

討 7

環流脱ガス法における脱水素

富士製鉄広畑製鉄所

○浅野鋼一 佐伯 毅

1. 緒言 この報告は環流脱ガス法における操業ならびに設計に対する指針を得る目的で種々の実験および解析を行った結果から、とくに溶鋼の脱水素反応に焦点を合せてまとめたものである。溶鋼の水素の溶解度については、いわゆるSievertsの法則に従うといわれており、その平衡定数については多くの研究が行われている。しかしながら実際問題としては、脱水素反応の速度、あるいはスチームエセクターからの水蒸気のback diffusion、脱ガス容器の残留水分等の問題があつて、脱ガス処理後における溶鋼中の水素含有量が平衡値に到達することはほとんどない。したがつて脱水素反応をより良く理解し、さらに拡張して種々の操業条件との関連を見出すためには速度論的な取扱いが重要であり、以下に述べるごとく環流脱ガス装置内の諸現象をいくつかの単純な現象に分割して解析し、再びこれを組合せて1つの反応モデルを設定し、これによつて任意の要因の操業状況におよぼす影響を調査した。

2. 反応速度論的取扱いならびに基礎式 環流脱ガス装置内に起つてゐる諸現象は非常に複雑であつて、総合的に論ずることはきわめて困難である。そこでオノ段階として上昇管に吹き込まれた単一気泡によつて生ずる脱ガス現象を解析し、その後気泡群の現象を単一気泡の挙動が単に算術的に加算しうると言う仮定に立つて考察を進めた。単一気泡による現象を推定するにあたっては、次のごとき大胆な仮定を設けた

(1) 気泡は球形であり浮上の過程で分裂も合体も行わない。

(2) 物質移動の抵抗は液側境界膜にある。

(3) 物質移動係数は非定常拡散にもとづく Higbie の浸透説にしたがうものとする。したがつて

$$k_b = 2\sqrt{D/\pi t} \quad t = 2r/u_g$$

これらの仮定に立脚して基礎式を組立てると以下の式が得られる。

$$S_j = 4\pi r_j^2$$

$$V_j = 4\pi r_j^3/3$$

$$u_g = \sqrt{8gr_j\Delta\rho/3C_D\delta}$$

$$u_j = u_\infty + u_g$$

$$z_j = \Delta H/u_j$$

$$t = 2r_j/u_g$$

$$k_{bj} = 2\sqrt{D/\pi t}$$

$$P_{H_2j} = m_j RT/V_j \times 10^{-3}$$

$$[H]_{ij} = K_H \sqrt{P_{H_2j}}$$

$$Q_j = 3.56 \times 10^{-6} k_{bj} S_j z_j ([H] - [H]_{ij})$$

$$m_j = \sum_{i=1}^j Q_i$$

$$V_j = (M + m_j) RT / (P_0 + 0.0069(n-j)\Delta H)$$

$$r_j = (3V_j/4\pi)^{1/3}$$

(1) C_D : 抵抗係数, D : 拡散係数 (cm^2/sec), H : 溶鋼表面から

(2) スリまでの距離 (cm), $\Delta H = H/n$, $[H]$, $[H]_{ij}$: 溶鋼バルクお

(3) よび j 位置における気泡の界面水素濃度 (PPM), j : きざみ

(4) 数 n の下からの順位, K_H : 1 気圧での溶解水素溶解度

(5) (PPM), k_{bj} : 物質移動係数 (cm/sec), M : 気泡 1 個中の Ar

(6) 量 (mol), m_j : j 位置までに発生した気泡 1 個当りの水素ガス量

(7) (mol), n : 溶鋼源を分散, P_0 : 真空槽内圧 (atm), P_{H_2j} : j 位置で

(8) の気泡内水素圧 (atm), Q_j : 分割 j における水素ガス発生量 (mol), r :

(9) r_j : 気泡半径 (cm), R : ガス定数, S_j : 気泡表面積 (cm^2), t : 界面の

(10) 寿命 (sec), T : 溶鋼温度 ($^\circ\text{K}$), u_g : 静上浴に対する気泡の浮上速度

(11) (cm/sec), u_j : 上昇管内気泡浮上速度, u_∞ : 溶鋼の上昇流速, V_j :

