^義 ノート 金属製錬反応の速度論 № —プロセスシミュレーション—

北村信也*

7. プロセスシミュレーション

ここでは、これまでに紹介した事項に基づき、鉄鋼製錬分 野で作られた具体的なプロセスシミュレーションモデルのい くつかを紹介する.

7・1 真空精錬プロセスモデル(1)

講

前節で紹介した RH 以外にも,取鍋を真空タンクに装入 し Ar ガスで攪拌する取鍋脱ガス法や,一本足の大径浸漬管 を用い鍋底から吹き込まれる Ar ガスで鋼浴を循環させる REDA 法がある.前節では RH を2 槽モデルで解析する例 を紹介したが,反応速度に対しては簡単な仮定で表していた ので,一般的な真空精錬プロセスをシミュレートできるもの ではない.

ここでは、図7.1に概念図を示す,真空脱炭反応のプロセスシミュレーションモデルを紹介する.このモデルでは,内部脱炭,表面脱炭,気泡脱炭という3つの反応機構を考慮し,さらに,真空槽溶鋼,取鍋内バルク溶鋼,及び,取鍋内デッドゾーン溶鋼とを循環させる3槽モデルになっている.

7.1.1 内部脱炭

脱炭反応とその平衡関係は式(7.1)で表されるが,真空処 理に先立って大気圧下で行われる転炉での脱炭精錬により, $CO 分 E(P_{CO})が1 での平衡値に近い値まで炭素と酸素が溶$ $鋼に溶解している.これを,真空にすることで<math>P_{CO}$ が低下 し溶解して(7.1)の反応が進む.ここで,aは活量,fは活量 係数である.

$$[C] + [O] = CO(g) \quad K = \frac{P_{CO}}{a_0 \times a_C} = \frac{P_{CO}}{[\%C] \times [\%O] \times f_C \times f_0}$$
(7.1)



図7.1 真空脱炭のプロセスシミュレーションモデル⁽¹⁾.

この反応が進行するには P_{co} を低下させる,つまり真空 度を上げることが駆動力になる.

溶鋼の炭素と酸素の濃度から式(7.1)を用いて計算される $P_{\rm CO}$ が,静圧(溶鋼静圧と真空下での気圧の和)よりも充分に 低くなると式(7.1)の反応が起こる.このような脱炭反応を 内部脱炭⁽¹⁾,又は、自然脱炭⁽²⁾と呼ぶ.この反応が起こる条 件は式(7.2)で表される.ここで、 $P_{\rm v}$ は真空度(Pa)、 ρ は溶 鋼密度(kg/m³)、gは重力加速度(m/s²)、hは溶鋼深さ(m)、

^{*} 東北大学名誉教授

Kinetics of Metal Smelting ReactionIV—Process Simulation—; Shin-ya Kitamura (Emeritus Professor, Tohoku University, Sendai) Keywords: *process simulation model, vacuum degasser, hot metal pretreatment, surface reaction, flux injection* 2020年6月29日受理[doi:10.2320/materia.60.289]



 $P_{\rm s}$ は過飽和E(Pa)である.

 $P_{\rm CO}>(P_{\rm V}+\rho gh+P_{\rm S})$ (7.2) 内部脱炭がおこる式(7.2)の条件を,模式的に図7.2⁽³⁾に示 すが.式(7.2)の右辺は,溶鋼の内部で溶鋼深さが大きくな るほど増加するのに対して,左辺は溶鋼組成で決まる一定値 のため,式(7.2)が成立する領域は,ある深さ位置までにな る.これを反応域と呼ぶが⁽⁴⁾,反応域は真空度低下速度が大 きいほど大きくなる.内部脱炭は炭素や酸素の物質移動は律 速せず,式(7.2)が成り立つ場所で CO気泡が発生する事で 進行する.また,浴内で CO気泡が核発生するため過飽和度 ($P_{\rm S}$)が必要となるが,その値は 2~5 kPa 程度とされてい る⁽⁴⁾.

