

(株)神戸製鋼所 中央研究所 成田貴一 牧野武久  
松本 洋 ○小川兼広

1. 緒 言

溶鋼中に Ca・Si あるいは  $CaC_2$  を効果的に添加する Caインジェクションプロセスでは効果的な介在物の形態制御とともに著しい脱硫効果が得られる。そこで本プロセスの脱硫反応機構を解明し、最適操作条件を決定する手がかりとして、水モデル実験により気泡及び粉末の挙動を把握し、それをもとに脱硫反応速度の数式モデルを検討した。その結果本モデルによる計算値と実操業データとはかなりよく一致した。さらに本モデル式を使用してランス浸漬深さ、Ar流量等の操業要因が脱硫速度におよぼす影響について検討を加えたので以下に報告する。

2. 水モデル実験

32×51×10 cm の透明アクリル樹脂製の容器内に純水を満たし、図 1 に示すようなアクリル樹脂製ランスより Ar ガスを吹込み、ノズル先端より上部 8~18 cm の間を写真撮影し平均上昇気泡径を求めた。なおその際、低流量域の実験ではノズル内に微粉末をつめ蓄気室の影響をなくした。又粉末を吹込む実験では、Ar ガス配管中に吹込み装置を取り付け、内径 4.7 mm のガラス製ランスより表 1 に示す樹脂製粉末を純水あるいは KI 水溶液 (4.2%) 中に吹込み、写真撮影を行なった。

図 2 には平均上昇気泡径とノズル径基準の  $Re(Re_0)$  の関係を各ランス形状について示したが、下吹きランスの場合の気泡径は横吹きの場合より大きく、さらに横吹きでもタイプ A の場合の気泡径はタイプ B に比べて大きくなる傾向にある。写真 1 にはタイプ A 及びタイプ B ランスでの気泡生成状況を示したが、タイプ A の場合生成気泡は壁に引き寄せられ、そのためノズルより離脱しにくく気泡径は大きくなるものと思われる。タイプ A ランスを用いた場合の平均上昇気泡径を表わす実験式として次式を得た。なお(2)式は上吹きランスを用いた高  $Re$  域での Leibson<sup>1)</sup> らの実験式であるが、本実験結果と(2)式とはよい一致を示した。

$$Re_0 < 2100 \quad D_B = 0.81 Re_0^{0.40} d_0^{0.46} \quad (1)$$

$$Re_0 > 10000 \quad D_B = 0.71 Re_0^{-0.05} \quad (2)$$

但し  $d_0$  はノズル径 (cm) である。

一方 Amick<sup>2)</sup> らは上吹きランスを用いた場合の平均上昇気泡径を求める実験式を提出しているが、図 2 に本実験条件における彼らの計算値を示したようにタイプ B の場合の気泡径はほぼ Amick らの式で表わせることがわかった。

上昇気泡のうち最大気泡径と  $Re_0$  の関係を図 3 に示したが、全  $Re_0$  数範囲でタイプ A の場合には(1)式で、又タイプ B の場合 Amick らの式で最大上昇気泡径は

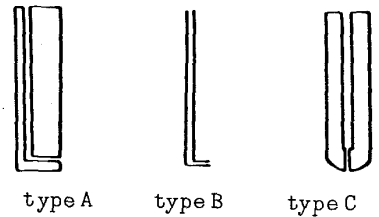


図 1. ランス形状

表 1. 水モデルに用いた粉末

particles	diameter (mm)	density (g/cc)
Foaming polystyrol	1.4	0.28
Styrene	0.65	1.02
Acryl	0.5	1.13

