論 文

RH 環流脱ガス法における 2, 3 の解析*

渡辺 秀夫**・浅野 鋼一**・佐伯 毅**

Some Chemical Engineering Aspects of R-H Degassing Process

Hideo WATANABE, Kōichi ASANO and Tsuyoshi SAEKI

Synopsis:

The degassing mechanism in the R-H degassing equipment was investigated by analyzing the degassing action by single bubble as a model, and these results were utilized to estimate the rate of the circulation flow and the decarburization curve.

Of the total volume of CO reaction, one-third occurs within the up-leg and two-thirds within the vacuum chamber. This ratio, however, varies depending on the concentrations of carbon and oxygen in the liquid metal. If the concentrations are rather high, more reaction occurs within the up-leg, while higher ratio of the reaction is noted within the vacuum chamber at lower concentrations.

In deoxidizing low carbon steel, it is necessary to inject a substantial amount of argon in order to attain a below 100 ppm level without using any deoxidizing agent. Although the inner pressure of the vacuum chamber generally has much effect upon the degassing, significant effect is no longer shown at a pressure as low as minus 1 torr. In removing the hydrogen from killed steel, care should be taken to obtain much splash in the vacuum chamber.

The rate of the circulation flow is proportional to the 1.5th power of the inner diameter of the circulation legs and to the 0.33rd power of the argon injection rate. The rate of circulation flow in the treatment of undeoxidized steel attains its maximum when a certain rate of argon injection, which depends upon the leg size, is applied.

(Received May 20, 1968)

1. 緒 言

化学反応装置の操業を最適条件において行ない、また装置の改善を行なうためには、現用装置の運転状況を正確にかつ詳細に知ることが必須の条件であるが、さらに、操業条件や装置の大きさ、形状などを拡張したり、拡大したり（ときには縮小したり）変化させたりして、操業状況の変化を見ることによって操業についての示唆を得る場合も多い。しかし、実用の化学反応装置においては操業条件を大幅に変えることは運転の乱れる原因となるので好ましくなく、まして、装置の大きさや形状を変えることは、局部的には可能であるにしても、大きな変更は行ないえないのが実状である。

このような制約があるにもかかわらず、新設の装置はますます大型化の傾向にあり、その設計にあたって、少なくとも現有装置によって得られた諸データを最大限に活用して、目的に合った装置を開発すべきであろう。

実用装置によって得られたデータをより一般的な場合

に拡張するために、著者らは本文に述べるごとく、装置内の諸現象を、いくつかの単純な現象に分割し、再びこれを組み合わせて1つのモデルを設定して、このモデル中に組み込まれた諸要因を種々変化させることによって任意の要因の操業状況におよぼす影響を調べた。諸要因の組み合わせの一例として、実用操業に対応する諸要因を取り、この計算結果と操業データとを対比して、設定されたモデルと事実との差違を補正しさえすれば、このモデルによって新設装置の諸現象を推定しうる。

R-H 環流脱ガス装置における現象を以下に述べるごとく単一気泡モデルによって解析し、これを糸口として溶鋼の環流速度や、脱ガスの時間的変化におよぼす諸要因の影響について考察した。

* 昭和42年4月、10月、昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和43年5月20日受付

** 富士製鉄(株)広畑製鉄所

2. 脱ガス機構のモデル

R-H 装置の概要を Fig. 1 に示す。本体は真空槽と 2 本の円筒管からなっており、2 本の円筒管の下端を溶鋼中へ浸漬して、真空槽内を 1 torr 程度に減圧すれば、溶鋼は円筒管を通して、約 150cm (1 気圧に相当する溶鋼柱の高さ) 上昇する。ここで一方の円筒管にアルゴンガスなどを吹込むと、この管内の嵩比重が小さくなり、全体として上方へ運動を始め、同時に他方の円筒管から取鍋へ戻る。かくして前者を上昇管、後者を下降管と呼ぶ。

上昇管に吹込まれた気泡を核としての CO ガスの発生やまた、上昇管、下降管、あるいは真空槽内部の煉瓦表面を、反応の活性点としての CO ガスの生成や、あるいはまた、真空槽に露出した溶鋼自由表面におけるガス発生によって、脱ガスが進行する。従来、真空処理された

Fig. 1. Principle of R-H degassing process.

鋼は 1 度の循環で、ある一定限度の含有量に減少するものと考えられていた^{1)~2)}。しかし下降管内の諸成分の含有量は上昇管入口における含有量に依存すると考えるほうがより一般的である。実際の操業時に、上昇管直下と下降管直下からサンプリングを行ない、炭素や酸素が時間とともにどのように変化するかを調査した。その一例を Fig. 2 (a, b, c) に示す。下降管における炭素や酸素は上昇管におけるそれらより常にある値だけ低く推移していることがわかる。すなわち下降管内含有量は上昇管含有量と密接に関連していることがわかる。

これらの現象を総合的に論ずることはきわめて困難であるから、始めに上昇管に吹き込まれた単一気泡による脱ガス現象を解析し、その後、気泡群の現象を、単一気泡の挙動を単に算術的な加算によつて求めうるものとして考察を進める。単一気泡の挙動を推定するにあたっては次のごとき大胆な仮定を行なつた。

- 1) 気泡は球形であり、浮上の過程で分裂合体を行なわない。
- 2) 物質移動抵抗は液側境膜にある。
- 3) 物質移動係数は非定常拡散式 $k = 2\sqrt{D_L/\pi t}$, $t = 2r/u_g$ にて推定するものとする。(詳細は 2.3 参照)
- 4) 気泡の大きさは吹込口にて、半径 0.5cm が妥当であると判断した。(このとき、排ガス組成の実測値と計算値がほぼ一致する。)

