

弱酸化性ガス吹き込みによる溶鉄の脱珪と脱炭

竹中 俊英*・栗飯原 達也*²・川上 正博*・小嶋 智宏*³

Desiliconization and Decarburization of Molten Pig Iron by Injection of Weakly Oxidizing Gas

Toshihide TAKENAKA, Tatsuya AIHARA, Masahiro KAWAKAMI and Tomohiro KOJIMA

Synopsis : Water vapor or carbon dioxide gas was injected into molten pig iron in order to oxidize silicon without oxidizing iron. When water vapor was injected, decarburization was predominant at high temperature. The oxidation of silicon occurred at low temperature of 1473 K. When carbon dioxide gas was injected, both of silicon oxidation and decarburization occurred simultaneously. But the former was predominant at lower temperature, while the latter at higher temperature. At 1523 K, the silicon content was lowered at 0.16 mass %. The oxidation of iron was not observed at all. The rate controlling step of silicon oxidation and decarburization are judged the mass transfer in the gas phase. With the increase in gas injection rate, the reaction rates decreased, because of bubble integration. The slag addition decreased the reaction rates, because the reactions were blocked on the melt surface.

Key words : water vapor; carbon dioxide; gas injection; desiliconization; decarburization; gaseous mass transfer; kinetic study.

1. 緒言

高纯净度鋼製造における極低リン鋼の溶製や高リン銑を用いた製鋼過程では、脱リンの前に、出銑樋や出銑鍋において脱珪が行われる。脱リン前の溶銑中のシリコンを0.2%程度、望ましくは0.1%以下に低減することにより溶銑脱リンで使用される生石灰の反応効率が飛躍的に向上し、プロセストータルのスラグ発生量を削減できることが解明され、経済的に行えることが報告されている¹⁾。従来の脱珪は高炉出銑中にミルスケールや焼結鉱などの固酸あるいは気酸と呼ばれる酸素ガスを用いて行っていた。しかし、この高炉銑床脱珪法では攪拌力が弱いため、反応効率が悪く、シリコン除去には限界がある。また、これらは強酸化性であるので、それによって酸化鉄を生じやすく、スラグ中のFeO含有量が上がることから耐火物の溶損を招いていた²⁾。そこで、本研究では、弱酸化性の水蒸気あるいは炭酸ガスを用い、酸化鉄の生成を抑えて、脱珪を行う可能性を検討した。水蒸気による溶銑の脱珪の報告はこれまでに見当たらない。炭酸ガスによる溶銑の脱珪の報告もわずかである³⁻⁵⁾。

2. 実験方法

2.1 実験装置

水蒸気吹き込み実験の装置の概略図をFig. 1に示す。実

験には、富士電波工業株式会社の出力30kW、周波数3kHzの高周波誘導電気炉（サイリスタ式）FTH-30-3M型を使用した。ライニングはマグネシアスタンプで、寸法は内径150mm、深さ370mmである。炉の上部には、溶鉄飛沫

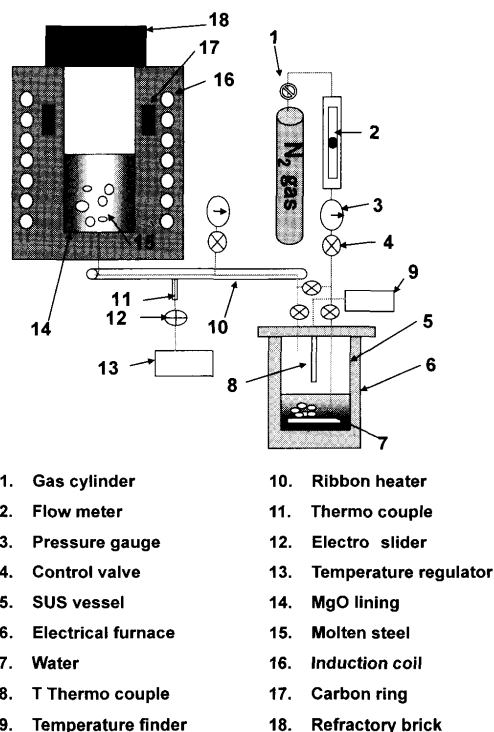


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for H₂O injection.

平成20年4月7日受付 平成20年6月12日受理 (Received on Apr. 7, 2008; Accepted on June 12, 2008)

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

*² 豊橋技術科学大学大学院 (Graduate Course, Toyohashi University of Technology)

*³ (株) TYK (TYK Corporation)

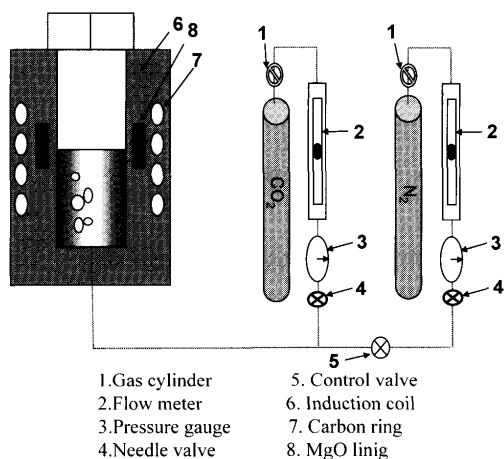


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for CO₂ injection.

