

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。

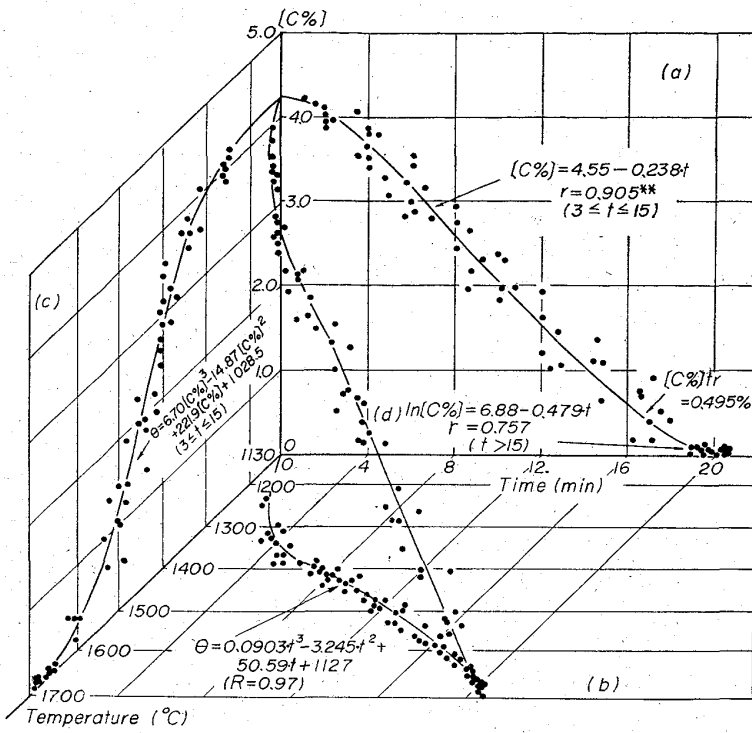
見かけの脱炭反応速度は $[C]_{tr.} = 0.5\%$ 以上では平均 $0.238\%/min$ 、以下では $0.48 [C\%]/min$ であつた。脱炭反応の温度依存性、反応面の算出等については今後の研究項目であろう。

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.



a) [C%]-blowing time diagram
 b) temperature-blowing time diagram
 c) [C%]-temperature diagram
 d) —Curve represents the three-dimensional curve of [C%]-temperature—blowing time

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よう。

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: せん断応力, 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。

(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稀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

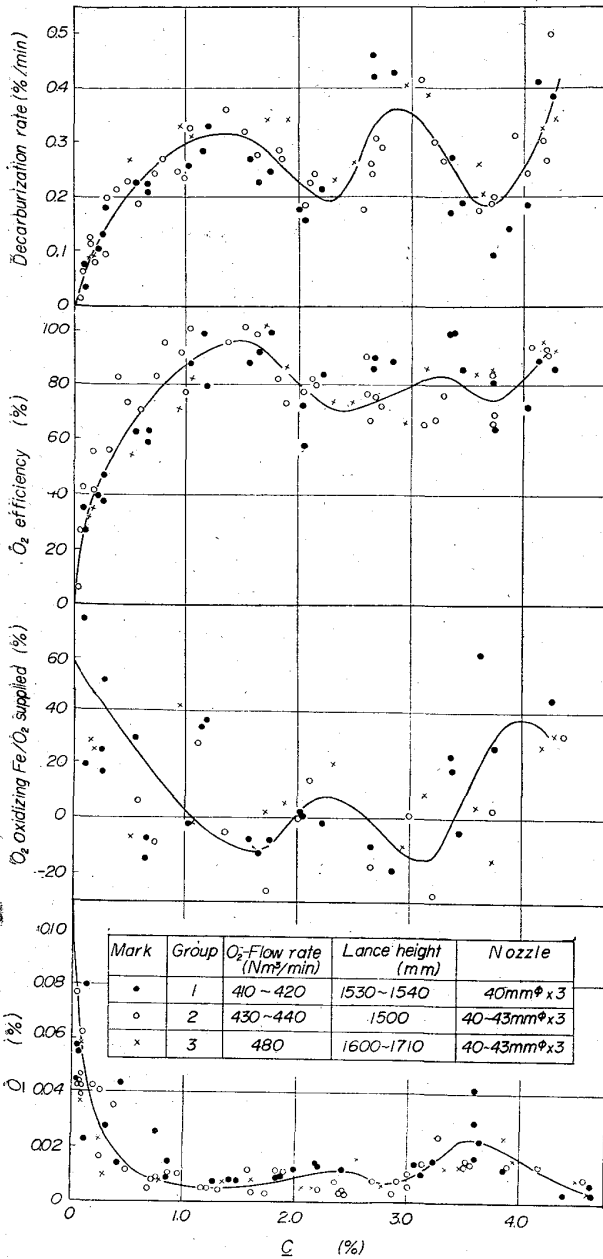


Fig. 1. Behaviors of factors of oxidation reaction.

