



入門講座

鉄鋼精錬プロセス工学概論 9

Introduction of Refining Process Engineering 9

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.16 No.1 P.18) からの続き

4.3 真空脱炭プロセス

真空脱炭プロセスは2.2節で述べたように内部脱炭、表面脱炭、気泡脱炭という3つの機構で生じるが、気泡脱炭の寄与は大きくないと考えられる。RHでは3.3.4節で述べたように、真空槽内の溶鋼と取鍋内の溶鋼との間で環流が生じているが、この環流速度を Ω (kg/s)、真空槽での脱炭速度を液相側物質移動律速と仮定して、その容量係数を ak_{VAC} (kg/s) とすると、真空槽内と取鍋内溶鋼のマスバランスは(4.3.1)式、(4.3.2)式で表わされる¹⁴²⁾。

$$W_{Ladle} \frac{dC_{Ladle}}{dt} = \Omega (C_{VAC} - C_{Ladle}) \quad (4.3.1)$$

$$W_{VAC} \frac{dC_{VAC}}{dt} = \Omega (C_{Ladle} - C_{VAC}) - ak_{VAC} (C_{VAC} - C_{equi}) \quad (4.3.2)$$

ここで、 W_{Ladle} 、 W_{VAC} は取鍋内と真空槽内の溶鋼質量(kg)で、 C_{Ladle} 、 C_{VAC} は取鍋内と真空槽内の溶鋼中炭素濃度(mass%)、 C_{equi} は平衡炭素濃度(mass%)である。

$C_{equi} = 0$ 、 $t = 0$ では $C_{Ladle} = C_{VAC} = C_{Ladle}^0$ とすると近似解として(4.3.3)式、(4.3.4)式が得られる。

$$C_{Ladle} = C_{Ladle}^0 \exp(-K_C t) \quad (4.3.3)$$

$$K_C = \frac{\Omega}{V_{Ladle}} \times \frac{ak_{VAC}}{\Omega + ak_{VAC}} \quad (4.3.4)$$

これを図示したものが図138であり、同一の脱炭速度(K_C)が得られる条件を示している。ここで右下の領域は十分に環流速度が大きく真空槽内での脱炭反応速度が律速している条件(反応律速)で、左上の領域は十分に脱炭反応の速度が大きく環流速度が律速している条件(環流律速)となる。真

空脱炭処理では、処理前半では真空度が時間とともに急速に低下するため内部脱炭が活発に起こる。この時期には脱炭反応速度は大きく環流律速に近い状況となる。一方、処理後半では真空度がほぼ一定となり主たる反応は表面脱炭となるが、この時期には反応律速に近い状況となる。

脱炭速度は1次反応を仮定すると(4.3.5)式で表わされる。ここで、 t_A 、 t_B は炭素濃度(ppm)が C_A 、 C_B になった時間(min)であり、 K_C は容量係数(min^{-1})である。

$$K_C = \ln(C_A/C_B) / (t_B - t_A) \quad (4.3.5)$$

容量係数は炭素濃度の低下とともに小さくなることが知られている。図139は(4.3.4)式で環流速度の影響を除いた容量係数である ak_{VAC} と炭素濃度の関係であるが、炭素濃度とともに大きく変化している¹⁴³⁾。これは律速段階(または主要な反応機構)が一定ではないことを意味しているため、容量係数で操業を比較する場合には、炭素濃度範囲を一定にし

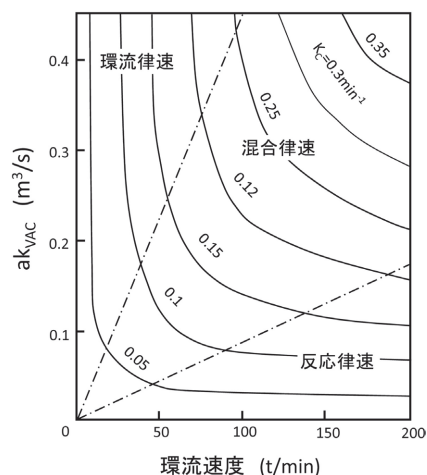


図138 同一の脱炭速度を得るための環流速度と脱炭反応速度の関係 (文献¹⁴²⁾による)

ないと意味を持たない。例えば、図140は炭素濃度が150～250ppmを C_A 、20～40ppmを C_B とした場合と、20～40ppmを C_A 、10ppmを C_B とした場合とで、環流速度との関係を示したものである¹⁴⁴⁾。

