

論 文

UDC 669.18-932 : 536.7

酸素製鋼法における反応モデルについて*

福沢 章**・中川龍一***・吉松史朗***・上田卓弥***

On a Reaction Model of the Oxygen Steelmaking Process

Akira FUKUZAWA, Ryuichi NAKAGAWA, Shiro YOSHIMATSU, and Takuya UEDA

Synopsis:

A mathematical model (resistance model) has been developed by assuming that reaction rates of the oxygen steelmaking process are limited by the mass transfer which is affected by the bath mixing caused by the jetted oxygen and the generated CO gas. The characteristics of this model are discussed through the comparison between the NRIM continuous steelmaking process and BOF process for the probable range of values of resistance coefficients and oxygen delivery ratio, both being the essential factors in the model. As a consequence, it becomes clear that the resistance coefficient is independent on the furnace size and takes a value of practically constant range for each reaction.

Simulated results of single (1 lance) and 2 (2 lances) staged co- and counter-current continuous steelmaking processes, BOF and VOD can be regarded to represent the characteristics of each process.

From the foregoing, the assumption that the gas flow rates have an important role for the bath mixing can provide a valuable aid to understand the steelmaking reaction kinetics.

1. 緒 言

数学モデルは広範な条件のもとで実際のシステムの挙動を再現できることが要求され、特に新しいシステムの開発にあたっては信頼性のあるモデルの開発が期待される。数学モデルの開発はシステムの挙動に対する理解を助け、システムの設計あるいは修正に指針を与えるとともに、プロセスの制御法の開発を容易にするものであり、よくできた数学モデルはシステム開発にかかる時間と費用の削減をもたらさう。

このことは金材技研式連続製鋼法¹⁾を含めた酸素吹精による製鋼法のモデルの作成においても例外でなく、この場合考慮されるべき最も重要な事項は、鋼浴中のCとOおよびスラグ中のFeOの濃度の動的変化をいかに再現しうるかにかかっている。既報の金材技研式連続製鋼法のシミュレーション²⁾において作成された物質移動律速にもとづいたモデル(抵抗モデル)が上記の要求をどの程度満たしているか、その性格と限界を知り、またモデルの応用の可能性について検討した結果をここに報告する。

2. 抵抗モデルの性格

2.1 抵抗モデルの構成

既報²⁾のごとく、本モデルは製鋼反応を物質移動律速として開発したもので、以下の仮定から成立つ。

1) ランス1本で1つの完全混合槽を形成し、溶湯およびスラグ成分の濃度はそれぞれ均一であり、温度は溶湯、スラグ、排ガスともに同一である。

2) 金材技研式連続製鋼法のように複数のランスを直列に並べた連続製鋼炉の混合特性は、ランス本数と同数の完全混合槽を直列に配置したもので代表される。

3) 吹精酸素は、一部FeOとしてスラグへ、残りは溶湯内に吸収されるものとする。

4) 製鋼反応速度は物質移動律速、すなわち、反応成分の溶湯中の濃度とスラグあるいは排ガスに平衡する濃度との差に比例し、移動抵抗に反比例する。

5) 移動抵抗はCOガス生成反応では排ガス生成速度に、溶湯・スラグ反応では排ガス生成速度と送酸速度の和に反比例する。

6) CO生成反応において、気・溶湯界面のC、O濃

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表 昭和52年9月26日受付 (Received Sep. 26, 1977)

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153)

*** 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

度は $P_{CO}=1\text{atm}$ と平衡を保ちつつ推移する. また界面への両元素の移動量は $\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}$ を化学量論的に満し, 両元素に対する移動抵抗は等しい.

7) スラグ・溶湯反応において, (FeO) の還元はこれに平衡する酸素濃度 O_{eq} と溶湯中の酸素濃度 $\underline{O}$ の差, Si , Mn , P の酸化は各元素のスラグ相に平衡する濃度との差に比例して進行する. この際逆反応として (FeO) の還元を伴う. 濃度差が負の場合, 上述の反応は物質移動律速にもとづき逆に進行する.

以上の仮定に従って連続製鋼炉のランス 1 本当りの物質収支をとると次式で表わされる.

$$dW_i C_{j \text{ out}}/dt = Q_{in} C_{j \text{ in}} - Q_{out} C_{j \text{ out}} - \Delta C_j / R_j \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし, $\Delta C_j = C_{j \text{ out}} - C_{j \text{ eq}}$. 抵抗モデルは, 対象とする物質の数に相等する数の上記の微分方程式を連立で解くものであり, 解法の過程に平衡関係式, 熱収支式, 初期および境界条件などを組み入れたもので成立っている.

2.2 酸素分配係数について

吹精酸素のうち (FeO) 生成に消費される酸素の全体に対する割合を酸素分配係数, X , とした. この値は吹精条件の関数と考えられ, ランス高さを下げたり, ノズル径を細くするとといったハードブローの操作を行つた場合, 酸素ガスの溶湯中への巻込みが増加し分配係数は減少する. 逆にソフトブローの場合, 分配係数は増加に向かう. 連続製鋼法のシミュレーション²⁾ではこの係数を一定としたが, 連続操業では炉況の変動が少ないため定係数としてもシミュレーションに支障を来さなかつたものと思われる. Fe-C-O 系からなる単純化した連続製鋼モデルで酸素分配係数を 0.3~0.9 の範囲とした計算では, 出湯 $\underline{C}$ 濃度と温度が増減するのみで, 計算結果が異常値になることは認められなかつた.

本モデルでは O_2 と溶湯中の元素との直接反応は, Fe の酸化以外は単純化のため省略した. この酸素吸収機構を厳密にモデルに組込むと, 反応界面積, 反応系の反応界面への移動, 生成系の界面からの離脱, 反応位置などの問題を取り上げねばならず, 実用的なモデルの作成には複雑すぎるため, 2.1 に記した単純な仮定にもとづくモデルを採用した. 本モデルで用いた移動抵抗 R は上述の各素過程の抵抗を総括したものである.

2.3 脱炭反応の抵抗係数について

酸素製鋼法における脱炭反応の特徴は, その自己増殖性にあるといえる. 水モデルを用いたガスジェットによる凹み部を観察すると, 激しく変形する凹み部とその周辺に存在する無数の気泡が認められる. 実炉においてこの気泡の存在は, 他の CO 気泡生成箇所とともに, 過

飽和の $\underline{C}$ と $\underline{O}$ が CO ボイルを起こすのに最適な場所を与えていると考えられる. この過飽和の程度は $P_{CO} = \text{数 } 10\text{atm}$ に相当するため, 気泡の成長は極めて急速で, 凹み部の攪拌状態は水モデルで観察されるものより数等激しく, より多くの気泡を発生し, また周辺への攪拌効果もより大きいものと考えられる. こうして 1 つの気泡の発達が他の気泡を生み CO 反応の進行を助けていくものと考えられる. この一種の自己増殖 (正帰還) 反応が, 酸素供給速度と脱炭速度が広範囲にわたり化学量論的關係をほぼ満たしている各種製鋼法における脱炭反応に共通した特徴といえる.

