

論文

UDC 669.046.564 : 669.063.8

浴内反応および混合攪拌状態を考慮した 数学モデルによる脱炭反応の検討*

中村正宣**・館充***

Investigation of Decarburization Process Based on a Mathematical Model Considering Flow and Reactions in Bath

Masanobu NAKAMURA and Mitsuru TATE

Synopsis:

A mathematical model taking the flow and reactions in bath into consideration has been developed in order to investigate the decarburization process quantitatively. This model is able to simulate well the variation of process variables.

The knowledges obtained from process analysis in this study are as follows: (i) the low value of oxygen efficiency for decarburization is due to the low value of absorption efficiency of oxygen, namely 50–60%, which is further caused by the relatively large resistance of mass transfer in gas phase; (ii) the fire spot occupies the area corresponding to the width of gas jet; (iii) the variation of exhaust gas composition is primarily determined by the division of unabsorbed oxygen between the combustion of CO gas and the oxidation of scattered droplets of liquid iron.

Finally, the self-acceleration of decarburization in commercial converters has been pointed out.

1. 緒 言

前報¹⁾では高酸素負荷密度状態での脱炭反応過程に定性的検討を加え、酸素の挙動について定性モデルを示したが、行つた実験は溶鉄温度が一定でなく、又火点が存在すること、溶鉄の飛散があり浴重量が変化すること、などのため、さらに数学モデルに基づく定量的検討が必要である。そこで本報では、酸素の挙動についての定性モデルに立脚し、浴内反応および浴の混合攪拌状態を考慮した数学モデルを提出し、実験結果をさらに検討する。

ところで数学モデルではガス側および溶鉄側物質移動係数の評価が必要になる。溶鉄側物質移動係数を実験的に求めるのは現時点で困難であるが、ガス側については、前報に示した黒鉛ブロック吹き付け実験から気相内物質移動の無次元相関が得られる。数学モデルではこの無次元相関を参考にガス側物質移動係数を評価する。

最後に、前報の実験結果および本報の数学モデルによる検討をふまえて、実転炉の脱炭反応機構を考察する。

2. 気相内物質移動の無次元相関

次元解析によれば、黒鉛ブロックに O₂-N₂ 混合ガス

を吹き付けた実験のような系の気相内物質移動に関し、 $Sh(x) = f(Re, L/d, x/d)$ の関係がある²⁾³⁾。局所シャーウッド数とレイノルズ数は (1), (2) 式で表わされる。

$$Sh(x) = (RT_C \cdot k_{O_2}(x)) \cdot d / D_{O_2 - CO_2} \quad (1)$$

$$Re = \rho_1 U_1 d / \mu_1 \quad (2)$$

ここで局所物質移動係数 $k_{O_2}(x)$ については、実験後のブロック断面図(前報 Fig. 15)より求めた黒鉛燃焼速度が、流量、ランス高さに依存することから、ガス側物質移動律速と考えられるので、(3) 式より求められる。

$$k_{O_2}(x) = A(x) \cdot \rho_C / M_C \cdot \theta \cdot \rho_{O_2} \quad (3)$$

拡散係数 $D_{O_2 - CO_2}$ は CHAPMAN-ENSKOG の分子運動論に基づく式⁴⁾より、密度 ρ_1 、ガス線速度 U_1 は前報の (10), (12) 式、又粘性係数 μ_1 は CHAPMAN-ENSKOG の分子運動論に基づく式⁴⁾および混合ガスについての WILKE の半経験式⁴⁾より計算する。

Fig. 1 にこうして得られた $Sh(x)$ と (x/d) の関係を示す。 $Sh(x)$ は $(x/d) \approx 2.4$ から急激に減少する。

次に $Sh(x)$ から表面積平均のシャーウッド数を (4) 式によつて求める。

$$(Sh)_{avg.} = (1/A) \cdot \int Sh(x) dA \quad (4)$$

Fig. 2 は $(Sh)_{avg.}$ を $(Re)^{0.90} \cdot (L/d)^{-0.15}$ に対してプロ

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 5 月 17 日受付 (Received May 17, 1976)

** 東京大学大学院 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku Tokyo 106)

*** 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

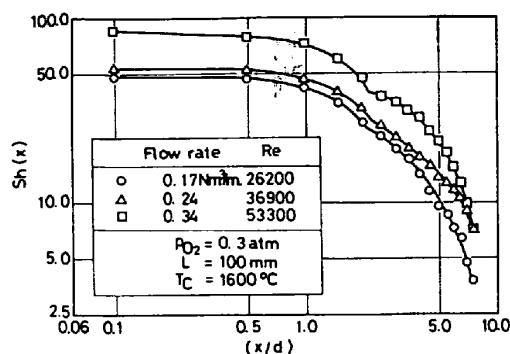


Fig. 1. Local Sherwood Number data at constant nozzle to block distance and varying Reynolds Number.

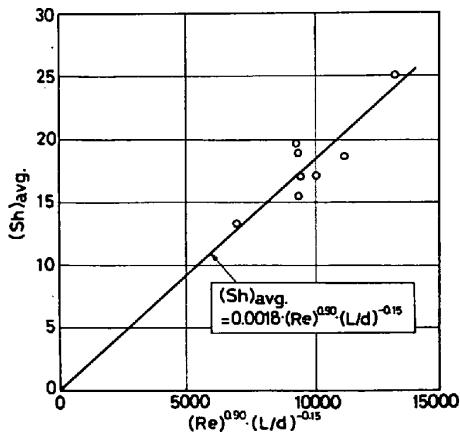


Fig. 2. Average Sherwood Number correlation.

