はほぼ直線関係にあることが分かる。これらの直線の傾きから求めた  $k_N$  の値は、[S-1] では 0.074 (1/%s)、[S-2] では 0.043 (1/%s)、また、比較のために行った Ar 吹付けのみの [Ar-S] では 0.014 (1/%s) となった。このことから、Ar に鉄鉱石を添加すると脱窒は促進されるが、初期の [C] 含有量が低い場合には、高い場合に比べ脱窒の促進効果は小さいことが分かる。

すべての実験により求められた  $k_N$  の値を Table 4 にまとめた。

### 3.4 ハードブローとソフトブローによる脱炭、脱窒の比較

実際の電気炉プロセス末期は低 [C] 含有量になっているので、低 [C] 含有量においても脱窒反応が促進されるような条件の設定が必要になってくる。そこで、低 [C] 含有量においても脱窒反応を促進させる方法として吹付けを強化することを考えた。ここではランス高さを 80 から 50 mm、吹付けガス流量を  $3.33 \times 10^{-4}$  から  $4.17 \times 10^{-4} m^3/s$  に設定し実験を行った。本実験では、この場合の吹付け条件をハードブローと呼ぶことにする (それに対し、[S-1]、[S-2] をソフトブローの条件とする)。

3・4・1 脱炭反応

ハードブロー[H-1]およびソフトブロー[S-2]の実験開始時の[C]含有量は、それぞれ、0.144%、0.140%である。(6)式に従ってプロットしたところ良好な直線関係が得られた。その傾きより求めた $k'_C$ の値は、[H-1]では $1.42 \times 10^{-3}$  (1/s)となり、前述した[S-2]の $1.11 \times 10^{-3}$  (1/s)よりも大きくなり、ハードブローにすれば脱炭速度が大きくなることが分かった。

3・4・2 脱窒反応

この時の[%N]の経時変化を(9)式に従ってプロットしたところ、それぞれにほぼ良好な直線関係が得られた。その傾きから得られた $k_N$ の値は、[H-1]では0.058 (1/%s)、[S-2]では0.043 (1/%s)、また、比較のために行ったArのみの吹付けの[Ar-H]では0.023 (1/%s)、[Ar-S]では0.014 (1/%s)となった。ここで、 $k_N$ をソフトブローの条件におけるAr吹付け[Ar-S]と比較すると、[H-1]は4.1倍、[S-2]は3.1倍、[Ar-H]は1.6倍脱窒が促進されたことが分かる。これより、①ハードブローの条件の方がソフトブロー条件よりも脱窒の促進効果が大きく、②初期[C]含有量が低い場合でも効率的な脱窒を行えることが分かった。

3・5 鉄鉱石粉末の供給速度の影響

木村<sup>17)</sup>、小沢ら<sup>18)</sup>および成田ら<sup>19)</sup>の研究によれば、粉末の供給量が多い場合、固/気比が大きくなり、気-液界面は激しく乱され、ガス・固体粒子の混合ジェットは液体中により深く侵入するようになる。そこで、本実験においても鉄鉱石粉末の供給量を増加することで、①粉末がより深く侵入する、②溶鋼表面が攪乱される、などの効果により脱窒反応に必要な気-液界面積が増加し、脱窒が促進するものと考えられる。

一方、溶鋼中の[O]含有量が上昇すると酸素の表面吸着により、脱窒反応が阻害される<sup>6-11)</sup>。そこで、溶鋼中への酸素の供給源としての鉄鉱石粉末の供給量の増加が脱窒反応を促進するか、あるいは阻害するかを調べる必要がある。ここではハードブローの条件で、鉄鉱石粉末の供給量を[H-1] (0.417 g/s)に対し、[H-2] (0.167 g/s)、[H-3] (0.500 g/s)に設定し、実験を行った。なお、それぞれの初期[C]含有量は、[H-1]では0.144 wt%、[H-2]では0.169 wt%、[H-3]では0.193 wt%である。

