

5. 結 言

純酸素上吹転炉における脱炭反応を酸素ガス-メタル間の反応としてとりあつかい、吹錬期間を脱炭速度に関する3つの領域に分けることにより、そのおのおのの領域における反応機構を説明した。さらに炉内の他の酸化反応をこの脱炭反応機構をもとにして考察し、実際の転炉の操業データをよく解析できることを示した。

文 献

- 1) 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248
- 2) 勝藤, 丹羽: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 973
- 3) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
- 4) 藤井, 北川: 住友金属, 15 (1963), p. 1
- 5) 荒木, 吉田, 丸川: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 735
- 6) NEUHAUS et al.: Stahl u. Eisen, 82(1962), p.1279

(討-9) 純酸素上吹き転炉製鋼法の酸化反応の機構について

日本鋼管, 技術研究所 ○川上 公成
On the Mechanism of the Blowing Reaction
in Basic Oxygen Process.

Kiminari KAWAKAMI.

1. 緒 言

LD 法の酸化反応を考えるとときには、つぎの3つの基礎的現象について研究することが必要である。

- (a) 気体酸素の超音速流れの研究
- (b) 気相-液相, 液相-液相の物質移動およびこれに関連して, 液相の流動の研究
- (c) 鋼浴およびスラグの冶金反応の研究

ここでは狭義の鋼浴の酸化と脱炭反応を主体にして調べた結果を報告する。

2. 鋼浴酸化におよぼす超音速ジェットの影響

一般に LD 吹錬作業は、酸素の吹錬圧力 $6 \sim 12 \text{ kg/cm}^2$ 。

Table 1-a). Factors and levels(Single hole nozzles).

Factor	Level			
	1	2	3	4
A. Dia. of throat	18.0	25.8	30.0	—
B. O ₂ mass flow rate (N m ³ /min-t)	2.1	2.8	—	—
C. Jet speed ($P_{\max} = \text{kg/cm}^2$)	0.05	0.30	0.70	1.20
D. [C%] at end point	0.05 ~0.10	0.30 ~0.60	—	—

32 heats were blown.

Table 1-b) Operating conditions.

Nozzle	Disign of nozzle		
	Diffuser (Laval type)	Lance height	O ₂ back pressure (kg/cm ² ·G)
18.0	$M_j = 2.05$	550~2,250	7.0~10.0
25.8	$M_j = 1.96$	400~2,000	5.0~7.0
30.0	$M_j = 1.80$	350~1,600	4.0~5.0

Basicity (= CaO/SiO₂) = 4.3(aim); Pig ratio = 90%.

Lance height and O₂ pressure; Constant level during blowing.

Gを採用しており、気体酸素の初速は $350 \sim 530 \text{ m/sec}$, Mach 数で $1.5 \sim 2.3$ 程度である。実際に鋼浴にぶつかって反応している圧力, $P_{\max}$ (中心軸上) は 0.05 (ごくソフト・ブロー) $\sim 1.2 \text{ kg/cm}^2$ (ごくハード・ブロー) 程度を採用している。ノズルには一般にラバル型を用いているが、最近炉容の大型化にともない、単孔ノズルを改めて多孔ノズルが多用されてきている。両ノズルから噴出する超音速ジェットのシュリーレン写真を Photo. 1

に示す。平行光線を用いて超音速気流の密度変化を捕えたもので、3次元フリー・ジェットを示す。単孔および多孔ノズルを用いて、12 t/ch 試験転炉で 64 チャージの吹錬テストをおこなつて、超音速ジェットが酸化反応におよぼす影響を調査した。おもな実験条件を Table 1 および 2 に示す。単孔ノズルにおいて大巾にジェット・スピード ($P_{\max}$) を変化させたときには、平均脱炭速度は酸素供給量のほか、 $P_{\max}$ (範囲 $0.05 \sim 1.2 \text{ kg/cm}^2$) および $u_{\max}/U_0$ ($0.5 \sim 1.0$) と密接な関係があることが求められた。また Fig. 1-a) によれば、終点[C%]については $P_{\max}$ を高め $u_{\max}/U_0$ を高めることによつていわゆる過剰酸素が低下することが示された。これは実操業ではランスを低く下