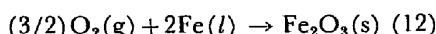
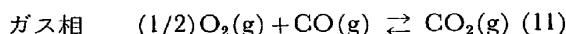
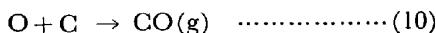
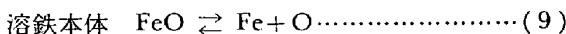
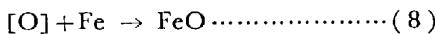
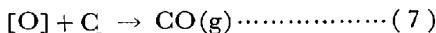
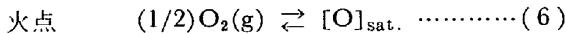
ロットしたものであり、直線関係にあることから、結局(5)式の関係を得た。

$$(Sh)_{avg.} = 0.0018 \cdot (Re)^{0.90} \cdot (L/d)^{-0.15} \dots \dots \dots (5)$$

3. 数学モデル

3.1 サブシステムへの分解

サブシステムとして、Fig. 3 に示すように、ガス相、火点、溶鉄本体、るつぼ壁の4つに分解する。各サブシステムでは、前報で述べた酸素の挙動についての定性モデルに従つて、(6)～(12)式の反応が起きるものとする。



3.2 火点および溶鉄本体における物質収支

(1) O_2 の気相内移動速度

O_2 の気相内移動速度を (13) 式で表わす。

$$N_{O_2} = k_{O_2} \cdot (p_{O_2} - p_{O_2i}) \dots \dots \dots (13)$$

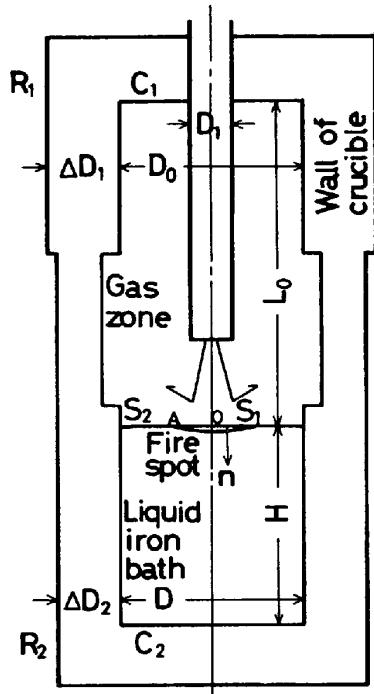


Fig. 3. Division into four subsystems.

ガス側物質移動係数 k_{O_2} は (5) 式を考慮して (14) 式より求める。

$$k_{O_2} = \text{const}_1 \cdot (A_{S_1}/A)^l \cdot (Re)^m \cdot (L/d)^n \dots \dots \dots (14)$$

(A_{S_1}/A) は、溶鉄の飛散によってランス高さが増し、そのため火点面積 A_{S_1} が増加することによる効果を考慮したものである。又 $m=0.90$, $n=-0.15$ である。

(2) 火点における物質収支

火点については、(6)～(8) 式の反応に基づき、非定常拡散に準拠した瞬間不可逆反応を伴うガス吸収⁵⁾を並発反応の場合に拡張した例⁶⁾に従つて解析する。すなわち、(6) 式の反応で火点表面に吸着した酸素は、(7), (8) 式の瞬間不可逆反応により $\underline{\text{C}}$ および鉄と反応し、 CO および FeO を生成する。瞬間不可逆反応のため反応面は漸次火点表面から浴内に移り、両者の間に酸素と、反応生成物の CO , FeO が存在することになる。

Fig. 4 に火点の微小要素内の酸素, $\underline{\text{C}}$, Fe の濃度分布を示す。横軸 n は火点表面に垂直な浴方向距離である。ここで $n=0 \sim n'$ 間では酸素の非定常拡散式 (15) が、又 $n=n' \sim \infty$ では $\underline{\text{C}}$ の非定常拡散式 (16), Fe の濃度変化はないと考えて (17) 式が、成り立つ。

$$\partial C_O / \partial t = D_{O-\text{FeO}} (\partial^2 C_O / \partial n^2) \dots \dots \dots (15)$$

$$\partial C_{\underline{\text{C}}} / \partial t = D_{\underline{\text{C}}} (\partial^2 C_{\underline{\text{C}}} / \partial n^2) \dots \dots \dots (16)$$

$$dC_{\text{Fe}} / dt = 0 \dots \dots \dots (17)$$

(15) 式で拡散係数として、酸化鉄融液における $\text{Fe}-\text{O}$ の相互拡散係数を用いる。初期条件は (18) 式、境界条件

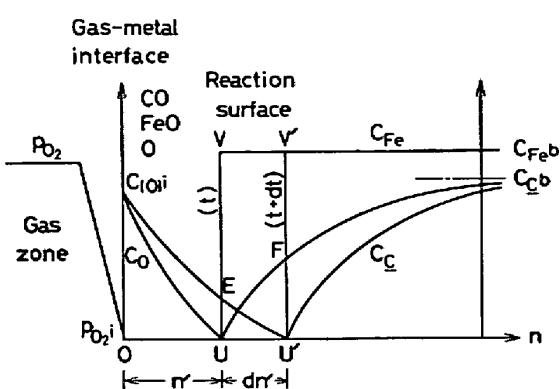


Fig. 4. Concentration profiles of oxygen, carbon, and iron in a selected element of fire spot.

は(19)式である。又反応面における(7), (8)式の反応に基づく化学量論的関係から(20)式を得る。

$$t=0, n>0, C_O=0, C_C=C_Cb, C_{Fe}=C_{Fe}b \quad (18)$$

$$\begin{aligned} n=0, t\geq 0, C_O=C_{[O]i}; \\ n=\infty, t>0, C_C=C_Cb, C_{Fe}=C_{Fe}b \\ n=n', t>0, C_O=0, C_C=0, C_{Fe}=C_{Fe}b \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (19)$$

$$D_{O-FeO}(\partial C_O/\partial n) + D_C(\partial C_C/\partial n) + C_{Fe}(dn'/dt) = 0 \quad (20)$$

常法により解を求める(21), (22)式になる。

$$C_O = C_{[O]i} \{ 1 - \operatorname{erf}(n/2\sqrt{D_{O-FeO} \cdot t}) / \operatorname{erf}\sqrt{\alpha/D_{O-FeO}} \} \quad (21)$$

$$C_C = -C_Cb \{ \operatorname{erf}\sqrt{\alpha/D_C} - \operatorname{erf}(n/2\sqrt{D_C \cdot t}) \} / (1 - \operatorname{erf}\sqrt{\alpha/D_C}) \quad (22)$$