Fig. 6に、鉄鉱石粉末の供給量と脱炭速度定数および脱窒速度定数との関係を図示する。これより、鉄鉱石粉末の供給量が増加するほど脱炭速度定数および脱窒速度定数が共に大きくなることが分かった。よって、鉄鉱石粉末の供給量を増加させ脱炭反応を促進させることは脱窒反応の促進効果として働くことが確認できた。

3・6 初期[N]含有量が低い場合の脱窒反応

これまでの実験では、初期[N]含有量が300~400 ppmと高い値から実験を開始していた。これらの値は、電気炉においてスクラップを溶解する場合に溶け込む[N]含有量

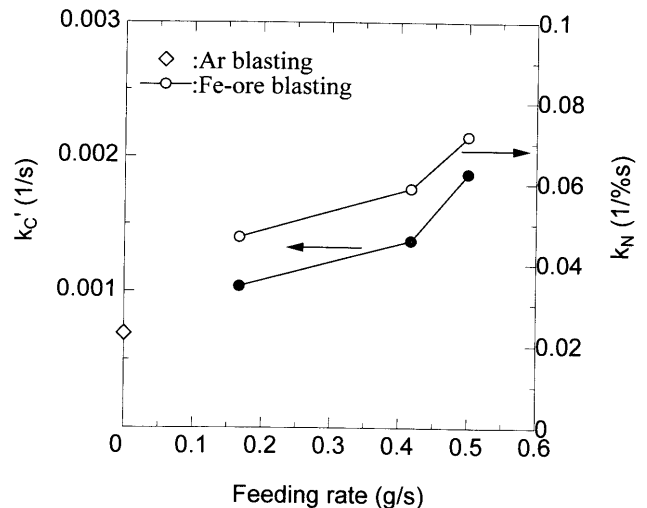


Fig. 6. Relation between  $k'_C$ ,  $k_N$  and feed rate of iron ore powder.

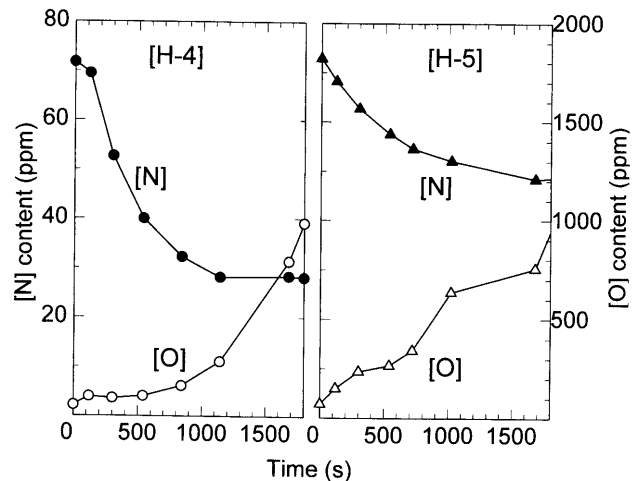


Fig. 7. Change in nitrogen and oxygen contents from low nitrogen content with time during iron ore powder blasting under hard blasting condition.

(鋼種により異なるが約50~160 ppm程度<sup>12)</sup>) より高い値であった。そこで、低[N]含有量(約75 ppm)からの実験を行った。また、低[N]含有量においては溶鋼中の[O]含有量の影響がさらに大きく影響すると考え、初期の[C]含有量が高い場合[H-4]、低い場合[H-5]の実験を行った。Fig. 7には、この時の[N]および[O]含有量の経時変化を示す。[H-4]の場合には、実験開始から順調に脱窒が進行しており、実験終了時で約28 ppmとなった。[H-5]の場合には、実験開始から緩やかに脱窒が進行し、実験終了時で49 ppmという結果になった。また、いずれの場合にも溶鋼中の[O]含有量が約300~400 ppmを超えたあたりから脱窒反応が停滞する傾向にあることが分かる。

3・7 脱炭反応による脱窒反応の促進効果

Fig. 8に脱窒速度定数と脱炭速度定数との関係を図示する。また、この図に用いた値は低[C]含有量の実験結果である。これより、脱炭速度定数 $k'_C$ と脱窒速度定数 $k_N$ の間

