

真空脱ガス炉における脱炭反応モデル

北村 信也*・矢野 正孝*²・原島 和海*³・堤 直人*⁴

Decarburization Model for Vacuum Degasser

Shin-ya KITAMURA, Masataka YANO, Kazuumi HARASHIMA and Naoto TSUTSUMI

Synopsis : A new decarburization model for the vacuum degasser was constructed. In this model, the mass transfer of carbon and oxygen in the liquid phase, the mass transfer of CO in the gas phase and the chemical reaction rate at the interface were taken into account for the rate controlling steps. Also, as the decarburization sites, the Ar bubble surface, bath surface, and the CO bubble formation at inner sites were considered. This model was verified by the correspondence of the calculation results with the experimental results of the small scale tests and applied to the various RH degassers. The following results were clarified :

- 1) Decarburization at inner sites mainly occurs in the initial stage of the decarburization process (Stage I), and decarburization at the bath surface becomes predominant in the final stage of the decarburization process (Stage II).
- 2) The reaction in Stage I is mainly governed by the circulation rate and evacuation rate.
- 3) The evacuation rate has a smaller influence on the reaction in Stage II. In this stage, it is essential to increase the circulation rate and to increase the effective reaction area for the decarburization at the bath surface by inducing violent surface agitation.

Key words : vacuum degasser ; decarburization model ; RH ; circulation rate ; evacuation rate ; surface stirring.

1. 緒言

近年、自動車用鋼板に代表される極低炭素鋼の生産量が増加しているとともに、炭素濃度が10ppm以下という極めて高純度な材料に対する要求も高まっている。これに対応するには、RHに代表される真空脱ガス炉での脱炭速度を高め、効率的に脱炭反応を進める必要が生じている。

一方、真空脱ガス炉での脱炭反応モデルは、すでに、いくつか提出されている。例えば、渡辺ら¹⁾は浴内に吹き込まれたAr気泡による脱炭(以下では気泡脱炭と呼ぶ)を炭素と酸素の液相内移動速度の混合律速で解き、その結果、RHの脱炭反応の65%以上は気泡脱炭以外の機構で生じているという検討を報告している。また、藤井ら²⁾は、気泡脱炭を液相内移動速度に加えて気相内移動速度を考慮したモデルで解析している。最近、勝田ら³⁾は、藤井らの取り扱いに化学反応速度を考慮したモデルを提案し、気泡脱炭と真空槽自由表面での脱炭(以下では表面脱炭と呼ぶ)とを計算している。その結果、RHの脱炭反応はほとんどが気泡脱炭であるとしているが、気泡径として用いている2.5mmという値の妥当性については十分検討されてはいない。これに対して、Kuwabaraら⁴⁾は真空槽内溶鋼内部からのCOガス発生

(以下では内部脱炭と呼ぶ)に注目したモデルを提唱し、ある過飽和圧を仮定することで実機での脱炭曲線と計算値は対応するとしている。

このように、これまでのモデルは、律速過程の規定、反応サイトの規定のいずれかにおいて不十分なものであり、RHでの脱炭反応機構についても不明確な部分が多いと思われる。そこで、本研究では、液相内物質移動、気相内物質移動、化学反応速度の3つの素過程と、気泡脱炭、表面脱炭、内部脱炭の3つの反応を考慮した新しいモデルを構築し、それをを用いて、真空炉の脱炭能力を極限まで増加させる方法についての検討をおこなった。

2. 脱炭反応モデル

脱炭反応モデルの概要をFig. 1に示す。本モデルの特徴を整理すると以下ようになる。

- 1) 反応サイトとして、真空雰囲気暴露されている自由表面(表面脱炭)、吹き込まれたAr気泡の浮上中の表面(気泡脱炭)、ある値以上の過飽和圧を持つ溶鋼内部からのCOガスの発生(内部脱炭)の3つを考慮した点。ここで、過飽和圧は、静圧と、浴内の炭素、酸素濃度との積で計算され

平成5年7月5日受付 平成5年11月12日受理 (Received on July 5, 1993; Accepted on Nov. 12, 1993)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究所(現:プロセス技術研究所)(Yawata R&D Lab., now Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

* 2 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鉄(株)君津技術研究所 (Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

* 4 新日本製鉄(株)名古屋技術研究所(現:技術開発企画部) (Nagoya R&D Lab., now Technical Development Planning Div., Nippon Steel Corp.)