の付着を防ぐために、黒鉛リングをライニング内に埋め込んだ。炉の底部中央には内径1.8 mmのノズルを埋め込んだ。炉上部には空気の侵入を防ぐため、耐火煉瓦(ISO-LITE LBK30)で蓋をして、可能な限り外気と炉内の溶鉄が反応しないようにした。ガス系列は2系列から成っている。一つは不活性ガスの系列で、水蒸気を流す前に、ノズルの開放と炉内を不活性に保つために窒素ガスを流すものである。もう一つは水蒸気を流すためのもので、ほぼ100℃に保たれたステンレス鋼製の容器の中に窒素ガスを潜らせる構造になっている。いずれのガス系列においても、ノズル詰まりによる背圧の上昇に備え、制御弁を用いることで、圧力系のゲージ圧を5 atmまで上げておいた。吹き込みガスには市販の工業用窒素ガスは無処理で使用した。また、ガス流量は、予め較正したフロートメーターで計測し、コントロールバルブで手動制御した。溶鉄の温度測定には、NSL ランス熱電対(Pt-Pt-Rh (13%))を用いて行った。

炭酸ガス吹き込み実験の装置の概略図をFig. 2に示す。炉底ノズルに替えてポーラスプラグを用いた。ガス系列は2系列から成っている。一つは不活性ガスの系列で、窒素ガスを流すものであり、もう一つは炭酸ガスを吹込むためのものである。それ以外は水蒸気吹き込み実験と同じである。

2・2 実験操作

実験には低炭素鋼(S25C)の丸棒φ50 mmを使用した。溶鉄の成分と同程度にするために溶解中に炭素を約750 g、フェロシリコンを約75 g添加した。

炭素鋼丸棒(S25C)を約10 kg炉内に装入し、炉底部より窒素ガスを流しながら、加熱を開始する。坩堝上部には、空気の進入による酸化防止、および熱の退散防止などの密閉性を向上させるために耐火レンガで蓋をする。徐々に高周波出力を上げていき、出力開始から一時間半程度経過したら、融点を下げるためと低炭素鋼の成分を実際の銑鉄の成分に近付けるために約500 g程度炭素を添加する。最初

Table 1. Experimental condition for CO₂ injection.

exp. No.	temp.(K)	gas flow rate (l/min.)
1	1673	10
2	1623	
3	1573	
4	1523	
5*		
6		
7		
8		
9		
10	15	
11	20	
12	25	
	30	
	1473	15

の10 kgが溶解したら、炭素鋼丸棒(S25C)約2.5 kgと約200 gの炭素を追加する。この操作をもう一度繰り返すことで試料15 kgを溶解し、その後フェロシリコン75 gを添加する。試料が全て溶解したら所定温度に調整する。初期サンプルを採取し、制御弁を切り替え、反応性ガス吹き込みを開始する。反応性ガス吹き込み開始時間を基準とし、その後10分間隔でサンプリングを行う。サンプリングには真空サンプラーあるいは半透明石英管を用い、吸引採取した。また初期サンプル採取の5分後から測温を行い、10分間隔で測温し、高周波出力を調整することで、目的の溶鉄温度範囲に温度制御する。実験によっては、予備溶解したAl₂O₃-CaO (1:1)スラグ約500 gを添加した。この時は、一旦温度を1773 K付近まで昇温し、スラグを完全に熔解してから、所定の温度に調整した。実験条件は、溶鉄温度を1473~1673 K、流量を10 L(STP)/min~30 L(STP)/min、スラグ添加ありとなしに変化させて行った。炭酸ガス吹き込み実験の実験条件をTable 1に示す。

2・3 分析方法

サンプリングした試料の各元素の分析は、株式会社TYKで行った。初期および末期のサンプルはC, Si, P, S, Mnを分析し、それ以外の中間のサンプルはSi, Cのみを分析した。分析方法は以下のとおりである。

- 炭素分析方法：燃焼(抵抗加熱)-赤外線吸収法
- 珪素分析方法：脱水重量吸光光度併用法
- 磷分析方法：モリブデン青吸光光度法
- 硫黄分析方法：燃焼-赤外線吸収法
- マンガン分析：原子吸光光度法

3. 実験結果

3・1 水蒸気吹き込み実験

Fig. 3に水蒸気吹き込み実験における各元素の経時変化の一例を示す。温度は1473 K、蒸気発生容器の温度は100℃に保たれていたため、水蒸気分圧は1 atmと考えられる。ノズル出口のガス圧は通常1.5 atm程度であるので、水蒸気の組成は約65%と考えられる。40分間はガス吹き

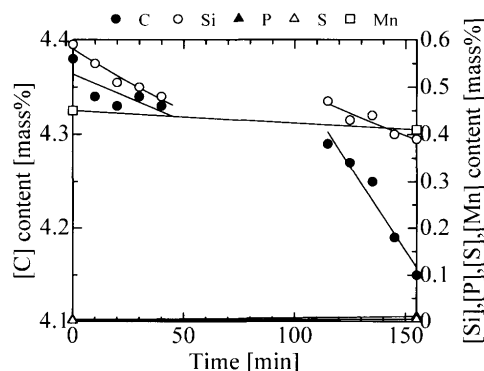


Fig. 3. Change in impurity contents with time; H₂O injection, 1473K, with and without slag addition.

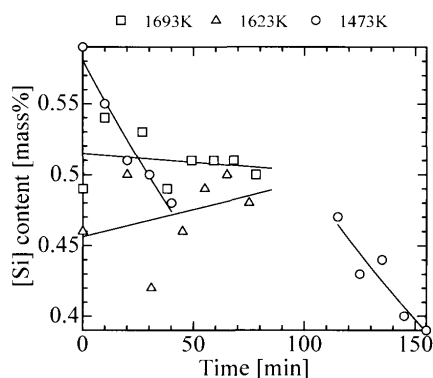


Fig. 4. Change in silicon content with time; H₂O injection, at different temperature.