RHだけでなくREDAも含めた実機操業結果の例を以下に示す¹⁴⁵⁾。ここでは高炭素領域として炭素濃度が150～50ppmの範囲($C_A=150$ ppm、 $C_B=50$ ppm)で、低炭素領域として30～15ppmの範囲($C_A=30$ ppm、 $C_B=15$ ppm)での容量係数を求め、それぞれを K_{C1} 、 K_{C2} としている。操業要因は、真空度低下速度、比環流速度、表面反応速度因子の3つを採り、真空度低下速度は(4.3.6)式で、表面反応速度因子は(2.2.5)式と同じような考え方で得た(4.3.7)式で定義している。また、RHの比環流速度は(3.3.16)式で求めた環流速度(Ω ; kg/s)と溶鋼質量(W ; kg)とで(4.3.8)式で計算し、REDA

の場合は攪拌エネルギー密度($\dot{\epsilon}_B$; W/t)から(3.3.21)式で均一混合時間(τ ; s)を計算し(3.3.20)式に従い(4.3.9)式で求めている。

$$V_{\text{VAC}} = \log(P_A/P_B) / (t_B - t_A) \dots\dots\dots (4.3.6)$$

$$\Pi = (A_{NA} + 6.5A_A) \times \dot{\epsilon}_B^{1/2} / (W/1000) \dots\dots\dots (4.3.7)$$

$$R = \Omega \times 60 / W \dots\dots\dots (4.3.8)$$

$$R = 1 / (3 \times \tau / 60) \dots\dots\dots (4.3.9)$$

ここで、 P_A 、 P_B は炭素濃度が C_A 、 C_B になった時点での真空度(P)で、 A_{NA} 、 A_A はプルムアイ以外とプルムアイの幾何学的表面積(m^2)である。

図141、図142は高炭素域での脱炭速度に対する各操業要因の影響を示す。真空度低下速度は内部脱炭速度を支配するため大きな影響があり、真空度低下速度が同程度であれば比環流速度も大きな影響を持っている。また、図143は低炭素域での脱炭速度に対する溶解酸素濃度の影響を示すが、

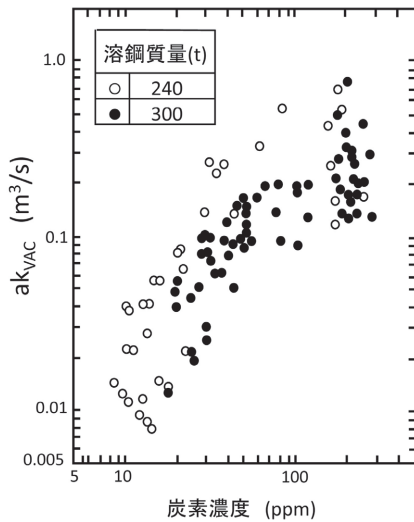


図139 脱炭反応速度と炭素濃度の関係(文献¹⁴³⁾による)

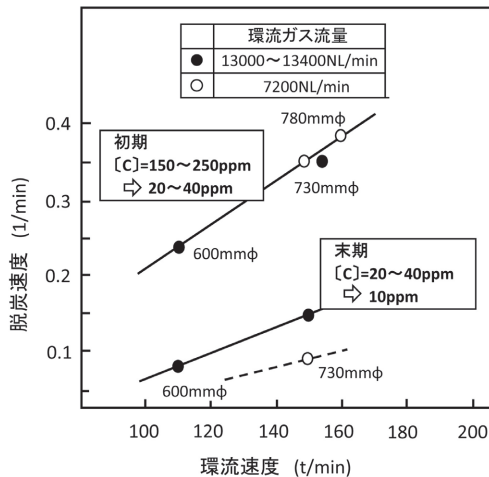


図140 脱炭速度と環流速度との関係(文献¹⁴⁴⁾による。図中の数字は浸漬管直径である)

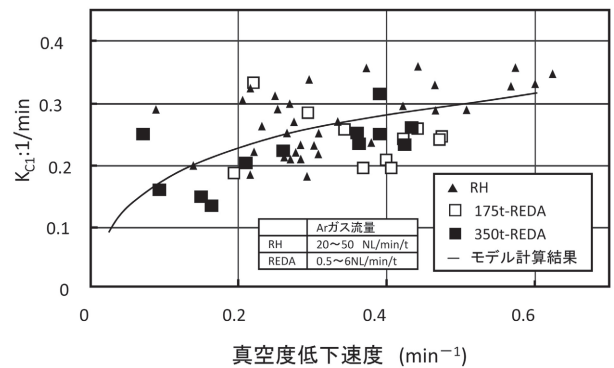


図141 高炭素域での脱炭速度に対する真空度低下速度の影響(文献¹⁴⁹⁾による)

