

真空脱ガス処理溶鋼中水素のオンライン 分析法の開発

© 1991 ISIJ

論 文

早川 泰弘*・小野 昭紘*²・佐伯 正夫*
妹尾 健吾*³・木村 秀明*³

Development of On-line Analytical Method for Hydrogen in Molten Steel at Vacuum Degassing Process

Yasuhiro HAYAKAWA, Akihiro ONO, Masao SAEKI,
Kengo SENOO and Hideaki KIMURA

Synopsis :

Degassing operation in the steel making process is important in the production of low-hydrogen steel. The conventional analytical method for hydrogen in molten steel with sampling using a quartz tube takes a long time, and has insufficient accuracy. A direct analytical method for hydrogen in molten steel has been developed to solve these problems. In this system, a refractory probe is immersed in the molten steel and inert gas is blown through it into the molten steel. The hydrogen concentration in molten steel is then continuously measured by recovering samples of gas that has reached equilibrium in floating upward to a specified level in the ladle. This new analytical system is installed at the RH vacuum degasser of the steel making plant, and is being tested for its application to commercial operation. During degassing operation, the analytical values obtained by the proposed method well agree with those by the conventional method in the low concentration range. On the other hand, the proposed analytical method yields higher values in the high concentration range, probably because of the escape of hydrogen from the sample during and after sampling in the conventional method. The new analytical method can continuously measure the hydrogen concentration of molten steel in 2.5 min, about one-tenth of the analytical time of the conventional method.

Key words : on-line analysis; hydrogen in molten steel; degassing process; equilibrium of hydrogen between molten steel and inert gas; refractory probe for hydrogen sampling.

1. 緒 言

溶鋼の脱ガス処理は厚板などの低水素鋼製造において重要なプロセスであり、この精錬過程における脱水素の挙動を正確かつ迅速に把握できる分析技術の確立が要請されている。

現在、溶鋼中水素濃度の測定は石英管吸上げ急凝固法（ピンサンプリング法）で行われている。この方法は溶鋼を石英管で吸引採取し、水凝固して水素を固定した後、試料を約 1 000℃ に再加熱して水素を放散させ、熱伝導度検出（TCD）-ガスクロマトグラフィーにより定量を行う。しかし、試料の採取や冷却時の水素の散逸が無視できず、分析に 10 min 以上を要する問題がある。

近年、新たな溶鋼サンプラーとして真空二重鉄管製¹⁾あるいは鉄管封入石英ガラス管式サンプラー²⁾などが開発され、従来に比べ迅速で正確さの高い水素分析値が得られるようになってきた。しかし、これらの方法では時時刻刻変化する脱ガス処理過程中的の水素濃度をリアルタイムに測定することはできない。

そこで著者らは、溶鋼中水素のオンライン・リアルタイム分析法の開発を目的に、大坪らによる電気炉での基礎実験³⁾を引き継ぎ、実操業下の RH 脱ガス処理プロセスにおいて実炉試験を行ってきた⁴⁾。本法は溶鋼中に不活性ガスを吹き込み、吹き込んだガスと溶鋼との間での気液平衡に基づいて水素濃度を測定するものである。この測定方法はアルミニウム精錬で用いられている

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 1 月 31 日受付 (Received Jan. 31, 1991)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)先端技術研究所 理博 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

Telegas 法^{5,6)}を基本とするが、水素の拡散速度および融点の異なる溶鋼を対象に、最適な水素回収方法および分析条件の確立を行ってきた。

一方、1988 年に PLESSERS らによって Telegas 法をほぼそのまま適用した溶鋼中水素のオンライン分析方法が報告された⁷⁾が、この方式のガス回収方法を用いる限りリアルタイム分析を行うことは困難である。

本報では、著者らが新たに開発した溶鋼中水素オンライン分析法の実炉試験結果、および実操業下の RH 脱ガス処理プロセスにおける脱水素挙動の測定結果について報告する。

