

論 文

UDC 669.046.22 : 669.18.046.564 : 669.046.523 : 546.293 : 669.14.018.8

AOD 法における脱炭モデル*

大野 剛 正**・西田 祚 章***

Reaction Model for the AOD Process

Takamasa OHNO and Toshiaki NISHIDA

Synopsis:

A reaction model has been developed for the AOD process that predicts the rate of decarburization during stainless steel making. The reaction model is based on the assumptions that the injected oxygen primarily oxidizes chromium in the tuyere zone and that chromium oxide subsequently oxidizes the carbon as it rises in the bath with the argon bubbles. It is assumed that the rate of decarburization is controlled by the liquid-phase mass transfer of carbon to the bubble surface. The model has been extended to other operating condition such as different O₂/Ar ratios, bath depth and so on.

1. 緒 言

従来、ステンレス鋼の溶製は、溶解、酸素吹精による脱炭、それに続く酸化クロムの還元、脱硫、脱酸など一貫した精錬を電気炉内で行なう電気炉法がほとんどであった。しかし、電気炉法においては、優先脱炭させるために非常な高温が必要であり、耐火物や原料コストの問題から、より合理的なプロセスの開発が研究されてきた。近年、LD-VAC法(Witte法)やAOD法(UCC法)などの新しい方法が開発され実用化された、高クロム溶鋼におけるCrとCの平衡関係は、例えば、HILTYらの平衡式¹⁾(1)式に示されるごとくで、Crの酸化をおさえて優先脱炭を行なうためには、高温にするか、

$$\log \frac{P_{Co} \cdot [Cr]}{[C]} = -\frac{13800}{T} + 8.76 \dots (1)$$

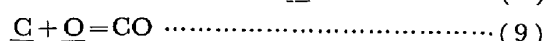
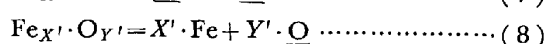
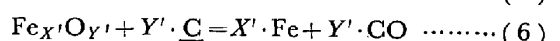
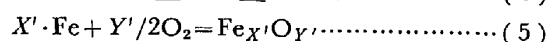
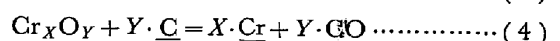
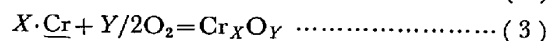
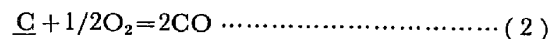
CO分圧(P_{Co})を下げる必要がある。新しいプロセスはP_{Co}を低くすることにより、比温較的低で、脱炭時のCrの酸化を防止することが可能となつたため、酸化されたクロムの還元費用を下げるるとともに、安価な高炭素フェロクロムの大量使用が可能となり、製鋼コストを低減させた。さらに、製鋼時間の短縮や、極低炭溶製限界の向上など評価される部分が多く、ステンレス溶製法はこれらの方法におきかわりつつある。

原理的には、VAC法は減圧により、AOD法はArの希釈によつて、P_{Co}を低下させ、その効果を得てい

る。しかし、それらの脱炭の反応過程については、いまだ不明の部分が多い。特にAOD法の脱炭反応機構についての報告は少なく、操業改善の上から、研究が望まれている。本報告は、AOD法における脱炭モデルについて、BRADSHAW¹²⁾らの報告を参考に一つの考え方を示し、操業要因の影響について検討したものである。

2. AOD法における脱炭挙動の特徴

AOD炉は、上吹転炉と同型で炉底部近くの側壁に2~5本のガス冷却方式の消耗型二重管羽口を有する。脱炭期には、この羽口を通して、内管からはO₂とArの混合ガスを、外管からは羽口冷却用のArガスを溶鋼中に横吹する。高クロム溶鋼中に酸素ガスを吹き込んだ場合、次のような反応が起こるのであろう。



上吹転炉のごとく、O₂が非常な高速で溶鋼表面に吹付けられている場合にも、酸素の利用効率は100%に近

* 昭和52年2月21日受付 (Received Feb. 21, 1977)