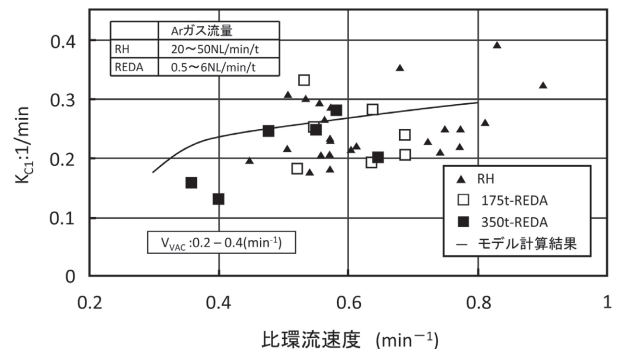


図142 高炭素域での脱炭速度に対する比環流速度の影響(文献¹⁴⁵⁾による。 V_{VAC} は真空度低下速度)

溶解酸素濃度が高い場合は内部脱炭が低炭素域まで続くため容量係数も大きくなる。図144は溶解酸素濃度が同じレベルで比環流速の影響を見たものだが影響はあるものの高炭素域ほどではない。これに対して、図145のように表面反応速度因子は大きな影響を示している。付言すれば、このような指標で解析すればRHもREDAも同じように整理ができています。

図141～図145にはプロセスシミュレーションプログラム¹⁴⁶⁾による計算結果を示してある。このモデルは、2.2節で述べた内部脱炭、表面脱炭、気泡脱炭という3つの機構を考

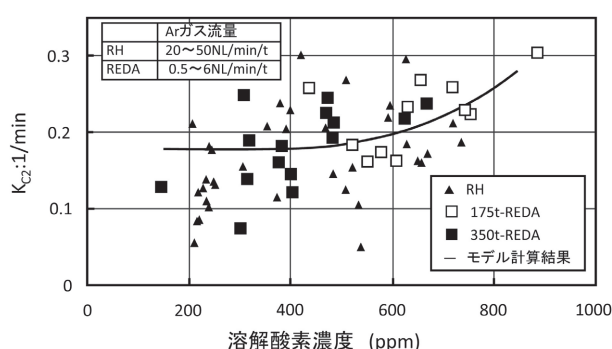


図143 低炭素域での脱炭速度に対する溶解酸素濃度の影響 (文献¹⁴⁵⁾による)

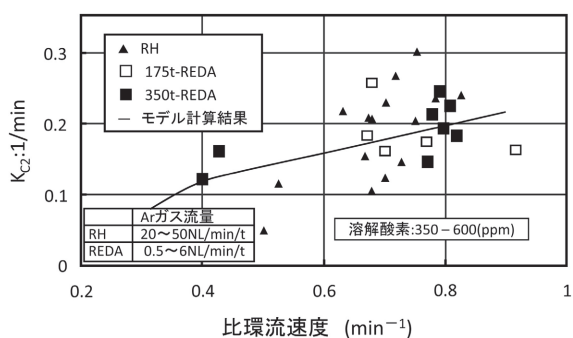


図144 低炭素域での脱炭速度に対する比環流速の影響 (文献¹⁴⁵⁾による)

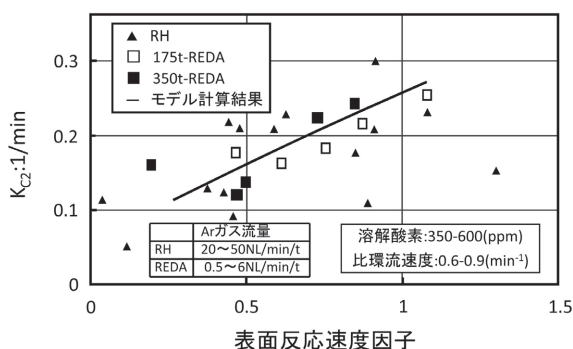


図145 低炭素域での脱炭速度に対する表面反応速度因子の影響 (文献¹⁴⁵⁾による)

慮し、さらに、(3.3.16) 式 (RHの場合) や (4.3.9) 式 (REDAの場合) で計算した環流速で真空槽と取鍋内溶鋼とを循環させている。内部脱炭は2.2.1節で述べた (2.2.3) 式において、過飽和圧 P_s を 2kPa として計算している。

また、気泡脱炭と表面脱炭では、炭素、酸素の液側物質移動速度、COのガス側物質移動速度、界面化学反応速度を、それぞれ (4.3.10) 式～ (4.3.12) 式のように記述し、この内で最も遅い反応によって律速されると考えている。

$$N_1 = (A \rho_m / 100 / 12) \cdot k_c \cdot ([\%C] - [\%C]^*) \quad \dots \dots \dots (4.3.10)$$

$$N_2 = (A \rho_m / 100 / 16) \cdot k_o \cdot ([\%O] - [\%O]^*) \quad \dots \dots \dots (4.3.11)$$

$$N_3 = - (A / (RT)) \cdot k_g \cdot (P_{CO} - P_{CO}^*) \quad \dots \dots \dots (4.3.12)$$

$$N_4 = (A \rho_m / 100 / 12) \cdot k_r \cdot ([\%C]^* [\%O]^* - P_{CO}^* / K_{CO}) \quad \dots \dots \dots (4.3.13)$$

