

リンとマンガンの酸化反応および石灰の滓化速度を考慮した LD 転炉の数学的モデル

76616

三輪 守**・浅井 滋生**・鞭 巖***

Mathematical Model of LD Converter Process Taken Account of Oxidation of Phosphorus and Manganese of Rate of Lime Solution

Mamoru MIWA, Shigeo ASAI, and Iwao MUCHI

Synopsis:

Mathematical model for determining the variations of process variables which take place with the progress of blowing in LD converter is developed in this work.

Concerning the oxidations of phosphorus and manganese, direct oxidations by oxygen gas occurring at cavity and indirect oxidation by wustite taking place at the interface between slag and metal have been taken into account in the model. Furthermore, a modified phase diagram for the ternary system (CaO)-(FeO)-(SiO₂) has been applied to modeling the process of lime solution.

On the basis of the model, numerical calculations have been conducted under various operating conditions with the aid of digital computer. The results calculated on the variations of process variables have been compared with the experimental data obtained by other investigators and the former has been in good agreement with the latter.

The effects of the mass of lime solved in the bath, of the slag basicity and of the bath temperature on the fractional dephosphorization at the end of blowing have been evaluated by use of the model under the hypothetical operating conditions and the maximum value of fractional dephosphorization has been illustrated theoretically in this paper.

(Received Apr. 3, 1970)

1. 緒 言

LD 転炉の吹錬は、操業時間の短縮化とともに、製造鋼種も低炭素鋼から高炭素鋼、あるいは合金鋼にまで拡大される傾向にあり、計算機制御による操業改善が期待されているが、そのためには炉内プロセス変数の吹錬に伴う推移を的確に予知できる数学的モデルの展開が望まれる。

前報¹⁾では、炉内溶鋼の成分として炭素とケイ素だけに着目して理論解析を行なったが、本研究では、転炉の操業改善に有用な基礎資料を求めるために、前報¹⁾の数学的モデルを拡張して、リンとマンガンの酸化反応を加味し、さらにスラグ・溶鋼間の反応を解析するうえで重要となる石灰滓化現象を考慮した修正モデルを展開して、吹錬経過に伴う炉内プロセス変数の推移を推算す

る。なお、数値計算には、京都大学大型計算機センターの FACOM 230-60 を使用した。

2. 解 析

酸素製鋼における溶鋼中のリンとマンガンの酸化反応については、従来、スラグ・溶鋼間の反応として考察されていたが、転炉のように酸素ガスが溶鋼と直接接触する凹み領域がある場合には、リンやマンガンの炭素、ケイ素と同様に、凹み界面で酸素ガスによる酸化反応も進行すると考えられ、玉本ら²⁾、丹羽ら³⁾もこのことを指摘している。

したがって、本研究では、リンとマンガンの酸化反応については、凹み界面とスラグ・溶鋼間の界面での両方の反応を考慮し、これら各反応を組み込んだ数学的モデルを展開する。なお、凹みの物理的挙動⁴⁾、排ガスの組成、温度および流量⁵⁾については、すでに発表したモデルを採用した。

2.1 凹み界面での反応

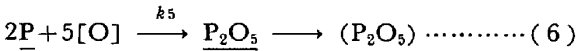
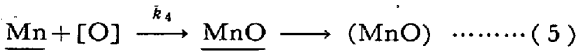
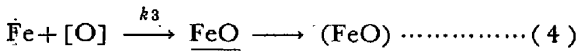
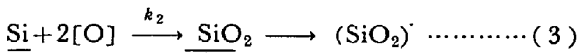
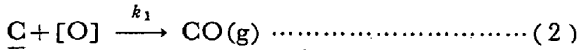
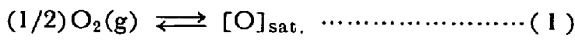
凹み界面で起こる反応としては、(1) 式で表わされる

* 昭和43年3月、10月本会講演大会にて発表
昭和45年4月3日受付

** 名古屋大学大学院

*** 名古屋大学工学部 工博

酸素ガスの溶鋼への吸収反応と (2)~(6) 式の脱炭, 脱ケイ素, 酸化鉄生成, 脱マンガン, 脱リンの各反応を考慮する.



凹み界面に現われる微小な溶鋼の素片内部で, 各成分に関して物質収支を行なうと, 凹み界面近傍の浴内酸素について (7) 式, 炭素について (8) 式, ケイ素, 鉄, マンガン, リンについて (9)~(12) 式の基礎式が得られる. ただし, いずれの反応も不可逆反応であるとみなし, 反応速度は反応物の濃度の 1 乗の積に比例すると考えた.

$$\partial C_A / \partial t = D_A (\partial^2 C_A / \partial n^2) - k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C - k_3 C_A C_D - k_4 C_A C_E - k_5 C_A C_F \dots\dots (7)$$

$$\partial C_B / \partial t = D_B (\partial^2 C_B / \partial n^2) - k_1 C_A C_B \dots\dots\dots (8)$$

$$\partial C_C / \partial t = D_C (\partial^2 C_C / \partial n^2) - k_2 C_A C_C \dots\dots\dots (9)$$

$$\partial C_D / \partial t = D_D (\partial^2 C_D / \partial n^2) - k_3 C_A C_D \dots\dots\dots (10)$$

$$\partial C_E / \partial t = D_E (\partial^2 C_E / \partial n^2) - k_4 C_A C_E \dots\dots\dots (11)$$

$$\partial C_F / \partial t = D_F (\partial^2 C_F / \partial n^2) - k_5 C_A C_F \dots\dots\dots (12)$$

初期条件は (13) 式, 境界条件は (14), (15) 式とする.

$$t=0, n>0 \text{ で } C_A=0, C_X=C_{Xb} (X=B, C, D, E, F) \dots\dots\dots (13)$$

$$n=0, t>0 \text{ で } C_X=C_{Xi} (X=A, B, C, D, E, F) \\ \partial C_A / \partial n = -N_A / D_A, \partial C_X / \partial n = 0 \\ (X=B, C, D, E, F) \dots\dots\dots (14)$$

$$n=\infty, t \geq 0 \text{ で } C_A=0, C_X=C_{Xb} \\ (X=B, C, D, E, F) \dots\dots\dots (15)$$

(9)~(12) 式の基礎式の解析解は得られないが, 前報¹⁾で述べた近似解法に従って解析すると, 凹みの単位界面積当たり吸収される酸素の時間平均モル流量 \bar{N}_A は (16) 式で表わされる.

$$\bar{N}_A = \beta \cdot 2\sqrt{D/\pi t_e} C_{Ai} \dots\dots\dots (16)$$

ここで, β は, 物理吸収に対する化学吸収の物質移動係数の比として定義される反応係数で, (17) 式で与えられる.

$$\beta = \left(\frac{\gamma}{2} + \frac{\pi}{4\gamma} \right) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{\gamma}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} \cdot \exp \left(-\frac{\gamma^2}{\pi} \right) \dots\dots\dots (17)$$

ただし,

$$\gamma \equiv [\pi k_1 t_e \{ (1-\beta) C_{Ai} + C_{Bb} + (k_2/k_1) C_{Cb} + (k_3/k_1) C_{Db} + (k_4/k_1) C_{Eb} + (k_5/k_1) C_{Fb} \}]^{1/2}$$