** 新日本製鉄(株)光製鉄所研究室(現在 大分製鉄所研究室) (Research Laboratories, Hikari Works, Nippon Steel Corp., 3434 Shimada Hikari 743)

*** 新日本製鉄(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp.)

い。AODにおける実験結果においても、 \underline{C} 、 \underline{Cr} の変動量から求めた吹込酸素の利用効率は Fe の酸化も含めればほぼ 100% で、 O_2 ガスとして系外に逃げる酸素はないものと思われる。これは、酸素の大部分が瞬間的に凝縮系として、捕捉されるためと考えられる。送酸量が少ない場合には、火点への \underline{C} の供給が速く、(2) 式の反応で O_2 が消費されると考えられるが、送酸量が大きくなるにつれて \underline{C} の供給は間に合わなくなり、酸化物として捕捉され、脱炭反応は (3)~(9) が主体になるものと考えられる。この現象は、中西ら²⁾、丸橋ら³⁾、あるいは、峠ら⁴⁾ の減圧下における Fe-Cr 溶鋼への酸素上吹実験において観察されており、AOD 法のように溶鋼中に多量の O_2 を吹込む場合には、十分起こりえることである。

Fig. 1 は、約 2 t の実験 AOD 炉における脱炭時のクロム酸化におよぼす浴深（溶鋼深さ）の影響を示したものである。すなわち、Ar による希釈を考慮して、気泡内の P_{CO} が HILTY の平衡になるように \underline{C} 、 \underline{Cr} の酸化が推移するとして、温度や冷却材投入の影響を補正した理想的 $\underline{Cr}-\underline{C}$ の推移を求め、実際の $\underline{Cr}-\underline{C}$ の推移と比較して、余分に酸化された $\Delta[\%Cr]$ (HILTY の平衡とのズレ) に対する有効浴深（羽口から溶鋼表面までの距離）の影響を示したものである。浴深が深い場合には、Cr の酸化が少なく、浅い場合には、 \underline{Cr} の酸化が多い。このことは、AOD 法では、脱炭反応が羽口の酸素吹込部分のみで終了するのではなく、気泡が溶鋼内を上浮する間にも進行することを示すものである。また、有効浴深が 17 cm と非常に浅い場合にも、吹込酸素の利用効率はほぼ 100% で、 O_2 の捕捉が非常に早い段階で起こることがわかった。

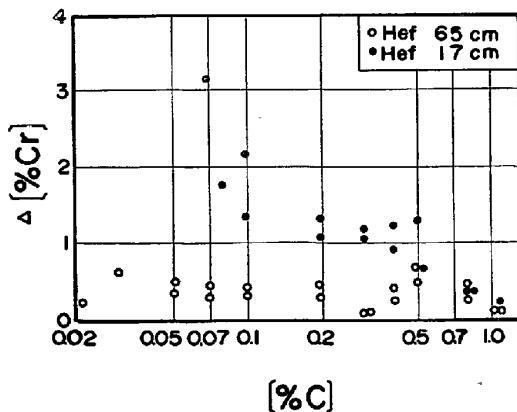


Fig. 1. Effect of the bath depth on chromium oxidation during decarburization. (H_{ef} = distance from nozzle to bath surface)

3. 脱炭モデル

以上の実験事実から考えて、AOD における脱炭モデルとして、次のごときモデルが考えられる。

(1) 吹きこまれた O_2 と Ar の混合ガスのうち、 O_2 の大部分は \underline{C} と反応する前に、Fe や \underline{Cr} と急速に酸化反応を起こして消費され、酸化物となつて気泡とともに上浮する。

(2) 生成酸化物は、平衡酸化物に変化するために分解し、気泡のまわりの溶解酸素を増加させる。

(3) 上浮の途中、 \underline{C} と反応し、Ar 気泡の中へ CO として取込まれる。

(4) 気泡内の P_{CO} が平衡に達するか、溶鋼表面から気泡が離脱することによつて、その気泡の脱炭が終了する。

このような反応の進行についての考え方は、R. J. FRUEHAN⁵⁾ やその他の人々⁶⁾⁷⁾ の報告にもみられる。しかし、それらの報告においては、計算の段階では、上浮時間のみを考え全体的な反応として計算されており、浴深を考慮して、上浮する単一気泡内の P_{CO} の変化は考えられていない。ここでは、特にクロムの酸化が問題となる低炭域の脱炭について、先のモデルに忠実に単一気泡内の P_{CO} の変化をマロム的にとらえ、全体の脱炭速度を推定することを試みた。