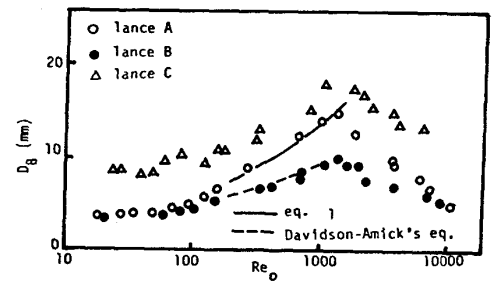
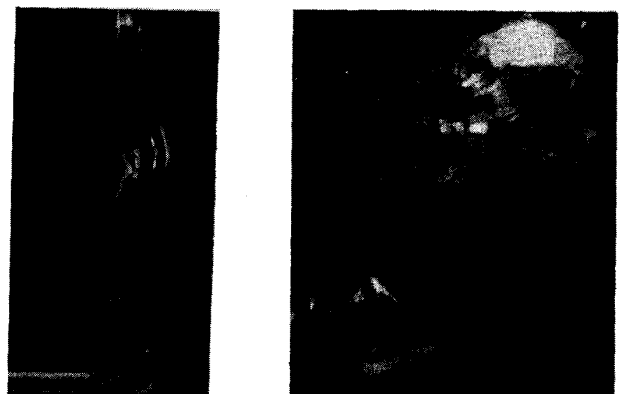


図 2. 平均上昇気泡径対  $Re_0$   
(ノズル径: 2 mm)



type A

type B

写真 1. 気泡生成状況 ( $Re_0 = 1500$ )

表わせた。

さらにランス材質による上昇気泡径の影響を調べるために、アクリルならびにテフロン製のタイプAランスを用いて気泡径と  $Re_0$  の関係を求めたが、濡れ性の悪いテフロン製ランスのほうが気泡径は若干大きくなる傾向にあるが、 $Re_0$  の大きい領域では差は認められなかった。

次に樹脂製粉末を純水あるいはKI水溶液中に吹込んだ場合の実験結果であるが、写真2にはタイプBランスを用い、発泡ステロールを純水中へ吹込んだ際のAr流量の違いによる粉末の挙動を示した。これよりAr流量の小さい場合粉末は気泡界面に吸着し、気泡底部に堆積したり、気泡全面を覆っているのが観察された。一方Ar流量が大きくなると粉末は気泡界面を突き破り水中へ侵入している。Engh<sup>3)</sup>らはモーメントバランスより、液中へ侵入する最小粉末径を求める条件式を算出しているが、粉末の運動エネルギーが液体の表面張力及び粘性抵抗のみに打ち勝つ式に単純化すると次式になる。

$$\frac{u_0^2 r_p \rho_l}{8\sigma l} > \exp\left(\frac{3\rho_l}{4\rho_p}\right) + 1 - \frac{8\rho_p}{3\rho_l} \left\{ \exp\left(\frac{3\rho_l}{4\rho_p}\right) - 1 \right\} \quad (3)$$

但し  $u_0$  はノズル出口の線速度、 $r_p$  は粉末径、 $\rho$  は密度、 $\sigma$  は表面張力であり、添字  $l$  及び  $p$  はそれぞれ溶鋼、粉末を示す。(3)式を確認するため表1の粉末を液中に吹込み、写真撮影により求めた最小粉末径と(3)式よりの計算値との比較を図4に示したが、計算値と実験結果とはかなりよく一致していることがわかった。さらに液中へ侵入する最小粉末径におよぼすランス壁の影響を調べるため、タイプAランスを用い写真撮影より求めた実験結果と(3)式よりの計算値も図4に示したが最小粉末径は壁により若干の影響をうけ計算値よりやや大きくなる傾向にあるが、その差はわずかであり(3)式ではほぼ表わせることがわかった。

次にガスジェット軌跡について、Engh<sup>4)</sup>らはモーメントバランスより横吹きジェット軌跡を求める式を算出している。タイプBランスの場合には実験結果と計算値とはかなりよい一致を示した。一方タイプAランスの場合の比較を  $Re_0 = 16000$  について図5に示したが、ジェットの軌跡は壁がある場合その影響をうけ、ランス側の軌跡は壁に引き寄せられるが取鍋側の軌跡はほぼ計算値と一致する結果を得た。

