

## 論 文

UDC 669.187.454.1

## 電気炉溶製プロセスにおける酸化期の理論解析\*

小林 勲\*\*・太田喜与資\*\*\*・鞭 巖\*\*\*\*

## Theroretical Analysis on the Refining Period in Electric Arc Furnace

Isao KOBAYASHI, Kiyoshi OHTA, and Iwao MUCHI

## Synopsis:

Machematical model for determining the transitional variations of process variables which take place during the progress of refining process in the electric arc furnace is developed in this work.

In this model, decarburization by CO gas bubbles formed on the surface of the furnace wall, direct oxidations of carbon, silicon and chromium by the injected gas bubbles of oxygen and indirect oxidations of silicon and chromium at the interface between slag and metal have been analysed theoretically.

On the basis of the model, numerical calculations relevant to the refining period of electric arc furnace have been conducted under the various operating conditions with the aid of digital computer. The results calculated on the transitional variations of process variables have been compared with the experimental data, and the former has been in good agreement with the latter.

Futhermore, the effects of the initial temperature of molten steel and the flow rate of oxygen on the transitional variations of the temperature of molten steel and those of the concentrations of carbon, silicon and chromium in it have been evaluated theoretically by the use of the model.

(Received Sept. 3, 1973)

## 1. 緒 言

電気炉では、従来、高クロム鋼やステンレス鋼など多くの鋼種が溶製されているが、電気炉操業の技術改善やプロセス制御の開発にあたって、溶解期、酸化期、還元期などの各期間における炉内プロセス変数の推移を的確に説明できるような数学的モデルを展開することが望まれよう。

本研究では、高クロム鋼溶製時の酸化期を対象にして、炭素、酸素、ケイ素、クロムなどの溶鋼中の各成分、および、スラグ中の FeO, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの各成分の濃度、および、溶鋼の温度の推移を知るための数学的モデルを展開し、さらに、操業条件が変更された場合の効果をこのモデルに基づいて検討する。

HEALY, HILTY<sup>1)</sup>は、クロム鋼溶製における酸化期を対象にして、Fe-Cr-O 系の平衡実験、実際の操業データの解析、および、総括的な熱収支に基づいて作成した線図を使用して、酸化初期の溶鋼の組成と温度および送酸量や吹精時間から、酸化末期における C と Cr の濃度および鋼浴の温度を予測する方法を発表し、操業条件の変更が酸化末期の上記の各変数に及ぼす効果を検討している。この計算法は線図に基づく試行錯誤計算が必要で

あり、計算時間が長くなるため、HEALY<sup>2)</sup>は、この計算手法を簡単化して修正し、計算時間を短縮する方法を提出している。しかし、これらの方法では吹精時間の経過に伴って起こる炉内プロセス変数の推移を知ることはできない。

HILTY<sup>3)</sup>によつて発表された酸化末期における C-Cr 温度の平衡関係式をステンレス鋼の溶製にも適用できるようにするために、LANGENBERG<sup>4)</sup>や小谷ら<sup>5)</sup>は Ni 濃度を含めた形に修正した平衡式を発表している。

伊藤ら<sup>6)</sup>は、10 t および 30 t の電気炉で酸化末期の C と Cr の濃度と溶鋼の温度を実測した結果、同一温度における C と Cr の濃度比が HILTY<sup>3)</sup>の平衡値よりも高くなることを認め、この傾向は酸素吹精前の Si 濃度が高いほど顕著になることを知り、HILTY<sup>3)</sup>の平衡式は初期条件によつて補正しなければならないと述べている。さらに、速度論的な簡単な解析を行なつて酸化期における C, Cr, Si の濃度変化や溶鋼の温度変化を予測する

\* 昭和46年10月本会講演大会にて発表  
昭和48年9月3日受付

\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所

\*\*\* 日本楽器(株)

\*\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

方法を示している。

小野ら<sup>7)</sup>は、2t 炉でステンレス鋼を溶製する際、酸素吹精の前後に試料採取と測温を行なつて、吹精前の Si 濃度が Cr の挙動に及ぼす影響を調べて Cr の酸化の数式を示し、さらに、Cr と Mn や Fe の関係式のほか吹精後の C-Cr-温度の関係を提出しており、これら数式を利用して酸末キャッチ・カーボンを行なう方法を発表している。

Kosho ら<sup>8)</sup>は、瞬間的な酸素収支式と実測データの統計的処理によつて得た数式とを組合わせて、酸化末期の Cr 濃度を算出する方法を示している。WOODSIDE<sup>9)</sup>は、電気炉の精錬期を対象にして、投入電力量や送酸量などを操作変数とする溶鋼温度の制御問題について発表している。

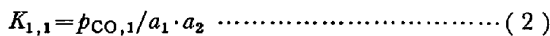
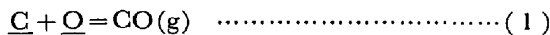
(本研究の数値計算には、名古屋大学大型計算機センターの FACOM 230-60 を使用した。)

## 2. 理論解析

解析にあたり、次のように想定する。スクラップは溶解期間内に完全に溶解し、溶解末期には合金およびスラッグの各成分が投入される。送酸は浸漬型消耗ランスによつて行なわれ、送酸開始前にはスラッグは充分滓化している。また、本解析では、溶鋼内成分として、炭素、ケイ素、クロム、および、酸素に着目し、炉壁から発生する CO 気泡による脱炭反応、浸漬型消耗ランスから吹き込まれた酸素気泡と炭素、ケイ素、クロムの酸化反応、スラッグ・メタル間における脱ケイ素、脱クロム、および、(FeO) の生成分解反応を考慮した。

### 2.1 炉壁から発生する CO 気泡による脱炭反応

熱力学的計算により検討すると、溶鋼内を上昇する CO 気泡と溶鋼内のクロムおよびケイ素との酸化反応は進行しないことになる。したがつて、CO 気泡は脱炭反応だけに参与し、化学反応は(1)式、平衡関係は(2)式で示される。



気泡は球形を保つて上昇し、上昇中に気泡の合体や分裂は起こらないとする。気泡界面で平衡関係が成立すると仮定する ((2)式で、 $a_i = 100M_i f_i C_i'$ ,  $i = 1, 2$ )。

気泡 1 個について物質収支を行なうと

$$dn_{\text{CO},1} / d\theta = (dn_{\text{CO},1} / dz) (dz / d\theta) = -k_1 \rho_m A_{b1} (C_1' - C_1) \quad \dots\dots\dots (3)$$

が得られる。ここで、 $dz / d\theta = u_1 = \sqrt{gd_1/2}$ ,  $k_1 = 2\sqrt{D_1/\pi} t_e$ ,  $t_e = d_1 / u_1$ ,  $A_{b1} = \pi d_1^2$  の関係を(3)式へ代入し、溶鋼側で炭素の物質収支を行なうと(4)式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{d(W_m C_1)}{d\theta} &= N_1 A_w \int_0^L \left( -\frac{dn_{\text{CO},1}}{dz} \right) dz \\ &= N_1 A_w \int_0^L \frac{k_1 \rho_m A_{b1} (C_1' - C_1)}{u_1} dz \\ &= \rho_m A_w \{ 2\pi N_1 (D_1 / \pi)^{1/2} (2/g)^{1/4} \\ &\quad \times \int_0^L d_1^{5/4} (C_1' - C_1) dz \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