ここで、 N は物質移動流束 (mol/s) であり、 A は界面積 (m^2)、 ρ_m は溶鋼密度 (kg/m^3)、 k_c 、 k_o 、 k_g は、それぞれ、炭素、酸素の液側物質移動係数 (m/s)、COのガス側物質移動係数 (m/s) であり、 k_r は界面化学反応定数 ($m/(\% \cdot s)$) である。また、 K_{CO} は $[C] + [O] = CO$ の平衡定数で、上添えの*は界面濃度を表す。

(4.3.10) 式と (4.3.11) 式は2.2.2章の (2.2.4) 式と同じ形式で、液側境界膜内の物質移動速度を表し、(4.3.12) 式はそれと同様にCOの気相側境界膜内の物質移動速度を表す (2.4節の (2.4.12) 式参照)。また、(4.3.13) 式は2.4節の (2.4.11) 式と同様の形であり、 k_r は図34と同様に界面活性元素濃度の関数として実験式が示されている¹⁴⁷⁾。

気泡脱炭を計算する場合には、気泡径を (2.2.8) 式 ((3.2.5) 式と同じ)、物質移動係数を浸透説により (2.2.7) 式、気泡上昇速度を、浮力による (3.2.14) 式と気泡塔内液体の上昇速度である (3.2.18) 式との和で求め、表面脱炭を計算する場合には、 k_c を浸透説で計算される気泡脱炭での値の代表値である 0.15cm/s として A をフィッティングパラメータとしている。

モデルの概略を図146に、RHへ適用し各反応機構の寄与率を評価した例を図147に示す。尚、様々な条件での作業結果を A で合わせこみ、各条件で得た A と (2.2.5) 式で示したパラメータ Π との間には比例関係 ($A = 0.65 \times \Pi$) が得られている。

4.4 インジェクション脱磷・脱珪プロセス

溶銑脱磷、溶銑脱硫や取鍋での溶鋼脱硫で、フラックスを浸漬ランスから浴内に吹き込むインジェクションプロセスは広く用いられている。搬送ガスとともに浴中に吹きこまれたフラックスは3.4.1節で述べたように、条件次第で、溶鉄に侵入する場合と気泡とともに上昇する場合とが考えられる。溶鉄に侵入した場合でも3.2.8節で述べた気泡塔を構成する液体の上昇速度で浴面へ達すると考えられる。

インジェクションされたフラックスが浮上中に引き起こす反応はトランジトリー反応、トップスラグによる反応はパーマナント反応と呼ばれる¹⁴⁸⁾。トランジトリー反応が注目されたのは、底吹き転炉の浴内から高濃度に磷酸を含んだ酸化物粒子が採取されたことによる。図148にその例を、図149に

粒子中の P_2O_5 濃度を示す¹⁴⁸⁾。250t底吹き転炉の場合には、底吹きされる生石灰の量と脱磷率の関係(図150)を外挿し、50~70%がトランジトリー反応であるとされている¹⁴⁸⁾。

溶銑鍋でのフラックスインジェクション脱磷では、6t規模の実験でトランジトリー反応の寄与率を、フラックスを吹き込まずにガス攪拌だけをおこなった場合の脱磷挙動との比較から推定した例がある¹⁴⁹⁾。

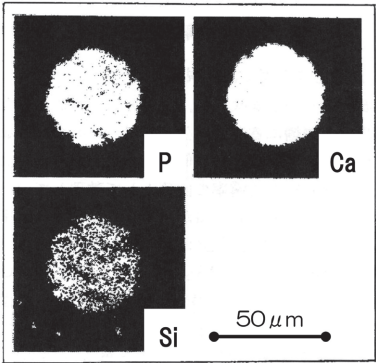


図148 底吹き転炉の浴内から採取された酸化物粒子(文献¹⁴⁸⁾による)

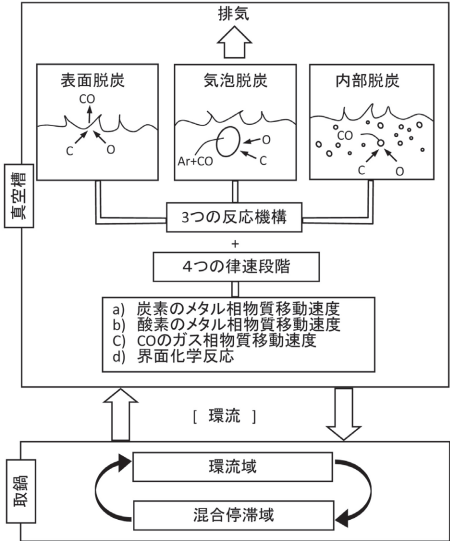


図146 真空脱炭モデルの概要(文献¹⁴⁶⁾による)