計算した), 鉄酸化率, 鋼浴中 \underline{O} の何れもがこの脱炭速度の変動と対応して変動しているからである。すなわち脱炭速度の大きい時は酸素効率が大きく, 鋼浴の酸化が少ない。また逆に脱炭速度が低下している時期においては酸素効率が低く鋼浴の酸化が大きい。したがって実際の脱炭量についてもこのような変動があると考えざるを得ない。

変動の様子を少しくわしく見てみると, まずごく初期に脱炭速度が大きいがこの時期は \underline{Si} , \underline{Mn} 等の酸化反応が同時に進行しており, 実際の脱炭量としては割合小さい。冷材の溶解状況¹⁰⁾から考えて, 冷材溶解の稀釈効果と溶鉄量が少ないことによつて見かけ上大きい脱炭速度を示したものであろう。その後 $\underline{C}=3.6\sim 3.7\%$ 程度の時期までは脱炭速度が低下し, 鋼浴中 \underline{O} が高くなる。次いで $\underline{C}=3\%$ 前後で脱炭反応が激しくなり, スラグ中の酸

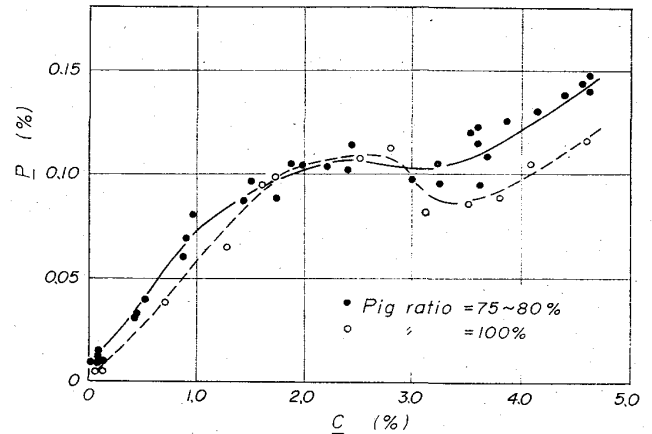


Fig. 2. Relation between \underline{C} and \underline{P} .

化鉄の還元が行なわれるほどであるが以後また反応は弱まり $\underline{C}=2.3\%$ 前後で極小値をとる。

高炭素域における脱炭反応がこのように時期によつて変動しスムーズに進行しない理由については明確な説明がつけがたいが, 一応の考察を加えてみよう。最初の脱炭速度の低下は冷材の溶解によつて鋼浴温度が低下したため脱炭反応が弱くなったことを示すと考えられる。しかしこの時期における鉄酸化の発熱によつて鋼浴温度は次第に上昇したため脱炭が激しくなる。同時に冷材の溶解も再び進行しみかけの脱炭速度を大きくするのであろう。Fig. 2 に全溶銑操業の場合と普通操業の場合の \underline{P} の挙動を示すが, 全溶銑操業の場合は明らかに復磷が起つているにもかかわらず, 冷材を装入した場合は単に脱磷が停滞した形であり, この時期に冷材の溶解が進行していると考えて良い。さらにまた脱炭速度が低下し, 鉄の酸化が起こるが, それは冷材溶解による温度降下が原因であろう。すなわち冷材の溶解による吸熱と, 鉄酸化による発熱が交互に起こるため鋼浴温度が変動し, それに伴つて脱炭反応速度が変動するのではないだろうか。なお各ヒートともこれまでの時期では焼石灰以外には前装入以外にミルスケール, 鉄鉱石等の冷却材の投入を行なっていない。このような高炭素域における脱炭速度の問題を解明するためにはさらに冷材の溶解速度, 吹錬中の温度等に関する知識が必要である。

2.2 吹錬中期以後の脱炭速度

脱炭速度は $\underline{C}=2.3\%$ 程度で極小となり以後また増大するが, これは当然温度の上昇によるものと考えられる。そして酸素効率 100% 程度の時期がある程度続いたあとで急激に脱炭速度が低下するが, これが \underline{C} 濃度の低下による反応所要 \underline{C} の減少によることは明らかである。