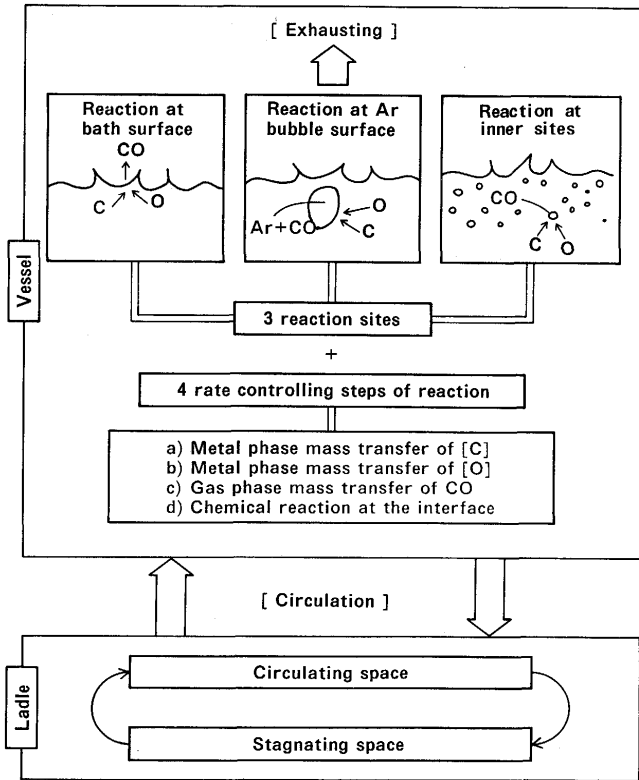


Fig. 1. Outline of decarburization model.

る見かけのCO分圧との差として(1)式で定義されるものである。ここで、記号の意味は文末に一括して示す。

$$P_s = E \cdot (a_c \times a_o) - P_T \quad \dots\dots\dots (1)$$

2) 表面脱炭, 気泡脱炭の反応を, (2)~(5)式で示される, 炭素の液相内物質移動, 酸素の液相内物質移動, COの気相内物質移動, および, 界面化学反応の4つの過程の混合律速モデルとした点。

$$N_1 = (A_o \cdot \rho / 100 / 12) \cdot k_c \cdot \{ [\%C]^b - [\%C]^i \} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$N_2 = (A_o \cdot \rho / 100 / 16) \cdot k_o \cdot \{ [\%O]^b - [\%O]^i \} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$N_3 = - (A_o / (RT)) \cdot k_g \cdot \{ P_{CO}^b - P_{CO}^i \} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$N_4 = (A_o \cdot \rho / 100 / 12) \cdot k_r \cdot \{ [\%C]^i \cdot [\%O]^i - P_{CO}^i / E \} \quad \dots\dots\dots (5)$$

3) 反応槽(真空槽)と取鍋内環流槽に加えて, 取鍋内混合停滞槽を仮定し, 各槽内は完全混合とし, 槽間の溶鋼の入れ替えを考慮した点。ここで, 取鍋内混合停滞槽を仮定したのは, 反応槽と環流槽のみの2槽モデルでは, 均一混合時間が実測値よりも極めて短く計算されるためである。反応槽と環流槽間の入れ替え速度は既存の環流速度式⁴⁾を基本として定めた。また, 混合停滞槽の体積は明確に定義することは困難なため, 仮に全溶鋼の10%とし, 環流槽との間の入れ替え速度は, 本モデルでCu添加を想定した計算を実施した場合の計算均一混合時間が⁵⁾, 各プロセスで実測されている均一混合時間に合うように規定した。ただし, 計算結果に対する影響は小さかった。

