

# 溶鋼中へのH<sub>2</sub>吹込みによる各種製鋼反応の可能性

川上 正博\*・前田 孝彦\*<sup>2</sup>・竹中 俊英\*・横山 誠二\*

Possibility of Several Steelmaking Reactions by the Injection of H<sub>2</sub> into Molten Steel

Masahiro KAWAKAMI, Takahiko MAEDA, Toshihide TAKENAKA and Seiji YOKOYAMA

**Synopsis** : An attempt was made to utilize H<sub>2</sub> for the secondary refining in steelmaking process, because H<sub>2</sub> would react with [O] and [S] without any inclusions and accelerate the nitrogen removal from the molten steel. The 20 kg of plain carbon steel was melted in the induction furnace. The gases of Ar, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> were injected from the bottom. The temperature was *ca.* 1880K. The gas flow rate was 2.50 and 3.33×10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>/s (stp). The results are summarized as follows.

(1) The rate of nitrogen remove by H<sub>2</sub> injection was 1.5 to 2.6 times larger than by Ar injection. The mechanism was (i) reduction of poisoning effect of [O], (ii) acceleration of mass transfer in the gas phase and (iii) finer bubble dispersion due to Marangoni effect.

(2) The deoxidation proceeded down to 6.0 ppm by H<sub>2</sub> injection. But this result was the sum of deoxidation by [C] and H<sub>2</sub>. Taking into account of oxygen penetration from the outside of furnace, deoxidation by H<sub>2</sub> was evaluated. The H<sub>2</sub> bubbles leave the molten steel far from water vapor saturation. One reason is that the deoxidation process should be controlled not only by mass transfer in the molten steel but also that in gas phase. The other reason is the shallow molten steel bath.

(3) Neither desulfurization nor methane formation occurred by H<sub>2</sub> injection.

(4) The [H] content decreased down to less than 1 ppm by Ar injection for 420 s.

**Key words**: acceleration of nitrogen removal; deoxidation without inclusion; hydrogen gas; molten steel; bottom injection; under atmosphere condition; reaction mechanism.

## 1. 目的

近年、鋼の清浄度向上への要求が高まっている。そのうち、窒素の除去については古くから種々の方法で広く研究がなされてきた<sup>1-18)</sup>。従来、脱窒速度は表面活性元素の[O]、[S]により抑えられることはよく知られている。H<sub>2</sub>は表面活性元素と親和性が高い還元ガスであるので、H<sub>2</sub>を吹き込めば、それらの元素を溶鋼中から除去し、溶鋼表面での表面活性元素の抑制効果が緩和され、脱窒反応が促進されると考えられる。還元ガスによる脱窒反応の促進効果については2, 3の報告はあるが、まだ、その機構について不明な点が残されている<sup>16-18)</sup>。

一方、現在製鋼工程の脱酸過程には、主にアルミニウムが用いられているが、脱酸生成物のアルミナが溶鋼中在在物として残留することが指摘されている。H<sub>2</sub>を用いて脱酸を行うことができれば、脱酸生成物は水蒸気であり、溶鋼中に在在物を残留することがないため有効であると考えられる。H<sub>2</sub>を用いた製鋼研究としては、上記のほか、RH装置内にH<sub>2</sub>を吹込み脱炭反応の促進をねらったもの<sup>19-21)</sup>があるくらいで、脱酸に関する研究は非常に少ない<sup>22)</sup>。

H<sub>2</sub>を用いれば、溶鋼中に[H]として溶解するので、最後

には[H]を除去する必要がある。その速度に関してもいくつかの研究報告<sup>23-28)</sup>があるが、まだに不明な点が多い。

そこで本研究では、①H<sub>2</sub>吹込みによる脱窒反応の促進機構、②H<sub>2</sub>による脱酸挙動、および③吹き込まれた[H]の挙動を明らかにすることを目的とする。

## 2. ガス吹込み実験

実験には溶解量が30 kgで、周波数3 kHzの小型高周波誘導炉を用いた。実験装置の概要をFig. 1に示す。炉体は、内径150 mm、深さ330 mm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熱の飛散防止のため高アルミナ煉瓦で蓋をし、炉体上部と煉瓦の隙間をアルミナセメントで埋め密閉性を高めた。煉瓦に設けたサンプリングおよび測温・測酸用のための穴も、別の高アルミナ煉瓦で塞いだ。ガス系列はAr, N<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>から成り、各ガスは水蒸気除去のために過塩素酸マグネシウムのカラムを通した。

底部のノズルが詰まらないようにArを流量0.3×10<sup>-4</sup> (Nm<sup>3</sup>/s)で流しながら、低炭素鋼(S25C)約20 kgを加熱溶解した。高周波出力を手動調整し、試料が溶解し始めたら、

平成15年10月2日受付 平成16年1月31日受理 (Received on Oct. 2, 2003; Accepted on Jan. 31, 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: JFE スチール (株)) (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, now JFE Steel Corp.)