極大点付近における酸素効率がほとんど 100% であることはこの時期においては反応界面への \underline{C} , および \underline{O}^* の供給が十分におこなわれていることを意味するから, 脱炭速度は \underline{O}_2 流量に比例するはずである。実際 Fig. 3 (a) に示したように \underline{O}_2 流量と極大点における脱炭速度 $(-dc/dt)_1$ とは直線関係にある。図中に溶鋼量を 170 t とした場合の酸素効率 100% に相当する脱炭速度を示してあるが, 実際の脱炭速度はこれより大きい。全装入量は 175~180 t であるからこのようにみかけの脱炭速度が計算より大きいということはこの時期までに冷材はま

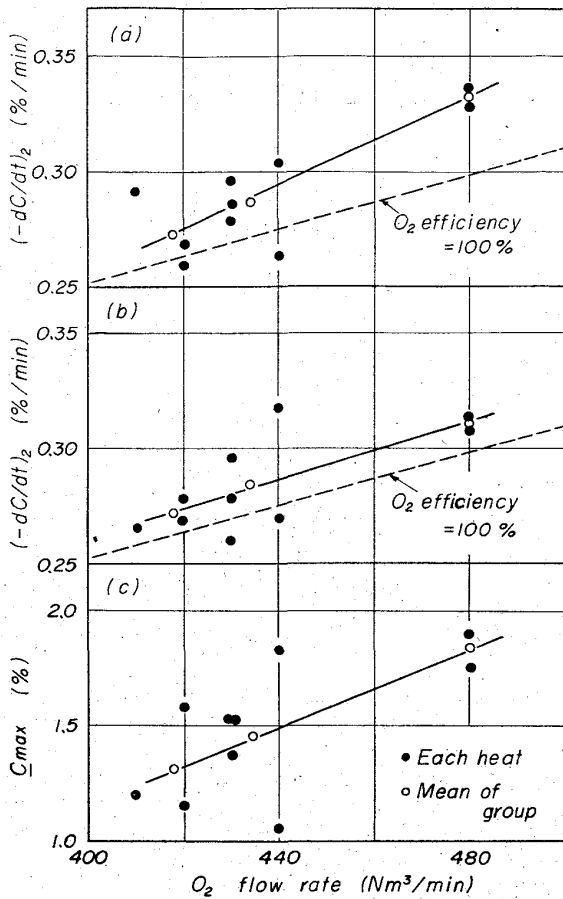


Fig. 3. Relations between O₂ flow rate and (-dc/dt)₁, (-dc/dt)₂ and C_{max}.

だ全量は溶解しておらないことを示す。また直線の勾配が計算より大きいのは Fig. 3(c) に示した O₂ 流量と極大点の C 値 C_{max} との関係から明らかごとく、O₂ 流量の多い程脱炭速度最大の時期が早いだけ冷材の残存量が多く溶鋼量が少ないことを示している。一方この極大点までの平均脱炭速度 (-dc/dt)₂ も O₂ 流量と比例関係にあることが Fig. 3(b) から見られるが、その直線の勾配は酸素効率 100% の勾配とほぼ等しい。これは (-dc/dt)₁ のような時期の影響が消えているためであろう。

極大点以後は急速に脱炭速度が低下するがこれはこれまでの実験室的な研究の結果^{2)~3)}とは異なっている。すなわちこれらの報告では脱炭速度 C = 0.1~0.2% が程度までは脱炭速度が一定であるとされているが、LD 転炉のごとく大量の O₂ ガスを高速で吹きつける場合の反応は小型つば内における酸化性雰囲気による酸化反応とはまったくそのメカニズムを異にしているのである。LD 転炉の場合は酸素ジェットによる鋼浴の攪拌、反応界面の増加等の効果を考慮に入れなければならない。

3. 脱炭反応および鉄酸化の機構

以上述べたごとく転炉における脱炭反応は時期によってその様相が異なる。最後の脱炭速度極大点 (実質的に脱炭速度はここで最大となっている) C_{max} までは温度

の変動が反応速度変動の原因になると考えられ、脱炭速度の低下が鉄の酸化を伴っていることから考えて反応界面への O* の供給速度⁹⁾ではなく、C + O* → CO の反応速度自体が律速となつていていると考えられる。そして C_{max} 以後は反応界面への C の移動が律速となつて C の低下と共に脱炭速度が低下して行くのであろう。