2. 測定原理

水素のような 2 原子分子気体が溶鉄に溶解する場合、それらは解離、独立し、2 個の原子に分かれて溶解する。温度、圧力が一定の条件下においては、この溶解反応における溶鉄中への水素の溶解度は、その分圧の平方根に比例する (Sieverts の法則)。このとき、溶鉄と気相との間には化学平衡が成立しているから、気相中の水素分圧を P_{H_2} 、溶解水素の活量を a_H とすると、平衡定数 K は次式で表すことができる。

$$K = a_H / \sqrt{P_{H_2}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、水素の溶解度はきわめて小さく、その活量係数 f は、 $f \approx 1$ で近似することができるから、溶鉄中水素濃度を $[H]$ (wt%) とすると、(1) 式は次のように書き換えることができる。

$$K = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = f[H] / \sqrt{P_{H_2}} \approx [H] / \sqrt{P_{H_2}} \\ \therefore [H] = K \sqrt{P_{H_2}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

平衡定数 K は、温度の関数として表され、現在推奨されている値⁸⁾ は次のとおりである。

$$\log K = -1905/T - 1.591 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 T は溶鉄の温度 (絶対温度) である。

本分析方法は上記の原理に基づき、溶鋼中に一定流量の不活性ガスを吹き込み、溶鋼と平衡に達したガスを回収してその水素分圧を測定し、(2)、(3) 式を用いて溶鋼中水素濃度を決定するものである。

3. 開発した水素分析システム

3.1 分析システム

新たに開発した溶鋼中水素オンライン分析システムの RH 脱ガス処理設備への設置概略図を Fig. 1 に示す。本システムは溶鋼に浸漬するガス回収用耐火物製プローブ、プローブの昇降装置および加熱装置、Ar ガス供給装置、回収ガス分析装置などから構成される。

RH 脱ガス処理過程中的溶鋼にあらかじめ加熱したプ

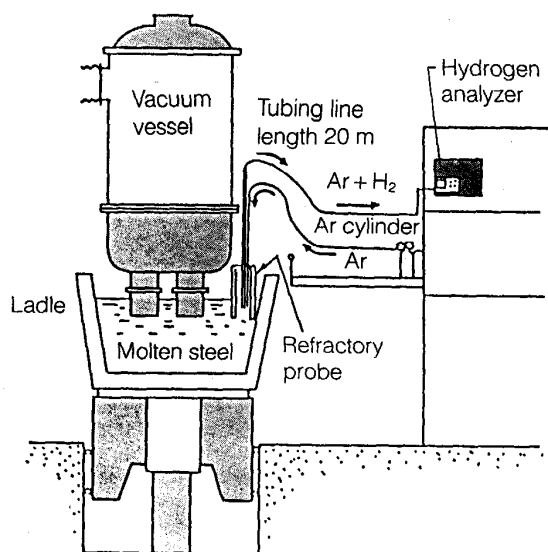


Fig. 1. Schematic diagram of direct analytical system for hydrogen in molten steel at RH process.

ローブを浸漬し、一定流量に制御した Ar ガスを吹き込む。溶鋼中を一定距離浮上し、溶鋼中の水素と平衡に達した Ar ガスはプローブ上部より回収され、約 20 m のガス配管 (ステンレス鋼製、内径 4 mm ϕ) を通って操作室に設置した分析装置まで搬送される。回収ガス分析装置には TCD-ガスクロマトグラフィー (島津製作所製 GC-8 A, 分離カラム: 内径 3 mm ϕ , 長さ 1.5 m, 充填剤: モレキュラーシーブ 5 A, カラム温度: 50°C, Ar キャリアガス流量: 150 ml/min) を採用した。測定結果はデータ処理用のパーソナルコンピューター (日本電気製 PC-9801 VM21) に取り込み、脱ガス処理過程中的溶鋼中水素濃度を CRT 上に表示する。

3.2 プローブの材質および構造

溶鋼へのガス吹き込みおよびガス回収のために用いるプローブには、十分な耐久性が要求される。そこで、製鉄の分野で耐火物としてよく用いられている SiO_2 , $MgO-C$, $MgO-Cr_2O_3$, Al_2O_3-MgO , $Al_2O_3-SiO_2$, Al_2O_3-C , Al_2O_3-SiC , SiC について、ガス回収用プローブとしての耐熱衝撃性、耐侵食性の検討を行った。