上述の過程により浴の攪拌が増加し, 物質の移動抵抗の減少がもたらされる. これをモデル化したのが仮定 (5) で, 式で表わすと (1) 式の右辺第 3 項の分母は次式で定義される.

$$R_{CO} = \alpha_{CO} / V_{CO} \quad \dots\dots\dots (2)$$

脱炭反応の抵抗係数 α_{CO} の内容を検討するため定常状態を考えると, 蓄積速度が 0 であることから (1) 式は次のように変形される. ただし溶湯の流入出力は等しいとする.

$$\underline{C} \text{ について: } Q(\underline{C}_{in} - \underline{C}_{out}) = \Delta \underline{C} / R_{CO} \quad \dots\dots (3)$$

$$\underline{O} \text{ について: } \underline{O}_{2in} - Q \underline{O}_{out} - \underline{O}_{S \cdot M} = \Delta \underline{O} / R_{CO} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで, $\Delta \underline{C} = \underline{C} - \underline{C}^*$, $\Delta \underline{O} = \underline{O} - \underline{O}^*$, $\underline{C} = \underline{C}_{out}$, $\underline{O} = \underline{O}_{out}$, $\underline{O}_{S \cdot M}$: スラグ・溶湯反応に消費される酸素量. (3), (4) 式は仮定 (6) を満たすから, 移動量について,

$$\Delta \underline{C} / R_{CO} = (12/16) \Delta \underline{O} / R_{CO} \quad \dots\dots\dots (5)$$

CO 生成速度 V_{CO} について,

$$V_{CO} = \Delta \underline{C} / R_{CO} + \Delta \underline{O} / R_{CO} \quad \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式を (2) 式に代入し, α_{CO} について整理すると,

$$\alpha_{CO} = \Delta \underline{C} + \Delta \underline{O} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$= (28/12) \Delta \underline{C} = (28/16) \Delta \underline{O} \quad \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式は (5) 式を考慮して得られる.

以上の展開から α_{CO} は $\Delta \underline{C}$ と $\Delta \underline{O}$ の和であり, このモデルは鋼浴内と CO 気泡界面の濃度差を一定に保つように反応が進むと仮定していることがわかる. ここで $\Delta \underline{O}$ は平炉で過剰酸素と呼ばれたものに相当する. 界面に平衡する酸素濃度 $\underline{O}^*$ は, 仮定 (6) にもとづき (5) 式と平衡関係式 $K_{CO} = P_{CO} / (\underline{C}^* \cdot \underline{O}^*)$ から次式で与えられる ($P_{CO}=1\text{atm}$, $K_{CO}=4.55 \times 10^6$, 1500°C).

$$\underline{O}^* = \{ \underline{O} - 4\underline{C}/3 + [(\underline{O} - 4\underline{C}/3)^2 + 16/(3K_{CO})]^{1/2} \} / 2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

この式を用いて LD 転炉における $\underline{C}$ と $\underline{O}$ の関係図³⁾から読み取った値, および金材技研式連続製鋼法の最終段

Table 1. α_{CO} calculated with actual data.

	LD process ³⁾			NRIM process	
				No. 51	No. 53
Actual (%)	$\frac{C}{O}$	1.0 0.01	0.3 0.02	0.06 0.07	0.64 0.012
Calculated (%)	$\frac{O^*}{\Delta O}$	0.0022 0.0078	0.0075 0.0125	0.049 0.021	0.0036 0.0084
α_{CO}		1.4×10^{-4}	2.2×10^{-4}	3.6×10^{-4}	1.5×10^{-4}

出湯中の $\frac{C}{O}$ 値から算出した α_{CO} を Table 1 に示す。これらの値は既報²⁾ において最適化法を用いて求めた値 $\alpha_{CO} = 1.8 \times 10^{-4}$ とよい一致を示している。表中の α_{CO} を比較すると、低炭素になるほどその値が大きくなる傾向が認められる。これは α_{CO} を分布定数系として扱った方が、低炭素域までのシミュレーションを行う上で、よりよい近似が得られることを示唆するものと思われる。また α_{CO} は吹精条件にも影響され、ハードブローの場合は ΔO が小さくなるため α_{CO} も小さい値をとり、ソフトブローの場合は逆に大きな値をとることになる。

2.4 脱珪反応の抵抗係数について

ランス 1 本の連続製鋼炉の脱珪反応の抵抗係数は、スラグに平衡する Si 濃度は小さく温度による変化も小さいため $Si_{eq} = 0$ と仮定して、以下の方法で求めた。すなわち、(1)式右辺第 3 項にこの仮定を代入し、定常状態について(1)式を書直すと次式となる。ただし、 $Q = Q_{in} = Q_{out}$ とする。

$$0 = Q(Si_{in} - Si_{out}) - Si_{out}(V_{CO} + V_{O_2})/\alpha_{Si} \quad \dots\dots\dots (10)$$

これより Si の残留率 ϕ_{Si} は、

$$\phi_{Si} = \frac{Si_{out}}{Si_{in}} = \frac{Q}{Q + (V_{CO} + V_{O_2})/\alpha_{Si}} = 1/\{1 + 1/(Q R_{Si})\} \quad \dots\dots\dots (11)$$

α_{Si} についてまとめると、

$$\alpha_{Si} = (V_{CO} + V_{O_2})/\{Q(1/\phi_{Si} - 1)\} \quad \dots\dots\dots (12)$$

また n 本ランスを有する樋型連続製鋼炉で、ランスごとの分析試料採取が困難な場合の α_{Si} は次のようにして求めた。ランス 1 本あたりの滞留量、酸素吹精量、CO 生成量をそれぞれの全量の $1/n$ と仮定すると、各ランスの残留率 $\phi_{Si i}$ ($i=1 \sim n$) は (11) 式から明らかにように等しくなるため、炉全体の残留率 ϕ_{Si} と次の関係にある。

$$\phi_{Si} = \frac{Si_{out}}{Si_{in}} = \frac{Si_{1out}}{Si_{1in}} \frac{Si_{2out}}{Si_{2in}} \dots\dots \frac{Si_{nout}}{Si_{nin}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\dots\dots \frac{Si_{nout}}{Si_{nin}} = (\phi_{Si i})^n \quad \dots\dots\dots (13)$$