ところで以上の考察は脱炭反応が主に O₂ ジェットの衝突する火点付近で行なわれると考えると進めたものである。実際初期の O のピークで脱炭速度が極小となつていていること、およびかなりの高炭素域から脱炭速度が低下しはじめていることから、比較的高炭素域においてはどのように考えて誤りないであろう。しかし C が下つた場合、O₂ ガスの供給量が大いことを考えれば、C + O* → CO の反応に対して O* → O の反応も無視できない。その場合鋼浴内部での C + O → CO なる脱炭反応も当然考慮しなければならないはずである。そこでこの低炭域における C + O → CO なる反応の割合を推定してみよう。

火点付近での直接酸化によつて進行する脱炭の速度を (-dc/dt)_d、鋼浴内の C-O 反応によるそれを (-dc/dt)_b とすると全脱炭速度 -dc/dt は、

$$-\frac{dc}{dt} = \left(-\frac{dc}{dt}\right)_d + \left(-\frac{dc}{dt}\right)_b \dots\dots\dots (1)$$

また火点付近からの O の吸収速度を (do/dt)_d とすれば、実際の O の増加速度 do/dt は、

$$\frac{do}{dt} = \left(\frac{do}{dt}\right)_d - 4 \left(\frac{dc}{dt}\right)_b \dots\dots\dots (2)$$

である。一方拡散膜理論によれば火点付近における反応界面積を A、C の拡散係数を D、拡散膜厚みを δ、全溶鋼体積を V、bulk の鋼浴内の C を C、界面における C を C_s とすれば、

$$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_d = \frac{AD}{V\delta} (C - C_s) \dots\dots\dots (3)$$

である。また反応速度から考えると界面における O* の濃度を O_g、および C + O* → CO、O* → C の反応速度定数をそれぞれ k_c、k_o とすれば、

$$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_d = \frac{Ak_c C_s O_g}{V} \dots\dots\dots (4)$$

$$\left(\frac{do}{dt}\right)_d = \frac{Ak_o O_g}{V} \dots\dots\dots (5)$$

(1)~(5) 式から、

$$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_d = \frac{1}{2} \left[-\frac{do}{dt} + \frac{3}{4} \frac{do}{dt} + \frac{AD}{V\delta} \left(C + \frac{3}{4} \frac{k_o}{k_c} \right) - \sqrt{\left\{ -\frac{dc}{dt} + \frac{3}{4} \frac{do}{dt} + \frac{AD}{V\delta} \left(C + \frac{3}{4} \frac{k_o}{k_c} \right) \right\}^2 - \frac{4AD}{V\delta} \left(-\frac{dc}{dt} + \frac{3k_o}{4k_c} \right)} \right] \dots\dots\dots (6)$$

すなわち AD/Vδ および k_o/k_c の値が知れば直接酸化による脱炭反応量を知ることができる。ところで (3)~(5) 式から、

$$\frac{1}{C} \left(-\frac{dc}{dt}\right)_d = \frac{AD}{V\delta} \times \left\{ 1 + \frac{k_o}{k_c} \left(-\frac{dc}{dt}\right)_d / \left(\frac{do}{dt}\right)_d \right\} \dots\dots\dots (7)$$

であるが、十分 C が高いときは (-dc/dt)_d ≈ -dc/dt、(do/dt)_d ≈ do/dt として 1/C · -dc/dt と -dc/do の間の

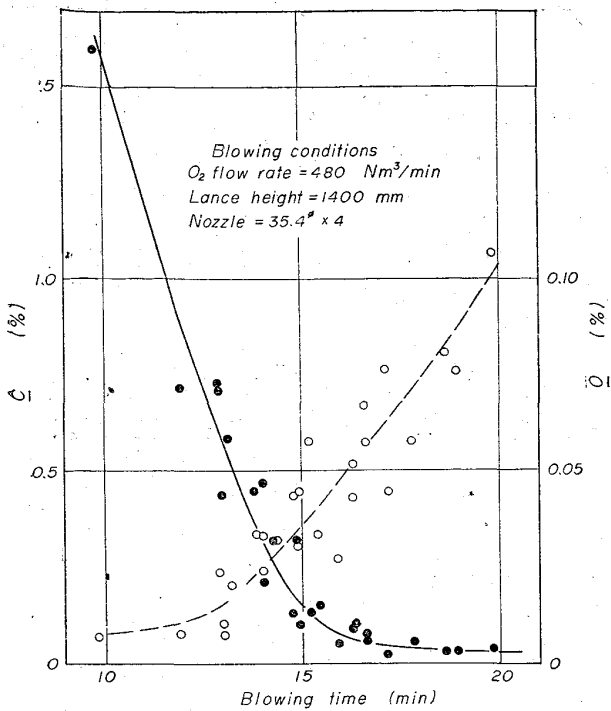


Fig. 4. Behaviors of \underline{C} and \underline{O} in last stage of blowing.