溶鋼・気泡間の界面では、 $\underline{C}$  と  $\underline{O}$  の各モル流量が等しいので(5)式が書けるが、さらに、(2)式を適用すると炭素の界面濃度  $C_1'$  が(6)式で表わされる。

$$C_1' - C_1 = C_2' - C_2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$C_1' = \{ C_1 - C_2 + \sqrt{(C_1 - C_2)^2 + 4p_{\text{CO},1} / z_0} \} / 2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $z_0 \equiv K_{1,1} (100f_1 M_1) (100f_2 M_2)$

(4)式において、代表気泡径  $d_1^*$ 、代表圧力  $p_{\text{CO},1}^*$  を採用すると(7)式が得られる。

$$d(W_m C_1) / d\theta = \alpha \rho_m (C_1' - C_1) \quad \dots\dots\dots (7)$$

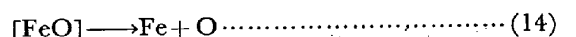
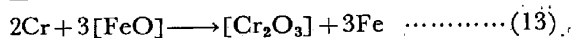
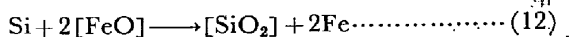
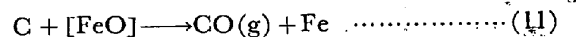
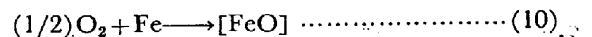
ここで、 $\alpha$  は炉の形状によつて決定されるパラメータであり、(8)式で表わされる。また、(6)式の界面濃度  $C_1'$  は(9)式で示される。

$$\alpha = A_w [2\sqrt{\pi} \{ 2D_1^2 / g (d_1^*)^3 \}^{1/4} (d_1^*)^2 L N_1] \quad \dots (8)$$

$$C_1' = \{ C_1 - C_2 + \sqrt{(C_1 - C_2)^2 + 4p_{\text{CO},1}^* / z_0} \} / 2 \quad \dots (9)$$

### 2.2 吹き込み酸素気泡と溶鋼内成分の反応

溶鋼中へ浸漬された消耗ランスから吹き込まれた酸素気泡の表面で起こる反応としては、(10)式で表わされる酸化鉄の生成反応と(11)~(13)式の炭素、ケイ素、クロムの各酸化反応、および、(14)式で表わされる酸化鉄の分解反応を考慮する。



(11)~(14) 式の反応の平衡定数は、それぞれ (15)~(18) 式で与えられる。

$$K_{1,2} = p_{\text{CO},2} / a_1 \cdot a_5 \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$K_{3,2} = a_6 / a_3 \cdot a_5^2 \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$K_{4,2} = a_7 / a_4^2 \cdot a_5^3 \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$K_{2,2} = a_2 / a_5 \quad \dots\dots\dots (18)$$

気泡 1 個について炭素の物質収支を行なうと(19)式が得られる。

$$\begin{aligned} dn_{\text{CO},2} / d\theta &= (dn_{\text{CO},2} / dz) (dz / d\theta) \\ &= -k_1 \rho_m A_{b2} (C_1'' - C_1) \quad \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

したがつて、溶鋼側における炭素の物質収支式は、(19)式から(20)式となる。

$$\frac{d(W_m C_1)}{d\theta} = N_2 \int_0^l \left( -\frac{dn_{CO,2}}{dz} \right) dz = N_2 \times \int_0^l \frac{k_1 \rho_m A_{b2} (C_1'' - C_1)}{dz/d\theta} dz \dots\dots\dots (20)$$

(20)式へ、 $N_2 = Q_{g,0} / (\pi d_{2,0}^3 / 6)$ ,  $dz/d\theta = u_2 = \sqrt{gd_2/2}$ ,  $k_1 = 2\sqrt{D_1/\pi t_0}$ ,  $t_0 = d_2/u_2$ ,  $A_{b2} = \pi d_2^2$  の関係を代入して整理すると(21)式が得られる。

$$\frac{d(W_m C_1)}{d\theta} = \frac{12 \rho_m Q_{g,0}}{(d_{2,0})^3} \left( \frac{D_1}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{g} \right)^{1/4} \times \int_0^l d_2^{5/4} (C_1 - C_1) dz \dots\dots\dots (21)$$

(21)式で、代表気泡径  $d_2^*$ , 気泡内代表圧力  $p_{CO,2}^*$  を採用すると(22)式のように簡単化される。

$$d(W_m C_1)/d\theta = \beta_1 \rho_m Q_{g,0} (C_1'' - C_1) \dots\dots\dots (22)$$

ここで、 $\beta_1 = (12/\sqrt{\pi}) \{2D_1^2/(d_2^*)^3 g\}^{1/4} (d_2^*/d_{2,0})^2 (l/d_{2,0})$  であり、 $d_2^*$  および  $d_{2,0}$  の推算法は付録に示す。脱ケイ素、脱クロムの両反応についても同様に、(23), (24)式が得られる。

$$d(W_m C_3)/d\theta = \beta_3 \rho_m Q_{g,0} (C_3'' - C_3) \dots\dots\dots (23)$$

$$d(W_m C_4)/d\theta = \beta_4 \rho_m Q_{g,0} (C_4'' - C_4) \dots\dots\dots (24)$$

ただし、 $\beta_3 = \beta_1 \sqrt{D_3/D_1}$ ,  $\beta_4 = \beta_1 \sqrt{D_4/D_1}$

FeO は気泡界面で飽和しているとみなし、SiO<sub>2</sub> と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は融点が高いので溶鋼内で固体とみなし、 $a_i = 1$  ( $i=5, 6, 7$ ) とすると、(15)~(17)式から界面濃度が次式で示される。

$$C_1'' = p_{CO,2} / 100 M_1 f_1 K_{1,2} \dots\dots\dots (25)$$

$$C_3'' = 1 / 100 M_3 f_3 K_{3,2} \dots\dots\dots (26)$$

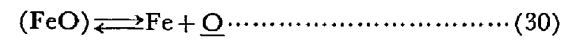
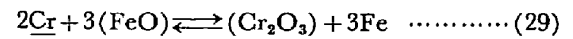
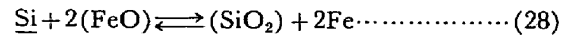
$$C_4'' = 1 / 100 M_4 f_4 \sqrt{K_{4,2}} \dots\dots\dots (27)$$

**2.3 スラグ・溶鋼間の反応**

電気炉における高クロム鋼溶製時においては、スラグ・溶鋼間で起こるケイ素およびクロムの酸化反応が主体となる。スラグによる溶鋼内のケイ素とクロムの酸化はスラグ内の (FeO) が関与する複合反応である。森ら<sup>10)</sup> 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、著者ら<sup>11)</sup> は、この反応機構を LD 転炉のスラグ・溶鋼間におけるマンガンとリンの酸化反応に適用している。本解析でも、酸素の分配反応の考え方を、スラグ・溶鋼間のケイ素とクロムの酸化反応に適用した。