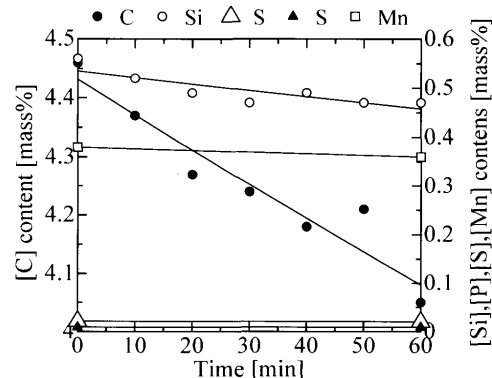


Fig. 5. Change in impurity contents with time; CO₂ injection, 1523K, 20L(STP)/min.

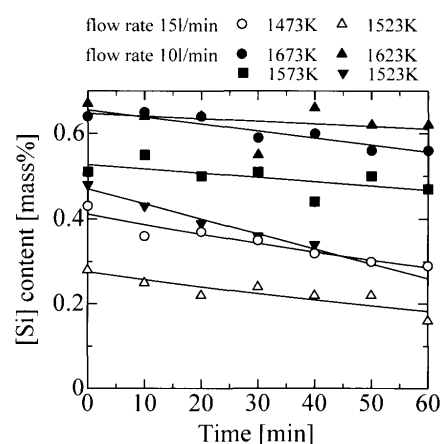


Fig. 6. Change in silicon content with time at different temperature; CO₂ injection.

込みのみである。この間、Si含有量は0.59から0.48 mass%まで低下した。C含有量は4.38から4.33 mass%まで低下した。40分から115分まではCaO-Al₂O₃ (1:1)スラグ490 gを添加して溶解し、再び温度を1473Kに調整した。その後、再び水蒸気を吹き込んだ。この間、Si含有量は0.47から0.39 mass%まで低下した。C含有量は4.29から4.15 mass%まで低下した。全実験時間を通して、Sは0.003 mass%、Mnは0.43 mass%で一定であった。Pは0.004から0.011 mass%に増加したが、この原因は不明である。スラグの添加は、SiO₂の活量を下げて、脱珪を促進することをねらったものであるが、促進効果は認められなかった。Fig. 4は、スラグ添加の条件下に、温度を変えた実験の結果を示す。1623K以上の温度では、スラグを添加したにもかかわらず、あまり脱珪は進行しなかった。これは後述のように、脱珪反応の駆動力と考えられる ΔG° の絶対値が高温ほど小さくなることと、スラグによる促進効果が期待出来なかったためと考えられる。脱珪を進行させるには温度を1473K程度まで下げる必要があることが分かった。

水蒸気吹き込みではキャリアーガスが必要でガス組成を100% H₂Oに出来ない。また、後述のように、炭酸ガスの方が多少酸化力が高い。このような理由により、以後は炭酸ガスの吹き込み実験を行って、種々検討を試みた。

3・2 炭酸ガス吹き込み実験

Fig. 5に、炭酸ガス吹き込み実験における各元素含有量の経時変化の一例を示す。実験条件は、温度1523K、ガス流量20 L(STP)/min、実験時間は60 minである。Si含有量は0.56から0.47 mass%まで低下した。C含有量は4.46から4.05 mass%まで低下した。P含有量は0.021 mass%、S含有量は0.009 mass%、Mn含有量は0.37 mass%でほぼ一定であった。サンプリング時に石英管への酸化鉄の付着が見られなかったことから、鉄の酸化反応は起こらなかったと考えられる。Fig. 6には、種々の条件下におけるSi含有量の経時変化を示す。いずれの実験においても、Si含有量はほぼ直線的に減少していた。減少幅はあまり大きくないものの、最低0.16 mass%まで脱珪することができた。Fig. 7には、対応する実験におけるC含有量の経時変化を示す。こちらもC含有量はほぼ直線的に減少した。また、減少幅は高温程大きく、1673Kでは1.17 mass%であった。この時、Si含有量の減少幅は0.08 mass%であり、脱珪反応より脱炭反応の方が優先的であった。一方、1473Kでは、C含有量の減少幅は0.05 mass%であった。この時、Si含有量の減少幅は0.14 mass%であった。1473Kでは、脱珪反応が脱炭反応より優先していた。

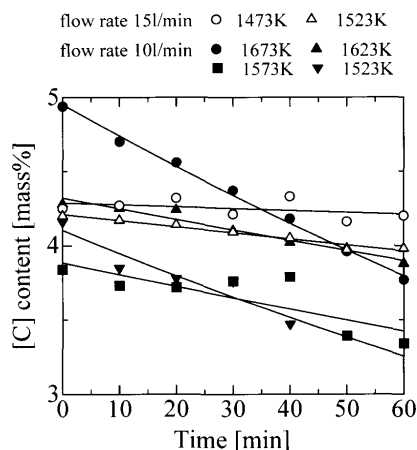


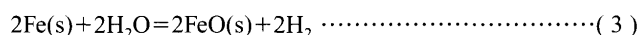
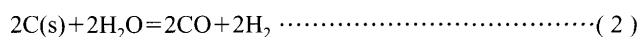
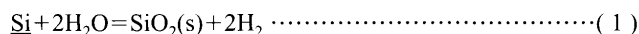
Fig. 7. Change in carbon content with time at different temperature; CO₂ injection.