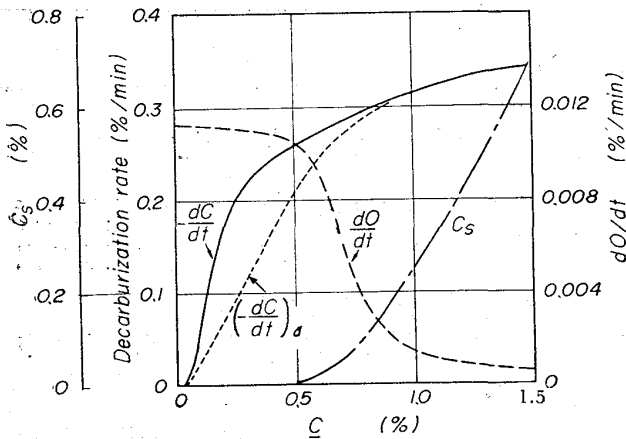


Fig. 5. Relations between \underline{C} and $-dc/dt$, do/dc , $(-dc/dt)_d$ and C_s .

直線関係から $AD/V\delta$ および k_o/k_c の値が推定できる。Fig. 4 に示す吹錬末期の試料採取間隔を短かくとつた調査のデータを用いた結果では、

$$AD/V\delta = 0.42 \quad (1/\text{min})$$

$$k_o/k_c = 0.0011 \quad (1/\text{wt}\%)$$

の程度と推定され、この値を用いて $(-dc/dt)_d$, C_s を計算した結果を Fig. 5 に示す。すなわち鋼浴内部での脱炭反応は $\underline{C} = 0.7\%$ 前後から進行しはじめ、 $\underline{C} = 0.3 \sim$

0.2% 時期で最も盛んになる。その割合は直接酸化による脱炭と同程度あるいはそれ以上にまでなる。また C_s は \underline{C}_{\max} 以後急激に低下し $\underline{C} = 0.5\%$ 程度でほとんど \underline{O} 飽和となる。したがつてこの時期以後、反応界面はほとんど \underline{O} 飽和となつて鋼浴の酸化が急速に進行し、鋼浴内 \underline{O} , スラグ中 (FeO) が増加する訳である。

このように吹錬末期の低炭域においては、火点付近への \underline{C} の供給が反応速度におよばないため鋼浴の酸化が進むことになるが同一 \underline{C} に対する C_s を高くする。すなわち火点付近の反応域への \underline{C} の供給がスムーズに行なわれるような鋼浴の運動を起させるように吹錬の条件を定めることによつて鋼浴の酸化を少なくすることが可能となるのではないだろうか。

4. 結 言

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検討をおこなつた。その結果、

(1) 吹錬中期までの脱炭速度は一様でなく、時期による変動がある。この理由としては冷材の溶解と鉄の酸化による鋼浴温度の変動のため反応速度が変動することが考えられる。

(2) 脱炭速度最大となる時期までは脱炭速度は O_2 流量にほぼ比例する。また脱炭速度最大となる時期の \underline{C} , \underline{C}_{\max} は酸素流量が大なるほど高い。

(3) \underline{C}_{\max} までの脱炭反応は $\underline{C} + \underline{O}^* \rightarrow \text{CO}$ の段階が律速であり、 \underline{C}_{\max} 以後は反応界面への \underline{C} の移動が律速となる。

(4) 高炭素域では脱炭は O_2 ジェットによる直接酸化でおこなわれると考えて良いが、 $\underline{C} \leq 0.7\%$ の低炭域では鋼浴内部での $\underline{C} + \underline{O} \rightarrow \text{CO}$ なる脱炭反応も考慮しなければならない。

などのことが明らかとなつた。

文 献

- 1) 岡崎, 松野, 岡野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1922
- 2) 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248
" : " , 46 (1960), p. 12
- 3) 坂上: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1232
- 4) 松下, 坂上: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 68
- 5) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828
- 6) L. A. BAKER, N. A. WARNER, A. E. JENKINS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 1228
- 7) K. LI, D. A. DUKELOW, G. C. SMITH: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 71
- 8) 坂上: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 360
- 9) 鞭, 森山: 学振 19 委 7858
- 10) 宮川, 富永, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1925