(16) 式から計算される凹みへの吸収酸素は, (2)~(6) 式の各反応によつて消費されるが, その際, 各反応へ分配される酸素の比率は (18)~(22) 式で表わされると考える.

$$\sigma_1 \equiv k_1 C_{Bb} / \Sigma \dots\dots\dots (18)$$

$$\sigma_2 \equiv k_2 C_{Cb} / \Sigma \dots\dots\dots (19)$$

$$\sigma_3 \equiv k_3 C_{Db} / \Sigma \dots\dots\dots (20)$$

$$\sigma_4 \equiv k_4 C_{Eb} / \Sigma \dots\dots\dots (21)$$

$$\sigma_5 \equiv k_5 C_{Fb} / \Sigma \dots\dots\dots (22)$$

ただし,

$$\Sigma = k_1 C_{Bb} + k_2 C_{Cb} + k_3 C_{Db} + k_4 C_{Eb} + k_5 C_{Fb}$$

以上の解析より, 凹み界面での反応による炭素, ケイ素, マンガン, リンの溶鋼中の濃度, および各スラグ成分, (SiO₂), (FeO), (MnO), (P₂O₅) の質量の吹錬時間 θ に伴う変化は (23)~(30) 式で示される.

$$d(W_m C_{Bb}) / d\theta = -\sigma_1 S \dots\dots\dots (23)$$

$$d(W_m C_{Cb}) / d\theta = -(1/2) \sigma_2 S \dots\dots\dots (24)$$

$$d(W_m C_{Eb}) / d\theta = -\sigma_4 S \dots\dots\dots (25)$$

$$d(W_m C_{Fb}) / d\theta = -(2/5) \sigma_5 S \dots\dots\dots (26)$$

$$dW_{(1)} / d\theta = (1/2) \sigma_2 S M_{SiO_2} \dots\dots\dots (27)$$

$$dW_{(2)} / d\theta = \sigma_3 S M_{FeO} \dots\dots\dots (28)$$

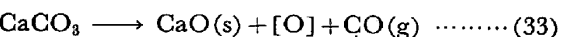
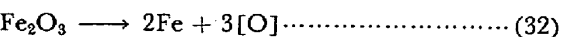
$$dW_{(3)} / d\theta = \sigma_4 S M_{MnO} \dots\dots\dots (29)$$

$$dW_{(4)} / d\theta = (1/5) \sigma_5 S M_{P_2O_5} \dots\dots\dots (30)$$

ここで, S は供給酸素流量²⁾であり, (31) 式から求められる.

$$S = \bar{N}_A \int_0^{x_e} A(x) dx + 3(i W_{Fe_2O_3} / M_{Fe_2O_3}) \cdot \delta(\theta - i \theta_{Fe_2O_3}) + (i W_{CaCO_3} / M_{CaCO_3}) \cdot \delta(\theta - i \theta_{CaCO_3}) \dots\dots (31)$$

(31) 式の右辺第 1 項は, 凹み界面に吸収された酸素を示し, 第 2 項, 第 3 項は, それぞれ, 副材として投入されたヘマタイト, 石灰石の分解反応 ((32), (33) 式) によつて生成する酸素を表わしている. なお, 副材の分解によつて生ずる酸素が各反応へ分配される比率は, 凹み界面で吸収される酸素の場合と同様であると考えた.



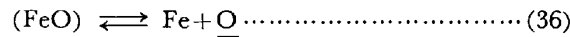
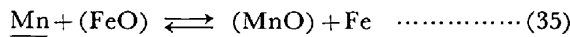
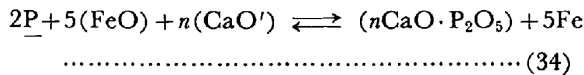
2.2 スラグ・溶鋼間の反応

転炉では, 凹み界面での反応の主体となるのは脱炭反

応であるのに対して、スラグ・溶鋼間の反応ではリンとマンガンの反応が主体になる。

ところで、スラグによる溶鋼中のリンとマンガンの酸化が、いずれも (FeO) が関与する反応であることから、スラグ・溶鋼間の反応は複合反応として取り扱う必要がある。

森ら⁶⁾は、マンガンの酸化反応が、スラグ・溶鋼間の酸素の分配反応と同時に進行するとしてモデルを提出している。本解析では、この方法を適用し、さらにリンの酸化反応もあわせて考慮した。すなわち、解析の仮定としては、(1) 反応に関与するスラグと溶鋼の各成分の拡散が律速となる。(2) スラグ・溶鋼界面では、各成分の間には平衡関係が成立している。(3) スラグ・溶鋼間の反応としては、(34) 式のリンの酸化反応、(35) 式のマンガンの酸化反応、および (36) 式の酸素の分配反応を考慮し、いずれも可逆反応とする。



(34) 式の (CaO') は過剰塩基と呼ばれ、その算出法は、 n とともに、従来提出された各種の脱リン平衡式により異なっている。

以上の仮定から、各成分の物質移動速度は、溶鋼側について (37) 式、スラグ側については (38) 式で与えられる。

$$R_j \equiv d(W_m C_{jb}) / d\theta = A_m k_m \rho_L (C_{ji} - C_{jb}), \quad j = Mn, P, O \quad (37)$$

$$R_k \equiv d(W_s C_{kb}) / d\theta = A_m k_s \rho_s (C_{ki} - C_{kb}), \quad k = (FeO), (MnO), (nCaO \cdot P_2O_5), (CaO') \quad (38)$$

(37), (38) 両式には、未知量の界面濃度 C_{ji} , C_{ki} が含まれている。

そこで、これらを次のようにして決定する。

まず、(34)~(36) 式で表わされる各成分の間には、各反応における化学量論的關係から、(39)~(42) 式が成立する。

$$R_F + 2R_{(6)} = 0 \quad (39)$$

$$R_E + R_{(3)} = 0 \quad (40)$$

$$R_{(2)} - (5/2)R_F - R_E + R_G = 0 \quad (41)$$

$$R_{(7)} - (n/2)R_F = 0 \quad (42)$$

したがって、上式より、スラグ側の各成分の界面濃度は溶鋼側の界面濃度を用いて (43)~(46) 式のように表わされる。

$$C_{(6)i} = (1/2)A(C_{Fb} - C_{Fi}) + C_{(6)b} \quad (43)$$

$$C_{(3)i} = A(C_{Eb} - C_{Ei}) + C_{(3)b} \quad (44)$$

$$C_{(2)i} = C_{(2)b} - A\{(5/2)(C_{Fb} - C_{Fi}) + (C_{Eb} - C_{Ei}) + (C_{Gi} - C_{Gb})\} \quad (45)$$

$$C_{(7)i} = C_{(7)b} - (n/2)A(C_{Fb} - C_{Fi}) \quad (46)$$

ただし、 $A \equiv k_m \rho_L / k_s \rho_s$

一方、仮定 (2) より、スラグ・溶鋼界面では、(47)~(49) 式の関係がある。

$$C_{(6)i} / C_{Fi}^2 C_{(2)i}^5 C_{(7)i}^n = K_P \quad (47)$$

$$C_{(3)i} / C_{Ei} C_{(2)i} = K_{Mn} \quad (48)$$

$$C_{Gi} / C_{(2)i} = K_{FeO} \quad (49)$$

ここで、 K_P , K_{Mn} , K_{FeO} は (34)~(36) 式の反応の平衡定数であり、溶鋼の温度に基づいて計算される。

さて、(45) 式中の C_{Gi} は、(49) 式を用いて消去されて (50) 式となる。

$$C_{(2)i} = [C_{(2)b} - A\{(5/2)(C_{Fb} - C_{Fi}) + (C_{Eb} - C_{Ei}) - C_{Gb}\}] / (1 + AK_{FeO}) \quad (50)$$