### 3. 脱硫モデル

以上の水モデル実験をもとに、Caインジェクションにおける

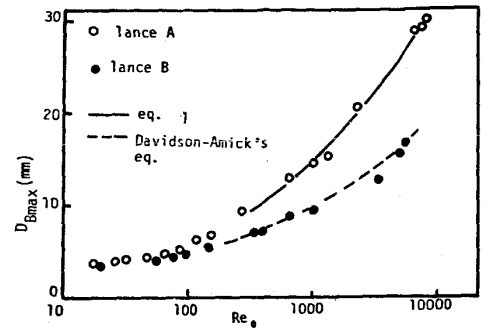
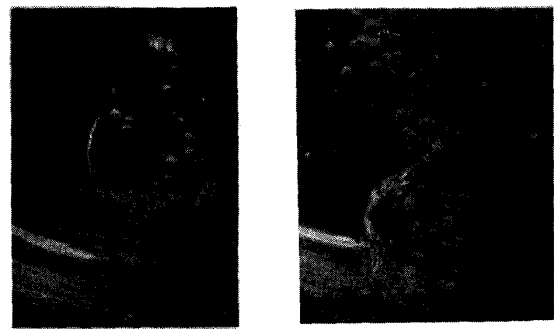


図3.最大上昇気泡径対  $Re_0$

(ノズル径: 2 mm)



低Ar流量

高Ar流量

写真2.Ar流量の違いによる粉末の挙動

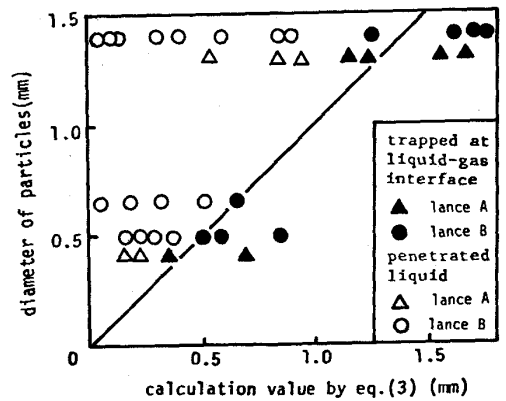
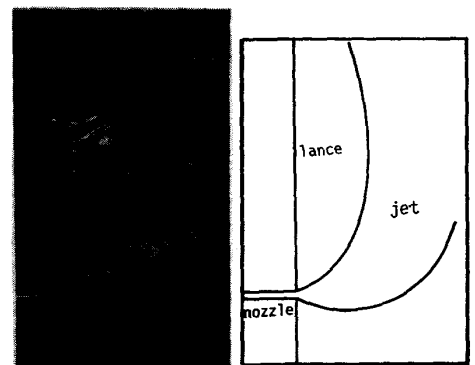


図4. Enghの計算値と実験値との比較



水モデル実験

計算値

図5.ジェットの軌跡

脱硫モデルについて検討を行なった。その基本的な考え方は、溶鋼中  $S$  の拡散律速を仮定し、吹き込まれた粉末のうち(3)式を満足する粒径の粉末は溶鋼内に侵入し、満足しなかった粉末は気泡内に残留する。但しその際ガスジェットとその界面に衝突する粉末との角度を(3)式の計算において考慮しており、その値は Engh の粉末を伴ったジェットの軌跡計算より求めた。又溶鋼中に侵入した  $Ca \cdot Si$  あるいは  $CaC_2$  粉末はただちに分解反応をおこし  $Ca$  液滴として上昇する。その際 Schürmann<sup>5)</sup> の  $Ca$  蒸気圧の測定結果及び蒸気圧と界面張力の関係を示す Laplace の式よりの計算結果、さらに  $Ca$  液滴が気化する際の過熱などを考慮し、 $Ca$  液滴は鋼浴面まで浮上してから蒸発することとした。一方気泡内に残留した粉末は気液界面に吸着されると考えられるが、界面に不純物が吸着した場合界面運動は減衰あるいは停止する。そのため気泡界面に吸着した粉末への物質移動については、固体球まわりの物質移動係数を採用した。さらにノズル出口での粉末を伴ったガスジェットの温度は伝熱計算の結果より室温とし、 $Ca$  液滴の浮上速度は  $Ar$  上昇気泡の浮上速度に等しく、液滴及び気泡は上昇中に合体あるいは崩壊しないとした。又溶鋼の攪拌は強く  $S$  は均一であり、被覆スラグは充分な ( $S$ ) キャパシティーを有しており、復硫はないと考えた。