ここで α は(23)式を満足させる定数である。

$$\begin{aligned} -C_{[O]i}\sqrt{D_{O-FeO}/\pi} \cdot \exp(-\alpha/D_{O-FeO}) / \operatorname{erf}\sqrt{\alpha/D_{O-FeO}} \\ + C_Cb\sqrt{D_C/\pi} \cdot \exp(-\alpha/D_C) / (1 - \operatorname{erf}\sqrt{\alpha/D_C}) \\ + C_{Fe}b\sqrt{\alpha} = 0 \end{aligned} \quad (23)$$

したがつて、火点表面での単位面積あたり、接触時間平均の酸素の吸収速度 $\overline{(N_O)_i}$ 、および反応面への酸素、C, Fe の移動速度 $\overline{(N_O)_n}$, $\overline{(N_C)_n}$, $\overline{(N_{Fe})_n}$ は、HIGBIEの浸透説に基づけば(24)~(27)式となる。

$$\begin{aligned} \overline{(N_O)_i} &= (1/t_e) \int_0^{t_e} \left\{ -D_{O-FeO} (\partial C_O / \partial n)_{n=0} \right\} dt \\ &= 2C_{[O]i} \sqrt{D_{O-FeO}/\pi t_e} / \operatorname{erf}\sqrt{\alpha/D_{O-FeO}} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\overline{(N_O)_n} = 2C_{[O]i} \sqrt{D_{O-FeO}/\pi t_e} \cdot \exp(-\alpha/D_{O-FeO}) / \operatorname{erf}\sqrt{\alpha/D_{O-FeO}} \quad (25)$$

$$\overline{(N_C)_n} = 2C_Cb \sqrt{D_C/\pi t_e} \cdot \exp(-\alpha/D_C) / (1 - \operatorname{erf}\sqrt{\alpha/D_C}) \quad (26)$$

$$\overline{(N_{Fe})_n} = (1/t_e) \int_0^{t_e} C_{Fe}b \cdot (dn'/dt) dt \quad (27)$$

$$= 2C_{Fe}b \sqrt{\alpha/t_e} \quad (27)$$

これより C の除去速度 $\overline{(N_C)_S}$ は(28)式、FeO の生成速度 $\overline{(N_{FeO})_S}$ は(29)式、又酸素の溶解速度 $\overline{(N_O)_S}$ は(30)式となる。

$$\overline{(N_C)_S} = \overline{(N_C)_n} \quad (28)$$

$$\overline{(N_{FeO})_S} = \overline{(N_{FeO})_n} \quad (29)$$

$$\overline{(N_O)_S} = \overline{(N_O)_i} - \overline{(N_O)_n} \quad (30)$$

ところで、接触時間 t_e は(31)式より求める。

$$t_e = R_D / \overline{U_S} \quad (31)$$

火点を噴流幅に見あう領域にとれば、 R_D は、ジェットによる凹みができる場合(32)式、できる場合(33)式になる。

$$R_D = x_e \quad (32)$$

$$R_D = (1/3a) \cdot \{(1+2a \cdot x_e)^{3/2} - 1\} \quad (33)$$

ここで x_e は溶鉄表面位置におけるジェットの噴流幅、 a は凹みを2次曲線 $y=ax^2$ で近似したときの形状係数である。又 $\overline{U_S}$ は高周波加熱浴での溶鉄表面の平均線速度であり、KNÜPPELら¹⁷が与えた次式を用いる。

$$\overline{U_S} = (1/2) \cdot (2g_c \cdot P_S / \rho_{Fe})^{1/2} \quad (34)$$

P_S は溶鉄に作用する電磁力で、前報(18)式に従う。

次に、火点表面の溶鉄側酸素濃度 $C_{[O]i}$ については、FeO が生成する場合、(35)式の反応により温度のみで決まる。



又ガス側酸素濃度 P_{O_2} は、 $C_{[O]i}$ に平衡する値より大きければ、 $P_{O_2i} \ll P_{O_2}$ の範囲でいくらでもよい。そこで、反応が定常的に進行しているとして、(13)式と(24)式を(6)式の反応の化学量論的関係を考慮して等置し、 $P_{O_2} \gg P_{O_2i}$ より P_{O_2i} を省略して整理すれば、(36)式を得る。

$$C_{[O]i} = k_{O_2} \cdot P_{O_2} \cdot \operatorname{erf}\sqrt{\alpha/D_{O-FeO}} / \sqrt{D_{O-FeO}/\pi t_e} \quad (36)$$

この(36)式から単純に求められる $C_{[O]i}$ の値は、火点温度における飽和濃度を示す保証はないが、火点面積を3.6で述べる A_{S_1} で評価することによって、それに近い値になる。(36)式には未知数 α が含まれているので、(23)式と連立させて $C_{[O]i}$, α を求めることがある。

(3) 溶鉄本体における物質取支

(8)式の反応で生成したFeOの一部(割合 $(1-\beta_1)$)は、飛散してつぼ側壁やスリーブ外面に付着し、再び浴にもどらないが、その大部分(割合 β_1)は、火点の微小要素が溶鉄本体にとりこまれたとき、(9)式の反応により分解して、酸素が溶鉄中に溶解する。

溶鉄本体での脱炭反応(10)式は、C, O の Fe-C-

変化を逐時考慮し、さらに加熱電力 W_P や β_2 の変動も適時考慮した。

計算は実際問題として、プロセス変数の推移が実測値と一致するようなパラメータの組み合わせをみつけることになる。そこでまず諸データのそろつた 12 ヒートについて各ヒートの脱炭速度、火点温度の水準を説明できる k_{O_2} と h_B の値を求めた。ついで一つのヒートに着目して C 濃度の推移を説明できる $const_1$ と l を決定し、この値を他のヒートへも適用して妥当性を確認した。最後に各ヒートにつき C, O₂ 濃度、溶鉄温度、排ガス組成の推移を説明できる β_1 , β_2 , $const_2$ を求めた。