そこで、(43), (44), (46), (50) 式を (47), (48) 式へ代入して整理すると、 C_{Fi} , C_{Ei} に関する方程式 (51), (52) 式が得られる。

$$C_{Fi} = C_{Fb} + (2/A)C_{(6)b} - (2/A)K_P C_{Fi}^2 \{C_{(7)b} - (n/2)A(C_{Fb} - C_{Fi})\}^n \cdot \{1 / (1 + AK_{FeO})^5\} [C_{(2)b} - A\{(5/2)(C_{Fb} - C_{Fi}) + C_{Eb} - C_{Ei} - C_{Gb}\}]^5 \quad (51)$$

$$C_{Fi} = C_{Fb} + \{2(A^{-1} + K_{FeO}) / 5K_{Mn} C_{Ei}\} \{C_{(3)b} + A(C_{Eb} - C_{Ei})\} - (2/5)(A^{-1}C_{(2)b} - C_{Eb} + C_{Ei} + C_{Gb}) \quad (52)$$

したがって、(51), (52) 式を連立させて数値計算法によつて解くと C_{Ei} , C_{Fi} が求められる。

得られた C_{Ei} および C_{Fi} を (37) 式に代入し、さらに (38)~(42) 式の関係を用いると、スラグ・溶鋼間の反応によるマンガン、リンの溶鋼中の濃度と、スラグ中 (FeO), (MnO), (P_2O_5) の質量の吹錬時間 θ に伴う変化が (53)~(57) 式から計算される。

$$d(W_m C_{Eb}) / d\theta = A_m k_m \rho_L (C_{Ei} - C_{Eb}) \quad (53)$$

$$d(W_m C_{Fb}) / d\theta = A_m k_m \rho_L (C_{Fi} - C_{Fb}) \quad (54)$$

$$dW_{(2)} / d\theta = M_{FeO} A_m k_m \rho_L \{(5/2)(C_{Fi} - C_{Fb}) + C_{Ei} - C_{Eb} - C_{Gi} + C_{Gb}\} \quad (55)$$

$$dW_{(3)} / d\theta = -M_{MnO} A_m k_m \rho_L (C_{Ei} - C_{Eb}) \quad (56)$$

$$dW_{(4)} / d\theta = -(1/2)M_{P_2O_5} A_m k_m \rho_L (C_{Fi} - C_{Fb}) \quad (57)$$

なお、上述の解析で、脱リン反応の (34) 式を考慮しない場合には、

$$C_{Ei} = (-a + \sqrt{a^2 + 4b}) / 2 \dots\dots\dots (58)$$

ただし、

$$a \equiv (C_{(2)b}/A) - C_{Eb} + C_{Gb} + (1 + AK_{FeO}) / K_{Mn},$$

$$b \equiv (1 + AK_{FeO}) (C_{Eb} + C_{(3)b}/A) / K_{Mn}$$

となるが、この結果は森ら¹⁰⁾により得られたものと同一である。

2.3 溶鋼の質量、溶鋼中のマンガン、リンの濃度、スラグ中の各成分およびスラグの質量の推移

本モデルでは、マンガンとリンの酸化が凹み界面とスラグ・溶鋼界面の両方で同時に進行すると考えているので、溶鋼中のマンガン、リンとスラグ中の (FeO), (MnO), (P₂O₅) の吹錬経過に伴う変化については、両方での解析結果を加算することによつて決定される。すなわち、(25), (26) 式, (28)~(30) 式と (53)~(57) 式より、

$$d(W_m C_{Eb}) / d\theta = -\sigma_3 S + A_m k_m \rho_L (C_{Ei} - C_{Eb}) \dots\dots\dots (59)$$

$$d(W_m C_{Fb}) / d\theta = -(2/5) \sigma_5 S + A_m k_m \rho_L (C_{Fi} - C_{Fb}) \dots\dots\dots (60)$$

$$dW_{(2)} / d\theta = M_{FeO} [\sigma_3 S + A_m k_m \rho_L \{ (5/2) (C_{Fi} - C_{Fb}) + C_{Ei} - C_{Eb} - C_{Gi} + C_{Gb} \}] \dots\dots\dots (61)$$

$$dW_{(3)} / d\theta = M_{MnO} \{ \sigma_4 S - A_m k_m \rho_L (C_{Ei} - C_{Eb}) \} \dots\dots\dots (62)$$

$$dW_{(4)} / d\theta = M_{P_2O_5} \{ (1/5) \sigma_5 S - (1/2) A_m k_m \rho_L (C_{Fi} - C_{Fb}) \} \dots\dots\dots (63)$$

が得られる。

また、溶鋼およびスラグの質量については、(64), (65) 式で表わされる。

$$dW_m / d\theta = d(M_C W_m C_{Bb}) / d\theta + d(M_{Si} W_m C_{Cb}) / d\theta + d(M_{Mn} W_m C_{Eb}) / d\theta + d(M_P W_m C_{Fb}) / d\theta - d\{ (M_{Fe} / M_{FeO}) W_{(2)} \} / d\theta - d\{ W_{plg} \cdot F_{plg}(\theta) \} / d\theta - d\{ W_{sc} \cdot F_{sc}(\theta) \} / d\theta + (2M_{Fe} / M_{Fe_2O_3})_i W_{Fe_2O_3} \cdot \delta(\theta - i\theta_{Fe_2O_3}) \dots\dots\dots (64)$$

$$dW_s / d\theta = dW_{(1)} / d\theta + dW_{(2)} / d\theta + dW_{(3)} / d\theta + dW_{(4)} / d\theta + dW_{(5)} / d\theta \dots\dots\dots (65)$$

2.4 石灰の滓化速度

石灰の滓化現象が炉内反応、とくにスラグ・溶鋼間の反応に重要な影響を及ぼすことは一般に認められている。したがつて、石灰滓化プロセスについて、妥当なモデルを展開することは転炉の炉内状況を的確に把握する上で必要であるが、このプロセスについての従来の研究では、定量的解析がほとんど行なわれていない。

前報⁷⁾では、CaO-FeO の二元系溶融曲線に基づいた石灰滓化反応の平衡モデルを提出したが、本報では石灰滓化を速度論的に解析し、石灰飽和濃度の算出には CaO-FeO-SiO₂ の三元系状態図を利用して、簡単な石灰滓化モデルを展開した。

解析に当たり、次の仮定を設ける。(1) 投入される石灰粒子は、すべて同じ粒子径の球であり、鋼浴内で凝集が起こらない。(2) 石灰粒子の融解は、粒子外表面から内部へ進行する。(3) 粒子表面の液境膜内の物質移動が律速である。(4) 粒子外表面のスラグは、石灰で飽和された状態にある。