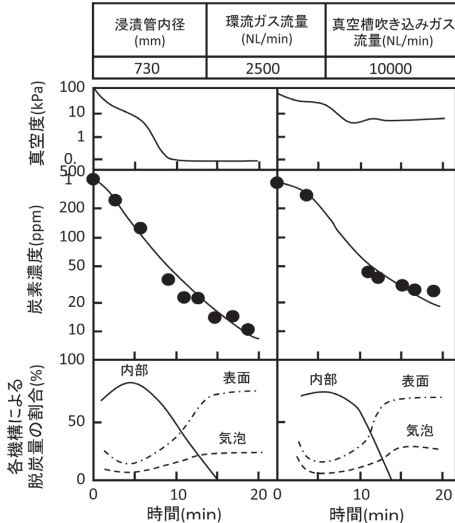


図147 真空脱炭モデルの計算結果例(文献¹⁴⁶⁾による)

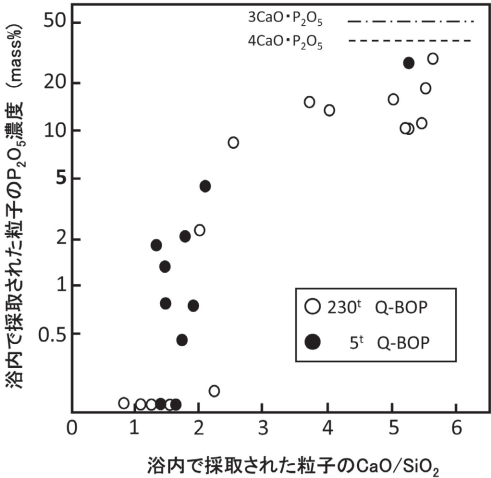


図149 粒子中の P_2O_5 濃度と塩基度の関係(文献¹⁴⁸⁾による)

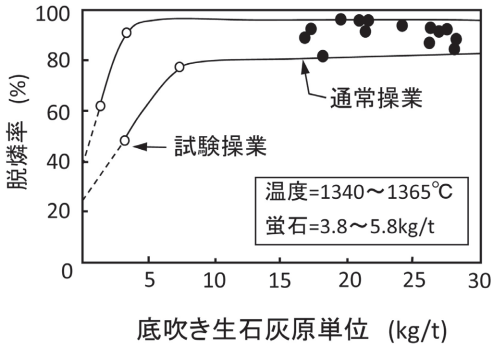


図150 底吹きされる生石灰の量と脱磷率の関係(文献¹⁴⁸⁾による)

今、トップスラグの反応と、吹きこまれた1個のフラックスの反応を、いずれも2.3節で述べた2重境膜説を用いて書くと、単位時間あたりにトップスラグ、フラックスに入る燐質量は (4.4.1) 式、(4.4.2) 式で表される。

$$R_{\text{TopSlag}} = R_{\text{parm}} = \rho_m A_m k_{\text{parm}} \left(C_m - \frac{C_s}{L_P} \right) \dots\dots\dots (4.4.1)$$

$$R_{\text{pow}} = W_{\text{pow}} \frac{dC_{\text{pow}}}{dt} = \rho_m A_{\text{pow}} k_{\text{trans}} \left(C_m - \frac{C_{\text{pow}}}{L_P} \right) \dots\dots\dots (4.4.2)$$

ここで、 C は燐濃度 (mass%/100)、 ρ は密度 (kg/m^3)、 A は界面積 (m^2)、 k は総括物質移動係数 (m/s) であり、下添えの m はメタル、 s はトップスラグ、 pow は1個のフラックス粒子、 parm はパーマネント反応、 trans はトランジトリー反応を示す。また、 L_P は平衡分配比であり、 W_{pow} は1個の粉体質量 (kg) である。

(4.4.2) 式をフラックス浮上時間 τ_{pow} (s) まで積分すると (4.4.3) 式が得られる。

$$\begin{aligned} C_{\text{pow}} &= L_P C_m \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{A_{\text{pow}} \rho_m k_{\text{trans}}}{L_P W_{\text{pow}}} \tau_{\text{pow}} \right) \right\} \\ &= L_P C_m E \dots\dots\dots (4.4.3) \end{aligned}$$