### 3.1 モデル式の導出

本モデル式の導出に際し、次式をそれぞれ基礎式とした。

1)  $Ar$  気泡の大きさ：(1)、(2)式

2)  $Ar$  ガスのホールドアップ：河越ら<sup>6)</sup>は液ホールドアップ高さが  $50\text{ cm}$  より高い気泡塔内のガスホールドアップを求める式として(4)式を得ている。

$$h = \bar{U} / (1.7\bar{U} + 36) \quad (4)$$

但し  $\bar{U}$  は  $Ar$  ガスの空塔速度

3)  $Ar$  気泡の上昇速度：Rosenberg<sup>7)</sup>らはキノコ状気泡について(5)式を得ている。

$$U = 0.97\sqrt{D_B \cdot g/2} \quad (5)$$

本解析では上昇気泡径の分布を考慮し、 $D_B$ として最大気泡径  $D_{B\max}$  を採用した。

4) 固体球まわりの溶鋼側物質移動係数：Ranz-Marshall<sup>8)</sup>の式を採用した。

$$Sh_S = k_S \cdot D_B / D_S = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/4} \quad (6)$$

但し  $D_S$  は  $S$  の拡散係数、 $k$  は物質移動係数を示している。

5)  $Ca$  液滴上昇時の溶鋼側物質移動係数：城塚ら<sup>9)</sup>は液滴上昇時の連続相側物質移動に対し、次式を算出している。

$$k_l = \frac{Sh_S \cdot D_S}{D_{ca}} = \sqrt{1 + 1.9 \frac{U_\omega}{U_\infty} Sc^{1/6} U_\omega / U_\infty} \quad (7)$$

$U_\omega$  は赤道部での界面速度、 $U_\infty$  は溶鋼側ポテンシャル流れの解であるが  $Ca$  液滴の上昇速度が大きいことより次式を採用した。

$$\frac{U_\omega}{U_\infty} = 1.0 - \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi \cdot Re}} \frac{1 + 4\kappa}{1 + (\gamma \cdot \kappa)^{1/2}} \quad (8)$$

但し  $\gamma \cdot \kappa$  は  $Ca$  液滴・溶鋼の密度及び粘度比、 $D_{ca}$  は  $Ca$  液滴径である。

さらに  $S$  についての物質収支を考えると、その経時変化として次式が算出される。

$$[S]/[S]_0 = \exp(-A \cdot t), \quad A = k_S \frac{6h}{D_S} + 6k_l \frac{L \cdot M}{U \cdot D_{ca} \cdot \rho_{ca} \cdot V} \quad (9)$$

$[S]_0$  は  $t=0(\text{sec})$  での  $S$  濃度、 $V$  は溶鋼容積、 $L$  はランス浸漬深さ、 $M$  は単位時間あたりの溶鋼へ侵入する  $Ca$  の重量