以上の仮定から、投入される石灰粒子の個数として (66) 式、滓化速度式および石灰の粒子径の変化速度式として (67), (68) 式が得られる。

$$N_{CaO} = 3W_{CaO} / (4\pi r_0^3 \rho_{CaO}) \dots\dots\dots (66)$$

$$dW_{(5)} / d\theta = 4\pi r^2 N_{CaO} k_{CaO} (\rho_S / 100) \{ (\%CaO)_{sat.} - (\%CaO)_b \} \dots\dots\dots (67)$$

$$dr / d\theta = -k_{CaO} (\rho_S / 100 \rho_{CaO}) \{ (\%CaO)_{sat.} - (\%CaO)_b \} \dots\dots\dots (68)$$

したがつて、(66)~(68) 式から、吹錬経過に伴う滓化石灰量の変化が計算されるが、この際、石灰飽和濃度 (%CaO)_{sat.} の値を知る必要がある。そこで、これを平衡状態図から次のようにして求める。

CaO-FeO-SiO₂ の三元系状態図¹¹⁾を Fig. 1 に示す。この線図をそのまま数式で表現することは困難であるから、Fig. 2 のように簡略化し、さらに、これを I~V で示した 5 種類の領域に分割して、各領域における液相面を (69) 式のように多項式近似する。各係数 a₀~a₉ の値は最小二乗法により求めたが、これらの値を Table 1 に示す。

Table 1. Values of coefficients in Eq. (69) calculated by method of least squares.

	a ₀ × 10 ⁻²	a ₁ × 10 ⁻¹	a ₂	a ₃ × 10 ²	a ₄ × 10 ¹	a ₅ × 10 ⁴	a ₆ × 10 ⁷	a ₇ × 10 ²	a ₈ × 10 ³	a ₉ × 10 ⁵
I	3.768	-108.8	396.7	-4146	-2.642	-1.801	1.380	124.0	-244.1	-33.11
II	6.107	-64.34	-137	6917	-9.389	0.9821	1.664	140.5	-104.6	-50.73
III	2.937	6.272	3.456	0.9713	-5.199	1.169	1.329	-7.800	0	0
IV	-1.920	3.987	-0.7544	-1.015	3.541	-1.724	0.2927	-5.666	0.9300	1.632
V	-30.04	3.167	4.979	-17.94	41.33	-18.65	28.32	-4.327	-1.414	1.153

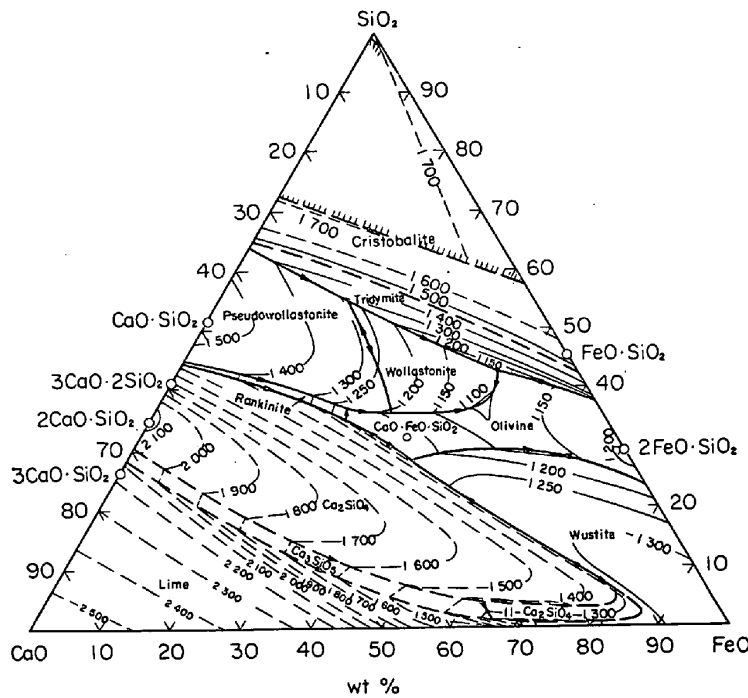


Fig. 1. Phase diagram for the ternary system (CaO)-(FeO)-(SiO₂) presented by MUAN and OSBORN⁷⁾.

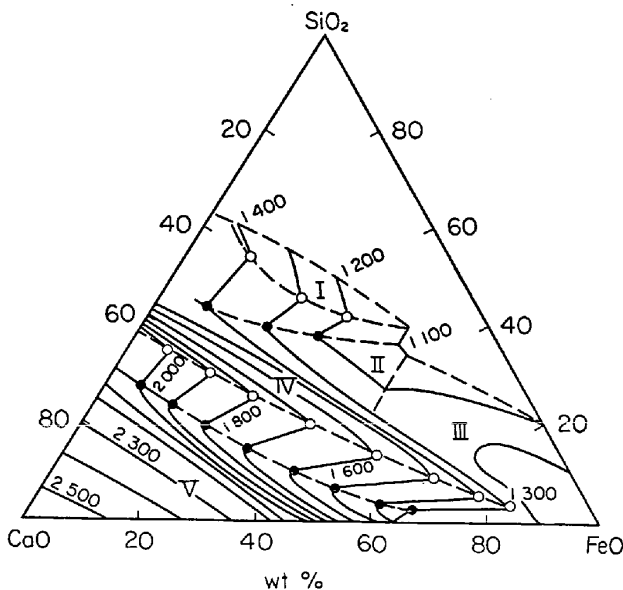


Fig. 2. Modified phase diagram for the ternary system (CaO)-(FeO)-(SiO₂).

$$(\% \text{CaO})_{\text{sat.}} = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4y + a_5y^2 + a_6y^3 + a_7xy + a_8x^2y + a_9xy^2 \dots \dots \dots (69)$$

ただし、 $x \equiv W_{(1)}/W_{(2)}$, $y \equiv T_b$ である。

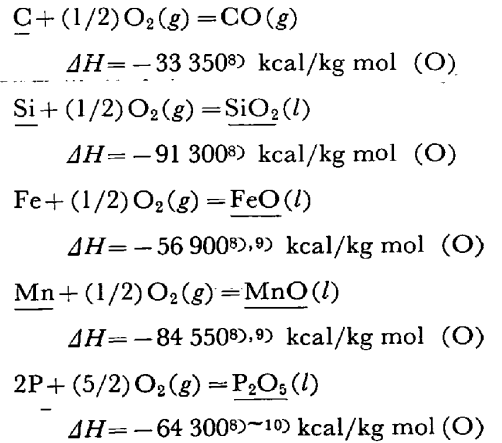
2.5 溶鋼温度

前報^{1),5)}で行なった溶鋼に関する熱収支式において、新たに入熱成分として、凹み界面およびスラグ・溶鋼界面でのマンガン、リンの酸化反応熱と、凹み界面で生成

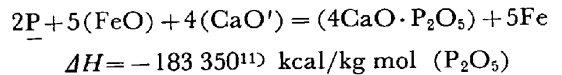
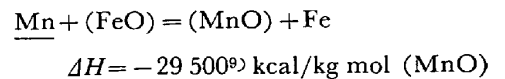
する酸化物のスラグ中への混合熱を考慮して、吹錬経過に伴う溶鋼温度の変化を求めた。