スラグ・溶鋼間の反応の理論解析の仮定としては、(i) 反応に関与するスラグ内および溶鋼内の各成分の拡散が律速となる。(ii) スラグ・溶鋼間の界面では、各成分間に平衡関係が成立している。(iii) スラグ・溶鋼間の反応として、ケイ素の酸化反応(28)式、クロムの酸化反応(29)式および、酸素の分配反応(30)式を考慮し、いず

れも可逆反応とする。



以上の仮定から、(28)~(30)式で表わされる各成分の物質移動速度は、溶鋼側については(31)式、スラグ側については(32)式で表わされる。

$$R_i = d(W_m C_i)/d\theta = k_m \rho_m A (C_i' - C_i), \quad i=2, 3, 4 \dots\dots\dots (31)$$

$$R_j = d(W_s C_j)/d\theta = k_s \rho_s A (C_j' - C_j), \quad j=5, 6, 7 \dots\dots\dots (32)$$

(31), (32)式中には未知量として、界面濃度  $C_i'$ ,  $C_j'$  が含まれているが、これらの未知量は次のようにして決定できる。まず、(28)~(30)式で表わされる反応の各成分の間には、化学量論的關係から、(33)~(35)式が成立する。

$$R_2 + R_5 + 2R_6 + 3R_7 = 0 \dots\dots\dots (33)$$

$$R_4 + 2R_7 = 0 \dots\dots\dots (34)$$

$$R_3 + R_6 = 0 \dots\dots\dots (35)$$

仮定(ii)から、スラグ・溶鋼間には(36)~(38)式の関係が成立する。

$$K_{2,3} = a_2/a_5 = 100 M_2 f_2 C_2' / \gamma_5 x_5 \dots\dots\dots (36)$$

$$K_{3,3} = a_6/a_3 \cdot a_5^2 = \gamma_6 x_6 / (100 M_3 f_3 C_3') (\gamma_5 x_5)^2 \dots\dots\dots (37)$$

$$K_{4,3} = a_7/a_4^2 \cdot a_5^3 = \gamma_7 x_7 / (100 M_4 f_4 C_4')^2 (\gamma_5 x_5)^3 \dots\dots\dots (38)$$

ここで、 $x_j$  ( $j=5, 6, 7$ ) はスラグ内の  $j$  成分のモル分率であり、(39)で示される。

$$x_j = C_j' / \delta, \quad (j=5, 6, 7) \dots\dots\dots (39)$$

ただし、 $\delta \equiv C_5' + C_6' + C_7' + C_E$  であり、 $C_E$  は反応に関与しないスラグ成分 (たとえば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, MnO など) のモル濃度の総和である。

(33)~(35)式に(31), (32)式を適用すると、溶鋼側の界面濃度  $C_i'$  ( $i=2, 3, 4$ ) は、スラグ側の界面濃度  $C_j'$  ( $j=5, 6, 7$ ) を用いて(40)~(42)式のように表わされる。

$$C_2' = C_2 - B \{ (C_5' - C_5) + 2(C_6' - C_6) + 3(C_7' - C_7) \} \dots\dots\dots (40)$$

$$C_3' = C_3 - B(C_6' - C_6) \dots\dots\dots (41)$$

$$C_4' = C_4 - 2B(C_7' - C_7) \dots\dots\dots (42)$$

ここで、 $B \equiv k_s \rho_s / k_m \rho_m$  である。

(39)式および(40)~(42)式を(36)~(38)式に代入して整理すると、スラグ側の界面濃度  $C_j'$  ( $j=5, 6, 7$ ) に関する(43)~(45)式が得られる。

$$\{ z_3 - B(C_5' + 2C_6' + 3C_7') \} \delta - z_4 C_5' = 0 \dots\dots\dots (43)$$

$$(z_1 - B C_6') z_5 (C_5')^2 - C_6' \delta = 0 \dots\dots\dots (44)$$

$$(z_2 - 2B C_7')^2 z_6 (C_5')^3 - C_7' \delta^2 = 0 \dots\dots\dots (45)$$

ただし、 $z_1 \equiv C_3 + BC_6$ ,  $z_2 \equiv C_4 + 2BC_7$ ,  $z_3 \equiv C_2 + B(C_5 + 2C_6 + 3C_7)$ ,  $z_4 \equiv \gamma_5 K_{2,3} / 100 M_2 f_2$ ,  $z_5 \equiv 100 M_3 f_3 K_{3,3} \gamma_5^2 / \gamma_6$ ,  $z_6 \equiv (100 M_4 f_4)^2 K_{4,3} \gamma_5^3 / \gamma_7$

(43)~(45) 式を連立させて数値計算を行なうと、 $C_j'$  ( $j=5, 6, 7$ ) が求められる。これら  $C_j'$  を(40)~(42)式に代入すると、 $C_j'$  ( $i=2, 3, 4$ ) が得られる。さらに、これら  $C_i'$  および  $C_j'$  を(31), (32) 式に代入すると、スラグ・溶鋼間の反応に伴って起こる溶鋼内およびスラグ内の各成分の濃度 ( $C_i$  および  $C_j$ ) の推移が求められる。

2.4 溶鋼内およびスラグ内のプロセス変数の推移

本モデルでは、脱炭反応は炉壁から発生する CO 気泡の界面と吹き込み酸素気泡の界面とで進行し、ケイ素とクロムの酸化反応は、吹き込み気泡の界面とスラグ・溶鋼間の界面で同時に進行すると考えているので、吹精時間の経過に伴って起こる溶鋼中の炭素、ケイ素、クロムとスラグ中の (FeO), (SiO<sub>2</sub>), (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の各濃度の変化は、それぞれ、上記の脱炭反応とスラグ・溶鋼間の反応を考慮することによって決定される。すなわち、(7), (31), (32) 式および(22)~(24)式から、溶鋼内の炭素、ケイ素、および、クロムについて (46)~(48) 式が、また、スラグ内の (FeO), (SiO<sub>2</sub>), (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) について(49)~(50)式が得られる。

$$\begin{aligned} d(W_m C_1) / d\theta &= \alpha \rho_m (C_1' - C_1) \\ &+ \beta_1 \rho_m (C_1'' - C_1) Q_{g,0} \dots\dots\dots (46) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(W_m C_3) / d\theta &= k_m \rho_m A (C_3' - C_3) \\ &+ \beta_3 \rho_m (C_3'' - C_3) Q_{g,0} \dots\dots\dots (47) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(W_m C_4) / d\theta &= k_m \rho_m A (C_4' - C_4) \\ &+ \beta_4 \rho_m (C_4'' - C_4) Q_{g,0} \dots\dots\dots (48) \end{aligned}$$

$$d(W_s C_5) / d\theta = k_s \rho_s A (C_5' - C_5) \dots\dots\dots (49)$$

$$\begin{aligned} d(W_s C_6) / d\theta &= k_s \rho_s A (C_6' - C_6) \\ &+ \beta_3 \rho_m (C_3 - C_3'') Q_{g,0} \dots\dots\dots (50) \end{aligned}$$

$$d(W_s C_7) / d\theta = k_s \rho_s A (C_7' - C_7) + (1/2) \beta_4 \rho_m (C_4 - C_4'') Q_{g,0} \dots\dots\dots (51)$$