また, 真空度変化は, 各装置毎に固有の真空度と排気能力の関係をプログラムし, 発生ガス量に応じて真空度が規定されるようにした。

ところで, (2)~(5)式を計算するには, k_c, k_o, k_g, k_r, A, E の値が必要となる。気泡脱炭, 表面脱炭についてのこれらの規定方法をTable 1, 2に示す。気泡脱炭については, 浸透説に基づく液相内物質移動係数と原島らの式⁵⁾等に基づく化学反応速度式により k_c^G, k_o^G, k_r を規定し, 佐野ら⁶⁾による上昇気泡群での気泡径を与える式により A_o^G を規定した(ここで, ガス流量は溶鋼静圧と真空度を考慮した値を用いた)。また, 気泡滞留時間等を計算する際の液体の上昇速度は, RHにおける環流用ガスの場合には環流速度と上昇管断面積とから計算し, その他の場合は, 気液2相流内の液体の上昇速度を与える沢田らの式⁷⁾により計算した。また, 表面脱炭反応については, 液相内物質移動係数(k^S)を, 気泡脱炭で浸透説により計算される値の代表値である0.15cm/sで一定とし, 有効反応界面積(A^S)をフィッティングパラメータとした。但し, 物質移動係数を一定としているため厳密には, 攪拌条件等による物質移動係数の変化を含んだ値となっている。

ここで, 気泡脱炭, 表面脱炭のいずれにおいても, 化学反応速度定数に対する酸素の影響は500ppm以上では飽和するとし, 別途実施した基礎試験に基づき, 硫黄濃度の影響は無いとした⁸⁾。また, 気相側物質移動係数については, 今

Table 1. Parameters used for reaction at bubble surface in this model.

k_c^G	$2 \{ D_c / (\pi \cdot \theta_c) \}^{1/2}$ $D_c = 1.43 \times 10^{-3} \cdot \exp \{ -11200 / (R \cdot T) \}$	$\theta_c = d_b / u_b$ $u_b = u_i + u_f$ $u_i = \{ (8 \cdot 980 \cdot d_b / 2) / 8.4 \}^{1/2}$ $u_f = W_g / (\pi \cdot r_s^2)$ for RH $u_f = 0.199 \cdot (Q / d^3) \cdot (g d^3 / Q^2)^{0.24}$ $\cdot (L / d)^{0.2} \cdot (H / L)^{0.52}$ for Bottom Stirring Laboratory Furnace
k_o^G	$2 \{ D_o / (\pi \cdot \theta_o) \}^{1/2}$ $D_o = 5.59 \times 10^{-3} \cdot \exp \{ -19500 / (R \cdot T) \}$	
k_c^G	$k_c \cdot (D_g / D_c)^{1/2}$ $D_g = 0.19 \cdot \{ (T + 273) / 273 \}^2 \cdot (1 / P_T)$	
k_r	$k_r^0 / (1 + x_o [\%O] + x_s [\%S])^2$ IF $[\%O] > 0.05$ then $[\%O] = 0.05$ $k_r^0 = 40$ (cm \cdot %/s) $x_o = 80$ $x_s = 0$	
A_o^G	$4 \pi \cdot (d_b / 2)^2 \cdot n_b$ $n_b = Q_T / \{ (4\pi / 3) \cdot (d_b / 2)^3 \}$ $Q_T = Q_{Ar} + Q_{CO}$	$d_b = 0.091 \cdot (\sigma / \rho) \cdot (Q_T / A_A)^{0.44}$ $A_A = \pi \cdot (H \cdot \tan 12) ^2$
E	$(1/E_q) / (f_c \cdot f_o)$ $\log E_q = 1160 / T + 2.003$ $\log f_c = 0.2430 \cdot [\%C]$ $\log f_o = -0.421 \cdot [\%O]$	

Table 2. Parameters used for reaction at bath surface in this model.

k_c^S	0.15 (cm/s)
k_o^S	$k_c \cdot (D_o / D_c)^{1/2}$
k_c^S	$k_c \cdot (D_g / D_c)^{1/2}$
k_r	$k_r^0 / (1 + x_o [\%O] + x_s [\%S])^2$ IF $[\%O] > 0.05$ then $[\%O] = 0.05$ $k_r^0 = 40$ (cm \cdot %/s) $x_o = 80$ $x_s = 0$
A_o^S	Fitting parameter as A_s . (Finally presented as a function of Q, d, H, L, S.)
E	$(1/E_q) / (f_c \cdot f_o)$ $\log E_q = 1160 / T + 2.003$ $\log f_c = 0.2430 \cdot [\%C]$ $\log f_o = -0.421 \cdot [\%O]$