(12) 気泡体積 (cm^3), z_j : 分割 j を上昇するに必要の時間 (sec), ρ : 溶

(13) 鋼の密度 (g/cm^3), $\Delta\rho$: 気液の密度差 (g/cm^3)

これらの基礎式からアルゴンガスが上昇管に吹き込まれた溶鋼内を浮上し、自由表面に達して消滅するまでに、このアルゴン気泡を核として発生する水素ガス量が容易に計算し得る。計算にあたっては初期条件として溶鋼の水素含有量のほか、ガス吹込口から溶鋼の自由表面までの距離、初期気泡径 1 個の気泡内に存在するアルゴンのモル数、脱ガス槽内の圧力、および上昇管内における溶鋼の流速を与へなければならな

い。

3. 計算結果

(1) 脱酸素反応の推進力 水素ガス生成の律速が液側境膜にあると考えたことから気泡界面における水素濃度は気泡内の水素分圧と平衡していると考えられる。したがって(10)式の $(H) - (H)_{ij}$ を計算によって求めれば、この値が脱酸素反応の推進力となる。図1に初期水素含有量が7ppmの場合の計算結果を示す。これによれば脱酸素反応の有効推進力が0.15ppmに近減少してしまふ位置があることがわかる。また、この図から吹き込まれたアルゴンガス内の水素分圧は吹込み後直ちに溶鋼の水素含有量と平衡することがわかる。以上のことから脱酸素の場合には気泡が溶鋼と接触する時間の長短が重要ではなく、気泡の個数の方が重要な条件になることがわかる。

(2) 溶鋼の水素濃度の影響 真空槽内の溶鋼表面から130cm下方に取付けられたノズルからアルゴンガスを吹込むものとしてこのアルゴンガス1モル当りに発生する水素ガス量(モル)と溶鋼水素含有量の関係を図2に示す。当然であるが水素量が増大すればアルゴンガス1モルに発生する水素ガス量は大きくなり、この図から水素含有量の1.77乗に比例することがわかる。

(3) 気泡の大きさの影響 吹込み時のアルゴン気泡の大きさが発生する水素ガス量にどのような影響を与えるかを図3に示す。この図から発生する水素の量はそれほど多くなく、初期気泡半径の1乗に反比例することがわかる。

(4) 真空槽内の圧力の影響 真空槽内部の圧力が高くなれば上昇管を上昇するアルゴンガスの膨脹が少くなり、脱酸素反応に関与する気泡表面積の増加が少くなり、また気泡内の水素分圧が高くなる。そのため脱酸素が行われにくくなる。その状況を図4に示す。この計算結果は初期水素含有量が5ppmのものであるが水素含有量の変化しても傾向はほとんど変わらない。この図によれば 10^{-3} atm以下に真空槽内の圧力を下げても、アルゴンガスに含有される水素量はほとんど変わらない。すなわち脱酸素反応のうちで、吹き込まれた気泡に拡散して溶鋼から除去される水素に対しては 10^{-3} atm程度の圧力で充分であることを示している。

(5) ガス吹込み位置の影響 アルゴンガスを

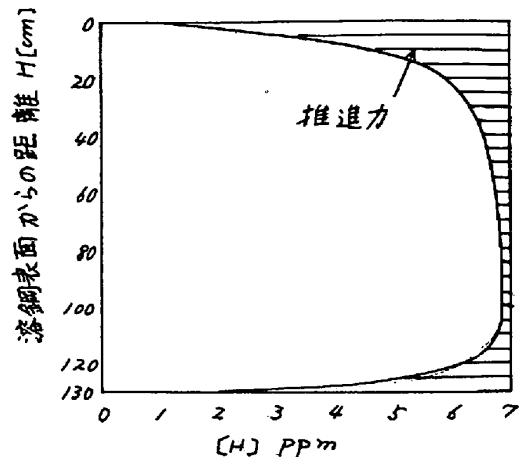


図1 溶鋼表面からの距離と推進力の関係

$H = 130 \text{ cm}$, $r = 0.5 \text{ cm}$, $P_0 = 0.001 \text{ atm}$,
 $U_L = 200 \text{ cm/sec}$