ただし、 $Si_{i in} = Si_{i-1 out}$ 。

この $\phi_{Si i}$ を (12) 式の ϕ_{Si} と等しいとすることにより α_{Si} が求まる。

以上の関係を用いて、金材技研式¹⁾ およびベツレームスチール社⁴⁾ の連続製鋼の操業結果から求めた α_{Si} を Table 2 に示す。前者の場合は (13) 式を用い、後者の場合は図上で読みとれる第 2 孔までの分析値を用い (12) 式から直接求めた。得られた値は、既報²⁾ のコンプレックス法で α_{Si} を未定係数として求めた値とほぼ等しく、変動も少なかったことから、 $Si_{eq} = 0$ とした上述の仮定でも脱珪反応の近似は可能といえる。

次に LD 転炉の操業結果から α_{Si} の算出を試みると、この場合は (1) 式の右辺第 1, 2 項は溶湯の出入がないため消え、 $Si_{eq} = 0$ とした次式が得られる。ただし、 $Si = Si_{out}$ 。

$$dWSi/dt = -Si/R \quad \dots\dots\dots (14)$$

Table 2. α_{Si} obtained from actual data of continuous steelmaking processes.

Process	NRIM						Bethlehem Steel ⁴⁾			
Run No.	51		53		55		30, port 1		30, port 2	
Metal rate (t/min)	0.13		0.13		0.13		0.0832		0.0832	
O ₂ blowing rate (kg/min/lance)	0.8		0.93		0.8		0.935		0.935	
Number of lances	4		4		4		1		1	
Sampling position	In	Out	In	Out	In	Out	In	Port 1	Port 1	Port 2
Composition (%)										
C	3.85	3.05	4.0	3.0	3.74	2.71	4.38	3.2	3.2	2.5
Si	0.62	0.005	1.0	0.009	0.59	0.019	0.69	0.12	0.12	0.02
α_{Si}	0.0046		0.0061		0.0059		0.0084		0.0063	

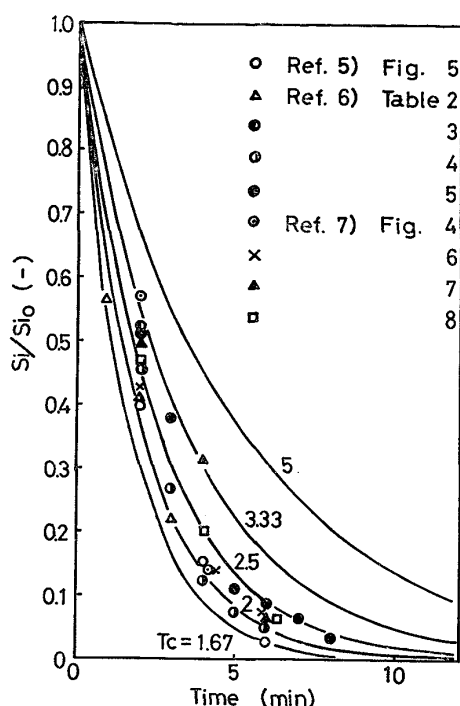


Fig. 1. Curves of the residual ratio of Si.

ここで W を一定とし、吹精初期のため $V_{CO} = 0$ とすると、

$$W dSi/dt = -SiV_{O_2}/\alpha_{Si} \quad (15)$$

$t=0$, $Si=Si_0$ の初期条件で解くと、

$$\Phi_{Si} = Si/Si_0 = \exp(-t/T_C) \quad (16)$$

ただし、 $T_C = \alpha_{Si}W/V_{O_2}$ (min).

$$\therefore \alpha_{Si} = -tV_{O_2}/(W \ln \Phi_{Si}) \quad (17)$$

LD 転炉に関する報告に記載されている脱ケイ曲線から数本を選び^{5)~7)}、それらの時間と残留率の関係を Fig. 1 に示す。図中の曲線は (16) 式で T_C を変えた場合の計算結果である。図によると時間の経過とともに、各点が T_C の低い方へ移行する傾向が見られる。これは脱炭反応を無視して計算したため、時間とともに増加する V_{CO} を考慮すればよりよい近似が得られる。このことから LD 転炉の脱ケイ過程は V_{O_2} で決る指数曲線よりは早く減少する傾向にあるといえる。(17)式により求めた Fig. 1 の各点の α_{Si} は 0.0075~0.0185 の範囲にあり、平均 0.0113 である。この値は Table 2 の連続製鋼の場合より大きい、炉形状、ランス条件などの違いが原因していると思われる。

2.5 脱炭反応と脱ケイ反応の比較

連続製鋼の脱炭反応の残留率 Φ_C は、(2)、(8)式を(3)式に代入することにより次式で与えられる。

$$\Phi_C = C_{out}/C_{in} = 1 - 12V_{CO}/(28C_{in}Q) \quad (18)$$

ここで、 $A_C = V_{CO}/Q$ で定義される A を気液流量比と名付け、(18)式に代入すると、

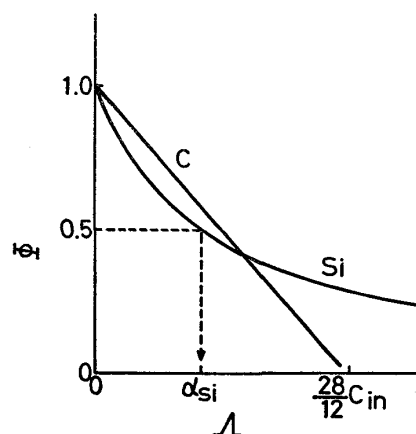


Fig. 2. Relations between gas-liquid flow rate ratio and residual ratio of C and Si, respectively.

$$\Phi_C = 1 - \{12/(28C_{in})\} A_C \quad (19)$$

同様に、脱ケイ反応について $A_{Si} = (V_{CO} + V_{O_2})/Q$ と定義し、(11)式に代入すると、

$$\Phi_{Si} = 1/(1 + A_{Si}/\alpha_{Si}) \quad (20)$$

(19)、(20)式の $\Phi-A$ の関係を図に表わすと Fig. 2 となる。

式あるいは図から両反応を比較すると、脱炭反応は A_C の増加に比例して Φ_C が減少するのに対し、脱ケイ反応では $A_{Si} = -\alpha_{Si}$ 、 $\Phi_{Si} = 0$ を漸近線とする双曲線で表わされる。すなわち、前者は溶湯流量が一定の場合、送酸速度と脱炭速度が化学量論的關係を満たす範囲では、流出炭素濃度は送酸速度に比例して減少する。一方、後者は V_{O_2} が少ないほど Si の残留率の勾配が急である。このことは、送酸速度一定とした場合、脱炭反応はランス本数に関係なく全酸素量に比例して脱炭するのに対し、脱ケイ反応は金材技研式連続製鋼法のように複数ランスを直列に配列した方がより高い脱ケイ率が得られることを意味する。すなわち、 n 本ランスと $n+1$ 本ランスの残留率 $\Phi_{Si,n}$ と $\Phi_{Si,n+1}$ を比較すると、ランス 1 本当りの気液流量比はそれぞれ A/n 、 $A/(n+1)$ となるから、(13)式と同様に、 n 本ランス、

$$\Phi_{Si,n} = \left\{ \frac{1}{1 + A_{Si}/(n\alpha_{Si})} \right\}^n \quad (21)$$