なお、反応熱および混合熱は以下に示す値を採用した。

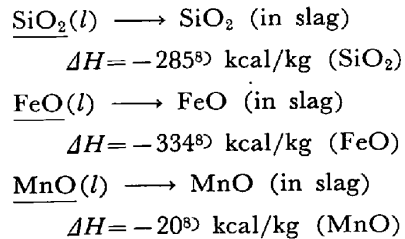
(1) 凹み界面での反応



(2) スラグ-溶鋼界面での反応



(3) 各酸化物のスラグ中への混合



3. 計算結果

計算は、Table 2 と Table 3 に示した2種類のデータを用いて行なった。これらの Table は、川上ら¹²⁾および岡崎、松野ら¹³⁾の報告に基づいて作成したものである。また、スラグ・溶鋼間の各反応の平衡定数として、(34) 式の脱リン反応については、(70) 式の WINKLAR-CHIPMAN の式¹⁴⁾を、(35) 式のマンガンの酸化反応については (71) 式の WINKLAR-CHIPMAN の平衡式⁹⁾を、また、(36) 式の反応については (72) 式の TAYLOR-CHIPMAN の式¹⁴⁾をそれぞれ使用した。

$$\begin{aligned} K_P &= n_{(6)} / [\% \text{P}]^2 n_{(2)}^2 n_{(7)} \\ &= \exp \{ 2 \cdot 303 \{ 40\,067 / (T_b + 273) - 15 \cdot 06 \} \} \dots \dots \dots (70) \end{aligned}$$

$$K_{\text{Mn}} = n_{(3)} / [\% \text{Mn}] n_{(2)}$$

$$= \exp [2.303 \{6440 / (T_b + 273) - 2.95\}] \dots \dots \dots (71)$$

$$K_{FeO} = [\%O] / n_{(2)} = \exp [2.303 \{-6320 / (T_b + 273) + 2.734\}] \dots \dots \dots (72)$$

Table 2. Data for numerical calculation.

Diameter of throat	26.7 mm $\phi \times 1$
Furnace capacity	13 t
Lance height	0.7m
Back pressure	5.5 atm
Temperature of pig iron	1260°C
Mass of pig iron	13 t
Carbon concentration of pig iron	4.3%
Silicon concentration of pig iron	0.7%
Manganese concentration of pig iron	0.6%
Phosphorus concentration of pig iron	0.2%
Mass of scrap	1.3 t
Mass of ore	0
Mass of limestone	0
Mass of lime	860 kg
Mean diameter of lime particle	30 mm

Parameters used :
 $k_1 = 1 \times 10^{12} \text{kg(Fe)/kgmol(C)sec}$, $k_2/k_1 = 30 \text{kgmol(C)/kgmol(Si)}$,
 $k_3 C_{Db}/k_1 = 1 \times 10^{-4} \text{kgmol(C)/kg(Fe)}$, $k_4/k_1 = 1 \text{kgmol(C)/kgmol(Mn)}$,
 $k_5/k_1 = 2 \text{kgmol(C)/kgmol(P)}$, $t_e = 1 \times 10^{-5} \text{sec}$, $h_L = 10 \text{kcal/m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{°C}$,
 $h_G = 0.8 \text{kcal/m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{°C}$, $h_m = 2 \times 10^{-3} \text{m/sec}$, $h_S = 1 \times 10^{-4} \text{m/sec}$,
 $k_{CaO} = 1 \times 10^{-3} \text{m/sec}$, $A_{mp} \rho_L / W_m = 2.24 \text{1/m}$

Table 3. Data for numerical calculation.

Diameter of throat	35.4 mm $\phi \times 4$
Furnace capacity	150 t
Lance height	1.8 (from 0 min to 3 min), 1.3 (from 3 min to 13 min), 1.2 (from 13 min to the end)
Back pressure	12 (from 0 min to 3 min), 11 (from 3 min to 5 min), 9 (from 5 min to 13 min), 10 (from 13 min to 14 min), 12 (from 14 min to the end)
Temperature of pig iron	1200°C
Mass of pig iron	150 t
Carbon concentration of pig iron	4.5%
Silicon concentration of pig iron	0.7%
Manganese concentration of pig iron	0.7%
Phosphorus concentration of pig iron	0.14%
Mass of scrap	5 t
Mass of ore	750 kg (at 3, 6, 9, 12, 15 min respectively)
Mass of limestone	300 kg (at 1, 4, 7, 10, 13 min, respectively)
Mass of lime	900 kg (at 0 min)
Mean diameter of lime particle	30 mm

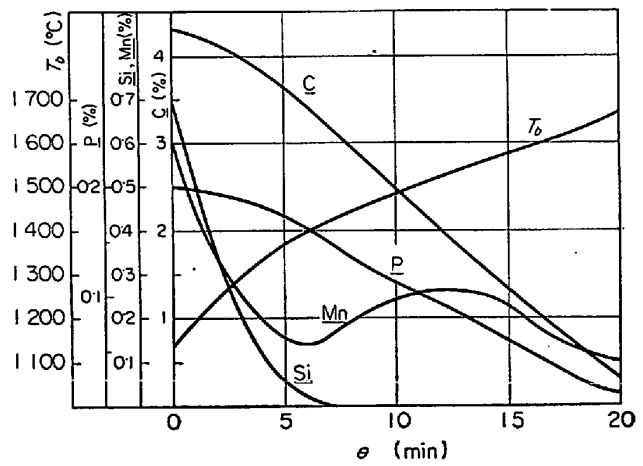


Fig. 3. Calculated results on the variations of metal composition and bath temperature in 13 t-LD converter.

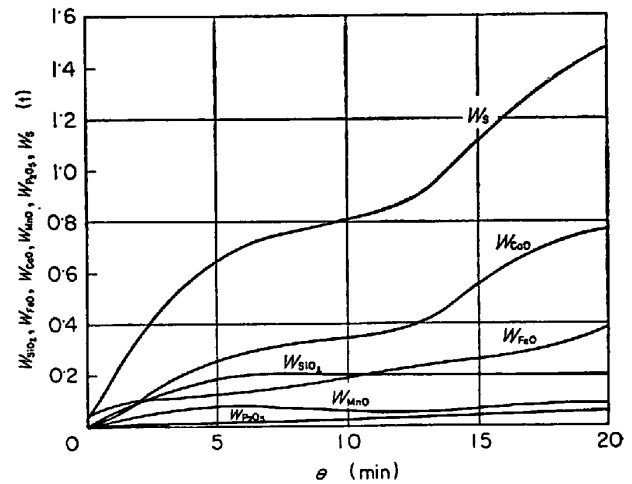


Fig. 4. Calculated results on the variations of the mass of slag in 13t-LD converter.

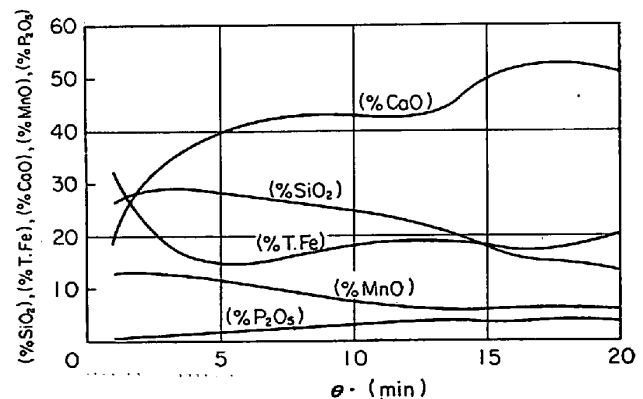


Fig. 5. Calculated results on the variations of slag composition in 13t-LD converter.