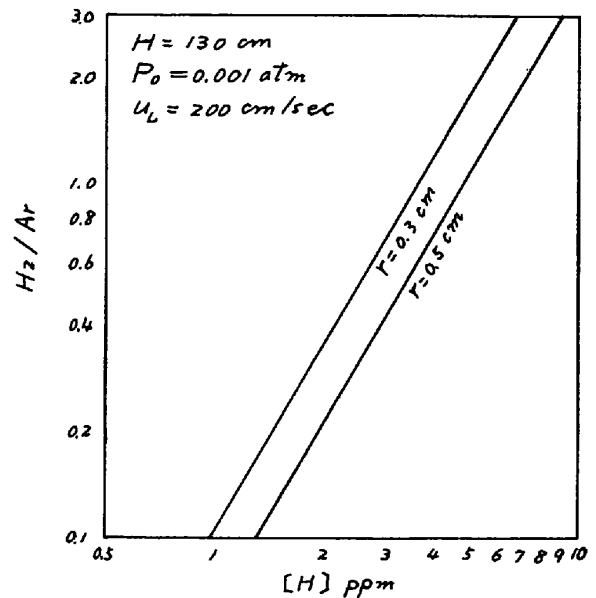


図2 キルド鋼の脱酸素における溶鋼水素濃度の影響

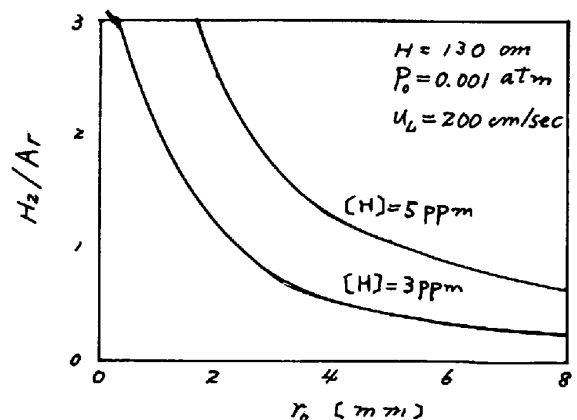


図3 脱酸素におよぼす初期気泡大きさの影響

吹込む位置は、溶鋼の上昇速度あるいは気泡の径に大きく影響し、その結果脱酸素量に影響を及ぼす。しかしながら吹込み位置が上昇速度または気泡径におよぼす影響については不明であるので、ここでは常に同一径の気泡が出るものとし、かつ溶鋼の上昇速度も同一と考えて計算を行った。図5に気泡径0.5 cm、溶鋼の上昇速度200 cm/secの場合の、ガス吹込み位置とアルゴンガス1モルに含有される水素量(モル)との関係を示す。この図によれば脱酸素に対しては最適な吹込み位置の存在することを示す。このことからガス吹込み位置が重要な要因であり、さらに溶鋼の環流と脱酸素の観点から分割ガス吹込み法が有効な方法であることを示唆するものである。

4. 実験結果

(1) 脱酸素曲線 図2に示したごとく、アルゴンガス1モルに生成する水素量 H_2/Ar は溶鋼の水素量の1.77乗に比例する。すなわち次式で示される

$$(H_2/Ar) = C \cdot [H]^{1.77} \quad C; \text{比例定数} \quad (14)$$

しかしながら、以上の考察は脱酸素反応の reaction site としてアルゴン気泡の表面のみを考慮したが、実際には真空槽内部において行われる脱酸素も無視出来ない。計算を簡単にするためにこの真空槽内部において行われる脱酸素量がアルゴン気泡を核として発生する水素量の $(\alpha-1)$ 倍とすると(14)式を考慮して溶鋼の脱酸素式として(15)式が得られる。

$$-\frac{d[H]}{dt} = 2.68 \times 10^{-3} \frac{\alpha G_0}{W r} [H]^{1.77} \quad (15)$$

ここで $[H]$; 溶鋼水素量(PPM)、 G_0 ; アルゴン吹込速度(Nl/min)、 W ; 溶鋼量(ton)、 r ; 気泡半径(cm)である。(15)式を積分し、初期溶鋼水素量5 PPM、 $G_0=200 Nl/min$ 、 $r=0.5 cm$ 、 $W=100 ton$ の場合について種々の α について計算した結果を図6に示す。この図には、さらに多くの操業結果から初期水素量が5 PPMの場合の水素含有量の変化も併せて示した。操業時における水素含有量の変化は $\alpha=2$ として計算した結果と非常に良く一致しており、真空槽内部において除去される水素量と上昇管においてアルゴンガスを核として除去される水素量とがほぼ等量であることを示している。さらに水素含有量の低下を図るためには、真空槽内部における脱酸素量を大きくする様な設備あるいは操業条件を追求することが重要であることがわかる。