その結果、 $MgO-C$ 系の材質が耐熱衝撃性、耐侵食性ともに最も優れていたが、加工性が悪くプローブへの成型が困難であった。一方、 Al_2O_3-C 系の材質は耐熱衝撃性、耐侵食性とともに加工性も良好であったが、加熱により CO ガスの大量発生が認められた。そこで、耐熱衝撃性の点でやや劣るが、耐侵食性が良好で加工性に優れた Al_2O_3-SiC 系の材質をプローブ材質として採用することに決定した。

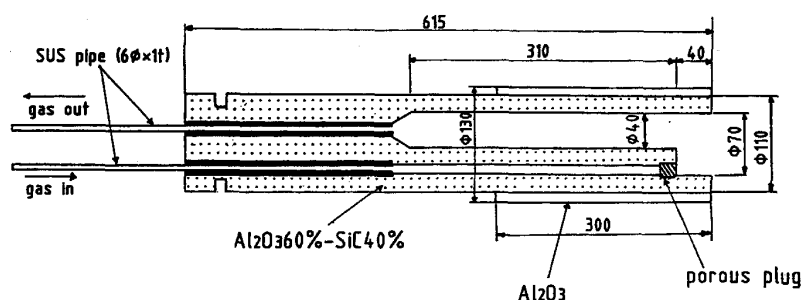


Fig. 2. Schematic diagram of the probe for gas injection and collection.

また、プローブの構造についても Ar ガスの吹込み位置およびガス回収位置、あるいは内容積などについて種々の検討を行った。その結果、Fig. 2 に示したプローブ構造を本分析システムにおける最適構造と決定した。溶鋼への Ar ガスの吹込みはプローブ内壁に設けたポーラスプラグ（多孔質耐火物、 Al_2O_3 94%- SiO_2 4%- ZrO_2 2%）から下向きに行い、溶鋼と平衡に達したガスをプローブ上部より回収する方式である。また、スラグラインは強度を保つために Al_2O_3 で被覆した。さらに、プローブ内へのスラグ侵入を防止するために、溶鋼浸漬時にはプローブ先端に鉄製のキャップを取り付けた。また、耐熱衝撃性を緩和し、プローブ中の水分を除去するために、プローブはあらかじめ加熱した後、溶鋼への浸漬を行った。

4. 実験結果および考察

4.1 最適分析条件

4.1.1 ガス気泡径

本分析手法は回収ガス中の水素量が溶鋼中の水素と平衡に達していることが前提である。平衡の達成は溶鋼中への Ar ガス吹込み条件によって決定され、電気炉を用いた基礎実験³⁾ で以下の点が明らかになっている。

(1) 溶鋼からの水素回収効率はガス気泡径によって異なり、気泡径が小さいほど回収効率は高い。

(2) 発生するガス気泡径は、キャリアガス流量と溶鋼への吹込みノズルの外径によって決定され、ガス流量 60~300 ml/min、ノズル外径 2~6 mmφ のときガス気泡径は約 10 mmφ である。

(3) 外径 6 mmφ、内径 1.2 mmφ の吹込みノズルを用い、流量 50 ml/min でキャリアガスを溶鋼中に 40 mm 以上吹き込めば、溶鋼湯面に浮上した気泡中の水素濃度はほぼ平衡値に等しい。

上記の結果は、単一孔のガス吹込みノズルを用いた場合のものであるが、実炉においては消耗が激しいと予想されたため、ノズル先端にポーラスプラグを取り付けた吹込みノズルを採用した。

ガス気泡径が異なると、水素回収効率が変わることが基礎実験から明らかであり、ポーラスプラグを用いた場合のガス気泡径を求める必要がある。ポーラスプラグのような多孔質板から発生するガス気泡径 d は、小出ら⁹⁾ によると (4) 式で示すことができる。

$$d \left(\frac{g\rho}{\sigma\delta} \right)^{1/3} = 1.35 (Fr/We^{0.5})^{0.278} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 g : 重力加速度 (980 cm/s²)

ρ : 液体の密度 (7.17 g/cm³¹⁰⁾)

σ : 液体の表面張力 (1 600 dyn/cm (O = 50 ppm として)¹¹⁾)

δ : 孔径 (15.3 μm (ポーラスプラグの平均孔径))

Fr : $u/\sqrt{g\delta}$ (フルード数)