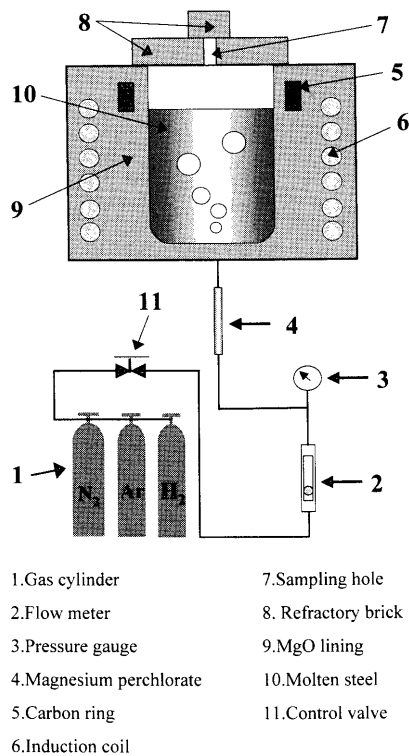


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

試料の酸化防止および初期[N]含有量調整のためにAr-N<sub>2</sub>混合ガスを流し、完全に試料を溶解した。Ar-N<sub>2</sub>の混合比は、初期[N]含有量が約200 (ppm)になるように調整した。溶鋼の温度を1873 (K)に調整後、初期サンプルを採取し、吹込みガスをAr-N<sub>2</sub>混合ガスから純ArあるいはH<sub>2</sub>に切り換えた。この時間を実験開始時として、1~10分の間隔でサンプリングを行った。実験開始より、1900秒後あるいは2400秒後に吹込みガスをH<sub>2</sub>からArに切り換えて、続けてAr吹込みによる脱窒実験および脱水素実験を行った。

窒素・酸素分析用のメタルサンプルは不透明石英管とゴムピペットを用いて吸引採取した。なお、不透明石英の片端には、サンプル内部が溶鋼中の[C]と[O]の反応により生成するCOガス気泡により空洞になることを防ぐために、アルミの小片を取り付けた。水素分析用のサンプルは、特製石英サンプラーを用いて吸引採取した。採取後水中急冷し、その後直ちに液体窒素中に投入・保存した。翌日サンプルを東海テクノロジーに運び、分析を依頼した。なお、その他の元素の分析は(株)トピー工業に依頼した。

### 3. 実験結果

Fig. 2に各元素の経時変化の一例を示す。この実験では、始めにArを吹込み、360s後にH<sub>2</sub>に切り換え、2460s秒後に、脱水素をねらい、再びArに切り換えた。[N]含有量は250 ppmからAr吹込みで約100 ppmまで減少し、H<sub>2</sub>に切り換え後更に減少し、約30 ppmで安定した。再びArに切り

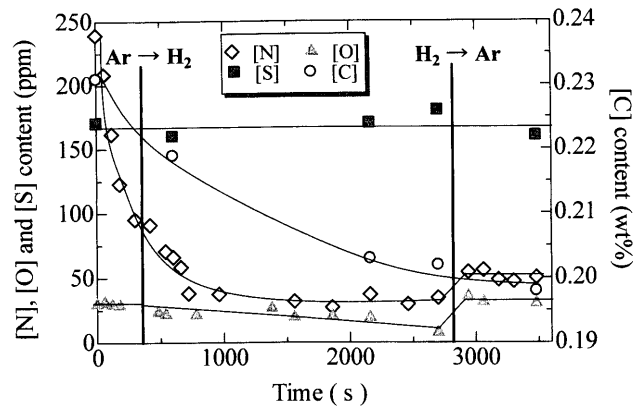


Fig. 2. Change in [N], [O], [S] and [C] contents with time during Ar and H<sub>2</sub> injection.

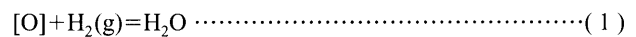
替えると、[N]含有量は約50 ppmまで増加し一定となった。[O]含有量は、初期の30 ppmから、Ar吹込み時には僅かに増加したが、H<sub>2</sub>に切り換え後7.5 ppmまで徐々に減少した。再びArに切り替えると、約30 ppmまで増加した。[C]含有量は初期の0.23 wt%から、最終的には0.20 wt%まで減少した。[S]含有量は170 ppmで終始変化しなかった。図に示した元素以外では、[P]含有量は150 ppmで一定、[Mn]含有量も0.43 wt%で一定であった。[Si]含有量は初期の0.16 wt%から実験終了時の0.22 wt%まで僅かに増加した。他の条件での実験においても、各元素の挙動はほぼ同様であった。吹込みガスをArからH<sub>2</sub>に切り替えると急激に温度が低下した。そのため、切り替え直前に高周波出力を高め温度低下を減少させた。

### 4. 考察

#### 4.1 H<sub>2</sub>吹込みによる各反応の平衡論的検討

##### 4.1.1 脱酸の可能性

本実験においてH<sub>2</sub>吹込みによって起こると考えられる脱酸反応は、次式により表される。



(1)式の平衡定数Kは製鋼反応の推奨値<sup>29)</sup>より、以下のように入与えられる。

$$\log K = \frac{7040}{T} - 3.224 \dots\dots\dots (2)$$

1873Kで平衡が成り立つと仮定する場合、(2)式より平衡定数K=3.425となる。(1)式の平衡定数Kは次式で表すことができる。

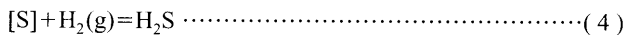
$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}[\%O]} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、吹き込まれたH<sub>2</sub>ガスが[O]と反応し、飽和に達す