モデルの組立ての前提条件として、次の仮定を設けた。

(1) 脱炭反応の律速はメタル側の拡散律速と考える。

(2) 気泡表面の $[C]$ 濃度 $[C]_s$ は気泡内 P_{CO} の平衡値とし、気泡の上昇、 P_{CO} の変化によつて変化する。

(3) 物質移動係数は、HIGBIE⁸⁾ が示したごとく、気泡径、上昇速度および拡散係数によつて決まるとする。

(4) 気泡内の圧力は浴深の影響は考慮するが、表面張力の影響は無視する。

(5) 気泡の上昇速度は気泡の大きさによつて決まる。

(6) 気泡が上昇する間は溶鋼の組成は変化しないと考える。

以上の前提条件をもとに気泡の挙動を考えてみる。深さ H_0 に吹きこまれた半径 r_0 の Ar 気泡（吹込は O_2 + Ar 気泡であるが、 O_2 はすぐ吸収されると考える。）が、上昇するにともない、 \underline{C} が気泡表面へ拡散し、CO 反応が起こる。気泡内の CO 濃度は高くなるにつれて、気泡表面の $[C]$ 濃度 C_s は高くなり、 \underline{C} の拡散が少

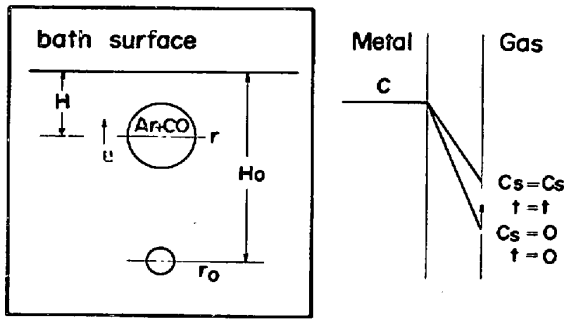


Fig. 2. Schematic representation of this model.

しずつおさえられる。気泡が溶鋼表面に達するまで反応はすすむ。気泡が表面を離脱するときの \$P_{CO}\$ と Ar 量によつて脱炭量が決まると考える。

Fig. 2 に、本モデルの概念図を示す。

単一気泡の上昇中の気泡内の \$P_{CO}\$ 変化について考える。気泡内の CO 分圧は次のごとく示される。

$$P_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CO} + n_{Ar}} \times P \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\therefore n_{CO} = n_{Ar} \left(\frac{P_{CO}}{P - P_{CO}} \right) \quad \dots\dots\dots (11)$$

(11) 式を \$H\$ で微分すると

$$\frac{dn_{CO}}{dH} = - \frac{n_{Ar}}{(P - P_{CO})^2} \left(P_{CO} \cdot \frac{dP}{dH} - P \cdot \frac{dP_{CO}}{dH} \right) \quad \dots\dots\dots (12)$$

気泡の上昇速度を \$U\$ とすると

$$U = - \frac{dH}{dt} \quad \dots\dots\dots (13)$$

したがつて、

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = \frac{dn_{CO}}{dH} \cdot \frac{dH}{dt} = -U \cdot \frac{dn_{CO}}{dH}$$

ここで、全圧 \$P\$ を溶鋼深さに比例すると考えると、(計算する場合は、大気圧下の場合は大気圧に相当する深さ例えば溶鋼の場合は \$H=148\text{cm}\$ が溶鋼表面と考え、そこの \$P_{CO}\$ を求めることになる。)

$$P = BH \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$B = \rho g \quad \dots\dots\dots (15)$$