4. 考察

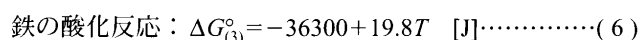
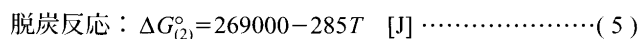
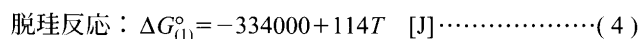
4・1 熱力学的検討⁶⁻⁸⁾

実験結果より、水蒸気あるいは炭酸ガスにより、脱珪反応と脱炭反応が同時に起こっていること、低温ほど脱珪反応の方が優先することが分かった。また、鉄の酸化反応はほとんど起こっていないことも分かった。そこで、脱珪反応、脱炭反応および鉄の酸化反応につき熱力学的検討を行う。

水蒸気による溶銑の脱珪反応、脱炭反応および鉄の酸化反応は



で表わされる。ここに、Siは溶銑中に溶けているシリコンを表す。炭素も溶銑中に溶けているが、その含有量はほぼ飽和値と考えられるので、溶解の自由エネルギーは無視した。これらの反応の標準自由エネルギー変化を公表されているデータを組み合わせて求めると、



となる。

同様に、炭酸ガスによる溶銑の脱珪反応、脱炭反応および鉄の酸化反応は

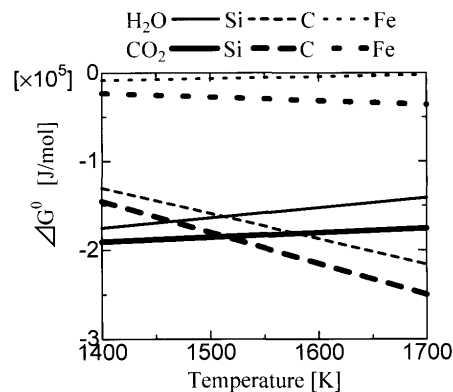
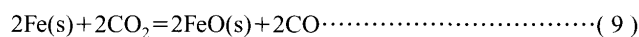
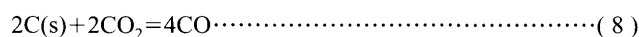
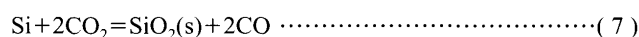
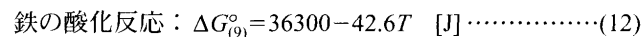
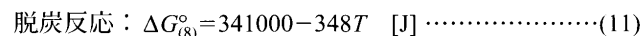
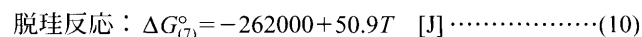


Fig. 8. Change in standard free energy of reactions for H₂O and CO₂ injection.

で表わされる。これらの反応の標準自由エネルギー変化を同様に求めると、



となる。それぞれの標準自由エネルギー変化を温度の関数としてFig. 8に示す。

まず、鉄の酸化反応についてみると、いずれのガスにおいても標準自由エネルギー変化はゼロ付近であり、あまり起こらないと考えられる。脱珪反応および脱炭反応の標準自由エネルギー変化は、いずれも、マイナスの大きな値であり、十分起こると考えられる。ただし、高温では脱炭反応が優先的であり、低温では脱珪反応が優先すると考えられる。このことは、実験結果と一致する。水蒸気と炭酸ガスを比較すると、いずれの反応に対しても後者の方がより酸化性強いと考えられる。

4・2 速度論的検討

通常、ガス-メタル間反応の律速段階としては、ガス側およびメタル側の物質移動律速と界面での化学反応律速が考えられる。また、本実験では、反応サイトが気泡-溶銑界面とガス-浴表面の二つを考える必要がある。各反応サイトにつきフラックスの式を立て、それらを用いて物質収支を取ることで、各律速機構に対する速度式を導出した。

(i) ガス側物質移動律速の場合

$$[\% \text{Si}] - [\% \text{Si}]_0 = - \frac{200 \times 28 (A_b k_{gb} + A_s k_{gs})}{\rho V R T} (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^i) t \quad \cdots \cdots (13)$$

ここに、[%Si]、[%Si]₀は時間*t*および初期のSi含有量、*A_b* [m²]、*A_s* [m²]は気泡-溶銑の界面積の総和および浴表面積、*k_{gb}* [m/s]、*k_{gs}* [m/s]は気泡内のガス側物質移動係数および表面におけるガス側物質移動係数、*ρ* [kg/m³]は溶銑密度、*V*

[m^3]は溶鉄体積, R [atm $\cdot\text{m}^3/\text{mol}/\text{K}$]は気体定数, T [K]は絶対温度, P_{CO_2} [atm]は炭酸ガス分圧, $P_{\text{CO}_2}^i$ [atm]は反応サイトにおける炭酸ガス分圧, t [s]は反応時間である。

(ii) 化学反応律速の場合

$$\ln \frac{[\% \text{Si}] - [\% \text{Si}]_e}{[\% \text{Si}]_0 - [\% \text{Si}]_e} = - \frac{100(A_b + A_s)k_c}{\rho V} P_{\text{CO}_2}^2 t \quad \text{.....(14)}$$

ここに, k_c [g/($\text{m}^2 \cdot \% \cdot \text{atm}^2 \cdot \text{s}$)]は化学反応速度定数である。
 $[\% \text{Si}]_e$ は平衡のSi含有量で, この量は反応式(7)の平衡定数

$$K = \frac{a_{\text{SiO}_2} P_{\text{CO}}}{f_{\text{Si}} [\% \text{Si}] P_{\text{CO}_2}^2} \quad \text{.....(15)}$$