$n+1$ 本ランス、

$$\Phi_{Si,n+1} = \left\{ \frac{1}{1 + A_{Si}/((n+1)\alpha_{Si})} \right\}^{n+1} \quad (22)$$

で与えられる。この二式を二項定理により比べると、 $\Phi_{Si,n+1} < \Phi_{Si,n}$ となることから、実用上の限界はあるが、ランス本数の多い方、すなわち、押出し流れに近い方が脱ケイには有利といえる。この関係は一次反応を完全混合槽列モデル反応器であつたものと同様である⁸⁾。もちろん実際の Si_{eq} は正であるから上の式の通

りの脱ケイ率は得られないが、スラグ・溶湯反応を連続的に行わせる場合の指針は与えられたといえる。

2.6 その他の抵抗係数

Mn, P の抵抗係数は、そのスラグ平衡濃度が大きく変わるため、C, Si について試みた(1)式からの導出が無理なため、3 の応用例では α_{Si} に近似した値を用いた。

(FeO) の分解反応の抵抗係数 α_o は、C, Si, Mn, P の酸化に必要な酸素を供給するのに見合った値という制約があるため、3 では Table 3 に示すように α_{Si} より小さい値とした。 α_o は X の影響を受けやすい抵抗係数である。すなわち、 X を小さくすると (FeO) は下がり溶湯との酸素ポテンシャルが下がるため、Si, Mn, P の酸化に用いる酸素を X が大のときと同様に供給するには α_o を小さくする必要を生ずることによる。このように X と α_o は相互に関係する。

これらの α の値は平衡関係式の選択、スラグ温度に対する考慮などにより変わるものであり、抵抗モデルは α と平衡関係式の折り合いの上に成立っているといえる。

定義から明らかなように抵抗係数は無次元数であり、炉容が大となつても攪拌が十分行われているならば、その値が大きく変わることはないといえる。抵抗係数は 2.3 で述べたように攪拌状態の関数であるが、炉内に停滞、短絡などが存在する場合は、滞留量や流量の項を調整するならば、抵抗係数の変動の範囲は 2.3, 2.4 で述べた範囲程度と思われる。

2.7 連続製鋼法と転炉法の抵抗の比較

連続製鋼法における送酸速度と脱炭反応の抵抗と、転炉法の時間と抵抗との関係を図式化すると Fig. 3 で与えられる。連続製鋼法では Fig. 3 a のように、 R_{Co} は (2) 式に従い V_{O_2} の増加につれて減少するが、 V_{O_2} が C_{in} の酸化必要量に近づくに従い減少は遅れ、 $R_{Co}=28$

$\alpha_{Co}/(16QC_{in})$ の漸近線となる。縦軸として脱炭速度をとると Fig. 3 b で示される。これは Fig. 3 a の反転で、 QC_{in} が V_{O_2} より化学量論的に大であれば比例関係を保つが⁹⁾、小さい場合は脱炭速度は $V_{Co}=QC_{in} \times 28/12$ の漸近線となる。

一方、転炉内の R_{Co} は時間の関数として Fig. 3 c で示される。溶湯中に C が十分存在する間は R_{Co} は V_{O_2} に応じて一定であるが、吹精が進み C が減少するに従い CO ボイルが弱まり R_{Co} は増加する。 V_{O_2} を増すと CO ボイルが激しくなり R_{Co} は減少し、吹精時間は短くなる。脱炭速度との関係は多くの文献^{10)~12)}にあるように、Fig. 3 d で表わされる。

このように、連続製鋼法では C_{out} が下つても攪拌は持続しているのに対し、転炉法では C の減少につれて攪拌が弱まり抵抗が増すという違いがある。このため転炉法では抵抗の増加に伴い、一層脱炭反応速度が低下するという過程をたどり、同時に抵抗の増加はスラグ・溶湯間の反応を遅らせるため、(FeO) からの酸素の供給も減少し、(FeO) の増加を招くこととなる。

すなわち、連続製鋼法と転炉法を同一操業条件において比較することはむずかしいが、上記の考察から、Fig. 3 c で R_{Co} が増加する範囲の $C (=C_{out})$ の鋼を製造する場合、連続製鋼法による方が転炉法に比べ鉄損が少なくてすむ傾向にあるといえる。また連続製鋼法ではスラグ・溶湯間の抵抗も一定に保たれることから、転炉法に比べ平衡近くまで反応を進めることが可能である。そのため、スラグ組成の選択が容易になり、脱磷を効率的に行わすことも期待される。転炉法の鉄損増加を抑えるにはランスの下降、AOD 的操業などが考えられる。2.3 で述べたようにランスの下降は α_{Co} を小さくすることを意味し、Ar 添加の脱炭反応への貢献度は定量できぬが、定性的には (2) 式の V_{Co} の代りに $V_{Co}+V_{Ar}$ を代入したことになり R_{Co} を減少させることが可能となる。当然のことながら、これらの操作を連続製鋼法に適用すれば、鉄損を一層下げ、炉内反応をより平衡に近づけることが可能となる。

3. 抵抗モデルの応用

以上のような性格を有する抵抗モデルの適用性検討のため、単段 (ランス 1 本) 連続製鋼炉、2 段併流および向流連続製鋼炉、LD 転炉、VOD 法の数学モデルを作成しシミュレーションを行った。その計算および操業条件を Table 3 に示す。

各反応の抵抗係数は 2.3, 2.4, 2.6 で得られた値に近い値を用いた。連続製鋼のモデルでは冷剤を投入してい

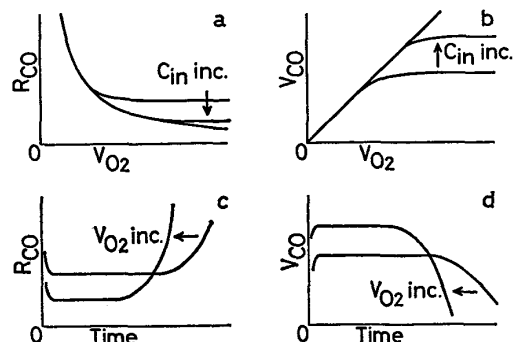


Fig. 3. Comparison of resistance variations of continuous steelmaking process (a, b) and LD process (c, d), inc.: increase.