これらをまとめると、

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = \frac{n_{Ar} \cdot BU}{(P - P_{CO})^2} \left(P_{CO} - H \cdot \frac{dP_{CO}}{dH} \right) \quad \dots\dots\dots (16)$$

一方、気泡中の CO の増加は \$C\$ の拡散律速で決まると考えると、

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = K_C S \frac{\rho}{100M_C} ([\%C] - [\%C]_s) \quad \dots\dots\dots (17)$$

気泡を球と仮定すると

$$S = \zeta V^{2/3} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\zeta = 4\pi r^2 / (4/3\pi r^3)^{2/3} = 4.836$$

$$\therefore \frac{dn_{CO}}{dt} K_C \zeta V^{2/3} \cdot \frac{\rho}{100M_C} ([\%C] - [\%C]_s) \quad \dots\dots\dots (19)$$

気泡の上昇速度は RICHARDSON ら⁹⁾ によれば

$$U = C\sqrt{g\tau} = C'\sqrt{g}V^{1/6} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$C' = 0.8034$$

Ar は完全気体であると考えと

$$V = \frac{n_{Ar} R_a T}{P_{Ar}} = \frac{n_{Ar} R_a T}{P - P_{CO}} \quad \dots\dots\dots (21)$$

これらを (19) に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{dP_{CO}}{dt} + \left(\frac{\zeta \rho}{C' \sqrt{g} B \times 100} \right) \cdot \left(\frac{K_C}{M_C} \right) \cdot \left(\frac{R_a T}{n_{Ar}} \right)^{1/2} \\ \cdot H^{1/2} \left(B - \frac{P_{CO}}{H} \right)^{3/2} ([\%C] - [\%C]_s) - \frac{P_{CO}}{H} \\ = 0 \quad \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

HIGBIE⁸⁾ によれば、\$K_C\$ は気泡の径および上昇速度によつて変化し、次のごとく表わされる。

$$\begin{aligned} K_C &= 0.798 D_C^{1/2} \left(\frac{U}{r} \right)^{1/2} \\ &= 0.798 D_C^{1/2} \cdot g^{1/4} \cdot \tau^{-1/4} \cdot C^{1/2} \quad \dots\dots\dots (23) \end{aligned}$$

スタート点 (\$t=0\$) での全圧を \$P^0\$、気泡体積を \$V_0\$、\$P_{CO} \cdot P_{CO}^0\$ とすると、(22) 式より次式がえられる。

$$\begin{aligned} \frac{dP_{CO}}{dH} = \frac{P_{CO}}{H} - \epsilon H^{7/12} \left(B - \frac{P_{CO}}{H} \right)^{19/12} \\ ([\%C] - [\%C]_s) \quad \dots\dots\dots (24) \end{aligned}$$

$$\epsilon = \frac{\zeta \rho \times 0.798 D_C^{1/2} \cdot R_a T}{(3/4\pi)^{1/6} \cdot C^{1/2} \cdot g^{1/4} \cdot B \times 100 M_C \cdot (P^0 - P_{CO}^0)^{7/12} \cdot V_0^{7/12}}$$

気泡表面での \$[\%C]_s\$ が HILTY の平衡¹⁾ から決まると考えると

$$[\%C]_s = \frac{P_{CO}}{\alpha} \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$\alpha = \frac{1}{[\%Cr]} \cdot 10^{(-13800/T + 8.76 - 0.015[\%Ni])} \quad \dots\dots\dots (26)$$

(24) 式は \$P_{CO}\$ と \$H\$ の微分方程式であり、\$V_0\$ を除いては、一般的物理定数として知られている値で容易に解ける形に表わされた。

4. 操業要因の予想効果

(24) 式を利用して、操業要因の効果を次に検討する。

(24) 式は、

$$\frac{d \cdot P_{CO}}{dH} = f(P_{CO} \cdot H)$$

の形をしており、Runge-Kutta 法で計算できる。この方法で、溶鋼表面の \$P_{CO}\$ を計算し、次式によつて脱炭量を求めることができる。

$$\Delta C = \eta_c^\circ \cdot n_{O_2} \dots\dots\dots (27)$$

$$\eta_c^\circ = \frac{1}{2R} \left(\frac{P_{CO}}{P - P_{CO}} \right) \dots\dots\dots (28)$$