回の計算条件に対しては信頼できる値が報告されていないため、気相側にも浸透説を仮定し、気泡内、あるいは上部空間内の温度、圧力条件下で計算されるCOガスの拡散係数の1/2乗と、液相内の炭素の拡散係数の1/2乗との比を、液相側物質移動係数に乗じて求めることにした。

一方、内部脱炭反応については、Kuwabaraのモデル⁴⁾を基本とし、各浴深位置で受ける静圧が見かけの P_{CO} より小さい場合には、ある内部脱炭終了条件(過飽和圧)までCOガスが瞬時に発生するとした。ここで、内部脱炭終了条件は別途実施した基礎試験結果に基づき、見かけの P_{CO} が2670Pa(約20Torr)以下になることと、炭素濃度が15ppm以下になることの両方を満足する場合と定め⁹⁾、CO気泡発生核の位置や密度については特定しなかった。

計算ステップを以下に示す。まず、前ステップでの計算結果で与えられる、反応槽中の炭素、酸素濃度を初期条件とし、微小時間当りの脱炭量を、表面脱炭、内部脱炭、気泡脱炭の各々について計算して、その合計を初期濃度から差し引いた。この、計算の時間刻みを Δt とし、計算ステップと称することとする。ここで、気泡脱炭は、 Δt 間に吹き込まれるArガス量が、すべてそのステップの計算開始時点で吹き込まれるとし、各浴深位置での反応を逐次計算しながら、微小時間($\Delta \theta$)間隔で気泡を浮上させ、球形と仮定した場合の気泡上面が自由表面に到達するまで計算を繰り返し、それを当該ステップでの気泡脱炭量とした。次に、新たに計算された反応槽濃度に基づいて、環流槽との入れ替えを計算し、さらに、環流槽と混合停滞槽の入れ替えを計算した。最後に、脱炭により生じるCOガス量と吹き込まれたArガス量、及び、リーク空気量とから次ステップの真空度を計算した。リーク空気量は実際の真空度低下曲線へのフィッティングで決定した。また、酸素濃度は、環流槽へ一定速度で酸素が供給されるとして、実績の酸素濃度推移に合わせ込んだ。

なお、小型炉試験へ適用する場合には、環流の概念は用いず、鋼浴すべてが反応槽であるとした。

3. 小型実験結果に対する適用

まず、気泡脱炭に対する取り扱いを検証するため、大気圧下での溶解試験結果に適用した。実験は70kg規模の高周波炉を用い、上部空間をAr雰囲気とした上で、炉底のポーラス煉瓦よりArガスを吹き込み攪拌した。実験条件をTable 3に示す。この場合の表面反応の物質移動係数は、同一攪拌条件で実施した、メタル側の物質移動律速条件下での溶銑脱珪試験結果⁹⁾より推定した。計算結果を実験結果と比較してFig. 2に示すが良く一致している。また、この場合の気泡脱炭と表面脱炭の比率は約1対1.2であり、脱炭窒素吸窒素速度から実験的に得られた比率¹⁰⁾と良く対応した。以上より、気泡脱炭に対する取り扱いは妥当であるとした。また、計

Table 3. Experimental conditions for small scale decarburization tests.

Capacity	70 kg	80 kg	
Pressure	100 kPa	100 → 0.1 kPa	
Atmosphere	Ar	Ar	
Stirring	Ar 15 NL/min	Without Stirring	
Temperature	1823~1873K	1823~1873K	
Initial content	[C] [O]	380 ppm 450 ppm	520 ppm 570 ppm