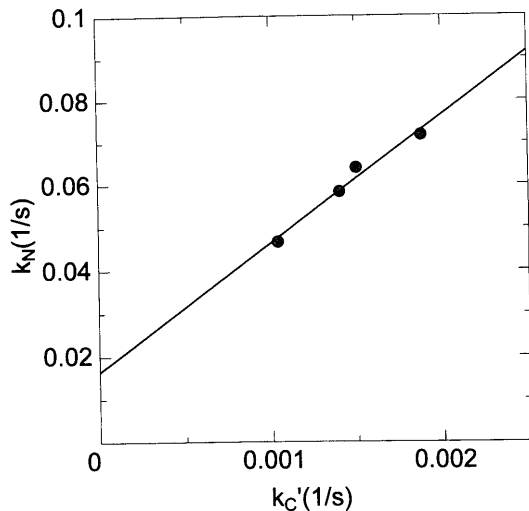


Fig. 8. Relation between  $k_N$  and  $k'_C$  under hard blasting condition.

にはほぼ直線関係があることが分かる。よって、脱炭反応を促進させることは、脱窒反応の促進効果として働くことが分かる。

脱炭反応に伴い脱窒反応が促進する理由は以下の通りである。吹付けられ鉄鉱石粉末は溶鋼中に侵入して酸素の供給源として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + 3[\text{O}]$ の反応により、 $[\text{O}]$ を溶鋼中に供給する。この $[\text{O}]$ は、溶鋼中の $[\text{C}]$ と反応して、 $[\text{C}] + [\text{O}] \rightarrow \text{CO}$ で表される脱炭反応を進行させ、溶鋼内部においてCOガス気泡を発生させる。このCOガス気泡のガス-メタル界面の $[\text{O}]$ 濃度は低く、この界面にて脱窒反応が起こると考えられる。つまり、鉄鉱石粉末の供給量を増加させ、溶鋼内部で多量のCOガス気泡を発生させることは、脱窒反応の促進効果として働くことが理解できる。

### 3.8 脱炭反応機構について

Fig. 9には、ハードブロー条件下における脱炭反応進行中の $[\text{C}]$ と $[\text{O}]$ の関係を脱炭平衡（学振推奨値<sup>20)</sup>）関係と比較した。 $[\text{H}-4]$ 、 $[\text{H}-5]$ の実験では、密閉性を向上するために吹付けランス周囲の隙間を埋め実験を行った。また、 $[\text{H}-3]$ は隙間を埋めない場合である。まず、 $[\text{H}-3]$ を見ると、 $[\text{O}]$ 含有量が $[\text{C}]$ と $[\text{O}]$ の平衡に到達するまでは脱炭は余り進行せず、 $[\text{O}]$ 含有量のみが増加する。その後は $P_{\text{CO}}=1$  atmの平衡線よりも大きい $P_{\text{CO}}$ で脱炭が進行する。 $[\text{H}-4]$ 、 $[\text{H}-5]$ の実験では、脱炭開始時には①の領域、 $[\text{H}-3]$ と同様に推移しているが、破線以降の②の領域では $P_{\text{CO}}=1$  atm以下を推移していることが分かる。また、実験中にサンプルホールから浴面を観察したところ、実験開始時にはキャビティー（粉末衝突部）周辺からCOガス気泡の発生が観察されるが、実験が進行するにつれて炉壁側でその発生が見られた。

溶鋼中でCO気泡が生成する場合、その $P_{\text{CO}}$ は大気圧、溶鋼の静水圧および表面張力による圧力の総和で釣り合うと考えられる。そのため、 $P_{\text{CO}}$ が1 atmを超える領域では、