この繰返しによつて、[C] 濃度の変化を、さらには、脱炭以外の酸素は Cr 酸化に使われると考えれば、[Cr] 濃度の変化を知ることができる。

ここで問題になるのは、ノズルから吹きこまれた気泡の大きさで、これは、ノズル特有のもので上の計算にあつては別に決めなければならない。AOD のごとく大流量のガスが吹込まれた場合の気泡の挙動についての報告はまだない。森ら¹⁰⁾の報告によれば、約 1 Nl/sec 程度までの実験結果では、ノズルから離脱するときの気泡径 d_{Bf} は次式で示されるとしている。

$$d_{Bf} = \left\{ \frac{3 \sigma d_{no}}{4 \rho \cdot g} + \left(\frac{9 \sigma^2 \cdot d_{no}^2}{4 \rho^2 \cdot g^2} + K_f \frac{V_g^{1/3} d_{no}}{g} \right)^{1/2} \right\}^{1/3} \dots\dots\dots (29)$$

この式を 60 t AOD 炉の場合に適用できるとして計算すると、 $d_{Bf} \approx 50 \text{ cm}$ となり、非常に大きな値となる。島田ら¹¹⁾は、大流量の場合、気泡の分裂があつて、小気泡が多くなることを報告している。現在のところ、平均的気泡径については、実炉データとの対比で決めざるを得ない。60 t AOD 炉の場合初期気泡径を 5 cm としたとき、計算値と実測値が、よい一致を示したので以下の計算は初期気泡径を 5 cm として計算した。

4.1 O₂/Ar 比の影響

Fig. 3 は、モデル計算による計算結果（実線）と実炉データの比較を示したものである。実炉のデータは、一定温度での操業でないので、1675~1700°C の範囲のデータを選んでプロットした。η_c^o は吹込んだ酸素に対する脱炭に使用された酸素の割合を示したものである。

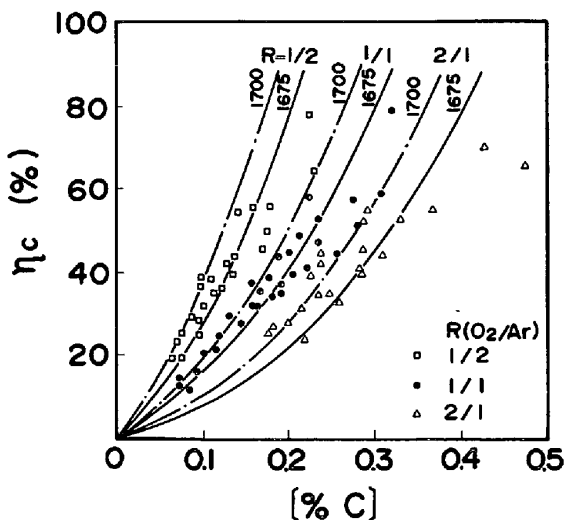


Fig. 3. Calculated and observed η_c^o. (η_c^o=carbon removal efficiency)

実炉のデータは、低炭域でよい一致を示している。しかし、高炭域になるとずれてくる。これは、本モデルが C の拡散律速を仮定しているのに対して、他の要素が作用するためと思われる。

Fig. 4 は 1650°C 有効浴深 110 cm において、1 Nm³/min·t の速度で O₂ と Ar の混合ガスを吹込んだ場合の η_c^o, 脱炭速度 (dc/dt (%/min)). およびクロムの酸化の割合を O₂/Ar 比をかえて予測したものである。O₂/Ar 比を小さくして Ar の割合を多くする程 η_c^o は向上し、クロムの酸化が減少する。これは容易に推測される。しかし、脱炭速度も向上するという結果が得られた。O₂/Ar 比を下げると、送酸量は減少するが、η_c^o の向上がそれをおぎなうため、かえつて脱炭速度は向上する。低炭域においては、クロムの酸化防止ばかりでなく脱炭速度の向上の面から、O₂/Ar 比を小さくして、Ar の割合をふやすことが有利と思われる。Fig. 5 は、1650°C において、1 N/m³/min·t でガスを吹込んだ場合の初期 [C] 濃度 0.3% からの脱炭の状況とクロムの酸化の程度を示す。