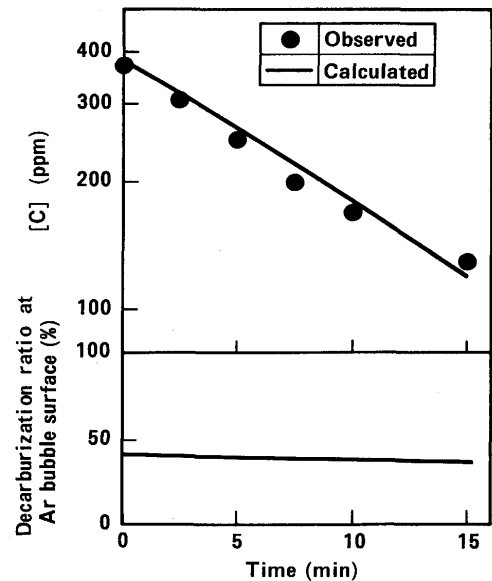


Fig. 2. Verification of the model by application to small scale experiment at atmospheric pressure.

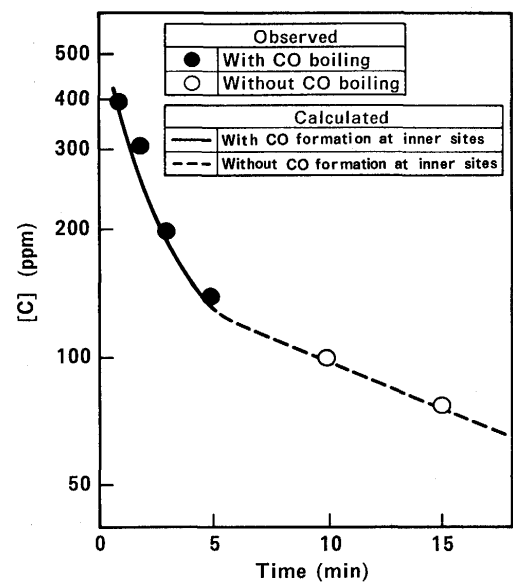


Fig. 3. Verification of the model by application to small scale experiment at vacuum pressure.

算の時間刻みとしては、 Δt は1s以下、 $\Delta \theta$ は気泡滞留時間の1/4以下とすれば、ほぼ充分であった。

次に、内部脱炭に対する取り扱いを検証するため、真空溶解炉での脱炭試験結果⁹⁾に適用した。実験は80kg規模の真空溶解炉を用い、ガス攪拌を付与しない条件で炉内を急速に減圧し脱炭反応を起こさせた。実験条件をTable 3に示す。計算結果を実験結果と比較してFig. 3に示す。この場合の表面反応の物質移動係数は、実験末期で内部からの気泡の発生が完全に停止した後の脱炭速度から推定した。これより、本モデルでの計算値は脱炭速度のみならず、鋼浴内部からのCOガス発生によるボイリング挙動の観察結果とも良い対応を示すことがわかる。

4. 実機RHへの適用

本モデルをRHで排気速度を大幅に変化させた試験結果に適用した例をFig. 4に示す。図中には各時点での反応サイト毎の脱炭量の比率も示しているが、脱炭初期は内部脱炭が主体に起こるが、脱炭末期になると表面脱炭が主体になることがわかる。このような計算を、Table 4に示す、種々の装置条件、操業条件で実施されているRHへ適用し、 k^s を一定値とした場合の表面反応の有効反応面積 (A_0^s) を決定した。ここで、小型炉での試験結果に対して用いた方法¹⁰⁾と、同じ手法により有効反応表面積の数式化を試みた。

1) 表面での物質移動係数 (k'_s) を液体の表面流速 (u) に比例するとして(6)式で定義し、 u を沢田ら⁷⁾による気泡通過領域での液上昇流速で表すとする。