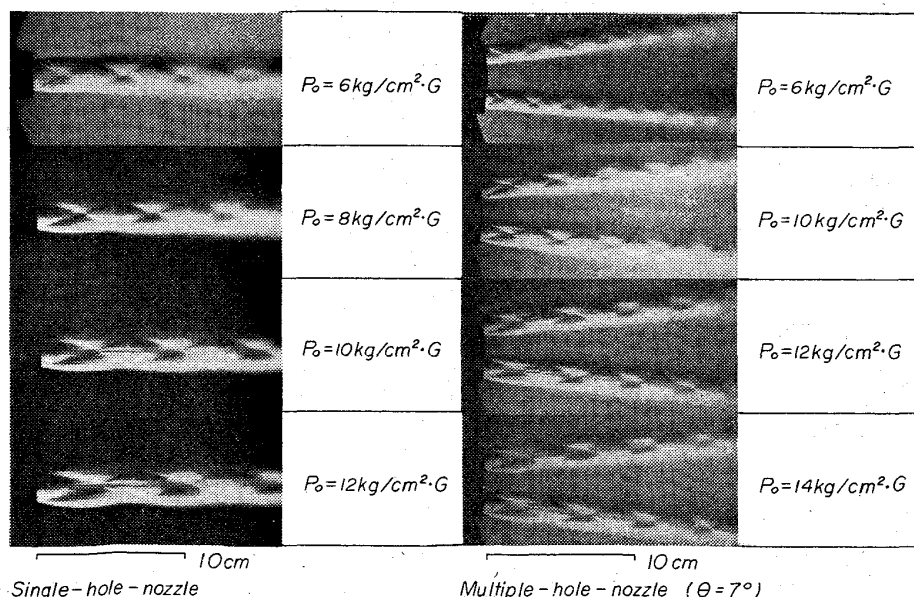


Photo. 1. Typical schlieren photographs of single-hole and multiple-hole nozzles at different back pressure.

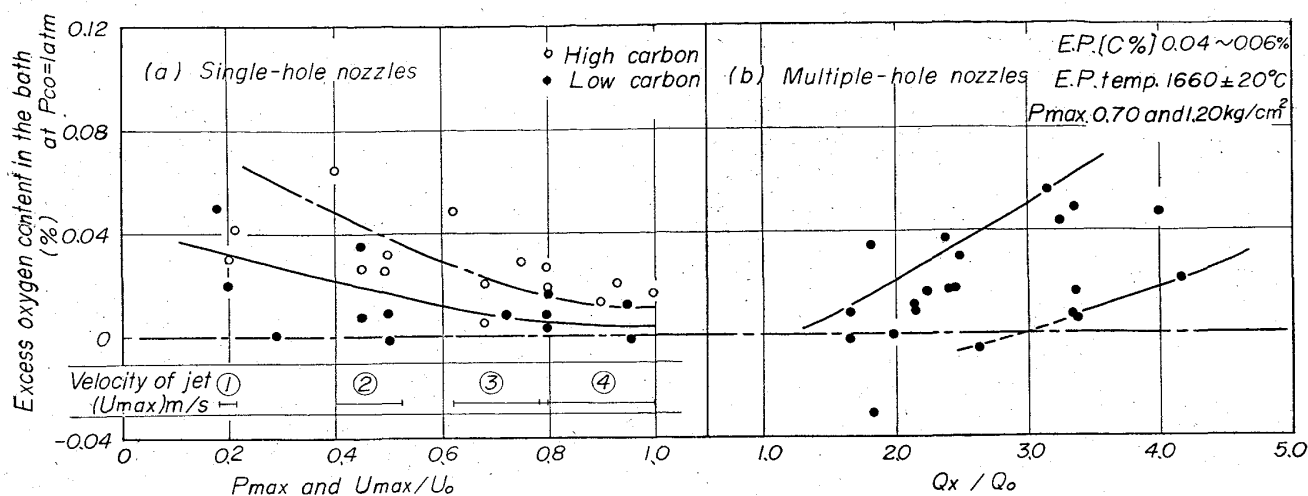


Fig. 1. Influence of $P_{\max}$ and $U_{\max}/U_0$ (or Q_x/Q_0) on the excess oxygen content at blow end.

Table 2-a) Factors and levels (Single hole nozzles and multiple hole nozzles).

Factor	Level	
	1	2
A. Nozzle	Multiple	Single
B. Oxygen mass flow rate (N m ³ /min-t)	2.80	3.50
C. Jet speed (kg/cm ²)	0.70	1.20

32 heats were blown.