Table 2 のデータを採用した場合の計算結果 (溶鋼内各成分の濃度および溶鋼温度, スラグ各成分およびスラ

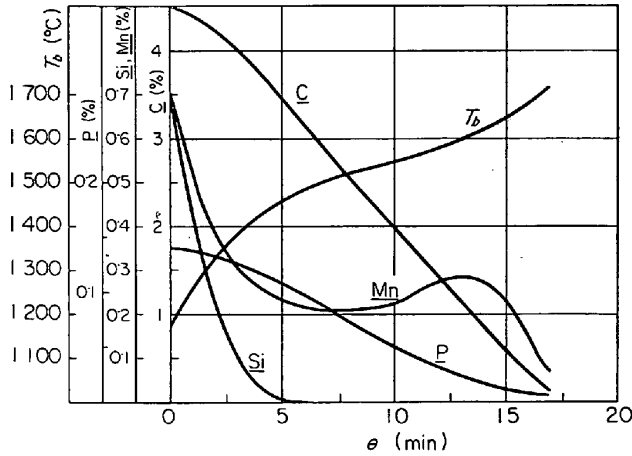


Fig. 6. Calculated results on the variations of metal compositions and bath temperature in 150t-LD converter.

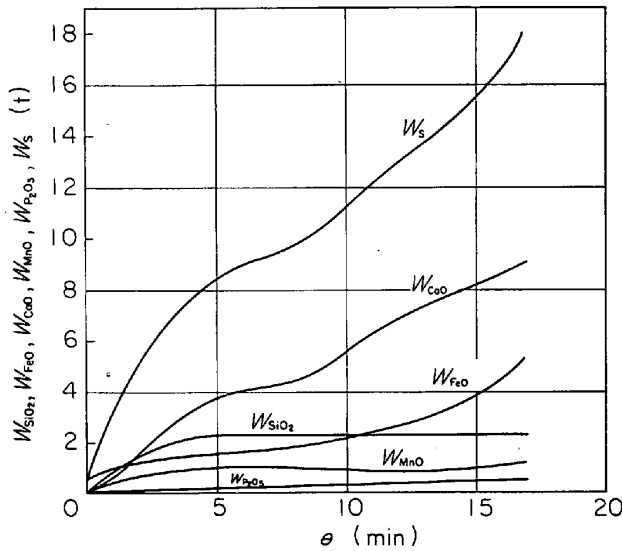


Fig. 7. Calculated results on the variations of the mass of slag in 150 t-LD converter.

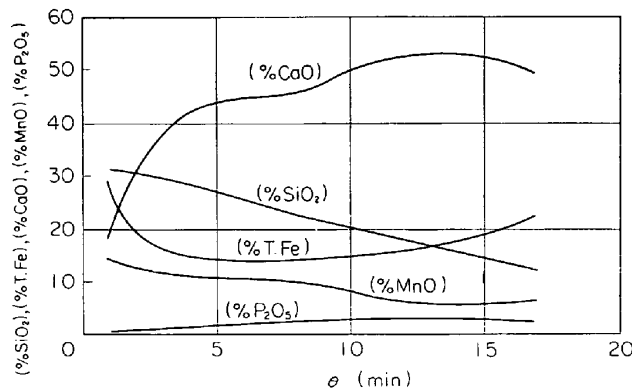


Fig. 8. Calculated results on the variation of slag composition 150t-LD converter.

グの質量，スラグ各成分の濃度の吹錬時間に伴う変化)を Fig. 3~Fig. 5 に，また，Table 3 のデータによる計算結果を Fig. 6~Fig. 8 にそれぞれ示す。

4. 考 察

吹錬経過に伴う各プロセス変数の推移をみると，吹錬初期では，凹みに吸収された酸素ガスの大部分がケイ素の酸化に消費されるために，鋼浴内のケイ素の大部分は吹錬後 5~7 min 程度で除去される．したがって，スラグ中の (SiO_2) の質量も吹錬初期で増加しているが，ケイ素吹きを終了以後は一定値を示している．

一方，炭素濃度はケイ素の優先酸化のため，初期において減少はゆるやかであるが，ケイ素濃度の低下とともに，脱炭反応は活発になり，ほぼ直線的に低下している．

マンガンの挙動は炭素，ケイ素のそれとは異なつて，スラグ組成および溶鋼温度の変化に依存して特異な推移を示している．すなわち，吹錬初期では，スラグの ($\%FeO$) が高く，溶鋼温度も低いので，マンガンは酸化され，その溶鋼中の濃度は減少する．吹錬の進行に伴つて溶鋼温度が次第に上昇し，($\%FeO$) も低下してくると，逆にスラグの (MnO) の還元反応が起こつて，溶鋼中のマンガン濃度は増加する．しかし，吹錬の末期では，炭素濃度の低下に伴つて酸化鉄の生成が活発になり，($\%FeO$) も増大するために，マンガン濃度は再び減少する．そのため，スラグの (MnO) の質量が吹錬中期でいったん減少しているのが認められる．

リンについては，吹錬初期での過剰塩基の濃度が低いために，脱リンはゆつくりと進行しているが，吹錬の経

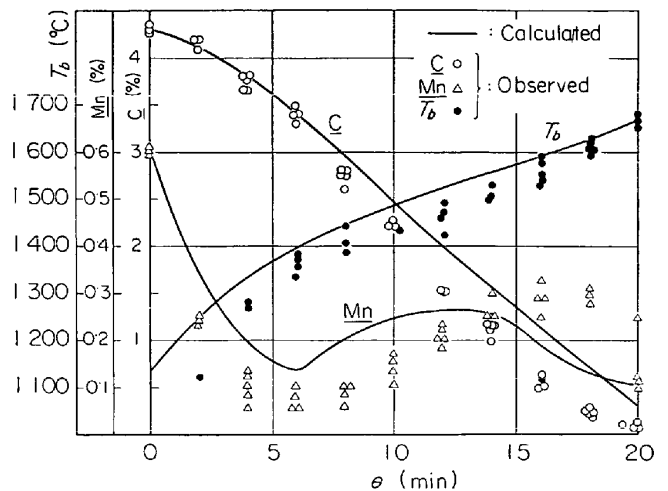


Fig. 9. Calculated results and observed data¹²⁾ on the variations of metal composition and bath temperature in 13t-LD converter.