を用いて計算できる。まず, K は実験温度を1523Kとして, (10)式の標準自由エネルギー変化より求める。また, Siの活量係数 f_{Si} は次式に溶鉄組成を代入し,

$$\begin{aligned} \log f_{\text{Si}} &= \log f_{\text{Si}}^{\text{Si}} + e_{\text{Si}}^{\text{C}} [\% \text{C}] + e_{\text{Si}}^{\text{P}} [\% \text{P}] + e_{\text{Si}}^{\text{Mn}} + e_{\text{Si}}^{\text{S}} [\% \text{S}] \\ &= (34.5/T + 0.089) [\% 0.5] + (6.5/T - 0.0055) [\% 0.5]^2 \\ &\quad + 0.18 [\% 3.18] + 0.09 [\% 0.0094] - 0.0146 [\% 0.39] \\ &\quad + 0.066 [\% 0.015] = 0.63 \quad \text{.....(16)} \end{aligned}$$

$f_{\text{Si}} = 4.27$ と求められた。さらに, $a_{\text{SiO}_2} = 1$ とし, 分圧比を1と仮定すると, $[\% \text{Si}]_e = 1.1 \times 10^{-7} [\%]$ となった。この値は十分小さいので無視すると

$$\ln \frac{[\% \text{Si}]}{[\% \text{Si}]_0} = - \frac{100(A_b + A_s)k_c}{\rho V} P_{\text{CO}_2}^2 t \quad \text{.....(17)}$$

となる。

(iii) 溶鉄側物質移動律速の場合

$$\ln \frac{[\% \text{Si}] - [\% \text{Si}]_e}{[\% \text{Si}]_0 - [\% \text{Si}]_e} = - \frac{A_b k_{mb} + A_s k_{ms}}{V} t \quad \text{.....(18)}$$

ここに, k_{mb} [m/s], k_{ms} [m/s]は気泡-溶鉄界面のメタル側物質移動係数および表面積におけるメタル側物質移動係数である。 $[\% \text{Si}]_e$ は反応サイトにおけるSi含有量であるが, 界面では平衡が成り立っていると仮定すれば, 上記と同様に無視できる。したがって,

$$\ln \frac{[\% \text{Si}]}{[\% \text{Si}]_0} = - \frac{A_b k_{mb} + A_s k_{ms}}{V} t \quad \text{.....(19)}$$

となる。

ガス側物質移動律速の場合は, Si含有量と時間がリニアであり, 化学反応律速および溶鉄側物質移動律速の場合は, Si含有量の対数と時間がリニアな関係にある。そこで, 生データを用い, $[\% \text{Si}] - [\% \text{Si}]_0$ および $\ln([\% \text{Si}]/[\% \text{Si}]_0)$ と時間 t のプロットを行い, 最小二乗法によりそれぞれの相関係数 r を求めた。その結果をTable 2に示す。この結果より, $[\% \text{Si}] - [\% \text{Si}]_0$ の方が相関性がよいと

Table 2. Co-relation factor for linear and logarithmic plot of silicon content with time for desiliconization by CO_2 .

exp. No.	$[\% \text{Si}]_0 - [\% \text{Si}]$	$\ln \frac{[\% \text{Si}]}{[\% \text{Si}]_0}$
1	0.928	0.929
2	0.333	0.315
3	0.321	0.292
4	0.698	0.682
5	0.958	0.952
6	0.986	0.993
7	0.626	0.619
8	0.881	0.861
9	0.851	0.854
10	0.951	0.962
11	0.752	0.737
12	0.944	0.942
mean	0.769	0.762

Table 3. List of desiliconization rate and decarburization rate for CO_2 injection.

exp. No.	$r_{\text{Si}} (\%/ \text{min})$	$r_{\text{C}} (\%/ \text{min})$
1	1.64×10^{-3}	1.92×10^{-2}
2	6.07×10^{-4}	7.01×10^{-3}
3	1.54×10^{-3}	7.46×10^{-3}
4	1.86×10^{-3}	8.21×10^{-3}
5	2.68×10^{-3}	1.71×10^{-3}
6	3.51×10^{-3}	1.14×10^{-2}
7	1.01×10^{-3}	7.54×10^{-3}
8	1.51×10^{-3}	4.11×10^{-3}
9	1.32×10^{-3}	5.86×10^{-3}
10	2.11×10^{-3}	1.42×10^{-3}
11	1.18×10^{-3}	1.62×10^{-3}
12	1.04×10^{-3}	4.64×10^{-4}

判断した。すなわち, この反応の律速段階はガス側物質移動と判断した。著者らの一人は, 炭酸ガスを溶鉄に吹きつけて脱炭反応を行った実験で, この反応の律速段階はガス側物質移動と結論した⁹⁾。この結論は当時の多くの研究者により, 支持された^{10,11)}。また, 溶鉄中に窒素ガスを底吹きした脱窒実験においても, 律速段階はガス側物質移動律速であると結論した¹²⁾。S. SanoとY. Matsusitaは浮揚溶解装置を用いてFe-Si合金の炭酸ガスによる酸化を行い, SiO生成条件下ではガス側物質移動律速を結論している³⁾。H. Ono-Nakazatoらは, 小規模ではあるが, 溶鉄中に炭酸ガスを吹き込む実験を行い, そのデータを溶鉄側の物質移動と界面化学反応の混合律速として解析を行っている^{4,5)}。ただし, 彼らはガス側物質移動律速の可能性については検討していない。