7.1.2 気泡脱炭

鋼浴に吹き込まれた Ar 気泡は P_{co} が低いため式(7.1)の反 応が進行するサイトである.気泡脱炭では、炭素、酸素の液 側物質移動速度に加え、COのガス側物質移動速度、界面化 学反応速度を、それぞれ式(7.3)~式(7.6)で記述し、この内 で最も遅い反応によって律速されると考えている.

$$N_1 = (A\rho_{\rm m}/100/12) \times k_{\rm C} \times ([\%{\rm C}] - [\%{\rm C}]^*)$$
(7.3)

$$N_2 = (A\rho_{\rm m}/100/16) \times k_{\rm O} \times (\lfloor\%{\rm O}\rfloor - \lfloor\%{\rm O}\rfloor^*)$$
(7.4)

$$N_{3} = -(A/(RT)) \times k_{g} \times (P_{CO} - P_{CO}^{*})$$
(7.5)
$$N_{4} = (A\rho_{m}/100/12) \times k_{r} \times ([\%C]^{*} \times [\%O]^{*} - P_{CO}^{*}/K)$$

(7.6)

ここで、Nは物質移動流束(mol/s/m²)であり、Aは界面 積(m²)、 ρ_m は溶鋼密度(kg/m³)、 k_c 、 k_0 、 k_g は、それぞ れ、炭素、酸素の液側物質移動係数(m/s)、COのガス側物 質移動係数(m/s)であり、 k_r は界面化学反応定数(m/(%・ s))である.また、Kは式(7.1)で示した平衡定数で、上添え の*は界面濃度を表す.

式(7.3)と式(7.4)は式(3.1)や式(3.40)と同じ形式で,液 側境膜内の物質移動速度を表し,式(7.4)は式(4.37)と同じ 形式で分圧差を駆動力とした CO の気相側境膜内の物質移動 速度を表す. また,式(7.5)は式(4.27)と同様の形である.

気泡脱炭を計算するには、 $k_{\rm C}$ 、 k_0 、 k_g 、及び、 $k_{\rm r}$ と、界面 積Aを求めるための気泡径と、浴内の気泡滞留時間を求め るための気泡の上昇流速 $v_{\rm bubble}$ (m/s)の値が必要になる.

上昇気泡に対する物質移動係数は、3節でも述べたように 浸透説がよく適用されているため、炭素と酸素の溶鋼内での 拡散係数 $D_{\rm C}$, D_0 を用いて式(7.7)で書くことができる.

$$k_{\rm C} = 2 \sqrt{\frac{D_{\rm C}}{\pi\tau}}, \ k_0 = 2 \sqrt{\frac{D_0}{\pi\tau}} \tag{7.7}$$

ここで、 τ はエレメントの表面滞在時間であるが、気泡径 を $d_{\rm B}({\rm m})$ 、気泡上昇速度を $u_{\rm B}({\rm m/s})$ として $\tau = d_{\rm B}/u_{\rm B}$ とした. $k_{\rm g}$ は同様に CO ガスの気相内拡散係数を用いて計算した.

また, k_r は界面活性元素濃度の関数として,式(4.36)や式 (4.42)と同じ形式の式(7.8)が報告されているので⁽⁵⁾,その 値を用いた.

$$k_{\rm r} = \frac{40}{(1+80[\%{\rm O}]+0[\%{\rm S}])^2}$$
(7.8)

一方,浴中の気泡径については数多くの報告があるが,気 泡がノズルを離脱する時の径(出口径)と,気泡が浮上してい る時の安定気泡径とでは,適用できる式が全く異なる点と, 単一気泡として上昇する場合と気泡群として上昇する場合で も適用式が異なる点に注意する必要がある⁽⁶⁾.ここでは,気 泡群として上昇する時の安定気泡径を求める式(7.9)を適用 した⁽⁷⁾.

$$d_{\rm B} = 0.091 \times 10^{-2} \times \left(\frac{\sigma \times 10^{-3}}{\rho_{\rm L} \times 10^3}\right)^{0.5} \times (V_{\rm S} \times 10^2)^{0.44} \qquad (7.9)$$

ここで、 σ は液の表面張力(N/m)、 ρ_L は液の密度(kg/m³)、 V_S は空塔速度(m/s)である.