HEALY ら<sup>1)</sup>は、溶鋼の酸化は炉内ガスによっても起こり、侵入する酸素量は炉径に依存することを報告している。一方、浅田ら<sup>12)</sup>は、純酸素送込時には酸素の侵入はないと報告している。また、酸素吹精時の炉内ガス分析の調査結果によれば、炉内ふん囲気中の酸素濃度は 0.5% 以下であった<sup>13)</sup>。

本解析では、炉内ふん囲気中から溶鋼内への酸素の侵入はなく、送込酸素はすべて溶鋼に吸収されると仮定する。酸素について物質収支を行なうと (52) 式が得られる。

$$\frac{d(W_m C_2)}{d\theta} = 2G + \frac{d(W_m C_1)}{d\theta} + 2 \frac{d(W_m C_3)}{d\theta}$$

$$+ \left( \frac{3}{2} \right) \frac{d(W_m C_4)}{d\theta} - \frac{d(W_s C_5)}{d\theta} \dots\dots\dots (52)$$

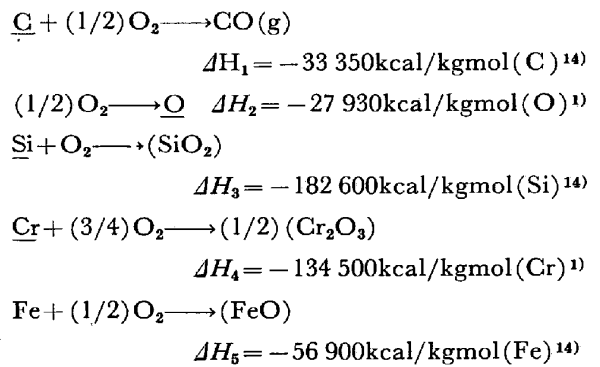
溶鋼およびスラグの質量変化については、(53), (54) 式のように表わされる。

$$dW_m / d\theta = \sum_{i=1}^4 M_i d(W_m C_i) / d\theta - M_8 d(W_s C_5) / d\theta \dots\dots\dots (53)$$

$$dW_s / d\theta = \sum_{j=5}^7 M_j d(W_s C_j) / d\theta \dots\dots\dots (54)$$

2.5 溶鋼温度

下記のような反応熱を採用して熱収支を行なうと、吹精時間の経過に伴う溶鋼温度の変化が(55)式で表わされる。



$$\begin{aligned} (W_m C_m + W_s C_s) (dT / d\theta) &= (-\Delta H_1) \{-d(W_m C_1) / d\theta\} \\ &+ (-\Delta H_2) d(W_m C_2) / d\theta \\ &+ (-\Delta H_3) \{-d(W_m C_3) / d\theta\} \\ &+ (-\Delta H_4) \{-d(W_m C_4) / d\theta\} \\ &- (-\Delta H_5) d(W_s C_6) / d\theta - Q_1 \dots\dots\dots (55) \end{aligned}$$

ただし、 $Q_1 \equiv h_w A_w (T - T_a) + C_{p,CO} (T - T_a) d(W_m C_1) / d\theta + C_{p,O_2} G (T - T_a) q_1$

3. 計算結果

Table 1 は、A 社、Table 2 は B 社の実操業結果に基づいて作成し、これら数値を使用して数値計算を行なった。平衡関係式中の活量係数は、 $f_1 = f_3 = f_4 = 1^{15)16)17)}$ ,  $\gamma_5 = 0.8^{18)}$ ,  $\gamma_6 = 0.01^{19)}$  を使用し、酸素の活量係数は CHIPMAN ら<sup>16)20)21)</sup>の結果を(56)式で表わして用いた。

$$\log f_2 = -0.041 [\% Cr] \{1.0366 - 0.06 [\% Cr]\} \dots\dots\dots (56)$$

なお、(1) 式の脱炭反応、(30) 式の酸素分配反応、(12) 式のケイ素の酸化反応の各平衡式には、それぞれ、(57), (58), (59) 式<sup>22)</sup>を使用し、(13) 式のクロムの酸化反応の平衡式には(60)式<sup>22)23)</sup>を用いた。さらに、スラグ・溶鋼間の各反応の平衡式としては、ケイ素の酸化反応 ((28) 式) については(61)式を、クロムの酸化反応 ((29) 式) については(62)式を使用した。 (60), (62) 式はともに

他の研究者によつて報告されたデータ<sup>14)21)~23)</sup>に基づいて導出した式である。

$$K_{1,1} = \exp\{2.303[1.160/(T+273)+2.003]\} \dots (57)$$

$$K_{2,2} = K_{2,3} = \exp\{2.303[-6.150/(T+273) + 2.604]\} \dots (58)$$

$$K_{3,2} = \exp\{2.303[30.720/(T+273) - 11.76]\} \dots (59)$$

$$K_{4,2} = \exp\{2.303[25.590/(T+273) - 11.61]\} \dots (60)$$

$$K_{3,3} = \exp\{2.303[18.150/(T+273) - 6.498]\} \dots (61)$$

$$K_{4,3} = \exp\{2.303[27.776/(T+273) - 11.608]\} \dots (62)$$

Table 1 のデータを用いて、溶鋼内各成分の濃度、溶鋼温度、スラグ内各成分の濃度と質量、および、スラグの質量の吹精時間の経過に伴う変化について、Table 1 のデータに基づいて計算した結果を Fig. 1~Fig. 3 に、また、Table 2 のデータに基づいて計算した結果を Fig. 4~Fig. 6 に示した。

#### 4. 考 察

Fig. 1 および Fig. 4 から、各プロセス変数の推移をみ

Table 1. Data for numerical calculation relevant to 40 t-arc furnace.

Sectional area of furnace	9.075m <sup>2</sup>
Flow rate of oxygen	0.669 Nm <sup>3</sup> /sec
Initial condition:	
Mass of molten steel	40 t
Carbon concentration in molten steel	0.95%
Silicon concentration in molten steel	0.35%
Chromium concentration in molten steel	18.6%
Oxygen concentration in molten steel	0.01%
Mass of slag	2 t
Concentration of SiO <sub>2</sub> in slag	20%
Concentration of Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in slag	14%
Concentration of CaO in slag	45%
Concentration of FeO in slag	10%
Temperature of molten steel	1600°C
Parameter used:	
Mass transfer coefficient in molten steel	$k_m = 1.0 \times 10^{-3} \text{m/sec}$
Mass transfer coefficient in slag	$k_s = 1.0 \times 10^{-4} \text{m/sec}$
Parameter defined by Eq.(8)	$\alpha = 1.25 \times 10^{-2} \text{m}^3/\text{sec}$
Estimated value:	
Coefficient defined by Eq.(22)	$\beta_1 = 5.6 \times 10^{-3} (-)$

Table 2. Data for numerical calculation relevant to 2 t-arc furnace.