Fig. 6中の直線は最小二乗法により引いたものである。この直線の傾きより反応速度 $r_{\text{Si}} [\%/ \text{min}]$ を求めた。その結果をTable 3に示す。また, 高炭素域での溶鉄の脱炭反応の律速段階は, ガス側物質移動律速と考えられている⁹⁻¹¹⁾。これに従って, 脱炭反応をガス側物質移動律速と仮定し各実験の炭素含有量の経時変化の傾きより反応速度 $r_{\text{C}} [\%/ \text{min}]$ を求めた。その結果もTable 3に示す。

4・3 温度の影響

Fig. 9に, 脱珪速度 r_{Si} の温度による変化を示す。いずれ

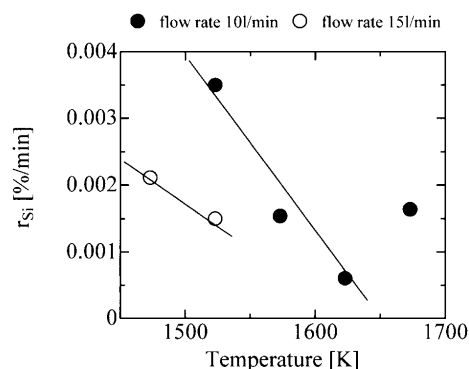


Fig. 9. Change in reaction rate of desiliconization r_{Si} with temperature for CO_2 injection.

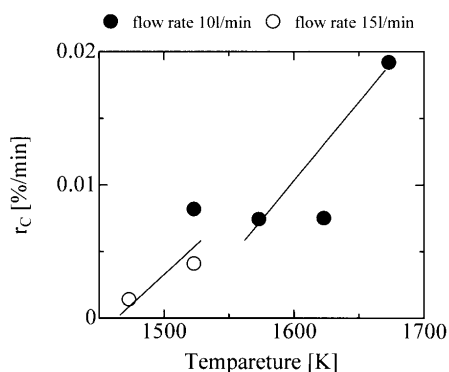


Fig. 10. Change in reaction rate of decarburization r_C with temperature for CO_2 injection.

のガス流量においても温度が低い方が脱珪速度は大きかった。これは一般的な速度の温度依存性とは異なっている。Fig.10には、脱炭速度 r_C の温度による変化を示す。こちらは温度が高い方が脱炭速度は大きく、通常の傾向と一致した。また、これは熱力学的検討で述べた低温側では脱珪反応が、高温側では脱炭反応が優先的になるという結果とも一致する。

本プロセスの律速段階はガス側物質移動と判定したので、界面における炭酸ガス分圧は各反応の平衡分圧と考えられる。そこで、各溶銑温度における脱珪、脱炭反応の炭酸ガスの平衡分圧 $P_{CO_2}^e$ を求めた。

まず各溶銑温度における脱珪反応の分圧比を以下の式を用いて求めた。

$$\Delta G_{(7)}^\circ = -262000 + 50.9T \quad [J] \quad \cdots \cdots (10)$$

$$\Delta G_{(1)}^\circ = -RT \ln K \quad \cdots \cdots (20)$$

$$K = \frac{a_{SiO_2} P_{CO}^2}{f_{Si} [\%Si] P_{CO_2}^2} \quad \cdots \cdots (21)$$

各溶銑温度において平衡定数 K を求め、 $[\%Si]=0.5\%$ 、 $f_{Si}=4.27$ 、シリカの活量を1として分圧比を求めた。求めた分圧比から $P_{CO}+P_{CO_2}=1$ とし P_{CO_2} を求めた、これを P_{Si} とし各溶銑温度での P_{Si} の結果をTable 4に示す。

次に各溶銑温度における脱炭反応の分圧比を以下の式を

Table 4. List of equilibrium partial pressure of CO_2 for desiliconization and decarburization.

temp.(K)	$P_{Si}(\text{atm})$	$P_C(\text{atm})$
1673	1.19×10^{-3}	5.27×10^{-5}
1623	8.87×10^{-4}	1.03×10^{-4}
1573	6.52×10^{-4}	1.83×10^{-4}
1523	4.69×10^{-4}	2.19×10^{-4}
1473	3.29×10^{-4}	4.57×10^{-4}

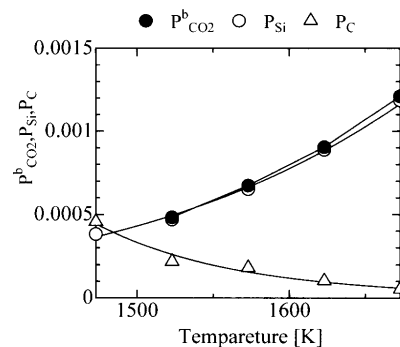


Fig. 11. Change in equilibrium partial pressure of CO_2 for desiliconization and decarburization P_{Si} , P_C and CO_2 at the boundary with temperature.