4.2 浴深の影響

Fig. 6 は気泡の浮上距離と気泡内の P_{CO} の変化を、平衡 P_{CO} との比で、温度および O₂/Ar 比を変えた場合について示したものである。O₂/Ar 比、温度の違いによつて、平衡値への接近の程度は異なるが、ノズルをはなれ

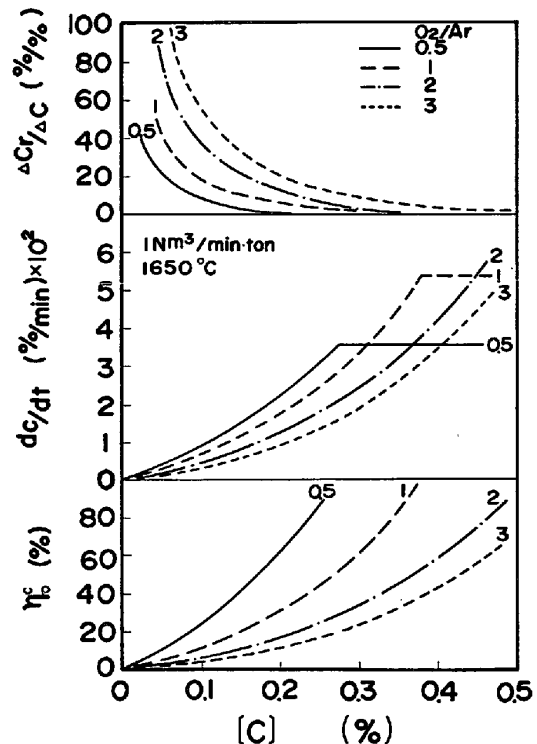


Fig. 4. Effect of O₂/Ar ratios on η_c^o, dc/dt and ΔCr/ΔC.

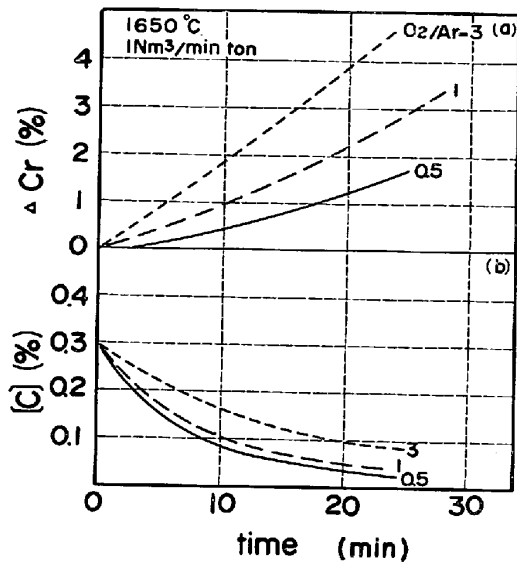


Fig. 5. Effect of O_2/Ar ratios on calculated rate of decarburization and Cr oxidation.

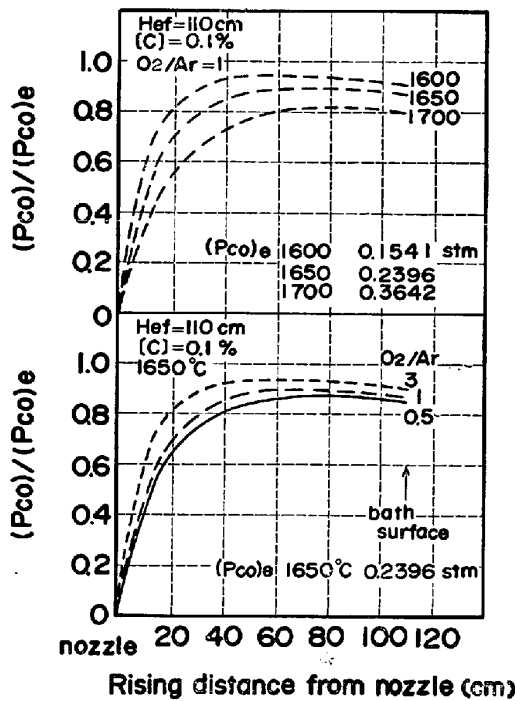


Fig. 6. Variations of $P_{CO}/(P_{CO})_e$ in rising Ar bubbles. ($(P_{CO})_e$ =equilibrium CO pressure)