気泡の上昇速度は、液体に対する相対速度 (u_B) と液体の 上昇速度 (u_L) とを考慮する必要がある.ここでは、相対速度 として乱流域での終末速度を表す式(7.10)を用いて式(7.7)を計算した.また、液体の上昇速度は、ガス攪拌の場合には 気泡塔内液体の上昇速度を表す式 $(7.11)^{(8)}$ を用い、RHの上 昇管の場合は、環流速度を上昇管断面積で割った値を用い た.気泡の浴内滞留時間を計算する場合は、式(7.10)の値 に、液体の上昇速度を加えて気泡上昇速度とした.

$$u_{\rm B} = (g \times d_{\rm B}/2)^{0.5} \tag{7.10}$$

$$u_{\rm L} = 19.9 \times \frac{q_{\rm g}}{d_{\rm V}} \times \left(\frac{g \times d_{\rm V}^5}{q_{\rm g}^2}\right)^{0.24} \times \left(\frac{h_{\rm V}}{d_{\rm V}}\right)^{0.20} \tag{7.11}$$

ここで、 q_g はガス流量(Nm³/s)、 h_V は浴深(m)、 d_V は浴 直径(m)である.

気泡反応で留意すべきは、Ar ガスが吹き込まれた直後で、 Ar 気泡中に CO が少ない状態では溶鋼静圧が高く必ずしも P_{co} が低くはないという点である.酸素濃度が高く、炭素の 移動が律速すると仮定し、単一気泡中の CO と Ar のモル比 を上記の各式を用いて計算した例を図7.3に示す⁽⁹⁾.これよ り、CO の比率(つまり脱炭量)が増加するのは表面に近づき 静圧が小さくなった場合のみであり、吹き込み深さを深くし て滞留時間を長くしても脱炭が促進されるわけではないこと



図7.4 表面反応に対するプルームアイの寄与(13).

係数として式(7.12)が得られている⁽¹³⁾.

$$(k_{\rm L}A) = 40 \times \Pi \times D_{\rm L}^{1/2}, \ \Pi = (A_{\rm NA} + \alpha A_{\rm A}) \times \left(\frac{P_{\rm o}}{P}\right)^{\frac{2}{3}} \times u_{\rm L}$$

$$(7.12)$$

がわかる.同様の計算は窒素に対してもなされている⁽¹⁰⁾.

7.1.3 表面脱炭

自由表面は最も静圧が小さいため式(7.1)の反応が進行す るサイトである.内部脱炭との大きな違いは,表面脱炭の場 合には CO 気泡の発生を伴わないため,反応速度は気泡反応 を同じように式(7.3)~式(7.6)で記述できる点である.

表面脱炭を計算するのにも k_c , k_0 , k_g , $k_r \ge A$ の値が必要になる. k_r は式(7.8)を用い,他のパラメータは実験的に決定した.

底吹きガスで攪拌された自由表面でのガス/メタル反応の 容量係数(物質移動係数×反応界面積)を評価するため,水モ デル実験が行われている⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾.例えば,酸素飽和にした 円筒容器内の水へArガスを底吹きし,その時の水中の酸素 濃度の変化速度を測定する実験が報告されている⁽¹³⁾.しか し,測定される酸素濃度変化は,Ar気泡が浮上中の反応(気 泡反応)と自由表面での反応(表面反応)の合計となる.そこ で,同じ底吹き条件で,上部空間の雰囲気をArとした場合 と空気とした場合で2回測定し,その差を評価する.つま り,上部空間の酸素分圧が変わる事で表面反応の駆動力が変 化するが,気泡反応には影響がないため,これにより気泡反 応の寄与を相殺し,表面反応のみを抽出する事ができる.こ の方法を溶鋼へ適用する場合は,界面活性元素濃度が十分に 低い溶鋼への窒素の吸収(又は放出)速度を,上部空間の窒素 分圧を変えて測定すれば良い.

表面反応はスラグに覆われていない自由表面で起こるが, なかでも,鋼浴に吹き込まれた Ar ガス気泡が自由表面で破 泡する領域が大きな影響を持つ.この領域をプルームアイと 呼ぶが,水モデルで,自由表面の一部を油で被覆した時の影 響を調査した結果,図7.4⁽¹³⁾のように,油で自由表面の一部 が被覆されてもプルームアイが被覆されない限り気液反応速 度はあまり低下しないのに対して,プルームアイが覆われる と急激に低下している.これらの結果から,表面脱炭の容量 ここで、 k_L , D_L は溶液内における溶質の物質移動係数 (m/s)と拡散係数(m²/s), P_0 は大気圧で P は雰囲気圧力 (Pa), u_L は式(7.11)で求められる液体の上昇流速(m/s)で ある. また, A_{NA} , A_N はプルームアイ以外とプルームアイ の幾何学的表面積(m²)であり、 α はプルームアイとプルー ムアイ以外での単位面積当たりの容量係数の比であり、水モ デルでは4.8、溶鋼系では10.5という値が得られている.