以下、これらを順を追つて説明する。

2.1 気泡の生成時の大きさや形状

化学工業の工程の中には、気泡が重要な役割を演ずるものが多い。そのために、気泡に関する研究も多く、気泡の生成時の大きさや形状におよぼすガス吹込口の大きさや形状、ガス吹込量、液の性状などの影響が調べられ、流体力学的な解析も試みられている。しかし、多くは大気圧下におけるものであり、外圧が数 torr 以下の場合については調査されていない。このような場合には、気泡の浮上とともに、気泡にかかる静圧は小さくなり、粒径は大きくなっていくので、浮上途上において流れの状況が変化していき、ある場合には気泡の分裂や沸騰類似の現象なども生ずるであろう。

とくに溶鋼のような高温液体の中に、ほぼ常温のガスを吹込む R-H プロセスの場合には、吹込まれたガスへの伝熱現象や、熱膨張による体積増大の現象が重なってくる。さらに、気相液相間に物質移動現象を生ずる場合には、単一気泡の質量に変化を生じ、気泡の挙動も変わってくるであろう。

R-H プロセスの場合にはさらに以上の現象のほか液本体が上昇管中を上向きへ流れているため、この流れが

Fig. 2. Changes of carbon and oxygen concentrations in the up and down-leg.

Fig. 3. Bubble diameter vs. Reynolds number³⁾.

気泡の上昇速度に加算され、ガスの溶鋼内滞在時間を短くする。

これらの諸要因が気泡生成時の大きさにも影響を与えるはずであるが、まず始めに、水槽中へ、オリフィス状のノズルから空気を吹込む場合の生成気泡径を I. LEIBSON⁴⁾らの測定結果を引用して説明する。

I. LEIBSON⁴⁾らは、水中に空気を吹込む実験を $Re = 300 \sim 50000$ について行なった。ガス吹込み用のノズルは上向き単孔ノズルであった。その結果は Fig. 3 に示すように、 $Re = 2100$ を限界として Re が大きくなると

平均気泡径 δ_1 はノズル直径に無関係となり、ある粒径分布をもった気泡を生ずるようになる。この分布はほぼ対数確率分布にしたがうという。また Re 数が小なる場合にはノズル径の大きさが生成気泡径の大きさに大きな影響をおよぼすがノズル大きさが 0.1265 in の場合で $Re = 2000$ のときには $\delta = 0.9$ in にも達することがわかる。しかし、実際にはノズルは横向きであり、多くのノズルが設置されており、さらに、液としては水ではなく溶鋼であるということなど多くの相違点があるから、Fig. 3 に示したことは1つの目安にしかないであろう。

本報告では、種々の大きさの気泡を仮定して、後に述べるごときガス発生量の計算を行なった結果、排ガスの実測結果と合うためには、気泡の大きさはノズルでの吹込直後には約 1.0 cm であることが必要であるとの結論を得たので以下の計算は、この条件下において行なった。ただし、気泡の大きさは均一であるものと仮定した。

W. SIEMES⁴⁾ によれば液体中を上昇する気泡は大きく4つのグループに分類されるという。

- 1) 球形固体と同様にふるまう範囲 (主として球形)
- 2) 境界層の剝離はないが表面が激しく動きながら上昇する範囲 (回転楕円体)
- 3) 境界層の剝離が生ずる範囲 (回転楕円体)
- 4) キノコの笠状の気泡の範囲

W. G. EVERSOLE⁵⁾は水中の気泡は、半径 0.06 cm 以下では球形であるといっている。この範囲では気泡は垂直に直線的に上昇する。気泡がこの粒径より大きくなると、球形からしだいに扁平な回転楕円体となる。F. H. GARNER⁶⁾ によれば相当直径 (楕円体と同体積の球の直径) が 0.8 cm まで回転楕円体である。この回転楕円体の範囲は気泡に対するレイノルズ数 (Re_d) によって次のよ

うな2つの範囲に分離されるという。

$400 < Re_d \leq 1100$ 幾何学的形状が変化する回転楕円体
 $1100 < Re_d < 5000$ 幾何学的形状が変化しない回転楕円体

気泡はさらに大きくなるにしたがつて、回転楕円体よりキノコの笠状の気泡に移行する。この形の気泡は、上面は球面、下面はほぼ平面であるという。

今考察しようとしている脱ガス現象においては気泡は CO ガスの析出や、浮上につれての溶鋼静圧の減少のため大きくなるものであり、先に分離した4つのグループ

Fig. 4. Relation between C_D vs Re about bubble floatation in water.

のうち、キノコの笠状の気泡となつていようであろうと予想される。

このようなことが推定されたけれども、以下の計算においては、計算を簡単にするために、気泡の吹込直後の直径を 1.0 cm とし、浮上の過程においては、その形は球形であるものと仮定した。

2.2 気泡の上昇速度

液体中の気泡の上昇速度の測定は主として水について行なわれている。いま上昇する気泡の受ける抵抗が浮力とつり合うとすれば次式を得る。

$$C_D \rho_L u_G^2 \pi r^2 / 2 = 4 \pi r^3 g \Delta \rho / 3 \quad (1)$$

Fig. 4 は前式で定義した C_D の実測値と、 Re の関係である。W. SIEMES によればキノコの笠状の範囲で C_D は Re に無関係で物性にも影響されず一定値 2.80 とする。前式からこの C_D の値を用いて、

$$u_G = \sqrt{8gr\Delta\rho/3C_D\rho} \quad (2)$$

ただし C_D : 気泡浮上の抵抗係数 [cm^2/sec^2]

g : 重力の加速度 [cm/sec^2]

r : 気泡の半径 [cm]

u_G : 静止液に対する気泡の浮上速度 [cm/sec]

ρ : 液の密度 [gr/cm^3]

$\Delta\rho$: 液と気泡の密度差 [gr/cm^3]

なる式により静止液に対する気泡の浮上速度を計算することができる。

さらに上昇管においては溶鋼は上向きに流れているから、上昇管に対する気泡の移動速度 u は、溶鋼の上向き流速を u_L として

$$u = u_L + u_G \quad (3)$$

ただし u : 上昇管に対する気泡の移動速度

[cm/sec]

u_L : 上昇管内の溶鋼の上向き流速 [cm/sec]

