



入門講座

鉄鋼精錬プロセス工学概論 6

Introduction of Steel Refining Process Engineering 6

北村信也
Shin-ya Kitamura

東北大学 多元物質科学研究所
教授

前号 (Vol.15 No.9 P.554) からの続き

3.5 物質移動係数

製鋼反応は高温で起こるため化学反応速度は速く、また、熔融状態の液体が対象になることが大部分のため、気相側物質移動が律速することは稀である。従って、一般的には溶鋼側、スラグ側の物質移動が律速となる。2章でも述べたが、成分Mの酸化反応を(3.5.1)式で書くと、スラグ相、メタル相の混合律速の場合、反応速度は(3.5.2)式、総括物質移動係数 k (m/s) は(3.5.3)式で表わされる。ここで、 A は反応界面積 (m^2)、 V は溶鉄体積 (m^3)、 L は平衡分配比である。

$$[M] + n [O] = (MO_n) \dots\dots\dots (3.5.1)$$

$$-\frac{d[\%M]}{dt} = k \frac{A}{V} ([\%M] - (\%MO_n)/L) \dots\dots (3.5.2)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{L \times k_s} + \frac{1}{k_m} \dots\dots\dots (3.5.3)$$

但し、物質移動係数と反応界面積を分離することは困難であるため、 $A \times k$ を容量係数と呼ぶ。これを溶鋼体積で割った Ak/V を容量係数と称する場合もあるが、ある濃度から目的濃度までの処理時間が比較できるため実操業の解析では後者が良く用いられる。

3.5.1 スラグ・メタル反応 (トップスラグ)

トップスラグによる精錬反応は、すべての製鋼操業において用いられている。一般的には A を幾何学的界面積でおき、 k を実験結果との対比で決定する方法がとられる。

物質移動係数は攪拌のために吹き込まれるガス流量 q_g (m^3/s) の関数で整理され、油性液体／水系¹⁰³⁾、水溶液系／アマルガム系¹⁰⁴⁾、熔融塩／Pb系¹⁰⁵⁾や、高温でのスラグ／溶銅系^{106,107)}での実験が、実際の溶鉄／スラグ系以外で報

告されているが、3.4.2節 (前号 Vol.15 No.9 P.559) で示したエマルジョンが生成しない条件ではガス流量又は攪拌エネルギー密度の1/4～1/2乗で整理されている(3.4.2節の図90、図93、図94を参照のこと)。図98は溶鉄を脱珪した場合の実験結果¹⁰⁸⁾であり、図99は水／テトラリン系で安息香酸の移動を測定した例¹⁰³⁾である。尚、図98においては溶鉄側物質移動律速の条件で測定されている。

物質移動係数は攪拌エネルギー密度だけでは定式化できず、装置のサイズや形状、温度、スラグの状態などで影響を受ける。装置のサイズや形状、温度の影響を考慮したものとして(3.5.4)式がある。ここで、 $\dot{\epsilon}$ は攪拌エネルギー密度 (W/t)、 h_v は浴深さ (m)、 d_v は浴直径 (m) である。各種サイズの装置を用いた溶鉄脱珪で得られた結果 (溶鉄側物質移動律速) との対比を図100に示す。

$$\log k_m = 1.98 + 0.5 \log ((\dot{\epsilon} \times 1000) (\frac{h_v^2}{d_v})) - \frac{125000}{2.3RT} \dots\dots\dots (3.5.4)$$

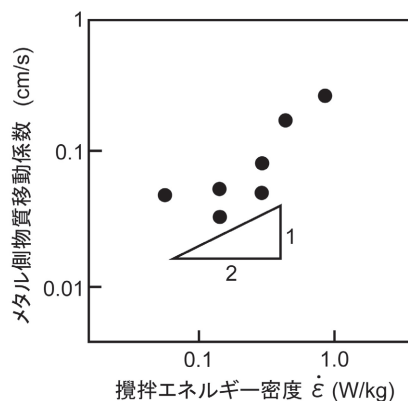


図98 溶鉄脱珪で得られた物質移動係数と攪拌エネルギー密度との関係 (文献¹⁰⁸⁾による)

