

スラグができた CO 気泡の生成は炉床面で起こるものとする。

BROWER と LARSEN²⁾により提出された excess oxygen は炭素、酸素が [CO] なる状態で CO(g) になる以前のものとする。本実験においても脱炭が気液表面のみで行なわれ、CO(g) として除かれるなら、高炭素濃度から低炭素濃度に変化するから、溶鋼中の酸素はつねに低い値から、極低炭素濃度領域で増加するはずであるが、酸素値の定量結果は 0.2% 以上の溶鋼中でもその炭素濃度との平衡酸素量より高値を示している。

本実験の脱炭量が藤井³⁾、坂上⁴⁾の研究結果に比し、同一供給酸素量につき大きい値を示すのも溶融金属量に比し、粗な坩堝壁の相対比が大きいこと(4)の反応が早いことに原因する。

結 言

実験室的研究結果にもとづき溶鋼鋼滓の搅拌と、炭素酸素反応の結果 CO(g) に生長する過程が脱炭反応に最も大きく影響することを研究室的に明らかにした。

本研究に絶えずご指導ご激励いただいた当時の学振19委員長故俵国一先生に感謝し、中村宏、山本昭、松田省吾、萬谷志郎諸氏の学生時代の測定協力に対して謝意を表します。

文 献

- 1) 的場, 不破: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, S. 37
学振製鋼19委-8342 Dec. 2 (1966)
- 2) T. B. BROWER and B. M. LARSEN; Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 172 (1947), p. 137
- 3) 藤井: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1248
46 (1960), p. 12
- 4) 坂上: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1232
47 (1961), p. 360
52 (1966), p. 1738

(討-7) 純酸素上吹転炉による脱炭反応に関する一考察

東京工業大学金属工学科

工博 染野 檀・工博○後藤 和弘

Some Consideration on Reaction Mechanism of Decarbonization in LD Converters

Dr. Mayumi SOMENO and Dr. Kazuhiro GOTŌ

1. 緒 言

純酸素上吹転炉は非等温、非定常状態で進行する多くの不均一不可逆反応の組合せによつて製鋼を行なう反応装置である。結果的には銑鉄やスクラップに含有される各種成分の酸化物の解離酸素圧の差による選択酸化製錬ということになるが、その反応機構は簡単でない。

たとえば脱炭反応一つをとつてみても次のごときいろいろな解釈が報告されている。

(1) 吹きつけられた O₂ がまず溶鋼に溶解し O になり、この O が C と反応して CO ガスが生成する。反応

界面は溶鋼表面より下で、この位置は C 濃度が大きくなる程気液接触面に近づく。すなわち脱炭反応は反応を伴つたガス吸収にすぎない¹⁾。

(2) 脱炭反応の大部分は火点付近の溶鋼表面にて進行するが高炭素溶鉄のスロッピングが酸化性スラグと混り脱炭反応が進行することも考慮しなければいけない²⁾。

(3) 純酸素を溶鋼に吹きつけられれば酸化鉄の薄い膜ができ、脱炭反応はこの膜を通して進行する³⁾。

(4) 溶鋼からの脱炭は溶鋼表面にて CO₂+C*=2CO という反応で進行し表面よりある距離だけ離れた flame front にて 2CO+O₂=2CO₂ という燃焼反応がおこる。flame front の位置は O₂ の供給する速度と C によつて決まる⁴⁾。以上のほかに脱炭反応機構や律速段階についてはいろいろな考え方が報告されてきた。

しかし転炉のごとく大きな不均一反応装置では単一の脱炭反応機構で溶鋼全体の全脱炭速度を解明することは困難であると考えられる。

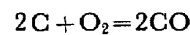
著者らは 2500°C ともいわれている火点付近における脱炭反応を考える場合、その一部分はもちろんガスマタル反応による直接脱炭ではあるが、多くの部分は火点付近で生成された Fe_xO の一時性 emulsion による間接脱炭ではないかという一考察を以下に報告する。

2. 一時性 Emulsion, Fe_xO (l) 生成理由と生成後の反応について

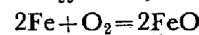
純酸素転炉の酸素ガス利用率はほぼ 100% に近いといわれている。酸素ガスは Lance ノズルよりマッハ 1 以上の速度で溶鋼表面に吹きつけられている。それにもかかわらず酸素ガス利用率が 100% に近いのは供給された酸素の大部分が火点付近の溶鋼に瞬間的に凝縮系として捕捉されなければならない。この捕捉される場合 Fe_xO の酸化物を考えた方がよいと思われる理由は以下のごとくである。