と表わすことができる。

2.3 物質移動係数

溶鋼中を気泡が上昇する場合、静圧の変化ならびに気泡中へ拡散してきたガス発生による気泡の体積の増大があることは先に述べたとおりである。このように体積が増大する場合、いいかえれば液側の境界層へ向かつて界面が押出してくる場合の物質移動現象はきわめて複雑であり、理論的にも実験的にも研究はあまりなされていない現状である。これに関連して、W. J. BEEK and H. KRAMERS⁹⁾ は接触面積が時間的に変化していく場合につき理論解析を行なっているが、この報告では、界面の押出し速度を時間の関数として表示しているのに対し、今取り扱おうとしている問題は

拡散してきた物質が気泡内部に集積すること、気泡の浮上時の静圧の変化という点でさらに複雑であり、これらを数学的に解くことはきわめて困難である。

物質移動現象を取り扱う場合、簡単な取り扱い方の 1 つとして、物質移動係数を非定常拡散式にて近似する方法がある。

気泡界面における CO ガスの発生の過程は、バルクから炭素、酸素が気泡界面へ拡散し、界面にて化学反応を起こして CO ガスになり、さらにそれが界面から気泡内へ拡散する 3 つのステップに分けて考えることができる。試算によればこれらのうち、溶鋼バルクから気泡界面への炭素、酸素の拡散速度が律速になることがわかった。

以上のことから、物質移動係数は

$$k = 2 \sqrt{D_L / \pi t} \quad (4)$$

ここに k : 総括物質移動係数 [cm/sec]

D_L : 溶鋼内の酸素または炭素の拡散係数 [cm^2/sec]

t : 気泡界面の平均接触時間 [sec]

と表わすものとした。

さらに気泡界面の平均接触時間は

$$t = 2r/u_G \quad (5)$$

ただし r : 気泡半径 [cm]

u_G : 気泡と溶鋼の相対速度 [cm/sec]

にて求めるものとする。気泡が浮上していく過程において、CO ガスの気泡への析出と、溶鋼静圧の減少によって気泡半径 r は増大し、 t や k もこれにつれて変わるものである。

2.4 推進力

溶側境膜抵抗を考える場合、液本体の炭素含有量 $[C]$ と気泡界面における炭素含有量 $[C]_i$ の差 $([C] - [C]_i)$ を物質移動の推進力とする場合と、液本体の酸素含有量 $[O]$ と界面における酸素含有量 $[O]_i$ の差 $([O] - [O]_i)$

を推進力とする場合とがある。一般には、これらのうち、含有量の少ないものが反応の進行を律速する。いずれの場合にせよ、困難さは $[C]_i$ または $[O]_i$ をいかにして推定するかにある。アルゴンガス吹込時は、瞬間的に気泡が生成するものと考えれば気泡内の初期 CO 含有量はゼロである。しかるに、気泡には時間とともに CO ガスが発生してくるので、 P_{CO} はしだいに大きくなる。さらに浮上してくると、自由表面に近づくにしたがつて、急速に体積が大きくなり、 P_{CO} は減少する。吹込直後では

なる反応が起こるが P_{CO} が高くなると

で表わされるように可逆反応になる。この場合界面では

CO の解離反応が起こるものと考えれば、 $[C]_i$ と $[O]_i$ とは等モルになる。すなわち

$$[C]_i/12 = [O]_i/16 \quad \dots\dots\dots (8)$$

と表わされる。これはまた別の見方からすれば溶鋼中の炭素と酸素が等モル濃度である場合には CO 発生によって、炭素や酸素が減少しても、やはり、溶鋼中での炭素と酸素は等モル濃度を保っているの、気液界面にても等モル濃度が成立っていることは十分に予想される。したがって、 $[C]_i \cdot [O]_i = [O]_i^2 \times 12/16 = KP_{CO}$

$$\therefore [O]_i = \sqrt{4 KP_{CO}/3} \quad \dots\dots\dots (9)$$

なる式にて $[O]_i$ を推定しうる。

2.5 計算方法

R-H 装置の上昇管の中部に設置されたガス吹込ノズ

Table 1. Block diagram for calculation of gas generation on a bubble.

ルから、アルゴンガスを吹込むと、ガスは気泡として分散するが、その気泡のうち、唯1個の気泡に着目する。この気泡は生成後、溶鋼内を浮上して、自由表面に達し、破裂し消滅する。この過程において、この気泡を核として発生するCOガスの量は、以上に述べた各式を用い、逐次計算によつて、次のようにして求めることができる。

吹込位置から溶鋼表面までの距離を n 段に分割し、最下段から逐次、気泡半径や浮上速度、物質移動係数、さらにCOガス発生量を計算し、この発生COガスの量および気泡の上昇による静圧変化を考慮して、気泡の大きさを改めて計算し、上の計算をくり返す。この計算の手順を、ブロックダイアグラムにして Table 1 に示す。これにも示されているごとく、初期条件として、溶鋼の酸素および炭素の含有量のほか、ガス吹込口から溶鋼の自由表面までの距離 H 、初期気泡径 r_0 、1個の気泡内に存在するアルゴンのモル数 M 、脱ガス槽内の圧力 P_0 、上昇管内における溶鋼上昇流速 u_L を与えなければならない。

3. 各種要因の影響(計算結果)

3.1 酸素含有量の影響

Fig. 5はCOガス発生量におよぼす酸素含有量の影響を表わす。酸素含有量(または炭素含有量)が高くなればガス発生量が指数函数的に増加することがわかる。たとえば $u_L = 100 \text{ cm/sec}$ のときを考えると $[\text{O}] = 700 \text{ ppm}$ では $\text{CO} = 30 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 発生しているのに対し、 $[\text{O}] =$

Fig. 5. Relation between oxygen concentration and CO gas generation.

Fig. 6. Effect of flow velocity in up-leg on CO generation.

Fig. 7. Effect of metal depth on CO gas generation (No 1).

Fig. 8. Effect of metal depth on CO generation (No 2).