Table 3. System parameters and operation conditions used for the simulations of oxygen steelmaking processes.

		CSP 1 staged	CSP 2 staged				LD	VOD
			Cocurrent		Countercurrent			
			1st stage	2nd stage	1st stage	2nd stage		
α_{CO}	0.00015	0.00015	0.00015	0.00015	0.00015	0.00015	$1, 2.5 \times 10^{-4}$ 0.003 — — —	
α_O	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003		
α_{Si}	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007		
α_{Mn}	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007		
α_P	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
X	0.85	0.85	0.75	0.85	0.75	$0 \sim 6 \text{ min}$ 0.95 after 0.85	0.4, 0.8	
K_{CO}/P_{CO}	4.55×10^6	4.55×10^6	4.55×10^6	4.55×10^6	4.55×10^6	4.55×10^6	$1, 5 \times 10^8$	
Heat loss	a)	a)	a)	a)	a)	b)	c)	
$\gamma_{FeO}^{15)}$	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
$\gamma_{SiO_2}^{16)}$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	
$\gamma_{MnO}^{15)}$	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	—	
Hold-up (t)								
Metal		9	9	9	9	Initial	Initial	
Slag		1.5	1.5	1.5	1.5	10 0.2	0.1 0.0005	
Input rate(kg/ min)								
Metal		1 000	1 000	O.P. 1st	1 000	O.P. 1st	0	
Flux(CaO)		70	70	0	0	70	800kg/15 min	
Oxygen		variable	40→38	37	40→38	33.5	40 0.0714	
Metal input temp. (°C)		1 400	1 400	O.P. 1st	1 400	O.P. 1st	Initial 1 250	
Composition(%)		Input	Input	Input	Input	Input	Initial	
Metal	C	4.0	4.0	} O.P. 1st	4.0	} O.P. 1st	4.0	0.43 0 0 0 0.01
	Si	1.0	1.0		1.0		1.0	
	Mn	0.8	0.8		0.8		0.8	
	P	0.2	0.2		0.2		0.2	
	O	0.001	0.001		0.001		0.001	
Slag	CaO	0	0	} O.P. 1st	} O.P. 2nd	0	50	90 10
	FeO	0	0			0	50	
Scrap (Fe)		0	0	0	0	0	2 t / 10 min	0

CSP: continuous steelmaking process, a) $HL = HL (C_{psteel} \cdot W + C_{pslag} \cdot w) \cdot T^4 / 1600^3$, $HL = 0.016$,
b) $HL = HL (C_{psteel} \cdot W + C_{pslag} \cdot w) \cdot T^2 / 1600$, $HL = 0.016$, c) assume 1700°C constant,
O.P. 1st, 2nd: outputs of the 1st and stage, respectively

ないため、出湯温度が上がりすぎる傾向があつた。そのため出湯温度が 1600°C を越えると熱損が急増するように熱損式を定義した。用いた平衡関係式は既報と同じく学振の推奨平衡式¹³⁾と HERASYMENKO の式¹⁴⁾を用いた。平衡計算に用いた活量係数は、CaO-FeO-SiO₂ 系状態図で $N_{CaO}/N_{SiO_2} = 3.5$ の線上の $N_{FeO} = 0.05 \sim 0.30$ の範囲を 0.05 ごとに読みとつた各酸化物の活量係数の平均値である。

溶湯およびスラグの流出は表に示した滞留量を越えた量を流出流量として溢出するとした。連続製鋼炉に投入した造滓剤 (CaO) は直ちに滓化するとした。また転炉では 800kg が 15 min で等速で滓化するとした。VOD 法では操業開始前に滓化は完了しているとした。

使用した電算機は IBM 360/M 65, HITAC 5020 F, FACOM230-75 で、言語は DYNAMO と FORTRAN を用いた。

3.1 単段連続製鋼炉

溶鉄流量 1 t / min, 造滓剤投入量 70 kg / min の連続製鋼炉で、吹精酸素流量を 20 kg / min から 70 kg / min まで 10 kg / min きざみとした場合の各流量における定常状態の流出成分と温度を Fig. 4 に示す。各成分の変化は転炉の場合と似ているが、2.7 で述べたように低炭素域では抵抗に違いがあるため両者は完全には一致するものではない。

酸素流量 20 kg / min で FeO が低いのは、Si, Mn が優先酸化するためである。また 30~40 kg O₂ / min で

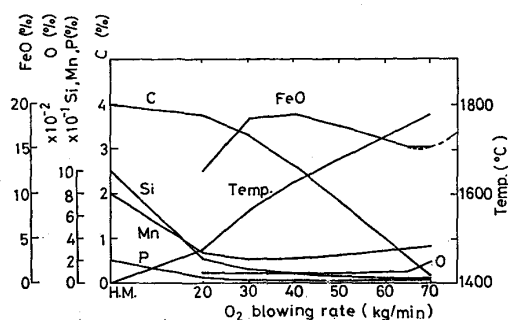


Fig. 4. Computed results of single stage continuous steelmaking furnace.

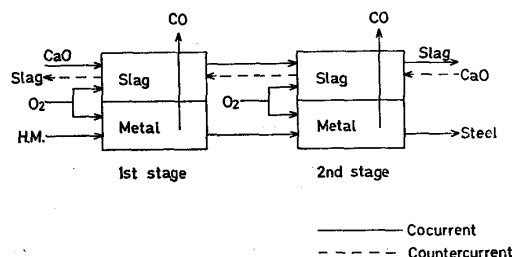


Fig. 5. Mass flow of co- and counter-current models. FeO が高いのは、まだ CO 沸騰が活発でないため抵抗が高いといえる。65~70 kg O_2/min の低炭素域では、図中点線で示すように FeO は1つの最小値をとり、これ以上の酸素量の増加は Fe を酸化することとなる。屑鉄などの冷剤投入がないため低炭素域の温度が高く、それに伴い Mn が酸素流量とともに徐々に高くなっている。

3.2 2段連続製鋼炉

3.1 の連続製鋼炉を2基直列に配置し、スラグを溶湯と併流接触させた場合と向流接触させた場合の流出成分と温度について検討した。その物質移動図を Fig. 5 に示す。初めに溶湯が流入する炉を第1段、次に入る炉を第2段と呼ぶこととする。酸素分配係数 X の値が第1段と第2段で異なるが、これは第2段は脱炭反応が主体となるためハードブローを想定したことによる。溶湯とスラグの段間の移動は瞬時に行われるとした。第2段の酸素吹精量が異なるが、これは流出 C 0.1% を目標としたためである。造滓剤は併流では第1段に、向流では第2段に投入した。