5. 計 算 結 果

Fig. 5, 6 は計算結果の代表例である。(a) は、C, O₂ 濃度、溶鉄温度、火点温度、CO, CO₂ 濃度の、(b) は酸素の諸反応への分配の、経時変化を示している。(b)において、I は排ガス中の遊離 O₂ 分、II は(11)式の CO の燃焼反応に使用される分、III は(12)式の飛散溶鉄の酸化反応に使用される分、IV は火点で溶鉄側に一度は吸収されるが FeO として飛散する分、V は(7), (10)式の脱炭反応に使用される分、VI は溶存酸素として蓄積される分を示す。したがつて V は脱炭酸素効率を示し、さらに IV を加えれば酸素の吸収効率(供給酸素のうち火点表面で吸収される割合)を示すことになる。

図から明らかなように、計算値は実測値とよく一致している。O₂ や CO, CO₂ 濃度、溶鉄温度に実測値からのズレの見られる所もあるが、 β_1 , β_2 を脱炭反応の進行とともに適切な値を選ぶことで解決される。

計算に使用したパラメータの値を Table 1 にまとめ示す。溶鉄側伝熱係数 h_B として 0.4 cal/cm²·sec·°C の値を用いたが、これは SZEKELY ら⁹⁾が強制対流下の液体金属の伝熱係数としてあげた値 1500~50 000 kcal/hr·m²·°C (0.42~1.39 cal/cm²·sec·°C) の範囲に含まれており、一応の根拠がある。

ガス側物質移動係数 k_{O_2} の流量およびランス高さ依存性に関しては、黒鉛ブロック吹き付け実験から得られた無次元相関が溶鉄の場合にも適用できることがわかつた。溶鉄側物質移動については、容量係数として $k_C \cdot A_B = 2000 \sim 5000 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 程度の値を得た。

β_1 については 0.6~0.85 の値が得られた。したがつて火点で生成した FeO の 0.15~0.4 が飛散することになるが、この数値には実験的根拠はない。 β_2 はガス組成の実測値を説明しうるように定めたものであり、得られた数値そのものに格別の意味はない。

使用した計算機は東京大学生産技術研究所 FACOM

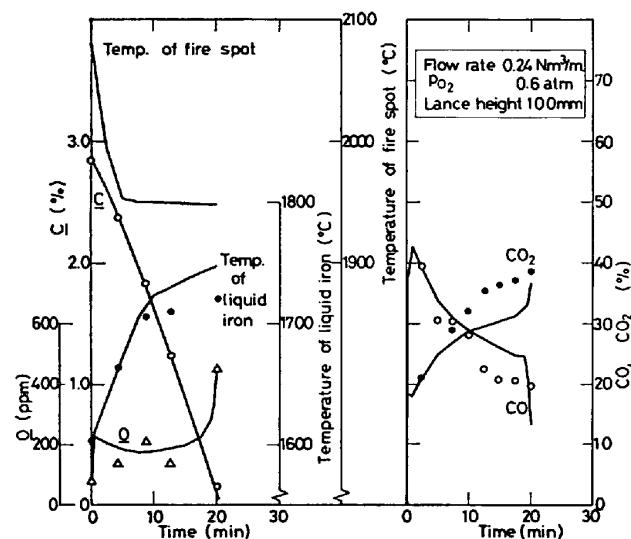
230-55 機であり、計算時間は 4~7 min であつた。

6. 考 察

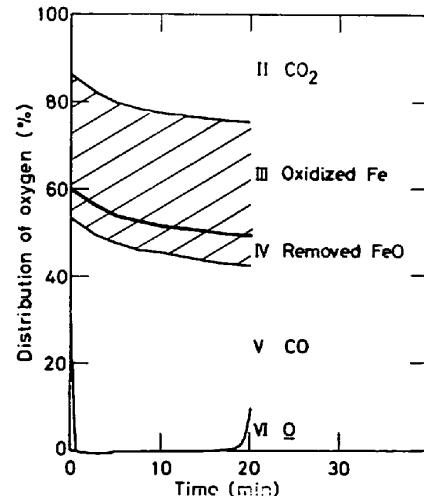
6.1 数学モデルの仮定について

数学モデルの前提となつているいくつかの仮定について考察する。第 1 に、ガス側物質移動係数の計算式(14)には界面流動の影響を考慮した項が含まれていないので、計算によつて求められた $const_1$ と l にその影響が含まれていると思われる。したがつて得られた値を混合攪拌状態の異なる系にそのまま適用することはできない。

第 2 に、溶鉄表面の流動状態は高周波誘導攪拌によつて強く規定されているとして、その速度を(34)式より求めたが、実際にはガス流れによる剪断応力もうける。酸素の吸収速度を評価するためには、正確な界面流動状態を知る必要があるが、それは一般に困難であり、又溶



(a) Variation of process variables with time.



(b) Distribution of oxygen.

Fig. 5. Calculated results ($const_2 = 0.17 \times 10^6$, $\beta_1 = 0.85$, $\beta_2 = 0.12$).