一方、スラグ／溶銅系^{106,107)}での実験から、物質移動係数はガス流量を増加して行くと、ガス流量の1/2乗で増加した後(領域Ⅰ)、その依存性が見られなくなり(領域Ⅱ)、さらに流量を増加させるとエマルジョンが生成して再びガス流量依存性を発現するという報告がある(図101)。ガス流量依存性が見られなくなる理由は、スラグに生じる逆向きの流動によって界面近傍でのメタル相側の乱流が減衰されるためとされている(図102)。領域Ⅰでの物質移動係数は、メタル相の深さが上昇域内で乱流が十分に発達できる場合には(3.5.5)式で整理でき(図103)、この関係は実機試験結果でも適用できる(図104)¹⁰⁹⁾。ここで、 ρ_m は熔融金属密度(kg/m³)、 σ_m は熔融金属の表面張力(N/m)、 d_v は容器直径(m)、 D_M は

熔融金属中の溶質の拡散係数(m²/s)、 ν_m は熔融金属の動粘度(m²/s)で q_g はガス流量(m³/s)である。

$$Sh = 6.0 \times \left[Pe \left(\frac{\rho_m g d_v^2}{\sigma_m} \right) \left(\frac{d_b Re^{-1/3}}{d_v} \right) \right]^{1/2} \dots\dots (3.5.5)$$

$$Sh = \frac{k_m d_v}{D_M}, \quad Pe = \frac{\left(\frac{4 q_g}{\pi d_v^2} \right) d_v}{D_M}, \quad Re = \frac{\left(\frac{4 q_g}{\pi d_v^2} \right) d_v}{\nu_m}$$

3.5.2 スラグ・メタル反応(インジェクションフラックス)

インジェクションされたフラックスが浮上中に周囲の溶鉄と反応する際には、メタル側容量係数($k_m A$)として浸透説にもとづく(3.5.6)式が提唱されている。尚、 u_{slip} はフラックス粒子と溶鉄とのスリップ速度(m/s)であり(3.5.7)式で表される(アレンの式)¹¹⁰⁾。ここで d_p は粉体直径(m)、 ρ_p は粉体密度(kg/m³)である。

$$k_m A = 2 \left(\frac{D_M u_{slip}}{\pi d_p} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi d_p}{6} \right) \dots\dots\dots (3.5.6)$$

$$u_{slip} = \frac{4 g^2 (\rho_m - \rho_p)^2 d_p^3}{225 \mu_m \rho_m^{1/3}} \dots\dots\dots (3.5.7)$$

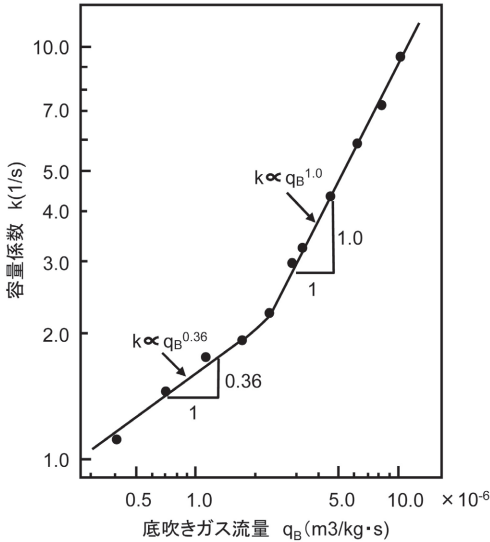
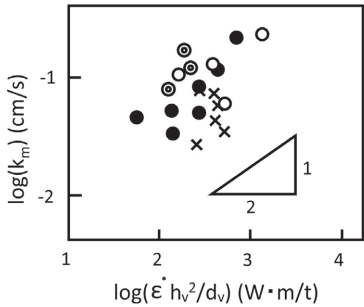


図 99 水モデルで得られた物質移動係数と撹拌ガス流量との関係(文献¹⁰³⁾による)



	反応容器	容量(t)
●	誘導炉	0.1
◎	取鍋	6
○	取鍋	100
×	トビードカー	280

図 100 (3.5.4) 式による物質移動係数の整理(文献¹⁰⁸⁾による)