We : $\delta u^2 \rho / \sigma$ (ウェーバー数)

ただし、 u は流速であり、吹込み流量を Q 、ポーラスプラグの細孔個数を n として、(5) のように表される。

$$u = \frac{Q}{n(\delta/2)^2\pi} \dots\dots\dots (5)$$

さらに、溶鋼中に吹き込まれたガスが常温から 1 600°C に加熱される熱膨張を考慮すると、溶鋼中で発生するガス気泡径 d は次のように求まる。

$$d = 0.87 \text{ (cm)} \dots\dots\dots (6)$$

溶鋼中に吹き込まれたガスは溶鋼中を浮上する間に凝集するため、実際に回収されるガスの気泡径は (6) で示した値よりも大きいと考えられる。

以上の結果は、ポーラスプラグを用いて溶鋼へのガス吹込みを行った場合においても、単一孔ノズルを用いた場合とほぼ同等のガス気泡径が得られることを示している。

4.1.2 ガス吹込み流量

電気炉における基礎実験結果および前節のガス気泡径計算結果を踏まえ、実炉において溶鋼中への Ar キャリアガス吹込み条件の検討を行った。ガス流量の影響を調べるために、脱ガス処理過程中的溶鋼湯面下 50 mm の深さから、種々の流量で Ar ガスを吹き込み、回収ガスの分析を行った。その結果を Fig. 3 に示す。図中には、

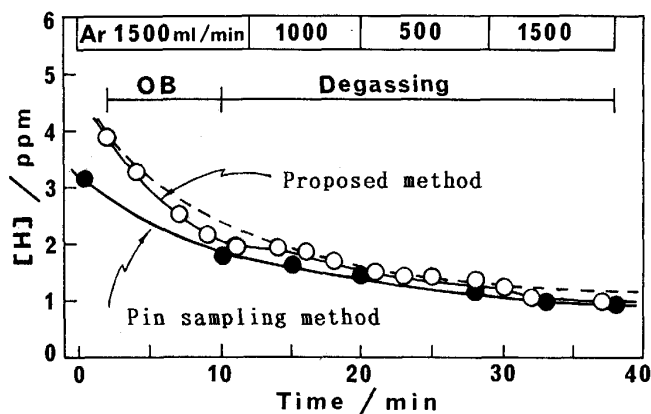


Fig. 3. Effect of injection gas flow rate on analytical results.

通常工程管理のために用いられているピンサンプリング法による分析結果を併記した。この実験は脱ガス処理過程に行ったため、時間経過とともに溶鋼中水素濃度は減少している。

脱ガス処理開始直後に、ピンサンプリング法に比べ本法による分析値が高値を示すが、これはピンサンプリング法における試料採取時の水素の散逸が原因であると考えられる。水素散逸量を正確に評価することが困難なため、水素濃度の真値は不明であるが、本法における最初の分析値から外挿すると、溶鋼中水素濃度は点線のように推移していると考えられる。すなわち、回収ガス中の水素量が溶鋼との間で平衡関係にあるならば、水素濃度は点線上を推移する。

Ar ガス吹込み流量が 500 ml/min あるいは 1000 ml/min のときの分析値は、ほぼ点線上を推移し、プローブ内溶鋼と回収ガスとの間に平衡が達成されていると考えられる。しかし、吹込み流量が 1500 ml/min と大きくなると、点線に比べ分析値の減少勾配が大きくなる。これは、吹込み流量が過剰になったことで、プローブ内の溶鋼が吹込みガスによって脱水素反応を生じ、取鍋内全体の溶鋼中水素濃度を反映しなくなるためであると考えられる。繰り返し実験を行ってもほぼ同様の結果が得られ、取鍋内全体の溶鋼中水素濃度を反映するには、1000 ml/min 以下のガス流量が適していた。

本法では、回収ガスを短時間で分析装置まで搬送する必要がある、溶鋼へのガス吹込み流量はできる限り大流量であることが望ましい。この点を考慮し、1000 ml/min をキャリアガス流量として決定した。