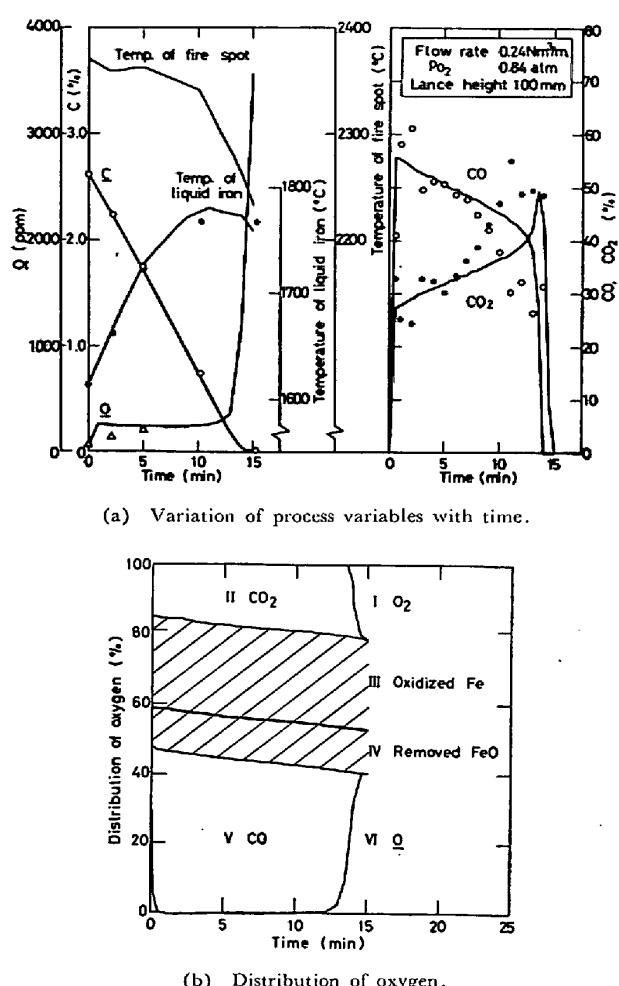


Fig. 6. Calculated results ($\text{const}_2=0.19 \times 10^6$, $\beta_1=0.75$, $\beta_2=0.47$).

Table 1. Numerical values of parameters used for calculation.

Common parameters	const_1 l h_B	0.27×10^{-4} -1.2 $0.4(\text{cal/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C})$
Individual parameters	const_2 β_1 β_2	$0.15 \times 10^6 \sim 0.4 \times 10^6$ 0.6 ~ 0.85 0.05 ~ 0.5

The value of β_2 is one which is used at the start of calculation.

鉄浴の流動状態が基本的にガス吹き付けによって規定されているわけではないので、(34)式に従つた。

第3に、その(34)式の妥当性についてであるが、KNÜPPELら⁹⁾、川和ら¹⁰⁾は溶鋼表面速度を実測したところ、(34)式による計算値は実測値の約1.5倍になつた。小坂ら¹¹⁾は P_S の評価について、前報(18)式は被加熱体とコイルの間にほとんど間隙がなく磁束の漏洩が無視できる場合について解かれたものであり¹²⁾、(るっぽ径/コイル径)が小さいと「加熱効率」が急速に低下するので、これが差異を生じる主因だと考えている。(34)式に実験条件を入れて計算すると20~40cm/sec

の値を得た。使用した高周波溶解炉の(るっぽ径/コイル径)は $200/440 \approx 0.45$ でかなり大きい間隙になり、計算値は実測値より大きくなつていると思われる。このように(34)式を用いることに問題はあるが、前報(18)式は誘導攪拌を支配する数多くの因子間の関係を定性的によく表わしており、近似式として使用した。

第4に、O₂ガスとの反応に与るのは溶鉄表面のうち火点部に限るとしたが、黒鉛ブロック吹き付け実験から明らかなように(Fig. 1)、周辺部も面積効果を考えればそこでの反応量を無視できない。このことは溶鉄の場合にもあてはまると思われ、したがつて正確には、ガス側物質移動係数の半径方向の変化を考慮する必要がある。しかし本モデルのように火点部のみがO₂ガスとの反応に与るとして取り扱つても、現象の特徴をよく表わしていて、十分であると考える。

第5に、火点では生成したFeOの一部が飛散すると仮定した。しかし実際には火点部でかなりの量発生するスピットがどこで酸化するのか不明である。火点部で生成した酸化鉄が飛んだものなのか、溶鉄として飛散し酸化するのか、又は酸化鉄を含んだ溶鉄が飛散し酸化するのか、いずれとも決めがたい。この問題は、酸素の吸収効率や火点温度、したがつてガス側物質移動係数の評価と密接に関連しているので、今後の検討が必要である。

第6に、飛散溶鉄にCは存在せず、脱炭反応とは無関係とした。この仮定は、Cを含んだ溶鉄が飛散中又は付着凝固した後で脱炭反応が起きるとする考え方との間に、C濃度や脱炭速度の計算結果に差を生じないが、脱炭反応機構を問う場合問題となる。この含有炭素の有無についても今度の実体的研究が必要である。

第7に、Fig. 4に示すように、反応面から溶鉄本体側には酸素は存在しないと仮定した。これは火点表面の酸素濃度 $C_{[O]i}$ が飽和濃度であり、溶鉄本体のO濃度が $C_{[O]i}$ に比べて十分に小さいことを前提にしている。したがつて臨界C濃度近く溶鉄本体のO濃度が急激に増えだすとこの前提が成り立たなくなり、モデルの妥当性は失われることになる。

第8に、火点で生成したFeOは、溶鉄本体に取り込まれると滞留することなく直ちに全量(9)式の反応により分解すると仮定した。しかしこの分解反応の速度はC濃度と浴の混合攪拌状態に強く依存しており、臨界C濃度近くでは次第に遅くなる。又混合攪拌状態が異なるれば分解反応速度は異なるので、本系と混合攪拌状態の異なる系での取り扱いには注意が必要である。

6.2 得られた知見の要約

数学モデルに基づく実験結果の定量的検討から得られ

た知見を要約すると次のようになる。

(i) 浴内反応および浴の混合攪拌状態を考慮した数学モデルによって実験結果を説明することができた。

(ii) 本実験では脱炭酸素効率は 40~50% と、従来の実験室規模での値 60~75% より概して低いが、それは酸素の吸収効率そのものが 50~60% と低かつたことによる。ここで今振りに飛散溶鉄は付着凝固する前に酸化し、そしてそれが再び浴にもどるとすれば、吸収効率は Fig. 5, 6 (b) のⅢに相当する分(約 20%) 増えて 70~80% となるが、付着した後で酸化したとも考えられるので、今後の検討が必要である。

(iii) 火点面積を (66), (67) 式に示すように溶鉄表面位置における噴流幅に見あう程度にとると、火点表面の酸素濃度 $C_{[O_2]}$ の計算値は火点温度における飽和濃度に近い値になる。いいかえれば火点は噴流幅に見あう程度の領域であると考えられる。