シミュレーションモデルでは $k_{\rm C} \times A$, $k_{\rm 0} \times A$ を上記の式 で求め, $k_{\rm g}$ も $k_{\rm g} \times A$ として CO ガスの気相内拡散係数を用 いて計算した.

7·1·4 環流特性

RHの場合には前節の式(6.23)のように環流速度を計算す る事ができるが、鍋底からArガスを吹き込んで攪拌する場 合には、この式は適用できない.

そこで、均一混合時間 $t'_{m}(s)$ と比環流速度 ($R: s^{-1}$)との関係を利用した.比環流速度とは環流速度 ($Q: k_{g}/s$)を液体体積($W: k_{g}$)で割った値である.均一混合時間は、液中に添加されたトレーサー濃度の時間変化から測定され、完全混合後のトレーサー濃度に対して測定される濃度の変動が±i%以内になるのに要する時間である. t_{c} を、浴内を液体が1回循環するのに要する時間とすると、式(7.13)の関係があり⁽¹⁴⁾、例えば濃度が±5%以内になるのに要する時間を均一混合時間とすると、 $3t_{c}$ 、つまり浴内を液体が3回循環するのに要する時間に相当する値となる.

$$t'_{\rm m} = t_{\rm c} \ln \frac{100}{i} \tag{7.13}$$

比環流速度は 1/tc に相当するため,式(7.14)が成り立つ.

$$R = \frac{1}{t_{\rm c}} = \frac{3}{t_{\rm m}'} \tag{7.14}$$

均一混合時間は攪拌エネルギー密度($\dot{\epsilon}: W/t$)と浴深($h_V:$ m),浴直径($d_V:m$)を用いて式(7.15)で表される⁽¹⁴⁾.



$$t_{\rm m} = 100 \left\{ \frac{(d_{\rm V}^2/h_{\rm V})^2}{\dot{\varepsilon}} \right\}^{0.337} \tag{7.15}$$

尚,攪拌エネルギー密度については文献(15)を参照されたい.

7・1・5 計算結果の例

図7.5⁽¹⁾に RH の操業へ上記モデルを適用した結果を示 す.図中には内部脱炭,表面脱炭,気泡脱炭の寄与率を示し ているが,脱炭初期には内部脱炭が主体であるが,炭素濃度 が低下した脱炭末期には表面脱炭が主体になる事がわかる.

7・2 フラックスインジェクション精錬

鉄鋼製錬における脱リンや脱硫はスラグ/メタル間反応で ある.一般には、トップスラグと呼ばれる、比重差により溶 鉄の上に存在しているスラグを用いた精錬がなされるが、よ り効率を高めるため、フラックス粒子を気体(搬送ガス)とと もに溶鉄内部に吹き込むインジェクション精錬が行われる場 合がある.この場合、トップスラグとの反応をパーマネント 反応、インジェクションされた粒子が浮上中に引き起こす反 応をトランジトリー反応と呼ぶ.ここでは、図7.6⁽¹⁶⁾に概念 図を示す、トピードカーを反応容器とした溶銑予備処理プロ セスシミュレーションモデルを紹介する.このモデルでは、 パーマネント反応とトランジトリー反応に加え、上吹きされ た酸素による反応を考慮している.

7・2・1 パーマネント反応

トップスラグと溶銑との反応は3・3で説明した競合反応 モデルで計算している.考慮した反応を以下に示す.