げ、ノズル径を大にする操作につながる。

引続き多孔ノズルについてごく低炭素領域における酸化状況の限界を調べた。今回テストにおいてはノズルの水冷機構を強化してランス高さ 280 mm 程度でも連続使用が可能として、 $P_{\max}$ は単孔ノズルなみのハード・ブロー (0.7~1.2 kg/cm²) を採用した。Fig. 1-b) によれば多孔ノズルについても Q_x/Q_0 を小さくする ($u_{\max}/U_0$ を高める) ことにより過剰酸素が減少することが判る。

低炭素領域での脱炭反応は、

$$\begin{aligned} d[C\%]/dt &= (3/4) \cdot K \cdot (F/V) \cdot (C_0^E - C_0') \\ &= (3/4) \cdot K \cdot (Fg/V) \cdot (C_0' - C_0^E) \dots\dots (1) \end{aligned}$$

で表わされる。 C_0^E はホット・スポットで $a_{FeO}=1$ と平

衡する $[O\%]$ と考えることができる。ホット・スポット温度は 2,400°C 前後と推定され、 C_0^E は 1% にも達し、 $C_0^E - C_0'$ は大きな値となる。ある所定の脱炭速度において、 $C_0^E - C_0'$ の値を上回って $K \cdot Fg/V$ あるいは Fg/F の値がさらに大きくなるか否かが $C_0' - C_0^E = \Delta[O\%]$ を決める。

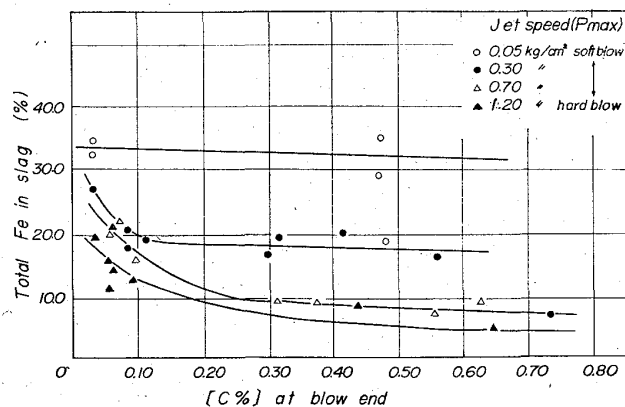


Fig. 2. Effects of end point $[C\%]$ and jet speed on total Fe in slag. Jet speeds are controlled by varying oxygen back pressure and lance height at constant oxygen flow rate according to the equations. $V=1.05 \times S^* \times P_0$, $U_{\max}/U_0 = (D_0/X) \cdot (1/2C)$ and $P_{\max} = (\gamma/2g) \cdot (U_{\max})^2$.

Table 2-b) Operating conditions.

Nozzle	Design of nozzle				Blowing condition	
	Diameter of throat	Ratio of throat cross-sectional area	Angle of jet axis	Shape of diffuser	Lance height (mm)	Oxygen pressure (kg/cm ² ·G)
Multiple hole	14 mm $\phi \times 3$	0.833	8°0' 14°0' 20°0'	$M_j=2.05$	280~570	7.0~10.0
Single hole	25.8 mm $\phi \times 1$	1.000	—	1.96	470~1,000	5.5~7.5

Basicity (=CaO/SiO₂)=4.3 (aim); Pig ratio=90%.

Lance height and O₂ pressure; Constant level during blowing.

スラグ ($\Sigma \cdot \text{Fe}\%$) におよぼす $P_{\max}$ (その他の条件は一定として) の影響を Fig. 2 に示す (単孔ノズル)。

3. 超音速ジェットで推進される鋼浴の酸化反応

吹練中の鋼浴酸化の経過について調査した。Table 3 の吹練条件で 15 チャージにつき同一吹練パターンを実施して、サンプリング・ランス (講演論文投稿中) にて吹練中の鋼浴成分、スラグおよび温度の経過を求めた。

3.1 スラグの生成経過

Fig. 3 にスラグの生成経過を示す。鋼浴 $[\text{Si}\%]$ は約 6 min 間で酸化完了し、初装入のスケールも同様に溶解分解する。 ($\Sigma \cdot \text{Fe}\%$) は吹練中期 6~12% はほぼ一定を保

Table 3. Blowing test with sampling method during blowing.