350 ppm では $\text{CO} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol}$, さらに $[\text{O}] = 100 \text{ ppm}$ になると $\text{CO} = 0.9 \times 10^{-5} \text{ mol}$ となり, ほぼ含有量が $1/2$

に減ずれば, CO 発生量は $1/10$ に減少する.

実際作業時の脱ガスの状況を見るとこれらの含有量が減少してくると, 脱ガス速度が緩慢になることはこのことから説明がつく.

3.2 液流速の影響

上昇管内においては溶鋼は上向きに流れているから, 気泡は浮力による浮上のほかに, この溶鋼の流れに伴って上昇するから, 当然のこととして溶鋼の流速が速い場合には気泡の上昇速度も速くなり, 気泡はより速く溶鋼外へ離脱することになる. このことに原因して, u_L が大きくなると, 単一気泡による脱ガス量は少なくなる. この状況を Fig. 6 に示す. 脱ガスを促進するためには溶鋼の流速を適当に低くおさえておくほうがよいといえる. ただし, 溶鋼の流速(環流速度)は装置の形状や大きさ, ガス吹込量が定まればほとんど必然的に定まるものであるから, 装置の設計時においてすでにこの点まで合わせ考えるべきであろう.

3.3 吹込深さの影響

Fig. 7 に吹込深さの影響を示した. 同一直径の気泡が深さには無関係に生成するとした場合の図である. ほぼ深さに比例して CO 発生量が増加すると見ることができる. ただし, 本図は深さの違いに原因するところの気泡のモル数の違いを考慮していないが, これを考慮して, 単位アルゴンガスに対する CO 発生量をとれば Fig. 8 のごとくである. アルゴン吹込速度に限界がある場合にはやや浅い位置から吹込むほうがよいことを示す.

3.4 気泡大きさの影響

Fig. 9 に気泡大きさの影響を示す. 気泡を小さくすることによって CO ガスの発生量は多くなる. 一般的には生成する気泡の大きさはガスの流量やノズルの形, 吹込形式などによって影響を受けるものであるから, この点を検討すれば, 脱ガスの効率を上げることが可能である.

3.5 脱ガス槽内圧の影響

Fig. 10 に脱ガス槽内圧の CO ガス発生量におよぼす影響を示す. 槽内圧を低くすればガス発生量は増加するがこれは槽内圧が約 1 torr 近くで飽和し, それ以下に圧力を下げても, もはや, ガス発生量は多くならない. いいかえれば, 槽内圧は 1 torr 程度に下げれば脱ガスに対して十分である.

3.6 推進力

気泡吹込口においては CO を全く含ん

Fig. 9. The effect of bubble size on CO generation.

Fig. 10. Effect of pressure in the vacuum chamber on CO generation for undeoxidized steel.

Fig. 11. Relation between metal depth and driving force ($[\text{O}] - [\text{O}]_i$) in deoxidation of live steel.

$H = 130 \text{ cm}$ $r = 0.5 \text{ cm}$ $P_0 = 0.001 \text{ atm}$ $u_L = 200 \text{ cm/sec}$

Fig. 12. Relation between metal depth and driving force $[H]-[H]_i$ in dehydrogenation of deoxidized steel.

$$H=130\text{ cm } r=0.5\text{ cm } P_0=0.001\text{ atm } u_L=200\text{ cm/sec}$$

でないで、気泡生成時の CO 発生を無視すれば初期における CO 発生の推進力としては溶鋼中の酸素（または炭素）の含有量がそのまま物質移動の推進力として働く。しかるに気泡内に CO が発生すると、気泡中の CO ガス分圧がしだいに高くなり、その圧に平衡な界面酸素（または炭素）含有量もある値を持つに至る。気泡が溶鋼中を浮上し、気泡内圧力が低くなってくると、それにつれて、CO 分圧も低くなってくるから、再び CO 発生の推進力は大きくなってくる。この間の状況を Fig. 11 および Fig. 12 に示す。Fig. 11 は CO 反応による脱酸時の推進力 $[O]-[O]_i$ を示し、Fig. 12 はキルド鋼の脱水素時の推進力 $[H]-[H]_i$ を示す。

Fig. 11 によれば $[O]=700\text{ ppm}$ のときには界面濃度は、最大値で 450 ppm を示し、少なくとも推進力として 250 ppm が有効である。しかし溶鋼中の酸素含有量が小さくなると推進力は急激に小さくなる。このことから CO ガス発生による脱ガスでは、溶鋼酸素含有量のうち 10~20% が有効であることがわかる。

他方 Fig. 12 によれば、溶鋼の水素含有量が 7 ppm の場合には有効推進力が 0.15 ppm にまで減少してしまう領域がある。これは、気泡が溶鋼内を浮上していく過程において、気泡はほとんど常に溶鋼と平衡な水素分圧を持って浮上することを示す。したがって、脱水素の場合には、気泡が溶鋼と接触する時間の長さは重要ではなく、気泡の個数のみが脱水素に必要な要件となることがわかる。

4. 環 流 速 度

前章においては単一気泡による脱ガス現象を説明したが、装置を全体としてマクロ的に見る場合の重要な問題の1つとして、環流現象があげられるであろう。当然、現象としては、気泡群の浮上のエネルギーによつて溶鋼の流れが惹起されるのであるから、先に行なつた単一気泡の挙動に関する解析結果を基礎として、環流現象に論及できるはずである。

4.1 流動抵抗とガス保有量の関係

溶鋼は取鍋から上昇管を通り真空槽にはいり、さらに、下降管を通つて取鍋へ帰る。この過程における流動抵抗は、上昇管、下降管内の摩擦抵抗、両管の上端、下端における縮小拡大流の流動抵抗がおもなものと思われる。これらの流れの抵抗に関しては流体力学分野で研究が進んでおり、流れによつて生ずる圧力損失 ΔP は流速の 2 乗に比例する。すなわち

$$\Delta P = K \rho_L u_L^2 \quad \dots\dots\dots (10)$$

と表わされる。これが流動に際して生ずる流動抵抗であり、この流動抵抗に抗して溶鋼を環流させるための原動力となるのは、上昇管内に存在する気泡に働く浮力である。上昇管中の気泡の体積の合計を $V\text{ cm}^3$ とすれば

$$\Delta P = 4V \rho_L / \pi D^2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