(2) 前述で α なる係数を定義したが、この α が諸条件によって変化する状況を調査する目的で、図7に示すごとくアルゴンガス吹込み深さを変えた実験を行った。図7にノズル a, b, c の3通りのアルゴ

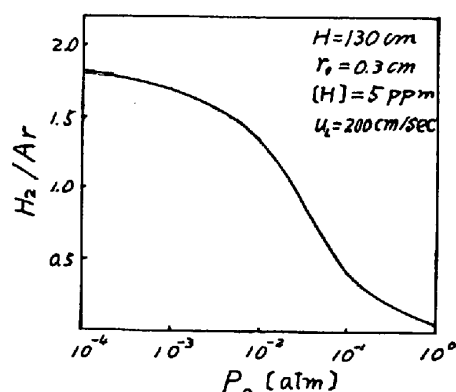


図4. 脱酸素におよぼす真空槽内圧の影響

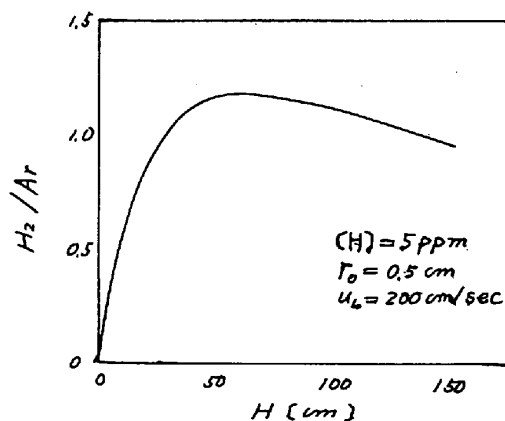


図5. 脱酸素におよぼすガス吹込位置の影響

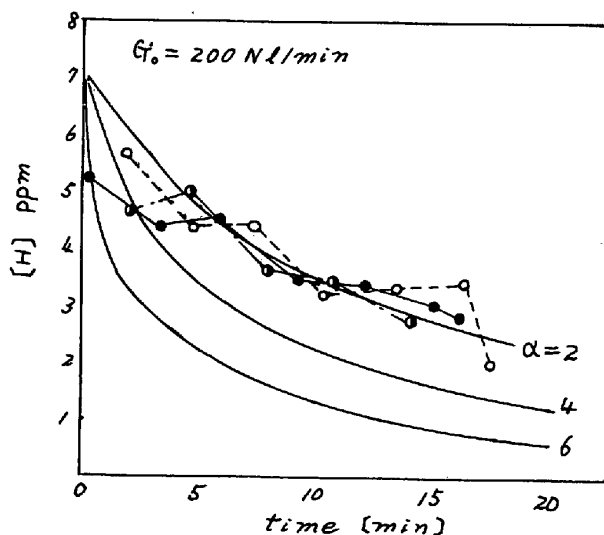


図6. 脱酸素曲線の計算値と実測値の比較

ンガス吹込口を示したが、これらを単独もしくは、複合して使用できる。まずノズルbを用いて α に

およぼすがス吹込量の影響を調査した。その結果を図8に示す。上昇管内の気泡による脱水素量の割合は、ガス吹込量が増せば大きくなり、また水素含有量が

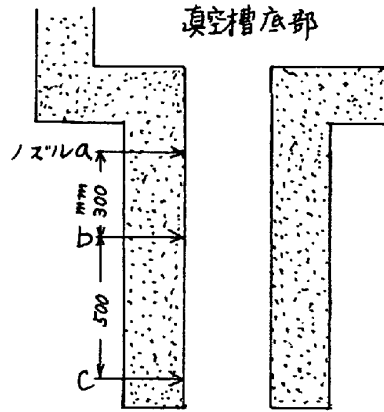


図7. ガス吹込ノズルの設置位置

よる脱水素量はガ

ス吹込量に比例して増大するが、真空槽内において行われる脱水素量はそれ程増加しないことを示している。また、水素含有量が大きなる場合には α が小さくなることから考えて気泡による脱水素と、真空槽内における脱水素では水素濃度に対する依存性が異なるものと推定される。