Charge	Nozzle and lance		
	Diffuser (Single-hole-nozzle)	Lance height	Oxygen flow rate
15 chs	(Laval type) $M_j=1.96$	700 mm	30 Nm ³ /min

Pig ratio : 90%, Basicity ($=\text{CaO}/\text{SiO}_2$) = 4.3 (aim)

End point $[\text{C}\%]$: 0.03~0.05%

End point temp. : 1660±20°C

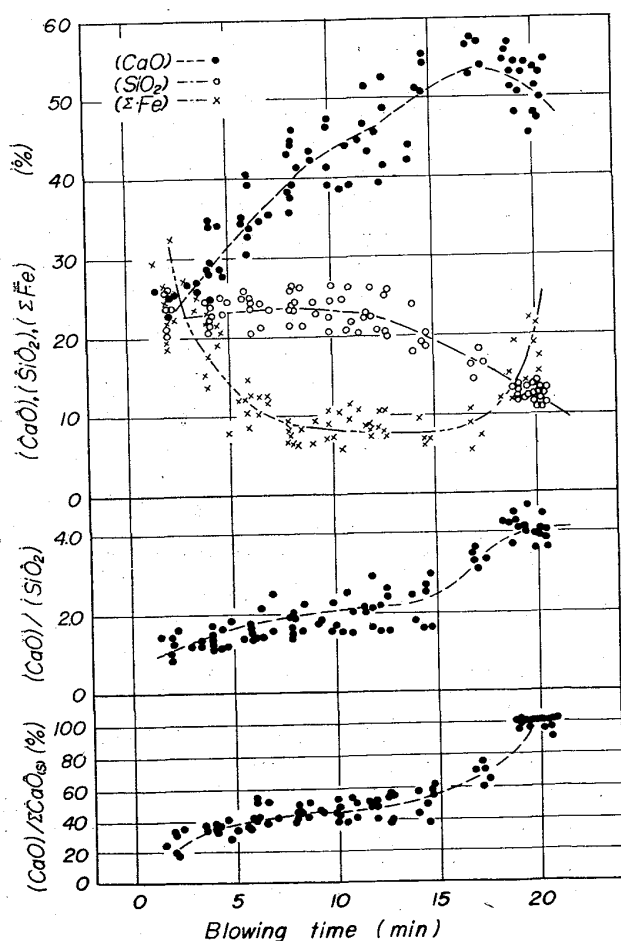


Fig. 3. Changes in components, basicity, and melting speed of lime in slag during blowing.

つが、鋼浴 $[\text{C}\%]$ が 0.5% 以下になると急激に上昇し、終点では 20~30% に達する。石灰源としては粒度 20~60 mm の焼石灰を初装入しているが、この溶解速度が意外に遅いことが示された。中期で ($\Sigma \cdot \text{Fe}\%$) が高くないときには、この組成では liquid のほかに未溶解の焼石灰と Ca_2SiO_4 の固相の共存が予想される。

3.2 鋼浴温度の経過

鋼浴温度の経過について次式が得られた (Fig. 4-b)

$$\theta = 0.0903 \times t^3 - 3.245 \times t^2 + 50.593 \times t + 1,127$$

..... (2)

初期 6 min 間は炭素のほか、珪素、りん、マンガン等の燃焼のため温度上昇が大で (単純相関で 42.2°C/min), 中期はおもに炭素の燃焼によるが (17.4), 末期は鉄の燃焼によりふたたび上昇する (25.6)。

簡単な鋼浴内の熱移動の計算式を示す。溶鋼の熱移動に関して、物理的無次元項として R_e 数と P_r 数が問題となる。液体金属の P_r 数は低い値であり、この場合には一般には境界層全域にはほぼ一様な温度変化が現われ、乱れの多い乱流域でも熱伝導の影響を無視できない。しかし鋼浴の R_e 数が大となれば温度境界層厚さは少となる。燃焼反応発生点における境界層厚さを以下に試算した。

$$M \cdot C_p \cdot d\theta/dt = (\theta_0 - \theta) \delta \cdot k \cdot S \quad \text{..... (3)}$$

$$\theta = 2,400 - 1,273 \{ 1 - (k \cdot S / M \cdot C_p \cdot \delta) \cdot t$$

$$+ (k \cdot S / M \cdot C_p \cdot \delta)^2 \cdot t^2 / 2!$$

$$- (k \cdot S / M \cdot C_p \cdot \delta)^3 \cdot t^3 / 3! + \dots \} \quad \text{..... (4)}$$

$S = 1.0 \text{ m}^2$ について (2), (4) 式の係数を比較して, δ_1 次項 = $3.29 \times 10^{-2} \text{ m}$, δ_2 次項 = $1.77 \times 10^{-3} \text{ m}$, δ_3 次項 = $1.68 \times 10^{-3} \text{ m}$ を得た。