となる。(10)と(11)式とから ΔP を消去すれば

$$V = \pi K D^2 u_L^2 / 4 \quad \dots\dots\dots (12)$$

となる。ここで、 $\pi K D^2 / 4$ の値を試算したところ、ひとつの目安として Table 2 のごとき値を得た。

4.2 上昇管中ガス保有量とガス吹込量との関係

上昇管に吹込まれた気泡は溶鋼内に分散し、管内を浮上して、ついには離脱するが、気泡は次から次へと、吹込まれるから、定常状態においてはある一定体積の気泡

Table 2. Relations of leg size to resistance coefficient.

D [cm]	L [cm]	$\pi K D^2 / 4$
20	100	0.449
	130	0.486
	150	0.512
25	100	0.661
	130	0.710
	150	0.741
30	100	0.914
	130	0.970
	150	1.009

が上昇管内に存在する。これを次のようにして推定する。

1個の気泡が吹込まれてから離脱するまでの時間を t_0 sec, 気泡の吹込時の体積を v_0 cm³, ガスの吹込速度を G_0 cm³/sec とすれば溶鋼内に存在する気泡の数 n は

$$n = G_0 t_0 / v_0 \quad \dots\dots\dots (13)$$

にて表わされる。また気泡の平均大きさ $\bar{v}$ cm³ は

$$\bar{v} = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} v(t) dt \quad \dots\dots\dots (14)$$

であるから、ガス保有量 V cm³ は

$$V = n \bar{v} \quad \dots\dots\dots (15)$$

と表わされる。 $v(t)$ は気泡が時間の経過とともに上昇し、溶鋼静圧の影響とCOやH₂の発生によつて膨張する状況を時間の関数として表わしたものである。一般には $v(t)$ は簡単な数式では表わせないから、Table 1によるガス発生量の計算に平行して、 $v(t)$ の積分を行なう。 t_0 および $v(t)$ は溶鋼中酸素含有量、上昇管内流速、気泡吹込みの深さ、初期気泡の大きさなどの関数となる。

4.3 環流速度の計算法

上昇管に吹込まれた気泡は浮上につれて、しだいに膨張するが溶鋼自由表面 15cm くらいから、それが激しくなる。すなわち溶鋼内気泡保有量のうち数 10% が表面近傍に存在するものであるから、溶鋼の環流に有効に働く気泡の量はそれを差引いたものである。全ガス保有量のうち何%が環流に有効に働くかは非常に大切な問題であるが、この推定は困難であるから、本報告では、まず溶鋼内に保有された全気泡が溶鋼の環流に役立つものとしてガス吹込量や環流管径と環流速度との関係を求め、その関係を実用の装置についての実測データにより補正した。

環流速度と溶鋼内気泡保有量は(12)式と(15)式とを連立して解を求めればよい。これを図式に解くために、Fig. 13に、いくつかの条件における(12)式と(15)式とを計算して示した。この図は1例としてCOガス発生がない場合について上昇管内液流速と気泡保有量との関係を、全気泡がすべて環流に役立つとして計算する場合の族を示すものである。右上りの3本の曲線は流動抵抗から見た場合の上昇管内気泡保有量と管内溶鋼流速との関係を示し(12)式から得たものである。他方、ガスを一定吹込速度で吹込んでいる場合には溶鋼流速が速くなれば当然気泡の浮上速度がその分だけ速くなり、溶鋼内の気泡保有量が少なくなる。この状況を Fig. 13中の右下りの3本の曲線で示す。これは(15)式にて求めたものである。これら両曲線の交点として気泡保有量 V と溶鋼流速 u_L を求めることができる。なお一般には溶鋼の環流

Fig. 13. Graphical method to obtain liquid flow velocity (u_L) in the up-leg and gas-hold-up (V) with no CO gas generation.

現象は、溶鋼流速にて表現することは少なく、これに上昇管断面積をかけて環流量にて示すのがふつうである。

4.4 キルド鋼処理時の環流速度

Fig. 13から、環流量は環流管直径の1.5乗に比例しまた、ガス吹込量の0.33乗に比例することがわかった。

脱水素を目的としたキルド鋼のR-H処理において、radio isotope 投入法¹⁰⁾により環流速度を測定した結果 Fig. 14のように15 t/min 程度の環流速度を観測した⁹⁾。測定値のばらつきはかなり大きい、図中に示した1本の曲線で近似すると環流速度は次式にて表わされる。

$$W = 0.020 D^{1.5} G_0^{0.33} \quad \dots\dots\dots (16)$$

Fig. 14. Measured values of circulation low rate ($D=27$ cm, deoxidized steel).

Table 3. Coefficient of effective sectional area, η %.

$$\eta = \left(1 - \frac{\text{volume of bubbles in the leg}}{\text{inner volume of leg}} \right) \times 100$$

[O] ppm	$G_0=100$ Nl/min	$G_0=200$ Nl/min	$G_0=300$ Nl/min
700	66	53	41
400	84	78	74
200	94	92	91
0	95	93	92

ただし D : 上昇管内径 [cm]

G_0 : 上昇管に吹込まれる Ar ガスの流量
[Nl/min]

W : 環流速度 [t/min]

4.5 未脱酸鋼処理時の環流速度

前節と同様な考え方によつて、さらに CO ガスの発生を考慮すれば、未脱酸鋼処理時の環流速度をキルド鋼処理時の環流速度を用いて推定することができる。

[O]=0 ppm の場合の溶鋼流速を u_{LO} とし、[O]≠0 ppm のときのそれを u_L として

$$u_L = \xi u_{LO} \quad (17)$$

と表わしうるものとする。ここに ξ は気泡が 100% 有効に環流に作用するとしたときの u_L および u_{LO} から求める。

CO ガスが多量に発生する場合は発生した気泡の体積が大きくなり、上昇管内容積に対する気泡体積の割合が無視できなくなる。この点を考慮して、溶鋼流れの有効断面積率を次のように定義する。

$$\eta = \left(1 - \frac{\text{上昇管内気泡体積}}{\text{上昇管内容積}} \right) \times 100 \quad (18)$$