(iv) 排ガス中の CO, CO₂ 濃度は、基本変動と微小変動からなる複雑な変化を示すことは前報で述べたが、この基本変動は、溶鉄への未吸収酸素の、CO 燃焼反応 (11) 式と飛散溶鉄の酸化反応 (12) 式への分配のかね合いで決まる。なお微小変動は非定常的な炉内状況を反映しており、一時的なバブリング又はボイリングに起因していると思われる。

6.3 脱炭酸素効率の改善される条件

先に脱炭酸素効率の低い原因に酸素の吸収効率そのものが低かつたことをあげたが、ここでは、さらにまたその原因であると思われる O₂ の気相内物質移動量の大きさについて考察する。その際、溶鉄では一般に火点面積の評価が困難であるので、黒鉛ブロック吹き付け実験から得られた気相内物質移動の無次元相關 (5) 式に基づき、脱炭酸素効率の改善される条件を示す。

今 O₂-N₂ 混合ガスの流量、酸素分圧を一定とすると、濃度差推進力と反応面積に変化はないので、O₂ の気相内物質移動量は物質移動係数の大きさにのみ依存する。したがつて状態 I と II の酸素の物質移動量比 ξ は (75) 式となる。

$$\xi = R_{c1}^{0.90} \cdot (L_1/d_1)^{-0.15} / R_{eII}^{0.90} \cdot (L_{II}/d_{II})^{-0.15} \quad \dots \dots \dots (75)$$

ノズル出口条件の ρ_1 , μ_1 には変化がないとし、流量一定を考慮すれば、(75) 式を変形して (76) 式を得る。

$$\xi = (d_1/d_{II})^{-0.95} \cdot (L_1/L_{II})^{-0.15} \quad \dots \dots \dots (76)$$

(76) 式は、ノズル径を小さくするか ランス高さを下げれば移動量は増加し、酸素の利用効率 (O₂(g) + C(s) → CO₂(g) の反応に使用される割合) が改善されることを示している。

以上のこととは基本的に溶鉄の場合にもあてはまると考えられ、本実験条件における値よりノズル径をさらに小さくするか又はランス高さを下げることによつて O₂ の気相内物質移動量は増え、少なくとも吸収効率は改善されることになる。そして生成した酸化鉄がすみやかに分解反応を起こし、酸素が浴内脱炭反応に使用されるならば脱炭酸素効率も改善される。

7. 実転炉の脱炭反応機構について

前報¹⁾ および本報を通じて、高酸素負荷密度状態では酸素吸収面と脱炭反応面が異なるようになることを示したが、ここで実転炉との関連を考察する。

森¹³⁾は、実転炉の脱炭反応機構について従来提出されている諸説が、その歴史的順序に従つて、火点説、スラグ-メタルエマルジョン説^{14)~16)}、粒滴脱炭説¹⁷⁾¹⁸⁾ の 3 つに大別されるとし、さらに自らの見解としてまき込み気泡説¹⁹⁾²⁰⁾を唱えている。

ところで実転炉の酸素負荷密度は約 1.0 Nl/cm²·min (前報 Table 1) であり、実験室規模に比べて 10~100 倍のきわめて大きな値であることを考えると、C の移動の相対的遅れによつて反応面は浴内に移行し、酸素吸収面と脱炭反応面が異なるようになると思われる。

したがつて先の諸説は、火点説を除いていずれも、酸素吸収面積の増加によつて 100% 酸素が溶鋼側に捕集される可能性を示したものにすぎず、脱炭反応面積が増加したわけではないので、これだけではまだ酸素が 100% 脱炭反応に使用されることを保証していない。そこで高脱炭酸素効率の得られる理由を次のように考える。

すなわち実転炉では、ノズル出口ガス線速度がきわめて大きい (マッハ数約 2.0) ため気相内物質移動抵抗は十分小さく、供給酸素はほぼ 100% 鋼浴表面に到達していると思われるが、脱炭初期は鋼浴の混合攪拌が主としてジェットの流体力学的原因に依拠しているため良好でなく、吸収面で取りこまれた酸素は脱炭反応に有効に使用されず、酸素の過剰分は酸化鉄の形で浴にとめおかれる。この状態での脱炭速度は酸素の反応面への移動速度のみならず C の移動速度によつても規定される。

さて、脱炭反応の進行に伴う C 濃度の低下は、濃度差推進力の減少によつて C の移動速度を低下させ、それにより反応面は漸次的に浴深部に移る。そして 1.0~2.0% C 附近から激しいボイリングを引き起こすようになり、このボイリングによつてはじめて鋼浴はほぼ完全混合状態になる。ボイリングは酸素吸収面積および気泡表面による脱炭反応面積を増大させ、酸素、炭素の移動抵抗を減少させるが、このことはさらに脱炭速度を増

加させる。したがつて酸素吸収面積の増加は原因というよりは結果であるとさえいえる。このように実転炉の脱炭反応は自己増進的に加速され、この結果酸素吸収効率も脱炭酸素効率とともに100%に近づき、いわゆる酸素供給律速状態となり、脱炭速度は最大値を示す。

次にハードブローとソフトブローの基本的差異について述べる。ソフトブローではハードブローに比べて気相内移動抵抗が大きく、 O_2 の気相内移動速度は小さい。さらにジェットの流体力学的要因によって引き起こされる鋼浴の混合攪拌も弱く、生成した酸化鉄の消滅速度は遅れがちとなり、浴内に蓄積された過剰の酸素によって突然的に激しいボイリングを引き起こし、スロッピング発生の一因となつたりするが、基本的に鋼浴側に取りこまれる酸素の絶対量が少ないためその状態を持続できず、不安定さがつきまとうことになる。つまりソフトブローではボイリングによる脱炭反応の自己増進性は弱く、脱炭速度も脱炭酸素効率も低い値にとどまることになる。

8. 結 言

酸素の挙動についての定性モデルに立脚し、浴内反応および浴の混合攪拌状態を考慮した数学モデルを提出した。それに基づき実験結果を定量的に検討して高酸素負荷密度状態における脱炭反応機構を明らかにするとともに、次の知見を得た。脱炭酸素効率が40~50%と概して低い原因是、酸素吸収効率そのものが50~60%と低いことにあり、さらにまたその原因是気相内物質移動抵抗が大きいこと、すなわちノズル径などのランス条件の不十分さによると思われること、火点は溶鉄表面位置における噴流幅に見あう程度の領域であると考えられること、排ガス中のCO、 CO_2 濃度の基本変動は、溶鉄への未吸収酸素の、COガス燃焼反応と飛散溶鉄の酸化反応への分配のかね合いで決まることが明らかになつた。