(1)~(9)式より各操業条件下での[S]の経時変化を求めることができる。

3.2 実操業への適用

実操業では取鍋を塩基性スラグで覆っているためArバブリングのみでも脱硫は進行する。そこでArのみを吹込んだ場合の脱硫速度を実験によって求め、被覆スラグによる脱硫を考慮すると次式が得られる。

$$[S]/[S]_0 = (1 - 0.000348t) \cdot \exp(-A \cdot t) \quad (10)$$

(10)式よりの計算値と実操業データとの比較を図6に示したが、かなりよい一致を示している。次に(9)式で表わされる本モデル式をもとに脱硫速度におよぼす操業要因の影響について解析を加えた。図7には脱硫率が50%になるに要する時間とランス浸漬深さの関係についての結果を示したが、浸漬深さが深いほど脱硫速度は大きくなるが約2mより深くしてもその効果はあまり期待できない。図8にはAr流量の影響についての結果を示したがAr流量が大きくなるほど脱硫率は大きくなるが、約40Nm<sup>3</sup>/hrより多くしてもその効果は小さいと考えられる。その他の操業要因として、ノズル径・粉末添加速度についても解析を行なったが、ノズル径が細かい程、粉末添加速度が速い程脱硫速度は大きくなるが、いずれの要因も最適と考えられる操業値が存在する。

4. 結 言

Caインジェクションプロセスにおける解析の一環として、水モデル実験をもとに脱硫反応モデルを検討した結果、各操業要因について最適値が存在し、現操業条件はほぼそれらの値に近いことがわかった。又本数式モデルは塩基性フラックスの吹込みによる脱硫にも適用可能であった。

参考文献： 1) I.Leibson, E.G.Holcomb: A.i.ch.E.J., 2 (1956) P296. 2) E.H.Amick, L.Davidson: A.i.ch.E.J., 2 (1956) P337. 3) T.A.Engh, H.Sandberg: Scan. J. Met., 1 (1972) P103. 4) T.A.Engh, H.Bertheussen: Scan. J. Met., 4 (1975) P241. 5) E.Schürmann: Arch. Eisenhüttenwes., 45 (1974) P433. 6) 河越、井上: 化学工学, 38 (1974) P733. 7) B.Rosenberg: TMB Report 727 (Sept.1950). 8) W.E.Ranz, W.R.Marshall: Chem.Eng.Prog., 48 (1952) P141. 9) 城塚、平田: 化学工学, 33 (1969) P168.

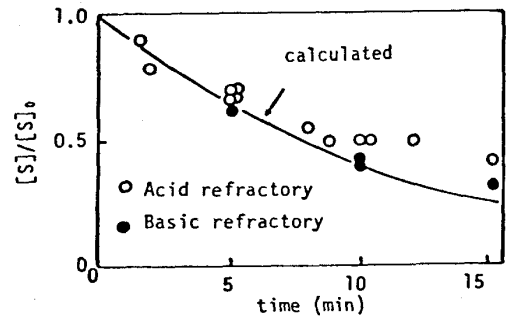


図6.本モデル値と実操業値の比較

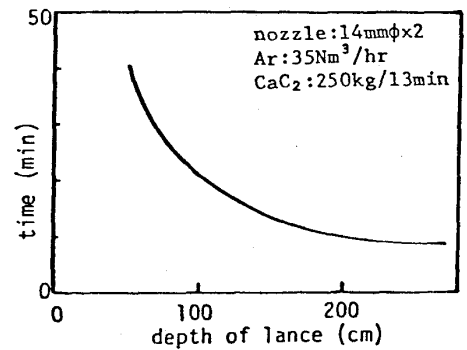


図7. 脱硫速度におよぼすランス浸漬深さの影響

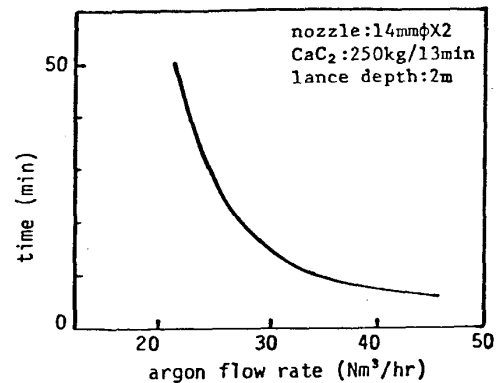


図8. 脱硫速度におよぼすAr流量の影響