図7.6 フラックスインジェクション精錬モデルの概要⁽¹⁶⁾.

$$\begin{bmatrix} C \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} O \end{bmatrix} = CO \\ \begin{bmatrix} Si \end{bmatrix} + 2\begin{bmatrix} O \end{bmatrix} = (SiO_2) \\ \begin{bmatrix} Mn \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} O \end{bmatrix} = (MnO) \\ Fe(1) + \begin{bmatrix} O \end{bmatrix} = (FeO) \\ \begin{bmatrix} P \end{bmatrix} + 2.5\begin{bmatrix} O \end{bmatrix} = (PO_{2.5}) \\ (CaO) + \begin{bmatrix} S \end{bmatrix} = (CaS) + \begin{bmatrix} O \end{bmatrix}$$
 (7.16)

競合反応モデルの解法は3・4・2に説明した方法と基本的 には同じであり,溶鋼中のFeとスラグ中のOは充分に濃度 が高いため,それ自体の物質移動流束は考慮せず,溶鋼中で のOの物質移動流束とスラグ中でのFeの物質移動流束がバ ランスすると考えた.溶銑中の元素Mの酸化反応を式 (7.17)のように表すと,物質移動流束は式(7.18)に,界面で の平衡関係は式(7.19)になる.

$$[M] + n[O] = (MO_n) \tag{7.17}$$

$$J_{\mathrm{M}} = \left(k_{\mathrm{m}} \times \frac{\rho_{\mathrm{m}}}{100M_{\mathrm{M}}}\right) \left\{ [\% \mathrm{M}]^{\mathrm{b}} - [\% \mathrm{M}]^{*} \right\}$$
$$= \left(k_{\mathrm{s}} \times \frac{\rho_{\mathrm{s}}}{100M_{\mathrm{MO}_{\mathrm{s}}}}\right) \left\{ (\% \mathrm{MO}_{\mathrm{n}})^{*} - (\% \mathrm{MO}_{\mathrm{n}})^{\mathrm{b}} \right\}$$
(7.18)

 $E_{\mathrm{M}} = (\% \mathrm{MO}_{\mathrm{n}})^{*} / \{ [\% \mathrm{M}]^{*} \times a_{\mathrm{O}}^{*n} \}$

$$=100 \cdot C_{\mathrm{TM}} \cdot N_{\mathrm{MO}_{n}} \cdot f_{\mathrm{M}} \cdot \frac{\kappa_{\mathrm{M}}}{\rho_{\mathrm{s}} \cdot \gamma_{\mathrm{MO}_{n}}}$$
(7.19)

ここで、 $J_{\rm M}$ は溶質 M のモル流束 (mol·m⁻²·s⁻¹)、 $k_{\rm m}$ と $k_{\rm s}$ は溶銑中、スラグ中の[M]又は (MO_n)の物質移動係数 (m· s⁻¹)、 $\rho_{\rm m}$ と $\rho_{\rm s}$ は溶銑とスラグの密度 (kg·m⁻³)、 $M_{\rm M}$ と $M_{\rm MO_n}$ は M の原子量と MO_n の分子量であり、 $a_{\rm o}$ は酸素活量 で、 $C_{\rm TM}$ はスラグ中に含まれる各化合物の総モル数、f は溶 銑中溶質の活量係数、 $\gamma_{\rm MO_n}$ はスラグ中MO_n の活量係数で、 $K_{\rm M}$ は式 (7.17)の平衡定数である。また、上付きの b と* は、それぞれバルクと界面を表す。M は Si、Mn、P であ り、(FeO) と[O]については式 (3.35)、式 (3.36) と同じ取り 扱いになる。一方、[S]は仮想的に CaO と CaS の交換反応 を考え、スラグ中 CaO の活量は 1 で、その物質流束は考慮 しないとすると、式 (7.20)、式 (7.21)で表される。

$$J_{\rm S} = \left(k_{\rm m} \times \frac{\rho_{\rm m}}{100 {\rm M}_{\rm S}}\right) \{ [\% {\rm S}]^{\rm b} - [\% {\rm S}]^{*} \}$$
$$= \left(k_{\rm s} \times \frac{\rho_{\rm s}}{100 {\rm M}_{\rm CaS}}\right) \{ (\% {\rm CaS})^{*} - (\% {\rm CaS})^{\rm b} \}$$
(7.20)
$$E_{\rm S} = (\% {\rm CaS})^{*} \times a_{\rm 0}^{*} / [\% {\rm S}] = 100 \cdot C_{\rm TM} \cdot N_{\rm CaS} \cdot f_{\rm S} \cdot \frac{K_{\rm S}}{2 \times m_{\rm caS}}$$

 $\rho_{\rm s} \cdot \gamma_{\rm CaS}$ (7.21)