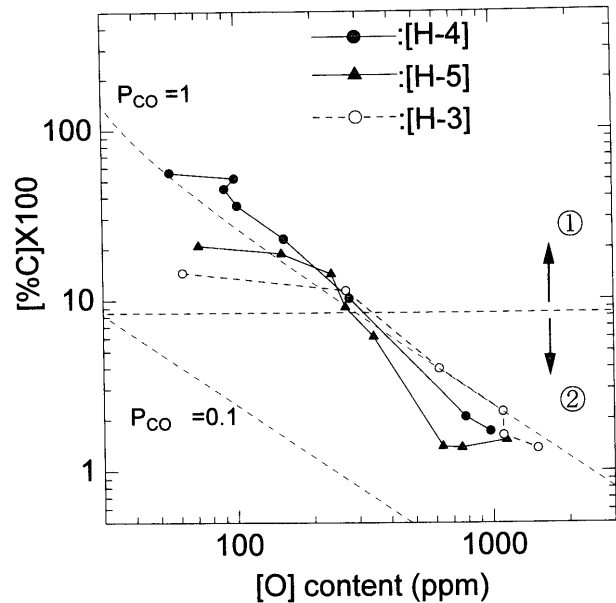


Fig. 9. Decarburization path on  $[\text{C}]-[\text{O}]$  diagram.

溶鋼内部でCO気泡が発生していると考えられる。

藤井<sup>21)</sup>は溶鋼に酸素ガスを吹付けた場合の脱炭速度に関して次のように報告している。 $[\text{C}] > 0.1$  wt%では脱炭速度は $[\text{C}]$ に関係なく一定であり、律速段階は反応界面への $[\text{O}]$ の到達である。しかし、 $[\text{C}] < 0.1$  wt%になると、脱炭速度の律速段階は反応界面への $[\text{C}]$ の到達となり、溶鋼中の $[\text{O}]$ 濃度が急激に上昇し脱炭速度が遅くなると報告している。本実験で $[\text{O}]$ 含有量が急激に上昇する点（約300 ppm）とFig. 9の破線の $[\text{O}]$ 含有量がほぼ一致する。この時の $[\text{C}]$ は約0.09 wt%である。つまり、この破線以降の脱炭反応は $[\text{C}]$ の拡散律速であると考えられる。よって、本実験の脱炭反応は、 $[\text{C}] < 0.09$  wt%の領域では $[\text{O}]$ の移動律速から $[\text{C}]$ の移動律速に移行するものと考えられる。この $[\text{C}]$ の臨界値は藤井の結果とほぼ同様であることが分かる。

以上のことより、溶鋼中の $[\text{C}]$ 含有量が0.09 wt%以上の場合、脱炭反応は $[\text{O}]$ の移動が律速であり、反応は溶鋼内部で起こると考えられる。そのため、脱炭反応が $P_{\text{CO}}=1$  atmよりも大きな $P_{\text{CO}}$ で $[\text{C}]$ 、 $[\text{O}]$ は推移する。しかし、溶鋼中の $[\text{C}]$ 含有量が0.09 wt%以下の場合の脱炭反応は $[\text{C}]$ の移動が律速であり、溶鋼表面で反応が起こるものと考えられる。よって、Arガスの希釈効果により $P_{\text{CO}}=1$  atmよりも低い位置で脱炭が進行するものと考えられる。また、この希釈効果は炉の密閉性と関係がある。

一方、本実験では溶鋼内部のCO気泡-メタル界面においても脱窒反応が進行すると考えられる。よって、溶鋼中の $[\text{O}]$ 含有量が300 ppmを超えたあたりから脱窒反応が停滞し始める理由は、脱炭反応が溶鋼内部から溶鋼表面に移行するためであると考えられる。つまり、①CO気泡が溶鋼中を浮上する間の脱窒が行われず、②脱炭反応が炭素の拡散律速に移行しているため溶鋼中の酸素濃度が高い、

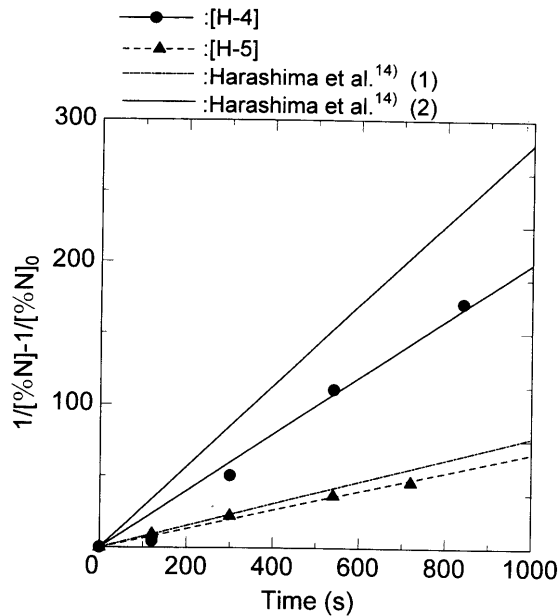


Fig. 10. Comparison of nitrogen removal under atmospheric pressure of the present work with those under reduced pressure of Harashima *et al.*<sup>14)</sup>