るまで水蒸気が生成すると考える。 $P_{H_2} \approx 1 \text{ atm}$ , [%O]に本実験における代表的な初期[O]含有量 50 ppmを代入すると,  $P_{H_2O} = 1.71 \times 10^{-2}$ となる。すなわち, 排出ガス中に含まれる水蒸気量は約 1.7%である。本実験における吹込みガス流量は  $2.5 \times 10^{-4} \text{ (Nm}^3/\text{s)}$  (15 (L/min))であるので, 水蒸気が  $1.15 \times 10^{-2} \text{ (mol/min)}$  排出されたことになる。水蒸気と酸素は等モルなので, 酸素の除去質量は  $16 \times 1.15 \times 10^{-2} = 1.83 \times 10^{-1} \text{ (g/min)}$ と算出される。これを溶鋼中の[O]含有量に換算すると, 1分間あたりに約 9.16 ppmの溶解酸素が除去されることになる。上記の例で見ると, [O]含有量は 2100 sの間に 22.5 ppm減少しており, 1分間あたりでは約 0.64 ppmの溶解酸素が除去されている。すなわち,  $H_2$ 気泡は  $H_2O$ で飽和せず溶鋼を離れており, 条件次第では, 実測より早い脱炭も期待できる。

4.1.2 脱硫の可能性

$H_2$ 吹込みによって起こると考えられる脱硫反応は次式により表される。



(4)式の標準生成自由エネルギー  $\Delta G^\circ$ は熱力学データ<sup>30,31)</sup>より, 次式によって与えられる。

$$\Delta G^\circ = 54370 + 20.67T \dots\dots\dots (5)$$

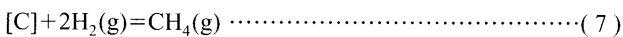
この式を用いて 1873 (K)における平衡定数を計算すると,  $K = 2.68 \times 10^{-3}$ となる。平衡定数は次式によって表される。

$$K = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} [\%S]} \dots\dots\dots (6)$$

本実験において,  $H_2$ 吹込み中は  $P_{H_2} \approx 1 \text{ atm}$ とみなせるので, [%S]に本実験における初期硫黄含有量 160 ppmを代入すると,  $P_{H_2S} \approx 4.29 \times 10^{-7}$ となる。つまり排出ガス中に含まれる  $H_2S$ はきわめて微量であり, 本実験における  $H_2$ 吹込みによる脱硫の効果は期待できないと考えられる。

4.1.3 メタン生成による脱炭の可能性

この実験において, 脱炭反応はCO生成反応によるものと考えられる。しかし,  $H_2$ 吹込みの場合, [C]と反応してメタンが発生する可能性があるため, 標準自由エネルギー  $\Delta G^\circ$ を計算により検討した。本実験において, 考えられる水素による脱炭反応式は次式で表される。



この反応の 1873Kにおける平衡定数を文献値<sup>32,33)</sup>から求めると,  $K = 1.98 \times 10^{-5}$ となる。ここで,  $P_{H_2}$ を 1 atm, 初期[C]含有量を 0.25 wt%として  $f_0^C$ <sup>34)</sup>を計算すると  $f_0^C = 0.804$ となる。これを代入してメタンの平衡分圧を計算すると,

$$P_{CH_4} = K \times P_{H_2}^2 \times f_0^C [\%C] = 3.98 \times 10^{-5} \dots\dots\dots (8)$$

となる。生成するメタンの平衡分圧は低く, メタン生成に

よる脱炭の可能性は低いと考えられる。

4.2 脱窒反応の解析

4.2.1 速度式の導出

$H_2$ およびArを長時間吹き込んでも[N]含有量はゼロにならず一定値になった。その一定値は,  $H_2$ 吹込みからAr吹込みに切り替えると大きくなった。これは, 本実験を大気中で行っているため, 脱窒反応と同時に, 炉のライニングを透過しての吸窒反応が起こっているためと考えられる。通常の脱窒反応速度式は, 界面反応律速を仮定して2次の速度式が用いられる<sup>1-13)</sup>が, 本研究では定常的な吸窒反応を仮定して, 次式のように修正した式を用いる。

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = k'_N [\%N]^2 - J_N \dots\dots\dots (9)$$

ここで,  $J_N$  (wt%/s)は吸窒反応速度,  $k'_N$ は容量係数で次式で与えられる。

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

ここに,  $k_N$ は反応速度定数,  $A$ は反応界面積 ( $\text{cm}^2$ ),  $V$ は溶鋼の体積 ( $\text{cm}^3$ )である。