4.1.3 ガス吹込み深さ

ガス流量とともに、溶鋼へのガス吹込み深さが平衡の達成に影響を及ぼす。そこで、1000 ml/min の Ar ガス

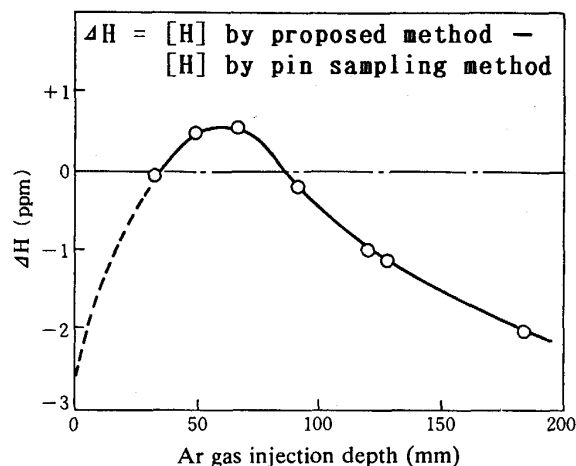


Fig. 4. Effect of bubble ascent distance on analytical results.

吹込み流量において、溶鋼中への吹込み深さを変化させて回収ガスの分析を行った。同一鋼種、同一条件下で行った実験のうち、ピンサンプリング法による分析値が 3 ppm を示したときの、本法とピンサンプリング法との分析値の差を Fig. 4 に示す。

ガス吹込み深さが 40~80 mm の範囲のとき、本法による分析値はピンサンプリング法に比べ最大 0.5 ppm 高値を示した。これはピンサンプリング法による水素の散逸が原因であると考えられる。吹込み深さがさらに深くなると、しだいに分析値は低値を示す傾向にある。これは、吹込み深さの増大とともにプローブ内溶鋼の置換が生じにくくなり、吹込みガスによる脱水素反応が進行することが原因と考えられる。40 mm 以下の吹込み深さについては実験を行っていないが、吹込み深さが浅くなると溶鋼との平衡が達成されにくくなることが基礎実験から明らかである。すなわち、吹込み深さが浅くなるほど点線で示したように低値化傾向が大きくなると考えられる。以上の結果より、溶鋼中への Ar ガス吹込み深さを 40~80 mm に決定した。

4.2 回収ガス中の共存ガスの影響

本法では分析所要時間を短縮するために、回収ガス分析装置として用いたガスクロマトグラフの操作条件を Ar キャリアガス流量 150 ml/min、ガス分離カラム長 1.5 m に選定した。この条件での分析所要時間は 2.5 min/回であり、回収ガスの主成分である H_2 , O_2 , N_2 の分離定量が行える。しかし、回収ガス中に他の成分が混入されていた場合、分離カラム内に残存し、その後の分析に影響を与える可能性があった。

そこで、溶鋼からの回収ガスを配管途中でガス採取ピンにより採取し、共存するすべてのガス成分の定量を

Table 1. Analytical results of coexisting components in the collecting gas (vol%).

Degassing time (min)	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	O ₂	Ar
5	6.37	5.44	1.12	7.78	0.25	79.04
9	1.04	1.05	0.90	6.37	0.25	90.39
18	0.18	1.63	1.34	6.91	0.21	89.73

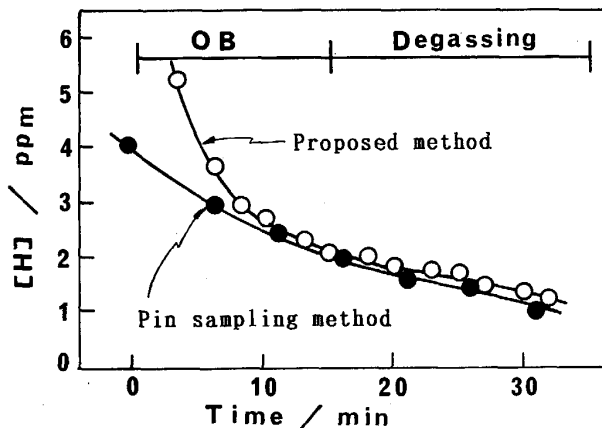
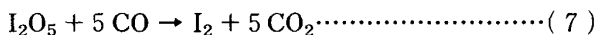


Fig. 5. Analytical results of the hydrogen content in molten steel in degassing process.