(1) O₂ ガス分子は数百メートル/sec という非常に高速度で溶鋼表面に衝突しているが、この場合 O₂ ガス分子と C 原子の number of collisions/cm²-sec と O₂ ガス分子と Fe 原子の number of collisions/cm²·sec を比較すると後者の方が多い。

(2) ゆえに火点付近における metal-gas interface では次の 2 つの反応のうち後者の反応の方が多量進行する。



$$\Delta H_{25^\circ}^\circ = 26,398 \text{ K cal/K} \cdot \text{mole (as graphite)}$$



$$\Delta H_{25^\circ}^\circ = 64,300 \text{ K cal/K} \cdot \text{mole}$$

(3) 火点というものはおもに後者の反応熱によつて温度が上昇する。

(4) 火点付近の溶鋼は激しい乱流状態であるので生成された Fe_xO (l) は一種の emulsion として火点付近の溶鋼内に分散される。

次に Fe_xO (l) emulsion は生成後どのような役割をはたし、どんな性質を有するか考えてみよう。

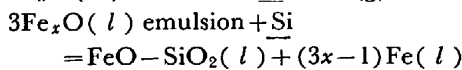
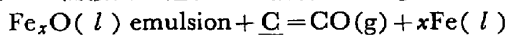
(1) 生成した Fe_xO (l) emulsion は酸素の凝縮相 carrier として大きな役割をはたす。

(2) 脱炭反応と脱シリコン反応は metal-gas 直接反応で進行する割合より、浴内で Fe_xO (l) emulsion と

Table 1. Critical radius of particle of emulsion, $Fe_xO(l)$.
(Density $Fe_xO=3.0$, degree of super saturation=100)

Surface tension Temperature ↓ °C	Ergs/ cm ²	300	500	700	900	1,100
1,627	3.79 Å	6.32 Å	8.85 Å	11.4 Å	13.9 Å	
1,727	3.60 "	6.00 "	8.41 "	10.8 "	13.2 "	
1,827	3.43 "	5.72 "	8.01 "	10.3 "	12.6 "	
1,927	3.27 "	5.46 "	7.64 "	9.83 "	12.0 "	
2,027	3.13 "	5.00 "	7.31 "	9.40 "	11.4 "	

反応して間接的に進行する割合の方が多い。



(3) CO ガス発生 of nucleation sites は $Fe_xO(l)$ -metal 界面であり Si の酸化のためには新しい異相界面が生成しないうえ、過飽和度は後者の方が大きいので Si が下らないうちは脱炭はあまり進行しないであろう。

(4) Fe_xO emulsion の平均寿命はかなり短く火点付近より遠くはなれて溶鋼内部まではこぼれることは少ないであろうが C 量が小になるにしたがつて平均寿命が長くなると考えられる。

(5) Fe_xO emulsion がある程度安定に存在しうる最小の半径は温度と溶鋼中の実際の酸素分圧によつて決まり次式のごとく示される。

$$r^* = \frac{4 \sigma M}{\rho RT (\ln P_{O_2}^{act} / P_{O_2}^{eq})}$$

ここで σ は $Fe_xO(l)$ - $Fe(l)$ 界面張力, M は Fe_xO 分子量, ρ は $Fe_xO(l)$ 密度, $P_{O_2}^{eq}$ は平衡酸素分圧, $P_{O_2}^{act}$ は実際の酸素分圧, R はガス恒数, T は絶対温度, r^* は $Fe_xO(l)$ 粒子の安定に存在しうる最小半径である。

Table 1 は $\rho_{Fe_xO}=3.0$, $P_{O_2}^{act}/P_{O_2}^{eq}=100$ とした場合の r^* の計算結果を示している。

この表からわかることは r^* が非常に小さいので, $Fe_xO(l)$ emulsion 粒子が溶鋼内部に入ることによつてふたたび $Fe(l)$ と $O_2(g)$ に解離することはないであろうことがわかる。

$Fe_xO(l)$ emulsion の生成速度, 間接酸化反応による消滅速度, 粒径分布, 平均寿命, 総反応面積などを定量的に解明することはできないが, emulsion による間接脱炭の割合については以下に示すごとく堆積はできる。