これらに対して、炭素の酸化反応は生成物が気体のため、 物質移動流束は、界面での CO 分圧(P_{c_0})と大気圧の差を駆 動力と仮定して式(7.22)で表し、界面での平衡関係は式 (7.23)になる.ここで、 G_{co} (mol·m⁻²·s⁻¹)はスラグとの反 応による CO ガスの発生速度定数である.

$$J_{\rm C} = \left(k_{\rm m} \times \frac{\rho_{\rm m}}{100M_{\rm C}}\right) \left\{ [\% {\rm C}]^{\rm b} - [\% {\rm C}]^* \right\} = G_{\rm CO}(P_{\rm CO}^* - 1) \quad (7.22)$$

 $E_{\rm C} = P_{\rm CO}^* / \{[\%{\rm C}]^* \times a_0^*\} = K_{\rm C} \cdot f_{\rm C}$ (7.23) これらの式を式(3.27)や式(3.37)で示した電気的中性の式 である式(7.24)に入れる事で界面酸素活量を数値解として求 めることができる.

$$\sum J_{\rm M} = 2J_{\rm Si} + J_{\rm Mn} + 2.5J_{\rm P} + J_{\rm Fe} + J_{\rm C} - J_{\rm O} - J_{\rm S} = 0 \qquad (7.24)$$

実際の計算では、メタル側、スラグ側の物質移動係数(k_m , k_s), 脱炭速度定数(G_{CO}),反応界面積(A)と、各反応の平衡分配比を規定するための活量係数を決めなければならない. 溶鉄内の溶質の活量は 1 mass%基準で表され、活量係数はWagner の式で整理されているため、既存のデータブック⁽¹⁷⁾から計算することができる.また、スラグ成分の活量係数は正則溶液モデル⁽¹⁸⁾で計算している.反応界面積は炉断面積を用い、メタル側物質移動係数は実験結果の回帰式である式(7.25)⁽¹⁹⁾で計算し、スラグ側物質移動係数は、メタル側物質移動係数の 1/10としている.しかし、脱炭速度定数(G_{CO})は測定値が無いのでフィティングパラメータとしている.

$$\log k_{\rm m} = 1.98 + 0.5 \log \left(\left(\dot{\epsilon} \times 1000 \right) \left(\frac{h_{\rm V}^2}{d_{\rm V}} \right) \right) - \frac{125000}{2.3RT}$$
(7.25)

7・2・2 トランジトリー反応

工業的には,生石灰や酸化鉄など,いくつかの精錬剤を混 合して窒素ガスを搬送ガスとして吹き込んでいる.また,搬 送ガスに酸素を混合させる場合もある.モデルでは,フラッ クスは均一に混合され溶融しているものと仮定し,酸素ガス は FeO に換算して混合させた.

考慮した反応と競合反応モデルによる反応速度の計算方法 はパーマネント反応と同じである.メタル側の物質移動係数 (k_m) は,上昇気泡に対する物質移動係数と同様に浸透説を 用い式(7.7)と同じ形で計算し,スラグ側(フラックス側)物 質移動係数は、メタル側物質移動係数の1/10としている. 反応界面積は、フラックス粒子を球形と仮定し計算し、粒子 径をフィッティングパラメータとした.また、脱炭速度定数 (G_{CO}) はパーマネント反応と同じ値を用いた. フラックスの浮上速度は気泡塔内液体の浮上速度と等しい として式(7.11)で求め、吹きこみ深さを浮上速度で除して滞 在時間($t_{\rm R}$)を計算している.

7・2・3 上吹き酸素による反応

上吹き転炉では、上吹きされた酸素ガスが浴面に接触する 領域(火点)は2000℃以上の温度になる.このモデルでも、 火点域でのスラグ/メタル反応を考慮した.つまり、火点域 の面積を、ノズルから吐出された上吹き酸素が片側12度で 広がると仮定して計算し、火点域に存在するスラグが溶鉄と 反応する状況を想定した.