操業条件が決まれば、図8から α を求め、(15)式から、 $d[H]/dt$ を計算できる。以上の実測結果および計算値は、ノズルbのみを単独に用いた場合の結果である。次にノズルaとbとを併用した場合と、ノズルbとcとを併用した場合の脱水素速度を測定し、その時の諸条件を用いてノズルbに対する計算方法によって得た脱水素速度の計算値を求め、実測値と対比して図9に示す。aとbとを併用した場合には、実測値は計算値よりも大きくなっている。即ち、

ノズルbのみよりもaとbとを併用した場合の方が脱水素速度が約10%大きくなる。また、bとcとを併用した場合には、bのみの場合とほとんど変わらない。これらの結果は図5の計算結果からもうなずけるところである。

5. 結言 キルド鋼の脱水素に関して、前述のごとき仮定に立って理論的に考察した。その結果をもとにして実操業における操業条件の影響を調査したところ、理論的な考察を充分裏付ける結果が得られた。このことは環流脱ガス装置による脱水素の機構をある程度定量的に把握出来たことを示すものであろう。

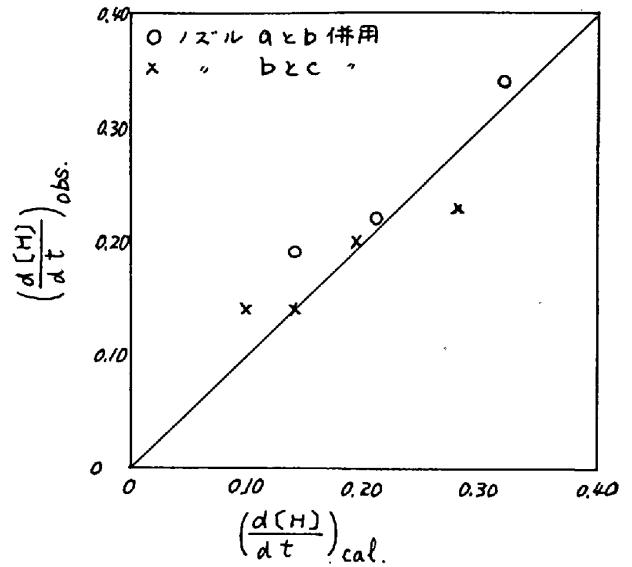


図9. ガス吹込方式と脱水素速度の関係

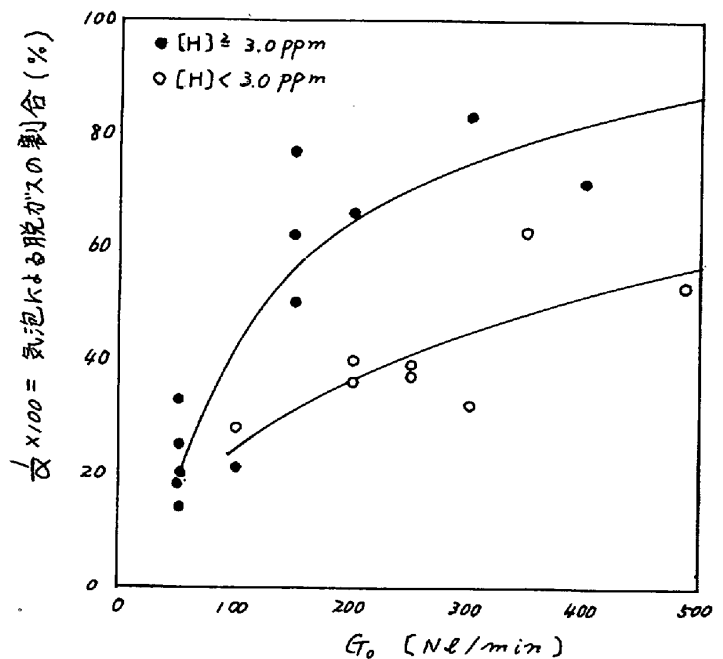


図8. 気泡による脱ガスの割合とガス吹込量、水素濃度との関係