定常状態では  $d[\%N]/dt = 0$ となることから,

$$J_N = k'_N [\%N]_{ST}^2 \dots\dots\dots (11)$$

ここに,  $[\%N]_{ST}$ は  $H_2$ またはAr吹込み時に安定した[N]含有量 (wt%)である。以上のことより(9)式は次式になる。

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = k'_N ([\%N]^2 - [\%N]_{ST}^2) \dots\dots\dots (12)$$

本実験では  $[\%N]_{ST}$ はゼロではないので, (12)式を積分することにより次式を得る。

$$\ln \frac{d[\%N] + [\%N]_{ST}}{d[\%N] - [\%N]_{ST}} - \ln \frac{d[\%N]_0 + [\%N]_{ST}}{d[\%N]_0 - [\%N]_{ST}} = 2 \cdot [\%N]_{ST} \cdot k'_N t \dots\dots\dots (13)$$

本研究のように溶鋼中にガスを吹き込んだ場合, 反応界面積を求めることが非常に困難であるため, 脱窒速度を容量係数  $k'_N (= Ak_N/V)$ で評価する。

4.2.2 脱窒速度定数

(13)式のプロットの例をFig. 3に示す。これは  $H_2$ 吹込みの例であるが, ほぼ直線関係が得られている。この直線の傾きと定常[N]含有量  $[\%N]_{ST}$ より脱窒反応の容量係数を求めた。その結果をTable 1にまとめた。上段はAr吹込みの結果であり, 下段は  $H_2$ 吹込みの結果である。また, 容量係数と初期[O]含有量との関係をFig. 4に示す。いずれの実験でも  $H_2$ 吹込みの方がAr吹込みと比べて, 1.5~2.6倍大きいことがわかる。初期[O]含有量で見ると,  $Fe_2O_3$ 添加で 200 ppmまで高めた exp. 19の結果は, 標準条件 (ca. 50 ppm)

Table 1. Comparison of volumetric rate constant for nitrogen removal between H<sub>2</sub> and Ar injection.

	Exp. 11 Standard	Exp. 16 Standard	Exp. 18 Standard	Exp. 17 Standard	Exp. 12 Carbon addition I	Exp. 13 Carbon addition II	Exp. 9 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - addition	Exp. 20 Al- addition
$k_{N-Ar}$ ( $2.5 \times 10^{-4} \text{Nm}^3/\text{s}$ )	0.234	0.184	-----	-----	0.299	0.324	0.182	0.255
$k_{N-H_2}$ ( $2.5 \times 10^{-4} \text{Nm}^3/\text{s}$ )	0.342	0.477	0.272	0.517 ( $3.3 \times 10^{-4} \text{Nm}^3/\text{s}$ )	0.566	0.665	0.319	0.535
$k_{N-H_2}/k_{N-Ar}$	1.5	2.6	-----	-----	1.9	2.1	1.8	2.1

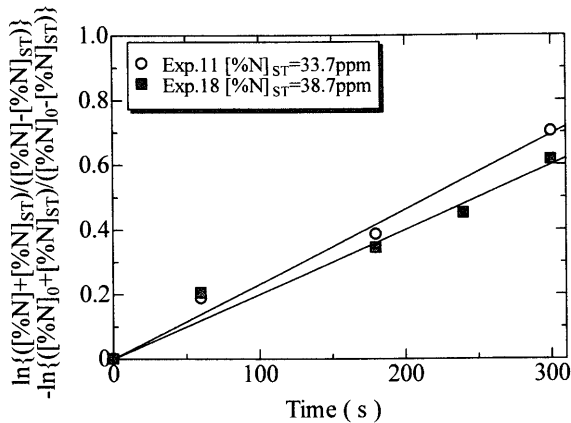


Fig. 3. The second order plot for nitrogen removal, according to Eq. (13).

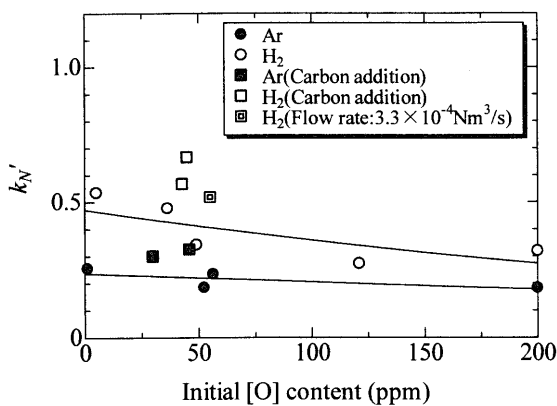


Fig. 4. The volumetric rate constant for nitrogen removal at different initial [O] content.