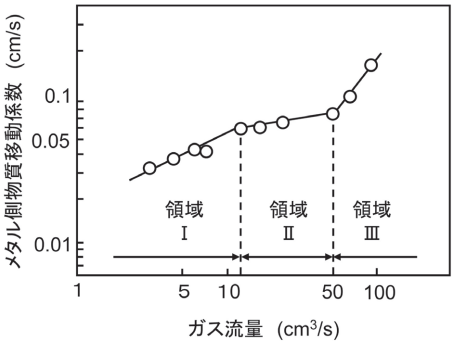


図 101 物質移動係数とガス流量の関係(文献¹⁰⁶⁾による)

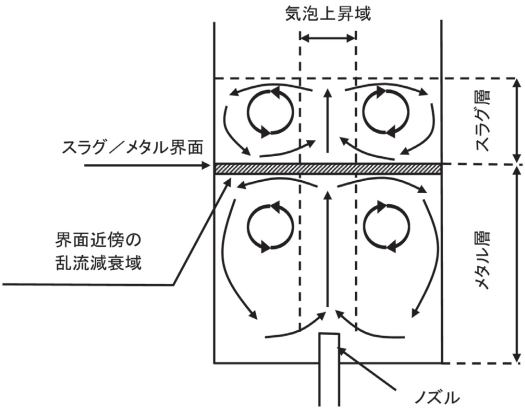


図 102 ガス撹拌によるメタル相、スラグ相内の流動(文献¹⁰⁷⁾による)

3.5.3 ガス・メタル反応 (自由表面)

底吹きされた鋼浴における自由表面でのガス・メタル反応としては、真空精錬での脱炭や脱窒素、吸窒素などが挙げられる。容量係数の測定は水モデル¹¹¹⁻¹¹³⁾での研究があり、雰囲気を変えて、水へのCO₂やO₂の吸収速度と放出速度の差を求め、気泡による反応を相殺させて自由表面での反応速度を評価する方法がとられている。水/CO₂系では(3.5.8)式が得られている^{111,112)}。

$$(k_L A) = 138 (D_L q_g)^{1/2} \left(\frac{d_V}{2} \right) \dots\dots\dots (3.5.8)$$

また、溶鋼へのN₂の吸収速度と放出速度を測定し、同様な方法で評価した結果、ガス流量依存性(図105)や真空度依存性(図106)が得られ、これらと水/O₂系の実験結果を合わせて(2.2.5)式で示したΠの関数式が得られている。

$$(k_L A) = 40 \times \Pi \times D_L^{1/2} \dots\dots\dots (3.5.9)$$

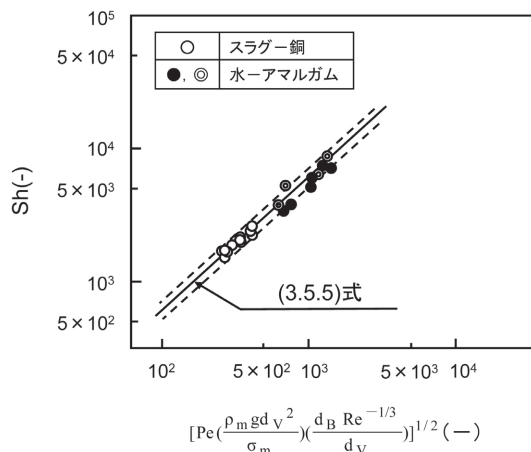


図103 (3.5.5)式による物質移動係数の整理(文献¹⁰⁷⁾による)

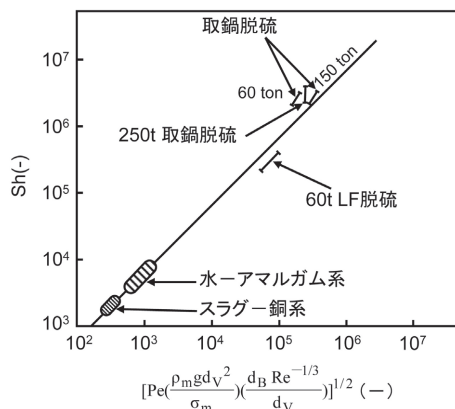


図104 (3.5.5)式の実機サイズへの適用(文献¹⁰⁹⁾による)