考慮した反応と競合反応モデルによる反応速度の計算方法 はパーマネント反応と同じであるが、上吹きされた酸素は、 直接、界面での電気的中性条件の式に加えた (式(7.26))⁽²⁰⁾. ここで、 G_{0_2} は上吹き酸素流量を火点面積で 割って $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ の単位に換算した値である.

$$\sum J_{\rm M} = 2J_{\rm Si} + J_{\rm Mn} + 2.5J_{\rm P} + J_{\rm Fe} + J_{\rm C} - J_{\rm O} - J_{\rm S} - 2G_{\rm O_2} = 0 \quad (7.26)$$

但し,界面での平衡を表す式(7.19),式(7.21),式(7.22) における平衡定数は2623 K で計算した.また,脱炭速度定 数(G_{CO})はパーマネント反応で用いた値を,実験的に得られ ている G_{CO} の温度依存性⁽¹⁹⁾を用いて2623 K に外挿した. 一方,メタル側とスラグ側の物質移動係数は,パーマネント 反応で用いた値を用いた.これは,高温の火点は界面のみ で,境膜層はバルクと同じ温度であるという仮説に基づく.

7・2・4 計算フローと計算結果

計算フローを図7.7⁽¹⁶⁾に示す.まず単位時間で吹きこまれ たフラックスの浮上中のトランジトリー反応を,フラックス の滞留時間を50分割した時間ステップで計算し,これと並 行して火点反応を計算する.次いで,浮上したフラックスと 火点域でのスラグをトップスラグに加え,新たなトップスラ グ組成を計算する.最後にパーマネント反応を計算するとい うものである.実機操業への合わせこみ例を図7.8に示す.

現在では、これを転炉精錬に応用し、スクラップの溶解速度、生石灰の滓化速度、スラグ中での固相の晶出に加え、熱収支も組み込んだ汎用モデルも開発されている⁽²¹⁾.

7・3 その他のモデル

スラグ/メタル反応を競合反応モデルで記述したプロセス シミュレーションモデルは,転炉精錬(転炉を用いた溶銑予 備処理を含む)⁽²¹⁾⁽²²⁾や取鍋精錬⁽²³⁾⁽²⁴⁾で多くの報告がある. 一方で,FactSageが汎用化された状況もあり,これを利用 したプロセスシミュレーションモデルが盛んに報告されてい る⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾.これは,実効的平衡領域(Effective Equilibrium Reaction Zone)モデルと称され,FactSage Macro 処理で計 算される.ここでは,スラグや溶鋼をいくつかのゾーンに分 け,ゾーン間での物質移動や熱移動を計算してプロセス全体 の組成変化や温度変化をシミュレートしている.例えばスラ グ/メタル反応に対しては,図7.9⁽²⁶⁾に示すように,両相の



図7.7 精錬モデルの計算フロー(16).



図7.8 精錬モデルの適用例(16).

界面に微小領域を想定し、この領域での平衡関係を FactSageで計算し、次いで、微小領域とバルク領域との間 で均一化反応(equilibrium homogenization reaction)を計算 する.均一化反応の速度は攪拌条件で変化させているが、他 のモデルで提示されている物質移動係数を適用する場合が多 い.このモデルは、3章で述べた拡散による溶質元素の物質 移動と、マクロ的な流れによる流体素片の移動とを混同して 用いている懸念があるが、プログラミングが容易なため、様 々な鉄鋼製錬プロセスに適用されている.



図7.9 実効的平衡領域(Effective Equilibrium Reaction Zone) モデル⁽²⁶⁾.

8. 結 言

金属製錬反応を改善する目的は反応効率向上によるコスト 改善と反応速度向上による生産性向上にある.いずれにせ よ,素過程(物質移動,化学反応)を把握し,律速段階を見出 す事が重要であり,その結果,反応界面積,界面平衡,物質 移動速度等のうちで,どの変数を向上させるべきかが決まる.

操業結果を熱力学で解析する事は,現象の理解を深めるた めには重要であるが,上記の目的を達成するには反応速度を 制御する必要がある.7章で紹介したようなプロセスシミュ レーションモデルは,出力を原単位に換算し単価を掛ければ コスト計算も簡単に可能になり,プロセス開発ツールとして 非常に有用である.

近年,コンピューターの性能が飛躍的に向上したため,熱 力学計算も流体力学計算も汎用ソフトで可能になった.一 方,反応速度を考慮した汎用のプロセスシミュレーションコ ードとしては,METSIM⁽²⁸⁾があるものの,あまり普及はし ていない.今後,この分野の益々の発展が期待される.