て、約40cm浮上したところから、いずれの場合もほぼ一定の値となる。浮上の初めは、 C の拡散によって気泡内の P_{CO} が急激に上昇するが、気泡内の P_{CO} 上昇によって、 C の拡散のドライビング・フォース (driving force) が小さくなるのと、圧力低下による気泡の急激な膨張によって、 C の拡散による供給が、 P_{CO} の増加に間に合わなくなり、 P_{CO} は低下の傾向を見せ、平衡値よ

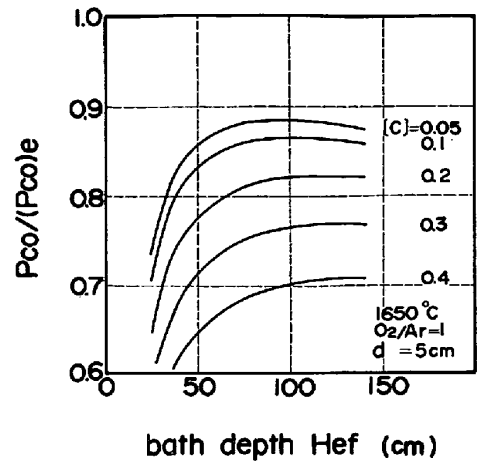


Fig. 7. Effect of the bath depth on $P_{CO}/(P_{CO})_e$ in Ar bubbles at the bath surface.

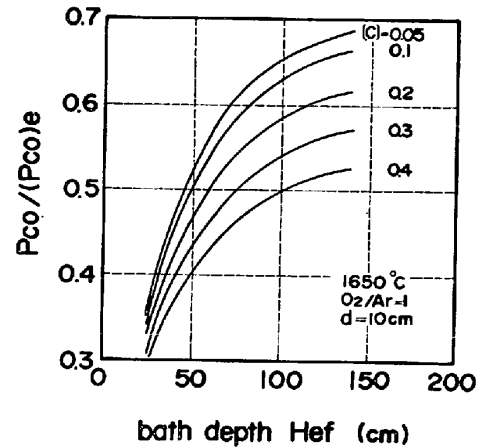


Fig. 8. Effect of the bath depth on $P_{CO}/(P_{CO})_e$ in Ar bubbles at the bath surface.

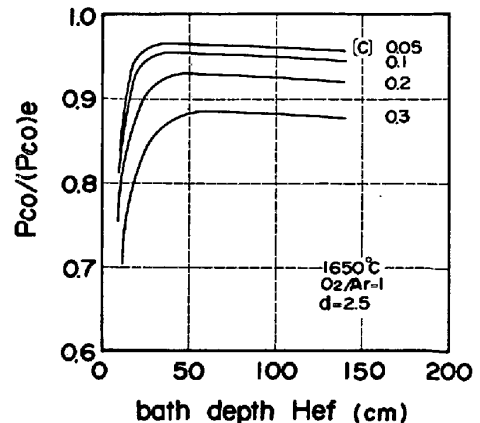


Fig. 9. Effect of the bath depth on $P_{CO}/(P_{CO})_e$ in Ar bubbles at the bath surface.