Sectional area of furnace	3.33m <sup>2</sup>
Flow rate of oxygen	0.0719Nm <sup>3</sup> /sec
Initial condition:	
Mass of molten steel	2290 kg
Carbon concentration in molten steel	1.36%
Silicon concentration in molten steel	0.82%
Chromium concentration in molten steel	15.5%
Oxygen concentration in molten steel	0.005%
Mass of slag	120 kg
Concentration of SiO <sub>2</sub> in slag	32.52%
Concentration of Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in slag	1.62%
Concentration of Cao in slag	48.44%
Concentration of FeO in slag	2.59%
Temperature of molten steel	1590°C
Parameter used:	
Mass transfer coefficient in molten steel	$k_m = 1.0 \times 10^{-3} \text{m/sec}$
mass transfer coefficient in slag	$k_s = 1.0 \times 10^{-4} \text{m/sec}$
Parameter defined by Eq.(8)	$\alpha = 5.0 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{sec}$
Estimated value:	
Coefficient defined by Eq.(22)	$\beta_1 = 2.5 \times 10^{-4} (-)$

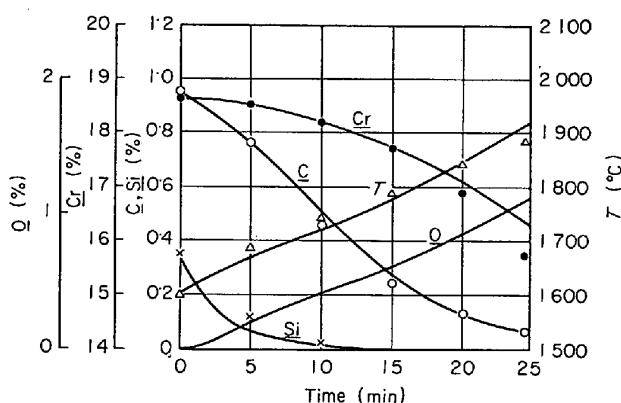


Fig. 1. Comparison of the calculated results concerning the transitional variations in the process variables of molten steel with the data observed in 40t-arc furnace.

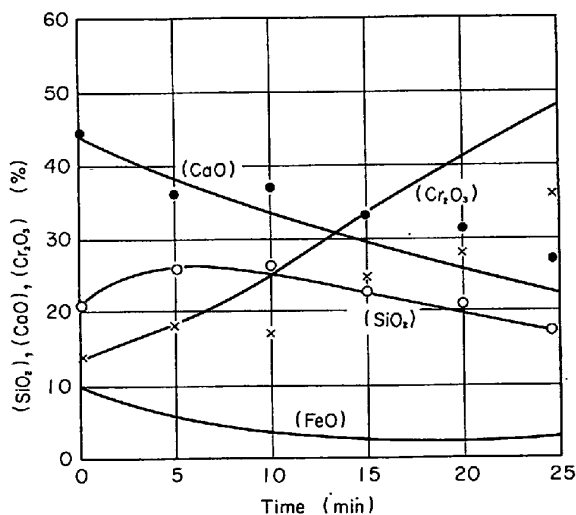


Fig. 2. Comparison of the calculated results concerning the transitional variations in the concentration of each component in slag with the data observed in 40t-arc furnace.

ると、吹精初期では、ランスから供給された酸素は大部分がケイ素の酸化反応に消費されるため、大部分のケイ素は吹精開始後約 10 min でほぼ除去されることがわかる。

炭素濃度については、吹精初期には送入酸素の大部分がケイ素の酸化に消費されるため、炭素濃度の減少は比較的ゆるやかであるが、ケイ素濃度の低下および酸素濃度  $O$  の上昇とともに、脱炭反応は活発になり、ほぼ直線的に減少する。しかし、炭素濃度が C-O 平衡の平衡濃度に近づくにしたがって、脱炭速度は減少する。

溶鋼温度については、吹精初期には、ケイ素の酸化反応熱のために溶鋼温度が上昇するが、溶鋼内の炭素濃度が直線的変化を示す中期では、溶鋼温度も直線的に上昇する。吹精末期になると、クロムの酸化反応および酸化

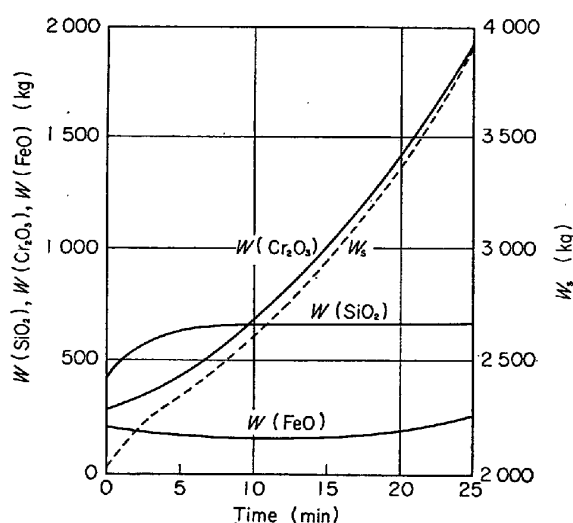


Fig. 3. Calculated results of the transitional variations in the mass of slag and in each mass of components in 40t-arc furnace.

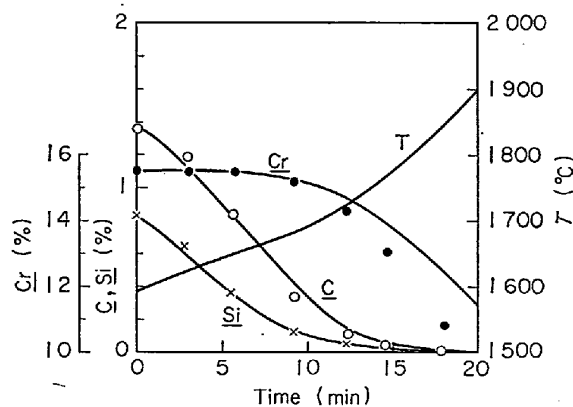


Fig. 4. Comparison of the calculated results concerning the transitional variations in the process variables of molten steel in 2t-arc furnace with the empirical data.