ここで、 τ_{pow} はフラックス粒子の浴内滞在時間 (s) である。また、 E は上段式右辺の中括弧内を表すが、これはフラックスが浮上中に起こした反応量と、平衡で分配された場合の反応量との比率に相当する。(4.4.3) 式で得られる値にフラックス供給速度 ($\dot{W}_{\text{pow}}$; kg/s) をかけると、単位時間あたりにトランジトリー反応でフラックスに入る燐質量は (4.4.4) 式となる。

$$R_{\text{trans}} = \dot{W}_{\text{pow}} C_{\text{pow}} = \dot{W}_{\text{pow}} L_P C_m E \dots\dots\dots (4.4.4)$$

全反応は (4.4.5) 式となり、(4.4.6) 式に示す燐の物質収支から C_s を消し、 $C = C_m / C_0$ とすれば (4.4.7) 式となる。ここで、 W_m はメタル重量 (kg)、 t は $t=0$ からフラックスを供給開始したとした場合の処理経過時間 (s)、 W_s^0 は初期スラグ質量である。

$$\begin{aligned} -W_m \frac{dC_m}{dt} &= R_{\text{parm}} + R_{\text{trans}} \\ &= \rho_m A_m k_{\text{parm}} \left(C_m - \frac{C_s}{L_P} \right) + \dot{W}_{\text{pow}} L_P C_m E \dots\dots\dots (4.4.5) \end{aligned}$$

$$(C_0 - C_m) W_m = C_s (t \dot{W}_{\text{pow}} + W_s^0) \dots\dots\dots (4.4.6)$$

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{dt} &= \rho_m A_m k_{\text{parm}} \left\{ \frac{C}{W_m} - \frac{(1-C)}{L_P (t \dot{W}_{\text{pow}} + W_s^0)} \right\} \\ &+ \frac{\dot{W}_{\text{pow}} L_P E C}{W_m} \dots\dots\dots (4.4.7) \end{aligned}$$

(4.4.7) 式において右辺第一項はパーマネント反応であり、第二項はトランジトリー反応になるが、フラックスを吹き込まずに上方より添加した実験から k_{parm} を求め、次いでフラックスを吹きこんだ実験への合わせこみから E を求めることができる。その結果、図151のようにトランジトリー反応の寄与は25%程度であり、粉体が浮上を完了した時点での燐分配の平衡到達度 (E) はインジェクション深さに依るが4%程度にすぎないとされている (図152)¹⁴⁹⁾。トランジトリー反応の

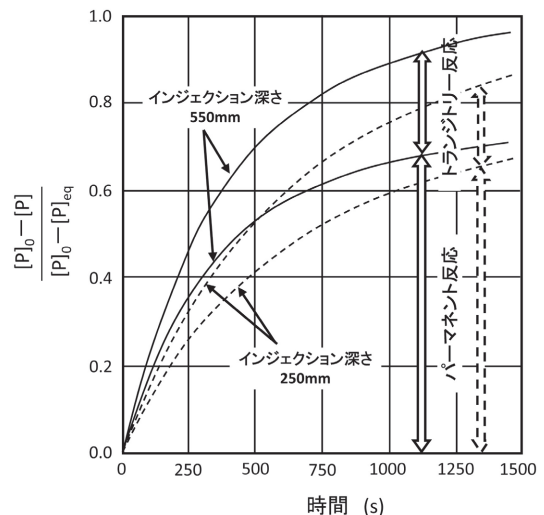


図151 溶銑鍋でのフラックスインジェクション脱燐でのトランジトリー反応の寄与(文献¹⁴⁹⁾による)

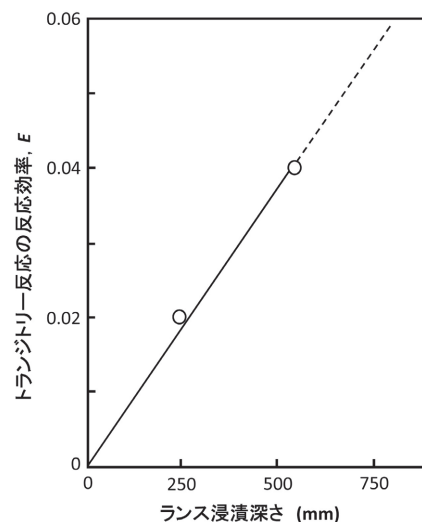


図152 溶銑鍋でのフラックスインジェクション脱燐でのインジェクション深さと反応効率の関係(文献¹⁴⁹⁾による)