ために脱窒が停滞すると考えられる。よって、脱窒反応を促進させるためには、脱炭反応が[O]の移動律速の成り立つ領域([C]<0.09 wt%)が必要であると考えられる。

### 3.9 減圧下と常圧下の比較

Fig.10には本実験とほぼ同規模の実験を行った原島らの結果を脱窒速度式で整理したものを示す。原島ら<sup>14)</sup>の実験装置内の雰囲気気圧力は約0.013~0.015 atmである。また、原島らの(1)の結果は、実験中に炭素を添加しない場合であり、(2)の結果は[O]が増加しないように炭素を添加した場合である。なお、(2)の初期[C]含有量は、約0.2 wt%である。この図より、本実験の[H-5]と原島らの(1)の結果はほぼ同様であることが分かる。また、原島らの炭素を添加した場合の $k_N$ は、本実験の[H-4]の約1.5倍であることが分かる。このように、原島らの方が本実験よりも脱窒反応を促進した理由として、①常圧下よりもCOガス気泡が発生しやすく脱窒反応が関与するガス-メタル界面積が増加する、②COガス分圧が下がり[O]含有量の上昇が抑えられる、③Arガスの底吹きを行っているため、浴が強攪拌されている、などが考えられる。また、原島らの(2)の実験終了時における[N]含有量は約11 ppmであるのに対し、本実験の[H-5]における[N]含有量は約28 ppmと高い値である。しかし、本実験においても炭素の添加や浴の攪拌などを行えば、常圧下においても脱窒反応を促進し、極低[N]含有量に到達できるものと考えられる。

### 3.10 脱窒反応の実効反応界面積

本実験で求めた脱窒反応の速度定数 $k_N$ より、実効反応界面積 $A$ は

$$A = \frac{V k_N}{k'(p)} \dots \dots \dots (10)$$

で求められる。そこで、 $k'(p)$ は

$$k'(p) = 0.974 f_N^2 / (1 + 28.4[\%O] + 5.34[\%S])^2 \dots \dots \dots (11)$$

$$k'(p) = 3.16 / \{ (1 + 286([\%O] + [\%S]/2)) \} \dots \dots \dots (12)$$

$$k'(p) = 15.0 f_N^2 / (1 + 161[\%O] + 63.4[\%S])^2 \dots \dots \dots (13)$$

の式を用い、 $A$ を求めた。ここで、 $f_N$ は窒素の活量係数で文献値<sup>20)</sup>を用いた。

(11)式は萬谷ら<sup>5)</sup>によるもので、内径48 mmのマグネシアるつぼに約500 gの鉄を高周波溶解し、Arを表面に吹付けた実験によるものである。(12)式は門口、佐野<sup>6)</sup>によるもので、内径38 mmのマグネシアるつぼ内で約400 gの鉄をタンマン炉にて溶解し、炉底ノズルよりArガスを吹き込んだ実験より求めたものである。彼らは気泡径および気泡上昇速度に独自の計算式を用いて表面積を計算し、 $k'(p)$ を求めている。(13)式は原島ら<sup>7)</sup>によるもので、内径120 mmのマグネシアスタンプの炉内で約12 kgを高周波溶解し、減圧下でArを表面に吹付けている。この三つの式を用いて計算した $A$ の値をTable 4に示す。