3.5.4 ガス・メタル反応 (気泡)

鋼浴を浮上するガス気泡と周囲の溶鉄との反応を考える場合には、ガス気泡径を3.2.4節で述べた方法で推定し、球を仮定して一個の気泡の界面積と気泡数とを計算する。物質移動係数は浸透説により(3.5.10)式で計算されることが多い^{114,115)}。ここでu_Bは気泡の上昇速度であり3.2.7節で示した方法で計算できる。またd_Bは気泡直径(m)である。

$$k_m = 2 \left(\frac{D_M}{\pi} \frac{u_B}{d_B} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (3.5.10)$$

浮上中の気泡は反応によって気相組成が変化し、さらに位置によって静圧が変化する。従って、気泡による反応量を計算するには浮上速度を推定し、微小時間毎に反応量を計算しながら浮上させ、これを浴表面に到達する時間まで繰り返す方法がとられる。

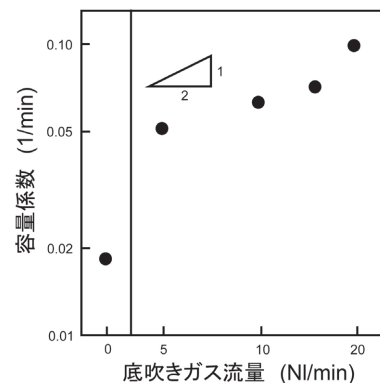


図105 溶鋼/N₂系で得られた自由表面での容量係数と底吹きガス流量の関係(文献¹¹³⁾による)

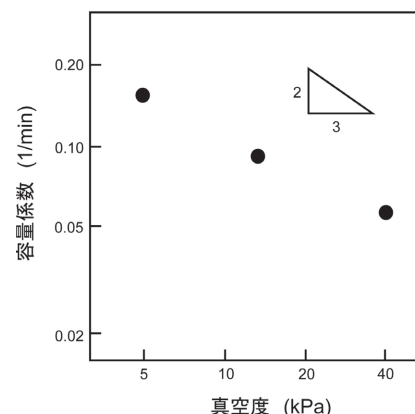


図106 溶鋼/N₂系で得られた自由表面での容量係数と真空度の関係(文献¹¹³⁾による)

3.6 固体の溶解

3.6.1 スクラップ溶解¹¹⁶⁾

高温の溶鉄と常温のスクラップが接触すると、スクラップの周りに凝固層が生成し、凝固層の成長が終了した時点から溶解が始まる。溶解は熱移動だけでなく物質移動も関与して進行する。つまり、一般には溶鉄の方がスクラップよりも炭素濃度が高いため、溶鉄からスクラップへ炭素が拡散し融点を下げる。これと同時に溶鉄からスクラップへ熱が供給され、溶解熱とスクラップの昇温に供される。界面の炭素濃度と温度は、物質移動と熱移動が均衡する点として決まる(図107)。

これを解析するための基礎式は、1次元円柱座標系での非定常熱伝導方程式である(3.6.1)式、溶解・凝固を伴う場合の界面での熱収支式である(3.6.2)式、界面移動を伴う場合の物質移動の式である(3.6.3)式になる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\chi}{C_P \rho} \right) \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.6.1)$$

$$h_{sm} (T_{L,b} - T_s) = \chi \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_s - (-Q_L) \rho \left(\frac{dr}{dt} \right) \quad (3.6.2)$$

$$-\left(\frac{dr}{dt} \right) = k_{sm} \ln \left\{ 1 + \frac{(C_{L,b} - C_s)}{(C_s - C_o)} \right\} \quad (3.6.3)$$

ここで、 T は温度(K)、 t は時間(s)、 r はスクラップを円柱と仮定した時の中心からの半径方向距離(m)、 χ は熱伝導率(W/(m・K))、 C_P は比熱(J/(kg・K))、 ρ は密度(kg/m³)、 Q_L は凝固潜熱(J/kg)、 k_{sm} は物質移動係数(m/s)、 h_{sm} は熱伝達率(W/(m²・K))である。