3. 直接脱炭と $Fe_xO(l)$

Emulsion による間接脱炭の割合の推算について

Fig. 1 は吹錬中の Fe_xO emul-

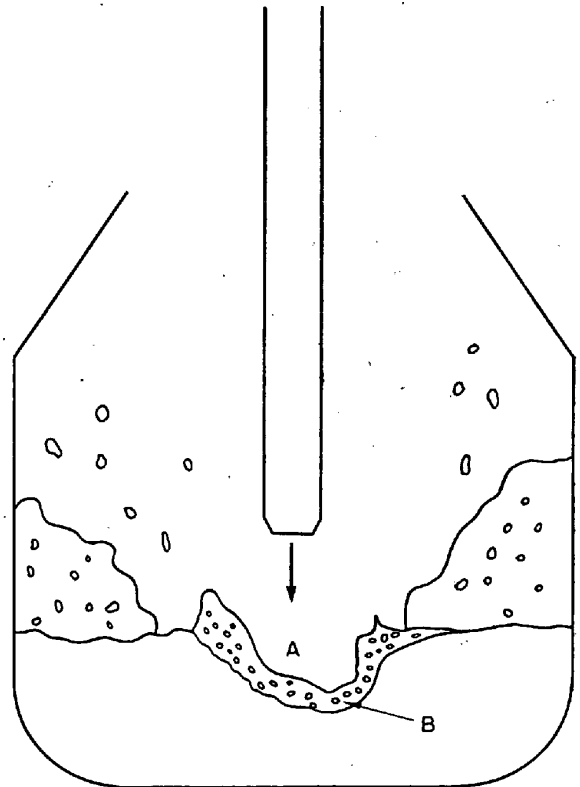
sion による脱炭反応が進行している様子の想像図である。

今仮りに Si の非常に高い次のような pig iron 100 t を装入して下記のごとき鋼に吹錬したとする。

(a) Pig iron : 4.30% C, 1.70% Si, 94% Fe

(b) Refined steel : 0.24% C, 0.159% Si, 99.6% Fe

次に火点付近における次の 3 種の反応の割合をの Fe, C, Si の atomic% 割合と同一と仮定すると,



Part A; Direct decarburization by $2C + O_2(g) = 2CO(g)$

Part B; Indirect decarburization by temporary emulsion,

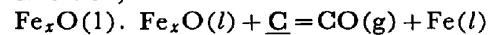


Fig. 1. Schematic and hypothetical diagram of indirect decarburization by temporary emulsion, $Fe_xO(l)$.

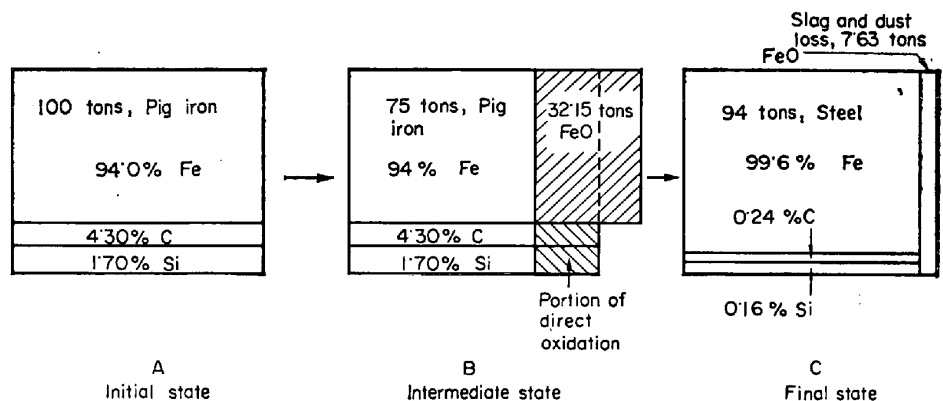
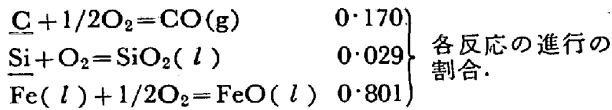


Fig. 2. Schematic diagram of anticipated ratio of direct and indirect decarburization by temporary emulsion, $Fe_xO(l)$.



この3種の反応の割合をきめると $Fe_xO(l)$ emulsion の延べの全量が約 32.15 t なければならないことになる。すなわち Fig. 2 に示すごとく 25 t の pig iron 中に含有されていた \underline{C} と \underline{Si} は直接酸化をうけ、残り 75 t の pig iron 中に含有されていた \underline{C} と \underline{Si} は $Fe_xO(l)$ (計算では $x=1.0$ とした) エマルジョンによつて間接的に酸化されることがわかる。なお、残りの 7.63 t の FeO は slag 中成分や dust loss になるとした。

4. 結 言

純酸素上吹転炉による脱炭反応は約 1/4 は溶鉄表面における直接脱炭、残りの約 3/4 は平均寿命の非常に短い $Fe_xO(l)$ の temporary emulsion による間接脱炭と仮定して、吹錬中の脱炭反応の進行の具合を定性的に解釈すれば次のごとく推定される。(Fig. 3 は脱炭速度と %C の関係の一例である⁹⁾。

(a) 吹錬初期に dc/dt が小さいのは脱炭が直接脱炭のみによるからで、初期においては $Fe_xO(l)$ emulsion はほとんどすべて \underline{Si} の酸化に費されるためと考えられる。