のExp. 11, 16, 18と比べて、小さな速度定数となっている。一方、アルミを添加して初期[O]含有量を1ppm以下にしたexp. 20の結果は標準条件に比べ、大きな速度定数となっている。木炭添加により初期[C]含有量を約0.45wt%まで高めたExp. 12, 13の実験で最大の速度定数が得られた。なお、ガス流量を高めたExp. 17の実験でも大きな速度定数が得られた。

#### 4.2.3 H<sub>2</sub>吹込みによる脱窒反応の促進機構

まず、考えられるのは[O]による界面反応の妨害作用の緩和である。いずれの実験でもH<sub>2</sub>吹込みの方がAr吹込みと比べて、1.5~2.6倍大きいこと、初期[O]含有量が高いほど容量係数が小さいこと、初期[O]含有量を高めたExp. 19

のH<sub>2</sub>吹込みの結果は、標準条件のAr吹込みの結果より大きいこと、等からこの効果は認められる。このことは水上ら<sup>18)</sup>によっても指摘されている。しかし、アルミを添加して初期[O]含有量を1ppm以下にしたExp. 20では、[O]の妨害効果はないと考えられるが、やはりH<sub>2</sub>吹込みの結果はAr吹込みに比べ、大きな容量係数となっている。著者の一人は以前、Ar吹込みによる溶鉄の脱窒実験を行い、ガス側物質移動律速を仮定した解析を行った<sup>15)</sup>。その場合も反応速度は2次式で表されるが、速度定数はガス側物質移動係数となる。1873KにおけるAr-N<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>の相互拡散係数を教科書の式<sup>35)</sup>を用いて計算すると、それぞれ $3.8 \times 10^{-4}$ および $14.5 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ となり、後者の方が3.8倍大きいことがわかった。したがって、気泡内の物質移動は無視できず、律速機構は界面化学反応とガス側物質移動の混合律速であると考えられる。また、水上らはH<sub>2</sub>吹込みにより浴内に[O]含有量の勾配が出来、浴内の流動が促進されるというMarangoni効果について言及している。しかし、本研究では、彼らのより浴が大きく、誘導攪拌や吹込みガスによる流動が活発であり、そのような効果は小さいと考えられる。ここでは別の観点からMarangoni効果を検討する。二つの気泡間で局部的に[O]含有量が下がると、表面張力が大きくなり、気泡間に溶鋼を引き込むために気泡が合体しにくくなり<sup>36)</sup>、平均気泡径が小さくなることが考えられる。実験中、Ar吹込みからH<sub>2</sub>吹込みに切り替えると、炉体の揺動が収まった。このように、H<sub>2</sub>吹込みでは、Arと比べ小さな気泡がゆっくり上昇するために総反応界面積が大きいと考えられる。

なお、初期[C]含有量を高めた実験で最大の速度定数が得られたことは、初期[O]含有量が120sで18ppmまで低下したことと、[N]の活量に及ぼす[C]の影響が大きい<sup>34)</sup>ことにもよると考えられる。

### 4.3 脱酸反応解析

#### 4.3.1 [O]含有量の推移

H<sub>2</sub>吹込みおよびAr吹込みにおける[O]含有量の推移をFig. 5に示す。H<sub>2</sub>吹込みの場合にはいずれの実験でも、[O]含有量は減少した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加により初期[O]含有量を高めたExp. 19の実験では、H<sub>2</sub>吹込み180sの177ppmから最終的には22ppmまで下がった。木炭添加を行ったExp. 12の実験では、初期[O]含有量は42ppmであったが、120sで

18 ppmまで低下し、2340 sには5 ppmまで低下した。Ar吹込みでは[O]含有量はむしろ増加した。

4.3.2 脱酸反応機構

すでに記したように、H<sub>2</sub>吹込みにおいて、気泡がH<sub>2</sub>Oで飽和して溶鋼を離れると仮定すると、脱酸速度は9.2ppm/sとなる。Fig. 5の結果はいずれもより小さな脱酸速度を示している。また、同時に[C]の減少も見られる。さらに、Ar吹込み時には[O]の増加が見られる。これらを総合してみると、炉外から進入した酸素による脱炭と[C]による脱酸がH<sub>2</sub>による脱酸と平行して起こっていると考えられる。実験中の[C]含有量と[O]含有量の関係の一例をFig. 6に示す。この図より、初期のAr吹込み時には、反応は右下方向に進み、H<sub>2</sub>吹込み時には左下方向に、更にAr吹込みに戻すと再び右下に、 $P_{CO}=0.1$  atmの平行線に沿って進行した。これは、Ar吹込み時には外部から進入

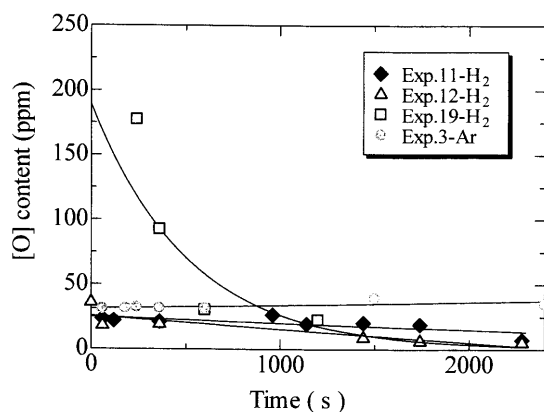


Fig. 5. Change in [O] content with time during H<sub>2</sub> and Ar injection.