第1段の酸素吹精量を Table 3 に示すようにステップ変化させ、連続製鋼炉内の反応の推移について検討した。併流第1段の応答を Fig. 6 に示す。酸素供給量が減少したにもかかわらず (FeO) が一度下つてから増加したのは、ステップ変化後の数分間は (FeO) からの酸素供給により脱炭反応が持続していたため (FeO) が下つたが、供給酸素の絶対量が下り (FeO) からの供給も減少するに従い脱炭反応も弱まりスラグ・溶湯間の抵抗

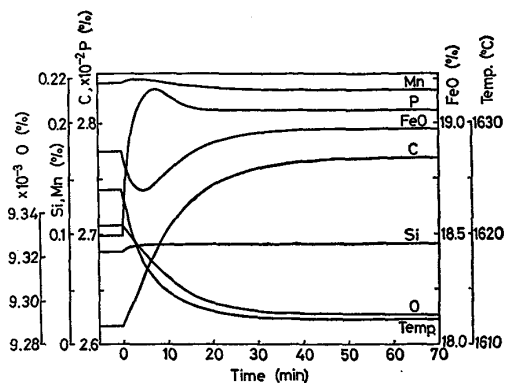


Fig. 6. Response of the 1st stage of cocurrent model when oxygen input rate is step-changed from 40 kg/min to 38 kg/min.

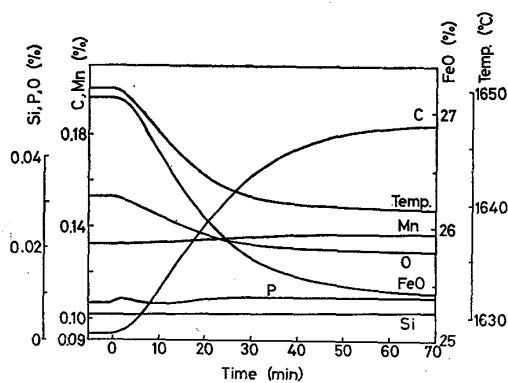


Fig. 7. Response of the 2nd stage of cocurrent model when oxygen input rate of the 1st stage is step-changed from 40 kg/min to 38 kg/min and that of the 2nd stage is 37 kg/min constant.

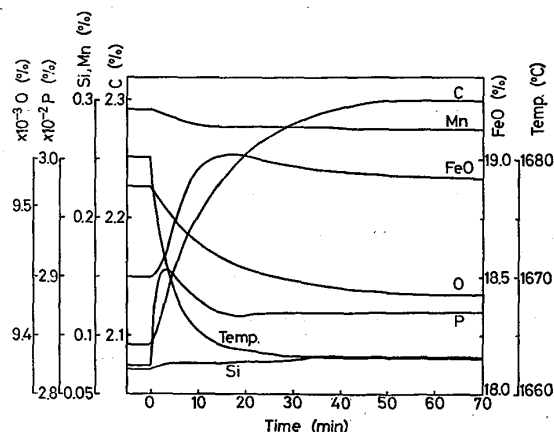


Fig. 8. Response of the 1st stage of countercurrent model when oxygen input rate of the 1st stage is step-changed from 40 kg/min to 38 kg/min and that of the 2nd stage is 33.5 kg/min constant.

加したためである。これは Fig. 3 の 30~40 kg O_2/min 間で (FeO) は上に凸であることを意味する。また C はほぼ1次の応答を示しているが、 Si , Mn , P の応答は

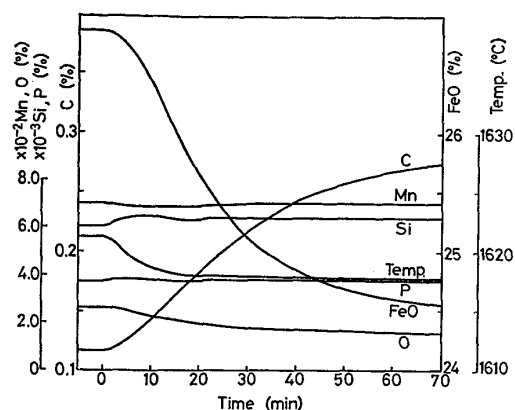


Fig. 9. Response of the 2nd stage of countercurrent model when oxygen input rate of the 1st stage is step-changed from 40 kg/min to 38 kg/min and that of the 2nd stage is 33.5 kg/min constant.

が増酸素吹精量の変化自体より、(FeO)の一時的下降の影響をより強く受けているといえる。このステップ変化の第2段への影響をFig. 7に示す。第1段で最終的に $\underline{C}$ は0.15%増加したが、第2段では0.1%程度の増加ですんだのは、ステップ変化前より流入 $\underline{C}$ %が増えたため脱炭が盛んになったことによる。(FeO)も2%程度減少している。

向流炉にステップ変化を加えた場合の第1段、第2段の応答をそれぞれFig. 8, Fig. 9に示す。併流と同様、酸素供給量が減ったため、残留不純物は増加し温度は低下している。Fig. 8で(FeO)はFig. 6の場合と異なり一度急増してから少し下って定常となっている。これは向流第1段へ入る酸素量は第2段からの(FeO)の分だけ併流の場合より多いため、酸素吹精量の減少によるスラグ・溶湯間の抵抗増加が招いた結果である。少し下って安定しているのは、第2段からの(FeO)が減少したためである。他の元素もステップ変化に伴い複雑に応答するが、実用上検出できるのは $\underline{C}$ と温度といえる。 Si , Mn , P は $\underline{C}$ より優先酸化しているため、第1段で大部分が除去されていることによる。

従来から指摘されているように⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、連続製鋼の向流操作は、スラグ・溶湯間の酸素ポテンシャルを常に高く保つことができるため酸素を効率的に使用できる。すなわち、低 SiO_2 、高 CaO のスラグを溶湯流出側で作る、まず低 Si , Mn の溶湯と接触させ脱炭を積極的に行わせ、その後、溶湯流入側の Si , Mn の高い溶湯と残留している(FeO)を接触させ脱 Si , Mn を行わすため、(FeO)を有効に還元させることができる。脱 P 能力の差は本モデルによるシミュレーションでも認められ、併流の流出溶湯中の $\underline{P}$ は0.008%であるのに対し、向流

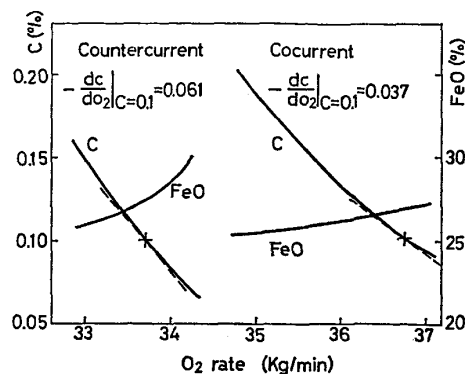


Fig. 10. Sensitivities of $\underline{C}$ output in co- and counter-current operations.