さらに実転炉で高脱炭酸素効率の得られる理由を考察して、実転炉における脱炭反応の自己増進性について指摘し、100%酸素が脱炭反応に使用されるための条件は、ボイリングを伴つた浴内脱炭反応そのものであることを示した。

付 錄

A. 炉内ガス空間での放射、対流伝熱速度は、一般に、

$Q_{ij} = \phi_{ij} \cdot (E_i - E_j) \cdot A_{i\text{ or }j}$, $Q'_{iG} = h_G \cdot |T_i - T_G| \cdot A_i$
 ϕ_{ij} は総括熱放射線吸率であり、その求め方は文献21)に従つた。又炉体外表面での放射対流伝熱速度は、

$$Q_{R1A} = \varepsilon_{R1} \cdot (E_{R1} - E_A) \cdot (A_1 + A_2),$$

$$Q'_{R1A} = (A_1 h_1 + A_2 h_2) \cdot (T_{R1} - T_A)$$

ε_{R1} は熱放射率、 h_1 、 h_2 は炉体外表面の垂直および水平

上向き部分の自然対流伝熱係数であり、その値の引用は文献22)によつた。 A_1 、 A_2 はそれぞれ垂直および水平上向き部分の面積である。なお E_j は単位面積あたりの熱放射エネルギーであり、 $E_j = \sigma \cdot T_j^4$ の関係にある。 σ はステファン-ボルツマン定数である。さらに、

$$Q_{C1} = A_{C1} \cdot (k_1 / \Delta D_1) \cdot (T_{C1} - T_{R1}),$$

$$Q_{C2} = A_{C2} \cdot (k_2 / \Delta D_2) \cdot (T_B - T_{R2})$$

$$Q_2 = \int_{T_1}^{T_S} (G_{O_2} \cdot c_{PO_2} + G_{N_2} \cdot c_{PN_2}) dT$$

ΔD_1 、 ΔD_2 はるつぼ壁厚さ、 k_1 、 k_2 はるつぼ壁の熱伝導率で、それぞれ $2.0 \text{ kcal/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}^{22)} = 0.56 \times 10^{-2} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 、 $0.15 \times 10^{-1} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ の値を採用した。 T_1 は O_2-N_2 混合ガスのノズル出口温度である。

$$B = (E - A \cdot D) / (D \cdot B + C), \quad G_{out} = A + B \cdot n$$

$$\text{ここで}, \quad A = \{C_p \cdot R \cdot T_G^2 \cdot (G_1 + G_2 + G_{N_2}) + V \cdot Q_t\} / X$$

$$B = -\{(1/2)C_p \cdot R \cdot T_G^2 - V \cdot (-\Delta H_{CO_2})\} / X$$

$$C = \sqrt{n_t} + \sqrt{n_{O_2}} \cdot K_2 + n_{CO} \cdot K_2 / 4 \sqrt{n_{O_2}}$$

$$- Y \cdot (-\Delta H_{CO_2})$$

$$D = -n_{CO_2} / \sqrt{n_t} + Y \cdot (\int C_p dT) / n_t$$

$$+ 3n_{CO} \sqrt{n_{O_2}} \cdot K_2 / 2n_t$$

$$E = \sqrt{n_{O_2}} \cdot K_2 \cdot G_2 + n_{CO} \cdot K_2 \cdot G_1 / 2 \sqrt{n_{O_2}} + Y \cdot Q_t$$

$$X = \{C_p \cdot n_t \cdot R \cdot T_G^2 + V \cdot (\int C_p dT)\} / n_t,$$

$$Y = (2n_{CO} \sqrt{n_{O_2} \cdot n_t} \cdot R \cdot K_2 \cdot H_2 + n_{CO_2} \cdot R_1 \cdot V) /$$

$$(2C_p \sqrt{n_t} \cdot R \cdot R_1 \cdot T_G^2), \quad H_2 = -66\,700.$$

$$Q_t = (Q_{S1G} + Q'_{S1G}) + (Q_{S2G} + Q'_{S2G}) \\ + (Q_4 + Q_5) + Q_7 - (Q_{GC1} + Q'_{GC1}) - Q_9,$$

C. 物性定数一覧

$$(i) \quad \Delta H_{CO} = -36\,440^* \quad (C + (1/2)O_2(g) \rightarrow CO(g))$$

$$\Delta H_{COB} = -8\,510 \quad (C + O \rightarrow CO(g))$$

$$\Delta H_{CO_2} = -66\,560 \quad (CO(g) + (1/2)O_2(g) \rightarrow CO_2(g))$$

$$\Delta H_O = -27\,930 \quad ((1/2)O_2(g) \rightarrow O)$$

$$\Delta H_{FeOS} = -58\,500 \quad (Fe(l) + (1/2)O_2(g) \rightarrow FeO(l))$$

$$\Delta H_{FeOB} = -30\,570^* \quad (Fe(l) + O \rightarrow FeO(l))$$

引用は文献23)によつた。*印は著者による計算値である。

$$(ii) \quad K_i = \exp(-\Delta G_i^\circ / R_1 T) \quad \text{であるが},$$

$$\Delta G_1^\circ = -5\,350 - 9.48 T^{24)}, \quad \Delta G_2^\circ = -66\,700 + 20.23 T^{24)}$$

$$(iii) \quad e \frac{C}{C} = 0.22, \quad e \frac{O}{O} = -0.13^{24)}$$

$$(iv) \quad D_C = 1.74 \times 10^{-3} \exp(-11\,300 / R_1 T) \cdot \\ (1 + 0.52 [\% C])^{25)}$$