行った。その結果を Table 1 に示す。検出されたガス成分は H₂ 以外に CO, CO₂, N₂, O₂ および Ar であり、ガスクロマトグラフ測定に影響を与える成分は CO だけであった。そこで、ガスクロマトグラフの計量管直前に I₂O₅ (LECO 社製 Schutze 試薬) カラムを設け CO ガスの除去を行った。このときカラム内では、



の反応が生じ、CO は CO₂ に変換される。発生した CO₂ は、分離カラム中のモレキュラーシーブで吸着され、分析対象ガスから除かれる。

また、他のガス成分については、分離カラムで分離され水素分析に影響を与えないことを確認した。

4.3 脱ガス処理過程中的溶鋼中水素濃度分析結果

Al₂O₃-SiC 系のプローブを脱ガス処理過程中的溶鋼に浸漬し、Ar ガス吹込み流量 1 000 ml/min、吹込み深さ 50 mm の条件で溶鋼中水素濃度の分析を行ったときの分析結果の一例を Fig. 5 に示す。図中にはピンサンプリング法による分析値も併記した。

脱ガス処理開始直後に、本法はピンサンプリング法に比べ高値を示したが、脱ガス処理 10 min 以降は、本法による分析値とピンサンプリング法による分析値はほぼ一致した結果を示した。

同様の実験を 6 回行ったときの、本法による分析値とピンサンプリング法による分析値との相関 ($n = 34$) を

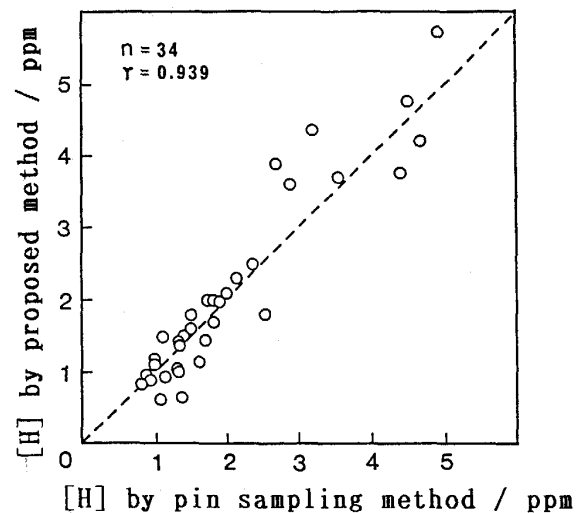


Fig. 6. Relation between the analytical values by proposed method and those by pin sampling method.

Fig. 6 に示す。両者の相関係数 r は 0.939 であったが、高濃度域になるほど分析値の差が増大し、本法による分析値がピンサンプリング法による分析値に比べ高値を示す傾向にある。

サンプリング時の水素の散逸を抑制し、信頼性が高いとされている真空二重鉄管製サンプラー (Leybold-Heraeus 社製 ESK サンプラー) による測定結果とピンサンプリング法による結果との比較実験¹²⁾ によると、ピンサンプリング法は試料採取から急冷するまでの間の水素の散逸が無視できず、低値を与えることが示されている。しかし、1~2 ppm 程度の低濃度域では、サンプラーに含まれる水分のピックアップの影響が現れ、ばらつきつつも真値に近い値を示すとされている。

このことから考えると、低濃度域でピンサンプリング法による分析値とほぼ一致し、高濃度域では高値を示す傾向にある本法は、ピンサンプリング法に比べ、より正確な溶鋼中水素濃度値を示していると考えられる。

4.4 分析精度、時間

本法の分析精度を調べるために、脱ガス処理終了後も引き続いてプローブを溶鋼中に浸漬し、回収ガスの分析を行った。そのときに得られた分析結果を Fig. 7 に示す。脱ガス処理は 26 min で終了し、それ以降は溶鋼中水素濃度はほとんど変化せず一定である。