(完)

文 献

- (1)北村信也,矢野正孝,原島和海,堤 直人:鉄と鋼,80 (1994),213-218.
- (2) D. Anghelina and G. A. Irons: Proc. ISS Tech 2003, Warrendale, USA, (2003), 529–540.
- (3) 北村信也:ふぇらむ, 15(2010), 270-279.
- (4) T. Kuwabara, K. Umezawa, K. Mori and H. Watanabe: Trans. ISIJ, **28**(1988), 305–314.
- (5) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸:鉄と鋼, 74(1988), 449-456.
- (6) 北村信也:ふぇらむ, 15(2010), 504-512.
- (7) 佐野正道,森 一美,藤田康久:鉄と鋼,65(1979),1140-1148.
- (8) 沢田郁夫, 大橋徹郎:鉄と鋼, 73(1987), 669-676.
- (9) S. Kitamura, T. Matsumiya, H. Nogami and F. Lazuardi: Proc. 5th European Oxygen Steelmaking Conf., Stahlinstitut VDEh, Dusseldorf, Germany, (2006), 329–336.
- (10) 佐野正道:鉄と鋼, 76(1990), 1986-1995.
- (11) S. Taniguchi, Y. Okada, A. Sakai and A. Kikuchi: Proc. 6th Int. Iron and Steel Congress, (1990); ISIJ, Tokyo, 3, 394–401.
- (12) D. Guo and G. A. Irons: Metall. Trans. B, **31B**(2000), 1447– 1455.
- (13) 北村信也,宮本健一郎,辻野良二:鉄と鋼,80(1994),101-106.
- (14) 佐野正道,森 一美:鉄と鋼,68(1982),2451-2460.
- (15) 北村信也:ふぇらむ, 15(2010), 554-561.
- (16) S. Kitamura, T. Kitamura, E. Aida, R. Sakomura, T. Kaneko and T. Nuibe: ISIJ Int., 31 (1991), 1329–1335.
- (17) Japan Society for the Promotion of Science, the 19th Committee on Steelmaking, 2010, Thermodynamic data for steelmaking, Sendai, Tohoku Univ. Press.
- (18) S. Ban-ya: ISIJ Int., 33(1993), 2–11.

- (19) S. Kitamura, T. Kitamura, K. Shibata, Y. Mizukami, S. Mukawa and J. Nakagawa: ISIJ Int., **31**(1991), 1322–1328.
- S. Ohguchi, D. G. C. Robertson, B. Deo, P. Grieveson and J. H.
 E. Jeffes: Ironmaking & Steelmaking, 11(1984), 202–213.
- (21) 北村信也,伊藤公久,パレバニ ファルシッド,森 正樹: 鉄と鋼,100(2014),491-499.
- (22) W. Knoop, B. Deo, A. Snoeijer, G. Une and R. Boom: Proc. 4th Inter. conf. on molten slags and fluxes, ISIJ, Tokyo, (1992), 302–307.
- (23) K. J. Graham and G. A. Irons: Proc. 3rd Inter. Conf. of Process Development in Iron and Steelmaking (SCANMET III), MEFOS, Sweden, (2008), vol. 1, 385–396.
- (24) A. Harada, N. Maruoka, H. Shibata and S. Kitamura: ISIJ Int., 53(2013), 2110–2217.
- (25) M. A. Van Ende, Y. M. Kim, M. K. Cho, J. H. Choi and I. H. June: Metall. Mater. Trans. B, 42B (2011), 477–489.
- (26) M. A. Van Ende and I. H. June: ISIJ Int., 54(2014), 489-495.
- (27) M. A. Van Ende and I. H. June: Metall. Mater. Trans. B, 48B (2017), 28–36.
- (28) METSIM International: https://metsim.com/(最終閲覧日 2021.6.27).



 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1980年 東北大学大学院工学研究科修土課程修了
 1980年 4 月-2003年 9 月 新日本製鉄
 1991年 1 月 九州大学より学位授与(工学博士)
 2003年10月-2005年 3 月 新日鉄住金ステンレス
 2005年 4 月-2020年 3 月 東北大学多元物質科学研究所
 2020年 4 月- 東北大学名誉教授
 専門分野:鉄鋼製錬
 ②製鋼プロセスの開発とそれに関する基礎研究に従事.熱力学や反応速度論を使ったプロセス解析や スラグの利用技術の開発等を行った.

北村信也

ま て り あ 第60巻 第5号(2021) Materia Japan