この η の値を Table 3 に示す。

これらの ξ および η を用いて環流速度は

$$W = \eta \xi W_{LO} \quad (19)$$

なる式にて計算される。 W_{LO} は [O]=0 ppm における環流速度であつて、(16)式にて求められる。上式によつて、環流管内径が 22, 27 および 32cm の場合を試算し、Fig. 15, 16 および 17 に示す。図中の曲線のうち [O]=0 ppm の曲線はキルド鋼に対するものであり(16)式から求めた。

これらの計算結果の妥当性を調査するため $D=27$ cm の場合の環流速度を radio isotope 投入法により測定した結果¹¹⁾と比較して Fig. 18 に示す。測定値はかなり大きな幅を持つてばらついているが、図中に示した [O]=0, 400 および 700 ppm の曲線にて示される領域と比較して、かなりよく合っている。また、Fig. 19には文献¹⁰⁾に見られるもので上昇管 200 mm, 下降管 270 mm の装

置の実測結果と環流管 235 mm に対する計算環流量を示す。このように上昇管と下降管の内径が異なる場合には、その平均内径を用いて環流量を推定してよいことがわかる。

さて Fig. 15 を見ればガス吹込速度を大きくしても、環流速度は必ずしも増加せず、とくに酸素濃度が 500 ppm 以上になると、むしろ有効断面積の低下のため、環流速度が減少することがわかる。環流管が 22cm 程度の小さいものでは環流速度は 14 t/min 以上にはならない。しかし、管径が大きくなり $D=27$ cm の場合には CO ガスの発生による有効断面積低下は比較的少なく、ガス吹込速度を増せばわずかながら環流速度は増加する。この場合でも 500 ppm 以上になると環流速度の低下が見

Fig. 15. Estimated circulation flow rate with the up-leg diameter of 22 cm.

Fig. 16. Estimated circulation flow rate with the up-leg diameter of 27 cm.

Fig. 17. Estimated circulation flow rate with the up-leg diameter of 32cm.

Fig. 18. Comparison of circulation flow rate between measurement and estimation with the up-leg diameter of 27cm.

られる。酸素濃度が高い場合には環流速度を最も大きくするための最適ガス吹込速度が存在することがわかる。環流管径をさらに大きくし $D=32\text{cm}$ にするとさらに気泡の影響は小さくなる。これらの図から、環流管内径と環流速度の最大値との関係を求め、Fig. 20 に示す。最大環流速度は環流管内径の縮小につれて、急激に低下し、 $D=15\text{cm}$ では $\max W$ はゼロに外挿される。実際装

置ではこのような小さな環流管を用いた場合には、環流現象が全く異なったものになることが予想される。以上

Fig. 19. Relation between the circulating rate and the operating conditions.¹⁰⁾

Fig. 20. Relation between up-leg diameter and estimated maximum circulation flow rate.

Fig. 21. Relation between oxygen concentration in the up-leg and difference of carbon concentration in the up and down-leg.

説明したことがらを総合して判断すれば環流管の大きさは 30cm 以上あれば理想的であろう。

5. 上昇管における脱炭

Fig. 2 から各種の時間における $[C]-[C]_D$ と $[O]$ との関係求めて Fig. 21 に点綴した。前章においては流体力学の立場から解析してきたのであるが、廃ガス組成、ガス吹込速度、上昇管下端での炭素含有量および下降管下端での炭素含有量がわかれば、これらの間の物質収支からも、環流速度を計算することができる。

$$W = \frac{m G_0}{18680([C] - [C]_D)} \quad \dots\dots\dots (20)$$

ただし G_0 : Ar 吹込速度 [NI/min]
 m : CO/Ar [-]
 $[C]$: 上昇管内炭素濃度 [wt%]
 $[C]_D$: 下降管内炭素濃度 [wt%]

この式の右辺各量を測定し、 W を求めれば Fig. 22 のごとくである。この環流速度 W [t/min] を溶鋼流速 u_L [cm/sec] に換算し、Fig. 23 から CO/Ar を求めることができるから、これにアルゴンガス吹込速度 G_0 をかければこれは(20)式の $m G_0$ になる。また W として Fig. 22 の値を用いれば $[C]-[C]_D$ を推算することができる。かくして求めた推定値と Fig. 21 中の直線とを同一図中に示せば Fig. 24 のごとくである。これらの線により分割された I, II の領域はそれぞれ、

I: 上昇管内で Ar 気泡を核とする CO 発生による脱炭
 II: 真空槽そのほかにおける脱炭

の量を表す。この図から全脱炭量に対する I の比率を $[O]$ に対し点綴すれば Fig. 25 を得る。この図から、溶鋼中の酸素含有量が低い場合には脱炭現象はほとんど真空槽内や器壁にて行なわれるものに限られ、気泡による上昇管内での脱炭はきわめて少ないことがわかる。逆に

酸素含有量が高くなるにつれて、気泡による脱炭の割合は大きくなる。

これらのことから、酸素含有量が高いときには溶鋼深部からアルゴンガスを吹込むことが有効であるが、含有量が低くなると、ガス吹込みの効果は少なくなるから、むしろ、ガスを浅い位置から多量に吹込み、真空槽内における表面の波立ちやスプラッシュを多くするようにし

Fig. 23. Nomograph for estimating CO/Ar.

Fig. 22. Circulation flow rate calculated by mass balance.

Fig. 24. Explanation of CO reaction sites.

Fig. 25. Ratio of decarburization in the up-leg.