凝固層の成長・溶解は(3.6.1)式、(3.6.2)式で計算し、スクラップ溶解は炭素濃度と液相線温度の関係を入れて、上記の3式を連成させて計算する。

回転円柱溶解時の物質移動係数に関しては(3.6.4)式が求

められている(図108)。

$$Sh = 0.163 Re^{0.78} Sc^{0.356} \quad (3.6.4)$$

ここで、 Sh はシャーウッド数($=d \times k_{sm}/D$)、 Re はレイノルズ数($=d \times u/\nu$)、 Sc はシュミット数($=\nu/D$)で、 d は代表長さ(m)、 D は相互拡散係数(m²/s)、 u は代表速度(m/s)、 ν は動粘性係数(m²/s)である。

また、物質移動係数と熱伝達率の間には図109のような相関がある。

実際の転炉操業へ適用する場合には、実験結果との対比から k_{sm} として 1.5×10^{-4} m/s、 h_{sm} として35000W/(m²・K)が報告されている。

3.6.2 滓化

固体酸化物が溶融スラグに添加される場の溶解速度を滓化速度と呼ぶ。

気孔率54%の試薬用CaO焼結体の溶解試験を液相側境界層中の物質移動律速として解析した結果、1673Kでの製鋼スラグに対する溶解速度として(3.6.5)式が得られている(図110)¹¹⁷⁾。

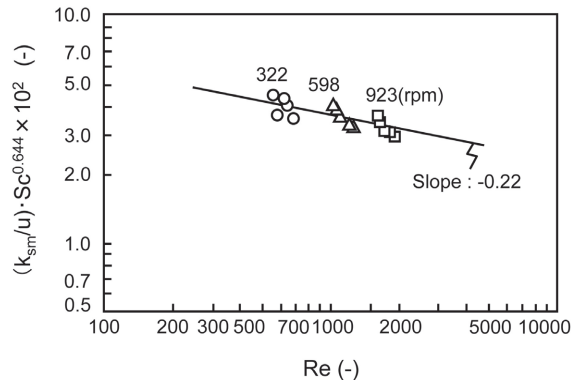


図108 物質移動係数とレイノルズ数の関係(文献¹¹⁶⁾による)

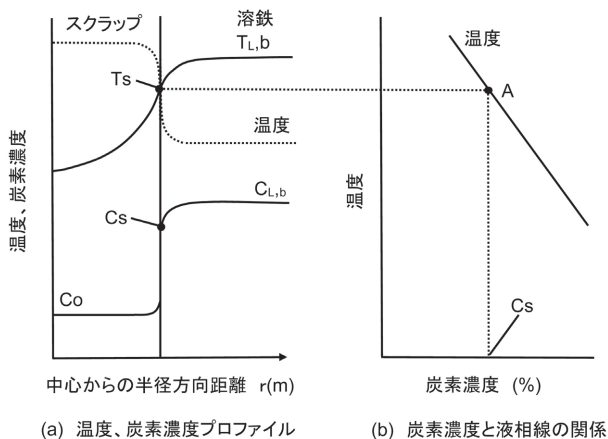


図107 スクラップが溶解する時の条件(文献¹¹⁶⁾による)

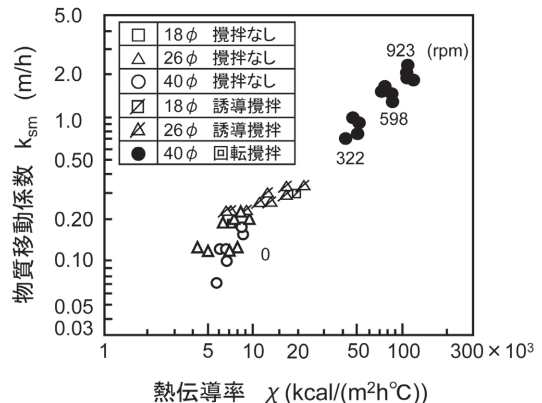


図109 物質移動係数と熱伝達率の関係(文献¹¹⁶⁾による)

$$St \times Sc^{2/3} = 0.384 \times Re^{-0.31} \quad (3.6.5)$$

ここで St は液相側境界層中の物質移動係数 k_{cm} (m/s) を用い k_{cm}/u で表わされる無次元数である。また、 k_{cm} の活性化エネルギーとして 265kJ/mol という値が得られている (図 111)。これより半径 r_{cm} (m) の CaO 円柱の溶解速度は (3.6.6) 式で計算できる。

$$-\frac{dr_{cm}}{dt} = \frac{k_{cm}}{100} \frac{\rho_L}{\rho_{cm}} \{(\%CaO)^* - (\%CaO)\} \quad (3.6.6)$$