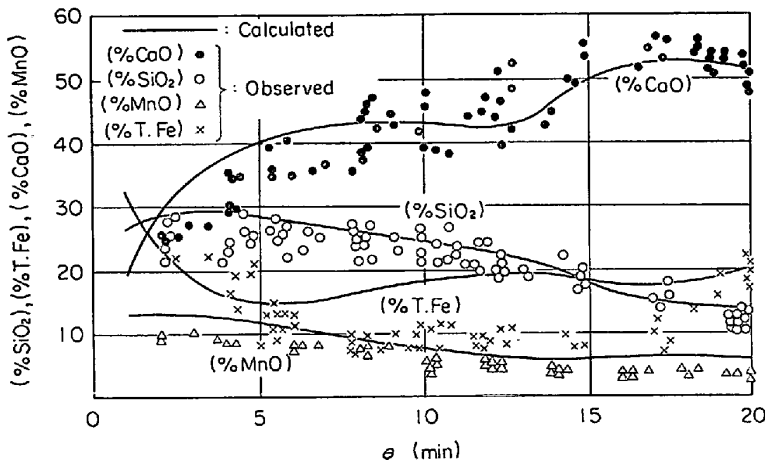


Fig. 10. Calculated results and observed data¹²⁾ on the variations of slag composition in 13t-LD converter.

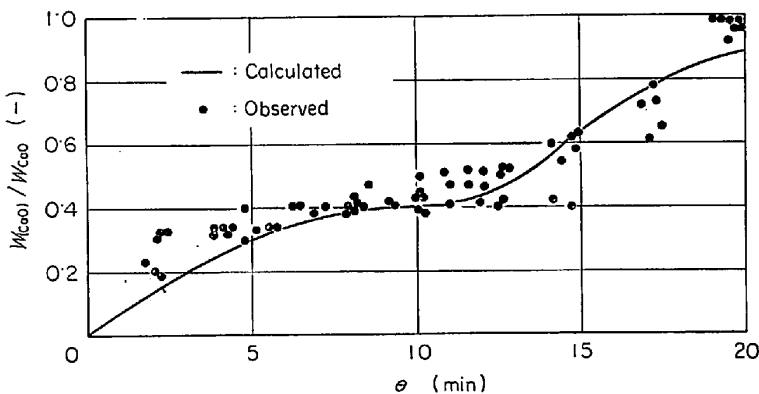


Fig. 11. Calculated results and observed data¹²⁾ on the variations of the ratio of lime solution in 13t-LD converter.

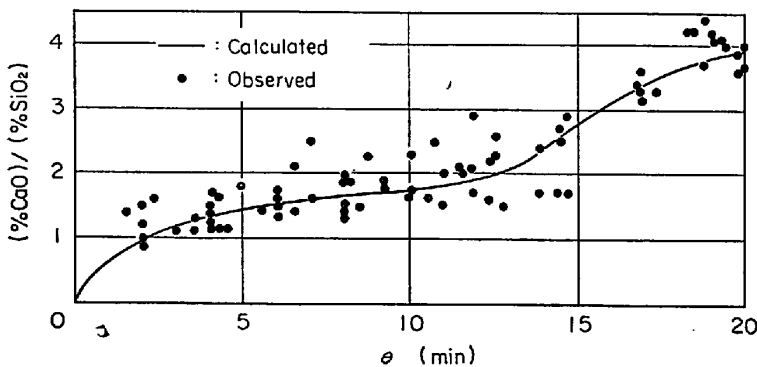


Fig. 12. Calculated results and observed data¹²⁾ on the variations of slag basicity in 13t-LD converter.

過とともに (CaO) 量が増加するに従い、浴内のリン濃度も低下する。

次に、滓化石灰の変化を調べると、初期と末期において滓化速度は大きく、中期では停滞している様子がみられる。これは、吹錬初期では (%FeO) が高いのと、ス

ラグ中の石灰量が少ないことから、滓化速度を表わす (67) 式において、石灰飽和濃度とスラグバルクの石灰濃度の濃度差 (石灰滓化の推進力) が大きくなり、そのために滓化は促進される。吹錬末期での滓化速度の増大は、(%FeO) の増加と溶鋼温度の上昇により、石灰飽和濃度が高くなることによると考えられる。

中期で滓化が停滞するのは、(69) 式により計算される石灰飽和濃度がスラグバルクの石灰濃度に近い値を示し、この値が吹錬経過に伴ってあまり増加しないためである。

スラグ全量の変化は滓化石灰量のそれと同様な推移を示している。また、溶鋼温度については、吹錬初期で、脱ケイ素、脱マンガン反応による発熱のために溶鋼温度は急激に上昇する。ところが、中期ではその上昇速度が鈍くなっているが、これはマンガンの還元による吸熱が一因と考えられる。末期になると、酸化鉄の生成により溶鋼温度の上昇も活発になる。

次に、本モデルの妥当性を検討するために、上記の計算結果を実操業の測定値と比較した。Fig. 9~Fig. 12 には川上¹²⁾の実測値、Fig. 13 には岡崎、松野¹³⁾の実測値を計算結果の実線とともに示してあるが、両者の一致の程度はいずれも満足なものと推察される。

また、Fig. 14~Fig. 16 は、Table 2 で示される川上¹²⁾の操業データで、初期に投入する石灰量だけを 1200, 1000, 860, 700, 600, 500, 400 kg に変化させた 7 種類の仮想的な操業について、吹止め時 ($C=0.25\%$) において計算から得られた脱リン率と各種要因との関係を調べたものである。

従来の平衡論的な考察から、脱リンの促進には滓化石灰量の増大、スラグ塩基度の増大および溶鋼温度の低下が必要なが知られており、また、最適のスラグ組成があることも言われていた。

本モデルに基づいて得られた計算結果からも上記と同様な傾向が認められ、また、Fig. 14~

Fig. 16 の計算曲線に現われている極値は、最適スラグ組成の存在を物語っているものと考えられる。

5. 結 言

転炉の計算機制御の有用な基礎資料として、脱リン、

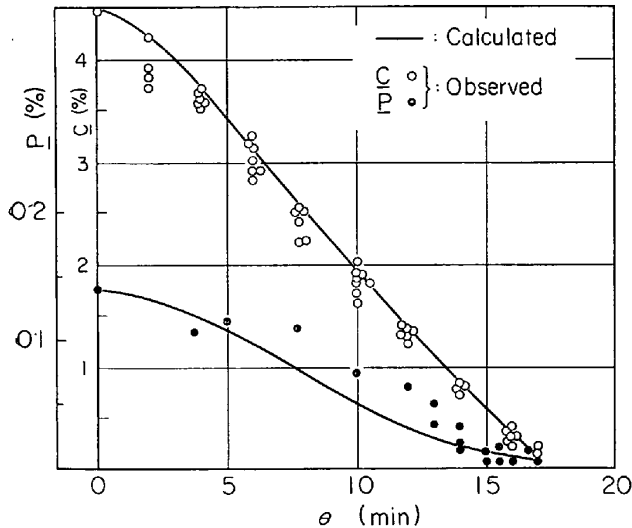


Fig. 13. Calculated results and observed data¹³⁾ on the variations of C and P.

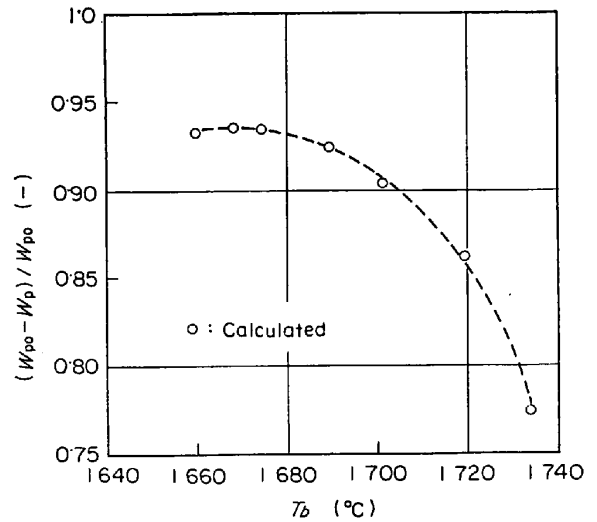


Fig. 16. Effect of bath temperature on the fractional dephosphorization at the end of blowing.