比率は、粉体の浴内滞在時間に影響を受けるため、インジェクション深さ、粉体流速、気泡塔上昇速度等に大きく左右され、実験条件次第で大きく異なると思われる。

フラックスインジェクションプロセスを2.3節で示した競合反応モデルで解析した例を以下に示す¹⁵⁰⁾。2.3節でも述べたように競合反応モデルを計算する場合には、メタル側、スラグ側の物質移動係数 (k_m , k_s (m/s))、脱炭速度定数 (G_{co} (mol/(m²·s))、反応界面積 (A (m²)) と、各反応の平衡分配比を規定するためのスラグ成分の活量係数を決めなければならない。ここでは、スラグ成分の活量係数は正則溶液モデル¹⁵¹⁾で計算し、反応界面積はパーマメント反応では炉断面積、トランジトリー反応ではフラックス粒径から球形を仮定して計算した幾何学的表面積に補正係数 (ϕ) を掛けて用いている。さらに、メタル側物質移動係数は、パーマメント反応では実験結果の回帰式である (3.5.4) 式を、トランジトリー反応では浸透説を仮定した (3.5.6) 式で計算し、スラグ側物質移動係数は、メタル側物質移動係数の1/10としている。フラックスの浮上速度は気泡塔内液体の浮上速度と等しいとして (3.2.18) 式で求め、吹き込み深さを浮上速度で除して滞在時間 (t_R) を計算している。この結果、実験値との合わせこみに必要なパラメータは、脱炭速度定数 (G_{co})、と上記トランジトリー反応の反応界面積に関わる補正係数 (ϕ) となる。これに上吹き酸素をも考慮したモデル¹⁵²⁾の概要を図153に示す。計算フローは図154のように、まず単位時間で吹きこまれたフラックスの浮上中のトランジトリー反応を計算し、次いで、浮上したフラックスをトップスラグに加え新たなトップスラグ組成を計算し、最後にパーマメント反応と上吹き酸素による反応を計算するというものである。実機操業への合わせこみ例を図155に示す。

このモデルを75tの溶銑鍋でおこなった溶銑脱珪処理へ適

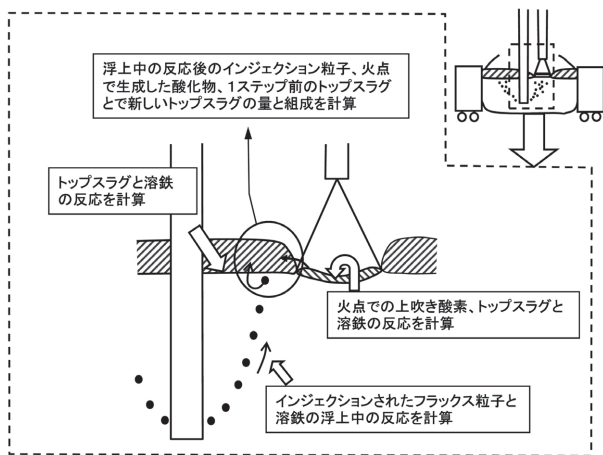


図153 フラックスインジェクションプロセスに上吹き酸素をも考慮したモデルの概要(文献¹⁵²⁾による)

用した結果¹⁵⁰⁾を図156に示すが、珪素の酸化反応、マンガン酸化反応ともトランジトリー反応の寄与が大きいことになっている。図157は脱炭挙動の実機操業結果と計算結果の対応を示したものである¹⁵²⁾。また、このモデルを用いて、溶銑脱炭プロセスのダイナミックコントロールをおこなった例も報告されている¹⁵³⁾。ここで、 $\eta_{O_2}^p$ は(4.1.11)式で、 η_{CaO}^p は(4.1.12)式で示された、脱炭酸素効率、脱炭生石灰効率であり、CaO/Oは生石灰原単位と酸素原単位の比である。

(Vol.16 No.4に続く)

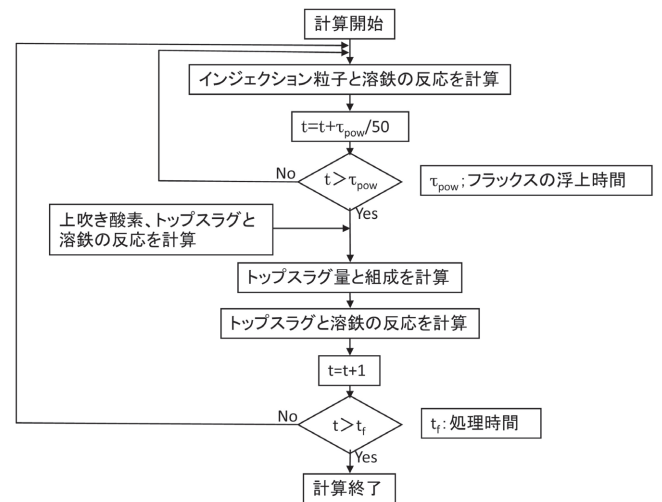


図154 計算フロー(文献¹⁵²⁾による)