脱ガス処理終了後に得られた $n = 6$ の分析値の偏差は次のとおりであった。

$$[\text{H}] = 1.03 \pm 0.054 \text{ (ppm)}$$

このとき相対標準偏差 ($R. S. D.$) は 5.25% であり、実用上十分な精度であった。

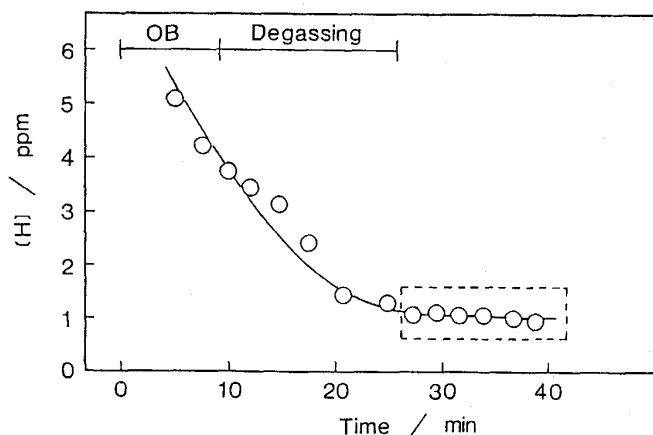


Fig. 7. Change with time in hydrogen content after degassing.

本法はピンサンプリング法のような試料採取を必要としないため、分析時間が大幅に短縮されている。ピンサンプリング法では分析結果が得られるまでに 10 min 以上を要するが、本法の分析所要時間は約 2.5 min である。この分析時間の大半はガスクロマトグラフによるガス成分分離に要しているが、ガス成分分離が不要で、迅速性に優れた検出器を導入することでさらに分析時間の短縮が可能である。現在、約 30 s の遅れ時間のみで連続分析可能な半導体ガスセンサーの適用を検討中である¹³⁾。さらに、本法の分析操作は簡単で熟練を要しないため、無人化できる可能性もある。

5. 結 言

溶鋼中水素のオンライン・リアルタイム分析法の確立を目的に、溶鋼中に不活性ガスを吹き込み、吹き込んだガスと溶鋼との気液平衡に基づいて水素濃度を測定する方法を開発し、実炉試験を行ってきた。実操業下の RH 脱ガス処理プロセスにおいて種々の検討を行った結果、以下の点を明らかにした。

(1) 溶鋼へ浸漬する耐火物製プローブの材質には $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 系が最適であった。また、溶鋼へのガス吹込みおよび回収方法としては、プローブ内でガスを下向きに吹き出し、プローブ上部より回収する方式が最適であった。

(2) 溶鋼中水素と平衡に達したガスを回収するためには最適なガス吹込み条件は以下のとおりであった。

① Ar ガス吹込み流量 : 1 000 ml/min

② Ar ガス吹込み深さ : 40~80 mm

(3) 本法の分析所要時間は 2.5 min/回であり、分析精度は溶鋼中水素濃度約 1 ppm において相対標準偏差約 5% であった。

(4) 本法を用いることで、従来に比べ精度、正確さに優れた水素分析値を迅速に得ることができるようになり、操業への分析値のフィードバックを効果的に行うことができる。

文 献

- 1) 大貫一雄, 有馬良士, 石川英毅: 鉄と鋼, **70** (1984), S882
- 2) 大坪孝至, 川瀬平久, 山崎修一, 後藤俊助: 鉄と鋼, **71** (1985), A141
- 3) T. OHTSUBO, H. KAWASE and S. YAMAZAKI: Hydrogen Embrittlement, Prevention and Control, ASTM STP 962 (1987), p. 105
- 4) 伊賀一幸, 伊奈正樹, 山田 哲, 妹尾健吾, 筒井直樹, 小野昭紘, 早川泰弘: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 154
- 5) C. E. RANSLEY, D. E. J. TALBOT and H. C. BARLOW: J. Inst. Met., **86** (1957-58), p. 212
- 6) 加藤 栄, 今井正也: 計装, **27** (1984), p. 22
- 7) J. PLESSERS, R. MAES and E. VANGELOOVEN: Stahl Eisen, **134** (1988), p. 108
- 8) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値改訂増補 (1984)
- 9) 小出耕造, 平原照晏, 久保田宏: 化学工業, **30** (1966), p. 712
- 10) 荻野和巳, 足立 彰, 野城 清: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1237
- 11) 荻野和巳, 野城 清, 越田幸男: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1380
- 12) 赤崎勝彦, 中瀬和夫, 山口英良, 津田誠仁: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 175
- 13) 早川泰弘, 小野昭紘: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1616