では0.004%である。また流出スラグ中の(FeO)が併流では25%程度あるのに対し、向流では19%以下であることから、鉄収支の点でも向流の優位が認められた。

応答性は併流の方が次の定常化が早く、向流の第2段の $\underline{C}$ はステップ変化後70min経過してもまだ増加している。これは向流操作では第2段の変化がスラグを通して第1段へ帰還されるため、炉況変動の伝播が炉内でループを形成することによる。

第1段の酸素量を40 kg/min一定として、第2段の酸素量を変えた場合の第2段における $\underline{C}$ と(FeO)の変化をFig. 10に示す。この図から向流の方が同一炭素量の鋼の製造に必要な酸素量は少なくすむが、酸素吹精量の変動に対する流出炭素濃度の変化(感度)は大であることがわかる。(FeO)についても同様であり、 $\underline{C}=0.1\%$ での感度は併流では0.037 (%/kg O_2 /min)であるのに対し向流では0.061 (%/kg O_2 /min)であり、併流の1.65倍の感度である。このため向流操作では、定常化に時間がかかることも考慮に入ると、制御系の確立には併流以上の精度とする必要があるといえる。

併流第2段の(FeO)が単段炉のそれより大なのは、第2段の攪拌に寄与するガス量が単段炉の半分程度であるため抵抗が高いことと、第1段からの(FeO)の流入があるためである。向流の第1段からの流出(FeO)は単段炉の値に近く、このことから向流操作は酸素を効率的に使用する方法といえる。

第1段の流出 $\underline{\text{Si}}$ が併、向流とも0.05%以上となったが、これはTable 2の実測値と対応するものである。

併流第1段の温度が向流第1段より低いのは造滓剤投入のためと思われる。第2段では併流の方が高温となっているが、これは酸素消費量の差の現われといえる。いずれの場合も酸素量の変化が温度の応答に端的に現われている。温度の応答が比較的単純なのは、酸素吹精量が減れば、全体としての反応熱の発生も減少するため

ある。1 第段でほぼ 1 次, 第 2 段で 2 次の応答を示しているが, 向流の場合は温度の定常化も併流に比べ遅いといえる。

以上, 2 段併, 向流連続製鋼法の特徴について検討した結果, 向流の方が高い脱磷率が得られ, 酸素の利用効率も高いが, 制御応答性では併流の方が取扱いやすいことが判明した。ステップ応答をみると, 併流の流出 (FeO) は下つたが, 向流の第 1 段からの流出 (FeO) は上昇している。このことから, 目標成分, 温度の設定規準あるいは操作条件の採り方では併流操作で十分な場合もあると考えられる。このような操業法の選択にあたって, 本モデルを最適化法と組合せることにより最適操業法の探索が可能となると考えられる。実際の炉は混合特性 1 つにしても混合モデルで与えられるものとは一致しないため, 最適化法で得られた結果を直接実用化することは難かしいが, 設計と操業の指針として用いることは十分可能と思われる。

3.3 LD 転炉

溶銑量 10 t の LD 転炉を仮定して Table 3 の条件でシミュレーションを行つたが, その結果を Fig. 11 に示す。スクラップは造滓剤と同様に 2 t を 10 min で等速溶解するとした。その成分は Fe のみである。酸素分配係数は吹精開始後 6 min 間は, 滓化促進のため実炉ではランス位置を高くすることを考慮して 0.95 とし, その後は 0.85 で計算した。LD 転炉と次の VOD 法の計算では, 酸素吹精開始前は溶湯中ではノルマルボイルがあると仮定して, V_{CO} の初期値として計算開始した。

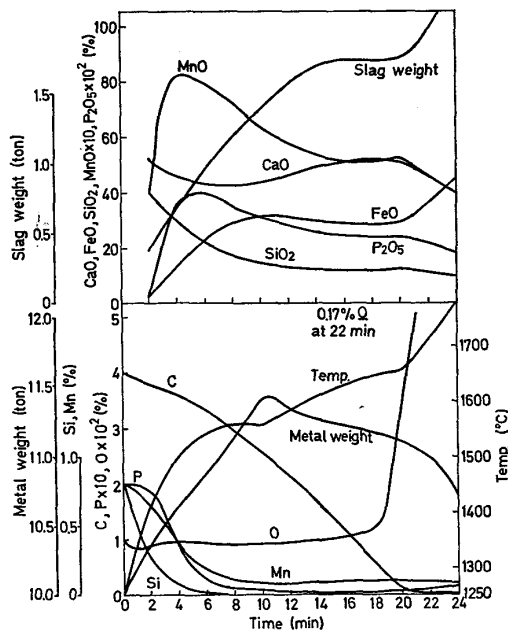


Fig. 11. Simulation of 10 t LD process model.

その量は $-dC/dt=0.1\%C/h$ に見合う量であり, 炉容が大となれば当然 V_{CO} も比例して大きくなる。

この計算結果を Fig. 4 の単段連続製鋼炉の場合と比較すると, $O=0.02\%$ における C , (FeO) をみると単段の場合それぞれ 0.18%, 16% であるのに対し, LD 転炉では 0.22%, 28% となっており鉄の酸化が進んでいる。同一の抵抗係数と酸素分配係数を用いているものの, 溶湯, スラグ量とも異なるため断定はできぬが, 2.7 で述べた連続製鋼法と転炉法の抵抗の違いが現われたものと思われる。

LD 転炉のシミュレーションは半回分操業という非定常現象を対象とするため, 連続操業のシミュレーションより計算過程で多くの制約を受けるものである。また, 塩基度は 3.5 一定, 滓化とスクラップの溶解は等速という操業条件設定にもかかわらず, Fig. 11 は転炉製鋼法の操業結果とよい類似を示している。このことは抵抗モデルが, 酸素製鋼法の種々の操業条件にも対応しうる適用性を有することを意味するものといえる。

3.4 VOD 法

VOD 法の脱炭過程のシミュレーションを行い, 抵抗モデルの真空プロセスへの適応性を検討した。シミュレーションは酸素製鋼法の基本である Fe-C 系について行い, その入力データは桑野ら¹⁹⁾の報告の No. 106 実験を参考にした。この実験は 100 kg 高周波真空溶解炉を使用しており, 浴温は 1700°C 強に保たれているため, モデルでは 1700°C 一定で計算した。減圧中の反応のため溶湯・気泡界面の平衡酸素濃度式である (9) 式の K_{CO} の代りに K_{CO}/P_{CO} と置替えて計算した。また