いずれの実験条件でも、(13)式を用いて求めた $A$ がいちばん大きな値であり、ついで(11)式、(12)式の順である。これは、(13)式の求められた実験は減圧下で行われているため、ガス側物質移動の寄与がいちばん小さく、いちばん大きな速度定数を与えたためと考えられる。また、(11)式の求められた実験でもガス側物質移動の寄与はないとされている。一方、(12)式の求められた実験では、その寄与が残る可能性が指摘されている。著者らの一人は溶銑のAr気泡による脱窒をガス側物質移動律速として解析した<sup>16)</sup>。本実験では、[O]の影響も表れているから、表面反応抵抗の寄与も無視できず、おそらく、表面反応とガス側物質移動の混合律速と考えるのが妥当と考えられる。したがって、ここでは(12)式を用いた $A$ の値を採用することにする。

炉の内径から計算される炉内断面積は約177 cm<sup>2</sup>なので、鉄鉱石吹付けの場合、 $A$ は炉内断面積の1~7倍と見積もられる。一方、Ar吹付けの場合、炉内断面積よりも小さな $A$ の値であり、Arが溶鋼表面全体に行き渡っていないか、ガス側物質移動律速となっている可能性が高い。ソフトブローに比べハードブローの $A$ の方が大きいことは後者の可能性を示唆していると考えられる。

## 4. 結言

(1) 常圧下においても、鉄鉱石粉末を吹付けることで、[C]が0.55から0.01 wt%まで脱炭反応が起こり、[N]が77から28 ppmまで脱窒された。

(2) 吹付け条件をハードブローに設定することで、低

[C]含有量においても、低[N]含有量からの脱窒反応を促進できる。

(3) [C]>0.09%の場合の脱炭反応は[O]の移動律速であり、溶鋼中でCO気泡が発生する。[C]<0.09%の場合の脱炭反応は[C]の移動律速となり、反応は溶鋼表面で起こる。

(4) [O]の移動律速が成り立つ領域では、低窒素含有量においても効率的な脱窒が可能である。

(5) 実効反応界面積は炉内断面積の1~7倍と見積もられる。

本実験を行うにあたり、協力してくれた橋本仁志氏、近藤明仁氏、采目利治氏、太田仁一氏の諸君に深く感謝します。また、炭素分析を行うにあたり名古屋大学佐野研究室の山田真志技官に、酸素窒素分析を行うにあたり堀場製作所吉田智至氏に、温度プローブおよび溶存酸素測定には、ヘルスエレクトロナイト(株)の皆様にも多大なるご協力をいただいたことに深く感謝致します。

## 文 献

- 1) T.Choh and M.Inouye: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 19.
- 2) K.Suzuki, K.Mori and Y.Ito: *Tetsu-to-Hagané*, **55** (1969), 13.
- 3) S.Anezaki, K.Simizu and T.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 1109.
- 4) K.Narita, S.Koyama, T.Makino and M.Okamura: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 2207.
- 5) S.Banya, T.Sinohara, H.Tozaki and T.Huwa: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 21.
- 6) T.Kadoguchi, M.Sano and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 70.
- 7) K.Harashima, S.Mizoguchi, H.Kajioka and K.Itakura: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1978), 1559.
- 8) M.Takahashi, H.Matsuda, M.Sano and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 419.
- 9) M.Takahashi, M.Sano, K.Mori and M.Hirasawa: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 69.
- 10) Y.Mizukami, S.Mukawa and H.Shima: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 88.
- 11) M.Hirasawa and M.Sano: *Met. Technol.* Special issue, **8** (1996), 67.
- 12) 梶岡博幸: 取鍋精錬法, 地人書館, 東京, (1997).
- 13) K.Shinme and T.Matsuo: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1988), 313.
- 14) K.Harashima, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 441.
- 15) K.Amano, K.Ito and H.Sakao: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 1179.
- 16) M.Kawakami, K.Ito, M.Okuyama, T.Kikuchi and S.Sakase: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 77.
- 17) E.Kimura: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), 522.
- 18) Y.Ozawa, K.Suzuki and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 753.
- 19) K.Narita, K.Makino, H.Matsumoto and K.Ogawa: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 392.
- 20) *Steelmaking Date Sourcebook*, Revised Ed., ed. by The Japan Society for the Promotion of Science The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1988), 22, 59.
- 21) T.Fujii: *Tetsu-to-Hagané*, **45** (1959), 1248.