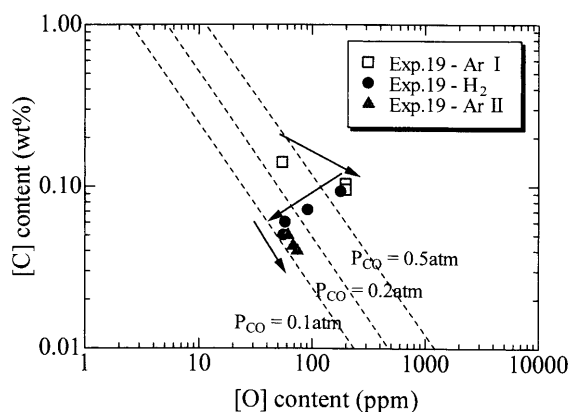


Fig. 6. Change in [C]-[O] relation during H<sub>2</sub> and Ar injection.

した酸素によって脱炭が進行し、H<sub>2</sub>吹込み時には[C]とH<sub>2</sub>が共同して脱酸を行っていると考えられる。

4.3.3 外部酸素の進入量とH<sub>2</sub>による脱酸量の推定

両ガス吹込み中の[C]および[O]含有量の変化をより詳細に検討した結果をFig. 7に示す。ただし、H<sub>2</sub>吹込みの結果を基準に2度目のAr吹込みの結果は平行移動してある。図中の破線は[C]と[O]が当モルで反応した場合の仮想線である。[C]が0.202 wt%まで減少すると[O]は約-165 ppmまで減少するはずである。ところが、Ar吹込みによって[O]は63 ppmまで上昇している。この差228 ppmが外部より進入した酸素量と考えられる。一方、H<sub>2</sub>吹込みでは[O]は約30 ppmまで減少しているの、H<sub>2</sub>による脱酸量は33 ppmとなる。この脱酸量を吹込み時間で割るとH<sub>2</sub>による平均の脱酸速度が得られる。それを気泡がH<sub>2</sub>Oで飽和して溶鋼を離脱したと仮定した場合の脱酸速度と比較して、Table 2に示した。表より、気泡は十分未飽和な状態で溶鋼を離脱していることがわかる。伊藤、佐野は300 gの鉄を高周波溶解し、H<sub>2</sub>を溶鋼表面に吹付ける実験結果を解析し、メタル側とガス側に境膜抵抗があるとしている。すなわち、本実験においても、脱窒同様、ガス側の物質移動も反応抵抗となっていると考えられる。この場合、気泡を細かくすることにより反応速度を増加することが出来ると考えられる。また、溶鋼深さが約15 cmと浅かったことも一つの理由であり、実機のような溶鋼深さが大きな条件下には、更なる脱酸効果が期待できると考えられる。

4.4 進入酸素量と進入窒素量の比較

前節で、外部からの酸素の進入量が求まったが、それを時間で割って酸素の進入速度 $j_o$ を求め、Table 3に示した。

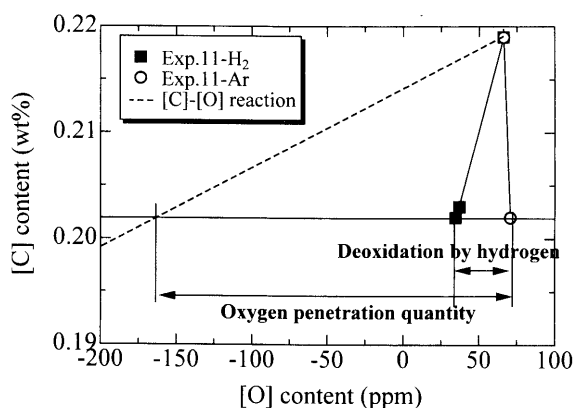


Fig. 7. Schematic illustration to evaluate the amount of oxygen removal by H<sub>2</sub> injection.

Table 2. Comparison of deoxidation flux by H<sub>2</sub> injection with that assuming the saturation of water vapor in H<sub>2</sub> bubbles.

	Exp.11 ( $2.5 \times 10^{-4} \text{Nm}^3/\text{s}$ )	Exp.18 ( $2.5 \times 10^{-4} \text{Nm}^3/\text{s}$ )	Exp.17 ( $3.3 \times 10^{-4} \text{Nm}^3/\text{s}$ )	Exp.12 (C addition)	Exp.19 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> addition)
$j_{H_2O}$ (%s)	$2.0 \times 10^{-6}$	$4.6 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$14.0 \times 10^{-6}$
$j_{Sat.}$ (%s)	$1.8 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-3}$

Table 3. Comparison of oxygen flux with nitrogen flux from outside of the furnace.