たほうが効果が大きいと思われる。

6. キルド鋼処理時の脱水素曲線

これまで主として未脱酸鋼の処理における CO 反応について取り扱ってきた。この手法は、CO 反応に限らず、物性定数などを一部変更するだけで、キルド鋼の脱水素処理についても適用しうる。

気泡が溶鋼中を浮上していく過程において、水素が気泡中へ発生してくるが、この発生量は当然溶鋼中の水素含有量が多くなるほど多く、単一気泡によつて推定した結果、水素含有量の 1.77 乗に比例することがわかった。また、初期気泡の大きさに反比例するとの結果も得た。真空槽内圧の影響は Fig. 10 に示すものとはほぼ同様な結果を得た。槽内圧 0.001 atm を基準として、任意の槽内圧 P_0 に対する補正係数を ε とすれば、これは Table 4 のごとくである。

水素発生のための reaction sites としては気泡の表面以外に、真空槽内に飛散したスプラッシュの表面などがあり、後者の割合もかなり高いものと思われるが、これは算定が困難であるから、解析の都合上次のように仮定する。

Table 4. Coefficient ε for correcting the influence of the vessel inner pressure.

P_0 [atm]	ε
0.1	0.198
0.05	0.350
0.01	0.752
0.005	0.870
0.001	1.000
0.0005	1.027
0.0001	1.056

$$\text{全 } H_2 \text{ 発生量} = \alpha \times Ar \text{ 気泡表面での } H_2 \text{ 発生量} \quad (21)$$

すなわち、全発生水素量は Ar 気泡を核とする発生水素量の α 倍として算定しうるものとする。 α は装置形状や操作方法によつて定まる定数である。

このように定義した α と ε を用いて、脱水素速度は次の微分方程式によつて求めることができる。

$$\frac{d[H]}{dt} = -2.68 \times 10^{-8} \frac{\alpha \varepsilon G_0}{w r} [H]^{1.77} \quad (22)$$

ただし [H]: 溶鋼の水素含有量 [ppm]
 G_0 : アルゴン吹込速度 [Nl/min]
 w : 取鍋内溶鋼量 [t]
 r : 気泡半径 [cm]
 t : 時間 [min]

積分して

$$[H]^{-0.77} - [H]_0^{-0.77} = 2.06 \times 10^{-8} \frac{\alpha \varepsilon G_0 t}{w r} \quad (23)$$

本式によつて、 α などの種々の組み合わせに対して [H] の変化状況を求めれば Fig. 26 のごとくである。

この図によれば Ar 気泡を核として脱水素を行なう方式では 1 ppm 以下に水素を下げるためには α を大きくする必要がある。すなわち、スプラッシュなどからの脱水素に十分なる考慮を払う必要がある。

水素含有量が初期において、それぞれ 7, 5, 3 ppm なる溶鋼が下記の条件で 1 ppm まで脱水素されるに要する時間は次のようである。

$[H]_0 = 7$ ppm	必要時間 = 23.6 min
= 5	= 21.5
= 3	= 17.3

ただし、 $G_0 = 200$ Nl/min, $r = 0.5$ cm, $P_0 = 0.001$ atm
 $w = 100$ t, $\alpha = 4$, $\varepsilon = 1$

とした。この計算では $\alpha = 4$ としたが、実際操作での水素変化から α を求めれば Fig. 27 に示すごとく $\alpha = 2$ であることがわかる。この α を作業上いかにして大きくするかが必要なことであろう。

7. 脱炭曲線

取鍋内において、溶鋼は常に下降管から流れ込む溶鋼流により攪拌され、完全に混合することがすでに確かめられている¹²⁾。したがって、このような条件下では次のような微分方程式を得る。

$$\frac{d[O]}{dt} = \frac{W}{w} ([O]_D - [O]) \quad (24)$$

ただし、[O]: 取鍋内溶鋼の酸素含有量 [wt%]
 $[O]_D$: 下降管内溶鋼の酸素含有量 [wt%]

Fig. 26. Dehydrogenation curve for deoxidized steel.

Fig. 27. Comparison of dehydrogenation curve between measurement and estimation.

w : 取鍋内容量 [t]
 W : 環流速度 [t/min]

しかるに上式においては W はアルゴン流量や酸素含有量と複雑な関数関係にあり、簡単には積分できないの

で、近似計算を行なつて、結果を Fig. 28 に示す。ただし、 α 、 β は次のように定義した。

$$\text{全脱酸量} = \alpha \times \text{上昇管内脱酸量} \quad \alpha > 1 \quad (25)$$

$$\text{実環流速度} = \beta \times \text{理論最大環流速度} \quad \beta < 1 \quad (26)$$

脱炭反応の進行の過程を上昇管入口、下降管出口にて試料を採取し、炭素および酸素含有量が時間の経過とともにどのように変化するかを Fig. 2 に示した。これらのうち、a と c の上昇管内溶鋼組成を再び Fig. 28 へ点綴し、理論線と比較した結果 $\alpha/\beta = 5$ であると結論される。

この α/β の値は環流管内径 $D=27\text{cm}$ 、アルゴンガス吹込速度 $G_0=200\text{ NI/min}$ 、取鍋内溶鋼量 $W=100\text{ t}$ なる条件下において得られたものである。しかし、 α/β の値はこのような諸条件が変わつても、変わらないものであると仮定すれば、 $\alpha/\beta = 5$ とおいて、Fig. 28 を得たときと同様の手法によつて、 G_0 および D の種々の組み合わせに対して脱炭曲線を推定することができる。このような推定を次のとき4つの例について行なつた。すなわち、

- 1) $G_0=100$, $D=17.5$
- 2) $G_0=100$, $D=27.0$
- 3) $G_0=200$, $D=17.5$
- 4) $G_0=200$, $D=27.0$

(単位はいずれも $G_0[\text{NI/min}]$, $D[\text{cm}]$)

である。

推定値を Fig. 29, 30 に示す。この結果から、酸素含有量を 900 ppm から 200 ppm まで減ずるためには、そ

Fig. 28. Decarburization curves of measurement and estimation.