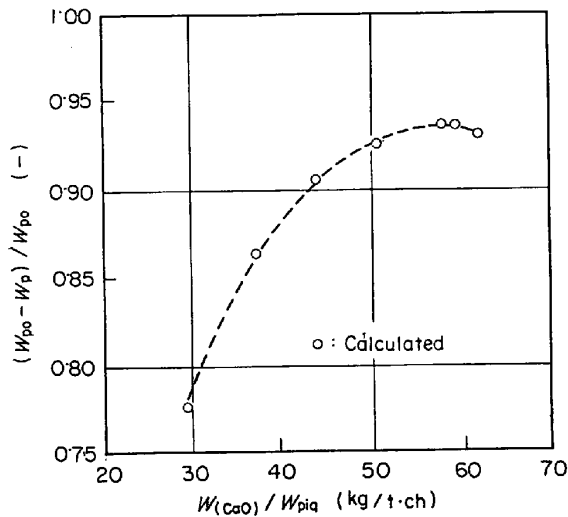


Fig. 14. Effect of mass of the solved lime per a ton of the charged pig iron on the fractional dephosphorization at the end of blowing.

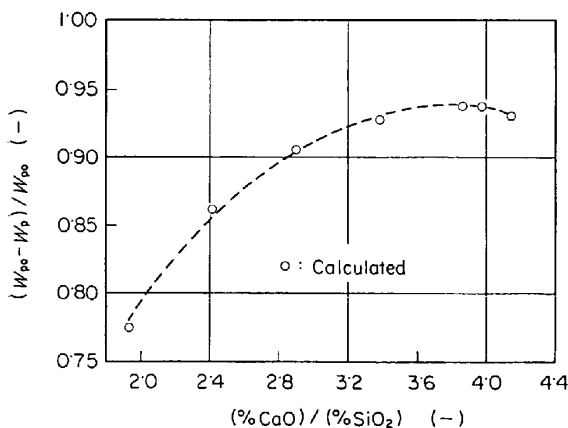


Fig. 15. Effect of slag basicity on the fractional dephosphorization at the end of blowing.

脱マンガンの数学的モデルを展開し、これらを前報¹⁾の数学的モデルに組み込んで、吹錬経過に伴う炉内プロセス変数の挙動を推算した。さらに、この計算結果を実操業の測定値と比較検討した結果、本モデルが転炉の炉内状況を推定するのに有用なモデルであることがわかった。

記号

- A_m : スラグ・溶鋼間の接触界面積 (m^2)
- C_X : X 成分の濃度 ($X=A, B, C, D, E, E, (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7)$) [$kg\ mol(X)/kg(Fe)$], ($kg\ mol(X)/kg(slag)$)
- D_X : X 成分の溶鋼内分子拡散係数 ($X=A, B, C, D, E, E$), 分子拡散係数 (m^2/sec)
- $F_{sc}(\theta), F_{pig}(\theta)$: スクラップ, 冷銑の融解率関数 (-)
- K_i : 平衡定数 ($i=Mn, P, FeO$)
- k_i : 速度定数 ($i=1, 2, 3, 4, 5$) ($kg(Fe)/kg\ mol(i) \cdot sec$)
- k_m, k_s, k_{CaO} : スラグ・溶鋼間反応に関する溶鋼側およびスラグ側の各成分および石灰滓化現象に関するスラグ中 (CaO) の物質移動係数 (m/sec)
- M_j : j 成分の分子量 ($kg/kg\ mol$)
- \bar{N}_A : 凹み界面への時間平均の吸収酸素のモル流束 ($kg\ mol(O)/m^2 \cdot sec$)
- N_{CaO} : 投入石灰粒子の個数 (-)
- n : 鋼浴面に垂直な浴内方向への距離 (m)
- n_j : j 成分のモル分率 ($j=(2), (3), (6), (7)$) (-)
- R_j : スラグ・溶鋼界面を通しての j 成分のモル流量 ($j=E, E, G, (2), (3), (4), (5), (6), (7)$) ($kg\ mol(j)/sec$)

r, r_0 : 石灰粒子の半径およびその初期値 (m)
 S : 全酸素供給モル流量 (kg mol(O)/sec)
 T_b : 溶鋼温度 ($^{\circ}\text{C}$)
 t, t_e : 接触時間, 平均接触時間 (sec)
 W_j : j 成分の質量 ($j=m, S, P, \text{pig}, \text{sc}, (1), (2), (3), (4), (5)$) (kg)
 x, x_e : 凹み岐点からジェット中心軸に垂直な距離, 有効凹み半径 (m)
 β : 反応係数 (-)
 θ : 吹錬時間 (sec)
 ρ_X : X 成分の密度 ($X=L, S, \text{CaO}$) (kg/m³)
 σ_i : 凹み面で吸収された酸素ガスの各反応への分配比 (-)
 ΔH : 反応, 混合に伴うエンタルピー変化 (kcal/kg mol)
 $\delta(X)$: デルタ関数 $\delta(X=0)=1, \delta(X\neq 0)=0$

添 字。

A : 凹み界面近傍の酸素, B : 浴内炭素, C : 浴内ケイ素, D : 浴内鉄, E : 浴内マンガン, F : 浴内リン, G : 浴内酸素, L, m : 溶鋼, pig : 溶銑, S : スラグ, sc : スクラップ, b : 本体, i : 凹み界面およびスラグ・溶鋼界面, (1): スラグの (SiO_2), (2): スラグの (FeO), (3): スラグの (MnO), (4): スラグの (P_2O_5), (5): スラグの (CaO), (6): スラグの ($n\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$), (7): スラグの (CaO')

文 献

- 1) 浅井, 鞭: 鉄と鋼, 55 (1969) 2, p. 122~132
- 2) 玉本, 池田, 丸川: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 381~392
- 3) 丹羽, 横川: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 505~507
- 4) 大槻, 鞭: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 794~797
- 5) 浅井, 鞭: 鉄と鋼, 55 (1969) 12, p. 1030~1040
- 6) 森, 大野: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 796~799
- 7) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, (1965), p. 113, [Addison-Wesley]
- 8) D. C. HILTY: Electric Furnace Steelmaking, volume, II, (1963), p. 96, p. 133~136, p. 287~291, p. 298~303, [Interscience Publishers]
- 9) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, volume I (1960), volume II (1963), p. 179, p. 185, p. 285, p. 515, p. 553, [Addison-Wesley]
- 10) 新制金属講座新版製錬篇—冶金物理化学, (1965), p. 41, [日本金属学会]
- 11) T. B. WINKLAR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 167 (1946), p. 111~133
- 12) 川上, 藤井, 内堀: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 380~383
- 13) 岡崎, 松野, 岡野: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1922~1925
- 14) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 1954 (143) p. 228