鉄の生成反応により、温度上昇はさらに活発になる。

酸素濃度は、吹精時間とともに増加するが、脱炭反応速度の低下に伴って、溶鋼内酸素はクロムの酸化反応および (FeO) の生成反応に次第に消費されるため、吹精末期には、クロム濃度の減少が顕著になる。

ケイ素およびクロムの酸化反応は(47)、(48)式で表わされているが、それぞれ、右辺第1項は第2項に比較して十分大きくなるため、スラグ・溶鋼間の反応が Si や Cr の変化に大きく寄与していることが推察できる。本解析では、スラグ・溶鋼間におけるケイ素とクロムの酸化反応は、(FeO) の生成 (あるいは分解) 反応と同時に起こるとして解析しているが、この計算結果では、ケイ素の優先酸化が起こっていることが示されている。

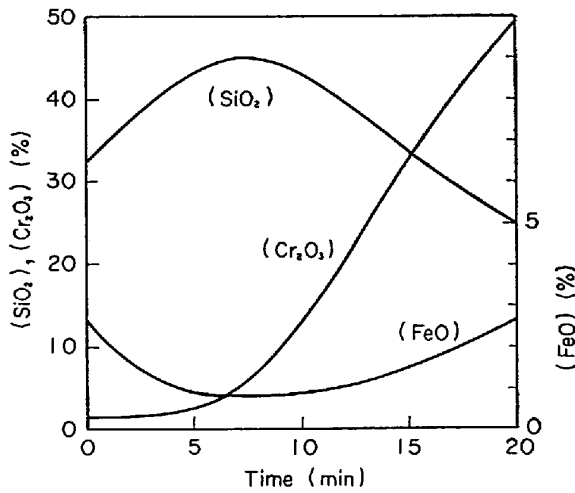


Fig. 5. Calculated results of the transitional variations in the concentrations of slag in 2t-arc furnace.

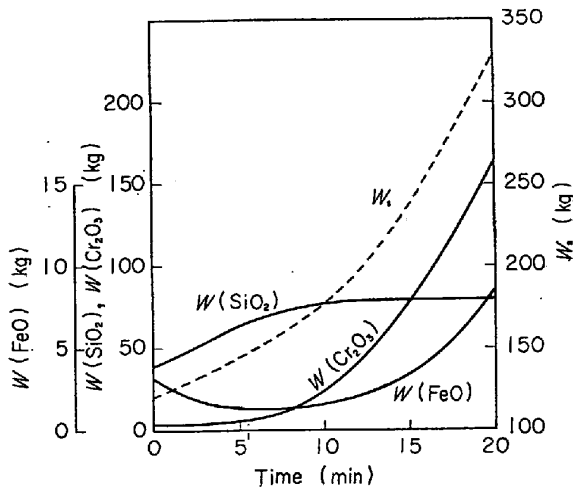


Fig. 6. Calculated results of the transitional variations in the mass of slag and in each mass of components in 2t-arc furnace.

つぎに、スラグ内成分の吹精時間の経過に伴う変化については、Fig. 2 および Fig. 5 からわかるように、 $(SiO_2)$  の濃度は、初期におけるケイ素の優先酸化によって上昇しているが、脱ケイ素反応がほぼ終了するとともに、スラグ質量の増加に伴って  $(SiO_2)$  の濃度は減少する。 $(FeO)$  の濃度は、吹精初期には、スラグ・溶鋼間におけるケイ素の酸化反応に関与して消費されるため、 $(FeO)$  の濃度は減少するが、その後、溶鋼内酸素濃度の増加に伴って増加する。 $(Cr_2O_3)$  の濃度は吹精初期ではゆるやかに増加するが、ケイ素の酸化反応がほぼ終了するとともに増加が顕著になり、末期にも大きく増加する。

Fig. 3 および Fig. 6 から、 $(FeO)$  および  $(Cr_2O_3)$  の各質量の変化は、これら各成分の濃度の上述のような変

化とほぼ類似の推移を示していることがわかる。吹精末期には、 $(Cr_2O_3)$  の質量はスラグの全質量の約 1/2 になっている。 $(SiO_2)$  の質量は、脱ケイ素反応の終了とともにほぼ一定になっている。スラグの全質量は、 $(Cr_2O_3)$  の質量とほぼ類似の推移を示しており、末期のスラグ質量は初期の質量の 2~2.7 倍になっている。

なお、本モデルの妥当性を検討するために、上記計算結果を実操業の測定値と比較した。すなわち、Fig. 1 と Fig. 2 には A 社の実測値を、Fig. 4 には B 社の実測値を計算結果の実線とともに示した。溶鋼内の炭素とケイ素の濃度については満足な一致が得られているが、末期におけるクロム濃度の計算結果は、いずれも実測値よりやや高めになる傾向がある。

本解析では、スラグ内のクロム酸化物を融解状態の  $(Cr_2O_3)$  とした\*が、高濃度のクロム酸化物を含有する

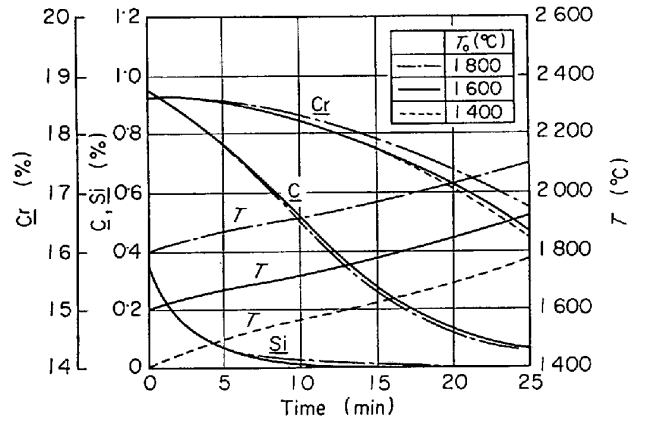


Fig. 7. Effects of the initial temperature of molten steel on the transitional variations in the concentration of each component in molten steel of 40t-arc furnace.

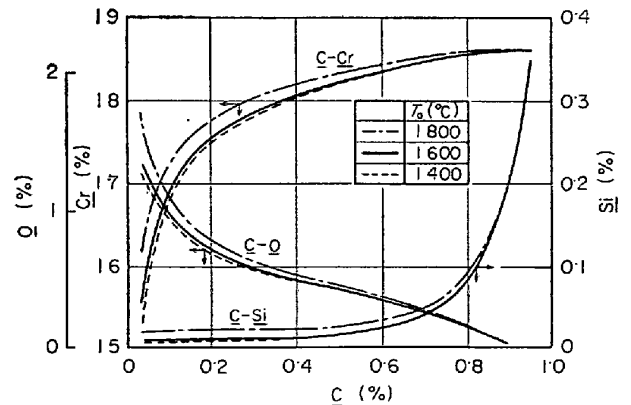


Fig. 8. Effects of the initial temperature of molten steel on the relations of  $C$  vs.  $Cr$ ,  $C$  vs.  $O$  and  $C$  vs.  $Si$ .