3.3 脱炭反応の経過

鋼浴炭素の経過を Fig. 4 に示す。一般に脱炭反応は温度依存性がある。LD 法においては鋼浴は 4.5~0.05 $[\text{C}\%]$ へと脱炭され、同時に温度は 1,200°C → 1,650°C に上昇する。Fig. 4 の曲線 (d) に両変化をあわせて示す。合成計算により曲線 (d)・(炭素-温度-時間) の式を求め、時間に対する偏微分をおこなって脱炭速度の温度依存性を調べようとした。しかし 3~1 $[\text{C}\%]$ の範囲についても炭素分析値のばらつきのせいあまりはつきりしたことは求められていない。

これまで多くの研究者によつて、LD 法の脱炭反応はつぎの 3 期に分類されている。

- (a) 初期: 脱珪等をともなう時期
- (b) 中期: 酸素供給量が支配的な時期
- (c) 後期: 低炭素領域で、脱炭速度は炭素量自身に支配される。 $[\text{O}\%]$, ($\Sigma \cdot \text{Fe}\%$) が上昇。

今回テストでは $[\text{C}\%]$ - 時間曲線の二元系に関して, (b) については $d[\text{C}\%]/dt = 0.238\%/min$ と一定値が得られ (脱炭効率 95%), (c) に関して $-d[\text{C}\%]/dt = 0.48 [\text{C}\%]$ を得た。両曲線の延長上交点より遷移点炭素量 $[\text{C}]_{tr} = 0.5\%$ を得た。拡散膜理論によれば,

$$\dot{n}_{\text{CO}} = a \cdot \dot{n}_{\text{O}_2} = F_g \cdot K \cdot (C'_c - C_c^{hs})$$

$$= F_{hs} \cdot f \cdot K \cdot (C'_c - C_c^{hs}) \quad \text{..... (5)}$$

C'_c : 鋼浴 $[\text{C}\%]$, $\dot{n}_{\text{CO}}$: CO 発生速度, $\dot{n}_{\text{O}_2}$: 酸素供給速度, C_c^{hs} : ホット・スポットの $[\text{C}\%]$, f , a : 常数: $C'_c = [\text{C}]_{tr}$ では酸化膜生成により, $C_c^{hs} = 0$ より,

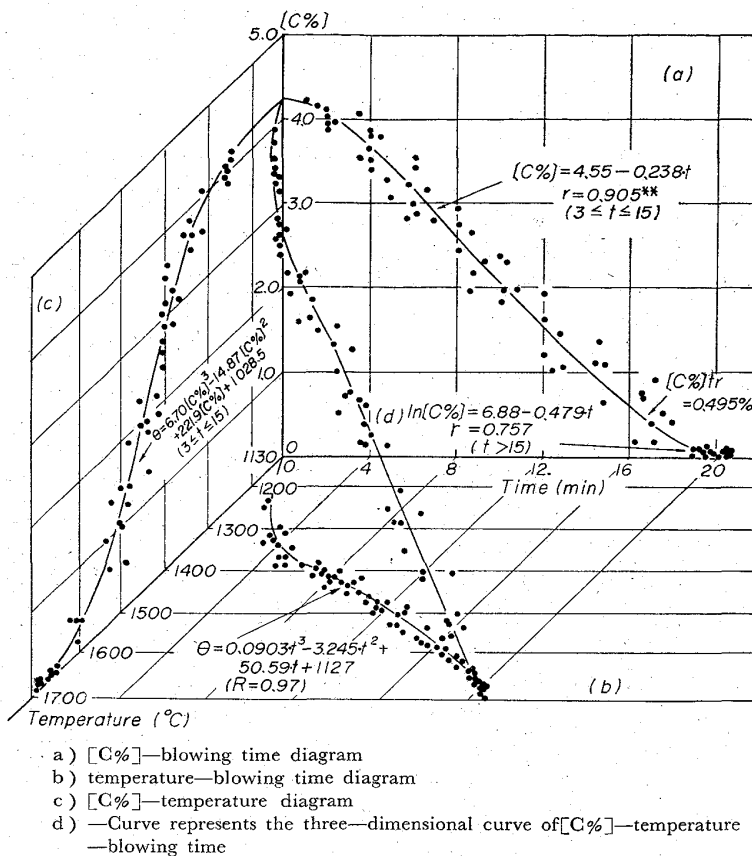


Fig. 4. Change in [C%] and temperature in the bath during blowing.

$$[C]_{tr.} = a \cdot n_{O_2} / F_g \cdot K = a \cdot n_{O_2} / F_{hs} \cdot f \cdot K \dots (6)$$