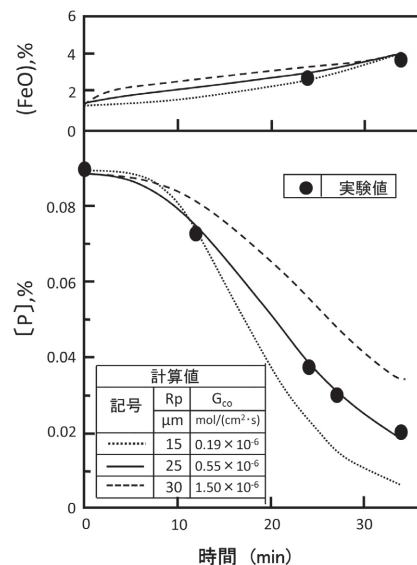


図155 実機操業への合わせこみ例(文献¹⁵²⁾による、Rpはフラックス粒径、Gcoは脱炭速度定数である。)

参考文献

- 142) 住田則夫, 藤井徹也, 小口征男, 森下仁, 吉村啓助, 数土文夫: 川崎製鉄技報, 15 (1983), 152.
- 143) 加藤嘉英, 中戸参, 藤井徹也, 大宮茂, 末次精一, 水藤政人, 西川廣: 材料とプロセス, 3 (1990), 160.
- 144) 東和彦, 小野山修平, 梅沢一誠, 渡邊久, 大貫一雄, 水上義正: 材料とプロセス, 3 (1990), 168.
- 145) S.Kitamura, H.Aoki, K.Miyamoto, H.Furuta, K.Yamashita and K.Yonezawa: ISIJ Int., 40 (2000), 455.
- 146) 北村信也, 矢野正孝, 原島和海, 堤直人: 鉄と鋼, 80 (1994), 213.
- 147) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 74 (1988), 449.
- 148) 拜田治, 竹内秀次, 野崎努, 江見俊彦, 数土文夫: 鉄と鋼, 68 (1982), 1744.
- 149) 梅沢一誠, 田中武司, 佐藤満, 松永久: 鉄と鋼, 72 (1986), 39.
- 150) T.Kitamura, K.Shibata, I.Sawada and S.Kitamura: Proceedings of the 6th International Iron and Steel Congress, ISIJ, Tokyo, 1 (1990), 50.
- 151) 萬谷志郎, 日野光兀: 鉄と鋼, 74 (1988), 1701.
- 152) S.Kitamura, T.Kitamura, E.Aida, R.Sakomura, T.Kaneko and T.Nuibe: ISIJ Int., 31 (1991), 1329.
- 153) K.Tanizawa, K.Nakamura, S.Shima, M.Kurosaki and E.Aida: Proceedings of the 6th International Iron and Steel Congress, ISIJ, Tokyo, 3 (1990), 28.

(2010年9月7日受付)

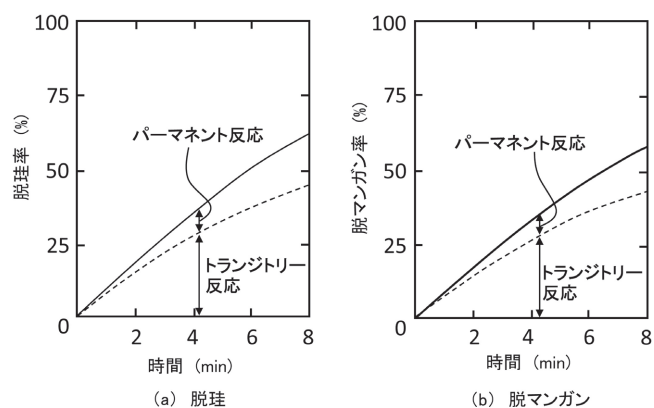


図 156 溶銑鍋でおこなった溶銑脱珪処理でのトランジトリー反応の寄与 (文献¹⁵⁰⁾による)

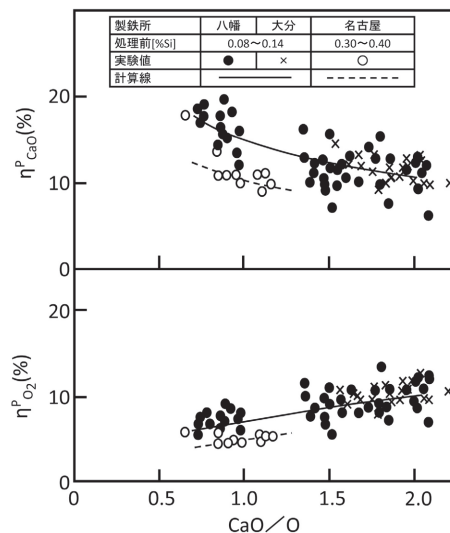


図 157 脱磷挙動の実機操業結果と計算結果の対応 (文献¹⁵²⁾による)