ここで、 ρ_L 、 ρ_{cm} は液体スラグ、CaO の密度 (kg/m³)、($\%CaO$)、($\%CaO$)^{*} は液体スラグ中、及び、界面の CaO 濃度 (質量%) である。

CaO を製鋼スラグに浸漬した場合、界面に $2CaO \cdot SiO_2$ 皮膜が生成する。FeO が高く SiO_2 が低い製鋼スラグでは皮膜は不連続的なため溶解をあまり阻害しないが、スラグ組成

によっては、厚く連続的な皮膜が生成し溶解速度を著しく低下させることがあるので注意が必要である。

気孔率 30% 及び 13% の試薬用 MgO 焼結体の溶解試験を (3.6.6) 式と同様に (3.6.7) 式で解析し、液相側境界層中の物質移動係数 k_{mm} (m/s) を求めると、図 112 のようにスラグの動粘性係数と相関が見られる。金属円柱の溶融金属中への溶解で得られた (3.6.8) 式を用いて、測定された k_{mm} から拡散係数を求めた結果が図 113 である¹¹⁸⁾。

$$-\frac{dr_{mm}}{dt} = \frac{k_{mm}}{100} \frac{\rho_L}{\rho_{mm}} \{(\%MgO)^* - (\%MgO)\} \quad (3.6.7)$$

$$St \times Sc^{0.644} = 0.0791 \times Re^{-0.30} \quad (3.6.8)$$

また、 k_{mm} の活性化エネルギーとして 330kJ/mol という値が得られている。MgO の場合は界面に緻密な MgO-FeO 固

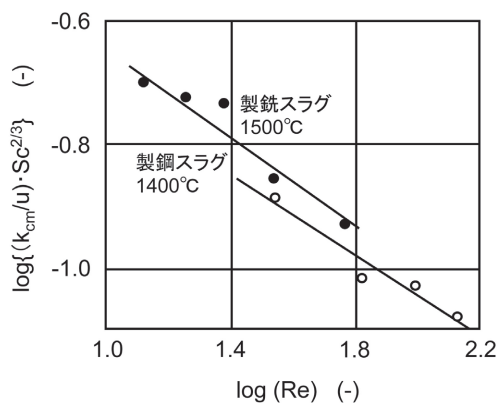


図 110 CaO 焼結体の滓化速度とレイノルズ数の関係 (文献¹¹⁷⁾による)

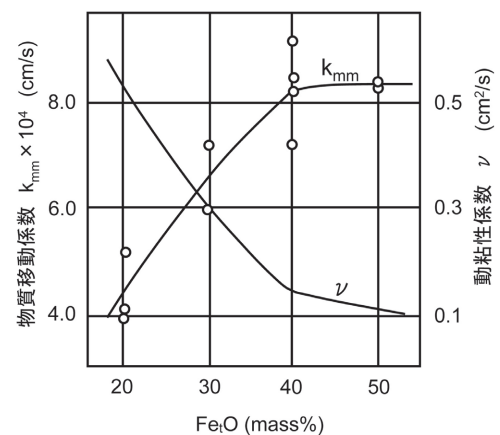


図 112 物質移動係数と動粘度の関係 (文献¹¹⁸⁾による)

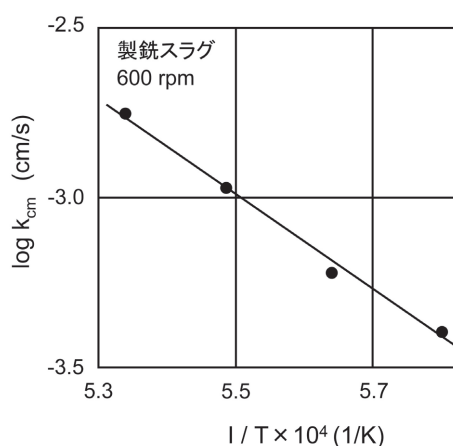


図 111 CaO 焼結体滓化速度の温度依存性 (文献¹¹⁷⁾による)