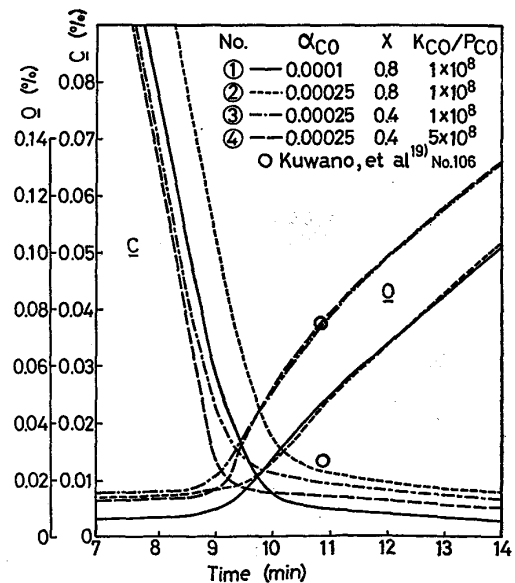


Fig. 12. Computed results of VOD process when system parameters take various values.

酸素効率は 90% とした。

α_{CO} , X , K_{CO}/P_{CO} の値をそれぞれ 2 水準とつた計算結果を Fig. 12 に示す。 $K_{CO}/P_{CO}=1 \times 10^3$, 5×10^3 は、ほぼ $P_{CO}=1/20$, $1/100$ atm にそれぞれ相当する。実際の炉内圧は操業中変動するが、ここでは一定として計算した。図は脱炭速度が低下する部分を拡大したものである。図中の○印は No. 106 実験の実測値を示すが、高周波誘導と減圧下でのジェットによる攪拌という前節までと異なる条件のもとでも、 α_{CO} , X , P_{CO} の値を選定することにより VOD 法のシミュレーションも可能と思われる。

Fig. 12 より次のことがわかる。 α_{CO} が増すと脱炭が遅れ、到達 C レベルも高いままである (①→②)。 X が減ると脱炭曲線は左へ移動する (②→③)。 K_{CO}/P_{CO} が増す、すなわち P_{CO} が減少すると C のより低いところまで直線的に脱炭したあと、急激に脱炭速度が低下する (③→④)。また ① と ④ を比較すると、真空度を上げるより浴の攪拌を強くする方が、低 C を得られることがわかる。このことから低 C の溶鋼を早く得るには α_{CO} , X , P_{CO} いずれも小さくなるような操業法、すなわちランスの下降、真空度の上昇、Ar の同時吹込みなどの方法を採る必要があるといえる。

4. 結 言

酸素製鋼について、炉内ガス流量を反応の律速因子とした数学モデル (抵抗モデル) を作り、その性格と応用について検討した結果、連続製鋼法、LD 転炉法、VOD 法の特徴を十分代表しうるモデルであることが確認された。とくに炉内の攪拌がガス流量に依存するとしたことは、製鋼反応を動的に理解する上で有意義であることが確かめられた。

終わりに、この研究を進めるにあたり懇切な助言と支援をいただいた、MIT の J. F. ELLIOTT 教授に深く感謝の意を表するとともに、プログラム作成に尽力いただいた三菱重工業の吉原晃代氏に厚く御礼申し上げる。

記 号

C : 濃度 (—), 炭素 C_P : 比熱 (kcal/ kg · °C)
 HL : 熱損失係数 (—) H_I : 熱損 (kcal/ min)
 K_{CO} : CO 反応の平衡定数 (atm) N : モル分率 (—)
 P_{CO} : CO 気泡の圧力 (atm)
 Q : 溶湯流量 (kg/ min) R : 移動抵抗 (min/ kg)
 T : 炉内温度 (°C) T_C : 時定数 (min)
 t : 時間 (min) V : 気体流量 (kg/ min)
 W : 溶湯滞留量 (kg) w : スラグ滞留量 (kg)
 X : 酸素分配係数 (—) α : 抵抗係数 (—)
 γ : 活量係数 (—) A : 気液流量比 (—)
 ϕ : 残留率 (—)

添 字

CO : ガス・溶湯反応
 eq : CO 気泡あるいはスラグに平衡する濃度
 i : ランス (槽, 段) の番号 in : 流入
 j : 溶湯成分 n : ランス (槽, 段) 数 out : 流出
 O_2 : 吹精酸素 S·M : スラグ・溶湯反応
 * : ガス・溶湯界面

文 献

- 1) 中川龍一, 吉松史朗, 上田卓弥, 三井達郎, 福沢章, 佐藤 彰, 尾崎 太: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 414
- 2) 福沢 章, 中川龍一, 吉松史朗, 上田卓弥: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 63
- 3) 瀬川 清: 鉄冶金反応工学, (1969), p. 156 [日刊工業新聞社]
- 4) E. M. RUDZKI, H. L. GILLES, B. K. PEASE, and G. E. WIELAND: J. Metals, 22 (1969) 6, p. 57
- 5) P. NILLES and E. M. DENIS: J. Metals, 22 (1969) 7, p. 74
- 6) K. GRÜNBERG, W. SCHLEICHER, and R. KUNZ: Stahl u. Eisen, 80 (1960), S. 277
- 7) E. PLÖCKINGER and M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960), S. 407
- 8) 江口 弥: 反応工学, 化学増刊, 36 (1968), p. 161 [化学同人]
- 9) D. L. McBRIDGE: Basic Open Hearth Steel-making by ISI, 3rd ed. (1964), p. 948 [AIME]
- 10) 藤井毅彦, 荒木泰治, 丸川雄清: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 360
- 11) H. W. MEYER, E. AUKRUST, and W. F. PORTER: Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy, (1967), p. 173 [Institute of Mining and Metallurgy]
- 12) 瀬川 清: 鉄冶金反応工学, (1969), p. 144 [日刊工業新聞社]
- 13) 学振製鋼 19 委: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), [日刊工業新聞社]
- 14) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, 166 (1950), p. 169
- 15) J. F. ELLIOTT and F. W. LUERSSSEN: Trans. AIME, 203 (1955), p. 1129
- 16) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, (1963), p. 586 [Addison-Wesley Publishing Co.]
- 17) J. SZEKELY: Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy, (1967), p. 115 [Institute of Mining and Metallurgy]
- 18) H. K. WORTNER, F. H. BAKER, I. H. LASSAM, and R. SIDDONS: J. Metals, 22 (1969) 6, p. 50
- 19) 桑野知矩, 丸橋茂昭, 青山芳正: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 863