(b) 中期において dc/dt がほぼ一定しているのは Fe_xO emulsion の total interface area がほぼ一定し、下記の反応における CO の nucleation rate が脱炭速度が脱炭反応の律速段階になつていないかと思われる。



(c) 吹錬後期において dc/dt が時間とともに次第に下るのは、 $Fe_xO(l)$ emulsion の interface $\sim \underline{C}$ が

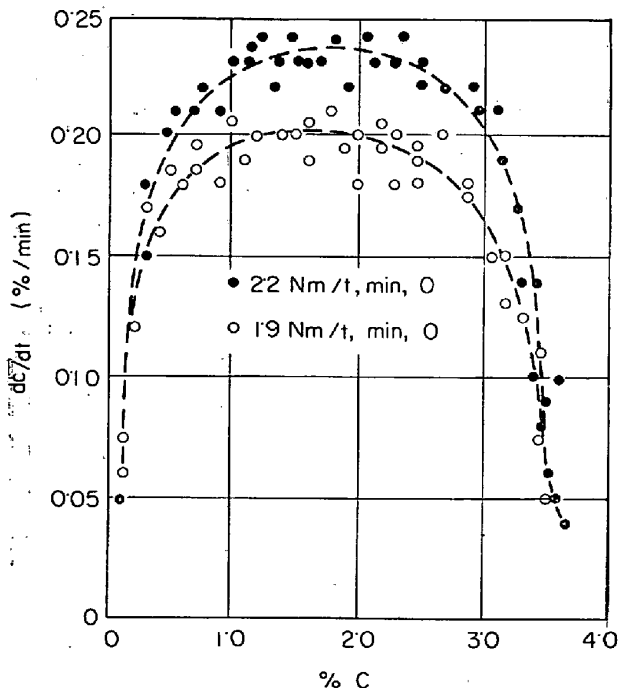


Fig. 3. An example of the relation between the carbon content and the rate of decarburization in an oxygen converter.

transport される rate が律速になるためである。また、%C が下るにしたがつて火点における直接脱炭の割合はいつそう少なくなつてくる。

ある時期における溶鋼全体の全脱炭反応は (1) $Fe_xO(l)$ emulsion によるもの (2) 火点溶鋼表面における直接脱炭、(3) 炉壁、slag 中の鉄 slopping、slag-metal 界面における脱炭の3種の相対的な割合によつて決まるのであつて、単一の反応機構や律速段階で全脱炭速度は解明できない。

また転炉内における反応は脱炭の他に \underline{Si} , \underline{Mn} , \underline{P} , \underline{S} などが関与したものが数多くあり、これらについては今後検討したいと思う。なおエマルジョンに関する文献はあまりないが、2, 3の⁹⁾ここに示しておく。ご参考になれば幸である。

文 献

- 1) 鞭: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1079
- 2) 丹羽: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 505
- 3) 森, 堤, 川合: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 507
- 4) 坂上: 鉄と鋼, 52 (1966) 12, p. 1738
- 5) 藤井, 荒木, 丸川: 学振19委8011第3-118 (1966)
- 6) 後藤, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1421
- 7) E. S. RAJA GOPAL: "Rheology of Emulsion" Edited by p. Sherman Pergamon Press (1963)
- 8) 五味, 川添: 化学工学, 21 (1957), p. 153

(討-8) LD 転炉の脱炭反応と伝熱解析

名古屋大学工学部 工博○鞭 巖
名古屋大学大学院

大槻 満・浅井 滋生

Theoretical Analysis of Decarburization Reaction and Heat Transfer in LD Converter

Dr. Iwao MUCHI, Mitsuru ÔTSUKI and Shigeo ASAI

1. 緒 言

純酸素上吹転炉で、凹み接触面の近傍での温度変化と関連づけて、操作条件から脱炭反応の反応径路を予知するために、凹み周辺でのガスと溶鋼の流れに着目して理論解析を行ない、運動量、熱、物質の各移動速度、および複合反応の反応速度を考慮した脱炭反応の数学的モデルを展開した。

この数学的モデルに基づいて、操業時間の経過に伴つて起こる凹みプロフィールの変化、接触面上での温度分布の変化、ガス主流の温度分布の変化、溶鋼本体の浴内温度の変化、および浴内での炭素、ケイ素、酸素の濃度変化を近似的に推算することができる。なお、このモデルは、実操業での LD 転炉の脱炭反応径路の予知に活用できるものと考えられる。

2. 理 論

2.1 凹み形状、ガス流の挙動

凹み形状を $y=ax^2$ と仮定し、最大浸入深さを h とすると、凹み周辺でのガス流に対して、次の(1)、(2)式が得られ、両式に基づいて凹みのプロフィールが決定できる。