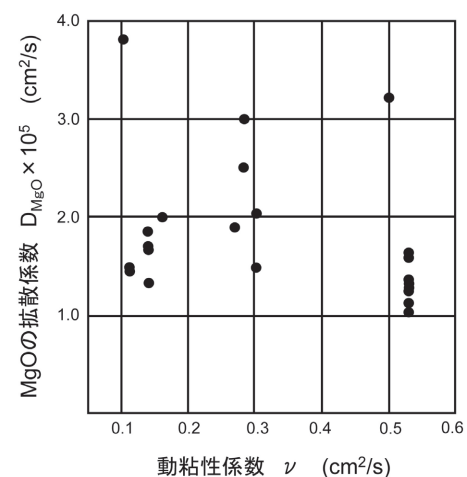


図 113 動粘度と拡散係数の関係 (文献¹¹⁸⁾による)

溶体が形成されるため、この固溶体が液相スラグに溶解することによって滓化が進行する。

ドロマイトの場合は、MgOとCaOが含まれるため、(3.6.6)式、(3.6.7)式で得られる溶解速度 J_{CaO} 、 J_{MgO} ($kg/(m^2 \cdot s)$)の小さい方が律速になるが、無次元式として(3.6.9)式が得られている¹¹⁹⁾。

$$St \times Sc^{2/3} = 0.152 \times Re^{-0.36} \dots\dots\dots (3.6.9)$$

(次号 Vol.15 No.11 に続く)

参考文献

103) 浅井滋生：第100, 101回西山記念技術講座テキスト，日本鉄鋼協会，(1984)，67.
 104) D.G.C.Robertson and B.B.Staples：Process Engineering of Pyrometallurgy, I.M.M, London, (1974)，51.
 105) F.D.Richardson, D.G.C.Robertson and B.B.Staples：Physical Chemistry in Metallurgy, Proceedings of Darken Conference, U.S.Steel, Pittsburgh, (1976)，25.
 106) 平沢政広，森一美，佐野正道，圃中朝夫，島谷祐司，岡崎義光：鉄と鋼，73 (1987)，1343.
 107) 平沢政広，森一美，佐野正道，島谷祐司，岡崎義光：鉄と鋼，73 (1987)，1350.
 108) S.Kitamura, T.Kitamura, K.Shibata, Y.Mizukami, S.Mukawa and J.Nakagawa：ISIJ Int., 31 (1991)，1322.

109) 森一美：鉄と鋼，77 (1991)，2077.
 110) T.Kitamura, K.Shibata, I.Sawada and S.Kitamura：Proceedings of the 6th International Iron and Steel Congress, Nagoya, ISIJ, Vol.3 (1990)，50.
 111) S.Taniguchi, Y.Okada, A.Sakai and A.Kikuchi：Proceedings of the 6th International Iron and Steel Congress, Nagoya, ISIJ, 3 (1990)，394.
 112) D.Guo and G.A.Irons：Metall. Trans. B, 31B (2000)，1447.
 113) 北村信也，宮本健一郎，辻野良二：鉄と鋼，80 (1994)，101.
 114) 藤井徹也，鞭巖：鉄と鋼，56 (1970)，558.
 115) 渡辺秀夫，浅野鋼一，佐伯毅：鉄と鋼，54 (1968)，1327.
 116) 磯部浩一，前出弘文，小沢浩作，梅沢一誠，斉藤力：鉄と鋼，76 (1990)，269.
 117) 松島雅章，矢動丸成行，森克巳，川合保治：鉄と鋼，62 (1976)，182.
 118) 馬越幹男，森克巳，川合保治：鉄と鋼，67 (1981)，1726.
 119) M.Umakoshi, K.Mori and Y.Kawai；Trans.ISIJ, 24 (1984)，532.

(2010年3月25日受付)