\* 従来、高クロム領域では、 $Cr_2O_3$  が安定な平衡化合物であるとする報告<sup>16)17)24)</sup>が発表されている。

スラグの形態については、まだ問題が残されている点もあり、スラグ内の各成分の濃度変化に関しては十分な比較検討はできなかつた。Fig. 2 の計算結果は実測値の傾向をよく表わしているが、吹精中期で (CaO) の濃度の実測値は上昇しており、このため (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の濃度が低下している。

クロム鋼溶製時のクロムの歩留りについて、HEALY, HILTY<sup>1)</sup>は、平衡論的見地から、高温ほどクロムの歩留りは向上すると報告している。本モデルに基づいて、初期温度を変更した場合の各プロセス変数の時間的変化について40 t 電炉の Table 1 のデータに基づいて計算した結果を Fig. 7 に示す。吹精初期には、溶鋼の初期温度が溶鋼内の各成分の濃度変化に及ぼす影響は少ないが、末期の低炭素濃度領域では、初期温度が高く、したがって鋼浴温度が高いほど、クロムの酸化損失は抑制されること、また、炭素やケイ素の濃度変化に及ぼす温度の効果は小さいことがわかる。さらに、これら計算値を使用

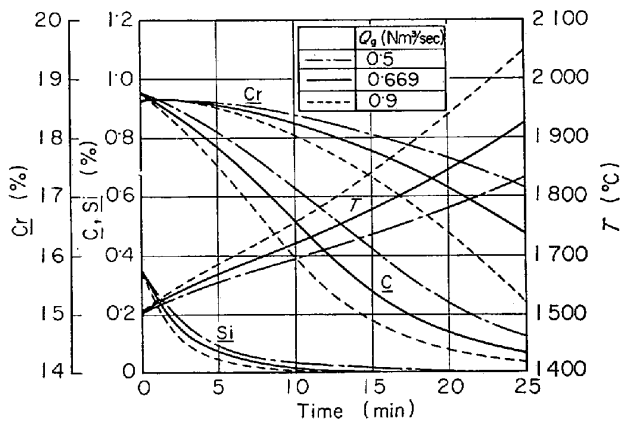


Fig. 9. Effects of the flow rate of oxygen on the transitional variations in process variables of molten steel in 40t-arc furnace.

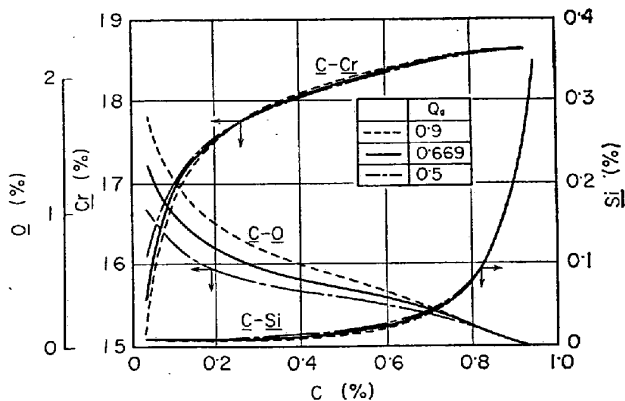


Fig. 10. Effects of the flow rate of oxygen on the relations of  $\underline{C}$  vs.  $\underline{Cr}$ ,  $\underline{C}$  vs.  $\underline{O}$  and  $\underline{C}$  vs.  $\underline{Si}$ .

して、 $\underline{C}$  と  $\underline{Cr}$ ,  $\underline{C}$  と  $\underline{Si}$ , および、 $\underline{C}$  と  $\underline{O}$  の間の関係を Fig. 8 に示したが、末期における酸素濃度は初期温度が高いほど高くなるのが推察される。

さらに、40 t 電炉で、送酸量を変化させた場合に起こるプロセス変数の時間的変化の計算結果を Fig. 9 に、また、 $\underline{C}$  と  $\underline{Cr}$ ,  $\underline{C}$  と  $\underline{Si}$ ,  $\underline{C}$  と  $\underline{O}$  の間の関係を Fig. 10 に示す。送酸量の増加とともに、炭素、ケイ素、およびクロムの各酸化反応は促進され、溶鋼温度の上昇もはやくなり、吹精時間が短縮される。吹精初期の高炭素濃度の領域では、送酸量が増加されても炭素の酸化反応がクロムのそれよりも優先的に起こるために、 $\underline{C}-\underline{Cr}$  の関係には大きな相違はみられないが、末期では、クロム濃度が大きく低下すること、また、送酸量を増加させると、溶鋼温度が上昇し、終点での酸素濃度が増加することがわかる。

### 5. 結 言

電気炉溶製プロセスの酸化期を対象にして、炭素、ケイ素、および、クロムの各酸化反応の理論解析を行ない、酸化期の数学的モデルを展開した。また、このモデルに基づいて得られた計算結果を実操業の測定値と比較検討した結果、高クロム鋼溶製時の炉内プロセス変数の推移を推算するのに本モデルが有用であることを確かめた。

さらに、本モデルに基づいて、吹精初期の溶鋼の温度および、送酸量を変更した場合に、これらの変化が炉内プロセス変数の推移に及ぼす効果について検討した。

本研究の遂行にあたって、電気炉の実操業の資料を快く提供していただいた大同製鋼(株)ならびに日本鋼管(株)に対して厚く謝意を述べます。

### 付 録

溶鋼中に吹き込まれた酸素ガス 1 mol は 2 mol の CO ガスになると考えると、理想気体の状態式から (A.1) 式が書ける。

$$d_{2,a}/d_{2,0} = (2p_0/p_a)^{1/3} \dots\dots\dots (A.1)$$

ここで、 $p_0$  は (A.2) 式で表わされる。

$$p_0 = p_a + \rho_m l (g/g_c) \dots\dots\dots (A.2)$$

代表気泡径  $d_2^*$  を近似的に  $d_{2,a}$  と  $d_{2,0}$  との相加平均として表わすと、(A.3) 式が得られる。

$$d_2^*/d_{2,0} = (1 + d_{2,a}/d_{2,0})/2 \dots\dots\dots (A.3)$$

ただし、 $d_{2,0}$  は近似的に送酸パイプの内径に等しいとみなす。たとえば、 $l = 0.30m$ ,  $d_{2,0} = 0.052m$ ,  $p_a = 1.0 \times 10^4 \text{ kg/m}^2$ ,  $\rho_m = 7000 \text{ kg/m}^3$  (これらデータは、Table 2 の  $\beta_1$  の値の推算に採用) とすると、(A.2) 式から  $p_0 = 1.2433 \times 10^4 \text{ kg/m}^2$ , (A.1) 式から  $d_{2,a}/$



$d_{2,0}=1.340$ , (A.3) 式より  $d_2^*/d_{2,0}=1.170$  となり,  
 $d_2^*=0.0608\text{m}$ となる.