$$D_O = (5.59 \pm 0.80) \times 10^{-3} \cdot$$

$$\exp[-(19\,500 \pm 750) / R_1 T]^{25)}$$

$$D_{O-FeO} = (6.60 \pm 0.15) \times 10^{-3} \cdot$$

$$\exp[-(10\,700 \pm 600) / R_1 T]^{26)}$$

記 号

A : ノズル断面積, 黒鉛ブロック表面積	(cm ²)
A_j : j の面積	(cm ²)
C_j, C_j^* : j 成分の(平衡)モル濃度	(mol/cm ³)
c_{pj} : j 成分の定圧モル比熱	(cal/mol·K)
d : ノズル径	(cm)
G_j : ノズル出口 j 成分モル流量	(mol/sec)
G_2 : (43) 式で表わされる CO のモル流量 (mol/sec)	
g_c : 重力換算係数	980.7 × 10 ³ (g·cm/kg·sec ²)
h : 四み深さ	(cm)
h_B, h_G : 溶鉄側, ガス側伝熱係数	(cal/cm ² ·sec·°C)
J : 熱の仕事当量	4.184 (J/cal)
K_2 : (11) 式の反応の平衡定数	(l/atm ^{0.5})
k_{O_2} : ガス側物質移動係数	(mol/cm ² ·sec·atm)
L : ランス高さ	(cm)
$(N_j)_i$: j 成分の単位面積あたり時間平均の、移動速度 (モル流束), 又はモル数変化速度 (mol/cm ² ·sec)	
n : (11) 式の反応によるモル数変化速度 (mol/sec)	
n_j : 炉内ガス中の j 成分のモル数	(mol)
n_t : 炉内ガスの全モル数	(mol)
Q_{C_1}, Q_{C_2} : るつぼ壁面よりの伝熱速度	(cal/sec)
Q_{ij} : i 面から j 面への放射伝熱速度	(cal/sec)
Q'_{ij} : i 面から j 面への対流伝熱速度	(cal/sec)
Q_2 : O ₂ -N ₂ 混合ガスの流入に伴う伝熱速度 (cal/sec)	
R : 気体定数	0.08205 × 10 ³ (cm ³ ·atm/mol·K)
R_D : Fig. 3 の OA の長さ	(cm)
R_1 : 気体定数	1.987 (cal/mol·K)
t : 接触時間	(sec)
U : ガスジェットの速度	(cm/sec)
V : 炉内ガスの体積	(cm ³)
ΔW_{Fe} : 溶鉄の飛散量	(g/sec)
W_j : j 成分の質量	(g)
W_P : 高周波溶解炉の加熱電力	(kW)
x : 半径方向距離	(cm)
β_1 : 火点で生成した酸化鉄の溶鉄本体へ取りこまれる割合	(-)
β_2 : 飛散溶鉄の (12) 式の反応によつて酸化される割合	(-)
$\delta(x)$: 中心より距離 x における反応量	(cm)
η : 誘導加熱のコイル効率	(-)
θ : 吹き付け時間	(sec)
ρ_j : j 成分の密度又は見掛け密度	(g/cm ³)

添 字

A : 大気, B, b : 溶鉄本体, C_1 : るつぼ壁面の溶鉄浴より上の部分, C_2 : るつぼ壁面の溶鉄と接触している部分, G : ガス相, i : 火点表面, m : 中心軸上, n : 火点における反応面, R_1 : 炉体外表面(大気と接触), R_2 : 炉体外表面(コイルと接触), S : 火点, S_1 : 溶鉄表面(火点部), S_2 : 溶鉄表面(火点部以外), I : ノズル出口

文 献

- 中村, 館: 鉄と鋼, 63(1972), p. 236
- V. V. RAO and O. TRASS: Can. J. Chem. Eng., 42 (1964) 6, p. 95
- 谷口, 菊池, 前田: 鉄と鋼, 62 (1976) 2, p. 191
- R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), p. 23, p. 24, p. 511 [John Wiley and Sons, Inc.]
- T. K. SHERWOOD and R. L. PIGFORD: Absorption and Extraction, (1952), p. 332 [McGraw-Hill]
- J.-B. HWANG: Ph. D. Thesis at Purdue University, Michigan, USA, (1968), p. 24
- H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 11, p. 729
- 浅井, 鞍: 鉄と鋼, 55 (1969) 2, p. 122
- J. SZEKELY and N. J. THEMELIS: Rate Phenomena in Process Metallurgy, (1971), p. 234 [Wiley-Interscience]
- 川和, 大久保, 笹島: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1460
- 小坂, 萩輪: 鉄と鋼, 53 (1967) 8, p. 983
- K. H. BROKMEIER: Elektrowärme., 18 (1960), p. 13
- 森: 鉄と鋼, 60 (1974) 10, p. 1560
- H. W. MEYER, W. F. PORTER, G. C. SMITH, and J. SZEKELY: J. Metals, 20 (1968) 7, p. 35
- H. W. MEYER: JISI, 207 (1969) 6, p. 781
- D. J. PRICE: Process Engineering of Pyrometallurgy, Proceedings of a Joint Meeting of the Institution of Mining and Metallurgy and the Institution of Chemical Engineers, London, (1974), p. 8
- F.-R. BLOCK, A. MASUI, and G. STOLZENBERG: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 5, p. 357
- A. CHATTERJEE, N.-O. LINDFORS, and J. Å. WESTER: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 1, p. 21
- 松島, 森: 鉄と鋼, 57 (1971) 10, p. 1636
- 森, 佐野, 菱田, 鈴木: 鉄と鋼, 55 (1969) 13, p. 1142
- 矢木, 国井: 工業窯炉, (1953), p. 31, p. 45 [共立]
- 日本学術振興会, 日本鉄鋼協会: 鉄鋼熱計算用数值, (1966), p. 45, p. 51, p. 53 [日刊工業新聞]
- G. W. HEALY and D. C. HILTY: J. Metals, 9 (1957) 5, p. 695
- J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II, (1963), p. 566, p. 619 [Addison-Wesley]
- 日本鉄鋼協会: 溶鉄溶滓の物性値便覧, (1972), p. 87, p. 91 [日本鉄鋼協会]
- 森, 鈴木: 鉄と鋼, 54 (1968) 12, p. 1199