り、かなり低いところで停滞する。浮上開始の初期の条件で脱炭は決まるようである。Fig. 7, 8, 9は羽口から

溶鋼表面までの距離，すなわち有効浴深と，溶鋼表面での気泡内の $P_{CO}/(P_{CO})_e$ の関係を示したものである。

Fig. 7 は初期気泡径が 5cm の場合，Fig. 8 は初期気泡径が 10cm と大きくなった場合，Fig. 9 は初期気泡径が 2.5cm と小さい場合を示す。気泡径の大きい場合は特に浴深の影響が大きく，浴深をできるだけ深くする配慮が必要である。しかし，初期気泡の径が 5cm 程度の場合，浴深が 50cm 以上であれば，それ以上深くしても特に効果はない。ただし，[C] 濃度のやや高い領域では，浴深が浅くなると $P_{CO}/(P_{CO})_e$ が低下する傾向にあるので，炉寿命の終り近くになって浴深が浅くなっている場合は注意が必要と思われる。浴深が 50cm 以下の場合には， $P_{CO}/(P_{CO})_e$ は低く，このような炉の設計は避けるべきであるが，やむをえず 50cm 以下となる場合には，初期気泡径が小さくなる工夫例えばノズル径を細くするなどが必要と思われる。

5. 結 言

AOD 法の脱炭モデルについて，気泡の浮上中の P_{CO} の変化をミクロ的に計算することによつて，脱炭の進行を予測するという一つの考え方を示した。このモデル式による計算結果は，実炉の低炭域のデータとよく一致した。このモデル式から， O_2/Ar 比および浴深の脱炭におよぼす影響を検討した。低炭域においては， O_2/Ar 比を小さくし，Ar 量の割合を多くする方が，クロムの酸化防止ばかりでなく，脱炭速度の向上の上からも有利と思われる。浴深については，有効浴深が 50cm 以下とならないように注意すべきと思われる。

本モデルは， C の拡散を律速段階と考えており，低炭域での AOD 脱炭反応はほぼ説明しえると思われるが，高炭域においては，酸化クロムの C による還元速度を考慮した式の展開が今後必要と思われる。

記 号

- P_{CO} : 気泡内の CO 分圧
 n_{CO} : CO モル数
 n_{Ar} : Ar モル数
 H : 浴深
 P : 気泡の全圧 (浴表面で圧力=0)
 (実際の計算では，大気圧相当深さの P_{CO} を計算)
 U : 気泡の上昇速度
 S : 気泡の表面積
 V : 気泡の体積
 ζ : 形状定数 (面積/体積^{2/3}) (=4.836)
 ρ : 溶鋼密度
 M_C : [C] の原子量
 C' : 定数
 R_a : 気体定数
 T : 温度
 K_C : C の移動速度係数
 D_C : C の拡散係数
 r_0 : 気泡の初期半径
 η_0° : 脱炭酸素利用効率
 H_{ef} : 有効浴深 (羽口から溶鋼表面までの距離)
 R : O_2/Ar 比

文 献

- 1) D. C. HILTY: JISI, (1955) 6, p. 116
- 2) 中西恭二, 大井 浩, 住田則夫, 鈴木 幸: 鉄と鋼, 59 (1973) 12, p. 1523
- 3) 丸橋茂昭, 桑野知矩, 青山芳正: 日新製鋼技報, 27 (1972) 11, p. 153
- 4) 峠 竹弥, 渡辺哲弥: 鉄と鋼, 59 (1973) 9, p. 1224
- 5) R. J. FRUEHAN: Ironmaking and Steelmaking, (1976) 3, p. 153
- 6) 中村 泰, 大野剛正, 桑原正年, 鈴木 嵩: 鉄と鋼, 58 (1972) 2, A21
- 7) 古井正孝, 山本里見, 島田道彦, 大野剛正: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S112
- 8) R. HIGBIE: Trans. A. I. Chem. Eng., 31 (1935) p. 365
- 9) W. G. DAVENPORT, A. V. BRADSHAW and F. D. RICHARDSON: JISI (1967) p. 1034
- 10) 森 一美, 佐野正道: 鉄と鋼, 60 (1974) 3, p. 348
- 11) 島田道彦, 石橋政衛, 占部正美, 白石維光: 学振製鋼 19 委員会資料, 9895
- 12) A. V. BRADSHAW and F. D. RICHARDSON: Special Report 92 Bor JISI.