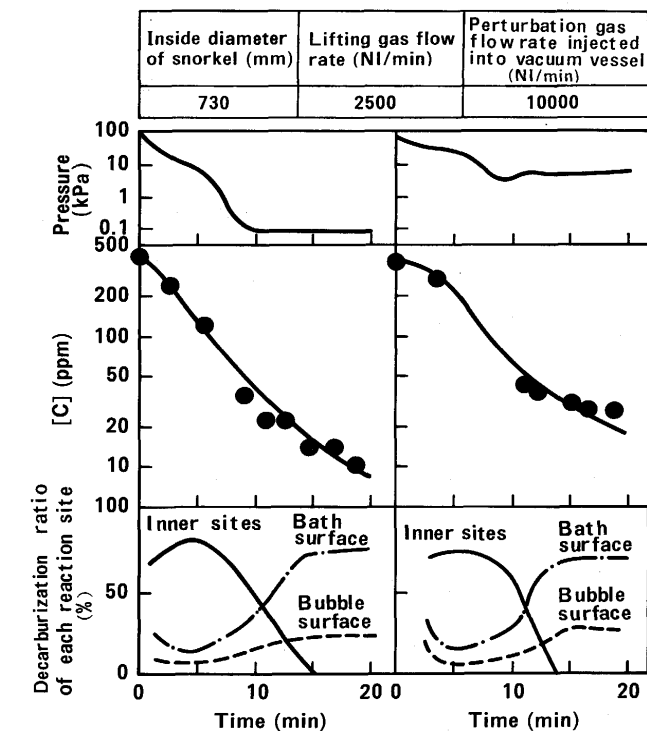


Fig. 4. Typical results of calculation for RH degasser.

Table 4. Specifications of RH degassers.

Name of RH	A	B	C
Heat size (ton)	260	340	310
Inside diameter of snorkel (mm)	730	600-750	650
Lifting gas flow rate (NL/min)	2500	2500-4000	2500-3600
Perturbation gas flow rate injected into vacuum vessel (NL/min)	6000-16667	4000-6500	5300-6300
Exhaust capacity at 30 kPa (kg/ton/h)	90	35	55
Initial [O] (ppm)	500-650	250-400	400-550

$$k'_s = c' \times u \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 c' は比例定数。

2) 反応表面積 (A'_s) は、基礎試験結果¹⁰⁾に基づき、気泡浮上領域 (気泡活性面: S) は、他の自由表面よりも大きい有効反応表面積を持つとし、(7)式で定義する。

$$A'_s = ((\pi d^2 / 4) - S) + 7.5 \times S \times (P_0 / P_N)^{2/3} \dots\dots\dots (7)$$

その結果、自由表面の容量係数は、 k^s を一定としてフィッティングにより求めた A_0^s と、新たに定義した k'_s 、 A'_s を用いて(8)式で表される。

$$k^s \times A_0^s = k'_s \times A'_s = c' \times u \times A'_s \dots\dots\dots (8)$$

ここで、表面反応速度を表すパラメータとして Π を(9)式で定義すると、 Π と A_0^s との間には(10)式が成立することになる。この比例定数は、各種RHの多様な操業条件に対して得られた A_0^s と Π との間の回帰式より決定したものであり、以後の計算では、 Π により(10)式で与えられる A_0^s を用いた。

$$\Pi = u \times A'_s \dots\dots\dots (9)$$

$$A_0^s = (c' / k^s) \times \Pi = 0.65 \times \Pi \dots\dots\dots (10)$$

5. 各種RHの解析結果と反応速度支配因子の解明

本モデルを用いて、各種RHの解析を試みた。ここで、脱炭速度定数 (K) は、炭素濃度が150から50ppmまで低下する期間をI期、その時間を t_1 (min)、30から15ppmまで低下する期間をII期、その時間を t_2 (min) として、(11)、(12)式で求めた。

$$K_1 = \ln(150/50) / t_1 \dots\dots\dots (11)$$

$$K_2 = \ln(30/15) / t_2 \dots\dots\dots (12)$$

Fig. 5はI期についての解析例であるが、①の線と③の線は、それぞれ、A-RH、B-RHの平均的な真空度低下速度での操業に対応する計算結果であるが、それぞれ実績と良い一致を示しており、脱炭速度に環流量が大きな影響を持っていることがわかる。また、②は、③と同一の容量で排気

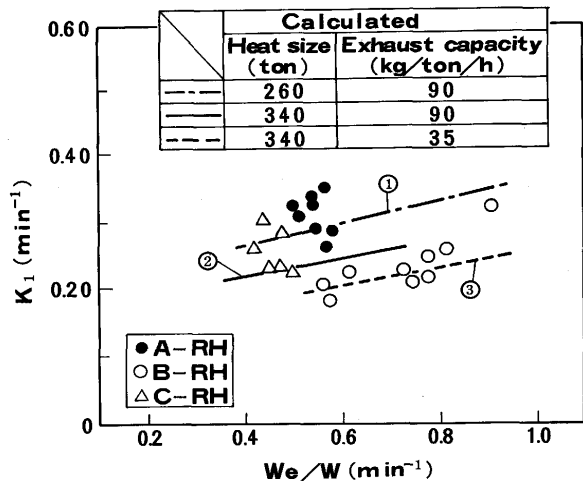


Fig. 5. Effect of circulation and evacuation rates on decarburization rate in Stage I.