用いて求めた。

$$\Delta G_{(8)}^\circ = 341000 - 348T \quad [J] \quad \cdots \cdots (11)$$

$$\Delta G_{(10)}^\circ = -RT \ln K \quad \cdots \cdots (22)$$

$$K = \frac{P_{CO}^4}{a_C^2 P_{CO_2}^2} \quad \cdots \cdots (23)$$

上で求めた各温度の結果を用い炭素の活量を1として分圧比を求めた。求めた分圧比から $P_{CO}+P_{CO_2}=1$ とし P_{CO_2} を求めた。これを P_C とし、各温度での P_C の結果をTable 4に示す。

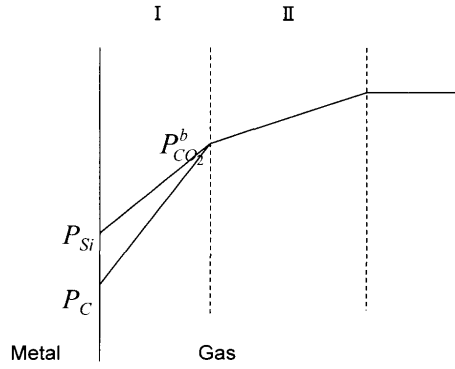
各溶銑温度における炭酸ガスの平衡分圧 P_{Si} と P_C の温度変化をFig.11に示す。Fig.11から、温度が下がるにつれ平衡分圧 P_{Si} は減少し、平衡分圧 P_C は増加しているのが分かる。これと反応速度を比較すると、平衡分圧が小さい方が反応速度は大きくなっている。このことをより定量的に考えるために以下のようなモデルを考えた。

4・4 二重境界層モデル

ガス側境界層内を上部境界層と底部境界層の二つに分ける。その概念図をFig.12に示す。上部境界層と底部境界層の境界の CO_2 分圧を $P_{CO_2}^b$ とすると、脱珪反応速度 r_{Si} は以下のように与えられる。

$$r_{Si} = \frac{d[\%Si]}{dt} = - \frac{200 \times 28 (A_b k_{gb} + A_s k_{gs})}{\rho V R T} (P_{CO_2}^b - P_{Si}) \quad \cdots \cdots (24)$$

脱炭反応についても、反応サイトも物質移動係数も脱珪反応と共通であるから、脱炭反応速度 r_C は以下のように与えられる。



I : bottom boundary layer

II : upper boundary layer

Fig. 12. Schematic diagram of double boundary layer model.

Table 5. P_{CO_2} at the boundary of double boundary layer model.

exp No.	temp.(K)	$P_{CO_2}^b$ (atm)
1	1673	1.21×10^{-3}
2	1623	9.04×10^{-4}
3	1573	6.74×10^{-4}
6	1523	4.83×10^{-4}

$$r_c = \frac{d[\%C]}{dt} = - \frac{100 \times 12 (A_b k_{gb} + A_s k_{gs})}{\rho V R T} (P_{CO_2}^b - P_C) \quad \cdots \cdots (25)$$

そこで、両反応速度の比をとれば、次式が求まる。

$$\frac{r_{Si}}{r_c} = \frac{14 (P_{CO_2}^b - P_{Si})}{3 (P_{CO_2}^b - P_C)} \quad \cdots \cdots (26)$$

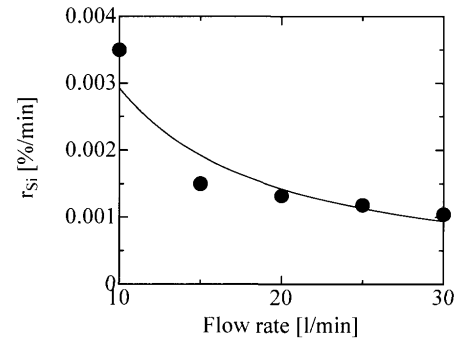
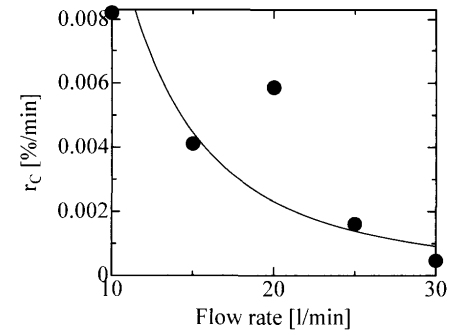
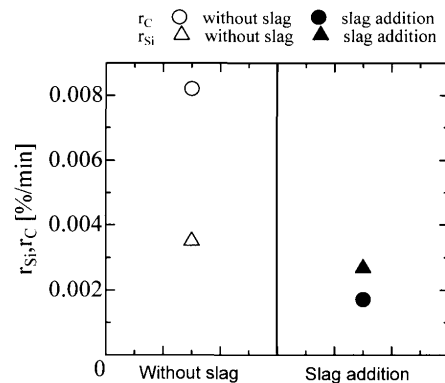
この式より、各反応速度の実測値と上記の平衡炭酸ガス分圧を用いて、 $P_{CO_2}^b$ を求めることが出来る。その計算結果をTable 5とFig.11に示す。 $P_{CO_2}^b$ は P_{Si} より僅かに大きく、高温ほど大きくなっている。これは、高温ほど上部境界層内の物質移動が速いことを意味すると考えられる。

4・5 流量の影響

溶鉄温度1523Kで各流量による反応速度 r_{Si} 、 r_c の流量変化をFig.13, 14に示す。この図から流量が上がるほど脱珪、脱炭反応の反応速度が遅くなっているのが分かる。これは実験中に浴表面を観察していたところ、流量が増加するにつれ浴表面で弾けていた気泡が大きくなっていったことから、流量を多く吹き込んだために小さな気泡同士が合体し、気泡1個1個の気泡径が大きくなり、気泡-溶鉄界面積が減少したため、脱珪、脱炭反応の速度が減少したと考えられる。

4・6 スラグ添加の影響

1523Kにおいて、CaO-Al₂O₃ (1:1)スラグ500gを添加した実験を行った。これもSiO₂の活量を下げて、脱珪を促進することをねらった物である。Fig.15に、スラグ添加の

Fig. 13. Change in desiliconization rate with gas injection rate for CO₂ injection.Fig. 14. Change in decarburization rate with gas injection rate for CO₂ injection.Fig. 15. Effect of slag addition on reaction rates for CO₂ injection.