Fig. 29. Decarburization curves (No 1).

Fig. 30. Decarburization curve (No 2).

Table 5. Degassing time.

D [cm]	17.5	27.0
G_0 [NI/min]		
100	33 min	28 min
200	22	17

れぞれ、Table 5 に示すとき操作時間となる。すなわち、環流管内径を 17.5 cm から 27.0 cm に大きくするだけで、約 5 min の操作時間短縮となり、アルゴンガス吹込速度を 100 NI/min から 200 NI/min に増すことによつて、約 11 min の短縮となることが期待される。

さて、Fig. 8 に示したごとく、やや浅い位置から吹込むほうが CO ガス発生量が多いから、Fig. 31 に示すとき 2 段ガス吹込法による脱ガス時間を検討した。すなわち、

1 段ガス吹込、深さ 130 cm $G_1 = 100$ NI/min

2 段ガス吹込 深さ 80 cm $G_2 = 100$ NI/min

合計 200 NI/min

Fig. 31. Schematic expression of double gas injection.

Fig. 32. Comparison between the single and double injection method.

なるべく吹込んだ場合と、200 NI/min の 1 段ガス吹込みの場合と比較すれば 2 段ガス吹込みの効果がわかる。これらを比較して Fig. 32 に示す。[O] = 900 ppm から 200 ppm まで脱酸する場合には約 2 min の短縮が期待できることがわかった。

8. 結 論

以上の解析結果を総括すると次のごとくである。

1) 酸素含有量が 100 ppm 程度になると、脱炭反応の速度はおそくなり、脱ガスを進行させるためには溶鋼表面の 10~20 cm くらいの浅い所から多量のガスを吹込むとよい。

2) 気泡はできるだけ細粒にして吹込むほうが効率が

よく、ノズルの形状など検討を要する。

3) 液表面近くで急激に膨張する気泡は環流の原動力とはならない。気泡の保有量のうち環流の原動力となるのは高々 10% 程度である。

4) 吹込み深さは浅すぎても深すぎても CO 発生効率が悪い。最適深さは 80cm 以内にある。また環流速度があまり大きくなりすぎると、気泡の浮上が速く、脱ガスの立場から好ましくない。これらの条件を満たすために 2 段ガス吹込み形式が考えられる。また、環流管径を大きくして、流速を小さくしたり、下降管に少量のガスを吹込んで流速を調整することも考えられる。

5) 真空槽内の圧力は脱ガス現象に大きな影響を持つが、この圧力が十分に低い場合には影響は少なくなる。圧力が 1 torr になれば、もはやそれ以下に圧力を下げても脱ガスは改善されない。すなわち、真空槽内圧は 1 torr 以下になれば十分である。

6) キルド鋼の R-H 処理時の環流速度は

$$W = 0.020 D^{1.5} G_0^{0.33}$$

ただし、 D : 環流管内径 [cm]
 G_0 : 上昇管に吹込む Ar 流量 [NI/min]
 W : 環流速度 [t/min]

にて求められる。

7) 未脱酸鋼の R-H 処理時の環流速度は、あるアルゴン流量のとき最も大きくなる。その流速は環流管径、溶鋼中 [O]、[C] によつて異なる。その最大値は次のようである。

環流管内径 [cm]	22	27	32
最大環流速度 [t/min]	14	23	34

8) このことから、未脱酸鋼処理を目的とする R-H 装置の環流管の内径は少なくとも 15cm 以上なければならない。また 30cm 以上あれば理想的である。

9) 脱炭の行なわれる場所は [O]=400 ppm (または [C]=300 ppm) にて

上昇管中脱炭	33%
真空槽その他	67%
計	100%

である。また [O] (または [C]) の値がこれより高くなれば、上昇管の占める割合が大きくなる。[C]=100 ppm 程度に下がると、真空槽の占める割合が大きいため、真空槽を大きくするのは有効である。

10) キルド鋼の脱水素については、現在の操作方法では、上昇管中での脱水素と真空槽内での脱水素は約 1 : 1 である。

11) 環流管径を大きくすると脱炭時間は短くなる。たとえば [O] を 900 ppm から 200 ppm にするには $G_0 = 200 \text{ NI/min}$ の場合で比較すれば、 $D = 17.5 \text{ cm}$ のとき 22 min であり、 $D = 27.0 \text{ cm}$ のとき 17 min となり、5 min の短縮となる。また、ガス吹込量を増加すると脱炭時間は短くなる。たとえば [O] を 900 ppm から 200 ppm にするには $D = 27.0 \text{ cm}$ の場合で比較すれば、 $G_0 = 100 \text{ NI/min}$ のとき 28 min であるが、 200 NI/min にすれば 17 min になり、11 min の短縮になる。ガスを 2 段吹込みすると、わずかながら時間の短縮を行ないうる。

文 献

- 1) 松井ら：富士製鉄技報，13 (1964)，p. 597
- 2) H. MAAS: Rev. Metall., 60 (1963)，p. 421
- 3) I. LEIBSON, E. G. HOLCOMB, A. G. Cocosso and J. J. JACMIC: A. I. Ch. E. Journal, 2 (1956)，p. 296
- 4) W. SIEMES: Chemie Ing. Tech., 26 (1954)，p. 479, 614
- 5) W. G. EVERSOLE, G. H. WAGNER and E. STACKHOUSE: Ind. Eng. Chem., 33 (1941)，p. 1459
- 6) F. H. GARNER and D. HAMMERTON: Chem. Eng. Sci., 3 (1954)，p. 1
- 7) B. STUKE: Naturwiss., 39 (1952)，p. 325
- 8) T. BRYN: Forschung Gebiete Ingenieurw., 4 (1928)，p. 27
- 9) W. J. BEEK and H. KRAMERS: Chem. Eng. Sci., 16 (1962)，p. 909
- 10) 宮川ら：鉄と鋼，53 (1967)，p. 302
- 11) 宮川：未発表
- 12) 大槻，服部：富士製鉄技報，16 (1967)，p. 224