	Exp.11 (2.5 × 10 <sup>-4</sup> Nm <sup>3</sup> /s)	Exp.18 (2.5 × 10 <sup>-4</sup> Nm <sup>3</sup> /s)	Exp.17 (3.3 × 10 <sup>-4</sup> Nm <sup>3</sup> /s)	Exp.12 (C addition)	Exp.19 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> addition)
j <sub>O</sub> (%s)	1.2 × 10 <sup>-5</sup>	2.4 × 10 <sup>-5</sup>	3.4 × 10 <sup>-5</sup>	2.1 × 10 <sup>-5</sup>	3.7 × 10 <sup>-5</sup>
j <sub>N</sub> (%s)	3.9 × 10 <sup>-6</sup>	4.1 × 10 <sup>-6</sup>	7.9 × 10 <sup>-6</sup>	5.4 × 10 <sup>-6</sup>	5.7 × 10 <sup>-6</sup>

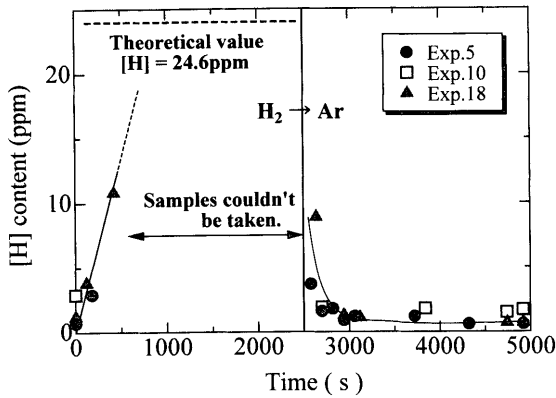


Fig. 8. Change in [H] content with time during H<sub>2</sub> and Ar injection.

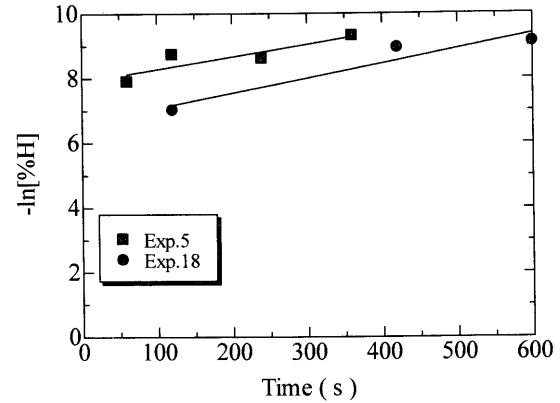


Fig. 9. The first order plot for hydrogen removal.

一方、脱窒容量係数を求める際の [%N]<sub>ST</sub> を用い、(11)式より窒素の進入速度 j<sub>N</sub> を求め、同表に示した。両者を比較すると j<sub>O</sub> の方が j<sub>N</sub> より 3~6 倍大きかった。単純に空気の巻き込みだけを考えると、この比は逆転するはずである。したがって、進入酸素源は、空気の巻き込みより、炉壁に付着した酸化鉄や築炉の際のバインダーの水ガラスの方が主であると考えられる。

4.5 水素の挙動

水素はサンプリングが難しく、ヘラウス社のESKサンプラー(二重管方式)、真空石英サンプラー、特殊石英サンプラー(東海テクニサーチと検討)などのサンプラーを試したが、高濃度側では分析値が得られなかった。これは、サンプルが泡だらけであったことからわかるように、凝固時に水素が飛散してしまうためと考えられる。サンプラーの中に水素との親和力が高いと考えられるTiチップを入れて固定と試みたが、多少の改善は見られたが、成功しなかった。得られた結果を Fig. 8 に示す。図中、Exp. 18 の実験では、Tiチップを用いた。他の実験に比べ、大きな含有量まで分析値が求まっている。

吸収過程については、420sで10.8ppmまで[H]は直線的に増加しており、1000s後には次式<sup>37)</sup>で計算される1873Kの飽和溶解量24.6ppmに達していると考えられる。

$$\log K = -1.905/T - 1.591 \dots\dots\dots(14)$$

一方、脱離過程では、Arに切り換え後420s後に、1ppm程度まで減少している。水素の脱離過程も非常に早いことがわかる。脱水素反応はメタル側物質移動律速の取り扱いが多い<sup>23-26)</sup>。この場合、速度は次のような1次の速度式で

Table 4. First order rate constant for hydrogen removal.

	Exp. 5	Exp. 18	Duan et al. <sup>27)</sup> (Blasting)	Nishiwaki et al. <sup>28)</sup> (VSD Method)
Ar flow rate (Nm <sup>3</sup> /s)	2.5 × 10 <sup>-4</sup>	2.5 × 10 <sup>-4</sup>	0.16 × 10 <sup>-4</sup>	0.16 × 10 <sup>-4</sup>
Ak <sub>H</sub> /V (s <sup>-1</sup> )	0.0038	0.0046	0.0062	0.0097

表される。

$$\ln \frac{[\%H]_0}{[\%H]} = k'_H t \dots\dots\dots(15)$$

ここに、[%H]<sub>0</sub>は初期の[H]含有量、k'<sub>H</sub>はk<sub>H</sub>(A/V)なる容量係数である。[%H]<sub>0</sub>は不明なので、ln[%H]と時間tを Fig. 9 に示す。両者には良い直線関係が得られ、その傾きから脱水素反応の容量係数を求めた。なお、(15)式からは t=0 の切片は初期 [%H]<sub>0</sub> を示すと考えられる。たとえば、Exp. 18 では [%H]<sub>0</sub> は約 10 ppm であり、平衡値よりはかなり小さな値である。これは、やはり、サンプルからの放散が無視できず、分析値が小さめであったためと考えられる。しかし、各サンプルからの放散量が含有量に比例すると考えれば、(15)式のプロットの傾きは放散量の影響を受けないと考えられる。