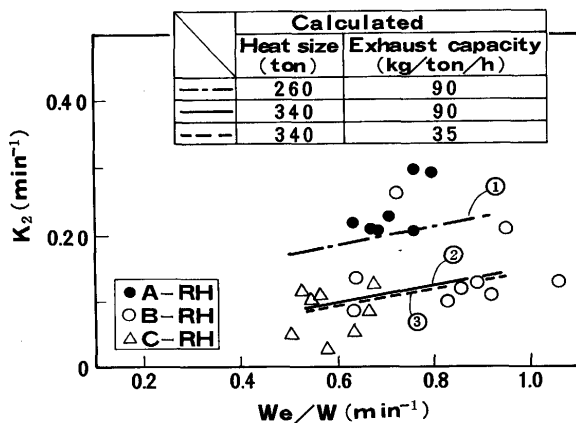


Fig. 6. Effect of circulation and evacuation rates on decarburization rate in Stage II.

能力を増大させた場合の計算値であるが、脱炭速度の大幅な向上が見られる。従って、I期の脱炭に対しては、環流速度と排気速度（真空度低下速度）が主な支配要因であることがわかる。

Fig. 6はII期について、環流速度の影響を見たものであるが、この場合にも、①、③で示した計算値は対応するRHの実績と良い一致を示している。また、②と③を比較すると、II期の場合には排気能力の影響は小さいことがわかる。一方、Fig. 7は、前節で規定したIIに基づき計算した、表面反応の有効反応面積(A_0^s)の影響を示したものであるが、真空槽内に多量のガスを吹き込んだ場合も含めて良い対応が認められる。従って、II期の脱炭に対しては、表面を有効に攪拌することが重要であることがわかる。なお、本図で用いた実績値は、真空槽内に、ほとんど附着地金の無い状態での操業結果である。

Fig. 8はI期、II期に対する溶解酸素濃度の影響を見たものであるが、いずれの場合も高い方が有利であることが認められる。

従って、RHで脱炭速度を増加させるには、初期排気能力

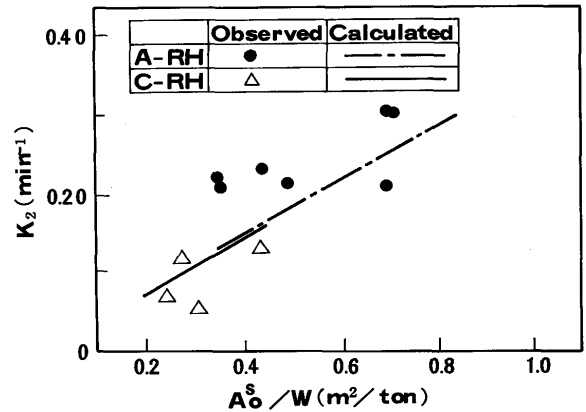


Fig. 7. Influence of effective reaction area for surface reaction on decarburization rate in Stage II.

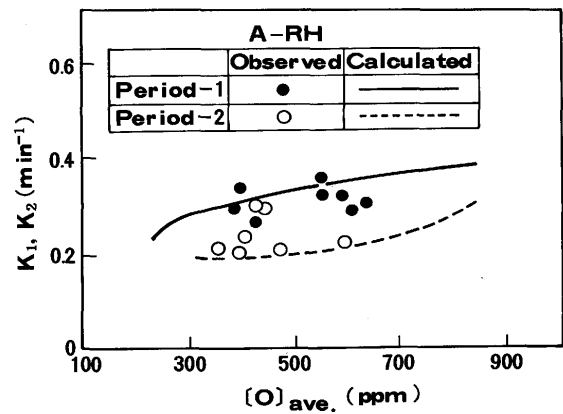


Fig. 8. Influence of oxygen content on decarburization rate.