## 記 号

$A$ : 溶鋼・スラグ間の接触界面積	( $\text{m}^2$ )
$A_{b1}, A_{b2}$ : 炉壁から発生した CO 気泡および吹き込み酸素気泡の表面積	( $\text{m}^2$ )
$A_w$ : 鋼浴と接触している炉内表面積	( $\text{m}^2$ )
$a_i$ : $i$ 成分の活量 ( $i=1\sim 7$ )	(-)
$C_i$ : $i$ 成分の濃度 ( $i=1\sim 7$ )	( $\text{kg mol}(i)/\text{kg}(\text{metal})$ ), ( $\text{kg mol}(i)/\text{kg}(\text{slag})$ )
$C_i', C_i''$ : 溶鋼・スラグ間および気泡・溶鋼間の $i$ 成分の界面濃度 ( $\text{kg mol}(i)/\text{kg}(\text{metal})$ ), ( $\text{kgmol}(i)/\text{kg}(\text{slag})$ )	
$c_m, c_s$ : 溶鋼およびスラグの比熱	( $\text{kcal}/\text{kg}(\text{metal})\cdot^\circ\text{C}$ ), ( $\text{kcal}/\text{kg}(\text{slag})\cdot^\circ\text{C}$ )
$c_{p,\text{CO}}, c_{p,\text{O}_2}$ : CO ガスおよび吹き込み酸素の比熱	( $\text{kcal}/\text{kg mol}(\text{CO})\cdot^\circ\text{C}$ ), ( $\text{kcal}/\text{kg mol}(\text{O}_2)\cdot^\circ\text{C}$ )
$D_i$ : 溶鋼内 $i$ 成分の拡散係数 ( $i=1, 3, 4$ )	( $\text{m}^2/\text{sec}$ )
$d_1, d_2$ : 炉壁から発生した CO 気泡および吹き込み酸素気泡の直径	( $\text{m}$ )
$d_{2,a}$ : 鋼浴表面における吹き込み酸素気泡の直径	( $\text{m}$ )
$f_i$ : 溶鋼内 $i$ 成分の活量係数 ( $i=1\sim 4$ )	(-)
$G$ : 吹き込み酸素量	( $\text{kg mol}(\text{O}_2)/\text{sec}$ )
$g$ : 重力加速度	( $\text{m}/\text{sec}^2$ )
$g_c$ : 換算係数	$=9.80655\text{kgm}/\text{kg}\cdot\text{sec}^2$
$\Delta H$ : 反応に伴うエンタルピー変化	( $\text{kcal}/\text{kg mol}$ )
$h_w$ : 炉体レンガ内表面での伝熱係数	( $\text{kcal}/\text{m}^2\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$ )
$K_{1,k}$ : 平衡定数 ( $i=1\sim 4, k=1\sim 3$ )	(-)
$k_1$ : 気泡・溶鋼間の反応に関する溶鋼側での物質移動係数	( $\text{m}/\text{sec}$ )
$k_m, k_s$ : 溶鋼・スラグ間の反応に関する溶鋼側およびスラグ側での物質移動係数	( $\text{m}/\text{sec}$ )
$L, l$ : 鋼浴深さおよび酸素吹き込み深さ	( $\text{m}$ )
$M_i$ : $i$ 成分の分子量 ( $i=1\sim 8$ )	( $\text{kg}/\text{kg mol}(i)$ )
$N_1, N_2$ : 炉壁から発生する CO 気泡および吹き込み酸素気泡の発生速度	( $1/\text{m}^2\cdot\text{sec}$ ), ( $1/\text{sec}$ )
$n_{\text{CO},1}, n_{\text{CO},2}$ : 炉壁から発生する気泡内および吹き込み酸素気泡内の CO のモル数	( $\text{kg mol}(\text{CO})$ )
$p_a$ : 鋼浴表面における圧力	( $\text{kg}/\text{m}^2$ )
$p_0$ : 送酸パイプ出口における圧力	( $\text{kg}/\text{m}^2$ )
$p_{\text{CO},k}$ : 気泡内の CO の分圧 ( $k=1, 2$ )	( $\text{atm}$ )
$Q_{g_0}$ : 吹き込み酸素の流量	( $\text{Nm}^3(\text{O}_2)/\text{sec}$ )
$q_1$ : 熱損失	( $\text{kcal}/\text{sec}$ )

$R_j$ : 溶鋼・スラグ間の界面での $j$ 成分のモル流量 ( $j=2\sim 7$ )	( $\text{kg mol}(j)/\text{sec}$ )
$T, T_a$ : 溶鋼および大気温度	( $^\circ\text{C}$ )
$t_0$ : 接触時間	( $\text{sec}$ )
$u_k$ : 気泡の上昇速度 ( $k=1, 2$ )	( $\text{m}/\text{sec}$ )
$W_j$ : $j$ 成分の質量 ( $j=5\sim 7, \text{CaO}$ )	( $\text{kg}$ )
$W_m, W_s$ : 溶鋼およびスラグの質量	( $\text{kg}$ )
$x_j$ : スラグ内 $j$ 成分のモル分率 ( $j=5\sim 7$ )	(-)
$z$ : 気泡の浮上距離	( $\text{m}$ )
$\gamma_j$ : スラグ内 $j$ 成分の活量係数 ( $j=5\sim 7$ )	(-)
$\theta$ : 吹精時間	( $\text{sec}$ )
$\rho_m, \rho_s$ : 溶鋼およびスラグの密度	( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

## 添 字

1 : C, 2 : O, 3 : Si, 4 : Cr, 5 : FeO, 6 : SiO<sub>2</sub>,  
 7 : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8 : Fe, \* : 代表値, 0 : 初期値

## 文 献

- 1) G. W. HEALY and D. C. HILTY : J. Metals, 9 (1957), p. 695
- 2) G. W. HEALY : Proc. Elect. Furn. Conf., (1958), p. 252
- 3) D. C. HILTY, H. P. RASSBACH, and W. CRAFTS : JISI, 180 (1955), p. 116
- 4) 不破 : 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1298
- 5) 小谷, 石原, 末安, 上村 : 鉄と鋼, 57 (1971) 11, S412
- 6) 伊藤 : 電気製鋼, 43 (1972), p. 217 ; 長谷川, 伊藤 : 鉄と鋼, 58 (1972) 11, S412
- 7) 小野, 杉浦, 田中 : 鉄と鋼, 59 (1973) 4, S96, S97
- 8) V. S. KOCHO and V. E. EREMIN : Izv. VUZ Cher. Met., (1969) 7, p. 46
- 9) C. M. WOODSIDE : Elect. Furn. Proc. AIME, 28 (1970), p. 191
- 10) 森, 大野 : 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 796
- 11) 三輪, 浅井, 鞭 : 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1677
- 12) 浅田, 酒井 : 電気製鋼, 34 (1963), p. 277
- 13) 神戸製鋼所 : 私信
- 14) D. C. HILTY : Electric Furnace Steelmaking, vol. II, (1963), p. 96, p. 131, p. 287, p. 298 [Interscience Pub.]
- 15) H. SCHENCK and STEINMETZ : Wirkungsparameter von Begleitelementen Flüssiger Eisenlösungen und Ihre Gegenseitigen Beziehungen, (1968), [Verlag Stahleisen M. B. H.]
- 16) H. N. CHEN and J. CHIPMAN : Trans. ASM, 38 (1947), p. 70
- 17) E. T. TURKDOGAN : JISI, 178 (1954) 11, p. 278
- 18) 小島, 佐野 : 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1589
- 19) J. F. ELLIOTT : Trans. AIME, 203 (1955), p. 485

- 
- 20) J. CHIPMAN : JISI, 180 (1955), p. 97
- 21) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA : Thermochemistry for Steelmaking, vol. I, (1963), p. 551, p. 172 [Addison Wesley]
- 22) 学振 19 委員会 : 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 2, p. 40, p. 126 [日刊工業新聞社]
- 23) 瀬川, 中村, 大野, 内村 : 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 90
- 24) 足立, 森田 : 鉄と鋼, 52 (1966), p. 204, p. 542, p. 1 427, p. 1 468 ; 53 (1967) 10, S 317 ; 54 (1969) 11, S 462
-