得られた容量係数をまとめて Table 4 に示す。最近のデータを参考のために示す。Duan ら<sup>27)</sup>は高周波炉にて 450g の鉄を溶かし、表面に Ar ガスを吹付けている。西脇 ら<sup>28)</sup>の実験は同じ規模の実験で、多孔質管を浸漬し、多孔質管内を減圧にするという VSD 法によるものである。これらの研究では複合的な反応機構の基に詳細な解析を行っているが、ここでは彼らのデータを上式により処理して求

めた容量係数を示した。本実験結果は彼らの結果より小さな値となっているが、それは溶鋼量の違いによると考えられる。本実験のように直径150mmの鋼浴にガスを吹き込んだ場合、気泡分散層は浴全体には広がらない<sup>38)</sup>が、ここに求められた容量係数は気泡の到達しない領域をも含めた平均値となっているためと考えられる。なお、Duanら<sup>27)</sup>は、反応機構として、ガス側物質移動過程も無視できないとしている。本実験のようにガスを吹き込む場合も、上記のようにガス側物質移動抵抗は無視できないと考えられる。したがって、反応速度を上げるにはAr気泡の微細化と浴深さの増大が必要である。

## 5. 結言

(1) 溶鋼中にH<sub>2</sub>を吹き込むことにより、Ar吹込みと比べ1.5~2.6倍の高い脱窒効果があった。

(2) H<sub>2</sub>吹込みにより、[O]を6.0ppmまで下げることが出来た。ただし、これは、[C]との共同脱酸である。外部進入酸素量を見積もり、H<sub>2</sub>による効果が確認出来た。水素気泡は水蒸気未飽和で溶鋼を離れている。反応機構ではガス側の物質移動が無視できず、H<sub>2</sub>による反応効率を上げるには気泡の微細化と浴深さの増大が必要である。

(3) H<sub>2</sub>吹込みによる脱硫反応およびメタン生成反応は起こらない。

(4) [H]はAr吹込み420sで1ppm以下になった。反応速度を上げるにはAr気泡の微細化と浴深さの増大が必要である。

以上の結果により、製鋼過程にH<sub>2</sub>を用いることで、脱窒、脱酸を促進させ、吹き込んだ水素も容易に除去できるため、製鋼過程にH<sub>2</sub>を用いることは有効である。

## 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) K.Shinme and T.Matsuo: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1988), 313.
- 13) K.Harashima, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 441.
- 14) K.Amano, K.Ito and H.Sakao: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 1179.
- 15) M.Kawakami, K.Ito, M.Okuyama, T.Kikuchi and S.Sakase: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 77.
- 16) V.I.Yavoisky, B.V.Linchevsky and V.A.Grigorian: *Proc. 4th ICVM*, **47** (1974), S255.
- 17) K.Kaneko, N.Sano and K.Matsushita: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 43.
- 18) Y.Mizukami, S.Mukawa, T.Saeki, H.Shima, S.Onoyama, T.Komai and S.Takaishi: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 294.
- 19) K.Yamaguchi, S.Takeuchi, Y.Kitano and T.Sakuraya: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 177.
- 20) K.Yamaguchi, T.Sakuraya and K.Hamagami: *Kawasaki Steel Giho*, **15** (1993), 283.
- 21) H.Matsuno and Y.Kikuchi: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 215.
- 22) K.Ito and K.Sano: *J. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1965), 626.
- 23) H.Knuppel and F.Oeters: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **33** (1962), 729.
- 24) W.M.Boorstein and R.D.Pehlke: *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 1843.
- 25) S.Banya, K.Mori and S.Tanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1494.
- 26) K.Suzuki and T.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 605.
- 27) W.Duan, H.Hukatsu, T.Nakatsukasa, M.Hirasawa and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 905.
- 28) M.Nishiwaki, T.Nakatsukasa, M.Sano and M.Hirasawa: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 170.
- 29) 製鋼反応の推奨値 (改訂増補), 日本学術振興会製鋼第19委員会, 東京, (1984), 106.
- 30) 製鋼反応の推奨値 (改訂増補), 日本学術振興会製鋼第19委員会, 東京, (1984), 33.
- 31) 金属物理化学, 金属化学入門シリーズ, 日本金属学会, 仙台, (1996), 207.
- 32) D.R.Lide and H.V.Kehian: *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*, CRC Press, Boca Raton, (1994), 175.
- 33) 鉄鋼製錬 講座現代の金属学製錬編, 日本金属学会, 仙台, (1979), 15.
- 34) 製鋼反応の推奨値 (改訂増補), 日本学術振興会製鋼第19委員会, 東京, (1984), 258.
- 35) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Toppan Co. Ltd., Tokyo, (1960), 511.
- 36) K.Mukai: private communication (2001).
- 37) 製鋼反応の推奨値 (改訂増補), 日本学術振興会製鋼第19委員会, 東京, (1984), 3.
- 38) M.Kawakami, S.Hosono, K.Takahashi and K.Ito: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 215.