ありなしを比較した結果を示す。脱珪反応速度の r_{Si} はスラグ添加により小さくなった。平衡論的に見れば、SiO₂の活量を下げると炭酸ガスの平衡分圧が下がるので、反応速度が大きくなると考えられる。しかし、ミクロに見ると、この効果は容鉄-スラグ-ガスの3相界面でのみ期待される。しかし、このような領域は極めて狭いと考えられる。むしろ、スラグを添加すると溶鉄表面での反応が阻害され、総反応面積が減ったために反応速度が小さくなったと考えられる。同時に進行している脱炭反応速度 r_c も、スラグ添加により、小さくなっているのも総反応面積の減少によるものと考えられる。

なお、水蒸気吹き込み実験で、1770K付近の温度で、Al₂O₃-CaO-SiO₂系高炉スラグの添加も試みたが、脱珪効

Table 6. Gas yield for desiliconization and decarburization and total gas yield.

exp. No.	$\eta_{Si}(\%)$	$\eta_C(\%)$	total(%)
1	5.76	53.7	59.5
2	1.46	19.6	21.1
3	3.7	20.9	24.6
4	4.47	23	27.5
5	6.43	4.8	11.2
6	8.8	31.9	40.3
7	2.4	21.1	23.5
8	2.4	7.7	10.1
9	1.58	8.2	9.8
10	2.02	1.6	3.6
11	0.94	1.5	2.4
12	1.66	0.9	2.5

果は見られなかった。

4・7 炭酸ガスの利用率

吹き込まれて炭酸ガスのうち脱珪，脱炭に使われた割合をそれぞれ， $\eta_{Si}(\%)$ ， $\eta_C(\%)$ とすれば，それらは次式で与えられる。

$$\eta_{Si} = \frac{2 \times 22.4 r_{Si} W}{28 Q} = \frac{1.6 r_{Si} W}{Q} \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$\eta_C = \frac{22.4 r_C W}{12 Q} = \frac{1.87 r_C W}{Q} \quad \dots\dots\dots (28)$$

ここに， W [g]は溶鉄重量， Q [L(STP)/min]はガス流量である。計算結果をTable 6に示す。ガス利用率は，脱珪では一桁であるのに対し，脱炭では，約20～55%と高かった。トータルの利用率は，ガス流量10 L(STP)/minでは20～60%であったが，ガス流量と共に低下した。なお，No. 5の実験ではスラグにより，浴表面での反応が阻害されたために利用率が小さかったと考えられる。なお，1473Kでは，脱炭より脱珪が優先したが，脱珪の利用率は1.66%と小さかった。

5. 結言

(1) 水蒸気吹き込みでは，脱炭が優先的に起こり，有意な脱珪は1473Kの低温でないと進行しなかった。

(2) 炭酸ガスの吹き込みでは，脱珪反応，脱炭反応が共に起こるが，低温では脱珪反応が優先的，高温では脱炭

反応が優先的である。溶鉄温度1523K，流量15 L/minでの実験で珪素含有量は0.28 mass%から0.16 mass%まで減少した。1473Kでは，ほぼ脱炭を押さえて，珪素を酸化することが可能である。

(3) 鉄の酸化反応は抑制することができた。

(4) 脱珪反応，脱炭反応共に，律速段階はガス側物質移動律速であると結論した。

(5) 流量を増加させると気泡同士が合体し，気泡径が大きくなり反応面積が減少するために反応速度が減少した。

(6) スラグ添加すると浴表面の反応が抑制されるため，各反応速度が減少した。

(7) トータルのガス利用率は，ガス流量10 L(STP)/minの場合20～60%であったが，ガス流量の増加と共に減少した。

本研究は日本鉄鋼協会の第15回鉄鋼研究振興助成を受けて行われた。元素分析では株式会社TYK研究所の戸松一郎課長に深く感謝する。実験を行うにあたり，山根祐介，吉田行野，松山晃大，橋ヶ谷佳史の諸氏に感謝する。

文 献

- 1) R.Kawabata, S.Kohira, A.Watanabe, H.Kawashima, T.Isawa, H.Matsuno and Y.Kikuchi: *NHK Tech. Rep.*, No. 178, (2002), August, 1.
- 2) K.Narita, T.Makino, H.Matsumoto, A.Hikusaka and J.Katsuda: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1722.
- 3) N.Sano and Y.Matsusita: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **11** (1971), 232.
- 4) H.Ono-Nakazato, Y.Morita, K.Tamura, T.Usui and K.Marukawa: *ISIJ Int.*, **41** (2001), Supplement, S61.
- 5) K.Taguchi, Ono-Nakazato, K.Tamura, T.Usui and K.Marukawa: *Metal. Trans. B*, **34B** (2003), 861.
- 6) 萬谷志郎，阿座上竹四，井口泰孝，菊池 淳，杉本克久，山村 力：金属化学入門シリーズ第1巻 金属物理化学，199，202，203，208
- 7) 日本金属学会編：講座・現代の金属学製錬編1，鉄鋼製錬，(1979)，15.
- 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)，269.
- 9) M.Kawakami, K.Goto and M.Someno: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 345.
- 10) H.Nomura and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **58** (1972), 1603.
- 11) H.Nomura, K.Mori and Y.Shirota: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 361.
- 12) M.Kawakami, K.Ito, M.Okuyama, T.Kikuchi and S.Sakase: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 661.