から $[C]_{tr.}$ は酸素供給量と供給方法によつて定まることになる。一定酸素供給量では、ランス高さの昇降により F_{hs} が増減し、 f が一定ならば $[C]_{tr.}$ の増減につながる。

(6) 式で F_g の絶対値の測定は困難で、実験的にしか求められない。この問題の基本的解決の方向として、最近の化学工学の反応速度論を用いることができる。

発達した乱流状態では、運動量と物質の移動速度は分子拡散と乱流拡散による両速度の和として、

$$\tau_{gc} = (\nu + \epsilon) \rho (du/dy) \dots (7)$$

$$N = -(D + \epsilon) \cdot (dc/dy) \dots (8)$$

で示される。 ϵ : 乱流拡散係数、 τ : セン断応力、 ν : 動粘度、 y : 距離、 c : 濃度、 N : 物質移動速度、 u : 流速。LD 法の高炭素領域について脱炭反応は瞬間反応をともしなう物質移動と考えて、von Kármán のモデル IV にしたがつて上式を解けば、反応面の位置 y_{R^+} は、

$$y_{R^+} = 5[\sigma_c + \ln(1 + 5\sigma_c)] / \sigma_c \cdot (1 + \sigma_0 / \sigma_c) \cdot (a/b) \cdot (C_{Co} / C_{O_i}) \dots (9)$$

$$= y \cdot u^* / \nu = (y/\nu) \cdot (\tau_w \cdot gc / \rho)^{1/2}$$

$$= y \nu / a \cdot u_s^m / R_e^n / \nu$$

で求められる。 y_{R^+} の算出には溶鋼に関して動粘度、 S_c 数 (σ)、拡散係数等ことに鋼浴流動の流速 (u_s)、 R_e 数を求めなければならない。ノズルの単孔、多孔の差が u_s^m / R_e^n に示されれば、CO ボイルの反応面位置の差が求まり両者の差が解明されよう。

4. 結 言

LD 法の酸化反応について、超音速ジェットが鋼浴酸化におよぼす影響を調べ、超音速ジェットによつて推進される鋼浴酸化の経過を、吹練中計測を実施して調べた。

終点 $[O\%]$ については、単孔ノズルでは U_{max}/U_0 , P_{max} を高めることにより過剰酸素が減少し、多孔ノズルでも同様に P_{max} を高め、 Q_x/Q_0 を減ずることにより過剰酸素が減少することが示された。

見かけの脱炭反応速度は $[C]_{tr.} = 0.5\%$ 以上では平均 $0.238\%/min$ 、以下では $0.48 [C\%]/min$ であった。脱炭反応の温度依存性、反応面の算出等については今後の研究項目であろう。

ホット・スポットの特性を温度、FeO 膜および形状について考察した。

文 献

本文中式の説明は下記出典を参考にされたい。

- 1) 川上, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 706
- 2) 化学工学便覧: たとえば p. 159
- 3) W. H. GIEDT: Principles of Engineering Heat Transfer, (1957) van Nostrand Co., New York.

(討-10) 純酸素上吹き転炉における脱炭反応と鋼浴の酸化について

川崎製鉄, 千葉製鉄所 岡崎 有登
 “ 千葉研究部

○松野 淳一・岡野 忍
 Decarburization Reaction and Oxydation of Bath in LD-Steelmaking.

Arito OKAZAKI, Jun-ichi MATSUNO and Shinobu OKANO.

1. 結 言

著者らはさきに LD 転炉吹練中の諸成分の挙動について報告したが、その後さらに脱炭反応の問題を中心として検討を加えた結果について報告する。使用したデータは一部を除き前回の報告におけるものと同一である。

2. 吹練中の脱炭反応の推移

2.1 吹練中期までの脱炭速度の変動

Fig. 1 は吹練中の脱炭速度、酸素効率、供給酸素 (固体酸素を含む) に対する鉄酸化酸素の割合、鋼浴中 O の挙動をあわせて示したものである。この図でまず注目されることは、中期までの脱炭速度が著しく変動していることである。この場合、見かけの脱炭速度で示してあるため変動が極端に現われ、冷材の溶解を考慮した実際の脱炭量ではもつと緩和された形であるとは考えられるが、このような見かけ上の脱炭速度の変動が冷材の溶出による希釈効果のみによるとは考えられない。何故ならば、酸素効率 (冷材の溶解が一樣に進行すると仮定して