を上げることと、環流速度を増大させることに加えて、表面攪拌を激しく付与し表面反応の有効反応表面積を増大させることが重要であることになる。

6. 結言

液相内物質移動、気相内物質移動、化学反応速度の3つの素過程と、気泡脱炭、表面脱炭、内部脱炭の3つの反応を考慮した、新しい脱炭反応モデルを構築した。本モデルは小型実験結果に対する計算で、その妥当性を検証した後、各種RHへ適用した。その結果、以下の事項が明らかになった。

1) 脱炭初期は内部脱炭が主体に起こるが、脱炭末期になると表面脱炭が主体になる。

2) 脱炭初期 (I期) の反応は環流速度と排気速度 (真空度低下速度) が主な支配要因である。

3) 脱炭末期 (II期) の場合には、排気速度の影響は小さくなり、環流速度を増加することに加えて、表面攪拌を激しく付与し表面反応の有効反応表面積を増大させることが重要となる。

記 号

A_0 : 反応界面積 (m^2)
 a : 活量
 D : 拡散係数 (m^2/s)
 d : 真空槽直径 (m)
 d_B : 気泡直径 (m)
 E : $[C] + [O] = CO$ の平衡定数
 f : 活量係数
 H : ガス吹き込み深さ (m)
 k : 液相内物質移動係数 (m/s)
 k_g : COガスの気相内物質移動係数 (m/s)
 k_r : 化学反応速度定数 (m/(%・s))
 k_r^0 : 純鉄の化学反応速度定数 (m/(%・s))
 L : 浴深 (m)
 N : 単位時間当りの反応量 (mol/s)
 n_B : 単位時間当りに吹き込まれる気泡数 (個/s)
 P_0 : 標準圧力 (=133Pa)
 P_{CO} : CO分圧 (Pa)
 P_N : 槽内真空度 (Pa)
 P_S : 過飽和度 (Pa)
 P_T : 静圧 (Pa)
 Q : ガス流量 (NL/min)
 r_s : 下降管直径 (m)
 T : 温度 (K)
 u : 表面流速 (m/s)
 u_B : 気泡の浮上速度 (m/s)
 u_V : 浮力による気泡の浮上速度 (m/s)
 u_F : 気泡通過領域での液体の上昇流速 (m/s)

W : 溶鋼体積 (m^3)
 W_e : 環流速度 (m^3/min)
 Δt : 計算時間刻み (s)
 $\Delta \theta$: 気泡脱炭の計算時間刻み (s)
 θ_c : 平均接触時間 (s)
 ρ : 溶鋼密度 (kg/m^3)
 σ : 溶鋼表面張力 (mN/m)

上添え字

b : パルク
 i : 界面
 S : 表面反応
 G : 気泡反応

下添え字

C : 炭素
 O : 酸素
 g : ガス

文 献

- 1) 渡辺秀夫, 浅野鋼一, 佐伯 毅: 鉄と鋼, **54** (1968), p.1327
- 2) 藤井徹也, 鞭 巖: 鉄と鋼, **56** (1970), p.1165
- 3) 勝田順一郎, 斎藤 忠, 森 秀夫, 徳永宏彦, 高橋正光, 小山伸二, 植村健一郎: 材料とプロセス, **3** (1990), p.152
- 4) T.Kuwabara, K.Umezawa, K.Mori and H.Watanabe: Transactions ISIJ, **28** (1988), p.305
- 5) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p.449
- 6) 佐野正道, 森 一美, 藤田康久: 鉄と鋼, **65** (1979), p.1140
- 7) 沢田郁夫, 大橋徹郎: 鉄と鋼, **73** (1987), p.669
- 8) 堤 直人, 水上義正: 私信
- 9) S.Kitamura, T.Kitamura, K.Shibata, Y.Mizukami, S.Mukawa and J.Nakagawa: ISIJ International, **31** (1991), p.1322
- 10) 宮本健一郎, 北村信也, 辻野良二: 学振19委-No.11423 (平成5年6月)